

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Д'яченко Олексій Вікторович

УДК 523.72:620.91; 546.562-31; 621.383

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. В. Д'яченко

Науковий керівник:

Опанасюк Анатолій Сергійович,
д-р. фіз.-мат. наук, професор

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів і систем». – Сумський державний університет, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена визначенню ефективності η та основних фотоелектричних характеристик (зовнішнього і внутрішнього квантового виходу Q_{int} , Q_{ext} , напруги холостого ходу U_{xx} , густини струму короткого замикання $J_{кз}$, фактору заповнення ВАХ FF) сонячних елементів (СЕ) на основі гетеропереходу (ГП) n -ZMO / p -Cu_xO із фронтальними струмознімальними прозорими шарами n -ITO, ZnO:Al (AZO) в залежності від конструктивних особливостей приладів за допомогою моделювання фізичних процесів у фотоперетворювачах (ФЕП); оптимізації конструкції таких ФЕП шляхом мінімізації оптичних та рекомбінаційних втрат в СЕ; дослідженню впливу фізико-технологічних умов нанесення функціональних шарів MgO, ZnO, Zn_{1-x}Mg_xO (ZMO), CuO методом пульсуючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості для оптимізації їх характеристик з метою подальшого використання як базові шари ФЕП; створенню прототипу приладу на основі ГП n -ZMO / p -CuO та визначенню його електричних властивостей.

ГП n -ZnO / p -CuO незважаючи на суттєво різні кристалічні ґратки контактуючих матеріалів (CuO - моноклінна, $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм, ZnO - гексагональна, $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм) вважається перспективним для застосування в електроніці та геліоенергетиці, оскільки існує можливість створення практично бездефектної міжфазної границі при

орієнтованому рості шарів CuO на поверхні кристалів ZnO (поєднання грані (100) CuO з гранню (101) ZnO). Легування ZnO ізовалентною домішкою Mg або MgO домішкою Zn дозволяє керувати фізичними властивостями одержаного твердого розчину ZMO, такими як його період ґратки, ширина забороненої зони (ЗЗ) та робота виходу електрону, від значень характерних для гексагонального ZnO до кубічного MgO, оптимізуючи при цьому міжфазну границю ГП n -ZMO/ p -CuO та значення розривів зон ΔE_c та ΔE_v на його зонній діаграмі.

З метою оптимізації конструкції СЕ на основі ГП ZMO / Cu_xO за допомогою програмного пакету SCAPS, було проведено моделювання темнових і світлових ВАХ та квантового виходу приладів. Таким чином, в результаті моделювання було визначено оптимальні конструктивні та технологічні параметри, які можуть забезпечити максимальну ефективність ФЕП. Для СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO – $d_{CuO} = 7-8$ мкм, $d_{ZMO} = 25$ нм, $d_{AZO} = 25$ нм, $T = 290$ К, $x(\text{Mg}) = 0,30$. Для приладу з конструкцією AZO / ZMO / Cu₂O – $d_{Cu(2)O} = 5$ мкм, $d_{ZMO} = 25$ нм, $d_{AZO} = 25$ нм, $T = 290$ К, $x(\text{Mg}) = 0 - 0,40$.

В результаті аналізу світлових ВАХ розглянутих структур визначено робочі характеристики таких приладів. Це значення дорівнюють: $U_{xx} = 0,90$ В, $J_{кз} = 34,95$ мА/см², $FF = 76,46$ %, $\eta = 23,89$ %; для структури AZO / ZMO / CuO та $U_{xx} = 1,48$ В, $J_{кз} = 16,11$ мА/см², $FF = 81,69$ %, $\eta = 9,63$ % для структури AZO / ZMO / Cu₂O, відповідно.

У подальшому, вперше було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах ФЕП на основі ГП n -ZMO / p -Cu_xO з фронтальними прозорими струмопровідними контактами ІТО (AZO) на їх основні робочі характеристики: Q_{int} , Q_{ext} , $J_{кз}$ та η . Встановлено, що використання струмознімального шару AZO замість традиційного фронтального контакту ФЕП ІТО веде до незначного збільшення (на (0,6-0,7) %) коефіцієнту пропускання світла до поглинального шару Cu_xO таких приладів. 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 $d_{\text{ITO(AZO)}} = 100$ (200) нм), як для ФЕП з провідним шаром ІТО так і AZO. Показано, що врахування загальних (рекомбінаційних та оптичних) втрат енергії (при $d_{\text{Zn(Mg)O}} = 25$ нм та $d_{\text{AZO(ITO)}} = 100$ нм) в різних конструкціях СЕ веде до зменшення $J_{\text{кз}}$ на (8,2-16,6) %. Як результат, встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращі характеристики мають прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = (11,31-19,12)$ %), при цьому найбільші значення ефективності показав СЕ з струмозмінальним шаром AZO та віконним шаром ZMO ($\eta = 19,12$ % при товщині $d_{\text{AZO}} = 100$ нм). При цьому ФЕП із поглинальним шаром Cu_2O через велику ширину ЗЗ поглинального шару порівняно з 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 та віконне скло без зниження їх пропускарної здатності для світла.

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 багат шарових структур в напівавтоматичному режимі в контрольованому газовому середовищі.

З урахуванням результатів моделювання методом пульсуючого спреї-піролізу одержано тонкі шари оксидів Mg, Zn, Cu. Також, синтезовано НЧ твердого розчину ZMO поліольним методом для нанесення відповідних плівок при низьких температурах підкладки.

Вперше з використанням прекурсуру на основі шестиводневого хлориду магнію одержано однофазні нанокристалічні плівки оксиду магнію. Проведено дослідження морфологічних, структурних (розміру зерен, фазового складу, якості текстури, параметрів кристалічної ґратки), субструктурних (розміру областей когерентного розсіювання, рівня мікрореформацій та

мікронапружень, густини дислокацій на межах та в об'ємі субзерен), елементного складу одержаних плівок в залежності від фізико-технологічних умов нанесення.

Встановлено, що досліджені тонкі шари MgO були наноструктурованими. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в 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). Показано, що залежність рівня мікрореформацій від температури синтезу має характер подібний до зміни розмірів ОКР. Мікрореформації в тонких шарах MgO спочатку дещо зменшуються від $\varepsilon = 2,75 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 643$ К) до $1,89 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 653$ К), а потім зростають до $4,35 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 683$ К). При цьому мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі від $\sigma = 154$ МПа до $\sigma = 392$ МПа.

За значеннями розмірів ОКР та мікрореформацій в плівках розрахована густина дислокацій розташованих у середині ОКР, на межах блоків та загальна концентрація дислокацій у матеріалі. Встановлено, що густина дислокацій на межах ОКР при підвищенні температури підкладки спочатку дещо збільшується, а потім починає зменшуватися, в той же час концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому дещо збільшується. В результаті повна концентрація дислокацій у тонких шарах практично не залежить від температури ($\rho_{L\varepsilon} = (1,02-1,87 \cdot 10^{-16})$ ліній/м²).

В результаті дослідження оптичних характеристик матеріалу було показано, що шари MgO нанесені при $T_s > 663$ К, мають високі значення коефіцієнту пропускання (80-90%). Розраховано оптичну ширину 33 зразків, яка складала $E_g = (3,38 - 3,70)$ еВ, що значно менше ніж у масивного монокристалічного матеріалу.

Показано, що на спектрах фотолюмінесценції тонких шарів MgO спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3,00 еВ) та

524 нм (2,38 eВ), які пов'язані з захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F^- центрами.

З'ясовано, що досліджені плівки CuO мають полікристалічну структуру, а розмір їх кристалітів зі збільшенням температури підклади зменшується від 1 мкм ($T_s = 573$ К) до 200 нм ($T_s = 673$ К). Однак при більш високих температурах синтезу розмір зерен тонких шарів зростає досягаючи значень (1,5 - 2,0) мкм у шарах нанесених при $T_s = 723$ К. Розмір ОКР плівок CuO змінюється в інтервалі $L = (18-45)$ нм при $T_s = (723-813)$ К, а потім зростає до 61 нм ($T_s = 833$ К). При цьому рівень мікрдеформацій слабо зростає від $\varepsilon = 0,81 \cdot 10^{-3}$ до $1,45 \cdot 10^{-3}$ в інтервалі зміни $T_s = (723-813)$ К, а при $T_s = 683$ К зростає до значення $2,76 \cdot 10^{-3}$. За даними раманівської спектроскопії виявлено, що зразки оксиду міді в основному містили фазу CuO з домішками фази Cu_2O .

Досліджено тонкі шари твердого розчину ZMO з різним масовим вмістом вихідних компонентів в розчині, який змінювався від $x = 0,1$ до $x = 0,35$ з кроком $\Delta = 0,05$. З'ясувалося що такі плівки є нанокристалічними, а їх розмір зерна складав (100-300) нм. Виявлено, що розміри ОКР у шарах ZMO зі збільшенням вмісту Mg зменшуються від 36 нм ($x = 0,1$) до 27 нм ($x = 0,2$) після чого поступово збільшуються до 33 нм ($x = 0,35$). Рівень мікрдеформацій знаходиться в діапазоні від $\varepsilon = 0,40 \cdot 10^{-3}$ до $2,31 \cdot 10^{-3}$. При цьому найменші значення одержані при концентрації магнію у твердому розчині $x = 0,2$. Густина дислокацій на межах ОКР при збільшенні вмісту Mg спочатку зменшується, а потім починає збільшуватися. Концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому дещо збільшується. В результаті повна концентрація дислокацій у шарах змінюється в інтервалі від $\rho_{L\varepsilon} = (2,25 - 10,47) \cdot 10^{-15}$ лін/м². На жаль, одержані зразки були двофазними та містили як оксид цинку так і оксид магнію, що робить неможливим їх використання для створення ефективних СЕ. Саме тому нами поліольним синтезом синтезувалися НЧ твердого розчину, які в подальшому використані для одержання плівок ZMO.

Показано, що 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 в розчині від 5,0 ат.% до 20,0 ат.% призводить до появи на дифрактограмах відбивань при $32,8^\circ$, $40,7^\circ$, $43,8^\circ$, $50,5^\circ$, $58,7^\circ$, $60,4^\circ$, що відповідають гексагональній фазі Mg(OH)₂. У випадку нелегованих зразків НЧ мали сферичну форму та діаметр $D = (15 \pm 3)$ нм. При легуванні оксиду цинку 0,5 ат.% Mg нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стержнеподібну аморфну сітку шириною (70-100) нм. Легування Mg призводить до зменшення розміру НЧ від $\sim 19,1$ нм до $\sim 8,5$ нм. Ці значення співпадають з рентгеноструктурними даними про розмір ОКР в зразках, що свідчить про те, що кристаліти в основному складаються з однієї ОКР.

Результати аналізу складу НЧ методом ЕДС, отримані як для нелегованих, так і для легованих Mg нанокристалів ZnO, вказують на успішне включення іонів Mg в кристалічну ґратку оксиду. Елементний розподіл елементів Zn, O, Mg свідчить, що синтезовані нанокристали складаються з елементів Zn і O з випадковим розподілом 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 ($\gamma_{\text{Zn/O}} = 0,97$), в той час як збільшення концентрації домішки Mg у прекурсорі приводить до збільшення концентрації магнію в ґратці оксиду цинку, що досягає межі розчинності 4 ат. % при номінальному введеному обсязі 20 ат.%. Також, легування викликає погіршення стехіометрії синтезованих нанокристалів з $\gamma=0,97$ (для нелегованого зразка) до $\gamma=0,51$ (для зразків легованих 20 ат.% Mg).

Для НЧ ZMO на раманівських спектрах виявлено чотири моди ($E_2^{(\text{low})}$, $E_2^{(\text{high})} - E_2^{(\text{low})}$, $A_1(\text{TO})$, $E_2^{(\text{high})}$) які відповідають кристалічній структурі гексагонального ZnO. Встановлено, що легування Mg до рівня 5 ат.% призводить до появи режиму $E_u(\text{TO})$ вторинної фази Mg(OH)₂. Подальше

збільшення концентрації Mg у твердому розчині призводить до погіршення кристалічної структури матеріалу, що можна пояснити генерацією нових дефектів у його ґратці. Визначено ширину ЗЗ матеріалу нанокристалів ZMO, яка змінювалася від 3,40 еВ до 3,79 еВ при зміні вмісту магнію.

Вперше було проведено прецизійний розрахунок сталих ґраток MgO, ZMO методом Нельсона-Райлі з використанням ітераційного методу, що привело до підвищення точністю визначення цих параметрів. Показано, що значення періоду ґратки шарів MgO, нанесених при $T_s = 643$ К, дорівнює $a = 0,42154$ нм. Однак при збільшенні температури підкладки спостерігалось поступове зростання сталої ґратки матеріалу до значень $a = 0,42200$ нм (при $T_s = 663$ К). При подальшому підвищенні T_s відбувалося деяке зменшення параметру ґратки оксиду.

Легування ZnO магнієм до концентрації $x = 0,2$ приводило до деякого зменшення сталих ґратки гексагонального матеріалу від $a = 0,3251$ нм, $c = 0,5203$ нм ($x = 0,1$) до $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5201$ нм ($x = 0,2$), однак при подальшому збільшенні x значення сталих ґратки a і c матеріалу починають збільшуватися (0,3256 нм, 0,5211 нм при $x = 0,35$). Така поведінка залежностей $a - T_s$, $c - T_s$ може бути пояснена тим що іони Mg маючи розміри близькі до іонів Zn ($r_{Mg^{2+}} = 0,074$ нм, $r_{Zn^{2+}} = 0,083$ нм) можуть як заміщувати їх в вузлах кристалічної ґратки так і вбудовуватися в міжвузля.

Створено прототип СЕ з конструкцією ITO / *n*-ZMO / *p*-CuO / Cu та виміряні темнові ВАХ ГП при різних температурах. Показано, що в досліджених структурах при напрузі зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним. Аналіз ВАХ дозволив визначити коефіцієнт ідеальності ВАХ та значення висоти потенціального бар'єра на ГП, які виявилися досить близькими до розрахованих теоретично.

Розроблена автоматизована лабораторна установка дозволяє отримувати тонкі шари напівпровідникових сполук 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 сенсорики.

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

Ключові слова: MgO, ZnO, $Zn_{1-x}Mg_xO$, Cu_2O , CuO, спрей-піроліз, плівки, гетероперехід, електричні властивості, сонячний елемент, моделювання, оптичні та рекомбінаційні втрати, поліольний синтез, ефективність, структурні та субструктурні характеристики, оптичні властивості, фотоперетворювач.

Список публікацій здобувача

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. – V. 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. – V. 9, № 4. – С. 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. – V. 130, № 3. – P. 805–810.

4. **Diachenko O. V.** Structure and substructure properties of magnesium oxide thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.S. Patel, R.R. Desai, D. Lakshminarayana, C.J. Panchal, P. Suryavanshi // *Invertis Journal of Science & Technology*. – 2016. – T. 9. – №. 2. – C. 72-78.
5. **Diachenko O. V.** Effect of substrate temperature on structural and substructural properties of MgO thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasiuk, D.I. Kurbatov, V.M. Kuznetsov, H. Cheong // *Functional Materials*. - 2015. – V. 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 -Cu₂O 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. Opanasuyk, 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. Opanasuyk, A.O. Salohub, D. Nam, H. Cheong, Yu.P. Gnatenko // *Proceedings*

of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” 2015. – V. 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. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.B. Bolshanina, V.M. Kuznetsov // *Proceedings of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”* 2014. – V. 3, № 1. – P. 01PCSI05 (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 спрею-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.

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: СумДУ. – 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. Šerškus // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних 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, Cu₂O та віконними Zn_{1-x}Mg_xO / **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. Владзієвська, А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: Сум-ДУ. – 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 // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 мікро-системні 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 // ФЕЕ-2016. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 // ЕЛІТ-2015. Українсько-польська науково-практична конференція. – 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. Третя Міжнародна науково-практична конференція. – Львів. – 26 -29 серпня, 2015. – С. 53

25. **Д'яченко О. В.** Субструктурні характеристики шарів оксиду магнію отриманих методом спрею-піролізу при різних температурах осадження / **О.В. Д'яченко**, А.С. Опанасюк, О.К.Кононов // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкар'ївські читання – 2015. 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 спрею-піролізу / **О.В. Д'яченко**, А.М. Мешков, Є.О. Левченко, А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 20-25 квітня, 2015. – С. 170.

28. **Д'яченко О. В.** Вплив температури підкладки на структурні характеристики плівок MgO, отриманих методом спрею-піролізу / **О.В. Д'яченко**, Д.О. Ткаченко, Н.М. Опанасюк // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 // ICRTTFN-XV 2015, 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 «Еврика-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: СумДУ. – 21-26 квітня, 2014. – С. 193.

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 (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2019.

PhD thesis is devoted to determining the efficiency η and the main photoelectric characteristics (external and internal quantum yield Q_{ext} Q_{in} , open circuit voltage U_{oc} , short-circuit current density J_{sc} , fill factor FF) of solar cells based on n -ZMO / p -Cu_xO heterojunctions with frontal transparent contacts (n -ITO, Al:ZnO), depending on the design features of the devices by modeling the physical processes in the solar cells; to optimization of the design of such solar cells by minimizing optical and recombination losses in the such devices; to study of the influence of the physical conditions of deposition of functional layers of MgO, ZnO, ZMO, 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 -ZMO / p -CuO heterojunction and determining its electrical properties.

The n -ZnO / p -CuO heterojunction in spite of essentially different crystalline lattices of contacting materials (CuO is monoclinic, $a = 0.4684$ nm, $b = 0.3425$ nm, $c = 0.5129$ nm, ZnO is hexagonal, $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm) is considered promising for use in electronics and solar energy devices. This is due to it is possible to create a practically defect-free interfacial boundary with the oriented growth of CuO layers on the surface of ZnO crystals (a combination of the face (100) CuO and the face (101) ZnO). ZnO doping with isovalent impurity Mg allows to control the physical properties of the resulting ZMO solid solution such as its lattice period, band gap width and work function from values of hexagonal ZnO to cubic MgO, thus optimizing the interphase boundary of the n -ZMO/ p -CuO heterojunction and the discontinuities in both the conduction ΔE_c and valence ΔE_v band.

In order to optimize the design of solar cells based on the n -ZnMgO/ p -Cu_xO heterojunction, using the software package SCAPS, the modeling of dark and light current-voltage characteristics and quantum yield of devices was performed. Thus, as a result of the modeling, the optimal design and technological parameters were determined which can provide the maximum efficiency of photovoltaic devices.

Then the effect of optical and recombination losses in the auxiliary layers on their main operating characteristics: Q_{int} , Q_{ext} , J_{sc} , and η was determined of photovoltaic converters based on n -ZnMgO / p -Cu_xO heterojunctions with the frontal, transparent conductive contacts of the ITO (AZO). It was established that the use of the Al:ZnO layer instead of the traditional frontal contact of ITO leads to a slight increase (by (0.6-0.7)%) of the transmission coefficient of light to the absorption layer of Cu_xO of such devices. It was found that increasing the thickness of the window layer from $d = 25$ nm to $d = 200$ nm leads to an increase in optical losses in the device. It was shown that taking into account both the recombination and optical losses (with $d_{Zn(Mg)O} = 25$ nm and $d_{AZO(ITO)} = 100$ nm) in various structures of photovoltaic converters leads to the decrease of J_{sc} by (8.2-16.6) %. As a result, it was found that from the investigated structures of solar cells the best characteristics have the devices with a CuO absorbing layer of ($\eta = (11.31-19.12)$ %), with the greatest efficiency of $\eta \approx 19.12$ % showed the devices with

AZO/ZMO/CuO structure. At the same time, the solar cells with an absorbing layer of Cu₂O have significantly lower efficiency values $\eta = (2.57-7.03) \%$ due to the larger value of the band gap width. However, solar cells with an absorbing layer of Cu₂O can be used as overlays for home windows, screens of computers, laptop and smartphones because they are transparent in the visible area of the spectrum and have high transmittance.

To obtain functional layers of photovoltaic devices, an experimental automated system for depositing layers of metal oxides, their solid solutions and heterojunctions with controlled physical parameters by pulsating spray-pyrolysis was developed. The possibility of obtaining multilayer structures in a semi-automatic mode in a controlled gas environment was realized.

Considering the results of simulation by pulsating spray-pyrolysis, thin layers of oxides Mg, Zn, Cu were obtained. Also, a solid ZMO solution was synthesized by the polyol method for applying such films at low substrate temperatures.

The complex investigation of the influence of layers deposition conditions on the structural substructural, optical properties and elemental composition of MgO, ZnO, CuO films, and the optimal conditions to obtain the specified layers for the application in the photovoltaic devices were carried out.

It was found, the investigated thin layers of MgO were nanostructured. Increasing the substrate temperature of thin films leads to increase the size of crystallites from (30-40) nm ($T_s = 643$ K) to (120-160) nm ($T_s = 673$ K). In the same time the CSD size decrease from $L \sim 43$ nm ($T_s = 640$ K) to $L \sim 16$ nm ($T_s = 660$ K) in the [111] direction and then increase to $L \sim 41$ nm ($T_s = 690$ K). It was shown that the dependence of microstrains on growth temperature had a similar trend as CSD dependencies. At first, the microstrains of thin films decrease from $2.75 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 640$ K) to $1.89 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 650$ K) and then increase to $4.35 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 690$ K). The microstress values were varied in the range of $\sigma = 172-392$ MPa.

Based on the CSD size and the microdeformations in the films, the density of the dislocations located in the middle of the CSD, at the boundaries of the blocks,

and the total concentration of dislocations in the material was calculated. As a result, the total dislocation density is almost independent of substrate temperature ($\rho_{L\varepsilon} = 1.02\text{-}1.87 \cdot 10^{-16}$ lin/m²). Results of calculation indicate that the dislocations are mainly concentrated on the boundaries of CSD and the bulk of crystallites are almost free from dislocations.

As a result of the optical properties investigation of the MgO layers were shown that films obtained at $T_s > 663$ K, have high transmission coefficients (80-90%). The band gap width of the samples was calculated, which was $E_g = (3,38 - 3,70)$ eV, which is much less than that of a massive monocrystalline material.

It is shown that the PL spectra show emission peaks at approximately 412 nm (3.00 eV) and 524 nm (2.38 eV), which are associated with the capture of charge carriers by positively and negatively charged F centers.

It was found that the investigated CuO films have a polycrystalline structure. The size of their crystallites decreases with increasing the substrate temperature from 1 μm ($T_s = 573$ K) to 200 nm ($T_s = 673$ K). However, at higher temperatures of synthesis, the grain size of thin layers increases to reach values (1.5 - 2.0) μm in layers deposited at $T_s = 723$ K. The CSD size of the CuO films varies in the interval $L = (18\text{-}45)$ nm at $T_s = (723\text{-}813)$ K, and then increases to 61 nm ($T_s = 833$ K). At the same time, the level of microdeformations increases slightly from $\varepsilon = 0,81 \cdot 10^{-3}$ to $1,45 \cdot 10^{-3}$ in the interval $T_s = (723\text{-}813)$ K and at $T_s = 683$ K the value increases to $2,76 \cdot 10^{-3}$. According to Raman spectroscopy revealed that the samples of copper oxide mainly contained a phase of CuO with a little inclusion of the secondary phase of Cu₂O.

Thin layers of a ZMO solid solution with different mass content of the initial components in a precursor solution, which varied from $x = 0.1$ to $x = 0.35$ in step $\Delta = 0.05$, were investigated. It was found that such films are nanocrystalline, and their grain size was (100-300) nm. It was shown that the CSD size in ZMO layers with increasing Mg content decreases from 36 nm ($x = 0,1$) to 27 nm ($x = 0,2$) and

then gradually increase to 33 nm ($x = 0,35$). The level of microdeformations was in the range from $\varepsilon = 0,40 \cdot 10^{-3}$ to $2,31 \cdot 10^{-3}$. The smallest values were obtained at the concentration of magnesium in the solid solution $x = 0,2$. The dislocations density at the CSD boundaries with increasing Mg content initially decreases and then begins to increase. As a result, the total concentration of dislocations in the layers varies in the range from $\rho_{L\varepsilon} = (2.25 - 10.47) \cdot 10^{-15}$ lin/m². Unfortunately, the samples obtained were two-phase and contained both zinc oxide and magnesium oxide, which makes it impossible to use them to create effective solar cells. That is why we synthesized nanoparticles of solid solution, which were subsequently used to obtain ZMO films, by polyol synthesis.

It was shown that up to 1.0 at.% of Mg doping, solid solution has just hexagonal ZnO phase suggesting that no other secondary phases are present in the samples. However, further increase in Mg concentration from 5.0 at.% up to 20.0 at.% causes the appearance of the reflections at 32.8°, 40.7°, 43.8°, 50.5°, 58.7°, 60.4° corresponding to hexagonal Mg(OH)₂ phase. The undoped samples of particles were with the spherical shape and diameter of 15 ± 3 nm. When doping zinc oxide 0.5 at.% Mg, nanocrystals begin to lose spherical shape, forming a rod-shaped amorphous mesh in the width (70-100) nm. The calculation of crystallite size of the samples shows that Mg concentration increase leads to the decrease of D from ~ 19.1 nm to ~ 8.5 nm. These values coincide with the X-ray diffraction data of the CSD size in the samples, indicating that the crystallites consist mainly of one CSD.

EDS data obtained for both undoped and Mg-doped ZnO nanocrystals indicate the successful incorporation of Mg ions into the host oxide lattice. EDS elemental mapping of Zn, O, Mg elements show that the synthesized nanocrystals are composed of Zn and O elements with randomly distributed Mg and small traces of the Cl residuals (up to 0.3 at.%) which originates from the initial magnesium dichloride salt used during the polyol process. The undoped samples possess the high stoichiometry ($\gamma_{Zn/O} = 0.97$). The increase in Mg doping concentration leads to an increase of the level of magnesium incorporation into the host zinc oxide lattice

reaching the solubility limit of 4 at.% at the nominal introduced amount of 20 at.%. Also, the doping causes the worsening stoichiometry of the synthesized nanocrystals from 0.97 (for undoped sample) to 0.51 (for 20 at. % doped samples).

For ZMO nanoparticles on Raman spectra, four modes have been identified ($E_2^{(\text{low})}$, $E_2^{(\text{high})} - E_2^{(\text{low})}$, $A_1(\text{TO})$, $E_2^{(\text{high})}$) of the hexagonal ZnO crystal structure. As Mg doping level increases to 5 at.%, an additional mode at 392 cm^{-1} appears which could be assigned to $E_u(\text{TO})$ mode of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A further increase of Mg concentration in the solid solution leads to a deterioration of the crystalline structure of the material, which can be explained by the generation of new defects in its lattice. The band gap of ZMO nanocrystals has been determined, which varied from 3.40 eV to 3.79 eV with increasing magnesium content.

For the first time the precise determination of lattice constant unit cells in MgO, ZMO films was carried out by means of Nelson–Riley method applying the iterative technique for a high accuracy. It was showed that the value of the lattice constant of unit cell in MgO layers deposited at $T_s = 643 \text{ K}$, was equal $a = 0.42154 \text{ nm}$. However, with increasing substrate temperatures, a gradual growth of the lattice constant to value $a = 0.42200 \text{ nm}$ (at $T_s = 663 \text{ K}$) was observed. With further increase T_s there was a certain decrease in the lattice constant of the oxide.

The doping of ZnO with magnesium to the concentration $x = 0.2$ resulted in a certain decrease in the lattice constants of the hexagonal material from $a = 0.3251 \text{ nm}$, $c = 0.5203 \text{ nm}$ ($x = 0.1$) to $a = 0,3249 \text{ nm}$, $c = 0.5201 \text{ nm}$ ($x = 0.2$), however, with further increase of x , the values of the lattice constants a and c begin to increase (0.3256 nm , 0.5211 nm at $x = 0.35$). Such behavior of dependences $a - T_s$, $c - T_s$ can be explained by the fact that Mg ions having sizes close to the Zn ions ($r_{\text{Mg}}^{2+} = 0,074 \text{ nm}$, $r_{\text{Zn}}^{2+} = 0,083 \text{ nm}$) can either replace them in the nodes of the crystalline lattice or be embedded in the interstitial.

The prototype of the solar cell with the ITO / *n*-ZMO / *p*-CuO / Cu structure was created and measured dark IV- characteristics at different temperatures. It is shown that in the investigated structures at the bias voltage $U < 0.5 \text{ V}$ the emission-recombination mechanism of the current carriers is realized, which changes with

tunneling-recombination at $U > 0.5$ V. The analysis of current-voltage characteristics allowed to determine the ideality factor and the value of the height of the potential barrier of the heterojunction, which turned out to be quite close to the theoretical calculation.

The developed automated system allows obtaining thin layers of semiconductor compounds with different chemical composition and the heterojunctions on their basis, both in the atmosphere and in the gas environment, with controlled properties for applying in the devices of opto- and microelectronics.

The established relationships between the MgO, ZnO, CuO films growth conditions and ZnMgO nanocrystals synthesis conditions and structural, substructural, optical properties, chemical composition could be used to further development of photovoltaic devices with the enhanced characteristics.

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

The publication list of the applicant of PhD thesis

The scientific works containing the main published scientific results

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. – V. 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. – V. 9, № 4. – C. 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. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasuyk, O.K. Kononov, D. Nam, H. Cheong // *Acta Physica Polonica A.* – 2016. – V. 130, № 3. – P. 805–810.

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

5. **Diachenko O. V.** Effect of substrate temperature on structural and substructural properties of MgO thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasiuk, D.I. Kurbatov, V.M. Kuznetsov, H. Cheong // *Functional Materials.* - 2015. – V. 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 $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ and $n\text{-ZnMgO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ 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. Opanasuyk, 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. Opanasuyk, A.O. Salohub, D. Nam, H. Cheong, Yu.P. Gnatenko // *Proceedings of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”* 2015. – V. 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. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.B. Bolshanina, V.M. Kuznetsov // *Proceedings of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”* 2014. – V. 3, № 1. – P. 01PCSI05 (4 pp).

12. The automated device for obtaining films of semiconductors and their solid solutions by a vacuum-free method: pat. 114980 Ukraine: MPK(2017.01) B05D 5/12 / **Diachenko O. V.**, Opanasyuk A.S., Kurbatov D.I.; Sumy State University. – № u201610797; stated 27.10.2016; published 27.03.2017, Bul. № 6. – 5 p.

13. The method for obtaining layers of MgO by spray-pyrolysis method: pat. 113142 Ukraine: MPK(2006.01) B05D 5/12 / **Diachenko O. V.**, Opanasyuk A.S., Kurbatov D.I.; Sumy State University. – № u201608112; stated 22.07.2016; published 10.01.2017, Bul. № 1. – 5 p.

The scientific works contained the additional published scientific results

14. **Diachenko O. V.** Influence of optical losses on the efficiency of copper-based photovoltaic devices / **O.V. Diachenko**, A.I. Frolov, A.S. Opanasyuk, // *Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2018)*. – Sumy. – 5-9 February 2018. – P. 102.

15. **Diachenko O. V.** The efficiency of third generation solar cells based on copper oxide / **O.V. Diachenko**, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, A. Čerškus // III

Ukrainian research-practice conference “Promising trends of modern electronics, informational and computer systems” (MEICS-2018) – Dnipro – 21-23 November 2018. – C.135-136.

16. **Diachenko O. V.** Effect of optical and recombination losses on the efficiency of photovoltaic converters with CuO, Cu₂O absorbing layers and Zn_{1-x}Mg_xO window layer. / **O.V. Diachenko**, I.Yu. Lytvynenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, A. Čerškus // VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-8). – Uzhhorod – 2-4 October 2018. – P. 303-304.

17. **Diachenko O. V.** Structural characteristics of (Zn, Mg) O solid solution films, deposited by pulsating spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, P.A. Vladziievskia, A.S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2017). – Sumy. – 17-21 April 2017. – P. 154.

18. **Diachenko O. V.** Optical and structural characteristics of MgO layers obtained by spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, O.O. Holychenko, N.M. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2017). – Sumy. – 17-21 April 2017. – P. 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. Opanasyuk, 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. **Diachenko O. V.** Nanostructured CuO films synthesized by pulsating spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, N.M. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, H. Cheong // 7th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (SEMST-7), Odessa. – 30 May – 3 June 2016. – P. 180.

21. **Diachenko O. V.** An automated device for obtaining films of semiconductor compounds in an oxygen-free atmosphere / **O.V. Diachenko**,

Ya.I. Rybalskyi, R.Yu. Chaliuk, N.M. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2016). – Sumy. – 18-22 April 2016. – P. 191.

22. **Diachenko O. V.** Calculation of Optical Band Gap of Magnesium Oxide Thin Films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, H. Cheong // International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015). – Dnipropetrovsk. – 29 September – 2 October 2015. – P. 1-2.

23. **Diachenko O. V.** Characterization magnesium oxide thin films. / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, D. Nam, H. Cheong // 7 Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2015). – Lviv. 27-30 August 2015. – P. 159.

24. **Diachenko O. V.** Characterization Copper Oxide thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, D. Nam, H. Cheong // 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015). – Lviv. – 26 -29 August 2015. – P. 53

25. **Diachenko O. V.** Substructural characteristics of magnesium oxide layers obtained by spray-pyrolysis method at different substrate temperatures / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, O.K. Kononov // The conference of young scientists “Lashkaryov’s readings – 2015”. Kyiv. – 1-3 April 2015. – P. 65.

26. **Diachenko O. V.** Structure and substructure properties of magnesium oxide thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, C. Panchal // Third international symposium on semiconductor materials and devices. – Chennai, India. – 2-5 February 2015. – P. 1-5.

27. **Diachenko O. V.** Structural features of CuO films deposited by spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, A.M. Mieshkov, Ye.O. Levchenko, A.S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015). – Sumy. – 20-25 April 2015. – P. 170.

28. **Diachenko O. V.** Influence of substrate temperature on structural characteristics of MgO films obtained by spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**,

D.O. Tkachenko, N.M. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015). – Sumy. – 20-25 April 2015. – P. 122

29. **Diachenko O. V.** Substructure properties of MgO thin films obtained by spray-pyrolysis technique / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV – Ivano-Frankivsk. – 11-16 May 2015. – P. 95.

30. **Diachenko O. V.** Structural investigations of MgO films obtained by spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.M. Kuznetsov // Proceedings of International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics “Heureka – 2014”. – Lviv. – 15-17 May 2014 - P. 112.

31. **Diachenko O. V.** Obtaining of MgO films by spray-pyrolysis method / **O.V. Diachenko**, B.V. Manzhola, A.S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2014). – Sumy. – 21-26 April 2014. – P. 193.

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	29
ВСТУП	31
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК MgO, ZnO, ZMO ТА CuO ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	40
1.1 Основні фізичні властивості оксидних сполук та їх застосування	40
1.2 Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок оксидів металів	45
1.2.1 Методи одержання плівок MgO, ZnO, ZMO та Cu _x O	45
1.2.2 Структурні властивості плівок оксидів магнію, цинку та міді одержаних методом спреї-піролізу	49
1.2.3 Оптичні та електричні характеристики плівок, одержаних спреї піролізом	51
1.3 Властивості гетеропереходів з шарами ZMO та Cu _x O	56
1.3.1 Властивості гетеропереходів ZMO – інша сполука	56
1.3.2 Властивості гетеропереходів ZMO – Cu _x O	59
1.4 Моделювання фізичних процесів у приладах з шарами ZMO та Cu _x O	62
Висновки до розділу 1	65
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	66
2.1 Методика моделювання ВАХ СЕ на основі гетеропереходів <i>n</i> -ZMO / <i>p</i> -CuO(Cu ₂ O)	67
2.2 Методика розрахунку оптичних та рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі ГП <i>n</i> -ZMO / <i>p</i> -Cu _x O	72
2.3 Експериментальне обладнання і методика нанесення тонких шарів MgO, ZnO, ZMO та Cu _x O	82

2.4	Методики вивчення структурних властивостей плівок та наночастинок	85
2.4.1	Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу	85
2.4.2	Методика рентгеноструктурних досліджень	86
2.4.3	Методика вивчення субструктури плівок оксидів	88
2.5	Методика дослідження оптичних властивостей тонких шарів MgO, ZnO, ZMO та Cu _x O	90
	Висновки до розділу 2	92
РОЗДІЛ 3		
ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТРЕТЬОГО ПОКОЛІННЯ З ПОГЛИНАЛЬНИМ ШАРОМ ОКСИДУ МІДІ		
3.1	Числове моделювання фотоелектричних характеристик СЕ з використанням програмного пакета SCAPS	93
3.2	Визначення впливу рекомбінаційних та оптичних втрат на фотоелектричні характеристики тонкоплівкових фотоперетворювачів	107
3.2.1	Оптимізація оптичних втрат у тонкоплівкових фотоперетворювачах на основі гетеропереходів <i>n</i> -ZMO / <i>p</i> -CuO та <i>n</i> -ZMO / <i>p</i> -Cu ₂ O	107
3.2.2	Розрахунок рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі оксиду міді	114
	Висновки до розділу 3	123
РОЗДІЛ 4		
МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ MgO, ZnO, ZMO ТА CuO, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ		
4.1	Морфологія поверхні та структурні характеристики тонких шарів оксидів	124

	28
4.1.1 Морфологія поверхні та структурні характеристики плівок MgO, ZnO та ZMO	124
4.1.2 Структурні характеристики та хімічний склад НЧ ZMO	134
4.1.3 Структурні характеристики плівок CuO	141
4.2 Субструктурні характеристики тонких шарів оксидів металів	144
Висновки до розділу 4	152
РОЗДІЛ 5	
ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ MgO, ZMO, CuO ТА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ	153
5.1 Оптичні характеристики сполук ZnO, MgO та ZMO	153
5.1.1 Дослідження фотолюмінесценції плівок MgO	159
5.1.2 Дослідження спектру раманівського розсіювання плівок ZnO, ZMO та CuO	160
5.2 Електричні характеристики гетероструктури з шарами <i>n</i> -ZMO та <i>p</i> -CuO	167
5.2.1 Описання структури одержаних гетеропереходів	167
5.2.2 Дослідження електричних характеристики приладу	169
Висновки до розділу 5	175
ВИСНОВКИ	176
ПРИМІТКИ	179
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	180
ДОДАТОК А	212

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГП	– гетероперехід;	B_i	– вимірне уширення рентгенівських ліній
ОКР	– область когерентного розсіювання;	b_i	– інструментальне уширення
ЗЗ	– заборонена зона;	d	– товщина шару
СЕ	– сонячний елемент;	d_0	– міжплощинна відстань
ФЕП	– фотоелектричний перетворювач;	$D_{n(p)}$	– коефіцієнти дифузії носіїв заряду
ZMO	– $Zn_{1-x}Mg_xO$;	D	– розмір кристалітів
AZO	– $ZnO:Al$;	E_F	– енергія рівня Фермі
ІТО	– оксид індію олова;	E	– модуль Юнга
ВАХ	– вольт-амперні характеристики;	E_g	– ширина забороненої зони
ККД	– коефіцієнт корисної дії;	ΔE_c	– розрив зони провідності
НЧ	– наночастинки;	ΔE_v	– розрив зони валентності
α	– коефіцієнт поглинання	FF	– фактор заповнення ВАХ
ε	– рівень мікродеформацій	Φ_i	– спектральна густина потужності випромінювання
η	– ефективність	f	– орієнтаційний фактор
θ	– кут Вульфа-Брегга	hkl	– індекси Міллера
λ	– довжина хвилі випромінювання	I_i, I_{0i}	– інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку
μ	– рухливість носіїв заряду	$J_{кз}$	– густина струму короткого замикання
ρ	– густина дислокацій	J_{dif}	– дифузійна складова густини фотоструму
σ	– рівень мікронапружень	J_{drift}	– дрейфова складова густини фотоструму
τ	– час життя носіїв заряду	J_{ph}	– густина фотоструму
$h\nu$	– енергія фотону	k	– показник ослаблення (екстинкції)
φ	– кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах	k_B	– стала Больцмана
φ_{hkl}	– кут між кристалографічними площинами	L_{dif}	– дифузійна довжина носіїв заряду
χ	– спорідненість до електрона	L	– середній розмір ОКР
a, c	– параметри кристалічної ґратки	$N_{C(V)}$	– густина станів у зоні провідності (валентній)

$(N_{a(d)} - N_{d(a)})$ – концентрація
нескомпенсованих акцепторів
(донорів) у матеріалі

n – показник заломлення світла

P_{in} – вхідна потужність

Q – квантовий вихід

R – коефіцієнт відбиття світла

S, S_b – швидкість рекомбінації

T – коефіцієнт пропускання світла

T_s – температура підкладки

U_{xx} – напруга холостого ходу

V – контактний потенціал

W_i – робота виходу електрона

w – ширина області просторового
заряду

ВСТУП

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. [1]. 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 фєроелектричних матеріалів [2–4], як діелектричний шар у плазмових панелях [5, 6], як діелектрик, альтернативний SiO_2 , для використання в електричних колах високої ємності [7] та ін. Крім того, цей оксид широко використовують як просвітлювальний шар сонячних елементів (СЕ), матеріал затворів МОН-транзисторів тощо [8].

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 ΔE_c і ΔE_v на його зонній діаграмі [9, 10]. 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 [11, 12], тоді як Cu_2O – матеріал зі значенням $E_g = (2,0 - 2,6)$ eВ [13, 14]. Ширина ЗЗ

першого матеріалу відповідає оптимуму Шоклі–Квайзера, в той час як сполука Cu_2O є прозорою у видимій області спектра [13, 15, 16], 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) [17, 18]. Однак ефективність перетворення енергії СЕ на основі ГП $n\text{-ZnO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ у наш час не перевищує 1,53 % [19], в той час як для фотоперетворювачів (ФЕП) із конструкцією $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ одержані значення ККД, що становлять лише 3,83 % [20]. Це пов'язано зі значною невідповідністю періодів ґратки контактуючих матеріалів та утворенням на гетеромежі міжфазних станів із великою концентрацією. Однак нещодавно [21] була доведена перспективність використання переходів $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ 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 . [21]. На жаль, у випадку ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ міжфазна границя швидше за все завжди залишається високодефектною. Однак використання твердого розчину ZMO замість ZnO може дати можливість вирішити й цю проблему. Перевагами СЕ третього покоління на основі оксидних матеріалів є стабільність в атмосфері, нетоксичність та низька вартість виготовлення приладів [22].

До структури полікристалічних плівок, придатних для приладового використання, пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем мікро- та макродеформацій, дефектів пакування, двійників, дислокацій, добре контрольованою стехіометрією. Ці структурні та субструктурні особливості в подальшому визначають оптичні та електрофізичні властивості плівкових шарів та експлуатаційні характеристики приладів на їх основі.

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 [23–27]. 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 $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO}$ із струмознімальними шарами ІТО (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, спінтроніки та геліоенергетики» (виконавець); № 0116U002619 (2016–2018 pp.) «Синтез, дослідження та оптимізація властивостей плівок халькогенідів кадмію та цинку легованих рідкісноземельними та ізовалентними домішками» (виконавець); комплексної держбюджетної НДР № 0115U003242 (2015–2017 pp.) «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 pp.) «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 pp.) «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 Sn_xS_y та $Zn_{1-x}Mg_xO$ для плівкових 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 -ZMO / p - Cu_xO із фронтальними струмоznімальними прозорими шарами n -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 -ZMO / p -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 ZMO/Cu_xO 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 ($J_{кз}$) та ефективність (η) ФЕП на основі ГП n -ZMO / p -Cu_xO 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 -ZMO / p -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, Zn_{1-x}Mg_xO (ZMO) та CuO, одержаних методом пульсуючого спреї-піролізу на неорієнтованих підкладках при різних

фізико-технологічних умовах. Основні фотоелектричні характеристики сонячних елементів із гетеропереходами n -ZMO / p -Cu_xO.

Відповідно до поставлених завдань використовували такі **методи одержання та дослідження** зразків: нанесення тонких шарів методом пульсуючого спреї-піролізу, синтез наночастинок поліольним 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 -ZMO / p -Cu_xO 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 33 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 ІТО / *n*-ZMO / *p*-CuO / 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 сенсорики.

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 Кузнєцова 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 «Єврика-2014» (Львів, 2014 р.), Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем «ICRTTFN-XV» (Івано-Франківськ, 2015 р.), Third international symposium on semiconductor materials and devices (Ченнаї, Індія, 2015 р.), конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські 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.), 7th 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 (Затока, 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 та зміст роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 216 сторінках друкованого тексту, з них 150 сторінок основного тексту, та містить 65 рисунків і 26 таблиць. Список використаних джерел складається з 277 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК MgO, ZMO ТА CuO ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Основні фізичні властивості оксидних сполук та їх застосування

Оксидні матеріали набувають все більшого застосування в найрізноманітніших галузях електроніки, а саме прозорій електроніці, оптоелектроніці, магнітоелектроніці, фотоніці, спітроніці, термоелектриці, п'єзоелектроніці, геліоенергетиці, тощо [62].

Оксид магнію (MgO) викликає значний інтерес дослідників у зв'язку з можливістю різних прикладних застосувань. MgO є прямозонним напівпровідником *n*-типу провідності, який має дуже велике значення ширини $E_g = 7,8$ еВ при кімнатній температурі [63]. Сполука має ряд властивостей, важливих для функціонування цілого ряду напівпровідникових приладів: високу теплопровідність, низьку діелектричну проникність та діелектричні втрати, високий коефіцієнт пропускання та низький коефіцієнт заломлення світла. Оксид магнію має високу температуру плавлення (3100 K), є стабільним в атмосфері та характеризується великим виходом вторинних електронів при бомбардуванні поверхні іонами [3]. Це обумовлює застосування сполуки як матеріалу захисних екранів в рідкокристалічних дисплеях, ізолюючих шарів тунельних переходів, а також антивідбивних та буферних шарів SE на основі різних поглинальних матеріалів, а також як ізоляційного покриття електродів в магніто- та гідродинамічних пристроях, пристроях каталізу, ізолюючих шарів магнітних тунельних переходів, переходів Джозефсона, електродів в пристроях плазмової технології та інше [4, 5, 64–67].

Оксид магнію має кристалічну структуру типу хлориду натрію, а тому часто застосовується в якості орієнтуючої підкладки для одержання

епітаксіальних плівок напівпровідникових матеріалів з кубічною граткою [68]. Для цієї сполуки, як і для більшості напівпровідників групи A_2B_6 , є характерним змішаний іонно-ковалентний тип зв'язку, що пояснює сильні п'єзоелектричні властивості матеріалу.

Значення ширини $3Z$ є одним з найбільш важливих чинників, який обумовлює використання матеріалу в тому чи іншому приладі. Велика ширина E_g MgO разом з можливістю його легування ізовалентними домішками, наприклад, Zn , для одержання необхідного значення цієї величини та високі значення рухливості електронів роблять напівпровідник дуже привабливим для створення оптоелектронних приладів, таких як світловипромінюючі діоди, прилади електролюмінесценції, плоскі дисплеї, датчики, лазери, фільтри ультрафіолетового світла, тощо [69].

Оксид цинку (ZnO) це напівпровідниковий матеріал, який відноситься до класу бінарних сполук групи A_2B_6 . Як і більшість напівпровідників цієї групи, він може кристалізуватися в різних структурах: кубічній – типу цинкової обманки (ZB), гексагональній (W), та типу кам'яної солі. При низьких температурах стабільною є гексагональна фаза оксиду цинку [70–74]. Ця структура складається з двох гексагональних щільно упакованих підграток, кожна з яких складається з атомів одного сорту, зміщених відносно одна до одної вздовж осі c на відстань $u = a/c = 0,375$. Кристалічна структура типу кам'яної солі оксиду цинку належить до просторової групи $Fm\bar{3}m$. Перехід від вюрцитної до фази кам'яної солі відбувається при тиску 10 ГПа та характеризується значним зменшенням об'єму кристалічної гратки матеріалу.

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник ($E_g = 3,37$ еВ при кімнатній температурі), тому він знаходить своє застосування як перспективний матеріал для виготовлення світлодіодів, лазерних діодів, сонячних перетворювачів, тощо [75–78]. Такі властивості ZnO як велика енергія зв'язку екситона (60 меВ), біосумісність, нетоксичність та висока температура плавлення роблять його придатним матеріалом для застосувань у великій кількості оптичних приладів [79].

У ряді досліджень вивчали вплив легування плівок ZnO на його фізичні властивості. Було встановлено, що контролюючи вміст легуючої домішки, у широких межах можна, наприклад, змінювати оптичні та електричні властивості оксиду цинку. Для зміни ширини ЗЗ ZnO широко використовуються ізовалентні домішки, такі як елементи II групи періодичної системи елементів Be, Mg і Cd [80–83]. Легування Cd застосовувалося багатьма авторами для звуження ширини ЗЗ ZnO, а легування Mg - для її збільшення [10, 84, 85]. Оскільки радіуси іонів Mg^{2+} (0,057 нм) та Zn^{2+} (0,060 нм) дуже близькі, то Mg легко може бути включений в елементарну комірку ZnO без будь-яких суттєвих структурних деформацій матеріалу [86].

Плівки оксиду цинку, леговані Mg та тверді розчини $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) можуть бути використані в об'ємних акустичних хвильових пристроях, ферроелектричних запам'ятовуючих пристроях, як віконний шар в світлодіодах та СЕ, для того щоб покращити їх ефективність і зменшити поглинання світла [87, 88]. Крім того, відповідно до теорії Шмідта-Грунда, легування Mg оксиду цинку може привести до збільшення інтенсивності екситонного світловипромінювання ZnO [89, 90].

Оксид міді (Cu_xO), одна з найбільш перспективних оксидних сполук, що відіграє важливу роль у виготовленні напівпровідникових приладів. Це нетоксичний матеріал з рядом унікальних властивостей, який складається з розповсюджених у земній корі елементів, що робить його привабливим варіантом для широкого спектру застосувань, таких як виготовлення СЕ, оптоелектронних приладів, в якості випромінювачів поля, газоаналізаторів, батарей, оптичних перемикачів, магнітостійких матеріалів, каталізаторів, тощо [91–96].

Оксид міді має дві стабільні фази – оксид одновалентної (Cu_2O) та двовалентної (CuO) міді. Це напівпровідники *p*-типу провідності зі значеннями оптичної ширини ЗЗ $E_g = (2,0 - 2,6)$ еВ та $(1,3 - 2,1)$ еВ, в залежності від умов одержання та стехіометрії матеріала.

Значення E_g сполуки CuO відповідає екстремуму Шоклі-Квайзера (близько 1,5 eV), що забезпечує максимальну ефективність перетворення енергії сонячного випромінювання у електричну. Це сприяє її використанню в фотопровідних і фототермічних застосуваннях, оптоелектронних пристроях та СЕ третього покоління [97-100]. Крім того, цей оксид також є важливим матеріалом для виготовлення літійово-іонних акумуляторів [101]. Хімічні та фізичні властивості оксидів міді суттєво залежать від складу, структури, фази, форми та розміру кристалітів [102].

Кристалічна ґратка CuO відноситься до типу моноклінних ґраток, з симетрією групи $C2h$ і параметрами ґратки $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Атом міді оточений чотирма атомами кисню, при цьому комірка має викривлену конфігурацію. Оксид Cu_2O має кубічну кристалічну ґратку, що відноситься до просторової групи $Pn3m$, $a = 0,4270$ нм.

