

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Яворський Ростислав Святославович

УДК 539.2: 536.421.1

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ СПОЛУК II-VI

10 – Природничі науки

104 – Фізика та астрономія

Подається на здобуття ступеня
доктор філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Р.С. Яворський

Наукові керівники:

Никируй Любомир Іванович,

кандидат фізико-математичних наук, професор

Коцюбинський Володимир Олегович,

доктор фізико-математичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Яворський Р.С. Структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкоплівкових гетероструктур на основі сполук II-VI – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2020.

На основі проведених комплексних експериментальних досліджень та відповідних теоретичних розрахунків виконано аналіз впливу структурних, морфологічних і оптичних властивостей верхнього шару ZnO, «віконного шару» CdS, поглинального шару CdTe та їх гетероструктур на ефективність фотоелектричної комірки.

У першому розділі здійснено огляд літературних джерел стосовно фізико-хімічних, термодинамічних, структурних та оптичних властивостей напівпровідникових сполук II-VI (CdTe, CdS, ZnO). Зокрема, розглянуто особливості фазових діаграм бінарних сполук, подано значення констант рівноваги, які дають змогу чітко встановити температурні режими випаровування бінарної сполуки. Для сформованої гетероструктури детально проаналізовано зонну і кристалічну структуру кожного із шарів. Описано фізичний зміст оптичних параметрів, таких як коефіцієнти поглинання, проходження та відбивання, оптична ширина забороненої зони кожного матеріалу, а також основні процеси що супроводжуються при взаємодії електромагнітної хвилі із поверхнею тонкої плівки.

Другий розділ дисертаційного дослідження стосується технології синтезу бінарних сполук CdS та CdTe та отримання тонкоплівкових парофазних конденсатів на підкладах зі скла та (100) кремнію за різних технологічних умов осадження. Наведено конструктивні особливості установки, технологічні режими осадження та їх модифікація для конкретних задач. Також проаналізована кінетика процесу осадження тонких плівок із парової фази, механізми зародження, формування і росту тонкоплівкових наноконденсатів,

вплив умов осадження на швидкість росту окремого шару. Охарактеризовано процес лазерного імпульсного осадження для вирощування тонких плівок оксиду цинку. Виконано опис функціональних особливостей діагностичного обладнання, яке використано для структурного аналізу, зокрема, для визначення фазового і хімічного складу, морфології поверхні та встановлення процесів зародження і росту плівок досліджуваних матеріалів: скануючий електронний мікроскоп (SEM), атомно-силовий мікроскоп (АСМ), установок для проведення енерго-дисперсійного (EDS) та X-променевого-дифракційного (XRD) аналізу, профілометр; спектральних методів досліджень: спектрофотометр. Детально розглянуто основні принципи застосовуваних у роботі теоретичних методик: розрахунки оптичних констант методами Сванеполья та Таука, а також симуляційних пакетів.

У третьому розділі, методами скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії наведено аналіз дослідження формування морфології поверхні тонких плівок CdS і CdTe, осаджених на підкладки із скла та (100) кремнію методом відкритого випаровування у вакуумі. Серія зразків осаджувалась за різних технологічних факторів. Плівки ZnO вирощували методом лазерного імпульсного осадження на підкладках із скла і кремнію.

Із фазового аналізу методом EDS слідує, що осаджені плівки характеризуються стехіометричним складом. Крім того, виходячи із аналізу дифракційного спектру, тонких плівок CdTe/скло спостерігається незначне зміщення піків дифракції у бік меншого кута, що свідчить про те, що шар CdTe знаходиться під напруженням стиску, оскільки обчислені значення $a_0 = 6,500 \text{ \AA}$ та $a_0 = 6,497 \text{ \AA}$ перевищують значення для стандартного зразка порошку ($6,481 \text{ \AA}$). Напруги, що виникають у тонкій плівці, є подвійними: внутрішніми і зовнішніми. Внутрішні напруги можуть бути спричинені умовами, що склалися під час осадження плівки (температура підкладки, швидкість осадження тощо), тоді як зовнішні напруги визначаються різницею коефіцієнтів теплового розширення між підкладкою та тонкою плівкою.

На основі АСМ-досліджень встановлено, що ріст тонких плівок CdTe як на кремнієвій, так і на скляній підкладках за досліджуваних значень технологічних факторів реалізується за механізмом Странскі-Крастанова – спершу наростає шар CdTe із подальшим утворенням на конденсованій плівці окремих рівномірно розподілених нанооб'єктів. Причому, найбільш ймовірна висота рельєфу становить близько 25 нм для плівок осаджених на кремнієвих підкладках та близько 35 нм для плівок, осаджених на скляних підкладках.

Виконуючи аналіз поверхні за допомогою побудованих на основі АСМ-зображень 2D-кореляційних функцій, встановлено що для товстих і тонких плівок, вирощених на кремнієвих підкладках, а також тонких плівок, вирощених на склі, спостерігаються періодичні ряди. Наявність періодичних рядів проявляється на зображеннях в оберненому просторі, отриманих перетворенням Фур'є, що підтверджує технологічно контрольований ріст плівки. Об'єкти на поверхні тонкої плівки розташовуються у квадратній (2D) ґратці. Зі збільшенням товщини плівки спостерігається реконструкція ґратки через моноклінну у гексагональну.

Четвертий розділ присвячений аналізу спектральних характеристик тонких плівок CdTe, CdS та ZnO на підкладках із скла. Проведено розрахунок оптичної ширини забороненої зони відповідно до методу Таука. Оптичні константи, такі як коефіцієнт поглинання, показник заломлення, теоретично розрахована товщина плівки, коефіцієнт екстинції та оптична провідність визначали використовуючи метод Сванеполья. Плівки CdTe відрізняються високою прозорістю в ближній інфрачервоній області та середнім коефіцієнтом пропускання, який коливається від 57% до 80%. Усі плівки демонстрували дуже різкий край поглинання поблизу 850 нм, що відповідає ширині забороненої зони CdTe, незалежно від товщини плівки. Крім того, спостережувана інтерференційна картина в спектрах оптичної прозорості є вказівкою на однорідність осаджених плівок по товщині. Ці результати також підтверджуються структурним аналізом, що можна пояснити різницею між

показниками заломлення плівки та підкладки, а також через наявність численних точок відбивання.

На вирощених і відпалених плівках ZnO проявляються різні механізми розсіювання носіїв заряду. У цих плівках показано наявність точкових дефектів, пов'язаних із киснем, зокрема, це вакансії кисню (V_O) та міжвузлові атоми кисню (O_i). Відпал в атмосфері кисню дозволяє зменшити кількість точкових дефектів.

Розрахункові значення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO показують збільшення ширини із підвищенням температури підкладки. Це можна пояснити значним зсувом електронної густини Бурштайна. Наявність хвоста у видимому діапазоні спектра поглинання пояснюється енергією Урбаха – індукване оптичне поглинання власних дефектів. Вона визначається із емпіричного закону Урбаха, яка вказує на спінообмінну взаємодію між електронами провідності та електронами, локалізованими дефектами, а також їх взаємодією з фононами.

У п'ятому розділі проведено оптимізацію кінцевої комірки, використовуючи середовище комп'ютерних симуляцій фотоелектричних комірок – SCAPS. Аналіз гетероструктури проводився на основі вольт-амперних характеристик. Визначено оптимальні параметри осадження кожного із шарів. Тонкі плівки на основі CdTe продемонстрували не високі значення ККД $\sim 12,18\%$, фактор заповнення при цьому складав $FF \sim 65\%$. Для покращення ефективності у якості «віконного шару» додатково використовувався CdS. Експериментально товщина віконного шару CdS коливалася від 10 до 100 нм, тоді як інші параметри шару поглинання CdTe товщиною $d = 3$ мкм залишалися постійними. Зменшення товщини віконного шару CdS призводить безпосередньо до підвищення ефективності сонячних елементів за рахунок зменшення втрат поглинання, що відбуваються у ньому, а також можливого підвищення струму короткого замикання. Більше того, зменшення товщини CdS збільшує можливість дифузії CdS до CdTe в процесі виготовлення сонячних елементів. Така дифузія між віконним шаром та шаром поглинача може зменшити

деформацію, що виникає внаслідок невідповідності (сталих) ґратки, і, таким чином, викликає зменшення дефектів в інтерфейсі.

Ключові слова: тонкі плівки II-VI, оптичні властивості, гетероструктури, фотоелектрична комірка, метод Сванеполья, структурні властивості, сонячні елементи.

SUMMARY

Yavorskyi R.S. Structural, morphological and optical properties of thin-film heterostructures based on compounds II-VI - Manuscript.

PhD thesis in specialty 104 - Physics and astronomy. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2020.

Based on complex experimental studies and relevant theoretical calculations, the analysis of the influence of structural, morphological and optical properties of the upper ZnO layer, the "window layer" of CdS, the absorption layer of CdTe and their heterostructures on the efficiency of the photoelectric cell was performed.

The first chapter reviews the literature on physicochemical, thermodynamic, structural and optical properties of semiconductor compounds II-VI (CdTe, CdS, ZnO). In particular, the features of phase diagrams of binary compounds are considered, the values of equilibrium constants are given, which allow to clearly establish the temperature regimes of evaporation of a binary compound, have been studied. The band and crystal structure of each of the layers are analyzed in detail for the corresponding heterostructure.

The physical content of optical parameters, such as the absorption coefficient, transmission and reflection coefficients, the optical width of the band gap of each material, as well as the main processes that accompany the interaction of the electromagnetic wave with the surface of the thin film is represented.

The second chapter of PhD thesis research concerns the technology of synthesis of binary compounds CdS and CdTe and obtaining thin-film vapor-phase condensates on glass and (100) silicon substrates under different technological conditions of deposition. The design features of the installation, technological modes of deposition and their modification for specific tasks are described. The kinetics of the deposition

process of thin films from the vapor phase, the mechanisms of nucleation, formation and growth of thin-film nanocondensates, the influence of deposition conditions on the growth rate of a single layer are also analyzed. The process of laser pulse deposition for growing thin films of zinc oxide is described.

The process of laser pulse deposition for growing thin films of zinc oxide is described. The functional features of diagnostic equipment used for structural analysis are presented, in particular, for determination of phase and chemical composition, surface morphology and establishment of nucleation and growth processes of films of investigated materials is performed: scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), installations for energy dispersion (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis, profilometer; spectral research methods: spectrophotometer. The main principles of theoretical methods used in thesis are considered in detail: calculations of optical constants by Swanepoel and Tauc methods, as well as simulation packages. The main principles of theoretical methods and simulation packages used in thesis are considered in detail: calculations of optical constants by the methods of Swanepoel and Tauc.

The third chapter presents an analysis of the study of the surface morphology formation of CdS and CdTe thin films by scanning electron and atomic force microscopy deposited on glass and (100) silicon substrates by open evaporation in vacuum. A series of samples was deposited by various technological parameters. ZnO thin films were deposited by laser pulse deposition on glass and silicon substrates.

From the phase analysis by the EDS method it follows that the deposited films are characterized by a stoichiometric composition. In addition, based on the diffraction spectrum of CdTe/glass thin films, there is a slight shift of the diffraction peaks towards a smaller angle, which indicates that the CdTe layer is under compressive stress, because the calculated values of $a_0 = 6.500 \text{ \AA}$ and $a_0 = 6.497 \text{ \AA}$ exceed for a standard powder sample (6.481 \AA). The stress developed in the thin film is double: internal and external. Internal stress can be caused by conditions prevailing during film deposition (substrate temperature, deposition rate, etc.), while external stress is determined by the difference in thermal expansion coefficients between the substrate and the thin film.

Based on AFM studies, it was found that the growth of CdTe thin films on both silicon and glass substrates at the studied values of technological factors is realized by the Stransky-Krastanov mechanism - first the CdTe layer grows with the subsequent formation of individual uniformly distributed nano on the condensed film. Moreover, the most probable relief height is about 25 nm for films deposited on silicon substrates and about 35 nm for films deposited on glass substrates.

Based on AFM studies, it was found that the growth of CdTe thin films on both silicon and glass substrates at the certain technological modes is realized by the Stransky-Krastanov mechanism - first the CdTe layer grows with the subsequent formation of individual uniformly distributed nanoobjects on the deposited film. Moreover, the most probable relief height is about 25 nm for films deposited on silicon substrates and about 35 nm for films deposited on glass substrates.

Performing surface analysis using 2D-correlation functions based on AFM images, it was found that for thick and thin films grown on silicon substrates, as well as thin films grown on glass, periodic series are observed. The presence of periodic series is manifested in the images in reciprocal space obtained by the Fourier transform, which confirms the technologically controlled growth of the film. Nanoobjects on the surface of the thin film are arranged in a square (2D) lattice. As the film thickness increases, the lattice is reconstructed through a monoclinic to a hexagonal one.

The fourth chapter is devoted to the analysis of the spectral characteristics of CdTe, CdS and ZnO thin films on glass substrates. The optical width of the band gap was calculated according to the Tauc method. Optical constants such as absorption coefficient, refractive index, theoretically calculated film thickness, extinction coefficient and optical conductivity were determined using the Swanepoel method. CdTe films are characterized by high near-infrared transparency and an average transmittance ranging from 57% to 80%. All films showed a very sharp absorption edge near 850 nm, which corresponds to the band gap of CdTe, regardless of the film thickness. In addition, the observed interference pattern in the spectra of optical transparency is an indication of the homogeneity of the deposited films in thickness. These results are also confirmed by structural analysis. This can be explained by the

fact that there is a difference between the refractive indices of the film and the substrate, as well as due to the presence of numerous points of reflection.

Various mechanisms of charge carrier scattering are manifested on as-grown and annealed ZnO films. These films show the presence of oxygen point defects, including oxygen vacancies (V_O) and interstitial oxygen atoms (O_i). Annealing in oxygen atmosphere reduces a number of point defects.

The calculated values of the optical band gap of ZnO thin films show an increase in width with increasing substrate temperature. This can be explained by a significant shift in Burstein's electron density. The presence of the tail in the visible range of the absorption spectrum is explained by the Urbach energy, that indicates the spin-exchange interaction between conduction electrons and electrons, localized defects, and their interaction with phonons.

In the fifth chapter the optimization of the developed cell using solar cell capacitance simulator – SCAPS – is performed. The analysis of the heterostructure was performed on the basis of current–voltage characteristics. The optimal deposition parameters of each of the layers were determined. CdTe-based thin films did not show high efficiency values of $\sim 12.18\%$, the fill factor FF was $\sim 65\%$. CdS was additionally used as a "window layer" to improve efficiency. Experimentally, the thickness of the CdS window layer ranged from 10 to 100 nm, while other parameters of the absorption layer CdTe with a thickness $d = 3 \mu\text{m}$ remained constant. Reducing the thickness of the CdS window layer directly leads to an increase in the efficiency of solar cells by reducing the absorption losses that occur in it, as well as a possible increase in short-circuit current. Moreover, reducing the thickness of CdS increases the possibility of diffusion of CdS to CdTe in the manufacturing process of solar cells. Such diffusion between the window layer and the absorption layer can reduce the deformation caused by the mismatch of the lattice parameters, and thus causes a reduction in defects in the interface.

Keywords: thin films II-VI, optical properties, heterostructures, photoelectric cell, Swanepoel method, structural properties, solar cells.

Перелік основних публікацій Яворського Р.С. за темою дисертації

Статті, опубліковані у наукометричних базах Scopus та Web of Science

1. Yavorskyi R., Nykyruy L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny S. Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9, No. 5. P. 715–724. (*Scopus, WoS*), *IF 3.58*.
2. Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Yavorskyi R. Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. *Nanoscale research letters*. 2017. Vol. 12, No. 1. P. 253-260. (*Scopus, WoS*) *IF 3.41*.
3. Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Wisz G., Potera P. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Optical Materials*. 2019. Vol. 92. P. 319-329. (*Scopus, WoS*) *IF 2.48*.
4. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Rybak-Wilusz E., Cholewa M., Wisz G., Yavorskyi R. Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells. *AIP Advances*. 2020. Vol. 10, No. 1. P. 010701 – 010701-15. (*Scopus, WoS*) *IF 1.731*.
5. Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., Wisz G., Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Bester, M., Sibiński M., Cholewa M. Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, No. 8. P. 085918. (*Scopus, WoS*) *IF 1.449*.
6. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M. Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 672, No 1. P. 81-91. (*Scopus, WoS*) *IF 0.7*.
7. Wisz G., Virt I., Sagan P., Hatala I., Głowa Ł., Kaczor M., Yavorskyi R. Standard Si Photovoltaic Devices Improved by ZnO Film Obtained by Pulsed Laser Deposition // Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanophysics, Nanomaterials*,

- Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham. 2016. Vol. 195. P. 347-352. (*Scopus, WoS*).
8. Nykyruy L., Saliy Ya., Yavorskyi R., Yavorskyi Ya., Wisz G., Górný Sz., Schenderovsky V. CdTe Vapor Phase Condensates on (100) Si and Glass for Solar Cells // 7th International Conference on Nanomaterials - Applications & Properties (NAP)'2017. 2017. Vol. 1. P. 01PCSI26-1 – 01PCSI26-5. (*Scopus, WoS*).
 9. Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. Journal of Nano- & Electronic Physics. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 410–416. (*Scopus, WoS*), *IF 0.5*.
 10. Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Ya. S., Nykyruy L. I. Vapor Phase Condensation for Photovoltaic CdTe Films. Physics and Chemistry of Solid State 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416. (*WoS, Fax*).
 11. Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique. Physics and Chemistry of Solid State. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216. (*WoS, Fax*).
 12. Wisz G., Nykyruy L., Yakubiv V., Hryhoruk I., Yavorskyi R. Impact of Advanced Research on Development of Renewable Energy Policy: Case of Ukraine. International Journal of Renewable Energy Research (IJRER). 2018. Vol. 8, No. 4. P. 2367–2384. (*Scopus, WoS*).
 13. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Yavorskyi R., Potera P., Bester M. TiO₂/Cu₂O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering, Materials Today: Proceedings. 2019. (*Scopus, WoS*).
 14. Saliy Ya. P., Yavorskyi R. S. The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies. Materials Today: Proceedings. 2019. (*Scopus, WoS*).
 15. Yavorskyi R. Features of optical properties of high stable CdTe photovoltaic absorber layer. Physics and Chemistry of Solid State. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 243–253. (*Scopus, WoS*).

16. Фреїк Д. М, Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №2. С. 509-511.

Розділ монографії

17. Nykuryu L., Yakubiv V., Wisz G., Hryhoruk I., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R.. Book title: Renewable Energy - Resources, Challenges and Applications. Chapter title: Energy policy at the EU – non-EU border: critical analysis, opportunities and improve for the future. InTechOpen. London. ISBN 978-1-78984-284-5. (*Web of Science*).

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

18. Яворський Я. С., Ткачук А. І., Яворський Р. С., Марусяк В. Б. Технологія і властивості парофазних наноструктур на основі термоелектричного телуриду свинцю. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2012"*: матеріали конф. (м. Київ, 3-5 квітня 2012 р.). Київ, 2012. С. 103-105.
19. Бачук В. В., Чав'як І. І., Яворський Я. С., Яворський Р. С. Топологія і механізми росту парофазних наноструктур сполук IV-VI. *Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні»*: матеріали конф. (м.Київ, 15–16 травня 2012 р.). Київ, 2012. С. 218-219.
20. Яворський Я. С., Яворський Р. С. Конструктивні особливості вакуумних мікропічок для осадження тонких плівок і наноструктур. *Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики" АПТЕПФ 2012*: матеріали конф. (м. Тернопіль, 20-22 вересня 2012 р.). Тернопіль, 2012. С. 30-32.
21. Яворський Я. С., Яворський Р. С., Біліна І. С., Марусяк В. Б. Топологія та властивості наноструктур на основі плюмбум телуриду. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання 2013»*: матеріали конф. (м. Київ, 2-4 квітня 2013 р.). Київ, 2013. С. 43-45.

22. Javorsky Ja. S., Lopjanko M. A., Pavljuk M. F., Javorsky R. S., Lysyuk Yu. V. Vacuum Vapor-Phase Heaters for Vapor-Phase Condensates. *XIV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 153.
23. Jaworski R. S. Structure and Thermoelectrical Properties of Vapor-Phase Condensates LAST at Sital. *XV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 11-16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 233.
24. Jaworski R., Jaworski Ja., Makovyshyn V. Structure and thermoelectric properties of the vapor-phase condensation LAST. *X Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 28-29 May 2015). Rzeszów, Poland, 2015. P. 10.
25. Wisz G., Virt I., Jaworski R. Warunki wzrostu i własności cienkich warstw ZnO wytwarzanych w technologii PLD. *XI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 2-3 VI 2016). Rzeszów, Poland, 2016. P. 19.
26. Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Jaworski R. Structural optical and electrical properties of Zinc oxide layers obtained by pulsed laser deposition method. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016)”*: materials of conf. (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 364.
27. Яворський Р. С., Никируй Л. І., Яворський Я. С., Запухляк Р. І. Перспективні тонкоплівкові матеріали із нановключеннями для сонячної енергетики. *Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації»*: матеріали конф. (Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017 р.). Івано Франківськ, 2017. С. 259-260.
28. Yavorskyi R. CdTe and ZnO for heterojunctions in Solar Cells. *XVI International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 203.

29. Yavorskyi R., Wisz G., Virt I., Nykyrui L. Photoconductivity and Photovoltaic Properties of Zinc Oxide Thin Films. *XIV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems: materials of conf.* (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 316.
30. Yavorskyi R., Nykyrui L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yavorskyi Ja., Yaremiichuk O., Malyarska I. Cienkie warstwy ZnO/CdTe dla ogniw fotowoltaicznych. *XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf.* (Rzeszów, Poland, 1-2 VI 2017). Rzeszów, Poland, 2017. P. 23-24.
31. Nykyrui L., Yaremiichuk O., Yavorskyi R., Kostiuk O. Scattering mechanisms in solid solutions of the PbTe – CdTe system. *XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf.* (Rzeszów, Poland, 1-2 VI 2017). Rzeszów, Poland, 2017. P. 40-41.
32. Wisz G., Yavorskyi R., Potera P., Bester M., Górny Sz., Mleczek Ł., Głowa Ł. TiO₂/Cu₂O heterojunction for PV application. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017)”*: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 467.
33. Nykyrui L., Yavorskyi R., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny Sz. Structure, optical and electrical properties CdTe prepared by vapor-phase condensation. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017)”*: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 460.
34. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M. Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method // *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017)”*: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 355.
35. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні*

- напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем»
MEICS-2017: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро,
2017. С. 299-300.
36. Yavorskyi R., Nykyruy L., Zapuchliak Z., Yavorskyi Ya., Yaremiichuk O., Wisz G., Potera P. *XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11): materials of conf.* (Ivano Frankivsk, 21-25 Mai 2018). Ivano Frankivsk, 2018. P. 66.
 37. Yavorskyi R., Nykyruy L., Yavorskyi Ya., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yaremiichuk O. Parametry optyczne cienkich warstw tellurku kadmu otrzymanych w technologii PVD. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf.* (Rzeszów, Poland, 7-8 VI 2018). Rzeszów, Poland, 2018. P. 22-23.
 38. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Yavorskyi Ya., Potera P., Adamiak S. Experimental and theoretical studies of CdTe solar cells. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2018)": materials of conf.* (Kiev, 27-30 August 2018). Kiev, 2018. P. 572.
 39. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Sibiński M., Bester M., Głowa Ł., Cholewa M. Characterization of TiO₂/Cu₂O photovoltaic structures on the base of capacitance simulations and measurements. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2018)": materials of conf.* (Kiev, 27-30 August 2018). Kiev, 2018. P. 399.
 40. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Zapukhlyak Z., Yavorskyi Ya., Potera P. Effect of annealing on thermally evaporated CdTe thin films for photovoltaic absorber application. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems": materials of conf.* (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano Frankivsk, 2019. P. 87.
 41. Yavorskyi R. S. CdS as a window layer for photovoltaic application of II generation. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems" : materials of conf.* (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano Frankivsk, 2019. P. 348.

42. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Yavorskyi Ya., Zapukhlyak Z. Structure and optical properties of CdTe thin films as absorber layer in photoelectric energy converters. *New materials for direct conversion of heat into electricity 2019: materials of conf.* (Kraków, Poland, 8 – 9 May 2019). Kraków, Poland, 2019. P. 93.
43. Yavorskyi R., Nykyrui L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yavoskyi Ja. ZnO High Resistivity Transparent layers in CdTe thin films solar cells. *XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf.* (Rzeszów, Poland, 6-7 VI 2019). Rzeszów, Poland, 2019. P. 15.
44. Yavorskyi R. Measurement of ZnO nanowire based CdTe thin film solar cells. *The International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2019): materials of conf.* (Lviv, 27-30 August 2019). Lviv, 2019. P. 707.

Патенти

45. Спосіб отримання термоелектричного тонкоплівкового матеріалу на основі багатокomпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): Заявн.: ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Україна. № u 201800323; заявл. 11.01.2018; опубл. 11.06.2018, Бюл. № 11/2018. 2 с.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	19
Вступ.....	20
Розділ 1. Фізико-хімічні властивості тонких плівок II-VI.....	29
1.1. Вимоги до напівпровідникових матеріалів з метою застосування у якості тонкоплівкових сонячних елементів.....	29
1.2. Фазові діаграми рівноваги бінарних систем II-VI.....	34
1.2.1. Система Cd-Te.....	34
1.2.2. Система Cd-S.....	36
1.2.3. Система Zn-O.....	38
1.3. Кристалічна структура, енергетичні характеристики і термодинамічні властивості сполук II-VI.....	40
1.4. Оптичні характеристики тонких плівок на основі матеріалів II-VI.....	46
Розділ 2. Методика отримання і дослідження тонких плівок і наноструктур.....	53
2.1. Кінетика процесу осадження тонких плівок із парової фази.....	53
2.2. Отримання тонких плівок методом сублімації з парової фази.....	56
2.3. Метод імпульсного лазерного осадження і фізичного осадження.....	58
2.4. Атомно-силова мікроскопія і скануючий електронний мікроскоп, методика, визначення товщини плівок профілометром.....	64
2.5. Хімічний аналіз методом EDS і XRD.....	69
2.6. Методика дослідження оптичних властивостей, застосування методу Сванеполья для теоретичного аналізу оптичних констант.....	73
Розділ 3. Механізми росту, структура і морфологія поверхні тонких плівок II-VI.....	79
3.1. Застосування методу термічного випаровування у відкритому вакуумі для осадження плівок кадмій халькогенідів.....	79
3.1.1. Технологія осадження і хімічний склад плівок CdTe.....	79
3.1.2. Технологія осадження і хімічний склад плівок CdS.....	87
3.2. Отримання тонких плівок ZnO методом лазерного імпульсного осадження.....	89
3.3. Морфологія і структура поверхні тонких плівок II-VI, отриманих методами фізичного осадження у вакуумі.....	91

3.3.1. Механізми росту плівок CdTe/(Si, скло).....	91
3.3.2. Застосування двовимірних перетворень Фур'є та автокореляційної функції для дослідження морфології поверхні тонких плівок.....	97
3.3.3. Структура та механізми росту тонких плівок CdS.....	108
3.4. Вплив відпалу плівок CdTe на їх структуру та морфологію поверхні....	115
Розділ 4. Оптичні властивості тонких плівок II-VI та гетероструктур на їх основі.....	119
4.1. Процеси оптичного пропускання тонких плівок II-VI.....	119
4.1.1. Спектральні властивості плівок CdTe.....	119
4.1.2. Оптичне пропускання тонких плівок CdS.....	122
4.1.3. Оптичні спектральні властивості тонких плівок ZnO.....	123
4.2. Застосування методу Сванеполья для аналізу оптичних констант.	126
4.2.1. Тонкі плівки бінарного CdTe.	126
4.2.2. Поведінка оптичних констант гетероструктур CdS/CdTe залежно від технологічних факторів осадження.....	130
4.3. Оптимізація оптичних властивостей тонких плівок II-VI.	134
Розділ 5. Оптимізація параметрів тонкоплівкових наноструктур	142
5.1. Огляд програмних методів симуляції оптичних параметрів та фотоелектричних властивостей.....	142
5.2. Особливості програми графічного моделювання сонячних комірок SCAPS при аналізі напівпровідникових фотоелектричних гетеросистем.	146
5.3. Фотоелектрична комірка на основі гетеросистеми ZnO/CdS/CdTe: моделювання, характеристики та оптимізація.....	152
5.4. Вплив контактів на загальну ефективність фотоелектричної комірки. ..	159
5.4.1. Вимоги до контактного шару та його SCAPS-моделювання.	159
5.4.2. Технологія отримання нижнього контакту.	161
Основні результати і висновки	169
Список використаних джерел	172
Додатки.....	195

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ITO – оксид індію і олова;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

EDS – енерго-дисперсійна X-променева спектроскопія;

XRD – X-променевий дифракційний аналіз;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ВУП – вакуумний універсальний пост;

SCAPS – Симулятор ємності сонячної комірки;

QE – квантова ефективність;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

МВЕ – молекулярно променева епітаксія;

PLD – лазерне імпульсне осадження;

ТСО – прозорий провідний оксид;

НРТ – прозорий високоопірний;

BSF – поле задньої поверхні.

ВСТУП

Актуальність теми. Вископні види палива, такі як вугілля, нафта і природний газ, що досі покривали попит на енергію, через виснаження запасів використовуватимуться все рідше. Щоб не виникла енергетична криза стрімко почала розвиватись відновлювальна енергетика. Тому актуальним є питання переходу на ефективні альтернативні джерела енергії. Найбільш поширеними стали фотоелектричні модулі, основною перевагою яких є використання невичерпного і екологічно чистого джерела сонячної енергії.

Аналіз сучасного стану розвитку фотоелектричних модулів вказує на перспективу розвитку тонкоплівкових сонячних елементів (сонячні елементи II генерації). Використання даних елементів дешевше в експлуатації (наприклад у порівнянні із кремнієвими близько 40% вартості панелі коштує шліфування кремнію), простіші в отриманні (тонкоплівкові можна отримувати в одному технологічному циклі), значно легші (товщина шару максимально сягає 10 мкм, а кремнію – декілька мм). Все це вказує на їх економічну перспективу, а отже доцільність наукових досліджень.

Телурид кадмію виступає головним кандидатом для тонкоплівкових сонячних елементів. CdTe – це бінарний напівпровідник II – VI з прямою шириною забороненої зони діапазоном $\sim 1,46$ eV, який оптимально відповідає спектру сонячного випромінювання для перетворення сонячної енергії. Використання телуриду кадмію, як абсорбційного шару тонкоплівкового матеріалу перетворення сонячної енергії привернуло велику увагу завдяки його широкому розповсюдженню, низькій вартості та простоті для масштабного промислового виробництва.

Сульфід кадмію виступає в якості «оптичного вікна» як гетероструктура в поєднанні з поглинальним шаром CdTe. Через відповідну ширину забороненої зони та високий коефіцієнт поглинання для сонячного випромінювання реальна ефективність сонячних елементів на основі гетеропереходу n-CdS/p-CdTe в структурі суперстрат на даний час становить $\sim 16\%$. Незважаючи на невідповідність сталих ґратки ($\sim 10\%$) CdS і CdTe, вони утворюють досконалий

гетероперехід, що підтверджується його високими коефіцієнтами заповнення до $FF = 0,75$ для кінцевих пристроїв. Відкритим залишається питання впливу умов осадження «віконного шару» на топологію та оптичні властивості гетероструктури.

Незважаючи на численні дослідження тонких плівок та гетероструктур на основі сполук II-VI, ще і зараз залишається чимало відкритих питань щодо процесів їх формування, що істотно залежать від технологічних умов осадження та є визначальними для покращення значень оптичних характеристик (коефіцієнт поглинання, відбивання, проходження, оптична ширина забороненої зони, коефіцієнт екстинції) і комплексу фотоелектричних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана у наукових лабораторіях ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проєктів: «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки», проєкт наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки», NATO SPS G4536, 2014-2016, керівник – доц. Никируй Л.І.; «Теплова та електронна динаміка у низько вимірних системах на основі сполук Pb (Sn) - Ag-Sb-Te для термоелектричних мікрогенераторів енергії», українсько-білоруський проєкт, номер держреєстрації № Ф73/104, ДФФД МОН України, керівник – проф. Никируй Л.І.; «Технологія тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів на базі багатокомпонентних сполук з квантово-розмірними ефектами», українсько-білоруський проєкт, номер держреєстрації 0119U100062, керівник – к.ф.-м.н. Яворський Я.С.; «Синтез, контроль та лазерна діагностика теплофізичних властивостей тонкоплівкових термоелектричних матеріалів на основі багатокомпонентних сполук PbSnSeTe», українсько-білоруський проєкт, номер держреєстрації 0119U103330, керівник – проф. Никируй Л.І.; індивідуального гранту Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) «Міжнародна стипендія для обміну аспірантів і викладачів» м. Жешув, Республіка Польща 2020р.

У зазначених проєктах автор виконав усі технологічні роботи, пов'язані із отриманням тонких плівок і наноструктур, а також брав участь у дослідженні комплексу властивостей отриманих матеріалів.

Метою дослідження дисертаційної роботи є встановлення закономірностей зміни оптичних, фотоелектричних та структурних властивостей тонких плівок, напівпровідників II-VI та їх гетероструктур від технологічних умов вирощування методами фізичного осадження з парової фази у вакуумі, які визначають їх використання для систем оптоелектроніки та фотоелектричного перетворення енергії.

Для досягнення зазначеної мети у дисертаційній роботі поставлені наступні **завдання**:

– отримати тонкі плівки бінарних напівпровідників на основі сполук II-VI та їх гетероструктур методами осадження з парової фази (відкрите випаровування у вакуумі, лазерне розпилення) при різних технологічних факторах;

– дослідити товщинні залежності основних оптичних характеристик (показник заломлення та коефіцієнти поглинання і пропускання – на основі методу Сванеполья; енергетичні характеристики – на основі теорії Таука) та встановити закономірності їх зміни із впливом технологічних факторів осадження;

– виконати комплексні експериментальні дослідження структури тонких плівок на різних етапах процесу осадження: дослідити морфологію поверхні, процеси структуроутворення, фазовий та хімічний склади;

– дослідити вплив відпалу на топологію поверхневих наноутворень тонких плівок сполук II-VI (CdS, CdTe, ZnO) та їх оптичні характеристики;

– на основі даних спектральних та структурних досліджень виконати теоретичний аналіз товщинних залежностей оптичних констант та вибору оптимальних технологічних умов осадження з метою формування високоефективної фотоелектричних комірки;

– провести оптимізацію отриманих фотоелектричних гетероструктур у середовищі фотоелектричних симуляцій SCAPS з метою вибору оптимального складу шарів гетероструктур, матеріалу контакту та встановлення технології формування фотоелектричної комірки із високою ефективністю.

Об’єкт дослідження – механізми формування та оптичні властивості напівпровідникових тонких плівок і гетероструктур сполук II-VI (CdTe, CdS, ZnO), вирощених з парової фази у вакуумі методами відкритого випаровування та лазерного розпилення за різних технологічних факторів.

Предмет дослідження – взаємозв’язок між умовами отримання тонких плівок й гетероструктур сполук II-VI (CdTe, CdS, ZnO) та їх структурою, топологією поверхні й комплексом оптичних характеристик (показник заломлення, коефіцієнти поглинання і пропускання, оптична ширина забороненої зони).

Методи дослідження. Для розв’язання поставлених завдань використано комплекс експериментальних та теоретичних методів: зразки для досліджень вирощували осадженням із парової фази у вакуумі методами відкритого випаровування (CdTe, CdS) та лазерного і магнетронного розпилення (ZnO) на підкладках із кремнію, ІТО ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) та полірованому склі. Товщини контролювали часом осадження та вимірювали профілометром Bruker Dektak XT. Відпал плівок здійснювали у атмосфері кисню при температурах (300-700) К у муфельній печі Nabertherm LN04. Оптичні спектральні характеристики досліджували за допомогою спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR у діапазоні довжин хвиль (190 – 3300) нм з кроком 1 нм. Топологію поверхні досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (SEM, Tescan Vega3). Склад плівок визначали енерго-дисперсійним методом EDS (Quantax, Bruker Nano GmbH, Germany) та XRD (AXS D8 Advance, Bruker). Морфологію поверхні досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) CSM Instrument technique. Розміри поверхневих наноутворень аналізували у програмному середовищі Gwyddion, WSxM 5.0, Develop 8.5, обробка SEM знімків виконувалася у програмах Gatan та HyperSpy Bundle.

Аналіз топології поверхні виконували за допомогою автокореляційних функцій і Фур'є перетворень.

Моделювання та оптимізацію фотоелектричної комірки виконано у професійному середовищі SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator). Обробку результатів експериментів здійснено також у середовищах Maple 14, Excel та Origin Pro 9.0.

У роботі використовувалися теоретичні методики: методом Сванеполья для обчислення оптичних характеристик (показник заломлення, коефіцієнт поглинання, коефіцієнт екстинції та оптична провідність) на основі аналізу інтерференційних картин, визначення товщини тонких плівок та порівняння із експериментальними даними.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше, на основі комплексу структурних, оптичних та електричних властивостей шарів оксиду цинку (ZnO), отриманих методом лазерного розпилення за різних технологічних умов, встановлено залежність механізмів росту плівок від технологічних умов. Показано, що за температур підкладки до 500 К шари ZnO формуються у вигляді планарних структур. Підвищення температури підкладки до 600 К призводить до утворення колоноподібних стовпчастих шарів.

2. Вперше встановлено, що свіжовирощені та відпалені плівки володіють різними механізмами розсіювання. Зокрема, концентрація носіїв n_0 у свіжо вирощених плівках ZnO слабо залежить від температури і визначається внутрішніми дефектами, такими як вакансії кисню та міжвузловий цинк. Причому, отримана лінійна залежність електропровідності від оберненої температури вказує на переважання розсіювання носіїв заряду на гратці. Відпал плівок ZnO в атмосфері кисню сприяє зменшенню числа точкових дефектів (вакансії кисню V_O та міжвузлові атоми кисню O_i).

3. Вперше встановлено закономірність росту поверхневих наноутворень на тонких плівках $CdTe$ /скло (кремній), розміри яких складають (25 - 28) нм, а рівномірність їх поверхневого розподілу підтверджується із

аналізу 2D автокореляційної функції та 3D Фур'є перетворень. Наявність практично гладкої поверхні спостерігається на основі дослідження спектрів пропускання на яких зафіксовано чітку інтерференційну картину. Показано, що збільшення товщини плівки практично не впливає на розміри поверхневих наночастинок.

4. Вперше, на основі методу Сванеполья виконано порівняння розрахованих оптичних констант, таких як показник заломлення n , товщина плівки d та коефіцієнт поглинання α для бінарних матеріалів (CdTe, CdS) із значеннями для гетероструктур CdS/CdTe. Показано, що фотони, які поглинаються у «віконному шарі» CdS не сприяють фотоструму через процеси рекомбінації, що призводить до розсіювання світла. А ефект розширення смуги поглинання через велику ширину забороненої зони (2,42 eV) спричинює значне збільшення поглинання світла для випадку CdS/CdTe, насамперед у короткохвильовій області.

5. Вперше враховано вплив технологічних факторів на ефективність багатошарового тонкоплівкового фотоелемента із врахуванням додаткового контактних шарів $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Показано, що відпал зменшує значення оптичної ширини забороненої зони для шарів Cu_2O від значень $2,20 \div 2,48$ eV до $2,03 \div 2,40$ eV.

Практичне значення роботи

1. Експериментально вставлено, що зі зміною технологічних факторів, зокрема, температурних режимів осадження, можна впливати на ефективність фотоелектричної комірки. Зокрема, для плівок ZnO показано, що підвищення температури підкладки сприяє росту ефективності комірки, що теоретично пояснено зміною механізму росту плівки від пластинчастого до стовпчастого та відповідного збільшення кількості чітких меж між кристалічними стовпчиками й, відповідно, суттєвого підвищення питомого опору до $0,95 \cdot 10^{-1}$ Ом·см. Пластинчасті ж плівки ZnO менше поглинають фотони внаслідок відбивання від кожної площини.

2. Показано, що значення оптичних характеристик тонких плівок CdTe, отриманих методом випаровування у відкритому вакуумі не відрізняються від таких значень для плівок, отриманими більш дорогими технологіями молекулярно-променевої епітаксії, лазерного осадження або магнетронного розпилення, що свідчить про дешевизну, надійність та економічну конкурентність розроблених технологій.

3. На основі комп'ютерної симуляції виконано аналіз квантової ефективності (QE) і технологічних режимів осадження плівок гетеросистеми CdS/CdTe, на основі яких експериментально визначено оптимальну товщину абсорбційного шару CdS для тонкоплівкових сонячних гетероструктур на основі CdTe, яка повинна складати не більше 50 нм.

4. Виконано дослідження фотоелектричних характеристик (ефективність, коефіцієнт заповнення, густина струму та напруга розімкнутого кола), товщини, способу підготовки та типу електродів для сонячних батарей, що містять оксид міді та діоксин титану. Для контактних шарів n-TiO₂/p-Cu₂O і n-TiO₂/p-CuO визначено ефективність, яка склала 13,7% і 22,4 %, відповідно. Збільшення ефективності шарів n-TiO₂/p-CuO пояснено зменшенням числа глибоких дефектів (0,5 eV–1,3 eV) та зменшенням перерізу захоплення електронів та дірок.

5. Результати теоретичних і експериментальних досліджень з питань технології тонких плівок, їх фізико-хімічних властивостей використано під час читання спецкурсів для студентів фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»: “Морфологія поверхневих наноструктур конденсатів”, “Наноматеріали в пристроях генерування та накопичення електричної енергії”.

Особистий внесок здобувача. В усіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертант особисто брав участь у виборі об'єктів дослідження, постановці завдань, проведенні експериментів починаючи від процесу отримання, дослідження на базі наукових лабораторій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» так і наукових лабораторій

Жешувського університету (Республіка Польща), проведенні моделювання, розрахунків, їх обговоренні, а також у кінцевому аналізі та інтерпретації одержаних результатів. Усі без винятку матеріали та гетероструктури, дослідження їх властивостей, які наведені в дисертації, були проведені особисто дисертантом.

Дисертантом проведено аналіз актуальності тематики дослідження [6, 8, 222]. Автор безпосередньо брав участь у проведенні модернізації вакуумної установки для отримання серії зразків та гетероструктур [124, 144] проводив експериментальні роботи по осадженню досліджуваних тонких плівок та гетероструктур [23, 25, 31, 119, 124, 155, 168, 178, 183, 219, 220], проводив морфологічний і структурний аналіз [23, 25, 31, 119, 124, 155, 168, 178, 183, 219, 220], опрацьовував вхідні й результуючі дані математичного апарату для розрахунку оптичних констант в залежності від умов осадження [31, 119, 155, 183], брав участь у розробці моделей, виконував процеси симуляції та здійснював оптимізацію фотоелектричної комірки [31, 168, 200, 218]. Спільно із дослідниками із Жешувського університету дисертант виконував експериментальні роботи по осадженню плівок методом лазерного розпилення [25, 178, 219, 220] та АСМ і СЕМ дослідження та частину оптичних досліджень [23, 25, 31, 155, 168, 178, 219, 220].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання (Київ, Україна, 2012, 2013), Всеукраїнській конференції молодих вчених з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, Україна, 2012), Всеукраїнській науковій конференції "Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики" АПТЕПФ 2012 (Тернопіль, Україна, 2012) X, XI, XII, XIII, XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2015, 2016, 2017, 2018), 7th International Conference on Nanomaterials - Applications & Properties (NAP)'2017. (Затока, Україна), The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016, 2017, 2018, 2019,

Львів, Чернівці, Київ, Львів; Україна), II Всеукраїнській науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017, XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11, Івано-Франківськ, 2018), Міжнародній науково-практичній конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації» (Івано-Франківськ, Україна, 2017), International Conference "New materials for direct conversion of heat into electricity", (Kraków, Poland, 2019), XIV, XV, XVI, XVII International Freik Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Івано-Франківськ, Україна, 2013, 2015, 2017, 2019).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 45 публікаціях, у тому числі 1 розділі монографії, який включений до міжнародної наукометричної бази WoS, 1 патенті, 16 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, серед яких 15 статей у виданнях (з них одна – одноосібна) включених до міжнародних наукометричних баз (Scopus, WoS), і матеріалах 27 міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку літератури. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 203 сторінки, містить 100 рисунків, 21 таблиця, 227 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1.

Фізико-хімічні властивості тонких плівок II-VI

Зроблено огляд робіт, присвячених дослідженню матеріалів для фотоелектричного перетворення енергії. Визначено основні напрямки таких досліджень. Розглянуто фізико-хімічні, термодинамічні, оптичні властивості бінарних напівпровідникових матеріалів II-VI (CdTe, CdS, ZnO). Особлива увага приділена оптичним параметрам, таким як коефіцієнти поглинання, проходження та відбивання, оптичній ширині забороненої зони. Наведено аналіз літературних даних, які стосуються впливу технологічних факторів отримання на структуру та властивості напівпровідникових плівок і гетероструктур.

Проведено оцінку характеру зміни оптичних параметрів від типу фотоелектричних матеріалів, складу шарів тонкоплівкового фотоелемента та технологічних особливостей.

1.1. Вимоги до напівпровідникових матеріалів з метою застосування у якості тонкоплівкових сонячних елементів.

Проблема активного впровадження відновлювальних джерел енергії сьогодні є пріоритетом для кожної держави. Це має у собі кілька причин.

– Екологія [1-2]. Спалювання палива, яке видобувається призводить до викидів в атмосферу значної кількості шкідливих речовин, які критично забруднюють навколишнє середовище, або спричинюють посилення парникового ефекту через неконтрольовані викиди тепла; природні ресурси, які спалюють для отримання енергії є вичерпними і не відновлювальними, тому їх спалювання призводить до критично негативного впливу на природу.

– Безпека [3]. Лише певна кількість держав володіє достатньою кількістю природних ресурсів, які можуть бути використані для вироблення електричної енергії через їх спалювання. Інші держави сьогодні основну кількість електричної енергії, а також газу і нафти закупають. При цьому вони повністю залежать від політичних впливів цих держав. Таким чином, енергетична безпека стає стратегічним питанням кожної держави. Однак, слід

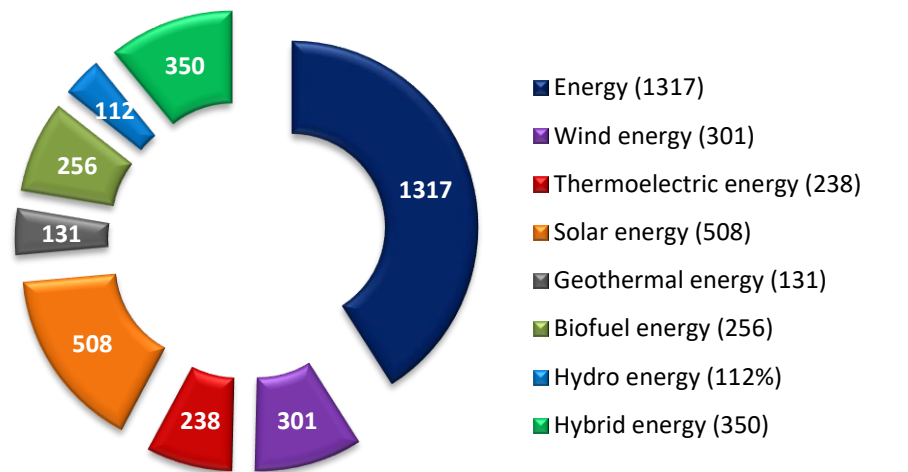
пам'ятати, що відновлювальна енергетика може лише сприяти безпеці, але не вирішити її.

– Економіка, політика [4-7]. Закупівля енергоносіїв та електроенергії тими державами, які їх не виробляють не є економічно вигідною. Тому перехід на відновлювальні джерела енергії сприятиме відмові від підтримки транспортних систем передачі енергії, які потребують значних коштів на утримання та модернізацію.

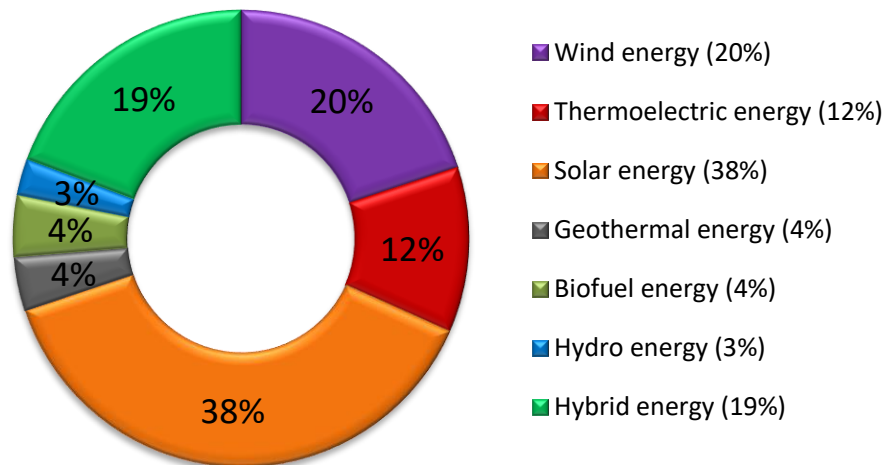
Відповідно, кожна держава сьогодні намагається різними шляхами сприяти все більшій підтримці впровадження відновлювальних джерел енергії. З однієї сторони, це сприяння у заохоченні різних компаній впроваджувати такі технології. З іншої сторони, вкрай необхідною є підтримка наукових досліджень у відповідних сферах.

Відповідно, на першому етапі дослідження виконано аналіз опублікованих наукових праць та проіндексованих у міжнародній науко метричній базі Скопус. На рис. 1.1 наведено порівняння загального h-індексу груп публікацій, присвячених дослідженню різних джерел енергії та опублікованих вченими без акценту на країну, де виконувалися такі роботи. Як видно, спостерігається чітка тенденція щодо актуальності досліджень у напрямку саме сонячного фотоелектричного перетворення енергії. H-індекс таких публікацій найвищий серед всіх інших відновлювальних видів енергії і складає 508. Сумарно, це 38 % всіх публікацій у напрямку відновлювальної енергетики.

Більшість наукових статей, знайдених за ключовими словами “Solar Energy”, “Photovoltaic” стосуються саме фотоелектричного матеріалознавства, але якщо прослідкувати тенденцію публікацій за роками [8], то можна побачити, що найбільш цитованими є ті публікації, які розглядають нові матеріали, що одночасно прогнозовано можуть бути і ефективними, і дешевими. Це, наприклад, матеріали на основі полімерів [9-14] чи різного складу гібридні та наноструктуровані матеріали [15-17]. Значно менша кількість робіт стосується конструктивних рішень чи систем перетворення та вимірювання сигналів.



а)



б)

Рис. 1.1. Сумарний h-індекс (а) та загальна кількість публікацій у відсотках (б), пов'язаних із енергією в цілому та окремими видами відновлювальної енергетики.

Серед публікацій українських дослідників актуальними є тематики, що стосується розробки дешевих та ефективних тонкоплівкових фотоелементів [18-25]. Важливо, що структура більшості публікацій має характер фундаментальних досліджень у фізиці напівпровідників та як тестування отриманих параметрів для роботи у якості фотоелемента, як кінцеве практичне застосування. Такі

напівемпіричні підходи, які поєднують у собі дослідження у матеріалознавстві, розроблення технології отримання низьковимірних структур та вказують на перспективу використання є особливістю українських вчених.

Починаючи з січня 1993 року, “Progress in Photovoltaic” опублікував щомісячні списки найбільш підтверджених показників ефективності для ряду фотоелектричних елементів та модульних технологій [26-28]. Формування такої таблиці не лише надає достовірний підсумок сучасного стану, але й заохочує дослідників шукати незалежного підтвердження результатів та звітувати про результати на стандартизованій основі.

Таблиця 1.2. Вибрані значення найбільш ефективних сонячних комірок виміряні в глобальному спектрі AM1.5 (1000 Вт^{-2}) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ згідно даних Міжнародної електротехнічної комісії [IEC] 60904- 3: 2008, ASTM G-173-03) [26].

Класифікація комірки	Ефективність, %	Площа, см^2	V_{oc} , (В)	J_{sc} , ($\text{мА}/\text{см}^2$)	FF, %	Центр тестування, (дата)	Опис
1	2	3	4	5	6	7	8
Si (крист.)	26.0 ± 0.5	4.015	0.7323	42.05	82.3	FhG-ISE (11/19)	FhG-ISE, p-type top/rear contacts ²⁵
Si (крист.)	25.8 ± 0.5	4.008	0.7241	42.87	83.1	FhG-ISE (7/17)	FhG-ISE, n-type top/rear contacts ²⁶
Si (крист.)	26.1 ± 0.3	3.9857	0.7266	42.62	84.3	ISFH (2/18)	ISFH, p-type rear IBC ²⁷
Si (великий крист.)	25.1 ± 0.4	244.45	0.7470	39.55	85.0	ISFH (9/19)	Hanergy, n-type top/rear contacts ²⁸
Si (великий крист.)	26.6 ± 0.5	179.74	0.7403	42.5	84.7	FhG-ISE (11/16)	Kaneka, n-type rear IBC ⁴
Si (DS wafer)	22.8 ± 0.3	246.7	0.6871	40.90	81.2	ISFH (9/19)	Canadian solar, p-type PERC ²⁹
Комірка (III–V)							

1	2	3	4	5	6	7	8
GaInP	22.0 ± 0.3	0.2502	1.4695	16.63	90.2	NREL (1/19)	NREL, rear HJ, strained AlInP ³⁰
Комірка (халькогеніди)							
CdTe (тонкі плівки)	22.1 ± 0.5	0.4798	0.8872	31.69	78.5	Newport (11/15)	First Solar on glass ³¹
CZTSSe (тонкі плівки)	12.6 ± 0.3	0.4209	0.5134	35.21	69.8	Newport (7/13)	IBM solution grown ³²
CZTS (тонкі плівки)	11.0 ± 0.2	0.2339	0.7306	21.74	69.3	NREL (3/17)	UNSW on glass ³³
Комірки (інші)							
Perovskite (тонкі плівки)	25.2 ± 0.8	0.0937	1.1805	25.14	84.8	Newport (7/19)	KRICT/MIT ³⁴
Органічні (тонкі плівки)	17.35 ± 0.2	0.032	0.862	25.83	78.0	NREL (10/19)	SJTU/UMass ³⁵
Сенсибілізовані барвником	12.25 ± 0.4	0.0963	1.0203	15.17	79.1	Newport (8/19)	EPFL ³⁶

Зважаючи на проаналізовані роботи, можна константувати, що в останні роки все більш актуальними стають дослідження, присвячені:

- Переходу від застосування об'ємних фотоелектричних матеріалів (моно- та полікристалічних) до тонкоплівкових;
- Технології тонкоплівкових матеріалів, а саме, розробці дешевих та надійних технологій;
- Вивченню оптичних та фотоелектричних властивостей багат шарових тонкоплівкових структур для опто- та фото електроніки.

Особливий прогрес відслідковується для дослідження бінарних напівпровідникових матеріалів на основі сполук II-VI, найбільш яскравим представником яких є телурид кадмію. На сьогодні значення ефективності фотоелектричної комірки на його основі складає вже 22,1 % [26, 29, 30]. Зважаючи на особливості тонкоплівкових технологій щодо співмірності сталих ґратки, механічних та теплових характеристик окремих плівок (шарів), популярною є також гетероструктура n-CdS/p-CdTe [24, 31-33]. Ще одним матеріалом, який найбільш інтенсивно досліджується в останній час є ZnO [25, 34, 35].

Відповідно, актуальною задачею є спроба створити високоефективну фотоелектричну комірку на основі гетеросистеми із вище перелічених сполук, причому регулюючи технологічні фактори вакуумних методів осадження, можна прогнозовано отримати і високі ККД і низьку вартість кінцевої фотоелектричної комірки.

1.2. Фазові діаграми рівноваги бінарних систем II-VI

1.2.1. Система Cd-Te

Кадмій телурид – напівпровідник з шириною забороненої зони 1,5 eV (0 K) [36]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить $T_m = 1092$ °C (рис. 1.2) [37-43]. Стехіометричний телурид кадмію має точку плавлення дещо нижчу, ніж T_m . Для температур менших ніж 727 °C більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вищих 727 °C – зміщується в бік Te (рис. 1.2).

Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ($T_{пл}(Cd) - 318$ °C, $T_{пл}(Te) - 446$ °C) [36]. Кадмій в газовій фазі завжди є моноатомним, а телур, при температурах нижчих від температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [44]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [36]. Тиски парів компонентів, згідно [45-48], рівні:

$$\lg P_{Cd}^{max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \lg P_{Cd}^{min} = 7,707 - \frac{12297}{T}, \quad (1.1)$$

$$\lg P_{Te_2}^{max} = 4,7614 - \frac{6034,4}{T}, \lg P_{Te_2}^{min} = 10,715 - \frac{20802}{T}, \quad (1.2)$$

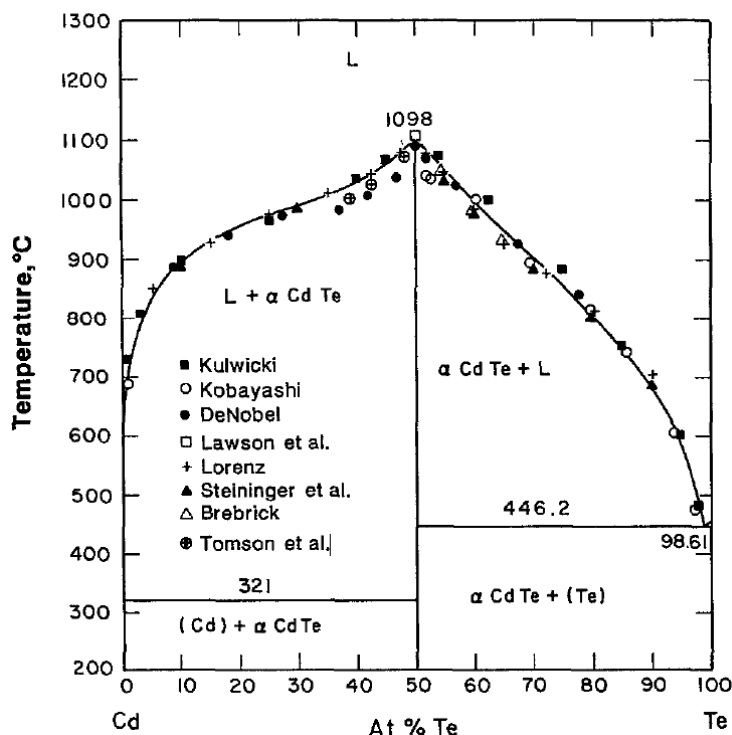


Рис.1.2. Т-Х проекція фазової діаграми CdTe: порівняння між теоретичними і експериментальними даними [38-41, 50-55].

Парціальні тиски компонентів Cd і Te_2 пов'язані між собою константою рівноваги реакції [48]:



$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te} \text{ або } K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2} \quad (1.4)$$

Температурні залежності констант рівноваги K за даними різних авторів наведені у таблиці 1.2.

У системі Cd-Te температура плавлення CdTe була визначена 1042°C Кобаяші [50], 1090°C Де-Нобелем [38], 1106 °C Лоусоном [51], 1098°C ±3 Мейсоном і О'кане [52], 1092 °C Лоренц [53], 1098 °C ±10 за Сисосвим та ін. [54] та 1092 °C Штайнінгер та ін [55] ретельно визначили точки плавлення ряду проміжних сполук в системах II-VI та IV-VI. Їх значення 1098°C ±10 приймається за температуру плавлення CdTe в цій оцінці/розрахунку. За

винятком значення Кобаяші, всі інші дані узгоджуються з цією величиною в межах зазначеної невизначеності. На рисунку 1.2 наведено порівняння між обчисленою та експериментальною фазовою діаграмою Cd-Te. За винятком даних Де-Нобеля [38] та Томсона, які мають занадто низьку температуру в регіоні середнього складу, узгодження є дуже хорошим. Евтектична точка зсунута в сторону Te, при 98,61 атомних відсотків (a/o) Te і 446,2 °C.

Таблиця 1.2. Значення констант рівноваги реакції для парціальних тисків Cd і Te₂ сполуки CdTe [36], [45-48].

Константа	Числове значення lg(K _p)	Література
$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}$	$- 29587/T + 19,047$	[36]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[38]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[37, 42, 47, 48]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[48, 49]

Нобель показав [38], що CdTe належить до сполук з помітним відхиленням від стехіометрії. Зміна хімічного складу в межах області гомогенності обумовлена дефектами кристалічної ґратки, що визначають тип провідності кристала, концентрацію носіїв та їх рухливість, енергію випромінювальних переходів та інші оптичні і електричні властивості. Ці результати підтверджені фундаментальними дослідженнями, підсумованими у дисертаційних роботах [56-60].

1.2.2. Система Cd-S.

При низьких температурах стабільною є сфалеритна фаза [37]. Температура плавлення становить 1600 °C, а ширина забороненої зони $E_g = 2,42$ eV при кімнатній температурі [47, 36]. Так як ці мінерали не широко

розповсюджені у природі, то для промислового використання та науково-технічних робіт сульфід кадмію отримують шляхом синтезу [47].

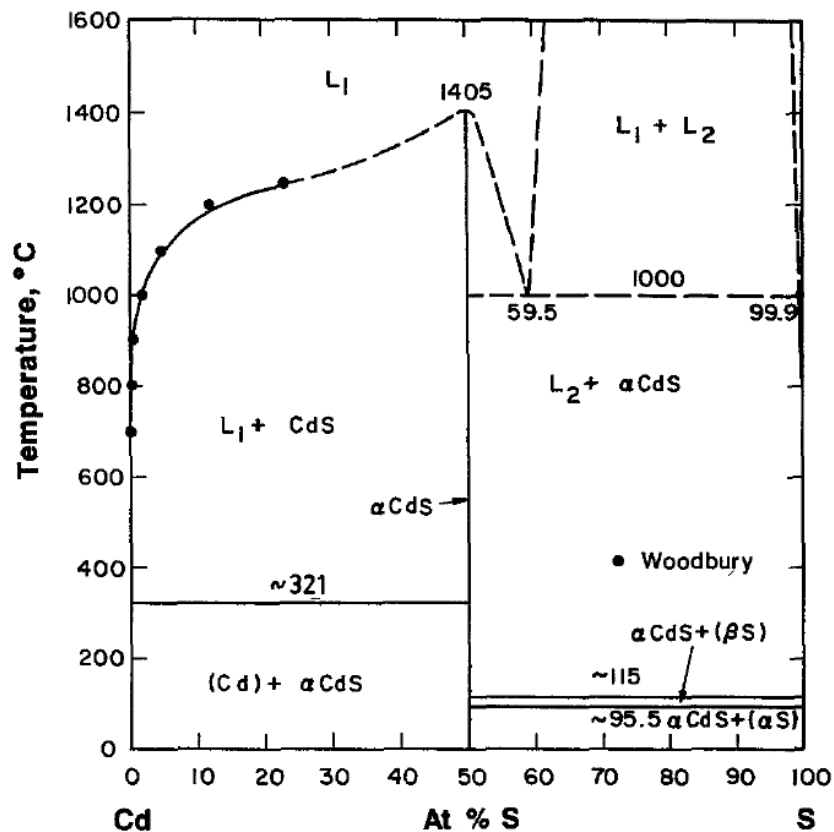


Рис. 1.3. Фазова діаграма Cd-S: порівняння між теоретичними та експериментальними даними [61, 62].

Для системи Cd-S температуру плавлення CdS визначали при 1750 °C і 100 атм Тіед і Шлейде [63], а також при 1475 °C ± 15° Аддаміано [64] та 1405 °C ± 10 ° Сисоев та ін. [54]. Значення 1405 °C визначені Сисоев [54] вважається температурою плавлення. Як показано на рисунку 1.3 та 1.4, обчислений ліквід до 25 а.о.S. узгоджується з даними Вудбері [61]. Немає даних щодо більш високої концентрації сірки для порівняння. Розрив рідкої фази, що зміщується, в області CdS-S є результатом розрахунків, і монотевктична температура довільно фіксується при 1000 °C (щоб вона була нижчою від критичної точки S) [65]. Очевидно, що розрахована фазова діаграма Cd-S понад 25% S піддається великій невизначеності, особливо для композицій понад 50 а.о.S.

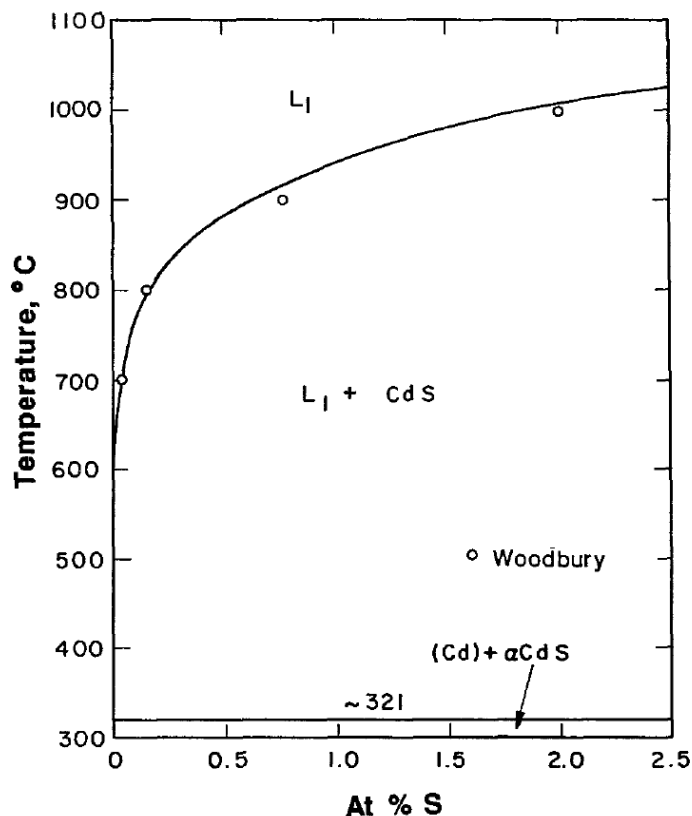
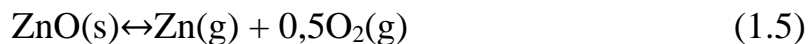


Рис. 1.4. Область, багата Cd, на фазовій діаграмі Cd-S: порівняння між розрахунками і експериментом [61]

1.2.3. Система Zn-O

Фазова діаграма бінарного кисню та цинку зображена на рис. 1.5 [66-67]. Вище 200 °C є стабільним лише бінарне з'єднання ZnO. При низьких температурах можливе також утворення перекису цинку (ZnO₂), який можна отримати хімічним синтезом [68]. Температура плавлення ZnO – 1975 °C. Сублімація ZnO відбувається в основному шляхом розкладання на газоподібні елементи відповідно до:



Температури плавлення металів у ZnO, In₂O₃ та SnO₂ досить низькі. Усі три оксиди, мають температури плавлення: 1600-2000 °C. Однак слід пам'ятати, що ці оксиди розкладаються на елементи нижче їх температури плавлення, якщо парціальний тиск кисню занадто низький. Це важливо для осадження таких оксидів при більш високій температурі підкладки. Цинк також має високий тиск пари при типових температурах підкладки під час осадження (<600 K). На

відміну від індію та олова, які мають нижчий тиск пари, а відновлення металу під час росту при підвищеній температурі субстрату є менш важливим. Енергії утворення оксидів, що відносяться до одного атома металу, складають 3,6 еВ (ZnO), 4,8 еВ (In₂O₃) та 6 еВ (SnO₂), що пояснює підвищення термодинамічної стійкості цих оксидів, що переходять від ZnO до SnO₂.

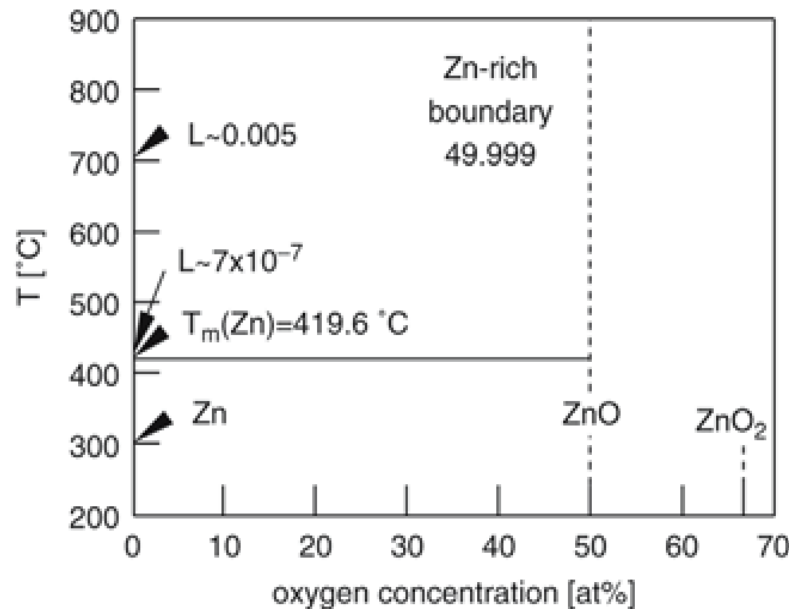


Рис. 1.5. Бінарна фазова діаграма Zn – O [66-67]. Вище 200 °C стабільний лише ZnO. L позначає розчинність кисню в Zn при різних температурах. T_m (Zn) - температура плавлення Zn (419,6°C).

Тиск пари ZnO високий вже близько 1400 °C [69], що утруднює вироблення монокристалів із власного розплаву. Стехіометрична ширина ZnO нижче 600°C досить вузька. Для температур вище 600 °C Хагемарк і Торен [70] вимірювали фазу границі Zn – Zn_{1+x}O електрохімічним методом та методами Холла та провідності, припускаючи, що надлишок цинку є дрібним донором у ZnO. Нові вимірювання Томлінс та ін. [71] припускають, що Хагемарк і Торен фактично вимірювали границю фази Zn – ZnO_{1-x}, тобто концентрацію кисневих вакансій. Нещодавно Лотт та ін. [72] вимірювали надлишок цинку у паровій фазі безпосередньо оптичним поглинанням. Їх результати показані на рис.1.6.

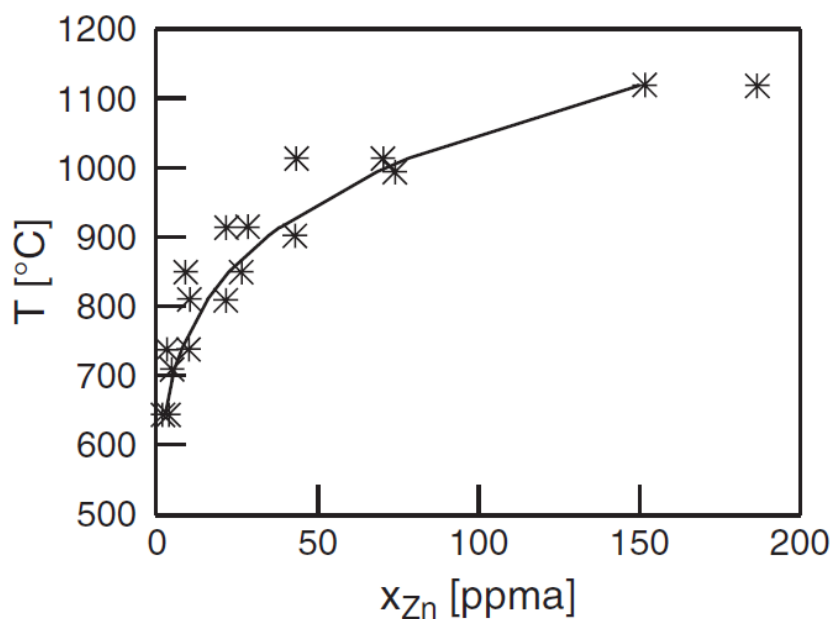


Рис. 1.6. Надлишок цинку x_{Zn} за Лотт та ін. [72] поблизу стехіометричного складу $Zn_{1+x}O$ в інтервалі температур 600 – 1100 °С.

1.3. Кристалічна структура, енергетичні характеристики і термодинамічні властивості сполук II-VI.

Властивості сульфідів, та телуридів кадмію, що стосуються їх оптичного застосування, узагальнені в таблиці 1.3 [73]. Вони мають більшу енергію пропускну здатності, ніж відповідна III-V сполуки завдяки більшій йонності в сполуках II-VI. Крім того, ефективна маса носіїв сполук II-VI порівняно висока, час випромінювання носія невелика, а довжина дифузії носіїв коротка порівняно з сполуками III-V. Серед цих сполук можна отримати тільки телурид кадмію (CdTe) у формі *n*- та *p*-типу. Стійкою модифікацією CdS і CdTe при кімнатній температурі є структура типу вюрцит, а CdTe – структура цинкової обманки. Через високі значення коефіцієнта поглинання при довжині хвилі вище смуги пропускання, напівпровідник II-VI товщиною близько 1 мкм може поглинути ~ 99% випромінювання. Таким чином, вони добре підходять для тонкоплівкових оптичних пристроїв.

CdTe кристалізується в гранецентрованій кубічній структурі цинкової обманки з розміром елементарної комірки цинкової обманки (сфалериту), (рис.

1.7) типу В3 з тетраедричним координуванням атомів з параметрами ґратки $a = 6,481 \text{ \AA}$, $d(A-B) = 2,8 \text{ \AA}$ [48]. Просторова група – T_d^2 (F43m), температура плавлення $1092 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 1.3. Властивості вибраних напівпровідникових сполук II-VI.

Матеріал	Ширина забороненої зони, eВ	Тип провідності	Структура	Стала ґратки, (Å)	Точка плавлення, (°C)	Теплове розширення, ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Джерела
CdS	2,42	n	Вюрцит	$a_0 = 4,1368$ $c_0 = 6,7163$	1475	$\pm 4,7$	[73-79, 82]
CdTe	1,45	n, p	Цинкової обманки	$a_0 = 6,481$	1092	4,9	[73, 79, 80-82, 81]
ZnO	3,20	n	Вюрцит	$a_0 = 3,25$ $c_0 = 5,207$	1975	$\approx 2,9$	[73, 84-90]

Аналіз рентгенограм (рис. 1.8, а) показав, що плівки є полікристалічними з структурою цинкової обманки з піками при $2\theta = 23,80^\circ$, $39,40^\circ$ і $46,50^\circ$, що відповідають С (111), С (220) та С (311) орієнтації відповідно (файл даних JCPDS: 75-2086-кубічний) [91]. Видно, що товщина плівки впливає на модель XRD тонких плівок CdTe, тобто пікова інтенсивність збільшується зі збільшенням товщини плівки.

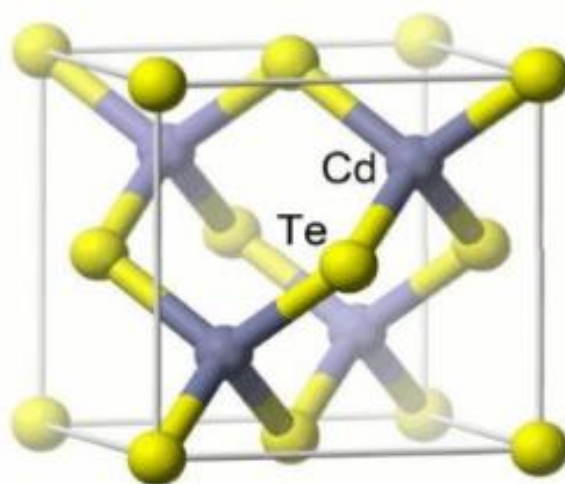


Рис.1.7. Елементарна комірка CdTe структури типу цинкової обманки.

Для рентгенівських дифрактограм плівок CdS (рис.1.8, б), осаджених при температурі підкладки 250°C, 300°C та 350°C спостерігаються переважні орієнтації уздовж (100), (002) та (101) додатково (110), (103) та (201) напрямках. Всі піки дифракції можна віднести до гексагональної структури. Не встановлено характерних піків дифракції від інших домішок. З рентгенівських досліджень видно, що інтенсивність піків є функцією температури підкладки, і це дозволяє припустити, що плівки CdS є кристалічними, що підтверджується літературою [93, 94].

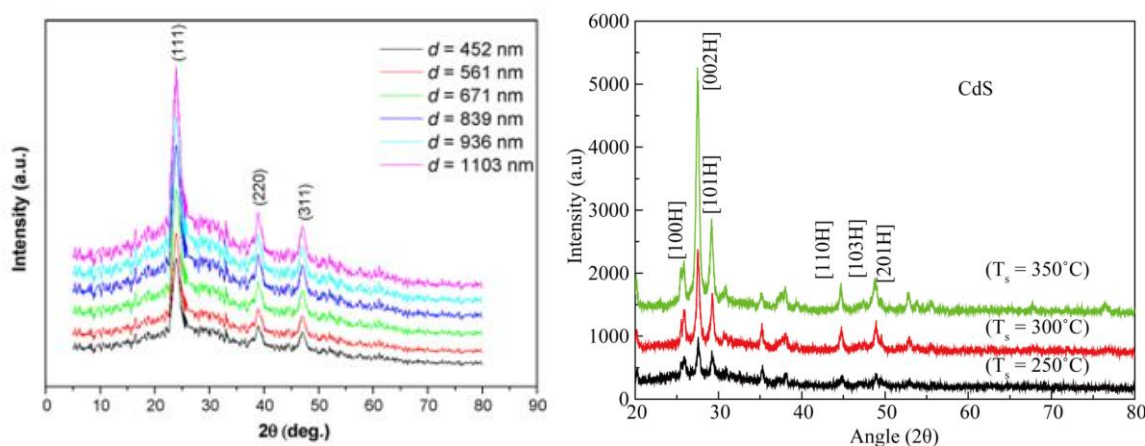


Рис. 1.8. X- променеві дифрактограми тонких плівок CdTe різної товщини (а) [91] і тонких плівок CdS осаджених за різних температур підкладки (б) [92].

На рисунку 1.9 показано порівняння двох методів структури дна зони провідності та валентної зони, включаючи зону важких дірок, зону легких дірок і зону розщеплення орбіти CdTe і CdS. На цих рисунках суцільними лініями показані енергії провідності та валентності зон, обчислені за допомогою жорсткої моделі зв'язування $2NN\ sp^3s^*$, а пунктирні лінії показують енергії провідності та валентної зони, обчислені програмним пакетом WIEN2k [95-98]. Як показано на рис. 1.9, прогнози $2NN\ sp^3s^*$ і WIEN2k чудово узгоджуються як для зон провідності, так і для валентних зон в точках високої симетрії Γ , X і L зони Бріллюена для об'ємних напівпровідників CdTe і CdS. Вищі зони провідності CdTe і CdS, обчислені за допомогою WIEN2k, не показані на рис. 1.9, щоб зробити порівняння між двома моделями зрозумілим.

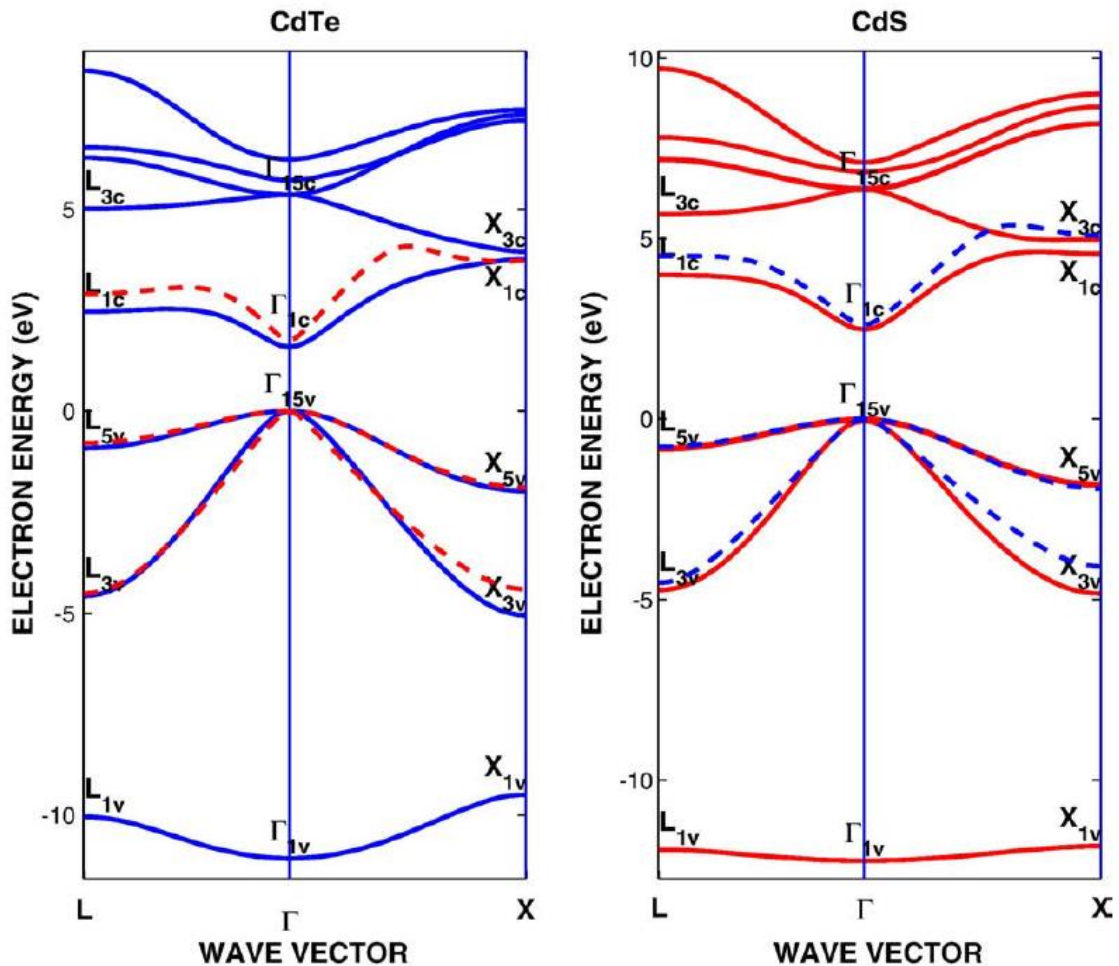


Рис. 1.9. Структура енергетичної зони об'ємних напівпровідників CdTe та CdS по напрямках $\Gamma - L$ та $\Gamma - X$, отримана з використанням моделі 2NN sp^3s^* жорсткої зв'язки (суцільні лінії) та програмного пакету WIEN2k [95] з LSDA [95-96] виправлено за допомогою ножичного оператора [97].

Результати обчислень, зроблені за допомогою пакетної програми WIEN2k, із узагальненим наближенням градієнта (GGA) та наближенням локальної густини спіна (LSDA), для повноцінних структур зони провідності та валентності напівпровідників показані на рис. 1.10 для CdTe та CdS. Як показано на рис. 1.9 для цих сполук, існує невідповідність між ТВ-моделями WIEN2k і 2NN sp^3s^* , оскільки вони відхиляються від високих точок симетрії. Це пов'язано з загальновідомим фактом, внаслідок включення s^* збудженого стану здійснюваного за допомогою моделювання середньої p-d взаємодії, і це не дозволяє включити збуджені d-орбіталі до основи sp^3 [98]. Порухені d-стани

роблять внесок в обчислення структури зони, що достовірно не відтворено в ТВ моделі $2NN sp^3s^*$.

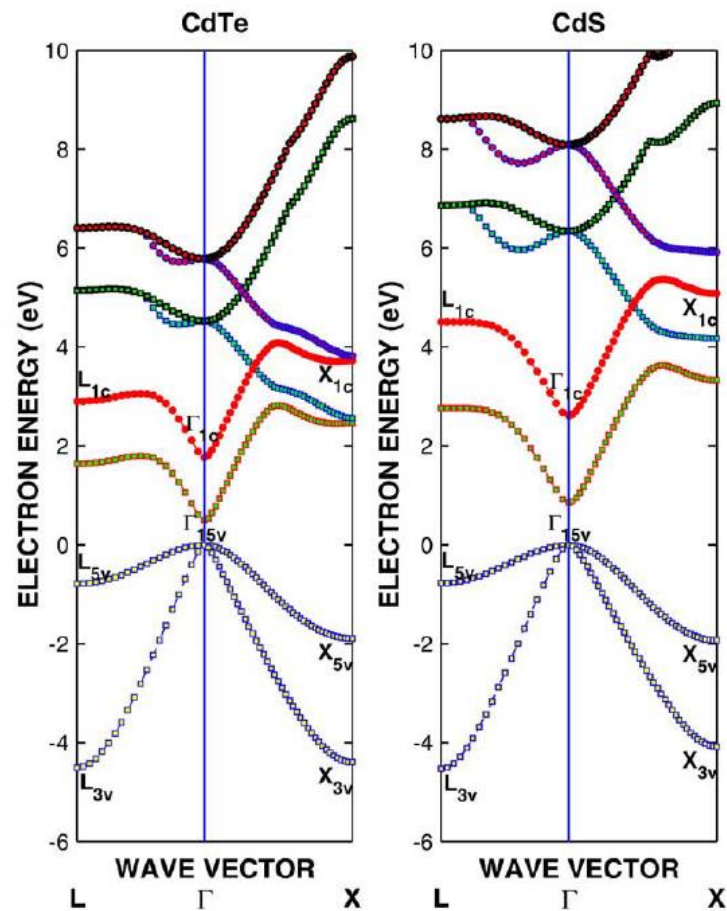


Рис. 1.10. Повна структура енергії та діапазон валентності зони напівпровідників CdTe та CdS по напрямках $\Gamma - L$ та $\Gamma - X$, отримана за допомогою програмного пакету WIEN2k [91] з GGA та LSDA виправлено за допомогою ножичного оператора [96].

Оксид цинку кристалізується при нормальних умовах у структурі типу шестикутного вюрциту, під впливом високого тиску (порядку 10 ГПа) він може кристалізуватися відповідно у структурі натрій хлор та цинкової обманки [25, 67, 69-71]. ZnO, як і більшість матеріалів на основі бінарних оксидів II-VI, є термодинамічно стійким у структурі типу вюрциту (кристалічна група $R\bar{6}3mc$) із щільно упакованими шестикутними (hcp) подвійними шарами атомів цинку та оксиду, як показано на рисунку 1.11. Комірка кристалічної ґратки ZnO становлять $c = 5,2042 \text{ \AA}$ і $a_1 = a_2 = 3,2496 \text{ \AA}$ [99].

Атоми цинку оточені атомами кисню утворюють тетраедричну конфігурацію. Вздовж осі c відстань Zn-O є меншою ($d_{\text{Zn-O}} [100] = 1,9 \text{ \AA}$) в порівнянні до трьох інших сусідніх атомів кисню ($d_{\text{Zn-O}} [101] = 1,98 \text{ \AA}$).

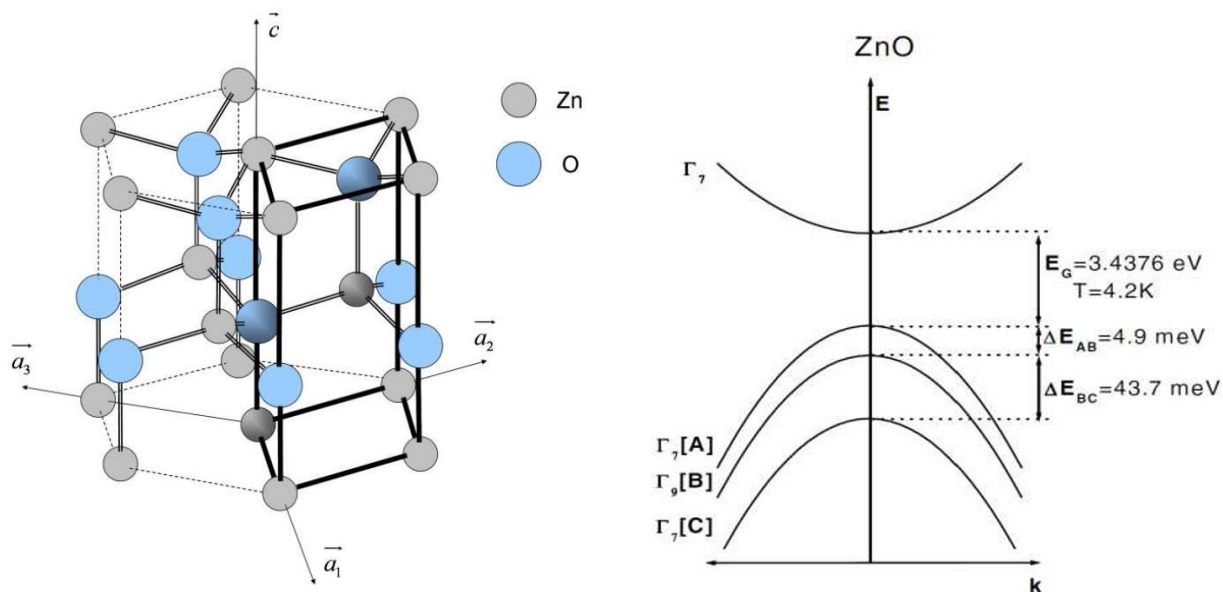


Рис. 1.11. Елементарна комірка (товсті лінії) структури типу вюрцит та зонна діаграма гексагональної симетрії фази ZnO [104]. Чотири атоми в комірці з координатами $(0,0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -1, \frac{1}{2})$, $(0,0,0, \frac{3}{8})$ і $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -1, \frac{7}{8})$ зазначені темнішим кольором [100].

Оксид цинку має ширину забороненої зони $\sim 3,3$ eV при кімнатній температурі [25, 102]. Орбіталі s і p відповідно катіонів (Zn^{2+}) і аніонів (O^{2-}) утворюють sp^3 -гібридизацію, що створює формування зв'язуючих та антизв'язуючих станів. Зона провідності оксиду цинку утворюється з орбіталі $4s$ (симетрія Γ_7) йонами Zn^{++} , тоді як верхні стани валентної зони в основному утворені орбіталями $2p$ йонами O^{2-} домішками станів $3d$ йонами Zn^{++} . В результаті зчеплення спін-орбіти Δ_{so} так і впливу кристалічного поля Δ_{cr} валентна зона розбивається на три підрівні, позначені як А, В і С (рис.1.11) у порядку зменшення енергії. На відміну від інших сполук II-VI зі структурою типу вюрциту, у ZnO $\Delta_{cr} \gg \Delta_{so}$. Крім того, взаємодія з близькими $3d$ станами йонів Zn^{2+} означає, що рівень із симетрією Γ_7 вище рівня з симетрією Γ_9 , що призводить до такого порядку підрівнів: А[Γ_7], В[Γ_9], С[Γ_7], а не А[Γ_9], В[Γ_7], С[Γ_7], що

характерно для інших сполук II-VI з більш високим зарядом ядра аніона, наприклад CdS. Однак порядок підрівнів та їх симетрії в ZnO все ще обговорюються в літературі [103].

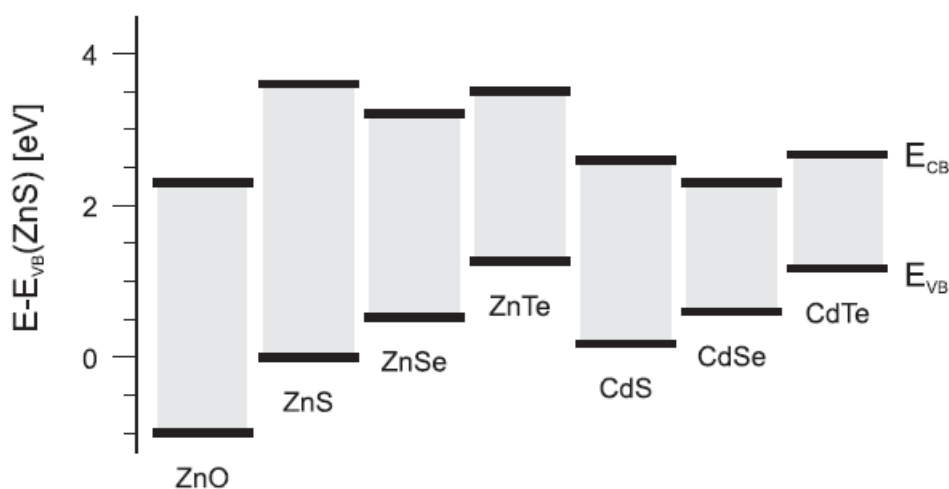


Рис. 1.12. Вирівнювання енергетичних смуг між сполуками II – VI згідно з розрахунками теорії функціональної щільності Вей та Зунгера [105]. Енергія максимуму валентної смуги ZnS довільно встановлюється на 0eV.

Для розуміння повних деталей вирівнювання зон також слід враховувати внесок катіонних d-станів [105]. Через низько розташовані рівні O 2p взаємодія між Zn 3d та аніонними станами в сполуках ZnX (X = O, S, Se, Te) є найбільш сильною для ZnO [43, 67, 107–109]. Це також пояснює аномалію зон для сполук ZnX (рис. 1.12): хоча ширина забороненої зони в діапазоні зазвичай збільшується при меншій аніонній масі, заборонена зона ZnO (3,4 eV) менша, ніж для ZnS (3,7 eV). Однак замість того, щоб змістити валентну зону максимуму енергії вгору, як у випадку з халькопіритами [106, 107] та іншими сполуками II – VI [107, 108], вирівнювання зон, наведене на рисунку 1.12, швидше передбачає зниження рівня мінімуму зони провідності ZnO як максимум валентної зони ZnO приблизно слідує тенденції зі зменшенням аніонної маси.

1.4. Оптичні характеристики тонких плівок на основі матеріалів II-VI.

У тонких плівках оптичні явища – це взаємодія з електромагнітною хвилею λ довжиною від декількох нанометрів (рентгенівське випромінювання) до

приблизно 1 мм (інфрачервоне). Ця довжина хвилі відповідає енергії фотонів від 10^2 еВ до 10^{-3} еВ. Деякі напівпровідники мають низьку концентрацію носіїв зарядів та широку заборонену зону, тому вони можуть мати властивості ізоляторів. Інші, з іншого боку, схожі на метали через високу концентрацію носіїв та вузьку ширину забороненої зони.

Основні процеси, що супроводжують взаємодію електромагнітних хвиль з поверхнею тонкої плівки, включають поглинання та відбиття падаючого випромінювання. Інші явища – люмінесценція та розсіювання хвиль. На поверхні середовища частина світла відбивається, решта надходить всередину, де частина може поглинатися, а потім випромінюватися зі зміною частоти (фотолюмінесценція) або перетворюватися у тепло [91, 110, 111]. Решта випромінювання проходить через тонку плівку в незміненому вигляді. Це явище називається оптичним пропусканням. Ці процеси схематично показані на рисунку 1.13.

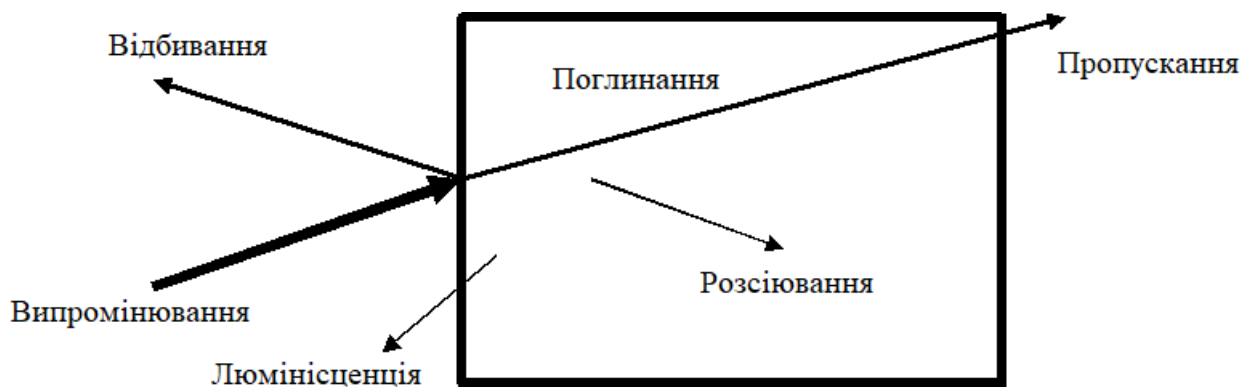


Рис. 1.13. Схема оптичних процесів, що супроводжують взаємодію електромагнітної хвилі з тонкою плівкою.

Важливу роль відіграє інтенсивність падаючого світла, тобто кількість енергії світла, яка проходить через нормальний переріз одиниці площі за одиницю часу. Підвищення інтенсивності спричиняє збільшення кількості вибитих електронів та утворення електронної хмари.

Поглинання світла – явище, коли фотони поглинаються носіями заряду. Це призводить до підвищення концентрації носіїв заряду. У процесі поглинання

фотон відповідної довжини хвилі збуджує електрони з нижчих до вищих енергетичних рівнів. Таким чином, розмістивши напівпровідникову тонку плівку на виході джерела світла та досліджуючи випромінювання, що проходить через зразок, можна визначити оптичну ширину забороненої зони, тобто енергетичний зазор між валентною зоною та зоною провідності [111].

Вільні носії можуть також взаємодіяти з електромагнітною хвилею, не переходячи на більш високий енергетичний рівень. Для виконання закону збереження енергії та хвильового вектора необхідна участь фононної частинки або дефекту структури [91]. Поглинання фотона вільними носіями може відбуватися у два процеси:

- носій спочатку взаємодіє з фотоном і приймає проміжний стан, потім із дефектами в решітці і переходить у кінцевий стан,
- носій спочатку взаємодіє з дефектами решітки і займає проміжний стан, потім з фотоном і переходить у кінцевий стан.

Початковий і кінцевий стан знаходяться на одному енергетичному рівні.

Детальний опис цих процесів пояснюється особливостями взаємодії електрон – фотон та електрон – дефект, тобто йдеться про механізми рекомбінації (розсіювання електронів на дефектах). Якщо потенціал розсіювання є потенціалом йонізованої легуючої речовини, то коефіцієнт поглинання пропорційний добутку концентрації легуючої речовини та концентрації вільного носія. Цей процес має важливе значення при низьких температурах із високими концентраціями домішок.

Оскільки імпульс фотона h/λ дуже малий порівняно з кристалічним імпульсом h/a (a – стала ґратки), імпульс електрона повинен залишатися постійним у процесі поглинання фотона. Коефіцієнт поглинання $\alpha(h\nu)$ для даної енергії фотона $h\nu$ пропорційний ймовірності переходу з основного стану в кінцевий стан та до густини порожніх кінцевих станів. Цей процес повинен бути підсумований за всіма можливими переходами між станами, віддаленими один від одного за енергетичною величиною $h\nu$:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{pk} n_p n_k, \quad (1.6)$$

де: $\alpha(h\nu)$ – коефіцієнт поглинання, P_{pk} – ймовірність переходу з основного стану в кінцевий стан, n_p – густина основного стану, n_k – густина кінцевих станів.

У роботах [91, 110, 112-114] проводився аналіз оптичних властивостей тонких плівок CdTe, зокрема досліджувався коефіцієнт поглинання і оптична ширина забороненої зони. Отримані значення коефіцієнта поглинання становлять $\sim 10^3 - 10^4$ (см⁻¹) що повністю узгоджується із значеннями отримані в дисертаційному дослідження. Виходячи із спектру поглинання визначалась оптична ширина забороненої зони, яка рівна $\sim 1,5$ еВ.

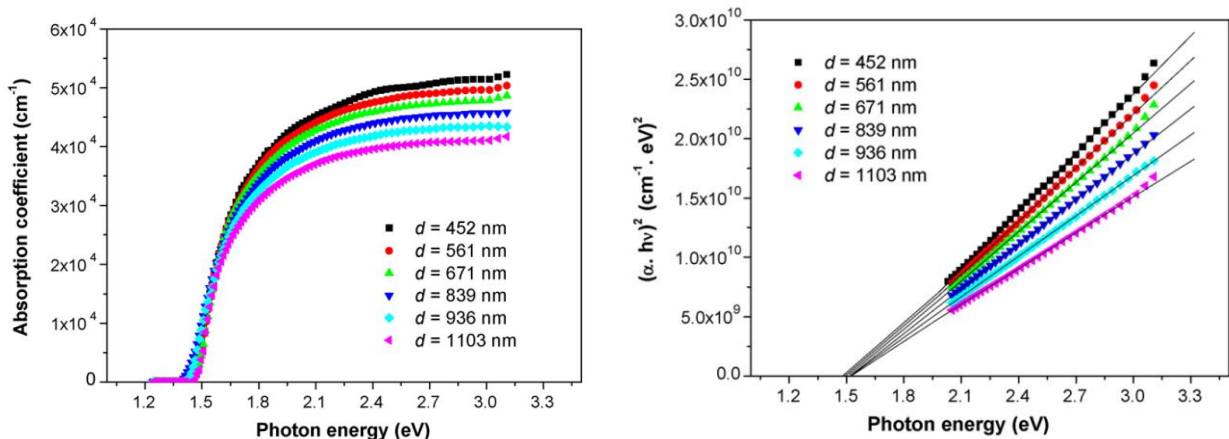


Рис. 1.14. Коефіцієнт поглинання і оптична ширина забороненої зони тонких плівок CdTe різної товщини [91].

Спектр *пропускання світла* індивідуальний для кожного напівпровідника. Частина світлового спектру проходить через тонкі шари напівпровідникового матеріалу майже в незмінному вигляді. Таке явище виникає тоді, коли енергія падаючого випромінювання нижча за енергію, необхідну електрону для перетину забороненої зони E_g . Швидке збільшення пропускання є наслідком стрибкового зменшення ймовірності переходу електрона з валентної зони до зони провідності.

Коефіцієнт пропускання визначається як відношення потужності випромінювання, що проходить через зразок I , до потужності випромінювання, що падає на поверхню зразка I_0 . Якщо товщина зразка дорівнює d , коефіцієнт відбиття дорівнює R , а коефіцієнт поглинання дорівнює α , то через перший шар

зразка проходить частина випромінювання, рівна $(1-R) I_0$, через другий: $(1-R) I_0 e^{-\alpha d}$, тоді як поза зразком він проходить як $(1-R) \cdot (1-R) \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha d}$. Випромінювання, яке відбите всередині зразка, також може вийти, але сильно послаблене. Загальний коефіцієнт пропускання після проведення розрахунків дорівнює [110-111]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1.7)$$

Для великих значень добутку αd другий член знаменника можна опустити, а потім:

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1.8)$$

З відомими значеннями R і d рівняння можна розв'язати для α . Якщо R незалежний, можна виміряти пропускання двох зразків з різною товщиною d_1 та d_2 , а потім знайти α за такою формулою:

$$\frac{T_1}{T_2} \approx e^{\alpha(d_1-d_2)} \quad (1.9)$$

У цьому випадку не потрібно знати I_0 , оскільки $T_1 = I_1/I_0$ і $T_2 = I_2/I_0$, тому можна замінити T_1/T_2 на I_1/I_2 .

Ширина забороненої зони задається формулою:

$$\Delta E_G = \frac{ch}{\lambda_g} \quad (1.10)$$

де: ΔE_G – ширина забороненої зони досліджуваного зразка, c - швидкість світла, $c = 299\,792\,458$ м/с, h - стала Планка, $h = 4,14 \cdot 10^{-15}$ еВ с, λ_g – обмеження довжини хвилі, що відповідає значенню 0,9 максимального коефіцієнта пропускання (визначеного як на рисунку 1.13), λ_g [nm] = $\lambda_g \cdot 10^{-9}$ [м].

У роботах [110, 112, 115] проводилось дослідження оптичних властивостей тонких плівок CdS і CdTe різної товщини. Зокрема у даних роботах спектр пропускання тонких плівок нагадує інтерференційну картину, амплітуда якої істотно залежить від товщини шару, як і отримано у дисертаційному дослідженні. Крім того, спостережувані інтерференційні структури в спектрах оптичної передачі є вказівкою на однорідність товщини осаджених плівок. Ці результати також підтверджуються структурним аналізом. Це можна пояснити

тим, що існує різниця між показниками заломлення плівки та підкладки, а також через перешкоди численних світловідбивань [112].

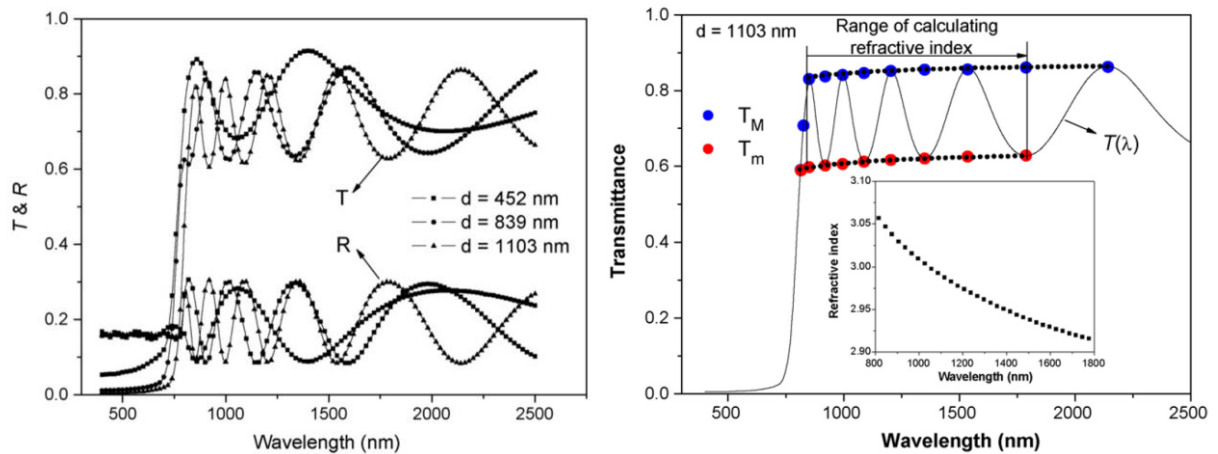


Рис.1.15. Спектр пропускання та відбивання тонких плівок і методика обрахунку оптичних констант CdTe різної товщини [110].

Показник заломлення визначений із спектру поглинання знаходиться в межах $\sim 2,8 - 3,5$ [116, 117] для тонких плівок CdTe. Отримані дані в дисертаційному дослідженні повністю узгоджуються із літературними. Авторами проведено дослідження оптичних констант, таких як коефіцієнт поглинання, показник заломлення і оптична ширина забороненої зони.

Базуючись на огляді літературних джерел з питань фізико-хімічних, оптичних та структурних властивостей напівпровідників II-VI, а також технологій вирощування тонких плівок і їх гетероструктур, можна зробити такі узагальнення:

Для фазових діаграм стану CdTe характерним є те, що він належить до сполук з помітним відхиленням від стехіометрії, а зміна складу в межах області гомогенності обумовлена дефектами ґратки, які визначають основні властивості (тип провідності, рухливість носіїв, їх концентрацію, енергію випромінювальних переходів та інші оптичні властивості). Таким чином, технологічно є можливість осаджувати плівки із заданими властивостями.

Бінарні сполуки II-VI (CdTe, CdS, ZnO) є термодинамічно стійкими у структурі типу вюрциту (кристалічна група $R\bar{3}m$). Через високі значення коефіцієнта поглинання при довжині хвилі вище смуги пропускання, такий напівпровідник II-VI товщиною близько 1 мкм може поглинути 99% випромінювання.

Структурна досконалість плівок CdTe, CdS та ZnO суттєво залежить від температури і роду підкладки. Відповідно, вибором матеріалу підкладки та кореляцією технологічних параметрів (час осадження, температури підкладки та випарника) можна плавно змінювати комплекс фізико-хімічних та оптичних властивостей.

Дослідження процесів росту плівок напівпровідникових матеріалів II-VI не дають узагальненої картини щодо уточнення механізмів росту, їх зміни та впливу на оптичні та фотоелектричні характеристики.

Спектри пропускання світла є індивідуальними для кожного напівпровідника. Зважаючи на результати структурного аналізу та на те, що спектри пропускання тонких плівок CdTe та CdS нагадують інтерференційну картину, амплітуда якої істотно залежить від товщини шару, спостережувана інтерференція в спектрах оптичної передачі свідчить про однорідність товщини осаджених плівок та визначається різницею між показниками заломлення плівки та підкладки та можливими перешкодами.

Література до розділу

1–117

Розділ 2.

Методика отримання і дослідження тонких плівок і наноструктур.

Описано технології отримання напівпровідникових тонких плівок II-VI методами осадження з парової фази у відкритому вакуумі та лазерного розпилення. Наведено детальний опис розроблених конструктивних особливостей комірки із системою мікронагрівачів для оптимізації процесів осадження. Виконано опис функціональних особливостей діагностичного обладнання, яке використано у дисертаційній роботі для структурного аналізу, зокрема, для визначення фазового і хімічного складу, морфології поверхні та встановлення процесів зародження і росту плівок досліджуваних матеріалів: скануючий електронний мікроскоп (SEM), атомно-силовий мікроскоп (АСМ), установок для проведення енерго-дисперсійного (EDS) та X-променевого-дифракційного (XRD) аналізу, профілометр; спектральних методів досліджень: спектрофотометр. Детально розглянуто основні принципи застосовуваних у роботі теоретичних методик та симуляційних пакетів: розрахунки оптичних констант методами Сванеполя та Таука, застосування пакету SCAPS для моделювання, аналізу та оптимізації характеристик кінцевої фотоелектричної комірки.

2.1. Кінетика процесу осадження тонких плівок із парової фази.

Утворення зародкових центрів, мікроструктура зростаючих тонких плівок і, отже, їх фізичні властивості залежать від застосовуваного методу осадження і параметрів цього процесу [118]. Двовимірні шари товщиною від кількох десятих нанометра до сотень мікрометрів можуть бути отримані за допомогою великої кількості так званих тонкоплівкових і товстоплівкових методів. Товстоплівкові методи пов'язані з осадженням плівок певної речовини з приготованих на його основі паст або розчинів. При використанні тонкоплівкових сонячних елементів великої площі в наземних умовах враховуються не тільки їх енергетичні характеристики, але і економічні показники. Це обумовлює необхідність

застосування методів як тонкоплівкових, так і товстоплівкових, які задовольняють таким вимогам, як простота, низька вартість, можливість створення однорідних плівок великої площі і управління процесом осадження, а також дозволяють отримувати плівки з певними структурними, фізико-хімічними та електрооптичними властивостями.

Процес осадження тонких плівок складається з трьох етапів:

- 1) отримання речовини у вигляді атомів, молекул або іонів,
- 2) перенесення цих частинок через проміжне середовище,
- 3) конденсація частинок на підкладці.

Випаровування матеріалу здійснюється при досить високій температурі, що забезпечує необхідний тиск парів [119]. Згідно кінетичної теорії Ленгмюра - Дешмана, швидкість вільного випаровування атомів з чистої поверхні одиничної площі в вакуумі визначається рівнянням [118]:

$$N_e = 2.635 \cdot 10^{20} P_e / (MT)^{1/2} \quad (2.1)$$

Тут N_e – швидкість випаровування атомів в $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; P_e – рівноважний тиск пари випаровуваної речовини в умовах насичення при температурі T в К і виражене в Па; M – молекулярна маса частинок пари.

Подолавши проміжну відстань, атоми пари конденсуються на підкладці у вигляді тонкої плівки. Швидкість конденсації або осадження атомів пари залежить від взаємного розташування випарника і підкладки, а також від коефіцієнта конденсації при цьому фізичному стані поверхні.

Частинки пари розсіюються в результаті зіткнень із молекулами залишкового газу у вакуумній системі. Імовірність розсіювання пропорційна $\exp(-d/\lambda)$, де d – відстань між випарником і підкладкою, λ – середня довжина вільного пробігу молекул залишкового газу. Крім того, молекули газу співударяються з поверхнею підкладки зі швидкістю, яка визначається рівнянням (2.1), де, зрозуміло, параметри P_e і M відносяться до молекул газу, що мають температуру T .

Як показує аналіз представлений в табл. 2.1 даних по кінетичних властивостей залишкового повітря, щоб уникнути значного забруднення плівок

в процесі їх осадження при середній швидкості росту від 0,1 до 1 нм/с необхідно проводити при тиску, меншому ніж 10^{-3} Па. Однак при вищих температурах коефіцієнт прилипання атомів залишкового газу різко зменшується, завдяки чому вже при тиску $\sim 10^{-4}$ Па можливе отримання чистих плівок, за винятком випадку осадження легко окиснюваних речовин, для яких необхідний більш високий вакуум [121].

Таблиця 2.1. Характеристика вакууму у якому відбувається процес осадження тонких плівок [118, 120.]

Тиск, Па	Середня довжина вільного пробігу між зіткненнями, см	Частота зіткнень між молекулами, с^{-1}	Кількість молекул які співударяються з поверхнею в одиницю часу, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Кількість мономолекулярних шарів осаджуваних в період 1 с
1,33	0,5	$9 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{18}$	4400
$1,33 \cdot 10^{-2}$	51	900	$3,8 \cdot 10^{16}$	44
$1,38 \cdot 10^{-3}$	510	90	$3,8 \cdot 10^{15}$	4,4
$1,33 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^4$	0,9	$3,8 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$1,33 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Процеси поверхневої дифузії регулюють гомогенність плівки в латеральному напрямку. Транспорт з парової фази (зростання шару) контролює однорідність плівки в нормальному напрямку. Зростання однорідної структури може підтримуватися лише тоді, коли в процесі росту забезпечується достатня кількість атомних переходів між шарами плівки. Це означає, що атом який осідає на вершині острівця зростання з високою ймовірністю може перейти до нижнього шару, де потенційна енергія нижча.

У разі режиму росту острівців (механізм росту Фольмера-Вебера) зародження малих скупчень відбувається безпосередньо на поверхні підкладки, що реалізується завдяки утворенню конденсованих атомів окремого острівця [122]. Цей механізм виникає, коли атоми або молекули конденсату характеризуються сильнішими силами взаємодії між собою, ніж з матеріалом підкладки. Протилежні характеристики відповідають механізму росту Франка-ван-дер-Мерве. Утворюючи міцніші зв'язки між конденсатом і атомами підкладки, порівняно з енергією міжатомних зв'язків осадженої речовини первинні атоми під час конденсації утворюють твердий моношар на поверхні, покритій наступним шаром. Змішаний механізм зростання або механізм росту Странські-Крастанова є досить цікавим проміжним випадком [123]. Після утворення першого моношару або декількох моношарів подальше зростання шарів стає несприятливим. Цей механізм може бути спричинений різними технологічними факторами, такими як вибір матеріалу підкладки (молекулярна орієнтація матеріалу підкладки), параметр решітки чи кристалічна симетрія сприяють формуванню деформаційних напружень, що перешкоджають зростанню наступного шару після проміжного шару.

2.2. Отримання тонких плівок методом сублімації з парової фази.