Оксид міді Cu_2O , що має «пряму» ЗЗ шириною приблизно $E_g = (2,0 - 2,6)$ eV, цілком підходить для перетворення сонячного випромінювання в електричну. Елементи на основі Cu_2O мають невисоку ефективність, проте інтерес до дослідження цього матеріалу обумовлений надзвичайно низькою вартістю процесу його одержання. Наприклад, як стверджують автори [103] орієнтовані плівки Cu_2O можуть бути одержані за допомогою нагрівання мідної підкладки на повітрі при температурі 1323 К. При цьому на границі розділу Cu і Cu_2O утворюється бар'єр Шотткі. Виготовлення тильно-бар'єрного СЕ (з бар'єром Шотткі) на основі структури $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ завершується створенням фронтального омичного контакту до плівки Cu_2O . Для одержання фронтально-бар'єрного елемента поверхневий шар плівки Cu_2O відновлюють, в результаті чого утворюється перехід $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$. Двошарова структура з бар'єром Шотткі утворюється також і при нанесенні на поверхню плівки Cu_2O шару іншого металу.

Основні фізичні властивості сполук ZnO , MgO та CuO представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні властивості оксидів ZnO, MgO та CuO [63–67, 75–79, 97–102]

Характеристика	ZnO	MgO	CuO
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза) сфалерит кам'яна сіль	кам'яна сіль	моноклинна
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605	3580	6310
Просторова група	P63mc (вюртцит) Fm3m (кам'яна сіль)	Fm3m	C2h
Стала ґратки a , нм	0,3249 (вюртцит) 0,42752 (кам'яна сіль)	0,4227	0,46837
Стала ґратки b , нм	–	-	0,34226
Стала ґратки c , нм	0,5207 (вюртцит)	-	0,51288
Електрофізичні властивості			
Ширина зз E_g , еВ (при $T_m = 300$ К)	3,37	7,8	1,3 – 2,1
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24	0,24	0,40
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39	0,45	7,90
Діелектрична стала ε	7,80	9,6	18,1
Інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T_m , К	2248	3125	1515
Показник заломлення n_D	2,00	1,71	2,63
Модуль Юнга E , 10 ⁶ Н/см ²	12,80	24,90	8,16
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,35	1,37	4,07

1.2 Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок оксидів металів

1.2.1 Методи одержання плівок MgO, ZnO, Cu_xO

Плівки та наноструктури оксидів металів, в тому числі магнію, цинку та міді, одержують різними методами, як фізичними (магнетронне розпилення [104–109], випаровування у вакуумі [110–114], молекулярно-променева епітаксія [113, 114], співвипаровування [112], тощо) так і хімічними (хімічне осадженням з газової фази [6, 115–118], золь-гель [119–124] метод, спрей-піроліз [31, 37, 125–132] та інші. Останнім часом при нанесенні шарів оксидів металів все більшу увагу почали привертати хімічні методи, а саме: золь-гель метод [119–124] та метод спрей-піролізу [125–132]. Метод спрей-піролізу це проста, економічна, безвакуумна технологія, яка використовується для одержання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції при достатньо низьких температурах. Цей метод має беззаперечні переваги під час осадження плівок оксидів металів завдяки своїй дешевизні та простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів, можливості одержання плівок на підкладках великої площі з різних прекурсорів [31, 37, 125–132].

Метод спрей-піролізу полягає в розпорошенні розчину прекурсорів на нагріту підкладку. Це, зазвичай, водний розчин з хімічних речовин (прекурсорів), що містять атоми необхідної сполуки. Кожна диспергована крапелька, що досягає поверхні піддається піролітичному розкладанню під дією гарячої підкладки. В результаті цього утворюються кристаліти або кластери кристалітів осаджуваного продукту. Побічні продукти реакції та надлишок розчинника звичайно переходять в парову фазу. Найпоширенішими для осадження досліджених сполук є неорієнтовані скляні [133], кремнієві [27, 111] підкладки або скло з покриттям FTO, ITO [134]. Багато дослідницьких груп використовують цю техніку для виготовлення тонких шарів оксидів металів [125–132].

Для одержання плівок оксидів, в якості початкового прекурсора, можуть бути використані різні хімічні реагенти. Найчастіше науковці застосовують ацетати, нітрати та хлориди відповідних металів, розчиняючи їх у дистильованій воді, етанолі, метанолі, етиловому спирті та інших розчинниках [12, 14, 125, 126, 128, 130, 131, 135-143].

При застосуванні для осадження тонких шарів ZnO, MgO та CuO методу спреї-піролізу, властивості одержаних зразків залежать від складу обраних прекурсорів та фізико-хімічних умов, при яких відбувається процес синтезу. В таблиці 1.2 наведено результати аналізу умов одержання та складу прекурсорів, що звичайно застосовуються для нанесення плівок оксидів металів Zn, Mg, Cu різними авторами.

Широкозонні напівпровідники привертають увагу дослідників в першу чергу через потенціал застосування в оптоелектронних пристроях. Як вже вказувалося, легування ZnO ізовалентною домішкою Mg дозволяє змінювати ширину ЗЗ матеріалу від значень характерних від гексагонального ZnO ($E_g = 3,37$ eV) до кубічного MgO ($E_g = 7,8$ eV). Одержують тверді розчини ZMO різними методами, найчастіше магнетронним розпиленням, імпульсним лазерним напиленням та молекулярно-променевою епітаксією [27, 144–151]. Як правило, порівнюючи з хімічними, ці методи дозволяють одержувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу, але вони потребують використання складного обладнання, і, як наслідок, більш коштовного, а також наявності високого вакууму, є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами для одержання плівок ZMO є хімічні методи, серед яких особливу увагу привертає метод спреї-піролізу.

Фізико-технічні умови осадження тонких шарів, такі як швидкість осадження, температура підкладки, тощо, мають великий вплив на фізичні, структурні і оптичні властивості плівок ZMO ($0 \leq x \leq 1$). В таблиці 1.3 наведено результати узагальнення умов одержання та складу прекурсорів, що звичайно застосовуються для нанесення цих плівок різними авторами.

Таблиця 1.2 – Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок MgO, ZnO та Cu_xO методом спреї-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T _s , К	Посилання
1	2	3	4	5	6	7
Одержання плівок MgO						
1	Тетрагідрат ацетат магнію, Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварцове скло	673-873	[128]
		H ₂ O	0,50	кремній	850-950	[130]
		H ₂ O	0,10	скло	598	[125]
		етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварц	873	[135]
2	Магнію (II) тетраметил-гептандіонат, Mg(tmhd) ₂	етиловий спирт + оцтова кислота	0,01	кремній	673-773	[126]
3	Ацетилацетонат магнію, C ₁₀ H ₁₈ MgO ₆	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,0025	кремній, NaCl(100)	673-723	[131]
4	Гексагідрат нітрат магнію, Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварц	873	[135]
Одержання плівок ZnO						
5	Хлорид цинку, ZnCl ₂	H ₂ O	0,10	кремній, скло	623-823	[136]
		H ₂ O	0,10	скло	773	[137]
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523-723	[138]
Одержання плівок Cu _x O						
6	Ацетат міді, Cu(CH ₃ COO) ₂	H ₂ O	0,05; 0,1	скло	523-723	[139]
		H ₂ O	0,05	диски з нержавіючої сталі (304)	473-573	[140]
7	Дигідрат хлориду міді ZnCl ₂ ·2H ₂ O	H ₂ O	0,10-0,30	скло	573	[12]
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523	[14]
		H ₂ O	0,05	скло	553-673	[141]
		H ₂ O	0,035-0,1	скло	648	[142]

1	2	3	4	5	6	7
8	Дигідрат ацетат міді, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дигідрат хлорид міді, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	0,05	скло	573	[143]

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

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Частка Mg, %	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s , К	Посилання
Одержання плівок ZMO						
1	Хлорид магнію, MgCl_2 Дигідрат ацетат цинку, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	етанол + H_2O	0 – 0,09	скло	723	[26]
2	Тетрагідрат ацетату магнію, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ацетат цинку, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	пропілен-гліколь, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	-	(111)- Pt/Ti/SiO ₂ / Si	693	[152]
3	Тетрагідрат ацетат магнію, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Дигідрат ацетат цинку, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3OH (метанол)	0 – 0,35	c-сапфір	798	[153]
4	Шестиводневий хлорид магнію, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Хлорид цинку, ZnCl_2	етанол + H_2O	0 – 0,54	Боросилі-катне скло (pyrex)	523	[154]
5	Тетрагідрат ацетат магнію, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Дигідрат ацетат цинку, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	0 – 0,15 $\Delta = 0,05$	кварц	693	[155]

1.2.2 Структурні властивості плівок оксидів магнію, цинку та міді одержаних методом спреї-піролізу

У роботі [63] тонкі шари MgO були нанесені з розчину чотириводневого ацетата магнію у воді. Осадження проводили методом спреї-піролізу на скляні підкладки. Температуру підкладки при цьому змінювали в діапазоні від 698 до 823 К. На дифрактограмах від усіх одержаних зразків спостерігався пік, з низькою інтенсивністю, на куті $2\theta = 42,7^\circ$, який був ідентифікований як відбиття від кристалографічної площини (200) кубічної фази. Для плівки, нанесеної при $T_s = 798$ К спостерігався ще один широкий пік (220) з меншою інтенсивністю на куті $2\theta = 61,7^\circ$.

Автори [63] вказують, що зі збільшенням температури підкладки при одержанні зразків збільшуються інтенсивності піків на дифрактограмах. Такий ефект дослідники пов'язують зі збільшенням товщини плівок. В роботі також було визначено параметр ґратки матеріалу, він становив $a = b = c = 0,4232$ нм. Показано також, що розмір кристалітів у плівках змінювався від $D = 6,6$ нм до $D = 10,3$ нм зі збільшенням температури підкладки.

Автори роботи [129] використовували метод ультразвукового спреї-піролізу для нанесення тонких шарів MgO на кремнієву підкладку з орієнтацією (100), використовуючи ацетат магнію як вихідний реагент. Температура підкладки змінювалася в діапазоні $T_s = (653 - 873)$ К. Аналіз експериментальних результатів показав, що температура підкладки та тиск повітря відіграють важливу роль при формуванні орієнтованої плівки. Автори визначили, що вище $T_s = 798$ К на підкладках формуються полікристалічні плівки, і зі збільшенням температури до 813 К кристалічність плівок зростає. На дифрактограмах від плівок одержаних при 873 К спостерігається сильно виражений пік відбиття від кристалографічної площини (200), інші піки були відсутні. Це, як стверджують автори, свідчить про те, що ріст плівок відбувається переважно площиною (200) MgO, паралельно до площини (100)

Si поверхні підкладки, а самі вони мають структуру близьку до монокристалічної.

Автори роботи [140] проводили дослідження плівок CuO, одержаних при низьких температурах методом спреї-піролізу. У якості прекурсор для осадження зразків на скляні підкладки при температурах (473 – 573) К був використаний водний розчин ацетату міді. Одержані результати показали присутність на дифрактограмах двох піків на кутах $2\theta = 35,6^\circ$ та $38,7^\circ$, що пов'язані з відбиттями від кристалографічних площин (-111) та (111) фази CuO. Авторами було з'ясовано, що інтенсивність піків, а отже, і кристалічність плівок, збільшується зі збільшенням температури і, особливо, збільшенням часу їх осадження.

У роботі [143] наведені результати, щодо проведеного дослідження впливу складу хімічного прекурсор на властивості тонких шарів оксиду міді. Як прекурсор авторами було обрано водні розчини на основі хлориду та ацетату міді з концентрацією 0,05 М. Температура підкладки під час осадження була незмінною і становила $T_s = 573$ К. Авторами, аналізуючи одержані XRD-спектри плівок CuO, осаджених з різних реагентів, визначили, що тонкі шари, нанесені з розчину хлориду міді, мають полікристалічну структуру. Два найбільш інтенсивні піки на дифрактограмах були розташовані при значеннях кута $2\theta = 35,5^\circ$ та $39,1^\circ$. Ці кути відповідають відбиванням від атомних площин (111) і (200) фази CuO з моноклінною структурою та переважальною орієнтацією [200]. Проте плівки, осаджені з розчину ацетату міді, є аморфними, оскільки на дифрактограмах не спостерігались піки, що відповідають атомним площинам CuO.

Автори роботи [142] досліджували вплив концентрації вихідного реагенту в прекурсорі на структурні та оптичні властивості плівок CuO. Осадження тонких шарів проводили на скляні підкладки при сталій температурі 648 К. Концентрація реагентів в розчині змінювалась в діапазоні від 0,035 до 0,1 М. Авторами встановлено, що одержані на дифрактограмах від плівок піки співпадають з даними картки JCPDS оксиду міді

(CuO № 94.00384821). Це вказує на те, що CuO кристалізується у моноклінну структуру. Існування більш ніж одного піка на дифрактограмах вказує на те, що оксид міді, одержаний з використанням різних концентрацій прекурсора, є полікристалічним. Ніяких додаткових піків від домішок при дослідженнях не спостерігалося, що вказує на високу якість нанесених плівок. Авторами [142] встановлено, що кристалічна якість тонких шарів збільшувалася зі збільшенням концентрації хімічної речовини в прекурсорі. Дослідники вказують на те, що дифракційні піки від плівок CuO, які одержані з розчину з концентрацією 0,035 М, слабковиражені, тому вони висувають припущення про аморфну природу таких шарів. При концентрації 0,5 М на дифрактограмах від плівок спостерігалися піки від двох кристалографічних площин. Ці піки стають більш інтенсивними зі збільшенням концентрації прекурсору до 0,1 М, одночасно на дифрактограмі з'являється третій пік на куті $2\theta = 48,9^\circ$. Це вказує на покращення кристалічної структури оксиду і свідчить, що концентрація прекурсору є ключовим параметром, який визначає процеси росту плівок.

1.2.3 Оптичні та електричні характеристики плівок, одержаних спреї-піролізом

Оптичні властивості плівок оксидів металів суттєво впливають на можливість їх подальшого застосування в приладах опто- та фотоелектроніки. Варто відзначити, що оптичні параметри досліджуваних шарів значною мірою залежать від їх структурних характеристик, а також від товщини, стехіометрії, температури підкладки під час осадження та температури післяростового відпалу [63, 128, 139, 141].

У роботі [128] автори проводили оптичні дослідження плівок оксиду магнію в діапазоні довжини хвилі від 200 до 1500 нм. Одержані спектри пропускання представлені на рис. 1.1.

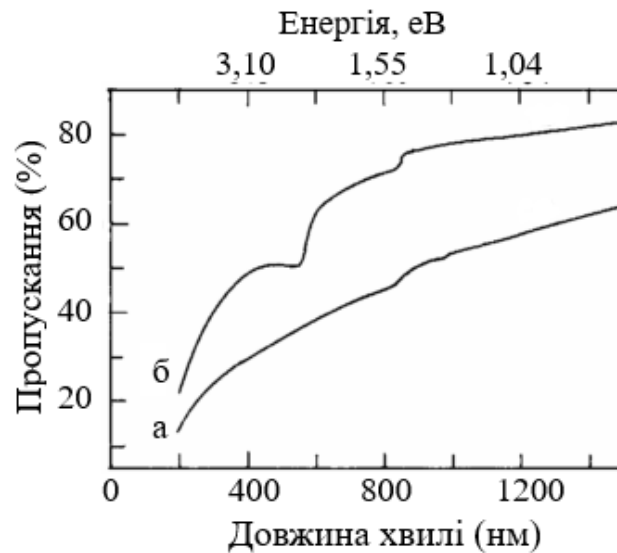


Рисунок 1.1 – Спектри пропускання плівок MgO, осаджених при $T_s = 773$ К (а) та $T_s = 873$ К (б) методом спреї піролізу [128]

Встановлено, що значення коефіцієнта пропускання ($T\%$) плівок у видимому діапазоні зростали зі збільшенням температури їх осадження. Максимальні значення (до 80 %) коефіцієнту пропускання були одержані для шарів, нанесених при температурі 873 К. Збільшення коефіцієнту пропускання матеріала автори пояснюють поліпшенням структури матеріалу при збільшенні температури підкладки під час осадження. Також авторами було визначено ширину 33 MgO. Встановлено, що енергія 33 матеріалу зразків, осаджених при $T_s = 873$ К становить $E_g = 5,25$ eВ, в той час як для плівок, нанесених при 773 К - 4,5 eВ. Автори [91] стверджують, що зменшення ширини 33 MgO може бути пов'язане з різною нестехіометрією одержаних шарів. Однак для всіх вивчених конденсатів значення E_{gMgO} були суттєво нижчими ширини 33 об'ємного матеріалу $E_g = (7,8$ eВ).

У роботі [63] проведені дослідження оптичних властивостей плівок оксиду магнію, нанесених на скляні підкладки при різних температурах осадження в діапазоні від 698 до 823 К з водного розчину ацетату магнію як прекурсор. Авторами були одержані спектральні залежності коефіцієнтів пропускання (T), відбиття (R), екстинкції (k) та показника заломлення (n) досліджених зразків (рис. 1.2).

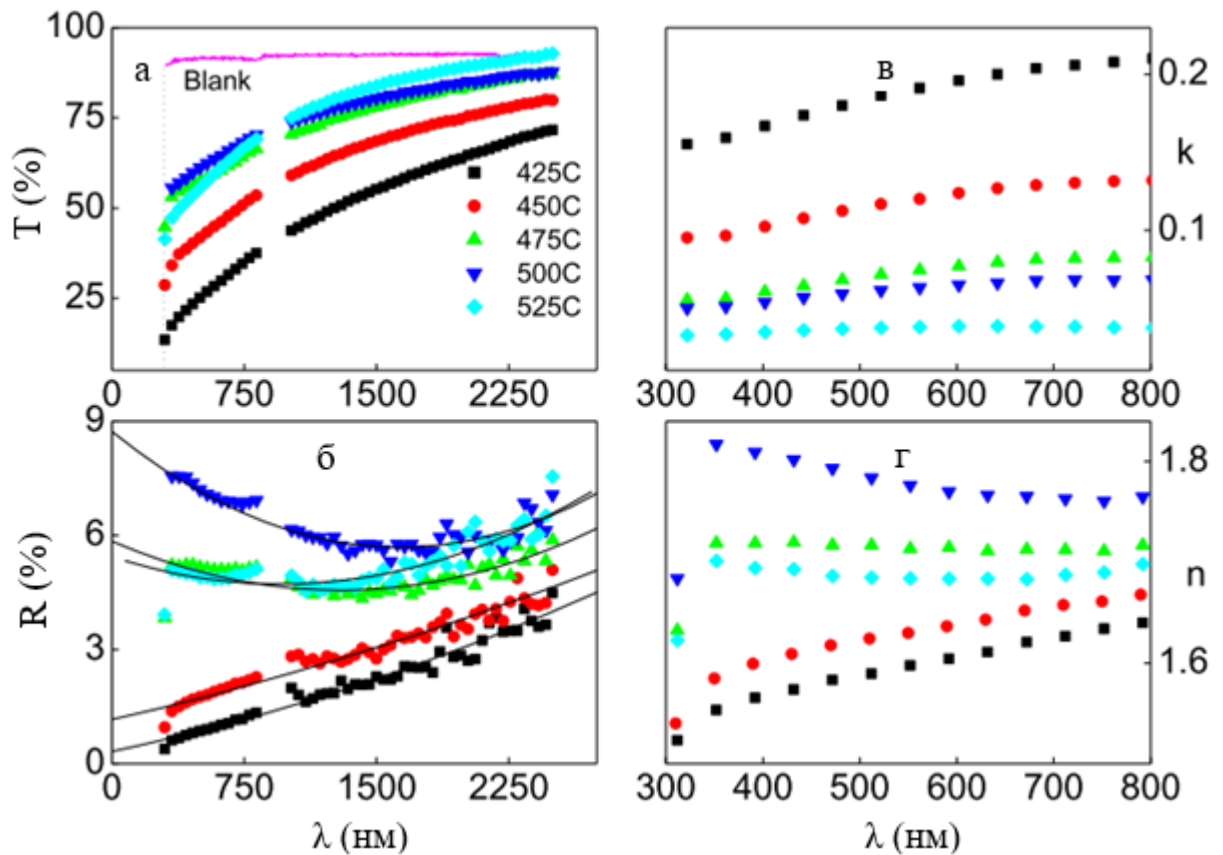


Рисунок 1.2 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання T (а), відбиття R (б), екстинкції k (в) та показника заломлення n (г) від довжини хвилі для плівок MgO , одержаних при різній температурі підкладки $T_s = (698 - 823) \text{ K}$ [63]

Встановлено, що коефіцієнт пропускання зразків має параболічну залежність від довжини хвилі. Крім того, він збільшувався і в області більш довгих хвиль, де розсіювання на дислокаційних центрах було неефективним. Збільшення коефіцієнту пропускання тонких шарів зі збільшенням температури підкладки їх нанесення, автори пов'язали зі зменшенням кількості центрів розсіювання світла у матеріалі та зменшенням шорсткості поверхні плівок. Значення коефіцієнту відбиття таких шарів лежали в інтервалі від 0,5 % ($T_s = 698 \text{ K}$) до 7,5 % ($T_s = 773 \text{ K}$).

На рис. 1.2 с наведені розраховані авторами спектральні залежності коефіцієнта екстинкції досліджених плівок (k). Як видно з рисунку, в зразках одержаних при постійній температурі осадження значення цього коефіцієнту

дещо зростає зі збільшенням довжини хвилі, однак, при збільшенні температури нанесення плівок відбувається швидке зниження значень k . Така поведінка k за думкою авторів може бути обумовлена зменшенням товщини плівок та покращенням якості їх поверхні.

В роботі [141] досліджені спектри пропускання в УФ, видимому та ІЧ (200 - 1800 нм) діапазоні плівок CuO, осаджених в діапазоні зміни температур підкладки від $T_s = 553$ К до $T_s = 673$ К. У якості прекурсору використовували водний розчин хлориду міді з концентрацією 0,05 М.

Встановлено, що коефіцієнт пропускання всіх плівок стрімко зростає у діапазоні довжини хвилі $\lambda = (800 - 1800)$ нм. З іншого боку, в видимій області значення коефіцієнту пропускання шарів різко зменшується при довжині хвилі меншій 800 нм ($\sim 1,55$ еВ). Цей діапазон довжини хвилі являє собою основну область поглинання сонячного світла. Також, авторами були визначені значення ширини ЗЗ матеріалу досліджених зразків. Одержані значення E_g лежать в діапазоні від 1,44 еВ до 1,76 еВ, що добре узгоджується з довідниковим значенням E_g масивного CuO. Було виявлене лінійне зростання значень ширини ЗЗ з підвищенням температури підкладки під час осадження тонких шарів від 553 К до 673 К. Плівка, нанесена за $T_s = 553$ К, має E_g близьке до 1,44 еВ. Це значення найбільш підходить для створення СЕ, оскільки добре відповідає максимуму Шоклі-Квайсера.

Вимірювання електропровідності тонких шарів, одержаних при різних температурах осадження $T_s = (553 - 673)$ К, проводилося в темноті за кімнатної температури [141]. Встановлено, що провідність зразків збільшується від $7,11 \cdot 10^{-8}$ до $1,03 \cdot 10^{-6}$ (Ом·см)⁻¹ при збільшенні T_s , тоді як за найбільшої температури 673 К вона зменшується на один порядок. Показано, що всі одержані плівки демонструють провідність p -типу. Як висновок з досліджень, автори вказують, що плівка, нанесена при $T_s = 623$ К, має оптичні та електричні властивості оптимальні для виготовлення ефективних тонкопліткових СЕ.

В роботі [139] досліджувались оптичні властивості тонких шарів оксиду міді, нанесених при змінній (0,05 та 0,1 М) концентрації ацетату магнію в вихідному прекурсорі та різних температурах підкладки $T_s = (523 - 723)$ К. Зразки, одержані з прекурсорів з концентрацією 0,05 М, показали максимальну прозорість ($T \sim 80\%$) в області довжин хвилі $\lambda = (800 - 1100)$ нм, однак в зразках, одержаних з розчину з 0,1 М, в тій же області коефіцієнт пропускання зменшився до $T \sim 20\%$. Автори припускають, що різке зниження коефіцієнту пропускання від 80% до 20% при збільшенні концентрації розчину прекурсора з 0,05 до 0,1 М може бути пов'язане зі збільшенням кількості атомів міді в кристалічній ґратці матеріалу. Також, авторами були визначені значення ширини ЗЗ досліджуваних зразків. Виявлено, що E_g матеріала плівки, яка осаджувалася на підкладці за температури 623 К, становила 1,52 еВ. Встановлено, що зменшення значення ширини ЗЗ при збільшенні температури відпалу шарів пов'язане з відповідним збільшенням розміру їх зерна.

Електропровідність шарів оксиду міді автори [139] вимірювали за допомогою двозондового методу за кімнатної температури. Встановлено, що електричний опір тонких шарів, що осаджені з розчину концентрацією міді 0,05 М при $T_s = 623$ К, становить $\sim 9,8$ ГОм. Як вказують автори, опір плівок, що утворилися при температурах підкладки 523 К та 723 К, був нестабільним і не міг бути вимірний. Це, на їх думку, може бути пов'язано з поганою кристалічністю та не повним розкладом вихідних хімічних реагентів. Для зразків, одержаних з розчину з концентрацією 0,1 М, опір матеріалу складав 1,18 МОм. Значне зниження опору при підвищенні молярної концентрації міді у розчині прекурсора може бути пов'язане зі збільшенням концентрації носіїв у матеріалі внаслідок покращення його кристалічності. Подальше зменшення опору в процесі відпалу зразків пояснюється видаленням дефектів з плівок і зменшенням концентрації вакансій кисню за рахунок їх дифузії на поверхню.

1.3 Властивості гетеропереходів з шарами ZMO та Cu_xO

1.3.1 Властивості гетеропереходів ZMO – інша сполука

Експлуатаційні властивості ГП здебільшого визначаються станом межі поділу напівпровідників, що його утворюють та залежать від узгодження параметрів ґраток контактуючих матеріалів. Якщо невідповідність ґраток гетеросистеми перевищує 4 %, то її властивості повністю визначаються поверхневими станами на інтерфейсі [156-158]. Це суттєво погіршує робочі характеристики приладів на основі ГП. Як наслідок, велика увага дослідників приділяється структурам, які мають мале значення невідповідності сталих ґраток контактуючих матеріалів.

Введення в ZnO ізовалентної домішки Mg дозволяє керувати фізичними властивостями твердого розчину. Так, змінюючи концентрацію магнію у матеріалі можна варіювати його період ґратки, ширину забороненої зони (від 3,3 eV (вюрцит ZnO) до 7,8 eV (кубічна фаза MgO)) та роботу виходу електрону, оптимізуючи при цьому міжфазну границю ГП та значення розривів зон ΔE_c та ΔE_v на його зонній діаграмі [9, 10].

Літературний огляд показав, що шари ZMO, широко використовується в якості віконного шару в СЕ на основі поглинальних шарів $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) [159, 160]. Крім того, було виявлено, що твердий розчин може бути використаний в полімер-оксидних (РЗНТ)/ZMO гібридних ФЕП для збільшення напруги холостого ходу U_{xx} [161].

У роботі [162] досліджувались прозорі у видимій області прилади на основі ГП NiO *p*-типу і ZMO *n*-типу, шари яких одержані на скляних підкладках з покриттям ІТО золь-гель методом. ВАХ ГП демонструють типову діодну поведінку з хорошими характеристиками випрямлення. Варто відмітити, що їх електричні властивості можуть бути оптимізовані шляхом зміни δz шару ZMO. Зі збільшенням вмісту Mg в твердому розчині, збільшується ширина δz матеріалу, що може привести до більш високого

значення контактної різниці потенціалів, більш високої напруги пробую та зменшення зворотного струму насичення діоду. Одержані результати підтверджують можливість застосування ГП n -ZMO / p -NiO в приладах прозорі електроніки, включаючи геліоенергетику.

Автори роботи [163] досліджували властивості СЕ на основі ГП n -ZMO / p -SnS з метою підвищення ефективності перетворення сонячної енергії приладом шляхом покращення узгодження його контактуючих шарів. Конструкція одержаних авторами СЕ зі структурою «superstrate» наведена на рис. 1.3.

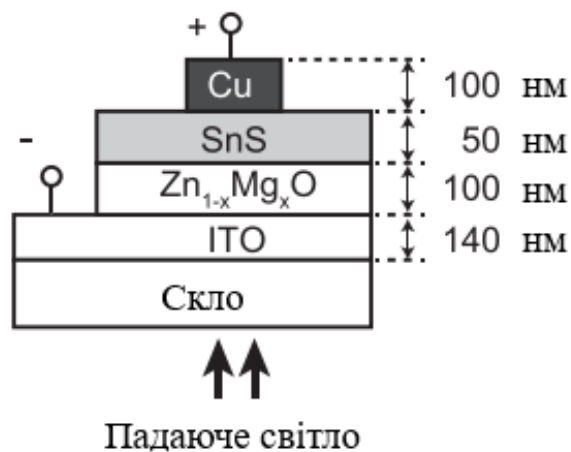


Рисунок 1.3 – Конструкція СЕ на SnS та віконного ZMO [163]

Як струмознімальний шар використовувалась прозора провідна плівка ITO, нанесеного на скляну підкладку. Шари ZMO, SnS та Cu були послідовно осаджені на підкладки методом магнетронного розпилення та відпалені. Концентрація Mg в твердому розчині змінювалась в інтервалі $x = (0 - 0,25)$. Автори [163] дослідили зміну ширини ЗЗ шару ZMO в залежності від концентрації x . З'ясовано, що зі зміною цієї концентрації від 0 до 0,25 значення E_g твердого розчину збільшувалось від $E_g = 3,28$ еВ до 3,82 еВ. Також, на зонній діаграмі ГП, було визначено значення зміщення положення валентної зони та зони провідності контактуючих шарів при різній концентрації Mg. На рисунку 1.4 наведені ВАХ ФЕП Zn_{0,83}Mg_{0,17}O / SnS з найкращою ефективністю (зміщення зони провідності дорівнює 0 еВ).

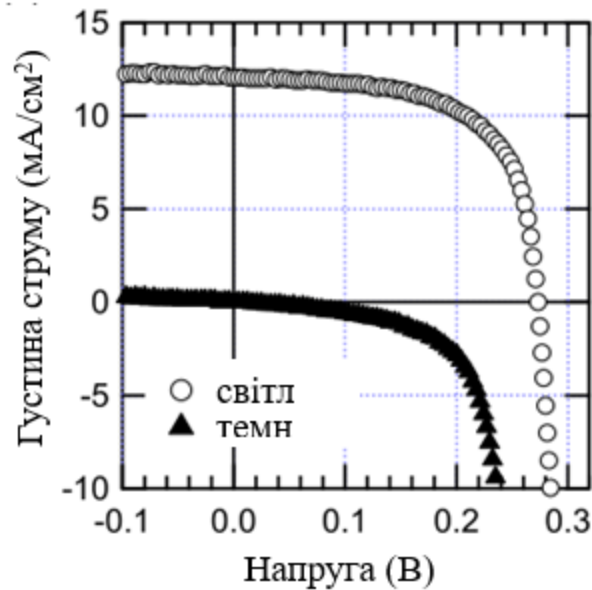


Рисунок 1.4 – ВАХ СЕ на основі ГП $\text{Zn}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O} / \text{SnS}$ [163]

Значення напруги холостого ходу U_{xx} , густини струму короткого замикання $J_{кз}$ та фактору заповнення ВАХ FF для цього СЕ становили 0,27 В, 12,1 mA/cm^2 та 0,64 відповідно. Автори роботи роблять висновок, що внаслідок проведеної оптимізації зонних діаграм матеріалів у цьому дослідженні, досягнута ефективність перетворення сонячного світла ФЕП на основі ГП ZMO / SnS яка склала $\sim 2,1\%$.

В роботі [164] шари $\text{AZO} / n\text{-ZMO}$ осаджувались при температурі 433 К на кремнієвих підкладках ($p\text{-Si}$) за допомогою методу атомно-шарового осадження (ALD), концентрація магнію в твердому розчині змінювалася в діапазоні від 0 до 4 %. На зонних діаграмах досліджених структур виявлено зменшення зміщення зон провідності шарів ГП від $(0,63 \pm 0,03)$ еВ до $(0,48 \pm 0,03)$ еВ. З'ясовано, що таке зменшення приводить до зменшення впливу центрів рекомбінації, що виникають на інтерфейсі між шарами оксиду цинку та кремнієвої підкладки, у випадку коли вміст Mg нижче, ніж 1,6 %. У цьому діапазоні концентрації магнію загальна ефективність перетворення сонячної енергії зростає з $\eta \sim 3,7\%$ до $\eta \sim 6,0\%$. В подальшому автори випробували СЕ де шар ZMO з аналогічною концентрацією Mg був осаджений при 573 К. Це привело до додаткового підвищення ефективності ФЕП на

1,1 %. Таким чином авторами роботи [164] було експериментально підтверджено теоретичні висновки авторів [165] про можливість підвищення ефективності СЕ на основі ГП $n\text{-ZnO} / p\text{-Si}$, при цьому значно зменшуючи складність виготовлення приладів порівняно зі звичайними на основі гомопереходів у Si.

1.3.2 Властивості гетеропереходів ZMO – Cu_xO

Автори роботи [166] досліджували вплив концентрації Mg на напругу холостого ходу СЕ на основі ГП ZMO / Cu₂O. Плівки ZMO ($0 \leq x \leq 0,13$), вирощені методом метал-органічного хімічного осадження з пари, використано як напівпровідниковий шар n -типу, що утворює ГП з електроосадженим оксидом міді p -типу (Cu₂O). Як результат, авторами одержана наступна фоточутлива структура скло (FTO) – ZMO – Cu₂O – Ag, яка використовує Ag і FTO, як верхній (фронтальний) та нижній (тильний) електроди відповідно. Виявлено явище підвищення значень U_{xx} ФЕП із збільшенням частки Mg (x) в твердому розчині ZMO, від 251 мВ при $x = 0$ до 570 мВ при $x = 10$ %. На основі даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) авторами Z. Duan та ін. [166] було схематично побудовано зонні діаграми ГП ZnO / Cu₂O та Mg_{0,1}Zn_{0,9}O / Cu₂O, які наведено на рис. 1.5.

Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії свідчать, що низ зони провідності ZMO зміщується ближче до рівня вакууму зі збільшенням x . Це приводить до зменшення різниці енергії зон провідності ZMO та Cu₂O, а отже, до збільшення теоретичної напруги холостого ходу СЕ. Одержані ВАХ досліджених структур наведені на рис. 1.6. Автори відмічають, що подальше збільшення ефективності ФЕП з підвищенням частки Mg у твердому розчині, може бути реалізовано за рахунок збільшення опору шунтування (R_{sh}) приладів (див. вставку рис. 1.6). Збільшення U_{xx} та R_{sh} СЕ дозволило авторам одержати

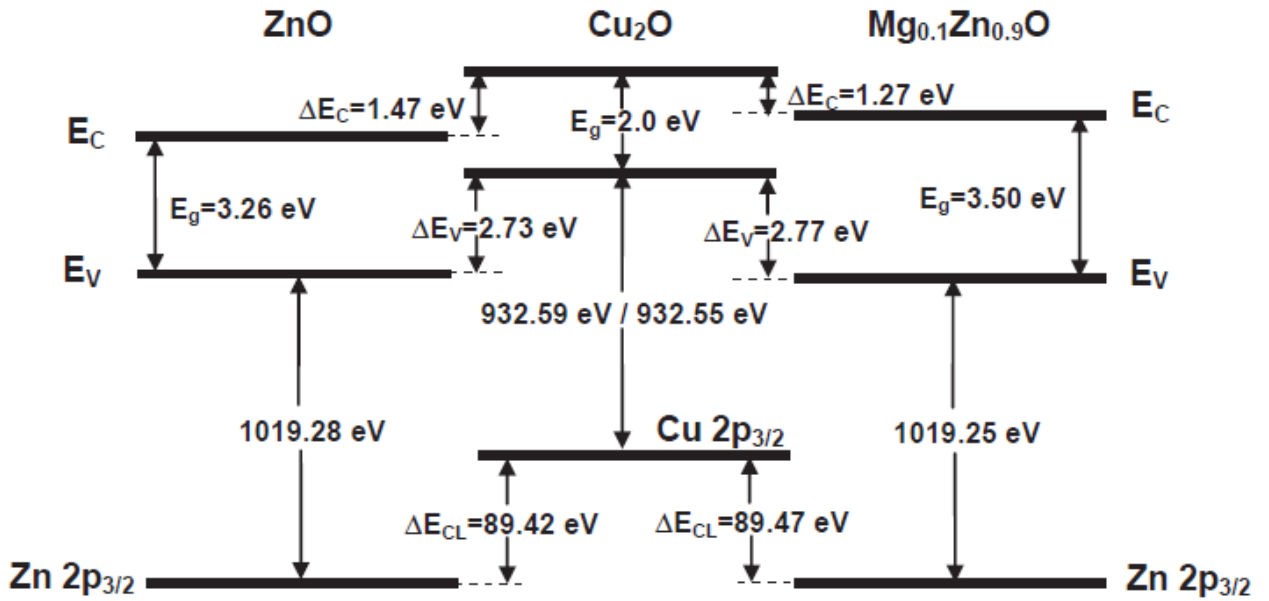


Рисунок 1.5 – Зонні діаграми ГП ZnO / Cu₂O та Mg_{0.1}Zn_{0.9}O / Cu₂O, побудовані за даними вимірювань XPS [166]

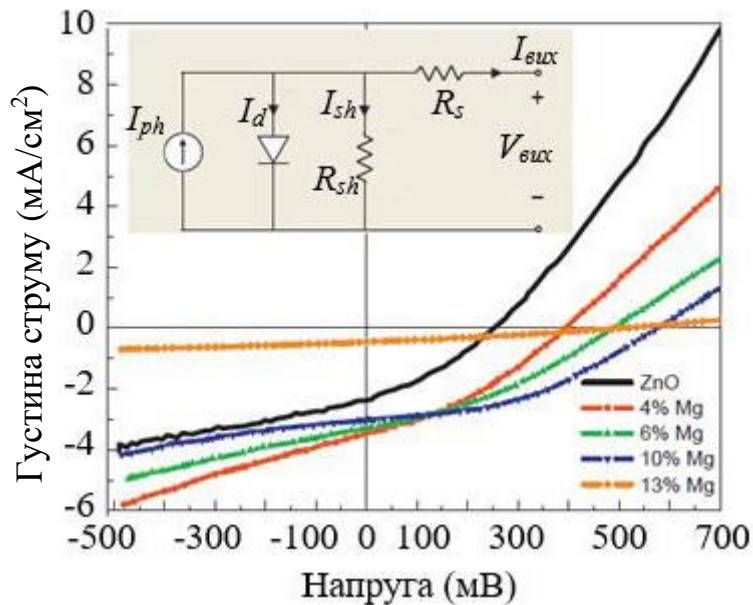


Рисунок 1.6 – ВАХ СЕ з конструкцією Ag – Cu₂O – ZMO – FTO, в умовах освітлення АМ 1,5. На вставці показана еквівалентна схема СЕ, де I_{ph} , I_d і I_{sh} це струм фотогенерації, темновий струм та струм шунтування, відповідно [166]

відносно високу ефективність перетворення сонячної енергії ($\eta_{AM1.5} = 0,71 \%$) для СЕ з шаром ZMO ($x = 10 \%$).

Як вже зазначалося, завдяки меншому значенню E_g ніж у Cu_2O і високому коефіцієнту поглинання, CuO є привабливим для застосування в СЕ. Однак ефективність таких ФЕП все ще не перевищує 1%. У 2011 році було одержано ККД майже 0,1 %, $U_{xx} = 0,37 \text{ В}$ і $J_{kз} = 0,63 \text{ мА/см}^2$ для нанодротів CuO , вирощених з мідної фольги термічним окисненням з нанесеним з розчину шаром $n\text{-ZnO}$ [167]. Автори роботи [168] методом магнетронного розпилення виготовили СЕ з конструкцією скло / AZO / ZnO / CuO / NiO / Au і визначили, що максимальну ефективність ($\eta = 0,08 \%$), мають прилади з шаром CuO товщиною $d = 500 \text{ нм}$. Для них також одержано максимум струму короткого замикання $J_{kз} \approx 1 \text{ мА/см}^2$. Було встановлено, що U_{xx} ФЕП зменшується від 400 до 250 мВ під час зростання товщини CuO від 400 до 900 нм. Автори вважають, що основну роль у малій ефективності ФЕП відіграє інтенсивна об'ємна рекомбінація носіїв заряду в матеріалі.

Mogash та співавтори [169] одержали СЕ з фронтальним контактом FTO / TiO_2 і тильним з Au. Поглинальний шар CuO мав товщину майже 70 нм. При освітленні прилади показали значення U_{xx} менше 150 мВ і густину фотоструму нижче 0,1 мА/см². Автори пов'язували низькі значення цих показників з високою концентрацією дефектів у CuO та рекомбінацією згенерованих носіїв на інтерфейсі $\text{TiO}_2 / \text{CuO}$ через невідповідність енергетичних зон оксидів, особливо зони провідності.

СЕ на основі шару CuO , одержаного методом імпульсного лазерного напилення (PLD), та віконного шару ZMO створено в [170], прилад мав конструкцію скло / ITO / CuO / ZnMgO / Ag. Найбільша ефективність ФЕП ($\eta = 0,253 \%$) була одержана при вмісті атомів Mg в твердому розчині 10 %, при цьому струм короткого замикання та напруга холостого ходу набували значень - $J_{kз} = 2,13 \text{ мА/см}^2$ і $U_{xx} = 0,326 \text{ В}$. Збільшення ефективності ФЕП було пов'язане зі зменшенням невідповідності зон провідності між CuO і ZnO при внесенні домішки Mg, як це спостерігалось і для СЕ на основі Cu_2O .

Таким чином, як показано в роботах [156–170], один із шляхів покращення характеристик ФЕП на основі плівок Cu_xO і ZnO є узгодження фізичних характеристик шарів, що утворюють ГП. Для цього оксид цинку легують ізовалентною домішкою Mg з певною, оптимальною, концентрацією.

1.4 Моделювання фізичних процесів у приладах з шарами ZMO та Cu_xO

На даний час існує декілька робіт [171–174], в яких було проведено числове моделювання робочих характеристик ФЕП, що містять у своєму складі шари ZMO або Cu_xO .

Наприклад, в роботі [172], автори використовували програмний пакет SCAPS-1D для визначення характеристик СЕ $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$ та $\text{TiO}_2 / \text{CuO}$. Для створення імітаційних моделей авторами були використані характеристичні параметри матеріалів взяті з аналізу літературних джерел. Було проведено оптимізацію СЕ за різними параметрами, такими як товщина віконного та поглинального шару, зовнішня квантова ефективність та густина дефектів в матеріалі. Визначення впливу товщини на ефективність та струм короткого замикання ФЕП проводилося в інтервалі від 1,0 до 10,0 мкм для шарів Cu_2O , CuO і від 0,1 до 0,6 мкм для шарів TiO_2 . Авторами показано, що зміна товщини поглинального шару сильно впливає на ефективність ФЕП. Максимальні значення фотоелектричних параметрів приладів одержані за товщини шарів p - Cu_2O і CuO - 4,0 мкм та 0,3 мкм для шару n - TiO_2 . При моделюванні густина дефектів у активних шарах СЕ змінювалася в діапазоні від 10^{12} до 10^{22} cm^{-3} . Як стверджують автори, ця густина також суттєво впливає на продуктивність СЕ. Висока густина дефектів, особливо в шарі p - CuO , призводить до вираженого зниження фотоелектричних параметрів приладів. Автори [172] підтвердили високий потенціал оптимізації конструкції обох структур та показали, що можуть бути одержані значення ефективності $\eta \sim 9\%$ для СЕ $\text{TiO}_2 / \text{Cu}_2\text{O}$ і

$\eta \sim 23\%$ для $\text{TiO}_2 / \text{CuO}$. Результати моделювання можуть бути використані при створенні реальних ФЕП з оптимальною конструкцією.

В роботі [173] авторами обрано наступну конструкцію СЕ – тильний контакт / $p\text{-CdTe}$ / $n\text{-ZMO}$ / ТСО / фронтальний контакт. Комп'ютерне моделювання з використанням програмного пакету SCAPS проводилося з метою дослідження впливу опору (R) шару ZMO та величини зміщення зон провідності (ΔE_c) між шарами ZMO та CdTe на ККД СЕ. Автори [173] встановили, що при збільшенні концентрації Mg в шарі ZMO для зменшення його питомого опору, ефективність СЕ покращується і досягає найвищого значення при концентрації легуючої домішки 10^{18} см^{-3} . Однак, автори зазначають, що це не означає, що найбільш бажаними є висока концентрація домішки у шарі ZMO і менший його питомий опір. На думку авторів, причина полягає в тому, що SCAPS є одновимірним програмним пакетом з обмеженими функціями і, ймовірно, не може відобразити роль ZMO як буферного шару. Встановлено, що найкращі характеристики мають СЕ для яких зміщення зон шарів CdTe і ZMO складає $+0,2 \text{ eV}$, незалежно від рівня легування останнього шару. Визначено, що ідеальний вміст Mg в ZMO при цьому становить близько 10% . Автори наводять вигляд зонної діаграми ФЕП з найбільшою ефективністю при концентрації домішок у ZMO 10^{18} см^{-3} , і зміщенні зони провідності - $0,2 \text{ eV}$.

В роботі [174] наведено результати чисельного моделювання, за допомогою програмного пакета Synopsys Sentaurus Suite, впливу товщини, концентрації Mg у віконному шарі ZMO (при значеннях $x = 0,19$ та $x = 0,36$), а також концентрації рекомбінаційних центрів на ГП ZMO / CIGS на ефективність ФЕП. Показано, що у випадку ідеального інтерфейсу ZMO / CIGS, для досягнення високої ефективності приладу потрібна велика концентрація Mg ($x = 0,36$), що призводить до майже виродження або виродження ZMO. Авторами розглянуті ГП з концентрацією пасток на гетеропереході в інтервалі $N_{ГП} = (10^{11} - 10^{13}) \text{ см}^{-2}$. Виявлено, що при значенні $N_{ГП} = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ характеристики СЕ суттєво не відрізняються від випадку

ідеального інтерфейсу без пасток. В той же час, концентрації пасток $N_{ГП} = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ викликає помітне погіршення продуктивності приладів. При цьому струм короткого замикання майже не змінюється, однак напруга холостого ходу, як і очікувалося, значно зменшується, оскільки посилюється невідпроміньовальна рекомбінація носіїв. Разом з деяким зменшенням фактору заповнення саме зменшення $U_{\text{хх}}$ призводить до значних втрат ефективності приладів. Така тенденція посилюється для випадку $N_{ГП} = 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Розраховані авторами залежності ефективності таких СЕ від товщини віконного шару ZMO при різних значеннях вмісту Mg в твердому розчині наведені на рис. 1.7.

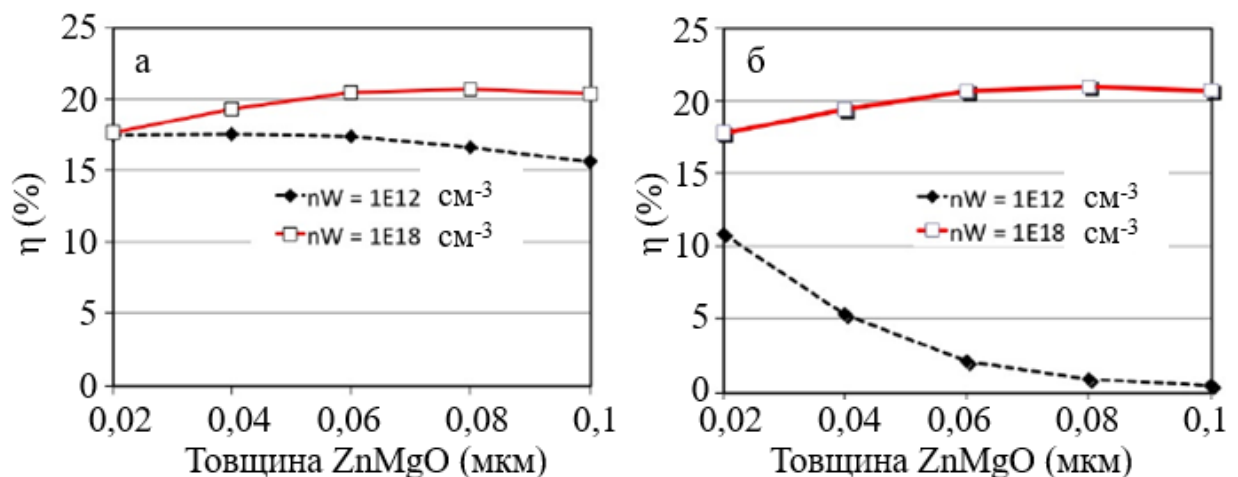


Рисунок 1.7 – Залежність ефективності СЕ від товщини шару ZMO при $x = 0,19$ (а) та $x = 0,36$ (б)

Встановлено [174], що ефективності ФЕП з ГП ZMO / CIGS, де $x = 0,19$, досягає значень $\eta \sim 21\%$ ($N_{ГП} = 10^{11} \text{ см}^{-2}$), $\eta \sim 14\%$ ($N_{ГП} = 10^{12} \text{ см}^{-2}$) та $\eta \sim 5\%$ ($N_{ГП} = 10^{13} \text{ см}^{-2}$) при значеннях концентрації домішок в інтервалі від 10^{14} см^{-2} до 10^{17} см^{-2} . Одержані результати можуть служити відправною точкою для проектування та розробки вільних від Cd тонкоплівкових СЕ де замість типового віконного шару CdS використовується ZMO.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних джерел свідчить, що плівки MgO, ZnO, ZMO, Cu_xO та ГП на їх основі знаходять широке застосування в багатьох галузях мікроелектроніки, оптоелектроніки та геліоенергетики. Важливим з екологічної точки зору є те, що ці сполуки не містять в своєму складі шкідливих речовин, і є стабільними в кисневій атмосфері.

2. Серед методів нанесення плівок MgO, ZnO, ZMO, Cu_xO особливу увагу привертає спрей-піролізу, який використовується для одержання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції при досить низьких температурах. Цей метод має беззаперечні переваги під час осадження плівок оксидів металів завдяки своїй дешевизні, простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів та можливості одержання плівок на підкладках великої площі з різних прекурсорів без застосування вакууму. Показано, що найбільший вплив на структурні, субструктурні, оптичні властивостей та елементний склад плівок нанесених цим методом чинить температура підкладки (T_s), концентрація складових у прекурсорі (Моль), а у випадку шарів ZMO – частка Mg (x) у твердому розчині.

3. Для практичного застосування, полікристалічні плівки оксидів повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем макро- та мікродеформацій, дефектів пакування, двійників та дислокацій. Разом з тим, аналіз літератури свідчить, що структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості тонких шарів MgO, ZnO, ZMO, Cu_xO, одержаних методом спрей-піролізу, та їх залежність від фізико-технологічних умов одержання, вивчені недостатньо. Ще в меншій мірі вивчені властивості приладів на основі ГП з шаром ZMO ($0 \leq x \leq 1$).

4. Перспективними для застосувань у ФЕП є плівки CuO, як поглинальний шар, та ZMO, як віконний шар. Важливим етапом у створенні СЕ є моделювання фізичних процесів у приладах з метою оптимізації їх конструкції. Проте, на даний час, подібні роботи з моделювання фізичних процесів у приладах на основі ГП ZMO / Cu_xO відсутні.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз літературних джерел дозволив сформулювати наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Провести моделювання темнових та світлових ВАХ СЕ на основі ГП ZMO/Cu_xO з використанням програмного забезпечення SCAPS та визначити основні характеристики такого приладу (U_{xx} , $J_{кз}$, FF , η).

2. Провести математичне моделювання фізичних процесів у ФЕП на основі ГП *n*-ZMO / *p*-Cu_xO із струмознімальними шарами *n*-ІТО(AZO) з метою визначення їх основних фотоелектричних характеристик (квантового виходу Q , напруги холостого ходу U_{xx} , густини струму короткого замикання $J_{кз}$, фактору заповнення ВАХ FF , ефективності η) в залежності від конструктивних особливостей приладу.

3. Врахувавши оптичні і рекомбінаційні втрати, при перетворенні енергії сонячного випромінювання в електричну, визначити оптимальну конструкцію та товщину функціональних шарів ФЕП з максимальною ефективністю для їх практичного створення.

4. Визначити вплив фізико- та хіміко-технологічних умов одержання на структурні, оптичні та електрофізичні властивості тонких шарів MgO, ZnO, ZMO та CuO. Для цього необхідно було:

- розробити методику одержання тонких шарів оксидів з відтворюваними характеристиками автоматизованим методом пульсуючого спреї-піролізу;

- дослідити структурні і субструктурні особливості та фазовий склад плівок в залежності від параметрів одержання;

- дослідити оптичні властивості тонких шарів, а саме: спектри пропускання, поглинання та ширину ЗЗ матеріалів, проаналізувати спектри раманівського розсіювання;

- визначити оптимальні умови одержання тонких шарів MgO, ZnO, ZMO

та CuO з характеристиками, що необхідні для їх використання як базових шарів ФЕП.

4. Створити прототип СЕ з шарами ZMO та CuO та провести дослідження приладу. Одержати ВАХ та визначити основні характеристики такого ФЕП ($U_{ох}$, $J_{кз}$, FF , η).

Для проведення описаних досліджень було застосовано експериментальні та теоретичні методики, що наведені у даному розділі.

2.1 Методика моделювання ВАХ СЕ на основі гетеропереходів *n*-ZMO / *p*-CuO(Cu₂O) [60]

Для моделювання електрофізичних характеристик СЕ на основі ГП існує декілька програм (AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA та AFORS-HET), але найбільш розробленою та зручною можна вважати програму SCAPS-3302 [175]. Програмний пакет SCAPS (скорочено від «Solar Cell Capacitance Simulator» - «Симулятор ємності СЕ») є прикладною програмою, що працює в середовищі Windows, розробленою під керівництвом Марка Бургельмана в університеті Гента (Бельгія) [176]. Це програмне забезпечення було розроблене для моделювання у реальному часі основних електричних характеристик (на постійному та змінному струмі) ФЕП з ГП, і використовується найчастіше для моделювання властивостей тонкоплівкових СЕ на основі поглинальних шарів CdTe і Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) [176–178]. Перші роботи з використанням програмного пакету SCAPS з'явилися в 1996 році [176]. Після цього він постійно оновлювався та додавав функціональних можливостей [177, 179–182].

Дане програмне забезпечення дозволяє моделювати фізичні процеси у приладах, що містять до семи шарів різних матеріалів, а також їх інтерфейси. Програмне забезпечення SCAPS являє собою набір панелей, розроблених на базі програмного компонента Labwindow/CVI (National Instruments™), у яких користувач може встановлювати параметри, або в яких наводяться кінцеві

результати розрахунків. Програма дозволяє моделювати наступні характеристики приладів:

- темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ) ($I-V$), вольт-фарадні характеристики ($C-V$);
- залежності ємності від частоти ($C-f$);
- залежності величини квантового виходу від довжини хвилі ($Q-\lambda$), тощо.

Програмне забезпечення SCAPS дозволяє враховувати рекомбінацію носіїв заряду на глибоких рекомбінаційних рівнях і дефектах інтерфейсів (безвипромінювальна рекомбінація). У кожному шарі SE можна визначити тип (донор або акцептор) і концентрацію мілких центрів, при цьому вважається, що вони повністю іонізовані і не беруть участі у рекомбінації. Можна також задати присутність у матеріалі до трьох глибоких рекомбінаційних центрів з різними характеристиками (де E_b , N_b , σ_t глибина залягання, концентрація та переріз захоплення носіїв). Рекомбінація носіїв на цих центрах і їх положення описуються моделлю Шоклі-Ріда-Холла (SRH), виходячи з якої заряд визначається енергетичним положенням рівня та типом центрів (донор або акцептор, нейтральний дефект або центр, що має заряд). Рівні, що знаходяться у 33 матеріалі можуть бути моноенергетичними чи описуватися якимось енергетичним розподілом (рівномірний розподіл рівнів за енергією, Гаусівський або експоненціальний розподіл). Концентрація мілких або глибоких рівнів також може змінюватися у просторі (рівномірно, стрибками, лінійно, експоненціально, цей розподіл також можна задати з вихідного файлу). Процедура моделювання з використанням програмного пакету SCAPS представлена на рис. 2.1.

Алгоритм процесу розрахунку дифузійно-дрейфових струмів у SE шляхом проведення ітераційної процедури наведений на рис. 2.2. Дискретизована дифузійно-дрейфова модель зарядоперенесення достатньо добре описана у літературі та являє собою основний числовий метод розрахунку під час симуляції фізичних процесів у напівпровідникових SE.

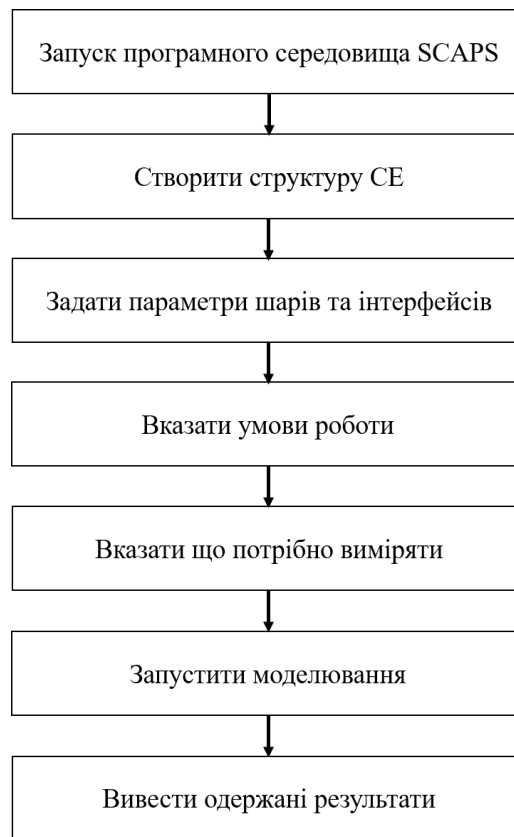


Рисунок 2.1 – Процедура моделювання основних характеристик СЕ у програмному середовищі SCAPS

Моделювання базується на розв'язанні трьох основних рівнянь електроніки: рівняння Пуассона, рівняння повного струму для електронів і дірок та рівняння неперервності. SCAPS чисельно розв'язує ці три зв'язані рівняння в часткових похідних для електростатичних потенціалів, концентрації електронів і дірок як функцію положення x_i в ГП. У таблиці 2.2 вказані основні параметри, які потрібно задати під час моделювання фізичних процесів у SCAPS.

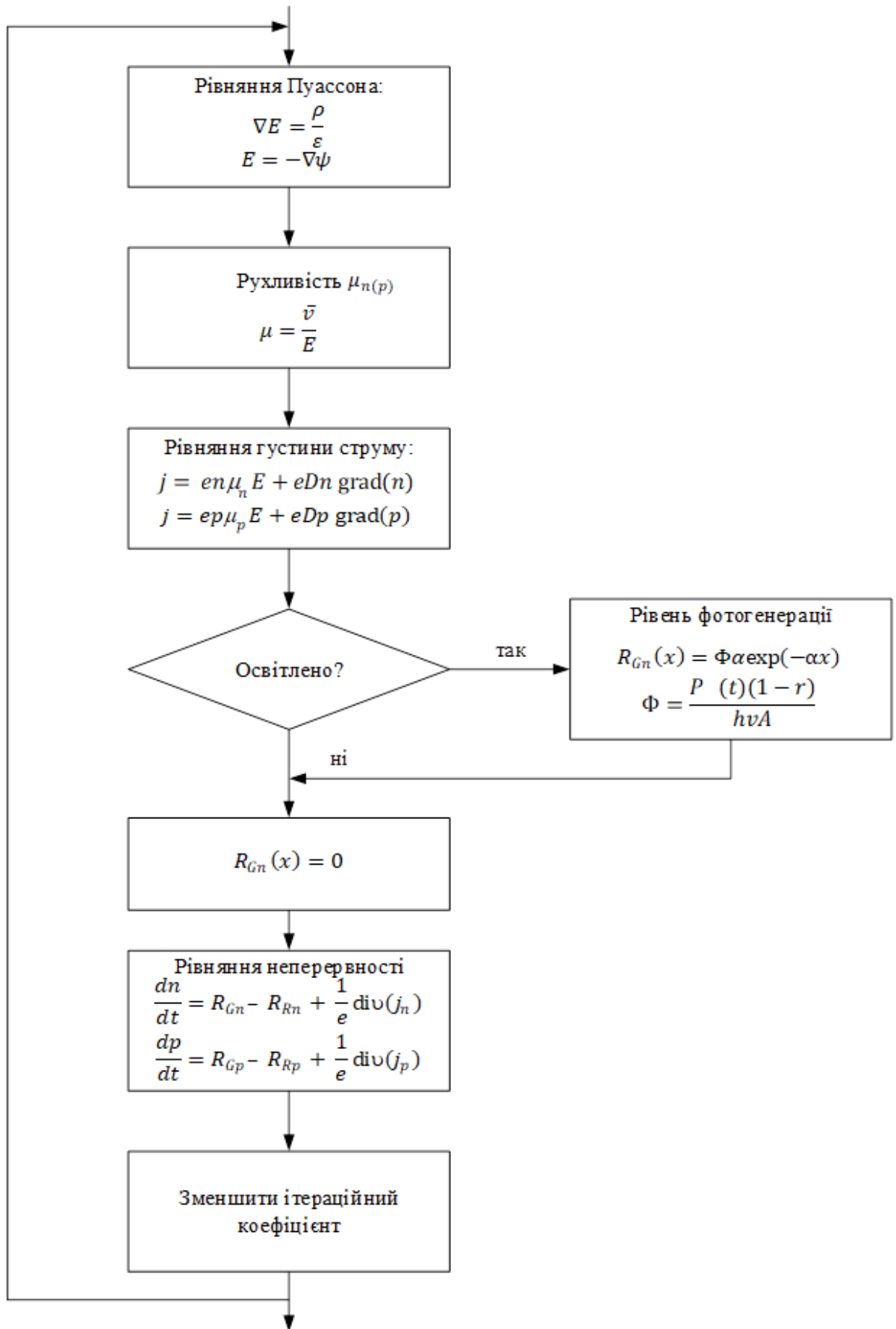


Рисунок 2.2 – Алгоритм числового розв’язання біполярної дифузійно-дрейфової системи рівнянь Пуассона

Таблиця 2.2 – Основні параметри моделювання в SCAPS

Позначення	Параметр	Одиниця вимірювання
d	Товщина шару	мкм
E_g	Ширина ЗЗ матеріалів	еВ
$\alpha(\lambda)$	Коефіцієнт поглинання	см ⁻¹
$R(\lambda)$	Коефіцієнт відбиття	%
$R_{s,sh}$	Послідовний/шунтуючий опори	Ом·см ²
N_a, N_d	Концентрація домішок у шарах	см ⁻³
ϵ_r	Відносна діелектрична проникність	с ² ·см ⁻²
χ	Електронна спорідненість	еВ
μ_n, μ_p	Рухливість носіїв	см ² В ⁻¹ с ⁻¹
m^*	Ефективна маса носіїв	Кг
$v_{тем}$	Теплова швидкість	см с ⁻¹
N_c, N_v	Ефективна густина станів у зонах	см ⁻³
B	коефіцієнт випромінювальної рекомбінації	см ³ с ⁻¹
S	Швидкість поверхневої рекомбінації	см с ⁻¹
N_t	Концентрація рекомбінаційних центрів	см ⁻³
E_t	Енергії дефектів	еВ
σ_t	Поперечний переріз захоплення носіїв	см ²
Φ_M	Робота виходу металу контакту	еВ

2.2 Методика розрахунку оптичних та рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі ГП n -ZMO / p -Cu_xO [28, 29, 34]

Обов'язковим шаром будь якого СЕ на основі ГП є поглинальний шар з матеріалу, що має оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину ЗЗ. В роботі як поглинальний шар ФЕП використані плівки Cu_xO. Цей матеріал відповідає всім вимогам, що висуваються до шарів, необхідних для створення тонкоплівкових СЕ [183, 184].

Однією з вагомих характеристик матеріала поглинача, необхідних для розрахунку рекомбінаційних і оптичних втрат та основних параметрів ФЕП з їх урахуванням, є його поглинальна здатність (A). Згідно з [185] можна говорити про поглинальну здатність потужності випромінювання (A_ϕ) та поглинальну здатність потоку фотонів (A_{hv}). Тому нами проведено розрахунок цих величин для сполуки CuO.

При нормальному падінні світла СЕ поглинальна здатність потужності сонячного випромінювання матеріалу визначається законом Бугера-Ламберта [185]:

$$A_\phi(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[1 - e^{\left(\frac{-\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d \right)} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta\lambda_i}, \quad (2.1)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності випромінювання при довжині хвилі λ_i в умовах освітлення АМ 1.5G;

$\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми довжинами хвиль в таблиці ISO 9845-1:1992;

α_i – коефіцієнт поглинання світла при довжині хвилі λ_i ;

d – товщина шару.

Дослідження поглинальної здатності CuO було проведено в діапазоні довжин хвиль від 300 нм (випромінювання Сонця меншої довжини до поверхні Землі практично не надходить) до 1250 нм (значення, яке відповідає

найменшій ширині 33 ($E_g \approx 1$ eV) сполуки наведене у довіднику; добре відомо, що матеріал інтенсивно поглинає тільки фотони з енергією більшою за E_g). Оскільки в довідниках значення Φ_i та α представлені для різних довжин хвиль, а формула (2.1) передбачає використання цих значень при однакових λ , тому було проведено екстраполявання значень Φ_i та α з використанням програмного забезпечення OriginPro: Data Analysis and Graphing Software.

Відомо, що кількість згенерованих електронно-діркових пар в поглиначі не пропорційна потужності сонячного випромінювання оскільки формування пар електрон-дірка відбувається незалежно від енергії поглинутого фотона, однак при малих товщинах d відбувається поглинання в основному фотонів з низькою енергією, в той час як зі збільшенням d збільшується поглинання фотонів з високою енергією [185]. Тому, важливо визначити поглинальну здатність потоку фотонів (A_{hv}) сонячного випромінювання в CuO. Це можна зробити з використанням наступного співвідношення:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \left[1 - e^{\left(\frac{-\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d \right)} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \Delta\lambda_i},$$

де hv_i – енергія фотону.

Звичайно для перетворення сонячної енергії використовуються тонкоплівкові СЕ з конструкцією «substrate» та «superstrate» [186]. Більш ефективними вважаються перетворювачі з конструкцією останнього типу, тому саме вона була використана нами при моделюванні фізичних процесів перетворення сонячної енергії в електричну.

Тонкоплівкові ФЕП на основі ГП типу «superstrate» мають багат шарову структуру та містять підкладку (скло), фронтальний струмознімальний (ІТО, AZO), віконний (ZMO), поглинальний (CuO) шар та тильний металевий контакт. Схематичний вид структури ФЕП зі структурою скло/ІТО(AZO)/ZMO/CuO/тильний контакт приведено на рис. 2.3.

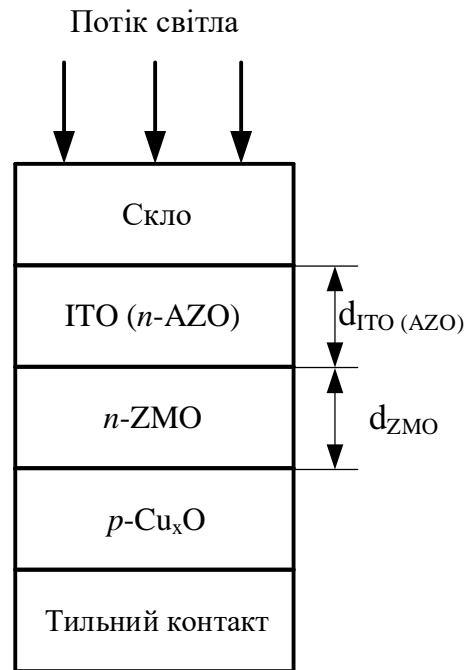


Рисунок 2.3 – Схематична структура SE на основі ГП n -ZMO / p -Cu_xO

На шляху до поглинального матеріалу CuO, де під дією сонячного світла відбувається генерація електронно-діркових пар, потік сонячного випромінювання проходить через допоміжні шари SE: скло, ITO (AZO) та ZMO. На границях матеріалів повітря-скло, скло-ITO(AZO), ITO(AZO)-ZMO та ZMO-CuO відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла, а також поглинання у допоміжних шарах склі, ITO (AZO) та ZMO.

Розрахунок процесів відбиття світла від багатошарової структури якою є ФЕП проводилося нами у діапазоні товщин віконного шару (ZMO) $d = (25-100)$ нм та товщині фронтального струмознімального шару (ITO, AZO) $d = (100-200)$ нм. Ці значення використовують для створення реальних SE на основі вказаних матеріалів [186].

Показник відбиття від межі контактуючих матеріалів було визначено за формулою Френеля [187]:

$$R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2,$$

де n_i, n_j – показники заломлення двох контактуючих матеріалів.

Для випадку присутності електропровідних матеріалів у конструкції СЕ коефіцієнт відбиття розраховується за допомогою іншого, більш складного співвідношення [187]:

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2},$$

де n_i^* , n_j^* – комплексні показники заломлення;

k_i , k_j – коефіцієнти ослаблення матеріалів.

Значення показника ослаблення для скла було прийнято рівним нулю ($k = 0$), у зв'язку з тим, що, зазвичай, у ФЕП використовується скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання. У випадку визначення показника заломлення скла, була використана формула Зелмеєра [187]:

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

де сталі доданків 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 використовувались значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення для матеріалів ІТО, ZnO, Cu_xO взяті з довідника [71, 188]. Для шару твердого розчину ZMO значення цих коефіцієнтів були розраховані за відомими значеннями n та k оксиду цинку та магнію використовуючи закон Вегарда. При розрахунках для повітря було прийнято, що $n_1 = 1$, $k_1 = 0$.

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари скла, (ІТО, AZO), ZMO, без взяття до уваги процесів поглинання в них, визначається за формулою $T = (1 - R)$. Як наслідок, коефіцієнт пропускання всієї структури СЕ може бути знайдений за формулою [189]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.2)$$

де R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} – коефіцієнти відбиття світла від межі: повітря-скло, скло-ІТО (AZO), ІТО (AZO) – ZMO, ZMO – CuO, відповідно.

Варто зауважити, що наведене співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах скла, (ІТО, AZO), (ZMO), що цілком прийнятно при малих коефіцієнтах відбиття на границях розділу матеріалів. Малі значення коефіцієнтів відбиття дозволяють ігнорувати і інтерференційні ефекти.

Нажаль, визначити оптимальні конструкції СЕ використовуючи формулу (2.2) складно, тому для даної задачі розраховувався коефіцієнт оптичних втрат (Δ) за формулою:

$$\Delta = \frac{T_{\max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)} \quad (2.3)$$

Оскільки $T_{\max} = 1$, то вираз (2.3) може бути спрощений до виду:

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

Однак, крім відбиття реально необхідно брати до уваги ще й втрати світла на поглинання у допоміжних шарах ФЕП. Таким чином, коефіцієнт пропускання багатошарової структури, враховуючи втрати на відбиття та поглинання світла у віконному та струмопровідному шарах СЕ може бути розрахований з використанням наступного виразу [189]:

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

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

d_1 , d_2 – товщини струмопровідного та віконного шарів.

Коефіцієнт поглинання сонячного світла $\alpha(\lambda)$, враховуючи показник ослаблення як функцію довжини хвилі $k(\lambda)$, може бути знайдений за наступним виразом:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k.$$

Важливою характеристикою, яка визначає ефективність ФЕП є його внутрішній квантовий вихід (Q_{int}). Він дорівнює відношенню кількості згенерованих світлом 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 СЕ і як наслідок струм короткого замикання ($J_{кз}$). Внутрішній квантовий вихід (Q_{int}) СЕ залежить від рекомбінаційних втрат, які мають місце на межі ГП n -ZMO / p -Cu_xO, в об'ємі і на тильній стороні поглинального (CuO) та в об'ємі віконного (ZMO) шарів. Оскільки в ФЕП відбуваються втрати світла і при відбиванні та поглинанні в допоміжних шарах приладу, то важливим також є визначення зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) [190, 191].

Одним із параметрів необхідних для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ є ширина області просторового заряду (w), або область збіднення, що виникає на контакті ГП, де діє електричне поле, яке розділяє згенеровані світлом електронно-діркові пари. Ця ширина головним чином залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів ($N_a - N_d$) (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у напівпровіднику, та висоти контактної бар'єру на гетерограниці. Однак, остання величина для переходів n -ZMO / p -Cu_xO, на жаль, не відома. Для вирішення цієї проблеми було побудовано зонні діаграми вищезгаданих ГП. Основні сталі, які використовувалися для побудови діаграм, наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Фізичні параметри матеріалів, які використовувалися для побудови зонних енергетичних діаграм та розрахунку висоти контактного бар'єру на ГП n -ZMO / p -Cu_xO [19, 147, 168, 192–211]

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

При побудові зонних діаграм вважалося, що на межі поділу матеріалів присутня мала кількість приповерхневих станів, при цьому механізм струмоперенесення через перехід описується моделлю Андерсона.

Тоді, розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП n -ZMO / p -Cu_xO можна визначити використавши наступні вирази:

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

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

$$V_D = |V_{ZMO} + V_{CuO(Cu_2O)}| = |W_{CuO(Cu_2O)} - W_{ZMO}|,$$

де W_i – робота виходу електронів із напівпровідникових матеріалів.

Відношення потенціалів $V_{Cu(x)O}$ та V_{ZMO} задається наступним виразом:

$$\frac{V_{ZMO}}{V_{CuO(Cu_2O)}} = \frac{N_{A\ CuO(Cu_2O)} \cdot \varepsilon_{CuO(Cu_2O)}}{N_{D\ ZMO} \cdot \varepsilon_{ZMO}},$$

де $(N_a - N_d)_{погл}$, $(N_d - N_a)_{вікно}$ – концентрації некомпенсованих акцепторів та донорів у відповідних матеріалах.

Вважалося, що положення рівня Фермі у контактуючих матеріалах співпадає з енергією залягання їх основних власних точкових дефектів [192].

Внаслідок високого рівня легування матеріалу поглинального шару іноді вищим ніж матеріал віконних шарів, область просторового заряду (ОПЗ) знаходиться як у віконному (w_n) так і в поглинальному (w_p) шарах СЕ, а її ширина визначається співвідношеннями [212]:

$$w_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (N_a - N_d)_{погл} (V_D - qU)}{q^2 (N_d - N_a)_{вікно} ((N_a - N_d)_{погл} \varepsilon_p + (N_d - N_a)_{вікно} \varepsilon_n)}},$$

$$w_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (N_d - N_a)_{вікно} (V_D - qU)}{q^2 (N_a - N_d)_{погл} ((N_a - N_d)_{погл} \varepsilon_p + (N_d - N_a)_{вікно} \varepsilon_n)}},$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (V_D - qU)}{q^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_n (N_d - N_a)_{вікно}} + \frac{1}{\varepsilon_p (N_a - N_d)_{погл}} \right)},$$

де ε_{dn} , ε_{dp} – відносна діелектрична проникність матеріалу вікна та поглиначя;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

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

U – прикладена зовнішня напруга;

q – заряд електрону;

$(N_a - N_d)_{погл}$, $(N_d - N_a)_{вікно}$ – концентрація некомпенсованих акцепторів та донорів в поглинальному та віконному шарах.

Як було показано авторами робіт [190, 191], розв'язок рівняння

неперервності дозволяє визначити дрейфову компоненту внутрішнього квантового виходу (Q_{drift}) СЕ, яка враховує рекомбінацію на межі ГП та в ОПЗ, за співвідношенням:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{np(pn)}}, \quad (2.4)$$

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

$D_{pp(nn)}$ – 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;

$L_{np(pn)}$ – дифузійна довжина електронів та дірок в поглинальному та віконних шарах ($L_{n(p)} = (\tau_{n(p)} \cdot D_{n(p)})^{1/2}$, де $\tau_{n(p)}$ – час життя електронів та дірок;

$D_{n(p)}$ – коефіцієнти дифузії електронів та дірок у відповідних шарах).

Слід зазначити, що вираз (2.4) не враховує рекомбінацію в квазінейтральній області матеріалів вікна і поглиначи та на тильній поверхні шарів. Для врахування таких втрат розраховують дифузійну ($Q_{dif\ p(n)}$) складову квантового виходу за співвідношенням [190]:

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

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

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

Загальний внутрішній квантовий вихід ФЕП легко визначити як суму

усіх квантових виходів врахувавши напрями дифузійних та дрейфових струмів у приладі.

Врахування оптичних втрат на відбивання та поглинання світла в допоміжних шарах (скло, ІТО, ZnO, ZMO) ФЕП дає можливість визначати зовнішній квантовий вихід приладу (Q_{ext}):

$$Q_{ext} = T(\lambda)Q_{int}.$$

Густина струму короткого замикання ($J_{кз}$) СЕ була розрахована нами за формулою:

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

де $\Phi_i(\lambda_i)$ – спектральна густина потужності сонячного випромінювання;

$\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями довжини хвилі;

$h\nu_i$ – енергія фотона.

Розрахунок $J_{кз}$ ФЕП проводився для умов опромінення АМ 1.5G [213]. При цьому максимальна густина струму короткого замикання $J_{кз \max}$ може бути одержана 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 $Q_{ext}(\lambda) = 1$.

Ефективність розглянутих СЕ (η) було розраховано з використанням добре відомого виразу [214]:

$$\eta = \frac{U_{xx} \cdot J_{кз} \cdot FF}{P_{in}},$$

де U_{xx} – напруга холостого ходу;

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

FF – фактор заповнення;

P_{in} – вхідна потужність.

Для визначення впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на максимальну ефективність СЕ зі структурою скло/*n*-ІТО(AZO)/*n*-ZMO/*p*-CuO(Cu₂O)/тильний контакт були взяті значення напруги холостого ходу, що дорівнювали висоті контактної різниці потенціалів на відповідних ГП ($U_{xx} = (0,94 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,57 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$). При цьому значення фактора заповнення взято таким, що відповідає максимально можливому $FF = 89 \%$ [186].

2.3 Експериментальне обладнання і методика нанесення тонких шарів MgO, ZnO, ZMO та CuO [30–33, 35–37, 45]

У другій частині роботи нами визначалися оптимальні фізико-технологічні умови нанесення робочих шарів СЕ. Плівки MgO, ZnO, ZMO та CuO були одержані за допомогою розробленої автором лабораторної установки для проведення осадження тонких шарів методом пульсуючого спреї-піролізу з початкових прекурсорів.

В основу розробки було поставлено задачу вдосконалення лабораторної установки для одержання тонких шарів напівпровідників та їх твердих розчинів методом спреї-піролізу, в якій, шляхом модифікації конструкції камери розпилення, одержують рівномірне осадження плівок на підкладки з контрольованим складом.

Поставлену задачу було вирішено тим, що камера розпилення є герметичною і, до неї приєднується газовий балон, блок керування та датчик газу з клапаном, що встановлений у вентиляційний отвір. При цьому, в середині камери розпилення була встановлена система нагріву підкладки (гріюча поверхня з керамічною пластиною), до якої під'єднується термопара, та система розпилення, що містить додатково встановлену форсунку. До цих форсунок приєднуються резервуари для прекурсору, а самі форсунки підключено до газового балону.

Така конструкція системи забезпечує одержання плівок в газовому

середовищі, яке можна контролювати. Подача газу-носія під тиском для перенесення диспергованих частинок прекурсору, дозволяє зменшити розмір осаджуваних частинок під час процесу розпилення і, таким чином, підвищити структурну якість плівок та можливість регулювати їх товщину. Використання керамічної пластини для нагріву поверхні дозволяє зменшити перепади температури, оскільки кераміка має високе значення теплоємності, що позитивно впливає на якість одержаних плівок напівпровідників. Використання двох форсунок, дозволяє одержувати на підкладці декілька шарів різних напівпровідникових матеріалів (ГП) без необхідності відкривати камеру розпилювання.

На рис. 2.4 наведено схематичне зображення автоматизованого пристрою для нанесення тонких шарів напівпровідників та їх твердих розчинів методом спреї-піролізу.

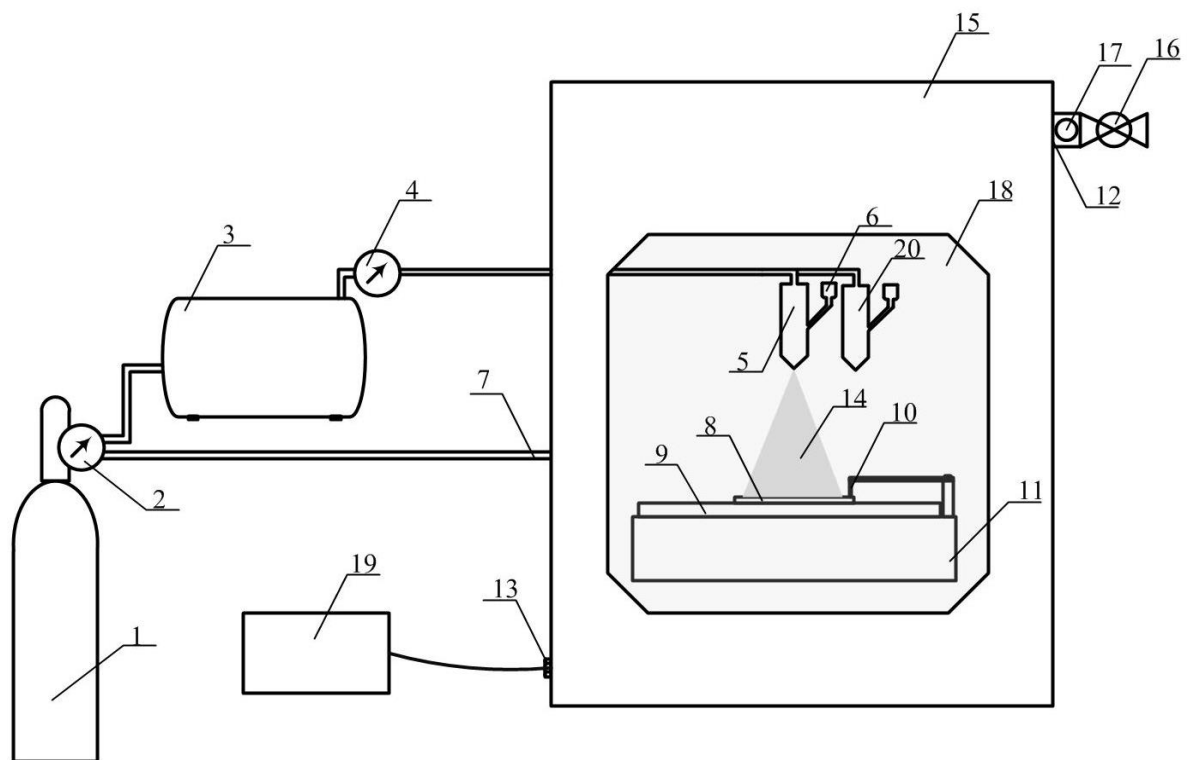


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення автоматизованого пристрою для нанесення плівок напівпровідників та твердих розчинів на їх основі методом спреї-піролізу

Автоматизована установка для одержання плівок напівпровідників методом спреї-піролізу містить балон 1, в якому знаходиться інертний газ, і який, через контролер тиску 2 під'єднано до камери розпилення 15 та через відповідну трубку 7 до компресора 3. Компресор 3, через окремий контролер тиску 4, підключено до форсунок 5 та 20, до яких підключено резервуари 6 та 21 відповідно. В камері розпилення 15 розташовано гріючу поверхню 11 з керамічною пластиною 9 на якій фіксується підкладка 8 та до якого приєднано термопару 10. Верхня частина камери розпилення 15 містить вентиляційний отвір 12 з під'єднаним датчиком газу 17 та клапаном 16. Спеціальні втулки 13 вмонтовано в камеру розпилення 15, через які відбувається підключення до мікроконтролерного блоку керування 19. У передній частині камери розпилення 15 виконано спеціальне вікно 18 для спостереження за процесом.

Процес одержання шарів відбувається наступним чином. Очищена підкладка 8 фіксується на керамічній пластині 9. Резервуар 6 заповнюють прекурсором і камера розпилення зачиняється.

Перед початком розпилення камера продувається інертним газом (азотом або аргонном), при необхідності, з вмістом кисню. Тиск подачі газу регулюється відповідним контролером тиску 2 а сам він подається крізь трубку 7. Вихід повітря із об'єму камери розпилення 15 забезпечує вентиляційний отвір 12 з під'єднаним датчиком газу 17 та клапаном 16

В камері розпилення 15 створюється невеликий надлишковий тиск газу. Після чого, при досягненні заданої температури підкладки, мікроконтролерний блок керування дає сигнал і розпочинається процес розпилення прекурсору. За допомогою контролеру тиску 4, що підключено до форсунки 5, забезпечується рівномірна подача газу-носія з заданим тиском. На підкладку 8 прекурсор розпилюється через сопло форсунки. Дисперговані частинки 14, через вплив температури, піддаються піролітичному розкладанню та покривають всю площу підкладки. Таким чином, утворюється шар на поверхні підкладки. Для підтримки температури підкладки з більшою точністю, процес осадження шарів відбувається в імпульсному режимі,

циклічно. Цикл включає в себе час розпилення, та час паузи, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки 8 на заданому рівні. Кількість циклів дозволяє регулювати товщину плівки, що одержується.

За необхідності одержання гетероструктури, що складається з декількох шарів, відбувається перемикання подачі прекурсорів на іншу форсунку. При цьому, при необхідності, може бути встановлено нову температуру осадження та налаштовано іншу кількість циклів розпилення прекурсорів. Цей процес повторюється до одержання шару напівпровідника необхідної товщини.

Такий пристрій особливо підходить для створення шарів твердих розчинів напівпровідників (наприклад, ZMO, $Zn_{1-x}Cd_xS$). Для цього два розпилювача включають одночасно, а окремі резервуари містять відповідні прекурсорів для нанесення плівок двохкомпонентних сполук (наприклад, ZnO, MgO). Перевага такого метода одержання плівок твердих розчинів полягає у наступному: набагато легше приготувати прекурсорів для нанесення трикомпонентних плівок; можна одержувати плівки з заданим розподілом компонентів твердого розчину за товщиною плівок, змінюючи швидкості розпилення різних прекурсорів. Метод одержання плівок та установка захищені відповідними патентами [60-61].

2.4 Методики вивчення структурних властивостей плівок та наночастинок [30–33, 35–37]

2.4.1 Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу

Морфологія поверхні плівок MgO, ZMO, ZnO, CuO вивчалася методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) за допомогою автоемісійного сканувального електронного мікроскопу (Field Emission Scanning Electron Microscope) JEOL JSM-7600F.

Товщина зразків (d) була визначена з використанням зондового профілометра Dektak XT. Вимірювання проводилися відносно до поверхні підкладки без нанесеного шару. Під час вимірювань були використані наступні експериментальні умови: довжина шляху сканування – 2000 мкм, роздільна здатність – 0,666 мкм, навантаження кантилевера – 3 мг, діапазон сканування кантилевера – 65,5 мкм.

Морфологія поверхні досліджувалась також за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-MDT NTEGRA Spectra (АСМ). Область сканування становила 50x50 мкм. Під час вимірювань використовувався безконтактний метод. Основні параметри шорсткості поверхні зразків були розраховані з використанням програмного забезпечення для аналізу даних АСМ.

2.4.2 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження нанесених плівок були виконані на автоматизованому рентгенодифрактометрі ДРОН-4-07 у Ni-фільтрованому K_{α} випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації (швидкість – $1^{\circ}/\text{хв}$, крок $0,02$ град.) у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° де 2θ – кут Вульфа-Брегга.

Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin для попередньої обробки. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано. Криві нормувалися відносно найбільшого значення інтенсивності: у випадку дослідження плівок ZMO – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку MgO – на інтенсивність піку (200) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за даними JCPDS [215].

Якість текстури плівок ZnO та ZMO оцінювалась за методом Харріса, який є зручним при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована за нормаллю до їх поверхні [216]. Полосна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})},$$

де I_i , I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;

N – кількість ліній, які присутні на дифрактограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера. Цей кут розраховувався для гексагональної та кубічної ґраток плівок MgO, ZnO, ZMO та CuO з використанням виразів, наведених у [216]. Вісь переважальної текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного зразка може бути

знайдений із виразу $f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$.

Розрахунок сталої ґратки a кубічної фази MgO, а також сталих a і c для гексагональної фази матеріалу проводився за формулами [216]:

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

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

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

де θ – кут Вульфа-Брегга;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

(hkl) – індекси Міллера.

В подальшому для одержання прецизійних значень сталої ґратки використовувався екстраполяційний метод Нельсона-Райлі [217]. Лінійна апроксимація одержаних точок проводилася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету Origin.

2.4.3 Методика вивчення субструктури плівок оксидів

Визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) L та рівня мікродеформацій ε у плівках MgO, ZnO, ZMO та CuO проводилось рентгенографічно за фізичною напівшириною дифракційних ліній. Розділення дифракційного уширення B на фізичну β та інструментальну b складові, проводилося за допомогою апроксимації профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса [218–220]. У подальшому для виділення внесків у фізичне уширення обумовлених дисперсністю ОКР та мікродеформаціями використовувався графічний метод Холла, який враховує різну їх залежність від кута дифракції. Відповідно до методу, будувалися графіки в 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 параметр $1/L$ при апроксимації профілю функцією Коші та $1/L^2$ – функцією Гауса.

Рівень мікродеформацій та розміри ОКР у плівках знаходилися також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [219, 221]. У цьому випадку субструктурні характеристики плівок можуть бути розраховані з використанням наступних співвідношень [221]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_{f1}^2 - \beta_{f2}^2}, \quad \varepsilon^2 = \frac{c\beta_{f1}^2 B_2 - \beta_{f2}^2 B_1}{16tg\theta_1(cB_2 - tB_1)},$$

$$\text{де } t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}; \quad c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2};$$

$$\beta_{fi} = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2};$$

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

B_i , b_i , β_{fi} – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Величина мікронапружень у плівках ZnO визначалася за формулою $\sigma = E \cdot \varepsilon$, де E – модуль Юнга, який може бути знайдений із співвідношення [222]:

$$E_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2},$$

де s_{11} , s_{13} , s_{33} , s_{44} – пружна податливість матеріалу.

У подальшому на основі розрахунків розмірів ОКР та рівня мікрореформацій була оцінена середня густину дислокацій в об'ємі та на межах ОКР. Середня густина дислокацій (ρ_L), які утворюють субмежі, може бути знайдена за формулою [223]:

$$\rho_L = \frac{3n_p}{L^2}, \quad (2.5)$$

де n_p – число дислокацій на кожній із шести рівних граней блоку ОКР.

У випадку, коли дислокації переважно розташовані всередині субзерен, їх густина ρ_ε знаходиться із співвідношення [223]:

$$\rho_\varepsilon = \frac{K}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.6)$$

де K – константа, яка залежить від функції розподілу дислокацій ($K = 4$ для функції Гауса, $K = 25$ для функції Коші);

2ε – ширина розподілу мікродеформацій;

F – число, яке враховує у скільки разів збільшується енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями;

d_0 – міжплощинна відстань.

Якщо прийняти, що $n_p = 1$ та $F = 1$, то за формулою (2.5) можна оцінити нижню межу густини дислокацій ρ_L , а за формулою (2.6) їх верхню межу ρ_ε . Для визначення повної густини дислокацій (враховуючи дислокації на межах та всередині блоків ОКР) нами було використано співвідношення [223]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0L},$$

2.5 Методика дослідження оптичних властивостей тонких шарів MgO, ZnO, ZMO та CuO [30, 35, 36, 44, 46]

Оптичні властивості плівок MgO, ZnO, ZMO та CuO визначалися за допомогою спектрофотометра UV-Vis 721G в діапазоні довжин хвиль $\lambda = (320-1000)$ нм при кімнатній температурі. У процесі досліджень вимірювались спектри пропускання $T(\lambda)$ та спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ тонких шарів. Оптична ширина $33 E_g$ оксидів знаходилась за спектрами поглинання з використанням наступного співвідношення придатного для прямозонних матеріалів:

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

де α – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$ – енергія фотона;

A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину 33 напівпровідника E_g .

Зняття спектрів фотолюмінесценції плівок MgO проводилося у діапазоні $\lambda = (300-1000)$ нм при кімнатній температурі. Як джерело збудження використовувався He-Cd-лазер з потужністю ~ 4 мВт випромінювання якого фокусувалося у пляму розміром $5 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$. Для частотного розділення сигналу був використаний спектрометр Jobin-Yvon TRIAX iHR-550. Ширина щілини при цьому була зафіксована на рівні $0,1 \text{ мм}$. Реєстрація спектрів проводилася за допомогою детекторного пристрою із зарядним зв'язком, що охолоджувався рідким азотом.

Дослідження раманівських спектрів проводились за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 зміщень/мм) при кімнатній температурі (297 К). В якості джерела випромінювання використовувався на гелій-кадмієвий лазер, довжина хвилі якого складала $441,6 \text{ нм}$. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с .

Висновки до розділу 2

1. Відповідно до мети дисертаційної роботи, моделювання темнових і світлових ВАХ та квантового виходу СЕ на основі ГП ZMO / Cu_xO проводилося за допомогою програмного пакету числового реалістичного моделювання SCAPS-1D, шляхом введення початкових параметрів моделювання, таких як: товщина плівки, ширина ЗЗ шару, електронна спорідненість, ефективна густина станів в зоні провідності та валентній зоні, тощо.

2. Для визначення оптимальної конструкції ФЕП на основі ГП *n*-ZMO / *p*-Cu_xO із струмознімальними контактами *n*-ІТО(AZO), було вибрано метод математичного моделювання основних фізичних процесів у ФЕП, що дозволяє знайти їх основні характеристики (Q , $J_{кз}$, η) при різних концентраціях некомпенсованих акцепторів та донорів у матеріалі ГП, товщинах віконних та прозорих провідних шарів.

3. Для одержання плівок MgO, CuO та ZMO, що використані у подальшому як базові функціональні шари ФЕП, було вибрано метод спреї-піролізу. Розроблено та автоматизовано відповідну лабораторну установку.

4. Для дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей тонких шарів MgO та CuO використовувались наступні методи:

- рентгенівська дифрактометрія (дослідження фазового складу та текстури росту, розрахунок сталих та об'єму кристалічної ґратки, середнього розміру ОКР, рівня мікродеформацій та мікронапружень, густини дислокацій);

- сканувальна електронна мікроскопія, атомна силова мікроскопія (вивчення морфології поверхні, розрахунок середнього розміру зерен та товщини).

5. Оптичні характеристики плівок сполук вивчалися методом спектрофотометрії, фотолюмінесценції та раманівської спектроскопії.

РОЗДІЛ 3

ОПТИМІЗАЦІЯ КОНСТРУКЦІЇ ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТРЕТЬОГО ПОКОЛІННЯ З ПОГЛИНАЛЬНИМ ШАРОМ ОКСИДУ МІДІ

3.1 Числове моделювання фотоелектричних характеристик СЕ з використанням програмного пакета SCAPS [34]

Як вже вказувалося, програмний пакет SCAPS це прикладна програма, що розроблена для моделювання у реальному часі основних електричних характеристик ФЕП з ГП. У цьому розділі наведені результати моделювання світлових ВАХ та визначення робочих характеристик СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO і AZO / ZMO / Cu₂O.

Процес моделювання проводився з використанням наступних початкових умов: чотири з п'яти параметрів моделювання (товщина поглинального шару Cu_xO, товщина віконного шару ZMO, концентрація домішки магнію у твердому розчині, товщина фронтального струмопровідного шару AZO, робоча температура приладу) мали фіксоване значення, в той час, як один з них змінювався. Розрахунки проводилися в умовах освітлення АМ 1.5G.

Перед початком процесу розрахунків необхідно було обрати вхідні базові параметри моделювання, такі як: товщини поглинального, віконного та струмопровідного шарів (d), значення ширини ЗЗ (E_g) шарів та спорідненості електронів (χ), а також діелектричні сталі (ϵ/ϵ_0), рухливості електронів (μ_n) та дірок (μ_p) в матеріалі, їх ефективні маси (m_n/m_0 та m_p/m_0 , відповідно), густини станів у зоні провідності (N_C) та валентній зоні (N_V), тощо [224]. Значення цих параметрів, використані для моделювання наведено в табл. 3.1.

Товщина поглинального шару є важливим робочим параметром СЕ оскільки визначає кількість світла поглинутого приладом [224]. На рис. 3.1 та

Таблиця 3.1 – Базові параметри для проведення числового моделювання

Шар	<i>p</i> -CuO	<i>p</i> -Cu ₂ O	<i>n</i> -ZMO (<i>x</i> = 0,3)	<i>n</i> -AZO
Параметри				
E_g , eВ	1,51	2,17	4,00	3,50
χ , eВ	4,07	3,20	3,10	4,65
$\varepsilon/\varepsilon_0$, в.о.	18,10	7,11	8,70	9,00
N_C , см ⁻³	$2,20 \cdot 10^{20}$	$2,00 \cdot 10^{19}$	$2,50 \cdot 10^{19}$	$2,20 \cdot 10^{18}$
N_V , см ⁻³	$5,50 \cdot 10^{19}$	$1,10 \cdot 10^{17}$	$4,20 \cdot 10^{19}$	$1,80 \cdot 10^{19}$
μ_n , см ² /с	100	200	100	100
μ_p , см ² /с	10	80	50	25
m_n/m_0	-	-	0,35	0,38
m_p/m_0	0,42	0,48	-	-

в таблиці 3.2 представлені результати моделювання світлових ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO і AZO / ZMO / Cu₂O та визначення їх основних робочих характеристик як функції зміни товщини поглинального шару. При цьому, товщина двох інших шарів - віконного та струмознімального складала – $d_{ZMO} = 100$ нм, $d_{AZO} = 100$ нм; робоча температура приладу дорівнювала 320 К.

Під час моделювання вміст Mg у трикомпонентній сполуці ZMO вважався таким, що дорівнює $x = 0,3$. Цей склад відповідає оптимальному для створення віконного шару до СЕ на основі цілого кола поглинальних шарів [163, 193, 225].

Аналіз ВАХ показав, що при збільшенні товщини поглинального шару від 1,0 мкм до 9,0 мкм напруга холостого ходу СЕ слабо збільшувалася від $U_{xx} = 0,78$ В до $U_{xx} = 0,88$ В у випадку використання поглинального шару CuO та була сталою $U_{xx} = 1,41$ В у випадку шару Cu₂O. При цьому, у випадку шару

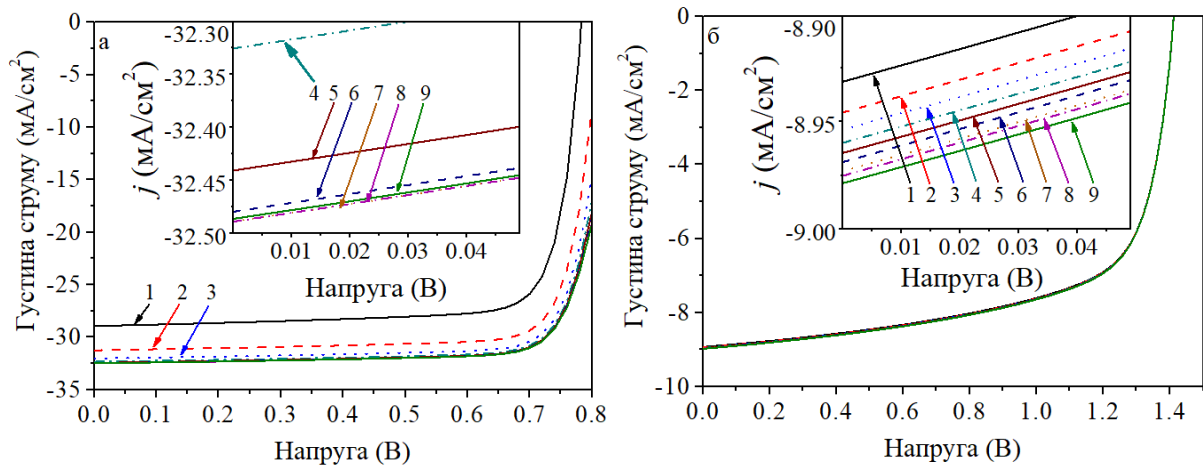


Рисунок 3.1 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних значеннях товщини поглинального шару d_{CuO} , мкм: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7), 8 (8), 9 (9)

CuO густина струму короткого замикання спочатку поступово збільшувала своє значення – від $J_{кз} = 28,94 \text{ мА/см}^2$ до $32,49 \text{ мА/см}^2$ ($d < 7 \text{ нм}$), після чого залишалася сталою ($d > 7 \text{ нм}$). Аналогічна тенденція була виявлена при використанні у СЕ поглинального шару Cu₂O, спочатку значення $J_{кз}$ підвищувалось від $8,93 \text{ мА/см}^2$ до $8,98 \text{ мА/см}^2$ ($d < 8 \text{ нм}$) зі збільшенням товщини шару, а потім стабілізувалося ($d > 8 \text{ нм}$).

Нажаль, збільшення d приводило до деякого зменшення фактору заповнення ВАХ приладів, що пов'язано зі збільшенням їх послідовного опору.

Було виявлено, що для ФЕП обох конструкцій спостерігалось зростання значення ККД під час збільшення товщини поглинального шару. При цьому, для структури AZO / ZMO / CuO при зростанні d шару CuO від 1 мкм до 8 мкм ефективність приладу збільшувалася від 18,21 % до 21,88 %. Схожий але менший ефект спостерігався і у випадку структури на основі шару Cu₂O. Для неї значення ККД збільшувалося від 8,29 % до 8,32 % ($d < 5 \text{ нм}$), після чого стабілізувалося ($d > 5 \text{ нм}$). Виявлений ефект може бути обумовлений накладанням двох факторів: збільшенням поглинання сонячного випромінювання та одночасним збільшенням опору ФЕП. Як результат, ефективність приладів стабілізується при товщині шарів CuO і Cu₂O - $d \sim 8 \text{ мкм}$

Таблиця 3.2 – Основні робочі характеристики СЕ при різних значеннях товщини їх поглинального шару CuO і Cu₂O

<i>d</i> , мкм	U_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	FF , %	η , %
<i>AZO / ZMO / CuO</i>				
1	0,78	28,94	80,31	18,21
2	0,82	31,24	80,67	20,59
3	0,84	32,02	79,22	21,39
4	0,86	32,33	78,06	21,69
5	0,87	32,44	77,31	21,81
6	0,88	32,48	76,84	21,85
7	0,88	32,49	76,55	21,87
8	0,88	32,49	76,37	21,88
9	0,88	32,49	76,26	21,88
<i>AZO / ZMO / Cu₂O</i>				
1	1,41	8,93	65,70	8,29
2	1,41	8,95	65,69	8,30
3	1,41	8,95	65,68	8,31
4	1,41	8,96	65,68	8,31
5	1,41	8,96	65,67	8,32
6	1,41	8,97	65,67	8,32
7	1,41	8,97	65,66	8,32
8	1,41	8,98	65,66	8,32
9	1,41	8,98	65,65	8,32

та $d \sim 5$ мкм. Ці товщини є оптимальними для створення відповідних СЕ, саме тому вони використовувались в подальших наших розрахунках.