Залежно від способу отримання тонких плівок і наноструктур розрізняють фізичні: термічне випаровування [124-129], іонне розпилення [130], імпульсне лазерне напилення [131-134], іонно-променева епітаксія [135], молекулярно-променева епітаксія [136], магнетронне розпилення [137-139], до хімічних методів належить плакування [140], хімічне осадження з розчину [141-142] та хімічне осадження з парової фази [143].

Синтез телуриду кадмію здійснювався у вакуумних кварцових ампулах механічними сумішами вихідних компонентів. Крім того, на противагу умовам синтезу сполук IV-VI, ампули були графітізовані ацетоновим піролізом. Температурний режим синтезу складався з декількох стадій нагрівання та

витримки, а саме температура синтезу становила 1120°C. Отримані злитки розмелювали на планетарних кульових млинах Pulverisette 6.

Для отримання тонкоплівкових конденсатів CdS і CdTe різної товщини при різних температурах підкладки був використаний вакуумний мікронагрівач, який має спеціальну конструкцію для осадження тонких плівок. Вона складається з п'яти мікронагрівачів (рис. 2.1, а, б) у вигляді мідних брусків розміром $40 \times 20 \times 8 \text{ мм}^3$ [144]. У рамі мідних блоків 1 просвердлюються отвори для керамічних ізоляторів 2, між корпусом блоку та нагрівальним елементом 3. У нижньому блоці є накладка з тримачами 4 для матеріалу підкладки 6. Для зменшення поверхневі втрати тепла субстратів та забезпечують необхідне розташування конденсату, були побудовані танталові екрани 5 товщиною 0,3 мм. Всі мікронагрівачі були відкалібровані до однакової температури, вибравши опір ніхромового дроту діаметром 0,3 мм. Температури мікронагрівачів вимірюються термопарами, розміщеними близько до підкладки. Система мікронагрівачів прикріплена по діагоналі до обертового консолі, а нагрівальні елементи з'єднані паралельно (рис. 2.2). Отримання конденсатів напівпровідників парової фази здійснюється наступним способом (рис. 2.2) [124]. Випарник 7 загрузається досліджуваною речовиною (попередньо синтезована сполука CdTe). Заздалегідь підготовлені підкладки 4 (наприклад, скло, кремній) поміщають на поверхню мікронагрівача 1. Підкладку попередньо очищають хімічним травленням. Після того, як затвор заблокований, п'ять мікронагрівачів 1 із підкладками 4 та випарник із синтезованим матеріалом нагрівають до заданої температури.

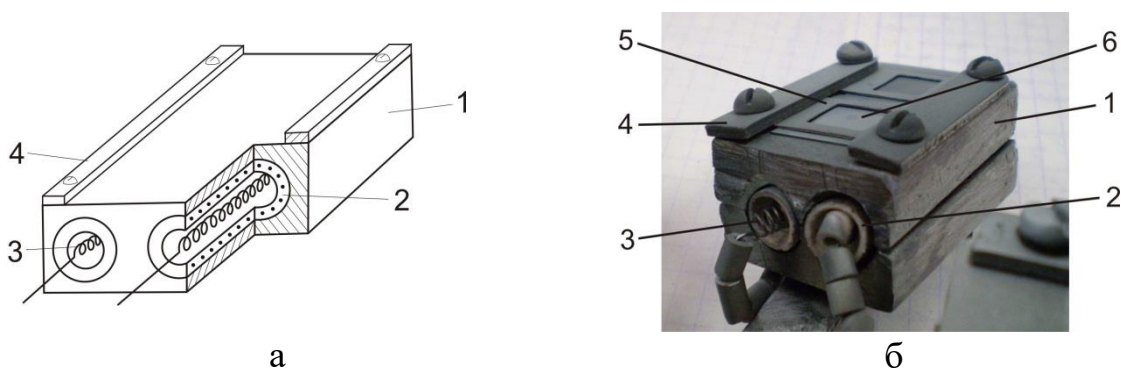


Рис.2.1 Конструктивна схема (а) і світлина вакуумної мікронагрівачі: 1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок.

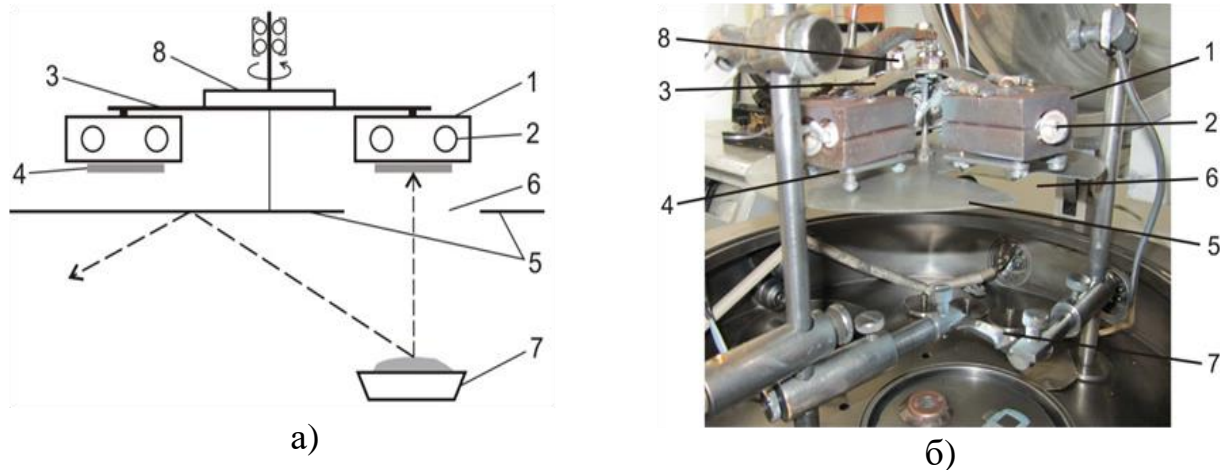


Рис. 2.2. Конструктивна схема (а) і світлина (б) пристрою для отримання плівок і гетероструктур: 1– система мікронагрівачів, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікронагрівачів [124].

Один з мікронагрівачів розміщується під отвором 6 в затворі над випарником і забезпечує осадження пари на підкладці протягом фіксованого часу. Потім потік пари з випарника блокується затвором, обертається наступний мікронагрівач із підкладкою, відкривається затвор, і проводиться осадження. Процес повторюється п'ять разів для кожного із мікронагрівача з підкладкою відповідно.

Тонкоплівкові наноструктури CdTe осаджувались методом парофазної конденсації на підкладках із скла і кремнію за однакових технологічних факторів (різної товщини зразків) в одному циклі. Температура випаровування попередньо синтезованого телуриду кадмію становила $T_B = 570^\circ \text{C}$. Ця температура була вибрана з урахуванням особливостей випаровування CdTe, зокрема, кадмію. Тонкі плівки CdS осаджувались на підкладки із скла і в якості гетерошару CdTe. Температура випарника попередньо синтезованого CdS становила $T_B = 880^\circ \text{C}$.

2.3. Метод імпульсного лазерного осадження і фізичного осадження

Тонкі плівки оксиду цинку отримували методом лазерного імпульсного осадження на підкладках із скла, кремнію і ІТО/скло.

Імпульсне лазерне осадження є однією з різновидів технології фізичного осадження (PVD), що має декілька загальних особливостей із методом молекулярно променевої епітаксії (MBE) та методами напилення із парової фази [136], що також називається технікою лазерної абляції в процесі PLD (Рис. 2.3).

Імпульсне лазерне осадження [146] використовує потужні лазерні імпульси з густиною енергії понад 10^8 Вт см⁻² для плавлення, випаровування, збудження та іонізації матеріалу з однієї мішені. Ця лазерна абляція створює тимчасовий плазмовий потік, який швидко поширюється від поверхні мішені. Потік плазми збирається на поверхні підкладки, на якій вона конденсується, і відбувається процес нуклеації і зріст тонкої плівки. Випарований матеріал осідає на підкладку і найчастіше кристалізується за виглядом та кристалографічною орієнтацією підкладки. Збільшення товщини шару залежить від типу випаровуваного матеріалу, потужності лазерного імпульсу, ступеня іонізації, а також температури та фізико-хімічних властивостей підкладки [118, 121]. Процес імпульсного лазерного осадження відбувається у високому вакуумі ($\sim 10^{-7}$ Па) з можливістю додавання різних газів та їх змішування (наприклад, кисню, аргону).

Взаємодія лазерного променя з мішенню призводить до випаровування матеріалу мішені (абляції) – це фізично складний процес, який складається з чотирьох стадій:

I) лазерний промінь потрапляє на поверхню мішені, що викликає збудження електронів і створення теплової енергії;

II) плавлення шару матеріалу;

III) швидке випаровування з поверхні мішені;

IV) утворення та вибух плазми в робочій камері, переважно в напрямку до підкладки.

Переваги PLD порівняно з іншими усталеними методами полягають у наступному [145, 146]:

- Здатність до стехіометричного перенесення багатоелементних сполук від однієї мішені до підкладки, тобто хімічний склад складних сполук, може бути

відтворений майже без змін у отриманих плівках. Однак, як буде показано пізніше, винятки з цього загального правила існують [147].

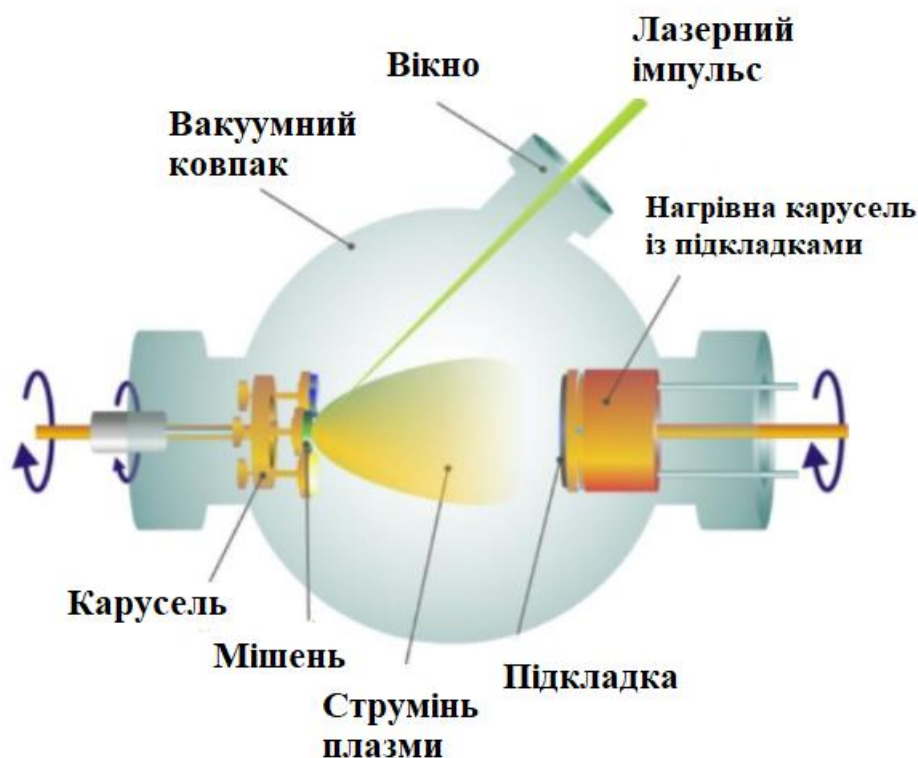


Рис. 2.3. Схема установки для отримання тонких плівок методом імпульсного лазерного осадження.

- PLD - надійний, універсальний та швидкий процес. Швидкість осадження знаходиться в порядку десятків $\text{nm} \cdot \text{хв}^{-1}$ на одиничних площах підкладки см^2 . Товщину плівки можна легко контролювати за кількістю застосованих лазерних імпульсів.

- Лазер як зовнішнє джерело енергії для випаровування матеріалів та камера осадження просторово розділені, що призводить до надзвичайно чистого процесу. Процес PLD не потребує провідного або плазмового газу всередині вакуумної камери, як це суперечить термічному випаровуванню та розпиленню. Таким чином, інертний або реактивний фоновий газ може застосовуватися під час PLD росту майже без обмеження тиску, який можна контролювати на порядки величини від 10^{-5} мбар до діапазону 1 мбар.

- Синтез метастабільних матеріалів та утворення плівок із видів, що з'являються лише в лазерній плазмі, можливі за допомогою PLD [146].

Незважаючи на ці переваги, промислове використання PLD є повільним [146], і на сьогодні є лише декілька прикладів менших стартап-компаній, які використовують PLD для вузькоспеціалізованих застосувань. Більшість робіт з PLD до цих пір була зосереджена на дослідницькій галузі, і причини цього наступні:

- Об'ємна швидкість осадження PLD становить лише приблизно $10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, що значно нижче, ніж у інших методів фізичного осадження пари, як випаровування пучка електронів, магнетронного розпилення та осадження вакуумної дуги [146, 147]. Крім того, енергетична ефективність лазерів високої потужності становить лише кілька відсотків, а це означає, що загальна ефективність метода імпульсного лазерного осадження також низька [148]. Отже, осадження на підкладки більшої площі обмежується діаметром близько 5 дюймів [149] завдяки сильно спрямованому плазмовому імпульсу [150]. Тому без додаткового бічного сканування підкладки достатньо хороша товщина і однорідність складу нанесених плівок обмежується площею близько 1 см^2 .

- Залежно від щільності та матеріалу мішені та від параметрів осадження, на осаджених плівках можна знайти частинки та кульки розплавленого матеріалу, так звані краплі [151]. Розмір крапель зазвичай знаходиться в межах 1 мкм. Крапельки згубні для деяких застосувань плівки на мікромасштабі, особливо якщо потрібно бічне структурування в діапазоні мікрометрів. Для зменшення або навіть придушення крапель успішно використовуються фільтри швидкості, паралельна позаосьова конфігурація плазмового шлейфу та підкладки та установки PLD з двома плазмовими потоками [152].

- Фундаментальні процеси PLD, лазерна абляція матеріалу, створення та розширення плазми, а також зародження та зростання плівки на сьогодні не повністю зрозумілі [153, 154]. Моделювання цих процесів утруднене через їх сильний нерівноважний характер та високу енергію імпульсу в поєднанні з короткою довжиною лазерного імпульсу, як правило, приблизно 10 нс. Таким

чином, осадження нових матеріалів зазвичай вимагає періоду емпіричної оптимізації параметрів PLD шляхом тісної взаємодії росту та характеристики плівок.



Рис. 2.4. Установка для вирощування тонких плівок методом лазерного імпульсного осадження: а) камера фізичного вакуумного осадження PVD, б) система транспортування зразків UFO, в) камера імпульсного лазерного осадження PLD, г) блок живлення, д) блок живлення камера PLD, е) камера зберігання MAG, є) система загрузки зразків.

Установка для осадження тонких плівок ZnO фірми PREVAC представлена на рис. 2.4 з можливістю додавання різних газів у робочий об'єм. Установка складається із трьох головних елементів: камера фізичного вакуумного осадження PVD (рис. 2.4, а); система транспортування зразків UFO (рис. 2.4, б); камера імпульсного лазерного осадження PLD (рис. 2.4, в).

Установка складається також із блоків живлення (рис. 2.4, г, д) які призначені для контролю роботи (живлення вакуумних насосів, вакууметрів, живлення установки, турбомолекулярних насосів і т.д.) і живлення лазера.

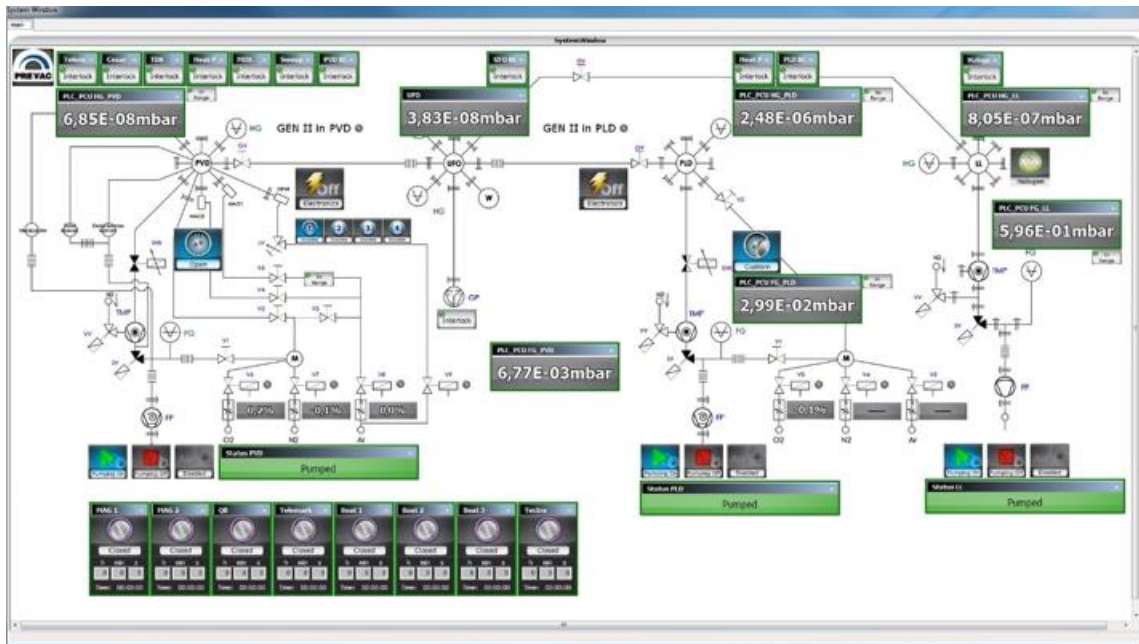


Рис. 2.5. Панель керування тисками у камерах модулярної платформи PREVAC.

Камера зберігання MAG (рис. 2.4, е) дає можливість зберігати зразки в камері надвисокого вакууму, можна зберігати до 10 носіїв зразків із встановленими підкладками або 5 носіїв зразків і 5 мішеней із матеріалом (не має власного вакуумного насосу).

Система загрузки зразків (рис. 2.4, є) дає можливість замонтувати зразки до робочої камери. Система має можливість попереднього знегажування і очищення носіїв підкладок в температурному режимі від 25 – 400 °С. Потрібно зазначити, що «шлюза» між системою транспортування зразків UFO і системою загрузки зразків може бути відкрита тільки тоді, коли в цілій системі однаковий вакуум.

Панель керування (рис. 2.5) тиском в камері дозволяє контролювати величину тиску окремих компонентів апарату PREVAC на панелі комп'ютера. З його допомогою можна контролювати початок і кінець роботи.

Перший етап підготовки носія для зразків – це ретельне очищення основного матеріалу (це може бути фізичний, хімічний або механічний метод). Наступним завданням було встановлення підкладки на носії для зразка (рис. 2.6), дотримуючись при цьому уваги, щоб поверхня не була пошкоджена чи зруйнована.

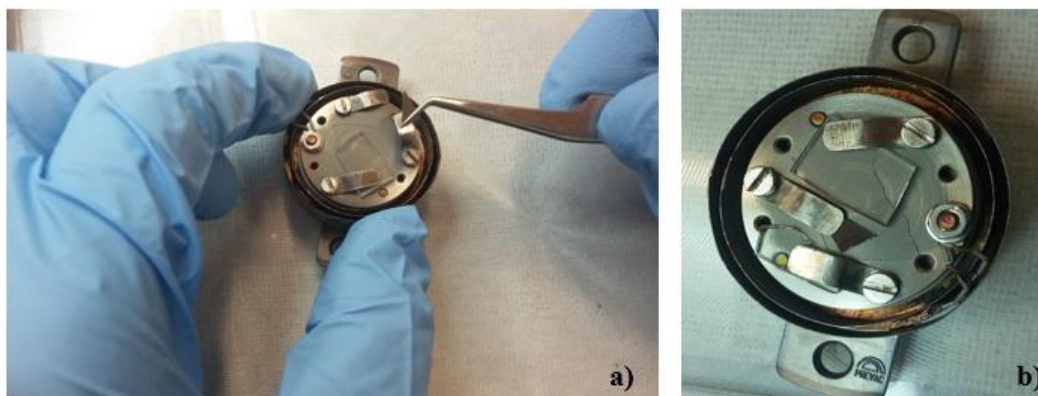


Рис. 2.6. Встановлення матеріалу підкладок (а) на носій зразків та змонтована підкладка (б).

Другий етап - визначення відповідних параметрів на панелях для контролю умов осадження тонкої плівки, зокрема потужності лазера, температури підкладки, часу осадження.

2.4. Атомно-силова мікроскопія і скануючий електронний мікроскоп, методика, визначення товщини плівок профілометром.

Принцип роботи атомно-силового мікроскопа полягає в реєстрації силової взаємодії між поверхнею досліджуваного зразка і зондом. Як зонд використовується нанорозмірне вістря, що розташоване на кінці пружної консолі, званої кантилевер. Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до вигину кантилевера. Поява вершин і западин під вістрям призводить до зміни сили, що діє на зонд, а значить, і до зміни величини вигину кантилевера. Таким чином, реєструючи величину вигину, можна отримати зображення рельєфу поверхні. Під силами, що діють між зондом і зразком, в першу чергу мають на увазі короткодійчі сили Ван-дер-Ваальса [121]. Ці сили включають складові різного знака і на великих відстанях забезпечують притягання, а на малих – відштовхування. Використовуються три режими роботи атомно-силового мікроскопа:

- контактний (англ. Contact mode),
- напівконтактний (англ. Tapping mode або Semi-contact mode),

- безконтактний (англ. Non-contact mode).

Тут необхідно, щоб уникнути плутанини пояснити, що саме приймають за нульову точку, яка відповідає нульовій відстані між ядрами атома на поверхні зразка і найбільш близького до поверхні атома кантилевера. Тому нуль сили знаходиться на кінцевій відстані, відповідному кордоні електронних оболонок цих атомів (при перекриванні оболонок виникає відштовхування). Якщо ж прийняти за нуль положення зовнішньої оболонки атома, то сила дорівнюватиме нулю в точці нуль відстані.

Атомно силовий мікроскоп АСМ дозволяє отримати високоякісні зображення великої площі поверхневої області та глибини проникнення з високою роздільною здатністю. Для дослідження поверхні плівок [27, 155] використовувався АСМ марки CSM Instrument (рис. 2.7). Дана установка дає можливість проводити сканування в різних режимах роботи: Статична сила, Динамічна сила, Фазовий контраст, Силова модуляція, Магнітно-силовий режим.

Два мікроскопа, інтегровані в АСМ (рис. 2.8) дозволяють зверху і збоку побачити кантилевер АСМ і поверхню зразка, що дає можливість безперервно спостерігати підхід і/або сканування поверхні зондом АСМ. Ця візуалізація в програмному забезпеченні дозволяє дуже легко провести підведення зонда до поверхні зразка і безперервно спостерігати як переміщається кантилевер під час сканування, тобто під час зйомки зображення АСМ.

Для СЕМ-аналізу використовується сигнал вторинних електронів, які у свою чергу емітуються з поверхневих шарів зразка, а їхня енергія становить близько декілька електрон-вольтів. Отримані електрони реєструються за допомогою сцинтиляційно-фотопомножувальної системи, відомої як детектор Еверхарта Торнлі [156].

У цьому приладі досліджуваний зразок опромінюють тонким сфокусованим пучком електронів, який розгортається у растр на поверхні. При взаємодії електронів із поверхнею утворюються відбиті електрони, вторинні електрони, оже-електрони, та фотони із різною енергією. Утворюються вони в

певних ділянках зразка так званих об'ємах генерування. СЕМ-аналіз використовують для вимірювання багатьох характеристик зразка, зокрема хімічного складу, кристалографічної орієнтації, топографії поверхні і карт розподілу хімічного складу по поверхні [156]. Просторове роздільня скануючого електронного мікроскопа у режимі топографії досягає близько 10 нм і менше, а під час дослідження фазового складу – 100 нм.

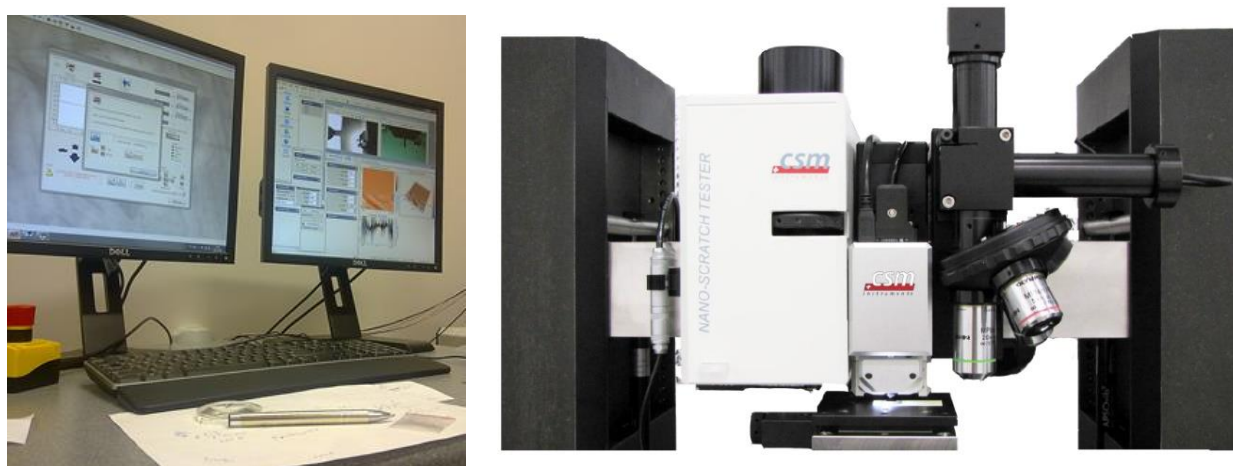


Рис. 2.7. Зображення атомно силового мікроскопа CSM Instrument

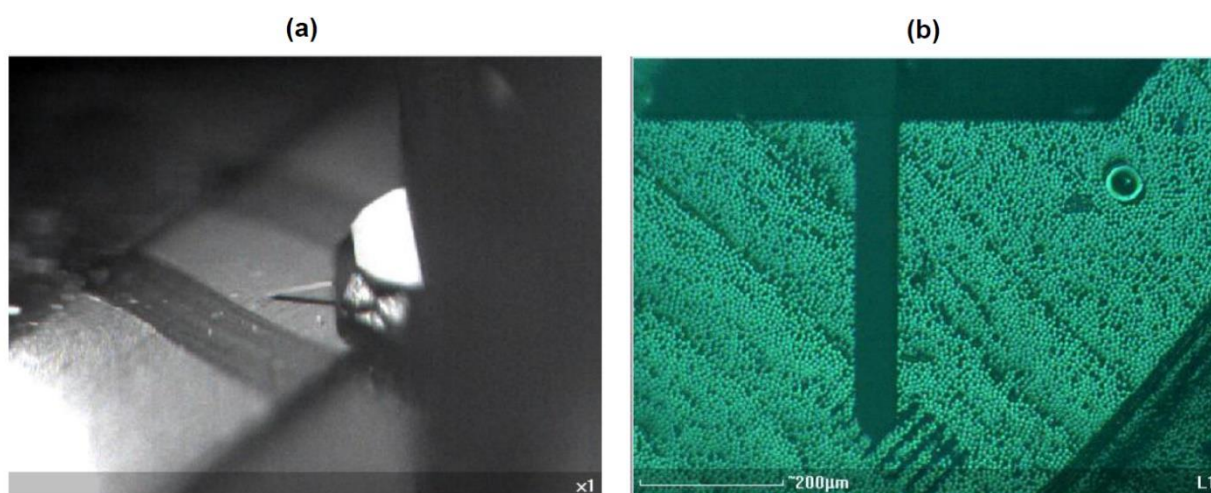


Рис. 2.8. Вид збоку (а) і (б) вид зверху на кантилевер і поверхню зразка. Вимірювання проводили в центральній частині зразків за допомогою серійних кремнієвих зондів Veeco MNSL-5 з номінальним радіусом кривизни наконечника до 5 нм.

Поверхневий профілометр DektakXT stylus – це вдосконалений інструмент для вимірювання висоти переходів з тонкої та товстої плівки (рис. 2.10). Крім

профілювання топографії поверхні та хвилястості, система DektakХТ вимірює шорсткість в нанометровому діапазоні. Доступний зі стандартним ручним етапом позиціонування зразка або додатковим автоматичним Х-У або тета-ступенем, він забезпечує ступінчастість повторюваності по висоті 5Å (<0,6 нм).

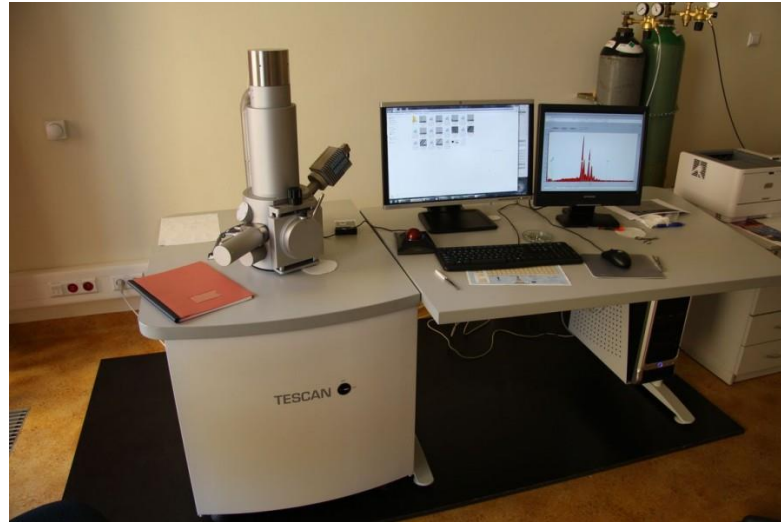


Рис.2.9. Скануючий електронний мікроскоп SEM Tescan Vega 3 з комп'ютерним керуванням.

Система DektakХТ проводить вимірювання електромеханічним шляхом переміщення стилуса з діамантом по поверхні зразка відповідно до заданої користувачем довжини сканування, швидкості та сили стилусу. Стилус пов'язаний з лінійним змінним диференціальним трансформатором (LDVT), який виробляє та обробляє електричні сигнали, що відповідають варіаціям поверхні зразка. Після перетворення в цифровий формат ці зміни поверхні зберігаються для відображення та аналізу.

Окрім проведення двовимірних вимірювань поверхневого профілю, система DektakХТ може проводити тривимірні вимірювання та аналізи, коли вони оснащені опцією 3D-картографування. Завдяки опції N-Lite + він може забезпечити стилізацію та сканування з низькою силою, оптимізовану для захисту зразків, що залежать від сили.

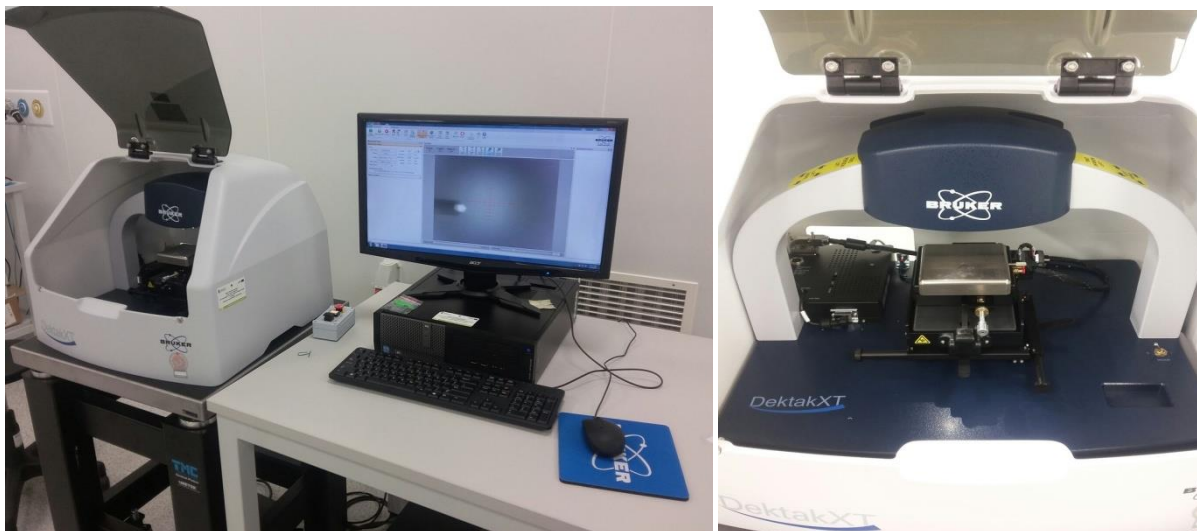


Рис. 2.10. Загальний вигляд установки для зондової профілометрії DektakXT.

Додаток Vision64 обчислює та відображає результати обраних користувачем аналітичних функцій для вимірювання текстури поверхні та інших параметрів для характеристики даних профілю. Наприклад, P_a (середня шорсткість) аналітична функція – найпоширеніший параметр шорсткості: обчислює середнє арифметичне відхилення від середнього рядка в межах певної довжини. Якщо є активна база даних, вибрані аналітичні функції записуються до неї під час кожного вимірювання.

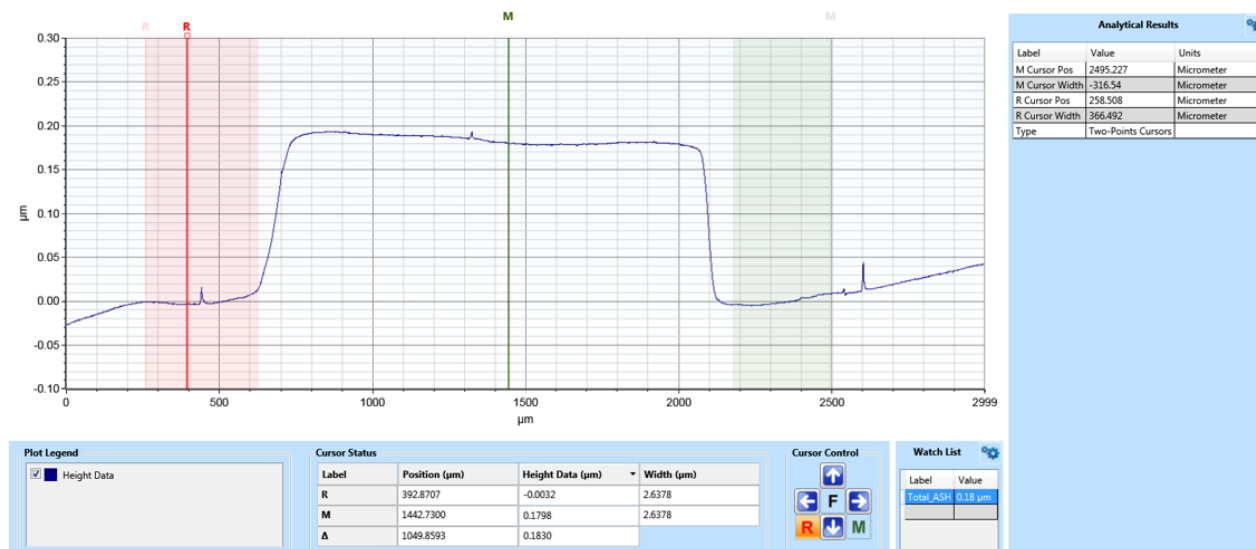


Рис. 2.11. Профілограма плівки CdTe на підкладці із скла.

На рисунку 2.11 наведена профілограма плівки CdTe товщиною 189 нм. Ширина зйомки становила 1,5 мкм. Варто відзначити, що плівка є досить

однорідною по товщині.

2.5. Хімічний аналіз методом EDS і XRD.

Хімічний аналіз досліджуваних зразків проводився за допомогою приставки Енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (EDS) Bruker QUANTAX скануючого електронного мікроскопа Vega 3 Tescan.

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS) – це хімічний метод мікроаналізу, який, реалізується зазвичай спільно з скануючим електронним мікроскопом [156]. Метод EDS використовує рентгенівські промені, які випромінюються із зразка під час бомбардування електронним променем для характеристики елементного складу аналізованого об'єму в мікро- або наномасштабі. Електронний промінь сканується по всій поверхні зразка і генерує рентгенівську флуоресценцію з атомів на своєму шляху. Енергії рентгенівських фотонів характерні для елемента, який його створив. Детектор EDS вимірює кількість випромінюваних рентгенівських променів залежно від їх енергії. Схема приставки наведена на рисунку 2.12. Енергія Х-променів характерна для хімічного елемента, з якого вони випромінюються.

Визначивши енергію рентгенівських променів, випромінюваних з області, збудженої електронним променем, можна визначити елементи, присутні у зразку. Такий режим роботи називається якісним аналізом, оскільки визначаються лише типи елементів у вибірці. Швидкість виявлення цих характерних рентгенівських променів також може використовуватися для вимірювання кількості присутніх елементів. Цей режим називається кількісним аналізом. Якщо електронний промінь проходить над поверхнею зразка, то система EDS може також побудувати рентгенівські карти, що показують просторові зміни елементів у зразку (рис. 2.13).

Прикладний спектр EDS плівки CdTe на підкладці із кремнію показаний на рисунку 2.14. Як видно із рисунка, система EDS надає лише інформацію про хімічні елементи, присутні у зразку, і не вказує молекулярну структуру. Тонкі плівки оксиду цинку, сульфїду і теллуриду кадмію, вирощені на склі та (100)

кремнієвих підкладках, аналізувались за допомогою рентгенівських дифракційних вимірювань.

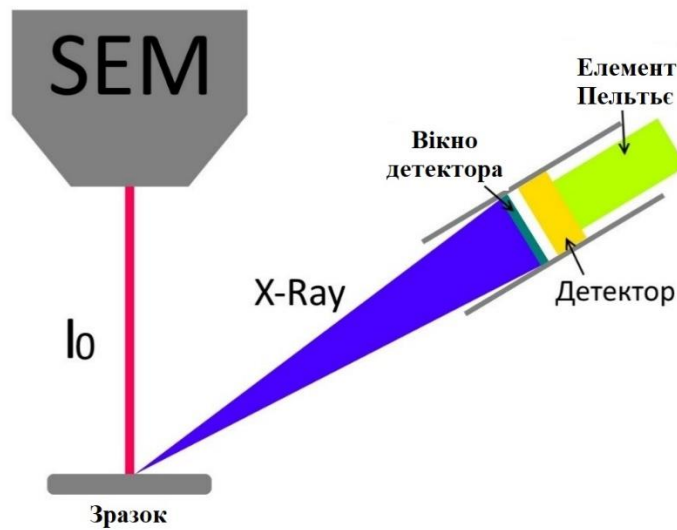


Рис. 2.12. Схема установки енергодисперсійної X-променевої спектроскопії.

Кристалічна структура тонких плівок досліджувалась методом XRD (AXS D8 Advance, Bruker) випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ довжиною хвилі $\lambda = 1,540598\text{\AA}$ у діапазоні $2\theta = 20 - 64$ °/хв зі швидкістю сканування $0,01$ °/хв (рис.2.15).

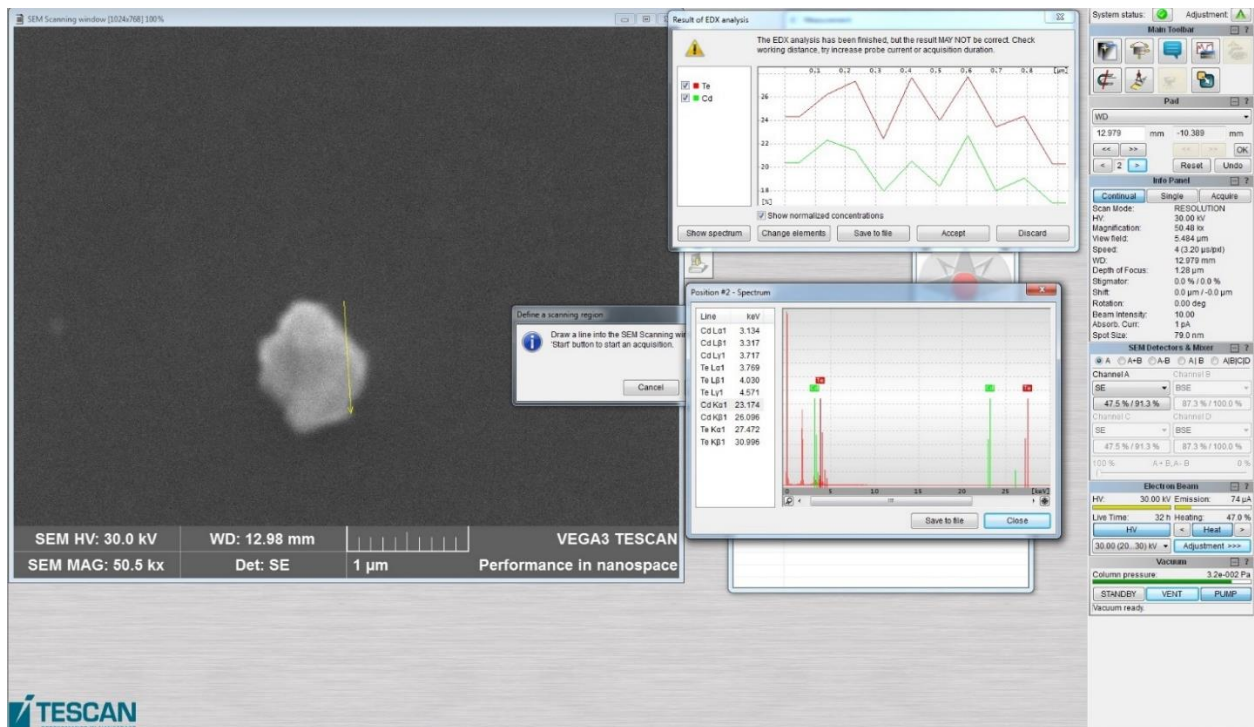


Рис. 2.13. Рентгенівська карта аналізу плівки CdTe на підкладці із кремнію.

Ідентифікація фази математичного апарату від порошкової дифракції MATCH! v.3.6 було використано для аналізу, а моделі були визначені з довідкової бази даних (COD-Inorg REV204654 2018.01.02).

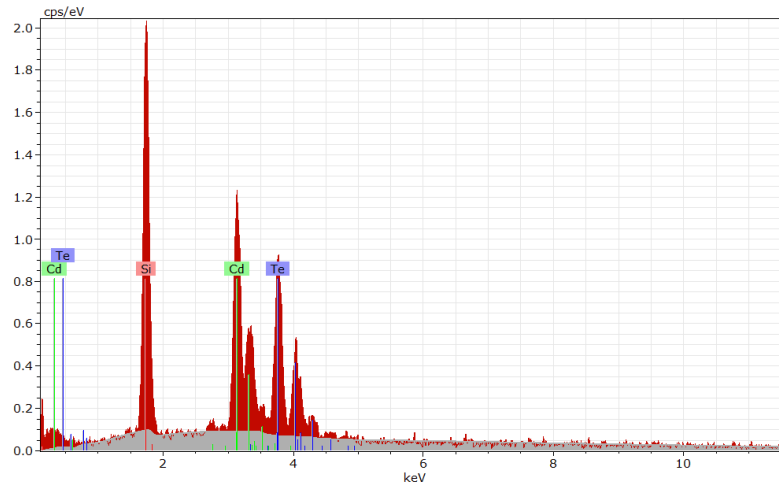


Рис. 2.14. Енергодисперсійний спектр тонких плівок CdTe/Si.

Для дослідження кристалографічної структури отриманих шарів використовували рентгенографічну дифракцію (XRD). Схема цього методу вимірювання показана на рисунку 2.16. Монохромний пучок паралельних рентгенівських променів, потрапляючи на зразок, проникає в нього і взаємодіє з електронами зразка. В результаті дифракції електронів хвилі починають розходитися в усі сторони, заважаючи один одному хаотично майже в кожному напрямку. Якщо атоми в матеріалі впорядковані певним регулярним способом, конструктивні втручання відбуватимуться в деяких напрямках. Припустимо, що атоми розташовані так, що вони утворюють паралельні площини (P1, P2 тощо, рис. 2.16) відокремлені одна від одної на d . Ці відстані визначаються формою одиничних комірок. З вимірювання дифракційних кривих (залежність інтенсивності відхиленого променя від кута відхилення 2θ) можна визначити міжплосинні відстані:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (2.2)$$

де θ – кут, під яким спостерігається максимальна інтенсивність дифракційної кривої, а λ – довжина хвилі рентгенівських променів.



Рис. 2.15. Загальний вигляд X-променевого дифрактометра Bruker D8 ADVANCE.

Параметр решітки (a_0) для кубічної фази та міжпланового інтервалу (d) оцінювали, використовуючи відношення (1) та закон дифракції Брегга.

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.3)$$

де h, k, l – індекси Міллера для піків дифракції

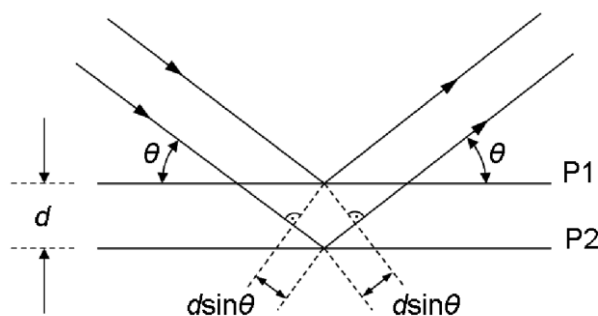


Рис. 2.16. "Відбиття" рентгенівських променів від площин P1 і P2.

Математична програма Match3! може оцінити середній розмір зерна (D), щоб знайти більш структурну інформацію про плівки використовуючи формулу Шеррера [35-36].

2.6. Методика дослідження оптичних властивостей, застосування методу Сванеполья для теоретичного аналізу оптичних констант.

Для дослідження оптичного спектру плівок CdTe, CdS та ZnO, а також для визначення коефіцієнта поглинання та оптичної ширини забороненої зони використовували вимірювання оптичного проходження T у діапазоні від 180 – 3500 нм за допомогою спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR (рис.2.17).



Рис. 2.17. Спектрофотометр Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR.

Світло з інтенсивністю I_0 (рис.2.18), що падає на зразок товщиною d , частково відбивається від його поверхні, частково поглинається зразком, а інша частина інтенсивності I проходить через зразок. Коефіцієнт проходження визначається як співвідношення I/I_0 . Механізм передачі та відбиття в товщині плівки на прозорій підкладці виглядає так, як показано на рисунку, де n , α , d і T позначають показник заломлення, коефіцієнт поглинання, товщину і оптичне пропускання плівки відповідно.

Прозора підкладка має товщину на кілька порядків більше, ніж показник заломлення $n_0 = 1$, коефіцієнт поглинання $\alpha_s = 0$ і коефіцієнт пропускання T_s для системи, що складається з тонкої плівки на прозорій підкладці, в атмосфері

повітря, і враховуючи всі множинні відбиття на поверхні. Якщо товщина d рівномірна, то інтерференційні ефекти породжують спектр. Інтерференційна картина використовується для обчислення оптичних констант плівки, таких як показник заломлення, товщина плівки та коефіцієнт поглинання.

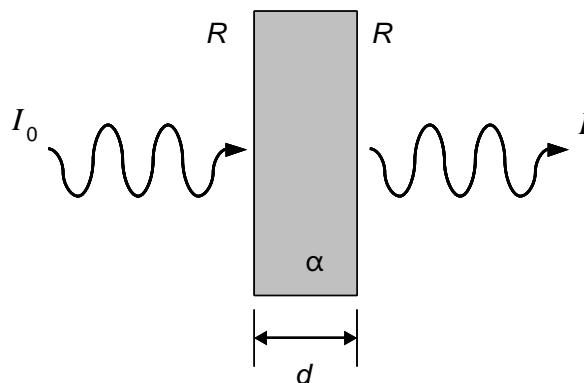


Рис. 2.18. Схема методики вимірювання оптичного пропускання.

Пропускання сильно залежить від структури плівки, яка визначається методами підготовки, товщиною плівки та режимами осадження [111, 157]. Наявність інтерференційної картини в спектрах оптичного пропускання є свідченням однорідності товщини осаджених плівок та гладкої поверхні [23, 112, 155]. Варто зазначити, що кількість "максимумів" також залежить від товщини плівки, оскільки при меншій товщині плівки максимуми інтерференції розташовуються далі один від одного, а інтерполяція між цими максимумами стає складнішою. Це можна пояснити ще й тим, що існує різниця між показниками заломлення плівки та підкладки, а також через перешкоди, множинне відбивання світла, рис. 2.19 [112].

Метод Сванеполья. Застосування цього методу базується на обчисленні максимальної $T_M(\lambda)$ і мінімальної $T_m(\lambda)$ кривої пропускання за допомогою параболічної інтерполяції [111] до експериментально визначених положень максимумів і мінімумів (рис.2.20).

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha), \quad (2.4)$$

де, λ довжина хвилі; s – показник заломлення підкладки, n – показник заломлення матеріалу, d – товщина, α – коефіцієнт абсорбції.

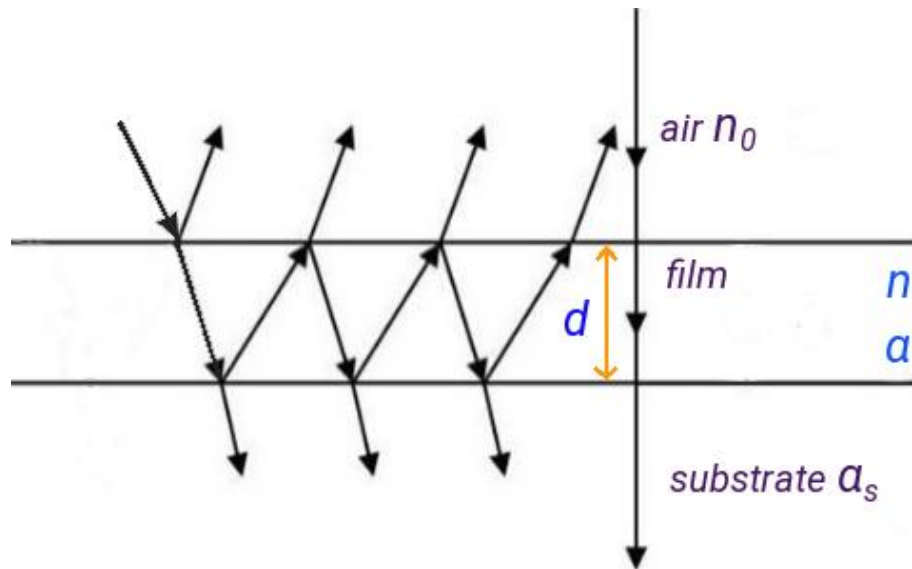


Рис. 2.19. Принципова схема тонкої плівки на підкладці. Стрілки вказують на пропускання та відбивання на різних інтерфейсах [111, 155].

Оптичне пропускання T для нормальної частоти падіння внаслідок перешкоди хвилі, що передається з трьох інтерфейсів, може бути записана як [111, 155]:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos\varphi + Dx^2} \quad (2.5)$$

де

$$A = 16n^2s \quad (2.6)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (2.7)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.8)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (2.9)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda \quad (2.10)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.11)$$

Екстремуми інтерференційної картини можна записати як:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.12)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.13)$$

T_s , максимальне значення оптичного пропускання підкладки (рис. 2.20).

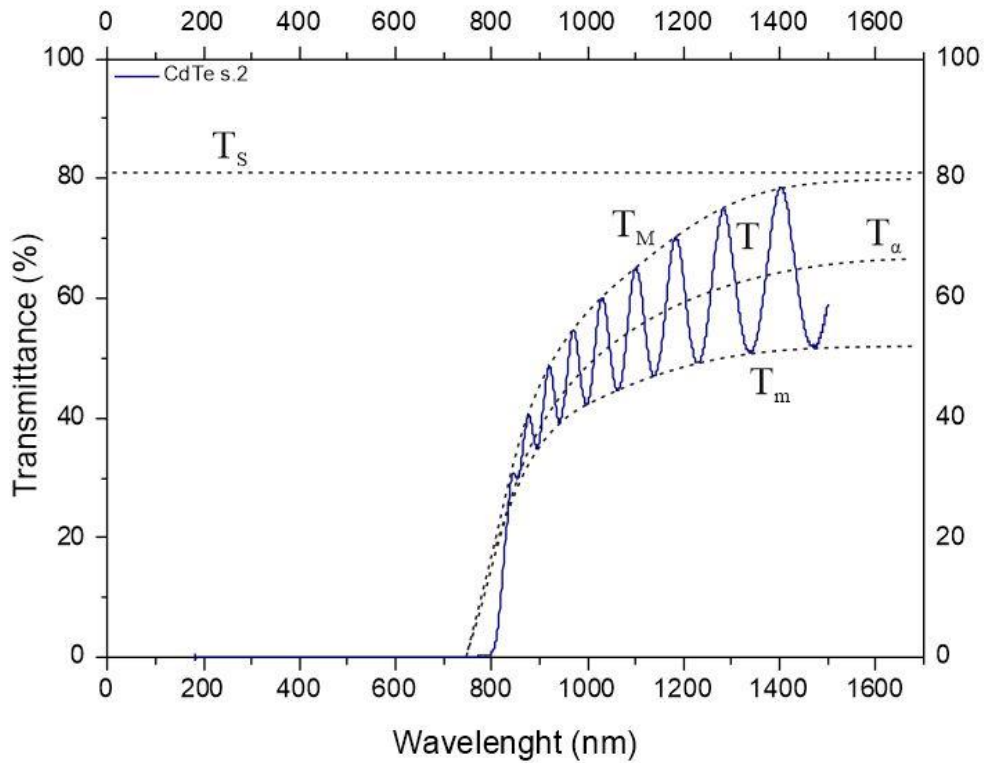


Рис. 2.20. Спектр оптичного пропускання тонкої плівки CdTe з визначеними T_M і T_m [111].

Показник заломлення підкладки s може бути заданий наступним рівнянням:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad (2.15)$$

В області слабкого та середнього поглинання отримано при $\alpha \neq 0$ та $x < 1$, віднімаючи рівняння (2.12) від рівняння (2.13) отримуємо вираз, незалежний від x :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (2.16)$$

З рівнянь (2.6 – 2.11) і рівняння (2.16) можна записати показник заломлення:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

де

$$N = \frac{2s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(s^2 + 1)}{2} \quad (2.18)$$

Товщину плівки можна обчислити з показника заломлення, використовуючи рівняння (2.19), де $n(\lambda_1)$ і $n(\lambda_2)$ – показник заломлення при двох суміжних максимумах або мінімумах при λ_1 і λ_2 відповідно [111]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1))} \quad (2.19)$$

Порядок інтерференції:

$$m = \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \quad (2.20)$$

де λ_1 і λ_2 довжини хвилі двох сусідніх максимумів інтерференційної картини.

Знаючи наступні значення товщини (d) тонких плівок, показника заломлення (n) та показник заломлення підкладки (s), коефіцієнт поглинання матеріалу, нанесеного на скляну підкладку (α), можна обчислити:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{16n^2 s}{(n+1)^3 (n+s^2) T_0} \right] \quad (2.21)$$

Якщо $T_0 = A\lambda/V$ рівняння (2.19) можна представити:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(n-1)^3 (n-s^2)}{E_m - [E_m^2 - (n^2-1)^3 (n^2-s^4)]^{1/2}} \quad (2.22)$$

де

$$E_m = (8n^2 s / T_m) - (n^2 - 1)(n^2 - s^2). \quad (2.23)$$

Наведено характеристики методу отримання тонких плівок CdTe, CdS осадженням із відкритого вакууму та плівок ZnO методом лазерного розпилення,

визначено особливості впливу технологічних факторів осадження на структурні та енергетичні характеристики отриманих плівок.

Розроблено випарну комірку із системою мікронагрівачів для оптимізації процесів осадження тонких плівок CdS, CdTe методом осадження із парової фази у відкритому вакуумі, яка дозволила отримувати тонкоплівкові конденсатів різної товщини при заданих різних температурах підкладки у єдиному технологічному циклі, що дозволяє зафіксувати склад вихідного матеріалу та ефективно досліджувати процеси зародження і росту плівок.

Охарактеризовано методику EDS контролю хімічного складу конденсатів на основі кадмію телуриду та сульфїду. Описано АСМ-методику для дослідження морфології та топології поверхневих нанооб'єктів, та СЕМ-методику для аналізу структурних характеристик, ідентифікацій дефектних станів.

Детально описано метод визначення оптичної ширини забороненої зони осаджуваних плівок та гетероструктур на основі поєднання експериментальних досліджень спектрів пропускання та теоретичного аналізу методом Таука. На основі аналізу спектрів пропускання застосовано методику Сванеполья для визначення оптичних констант плівок CdTe, CdS, ZnO та їх гетероструктур.

Література до розділу

23, 27, 35 – 36, 111-112, 118 – 157

Розділ 3.

Механізми росту, структура і морфологія поверхні тонких плівок II-VI

Наведено результати дослідження атомно-силової мікроскопії (АСМ) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) особливостей формування структури тонких плівок CdTe, CdS, осаджених на підкладках із скла та (100) кремнію, отриманих методом осадження відкритим випаровуванням у вакуумі, а також плівок ZnO, отриманих методом лазерного імпульсного осадження. Встановлено особливості механізмів росту досліджуваних плівок, вплив на них технологічних факторів (температурні режими, час осадження, піддавання відпалу). Розвинуто метод двовимірних перетворень Фур'є та автокореляційної функції для аналізу розподілу поверхневих наноутворень та пояснення впливу технологічних режимів осадження на структурні властивості конденсату.

3.1. Застосування методу термічного випаровування у відкритому вакуумі для осадження плівок кадмій халькогенідів.