На рис. 3.2 та в таблиці 3.3 наведені результати моделювання світлових СЕ двох різних конструкцій при різних товщинах віконних шарів. Ця величина є важливим конструктивним параметром приладу, оскільки може суттєво впливати на кількість світлового випромінювання, яке потрапляє до поглинального шару [224].

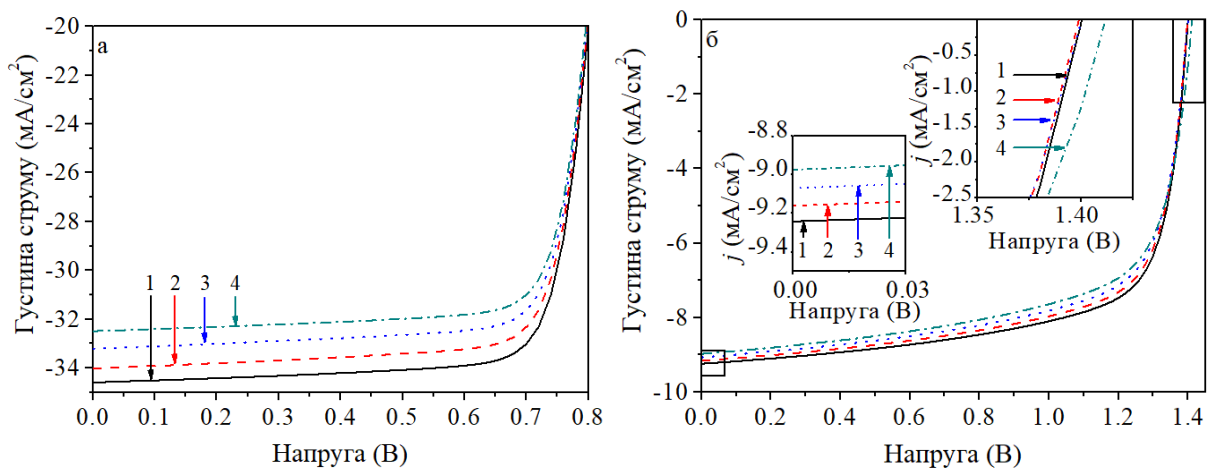


Рисунок 3.2 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних товщинах віконного шару ZMO d_{ZMO} , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Було встановлено, що як у випадку СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO ($U_{xx} = 0,88$ В) так і з конструкцією AZO / ZMO / Cu₂O ($U_{xx} = 1,40$ В) значення U_{xx} не залежало від товщини шару ZMO, який змінював своє значення від 25 нм до 100 нм. Одночасно, як і очікувалося, збільшення d віконного шару призводило до зменшення густини струму короткого замикання від 34,59 мА/см² до 32,49 мА/см² для приладу з шаром CuO, і від 9,24 мА/см² до 8,98 мА/см² для СЕ з шаром Cu₂O. Таку поведінку $J_{кз}$ можна пояснити збільшенням поглинання фотонів у віконному шарі, що зменшувало кількість світла, яке доходило до поглинального шару приладу [226].

Таблиця 3.3 – Основні робочі характеристики СЕ при різних товщинах віконного шару ZMO

d , нм	U_{xx} , В	$J_{кз}$, мА/см ²	FF , %	η , %
AZO / ZMO / CuO				
25	0,88	34,59	76,33	23,26
50	0,88	34,02	76,02	22,78
75	0,88	33,21	76,19	22,30
100	0,88	32,49	76,37	21,88
AZO / ZMO / Cu ₂ O				
25	1,40	9,24	69,34	8,97
50	1,40	9,16	68,54	8,78
75	1,40	9,07	67,43	8,56
100	1,40	8,98	65,66	8,32

Як результат, ККД ФЕП зменшувався при зростанні товщини віконного шару, що добре корелює, як з результатами одержаними нами раніше, так і з результатами інших авторів [171–173]. Таким чином, прилади повинні мати віконний шар мінімальної технологічно досяжної товщини.

Варто зауважити, що одержання віконних шарів реальних СЕ з товщиною $d < 25$ нм є неможливим. Ці значення обмежуються сучасними технологічними можливостями, тому моделювання характеристик приладів при d менших за 25 нм не проводилося.

Таким чином, в результаті моделювання одержані оптимальні для створення вискоефективних СЕ значення товщини віконних шарів, які склали для приладів обох конструкцій 25 нм. Ці дані використовувалися в подальших розрахунках.

На рис. 3.3 та у таблиці 3.4 представлені результати моделювання СЕ при різних товщинах фронтального струмознімального контакту AZO.

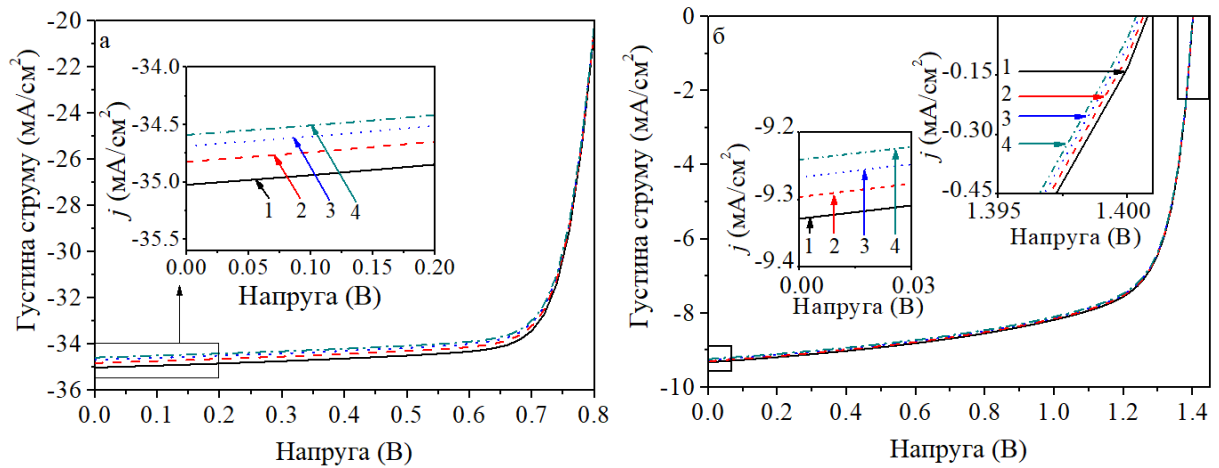


Рисунок 3.3 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних товщинах фронтального струмознімального контакту d_{AZO} , нм: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4)

Таблиця 3.4 – Основні робочі характеристики СЕ при різних товщинах фронтального струмознімального шару AZO

d , нм	U_{xx} , В	$J_{кз}$, mA/cm ²	FF , %	η , %
AZO / ZMO / CuO				
25	0,88	35,02	76,32	23,55
50	0,88	34,82	76,32	23,41
75	0,88	34,69	76,32	23,32
100	0,88	34,59	76,33	23,26
AZO / ZMO / Cu ₂ O				
25	1,40	9,33	69,41	9,07
50	1,40	9,30	69,38	9,03
75	1,40	9,27	69,36	9,00
100	1,40	9,24	69,34	8,97

Було встановлено, що для приладів двох конструкцій збільшення товщини шару AZO призводило до зменшення значення η від 23,55 % до 23,26 % (з шаром CuO) та від 9,07 % до 8,97 % (з шаром Cu₂O), відповідно. Одержані результати дозволяють зробити висновок про необхідність використання в подальшому струмопровідного шару AZO з мінімальною технологічно можливою товщиною 25 нм.

В процесі експлуатації СЕ вони можуть нагріватися під час опромінення сонячним світлом. Цей ефект може мати суттєвий вплив на їх робочі характеристики. Тому, нами було досліджено вплив температури експлуатації на основні робочі характеристики приладів з оптимізованими раніше товщинами шарів. Розрахунки проводилися в інтервалі температур $T = (290 - 320)$ К. Результати моделювання представлені на рис. 3.4 та у таблиці 3.5.

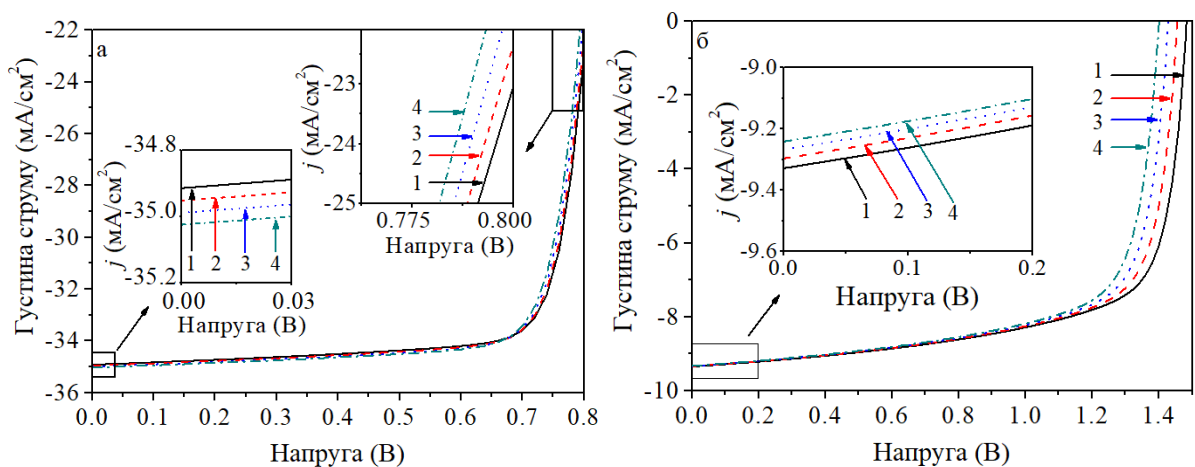


Рисунок 3.4 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних робочих температурах приладу T , К: 290 (1), 300 (2), 310 (3), 320 (4)

Як і очікувалося, для СЕ двох різних розглянутих конструкцій значення ККД зменшувалося при збільшенні температури експлуатації з 23,89 % (при 290 К) до 23,55 % (при 320 К) для ФЕП з шаром CuO та з 9,63 % (при 290 К) до 9,07 % (при 320 К) для приладу з шаром Cu₂O. Одержані результати

Таблиця 3.5 – Основні робочі характеристики СЕ при різних температурах експлуатації

T, K	U_{xx}, B	$J_{кз}, mA/cm^2$	$FF, \%$	$\eta, \%$
AZO / ZMO / CuO				
290	0,90	34,91	75,76	23,89
300	0,90	34,95	76,04	23,81
310	0,89	34,99	76,24	23,69
320	0,88	35,02	76,32	23,55
AZO / ZMO / Cu ₂ O				
290	1,48	9,35	69,44	9,63
300	1,46	9,34	69,46	9,45
310	1,43	9,33	69,46	9,26
320	1,40	9,33	69,41	9,07

пов'язані з фізичними процесами в приладах, оскільки збільшення робочої температури призводить до зменшення значення ширини ЗЗ шарів СЕ. Це в свою чергу призводить до зменшення різниці контактних потенціалів на гетеромежі.

Добре відомо, що концентрація компонентів у твердих розчинах суттєво впливає на значення їх оптичної ширини ЗЗ, що, в свою чергу, визначає експлуатаційні характеристики ФЕП [227]. У програмному пакеті SCAPS передбачена можливість врахування зміни значення E_g матеріалу, тому було досліджено вплив вмісту магнію (x) у твердому розчині ZMO на характеристики таких приладів.

Як показали автори [228], для твердого розчину ZMO зміна E_g від x наближено може бути описана залежністю наступного виду:

$$E_g(x) = E_{g(ZnO)} + 2,33 \cdot x \quad (3.1)$$

де x – вміст Mg в сполуці.

Оскільки згідно з літературними даними [166–170], звичайно, як віконний шар, використовується матеріал з концентрацією Mg у інтервалі $x = (0,1 - 0,4)$ ми провели числове моделювання основних характеристик SE саме для цих значень x .

У таблиці 3.6. наведені розрахунки ширини ЗЗ відповідних твердих розчинів, одержані зі співвідношення (3.1). Ці дані у подальшому використані для моделювання. Як вказувалося раніше, для цього використано закон Вегарда.

Таблиця 3.6 – Залежність ширини ЗЗ твердого розчину ZMO від концентрації Mg

x , відн. од.	E_g , eV
0,10	3,16
0,15	3,13
0,20	3,14
0,25	3,19
0,30	3,26
0,35	3,37
0,40	3,52

На рис. 3.5 та в табл. 3.7 представлені результати моделювання світлових ВАХ SE при різних концентраціях магнію у твердому розчині ZMO, який використаний як віконний шар.

Аналіз результатів моделювання свідчить, що у випадку приладів з конструкцією AZO / ZMO / CuO найбільші значення ККД $\eta=23,89\%$ мають SE при вмісті магнію $x = 0,30$. Для ФЕП з конструкцією AZO / ZMO / Cu₂O концентрація магнію слабо впливає на ефективність приладу і складає 9,63 %.

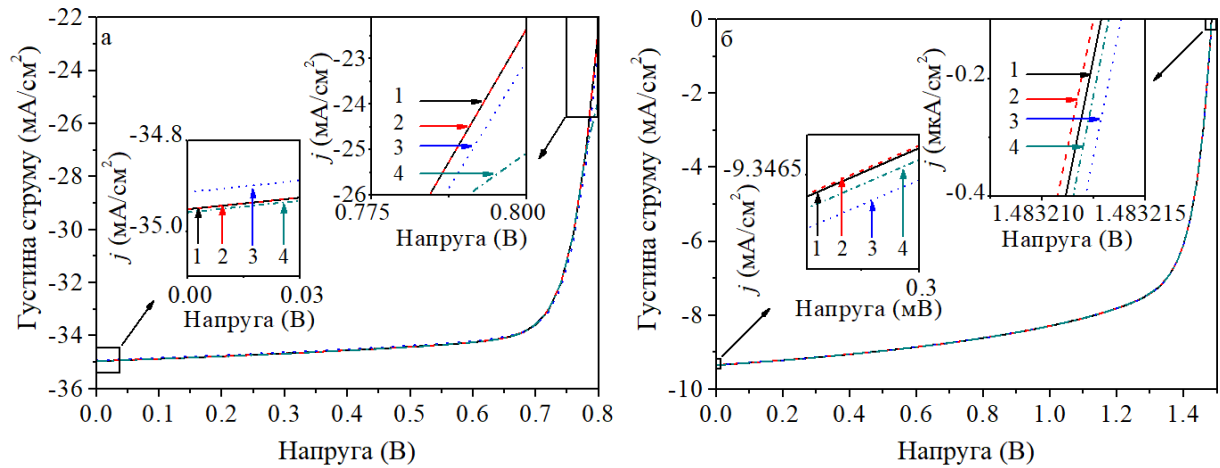


Рисунок 3.5 – Світлові ВАХ СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO (а) та AZO / ZMO / Cu₂O (б) при різних концентраціях магнію у віконному шарі x : 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,4 (4)

На рис. 3.6 та 3.7 представлені узагальнені залежності фактору заповнення ВАХ та ККД розглянутих СЕ від конструктивних особливостей приладів та умов їх експлуатації.

Таким чином, в результаті моделювання було визначено оптимальні конструктивні та технологічні параметри, які 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, $x(\text{Mg}) = 0,30$. Для приладу з конструкцією AZO / ZMO / Cu₂O – $d_{Cu(2)O} = 5$ мкм, $d_{ZMO} = 25$ нм, $d_{AZO} = 25$ нм, $x = 0,25 - 0,35$. Оптимальна температура експлуатації приладу - $T = 290$ К.

В результаті аналізу світлових ВАХ розглянутих структур визначено робочі характеристики таких приладів. Ці значення дорівнюють: $U_{xx} = 0,90$ В, $J_{кз} = 34,95$ мА/см², $FF = 76,46$ %, $\eta = 23,89$ %; для структури AZO / ZMO / CuO та $U_{xx} = 1,48$ В, $J_{кз} = 16,11$ мА/см², $FF = 81,69$ %, $\eta = 9,63$ % для структури AZO / ZMO / Cu₂O, відповідно.

Таблиця 3.7 – Основні робочі характеристики СЕ при різних концентраціях магнію у віконному шарі

$x, \%$	$U_{xx}, \text{В}$	$J_{кз}, \text{мА/см}^2$	$FF, \%$	$\eta, \%$
AZO / ZMO / CuO				
0,10	0,90	34,95	76,04	23,81
0,15	0,90	34,95	76,04	23,81
0,20	0,90	34,95	76,04	23,81
0,25	0,90	34,95	76,04	23,82
0,30	0,90	34,95	76,46	23,89
0,35	0,90	34,95	76,18	23,82
0,40	0,90	34,95	76,14	23,81
AZO / ZMO / Cu₂O				
0,10	1,48	9,35	69,44	9,63
0,15	1,48	9,35	69,44	9,63
0,20	1,48	9,35	69,44	9,63
0,25	1,48	9,35	69,44	9,63
0,30	1,48	9,35	69,44	9,63
0,35	1,48	9,35	69,44	9,63
0,40	1,48	9,35	69,44	9,63

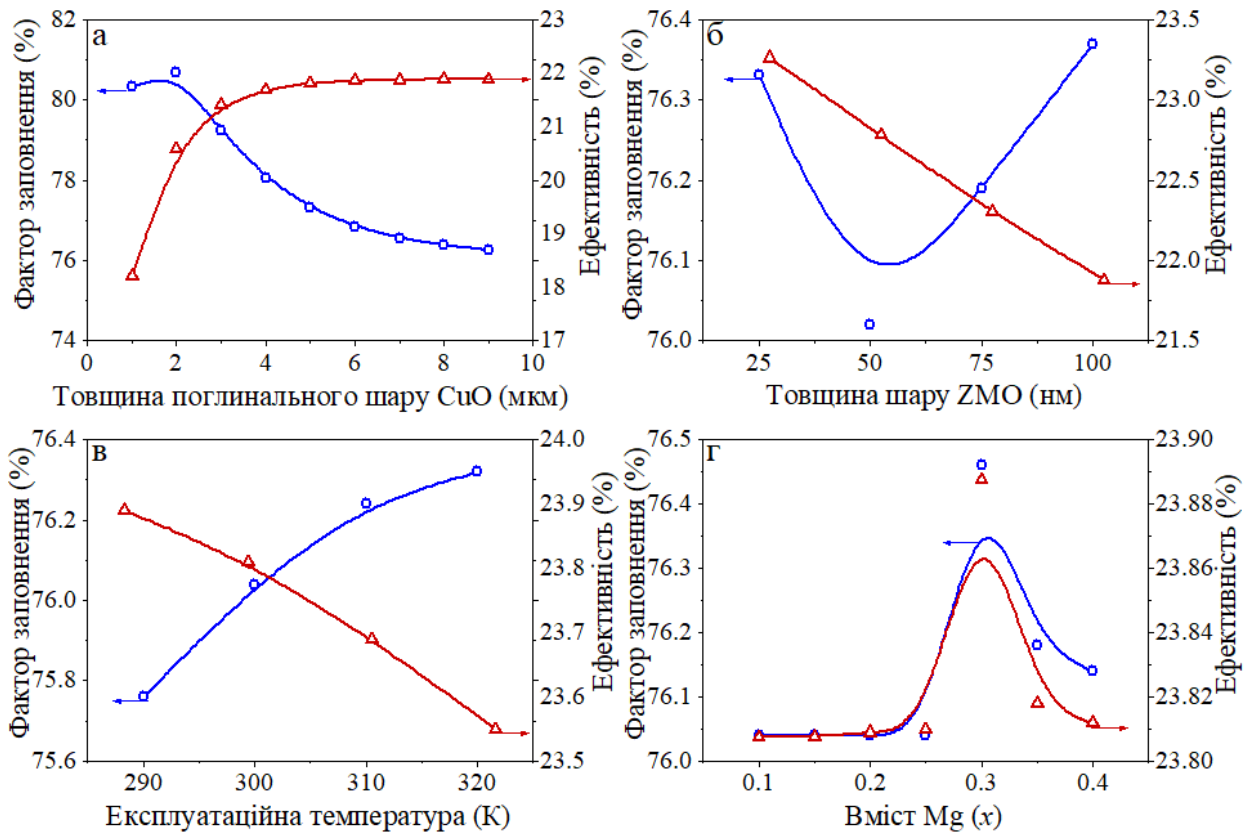


Рисунок 3.6 – Залежність фактору заповнення FF та ККД η СЕ від товщини поглинального шару CuO (а); віконного шару ZMO (б); експлуатаційної температури (в) та вмісту магнію у твердому розчині (г) для приладу з конструкцією AZO / ZMO / CuO

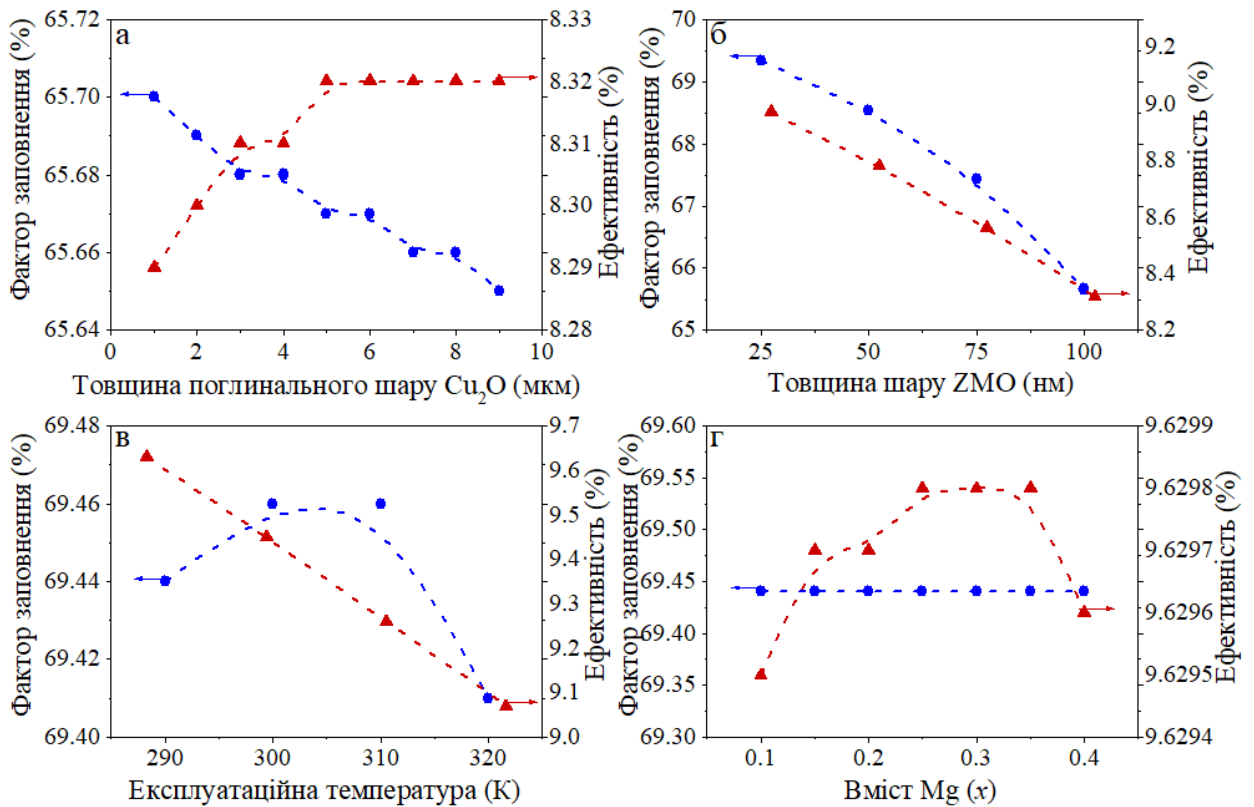


Рисунок 3.7 – Залежність фактору заповнення FF та ККД η SE від товщини поглинального шару (а); віконного шару ZMO (б); експлуатаційної температури (в) та вмісту магнію у твердому розчині (г) для приладу з конструкцією AZO / ZMO / Cu₂O

3.2 Визначення впливу рекомбінаційних та оптичних втрат на фотоелектричні характеристики тонкоплівкових фотоперетворювачів [28, 29, 34, 39, 40, 43]

3.2.1 Мінімізація оптичних втрат у тонкоплівкових фотоперетворювачах на основі гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$

Ефективність перетворення енергії ФЕП на основі ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ у наш час не перевищує 1,53 % [19], в той час як для СЕ зі структурою $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ одержані значення ККД, які складають лише 3,83 % [20]. Це пов'язано зі значною невідповідністю періодів ґратки контактуючих матеріалів та утворенням на гетеромежі міжфазних станів з великою концентрацією. Однак в роботі [209] була доведена перспективність використання переходів ZnO/CuO в електроніці та геліоенергетиці. 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 [209]. На жаль, у випадку ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ міжфазна границя скоріше за все завжди залишається високодефектною.

Введення в оксид цинку ізовалентної домішки магнію дозволяє керувати фізичними властивостями твердого розчину. Так, змінюючи концентрацію Mg у матеріалі можна варіювати його період ґратки, ширину ЗЗ та роботу виходу електрону, оптимізуючи при цьому міжфазну границю ГП та значення розривів зон ΔE_c та ΔE_v на його зонній діаграмі [229, 230].

Основною метою цього розділу є дослідження впливу рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність тонкоплівкових ФЕП

на основі ГП n -ZMO / p -CuO та n -ZMO / p -Cu₂O та оптимізація конструкції таких приладів.

Моделювання проводилося для СЕ з наступною конструкцією: скло / ITO (AZO) / ZMO / CuO (Cu₂O). Перед поглинанням у плівці CuO(Cu₂O) потік сонячного випромінювання проходить через допоміжні шари ФЕП, де відбувається відбиття світла від границь розділу різних матеріалів (повітря-скло, скло-ITO(AZO), ITO(AZO)-ZMO та ZMO-CuO(Cu₂O)), а також поглинання світла в них. Ці ефекти призводять до втрати енергії в поглинальному шарі, де під дією сонячного випромінювання відбувається генерація електронно-діркових пар.

На рис. 3.8 наведені спектральні залежності показників заломлення (n) та ослаблення (k) для кожного шару, що утворюють багатошарову структуру ITO (ZnO:Al) / ZMO / CuO(Cu₂O), та використовувались для проведення розрахунків оптичних втрат світла в таких СЕ. Оскільки, у ФЕП застосовується спеціальне скло, значення коефіцієнта поглинання якого дуже мале, тому значення коефіцієнту ослаблення в розрахунках для скла було взяте рівним нулю $k = 0$.

Для побудови залежностей $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$ були використані довідникові дані значень коефіцієнтів ослаблення та заломлення шарів ITO, ZnO, AZO, MgO, CuO та Cu₂O [130, 180]. Для шару твердого розчину ZMO значення цих коефіцієнтів були розраховані за відомими значеннями n та k оксидів цинку та магнію використовуючи закон Вегарда. При цьому розрахунки проводилися для розчину з концентрацією магнію $x = 0,3$. Така концентрація вважається оптимальною для створення віконного шару до СЕ на основі плівок SnS [163]. Для повітря при моделюванні приймалося що значення $n_1 = 1$ та $k_1 = 0$.

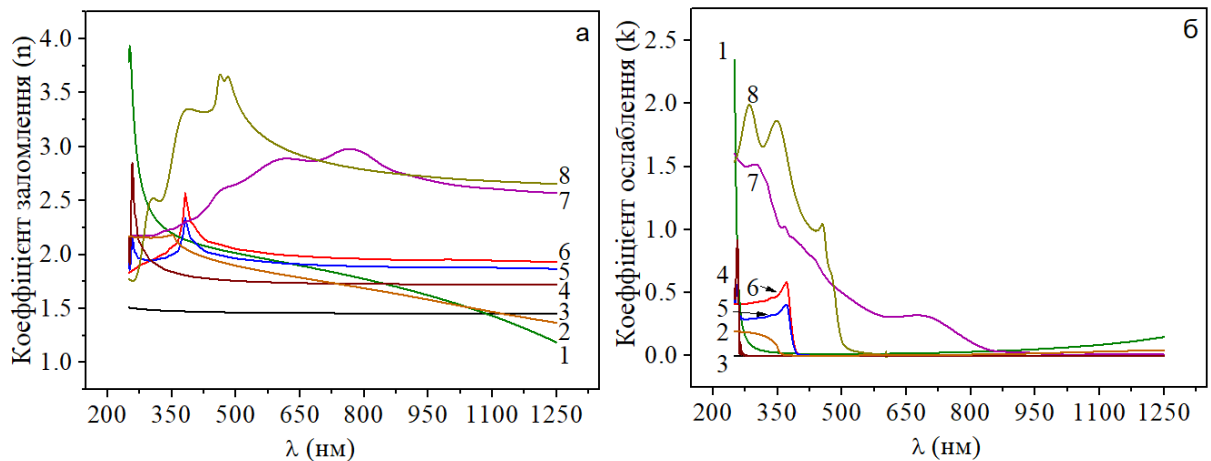


Рисунок 3.8 – Спектральні залежності показників заломлення (а) та ослаблення (б) ІТО (1), AZO (2), скла (3), MgO (4), ZMO (5), ZnO (6), CuO (7) та Cu₂O (8)

Розраховані залежності коефіцієнту відбиття від кожного з шарів СЕ при їх безпосередньому контакті з повітрям наведені на рис. 3.9 а. Як видно з рисунку, найменший коефіцієнт спостерігався на границі повітря-скло (250-1090 нм, крива 3), а найбільший на границі повітря – Cu₂O (260-648 нм та 902 – 1250 нм, крива 8) та повітря – CuO (648-902 нм, крива 7).

На рис. 3.9 (б, в, г) наведені одержані залежності коефіцієнту відбиття від меж двох матеріалів, що розташовані один за одним в конструкції СЕ. Слід зауважити, що на границі зі склом найменші значення коефіцієнту заломлення має шар оксиду цинку легований алюмінієм - AZO (рис. 3.9 б, крива 2). Як і очікувалось, через малі значення показників заломлення світла, всі границі з віконним шаром мають досить низькі значення коефіцієнту відбиття $\sim 2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3.9 в). Як видно з рис. 3.9 г найбільше значення $R(0,18)$ спостерігається на границі MgO – Cu₂O (крива 6). Встановлено, що коефіцієнт відбиття від межі віконний / поглинальний шар приймає найменші значення для пари ZnO / CuO ($R = 0,01-0,07$, крива 1).

Результати розрахунку коефіцієнтів оптичних втрат для розглянутих конструкцій СЕ представлені в таблиці 3.8.

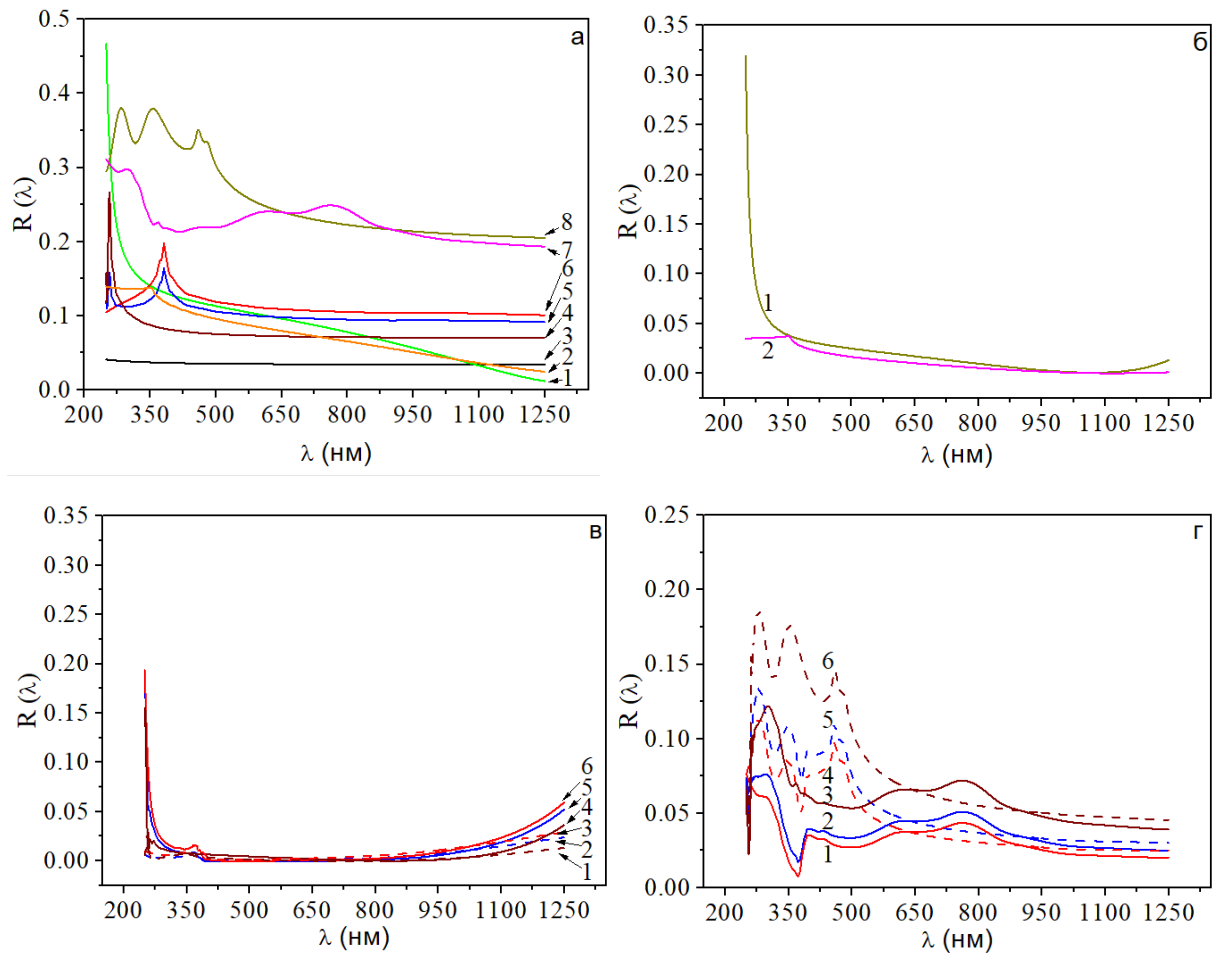


Рисунок 3.9 – Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття (R) для межі: повітря-ІТО (1), повітря-AZO (2), повітря-скло (3), повітря-MgO (4), повітря-ZMO (5), повітря-ZnO (6), повітря-CuO (7), повітря-Cu₂O (8) (а) та для границь скло-ІТО (1), скло-AZO (2) (б), ІТО-MgO (1), ІТО-ZMO (2), ІТО-ZnO (3), AZO-MgO (4), AZO-ZMO (5), AZO-ZnO (6) (в), ZnO-CuO (1), ZMO-CuO (2), MgO-CuO (3), ZnO-Cu₂O (4), ZMO-Cu₂O (5), MgO-Cu₂O (6) (г)

Таблиця 3.8 – Значення коефіцієнтів поглинання світла та оптичних втрат для СЕ з різною конструкцією

№	Конструкція тонкоплівкового СЕ	Без врахування поглинання світла		Враховуючи поглинання світла ($d_{AZO(ITO)} = 100$ нм, $d_{ZMO} = 25$ нм)	
		Коефіцієнт оптичних втрат, %	Коефіцієнт пропускання світла, %	Коефіцієнт оптичних втрат, %	Коефіцієнт пропускання світла, %
1	скло-ІТО-MgO-Cu ₂ O	12,54	87,46	12,62	84,87
2	скло-AZO-MgO-Cu ₂ O	11,84	88,16	11,90	85,57
3	скло-ІТО-MgO-CuO	10,89	89,11	10,97	86,24
4	скло-ІТО-ZMO-Cu ₂ O	10,39	89,61	10,47	86,85
5	скло-AZO-MgO-CuO	10,17	89,83	10,23	86,95
6	скло-ІТО-ZnO-Cu ₂ O	9,82	90,18	9,90	87,38
7	скло-AZO-ZMO-Cu ₂ O	9,77	90,23	9,84	87,47
8	скло-AZO-ZnO-Cu ₂ O	9,24	90,76	9,30	87,96
9	скло-ІТО-ZMO-CuO	9,14	90,86	9,23	87,88
10	скло-ІТО-ZnO-CuO	8,75	91,25	8,83	88,26
11	скло-AZO-ZMO-CuO	8,51	91,49	8,58	88,50
12	скло-AZO-ZnO-CuO	8,16	91,84	8,23	88,84

Як видно з таблиці, коефіцієнт втрати світла для різних конструкцій СЕ змінюється в інтервалі (8,16-12,54)%, найменші втрати одержані для приладу з конструкцією скло-AZO-ZnO-CuO, а найбільші для – скло-ІТО-MgO-Cu₂O. Використання, як фронтального струмознімального контакту AZO замість ІТО приводить до зростання коефіцієнта пропускання світла приладом на 0,59 % – 0,71 % та 0,58 % – 0,70 % для конструкції з поглинальними шарами CuO та Cu₂O відповідно. В свою чергу, зміна матеріалу самого поглинального шару з Cu₂O на CuO приводить до збільшення коефіцієнту пропускання світла на 1,07 % – 1,67 % для конструкцій з однаковими струмопровідними та віконними шарами. Найкращим віконним шаром з точки зору пропускання світла до поглинального шару є ZnO.

Крім відбиття необхідно також враховувати втрати на поглинання світла допоміжними шарами ФЕП.

Спектральні залежності коефіцієнту пропускання СЕ з шарами ІТО (AZO)-ZMO-Cu_xO з урахуванням поглинання світла у допоміжних шарах при різних товщинах наведені на рис. 3.10.

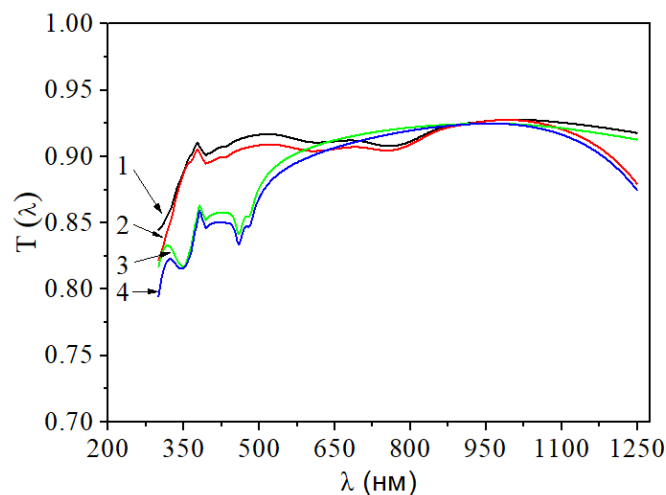


Рисунок 3.10 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією скло-ІТО-ZMO-CuO (1), скло-AZO-ZMO-CuO (2), скло-ІТО-ZMO-Cu₂O (3); скло-AZO-ZMO-Cu₂O (4) та товщиною струмознімального і віконного шарів $d_{AZO(ITO)} = 100$ нм, $d_{ZMO} = 25$ нм. Враховано відбиття світла від міжфазних границь та поглинання світла допоміжними шарами приладу

Одержані значення коефіцієнта оптичних втрат без врахування та з врахуванням поглинання світла в проміжних шарах приладу для кожної з конструкцій СЕ приведені в таблиці 3.8. Встановлено, що втрати світла на поглинання у цих шарах зменшують коефіцієнт його проходження лише на 0,06 % – 0,09 %. Це обумовлено малою товщиною допоміжних шарів ФЕП та великою шириною ЗЗ використаних матеріалів.

На рис. 3.11 представлений графік залежності коефіцієнту втрати світла від товщини віконного шару для ФЕП на основі ГП ZMO / CuO та ZMO / Cu₂O з урахуванням втрат на поглинання у шарах приладу. Як видно з рисунку, найкращою конструкцією СЕ щодо мінімізації оптичних втрат є така: скло / AZO / ZnO / CuO(Cu₂O) (криві 1 та 5), найгіршою - скло-ІТО-МgO-Cu₂O(CuO) (криві 12 та 10). Таким чином, додавання магнію до ZnO веде до деякого погіршення пропускарної здатності віконного шару, тому необхідність його введення повинна визначатися оптимізацією зонної діаграми ГП.

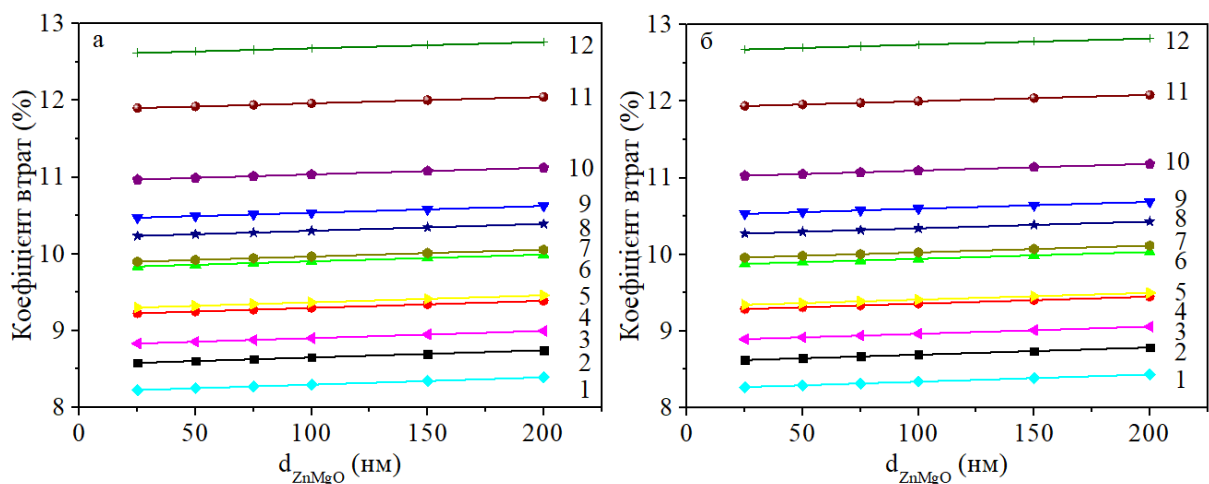


Рисунок 3.11 – Товщинні залежності коефіцієнтів втрати світла в СЕ з конструкцією AZO/ZnO/CuO (1), AZO/ZMO/CuO (2), ІТО/ZnO/CuO (3), ІТО/ZMO/CuO (4) AZO/ZnO/Cu₂O (5), AZO/ZMO/Cu₂O (6), ІТО/ZnO/Cu₂O (7), AZO/MgO/CuO (8), ІТО/ZMO/Cu₂O (9), ІТО/MgO/CuO (10), AZO/MgO/Cu₂O (11), ІТО/MgO/Cu₂O (12), при $d_{AZO(ITO)} = 100$ нм (а), 200 нм (б), $d_{Zn(Mg)O} = 25$ нм

Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що збільшення товщини віконного шару від $d=25$ нм до $d=200$ нм, призводить до росту оптичних втрат на 0,14 – 0,15 % (при $d_{\text{ITO(AZO)}} = 100$ (200) нм), як для структур з шаром ІТО так і AZO. Як показують розрахунки, шар AZO у всіх випадках є більш ефективним у порівнянні з шаром ІТО, оскільки дозволяє збільшити коефіцієнт пропускання світла до поглинального шару тонкоплівкового ФЕП на 0,6-0,7%. Однак найбільший коефіцієнт втрат, що спостерігався в СЕ, не перевищує 12,54%.

При збільшенні товщини фронтального провідного шару, коефіцієнт пропускання СЕ погіршується. Аналогічний ефект викликає і збільшення товщини віконного шару приладу. Таким чином, для збільшення ККД таких ФЕП допоміжні шари приладу повинні мати мінімальну товщину, яку можна досягти технологічно.

3.2.2 Розрахунок рекомбінаційних втрат у фотоперетворювачах на основі оксиду міді

Внутрішній квантовий вихід (Q_{int}) використовується для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ, і є одним із вагомих параметрів, що визначає ефективність фотоелектричного перетворення сонячного світла. Він розраховується як відношення кількості згенерованих електронно-діркових пар під дією світла до загальної кількості фотонів, що досягли поглинального шару, створюючи при цьому дифузійну (J_{dif}) та дрейфову (J_{drift}) складові фотоструму (J_{ph}) в ФЕП і, як наслідок, струм короткого замикання ($J_{кз}$). Внутрішній квантовий вихід СЕ залежить від рекомбінаційних втрат на гетеромежі $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO(Cu}_2\text{O)}$ та в об'ємі матеріалу, а також на тильній стороні віконного та поглинального шарів. А, оскільки, в СЕ відбуваються втрати сонячного випромінювання при відбиванні та поглинанні світла в допоміжних шарах приладу, то необхідно також визначити зовнішній квантовий вихід (Q_{ext}), який враховує ці втрати [183].

Значення ширини (w) області збіднення, так званої області просторового заряду (ОПЗ), яка виникає на контактній межі ГП є необхідним для аналізу рекомбінаційних втрат в приладі. Ця різниця потенціалів залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у матеріалі. Варто зауважити, що для знаходження ширини ОПЗ важливо знати висоту бар'єру на ГП. Оскільки для досліджуваних пар напівпровідників висота бар'єру не відома, то, для розрахунку, нами було побудовано зонні діаграми ГП n -ZMO / p -CuO та n -ZMO / p -Cu₂O для випадків малої та великої кількості приповерхневих станів на гетеромежі. Значення основних величин, які використовувалися нами для побудови зонних діаграм приведені в таблиці 2.1. При побудові зонних діаграм у випадку малодфектної міжфазної поверхні нами застосовувалась модель Андерсона.

Розраховані значення ΔE_c , ΔE_v , V_D , $V_{CuO(Cu_2O)}$, V_{ZMO} наведено в таблиці 3.9. У подальшому, з використанням цих значень були побудовані енергетичні зонні діаграми ідеальних ГП n -ZMO / p -CuO(Cu₂O), які представлені на рис. 3.12.

Таблиця 3.9 – Розраховані параметри ГП

Параметр	n -ZMO / p -Cu ₂ O	n -ZMO / p -CuO
ΔE_c , eВ	0,10	0,97
ΔE_v , eВ	1,73	1,68
V_D , eВ	0,57	0,94
V_{CuO} , eВ	-	0,23
V_{Cu_2O} , eВ	0,52	-
V_{ZMO} , eВ	0,05	0,71

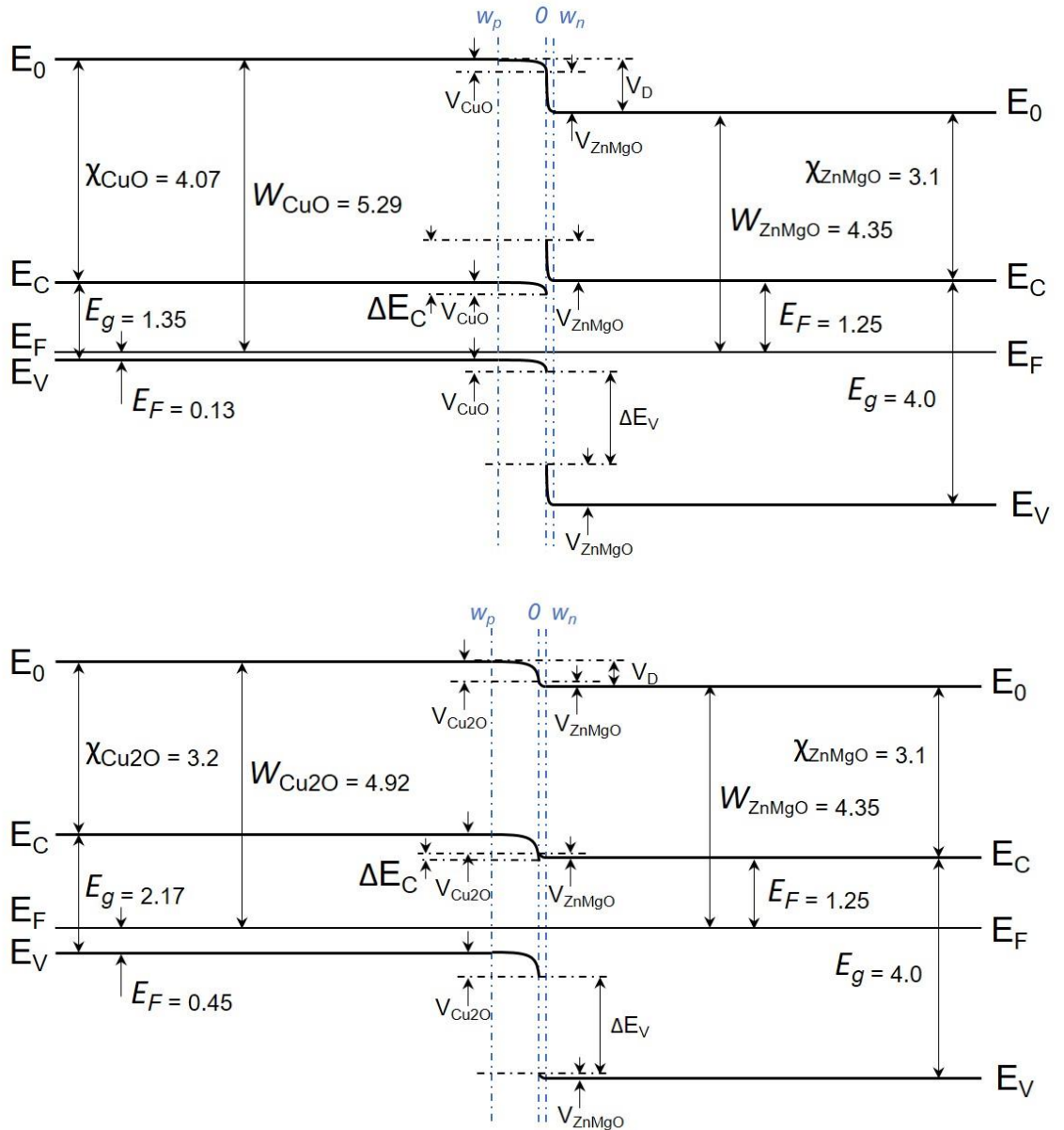


Рисунок 3.12 – Енергетична зонна діаграма ідеального ГП $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ (а), $n\text{-ZnO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ (б)

Інший граничний випадок реалізується, коли межа поділу двох матеріалів містить велику кількість приповерхневих станів (модель Ван-Райвена), тобто неузгодженість сталих ґратки контактуючих матеріалів перевищує 4 %. У цьому випадку рівень Фермі фіксується на міжфазній границі у визначеному місці (як правило посередині) ЗЗ матеріалу незалежно від його положення в об'ємі. Поверхня напівпровідника стає подібною до металічної, а ГП може бути представлений як послідовно з'єднанні бар'єри Шотткі між об'ємом першого (другого) напівпровідника і його поверхнею та металоподібним прошарком, який містить диполь між двома поверхнями матеріалів. Основною відмінністю цієї моделі від моделі Андерсона є розривність рівня вакууму. Величина цього розриву визначається енергією диполя E_m , яка дорівнює різниці поверхневих робіт виходу (W_{s1} , W_{s2}) сполук.

Різниця між об'ємною і поверхневою роботами виходу кожного напівпровідника створює бар'єр Шотткі з напругою $V_{CuO(Cu_2O)}$ та V_{ZMO} . Оскільки диполь компенсує різницю робіт виходу, то відсутнім є обмін електронами між кристалічними поверхнями кожного з контактуючих матеріалів, і не відбувається вирівнювання енергій електронів на контакті, як це має місце у ідеальній гетеросистемі. Відповідна зонна діаграма ГП $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ з високою дефектністю межі поділу матеріалів наведена на рис. 3.13.

Наведені енергетичні моделі ГП є граничними випадками, справедливими тоді, коли приповерхневі стани на міжфазній границі або повністю відсутні, або мають дуже високу концентрацію. Реально реалізується проміжний випадок, оскільки стан границі поділу матеріалів визначається дифузійними процесами під час одержання структури при високих температурах підкладки.

Для розрахунку ширини області збіднення (w) та квантового виходу (Q) у роботі використовувались значення величин, які представлені в табл. 2.1, 3.9-3.10.

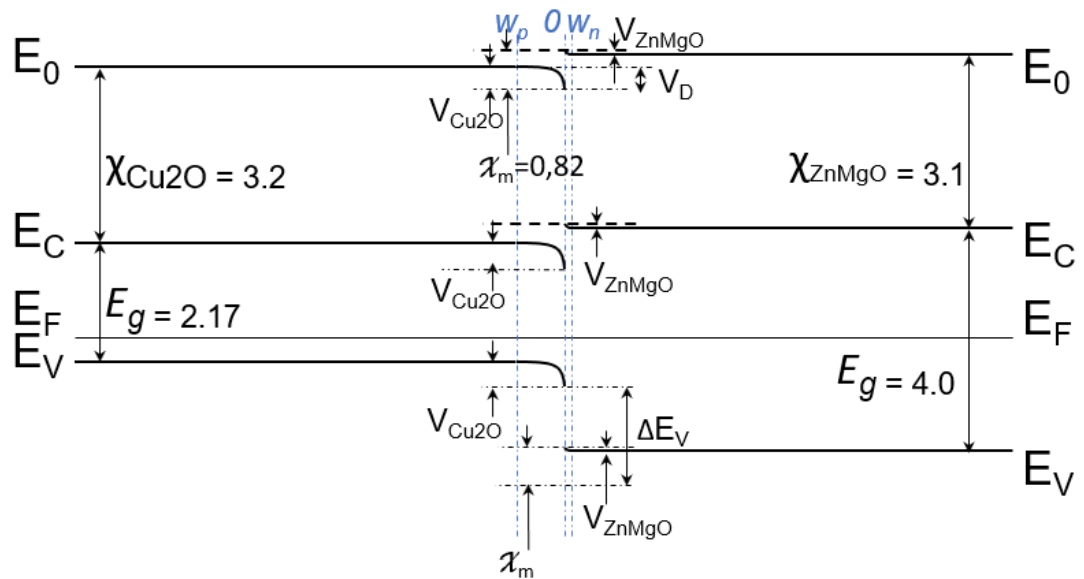


Рисунок 3.13 – Енергетична зонна діаграма ГП n -ZMO / p -Cu₂O ($x = 0,3$)

Таблиця 3.10 – Значення величин, що використані для визначення w та Q [19, 147, 168, 184–205]

Параметр	Значення
$V_D - qU$, eВ	$(0,94)_{\text{CuO}}, (0,57)_{\text{Cu}_2\text{O}}$
S, S_b , см/с	10^7
τ_{np} , нс	$(2,4)_{\text{CuO}}, (10)_{\text{Cu}_2\text{O}}$
τ_{pn} , нс	2,58
D_{np} , см ² /с	$(0,48)_{\text{CuO}}, (5,2)_{\text{Cu}_2\text{O}}$
D_{nn} , см ² /с	1
D_{pp} , см ² /с	$(0,25)_{\text{CuO}}, (2)_{\text{Cu}_2\text{O}}$
T , К	300

На рис. 3.14(а, б, в) представлені графіки залежності внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ від довжини хвилі випромінювання при $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Розрахунки були проведені для ФЕП з товщиною поглинального шару 1 мкм ($A_{hv} = \sim 97\%$) та віконного 25 нм (мінімальна технологічно досяжна товщина віконного шару [185]). Як і очікувалося, при енергії фотонів, що нижча ширини $3E_g$ матеріалу, квантовий вихід приладів наближається до нуля.

У подальшому, досліджувався вплив оптичних втрат, які були розраховані у попередньому розділі на квантовий вихід приладів. З їх урахуванням, нами побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) розглянутих СЕ (рис. 3.14 б, г, е). При цьому, товщини всіх функціональних шарів бралися наближеними до значень, які використовуються у реальних СЕ [178]. Аналіз одержаних залежностей (рис, 3.14 б, г, е) свідчить, що значення Q_{ext} для ФЕП із віконними шарами, які мають більші значення E_g , показують більші значення квантового виходу.

На рис. 3.15 наведена залежність густини струму короткого замикання ($J_{кз}$) СЕ ІТО(AZO) / ZMO / CuO(Cu₂O) від товщини віконного шару ZMO враховуючи рекомбінаційні втрат та оптичні втрати у допоміжних шарах ФЕП. При цьому товщина струмознімального шару ІТО (ZnO), як і раніше, у роботі складала (100-200) нм.

Отже, враховуючи оптичні втрати в допоміжних шарах СЕ на основі ГП n -ZMO / p -CuO та n -ZMO / p -Cu₂O встановлено, що значення $J_{кз}$ дещо вищі для структур, які містять фронтальний контакт AZO, ніж для аналогічних з шаром ІТО. Показано, що зміна товщини віконного шару від 25 до 200 нм слабо впливає на значення струму короткого замикання. Розраховані значення для структури з шаром Cu₂O (13,11-13,85) мА/см² нижчі за аналогічні для структури з шаром CuO (21,54-22,85) мА/см². Слід відзначити, що врахування оптичних втрат веде до зменшення $J_{кз}$ для розглянутих структур на (8,2-16,6) %.

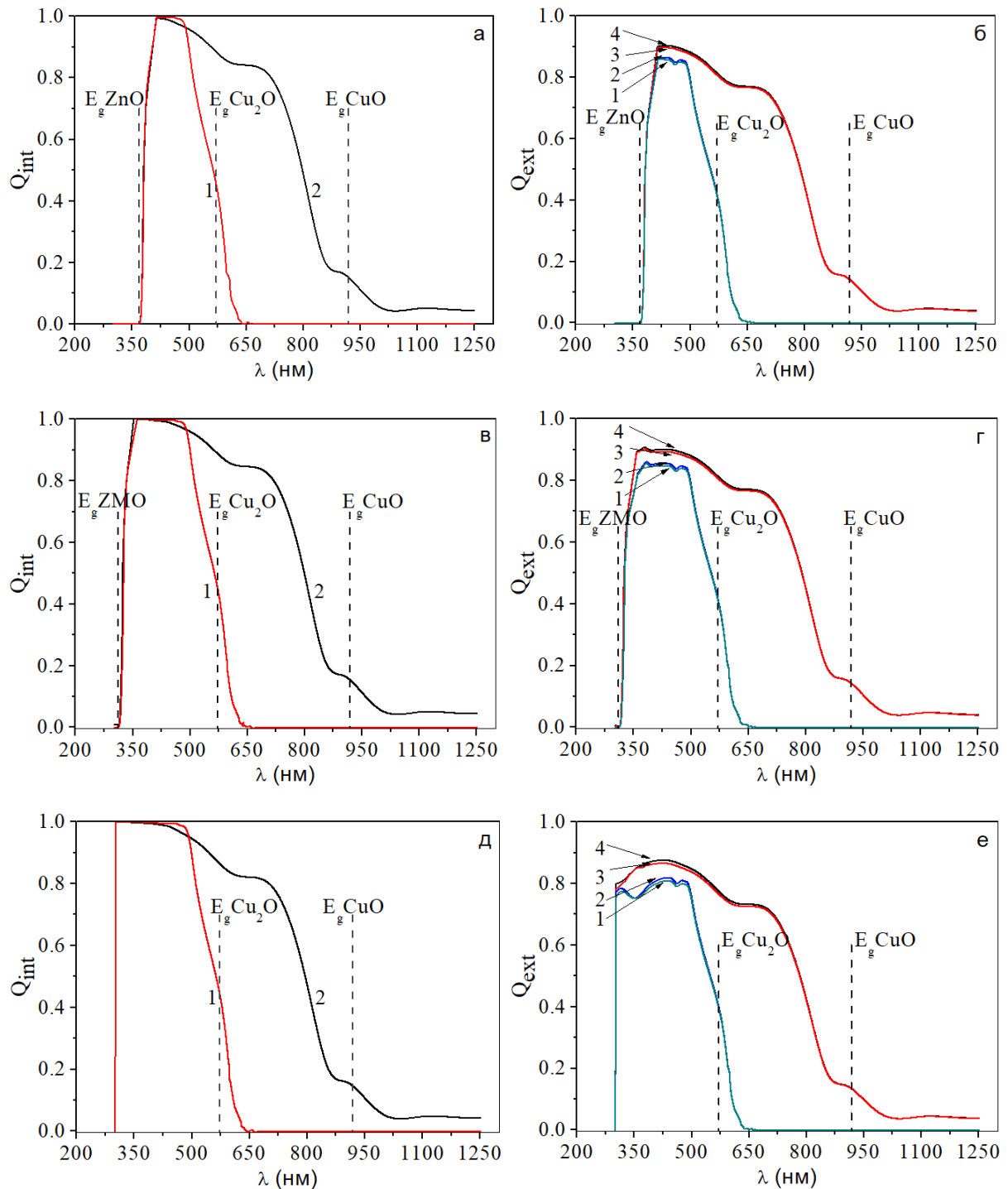


Рисунок 3.14 – Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з поглинальним шаром Cu_2O (1) та CuO (2) та віконним шаром ZnO (а), ZMO (в), MgO (д), а також зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) СЕ з структурою $\text{AZO} / \text{Zn}(\text{Mg})\text{O} / \text{Cu}_2\text{O}$ (1), $\text{ITO} / \text{Zn}(\text{Mg})\text{O} / \text{Cu}_2\text{O}$ (2), $\text{AZO} / \text{Zn}(\text{Mg})\text{O} / \text{CuO}$ (3), $\text{ITO} / \text{Zn}(\text{Mg})\text{O} / \text{CuO}$ (4)

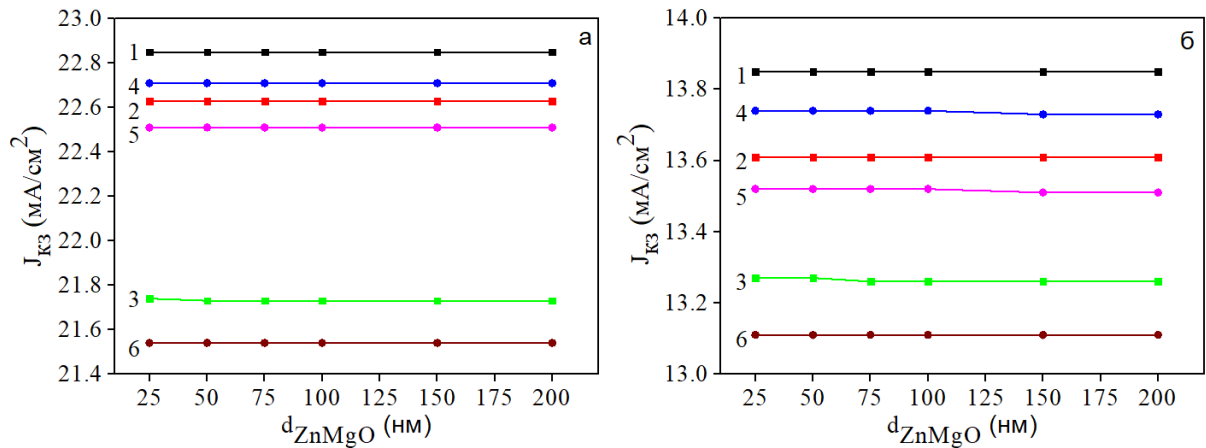


Рисунок 3.15 – Залежність густини струму короткого замикання ($J_{KЗ}$) від товщини шару ZMO для SE на основі CuO (а) та Cu₂O (б) зі структурою AZO/ZMO (1), AZO/ZnO (2), AZO/MgO (3), та ITO/ZMO (4), ITO/ZnO (5), ITO/MgO (6)

Для визначення впливу рекомбінаційних та оптичних втрат на максимальний ККД SE зі структурою скло / *n*-ITO(AZO) / *n*-ZMO / *p*-CuO(Cu₂O) / тильний контакт було взято значення напруги холостого ходу, що дорівнює висоті контактної різниці потенціалів на відповідних ГП ($U_{xx} = (0,87 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,5 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$) для ZnO, ($U_{xx} = (0,94 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,57 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$) для ZMO та ($U_{xx} = (0,59 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,22 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$) для MgO. При цьому як значення фактору заповнення ВАХ було взято максимально можливе для реальних SE $FF = 89 \%$ [178].

На рис. 3.16 наведені значення ефективності (η) одержані для приладів з різними струмознімальними, віконними та поглинальними шарами.

З рис. 3.16 видно, що серед досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади зі структурою що містить CuO ($\eta = 11,31\text{-}19,12 \%$) як поглинальний шар. Одночасно, найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією AZO/ZMO/CuO ($\eta = 19,12 \%$ при $d_{\text{AZO}} = 100 \text{ нм}$). Варто зауважити, що, згідно з літературними даними, максимальне значення ККД одноперехідного SE складає $33,5 \%$ [178]. ФЕП із поглинальним шаром Cu₂O мають значно менші значення ефективності $\eta = (2,57 - 7,03) \%$ через

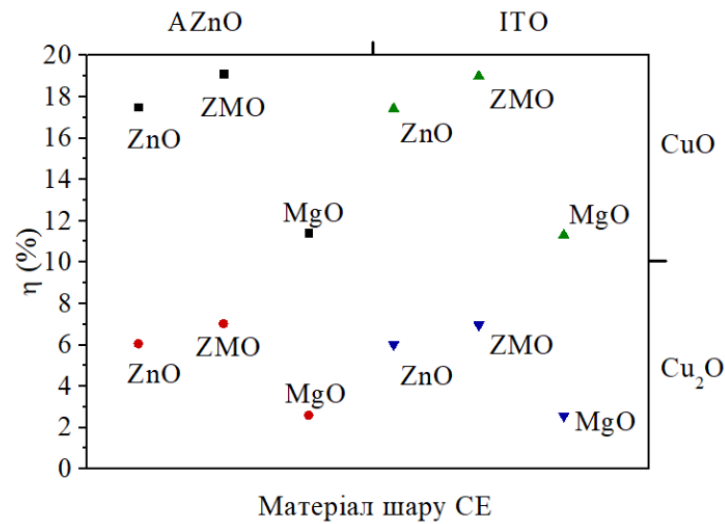


Рисунок 3.16 – Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність ФЕП з різною конструкцією

неоптимальне значення ширини ЗЗ поглинального шару. Однак СЕ, з Cu_2O як поглинальним шаром, можуть бути використані як накладки на вікна будинків, екрани комп'ютерів та смартфонів, оскільки є прозорими в видимій області спектру та мають високу пропускарну здатність.

Висновки до розділу 3

1. З використанням пакету прикладних програм SCAPS, проведено моделювання світлових ВАХ СЕ на основі ГП n -ZMO/ p -CuO, n -ZMO/ p -Cu₂O. Встановлено, що максимальну ефективність мають ФЕП з поглинальним шаром CuO та віконним ZMO ($x = 0,3$) при цьому: $U_{xx} = 0,90$ В, $J_{кз} = 34,95$ мА/см², $FF = 76,46$ %, $\eta = 23,89$ %; для приладу з поглинальним шаром Cu₂O та віконним ZMO ($x = 0,3$) одержані такі максимальні значення характеристик: $U_{xx} = 1,48$ В, $J_{кз} = 16,11$ мА/см², $FF = 81,69$ %, $\eta = 9,63$ %.

2. В результаті моделювання вибрана оптимальна конструкція СЕ та фізично доцільні товщини функціональних шарів приладів. Для ФЕП з ГП n -ZMO/ p -CuO: $d_{CuO} = (7-8)$ мкм, $d_{ZMO} = 25$ нм, $d_{AZO} = 25$ нм, $x = 0,30$ при експлуатаційній температурі $T = 290$ К. Для приладу з поглинальним шаром Cu₂O: $d_{Cu(2)O} = 5$ мкм, $d_{ZMO} = 25$ нм, $d_{AZO} = 25$ нм, $x = 0 - 0,40$ ($T = 290$ К).

3. Вперше визначені оптичні та рекомбінаційні втрати у СЕ на основі ГП n -ZMO/ p -CuO та n -ZMO/ p -Cu₂O із фронтальними струмознімальними контактами AZO та ІТО. Встановлено, що такі ФЕП мають досить високі значення коефіцієнту пропускання світла ($T \sim 90\%$) до поглинаючого шару СЕ як з контактом AZO так і з ІТО.

4. Вперше побудовані енергетичні зонні діаграми відповідних ГП та визначена контактна різниця потенціалів на них у випадку малодфектної та високодефектної міжфазної границі. Встановлено, що контактна різниця потенціалів для ГП ZMO/CuO та ZMO/Cu₂O становить: $(0,87$ В)_{CuO}, $(0,5$ В)_{Cu2O} якщо $x = 0$ (ZnO); $(0,94$ В)_{CuO}, $(0,57$ В)_{Cu2O}), якщо $x=0,3$ (ZMO) та $(0,59$ В)_{CuO}, $(0,22$ В)_{Cu2O}), якщо $x=1$ (MgO).

5. Встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 11,31-19,12$ %), ФЕП із поглинальним шаром Cu₂O мають значно нижчі значення ККД ($\eta = (2,57-7,03)$ %) через велику ширину ЗЗ поглинального шару порівняно з CuO.

РОЗДІЛ 4

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ MgO, ZMO І CuO, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ

4.1 Морфологія поверхні та структурні характеристики тонких шарів оксидів

З аналізу літературних даних відомо, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості і стехіометрія тонких шарів оксидів металів суттєво залежать від фізико-технологічних умов їх нанесення. Найбільш суттєвою з них є температура підкладки T_s . Виходячи з цього, в даному розділі будуть наведені результати дослідження впливу цих параметрів на основні характеристики тонких шарів MgO, ZMO, CuO, одержаних методом спреї-піролізу.

4.1.1 Морфологія поверхні та структурні характеристики плівок MgO та ZMO [30–33, 36, 37, 44, 45, 50–52, 54–56]

Мікрофотографії поверхні тонких шарів MgO наведені на рис. 4.1. Як видно з рисунка, плівки мають полікристалічну структуру з досить високою шорсткістю поверхні. Типовий профіль поверхні тонких шарів, одержаний з використання зондового профілометра Dektak, наведений на вставці рис. 4.1. Узагальнені результати досліджень деяких характеристик плівок представлені у таблиці 4.1. Визначено, що товщина тонких шарів MgO лежала в інтервалі $d = (85-120)$ нм. Встановлено, що вони були наноструктурованими. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в шарах збільшувався від (30-40) нм ($T_s = 643$ К) до (120-160) нм ($T_s = 673$ К). У ряді випадків, на поверхні зразків виявлялися окремі, набагато більші кристали, які мали огранювання характерне для речовин з кубічною кристалічною ґраткою.

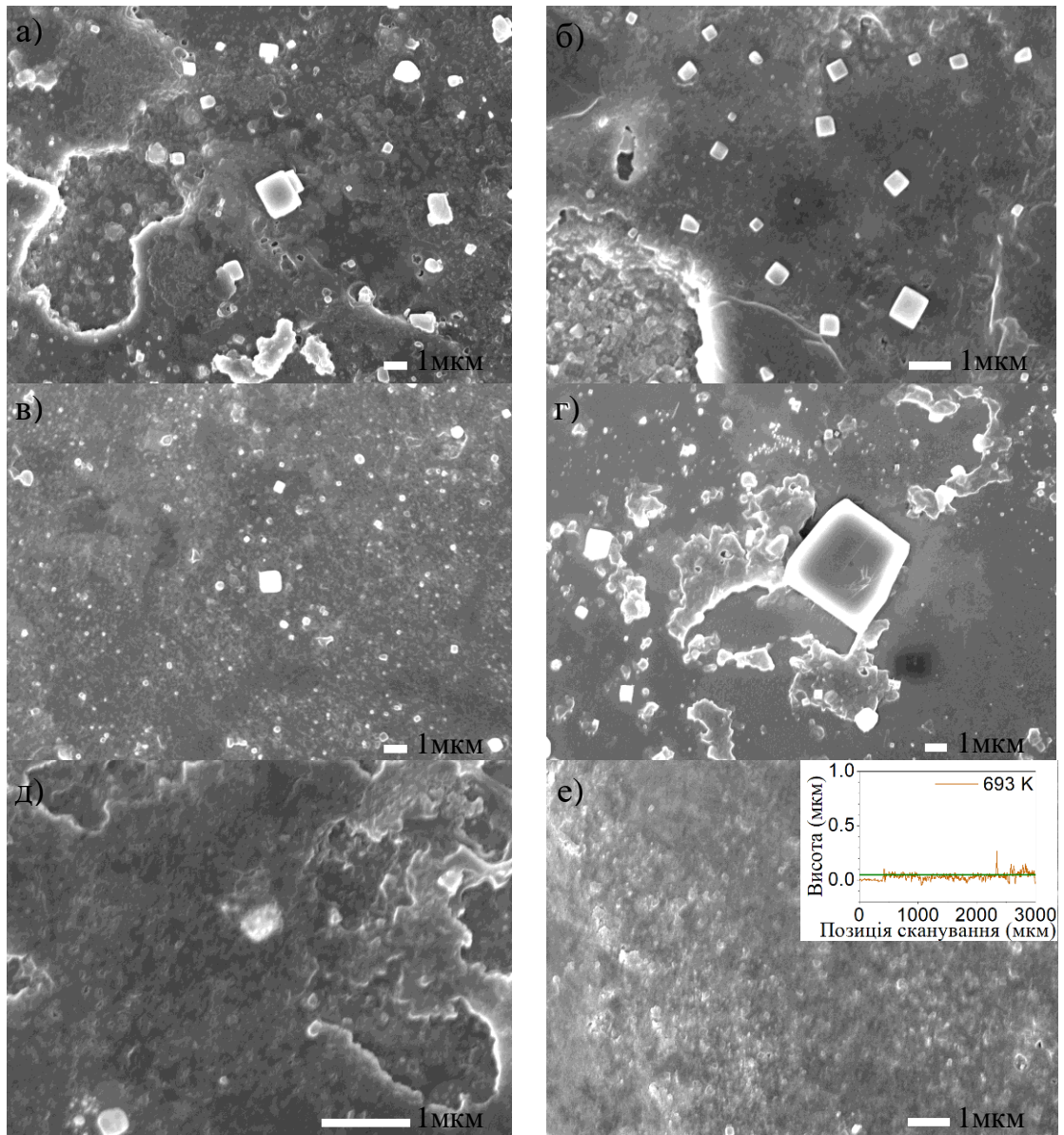


Рисунок 4.1 – FESEM зображення поверхні плівок MgO нанесених при T_s , К: 643 (а), 653 (б), 663 (в), 673 (г), 683 (д), 693 (е). Типовий профіль рельєфу поверхні тонких шарів, одержаний з використанням зондового профілометра (вставка)

Ці данні підтверджуються АСМ зображеннями поверхні тонких шарів MgO, наведеними на рис. 4.2.

З рисунку 4.1 видно, що одержані тонкі шари мають однорідну морфологію поверхні з досить щільно упакованими зернами. Типовий профіль поверхні зразків, наведений на вставці рис. 4.1-4.2. Для кількісної оцінки шорсткості поверхні тонких шарів за профілограмами проводився розрахунок середньоарифметичного R_a та середньквдратичного R_q відхилення їх профілю від середньої лінії. Відповідні результати представлені в таблиці 4.1. З таблиці видно, що шорсткість тонких шарів змінюється зі збільшенням температури їх осадження. Було виявлено, що збільшення температури підкладки від $T_s = 643$ К до $T_s = 663$ К приводить до зниження шорсткості поверхні зразків, при подальшому підвищенні T_s відбувалося збільшення R_a та R_q . Для зразка нанесеного при $T_s = 683$ К одержані мінімальні значення цих величин.

Таблиця 4.1 – Шорсткість та деякі структурні характеристики плівок MgO

T_s , К	d , нм	R_a , нм	R_q , нм	f , відн. од.	E_g , eV
643	119,55	26,15	33,69	2,58	3,57
653	109,31	18,42	23,10	2,44	3,38
663	109,67	13,22	16,65	2,97	3,69
673	105,28	15,14	19,14	2,77	3,64
683	97,62	23,54	29,86	2,86	3,68
693	85,31	12,21	15,58	3,62	3,70

Дифрактограми від тонких шарів, одержаних при температурах підкладки $T_s = (643 - 693)$ К, представлені на рис. 4.3. Як показав аналіз, всі лінії що спостерігалися на них належать кубічній фазі MgO. На них присутні лінії на кутах $2\theta = 36.80^\circ$, 42.84° , 62.16° , 78.44° , які з використанням довідника [215] (JCPDS 01-075-0477) були ідентифіковані нами як відбивання

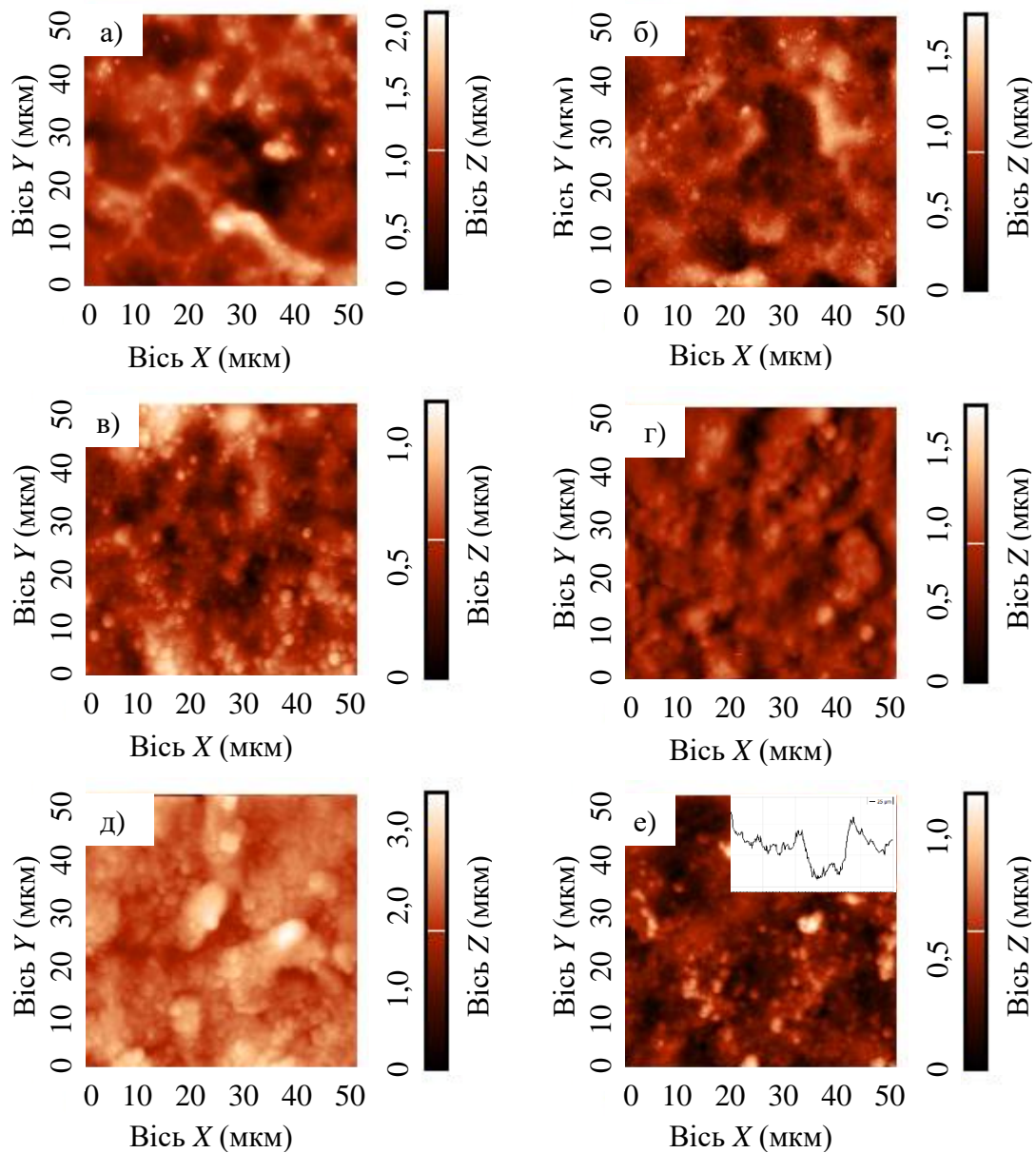


Рисунок 4.2 – АСМ зображення поверхні плівок MgO, одержаних при $T_s = 643$ К (а), 653 К (б), 663 К (в), 673 К (г), 683 К (д), 693 К (е). На вставці представлений типовий перерізу профілю шорсткості зразків

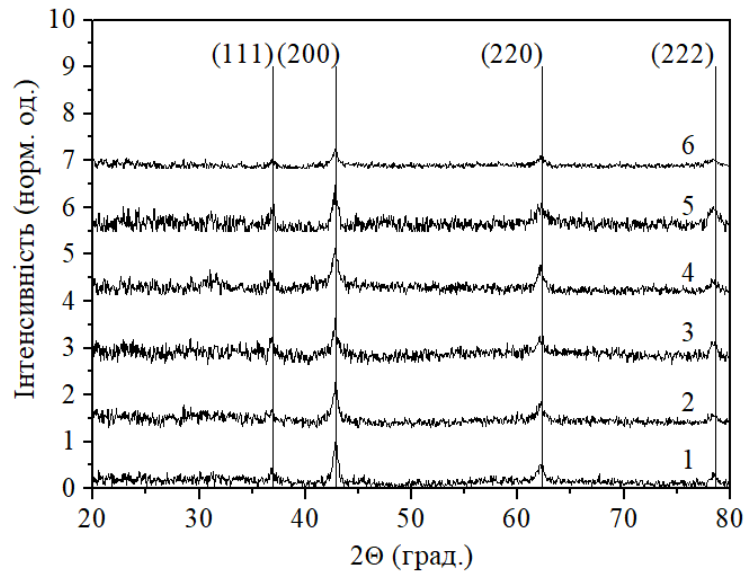


Рисунок 4.3 – Дифрактограми від плівок MgO, одержаних при T_s , К: 643 (1), 653 (2), 663 (3), 673 (4), 683 (5) та 693 (6)

від кристалографічних площин (111), (200), (220), (222) кубічної фази MgO. Відбивання від кристалографічних площин інших фаз на рентгенограмах не спостерігалися, це свідчить про однофазність зразків (з точністю методу), одержаних у дослідженому інтервалі температур. Слід відзначити, що в тонких шарах, одержаних при температурах підкладки $T_s < 643$ К, нами спостерігалися гідроксильні сполуки магнію [37].

Аналіз дифрактограм показав, що домінуючими за інтенсивністю були відбиття від кристалографічних площин (111) та (200) кубічної фази MgO, що свідчить про присутність у плівках текстури росту. Подальший розрахунок полюсної густини та орієнтаційного фактору тонких шарів оксиду магнію підтвердив існування у шарах аксіальної текстури росту [111]. Подібна текстура росту спостерігалася також іншими дослідниками, наприклад, у роботах [121, 122, 126, 131, 132].

Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки представлена на вставці рис. 4.4. З рисунка видно, досконалість текстури тонких шарів у міру збільшення температури осадження дещо покращується.

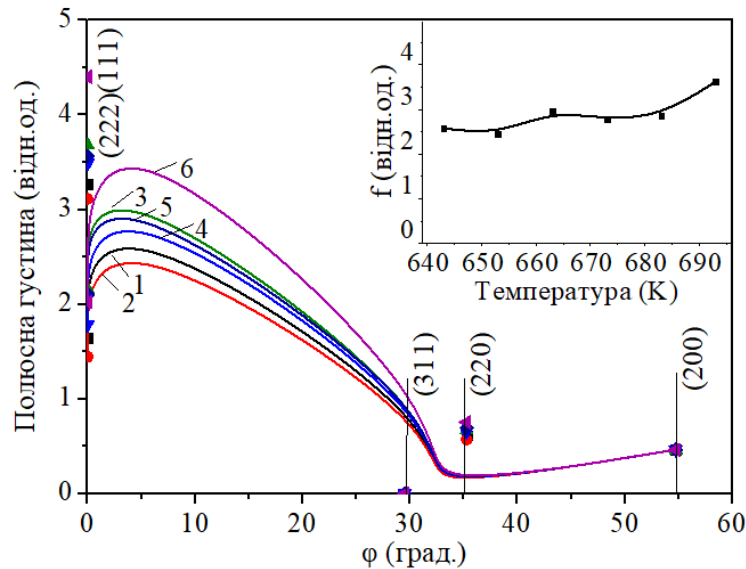


Рисунок 4.4 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок MgO одержаних при T_s , К: 643 (1), 653 (2), 663 (3), 673 (4), 683 (5) та 693 (6) (на вставці - орієнтаційного фактору f від температури підкладки T_s)

Залежність періоду ґратки MgO від температури підкладки під час осадження тонких шарів представлена на рис. 4.5. Пунктирною лінією на рисунку відмічені значення наведені для цієї сполуки у довіднику [215].

Як видно з рисунка, період ґратки шарів MgO, нанесених при $T_s = 643$ К, дорівнює $a = 0,42154$ нм. Ці значення є дещо меншими за довідникові. При збільшенні температури підкладки спостерігався поступове зростання сталої ґратки матеріалу ($a = 0,42270$ нм при $T_s = 663$ К) до значень, що перевищували довідникові ($a = 0,42200$ нм [215]). При подальшому підвищенні T_s відбувалося деяке зменшення параметру ґратки MgO.

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму кубічної комірки оксиду магнію в одержаних тонких шарах (рис. 4.5, вставка). Встановлено, що підвищення температури підкладки від 643 К до 663 К приводить до збільшення цього об'єму від $V = 74,91 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$ до $V = 75,53 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$, при подальшому підвищенні T_s об'єм кубічної комірки поступово зменшується до $V = 74,94 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$. Довідникові значення V складають $75,15 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$.

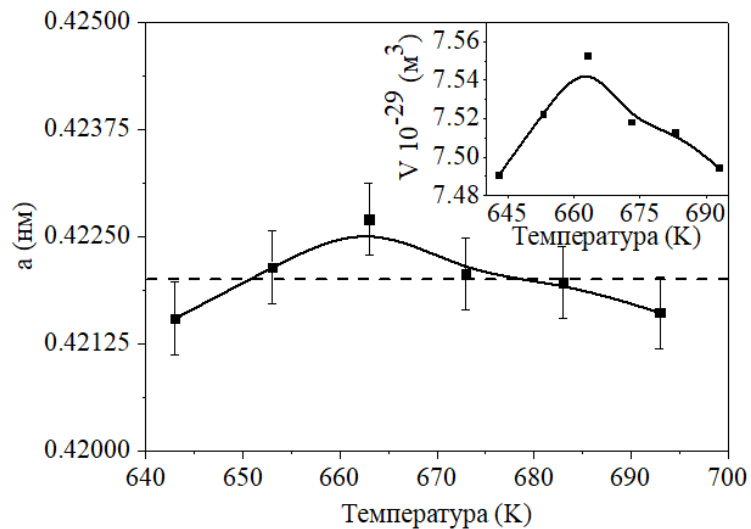


Рисунок 4.5 – Залежність сталої ґратки та об'єму кубічної комірки (вставка), одержаних тонких шарів MgO, від температури підкладки

Також було досліджено плівки твердого розчину ZMO з різним масовим вмістом вихідних компонентів в розчині, який змінювався від $x = 0,1$ до $x = 0,35$ з кроком $\Delta = 0,05$.

Одержані плівки ZMO були нанокристалічними, їх розмір зерна складав (100-300) нм. Дифрактограми від тонких шарів твердого розчину з різним вмістом Mg, осаджених при температурі підкладки $T_s = 663$ K, представлені на рис. 4.6. Як видно з рисунку, на дифрактограмах реєструвалися лінії на кутах $2\theta = 34,40^\circ$, $36,22^\circ$, $47,50^\circ$, $62,90^\circ$, $72,60^\circ$, що відповідали відбиванням від площин (002), (101), (102), (103), (004) гексагональної фази ZnO та на кутах $2\theta = 36,90^\circ$, $42,92^\circ$, $62,30^\circ$, $78,63^\circ$, що відповідали відбиванням від площин (111), (200), (220), (222), кубічної фази MgO.

Зі збільшенням вмісту Mg, інтенсивність піку (002) на куті $2\theta = (34,4-34,65)^\circ$ від гексагональної фази поступово зменшувалась, а на кутах $2\theta = (42,70-43,00)^\circ$ та $62,20^\circ$ від кубічної фази збільшувалася. На дифрактограмі від тонкого шару з максимальним рівнем легування Mg спостерігалось чотири максимуми від оксиду магнію на кутах $2\theta = 34,40^\circ$, $37,00^\circ$, $42,80^\circ$, $62,90^\circ$, $78,70^\circ$. Таким чином, досліджені зразки були двофазними та містили як оксид цинку так і оксид магнію.

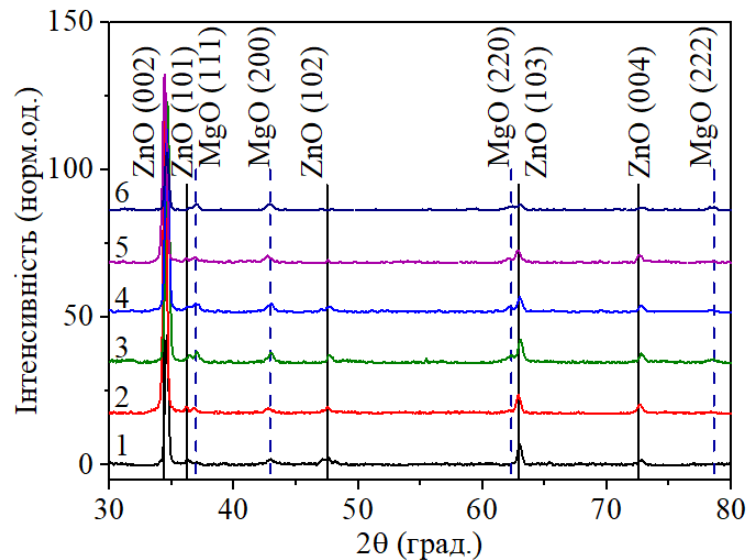


Рисунок 4.6 – Дифрактограми від тонких шарів ZMO, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg, x : 0,1 (1), 0,15 (2), 0,20 (3), 0,25 (4), 0,30 (5) та 0,35 (6)

Виявити чи вбудовуються атоми магнію в кристалічну ґратку оксиду цинку можна вимірявши її період, оскільки ця величина є надзвичайно чутливою до введення домішок.

Розраховані значення a і c тонких шарів твердого розчину ZMO представлені в табл. 4.2 та на рис. 4.7. Пунктирною лінією на рисунку відмічені значення сталих ґраток, що наведені у довіднику для гексагональної фази сполуки ZnO [215].

Як видно з рисунка, значення сталих ґратки a і c матеріалу спочатку дещо зменшуються (при $x = (0,1 - 0,2)$) однак потім починають збільшуватися (при $x = (0,25 - 0,35)$). Така поведінка цієї залежності може бути пояснена тим що атоми магнію можуть як заміщувати атоми цинку в вузлах кристалічної ґратки так і вбудовуватися в міжвузля. У першому випадку період ґратки матеріала повинен зменшуватися оскільки $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,057$ нм, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,060$ нм, а у другому збільшуватися.

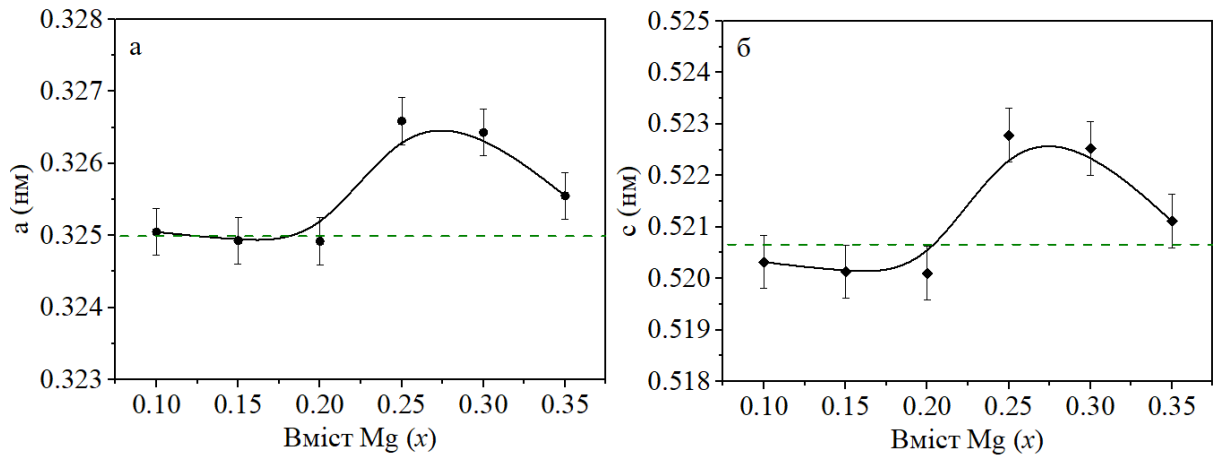


Рисунок 4.7 – Значення сталих ґратки a і c тонких шарів ZMO, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg

Таблиця 4.2 – Результати розрахунків сталих кристалічної ґратки, об'єму елементарних комірок плівок ZMO

Вміст Mg	a , нм	c , нм	c/a	l , нм	$V \cdot 10^{-30}$ м ³	$\rho_L \cdot 10^{-15}$, ліпн/м ²	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-15}$, ліпн/м ²	$\rho_{L\varepsilon} \cdot 10^{-16}$, ліпн/м ²
0,10	0,3251	0,5203	1,60074	0,19777	47,610	2,36	10,30	8,71
0,15	0,3249	0,5201	1,60074	0,19769	47,558	3,28	4,45	6,76
0,20	0,3249	0,5201	1,60070	0,19769	47,552	4,17	0,39	2,25
0,25	0,3266	0,5228	1,60072	0,19870	48,290	3,82	3,48	6,44
0,30	0,3264	0,5225	1,60074	0,19861	48,219	4,01	2,17	5,21
0,35	0,3256	0,5211	1,60071	0,19807	47,829	2,77	12,67	10,47
JCPDS № 01- 079- 2205	0,3250	0,5207	1,6021	0,19780	47,634	—	—	—

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму гексагональної комірки одержаних шарів (табл. 4.2). Встановлено, що значення об'єму змінюється від $V = 47,55 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ до $V = 48,29 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ (довідникове значення $V = 47,63 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$). Одночасно довжина зв'язків між атомами варіювалася від $l = 0,19769 \text{ нм}$ до $l = 0,19870 \text{ нм}$. Ці значення близькі до довідникових для масивного монокристалічного матеріалу ($l = 0,19780 \text{ нм}$).

Також, за положеннями піків MgO (на рис. 4,6), було знайдено значення a кубічної фази сполуки. Результати представлені на рис. 4.8. Визначено, що при збільшенні концентрації Mg у прекурсорі значення a стрімко збільшується, досягаючи значень, близьких до літературних даних $a = 0,422 \text{ нм}$ (при $x = 0,2$). Після цього, стала ґратки кубічної фази ZMO майже не змінюється, і близька до довідникових.

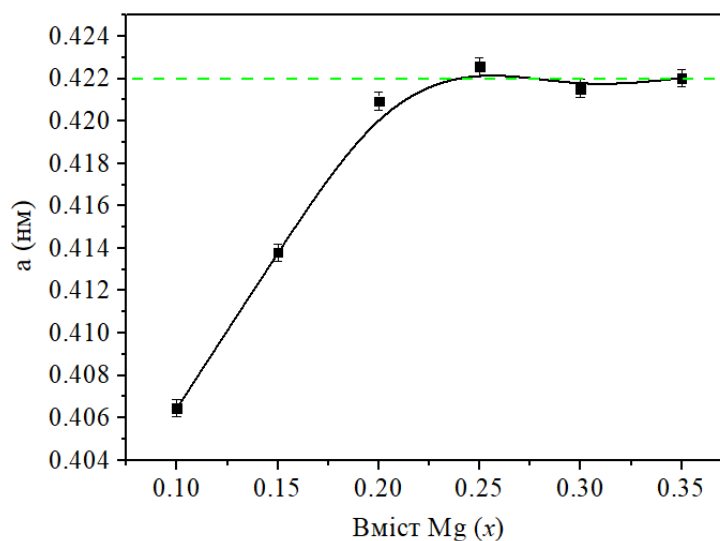


Рисунок 4.8 – Значення сталої ґратки a кубічної фази тонких шарів ZMO, одержаних з прекурсорів з різним вмістом Mg

4.1.2 Структурні характеристики та хімічний склад НЧ ZMO

Оскільки плівки ZMO, одержані з прекурсора, що містив хлорид магнію ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та хлорид цинку (ZnCl_2) були двофазними, нами було синтезовано наночастинки (НЧ) твердого розчину. Суспензія яких була використана в подальшому для нанесення плівок методами спреї-піролізу та 3Д-друку. В останні роки нанокристали оксиду цинку (ZnO) стали одним з найпопулярніших напрямів досліджень завдяки своїм унікальним властивостям та різноманітні застосувань. Добре відомо, що легування різними домішковими атомами, зокрема ізовалентними, є ефективним методом зміни функціональних властивостей НЧ ZnO [231, 232]. Тому, для більш детального вивчення морфологічних та структурних властивостей твердого розчину ZMO було досліджено НЧ ZnO легованих Mg, одержаних поліольним синтезом.

На рис. 4.9 наведені дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO , а також еталонні данні для гексагональної фази чистого ZnO (вертикальні лінії, картка JCPDS №01-079-2205).

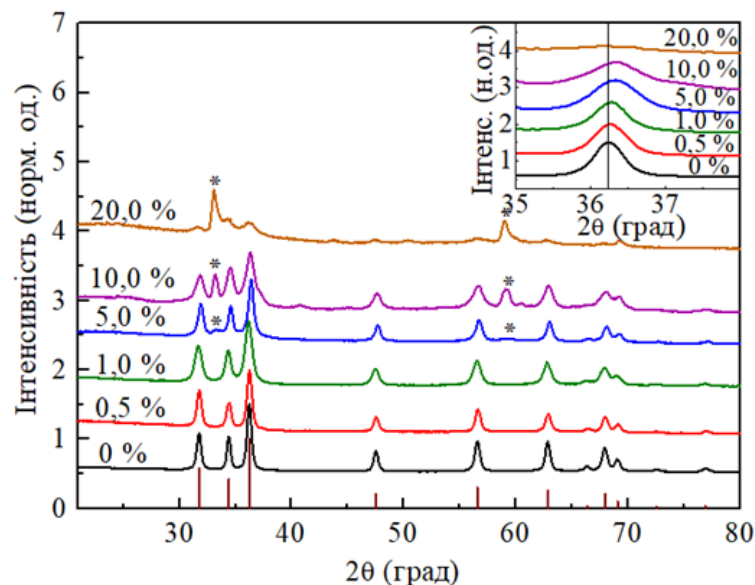


Рисунок 4.9 – Дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO . Вертикальні лінії відповідають положенням відбивань від гексагональної фази ZnO . Зірочками відмічені піки фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$. На вставці детально наведено пік (101) фази ZnO при значеннях кута $2\theta \sim 36,2^\circ$

В НЧ, що одержані з розчину з концентрацією Mg 1,0 ат. %, спостерігається лише гексагональна фаза ZnO. Це свідчить про те, що у зразках не утворюються інші вторинні фази. Однак подальше збільшення концентрації Mg від 5,0 ат. % до 20,0 ат.% приводить до появи на дифрактограмах відбивань на кутах $32,8^\circ$, $40,7^\circ$, $43,8^\circ$, $50,5^\circ$, $58,7^\circ$, $60,4^\circ$, що відповідають гексагональній фазі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (позначені зірочками, картка JCPDS № 00-007-0239).

При збільшенні концентрації магнію в розчині інтенсивності трьох основних піків фази ZnO (100), (002), (101) на дифрактограмах зменшуються, а півширина піків збільшується. Це вказує як на погіршення якості структури, так і на зменшення розмірів нанокристалів ZnO. Таку поведінку росту нанокристалів можна пояснити тим, що атоми Mg можуть розташовуватися на поверхні НЧ ZnO, внаслідок чого зменшується швидкість дифузії Mg в їх середину, що і запобігає росту нанокристалів. Одночасно, інтенсивність піків (100) при $32,8^\circ$ та (110) при $58,7^\circ$ фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$ зростає, що свідчить про збільшення її вмісту в синтезованому наноматеріалі.

Для встановлення впливу легування Mg на структурні характеристики нанокристалів ZnO ми визначали розмір їх ОКР (L), параметри (a , c , c/a) та об'єм ґратки (V) фази ZnO. Результати розрахунків представлені в таблиці 4.3.

Розрахунок розміру ОКР зразків за допомогою відомих рівнянь Шеррера показує, що збільшення кількості Mg призводить до зменшення L від $\sim 19,1$ нм до $\sim 8,5$ нм та невеликого збільшення V від 43,1 нм до 43,5 нм. Це підтверджує висновок, що зроблений раніше, про погіршення структурної якості матеріала при збільшенні рівня легування. Крім цього матеріал легований Mg НЧ ZnO характеризувався меншими параметрами кристалічної ґратки a та c у порівнянні зі значеннями відомими для масивного оксиду. Про це свідчить невелике зміщення піку (101) у бік більших кутів на дифрактограмах, наведених на вставці рис. 4.9.

Таблиця 4.3 – Структурні характеристики нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO. Для розрахунків вибрано найбільш інтенсивний пік (101) фази ZnO

Конц. домішки, ат. %	$2\theta_{(101)}$, град.	$(I^{\text{лег}}/I^{\text{нел}})_{(101)}$, %	$FWHM$, град.	$L_{(101)}$, нм	a , нм	c , нм	c/a	V , $\times 10^{-30}$ нм ³
0	36,23	100	0,65	19,1	0,31438	0,50367	1,6021	43,11
0,5	36,26	89	0,71	17,7	0,31463	0,50407	1,6021	43,21
1,0	36,29	88	0,72	17,5	0,31488	0,50448	1,6021	43,32
5,0	36,32	87	0,87	14,4	0,31513	0,50488	1,6021	43,42
10,0	36,33	75	1,04	12,0	0,31521	0,50501	1,6021	43,46
20,0	36,36	25	1,48	8,5	0,31547	0,50542	1,6021	43,56
JCPDS картка №01-079-2205	36,25	-	-	-	0,32501	0,52071	1,6021	47,63

Зміна розмірів елементарної комірки може бути пояснено як заміщенням Zn^{2+} (0,060 нм) в вузлах дещо меншими катіонами Mg^{2+} (0,057 нм) так і вбудовуванням їх у міжвузля матеріалу. Крім того, існує зворотне співвідношення між розміром та параметрами ґратки напівпровідникових нанокристалів, що було встановлено Шрейбером та співавторами [233]. Поява невеликої кількості вторинної фази у НЧ при 5,0 ат. %, очевидно, вказує на досягнення межі термодинамічної розчинності Mg в нанокристалах ZnO, що також підтверджується фазовою діаграмою подвійної системи MgO-ZnO [234].