3.1.1. Технологія осадження і хімічний склад плівок CdTe.

Синтез кадмій телуриду для отримання механічних сумішей, проводили у запаяних кварцових ампулах. Додатково, на відміну від умов синтезу сполук IV-VI, ампули піддавались графітизації шляхом піролізу ацетону. Температурний режим синтезу складався з кількох етапів нагріву і витримки, а безпосередньо синтез проводився при температурі 1120°C. Отримані злитки подрібнювали у кульовому млині.

Тонкі плівки CdTe отримували методом відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованих сполук Cd-Te. В якості підкладок використовували попередньо хімічно очищені підкладки із скла і орієнтованого (100) кремнію. Температура випарника змінювалась в інтервалі $T_B = (500 — 600)^\circ\text{C}$, температура підкладки становила $T_n = 200^\circ\text{C}$, а час осадження $\tau = (60 — 570)$ с, як вказано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Технологічні фактори осадження конденсатів CdTe у відкритому вакуумі на підкладки із скла і (100) кремнію.

Номер зразка	Підкладка	Температура підкладки $T_n, ^\circ\text{C}$	Температура випарника $T_B, ^\circ\text{C}$	Час осадження $\tau, \text{сек}$	Товщина $d, \text{нм}$
1	2	3	4	5	6
1	<i>скло</i>	200	500	210	540
2		200	550	210	2930
3		200	550	420	3915
4		200	600	210	1620
6	<i>кремній (100) скло</i>	200	550	300	2835
					2760
7		200	550	240	1755
					1620
8		200	550	180	810
					675
9		200	550	120	540
					540
10		200	550	60	270
				270	
11	<i>скло</i>	200	515	220	810
12		200	515	240	1080
13		200	515	300	1485
14		200	515	300	1215
15		200	515	480	1147
20	<i>скло</i>	200	575	570	4455
21		200	550	180	1485

1	2	3	4	5	6
22	скло	200	550	120	540
23		200	550	120	335
24		200	570	160	1215
40	(100) кремній	200	570	240	1350
41		200	570	120	1620
42		200	570	30	135
43		200	570	120	1080
44		200	570	240	400

Умови осадження у значній мірі визначають основні процеси зародження, росту і формування окремих наночастинок, які впливають на морфологію, оптичні властивості і структуру конденсатів в цілому.

Елементний або хімічний аналіз проводився на основі EDS методом SEM. Спектр EDS для зразків 6, 9, 7 та 43 різної товщини показаний на рис. 3.1. Аналіз EDS проводили в режимі низького вакууму. Зокрема, відсотки атомної маси складають Cd (49,44%) і Te (50,56%) для зразка 6 (рис.3.1).

Для зразка 9 в спектрі, очевидно, спостерігався відсотковий атом кремнію Si (63,2), Cd (18,07%) та Te (18,72%) як основного елемента підкладки (табл. 3.2). Це дає змогу визначити умови осадження стехіометричних складів напівпровідникових плівок CdTe, використовуючи метод конденсації з парової фази.

Встановлено, що для тонких плівок CdTe (зразок 9, 7 та 43) спостерігається наявність фази кремнію – матеріалу підкладки (рис. 3.1 (б - г)). Зокрема виявлено зменшення величини піку при збільшенні товщини плівки від 540 нм (зразок 9, табл. 3.2) до 1755 нм (зразок 7), а для товщини плівки 2835 (зразок 6) даний пік взагалі не спостерігається.

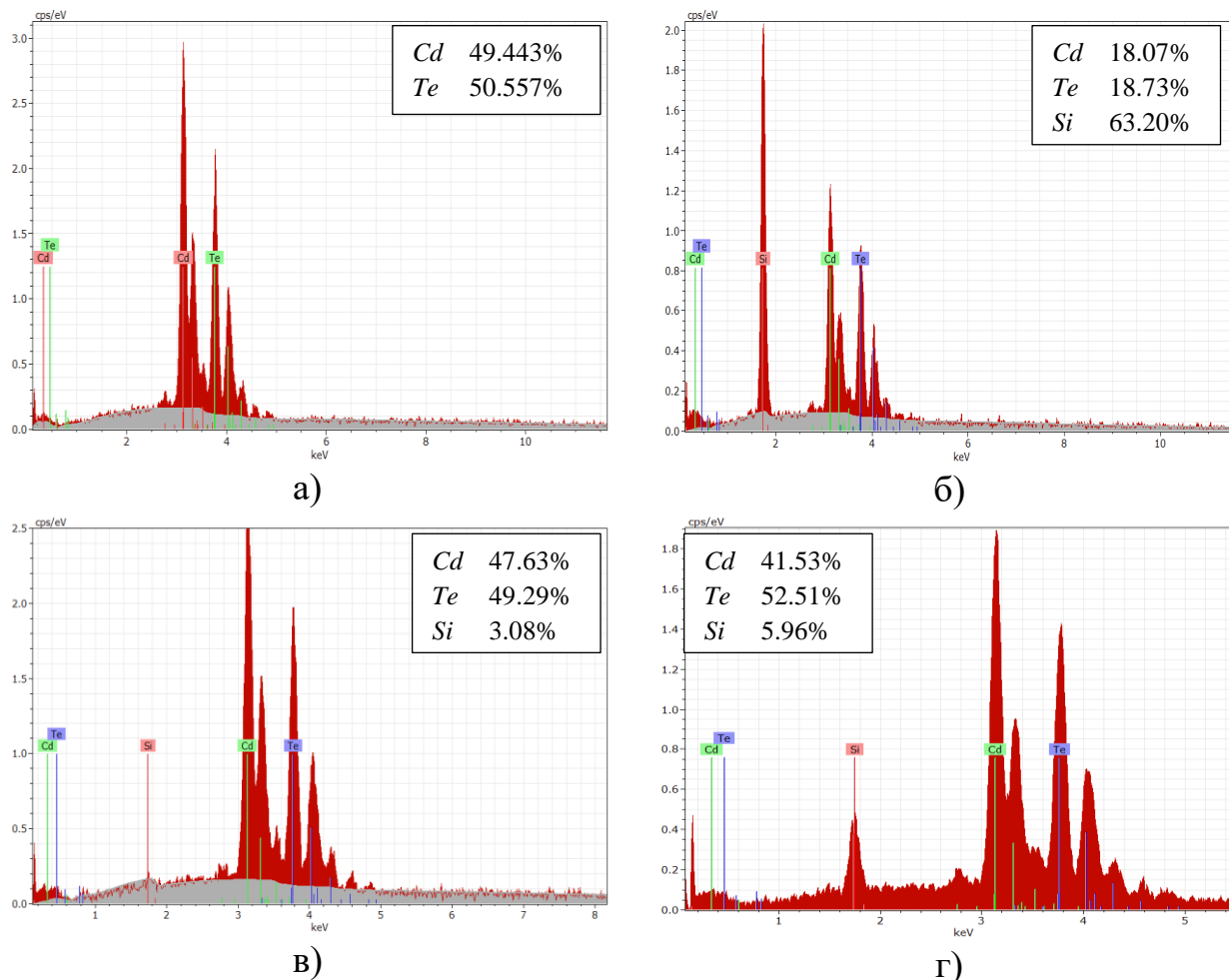


Рис.3.1. EDS-спектри тонких плівок CdTe/Si: а) зразок 6, б) зразок 9, в) зразок 7, г) зразок 43.

Таблиця 3.2. Дані фазового аналізу для тонких плівок CdTe / Si (зразок 9).

Element	AN	series	Net	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	[norm. wt.%]	Error in wt.% (3 Sigma)
Si	14	K-series	4204	21.3176	28.6496	63.2031	28.6496	3.2516
Cd	48	L-series	4701	24.3974	32.7886	18.0725	32.7886	2.6828
Te	52	L-series	3967	28.6930	38.5617	18.7243	38.5617	3.0086
			Sum:	74.4081	100	100		

Використовуючи приставку EDS в системі скануючого електронного мікроскопа можна побудувати карти розподілу матеріалу по поверхні плівки (рис. 3.2 – 3.4). Виходячи з цього проведено аналіз поверхневих нановключень тонких плівок CdTe/Si (зразок 42).

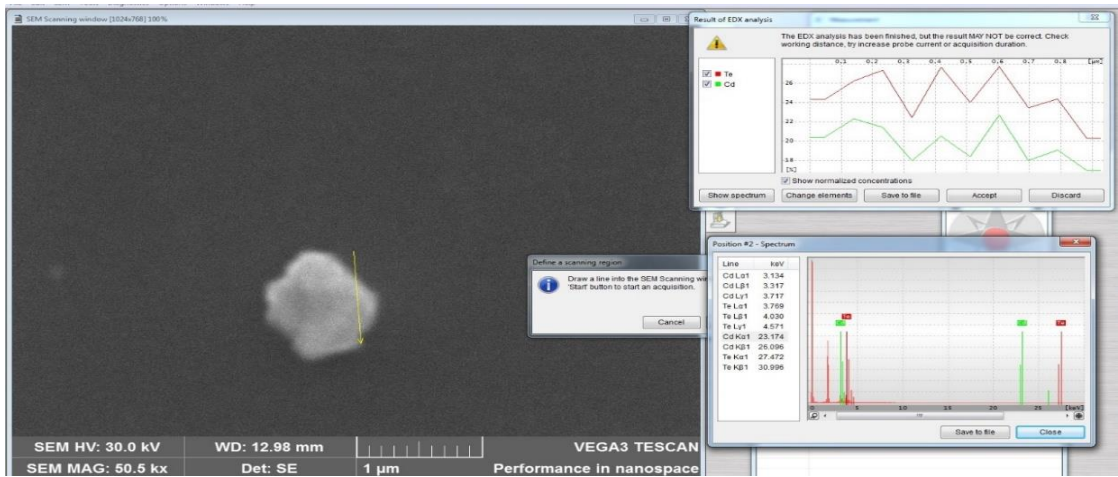


Рис.3.2. Карта розподілу на поверхні плівок CdTe №42 /Si (нановключення).

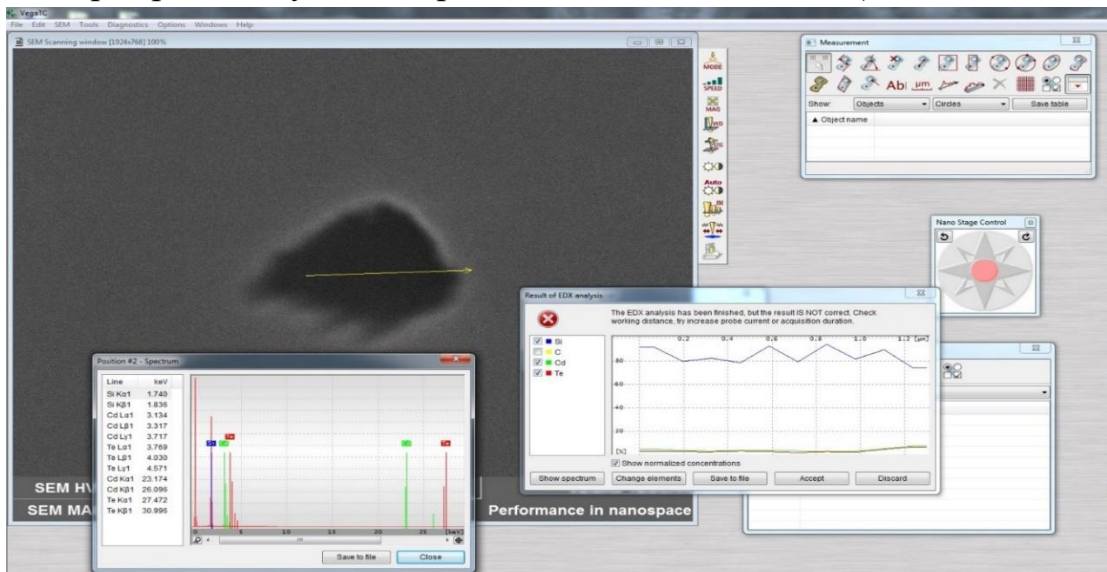


Рис.3.3. Карта розподілу на поверхні плівок CdTe №42 /Si (дефект).

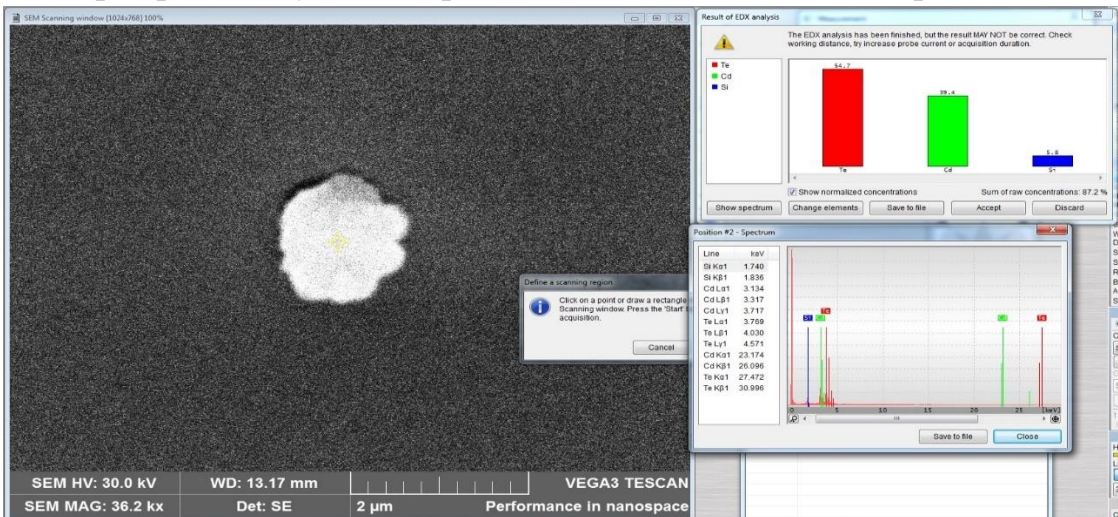


Рис.3.4. Карта розподілу на поверхні плівок CdTe №44 /S (дефект).

Рентгенографічний аналіз. Тонкі плівки телуриду кадмію, вирощені на склі та (100) кремнієвих підкладках, аналізувались за допомогою рентгенівських

дифракційних вимірювань. На рисунку 3.5 – 3.6 показані рентгенограми зразків 13 і 20, отриманих на скляних і кремнієвих підкладках різної товщини. Для тонких плівок CdTe на аморфних скляних підкладках спостерігається великий пік дифракції при $2\theta = 23,69^\circ$, що відповідає кубічній (111) орієнтації. Не спостерігалось дифракційних піків, що відповідають металевим Cd, Te або іншим сполукам. Напрямок (111) – це напрямок структури цинкової обманки, і цей тип росту часто спостерігався у полікристалічних плівках CdTe, вирощених на аморфних підкладках [157-158].

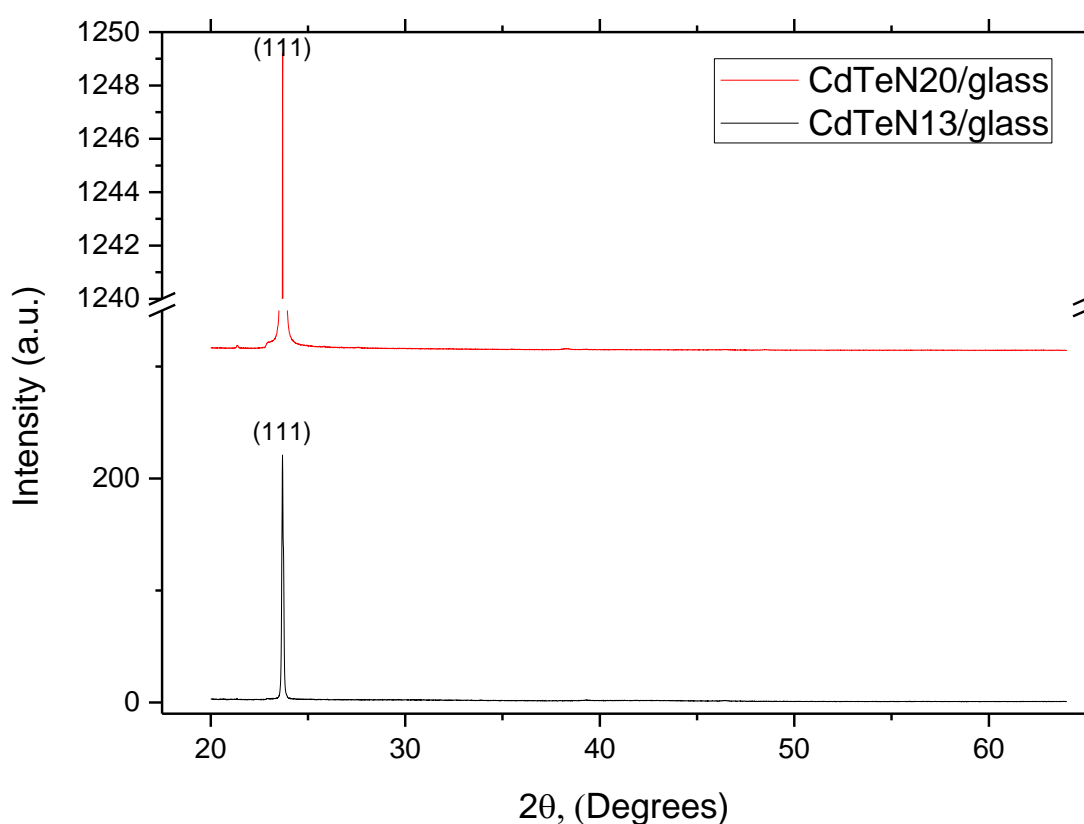


Рис.3.5. Рентгенівські дифракційні спектри CdTe N13 та 20 на скляній підкладці.

Крім того, піки дифракції на рис. 3.5 трохи зміщені у бік меншого кута дифракції порівняно зі стандартним зразком (COD-Inorg REV204654 2018.01.02), що дозволяє припустити можливі відхилення відповідного параметра ґратки (a_0) плівки. Параметр ґратки для кубічної фази та міжплощинної відстані (d) оцінювали, використовуючи відношення (1) та закон дифракції Брегга [159-160].

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.1)$$

де, $d = \lambda / (2 \sin \theta)$ і h, k, l індекси Міллера для піків дифракції.

Крім того, можна зробити висновок, що зразки №13 та 20 (Таблиця 3.4) тонких плівок CdTe на скляних підкладках знаходяться під напруженням стиску, оскільки обчислене значення $a_0 = 6.500 \text{ \AA}$ (зразок 13) та $a_0 = 6.497 \text{ \AA}$ (зразок 20) значення перевищують значення для стандартного зразка порошку ($6,481 \text{ \AA}$). Напруги, розвинуті у тонкій плівці, є подвійними; внутрішніми і зовнішніми. Внутрішнє напруження може бути викликане умовами, що склалися під час осадження плівки (температура підкладки, швидкість осадження тощо), тоді як зовнішнє напруження може бути викликане різницею коефіцієнтів теплового розширення між підкладкою та тонкою плівкою [161-162].

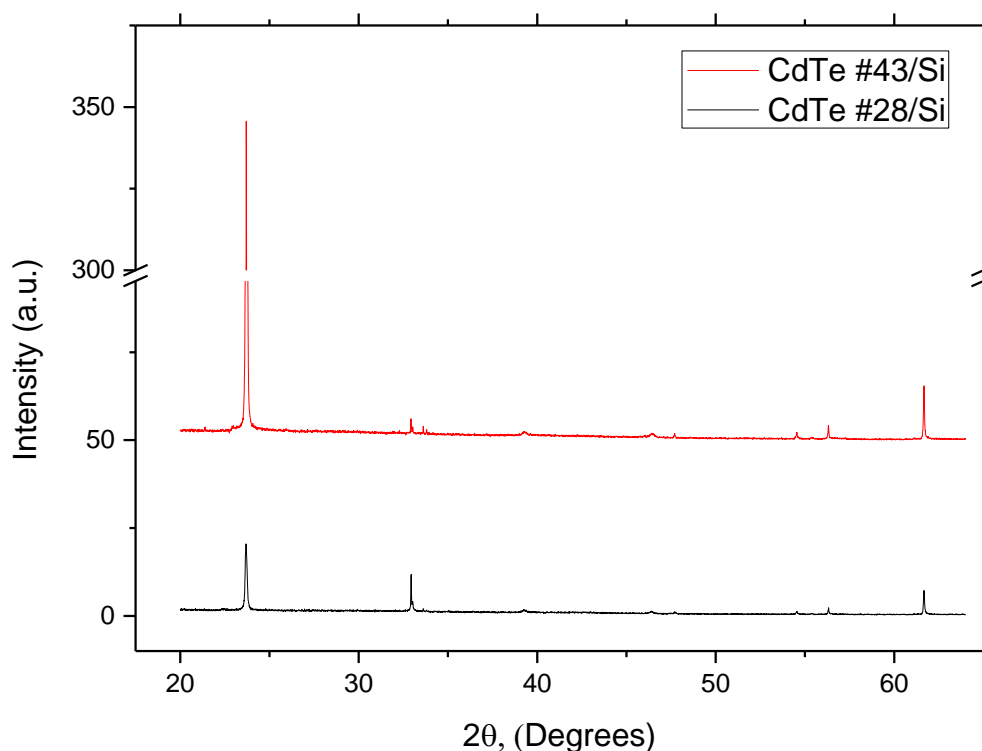


Рис. 3.6. Рентгенівські дифракційні спектри CdTe N28 та 43 на кремнієвій підкладці.

Міжплощинна відстань змінюється в діапазоні $3.753\text{--}3.751 \text{ \AA}$ і зменшується зі збільшенням товщини плівки. За допомогою математичної програми Match 3! можна оцінити середній розмір зерна (D), щоб отримати структуровану інформацію про плівки, використовуючи формулу Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.2)$$

де, D – розмір кристаліту (середній показник у \AA); K – так звана "константа Шеррера" (як правило, $K = 0,94$ для FWHM сферичних кристалів з кубічною симетрією); λ – довжина хвилі випромінювання; FWHM – повна ширина на половині максимуму значення піків; θ – кут дифракції піку.

Таблиця 3.3. Структурні параметри тонких плівок CdTe на скляній підкладці.

Зразок	Пік дифракції, ° 2 θ	d, \AA	Стд.	a ₀ , \AA	Стд.	D, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\delta \cdot 10^9$, см ⁻²	$N \cdot 10^9$, см ⁻²
№ 13	23,69	3,753	3,766	6,500	6,481	284,6	6,198	1,235	6,44
№ 20	23,70	3,751		6,497		292,1	6,029	1,172	17,88

Значення розміру кристаліту за формулою Шеррера розраховано для зразка 13, оціненого за домінуючим (111) піком дифракції (Табл. 3.3) і становить $\sim 2845,5 \text{\AA}$ і $\sim 2920,5 \text{\AA}$ для зразка 20. Кристалічна структура кубічна, а група симетрії - F-4 3m.

Деформаційні напруги у гратці визначали із різних зміщень атомів відносно їх позицій у гратці, та які відомі як мікро-напруги (ε). Вони пов'язані із невідповідністю гратки і розраховуються, використовуючи вираз [163].

$$\varepsilon = \frac{FWHM}{4 \tan\theta} \quad (3.3)$$

Мікронапруги знаходяться в діапазоні $(6,198 - 6,029) \cdot 10^{-4}$ і зменшуються із збільшенням товщини. Це свідчить що плівки мають «розтягнутий» характер і можуть стискатися паралельно поверхні підкладки. Механізм росту плівок передбачає утворення нерівноважних дислокацій, які є наслідком недосконалості у кристалічній структурі [164].

Щільність дислокації δ визначається як довжина ліній дислокацій на одиницю об'єму кристала і обчислюється за допомогою співвідношення Вільямсона – Малмена [165]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.4)$$

Щільність дислокації змінюється від $1,235 \cdot 10^9$ до $1,172 \cdot 10^9$ (см⁻²) і зменшується при збільшенні товщини плівки за рахунок збільшення розміру зерна.

Кількість кристалітів на одиницю площі (N) обчислювалось за формулою:

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (3.5)$$

де t – товщина плівок. Кількість кристалітів на одиницю площі (N) знаходиться в діапазоні $(6,44-17,88) \cdot 10^9$ см⁻² і зменшується з товщиною плівки внаслідок збільшення відповідного середнього розміру зерна. Структурні результати добре узгоджуються даними робіт [166-167].

3.1.2. Технологія осадження і хімічний склад плівок CdS.

Синтез кадмій сульфїду проводили у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД0000) та сульфуру (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99.9999% та 99.9997%, відповідно) взятих в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до 10^{-4} г. Попередньо елементи додатково очувались методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала 10^{-5} ваг.%. Отримані зразки CdS періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами лазерної мас-спектрометрії.

Тонкі плівки CdS отримували методом відкритого випаровування у вакуумі неперед синтезованих сполук Cd-S. В якості підкладок використовували попередньо хімічно очищені підкладки із скла. Температура випарника становила $T_B = 880$ °C, температура підкладки – $T_{II} = 200$ °C, а час осадження $\tau = (60 — 150)$ с, як вказано в таблиці 3.4.

Спектр EDS для зразків 1b, 2b, 3a та 4a різної товщини представлений на рис. 3.7. Встановлено що осаджені плівки характеризуються стехіометричним складом, не залежно від товщини плівки. Зокрема, дані фазового аналізу на скляних підкладках наведені в таблиці 3.5, а відсотки атомної маси складають Cd ~ 55% і S ~ 43%.

Таблиця 3.4. Технологічні фактори осадження конденсатів CdS у відкритому вакуумі на підкладки із скла.

Номер зразка	Підкладка	Температура підкладки T _п , °C	Температура випарника T _в , °C	Час осадження τ, сек	Товщина d, нм
<i>1a</i>	скло	200	880	90	560
<i>1b</i>		200	880	90	560
<i>2a</i>		200	880	60	420
<i>2b</i>		200	880	60	420
<i>3a</i>		200	880	90	540
<i>3b</i>		200	880	90	540
<i>4a</i>		200	880	90	515
<i>4b</i>		200	880	90	515
<i>5a</i>		200	880	150	1215
<i>5b</i>		200	880	150	1215

Таблиця 3.5. Дані фазового аналізу для тонких плівок CdS / скло (зразок 3a).

Element	AN	series	Net	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	[norm. wt.%]	Error in wt.% (3 Sigma)
Cadmium	48	L-series	5222	38,70988	81,72197	56,05184		81,72197
Sulfur	16	K-series	3333	8,657898	18,27803	43,94816		18,27803
			Sum:	47,36778	100	100		

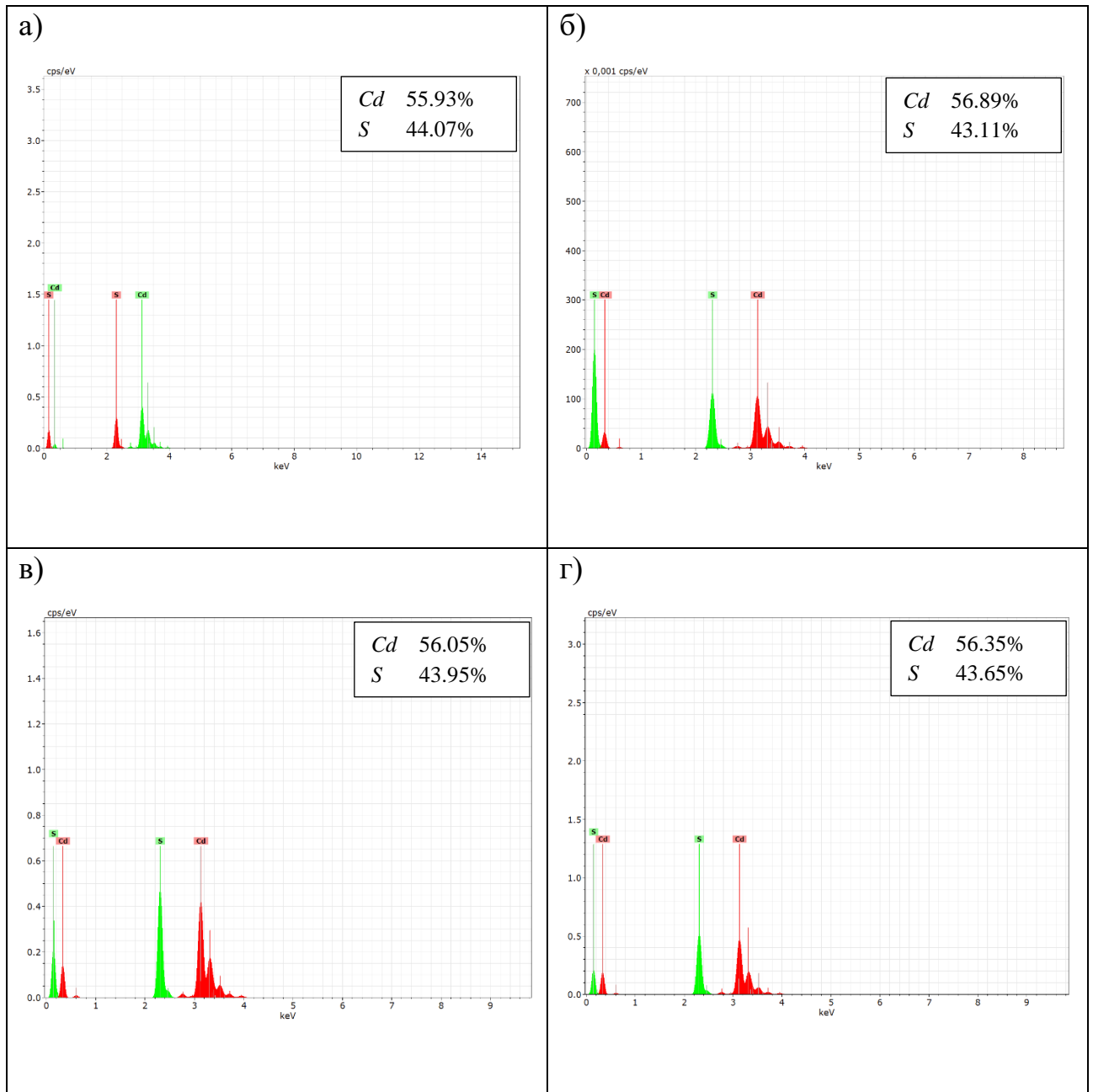


Рис.3.7. EDS-спектри тонких плівок CdS/скло: а) зразок 1б, б) зразок 2б, в) зразок 3а, г) зразок 4а.

3.2. Отримання тонких плівок ZnO методом лазерного імпульсного осадження.

Тонкі плівки оксиду цинку отримувались методом лазерного імпульсного осадження (PLD). Плівки ZnO осаджувались на попередньо хімічно очищених та знегажених (при температурі 400 °С) підкладках із кремнію та скла. Для осадження використовувався YAG: Nd³⁺ лазер з довжиною хвилі 532 нм (II гармоніка), імпульсом 6 нс та потужністю 16 Дж/см². Лазерний промінь

фокусувався на цілі за допомогою кварцової лінзи з фокусною відстані 60 см. Пресований порошок ZnO (Aldrich 99,999%) використовувався в якості мішені. Температуру росту $T_{\text{п}}$ підтримували в межах 20 °С – 400 °С, а осадження проводили у вакуумі 10^{-8} мбар.

Таблиця 3.6. Технологічні фактори осадження конденсатів ZnO методом лазерного імпульсного осадження на підкладки із кремнію і скла.

Номер зразка	Підкладка	Температура підкладки $T_{\text{п}}$, °С	Потужність лазера Дж/см ²	Час осадження τ , хв	Товщина d, нм
PLD	Кремній, скло	20	11	20	430
PLD-200A		200	11	20	435
PLD-200B		200	16	20	360
PLD-300		300	16	20	300
PLD-400		400	16	20	310

Таблиця 3.7. Дані фазового аналізу для тонких плівок ZnO / Si (зразок PLD 400).

Element	AN	series	Net	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	[norm. wt.%]
Oxygen	8	K-series	6358	33,7936	23,0432	51,6418	15,2989
Zinc	30	L-series	19855	100,4568	68,4996	37,5612	17,9361
Silicon	14	K-series	1777	12,4025	8,4571	10,7969	2,2069
			Sum:	152,1922	100	100	

Для зразка PLD 300 (рис. 3.9) атомні відсотки маси складають: Zn ~ (42,0%), O ~ (54,9%), Si ~ (3,1%). Для зразка PLD 400 атомні масові відсотки складу складають: Zn ~ (37,6%), O ~ (51,6%), Si ~ (10,8%) (табл. 3.7).

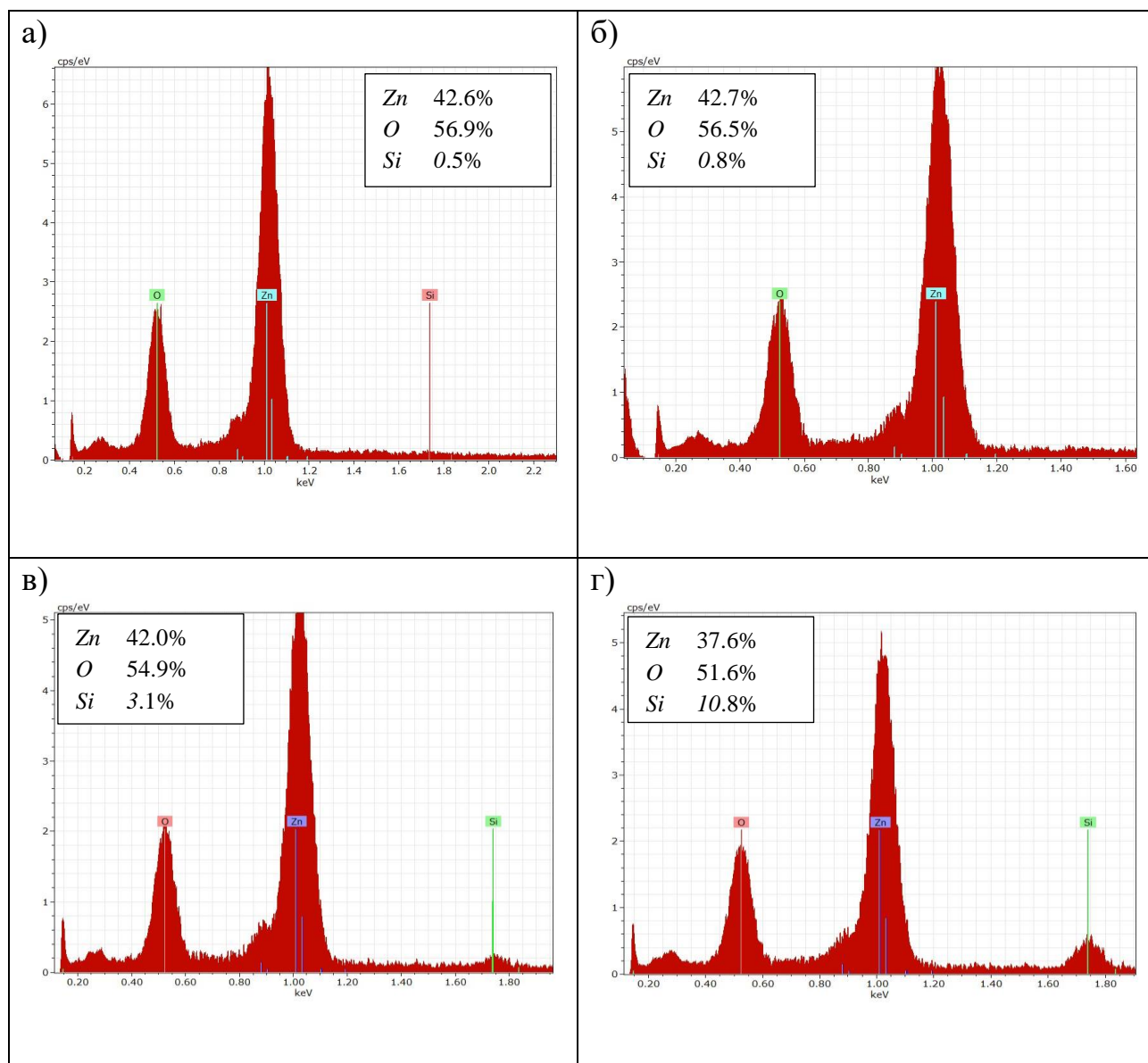


Рис. 3.9. EDS-спектр тонких плівок ZnO/Si: а) зразок PLD, б) зразок PLD 200 В, в) зразок PLD 300, г) зразок PLD 400.

3.3. Морфологія і структура поверхні тонких плівок II-VI, отриманих методами фізичного осадження у вакуумі.

3.3.1. Механізми росту плівок CdTe/(Si, скло).

Морфологія поверхні тонких плівок телуриду кадмію на скляних і кремнієвих підкладках досліджувалась за допомогою атомно силової мікроскопії у режимі періодичного контакту.

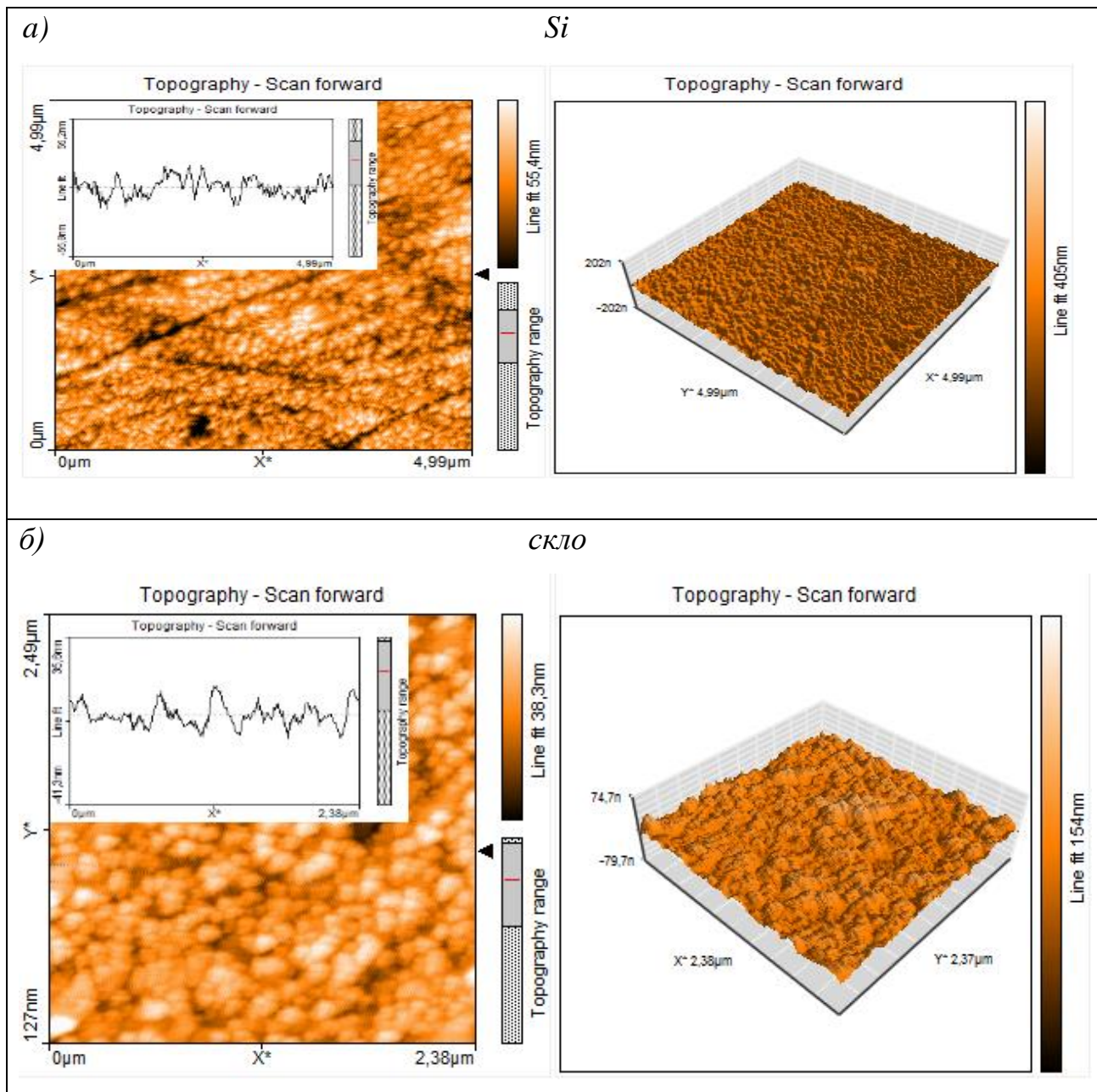


Рис.3.10. АСМ зображення тонких плівок CdTe: а) зразок 6/Si, $T_{II} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{B}=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 300 \text{ с}$, $d= 2760 \text{ нм}$; б) зразок 7, $T_{II}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{B}=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 240 \text{ с}$, $d = 1620 \text{ нм}$)

На рис. 3.10 – 3.11 та 3.13 – 3.14 наведено АСМ зображення плівок CdTe різної товщини, осаджених на кремнієвих і скляних підкладках [23, 124, 155, 168]. Поверхня плівки більшої товщини містить наноб'єкти, розміри яких співмірні із розмірами об'єктів на поверхні плівки меншої товщини. Зауважимо, що розміри об'єктів на поверхні плівок осаджених на кремнію зі зміною товщини плівки залишилися незмінними.

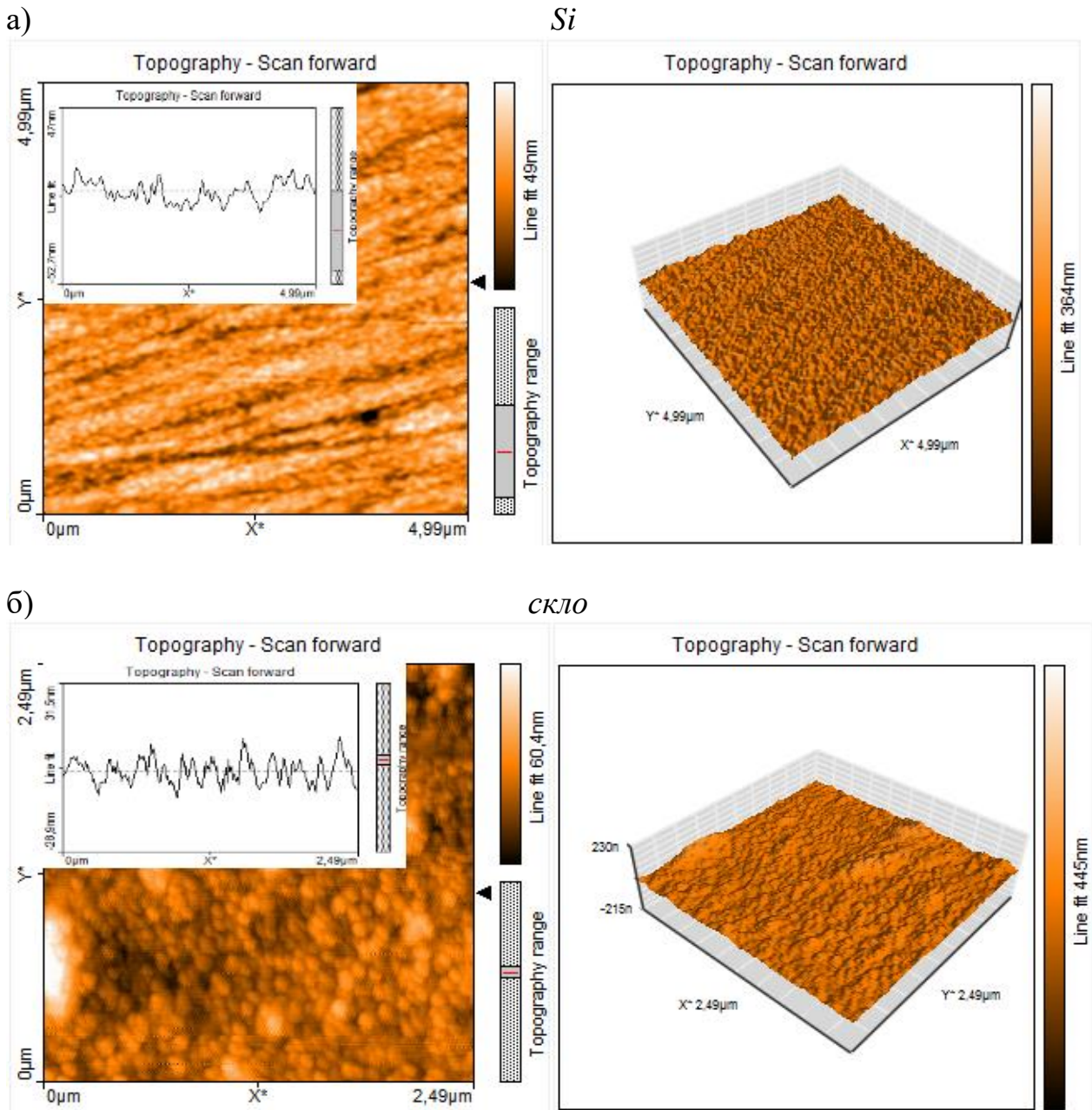


Рис.3.11. АСМ зображення тонких плівок CdTe: а) зразок Si , $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120 \text{ с}$, $d = 540 \text{ нм}$; б) зразок скло , $T_{\text{п}}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120 \text{ с}$, $d = 540\text{нм}$).

Наночастинки в нормальному напрямку незначно збільшувались з 21-25 нм при товщині плівки 540 нм до 22-28 нм для плівки товщиною 2835 нм (рис. 3.12). У той же час спостерігається загострення вершин наноб'єктів. Для невеликих товщин вони мають видиму куполоподібну форму.

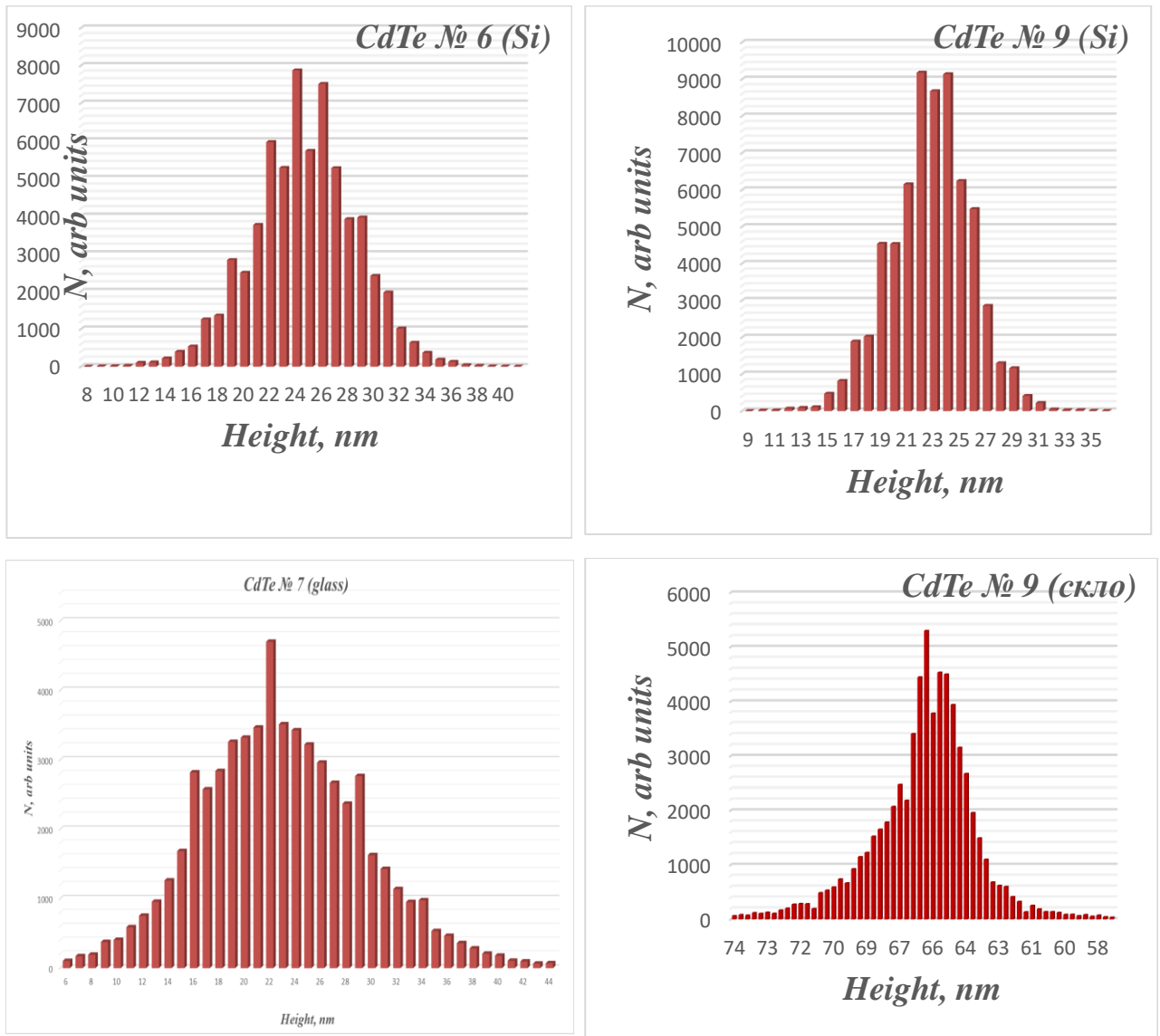


Рис. 3.12. Розподіл висот тонких плівок CdTe на кремнієвих і скляних підкладках.

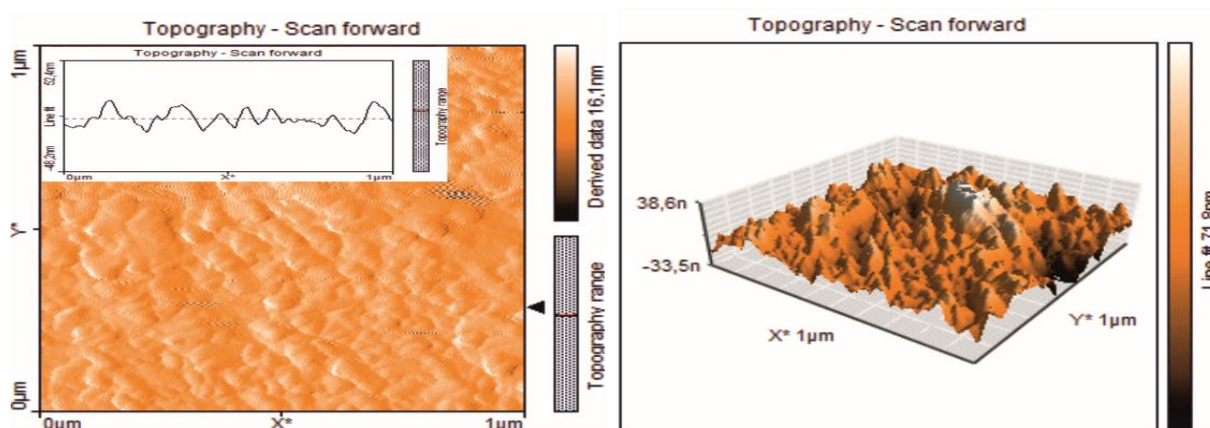
Поверхні плівок мають «лускоподібну» форму із нормальними розмірами близько 25 – 45 нм, що чітко спостерігається на скляних підкладках (рис.3.13).

У таблиці 3.8 наведено дані обробки АСМ поверхні осаджених плівок CdTe різної товщини на підкладках із кремнію та скла. Видно, що параметри поверхні більш чутливі до товщини плівки ніж до матеріалу підкладки. Збільшення товщини плівки у 3 – 4 рази не значно збільшує характеристики висот поверхні.

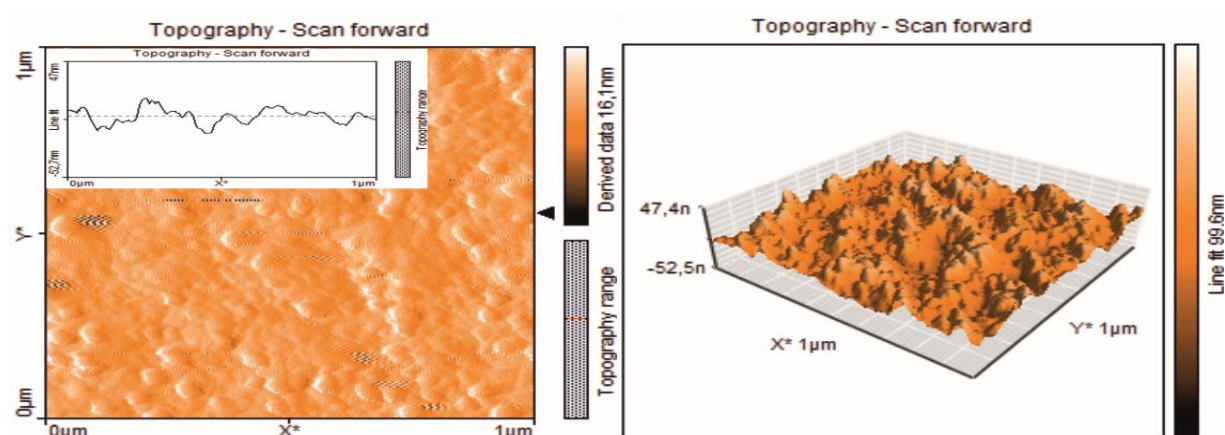
Оскільки, збільшення часу осадження (товщини плівки) спричинює незначний нормальний ріст нанооб'єктів, а округлі вершини перетворюються на більш гострі, можна твердити про реалізацію механізму росту Странскі-

Крастанова – спочатку наростання шару CdTe на кремнієвій підкладці реалізується із подальшим утворенням на конденсованій плівці окремих рівномірно розподілених наноб'єктів [23, 124].

а)



б)



в)

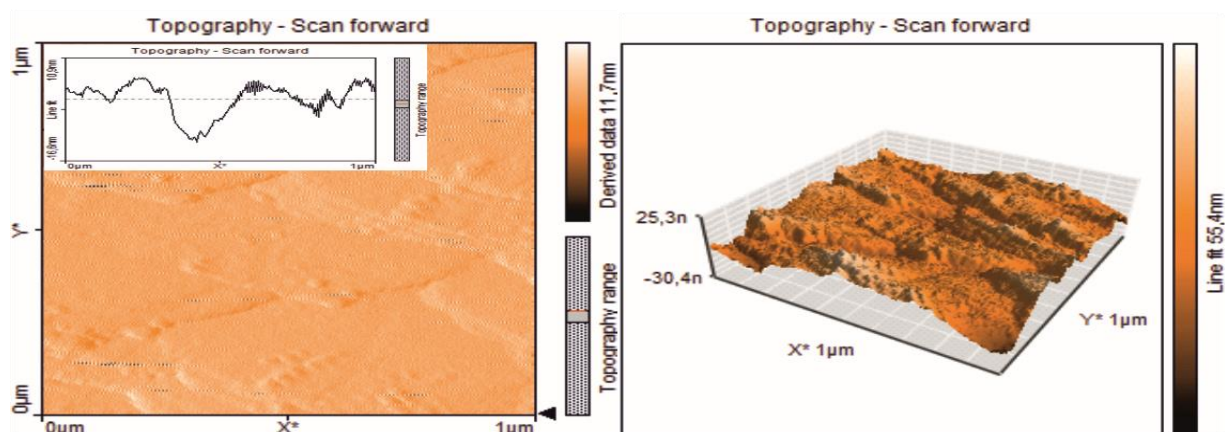
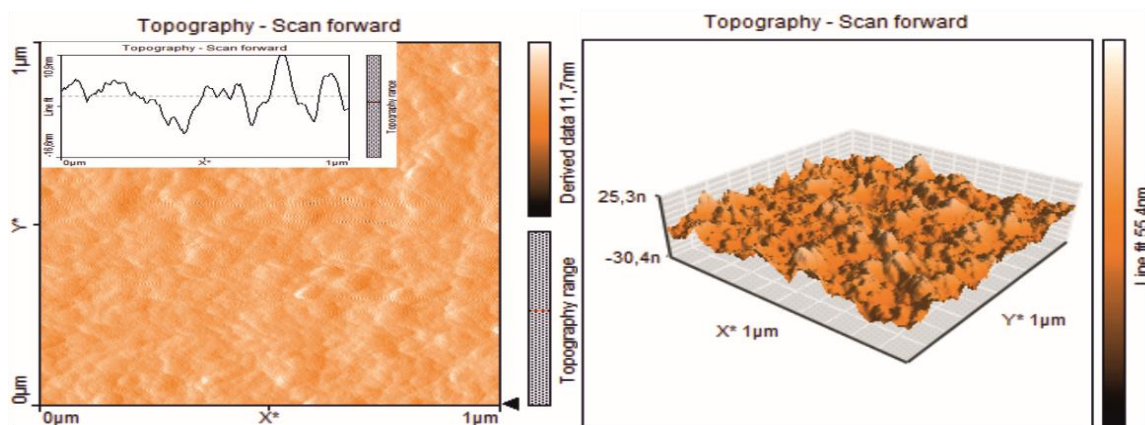
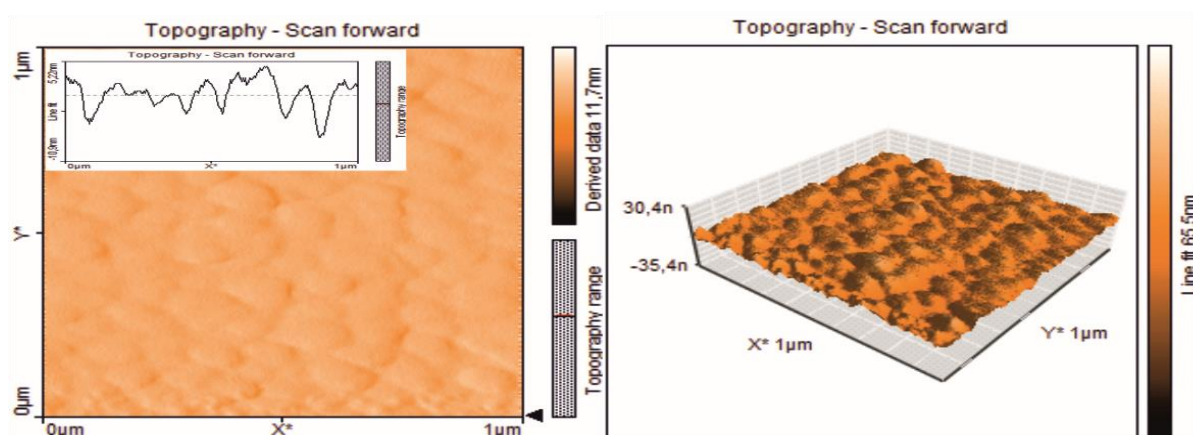


Рис.3.13. АСМ зображення тонких плівок CdTe: а) зразок 13/скло, $T_{\Pi} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{В}}=515 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 300 \text{ с}$, $d = 1485 \text{ нм}$; б) зразок 20/скло, $T_{\Pi}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{В}}=575 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 570 \text{ с}$, $d = 4455 \text{ нм}$; в) зразок 23/скло, $T_{\Pi}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{В}}=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120 \text{ с}$, $d = 335 \text{ нм}$.

a)



б)



в)

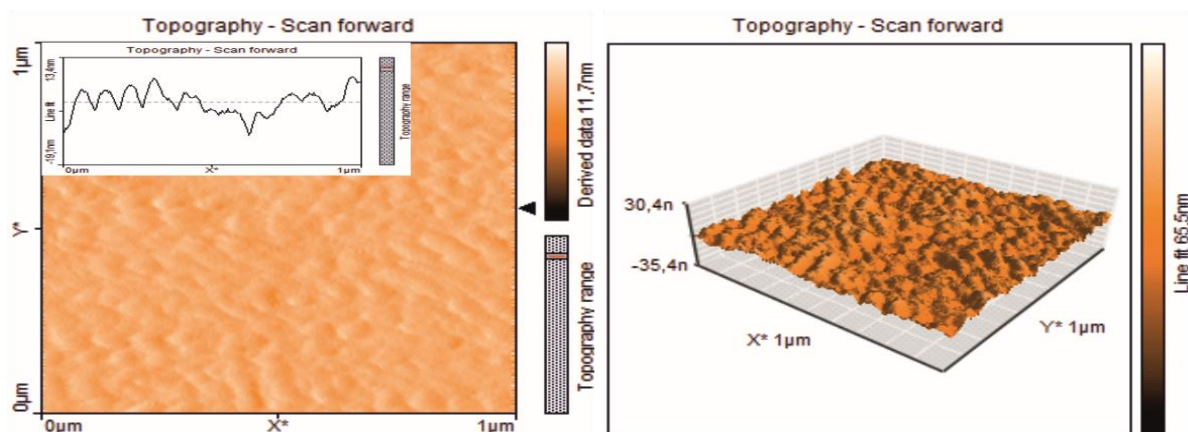


Рис.3.14. АСМ зображення тонких плівок CdTe: а) зразок 40/Si, $T_{\text{п}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=570 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 240 \text{ с}$, $d = 1350 \text{ нм}$; б) зразок 42/скло, $T_{\text{п}}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=570 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30 \text{ с}$, $d = 135 \text{ нм}$; в) зразок 43/скло, $T_{\text{п}}= 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=570 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120 \text{ с}$, $d = 1080 \text{ нм}$.