ТЕМ та SEM зображення синтезованих нанокристалів ZnO представлені на рисунках 4.10 і 4.11. Обидва методи дозволяють побачити частинки зі сферичною формою та діаметром $D = (15 \pm 3)$ нм у випадку нелегованих зразків. Легування Mg призводить до зменшення розміру нанокристалів (до (10 ± 3) нм при 20,0 ат. %), що підтверджується також методом рентгенівського аналізу (рис. 4.8, табл. 4.3). З цих результатів випливає, що кристаліти матеріалу складаються з однієї ОКР.

При легуванні оксиду цинку 0,5 ат. % Mg нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стержнеподібну та аморфну сітку шириною (70-100) нм. Це також підтверджує результати XRD аналізу, про те що легування Mg погіршує кристалічну якість нанокристалів ZnO.

Квазісферичні нанооб'єкти діаметром (40-50) нм, що виявляються при 20,0 ат. %, можливо пов'язані з утворенням вторинної фази $Mg(OH)_2$, як про це свідчать результати рентгенівських та раманівських вимірювань.

Варто зазначити, що на основі аналізу результатів XRD, ТЕМ, SEM досліджень ми можемо чітко стверджувати, що синтезовані нанокристали ZnO не знаходяться в режимі квантового утримання (екситонний радіус Бора для ZnO становить $\sim 3,5$ нм [235]), що захищає процес легування матеріалу від впливу ефекту квантової ями.

Хімічний склад НЧ вимірювався з використанням методу енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (Oxford instruments), при 20 кеВ.

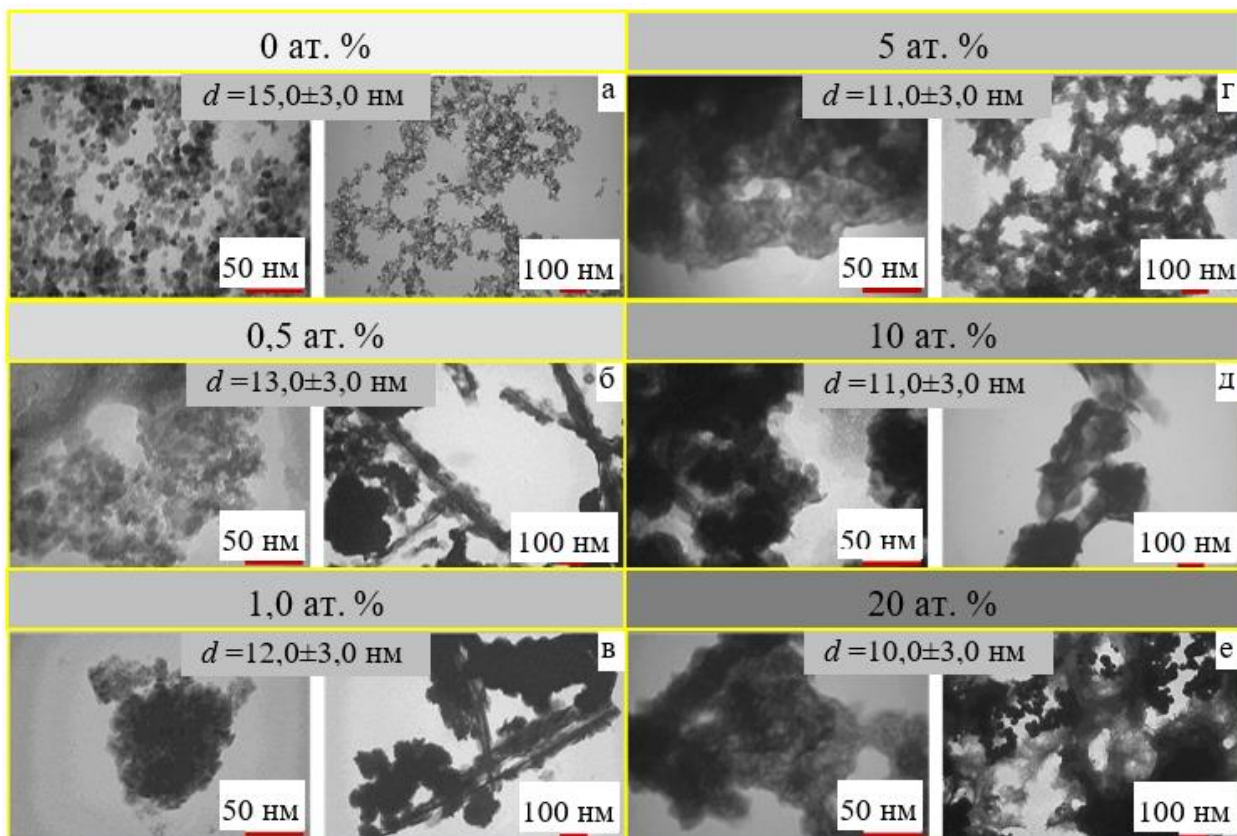


Рисунок 4.10 – ТЕМ зображення плівок з нелегованих (а) та легуваних (б-е) нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: 0,5 ат. % (б), 1,0 ат. % (в), 5,0 ат. % (г), 10,0 ат. % (д), 20,0 ат. % (е)

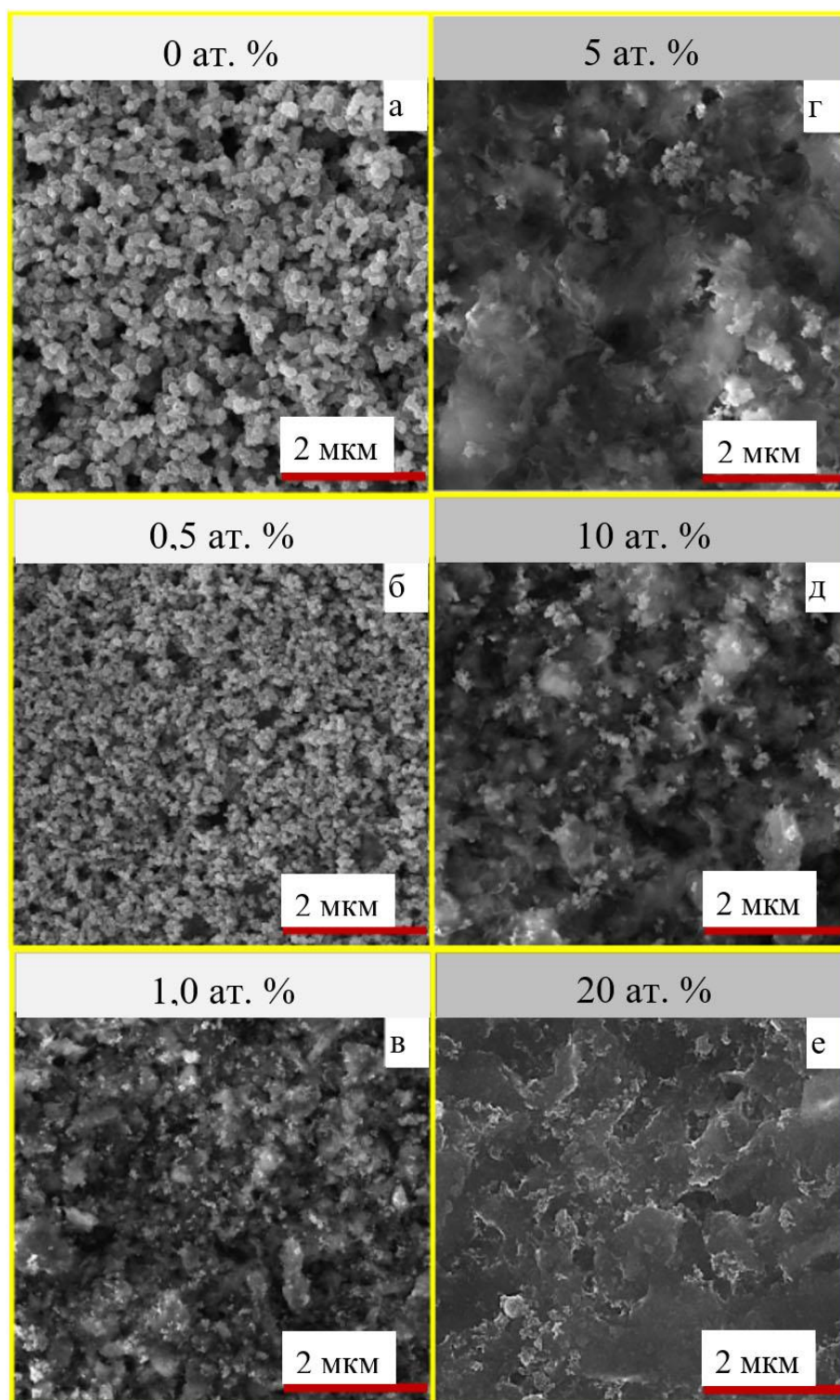


Рисунок 4.11 – SEM зображення плівок з нелегованих (а) та легуваних (б-е) нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: 0,5 ат. % (б), 1,0 ат. % (в), 5,0 ат. % (г), 10,0 ат. % (д), 20,0 ат. % (е)

Результати аналізу складу нанокристалів методом ЕДС, одержані як для нелегованих, так і для легованих Mg НЧ ZnO, вказують на успішне включення іонів магнію в кристалічну ґратку оксиду. Це добре видно з табл. 4.4 та рис. 4.12. Просторовий розподіл елементів Zn, O, Mg (на прикладі зразка з 1 ат. % Mg) свідчить, що синтезовані нанокристали складаються з елементів Zn і O з випадковим розподілом Mg за об'ємом НЧ і з незначними слідами залишкового Cl (до 0,3 ат.%), що обумовлюється використанням вихідної солі дихлориду магнію під час поліольного процесу. Як видно з табл. 4.2, нелеговані зразки мають високий ступінь стехіометрії ($\gamma_{\text{Zn/O}} = 0,97$). Збільшення концентрації домішки Mg у прекурсорі приводить до збільшення рівня включення Mg в ґратку оксиду цинку, який досягає межі розчинності 4 ат. % при номінальному введеному обсязі 20 ат. %. Також, легування викликає погіршення стехіометрії синтезованих нанокристалів з $\gamma = 0,97$ (для нелегованого зразка) до $\gamma = 0,51$ (для зразків легованих 20 ат. % Mg). Як свідчать вимірювання методами XRD, TEM, SEM, це може бути спричинено утворенням дефектів, пов'язаних з киснем, на поверхні нанокристалів, а також вторинних фаз, що містять кисень.

Таблиця 4.4 – Аналіз хімічного складу нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат. %	C _{Zn} , ат. %	C _O , ат. %	C _{Mg} , ат. %	Mg, x	C _{Cl} , ат. %	$\gamma_{\text{Zn/O}}$ ДЛЯ НЕЛЕГ. $\gamma_{(\text{Zn}+\text{Mg})/\text{O}}$ ДЛЯ ЛЕГОВАНИХ
0	49,1	50,6	0,0	0	0,3	0,97
0,5	46,2	53,0	0,5	0,04	0,3	0,88
1,0	42,3	56,7	0,8	0,06	0,2	0,76
5,0	41,3	57,1	1,4	0,11	0,2	0,75
10,0	39,9	58,1	1,7	0,13	0,3	0,72
20,0	30,1	66,0	3,6	0,30	0,3	0,51

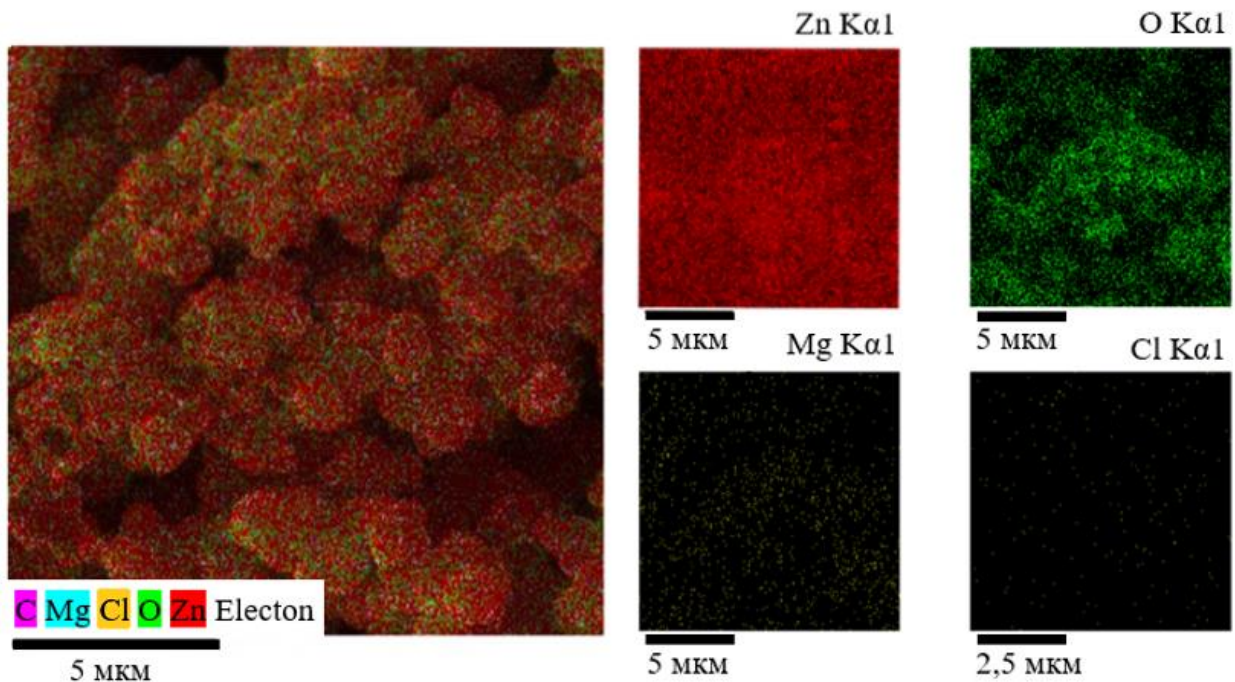


Рисунок 4.12 – Розподіл елементів Zn, O, Mg, Cl у нанокристалах ZnO, з рівнем легування Mg 1,0 ат. %, одержаний методом ЕДС

4.1.3 Структурні характеристики плівок CuO

Мікрофотографії поверхні тонких шарів оксиду міді наведені на рисунку 4.13. Як видно з рисунка, тонкі шари мають полікристалічну структуру. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в зразках зменшується від 1 мкм ($T_s = 573$ К) до 200 нм ($T_s = 673$ К). Однак при більш високих температурах синтезу розмір зерен тонких шарів зростає досягаючи (1,5 - 2,0) мкм у шарах нанесених при $T_s = 723$ К. Кристаліти зразків синтезованих при низьких температурах мають кубічну огранку.

Профілі рельєфу поверхні зразків були одержані за допомогою профілометра Dektak XT. При цьому було проведено по три вимірювання для кожного зразка. Усереднений графік профілю поверхні знайдений за допомогою програмного забезпечення пакету OriginPro. У подальшому графік зсувався в напрямку осі у таким чином щоб його мінімум (скляна підкладка без тонкого шару) відповідав нулю. Це дозволило визначити товщину зразків. Встановлено, що середня товщина плівок лежала в діапазоні від 0,8 мкм

($T_s = 723$ К) до 2,2 мкм ($T_s = 573$ К).

Були проведені структурні дослідження тонких шарів окиду міді нанесених при різній температурі підкладки. Відповідні дифрактограми наведені на рис. 4.14. Аналіз одержаних дифрактограм тонких шарів показав, що вони були однофазними. Домінуючими за інтенсивністю були відбиття від кристалографічних площин (002) та (111) моноклінної ґратки CuO . Як видно з рисунку 4.14, на дифрактограмах також реєструвалися піки на кутах $2\theta = 32,45^\circ, 35,50^\circ, 38,73^\circ, 48,72^\circ, 53,45^\circ, 58,33^\circ, 61,54^\circ, 65,79^\circ, 66,25^\circ, 68,09^\circ, 75,23^\circ$ що відповідали відбиванням від площин (-110), (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (022), (-311), (-220), (-222) моноклінної фази CuO .

АСМ зображення поверхні тонких шарів окиду міді, наведені на рис. 4.15. Встановлено, що одержані плівки мають однорідну поверхню з щільно упакованою мікроструктурою за всією площею поверхні зразків. Аналогічна морфологія поверхні тонких шарів CuO спостерігалася в [13].

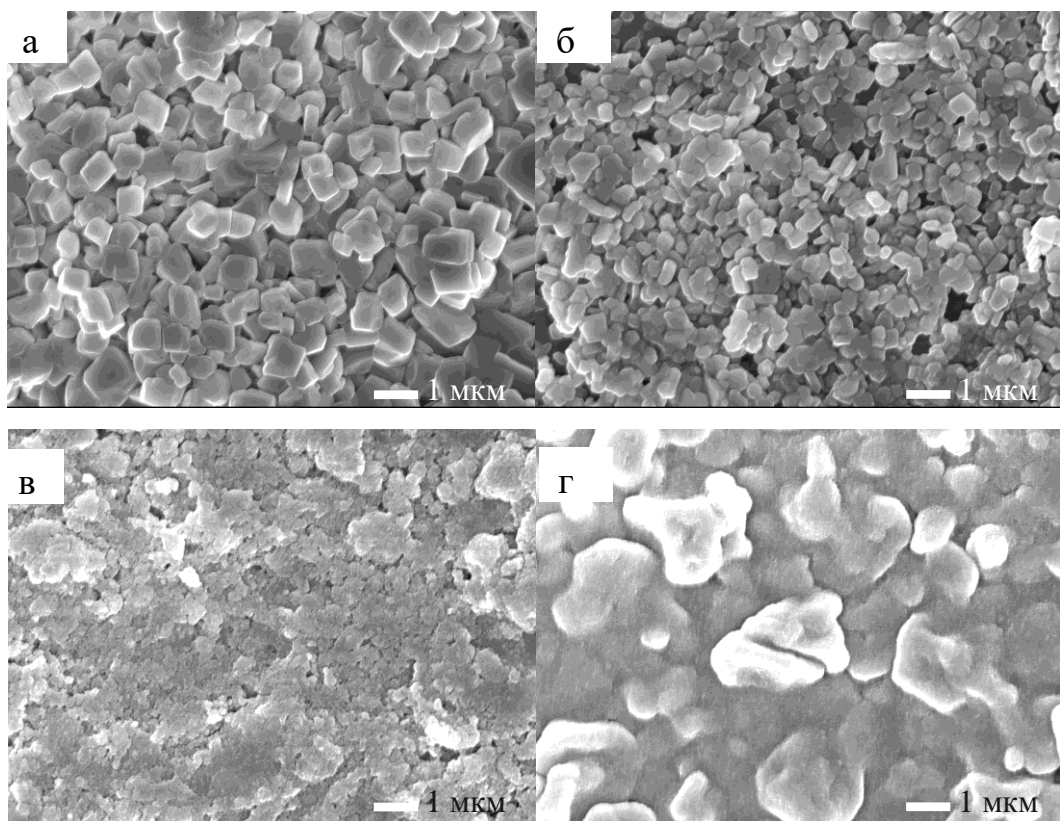


Рисунок 4.13 – FESEM зображення поверхні зразків, одержаних при T_s , К: 573 (а), 623 (б), 673 (в), 723 (г)

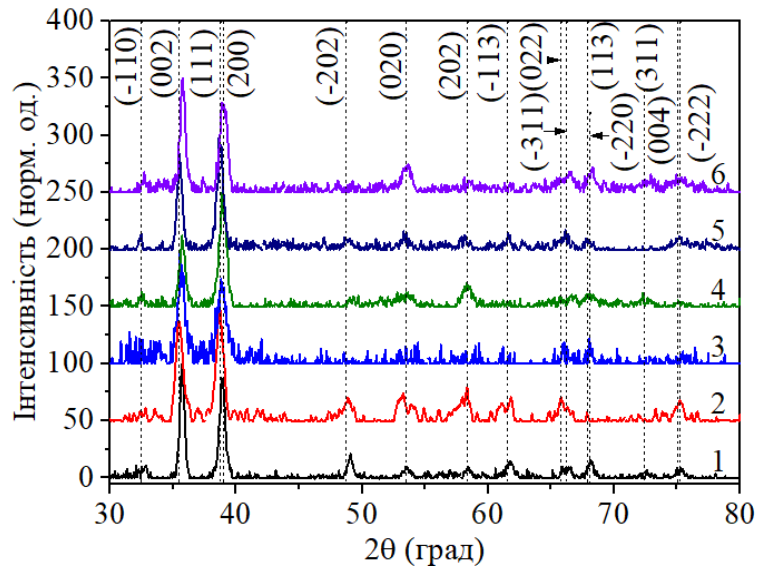


Рисунок 4.14 – Дифрактограми від зразків, одержаних при T_s , К: 723 (1), 748 (2), 773 (3), 793 (4), 813 (5) та 833 (6)

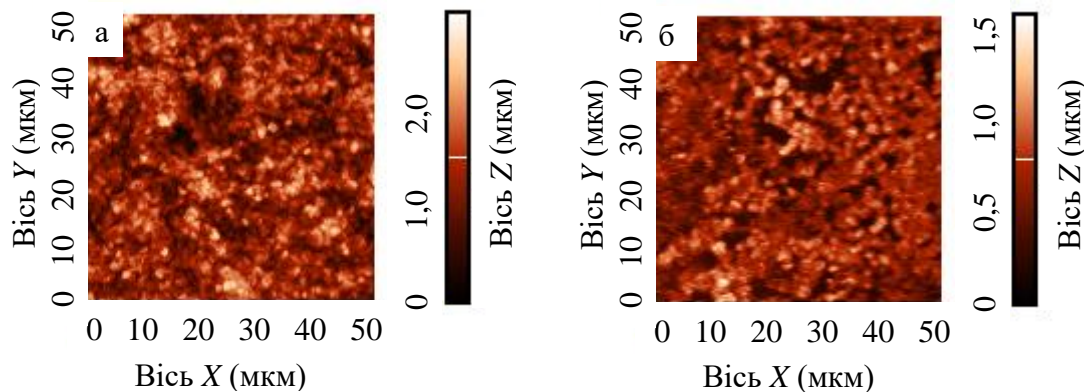


Рисунок 4.15 – АСМ зображення поверхні тонких шарів оксиду міді, одержаних при $T_s = 643$ К (а), 653 К (б)

4.2 Субструктурні характеристики тонких шарів оксидів металів [30–32, 36, 44, 49, 50, 53]

Розрахунки параметрів субструктури тонких шарів MgO проводилися нами в напрямі [111] кристалічної ґратки кубічної фази (за відбиванням від площини (111) та (222)). Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікродеформацій в кристалографічному напрямі [111] узагальнені в таблиці 4.5 та на рис. 4.16. З рисунку добре видно, що значення параметрів субструктури тонких шарів, одержані за допомогою різних апроксимацій, добре корелюють між собою, що ми й маємо спостерігати згідно теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність одержаних результатів. Найбільш точними з них є значення одержані методом потрійної згортки функцій, які в подальшому і будемо обговорювати.

Таблиця 4.5 – Субструктурні особливості тонких шарів MgO, одержані з використанням різних апроксимацій

<i>T, K</i>	<i>(hkl)</i>	<i>L, нм</i>			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
643	(111)-(222)	37,7	63,1	42,8	3,17	2,35	2,75
653	(111)-(222)	20,1	49,5	27,9	2,37	1,14	1,89
663	(111)-(222)	16,1	17,8	16,2	2,56	0,91	1,91
673	(111)-(222)	27,2	41,4	29,6	3,77	2,67	3,19
683	(111)-(222)	32,5	65,2	40,7	4,82	3,99	4,35
693	(111)-(222)	21,0	24,0	21,2	4,12	3,20	1,71

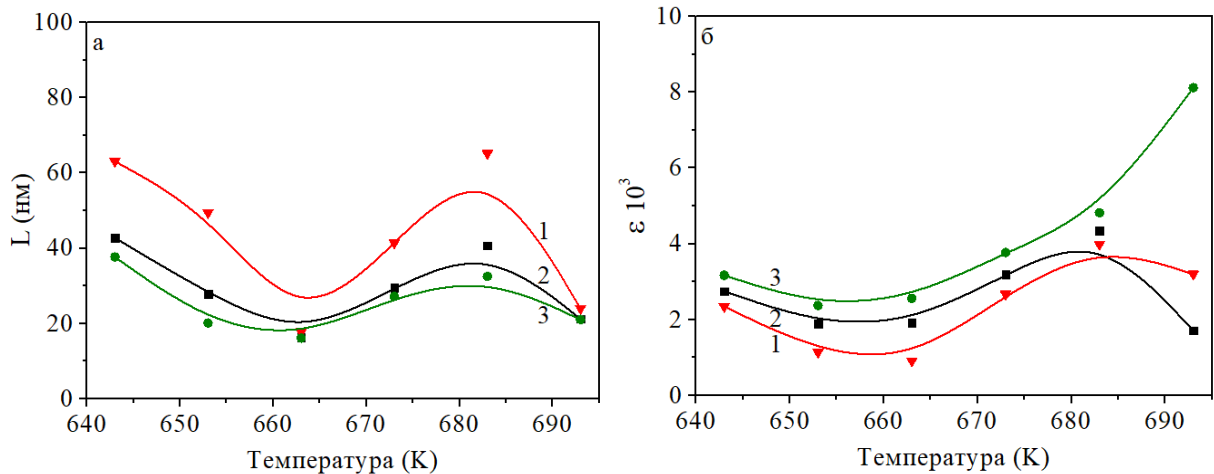


Рисунок 4.16 – Вплив температури підкладки на розмір ОКР L (а) та рівень мікродеформацій ε (б) у тонких шарах MgO. Розрахунки проведені за допомогою апроксимацій Коші (3) та Гауса (1), а також методом потрійної згортки (2)

З рис. 4.16 а видно, що при збільшенні температури синтезу розмір ОКР у тонких шарах у напрямі [111] спочатку зменшується від 43 нм ($T_s = 643$ К) до 16 нм ($T_s = 663$ К), а потім зростає до 41 нм ($T_s = 683$ К). Дещо менші значення ОКР $L = 15$ нм з використанням співвідношення Шеррера були одержані авторами [236] для тонких шарів оксиду магнію синтезованих з розчину ацетилацетонату магнію при температурах 673 К та 723 К. Подібні значення ($L = 16$ нм) наведені також у роботі [219], автори якої синтезували тонкі шари MgO при температурі (673 – 873) К з розчину ацетату магнію з концентрацією 0,15 М, 90 % етанолу, 5 % HCl та 5 % триетиленгліколю.

Залежність рівня мікродеформацій від температури синтезу для досліджених тонких шарів (рис. 4.16 б) має характер подібний до зміни розмірів ОКР. Мікродеформації в тонких шарах MgO спочатку дещо зменшуються від $\varepsilon = 2,75 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 643$ К) до $1,89 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 653$ К), а потім зростають до $4,35 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 683$ К).

За відомими значеннями мікродеформацій в роботі був розрахований рівень мікронапружень у конденсатах MgO. Встановлено, що мікронапруження у зразках змінювалися в інтервалі від $\sigma = 154$ МПа до $\sigma = 392$ МПа.

Відомо, що дислокації є ефективними рекомбінаційними центрами у сполуках A_2B_6 , які обмежують час життя носіїв заряду. Тому за відомими значеннями параметрів субструктури нами була проведена оцінка середньої густини дислокацій в одержаних зразках (табл. 4.6). Залежності середньої густини дислокацій на межах ОКР, в їх середині та повної від температури осадження представлені на рис. 4.17.

Таблиця 4.6 – Структурні та субструктурні характеристики тонких шарів MgO

T, K	$a, \text{ нм}$	$V \cdot 10^{-29}, \text{ м}^3$	$\sigma, \text{ МПа}$	$\rho_L \cdot 10^{-15}, \text{ лін/м}^2$	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-15}, \text{ лін/м}^2$	$\rho_{L\varepsilon} \cdot 10^{-16}, \text{ лін/м}^2$
643	0,42154	7,491	248	1,63	2,04	1,02
653	0,42214	7,523	386	3,85	4,94	2,44
663	0,42270	7,553	172	1,14	9,84	1,87
673	0,42206	7,518	288	3,41	2,75	1,71
683	0,42196	7,513	392	1,81	5,09	1,70
693	0,42161	7,494	154	6,66	7,81	1,27

Як видно з рисунку, густина дислокацій на межі ОКР при підвищенні температури підкладки спочатку дещо збільшується, а потім починає зменшуватися. Концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому дещо збільшується. В результаті повна концентрація дислокацій у тонких шарах слабо залежить від температури ($\rho_{L\varepsilon} = (1,02 - 2,44) \cdot 10^{-16} \text{ лін/м}^2$). Наші розрахунки свідчать, що дислокації в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм кристалітів тонких шарів MgO практично вільний від дислокацій.

Щоб визначити вплив вмісту магнію в сполуці на субструктурні характеристики були проведені дослідження тонких шарів твердого розчину ZMO нанесених з прекурсору різного складу.

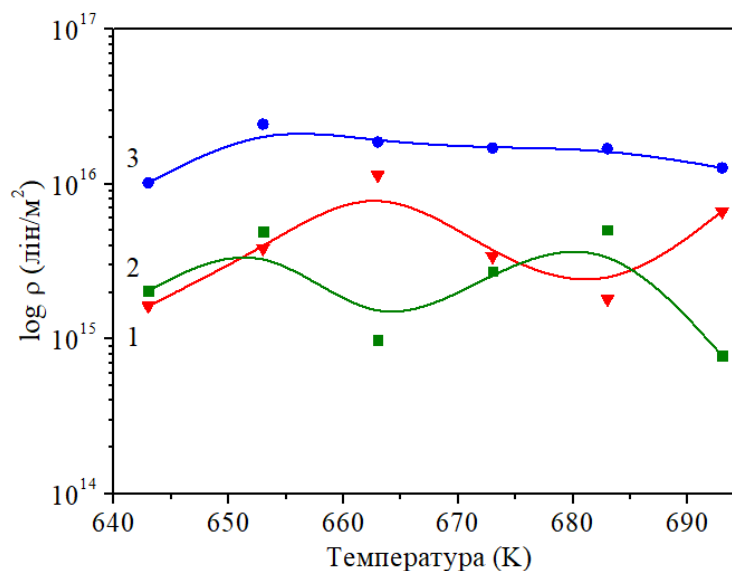


Рисунок 4.17 – Залежність концентрації дислокацій у тонких шарах MgO від температури синтезу: густина дислокацій розташованих у середині ОКР (1); густина дислокацій, що утворюють межі блоків (2); загальна концентрація дислокацій у матеріалі (3). Використані рефлекси (111)-(222)

Розрахунки параметрів субструктури плівок проводилися нами в напрямі [002] кристалічної ґратки гексагональної фази (за відбиванням від площини (002) та (004) ZnO). Результати розрахунку розмірів ОКР у шарах наведені на рис. 4.18. Залежності рівня мікродеформацій ε в плівках від x наведено на рис. 4.19. Їх вигляд нагадує залежності $L - x$.

З рисунків 4.18-4.19 добре видно, що значення параметрів субструктури плівок, одержаних за допомогою різних апроксимацій, добре корелюють між собою, що повинно відбуватися згідно теоретичних міркувань. Як вже вказувалося, це свідчить про достовірність результатів. Однак, найбільш точними з них є значення одержані методом потрійної згортки.

Як для випадку нелегованих плівок MgO, у шарах твердих розчинів нами була проведена оцінка середньої густини дислокацій. Для цього використані данні одержані методом потрійної згортки (табл. 4.2). Відповідні вирази для розрахунків наведені у розділі 2 та роботах [217, 218].

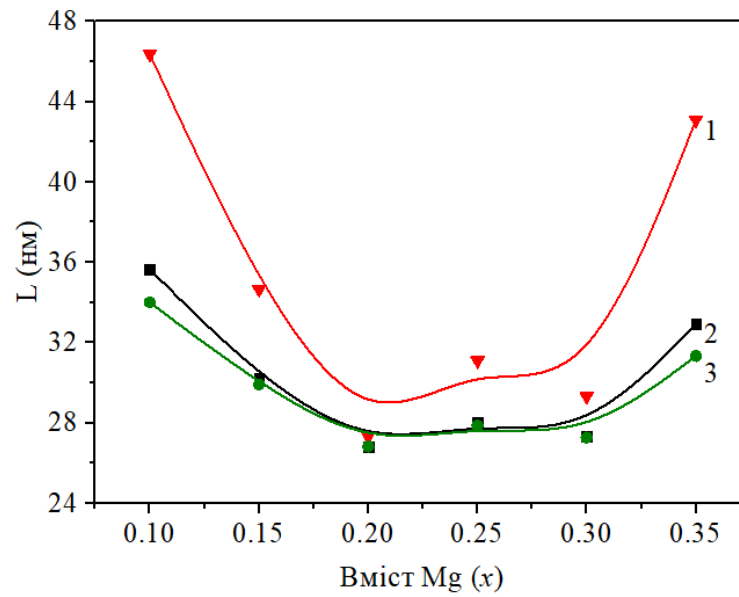


Рисунок 4.18 – Розмір ОКР L плівок, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg. Розрахунки проведені методом потрійної згортки (2), Гаусса (3) та Коші (1)

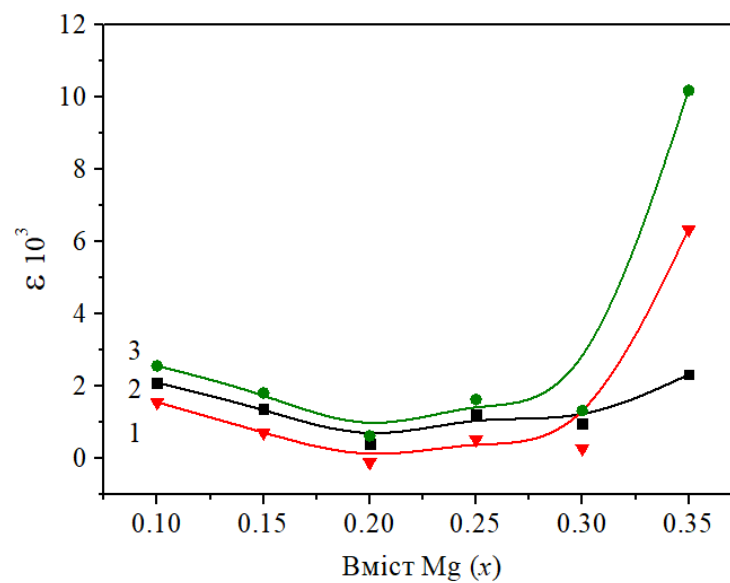


Рисунок 4.19 – Рівень мікродеформацій ε в тонких шарах, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg. Розрахунки проведені методом потрійної згортки (2), Гаусса (3) та Коші (1)

Залежності середньої густини дислокацій на межах ОКР, в їх середині та повної від температури осадження представлені на рис. 4.20.

Як видно з рисунку, густина дислокацій на межі ОКР при збільшенні вмісту Mg спочатку зменшується, а потім починає збільшуватися. Концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому дещо збільшується. В результаті повна концентрація дислокацій у плівках лежить в інтервалі $\rho_{L\varepsilon} = (2,25 - 10,47) \cdot 10^{-15}$ лін/м². Наші розрахунки свідчать, що дислокації в основному зосереджені на межах ОКР, в той час як об'єм кристалітів тонких шарів практично вільний від дислокацій.

Дослідження структурних особливостей плівок аналогічні наведеним вище, проведені також для шарів CuO, осаджених в діапазоні температур $T_s = (723 - 833) K$ (табл. 4.7).

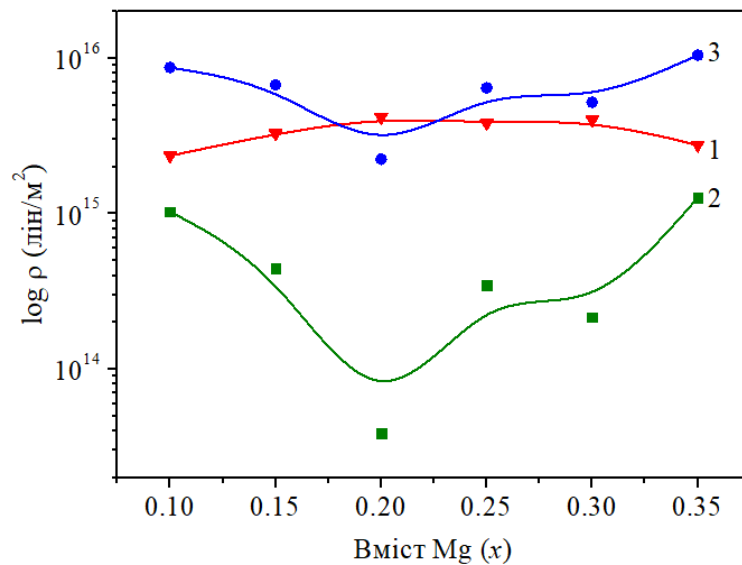


Рисунок 4.20 – Залежність густини дислокацій у тонких шарах ZMO, одержаних з прекурсорів з різним вмістом Mg. Густина дислокацій розташованих у середині ОКР (1); густина дислокацій, що утворюють межі блоків (2); загальна концентрація дислокацій у матеріалі (3)

Таблиця 4.7 – Субструктурні особливості тонких шарів CuO, одержані з використанням різних апроксимацій

T, K	(hkl)	$L, \text{нм}$			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
723	(002)-(004)	24,9	20,9	25,3	1,91	1,60	1,19
748	(002)-(004)	43,9	56,7	45,3	1,69	0,87	1,34
773	(002)-(004)	17,9	16,1	18,0	2,16	1,38	1,43
793	(002)-(004)	32,7	35,4	32,8	1,11	0,21	0,81
813	(002)-(004)	21,1	15,9	22,0	2,65	2,82	1,45
833	(002)-(004)	49,5	95,3	60,5	11,09	8,75	2,76

Розрахунки параметрів субструктури тонких шарів здійснювалися нами в напрямі [002] кристалічної ґратки моноклінної фази (за відбиванням від площини (002) та (004) CuO). Результати розрахунку розмірів ОКР у плівках наведені в табл. 4.7 та на рис. 4.21 а. Як видно з рисунку, L при температурі осадження зразків вище 820 К починає стрімко збільшуватися.

Залежність рівня мікродеформацій ε в тонких шарах від температури підкладки під час осадження наведено на рис. 4.21 б. Її вигляд схожий з залежністю $L - T_s$. З рисунку 4.21 добре видно, що значення параметрів субструктури тонких шарів, які були одержані за допомогою різних методів, близькі один до одного.

Одержані залежності середньої густини дислокацій на межах ОКР, в їх середині та повної від температури осадження плівок наведені на рис. 4.22. Як видно з рисунку, густина дислокацій на межі ОКР при температурах підкладки під час осадження тонких шарів сполуки CuO більших за 820 К починає різко зростати. В той же час концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому зменшується. В результаті повна концентрація дислокацій у шарах лежить в інтервалі $\rho_{L\varepsilon} = (3,76 \cdot 10^{-15} - 1,21 \cdot 10^{-16})$ лін/м². Одержані результати свідчать, що дислокації, в основному, як і у випадку плівок MgO, знаходяться у середині ОКР.

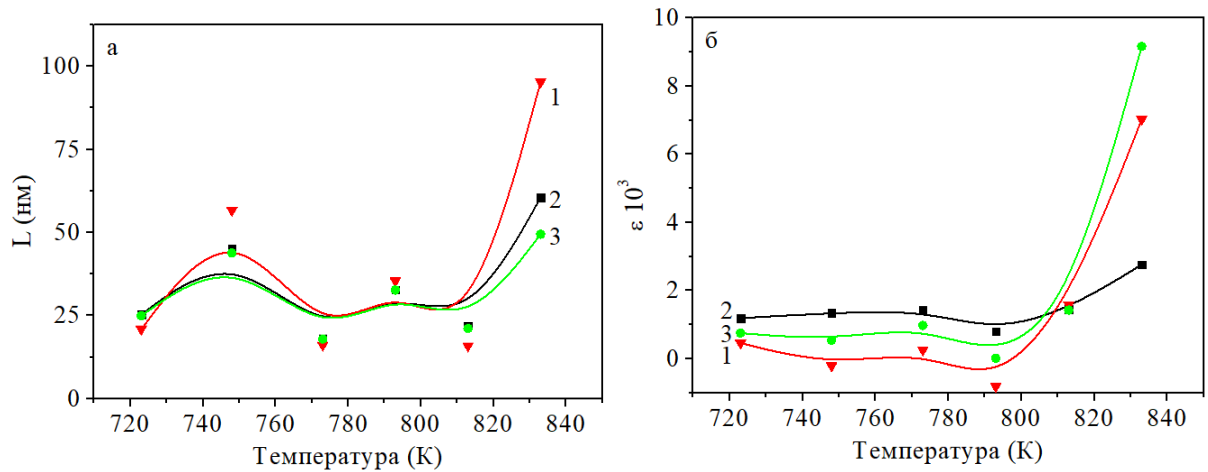


Рисунок 4.21 – Розмір ОКР (а) та рівень мікродеформацій (б) в тонких шарах CuO , одержаних при різній температурі осадження. Розрахунки проведені методом потрійної згортки (2), Гаусса (3) та Коші (1)

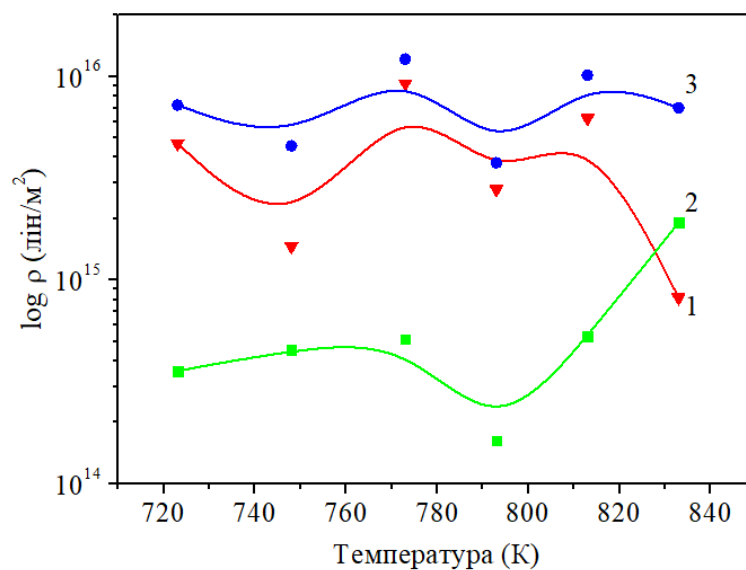


Рисунок 4.22 – Залежність густини дислокацій у тонких шарах CuO , одержаних при різній температурі підкладки. Густина дислокацій розташованих у середині ОКР (1); густина дислокацій, що утворюють межі блоків (2); загальна концентрація дислокацій у матеріалі (3)

Висновки до розділу 4

В результаті комплексного дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей тонких шарів MgO, ZMO, CuO одержаних при різних фізико-технологічних умовах осадження встановлено, що:

1. Наноструктуровані та мікроструктуровані плівки оксиду магнію та міді одержані методом спреї-піролізу були однофазними у всьому дослідженому інтервалі температур осадження (для MgO $T_s=(643-693)$ К, для CuO $T_s=(723-833)$ К) та містили кубічну фазу MgO і моноклінну фазу CuO відповідно. Тонкі шари твердого розчину ZMO, нанесені з прекурсорів (хлориду магнію ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) та хлориду цинку ($ZnCl_2$)) були двофазними та містили гексагональну фазу ZnO і кубічну фазу MgO. НЧ ZnO легованого Mg, одержані поліольним синтезом були однофазними до концентрації магнію у матеріалі $C_{Mg} < 5,0$ ат. %. Аналіз хімічного складу НЧ методом ЕДС підтвердив успішне включення атомів Mg в ґратку твердого розчину. Знайдені значення сталих кристалічної ґратки для шарів оксидів магнію, цинку міді та наночастинок ZMO.

3. Нелеговані НЧ ZnO мають високий ступінь стехіометрії ($\gamma_{Zn/O} = 0,97$). Збільшення концентрації домішки Mg у прекурсорі приводить до збільшення рівня включення Mg в ґратку оксиду цинку, який досягає межі розчинності 3,6 ат. % при вмісті магнію у прекурсорі 20 ат. %. Легування викликає погіршення стехіометрії синтезованих нанокристалів у бік збільшення концентрації кисню з $\gamma = 0,97$ (для нелегованого зразка) до $\gamma = 0,51$ (для зразків легованих 20 ат. % Mg).

4. Визначено розмір ОКР у плівках MgO, CuO, твердого розчину ZMO. За величиною мікрореформацій ε та розміром ОКР L проведена оцінка середньої густини дислокацій, що утворюють межі ОКР знаходяться в середині субзерен та повної. Розмір ОКР плівок CuO змінюється в інтервалі $L = (18-45)$ нм при $T_s = (723-813)$ К, а потім зростає до 61 нм ($T_s = 833$ К). При цьому рівень мікрореформацій слабо зростає від $\varepsilon = 0,81 \times 10^{-3}$ до $1,45 \times 10^{-3}$ в інтервалі зміни $T_s = (723-813)$ К, а при $T_s = 683$ К зростає до значення $2,76 \times 10^{-3}$.

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ MgO,
ZMO, CuO ТА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ5.1 Оптичні характеристики сполук ZnO, MgO та ZMO [30, 35, 42,
46–48]

Для приладового застосування плівок оксидів, наприклад, в геліоенергетиці та ФЕП, досить важливою є оптимізація їх оптичних характеристик. Це й зумовило необхідність дослідження та аналізу оптичних характеристик тонких шарів оксидів Mg, Zn, Cu, одержаних методом спреї піролізу.

Спектри пропускання плівок оксиду магнію представлені на рис. 5.1 а. Як видно з рисунка, найбільший коефіцієнт пропускання мають зразки, одержані при температурах підкладки $T_s = 643$ К та 653 К. Найменший показник пропускання мають шари нанесені при найнижчих температурах (643 К, 653 К). Одержані дані добре корелюють з результатами структурних досліджень та літературними даними, оскільки зниження пропускарської здатності матеріалу звичайно пов'язують з підвищеною дефектністю шарів та присутністю в них додаткових границь зерен.

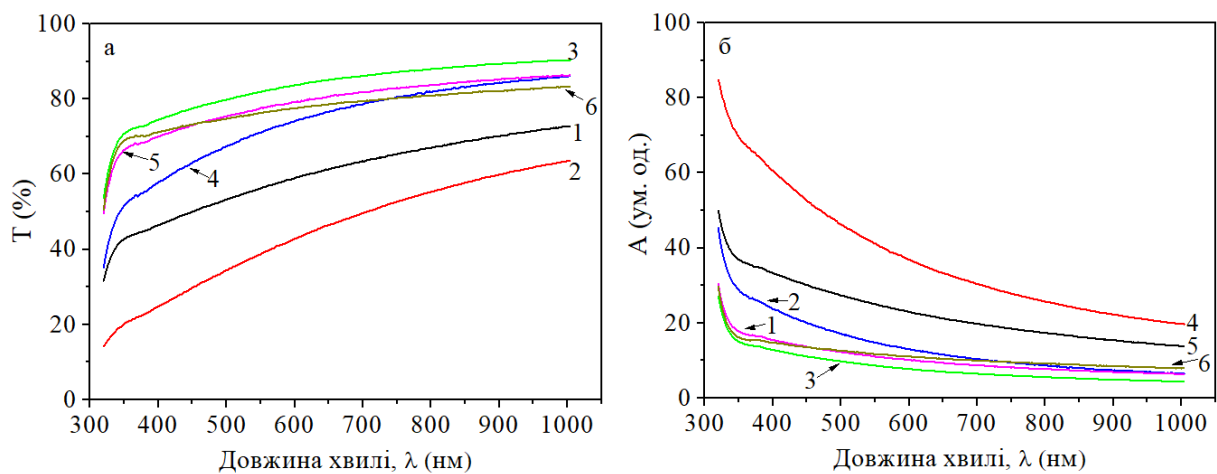


Рисунок 5.1 – Спектри пропускання (а) і поглинання (б) плівок оксиду магнію одержаних при температурі підкладки T_s , К: 643 (1), 653 (2), 663 (3), 673 (4), 683 (5), 693 (6)

На рис. 5.1 б представлені розраховані нами спектри поглинання плівок MgO. Найбільше поглинання світла, як і передбачалося, спостерігалось у шарах одержаних при більш низьких температурах підкладки.

На рис. 5.2 для досліджених плівок оксиду магнію наведені типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Перетин дотичної до цих залежностей з віссю абсцис визначає оптичну ширину λ_3 матеріалу [237]. Одержані нами значення E_g лежали в інтервалі від 3,38 еВ до 3,69 еВ, при цьому спостерігалася тенденція до збільшення ширини λ_3 матеріалу при підвищенні температури нанесення шарів. Слід відзначити, що знайдені значення виявилися значно меншими, ніж у масивного оксиду магнію ($E_g = 7,3$ еВ). Подібні результати ($E_g = (3,81 - 3,92)$ еВ) були одержані також авторами роботи [237]. Вони досліджували плівки MgO нанесені методом спіно-котінгу. Авторами для цього використовувався 0,1 М іонний розчин магнію, який був виготовлений шляхом розчинення шестиводневого нітрату магнію $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ в етанолі $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ з додаванням азотної кислоти як стабілізатору.

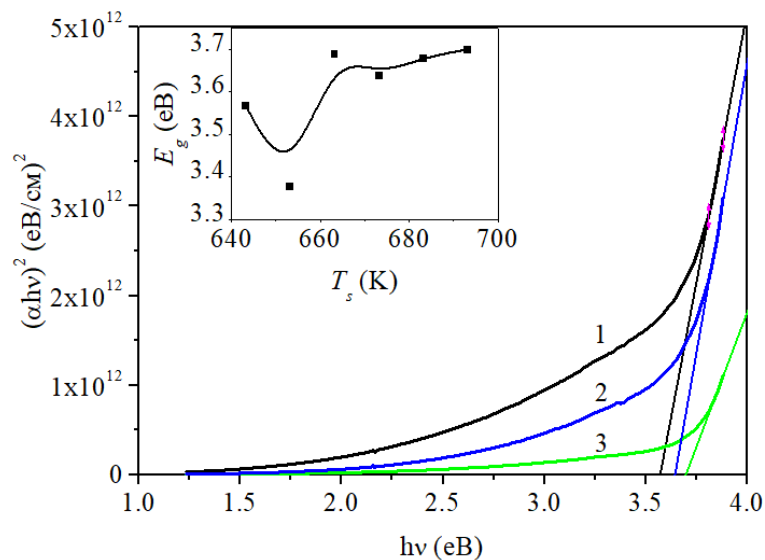


Рисунок 5.2 – Типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для зразків оксиду магнію, одержаних при температурах підкладки T_s , К: 643 (1), 663 (3), 673 (2). Вставка: залежність ширини λ_3 E_g від температури підкладки T

Ширина ЗЗ плівок MgO, одержаних методом спреї-піролізу С. Nisatharaju та ін. [127], виявилася ще нижчою ніж у наших зразків, і склала $E_g = 2,5$ еВ. Як прекурсор для виготовлення плівок, автори використали 0,05 М гексагідрат хлориду магнію, розчиненого в деіонізованій воді. У деяких роботах одержані дещо вищі значення ширини ЗЗ оксиду магнію. Так в [236] для нанодротів MgO, синтезованих термічним методом було знайдено, що $E_g = 4,51$ еВ. Значення ширини ЗЗ, що лежали в діапазоні від (4,1-4,6) еВ були визначені для НЧ, одержаних шляхом хімічного осадження [124] і $E_g = 4,2$ еВ, нанесених методом спреї-піролізу [132]. Більші значення ширини ЗЗ матеріалу вказані у цих роботах пов'язані з малим розміром досліджених НЧ або нанодротів.