Режим росту Странскі-Крастанова є цікавим проміжним випадком – це шар плюс ріст островців. Після формування першого або декількох моношарів

подальший ріст шарів є несприятливим, і островці утворюються поверх існуючих шарів. Існує багато можливих причин такого режиму, і може бути причиною будь-який фактор, який порушує монотонне зменшення енергії зв'язку (характеристика росту шару). Наприклад, параметр решітки або симетрія або молекулярна орієнтація в проміжному шарі.

Таблиця 3.8. Основні морфологічні параметри тонких плівок CdTe, осаджених на кремнієвих і скляних підкладках. Номери зразків та технологічні параметри осадження відповідають даним у таблиці 3.1.

Номер зразка	Товщина d, нм	Середній нормальний розмір h_c , нм	Максимальний нормальний розмір h_{max} , нм	Середня шорсткість R_a , нм	Середньо-квадратична шорсткість R_q , нм
<i>кремній</i>					
6	2835	24,98	36,17	7,10	8,99
9	540	23,19	31,05	5,62	6,98
40	1350	8,75	18,69	0,638	0,890
42	135	11,97	24,82	0,528	0,727
43	1080	11,34	22,49	0,862	1,19
<i>скло</i>					
7	1620	14,08	32,26	5,08	14,11
9	540	9,15	24,18	3,34	9,01
13	1485	34,16	66,3	1,13	1,91
20	4455	33,29	70,38	1,28	2,40
23	335	15,19	27,75	0,86	1,32

3.3.2. Застосування двовимірних перетворень Фур'є та автокореляційної функції для дослідження морфології поверхні тонких плівок.

Розглянемо детальніше розподіли висот поверхні (рис. 3.10 - 3.12). Бачимо, що розподіли носять нормальний характер. Видно, що найбільш ймовірна висота

рельєфу знаходиться біля 25 нм для плівок осаджених на кремнієві підкладки і близько 35 нм для плівок, осаджених на скляні підкладки.

З метою встановлення періодичності у розташуванні об'єктів на поверхні плівок CdTe використано авто-кореляційні зображення, представлені на рис. 3.15.

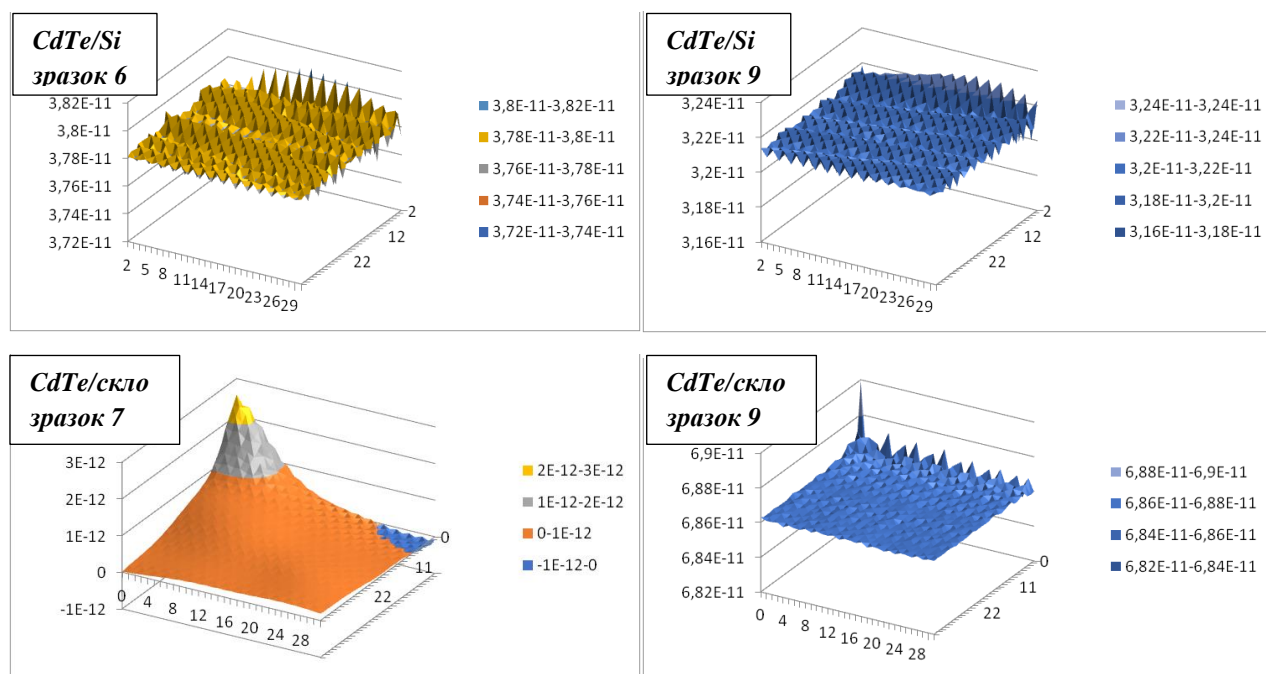


Рис. 3.15. 3-D авто-кореляційні зображення, тонких плівок CdTe на скляній і кремнієвій підкладці, максимальне зміщення становить 32 ряди і 32 стовпці.

Симетрія та частота поверхневих структур вихідного зображення дозволяють встановлювати двовимірними перетвореннями Фур'є та функцією автокореляції. Спектр Фур'є ідеально підходить для виявлення періодичних або квазіперіодичних двовимірних структур на зображенні. Текстури легко відрізняються за спектром у вигляді імпульсів з високою інтенсивністю.

Коефіцієнти Фур'є $S(k, l)$, що утворюють двовимірний частотний спектр зображення $s(n, m)$, визначалися формулою прямого перетворення Фур'є:

$$S(k, l) = \sum \sum s(n, m) \exp(-j2\pi(kn + lm) / N), \quad (3.6)$$

де N - кількість точок зображення.

Двовимірна функція автокореляції $C(k, l)$ була обчислена за формулою

$$C(k,l) = \left(\sum \sum s(n,m) \cdot s(k+n,l+m) \right)^{1/2} N \quad (3.7)$$

2D- та 3D-кореляційні зображення, а також перетворення Фур'є були отримані в графічних програмах Microsoft Excel та Origin.

Бачимо, що для товстих і тонких плівок, вирощених на кремнієвих підкладках, а також тонких плівок, вирощених на склі, спостерігаємо періодичні ряди. Більш наочно це спостерігається на рис. 3.16. Зауважимо, що вихідні АСМ зображення плівок осаджених на кремнію за розміром були у 2 рази більші ніж зображення плівок осаджених на склі, 5 і 2,5 мкм відповідно. Періодичність вздовж осі абсцис проглядається чіткіше, що ілюструє рис. 3.17.

З рис. 3.16 оцінка орієнтації рядів об'єктів на поверхні плівки на підкладці із кремнію складає (1·1), а на скляній підкладці – (1·2). За кількістю максимумів (рис. 3.17) оцінимо відстань між рядами: на кремнієвій підкладці для товстої плівки вона складає 35 нм, для тонкої плівки – 31 нм, а для тонкої плівки на скляній підкладці – 22 нм.

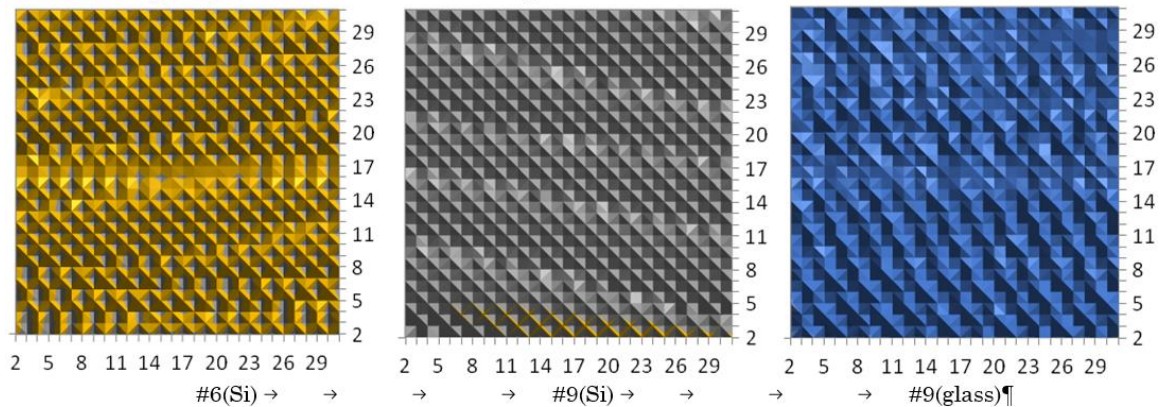


Рис. 3.16. 2-D авто-кореляційні зображення.

Наявність періодичних рядів проявляється на зображеннях в оберненому просторі отриманих перетворенням Фур'є (рис. 3.18) для плівок осаджених на кремнію. Координати максимумів для товстої плівки (17, 39) і (47, 25), для тонкої – (27, 31) і (37, 32). Сталі оберненої ґратки складають 0,53 і 0,38 мкм⁻¹ (42,5 і 30,2 канали і кут 57,8°) кут між ними 58° для товстої плівки, а для тонкої плівки – сталі 0,52 і 0,51 нм⁻¹ (41,9 і 41,1 кут 89,8°) і кут 90° (рис. 3.19). Тобто, об'єкти на поверхні тонкої плівки розташовуються у квадратній ґратці. Зі збільшенням

товщини плівки спостерігаємо реконструкцію ґратки через моноклінну у гексагональну. Довжина одного ребра скоротилася на 30%, а кут прямує до 60° . У прямому просторі сталі решітки становлять 49 і 35 нм і кут між ребрами 122° для товстої плівки, для тонкої плівки – сталі становлять 30 і 31 нм і кут 90° .

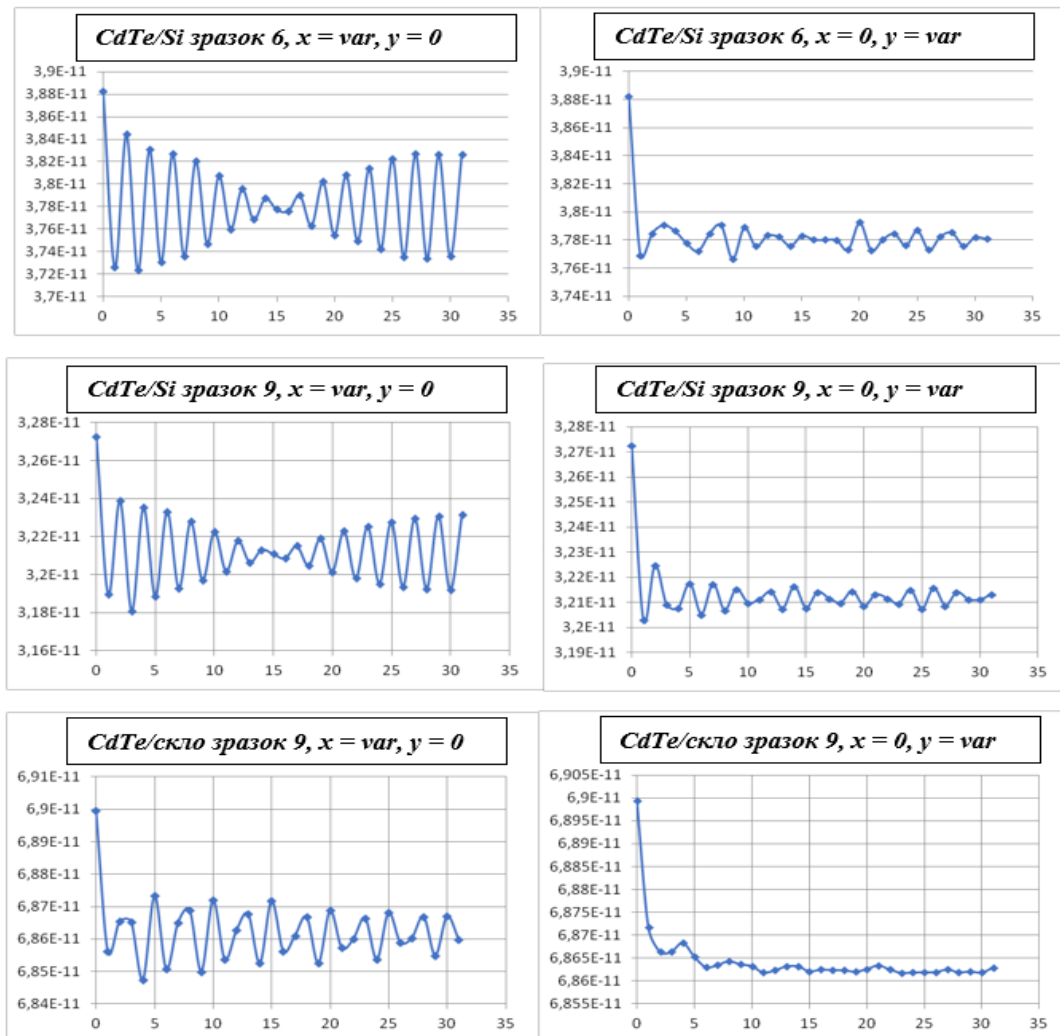


Рис. 3.17. Авто-кореляційні функції вздовж координатних осей.

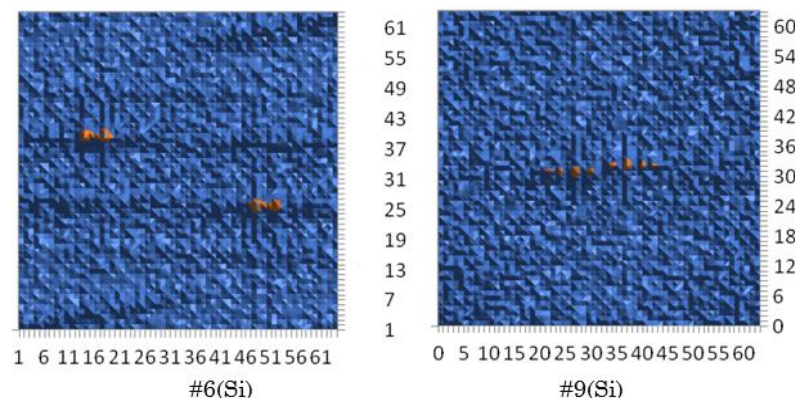


Рис. 3.18. Зображення Фур'є образів для плівок осаджених на кремнію. Для перетворення використано зображення $64 \cdot 64$ точки.

Отримані методом Фур'є перетворення періоди ґратки добре узгоджуються з періодами, отриманими за авто-кореляційними функціями.

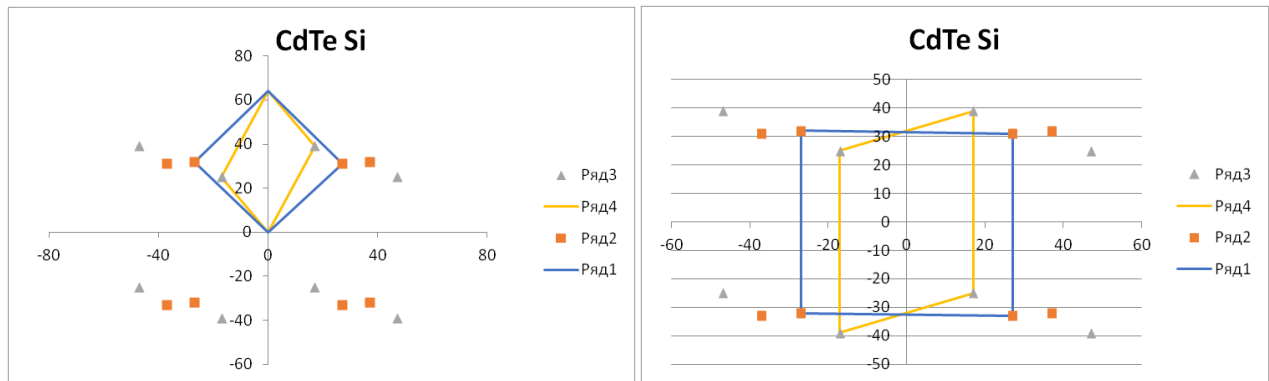


Рис. 3.19. Зображення максимумів Фур'є образів і відповідних комірок для тонких і товстих плівок плівок, осаджених на підкладках кремнію.

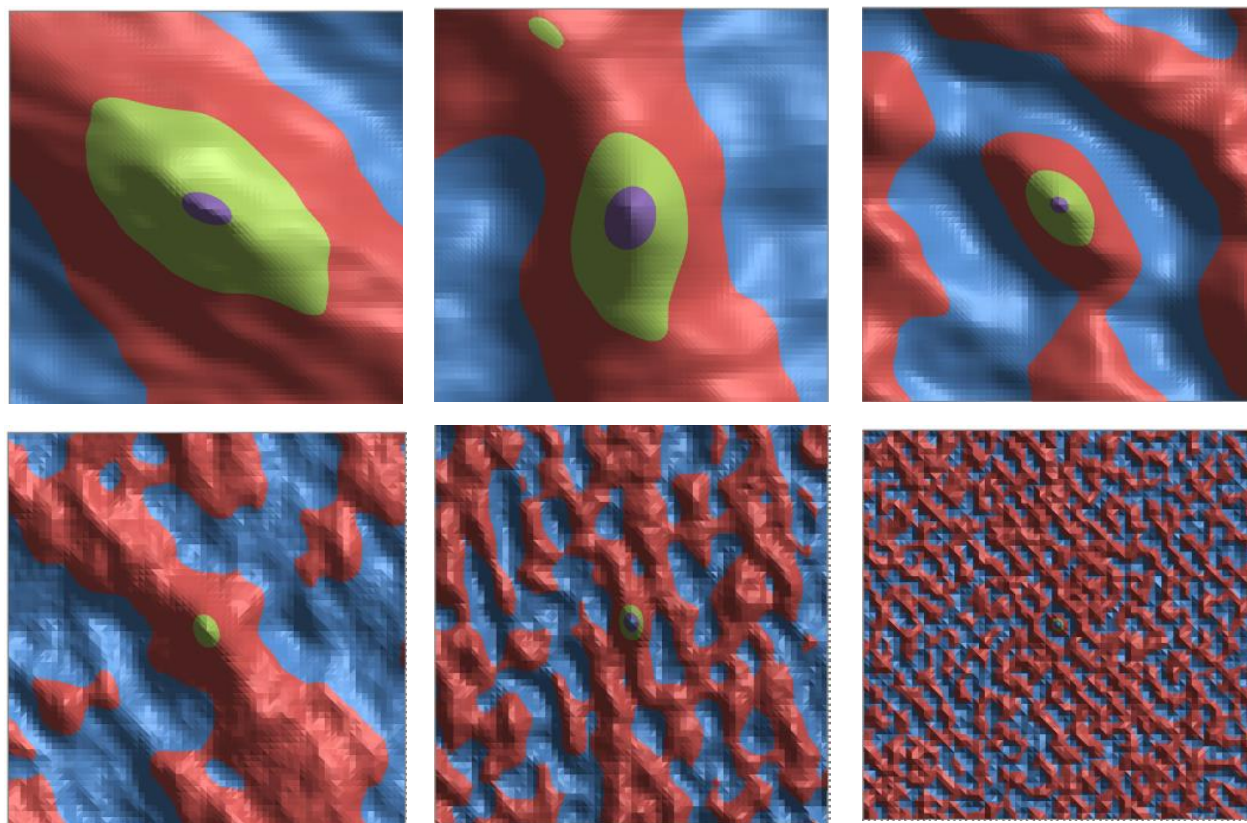
Наступний аналіз проводився за допомогою авто-кореляційних функцій, отриманих для проріджених зображень (у вихідному зображенні розміром 256 на 256 комірок залишено парні ряди і стовпці), шляхом згортання середини розміром 64 на 64 комірки з усім прорідженим зображенням розміром 128 на 128 комірок виходячи із АСМ- зображень представлених на рис. 3.13 – 3.14.

На рис. 3.20 представлено авто-кореляційні зображення тонких плівок CdTe різної товщини, осаджених на скляних підкладках при трьох температурах випарника. У верхньому ряді зображень масштаб у 10 раз більший ніж у нижньому, метричні розміри авто-кореляційних зображень становлять $0,5 \times 0,5 \text{ мкм}^2$ і $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ відповідно.

Встановлено, що на поверхні плівок CdTe осаджених на склі формуються паралельні ряди зерен, розміри яких зі збільшенням температури випарника 515, 550 і 575 °C зменшуються і зменшується відстань між паралельними рядами 1,77, 0,75 і 0,40 мкм відповідно (таблиця 3.9). Відстані отримано із зображень другого ряду рис. 3.20. Монотонної залежності розмірів від товщини плівки не спостерігається.

На рис. 3.21 представлено авто-кореляційні зображення тонких плівок CdTe, осаджених на кремнієвих підкладках для трьох значень товщини плівки. Зауваження щодо розмірів і масштабів зображень аналогічні до зауважень

рис. 3.20. З рис. 3.21 видно, що зі збільшенням товщини плівки від 135 до 1350 нм, розміри об'єктів збільшуються і зростає відстань між паралельними рядами 0,11, 0,19 і 0,35 мкм відповідно.



CdTe/скло зразок 13

CdTe/скло зразок 23

CdTe/скло зразок 20

$T_B = 515 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1485 \text{ нм}$

$T_B = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 335 \text{ нм}$

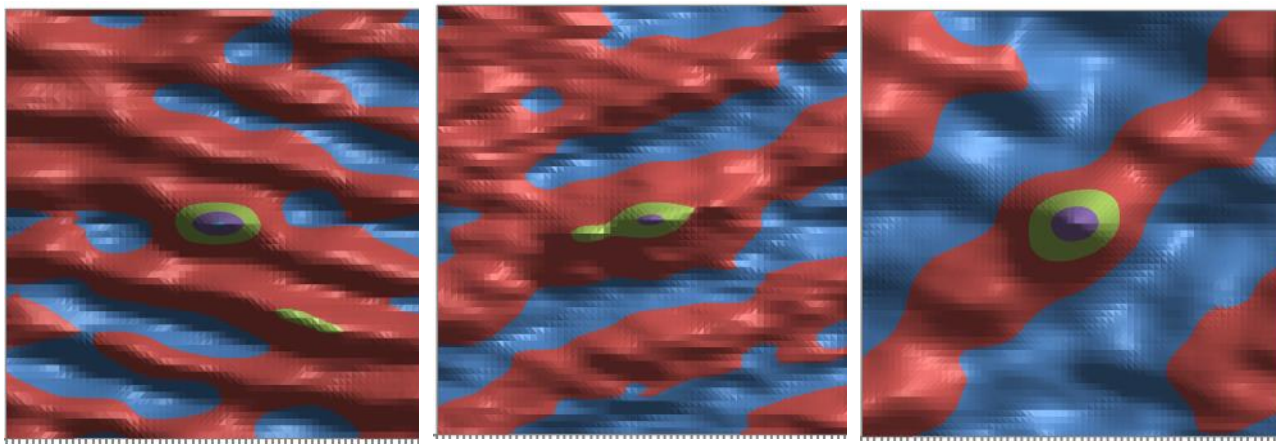
$T_B = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 4455 \text{ нм}$

Рис. 3.20. 2D авто-кореляційні зображення тонких плівок CdTe різної товщини, осаджених на скляних підкладках для трьох температур випарника. Масштаби рисунків у рядах відрізняються у 10 раз.

Також для аналізу зображень використано метод Фур'є перетворень. Фур'є образи отримували для зображень представлених 64 рядами і 64 стовпцями, які утворені одним з чотирьох у ряді і стовпці вихідного зображення. Метричні розміри зображень не змінилися і залишилися як у вихідного $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ і $10 \times 10 \text{ мкм}^2$.

На рис. 3.22 представлено центральну частину Фур'є – образу зображення поверхні плівки CdTe (зразок 13 і 20), осадженої на склі при температурі випарника T_B 515 і 575 $^\circ\text{C}$. Фур'є образ це зображення амплітуд складових

компонент від індексів компонент, як на рис. 3.22, або можна представляти від координат векторів оберненого простору. На координатних осях відкладено номери Фур'є – компонент, або координати векторів оберненої ґратки в одиницях $0,1 \text{ мкм}^{-1}$ для верхнього ряду і 1 мкм^{-1} – для нижнього. Спостерігаємо розташування максимумів близьке до гексагонального. Кола вказують на однакову довжину векторів оберненої ґратки. Шість пелюсток вписаних у координати максимумів вказують на вісь симетрії 6 порядку.



CdTe/Si зразок 42

CdTe/Si зразок 43

CdTe/Si зразок 40

$T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 135 \text{ нм}$

$T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1080 \text{ нм}$

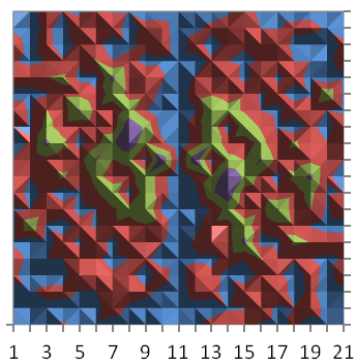
$T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1350 \text{ нм}$

Рис. 3.21. 2D авто-кореляційне зображення тонких плівок CdTe для трьох значень товщини d нм, на кремнієвих підкладках при температурі випарника $570 \text{ }^\circ\text{C}$.

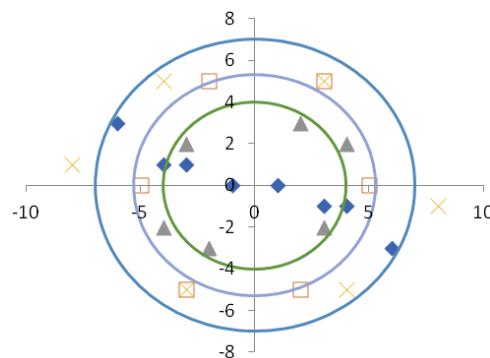
Далі проведено аналіз з використанням амплітудного Фур'є фільтру. Зміст фільтрування полягає у відновленні зображення з Фур'є образу після видалення компонент, амплітуди дійсної і уявної частини яких менші від $0,7$ максимальної амплітуди.

На рис. 3.23 представлено зображення після фільтрування амплітудним фільтром Фур'є тонких плівок CdTe, осаджених на скляних підкладках при трьох температурах випарника (зразок 13, 20, 23). У верхньому ряді зображень масштаб у 10 раз більший ніж у нижньому, метричні розміри фільтрованих зображень становлять $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ і $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ відповідно.

а) CdTe/скло (зразок 13)



б)



CdTe/скло (зразок 20)

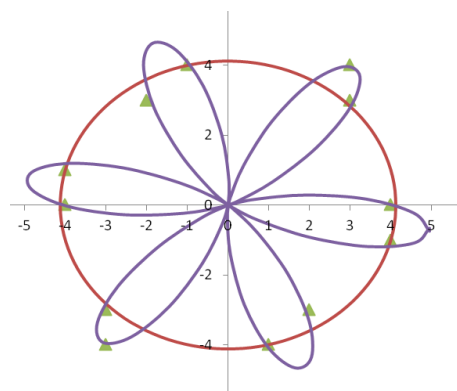
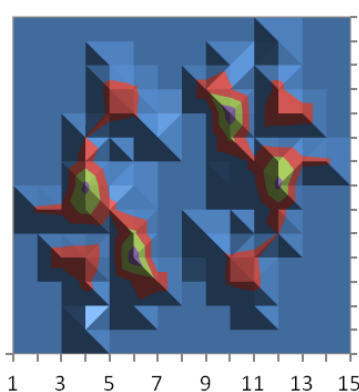
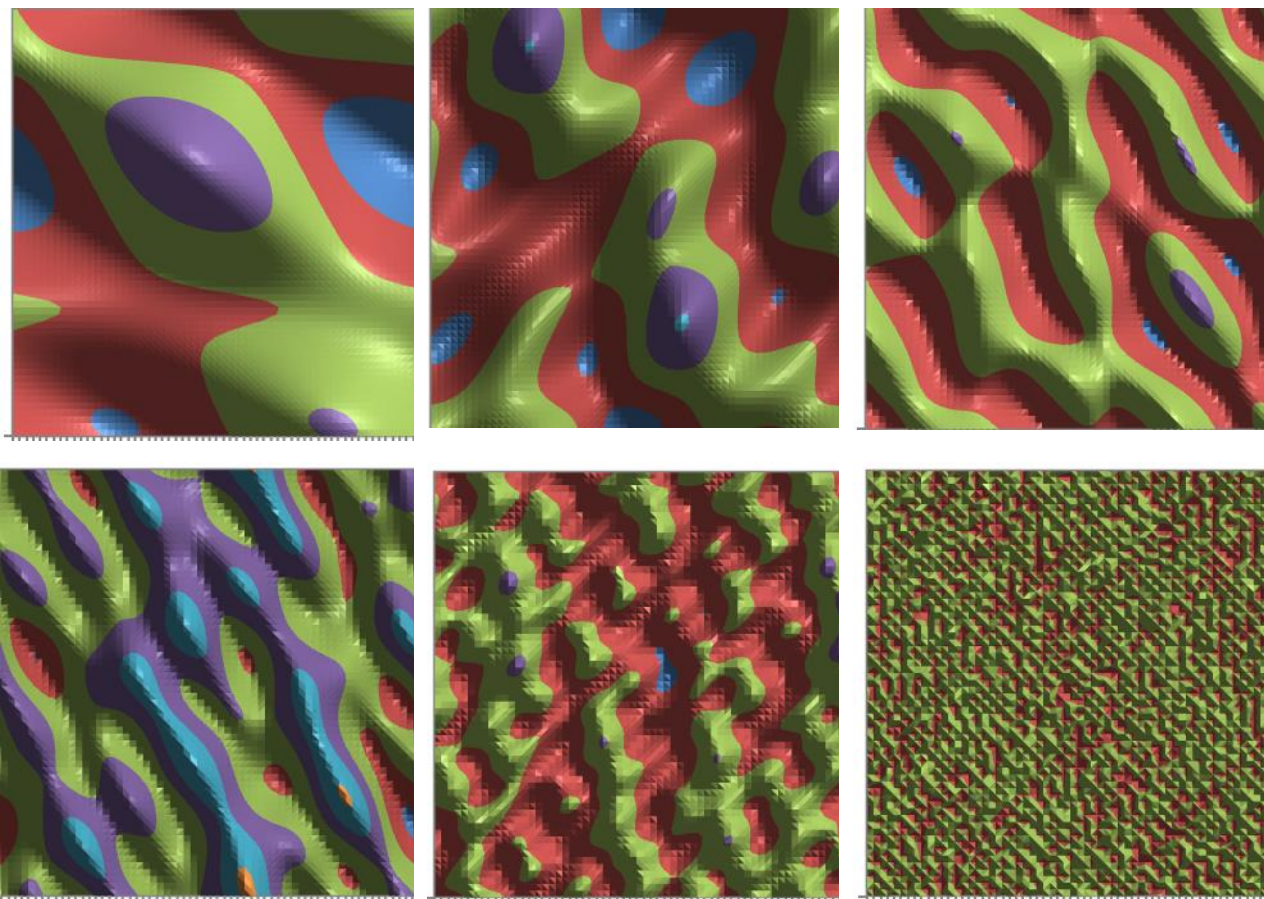


Рис. 3.22. Центральна частина Фур'є – образу зображення поверхонь плівок CdTe (зразок 13 і 20), осаджених на склі при температурі випарника T_B 515 (а) і 575 (б) °С, верхній і нижній ряд відповідно (а) і координати максимумів великої амплітуди цих частин Фур'є образу (б). Розмір поля вихідного зображення поверхні у верхньому ряді 10 x 10 мкм², у нижньому ряді – 1 x 1 мкм².

Спостерігаємо також, що на поверхні плівок CdTe осаджених на склі формуються паралельні ряди зерен, розміри яких зі збільшенням температури випарника 515, 550 і 575 К зменшуються і зменшується відстань між паралельними рядами 1,59, 1,25 і 0,33 мкм відповідно (табл. 3.9). Відстані отримано із зображень другого ряду рис. 3.23.

На рис. 3.24 представлено зображення тонких плівок CdTe, осаджених на кремнієвих підкладках для трьох значень товщини плівки після фільтрування амплітудним Фур'є фільтром. Зауваження щодо розмірів і масштабів зображень аналогічні до зауважень до рис. 3.23.



CdTe/скло зразок 13

CdTe/скло зразок 23

CdTe/скло зразок 20

$T_B = 515 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1485 \text{ нм}$

$T_B = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 335 \text{ нм}$

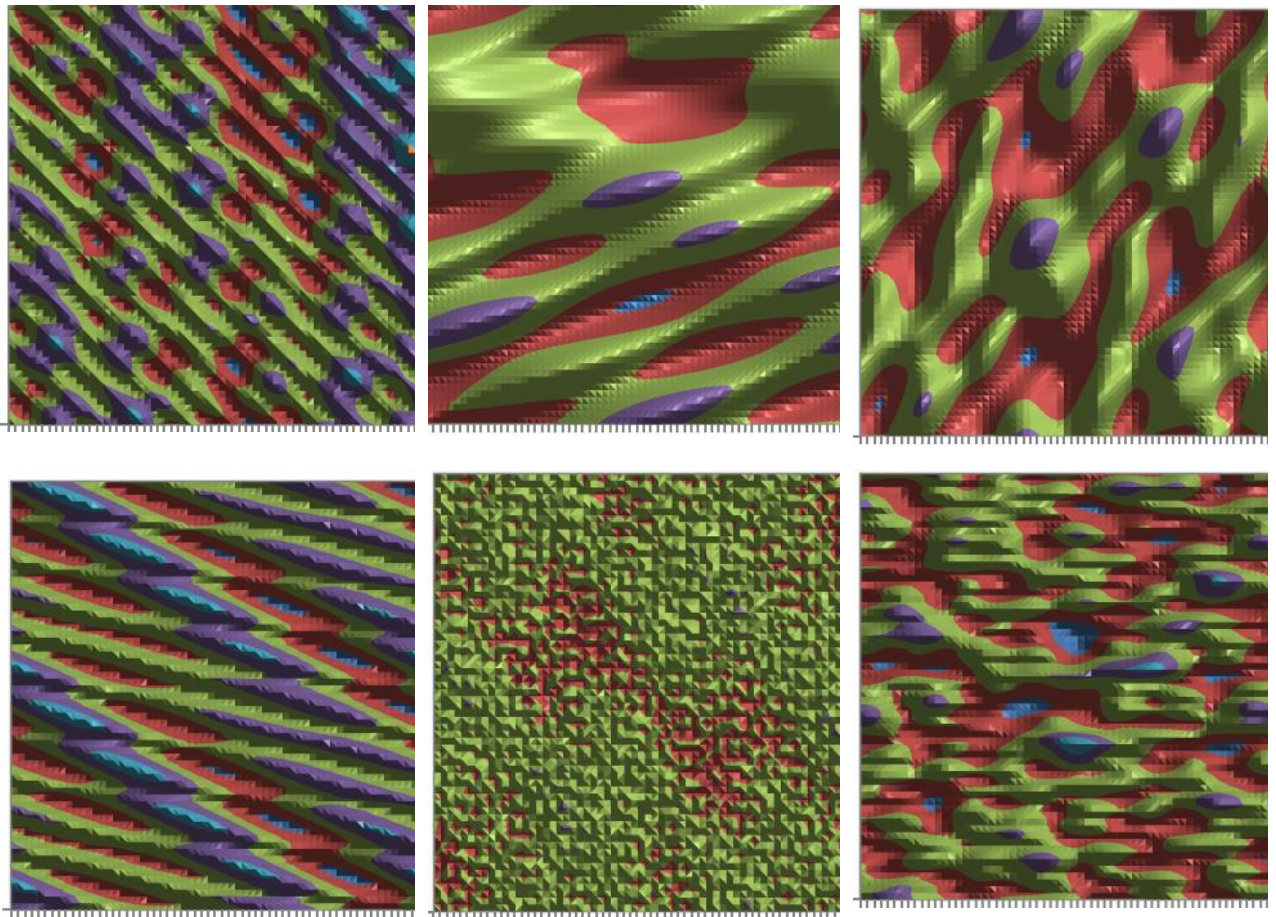
$T_B = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 4455 \text{ нм}$

Рис. 3.23. Зображення поверхні плівок CdTe, осаджених на склі, після фільтрування фільтром Фур'є, видалено амплітуди дійсної і уявної частини менші від 0,7 максимальної амплітуди.

З рис. 3.24 видно, що зі збільшенням товщини плівки 135, 1080 і 1350 нм розміри об'єктів збільшуються і зростає відстань між паралельними рядами 0,10, 0,20 і 0,40 мкм відповідно. Відстані отримано для об'єктів рисунків першого ряду (табл.3.9).

На рис. 3.25 зображено максимуми Фур'є образів у 2 рази вищі від восьми сусідніх значень модуля амплітуди.

Із координат положення максимумів розраховано параметри малих комірок прямого простору представлених в табл. 3.9, параметри комірок позначені як для великої комірки, отримані з максимальних значень піків у центральній області Фур'є образу рис. 3.22.



CdTe/Si зразок 42

CdTe/Si зразок 43

CdTe/Si зразок 40

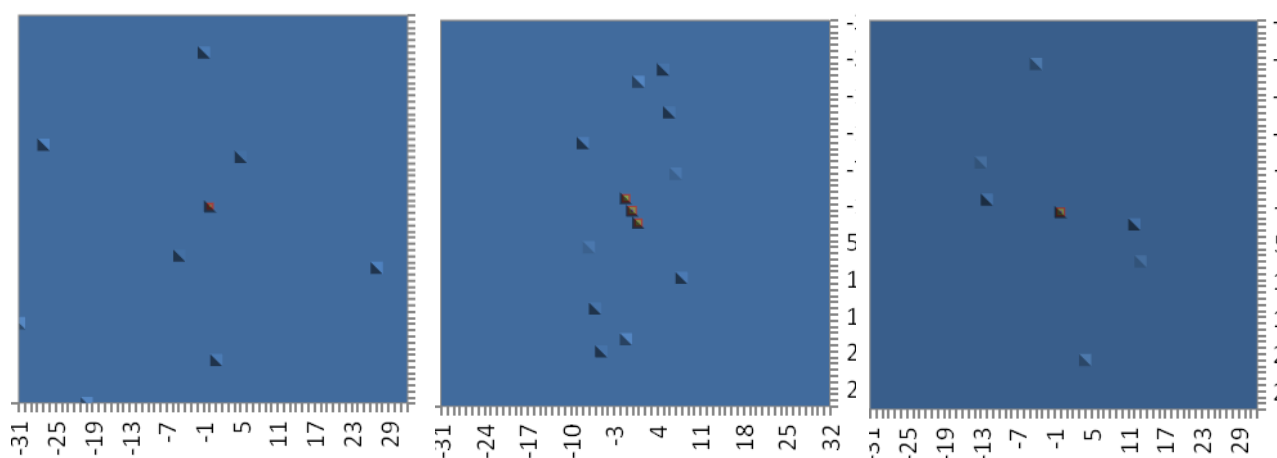
$T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 135 \text{ нм}$ $T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1080 \text{ нм}$ $T_B = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1350 \text{ нм}$

Рис. 3.24. Зображення поверхні плівок CdTe, осаджених на кремнію, після фільтрування фільтром Фур'є, видалено амплітуди дійсної і уявної частини менші від 0,7 максимальної амплітуди.

Малі комірочки для більшості зразків є гексагональні зі сталою ґратки $\sim 0,06$ мкм. Великі комірочки так само близькі до гексагональних, однак довжини ребер залежать від температури випарника для плівок, осаджених на склі, та від товщини плівок, осаджених на кремнію. Висоти великих комірок корелюють з відстанями між паралельними рядами, розрахованими з авто-кореляційних зображень і зображень фільтрованих амплітудним Фур'є фільтром.

Таблиця 3.9. Параметри комірок з великим і малим періодом у прямому просторі та відстані між паралельними рядами.

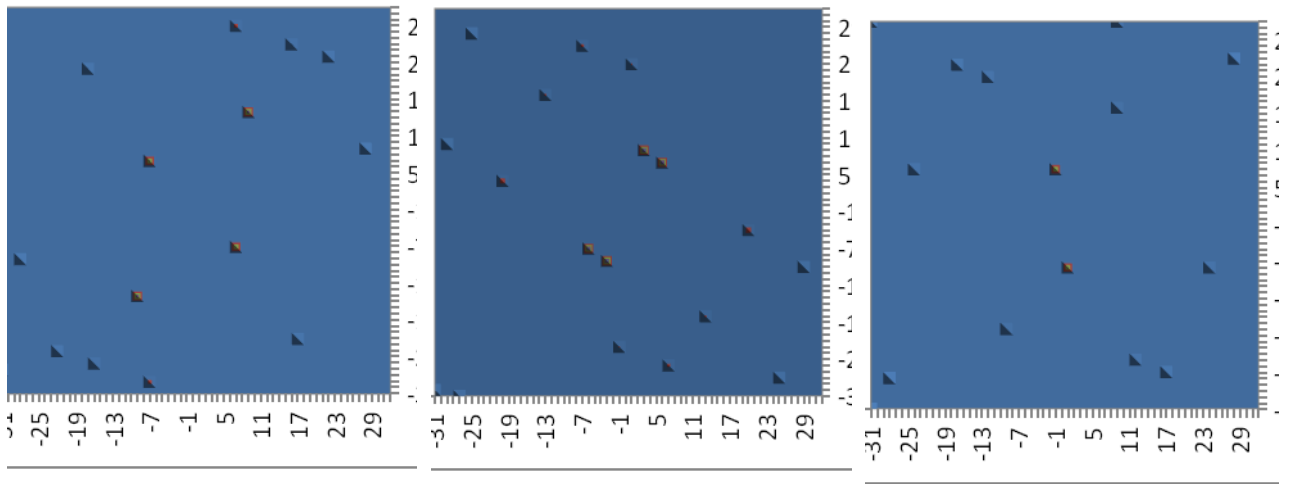
Номер зразка	Кут комірки та довжини ребер (a, b), мкм		
	Великої	Малої	
42	166 ⁰ , 0,41 і 0,30	144 ⁰ , 0,060 і 0,053	
43	90 ⁰ , 0,25 і 0,5	112 ⁰ , 0,068 і 0,063	
40	127 ⁰ , 0,25 і 0,18	123 ⁰ , 0,033 і 0,064	
13	120 ⁰ , 1,45 і 1,91	122 ⁰ , 0,066 і 0,053	
23	119 ⁰ , 0,75 і 1,23	116 ⁰ , 0,025 і 0,041	
20	121 ⁰ , 0,27 і 0,28	130 ⁰ , 0,061 і 0,056	
	Відстань між рядами, мкм		
	З комірки у оберненому просторі	З авто – кореляційного зображення	З амплітудного Фур'є фільтра
42	0,10 і 0,072	0,11	0,10
43	0,25 і 0,5	0,19	0,20
40	0,20 і 0,14	0,35	0,40
13	1,26 і 1,65	1,77	1,59
23	0,65 і 1,07	0,75	1,25
20	0,24 і 0,24	0,40	0,33



CdTe/Si зразок 42

CdTe/Si зразок 43

CdTe/Si зразок 40



CdTe/скло зразок 13

CdTe/скло зразок 20

CdTe/скло зразок 23

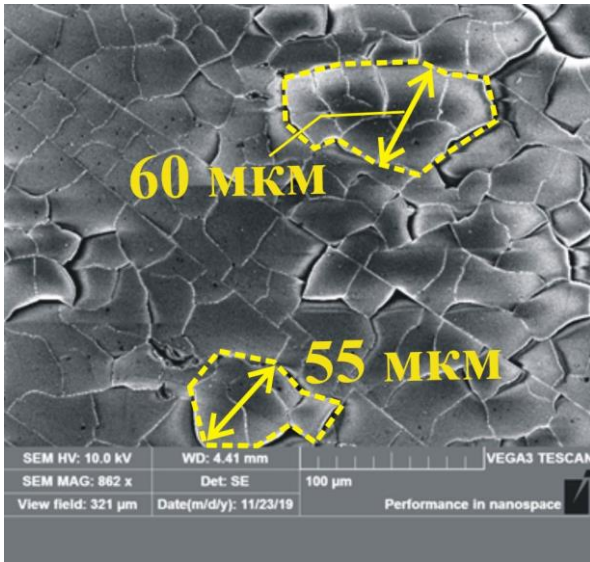
Рис. 3.25. Максимуми Фур'є образів, що перевищують сусідні висоти у два рази.

3.3.3. Структура та механізми росту тонких плівок CdS.

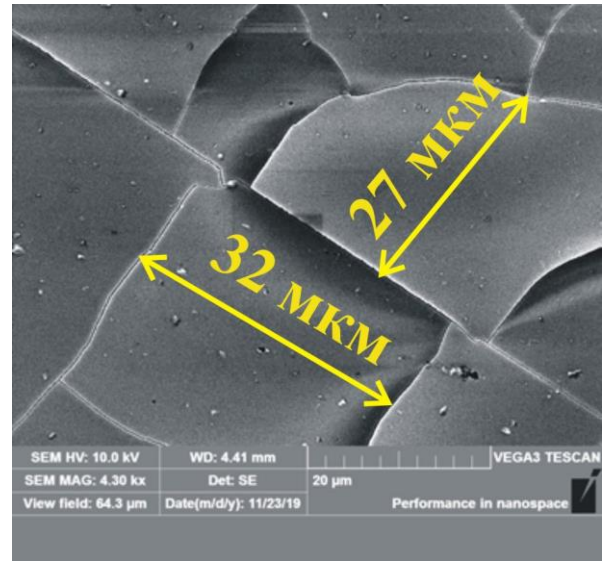
Морфологія тонких плівок CdS досліджували на основі даних скануючої електронної мікроскопії. Технологічні параметри плівок для дослідження наведені у таблиці 3.2. Плівки осаджували на скляні підкладки. Для аналізу зручно фіксувати певні технологічні режими, змінюючи при цьому інші. Таким чином узагальнювали отримані дані та робили висновки.

На рис. 3.26 – 3.30 наведено СЕМ-зображення плівок, причому рисунки подано у порядку зростання товщини зразків, яка визначалася часом осадження.

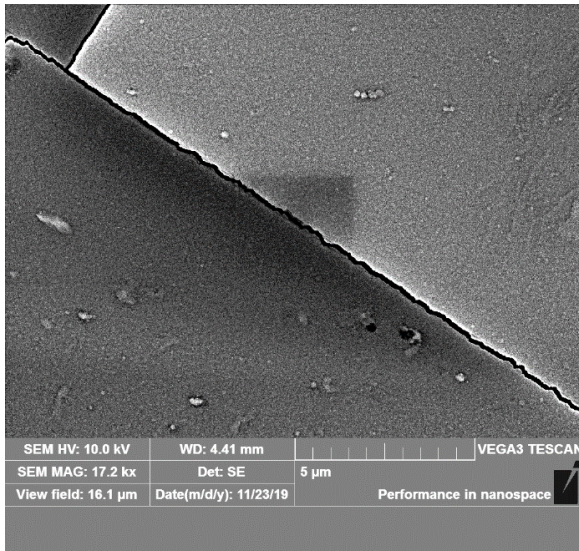
Як видно, поверхні плівок менших товщин мають структуру «луски», тобто, на поверхні плівки формується конденсат у вигляді окремих пластин. Розмір цих пластин та сама їх наявність прямо визначається часом осадження. Зокрема, із рис. 3.26, б та рис. 3.27, б можна зробити висновок, що збільшення часу осадження призводить до зменшення латеральних розмірів «луски»: від близько 30 мкм при часі осадження 60 с до ~ 20 мкм при часі осадження 90 с.



a)

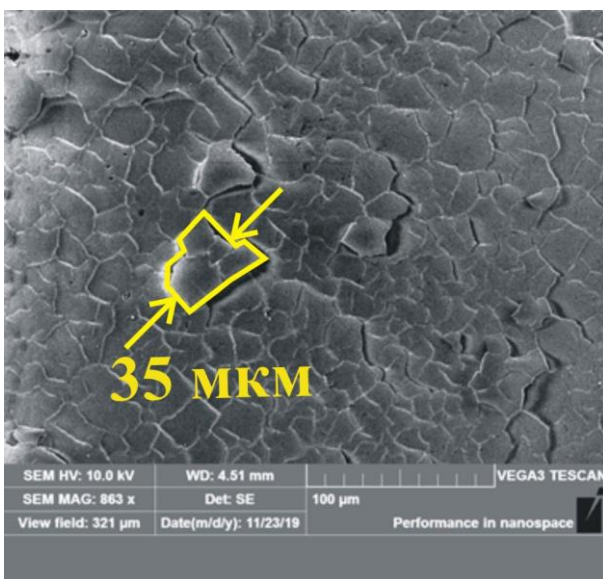


б)

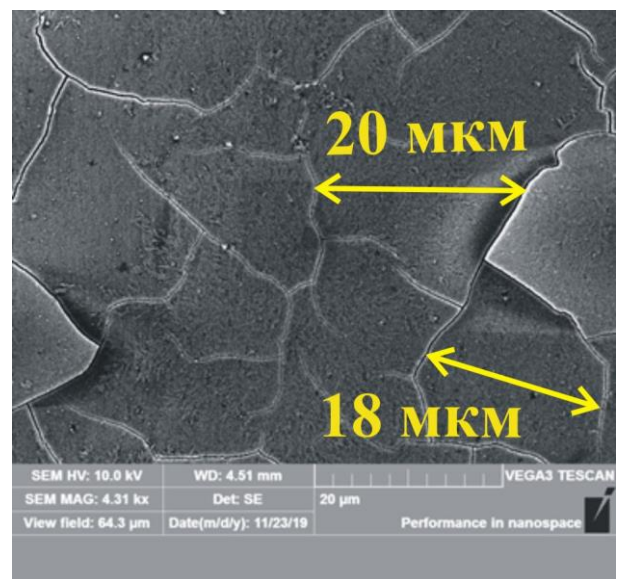


в)

Рис. 3.26. CdS 2б. Температура підкладки $T_{\text{п}} = 200^{\circ}\text{C}$, температура випарника $T_{\text{в}} = 880^{\circ}\text{C}$, час осадження $\tau = 60$ с, товщина плівки $d = 420$ мкм.



a)



б)

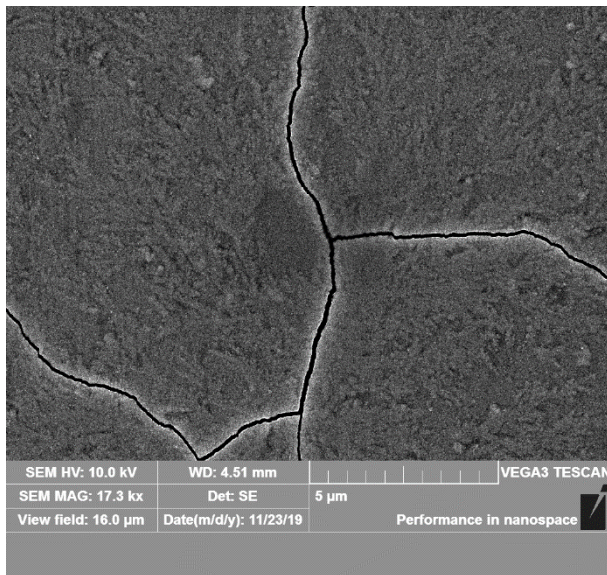
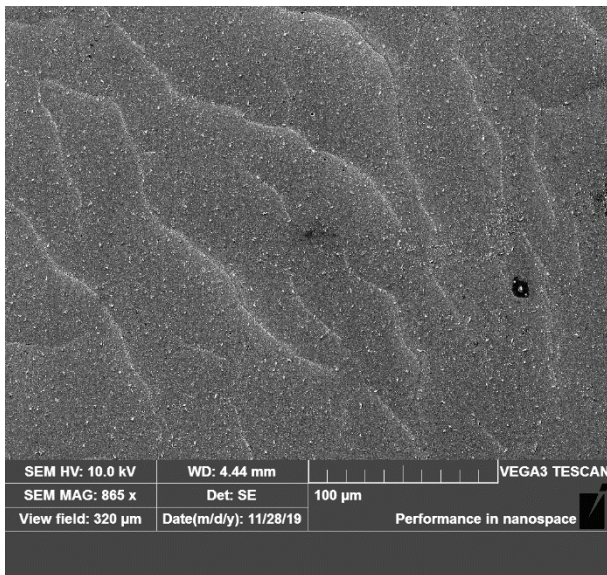


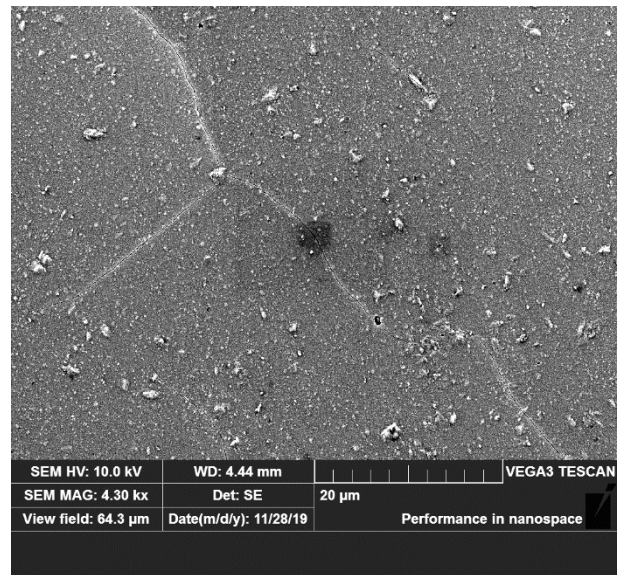
Рис. 3.27. CdS 1b. Температура підкладки $T_{\text{П}} = 200^{\circ}\text{C}$, температура випарника $T_{\text{В}} = 880^{\circ}\text{C}$, час осадження $\tau = 90$ с, товщина плівки $d = 560$ мкм.

в)

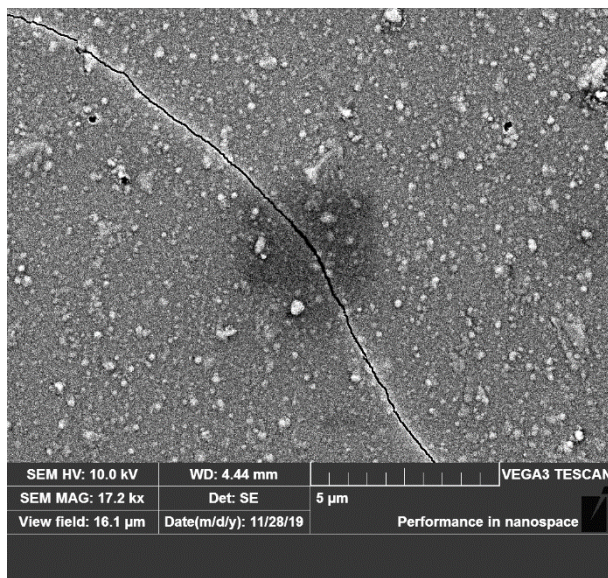
Враховуючи, що поверхневі платини зменшуються у своїх розмірах, можна припустити, що при збільшенні часу осадження розпочинається процес їх злиття. Подальше збільшення часу осадження призводить до нечіткості обрисів таких пластин, а для найтовстіших плівок вона взагалі відсутня. На користь цієї гіпотези свідчить і той факт, що для малих товщин плівок спостерігається поєднання таких пластин у певні комплекси, які для наочності наведено на рис. 3.26, а та рис. 3.27, а. Розміри таких комплексів пластин теж зменшуються із товщиною плівок, як зменшується і їх кількість. Якщо для найтонших плівок можна спостерігати комплекси пластин із лінійними розмірами 50-100 мкм, у які включено кілька пластинок «луски», то для товстіших спершу розміри стають близько 30 мкм (рис. 3.27, а, включено 2-3 пластинки «луски»), а потім вони взагалі зникають (рис. 3.28, 3.29). Поясненням до таких процесів може бути те, що у роботі спеціально обрано високу температуру нагрівника. За таких умов процес осадження конденсату здійснюватиметься із більшими швидкостями, а плівки формуватимуться у доволі нерівноважних умовах, що сприяє більшому опору та, відповідно, кращим властивостям для застосувань у фотоелектриці. При цьому, на межі «підкладка-плавка» виникають внутрішні напруги [161-162, 169] і починається формування окремих пластин «луски», що відповідає осадженню за механізмом Странські Крастанова (пошаровий ріст конденсату).



a)



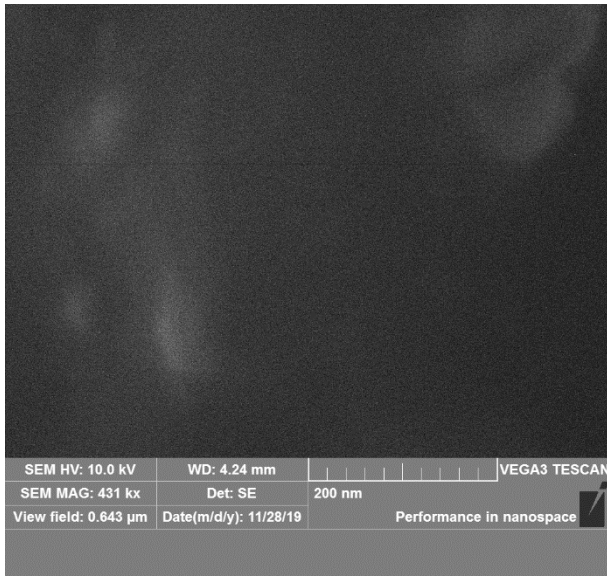
б)



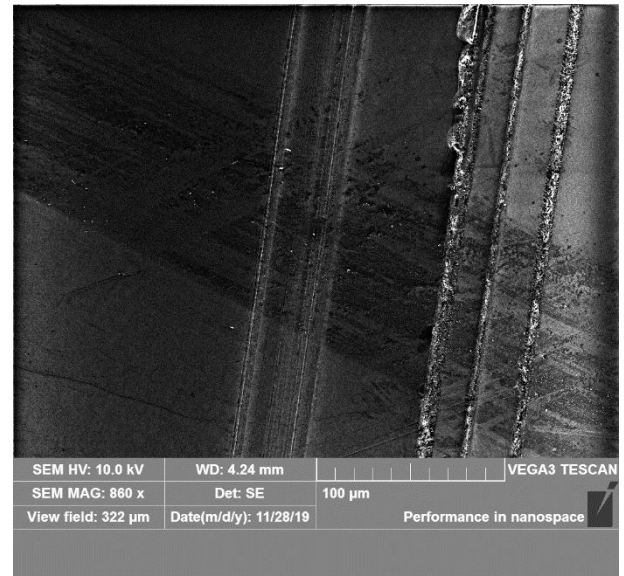
в)

Рис. 3.28. CdS 3а. Температура підкладки $T_{\text{П}} = 200^{\circ}\text{C}$, температура випарника $T_{\text{В}} = 880^{\circ}\text{C}$, час осадження $\tau = 90$ с, товщина плівки $d = 540$ мкм.

Відповідно, можна зробити узагальнюючий висновок, що із збільшенням часу осадження поверхневі пластинки стають дрібнішими і вже, починаючи від товщин, вищих за 1000 мкм пластинки не ідентифікуються, як окремі плоскі об'єкти і їх можна розглядати як суцільну поверхню (масив пластин перетворюється на масив окремих точок і далі – на суцільну поверхню). Для таких плівок, що характеризуються суцільною поверхнею, її аналіз зроблено у відповідному розділі по дослідженню даних АСМ. Відсутність таких пластин чітко видно на збільшеному зображенні більш товстої плівки (рис. 3.29).



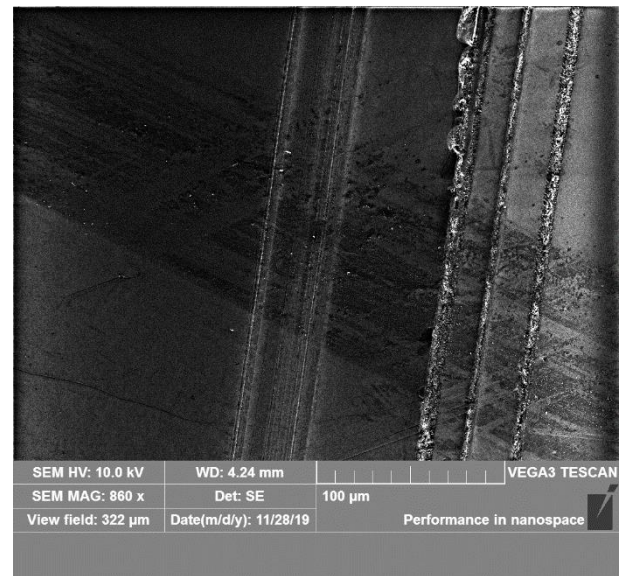
а)



б)



в)



г)

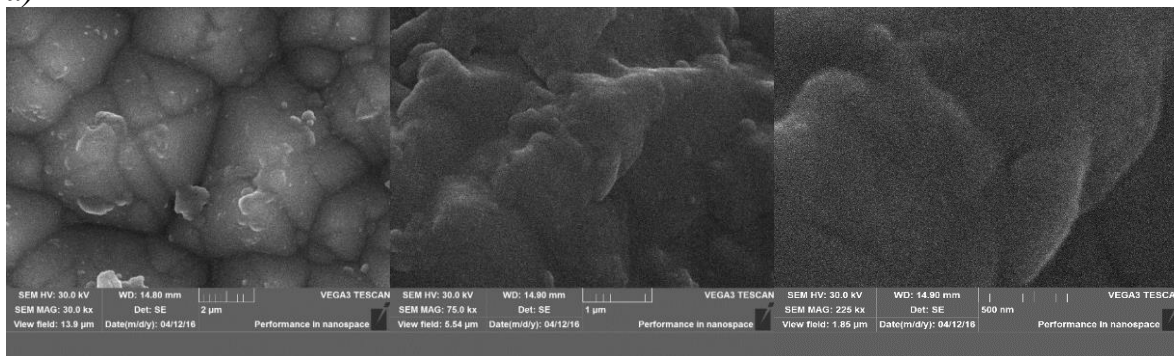
Рис. 3.29. CdS 5а. Температура підкладки $T_{\text{П}} = 200^{\circ}\text{C}$, температура випарника $T_{\text{В}} = 880^{\circ}\text{C}$, час осадження $\tau = 150$ с, товщина плівки $d = 1215$ мкм.

3.3.4. Морфологія поверхні, структура і механізми росту тонких плівок ZnO.

На рисунку 3.30 наведені зображення скануючої електронної мікроскопії ZnO/Si. На зразку P1 (рис. 3.30, а) осадженому поверхня має вигляд подібний до піраміди. Спостерігається, що матеріал конденсується найбільше на вершинах пірамід [25]. Це може бути пов'язано із тим, що через малу температуру підкладки відбувається швидкий процес конденсації матеріалу на поверхні

підкладки, утворюючи таким чином структуру із мінімальною енергією у вигляді піраміди. Для зразка P2 (рис. 3.30, б) було помічено гомогенну структуру з невеликою кількістю сферичних утворень.

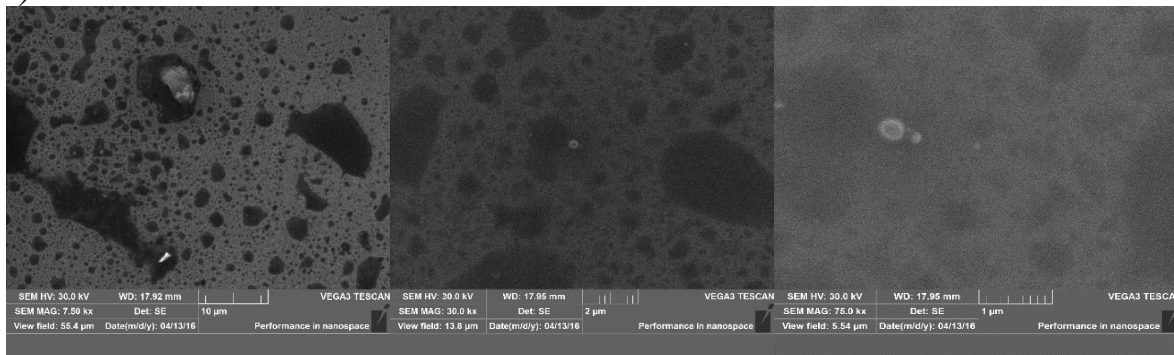
а)



б)



в)



г)

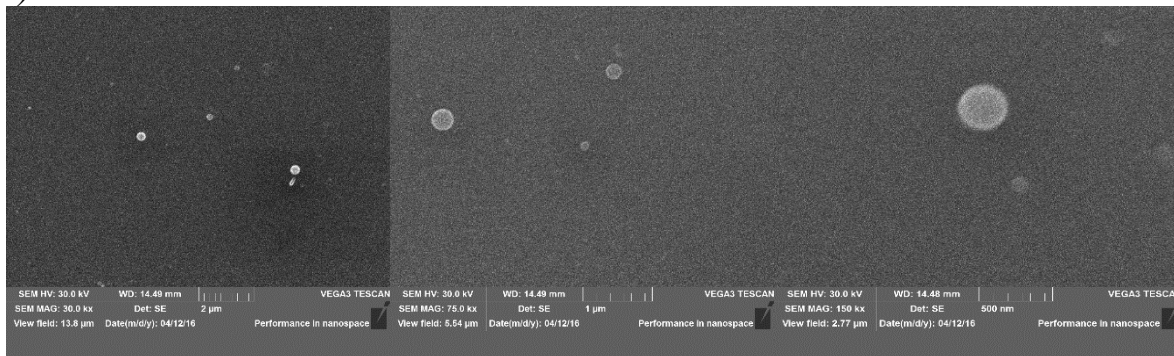


Рис. 3.30. Морфологія тонких плівок ZnO / Si для зразків: а) P1 PLD, б) P2 PLD-200А, в) P3 PLD-200В, г) P4 PLD-300.

На поверхні спостерігається кілька утворень розміром близько 400 нм. Для зразка P3 (рис. 3.30, в) отримано велику кількість дефектів неправильної форми. Зразок P4 (рис. 3.30, г) характеризується регулярною поверхнею з невеликою кількістю сферичних утворень, розміром до 250 нм. Можна зробити висновок, що підвищення температури підкладки суттєво впливає на структуру поверхні, зменшуючи кількість дефектів та роблячи поверхню більш рівномірною. На плоскій поверхні кремнію видно сферичний осад, який можна розплавити, але нерозпарені частини мішені.

Виходячи із аналізу поперечного перерізу зразка P3 (рис.3.31, в) спостерігається ущільнення плівки в латеральному режимі та структура шарів з чітко видимими фазовими межами. Проміжні шари, розташовані ближче до підкладки, характеризуються більшою кількістю дефектів. Для зразка P4 (рис. 3.31, г) помічено стовпчастий тип росту, орієнтований в напрямку на шестикутну структуру вюрциту. У цьому випадку тип росту орієнтується на температуру підкладки.

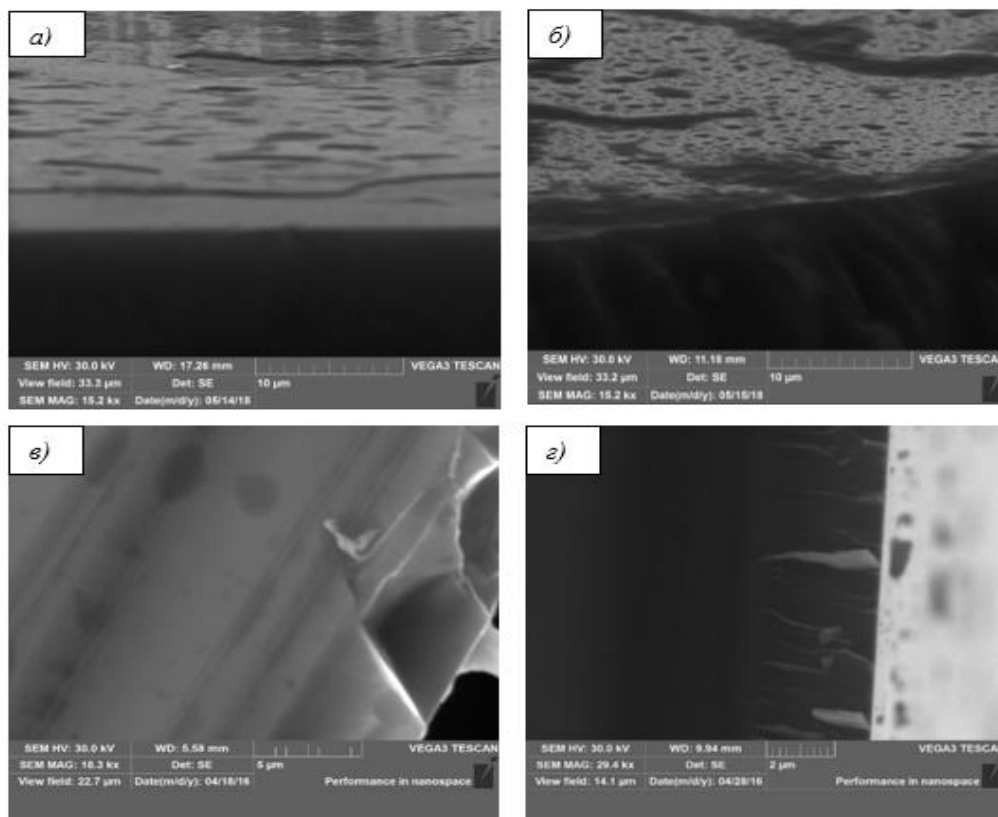


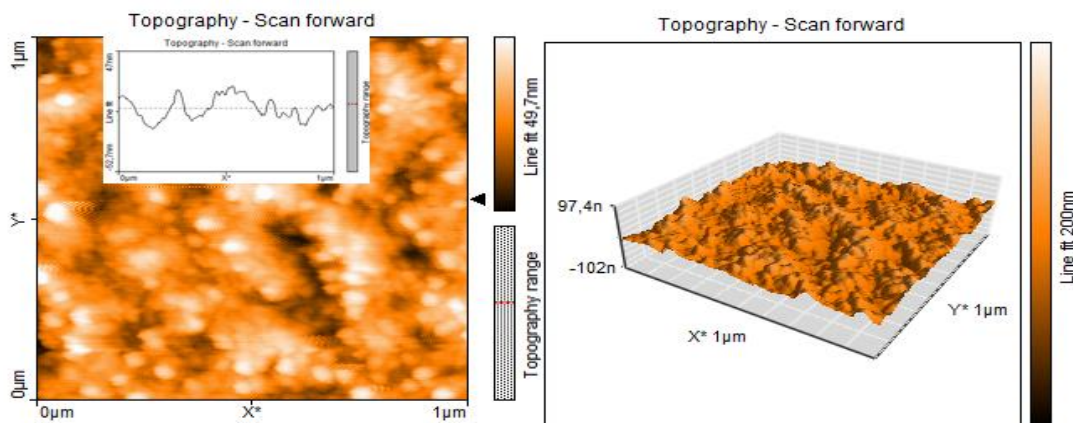
Рис. 3.31. Поперечний переріз тонких плівок ZnO/ Si зразків: а) P1 PLD, б) P2 PLD-200A, в) P3 PLD-200B, г) P4 PLD-300.

Формування структури шару спостерігається при 200 °С на поперечному перерізі тонкої плівки ZnO. При більш високій температурі підкладки 300 °С спостерігається стовпчастий тип зростання. При чому стовпці мають форму сильно видовжених пірамід. Стовпчастий ріст тонких плівок вказує на те, що плівки оксиду цинку мають орієнтацію по нормалі.

3.4. Вплив відпалу плівок CdTe на їх структуру та морфологію поверхні.

Тонкі плівки та гетероструктури на основі CdTe з багат шаровою структурою (ZnO/CdS/CdTe/CuO) потребують точного процесу відпалу, щоб мінімізувати міждифузійні шари під час відпалу [119].

a) 



b) 

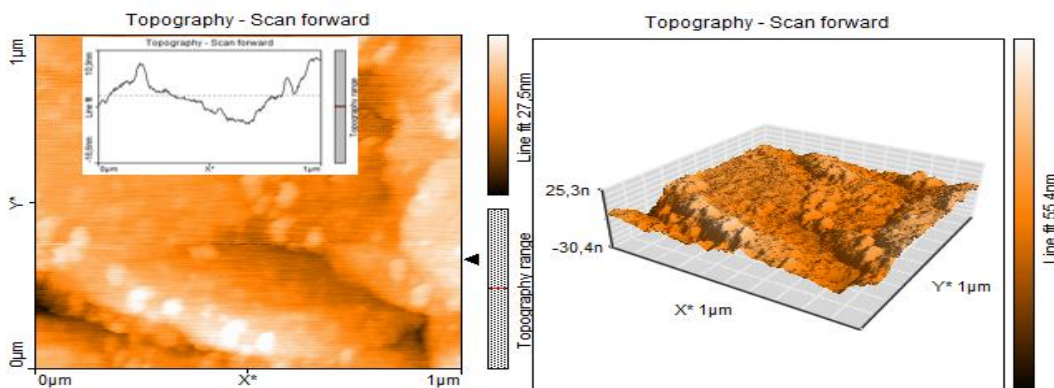


Рис.3.32. AFM-зображення тонких плівок CdTe N20 на склі розміром 1x1 мкм свіжовирощеної (а) та після відпалу (б)

Слід зазначити, що конденсовані структури у вакуумі характеризуються певною специфікою, пов'язаною зі значним переохолодженням і насиченням пари у порівнянні з умовами кристалізації масивних кристалів та численними

фізико-технологічними параметрами, що впливають на кінетику їх утворення [119]. До останніх належать наступні:

- температура випаровування, яка визначає стан частинок пари та їх енергію, що може впливати на процеси структуроутворення як початкової, так і наступної стадій конденсації;

- температура підкладки - один з найважливіших параметрів, що визначає механізми конденсації та росту, ступінь внутрішніх напруг, які виникають між матеріалом підкладки і конденсованою парою;

- співвідношення між температурою підкладки і температурою випарника визначають якість отриманої плівки [19];

Тонкі плівки на скляній підкладці, отримані методом PVD. Температура випарника становила $T_B = 515$ °C, а осадження $T_{II} = 200$ °C. Товщину плівок контролювали часом осадження пари від 160 до 570 с. Окрім морфології поверхні та профілограм (рис. 3.32), дослідження AFM визначали розмір нанокристалів, шорсткість та інші характеристики отриманих конденсатів (табл. 3.10).

Якщо на початкових стадіях осадження тонкої плівки CdTe N20 (рис. 3.32, а), окремі стовпчасті с'юдинки росту утворюються як «риб'яча луска» з максимальною висотою до ~ 70 нм то після відпалу вони згладжуються до ~ 15 нм (рис. 3.32, б). Середні значення висоти також зменшуються після відпалу від ~ 33 нм до ~ 9 нм. Це поетапне утворення наноструктур пов'язане з їх шаруватим ростом, який супроводжується процесами зародження, агрегації та подальшого зростання нанокристалів [119]. Після відпалу спостерігається режим коалесценції (рис. 3.32, б), можна спостерігати злиття і, як результат, зниження щільності наноструктур: наноструктури остаточно злилися і створили твердий конденсат.

Стосовно інших характеристик, отриманих наноструктури: середня шорсткість поверхні конденсату змінюється залежно від розміру. Для свіжовирощених плівок її значення становить $\sim 1,229$ нм і після відпалу $\sim 0,541$ нм (рис. 3.32, а-б).

Таблиця 3.10. Основні морфологічні параметри тонких плівок CdTe (зразок 20), осаджених на скляній підкладці. Номери зразків та технологічні параметри осадження відповідають даним у таблиці 3.1.

Зразок, CdTe N20/скло	свіжовирощені	відпалені
h max, nm	70,38	15,48
$\langle h \rangle$, nm	33,30	9,10
R _a	1,291	0,541
R _{ms}	2,397	0,732

Проведено дослідження процесів росту тонких плівок CdTe та CdS, отриманих методом відкритого випаровування у вакуумі на аморфні (скло) та орієнтовані (100) Si підкладки та плівок ZnO, осаджених методом лазерного імпульсного осадження, проаналізовано вплив технологічних факторів (температури підкладки і випаровування вихідного матеріалу, час осадження) на форму та розміри поверхневих нанотворень.

Експериментально отримане значення сталої ґратки для плівок, осаджених на склі (6,497-6,500 Å) було дещо більшим, ніж для контрольних зразків порошку та літературних даних (~ 6,481 Å), що вказує на наявність внутрішніх напруг, природу яких визначено як внутрішні (які склалися під час осадження плівки – температура підкладки, швидкість осадження, тощо) та зовнішні (викликані різницею коефіцієнтів теплового розширення між підкладкою та тонкою плівкою). Щільність дислокацій для таких плівок зменшується із товщиною від значень $1,235 \cdot 10^9$ до $1,172 \cdot 10^9$ (см⁻²) за рахунок збільшення розміру зерен.

На основі АСМ-досліджень встановлено, що ріст тонких плівок CdTe як на кремнієвій, так і на скляній підкладках за досліджуваних значень технологічних факторів реалізується за механізмом Странскі-Крастанова – спершу наростає шар CdTe із подальшим утворенням на конденсованій плівці окремих рівномірно розподілених нанооб'єктів. Причому, найбільш ймовірна висота рельєфу складає

біля 25 нм для плівок осаджених на кремнієві підкладки і близько 35 нм для плівок, осаджених на скляні підкладки.

Аналіз періодичності розташування поверхневих наноутворень за допомогою перетворень Фур'є в оберненому просторі вказує, що на поверхні тонкої плівки вони розташовуються у квадратній ґратці, а зі збільшенням товщини плівки спостерігається реконструкція ґратки через моноклінну у гексагональну.

СЕМ-дослідження тонких плівок CdS показали, що на поверхні плівки формується конденсат пластинчастої форми у вигляді «луски», розміри яких визначаються часом осадження. Причому, збільшення часу осадження призводить до зменшення латеральних розмірів таких пластин: від близько 30 мкм при часі осадження 60 с до ~ 20 мкм при часі осадження 90 с.

Встановлено, що відпал сприяє зменшенню нормальних розмірів поверхневих наноутворень та спричинює режим коалесценції. Зокрема, середні значення висот зменшуються втричі, від ~ 33 нм до ~ 9 нм і поверхня плівки стає більш гладкою.

Література до розділу

19, 23, 119, 124, 155, 158–169.

РОЗДІЛ 4.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК II-VI ТА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ

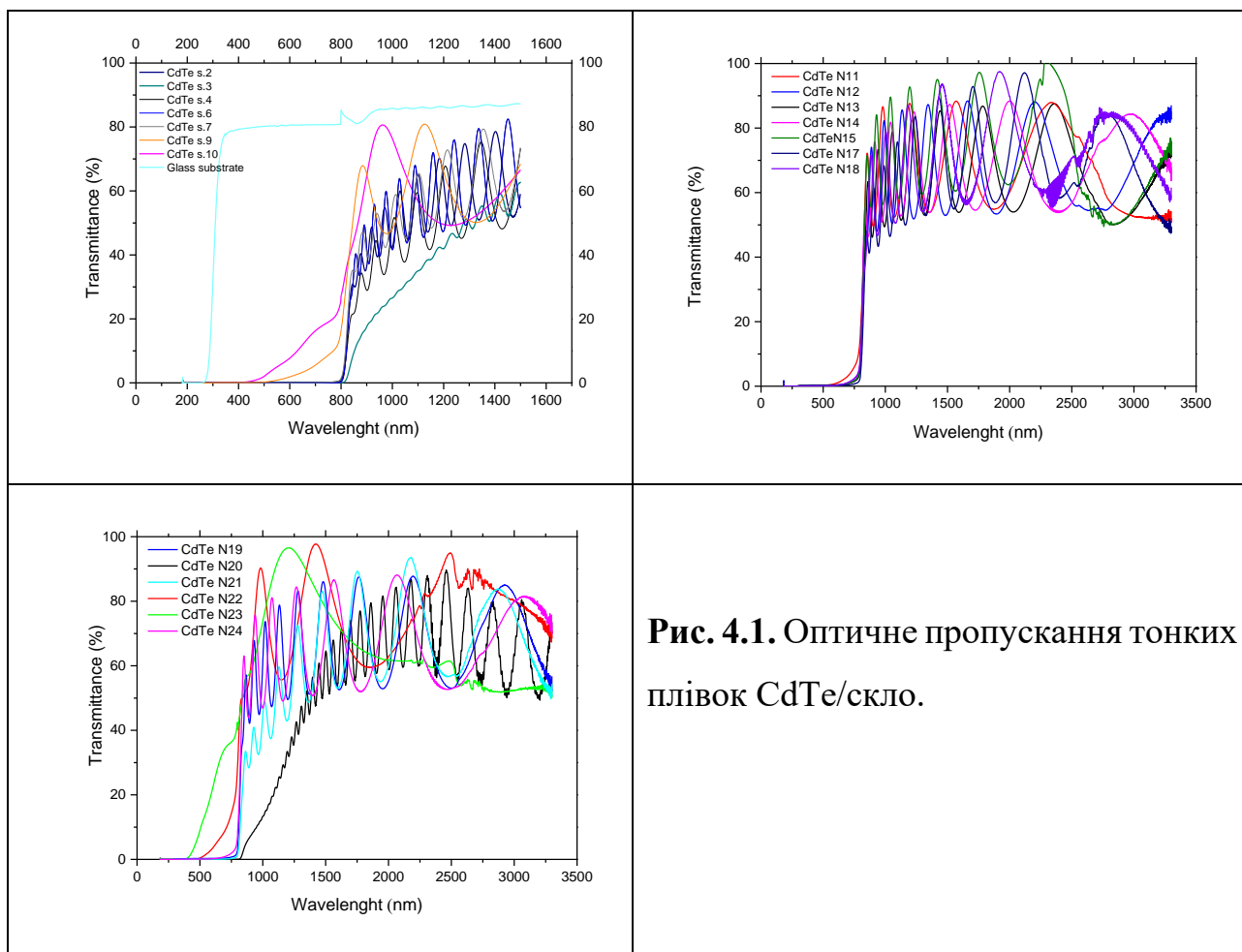
Наведено результати дослідження оптичних властивостей тонких плівок CdTe, CdS та ZnO на підкладках із скла. Проведено енергетичний розрахунок оптичної ширини забороненої зони використовуючи метод Таука. Оптичні параметри досліджувались виходячи із спектра пропускання за допомогою метода Сванеполья. Проведено розрахунок оптичних констант, зокрема коефіцієнта поглинання, показника заломлення, теоретичної товщини плівки, коефіцієнта екстинції та оптичної провідності. Встановлено вплив умов осадження (товщини плівки) на оптичні характеристики. Здійснено аналіз впливу «віконного шару» CdS на оптичні властивості шару CdTe у гетероструктурі CdS/CdTe. Досліджено вплив відпалу на ρ_{vsue} спектральні характеристики плівок ZnO і CdTe.

4.1. Процеси оптичного пропускання тонких плівок II-VI

4.1.1. Спектральні властивості плівок CdTe.

Оптична характеристика тонких плівок дає інформацію про фізичні властивості, наприклад, ширину забороненої зони, структура смуги та оптично активні дефекти, тощо. Спектральний розподіл оптичної прозорості здійснювався для ідентифікації тонких плівок CdTe [155]. Область основного поглинання спостерігалась у спектрах пропускання. Спектри пропускання тонких плівок CdTe, отриманих на скляних підкладках з різною товщиною, вимірювали в діапазоні довжин хвиль від 180 до 1500 нм та (180 – 3200) нм і показано на рисунку 4.1. Технологічні фактори осаджених плівок представлені в розділі III, таблиці 3.1. Можна помітити, що плівки відрізняються високою прозорістю в ближній інфрачервоній області та середнім коефіцієнтом пропускання, який коливається від 57% до 80%. Усі плівки демонстрували дуже

різкий край поглинання поблизу 900 нм, що відповідав ширині забороненої зони CdTe, незалежно від товщини плівки.



Крім того, спостережувана інтерференційна картина в спектрах оптичної прозорості є вказівкою на однорідність товщини осаджених плівок. Ці результати також підтверджуються структурним аналізом. Це можна пояснити тим, що існує різниця між показниками заломлення плівки та підкладки, а також через перешкоди численних точок відбивання [112, 170]. Одним з дуже корисних методів, який використовується для визначення оптичних властивостей матеріалу, є метод Сванеполья [110, 111].

Досліджуючи оптичні та електронні властивості аморфного германію, Таук та ін. [171] запропонував і обґрунтував метод визначення оптичної ширини забороненої зони за допомогою даних оптичного поглинання, побудованих належним чином відносно енергії фотона. Ця робота була розвинута в більш загальній роботі Девіса і Мотта про аморфні напівпровідники [172, 173]. Вони

показують, що сила оптичного поглинання залежить від різниці між енергією фотона і шириною забороненої зони в діапазоні:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

де h – постійна Планка, n – частота фотона, α – коефіцієнт поглинання, E_g – ширина забороненої зони, а A – константа пропорційності.

Значення степеня позначає характер електронного переходу: дозволений чи заборонений і прямий чи непрямий:

для прямих дозволених переходів: $n = 1/2$,

для прямих заборонених переходів: $n = 3/2$,

для непрямих дозволених переходів: $n = 2$,

для непрямих заборонених переходів: $n = 3$.

Як правило, дозвалені переходи домінують в основних процесах поглинання, даючи або $n = 1/2$, або $n = 2$, для прямих і непрямих переходів відповідно. Таким чином, основна процедура аналізу Таука полягає в отриманні даних оптичної поглинання для відповідного зразка, який охоплює діапазон енергій нижче ширини забороненої зони до нього вище. Графік $(\alpha h\nu)^{1/n}$ від $(h\nu)$ є питанням тестування $n = 1/2$ або $n = 2$ для порівняння, що забезпечує кращу відповідність і таким чином визначає правильний тип переходу.

Щоб вибрати та обґрунтувати лінійну область для екстраполяції, слід зрозуміти причини цих відхилень від лінійної поведінки і може бути пов'язане зі станами поглинання дефектів, які знаходяться біля краю смуги. Це явище було досліджено Урбахом [174] і визначено як "Хвіст Урбаха". Ці стани зазвичай описуються експоненціальною функцією, що відповідає типовому розподілу густини станів, що проявляється в поведінці поглинання [175].

На рис. 4.2 показано графіки $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, отриманих за формулою Таука [155, 171]. Ширина забороненої зони оцінюється шляхом екстраполяції від перетину лінійної частини при $\alpha = 0$. Оптична ширина забороненої зони тонких

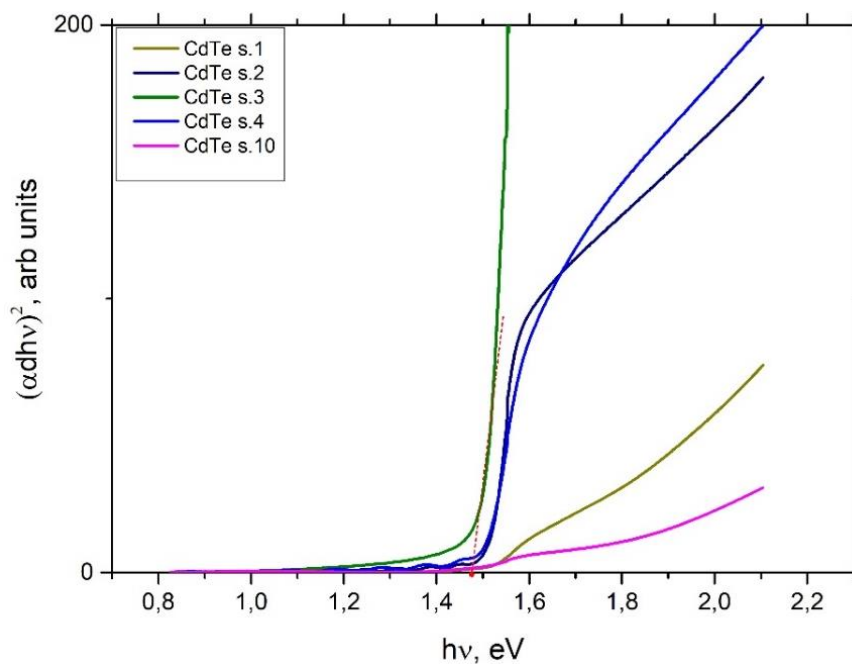


Рис. 4.2. Оптична ширина забороненої тонких плівок CdTe.

плівок CdTe становила $\sim 1,48$ eV. Залежно від технологічних параметрів осадження ширина забороненої зони зменшується до значень від 1,54 до 1,43 eV. Ці значення повністю збігаються з іншими роботами по тонких плівках CdTe [112, 174, 175].

4.1.2. Оптичне пропускання тонких плівок CdS.

Оптичні властивості тонких плівок CdS досліджувались як функція пропускання від довжини хвилі. Технологічні параметри осаджених плівок наведені в розділі III, таблиця 3.4. Для дослідження використовувались плівки різної товщини осаджені на підкладках із скла. Можна побачити періодичні максимуми та мінімуми внаслідок явищ інтерференції, що також вказує на високу структурну досконалість тонких плівок.

На рис. 4.3 представлено спектр оптичного пропускання тонких плівок CdS на скляній підкладці (а) і визначену ширину забороненої зони (б). Спектральна залежність поглинання для плівок CdS на графіку Таука показує наявність фундаментальної межі поглинання ($E_g = 2,38$ eV). Лінійний характер

залежностей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами.

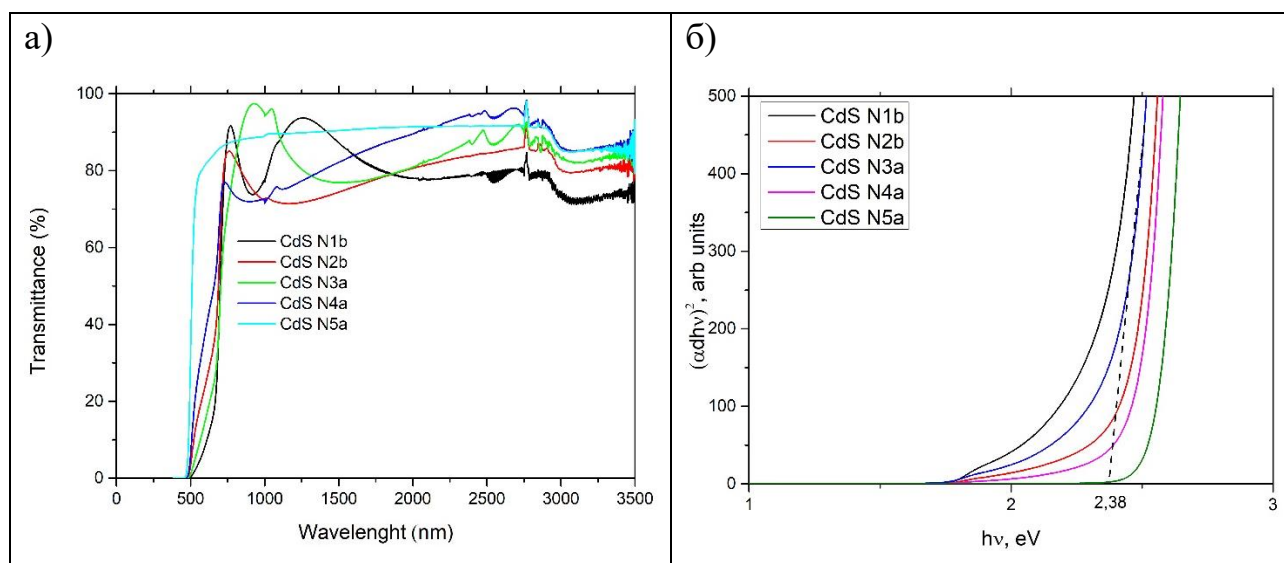


Рис. 4.3. Оптичне пропускання тонких плівок CdS/скло (а) і оптична ширина забороненої зони (б).

4.1.3. Оптичні спектральні властивості тонких плівок ZnO.

Вивчено вплив товщини на значення оптичного пропускання та ширини забороненої зони (E_g) плівок ZnO. Оптичне пропускання (T, %) плівок ZnO, осаджених при температурі росту $T_{\Pi} = (20 - 400)$ °C, згідно з технологічними параметрами, наведеними у Розділі III, табл. 3.6 показана на рис. 4.4. Пропускання різко знижується у близькій ультрафіолетовій області через поглинання забороненої зони. Край поглинання має місце близько 350 нм для всіх зразків. Можна зауважити, що плівки демонструють прозорість у видимому діапазоні середнього пропускання, який лежить між 30% і 70%. Крім того, відсутність інтерференційної картини в спектрах пропускання пояснюється шорсткістю поверхні, висотою колон та розсіюванням на межах зерна [25].

Також спостерігається підвищення пропускну здатності (рис. 4.4, б) після низькотемпературного відпалу плівок у середовищі кисню при 250°C. Підвищена оптична пропускну здатність асоціюється зі зменшенням дефектів кисню. Паралельно у видимій області можна спостерігати хвости поглинання, що характерно для неупорядкованих систем (наприклад, склоподібних) [25, 178].

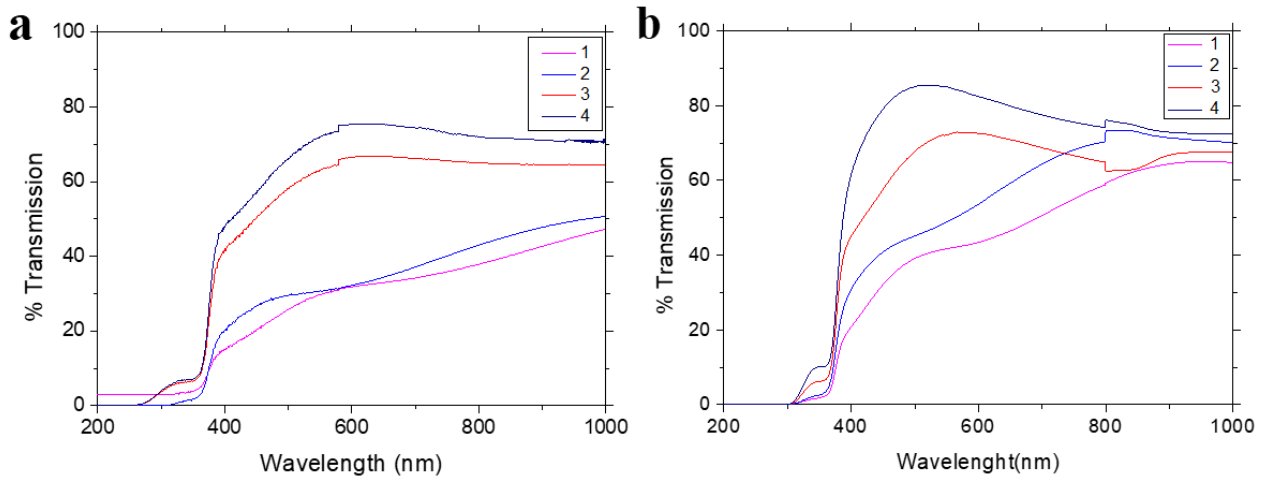


Рис. 4.4. Оптичне пропускання тонких плівок ZnO/скло свіжовирощених (а) і відпалених (б).

На рис. 4.4 показаний спектр оптичного пропускання тонких плівок ZnO на скляній підкладці (а) від енергії фотона, що дозволяє оцінити значення ширини забороненої зони від краю різкого поглинання, використовуючи лінійне наближення. Розрахункові значення оптичної ширини забороненої зони тонких

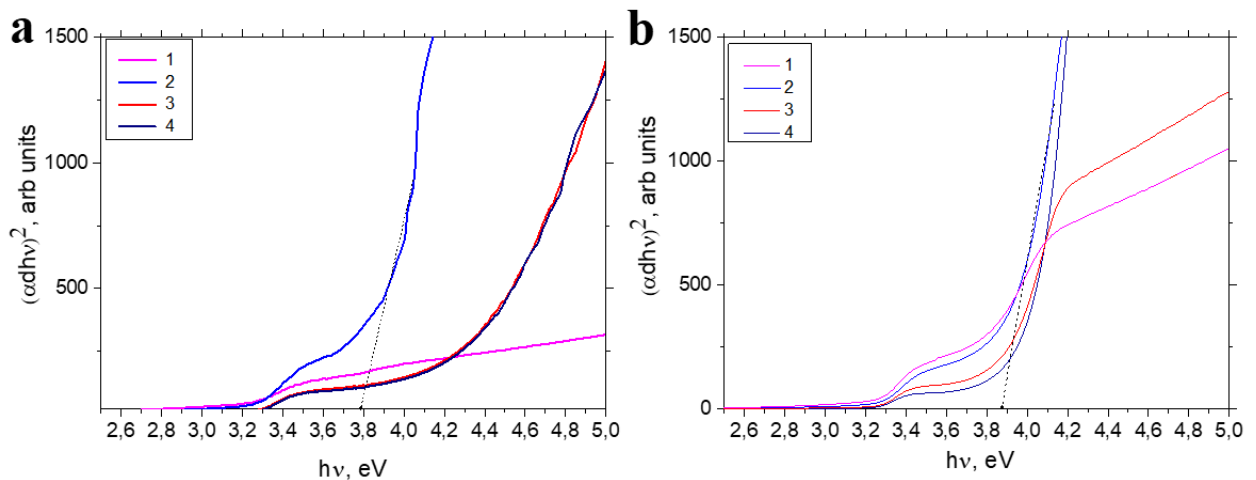


Рис. 4.5. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок ZnO/скло свіжовирощених (а) і відпалених (б).

плівок ZnO наведено в таблиці 4.1. Результати показують збільшення ширини забороненої зони зі збільшенням температури підкладки. Таке збільшення ширини забороненої зони (рис. 4.5) може бути визначене як зсув електронної густини Бурштайна [179]. Даний зсув можна оцінити виходячи із емпіричного закону Урбаха [180]

$$\begin{cases} \alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_U}} \\ E_U = \alpha(h\nu) \left[\frac{d[\alpha(h\nu)]}{d[h\nu]} \right]^{-1} = h \left[\frac{d}{d\nu} (\ln \alpha(h\nu)) \right]^{-1} \end{cases} \quad (4.2)$$

де α являє експериментально визначений спектр оптичного поглинання, а α_0 - стала. Параметр E_U визначається як зворотна величина спаду спектральних характеристик для різних плівок, представлених у таблиці 4.1. Наявність хвоста у видимому діапазоні спектра поглинання пояснюється енергією Урбаха – індуковане оптичне поглинання власних дефектів та вказує на спінообмінну взаємодію між електронами провідності та електронами, локалізованими дефектами, та їх взаємодією з фононами.

Таблиця 4.1. Варіація забороненої зони та енергії Урбаха тонких плівок ZnO до і після відпалу.

Зразок	T _s , °C	E _g , eV	E _U , eV	Зразок (відпалені)	E _g , eV	E _U , eV
PLD	20	3,30	0,14	PLD an	3,58	0,27
PLD-200	200	3,79	0,36	PLD-200 an	3,87	0,32
PLD-300	300	4,08	0,18	PLD-300 an	3,83	0,12
PLD-400	400	4,19	0,28	PLD-400 an	3,98	0,28

На свіжовирощених і відпалених плівках ZnO показані різні механізми розсіювання. У цих плівках є деякі види кисневих дефектів, наприклад кисневі дефекти; вакансії кисню (V_O) та міжвузлові атоми кисню (O_i). Відпал в атмосфері кисню дозволяє зменшити ряд точкових дефектів [25]. У сильнодефектному виродженому напівпровіднику (аналогічно сильнолегованому), металеву поведінку провідності визначає розсіювання носіїв, у той час як напівпровідниковий характер визначають активаційні процеси. У загальному випадку електронна провідність у вироджених тонких плівках ZnO є поєднанням обох процесів розсіяння носіїв та їх активації.

4.2. Застосування методу Сванеполья для аналізу оптичних констант.

4.2.1. Тонкі плівки бінарного CdTe.

Застосування цього методу полягає у обчисленні максимальної кривої пропускання $T_M(\lambda)$ і мінімальної $T_m(\lambda)$ за допомогою параболічної інтерполяції [111] до експериментально визначених положень максимумів і мінімумів інтерференції.

Таблиця 4.2. Оптичні параметри (експериментальні) та обраховані результати тонких плівок CdTe для зразка 2.

λ , nm	T_M	T_m	n	d_1 , nm	m	α , cm^{-1}	σ_{opt} , 10^{11}
1472	0,789	0,518	2,590				
1402	0,786	0,515	2,596				
1338	0,771	0,509	2,595		9,5	507,399	3,100
1283	0,748	0,497	2,604	2817,367	10,5	517,897	3,170
1229	0,720	0,492	2,567	3351,731	11	593,012	3,580
1184	0,702	0,484	2,564	3677,039	11,5	1390,962	8,300
1139	0,668	0,472	2,542	3496,162	12,5	698,014	4,170
1101	0,651	0,461	2,553	3252,864	13	1452,531	8,730
1062	0,625	0,447	2,557	2837,066	13,5	1179,906	7,100
1030	0,600	0,435	2,551	3161,608	14,5	1100,359	6,610
998	0,569	0,423	2,522	3201,433	15,5	1111,593	6,600
971	0,548	0,414	2,502	3001,171	16	2361,357	13,900
942	0,520	0,394	2,531	3125,911	16,5	2147,537	12,800
920	0,487	0,378	2,504	3469,052	17,5	2854,082	16,800
893	0,450	0,351	2,545	3050,406	18	3275,103	19,600
877	0,404	0,329	2,470			4684,632	27,200
				$\langle d \rangle = 3203,484$			

де T_M і T_m – максимум і мінімум спектру пропускання, n – показник заломлення матеріалу, d_1 – теоретична товщина плівки, m – порядок інтерференції, α – коефіцієнт поглинання, σ_{opt} – оптична провідність.

Використовуючи рівняння 2.15 та 2.16 та беручи $s = 1,46$, можна обчислити показник заломлення зразка CdTe в діапазоні встановлених кривих. Це рівняння

може бути використане лише для інтерференційної зони. Зі збільшенням довжини хвилі показник заломлення тонкої плівки CdTe збільшується з 2,45 (для зразка 4) до 2,95 (зразок 2) (рис. 4.6). Після усереднення обчислених значень (табл. 4.2) ми можемо побачити, що вони повністю відповідають літературним, які мають значення для тонких плівок CdTe до 2,7 [181].

Таблиця 4.3. Оптичні параметри (експериментальні) та обраховані результати тонких плівок CdTe для зразка 2.

λ , nm	T_M	T_m	n	d_1 , nm	m	α , cm^{-1}	σ_{opt} , 10^{11}
1428	0,7771	0,4813	2,736				
1345	0,7523	0,466	2,764				
1271	0,7169	0,4518	2,766		8	565,2	3,68
1206	0,6776	0,4332	2,782	1918,427	8,5	631,2	4,13
1145	0,6352	0,4166	2,774	1989,391	9	752,3	4,91
1096	0,5945	0,3958	2,794	2026,229	9,5	860,8	5,66
1047	0,5506	0,3776	2,781	2055,636	10,5	1009,0	6,6
1007	0,5168	0,3633	2,765	2145,097	11	958,3	6,24
967	0,487	0,3382	2,858	2048,508	12	1076,0	7,24
935	0,4444	0,3158	2,871	1672,247	12,5	2490,2	16,8
903	0,404	0,2895	2,936	1538,493	14	1660,9	11,5
878	0,3436	0,2671	2,783	1685,795	15	2393,8	15,7
				$\langle d \rangle = 1897,758$			

Товщину плівки можна обчислити з показника заломлення, використовуючи рівняння (2.17), де $n(\lambda_1)$ і $n(\lambda_2)$ – показник заломлення при двох сусідніх максимумах або мінімумах при λ_1 і λ_2 відповідно [111]:

Для зразків 4 та 6 розраховані значення товщин $\langle d \rangle$ становлять 1897,758 та 3038,851 нм відповідно. Виміряні експериментальні значення товщини були отримані методом профілометра (табл. 3.1) становлять 1620 нм і 2760 нм відповідно. Порівнюючи експериментальні та обчислені значення товщини, можна зазначити, що невелика різниця у значенні пов'язана з похибкою обчислення товщини згідно рівняння 2.17.

Як видно з рисунка 4.6, значення показника заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок CdTe (зразки 2, 6), обчислені з рівняння (2.15), зменшуються зі збільшенням довжини хвилі. Різке збільшення показника заломлення при довжині хвилі <1000 нм пояснюється зниженням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок телуриду кадмію. Видно, що показник заломлення значно залежить від товщини плівок. Для тонких плівок (зразок 4) показник заломлення знаходиться в межах 2,47 - 2,58.

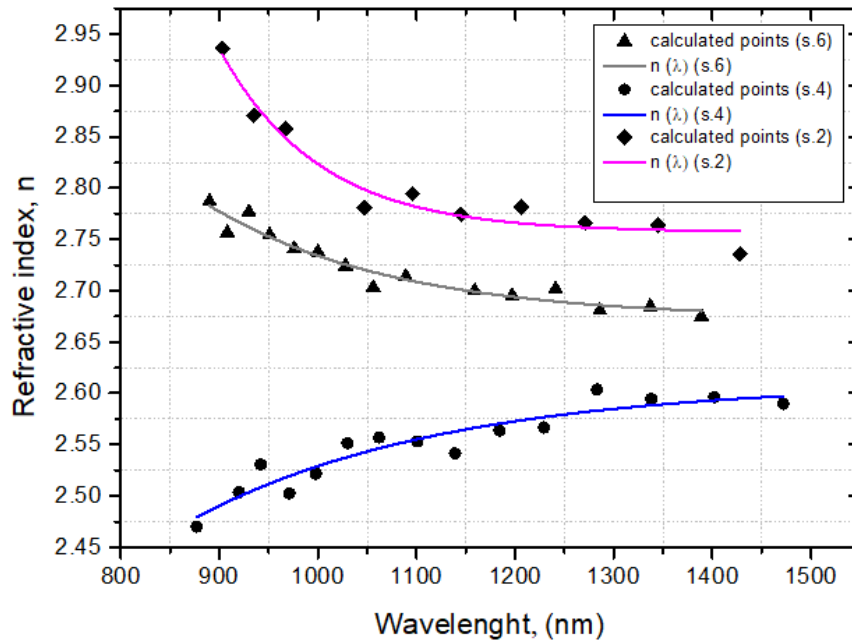


Рис. 4.6. Показник заломлення (n) тонких плівок CdTe як функція довжини хвилі (λ) для зразків 2, 4, 6.

Можна проаналізувати значення оптичної провідності σ_{opt} наступним чином [182], використовуючи обчислені значення коефіцієнта поглинання методом Сванеполья

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (4.3)$$

де α - коефіцієнт поглинання, а c - швидкість світла.

На рисунку 4.8 показано зміну оптичної провідності σ_{opt} як функції енергії фотона $h\nu$. Оптична провідність тонких плівок зростає зі зростанням енергії фотона та з товщиною. Значення оптичної провідності для зразка 2 наведено в таблиці 4.2. Звідси випливає, що внесок переходу електронів зростає із рівнем

допанту, що може бути пов'язано зі зменшенням розриву енергетичної смуги [112].

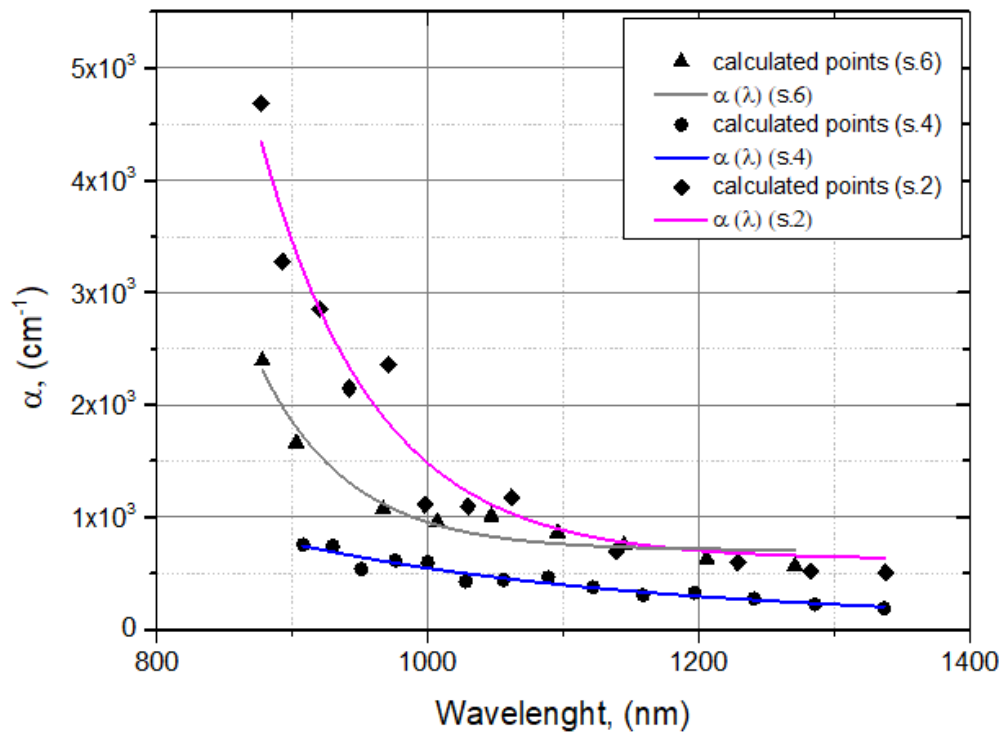


Рис. 4.7. Коефіцієнт поглинання тонких плівок CdTe, розрахований методом Сванеполя

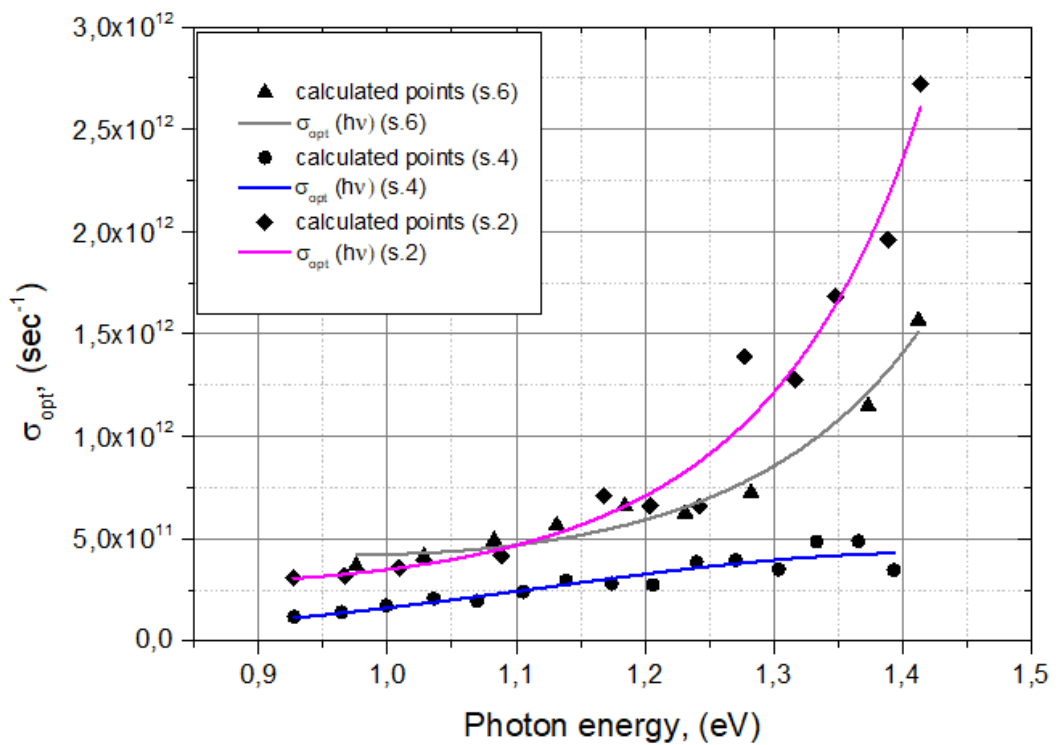


Рис. 4.8. Залежність оптичної провідності від енергії фотона для тонких плівок CdTe

4.2.2. Поведінка оптичних констант гетероструктур CdS/CdTe залежно від технологічних факторів осадження.