У роботі [238] нами були досліджені оптичні властивості плівок оксиду цинку, одержаних при різній температурі підкладки $T_s = (473-673)$ К, $\Delta = 50$ К. Результати цих досліджень наведено далі в цьому розділі. На рис. 5.3 представлені спектри пропускання та поглинання плівок ZnO, зняті в діапазоні довжин хвиль ($\lambda = (350-800)$ нм).

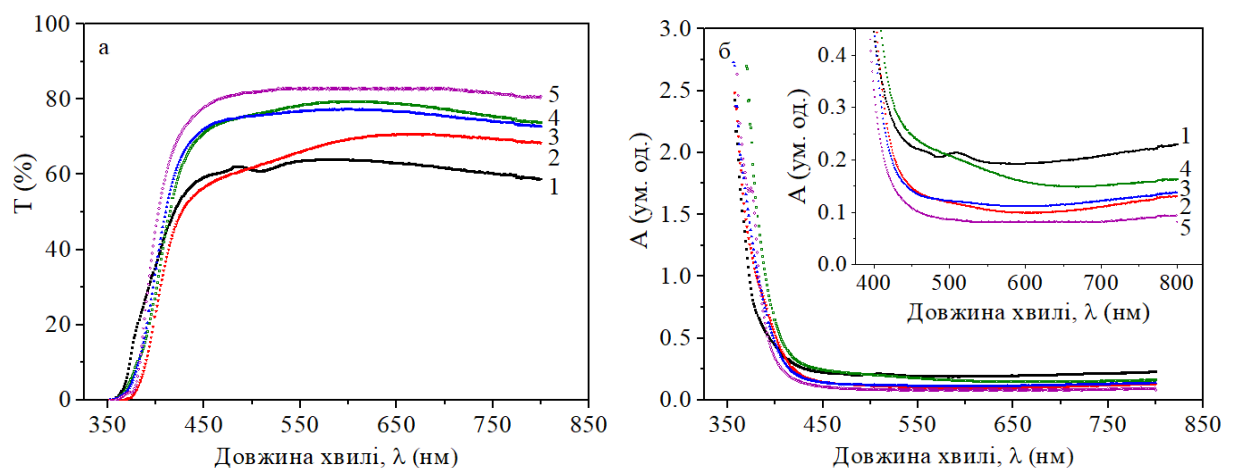


Рисунок 5.3 – Спектри пропускання (а) і поглинання (б) плівок оксиду цинку одержаних при температурі підкладки T_s , К: 473 (1), 623 (2), 573 (3), 523 (4), 673 (5). На вставці наведено масштабоване зображення

Як видно з рис. 5.3 а плівки ZnO мають досить високе значення коефіцієнту пропускання світла T (від 60 % до 80 %) у діапазоні довжин хвиль більших $\lambda = 430$ нм. Найвищі значення пропускання світла були характерні для зразків нанесених при $T_s = 673$ К. З рис. 5.3 б видно, що одержані плівки мають досить низькі значення коефіцієнтів поглинання світла, що дозволяє застосовувати їх як віконні шари СЕ. Аналогічно плівкам MgO, нами будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для зразків ZnO, вони наведені на рис 5.4.

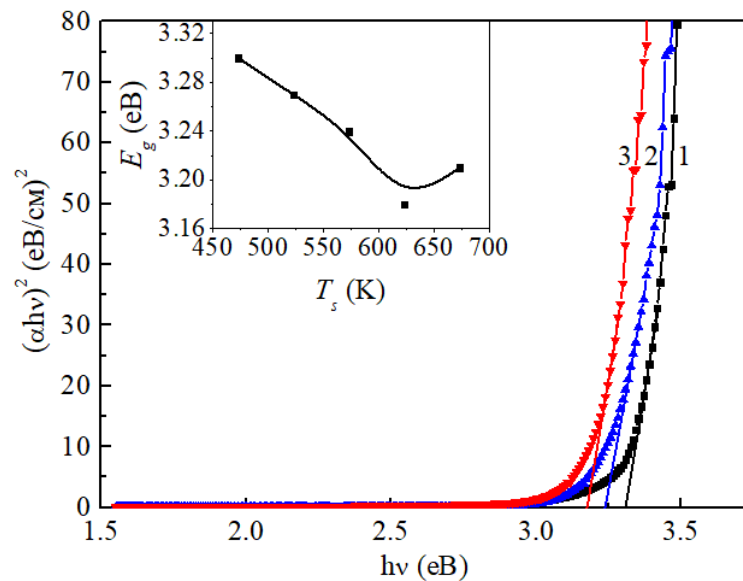


Рисунок 5.4 – Типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для плівок оксиду цинку, одержаних при температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 573 (2), 623 (3). Вставка: залежність ширини ЗЗ E_g від температури підкладки T_s плівок ZnO

Було визначено, що значення ЗЗ змінювались в залежності від T_s в діапазоні від 3,18 eV до 3,30 eV. Варто зауважити, що значення E_g у масивному матеріалі ZnO складає 3,37 eV. Як видно з вставки на рис. 5.4, при збільшенні температури осадження плівок ZnO, ЗЗ матеріалу зменшується, а після досягнення значення $T_s = 623$ К починає збільшуватися. Така поведінка ширини ЗЗ може бути пов'язана зі збільшенням розміру зерен плівок ZnO, а також покращенням їх структурної якості (зменшення кількості дефектів) при збільшенні температури підкладки. Наявність великої кількості дефектів дещо

зменшує значення E_g у плівках відносно значень масивного матеріалу. Однак, при осадженні при достатньо високих T_s утворюються плівки з невеликою кількістю структурних дефектів та великим розміром зерна, що наближує ЗЗ одержаних плівок до значень масивного ZnO. У роботах [239, 240] були виявлені аналогічні тенденції зміни E_g від температури нанесення зразків.

На рис. 5.5 представлені спектри пропускання та поглинання НЧ ZMO, зняті в УФ і видимому діапазоні довжин хвиль ($\lambda = (320-800)$ нм). Залежність $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$, наведена на рис. 5.6, використана для визначення оптичної ширини ЗЗ нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO.

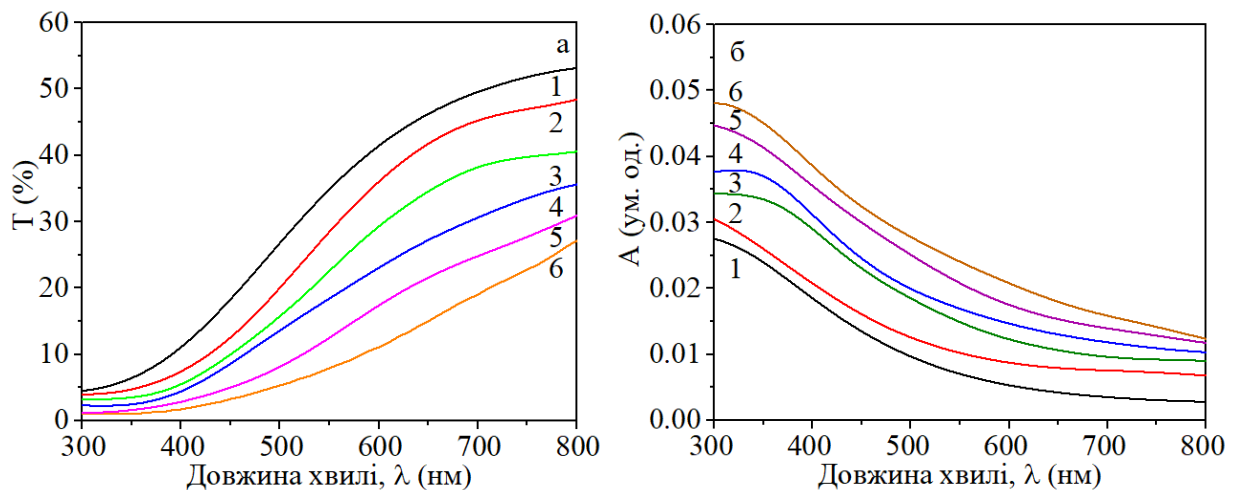


Рисунок 5.5 – Спектри пропускання (а), поглинання (б) плівок з нелегованих та легованих нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: 0 ат. % (1), 0,5 ат. % (2), 1,0 ат. % (3), 5,0 ат. % (4), 10,0 ат. % (5), 20,0 ат. % (6)

Встановлено, що легування Mg приводить до зміщення краю поглинання матеріалу в напрямі більших енергій. При цьому, ми виключаємо можливу зміну ширини ЗЗ за рахунок квантових ефектів, оскільки, як вказувалося синтезовані нанокристали мають більші розміри порівняно з радіусом Бору ZnO [235].

Одержану зміну E_g можна пояснити розупорядкуванням кристалічної ґратки викликаним легуванням матеріалу, утворенням твердих розчинів в матеріалі, надлишком атомів кисню в матеріалі та ефектом Бурштейна-Мосса (Burstein-Moss), що описується рівнянням [81, 241]:

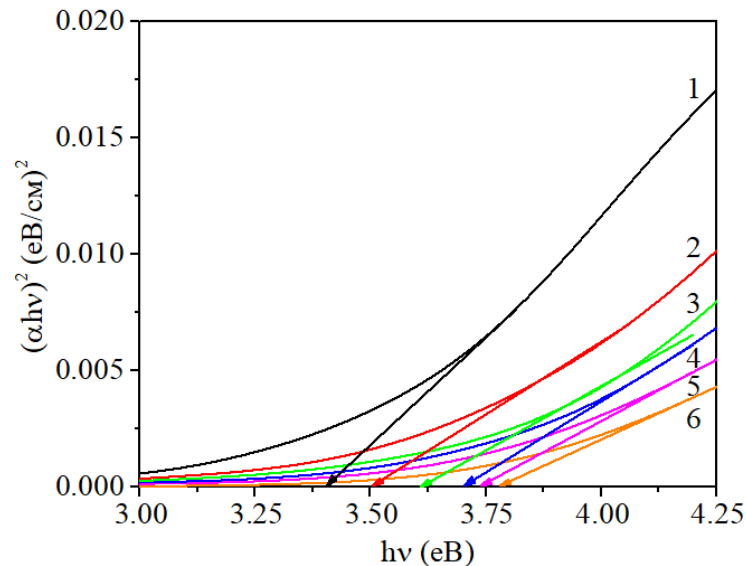


Рисунок 5.6 – Залежність $(\alpha hv)^2 - (hv)$, що використана для визначення E_g плівок з нелегованих та легованих нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: 0 ат. % (1), 0,5 ат. % (2), 1,0 ат. % (3), 5,0 ат. % (4), 10,0 ат. % (5), 20,0 ат. % (6)

$$E_g^{onm} = E_g + E_g^{BM}, \quad E_g^{BM} = h^2 N^{2/3} / 8m_e^* \pi^{2/3},$$

де E_g^{BM} – зміщення Бурштейна-Мосса;

h – стала Планка;

N – концентрація носіїв;

m_e – ефективна маса електронів в зоні провідності.

Виявлено, що E_g зразків лежить в інтервалі від 3,40 еВ (при 0 ат. %) до 3,79 еВ (при 20 ат. %). Результати розрахунків оптичних характеристик НЧ ZMO представлені на рис. 5.6 та в табл. 5.1.

Під час оптичних досліджень край поглинання гідроксиду (Mg(OH)₂) не виявлявся, оскільки його ширина ЗЗ відповідає переходам в УФ-діапазоні поблизу 230 нм, який не входить до досліджуваного нами діапазону довжин хвиль [242]. Одержані значення ширини ЗЗ НЧ виявилися подібними до значень, визначених для нанокристалів ZnO легованих Mg, синтезованих з використанням різних розчинів в роботах [9, 243, 244].

Таблиця 5.1 – Оптична ширина 33 нелегованих та Mg-легованих нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат. %	E_g , eV
0	3,40
0,5	3,50
1,0	3,62
5,0	3,71
10,0	3,74
20,0	3,79
Масивний ZnO	3,37 [74]

5.1.1 Дослідження фотолюмінесценції плівок MgO

На рис. 5.7 наведені спектри ФЛ від плівок оксиду магнію. Відповідні вимірювання проводилися нами при кімнатній температурі.

Як видно з рисунку, на спектрах ФЛ спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3,00 eV) та 524 нм (2,38 eV). Пік з енергією 3,00 eV, пов'язаний з захопленням дірок іонізованими вакансіями магнію, що діють як акцептори (F^+ центр). Широкий пік емісії при 524 нм обумовлений наявністю F^- центрів, пов'язаних з іонізованими вакансіями кисню. Ці дані досить добре корелюють з результати інших робіт [245–247]. Для того, щоб виключити вплив підкладки на результати вимірювань був досліджений також спектр ФЛ скла. Як видно з рис. 4.3, пік при довжині хвилі 713 нм на спектрах від MgO точно відповідає піку на спектрах від скла, хоча його інтенсивність і є дещо вищою. Це свідчить про те, що він обумовлений впливом підкладки і не має відношення до нанесеної плівки.

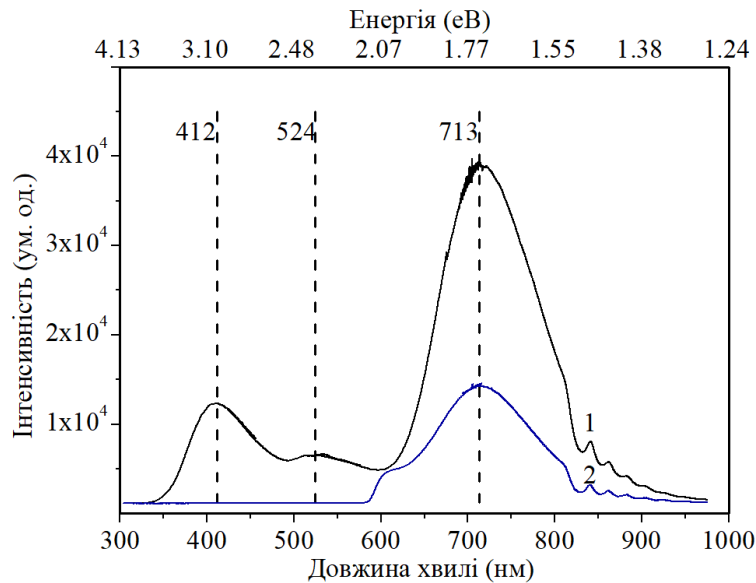


Рисунок 5.7 – Типові спектри ФЛ від плівки MgO (1) і скляної підкладки (2)

5.1.2 Дослідження спектру раманівського розсіювання плівок ZnO, ZMO та CuO

Раманівська спектроскопія є потужним методом дослідження складу та якості структури напівпровідникових сполук.

Оксид міді – це сполука, що кристалізується в моноклінну кристалічну структуру, що описується просторовою групою $C_2^2_h$ ($C 2/c$), де іони Cu^{2+} мають чотири зв'язки з киснем [248, 249]. Сполука має чотириатомну кристаллографічну комірку але містить лише два атома в примітивній комірці. Таким чином, у сполуці можливо існування 12 коливальних мод. Два атоми міді в примітивній комірці знаходяться в станах з симетрією, що описується $C_1(2)$ та атом кисню в - $C_2(2)$ [248]. Оптичні фононні моди сполуки відносно центру зони Брілюена задаються виразом $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, де Γ ступінь свободи коливань, A_u та B_u відповідають інфрачервоним модам; A_g та B_g відповідають раманівським модам. Таким чином, маємо шість інфрачервоних активних мод ($3A_u + 3B_u$), три з яких відносяться до акустичних (моди $A_u + 2B_u$), а три до комбінаційного розсіювання (моди $A_g + 2B_g$) [250–252].

На рисунку 5.8 наведені спектри раманівського розсіювання від досліджених плівок оксиду міді.

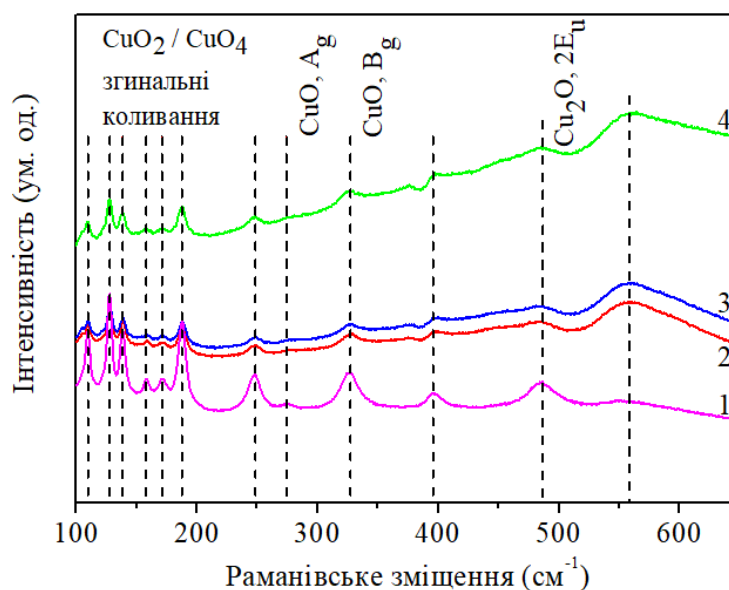


Рисунок 5.8 – Типові спектри раманівського випромінювання тонких шарів оксиду міді одержаних при T_s , К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 623 (4)

Порівняння виявлених піків з вібраційними спектрами порошка CuO [253], одиничних кристалів [254], НЧ [251, 255] та наноструктур [250, 252] дозволяє віднести пік з частотою 274 cm^{-1} до A_g моди, а пік з 327 cm^{-1} до B_g моди. Пік при частоті 616 cm^{-1} , що відповідає B_{2g} моді, не може бути вимірний через свою слабку інтенсивність. Пік з частотою 486 cm^{-1} відповідає $2E_u$ моді сполуки Cu_2O . Таким чином, в плівках CuO присутня невелика кількість фази Cu_2O ($C < 5\%$), яка не виявляється рентгенодифрактометрично. Одержані частоти дуже добре корелюють з наведеними в літературі [250–256].

Комірка ZnO з гексагональною структурою належить до просторової групи C_{6v}^4 та містить два атоми на комірку. Оптичні фонони в елементарній комірці ZnO можна описати за допомогою рівняння $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ [257]. Моді A_1 та E_1 – активні до раманівського та інфрачервоного випромінювання полярних фононів та мають гілки поперечних (TO) та повздовжніх (LO) оптичних вібрацій. Режим E_2 - це неполярний та раман активний режим, що дає дві частоти: $E_2^{(\text{high})}$, яка приписується аніонам кисню та $E_2^{(\text{low})}$ - катіонам цинку. Крім того, існує режим B_1 , який є раман неактивним [257].

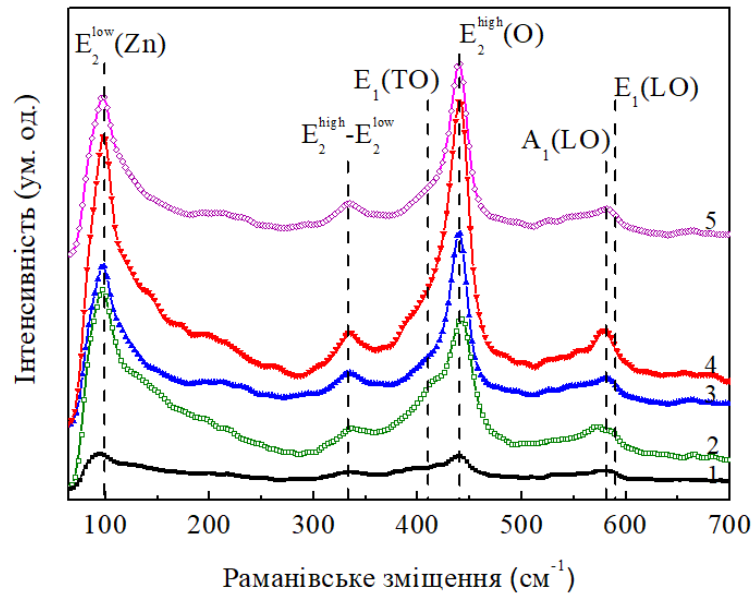


Рисунок 5.9 – Раманівські спектри від плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

У роботі [258] нами були представлені результати раманівського дослідження плівок ZnO. Раманівські вимірювання, проведені в частотному інтервалі (60-700) cm^{-1} , представлені на рис. 5.9. Положення виявлених піків раманівських спектрів наведені у таблиці 5.2.

З рисунку 5.9 видно, що на спектрах спостерігається ряд інтенсивних ліній, які були інтерпретовані нами як фононні моди $E_2^{\text{low}}(\text{Zn})$ (на частоті (95 – 98) cm^{-1}), $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ ((333 – 336) cm^{-1}), $E_1(\text{TO})$ (415 cm^{-1}), $E_2^{\text{high}}(\text{O})$ ((439 – 442) cm^{-1}), $A_1(\text{LO})$ (572 cm^{-1}) та $E_1(\text{LO})$ ((578 – 584) cm^{-1}). Два найбільш інтенсивних піки, що відповідають моді E_2 : перший пік E_2^{low} , присутній на частоті (95 – 98) cm^{-1} , відноситься до катіонів цинку, другий, найбільш інтенсивний, розташований при довжині хвилі (439 – 442) cm^{-1} відповідає аніонам кисню. Добре відомо [259], що кристалічна якість плівок ZnO має значний вплив на інтенсивність моди E_2 , при чому, пік $E_2^{\text{high}}(\text{O})$ дуже чутливий до наявності внутрішніх дефектів в матеріалі [260]. Відхилення значення частоти піку $E_2^{\text{high}}(\text{O})$ від значення частоти 437 cm^{-1} (для масивного матеріалу) свідчить про наявність мікронапружень та дефектів кристалічної ґратки матеріалу.

Таблиця 5.2 – Ідентифікація піків, присутніх на Раманівських спектрах від плівок ZnO, осаджених при різних температурах підкладки

Експериментальні дані					Літературні дані			
Температура підкладки, T_s , К					Раманівське зміщення, cm^{-1}	Симетрія	Мода	Посилання
473	523	573	623	673				
Раманівське зміщення, cm^{-1}								
95	97	97	98	97	99	E_2	E_2^{low} (Zn)	[260, 261]
					99,3			[138]
					100			[262]
334	336	333	334	334	333	A_1 (E_2, E_1)	E_2^{high} – E_2^{low}	[260]
					330			[264]
					331			[262]
-	415	-	-		410	E_1	E_1 (TO)	[261]
					409			[262]
439	442	439	440	440	438	E_2	E_2^{high} (O)	[263, 265]
					440			[264]
					439,4			[138]
-	572	-		572	574	A_1	A_1 (LO)	[261]
					580			[264]
					570			[262]
578	587	582	579	582	590	E_1	E_1 (LO)	[265]
					579			[261, 265]
					583			[261]

Оскільки, в нашому випадку, позиція піку $E_2^{\text{high}}(\text{O})$ зміщується від частоти 439 cm^{-1} до 442 cm^{-1} при збільшенні температури підкладки це свідчить про зменшення рівня мікронапружень σ та густини дислокацій ρ у матеріалі.

На рис. 5.10 наведені спектри раманівського випромінювання нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO у діапазоні частот від 50 cm^{-1} до 800 cm^{-1} .

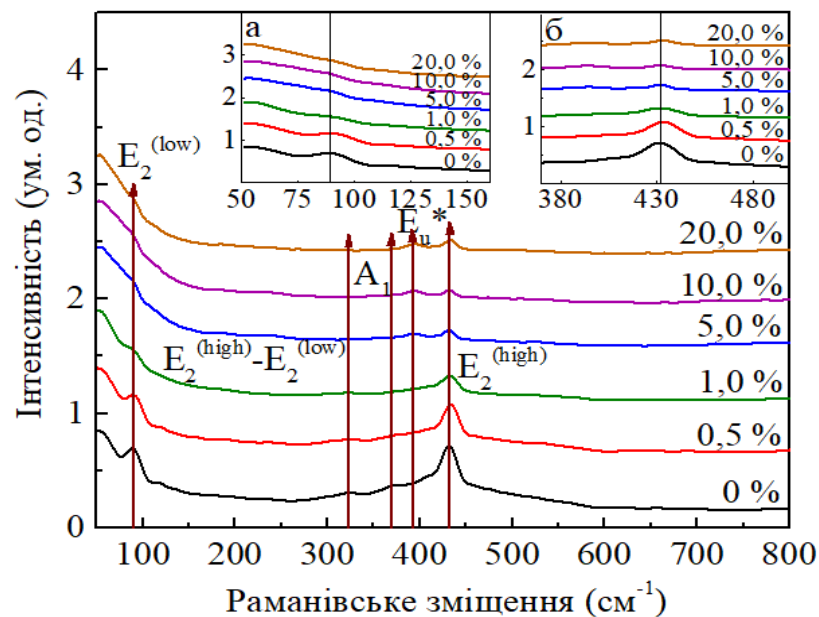


Рисунок 5.10 – Раманівські спектри від плівок з нелегованих та легованих нанокристалів ZnO з різними концентраціями Mg: 0,5 ат. % (б), 1,0 ат. % (в), 5,0 ат. % (г), 10,0 ат. % (д), 20,0 ат. % (е). На вставках (а) та (б) детально показано поведінка мод $E_2^{\text{(low)}}$ та $E_2^{\text{(high)}}$ фази ZnO, відповідно. Зірочка відповідає режиму $E_u(\text{TO})$ фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Для синтезованих нанокристалів раманівські піки при частотах 89 , 323 , 370 і 432 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. На спектрах всіх синтезованих нанокристалів найбільшим за інтенсивністю є пік 432 cm^{-1} ($E_2^{\text{(high)}}$). Вставка на рис. 5.10 показує, що цей пік $E_2^{\text{(high)}}$ лише незначно зміщується до більш високих частот зі збільшенням вмісту Mg в матеріалі. Це

вказує на майже сталий коливальний режим атомів кисню в кристалічній ґратці [266]. З іншого боку, таке невелике зміщення може свідчити про присутність напружень, що виникають внаслідок утворення домішкових дефектів, які порушують ґратку матеріала [267]. При збільшенні рівня легування Mg до 5 ат. %, на спектрах з'являється додатковий пік на частоті 392 см^{-1} , який може бути віднесено до моди $E_u(\text{TO})$ гідроксиду магнія $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [268, 269].

Слід також зазначити, що інтенсивність найбільшого піку моди $E_2^{(\text{high})}$, при збільшенні концентрації Mg зменшується, а його півширина збільшується. Це свідчить про погіршення якості кристалічної структури нанокристалів ZMO, ймовірно, за рахунок утворення нових дефектів у ґратці. Зміщення положення піка моди $E_2^{(\text{low})}$ у червону область, від 89 см^{-1} до 91 см^{-1} , як показано на вставці (б) рисунку 5.10, 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 амплітуди коливань атомів [270]. Ідентифікація мод та структурні параметри, одержані з раманівських спектрів синтезованих нанокристалів, наведені в таблиці 5.3. Слід зазначити, що одержані результати добре узгоджуються з результатами аналізу зразків методами XRD, TEM, SEM, EDS.

Таблиця 5.3 – Ідентифікація раманівських мод та відношення інтенсивності мод нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO

Рівень легування, ат. %	Раманівський зсув, см^{-1}	Режим	Посилання	$(I^{\text{лег}})/I^{\text{нелег}}$ ($E_2^{\text{(high)}}$), %	FWHM ($E_2^{\text{(high)}}$), см^{-1}
0	89	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	100	20,1
	323	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$	[272, 273]		
	370	$A_1(\text{TO})$	[271, 272]		
	432	$E_2^{\text{(high)}}$	[271–274]		
0,5	90	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	74,8	24,4
	325	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$	[272, 273]		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$	[271–274]		
1,0	89	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	34,5	25,2
	325	$E_2^{\text{(high)}} - E_2^{\text{(low)}}$	[272, 273]		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$	[271–274]		
5,0	90	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	20,2	13,6
	393	$E_u(\text{TO})$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$	[272, 273]		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$	[272–275]		
10,0	91	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	14,3	14,4
	393	$E_u(\text{TO})$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$	[272, 273]		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$	[271–274]		
20,0	92	$E_2^{\text{(low)}}$	[271]	14,2	15,6
	393	$E_u(\text{TO})$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$	[272, 273]		
	434	$E_2^{\text{(high)}}$	[271–274]		

5.2 Електричні характеристики гетероструктури з шарами *n*-ZMO та *p*-CuO

5.2.1 Описання структури одержаних гетеропереходів

На основі проведеного у розділі 3 числового моделювання було встановлено, що ККД ФЕП на основі ГП *n*-ZMO / *p*-CuO може сягати $\eta_{\text{макс}} = 19,12\%$. Така ефективність може бути досягнута у СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO, при товщинах віконного та струмознімального шарів $d_{\text{ZMO}} = 25$ нм та $d_{\text{AZO}} = 25$ нм, відповідно. Тому після проведеної оптимізації структурних та оптичних характеристик плівок оксидів Mg, Zn, Cu подальшим етапом була спроба створення робочого прототипу приладу на основі ГП *n*-ZMO / *p*-CuO. Конструкція цього СЕ представлена на рис. 5.11.

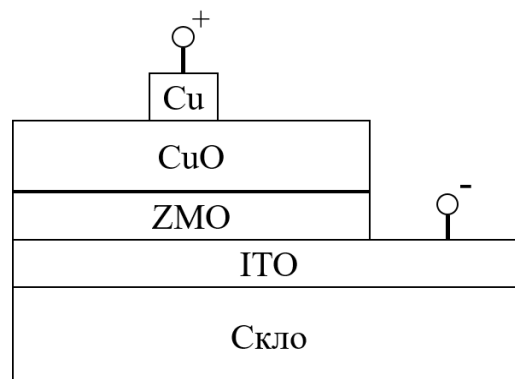


Рисунок 5.11 – Конструкція СЕ зі структурою «superstrate» на основі ГП *n*-ZMO / *p*-CuO

Як фронтальний струмознімальний контакт нами було обрано скло з нанесеним шаром ITO, оскільки, як показали розрахунки, такі підкладки незначно зменшують ефективність приладу порівняно з провідним шаром AZO ($\eta_{\text{макс}} = 19,12\%$), крім цього вони є доступними. На жаль, товщина шару ITO на стандартних підкладках зі скла дещо вища оптимальної ($d_{\text{ITO}} = 70$ нм), однак це незначно погіршує ефективність СЕ.

У розділі 3 та у роботі [28] нами наведені побудовані зонні діаграми ГП n -ZMO / p -CuO з концентрацією магнію у твердому розчині $x = 0,3$, оскільки в результаті моделювання було виявлено, що саме така структура є оптимальною для процесу генерації носіїв заряду та створення СЕ з максимальною ефективністю. Тому під час створення прототипів ФЕП використано віконний шар ZMO саме з $x = 0,3$. Він був нанесений на підкладку з підшаром ІТО при температурі осадження $T_s = 683$ К з розчину, що містив наночастинки синтезовані раніше. Ця температура дозволяє одержувати однофазні шари, практично без залишків гідроксидів та хлору.

На одержану двошарову структуру ІТО / ZMO в подальшому наносився шар CuO при температурі осадження $T_s = 743$ К, яку було обрано аналогічним чином. Як віконний так і поглинальний шари були одержані методом пульсуючого спреї-піролізу. При чому час розпилення складав 1 с, а час паузи 9 с, що дозволяє більш точно підтримувати температуру підкладки на заданому рівні. Кількість циклів розпилення складала 100 і 400 для осадження ZMO та CuO, відповідно.

Наші попередні дослідження свідчать, що в шарах нанесених при вказаних T_s , дислокації в основному зосереджені на межах ОКР, в той час як об'єм кристалітів тонких шарів практично вільний від дислокацій. Це повинно зменшити швидкість рекомбінації носіїв в матеріалі та покращити характеристики приладу. Однак, нажаль, такі плівки все ж є мілкодисперсними і для оптимізації характеристик приладів потребують високотемпературних відпалів, які не проводилися.

Омічні контакти є обов'язковими елементами будь-якого напівпровідникового приладу і служать для знімання струму з напівпровідникових областей. Такі контакти не повинні здійснювати суттєвого впливу на характеристики і параметри приладів, тому до омічних контактів висувають такі основні вимоги:

- мале падіння напруги в порівнянні з падінням напруги на активній області приладу;

- лінійність і симетричність ВАХ;
- відсутність інжекції в активні області неосновних носіїв заряду, які деформують роботу приладу;
- висока швидкість рекомбінації.

Саме тому, як тильний струмознімальний контакт до оксиду міді, найчастіше використовуються шари Au, Ag, Cu, які задовольняють наведеним вимогам [166, 275]. Нами як контакт для одержаних структур ІТО / ZMO / CuO використовувалася мідь. Нанесення мідних контактів проводилося за допомогою вакуумного універсального поста ВУП-5М. Для їх осадження використано спеціальну маску, яка мала декілька отворів. Після цього до мідних контактів були припаяні тонкі дроти для проведення електровимірювань. Зовнішній вигляд одержаних зразків зображено на рис. 5.12.

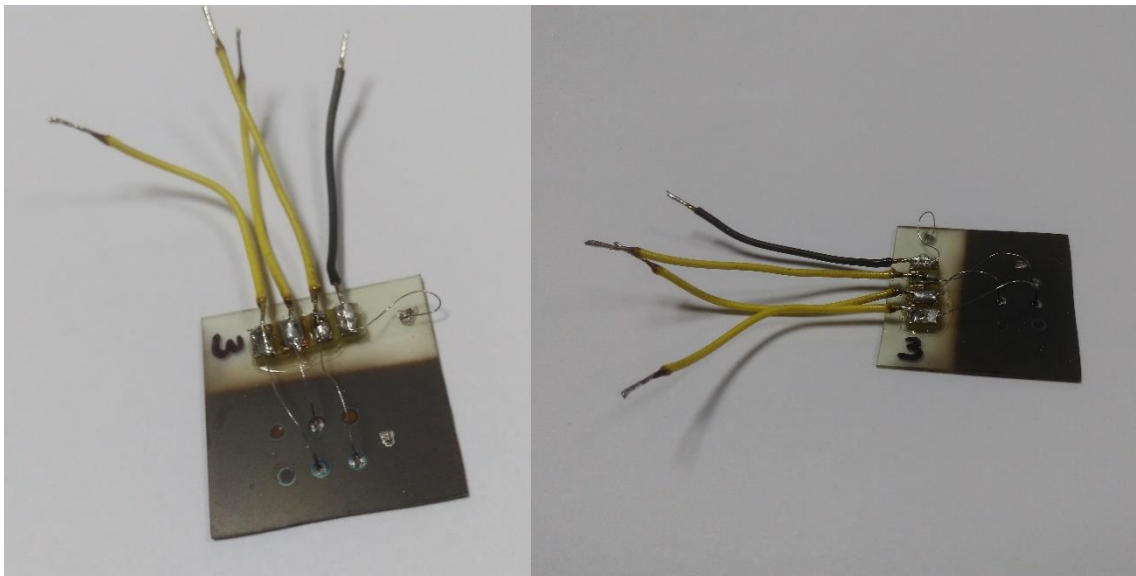


Рисунок 5.12 – Одержаний зразок ІТО / ZMO / CuO / Cu

5.2.2 Дослідження електричних характеристик приладу

Для вивчення домінуючого механізму струмоперенесення у прототипі SE з конструкцією ІТО / *n*-ZMO / *p*-CuO / Cu вимірювалися його темнові ВАХ при різних температурах. Одержані залежності наведені на рис. 5.13.

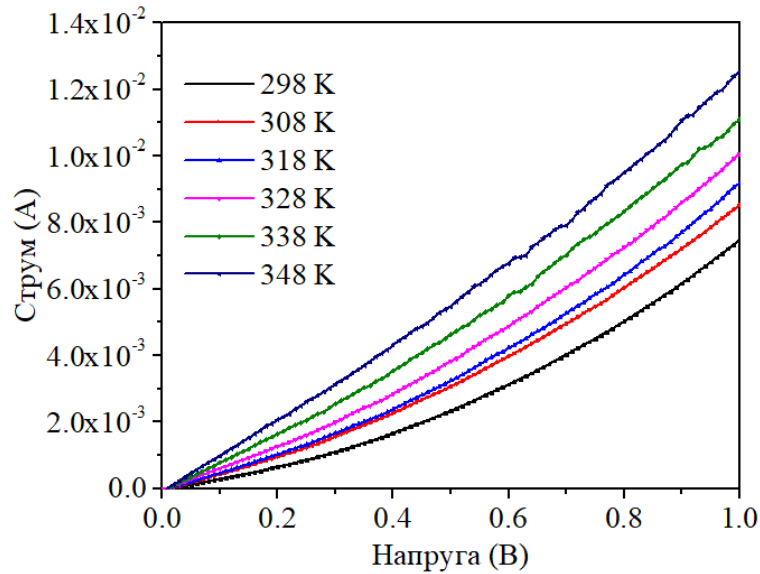


Рисунок 5.13 – ВАХ структури ІТО / ZMO / CuO / Cu при різних температурах

Темнові ВАХ ГП мали вигляд характерний для діодних структур, але коефіцієнт випрямлення струму при напрузі зміщення $U=0,5$ В складав всього $k=2,3$.

Типові прямі гілки темнових ВАХ гетероструктури ІТО / ZMO / CuO / Cu побудовані у напівлогарифмічному масштабі наведені на рис. 5.14 (а, б). Точками на графіках позначені експериментальні дані, прямі лінії проведені методом найменших квадратів за допомогою програмного пакету для чисельного аналізу Origin Pro.

На ВАХ ГП наведених у напівлогарифмічному масштабі при $U > \frac{3kT}{q}$ спостерігаються дві ділянки з різними кутами нахилу до осі напруги. При нижчих напругах зміщення ($U < 0,5$ В) для всіх досліджених зразків кут нахилу I - U -залежностей зменшується при зростанні температури вимірювання (див. рис. 5.14 а). Ця особливість є характерною для термоактиваційних механізмів проходження струму через межу ГП. Навпаки, незалежність кута нахилу ВАХ до осі напруги від температури вимірювання, що спостерігається при $U > 0,5$ В (див. рис. 5.14 б), є ознакою нетеплових механізмів струмоперенесення через структури [157, 158, 276].

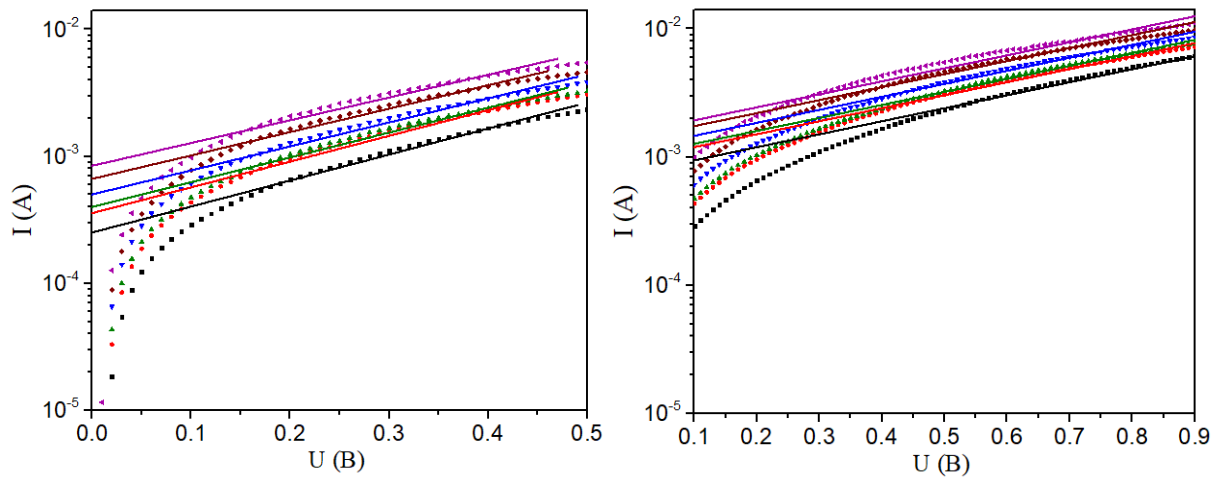


Рисунок 5.14 – Прямі гілки ВАХ ГП n -ZMO / p -CuO, одержані при різних температурах вимірювання

Слід зазначити, що механізм струмоперенесення через ГП в значній мірі визначається станом межі поділу напівпровідників. Відомо [156–158, 276], що якщо невідповідність сталих ґраток матеріалів, що утворюють гетеросистему, перевищує 4 %, то електричні властивості ГП повністю визначаються поверхневими станами. При визначенні механізмів зарядоперенесення слід враховувати також вигляд зонної діаграми ГП [256, 276].

Всі струми, що проходять через гетероструктуру Андерсон розділяє на теплові і нетеплові. Характерно, що дифузійна, емісійна і рекомбінаційна теорії (теплові) приводять до однакового математичного виразу що описує проходження струму через ГП. При цьому теплові механізми струмоперенесення можуть бути описані наступною залежністю:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (5.1)$$

де I_0 – струм насичення;

U – напруга зміщення;

A – коефіцієнт ідеальності ГП;

k – стала Больцмана;

T – температура вимірювання.

При цьому струм насичення може бути знайдений з виразу:

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right), \quad (5.2)$$

де U_{k0} – висота потенційного бар'єра на переході при відсутності зовнішньої напруги;

У виразах 5.1-5.2 механізм струмоперенесення визначає величину коефіцієнта ідеальності переходу A та струму насичення I_0 . У випадку дифузійного механізму $A = 2$, емісійного механізму $A = 1$, рекомбінаційного – $1 < A < 2$, тунельного – $1,3 < A < 2$. Варто зауважити, що ці механізми характерні для ГП, межа розділу яких близька до ідеальних.

У випадку нетеплових механізмів:

$$I = I_0 \exp(\alpha U), \quad (5.3)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T), \quad (5.4)$$

де I_{00} , α , β – константи, які не залежать від U та T .

Для визначення основних електрофізичних параметрів гетеросистем температурно-залежні ділянки ВАХ лінійаризувалися в координатах $\lg I_0(1/T)$ (див. рис. 5.15), в той час як температурно-незалежні – в координатах $\lg I_0'(T)$ (див. рис. 5.16). З використанням вищенаведених виразів (5.1-5.4) з цих прямих за їх нахилом та значеннями, що відсікалися на осі струмів, знаходилися конкретні значення сталих (A , U_{k0} , α та β).

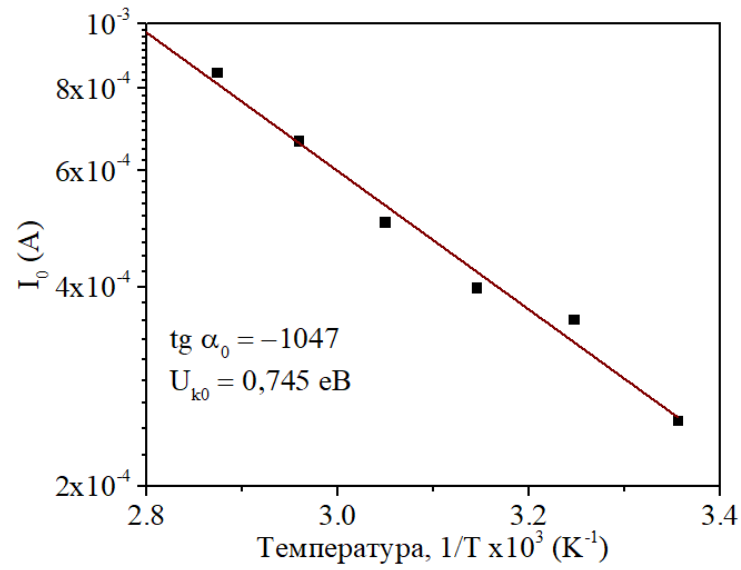


Рисунок 5.15 – Температурні залежності струму насичення I_0 для $U < 0,5$ В

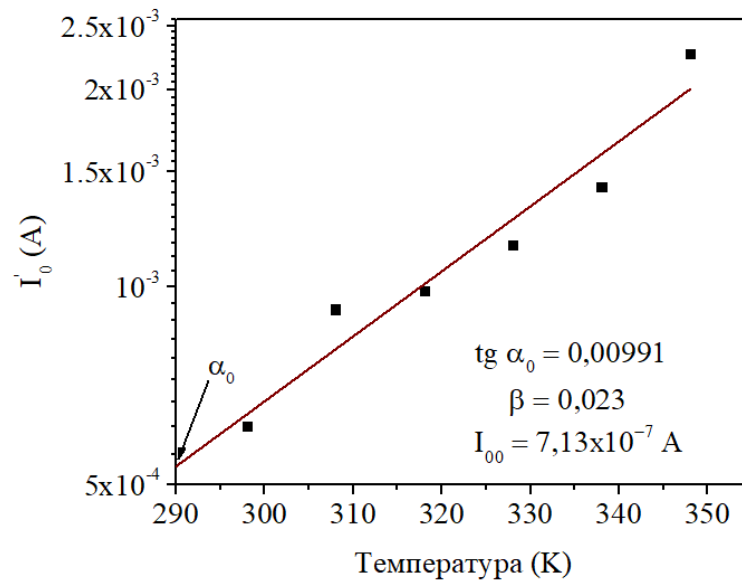


Рисунок 5.16 – Температурні залежності струму насичення I_0 для $U > 0,5$ В

Результати розрахунків систематизовані у таблиці 5.4. Як видно з таблиці, коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 8,07-8,26$. Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (0,729-0,745)$ еВ досить близькі до розрахованих теоретично ($U_{k0} = 0,94$ еВ).

Таблиця 5.4 – Основні електрофізичні параметри ГП n -ZMO / p -CuO

Температура вимірювання T_S , К	Коефіцієнт ідеальності A	Висота потенціального бар'єру U_{k0} , еВ	Параметр α	Параметр β
298	8,26	0,745	1,015	0,023
308	8,07	0,728		
318	8,11	0,732		
328	8,13	0,734		
338	8,09	0,730		
348	8,08	0,729		

Спільний аналіз ВАХ, температурної залежності струму насичення I_0 та сталих, що характеризують струмоперенесення в структурі свідчать, що в ГП n -ZMO / p -CuO при напрузі зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним. Ці результати досить добре корелюють з даними наведеними у роботі [277] де досліджувалися механізми струмоперенесення в ГП n -ZnO / p -CuO одержаних з використанням золь-гель технології.

Висновки до розділу 5

В результаті комплексного дослідження оптичних властивостей, низькотемпературної фотолюмінесценції, спектрів раманівського розсіювання напівпровідникових плівок MgO, ZMO, CuO встановлено, що:

1. Шари MgO нанесені при $T_s > 663$ К, мають високі значення коефіцієнту пропускання $T=(80-90\%)$. Оптична ширина ЗЗ матеріалу складала $E_g = (3,38 - 3,69)$ еВ, при цьому спостерігалася тенденція до її збільшення при підвищенні температури нанесення шарів.

2. На спектрах фотолюмінесценції від плівок MgO спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3,00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ), які пов'язані з захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F⁻ центрами, обумовленими іонізованими вакансіями кисню. Оптична ширина ЗЗ нанокристалів ZMO, збільшувалася при збільшенні вмісту магнію в матеріалі від 3,40 еВ (0 ат. %) до 3,79 еВ (20 ат. %), що свідчить про успішне впровадження атомів магнію у кристалічну ґратку ZnO.

3. Раманівська спектроскопія від плівок ZnO дозволила виявити чотири різні моди ($E_2^{(low)}$, $E_2^{(high)} - E_2^{(low)}$, $A_1(TO)$, $E_2^{(high)}$) характерні для гексагональної структури. Зміщення положення піка моди $E_2^{(low)}$ у червону область, від 89 см^{-1} до 91 см^{-1} , свідчить про успішне включення атомів Mg у ґратку ZnO шляхом заміщення позицій Zn. За даними раманівської спектроскопії зразки в основному містили фазу CuO з домішками фази Cu₂O, про що свідчить спостереження піку з частотою 486 см^{-1} , яка відповідає $2E_u$ моді цієї сполуки.

4. Створено прототип СЕ з конструкцією ITO / n-ZMO / p-CuO / Cu та виміряні їх темнові ВАХ при різних температурах. Показано, що в досліджених структурах при напрузі зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним. Аналіз ВАХ дозволив визначити коефіцієнт ідеальності ВАХ, та значення висоти потенціального бар'єра.

ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. З використанням пакету 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 в залежності від конструктивних та технологічних параметрів виготовлення. Вибрана оптимальна конструкція та фізично доцільні товщини функціональних шарів приладів. Для ФЕП з ГП $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO}$ і $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$: $d_{\text{CuO}} = (7-8)$ мкм, $d_{\text{ZMO}} = 25$ нм, $d_{\text{AZO}} = 25$ нм, $x = 0,30$ і $d_{\text{Cu(2)O}} = 5$ мкм, $d_{\text{ZMO}} = 25$ нм, $d_{\text{AZO}} = 25$ нм, $x = 0 - 0,40$ ($T = 290$ К) відповідно.

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

3. Побудовані енергетичні зонні діаграми відповідних ГП та визначена контактна різниця потенціалів на них у випадку малодфектної та високодефектної міжфазної границі. Встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 11,31-19,12$ %), при цьому найбільші значення ефективності має СЕ при використанні AZO як струмознімального та $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ як віконного шарів: $\eta = 19,12$ % при товщині $d_{\text{AZO}} = 100$ нм. ФЕП із поглинальним шаром Cu_2O мають значно нижчі значення ККД ($\eta = (2,57-7,03)$ %) через велику ширину ЗЗ поглинального шару порівняно з Cu_2O , але через прозорість у видимій області спектру такі прилади можна використовувати як накладки на віконне скло, екрани комп'ютерів, ноутбуків та смартфонів. Одержані значення є нижчими ніж визначені нами з використанням пакету прикладних програм SCAPS.

4. З урахуванням результатів моделювання методом пульсуючого спреї-піролізу створені функціональні шари ФЕП на основі плівок оксидів Mg, Zn, Cu. Також, поліольним методом синтезовано НЧ та нанесені відповідні плівки. Проведено дослідження морфологічних, структурних, субструктурних властивостей, елементного складу шарів CuO, Zn_{1-x}Mg_xO (0 ≤ x ≤ 1) в залежності від фізико-технологічних умов отримання. Показано, що:

– досліджені тонкі шари MgO були наноструктурованими. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в 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 мікродеформацій від температури синтезу має характер подібний до зміни розмірів ОКР. За величиною мікродеформацій ε та розміром ОКР L проведена оцінка середньої густини дислокацій, що утворюють межі ОКР ($\rho_L = 1,14-3,85 \cdot 10^{-15}$ лін/м²), знаходяться в середині субзерен ($\rho_\varepsilon = (2,04-9,84) \cdot 10^{15}$ лін/м²) та повної ($\rho_{L\varepsilon} = (1,02-1,87) \cdot 10^{16}$ лін/м²). Були розраховані значення сталих кристалічної ґратки матеріалу ($a = (0,4215-0,4227)$ нм).