Вивчено вплив товщини та властивостей гетеропереходу на оптичне пропускання плівок CdTe та CdS/CdTe. Область основного поглинання спостерігалася в спектрах пропускання. Спектри пропускання тонких плівок CdTe та CdS/CdTe, отримані на скляних підкладках різної товщини, вимірювали в діапазоні довжин хвиль від 180 до 3300 нм і показані на рис. 4.9.

Таблиця 4.4. Технологічні параметри тонких плівок CdTe і гетероструктур CdS/CdTe

Номер зразка	Температура підкладки T_s , К	Температура випаровування T_e , К	Час осадження τ , sec	Товщина d , nm
<i>CdTe/скло</i>				
21	470	820	180	1485
24	470	845	160	1215
<i>CdS/CdTe/скло</i>				
21	470	1150	45	1689
24	470	1150	30	1490

Основні технологічні фактори отримання тонких плівок CdTe і гетероструктур CdS/CdTe наведено в таблиці 4.4. Можна помітити, що плівки дуже прозорі у ближній інфрачервоній області. Край поглинання становить близько 800 нм для всіх зразків, що цілком відповідає ширині забороненої зони тонких плівок CdTe [112]. Крім того, спостережувані інтерференційні картини у спектрах оптичного пропускання є показником однорідності товщини осаджених плівок [31, 124, 183].

На рис.4.9 можна побачити, що для вирощених плівок CdTe значення трансмісії досягають до 90%, що також свідчить про високу прозорість плівок.

Для товстої плівки CdTe No21 спостерігається більш плавне зростання трансмісії з довжиною хвилі в порівнянні зі зразком CdTe No24. Тут варто зазначити, що кількість "максимумів інтерференції" також залежить від товщини плівки. Це можна пояснити тим, що існує різниця між показниками заломлення плівки та підкладки, а також через інтерференцію декількох світлових відбивань [170].

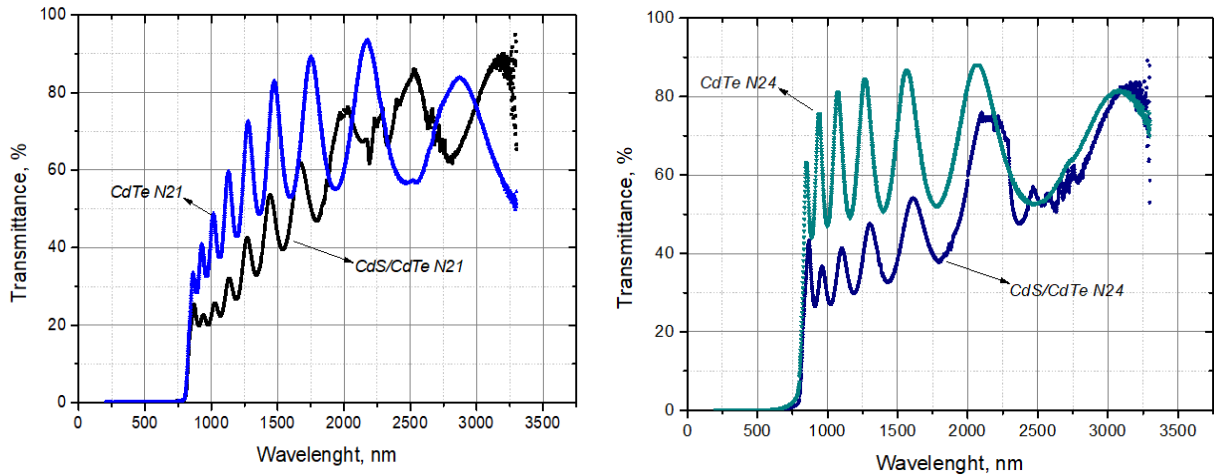


Рис. 4.9. Оптичний спектр пропускання тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (зразок 21 та 24).

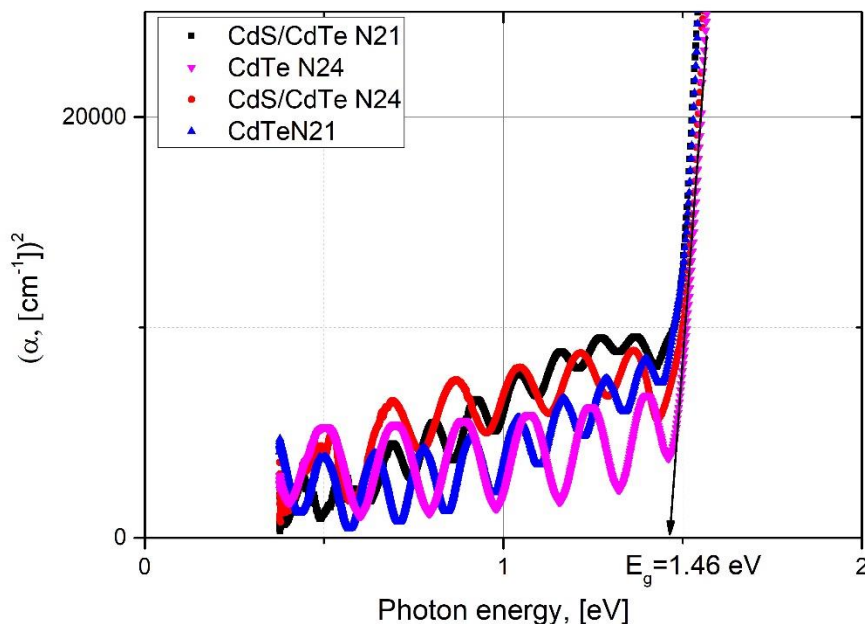


Рис. 4.10. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок CdTe і гетероструктур CdS/CdTe.

Значення трансмісії для гетеропереходу CdS/CdTe трохи нижче, ніж для чистих плівок CdTe, що може свідчити про більше відбивання або розсіювання в товщині плівки. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок CdTe і гетероструктур CdS/CdTe представлена на рис. 4.10. Зокрема, оскільки нижній шар матеріал CdTe, визначена ширина забороненої зони відповідає даному матеріалу і становить ~ 1.46 еВ.

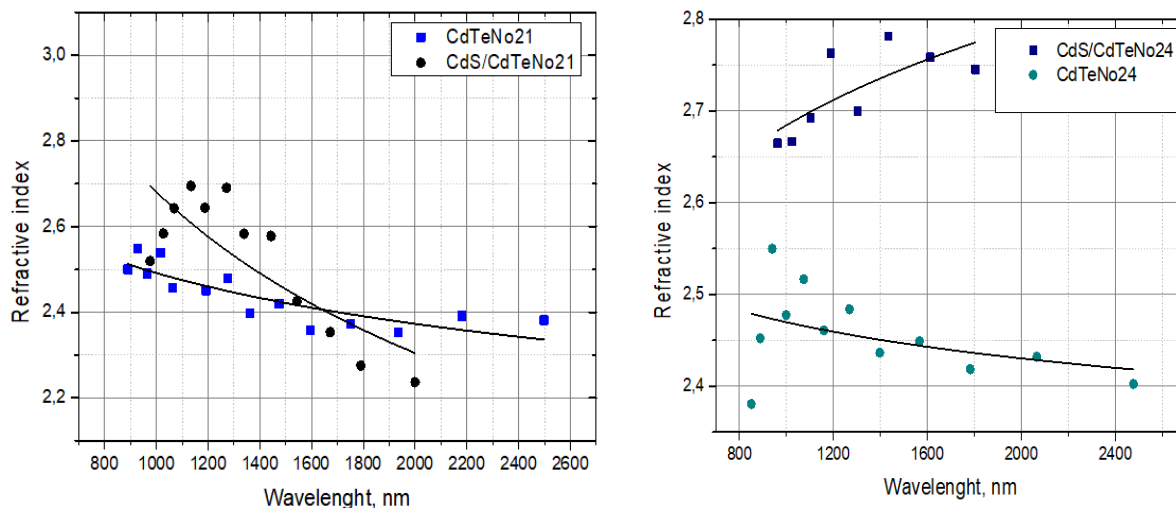


Рис. 4.11. Залежність показника заломлення від довжини хвилі тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 21 та № 24).

Використовуючи рівняння (2.17) та (2.18) та з урахуванням $s = 0,92$, можна отримати показник заломлення зразків CdTe та CdS/CdTe. Показник заломлення – це діапазон частот, в яких плівки слабо поглинають. На рис.4.11 показано зміну показника заломлення плівок CdTe, а середнє значення - приблизно 2,48 для зразка №21 і 2,45 для зразка №24. Ці значення цілком відповідають літературним, які мають відношення до тонких плівок CdTe і становить 2,5 [184]. Для гетероструктури CdS/CdTe ці значення приблизно 2,52 для зразка №21 і 2,72 для №24. Ці дані відповідають літературним [185].

Для гетеропереходу CdS/CdTe відбувається значне збільшення коефіцієнта поглинання світла в кілька разів, перш за все, в короткохвильовій області спектра (Рис. 4.12). Це пов'язано з тим, що тонкий шар CdS, завдяки великій ширині забороненій зоні (2,42 еВ), відіграє роль «вікна поглинання» для поглинання світла.

Товщина плівки розраховується з рівняння (2.17), а отримані теоретичні значення товщини плівки узгоджуються із даними виміряними профілометром (табл. 4.5).

Таблиця 4.5. Теоретичні і експериментальні значення товщини тонких плівок CdTe і гетероструктур CdS/CdTe.

Номер зразка	Товщина d, nm	Товщина теоретична d ₁ , nm
<i>CdTe/скло</i>		
21	1485	1441,13
24	1215	1365,59
<i>CdS/CdTe/скло</i>		
21	1689	1657,58
24	1490	1421,07

Порівнюючи експериментальні та розрахункові значення товщини, можна відзначити, що невелика різниця в значенні пов'язана з похибкою теоретичних або експериментальних досліджень. Фотони, поглинені в шарі «вікна», не сприяють фотоструму, оскільки дуже ймовірно, що відбувається рекомбінація, що приводить до розсіювання світла. Тому поглинання в шарі CdS є джерелом значних втрат.

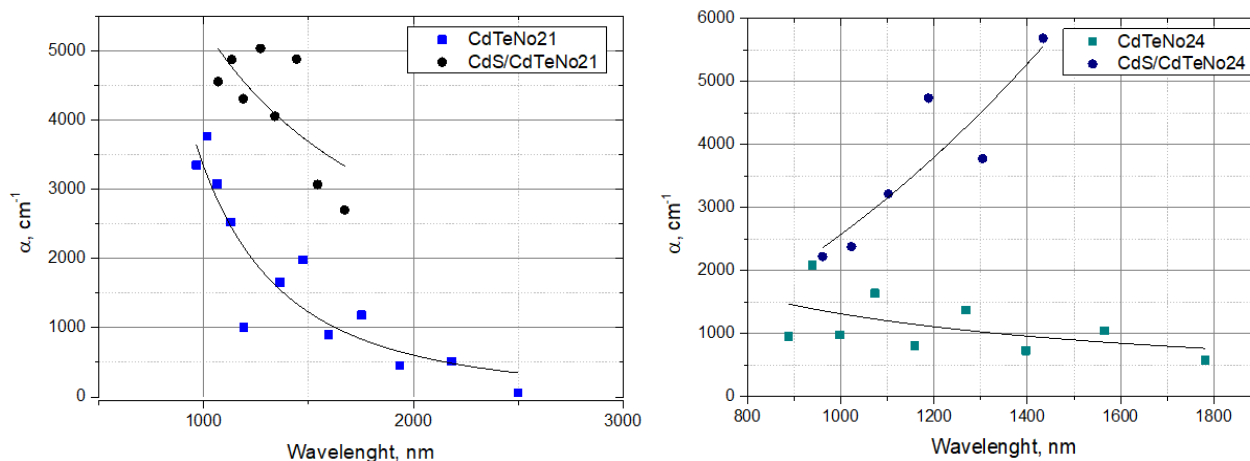


Рис. 4.12. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 21 та №24).

Для зразків №21 та №24 значна різниця коефіцієнтів поглинання спостерігається для відповідних довжин хвиль. Можна відзначити, що коефіцієнт поглинання для тонких плівок CdTe набуває більших значень, ніж для гетеропереходу CdS/CdTe на відповідних довжинах хвиль для обох зразків.

4.3. Оптимізація оптичних властивостей тонких плівок II-VI.

Рекристалізація тонких плівок теллуриду кадмію сильно залежить від ефекту відпалу, змінюючи багато властивостей, таких як внутрішні дефекти та напруження, розміри кристалітів, трохи зміщуючи край оптичного поглинання [186]. Найважливішим інструментом визначення смугової структури напівпровідників є розуміння поведінки оптичних властивостей з температурою відпалу [186-187].

На спектрі пропускання плівок CdTe видно (рис. 4.13, а), наявність інтерференційної картини з різким падінням біля краю поглинання в області довжини хвилі 805 - 3300 нм, тоді як ефект інтерференції зникає нижче цієї області. Край смуги поглинання зразків починається близько 790-805 нм залежно від зразка. Чітко видно, що край смуги поглинання зміщується до більшої довжини хвилі у міру збільшення товщини зразків (рис. 4.13, а). Відомо, що в процесі поглинання фотон відомої енергії збуджує електрон від нижчого до вищого енергетичного стану, що відповідає краю поглинання.

Усі плівки мають високу прозорість у діапазоні 85 - 90%. Виходячи із рівномірно узгоджених максимум і мінімумів інтерференційної картини в прозорій області, можна говорити про оптичну однорідність осаджених плівок [186].

Різниця між положенням краю поглинання плівок N14, N21, N24 була мінімізована після відпалу на повітрі при 450 °C протягом 90 хв (рис. 4.13, б), проте край поглинання зразка N20 лежить значно далі в області довших хвиль, ніж для інших зразків. Початок краю поглинання в спектрі пропускання цих зразків зміщується і спостерігається значне зниження пропускання відпалених

плівок. Загалом, зниження пропускання тонких плівок пов'язане головним чином зі зміною морфології поверхні, структури зерна та щільності дефектів [187]. Зауважимо, що Н. Кім [188] показав, що лазерний відпал шару CdTe призводив до збільшення розміру зерен та зменшення шорсткості поверхні.

Оптичну ширину забороненої зони свіжовирощених і відпалених тонких плівок CdTe оцінювали методом Таука, як показано на рис. 4.14. Ширина забороненої зони свіжовирощених тонких плівок CdTe різної товщини становила 1,50; 1,41; 1,46 та 1,49 еВ для зразків N14, N20, N21 та N24 відповідно. Після відпалу оптична ширина забороненої зони становить 1,46 еВ для всіх зразків. Зменшення E_g для зразків N14 та N24 взагалі може бути пов'язане зі збільшенням поглинання внаслідок збільшення кристалічності плівки за рахунок збільшення значень розміру зерен [188, 189, 190].

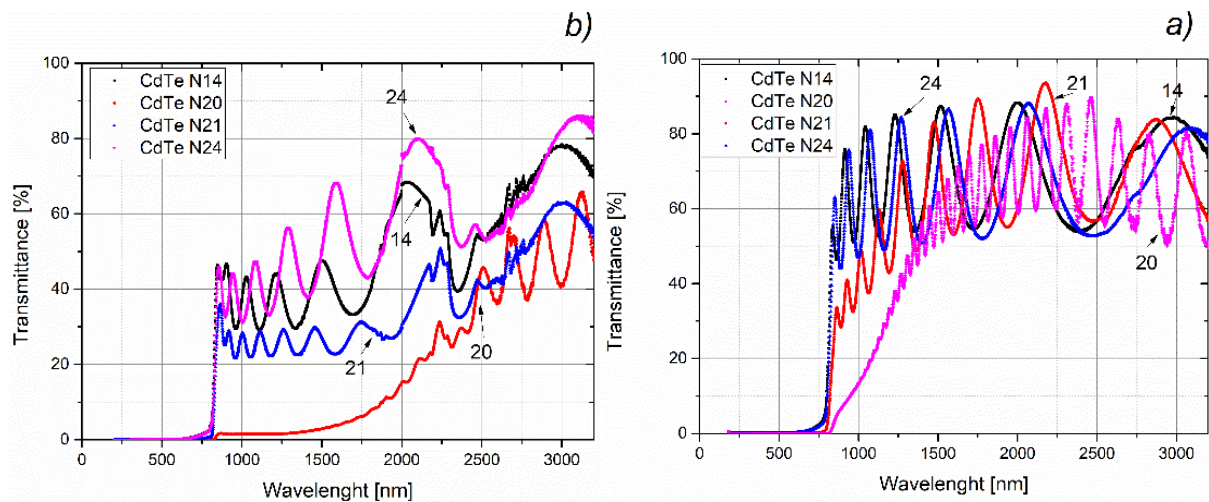


Рис. 4.13. Спектри пропускання тонких плівок CdTe свіжовирощених (а) та після відпалу (b)

Показник заломлення є однією з основних властивостей матеріалів, оскільки він тісно пов'язаний з електронною поляризацією іонів, локальним полем усередині матеріалу, а також пропусканням [191]. Основні оптичні характеристики визначались за допомогою методу Сванеполья [111].

Дисперсія показника заломлення відносно довжини хвилі для свіжовирощених тонких плівок CdTe та плівок після відпалу показана на рисунку 4.14. Показник заломлення може бути записаний як $n_c = n + ik$, де n і k - показник

заломлення та коефіцієнт екстинції відповідно [186]. Збільшення показника заломлення, пов'язане зі збільшенням щільності упаковки та покращенням кристалічності шарів, внаслідок чого їх товщина збільшується [186]. Для зразка N14 (рис. 4.15, а) обчислений показник заломлення перед відпалом практично постійний, але після відпалу значення "n" сильно залежить від довжини хвилі вище 1800 нм.

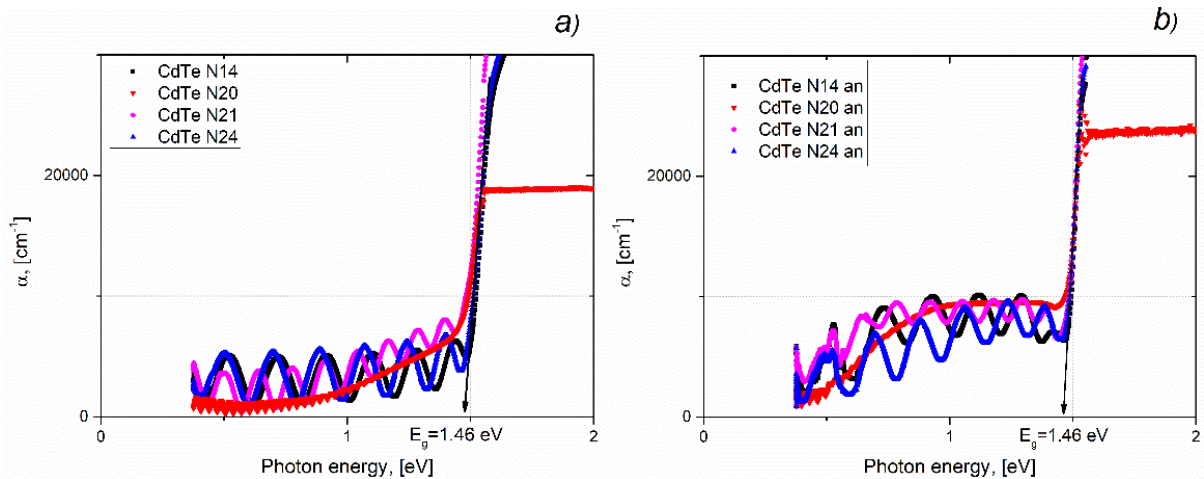


Рис. 4.14. Оптична ширина забороненої зони в координатах Таука для свіжовирощених (а) та після відпалу (б) тонких плівок CdTe

Протилежна ситуація стосується зразка N21 (рис. 4.15, б). Перед відпалом показник заломлення показав нормальну дисперсію, тоді як після відпалу - практично незалежний від довжини хвилі. Для зразка N20 (рис. 4.15, б) перед відпалом сильно спостерігається нормальна дисперсія, але після відпалу значення показника заломлення практично не залежить від довжини хвилі в області вище 2500 нм. Зауважимо, що розрахунок показника заломлення нижче 2500 нм неможливий, оскільки не спостерігається інтерференційної картини.

Середні значення теоретичної товщини, обчислені методом Сванепоя, становлять 1218,52 нм для зразка N14 / після відпалу 1333,39 нм (експериментальне значення 1215 нм) та 1640,92 нм / після відпалу 1540,68 нм для зразка N 21 (експериментальний - 1565 нм). Виміряні значення товщини були отримані методом профілометра (табл. 3.1).

Для визначення інших оптичних констант, а саме поглинання (χ), аналіз проводили за допомогою рівняння (6), що походить від методу Коннелія та Льюїса [191]:

$$\chi = \frac{P + [P^2 + 2QT_a(1 - R_2R_3)]^{1/2}}{Q} \quad (4.4)$$

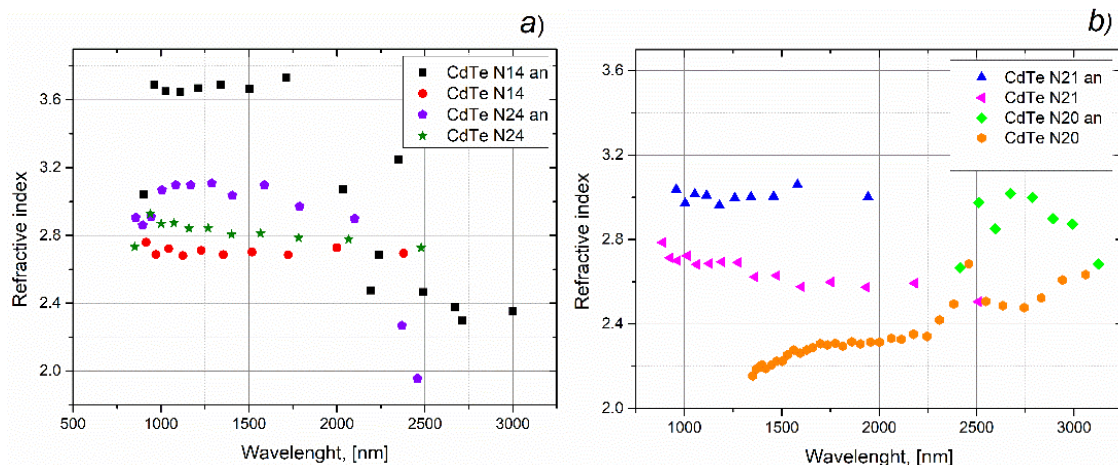


Рис. 4.15. Показник заломлення (n) спектрів дисперсії для свіжовирощених та після відпалу тонких плівок CdTe: а) зразки N14 та N24; б) зразки N21 та N20.

де,

$$Q = 2T_a(R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_1R_2R_3) \quad (4.5)$$

$$P = (R_1 - 1)(R_2 - 1)(R_3 - 1) \quad (4.6)$$

$$R_1 = \left[\frac{1-n}{1+n} \right]^2 \quad (4.7)$$

$$R_2 = \left[\frac{n-s}{n+s} \right]^2 \quad (4.8)$$

$$R_3 = \left[\frac{s-1}{s+1} \right]^2 \quad (4.9)$$

Використовуючи обчислений χ , коефіцієнт поглинання (α) визначали за формулою [191]:

$$\chi = \exp(-\alpha d) \quad (4.10)$$

Коефіцієнт поглинання α є критерієм здатності напівпровідником поглинати фотони. Отримані значення α за методом Сванепоеля, представлено на рисунку 4.16. Після відпалу збільшення коефіцієнта поглинання можна спостерігати для зразків N14 та N21 (рис. 4.16, а) та підвищення оптичної

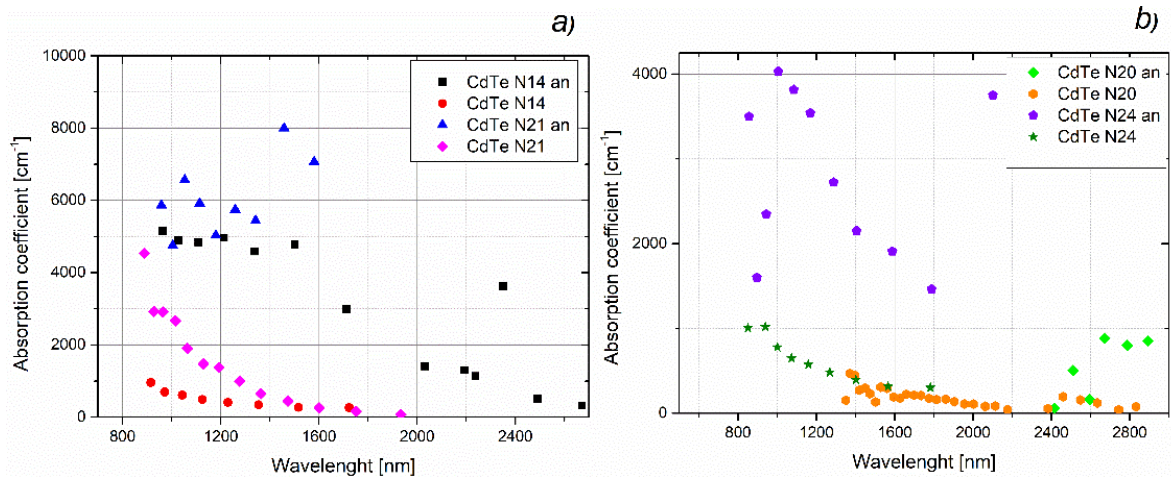


Рис. 4.16. Коефіцієнт поглинання (α) спектрів дисперсії для свіжовирощених та після відпалу тонких плівок CdTe (an)

провідності для зразків N24_an (рис. 4.16, б). Загальні значення поглинання для зразків залишалися низькими порівняно з вирощеними і пояснюються оптичним поглинанням вільного Te, що утворюється на поверхні плівки. Зріст коефіцієнта поглинання для зразків N14_an та N21_an пояснюється процесом окислення Te в TeO₂ після відпалу [192].

Коефіцієнт екстинції k дає інформацію про поглинання світла в основному шарі матеріалу внаслідок нееластичного розсіювання [47]. Коефіцієнт екстинції розраховували за формулою [51]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.11)$$

Відповідно до рисунка 4.18, k зменшується після збільшення довжини хвилі (для зразків N14 та N21). Крім того, обчислені значення k ілюструють найвищий коефіцієнт екстинції для плівок, відпалених при 450 °C для зразків N21_an та 24_an (рис. 4.18).

Діапазон показників заломлення від 2,70 до 3,10 повідомляється у роботах Маєрс та ін. [193], Хайнар та ін. [194] та Косяченко та ін. [195] та зміна коефіцієнта екстинції приблизно від 0 до 0,5 плівок CdTe, осаджених при різній температурі. Отже, видно, що представлені результати узгоджуються із значеннями показника заломлення, тоді як для коефіцієнта екстинції діапазон

варіації значно вужчий. Це може бути пояснено особливою структурою плівок та їх товщиною.

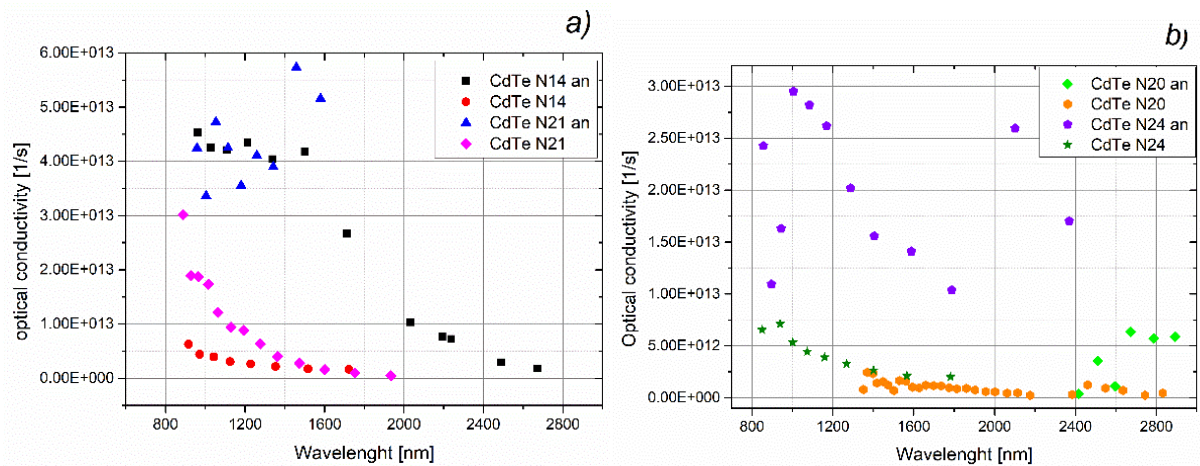


Рис. 4.17. Оптична провідність відносно довжини хвилі фотона для вирощених та відпалених тонких плівок CdTe.

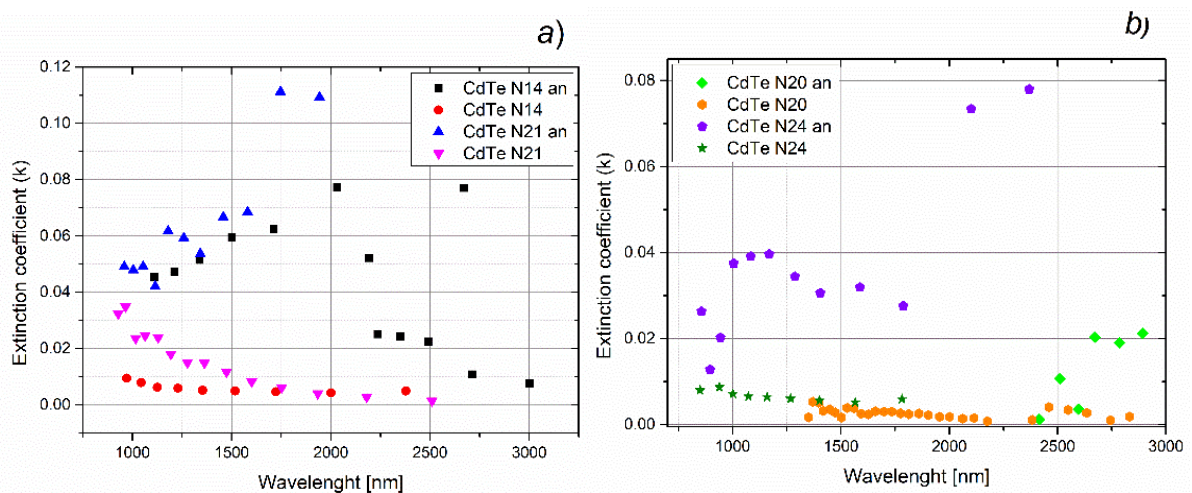


Рис. 4.18. Варіація коефіцієнта екстинції k від довжини хвилі для свіжовирощених та відпалених тонких плівок CdTe

Оптична провідність є одним з основних параметрів вивчення електронних станів у тонкопліткових матеріалах [191]. Якщо до системи застосовується зовнішнє електричне поле, як правило, заряд починає перерозподілятися і індукуються струми. Для досить малих полів індукована поляризація та індуковані струми пропорційні до поля, що індукує. Оптична провідність різної товщини CdTe обчислюється рівнянням (4.3).

На рисунку 4.17 показано зміну оптичної провідності від довжині хвилі для тонких плівок CdTe. Спостерігається, що оптична провідність зростає після відпалу, що може бути пов'язано зі збільшенням показника заломлення та щільності локалізованих станів у забороненій зоні через появу нових станів та дефектів.

Методом Таука, на основі спектрів оптичного поглинання, побудованих для прямих дозволених переходів, розраховано оптичну ширину забороненої зони для плівок CdTe, яка становила $\sim 1,48$ eV. Залежно від технологічних параметрів осадження, ширина забороненої зони зменшується від значень 1,54 до 1,43 eV.

Досліджено спектральні властивості плівок CdS. Спостережувані періодичні максимуми та мінімуми внаслідок явищ інтерференції вказують високу структурну досконалість тонких плівок. По графіку Таука визначено край фундаментального поглинання ($E_g = 2,38$ eV). Лінійний характер залежностей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами. Встановлені значення краю поглинання для осаджених плівок бінарних сполук складали: ~ 350 нм (ZnO), ~ 500 нм (CdS), ~ 800 нм (CdTe).

Методом Сванеполья для тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS/CdTe визначено спектральні залежності основних оптичних констант: максимум і мінімум спектру пропускання, показник заломлення матеріалу, теоретичну товщину плівки, порядок інтерференції, коефіцієнт поглинання, оптичну провідність. Зокрема, показано, що для гетеропереходу CdS/CdTe спостерігається значне збільшення коефіцієнта поглинання світла, перш за все, в короткохвильовій області спектра, що пов'язано з тим, що тонкий шар CdS, завдяки великій ширині забороненій зоні (2,42 eV), відіграє для світла роль «вікна поглинання».

Досліджено характер зміни спектральних характеристик залежно від технологічних факторів. Зокрема, показано, край смуги поглинання, який для зразків CdTe починається близько 790-805 нм, зміщується до більшої довжини хвилі у міру зростання товщини зразків. Висока прозорість плівок (85 - 90%) та рівномірно узгоджені положення максимумів та мінімумів інтерференційної картини в прозорій області свідчать про їх оптичну однорідність. Зміщення краю поглинання після відпалу свідчить про значне зниження пропускання відпалених плівок, що пов'язано зі зміною морфології поверхні, структури зерна та щільності дефектів.

Література до розділу

25, 31 47, 51, 110 – 112, 124, 155, 170 – 195.

Розділ 5.

Оптимізація параметрів тонкоплівкових наноструктур

У розділі наведено огляд програм для моделювання параметрів фотоелектричної комірки на основі гетероструктур ZnO/CdS/CdTe. Проведено комплексне моделювання оптичних та фотоелектричних властивостей у середовищі SCAPS на основі аналізу вольт-амперних характеристик. Визначено оптимальну ширину кожного із шару для отримання високоефективної фотоелектричної комірки в залежності від матеріалу підкладки та умов осадження. Для отримання найвищого значення ефективності кінцевої структури варіювали товщиною поглинального шару CdTe в межах 3 – 5 мкм, «віконного шару» CdS в межах 10 – 100 нм та верхнього шару ZnO в межах 10 – 300 нм. Досліджено вплив матеріалу нижнього контакту на ефективність кінцевої комірки. Наведено технологію осадження шару нижнього контакту та вплив відпалу структурні і морфологічні властивості тонких плівок CuO.

5.1. Огляд програмних методів симуляції оптичних параметрів та фотоелектричних властивостей.

В даний час інтереси чисельного моделювання мають велике значення для розуміння фізичних властивостей та конструкції сонячних елементів на основі кристалічних, полікристалічних та аморфних матеріалів [196–202]. Чисельне моделювання необхідне для інтерпретації розширених вимірювань на складних структурах, проектування та оптимізації передових сонячних структур.

Але не всі програми мають повноцінний математичний апарат для аналізу комірки від початку її створення (опису параметру кожного із шару фотоелектричної комірки) до розрахунку кінцевих параметрів, зокрема Фактору заповнення (FF) та ефективності кінцевої комірки.

Gpvdn (нова назва OPVDM: Органічна фотоелектрична модель пристрою - (модель фотоелектричних пристроїв загального призначення) - безкоштовний інструмент загального призначення для моделювання оптико-електронних пристроїв. Спочатку було написано для імітації органічних сонячних елементів,

але тепер було розширено для моделювання інших класів пристроїв, включаючи OLED, OFET та багато інших типів сонячних елементів 1-го, 2-го та 3-го покоління [202]. В даний час модель може симулювати:

- Органічні сонячні батареї (пристрої OPV);
- Органічні світлодіоди (OLED);
- Транзистори з органічним полем (OFET);
- Сонячні батареї кристалічного кремнію;
- a-Si сонячні батареї;
- CIGS сонячні батареї.

Для цього модель містить як електричну, так і оптичну модель, що дозволяє імітувати як характеристики струму / напруги, так і оптичний модальний профіль всередині пристрою [203, 204]. Модель та простий у використанні графічний інтерфейс доступний для Windows та Linux (x86 та ARM). Модель містить як електричний, так і оптичний розв'язувач, що дозволяє імітувати як характеристики струму / напруги, так і оптичний модальний профіль всередині пристрою.

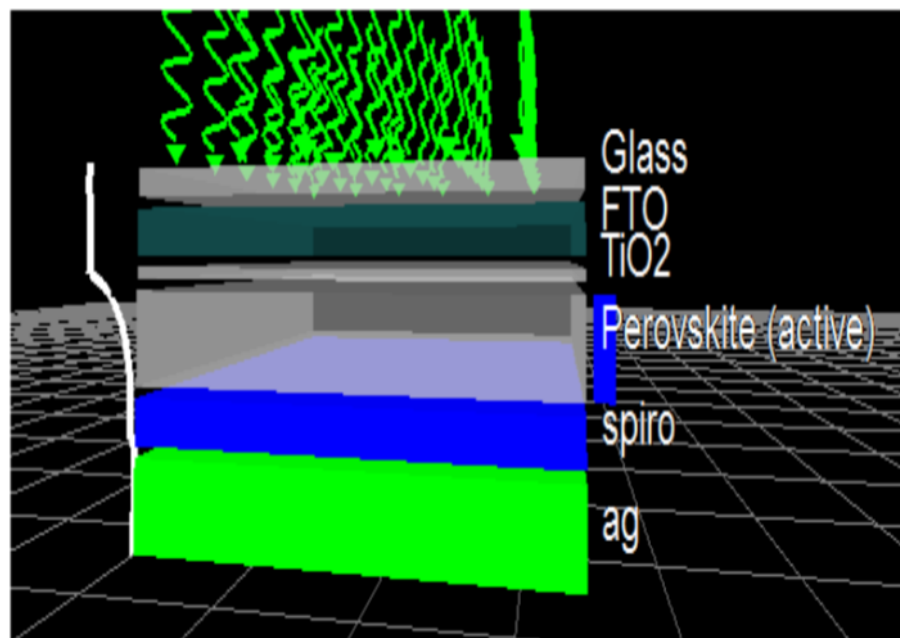


Рис. 5.1. Загальний вигляд гетеропереходів досліджуваного сонячного елемента у середовищі Grpvdn [203-204].

PECSIM - програмне забезпечення для моделювання сенсibilізованих на фарбування сонячних елементів (DSSC) Програмне забезпечення для фотоелектрохімічного моделювання PECSIM - це імітаційне програмне забезпечення для системного аналізу на основі моделей та оптимізації сонячно-осередкових батарей (DSSC).

Користувач отримує уявлення про складну взаємодію компонентів сонячних батарей DSSC, яка необхідна для аналізу втрат на перетворення енергії та розробки стратегій оптимізації сонячних елементів. PECSIM заснований на валідованій оптичній та електричній моделі. Оптична модель заснована на алгоритмі відстеження променів, який враховує тонкоплівкову оптику антивідбиваючих покриттів та безліч внутрішніх відбитків світла всередині пристрою. Електрична модель враховує впорскування, транспортування та рекомбінацію носія заряду.

Графічний інтерфейс користувача PECSIM простий у використанні.

SERIIUS: Центр моделювання та симуляції [202]

PVHub Університету Пурдю надає онлайн доступ до інструментів фотоелектричного моделювання:

Серед інструментів PVHub є такі:

PV Analyzer: інструмент для швидкого аналізу даних та вилучення параметрів з вимірювань сонячних елементів.

PVPanelSim: забезпечує двовимірне SPICE-моделювання тонкоплівкових сонячних елементів, включаючи навантаження, спричинену шунтом та часткові тіньові ефекти.

TAG Solar Cell Model: пакет, що містить компактну модель, модель на основі фізики для сонячних елементів a-Si, і генератор мережевого моделювання панелей в Matlab, який може генерувати входи HSPICE для широкомасштабного моделювання панелей..

Університет Вашингтона в Сент-Луїсі та Національна лабораторія Лоуренса Берклі розробив наступний інструмент:

aMoVT, ab initio модель для обчислення коефіцієнта рухливості та Зеєбека в напівпровідниках з використанням транспортне рівняння Больцмана (aMoVT). aMoVT прогнозує електричну мобільність поточних або нещодавно розроблених фотоелектричних матеріалів та забезпечує розуміння транспортування носіїв та його теоретичних меж [205-208].

Центр вивчення науки, технологій та політики (CSTEP) також має такий інструмент:

Сонячна техніко-економічна модель *CSTEP (CSTEM)* – графічний інструмент користувальницького інтерфейсу, який оцінює продуктивність технології параболічного наближення з урахуванням варіантів термічного зберігання та гібридизації [202].

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) – це одновимірна програма моделювання тонкоплівкових сонячних елементів, розроблена на кафедрі електроніки та інформаційних систем (ELIS) університету в Генті, Бельгія.

Спочатку програма була розроблена для структур CuInSe_2 та сімейства CdTe . Останні розробки дають можливість застосувати програму також для кристалічних сонячних елементів (сімейство Si та GaAs) та аморфних (a-Si та мікроморфний Si) [200, 201, 206].

Інструменти моделювання процесів та пристроїв для прискорення інновацій, технологій комп'ютерного проектування (*TCAD*) стосуються використання комп'ютерних моделей для розробки та оптимізації технологій та пристроїв обробки напівпровідникових технологій. *Synopsys TCAD* пропонує широкий набір продуктів, що включає провідні інструменти для моделювання процесів та пристроїв, а також потужне середовище моделювання, кероване графічним інтерфейсом, для управління завданнями моделювання та аналізу результатів моделювання.

Засоби моделювання процесу *TCAD* та пристроїв підтримують широкий спектр застосувань, таких як *CMOS*, живлення, пам'ять, датчики зображення, сонячні батареї та аналогові / радіочастотні пристрої. Крім того, *Synopsys TCAD*

надає інструменти для моделювання та вилучення взаємозв'язків, надаючи критичну паразитарну інформацію для оптимізації продуктивності чіпа.

Рішення TCAD включають:

Моделювання сонячних елементів: Інструменти моделювання Sentaurus TCAD надають ключову інформацію про внутрішні фізичні механізми, що впливають на продуктивність сонячних елементів, тим самим підвищуючи ефективність та зменшуючи виробничі витрати [202].

5.2. Особливості програми графічного моделювання сонячних комірок SCAPS при аналізі напівпровідникових фотоелектричних гетеросистем.

SCAPS – це програма графічного моделювання сонячних комірок, розроблена на кафедрі електроніки та інформаційних систем (ELIS) університету в Генті, Бельгія, професором Марком Бургельманом [200, 201, 206]. Опис програми та алгоритми, які вона використовує, можна знайти у посиланнях [209–212].

Чисельне моделювання все частіше використовується як інструмент для розуміння фізичної роботи сонячних елементів. Для розуміння оптичних та електричних властивостей сонячної батареї проводяться різні вимірювання. Однак важко проаналізувати ці вимірювання без точної моделі. Тому чисельне моделювання необхідно для інтерпретації розширеного вимірювання на складних структурах, проектування та оптимізації вдосконалених клітинних структур. Нижче наведено найважливіші речі, які слід врахувати в програмі моделювання SCAPS:

- Можливість розв'язання основних рівнянь – рівняння Пуассона та рівняння безперервності для електронів та дірок;
- Дозволити декілька напівпровідникових шарів із наявними опціями;
- Правильне зображення розривів в енергетичних діапазонах E_c та E_v на межі розділу;
- Забезпечити конвергенцію більшості структур сонячних елементів;

- Можливість поводження з різними механізмами тунелювання;
- Швидкий і зручний для користувачів.

В основному використовується для моделювання тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe, CIS та CIGS. SCAPS-1D є прикладною програмою для Windows і написана в коді C.

В програмі можна додати до пристрою до семи шарів, і фізичні та електричні параметри можуть бути введені до кожного шару. Для температурної залежності ефективної щільності станів і теплової швидкості використовують прості моделі. Інші параметри, такі як пропускна здатність і рухливість, не залежать від температури. Можна визначити до трьох глибоких рівнів для кожного шару, і три стани інтерфейсу можуть бути розміщені між цими трьома шарами. Ці глибокі рівні можуть енергетично розподілятися в забороненій зоні (однорівневий, рівномірний, гаус або експоненціальний хвіст). Рівні глибоких об'ємних речовин також можуть змінюватися просторово всередині шару (рівномірний, ступінчастий, лінійний або експоненційний). Всі інші властивості просторово рівномірні для кожного шару. Отже, для введення градуйованих стиків у пристрій необхідно використовувати кілька шарів.

Параметри збудження відображаються в окремому вікні разом з параметрами, необхідними для визначення вимірювань. SCAPS може імітувати: $J(V)$, $C(V)$, $C(f)$ та спектральну відповідь. Кожне вимірювання може бути обчислене для світлих або темних умов і як функція температури. Під час розв'язання моделювання на екрані відображаються діаграми енергетичної смуги, заряд і струми в пристрої для кожного проміжного напруги зсуву або довжини хвилі. Ці проміжні рішення можуть бути збережені у файл. Коли моделювання завершено, характеристики можна переглядати та порівнювати з характеристиками інших симуляцій, які також можна зберегти у файл. Ця функція робить SCAPS дуже інтерактивною програмою.

SCAPS-1D вирішує одновимірні напівпровідникові рівняння. Рівняння такі:

А. Рівняння струму – щільності:

Провідність струму в основному складається з двох компонентів, а саме дрейф-компонента, який обумовлений електричним полем і дифузійної складової, який обумовлений градієнтом носія-концентрації. Вони також називаються конститутивними рівняннями. [5]

$$J_n = q\mu_n n\varepsilon + qD_n \frac{dn}{dx} = q\mu_n \left(n\varepsilon + \frac{kT}{q} \frac{dn}{dx} \right) = \mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad (5.1)$$

$$J_p = q\mu_p p\varepsilon + qD_p \frac{dp}{dx} = q\mu_p \left(p\varepsilon + \frac{kT}{q} \frac{dp}{dx} \right) = \mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad (5.2)$$

$\partial e, \varepsilon$ – електричне поле

μ_n, μ_p – рухливість електронів і дірок відповідно;

J_n, J_p – густина струму електронів і дірок відповідно;

D_n, D_p – коефіцієнт дифузії електронів і дірок відповідно;

E_{Fn}, E_{Fp} – квазі-рівень Фермі електронів і дірок відповідно.

Б. Рівняння безперервності:

У напівпровіднику існують різні механізми транспортування носіїв. Рівняння безперервності включають залежні від часу явища, такі як генерація, рекомбінація та ін'єкція низького рівня. Ефект дрейфу, дифузії, непрямой чи прямої теплової генерації чи рекомбінації призводить до зміни концентрації носіїв по відношенню до часу. Чиста зміна концентрації носія - це різниця між генерацією та рекомбінацією, плюс чистий струм, що протікає в зазначеній області та поза нею.

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (5.3)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (5.4)$$

де, G – коефіцієнт генерації

U_n, U_p , – поточна швидкість рекомбінації / генерації

В. Рівняння Пуассона:

Рівняння Пуассона дає вихідну точку для отримання якісного рішення для електростатичних змінних у напівпровіднику. Відповідно:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -q(p - n + N_D - N_A) \quad (5.5)$$

де $q(p - n + N_D - N_A) = \rho$ (щільність заряду), вважаючи легування повністю іонізованими.

N_D, N_A - Концентрація домішок донора та акцептора відповідно

Разом з відповідними граничними умовами на інтерфейсах та контактах це призводить до створення системи сполучених диференціальних рівнянь у (Ψ, n, p) або (Ψ, E_{Fn}, E_{Fp}) .

Стационарний і малий сигнал сигналу цієї системи чисельно обчислюється використовуючи SCAPS-1D.

Спочатку рішення постійного струму обчислюється алгоритмом постійного струму. Тоді алгоритм змінного струму обчислює комплексне допущення з рішення постійного струму.

Фізична модель

Для рекомбінації інтерфейсів SCAPS-1D використовує модель Pauwells Vanhoutte [206]. Модель розглядає чотири смуги для станів інтерфейсу, тобто смуги провідності та валентності обох напівпровідників на інтерфейсі.

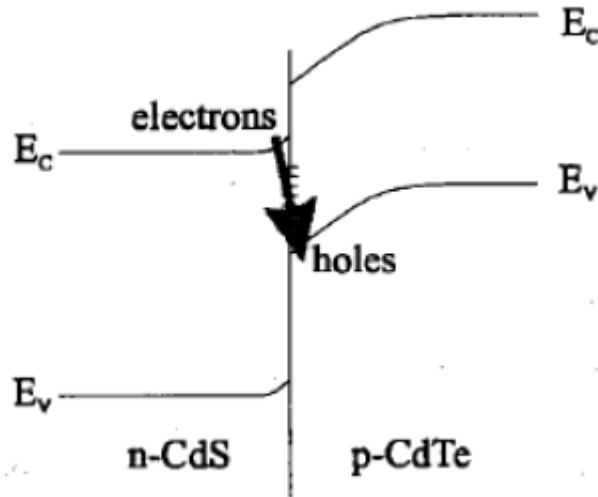


Рис.5.2. Модель Pauwells Vanhoutte гетеропереходу CdS/CdTe [206].

Ця теорія розглядає рекомбінацію електронів одного напівпровідника з дірками іншого напівпровідника разом зі стандартною рекомбінацією електронів з дірками всередині одного і того ж напівпровідника. Тут найважливіший шлях рекомбінації – це рекомбінація «віконних електронів» з «поглинальними»

дірками. Сумарна зарядка в станах інтерфейсу дорівнює розриву діелектричного переміщення на інтерфейсі.

В SCAPS-1D передбачається, що квазі-рівні фермі електронів і дірок перериваються на інтерфейсі, коли струм протікає через інтерфейс. Це враховується, включивши один додатковий вузол на інтерфейсі в числовий алгоритм. Електростатичний потенціал передбачається безперервним на інтерфейсах.

Для пояснення транспорту вільних носіїв через інтерфейс була використана термоіонна теорія викидів. Термоелектричний струм випромінювання електронів для двох напівпровідників прямої смуги з однаковими ефективними масами задається

$$j_{th n} = v_{th n} \left(n^{(1)} \exp\left(-\frac{|\Delta E_c|}{kT}\right) - n^{(2)} \right) \quad (5.6)$$

Де, $j_{th n}$: струм частинки від напівпровідника 1 до 2

$v_{th n}$: теплова швидкість електронів

$n^{(1)}, n^{(2)}$: концентрація електронів

ΔE_c : розрив зони провідності

Аналогічно можна розрахувати струм випромінювання для дірок. При контакті металевого напівпровідника граничні рівняння накладаються на рівняння неперервності для електронів:

$$j_n = S_n (n - n_{eq}) \quad (5.7)$$

де n_{eq} – число електронів на контакті в рівновазі. Якщо електрони є більшістю носіїв на контакті, то:

$$S_n = \frac{A^* T^2}{q N_c} = v_{th n} \quad (5.8)$$

де A^* ефективна константа Річардсона.

Коли електрони є носіями в меншості на контакті, то S_n у рівнянні (5.7) – швидкість поверхневої рекомбінації електронів.

SCAPS-1D використовувався для моделювання J-V характеристик сонячних елементів CdS-CdTe. Основний екран, який з'являється після запуску

SCAPS-1D, показано на рисунку 5.3.

На робочій панелі вводяться температура (K), напруга (V), частота (Гц) та кількість операцій. Серія опорів, опір шунту, освітленість (темно/світло) вводяться на панель запуску.

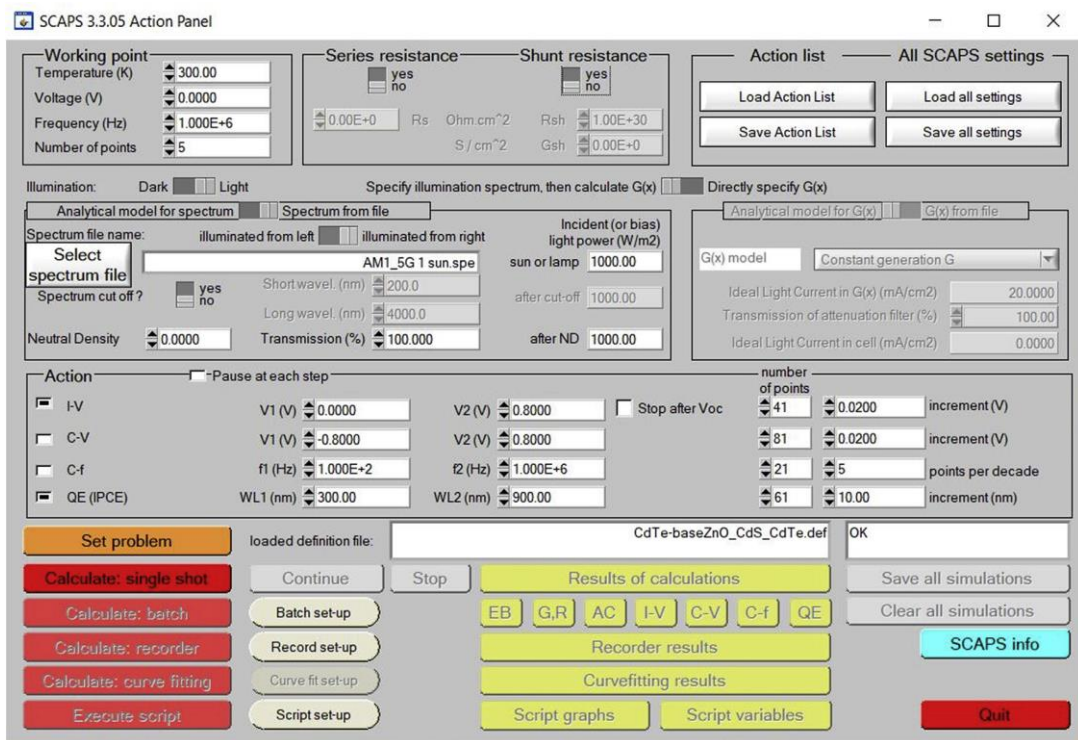


Рис. 5.3. Панель запуску SCAPS.

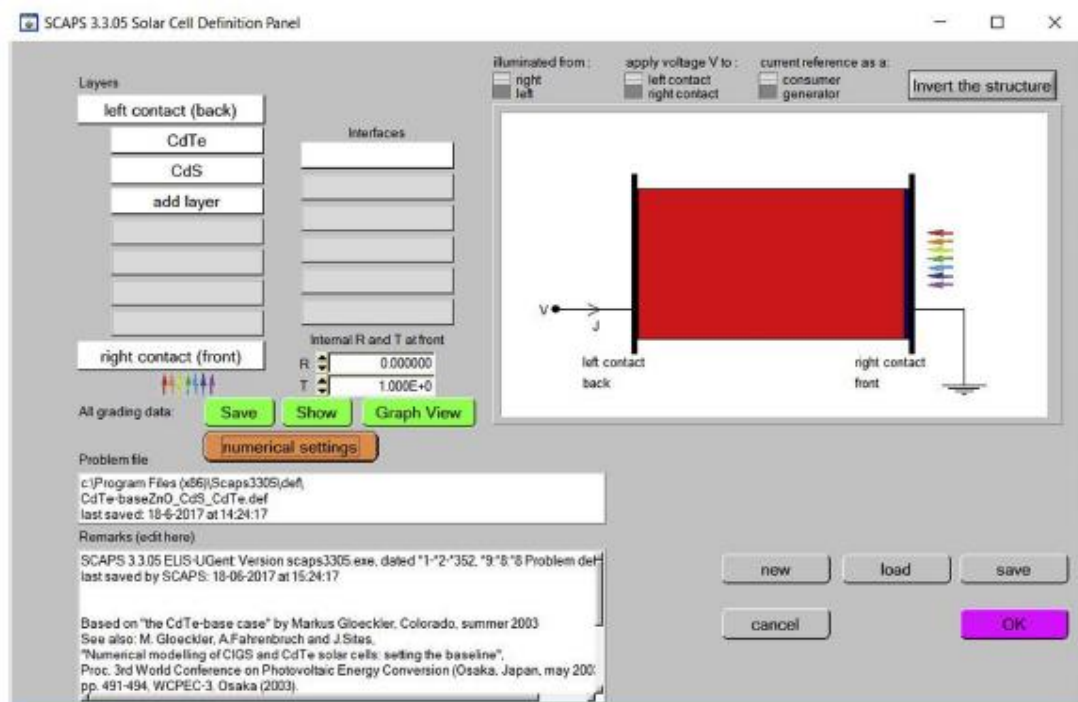


Рис. 5.4. Панель параметрів сонячної комірки SCAPS.