– 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 при більш високих температурах синтезу розмір зерен тонких шарів зростає досягаючи значень (1,5 - 2,0) мкм у шарах нанесених при $T_s = 723$ 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 в розчині від 5,0 ат.% до 20,0 ат.% призводить до появи вторинної фази Mg(OH)₂. У випадку нелегованих зразків НЧ мали сферичну форму та діаметр $D = (15 \pm 3)$ нм. При легуванні оксиду цинку 0,5 ат.% Mg нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стержнеподібну аморфну сітку шириною (70-100) нм. Легування Mg призводить до зменшення розміру НЧ від ~ 19,1 нм до ~ 8,5 нм. Ці значення

співпадають з рентгеноструктурними даними про розмір ОКР в зразках, що свідчить про те, що кристаліти в основному складаються з однієї ОКР.

5. Дослідження оптичних властивостей плівок дало можливість встановити наступне:

– шари MgO нанесені при $T_s > 663$ К, мають високі значення коефіцієнту пропускання (80-90%). Розраховано оптичну ширину 33 зразків, яка складала $E_g = (3,64 - 3,70)$ еВ.

– плівки ZnO мали високі значення коефіцієнту пропускання $T = (60-80)\%$ у діапазоні $\lambda = (430-800)$ нм. Розраховані значення E_g шарів ZnO знаходились в інтервалі $(3,18-3,30)$ еВ. Аналіз раманівських спектрів від плівок ZnO підтвердив висновок рентгеноструктурних досліджень про зменшення значень рівнів мікродеформацій, мікронапружень, густини дислокацій при збільшенні T_s .

– показано, що на спектрах фотолюмінесценції тонких шарів MgO спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3,00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ), які пов'язані з захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F⁻ центрами.

6. Створено прототип СЕ з конструкцією ITO / n-ZMO / p-CuO / Cu та виміряні темнові ВАХ ГП при різних температурах. Показано, що в досліджених структурах при напрузі зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним. Аналіз ВАХ дозволив визначити коефіцієнт ідеальності ВАХ, що лежить в діапазоні $A = 8,07-8,26$, та значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (0,73-0,75)$ еВ, які виявилися досить близькими до розрахованих теоретично ($U_{k0} = 0,94$ еВ).

ПРИМІТКИ

Автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки, доктору фізико-математичних наук, професору Опанасюку А.С. за постійну увагу і керівництво під час написання дисертації, професору університету Соганг (Сеул, Південна Корея) Х. Чеонгу. за допомогу та консультації при проведенні дослідження спектрів раманівського розсіювання плівок.

Особливу вдячність автор висловлює кандидату фізико-математичних наук Доброжану О.А., а також кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Курбатову Д.І. за допомогу при виконанні досліджень та написанні дисертаційної роботи.

Автор вдячний всім викладачам, співробітникам і аспірантам кафедри електроніки та комп'ютерної техніки Сумського державного університету за підтримку при виконанні та оформленні роботи. Хочу висловити подяку колективу лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» за підтримку та участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи.

На завершення автор безмежно вдячний своїй сім'ї та батькам, які незважаючи ні на що підтримують та допомагають під час довгого та ретельного виконання цієї роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kasap S. and Capper P. eds., Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer, 2007. – ISBN 9780387260594.
2. Wang W. B. Highly conformal magnesium oxide thin films by low-temperature chemical vapor deposition from $\text{Mg}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_2$ and water / W. B. Wang, Y. Yang, A. Yanguas-gil[et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – P. 225–228.
3. Parkin S. S. P. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers / S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula[et al.] // Nature Materials. – 2004. – Vol. 3, №12. – P. 862–867.
4. Ikeda S. A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction / S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto[et al.] // Nature Materials. – 2010. – Vol. 9, №9. – P. 721–724.
5. Li Y. B. ZnO nanobelts grown on Si substrate / Y. B. Li, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81, №1. – P. 144–146.
6. Fujii E. Preferred orientations and microstructure of MgO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition / E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii[et al.] // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 352, №1. – P. 85–90.
7. Kim J. Electrical characterization of gan metal oxide semiconductor diodes using MgO as the gate oxide / J. Kim, B. P. Gila, R. Mehandru[et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149, №8. – P. G482-G484.
8. Yang P. Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities / P. Yang, C. Lieber // Science. – 1996. – Vol. 273, №5283. – P. 1836-1840.
9. Mia M.N.H. Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method / M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M. Reefaz Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, // Results Phys. –2017. – Vol. 7. – P. 2683-2691.

10. Huang K. Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol–gel method / K. Huang, Z. Tang, L. Zhang[et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, №8. – P. 3710–3713.
11. Hashim H. Investigation of annealing temperature on copper oxide thin films using sol-gel spin coating technique / H. Hashim, S.F.A. Samat, S.S. Shariffudin, P.S.M. Saad // *Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 340, №1. – P. 012008.
12. Dhas C.R. Preparation and characterization of CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique for ethanol gas sensing application / C.R. Dhas, D. Alexander, A.J. Christy, K. Jeyadheepan, A.M.E. Raj, C.S. Raja // *Asian Journal of Applied Sciences*. – 2014. – Vol. 7, №8. – P. 671-684.
13. Maruyama T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate / T. Maruyama // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 56, №1. – P. 85–92.
14. Khashan K.S. Optical properties of CuO thin films with different concentration by spray pyrolysis method / K.S. Khashan, J.A. Saimon, A.I. Hassan // *Engineering and Technology Journal*. – 2014. – Vol. 32. – P. 86-93.
15. Pavan M. TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis / M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H.N. Barad, P.M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – Vol. 132. – P.549-556.
16. Kim H. S. Fabrication and characterization of rapidly oxidized p-type Cu₂O films from Cu films and their application to heterojunction thin-film solar cells / H. S. Kim, J. W. Lim, S. J. Yun[et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 52, №10. – P. 10MB17.
17. Zhang W. Thin-film silicon solar cells on dry etched textured glass / W. Zhang, U. W. Paetzold, M. Meier[et al.] // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 44. – P. 151–159.

18. Wick R. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu_2O / R. Wick, S. D. Tilley // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, №47. – P. 26243-26257.
19. Wang L. Enhancing the efficiency of $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots / L. Wang, Y. Zhao, G. Wang[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 130. – P. 387–392.
20. Minami T. High-efficiency oxide solar cells with $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu_2O sheets / T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto // *Applied Physics Express*. – 2011. – Vol. 4, №6. – P. 062301.
21. Lisitski O. L. Thin-film polycrystalline n- $\text{ZnO}/\text{p-CuO}$ heterojunction / O. L. Lisitski, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, E. I. Terukov // *Semiconductors*. – 2009. – V.43, №6. – P. 765–767. 149.
22. Almosni S. Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies / S. Almosni, A. Delamarre, Z. Jehl[et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 19, №1. – P. 336–369.
23. Ram S. K. Discharge characteristics of plasma display panels with Si-doped MgO protective layers / S. K. Ram, U. K. Barik, S. Sarkar[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517, №23. – P. 6252–6255.
24. Singh A. Anomalous behavior in ZnMgO thin films deposited by sol-gel method / A. Singh, D. Kumar, P. Khanna[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, №17. – P. 5826-5830.
25. Zhang T. C. MgZnO synthesis employing weak oxidants for accurate Mg incorporation control / T. C. Zhang, V. Venkatachalapathy, A. Y. Azarov[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 333, №1. – P. 66–69.
26. Thonglem S. Properties of Mg doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis / S. Thonglem, S. Sirisoonthorn, K. Pengpat[et al.] // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 804. – P. 88–92.

27. Guan W. L. Optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films deposited on silicon and sapphire substrate by rf magnetron sputtering / W. L. Guan, J. Lian, Y. X. Yu[et al.] // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. – 2014. – Vol. 125, №18. – P. 5167–5170.

28. 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. – V. 122 – P. 476-485

29. 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, S.S. Patel, C.J. Panchal, P. Suryavanshi, V.A. Kheraj // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2017. – V. 9, № 4. – P. 04002-1–04002-4.

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

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

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

33. Dobrozhan O. Morphological, structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanocrystals synthesized using polyol process / O. Dobrozhan, S. Vorobiov, P. Danylchenko, O. Klymov, A. Stepanenko, I. Shelest, O. Diachenko,

S. Plotnikov, A. Opanasyuk // *Superlattices and Microstructures* – 2019. – V. 122, №1 – P. 476-485.

34. Ivashchenko M. M. Modeling the performance of solar cells based on the CuO and Cu₂O absorber layers with ZnMgO window layer / M. M. Ivashchenko, O. V. Diachenko, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov A. Čerškus, I. P. Buryk, D. V. Kuzmin // *Superlattices and Microstructures* – 2019. – V. 122, №1 – P. 476-485.

35. 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. 03TFNM79-1–03TFNM79-4.

36. Diachenko O. V. The optimization of functional layers of solar cells based on n-ZnMgO / p-CuO and n-ZnMgO / p-Cu₂O 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. 04NESP14-1–04NESP14-4.

37. Diachenko O. V. Investigation of optical properties of magnesium oxide films obtained by spray pyrolysis technique / O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, 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

38. Diachenko O. V. Structural features of nanostructured copper oxide thin films, synthesized by spray pyrolysis technique / O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, A.O. Salohub, D. Nam, H. Cheong, Yu.P. Gnatenko // *Proceedings of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” 2015*. – V. 4, № 1. – C. 01NTF15-1–01NTF15-4.

39. Diachenko O. V. Structural properties of magnesium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique // A.V. Dyachenko, A.S. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.B. Bolshanina, V.M. Kuznetsov // *Proceedings of the International*

Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” 2014. – V. 3, № 1. – P. 01PCSI05-1–01PCSI05-4.

40. 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: СумДУ. – 5-9 лютого, 2018. – С. 102.

41. 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, інформаційних і комп’ютерних систем» – Дніпро – 21-23 листопада 2018. – С.135-136.

42. Д’яченко О. В. Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність фотоперетворювачів з поглинальними шарами CuO , Cu_2O та віконними $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ / 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.

43. Д’яченко О. В. Структурні характеристики плівок твердого розчину $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$, осаджених методом пульсуючого спреї-піролізу / О.В. Д’яченко, П.А. Владзієвська, А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: Сум-ДУ. – 17-21 квітня, 2017. – С. 154.

44. 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 // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 17-21 квітня, 2017. – С. 153.

45. 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.

46. 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 мікро-системні технології» (СЕМСТ-7), Одеса. 30 травня – 3 червня, 2016. – С. 180.

47. 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 // ФЕЕ-2016. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 18-22 квітня, 2016. – С. 191.

48. 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. – Р. 1-2.

49. Diachenko O. V. Characterization magnesium oxide thin films / O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, D. Nam, H. Cheong // ЕЛІТ-2015. Українсько-польська науково-практична конференція. – Львів. 27-30 серпня, 2015. – Р. 159.

50. Diachenko O. V. Characterization copper oxide thin films / O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, D. Nam, H. Cheong // НАНО-2015. Третя міжнародна науково-практична конференція. – Львів. – 26-29 серпня, 2015. – Р. 53

51. 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 // Лашкар'ювські читання – 2015. конференції молодих вчених з фізики напівпровідників. Київ. – 1-3 квітня, 2015. – Р. 65.

52. 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. – Р. 1-5.

53. Д'яченко О. В. Структурні особливості плівок CuO нанесених методом спреї-піролізу / О.В. Д'яченко, А.М. Мешков, Є.О. Левченко,

А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 20-25 квітня, 2015. – С. 170.

54. 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 // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 20-25 квітня, 2015. – С. 122

55. Diachenko O. V. Substructure properties of MgO thin films obtained by spray-pyrolysis technique / O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov // ICRTTFN-XV 2015, Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем – Івано-Франківськ. – 11-16 травня, 2015. – С. 95.

56. 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 «Еврика-2014». – Львів. – 15-17 травня, 2014 - С. 112

57. 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: СумДУ. – 21-26 квітня, 2014. – С. 193

58. Дьяченко А. В. Исследование структурных особенностей нанокристаллических пленок MgO, полученных методом спреї-пирилиза / А.В. Дьяченко, А.С. Опанасюк, Д.И. Курбатов // Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Курск (Россия). – 13-14 мая, 2014. – С. 338-340.

59. 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. – 01SPN92-1–01SPN92-4.

60. 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.

61. 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.

62. Lorenz M. The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap / M. Lorenz, M. S. Ramachandra Rao, T. Venkatesan[et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Vol. 49, №43. – P. 433001.

63. Farag M. a Investigation of dielectric and optical properties of MgO thin films / M. a Farag, R. M. Mahani, G. M. Turkey, H. H. Afify // International Journal Of Advancement In Engineering, Technology And Computer Sciences. – 2014. – Vol. 1, №1. – P. 1–9.

64. Costache M. V. All magnesium diboride Josephson junctions with MgO and native oxide barriers / M. V. Costache, J. S. Moodera // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, №8. – P. 82508.

65. Yamamori H. Improvement of uniformity of NbCN/MgO/NbCN Josephson junctions for large-scale circuit applications / H. Yamamori, A. Shoji // Superconductor Science and Technology. – 1999. – Vol. 12, №11. – P. 877–879.

66. Nibbelke R. The oxidative coupling of methane over MgO-based catalysts: a steady-state isotope transient kinetic analysis / R. Nibbelke // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 156, №1. – P. 106–119.

67. Mahadeva S. Magnetism of amorphous and nano-crystallized DC-sputter-deposited MgO thin films / S. Mahadeva, J. Fan, A. Biswas[et al.] // Nanomaterials. – 2013. – Vol. 3, №3. – P. 486–497.

68. Barannik A. A. Surface impedance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on MgO substrate as a function of film thickness / A. A. Barannik, N. T. Cherpak,

M. S. Kharchenko[et al.] // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2013. – Vol. 26, №1. – P. 43–48.

69. Георгобиани А. Н. Физика соединений A_2B_6 / А. Н. Георгобиани, Л. А. Бовина, М. Р. Бродин[et al.]. – Москва : Наука, 1986.

70. Kumar M. H. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells / M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharani[et al.] // Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49, №94. – P. 11089.

71. Adachi S. Handbook of physical properties of semiconductors / S. Adachi. – Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004. . – 2004. – 656 p.

72. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi. – John Wiley & Sons, 2005. – ISBN 0470090332.

73. McGill T. C. Growth and optical properties of wide-gap II-VI low-dimensional semiconductors / T. C. McGill, C. M. Sotomayor Torres, W. Gebhardt. – Springer US, 1989. – ISBN 9781468456615.

74. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu[et al.] // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98, №4. – P. 41301.

75. Djurišić A. B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen // Progress in Quantum Electronics. – 2010. – Vol. 34, №4. – P. 191–259.

76. Moezzi A. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications / A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 185. – P. 1–22.

77. Pan M. ZnO based light emitting diodes growth and fabrication / M. Pan, R. Rondon, J. Cloud[et al.]. – International Society for Optics and Photonics, 2006. – 61220M p.

78. Jeon H. C. Wide band gap semiconductor nano- structures for light emitting device and solar panel / H. C. Jeon, T. W. Kang, S. J. Lee. – Amman, Jordan : 2012.

79. Zahedi F. Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: effect of precursor concentration / F. Zahedi, R. S. Dariani, S. M. Rozati // *Bulletin of Materials Science*. – 2014. – Vol. 37, №3. – P. 433–439.
80. Chung J.-K. Structural and optical properties of Be-doped ZnO nanocrystalline films by pulsed laser deposition / J.-K. Chung, W.-J. Kim, S. S. Kim[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516, №12. – P. 4190–4193.
81. Sernelius B. E. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping / B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin[et al.] // *Physical Review B*. – 1988. – Vol. 37, №17. – P. 10244–10248.
82. Jung B. O. High-purity ultraviolet electroluminescence from n-ZnO nanowires/p⁺-Si heterostructure leds with i-MgO film as carrier control layer / B. O. Jung, J. H. Lee, J. Y. Lee[et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159, №2. – P. H102.
83. Zheng B.-J. Optical and electrical properties of ZnO/CdO composite thin films prepared by pulse laser deposition / B.-J. Zheng, J.-S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang // *Chinese Physics Letters*. – 2011. – Vol. 28, №1. – P. 16801.
84. Najim J. A. Effect Cd doping on the structural and optical properties of ZnO thin films / J. A. Najim, J. M. Rozaiq // *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. – 2013. – Vol. 15. – P. 137–150.
85. Mondal S. Preparation of cadmium-doped ZnO thin films by silar and their characterization / S. Mondal, P. Mitra // *Bulletin of Materials Science*. – 2012. – Vol. 35, №5. – P. 751–757.
86. Mahendran R. Characterization of manganese doped ZnO (MZO) thin films by spin coating technique / R. Mahendran, M. Kashif, T. Siva Kumar[et al.] // *IOSR Journal of Applied Physics*. – Vol. 4, №3. – P. 62–68.
87. Singh A. Investigation of phase segregation in sol–gel derived ZnMgO thin films / A. Singh, A. Vij, D. Kumar[et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. – 2013. – Vol. 28, №2. – P. 25004.

88. Salina M. Bandgap alteration of transparent zinc oxide thin film with Mg dopant / M. Salina, R. Ahmad, A. B. Suriani, M. Rusop // Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2012. – Vol. 13, №2. – P. 64–68.
89. Kim T. H. Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of zn:mg target / T. H. Kim, J. J. Park, S. H. Nam[et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, №10. – P. 5264–5266.
90. Chen Z. Sythesis of magnesium oxide doped ZnO nanostructures using electrochemical deposition / Z. Chen, S. Li, Y. Tian[et al.] // 2012. – Vol. 7, №11. – P. 10620–10626.
91. Erdoğan İ. Y. Optical and structural properties of CuO nanofilm: its diode application / İ. Y. Erdoğan, Ö. Güllü // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 492, №1–2. – P. 378–383.
92. Gopalakrishna D. Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity / D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, №7. – P. 7685–7691.
93. Zappa D. Preparation of copper oxide nanowire-based conductometric chemical sensors / D. Zappa, E. Comini, R. Zamani[et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 182. – P. 7–15.
94. Zhang W. Growth of novel nanostructured copper oxide (CuO) films on copper foil / W. Zhang, S. Ding, Z. Yang[et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 291, №2. – P. 479–484.
95. Fullana A. Fate of pahs in the post-combustion zone: partial oxidation of pahs to dibenzofuran over CuO / A. Fullana, S. S. Sidhu // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2005. – Vol. 74, №1–2. – P. 479–485.
96. Dignac M.-F. Isolation of soil lignins by combination of ball-milling and cellulolysis: evaluation of purity and isolation efficiency with pyrolysis/GC/MS / M. F. Dignac, N. Pechot, M. Thevenot[et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2009. – Vol. 85, №1–2. – P. 426–430.

97. Moura A. P. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants / A. P. Moura, L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski[et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2010. – Vol. 21, №2. – P. 197–202.
98. Poizot P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon[et al.] // *Nature*. – 2000. – Vol. 407, №6803. – P. 496–499.
99. Kidowaki H. Fabrication and characterization of CuO-based solar cells / H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama[et al.] // *Journal of Materials Science Research*. – 2011. – Vol. 1, №1.
100. 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.]. – *IEEE*, 2013. – 378–380 p. – ISBN 978-1-4673-4842-3.
101. Gubbala S. Nanowire-based electrochromic devices / S. Gubbala, J. Thangala, M. K. Sunkara // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91, №9. – P. 813–820.
102. Banerjee H. D. Simple method of fabricating copper oxide selective absorber films for photothermal conversion of solar energy / H. D. Banerjee, R. Viswanathan, D. R. Rao, H. N. Acharya // *Optical Engineering*. – 1988. – Vol. 27, №11. – P. 271133.
103. Olsen L. C. Experimental and theoretical studies of Cu₂O schottky barrier solar cells / L. C. Olsen, R. C. Bohara // In: 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1975, p. 381-390. – 1975. – P. 381–390.
104. Matsuda Y. Quantitative modeling of reactive sputtering process for MgO thin film deposition / Y. Matsuda, K. Otomo, H. Fujiyama // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 390, №1. – P. 59–63.
105. Nam K. H. Microstructure and optical properties of MgO films synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering with additional electron emission / K. H. Nam, J. G. Han // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 171, №1. – P. 51–58.

106. Kupfer H. High-rate deposition of MgO by reactive ac pulsed magnetron sputtering in the transition mode / H. Kupfer, R. Kleinhempel, F. Richter[et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2006. – Vol. 24, №1. – P. 106–113.

107. Cheng Y. H. Influence of O₂ flow rate on the structural properties of MgO films deposited by dual magnetron sputtering / Y. H. Cheng, H. Kupfer, U. Krause[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177. – P. 784–788.

108. Hwan Eun J. The protection of MgO film against hydration by using Al₂O₃ capping layer deposited by magnetron sputtering method / J. Hwan Eun, J. Heon Lee, S. Gil Kim[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 435, №1. – P. 199–204.

109. Matsuda Y. MgO deposition using reactive ionized sputtering / Y. Matsuda, Y. Koyama, K. Tashiro, H. Fujiyama // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 435, №1. – P. 154–160.

110. Lee J. S. Texture and cross-sectional microstructure of MgO films grown on silicon dioxide by electron-beam evaporation / J. S. Lee, B. Gil Ryu, H. Ja Kwon[et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 354, №1. – P. 82–86.

111. Lee S. M. X-ray photoelectron spectroscopy characterization and morphology of MgO thin films grown on single-crystalline diamond (100) / S. M. Lee, T. Ito, H. Murakami // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17, №8. – P. 1914–1922.

112. Lee J. Thickness effect on secondary electron emission of MgO layers / J. Lee, T. Jeong, S. Yu[et al.] // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 174, №1. – P. 62–69.

113. Aboelfotoh M. O. Infrared and high-energy electron diffraction analyses of electron-beam-evaporated MgO films / M. O. Aboelfotoh, K. C. Park, W. A. Pliskin // *Journal of Applied Physics*. – 1977. – Vol. 48, №7. – P. 2910–2917.

114. Caron M. Electron induced degradation of e-beam evaporated MgO layers / M. Caron, P. Geittner, G. Much // *Surface Science*. – 2003. – Vol. 528, №1. – P. 97–102.

115. Boo J.-H. Preparation of MgO films on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition / J.-H. Boo, K.-S. Yu, W. Koh, Y. Kim // *Materials Letters*. – 1996. – Vol. 26, №4–5. – P. 233–236.
116. Boo J. Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal-organic chemical vapor deposition / J. Boo, S. Lee, K. Yu[et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 341. – P. 63–67.
117. Sung M. M. Epitaxial growth of MgO films on Si(111) by metal organic chemical vapor deposition / M. M. Sung, C. Kim, C. G. Kim, Y. Kim // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 210, №4. – P. 651–654.
118. Lu Z. Solid source MOCVD for the epitaxial growth of thin oxide films / Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – Vol. 128, №1–4. – P. 788–792.
119. Zulkefle H. Enhancement in dielectric constant and structural properties of sol-gel derived MgO thin film using ZnO/MgO multilayered structure / H. Zulkefle, L. Ismail, R. Bakar // *Journal of Applied Physics and Mathematics*. – 2012. – Vol. 2, №1. – P. 38–43.
120. Habibah Z. Sol-gel derived nano-magnesium oxide: influence of drying temperature to the dielectric layer properties / Z. Habibah, K. A. Yusof, L. N. Ismail[et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 46, №1. – P. 12006.
121. Choi H. Sol-gel-derived magnesium oxide precursor for thin-film fabrication / H. Choi, S. Hwang // *Journal of Materials Research*. – 2000. – Vol. 15, №4. – P. 842–845.
122. Ho I.-C. Electrical and optical properties of MgO thin film prepared by sol-gel technique / I.-C. Ho, Y. Xu, J. D. Mackenzie // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 9. – P. 295–301.
123. Tamilselvi P. Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method / P. Tamilselvi, A. Yelilarasi, M. Hema, R. Anbarasan // *Nano Bulletin*. – 2013. – Vol. 2, №1. – P. 130106.

124. Yoon J. Structural characterization of sol-gel derived MgO thin film on Si substrate / J. Yoon, Y. J. Kwag, H. K. Kim, I. Introduction // Journal of the Korean Physical Society. – 1997. – Vol. 31, №4. – P. 613–616.
125. Kurtaran S. Evaluation of optical parameters and characterization of ultrasonically sprayed MgO films by spectroscopic ellipsometry / S. Kurtaran, I. Akyuz, F. Atay // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 265. – P. 709–713.
126. Kim S. G. Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method / S. G. Kim, J. Y. Kim, H. J. Kim // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 376, №1–2. – P. 110–114.
127. Nisathraju S. Structural, morphological and optical characterization of spray deposited MgO thin film / S.Nisathraju // Asain Journal of Applied Sciences. – 2014. – Vol. 7, №8. – P. 780–785.
128. Raj A. M. E. Spray pyrolysis deposition and characterization of highly (100) oriented magnesium oxide thin films / A. M. E. Raj, L. C. Nehru, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja // Crystal Research and Technology. – 2007. – Vol. 42, №9. – P. 867–875.
129. Fu X. Preparation and characterization of MgO thin films by a simple nebulized spray pyrolysis technique / X. Fu, G. Wu, S. Song[et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 148, №3–4. – P. 223–228.
130. Bian J. M. Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis / J. M. Bian, X. M. Li, T. L. Chen[et al.] // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228. – P. 297–301.
131. Yi X. Deposition and microstructural characterization of MgO thin films by a spray pyrolysis method / X. Yi, W. Wenzhong, Q. Yitai[et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 82, №3. – P. 291–293.
132. Nemade K. R. Synthesis of MgO nanoparticles by solvent mixed spray pyrolysis technique for optical investigation / K. R. Nemade, S. A. Waghuley // Inatanational journal of Metals. – 2014. – Vol. 2014, №3. – P. 4.
133. Krunk M. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method / M. Krunk, E. Mellikov // Thin Solid Films. – 1995. – V. 270, № 1-2. – P. 33-36.

134. Aouaj M. A. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis / M. A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi[et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44, №7. – P. 1458–1461.
135. Ezhil Raj A. M. Influence of metal organic and inorganic precursors on spray pyrolyzed ceramic MgO (200) thin films for epitaxial over layers / A. M. Ezhil Raj, K. Vijayalakshmi, G. Selvan[et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354, №31. – P. 3773–3779.
136. Горбик П.П. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко // *ФХТТ*. – 2004. – Т. 5, № 3. – P. 552-556.
137. Bacaksiz E. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis / E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518, № 15. – P. 4076-4080.
138. Zaier A. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural optoelectric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis / A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2009. – V. 12, № 6. – P. 207-211.
139. Saravanan V. Growth and characterization of spray pyrolysis deposited copper oxide thin films: influence of substrate and annealing temperatures / V. Saravanan, P. Shankar, G. K. Mani, J. B. B. Rayappan // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – Vol. 111. – P. 272–277.
140. Morales J. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells / J. Morales, L. Sánchez, F. Martín[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 474, №1–2. – P. 133–140.
141. Zeggar M. L. Copper oxide thin films deposition by spray pyrolysis / M. L. Zeggar, M. S. Aida, N. Attaf // *Journal of New Technology and Materials*. – 2014. – Vol. 4, №1. – P. 86–88.
142. Moumen A. Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis / A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin, M. Siadat // *Optical and Quantum Electronics*. – 2017. – Vol. 49, №2. – P. 70.

143. Zeggar M. L. CuO thin films deposition by spray pyrolysis : influence of precursor solution properties / M. L. Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi[et al.] // International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering. – 2014. – Vol. 9, №10. – P. 610-13.

144. Zhang X. Effects of oxygen partial pressure and substrate temperature on the structure and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films prepared by magnetron sputtering / X. Zhang, Z. Lu, F. Meng[et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, №15. – P. 6554–6559.

145. Zheng Q. MgZnO-based metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors on ZnO substrates / Q. Zheng, F. Huang, K. Ding[et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98, №22. – P. 221112.

146. Tian C. Effects of thermal treatment on the $Mg_xZn_{1-x}O$ films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultraviolet photodetectors / C. Tian, D. Jiang, Z. Tan[et al.] // Materials Research Bulletin. – 2014. – Vol. 60. – P. 46–50.

147. Blumstengel S. Electronic coupling in organic-inorganic semiconductor hybrid structures with type-II energy level alignment / S. Blumstengel, S. Sadofev, C. Xu[et al.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – Vol. 77, №8. – P. 1–5.

148. Boutwell R. C. The effect of substrate temperature and source flux on cubic ZnMgO UV sensors grown by plasma-enhanced molecular beam epitaxy / R. C. Boutwell, M. Wei, W. V. Schoenfeld // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284. – P. 254–257.

149. Huang H. Q. Effect of MgO buffer layer thickness on the electrical properties of MgZnO thin film transistors fabricated by plasma assisted molecular beam epitaxy / H. Q. Huang, F. J. Liu, J. Sun[et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, №24. – P. 10721–10724.

150. Kaminska A. Luminescent properties of ZnO and ZnMgO epitaxial layers under high hydrostatic pressure / A. Kaminska, A. Duzynska, M. Nowakowska[et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 672. – P. 125–130.

151. Han S. Effect of oxygen pressure on preferred deposition orientations and optical properties of cubic MgZnO thin films on amorphous quartz substrate / S. Han, Y. K. Shao, Y. M. Lu[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 559. – P. 209–213.
152. Choi W. S. Optical characterization of band gap graded ZnMgO films / W. S. Choi, J.-G. Yoon // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152, №5. – P. 345–348.
153. Lopez-Ponce M. Optical properties of ZnMgO films grown by spray pyrolysis and their application to uv photodetection / M. Lopez-Ponce, A. Hierro, V. Marín-Borrás[et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – Vol. 30, №10. – P. 105026.
154. Sahal M. Zn_{1-x}Mg_xO thin films deposited by spray pyrolysis / M. Sahal, B. Marí, M. Mollar, F. J. Manjón // *Physica Status Solidi (C)*. – 2010. – Vol. 7, №9. – P. 2306–2310.
155. Yan W. Spray pyrolysis derived ZnMgO:in thin films: investigation of the structural, optical and electrical properties / W. Yan, J. Tan, W. Zhang[et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – Vol. 60. – P. 407–413.
156. Калинин И. П. Эпитаксиальные пленки соединений A₂B₆ / И. П. Калинин. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978.
157. Симашкевич А. В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений АІВVI / А. В. Симашкевич. – Кишинев : Штиинца, 1980.
158. Шарма Б. Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б. Л. Шарма, Р. К. Пурохит. – Москва : Советское радио, 1979.
159. Yamada A. Effect of band offset on the open circuit voltage of heterojunction CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells / A. Yamada, K. Matsubara, K. Sakurai[et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85, №23. – P. 5607–5609.
160. Minemoto T. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation / T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. – Vol. 67, №1–4. – P. 83–88.

161. Olson D. C. Band-offset engineering for enhanced open-circuit voltage in polymer–oxide hybrid solar cells / D. C. Olson, S. E. Shaheen, M. S. White[et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17, №2. – P. 264–269.
162. Chen X. Tuning electrical properties of transparent p-NiO/n-MgZnO heterojunctions with band gap engineering of MgZnO / X. Chen, K. Ruan, G. Wu, D. Bao // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93, №11. – P. 112112.
163. Ikuno T. SnS thin film solar cells with $Zn_{1-x}Mg_xO$ buffer layers / T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi[et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102, №19. – P. 193901.
164. Knutsen K. E. Prediction of high efficiency ZnMgO/Si solar cells suppressing carrier recombination by conduction band engineering / K. E. Knutsen, R. Schifano, E. S. Marstein[et al.] // *Physica Status Solidi (A)*. – 2013. – Vol. 210, №3. – P. 585–588.
165. Pietruszka R. Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering / R. Pietruszka, R. Schifano, T. A. Krajewski[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – Vol. 147. – P. 164–170.
166. Duan Z. Effects of Mg composition on open circuit voltage of $Cu_2O-Mg_xZn_{1-x}O$ heterojunction solar cells / Z. Duan, A. Du Pasquier, Y. Lu[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – Vol. 96. – P. 292–297.
167. Wang P. ZnO-coated CuO nanowire arrays: fabrications, optoelectronic properties, and photovoltaic applications / P. Wang, X. Zhao, B. Li // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19, №12. – P. 11271.
168. Dimopoulos T. Photovoltaic properties of thin film heterojunctions with cupric oxide absorber / T. Dimopoulos, A. Peić, P. Müllner[et al.] // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. – 2013. – Vol. 5, №1. – P. 011205.
169. Morasch J. Influence of grain boundaries and interfaces on the electronic structure of polycrystalline CuO thin films / J. Morasch, H. F. Wardenga, W. Jaegermann, A. Klein // *Physica Status Solidi (A)*. – 2016. – Vol. 213, №6. – P. 1615–1624.

170. Bhardwaj R. Improved photovoltaic effect in $\text{CuO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ heterojunction solar cell by pulsed laser deposition / R. Bhardwaj, R. Barman, D. Kaur // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 185. – P. 230–234.
171. Djinkwi Wanda M. Numerical investigations and analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells by SCAPS-1D / M. Djinkwi Wanda, S. Ouédraogo, F. Tchhoffo[et al.] // *International Journal of Photoenergy*. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–9.
172. Sawicka-Chudy P. Numerical analysis and optimization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, CuO/TiO_2 , heterojunction solar cells using SCAPS / P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz[et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1033, №1. – P. 012002.
173. Chen Y. Simulation of ZnMgO as the window layer for solar cells / Y. Chen, S. Peng, X. Cao[et al.]. – IEEE, 2017. – 2427–2431 p.
174. Troni F. A numerical study of the design of ZnMgO window layer for cadmium-free thin-film CIGS solar cells / F. Troni, G. Sozzi, R. Menozzi. – IEEE, 2011. – 193–196 p. – ISBN 978-1-4244-9138-4.
175. Chopra K.L. Thin-film solar cells: An overview / K.L. Chopta, P.D. Paulson, V. Dutta // *Progr. Photovolt. Res. Appl.* – 2004. – V.12. – P. 69 – 92.
176. Niemegeers A. Numerical modelling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells / A. Niemegeers, M. Burgelman. – IEEE, 1996. – 901–904 p. – ISBN 0-7803-3166-4.
177. Decock K. Characterization of graded CIGS solar cells / K. Decock, J. Lauwaert, M. Burgelman // *Energy Procedia*. – 2010. – Vol. 2, №1. – P. 49–54.
178. Heriche H. New ultra thin CIGS structure solar cells using SCAPS simulation program / H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, №15. – P. 9524–9532.
179. Degrave S. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3 / S. Degrave, M. Burgelman P. Nollet, / In 3rd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. – 2003. – Vol. 1. – P. 487-490

180. Verschraegen J. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS / J. Verschraegen, M. Burgelman // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, №15. – P. 6276–6279.

181. Decock K. Modelling multivalent defects in thin film solar cells / K. Decock, S. Khelifi, M. Burgelman // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, №21. – P. 7481–7484.

182. Burgelman M. Advanced electrical simulation of thin film solar cells / M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, A. Abass // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 535. – P. 296–301.

183. 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.

184. Wong T. Current status and future prospects of copper oxide heterojunction solar cells / T. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, G. Dalapati // *Materials*. – 2016. – Vol. 9, №4. – P. 271.

185. Косяченко Л.А. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей / Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микитюк // *ФТП*. – 2012. – Т. 46, № 4. – P. 482-486.

186. Scheer R. Chalcogenide photovoltaics. Physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, H.-W. Schock. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. –392 p.

187. Mohamed H.A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H.A. Mohamed // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113, № 9. – P. 093105(6pp).

188. Kasap S.O. Optoelectronics and photonics: principles and practices / S.O. Kasap. – Upper Saddle River: Prentice Hall. – 2001. – 340 p.

189. Mykytyuk T. Limitations on thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / T. Mykytyuk, V.Y. Roshko, L. Kosyachenko [et al.] // *Acta Phys. Pol. A*. – 2012. – V. 122. – P. 1073-1076.

190. Kosyachenko L. Current–voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama / *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – V. 120. – P. 512-520.
191. Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko // *J. Semicond.* – 2006. – V. 40, № 6. – P. 710-727.
192. Shiyou C. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers / C. Shiyou, A. Walsh, X.-G. Gong [et al.] // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25, № 11. – P. 1522-1539.
193. Lim Y.-F. Sol-gel deposited Cu_2O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. / Y.-F. Lim, C. S. Chua, C. J. J. Lee, D. Chi // *Physical chemistry chemical physics : PCCP.* – 2014. – Vol. 16, №47. – P. 25928—25934.
194. Poizot P. An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution / P. Poizot, C.-J. Hung, M. P. Nikiforov[et al.] // *Electrochemical and Solid-State Letters.* – 2003. – Vol. 6, №2. – P. C21.
195. Li D. CuO nanostructures prepared by a chemical method / D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurišić[et al.] // *Journal of Crystal Growth.* – 2005. – Vol. 282, №1. – P. 105–111.
196. Pham T. V. Photocarrier generation in Cu_xO thin films deposited by radio frequency sputtering / T. V. Pham, M. Rao, P. Andreasson[et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2013. – Vol. 102, №3. – P. 2–6.
197. Paul G. K. Defects in Cu_2O studied by deep level transient spectroscopy / G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato[et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2006. – Vol. 88, №14. – P. 141901.
198. 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. – Vol. 116, №18.
199. Pearton S. J. P-type doping of ZnO films and growth of ternary ZnMgO and ZnCdO : application to light emitting diodes and laser diodes / S. J. Pearton, F. Ren // *International Materials Reviews.* – 2014. – Vol. 59, №2. – P. 61–83.

200. Rakhshani A. E. The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu_2O films / A. E. Rakhshani // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 69, №4. – P. 2365–2369.

201. Wu D. LSDA+U study of cupric oxide: electronic structure and native point defects / D. Wu, Q. Zhang, M. Tao // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – Vol. 73, №23. – P. 1–6.

202. Septina W. Stabilized solar hydrogen production with CuO/CdS heterojunction thin film photocathodes / W. Septina, R. R. Prabhakar, R. Wick[et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, №4. – P. 1735–1743.

203. Suja M. Electrically driven deep ultraviolet MgZnO lasers at room temperature / M. Suja, S. B. Bashar, B. Debnath[et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, №1. – P. 2677.

204. Fortunato E. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances / E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24, №22. – P. 2945–2986.

205. Zouaghi M. Hall mobility and hole density in photoactivated Cu_2O single crystals / M. Zouaghi, M. Tapiero, J. P. Zielinger, R. Burgraf // *Solid State Communications*. – 1970. – Vol. 8, №22. – P. 1823–1825.

206. Kwon J.-D. Controlled growth and properties of p-type cuprous oxide films by plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperature / J. D. Kwon, S. H. Kwon, T.-H. Jung[et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 285. – P. 373–379.

207. Bikowski A. The Relation between the deposition process and the structural, electronic, and transport properties of magnetron sputtered doped ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films: diss. Dr. rer. nat / A. Bikowski. – 2014. – 231 p.

208. Niveditha C. V. Comprehensive interfacial study of potentiodynamically synthesized copper oxide thin films for photoelectrochemical applications / C. V. Niveditha, M. J. J. Fatima, S. Sindhu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, №6. – P. H426–H433.

209. Anandan S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells / S. Anandan, X. Wen, S. Yang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 93, №1. – P. 35–40.
210. Wang H. Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells / H. Wang, Y. Liu, M. Li[et al.] // *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* – 2010. – Vol. 4, №8. – P. 1166 - 1169.
211. O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
212. Balkanski M. *Semiconductor physics and applications* / M. Balkanski, R. F. Wallis. – Oxford University Press. – 2000. – 487 p.
213. Standard of international organization for standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for AM 1,5.
214. Polman A. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges / A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett[et al.] // *Science*. – 2016. – Vol. 352, №6283. – P. aad4424-aad4424.
215. Selected powder diffraction data for education straining, Search Manual and Data Cards, International Centre for Diffraction Data, USA 1997.
216. Warren B.E. *X-ray diffraction* / B.E. Warren. – New York: Dover, 1990. – 253 p.
217. Уманский Я. Р. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. Р. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – Металлургия, 1982.
218. Kurbatov D. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, H. Khlyap, A. Opanasyuk // *Phys. Status Solidi A*. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1549-1557.
219. Kurbatov D. Morphological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integr. Ferroelectr.* – 2009. – V. 103, № 1. – P. 32-40.

220. Палатник Л.Р. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Палатник Л.Р. – Киев: Вища школа, 1983. – 264 С.
221. Каган А. Р. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А. Р. Каган, Л. М. Шишлянникова, А. П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 10. – С. 903-906.
222. Mote V.D. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole // J. of Theor. and Appl. Phys. – 2012. – V. 6. – P. 6-14.
223. Палатник Л.Р. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.Р. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – Москва: Наука, 1972. – 319 С.
224. Winkler N. Solution-processed all-oxide solar cell based on electrodeposited Cu₂O and ZnMgO by spray pyrolysis / N. Winkler, S. Edinger, J. Kaur[et al.] // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53, №17. – P. 12231–12243.
225. Yin H. Composition dependent band offsets of ZnO and its ternary alloys / H. Yin, J. Chen, Y. Wang[et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, №1. – P. 41567.
226. Shiau J.-S. Ultraviolet photodetectors based on MgZnO thin film grown by RF magnetron sputtering / J.-S. Shiau, S. Brahma, C.-P. Liu, J.-L. Huang // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 620. – P. 170–174.
227. Cong C. X. Nitrogen partial pressure-dependent Mg concentration, structure, and optical properties of Mg_xZn_{1-x}O film grown by magnetron sputtering / C. X. Cong, B. Yao, Y. P. Xie[et al.] // Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 22, №10. – P. 2936–2942.
228. Opanasyuk A. S. Working characteristics simulation of p⁺-CuO / p-ZnTe / n-CdSe / n-MoSe₂ / Mo solar cell / A. S. Opanasyuk, M. M. Ivashchenko, I. P. Buryk, V. A. Moroz // Journal Of Nano-And Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7, №2. – P. 2037.

229. Chantana J. Characterization of Cd-free $Zn_{1-x}Mg_xO:Al/Zn_{1-x}Mg_xO/Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ solar cells fabricated by an all dry process using ultraviolet light excited time-resolved photoluminescence / J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura[et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11, №7. – P. 7539–7545.
230. Ivashchenko M. M. Numerical simulation of SnS-based solar cells / M. M. Ivashchenko, A. S. Opanasyuk, I. P. Buryk, D. V. Kuzmin // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – Vol. 10, №3. – P. 03004-1-03004-6.
231. Xiu F. ZnO doping and defect engineering – a review / F. Xiu, J. Xu, P. C. Joshi[et al.] // Springer, Cham, 2016. – P. 105–140.
232. Park S. Y. Low-temperature, solution-processed and alkali metal doped ZnO for high-performance thin-film transistors / S. Y. Park, B. J. Kim, K. Kim[et al.] // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, №6. – P. 834–838.
233. Shreiber D. Size dependence of lattice parameter for Si_xGe_{1-x} nanoparticles / D. Shreiber, W. A. Jesser // Surface Science. – 2006. – Vol. 600, №19. – P. 4584–4590.
234. Segnit E. R. The system MgO-ZnO-SiO₂ / E. R. Segnit, A. E. Holland // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48, №8. – P. 409–413.
235. Fu Y.-S. Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route / Y.-S. Fu, X.-W. Du, S. A. Kulinich[et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129, №51. – P. 16029–16033.
236. Hadia N. M. A. Characteristics and optical properties of MgO nanowires synthesized by solvothermal method / N. M. A. Hadia, H. A. H. Mohamed // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – Vol. 29. – P. 238–244.
237. Valanarasu S. Microstructural, optical and electrical properties of various time annealed spin coated MgO thin films / S. Valanarasu, V. Dhanasekaran, M. Karunakaran [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – Vol. 25, №9. – P. 3846–3853.
238. Dobrozhan O. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis /

O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk[et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – Vol. 47, №5. – P. 601–606.

239. Ayouchi R. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J. Ramos-Barrado // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 247, №3–4. – P. 497–504.

240. Prasada Rao T. Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 485. – P. 413-417.

241. Sarkar A. Studies on electron transport properties and the burstein-moss shift in indium-doped ZnO films / A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A. K. Pal // *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 204, №2. – P. 255–264.

242. Bhargava R. Effect of reduced graphene oxide (RGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg(OH)₂/RGO nanocomposites / R. Bhargava, S. Khan // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Vol. 28, №11. – P. 2812–2819.

243. Mallika A. N. Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles / A. N. Mallika, A. Ramachandra Reddy, K. Sowri Babu[et al.] // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 36, №5. – P. 879–884.

244. Chandrasekaran P. Structural and optical properties of sol–gel synthesised Zn_{1-x}Mg_xO nanocrystals / P. Chandrasekaran, P. Anandan, N. Srinivasan // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 116. – P. 311–316.

245. Edel P. Photoluminescence of additively coloured magnesium oxide : transient features in circular polarisation and optically detected magnetic resonance / P. Edel, B. Henderson, R. Romestain // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1981. – Vol. 15. – P. 1569–1580.

246. Li M. Preparation of photoluminescent single crystalline MgO nanobelts by DC ARC plasma jet CVD / M. Li, X. Wang, H. Li[et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 274. – P. 188–194.

247. Martínez-Boubeta C. Blue luminescence at room temperature in defective MgO films / C. Martínez-Boubeta, A. Martínez, S. Hernández [et al.] // *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151, №10. – P. 751–753.
248. Åsbrink S. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s / S. Åsbrink, L. J. Norrby, IUCr // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1970. – Vol. 26, №1. – P. 8–15.
249. Heinemann M. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃ / M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87, №11. – P. 115111.
250. Mageshwari K. Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis, characterization and antimicrobial activity / K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2013. – Vol. 29, №10. – P. 909–914.
251. Maji S. K. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: structural, optical and electrical properties / S. K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal[et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183, №8. – P. 1900–1904.
252. Wang X. Solution-phase synthesis of single-crystal CuO nanoribbons and nanorings / X. Wang, G. Xi, S. Xiong [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2007. – Vol. 7, №5. – P.930–934.
253. Rashad M. CuO and Co₃O₄ nanoparticles: synthesis, characterizations, and raman spectroscopy / M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth[et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–6.
254. Baruah T. Molecular structures and vibrations of neutral and anionic CuO_x (x=1 – 3, 6) clusters / T. Baruah, R. R. Zope, M. R. Pederson // *Physical Review A*. – 2004. – Vol. 69, №2. – P. 23201.
255. Reichardt W. Lattice dynamics of cupric oxide / W. Reichardt, F. Gompf, M. Ain, B. M. Wanklyn // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1990. – Vol. 81, №1. – P. 19–24.

256. Chrzanowski J. Raman scattering from cupric oxide / J. Chrzanowski, J. C. Irwin // *Solid State Communications*. – 1989. – Vol. 70, №1. – P. 11–14.
257. Decremps F. High-pressure raman spectroscopy study of wurtzite ZnO / F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta [et al.] // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65, №9. – P. 092101.
258. Dobrozhan O. Substructural investigations, raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, M. Kolesnyk [et al.] // *Physica Status Solidi (A)*. – 2015. – Vol. 212, №12. – P. 2915–2921.
259. Li Z. Lateral growth and optical properties of ZnO microcrystal on sapphire substrate / Z. Li, Z. Hu, F. Liu[et al.] // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34, №11. – P. 1908–1912.
260. 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. – Vol. 36, №7. – P. 1123–1130.
261. 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. – Vol. 18, №43. – P. 5259.
262. 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. – P. 7844-7848.
263. Manouni A. El Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F. J. Manjón, M. Mollar[et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – Vol. 39, №1–4. – P. 185–192.
264. Ayouchi R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado // *Thin Solid Films*. – 2003. – V 426. – P. 68-77.
265. Lu J. G. ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition / J. G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 299, №1. – P. 1–10.

266. Kim Y.-I. Evolution of local structures in polycrystalline $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$) studied by raman spectroscopy and synchrotron X-ray pair-distribution-function analysis / Y.-I. Kim, K. Page, A. M. Limarga[et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76, №11. – P. 115204.
267. Arguello C. A. First-order raman effect in wurtzite-type crystals / C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 181, №3. – P. 1351–1363.
268. Buchanan R. A. Lattice vibration spectra of $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ / R. A. Buchanan, H. H. Caspers, J. Murphy // *Applied Optics*. – 1963. – Vol. 2, №11. – P. 1147–1150.
269. Pascale F. Vibrational spectrum of brucite, $Mg(OH)_2$: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including oh anharmonicity / F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson[et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 396, №4–6. – P. 308–315.
270. Jiang Z.-Y. Structure and raman scattering of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method / Z.-Y. Jiang, K.-R. Zhu, Z.-Q. Lin[et al.] // *Rare Metals*. – 2018. – Vol. 37, №10. – P. 881–885.
271. Anžlovar A. Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology / A. Anžlovar, K. Kogej, Z. C. Orel, M. Žigon // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14, №9. – P. 4262–4269.
272. Alves T. E. P. Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method / T. E. P. Alves, C. Kolodziej, C. Burda, A. Franco // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 146. – P. 125–133.
273. Liu B. High-performance photodetectors, photocatalysts, and gas sensors based on polyol reflux synthesized porous ZnO nanosheets / B. Liu, J. Xu, S. Ran[et al.] // *CrystEngComm*. – 2012. – Vol. 14, №14. – P. 4582.
274. Abed C. Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis / C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet[et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 349. – P. 855–863.

275. Tombak A. The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si schottky diode applications / A. Tombak, M. Benhaliliba, Y. S. Ocak, T. Kiliçoglu // Results in Physics. – 2015. – Vol. 5. – P. 314–321.

276. Фаренбрух А., Бьюб Р. "Солнечные элементы. Теория и эксперимент." Москва: Энергоатомиздат 2 (1987).

277. Kuş F. Current transport mechanisms of n-ZnO/p-CuO heterojunctions / F. Kuş, T. Serin, N. Serin[et al.] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2009. – Vol. 11. – P. 1855–1859.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

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. – V. 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. – V. 9, № 4. – C. 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. – V. 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, D. Lakshminarayana, C.J. Panchal, P. Suryavanshi // *Invertis Journal of Science & Technology*. – 2016. – T. 9. – №. 2. – C. 72-78.
5. **Diachenko O. V.** Effect of substrate temperature on structural and substructural properties of MgO thin films / **O.V. Diachenko**, A.S. Opanasiuk, D.I. Kurbatov, V.M. Kuznetsov, H. Cheong // *Functional Materials*. - 2015. – V. 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 -Cu₂O 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. – V. 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. – V. 3, № 1. – P. 01PCSI05 (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.

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: СумДУ. – 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. Šerškus // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних 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, Cu₂O та віконними Zn_{1-x}Mg_xO / **О.В. Д'яченко**, І.Ю. Литвиненко, А.С. Опанасюк, Д.І. Курбатов, А. Šerškus // 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. Владзієвська, А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: Сум-ДУ. – 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 // ФЕЕ-2017. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 мікро-системні 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 // ФЕЕ-2016. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 // ЕЛІТ-2015. Українсько-польська науково-практична конференція. – 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. Третя Міжнародна науково-практична конференція. – 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 // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкар'ївські читання – 2015. 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, Є.О. Левченко, А.С. Опанасюк // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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 // ФЕЕ-2015. Матеріали та програма науково-технічної конференції – Суми: СумДУ. – 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. Opanasyuk, D.I. Kurbatov // ICRTTFN-XV 2015, 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 «Еврика-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: СумДУ. – 21-26 квітня, 2014. – С. 193.