Користувач може отримати результати у вигляді таких характеристик: I-V, C-V, C-f, Q (λ), електричне поле, діаграми забороненої зони, густину носіїв, часткові струми рекомбінації. Для отримання температурної залежності ефективної густини станів і теплової швидкості використовувались прості моделі. Інші параметри, такі як ширина забороненої зони та рухливість, не залежать від температури. Завдання вирішується натисканням на нижню кнопку SET PROBLEM на панелі запуску. На рисунку 5.4 показана панель визначення сонячної комірки SCAPS.

5.3. Фотоелектрична комірка на основі гетеросистеми ZnO/CdS/CdTe: моделювання, характеристики та оптимізація.

Для кожного шару можна встановити конкретні параметри. Параметри матеріалу шарів та контактів були обрані з [31, 168, 213-218] та встановлені технологічними режимами цього дослідження. У таблиці 5.1 наведені параметри, використані в моделюванні SCAPS.

Коефіцієнт заповнення (FF), напруга розімкнутого кола V_{oc} , густина струму J_{sc} та ефективність перетворення фотоенергії η розраховувались як фотоелектричні параметри [31]. Зокрема, FF розраховували наступним рівнянням:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (5.9)$$

де I_{max} і V_{max} – фотострум та фотонапруга для максимальної потужності відповідно, а I_{sc} – фотострум короткого замикання. Параметр η визначається співвідношенням:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (5.10)$$

CdTe – це активна частина сонячної комірки, де відбувається найбільше поглинання та накопичення носіїв. Вимірювання моделювали у світлі під сонячним спектром при падаючій сонячній потужності $P = 1000 \text{ Вт} / \text{м}^2$ і температурі 300 К.

При моделюванні товщина цього шару спочатку змінювалася від 0,5 мкм до 5 мкм з кроком 0,5 мкм, а потім встановлювалася на рівні 3 мкм, а інші параметри залишалися постійними [31]. Визначено, що найоптимальніша товщина поглинаючого шару CdTe $d = 3,0$ мкм, ефективність досягає максимального значення $\eta = 12,18\%$ (рис.5.5), тоді як коефіцієнт заповнення FF збільшується зі зменшенням товщини, і становить 70,74% при товщині шару CdTe $d = 0,5$ мкм.

Таблиця 5.1. Параметри матеріалів використані для симуляції у середовищі SCAPS [31, 168, 213-218].

Параметри	Значення			
	CuO	CdTe	CdS	ZnO
Товщина, μm	3,0	3	0,001-0,05	0,1-0,5
Заборонена зона, eV	1,51	1,5	2,4	3,3
Спорідненість до електронів, eV	4,07	3,9	4,0	4,6
Діелектрична проникність (відносна)	18,1	9,4	10,0	9,0
CB (зона провідності) ефективна густина станів, cm^{-3}	$2,2 \cdot 10^{19}$	$8,0 \cdot 10^{17}$	$2,2 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}$
VB (валентна зона) ефективна густина станів, cm^{-3}	$5,5 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$
Рухливість електронів, $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$	$1,0 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$
Рухливість дірок, $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$	0,1	40	25	25
Теплова швидкість електрона (см/с)	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
Теплова швидкість дірки (см/с)	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
Неглибока рівномірна густина донорів, cm^{-3}		0	$1,1 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
Неглибока рівномірна густина акцепторів, cm^{-3}	$1,0 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	0	0

Проведено оптимізацію гетеропереходів сонячних елементів CdS/CdTe змодельована на основі вище перелічених властивостей поглинаючого та віконного шарів у таблиці 5.1. Для порівняння ми можемо відзначити, що стандартні параметри матеріалу використовувались у файлі SCAPS “CdTe-base.def” у посиланні [206] і було помічено, що коефіцієнт заповнення становив 62,7%, а ефективність сонячного елемента - 15,77% [31].

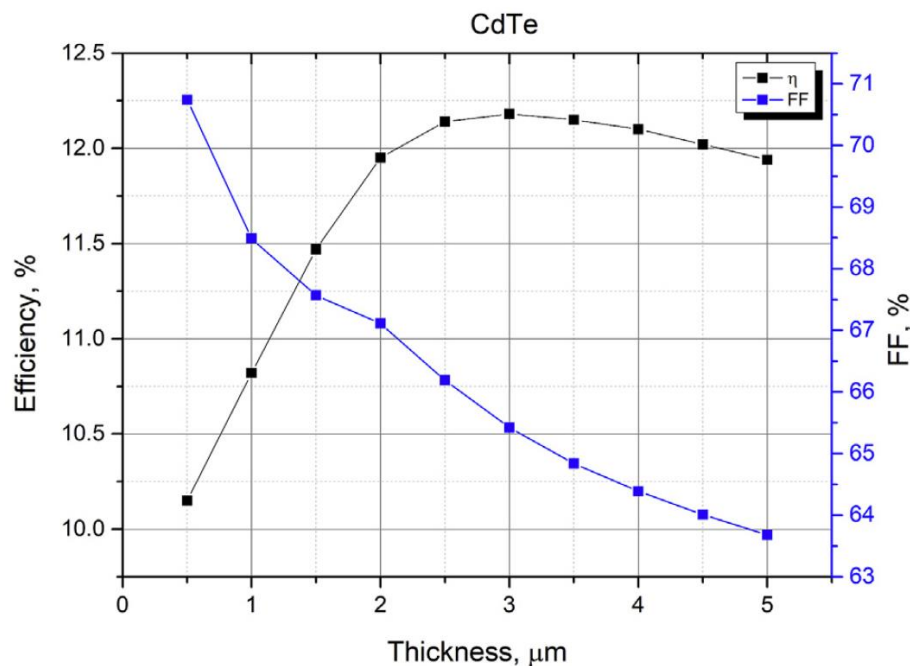


Рис. 5.5. Варіація ефективності η і FF як функція товщини поглинаючого шару CdTe.

Для характеристики гетероструктури CdS/CdTe використовувались залежності J-V та $Q(\lambda)$. Залежність J-V – це найпоширеніший інструмент для характеристики пристроїв сонячних елементів. На рисунку 5.7 показані змодельовані криві J-V, із значеннями V_{oc} , J_{sc} , FF та ККД при різних товщинах віконного шару CdS з товщиною поглинаючого шару CdTe $d = 3$ мкм. Як видно на рисунку 5.7, V_{oc} і J_{sc} зменшуються за рахунок збільшення товщини віконного шару CdS, і, таким чином, ефективність знижується.

Квантова ефективність (QE) – відношення кількості носіїв заряду, поглинутих сонячною коміркою, до кількості фотонів заданої енергії, що падає на сонячну комірку, і розраховується рівнянням:

$$QE[\%] = \frac{\text{number of reacted electrons}}{\text{number of incident photons}} \times 100\% \quad (5.11)$$

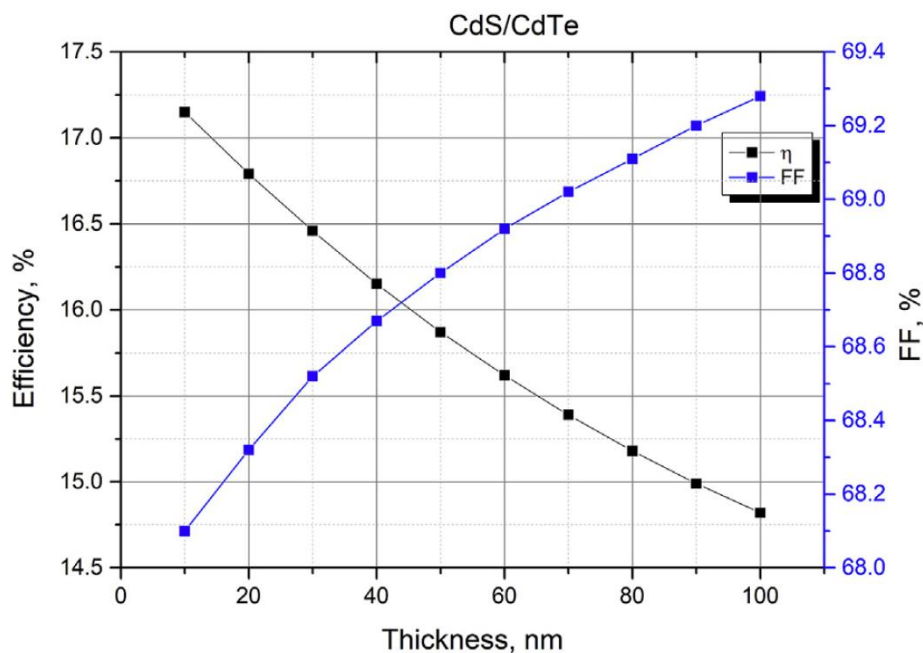


Рис. 5.6. Варіація ефективності η і FF гетеропереходу CdS/CdTe як функції товщини «віконного шару» CdS ($d_{CdTe} = 3$ мкм).

Це пов'язано з реакцією сонячної комірки на різні довжини хвиль світла, що потрапляє на комірку. Проаналізовано вплив товщини поглинаючого шару на квантову ефективність комірки. На рис. 5.8 показана крива квантової ефективності (QE) як функції довжини хвилі гетероструктури CdS/CdTe з різною товщиною шару CdS. Експериментально товщина віконного шару CdS коливалася від 10 до 100 нм, тоді як інші параметри шару поглинання CdTe товщиною $d = 3$ мкм були постійними. На рис. 5.8 показана частина цього діапазону, а саме від 10 нм до 100 нм. Товщина шару CdS 50 нм – це технологічно мінімальна межа для методу відкритого випаровування, і це значення має найкращу ефективність для всього діапазону товщин. Зменшення товщини віконного шару CdS призводить безпосередньо до підвищення продуктивності сонячних батарей шару шару поглинання CdTe за рахунок зменшення втрат поглинання, що відбуваються у віконному шарі, а також можливого підвищення струму короткого замикання. Більше того, зменшення товщини CdS збільшує можливість дифузії CdS до CdTe в процесі виготовлення сонячних елементів.

Така дифузія між віконним шаром та шаром поглиначча може зменшити деформацію, що виникає внаслідок невідповідності решітки, і, таким чином, викликає зменшення дефектів в інтерфейсі [31].

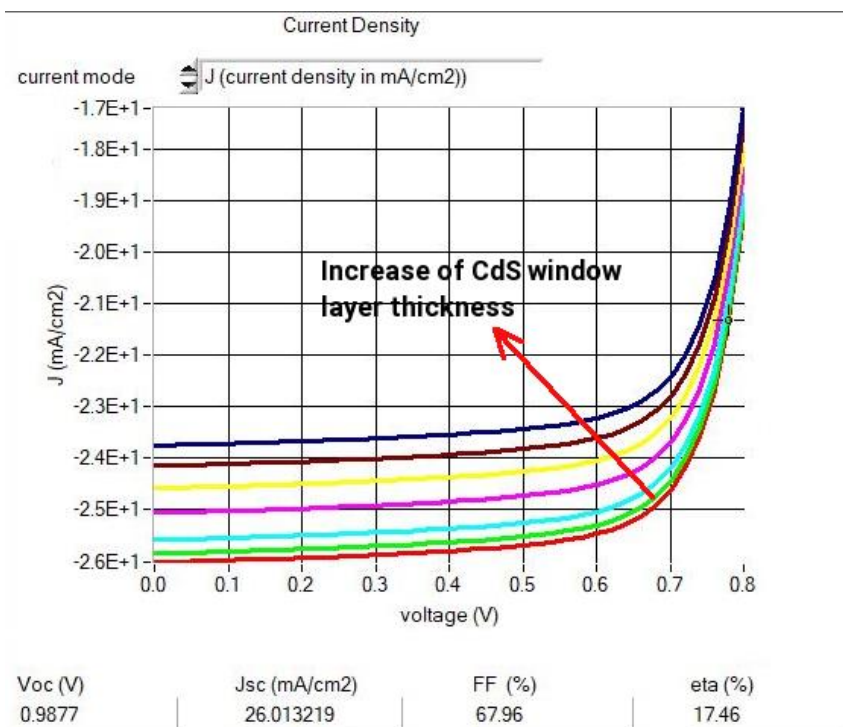


Рис. 5.7. J-V характеристики гетероструктури CdS/CdTe для різних товщин «віконного шару»

Виходячи із рис. 5.8, ефективність комірки збільшується, коли товщина поглинаючого шару зменшується. Зниження товщини віконного шару CdS призводить до збільшення квантової ефективності до 17,15% для товщини 10 нм з коефіцієнтом заповнення $FF = 68,10\%$, напругою $V_{oc} = 0,9848$ В та густиною струму короткого замикання $J_{sc} = 25,58$ mA/cm^2 . Найвища ефективність була досягнута для структури, що містить віконний шар CdS (товщина 10 нм) на шарі поглиначча CdTe (товщиною 3 μm). Квантова ефективність знижується через поверхневу рекомбінацію, відбиттям та малою довжиною дифузії.

Як бачимо з рис. 5.8, зниження QE для довжин хвиль нижче ~ 530 нм пов'язане з товщиною шару CdS. Майже ідеальна горизонтальна лінія відповідає змодельованому шару CdS товщиною 10 нм. Однак, технічним обмеженням із застосуванням методу термічного випаровування є досягнення певної критичної

товщини шару, нижче якого плівка не буде гладкою, і будуть спостерігатися лише деякі нанорозмірні утворення на поверхні CdTe. Це дослідження показує, що оптимальна товщина такого утворення CdS на плівках CdTe становить близько 50 нм. Ця товщина теоретично обмежена при різниці енергій зв'язку структури CdS щодо CdTe.

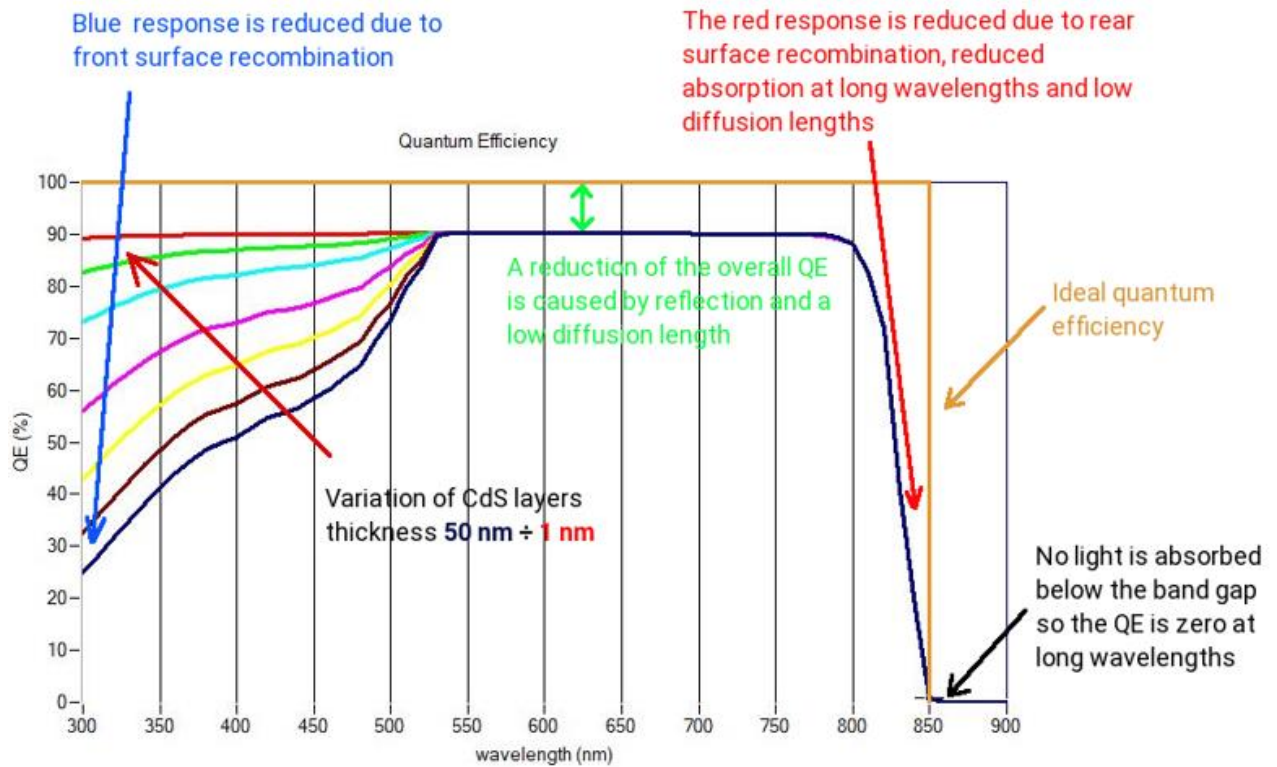


Рис. 5.8. Спектральна реакція гетероструктури CdS/CdTe з різною товщиною віконного шару CdS.

При додаванні верхнього шару ZnO (рис.5.9) на попередньо змодельовану структуру CdS/CdTe з уже фіксованими товщинами шарів CdTe $d = 3$ мкм та CdS $d = 10$ нм, не змінюючи їх, можна відзначити наступне: варіюючи товщину верхнього шару ZnO в межах від 10 нм – 1мкм не спостерігається суттєвих змін значення ефективності (зміни в межах 0,1%) та FF (зміни в межах 0,5%) [168].

Не змінюючи значення товщини шарів CdTe $d = 3$ мкм та CdS $d = 10$ нм змінювали значення товщини шару ZnO в межах 10 – 500 нм. Як і в попередньому випадку суттєвих змін значень ефективності не спостерігалось, однак для фактору заповнення при мінімальному значенні товщини шару ZnO

$d = 10$ нм досягає свого найбільшого значення $FF = 69,06$. На це ми опиратимемося в подальшому моделюванні.

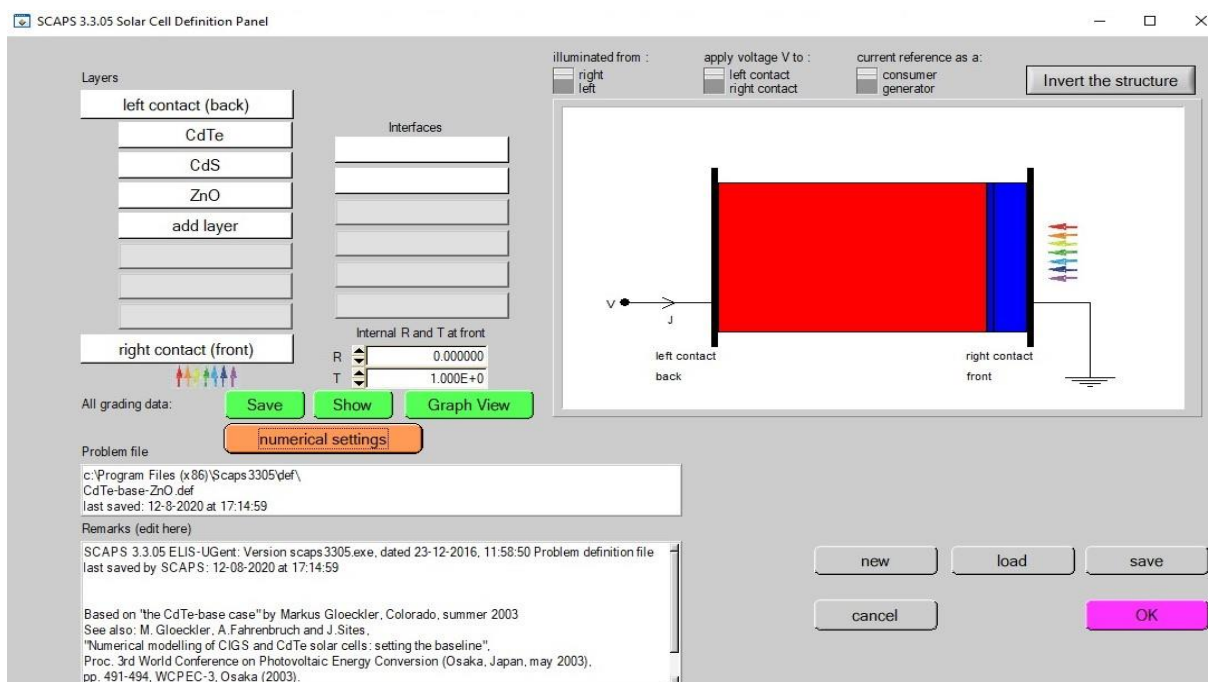


Рис. 5.9. Панель параметрів сонячної комірки SCAPS.

Тому, для отримання найвищого значення ефективності кінцевої структури варіювали товщиною шару CdTe в межах 3 – 5 мкм, товщиною шару CdS в межах 10 – 100 нм та ZnO в межах 10 – 300 нм. Відповідно, провівши серію моделювань, дійшли до наступних висновків:

1) якщо встановити мінімальні товщини шарів CdS (10 нм) та ZnO (10 нм) і змінювати товщину шару CdTe можна спостерігати збільшення значення ефективності і фактору заповнення при збільшенні товщини шару. І найкращі значення досягаються при товщині шару CdTe $d = 4$ мкм, при подальшому збільшенні товщини обраного шару знижується значення величини FF.

2) якщо встановити товщини шарів CdTe (4 мкм) та ZnO (10 нм) та змінювати товщину шару CdS в межах 10 – 100 нм, то слід зазначити, що зі збільшенням товщини шару зростає значення ефективності та зменшується значення величини фактору заповнення (рис. 5.10). Найкращі значення ефективності та фактору заповнення отримані при товщині шару CdS $d = 100$ нм $\eta = 65,17\%$ та $FF = 19,22\%$.

Підібравши найбільш оптимальні товщини шарів CdS та CdTe, варто перевірити вплив шару ZnO на значення η і FF гетероструктури. З цією метою змінювали товщину шару ZnO в межах 10 – 300 нм не змінюючи товщин попередніх шарів (рис.5.11). А наступним кроком змінювати товщину шару CdS встановивши товщину шару ZnO – 300 нм і залишивши товщину шару CdTe – 4 мкм. Більшою мірою ефективність кінцевої структури ZnO/CdS/CdTe залежить від добре підібраних між собою товщин шарів CdS та CdTe

3) при товщині шарів CdS 100 нм, CdTe 4 мкм та ZnO 10 нм отримали найкращі значення Ефективності 19,22 % і Фактору заповнення 65,17 % готової структури ZnO/CdS/CdTe, що порівняно набагато краще як відповідні значення для структури CdS/CdTe. Також перевірили, що змінюючи товщину шару CdS в межах 60-80 нм, а також товщину шару ZnO в межах 100-300 нм можна отримати значення ефективності $\sim 19,22$ % і фактору заповнення $\sim 65,0 - 65,26$ % [168].

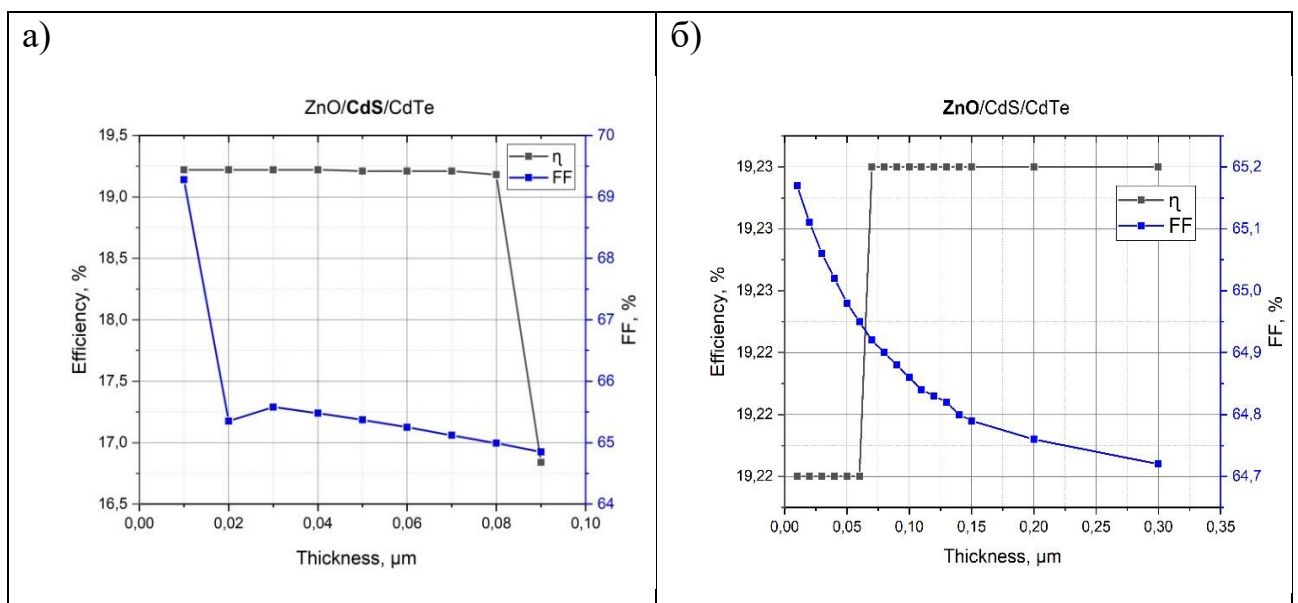


Рис.5.11. Варіація ефективності η і FF гетеропереходу ZnO/CdS/CdTe як функції товщини «віконного шару» (а) CdS ($d_{\text{CdTe}} = 4$ мкм, $d_{\text{ZnO}} = 10$ нм); (б) ZnO ($d_{\text{CdTe}} = 4$ мкм, $d_{\text{CdS}} = 100$ нм,)

5.4. Вплив контактів на загальну ефективність фотоелектричної комірки.

5.4.1. Вимоги до контактному шару та його SCAPS-моделювання.

Використання високоопірного провідного шару (high-resistive transparent HRT) між TCO та віконним шаром CdS підвищить ефективність, обмеживши

ефект нерівномірності [218 – 222]. Нелегований оксид олова ($i\text{-SnO}_2$) або оксид цинку ($i\text{-ZnO}$) є серед матеріалів, що використовуються як шар HRT. У 80-х роках були цікаві дослідження щодо шару заднього контакту (back surface field (BSF)) та його впливу на ефективність сонячних елементів [223, 224]. Велика ширина забороненої зони матеріалу використовується як бар'єр для відштовхування носіїв при гетеропереході CdTe/BSF для мінімізації втрат носіїв на зворотному контакті. Більше того, це знижує рекомбінацію носія на зворотному контакті і тим самим покращує ефективність комірки. У цьому ж контексті дослідження показали, що використання шару, показали, що використання шару дірково транспортно-електронного блокування (HT-EBL) відіграє ту ж роль, що і шар (BSF). Також це сприяє підвищенню ефективності сонячного елемента. Перспективним матеріалом, що використовується як шар HT-EBL у сонячних елементах CdTe, є оксид купросу (Cu_2O і CuO), що має велику заборонену зону у діапазоні 2,1 – 2,61 eV та $\sim 1,51$ eV і провідність типу p [219, 221]. CuO і Cu_2O характеризуються як нетоксичні матеріали, які легко доступні, недорогі і мають високий коефіцієнт поглинання у видимому діапазоні [222]. J. Türck та ін. провели експериментальні дослідження і отримали хороші результати для p-i-n CdTe сонячного елемента, використовуючи оксид міді як зворотний контакт з ефективністю перетворення 15,21% [225]. Ці результати свідчать про те, що матеріали CuO і Cu_2O може бути використані для підвищення ефективності сонячних елементів CdTe.

У даному дисертаційному дослідженні представляємо моделювання шару заднього контакту тонкоплівкових сонячних елементів CdTe за допомогою програмного забезпечення SCAPS. Моделювання проводились при фіксованій товщині попередніх шарів: CdS 100 нм, CdTe 4 мкм та ZnO 10 нм. Дані із параметрами кожного матеріалу наведені в таблиці 5.1. Зокрема, проводилось дослідження матеріалу Cu_2O як матеріалу заднього контакту, але отримані дані не значно підвищували ефективність отриманої комірки через різницю енергії забороненої зони на переході між шарами CdTe/ Cu_2O .

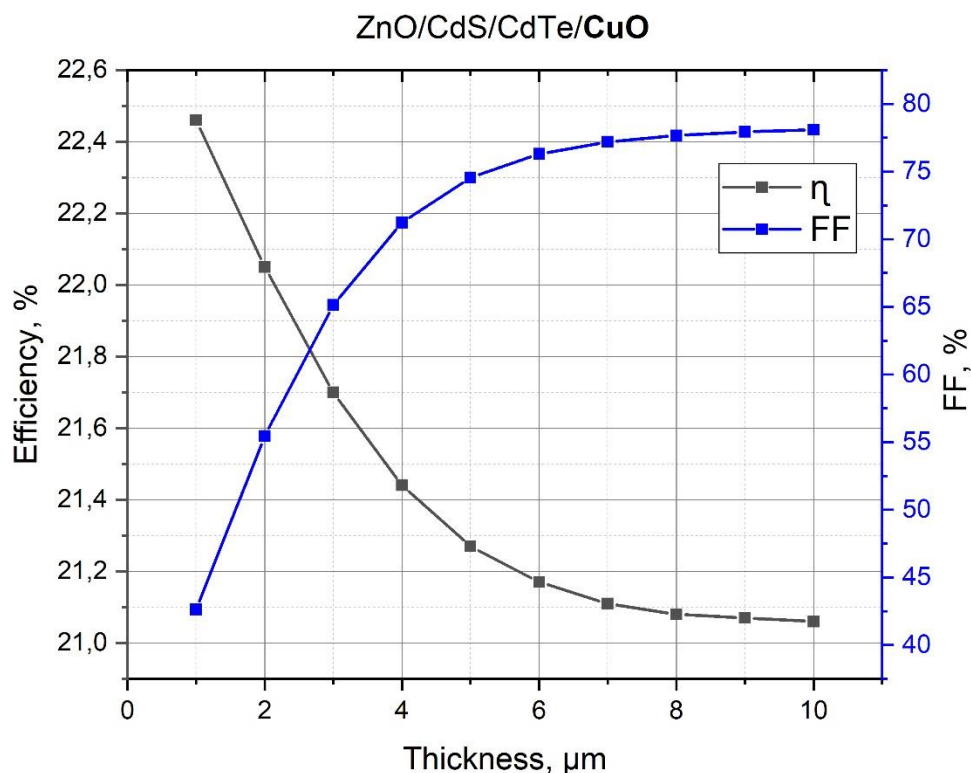


Рис.5.12. Варіація ефективності η і FF гетеропереходу $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CdTe}$ як функції товщини «заднього контакту».

Наступним матеріалом використовувався оксид міді CuO із шириною забороненої зони $\sim 1,51$ еВ. Товщина заднього контакту варіювалась від 1 – 10 мкм з кроком 1 мкм. Зокрема, встановлено, що матеріал заднього контакту впливає на ефективність кінцевої комірки. Найкращі значення ефективності зафіксовані для товщини заднього шару від 1 – 2 мкм і становить $\sim 22 - 22,4$ %.

5.4.2. Технологія отримання нижнього контакту.

Тонкі плівки Cu_2O і CuO осаджувались на скляні та кремнієві підкладки використовуючи модулярну платформу фірми PREVAC реактивним магнетронним розпиленням в змішаній атмосфері аргон-кисень із Cu 99,999% мішені Kurt J. Lesker. Технологічні параметри отриманих тонких плівок показані в таблиці 5.2. Після осадження всі плівки піддавали термічній обробці шляхом відпалу в атмосфері кисню протягом 60 хв при температурі 450°C в печі

Nabertherm LH04 [219 – 221]. Встановлено, що P1Cu осаджувались з фіксованою швидкістю потоку кисню 4 см³/с і P2Cu, P3Cu з 8 см³/с, таблиця 5.2.

Таблиця 5.2. Технологічні параметри тонких плівок Cu₂O, отриманих на кремнієвих і скляних підкладках.

Parameter	P1Cu	P2Cu	P3Cu	P4Cu
Substrates	Silicon and glass			
Thickness of layer [μm]	0.2	0.15	0.2	0.4
Distance between the source and substrate [mm]	74	74	74	58
Pressure [mbar]	2.64·10 ⁻²	2.78·10 ⁻²	2.67·10 ⁻²	1.73·10 ⁻²
Power [W]	~70	~70	~50	~80
Time [min]	10	10	10	40
Oxygen flow rates [cm ³ /s]	4	8	8	3
Argon flow rates [cm ³ /s]	4	4	4	2
Substrate temperature [K]	300	300	300	473.15

Спектри пропускання та відбиття тонких плівок оксидів міді, нанесених на скляні підкладки, вимірювали використовуючи скло в якості еталонної підкладки. На рис. 5.13 (а – д) показані спектри пропускання (для: P1Cu, P2Cu, P3Cu) осаджених плівок Cu₂O та відпалених (P1Cu_a, P2Cu_a, P3Cu_a, P4Cu_a).

Для того, щоб визначити ширину забороненої зони тонких плівок Cu₂O, коефіцієнт пропускання T і коефіцієнт відбиття R були перетворені на коефіцієнт поглинання α у перерахунку згідно співвідношення Таука. Ширина забороненої зони плівок Cu₂O становить 2,20 – 2,48 еВ, а для відпалених плівок 2,03 – 2.40 еВ.

Край поглинання має місце близько 450 нм для всіх зразків (рис. 5,13). Сильний зсув синього кольору спостерігається тут за рахунок ефекту квантового утримання внаслідок зменшення розмірної структури та розміру наночастинок. Криві свіжовирощеної плівки (P1Cu) та відпаленої (P1Cu_a) схожі. З спектрів пропускання видно, що зразок P1Cu має рівномірну структуру і високу пропускну здатність. Пропускна здатність знижується з ~ 20% (для 500 нм, P2Cu)

до 80% і після відпалу для зразків тонких плівок P2Cu_a і P3Cu_a характеризуються меншим значенням пропускання, рис. 5.13 (б, в).

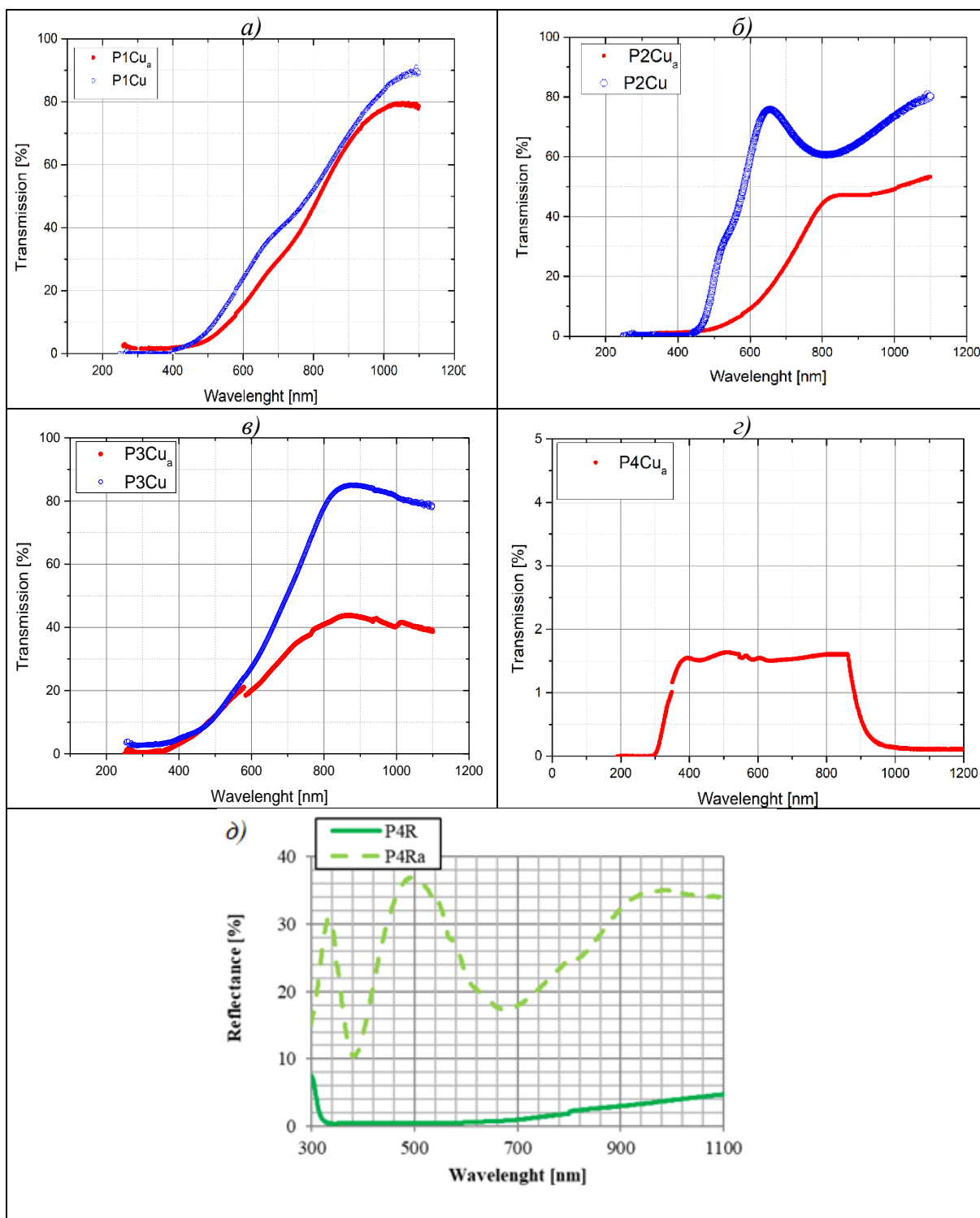


Рис. 5.13. Спектри пропускання зразків: а) P1Cu; б) P2Cu; в) P3Cu, г) P4Cu. (синя лінія – свіжовирощені; червона – після відпалу) та коефіцієнт відбиття д) для P4Cu, P4Ra.

Для зразка P4Cu можна помітити, що коефіцієнт пропускання після відпалу (P4Cu_a) має середню оптичну прозорість 1,5% у діапазоні від 350 до 800 нм (рис.5.13, г). Для цього зразка було проведено дослідження відбивання (рис. 5.13, д). Середнє відбиття становить 20% в діапазоні від 200 до 1000 нм після відпалу. Добре відомо, що плівка з більшим розміром кристаліту має нижчу пропускну здатність [225]. Це можна пояснити тим, що зразки P2Cu, P3Cu, P4Cu стали оптично щільнішими після термічного відпалу, тоді як структура плівок оксиду міді змінюється від пористої структури до більш компактної [226].

Тонкі плівки Cu₂O, вирощені на скляних підкладках, аналізувались за допомогою рентгенівських дифракційних вимірювань. На рис. 5.14 показані рентгенограми оксиду міді Cu₂O для P4Cu та відпаленого зразка P4Cu_a. Для вирощених плівок спостерігаються чотири дифракційні піки та визначаються як напрямки Cu₂O (110), (111), (200) та (220). Для ідентифікації фази використовувався математичний апарат МАТЧ! v.3.6.

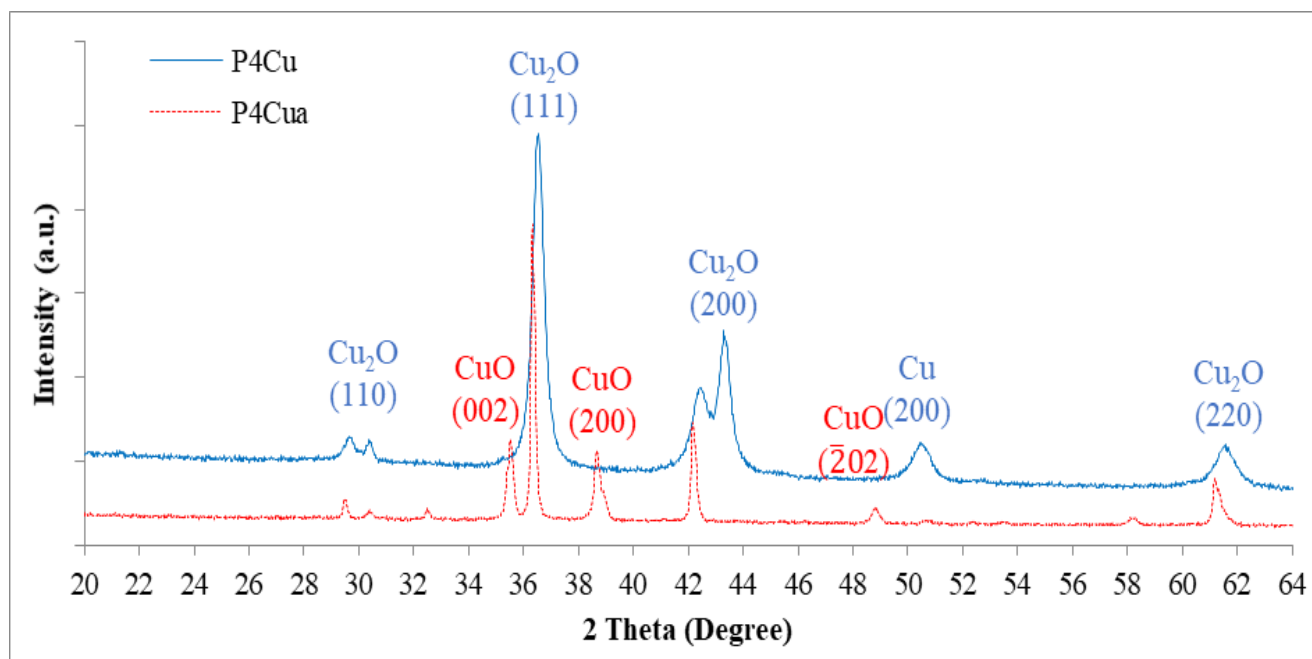


Рис. 5.14. Дифрактограми зразка P4Cu (свіжовирощені – синя лінія, та після відпалу – червона).

Для P4Cu найінтенсивніший пік у спектрі XRD (111) при 36,4° являє собою кристалічний напрямок Cu₂O. Для свіжовирощеного зразка додаткова фаза Cu

(200) знаходиться при $50,4^\circ$. Значення розміру зерна за формулою Шеррера розраховуються для Cu_2O , оціненого за домінуючим (111) піком дифракції і становить $\sim 200,2 \text{ \AA}$. Кристалічна система - кубічна, а кристалічна група – Pn-3m .

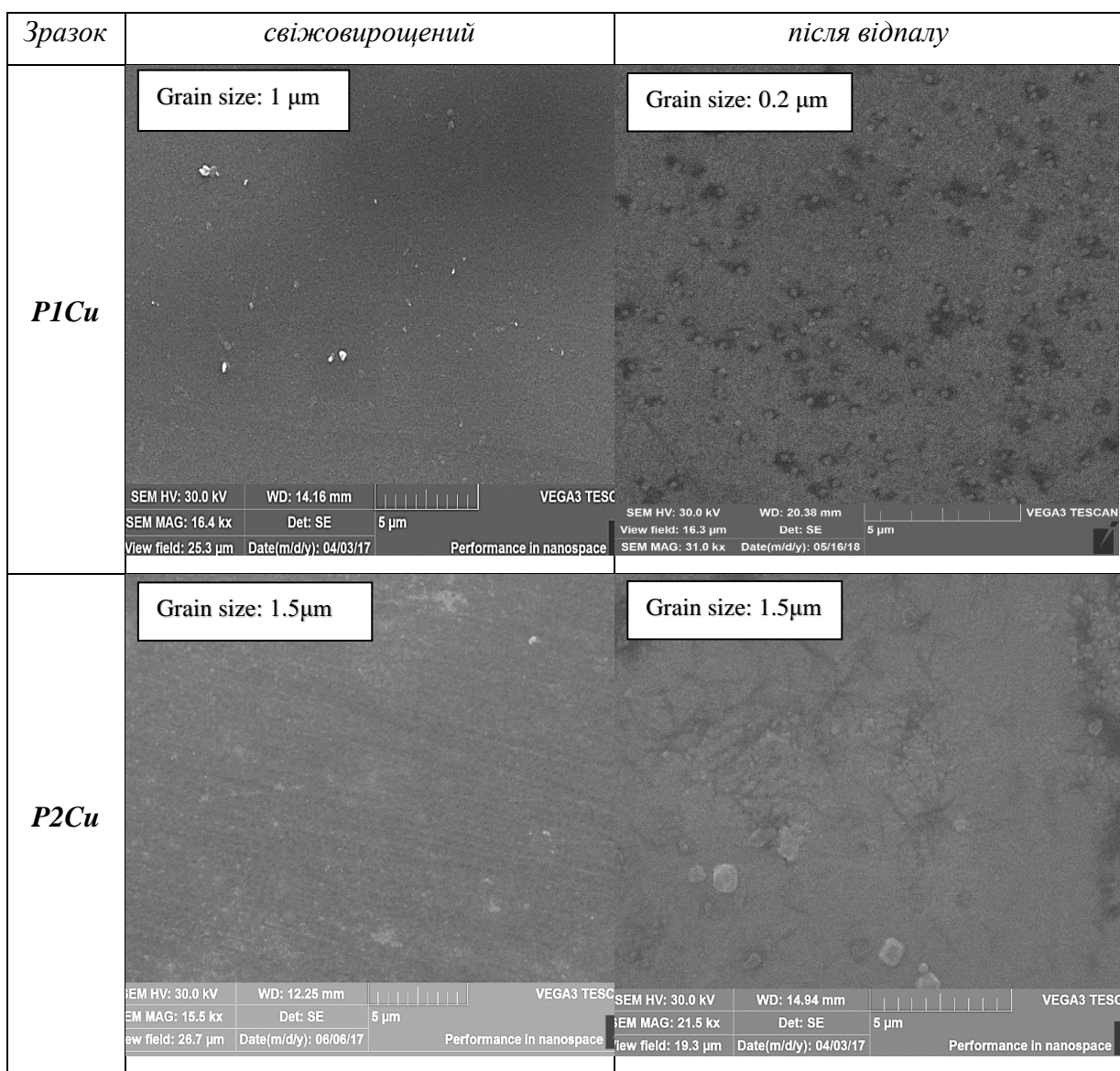


Рис. 5.15. SEM-зображення тонких плівок Cu_2O до і після відпалу: зразок P1Cu і P2Cu.

Зразок P4Cu після відпалу стає нестабільним і частково перетворюється на CuO (тенорит). XRD-дифрактограми показують піки близько 2θ : $35,6$; $38,7$ та $48,9^\circ$, що відповідає відображенням (002), (200) та $(\bar{2}02)$ площин CuO . Ця картина показує, що в оксиді міді P4Cu тонкі плівки, відпалені при 450°C , співіснують дві фази: CuO і Cu_2O ($29,6$ – найінтенсивніший пік $36,4$; $42,3$ і $61,4$

відповідають площинам (110); (111); (020) і (220) відповідно). При цій температурі плівка оксиду міді може не повністю окислюватися.

Після відпалу розміри зерен тонкої плівки збільшувались до $\sim 1000 \text{ \AA}$, а піки значно вужчі, ніж для вирощеної. Спостерігається незначний зсув піків через наявність інших фаз CuO . Кристалічність структури тонкої плівки після відпалу зросла з 82,7% до 83,8%. Стала гратки для тонких плівок Cu_2O до і після відпалу однакова, і добре узгоджується зі стандартним значенням $a = 4.2685 \text{ \AA}$.

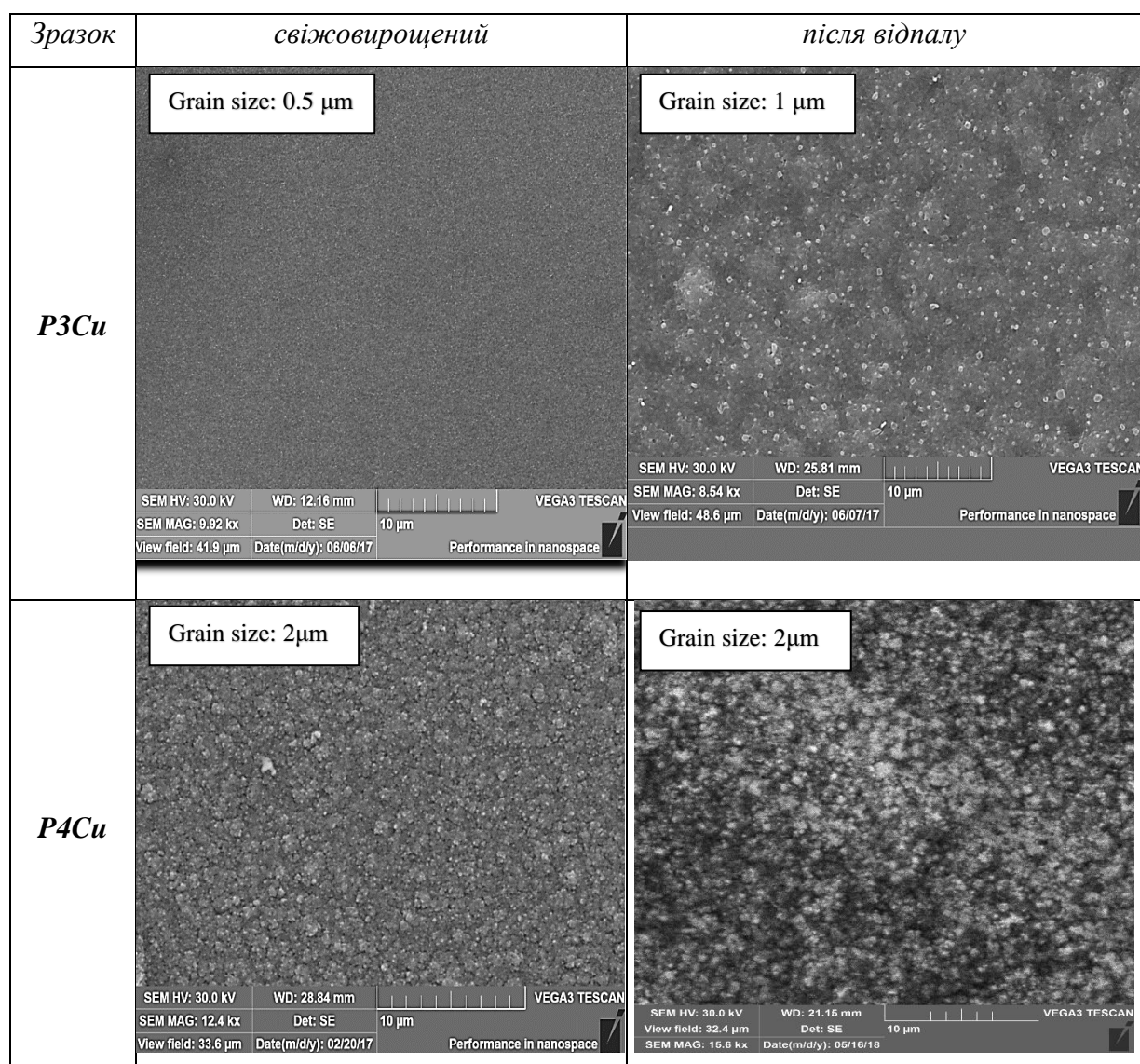


Рис. 5.15. SEM-зображення тонких плівок Cu_2O до і після відпалу: зразок P3Cu і P4Cu.

Морфологія поверхні свіжовирощених плівок Cu_2O та відпалених осаджених на кремнієві підкладки, аналізувались методом скануючої

електронної мікроскопії і показані на рисунках 5.14–5.15. Відпалені плівки при температурі 450 ° С демонстрували суцільну та однорідну зернисту поверхню, як це спостерігається на рис. 5.14 та рис. 5.15. Дані SEM для оксиду міді показали щільні сферичні утворення і відсутні видимі дефекти свідчать про те, що плівки повністю перетворені на CuO. Розмір зерна відпаленої плівки (P1Cu_a) становлять близько 0,2 мкм, як показано на рис. 5.14. Середній розмір зерна становить приблизно 1 – 1,5 мкм для P1Cu та P2Cu з рис. 5.14. Однак розмір зерна, отриманий із SEM-аналізу, більший, ніж розмір оцінений із XRD. Можливе пояснення полягає в тому, що результат, отриманий в результаті вимірювань XRD, відображає розмір кристалічного домену, а не фізичний розмір частинок, яке припускає, що спостережувані частинки можуть містити багатодоменими в межах частинок або полікристалічних частинок [227].

У середовищі комп'ютерної симуляції фотоелектричних структур SCAPS виконано комплексне моделювання оптичних та фотоелектричних властивостей гетеросистеми на основі сполук II-VI: ZnO/CdS/CdTe. Із врахуванням технологічних можливостей методу осадження у відкритому вакуумі здійснено оптимізацію таких властивостей, залежно від параметрів, які можна задавати експериментально: час осадження, вибір матеріалу підкладки, тощо.

Для окремих шарів та для гетероструктур на їх основі проаналізовано ряд фотоелектричних параметрів: коефіцієнт заповнення (FF), напруга розімкненого кола V_{oc} , густина струму J_{sc} та ефективність перетворення фотоелектричної енергії (ККД). На основі вибору шарів гетероструктури та кореляції їх товщини, отримано оптимальні чисельні дані вказаних характеристик. Для отримання найвищого значення ефективності кінцевої структури варіювали товщиною шару CdTe в межах 3 – 5 мкм, товщиною шару CdS в межах 10 – 100 нм та ZnO в межах 10 – 300 нм.

Оптимальні значення ефективності (19,22 %) та фактору заповнення (65,17 %) для фотоелектричної гетероструктури ZnO/CdS/CdTe досягнуто при

товщині шарів CdS 100 нм, CdTe 4 мкм та ZnO 10 нм, що суттєво вище за відповідні значення для структури CdS/CdTe. Показано, що варіюючи товщину шару CdS в межах 60-80 нм, а товщину шару ZnO в межах 100-300 нм, можна у таких самих межах отримати значення ефективності (~19,22 %) і фактору заповнення (~65,0 – 65,26 %).

Література до розділу:

5, 31, 168, 196 – 227.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Розроблено випарну комірку із системою мікронагрівачів для оптимізації процесів осадження тонких плівок CdS, CdTe методом осадження із парової фази у відкритому вакуумі, яка дозволила отримувати тонкоплівкові конденсатів різної товщини при заданих різних температурах підкладки у єдиному технологічному циклі, що дозволяє зафіксувати склад вихідного матеріалу та ефективно досліджувати процеси зародження і росту плівок.

2. На основі АСМ-досліджень встановлено, що ріст тонких плівок CdTe як на кремнієвій, так і на скляній підкладках за досліджуваних значень технологічних факторів реалізується за механізмом Странскі-Крастанова – спершу наростає шар CdTe із подальшим утворенням на конденсованій плівці окремих рівномірно розподілених нанооб'єктів. Причому, найбільш ймовірна висота рельєфу складає біля 25 нм для плівок осаджених на кремнієві підкладки і близько 35 нм для плівок, осаджених на скляні підкладки.

3. Вперше для плівок CdTe на основі обробки АСМ виконано аналіз періодичності розташування поверхневих наноутворень за допомогою перетворень Фур'є в оберненому просторі, на основі якого зроблено висновок про реконструкцію ґратки із збільшенням товщини плівки від початкової кубічної через моноклінну у гексагональну.

4. СЕМ-дослідження тонких плівок CdS вказали на формування поверхневого конденсату у вигляді пластинчастої форми – «луски», розміри яких визначаються часом осадження. Збільшення часу осадження призводить до зменшення латеральних розмірів таких пластин: від близько 30 мкм при часі осадження 60 с (тонкі плівки) до ~ 20 мкм при часі осадження 90 с (товстіші плівки). Встановлено, що відпал сприяє зменшенню нормальних розмірів поверхневих наноутворень та спричинює режим коалесценції. Зокрема, середні значення висот зменшуються втричі, від ~ 33 нм до ~ 9 нм і поверхня плівки стає більш гладкою.

5. Досліджено спектральні властивості тонких плівок та гетеросистем на основі напівпровідників II-VI. При цьому встановлено нові факти та закономірності. Зокрема:

– На основі спектрів оптичного поглинання, побудованих для прямих дозволених переходів, визначено оптичну ширину забороненої зони для плівок CdTe (1,48 eV). Показано, що залежно від технологічних параметрів осадження у методі випаровування у відкритому вакуумі, ширина забороненої зони зменшується від значень 1,54 до 1,43 eV.

– Визначено край фундаментального поглинання ($E_g = 2,38$ eV) плівок CdS та підтверджено високу структурну досконалість тонких плівок завдяки наявності періодичних максимумів та мінімумів внаслідок явищ інтерференції.

– Показано, що край поглинання формується прямими міжзонними оптичними переходами завдяки лінійному характеру залежностей $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$. Встановлені значення краю поглинання для осаджених плівок бінарних сполук складали: ~ 350 нм (ZnO), ~ 500 нм (CdS), ~ 800 нм (CdTe).

6. Методом Сванеполья для тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS/CdTe визначено спектральні залежності основних оптичних констант: максимум і мінімум спектру пропускання, показник заломлення матеріалу, теоретичну товщину плівки, порядок інтерференції, коефіцієнт поглинання, оптичну провідність. Зокрема, показано, що для гетеропереходу CdS/CdTe спостерігається значне збільшення коефіцієнта поглинання світла, перш за все, в короткохвильовій області спектра, що пов'язано з тим, що тонкий шар CdS, завдяки великій ширині забороненій зоні (2,42 eV), відіграє для світла роль «вікна поглинання».

7. Досліджено характер зміни спектральних характеристик залежно від технологічних факторів. Зокрема, показано, край смуги поглинання, який для зразків CdTe починається близько 790-805 нм, зміщується до більшої довжини хвилі у міру зростання товщини зразків. Висока прозорість плівок (85 - 90%) та рівномірно узгоджені положення максимумів та мінімумів інтерференційної картини в прозорій області свідчать про їх оптичну однорідність. Зміщення краю

поглинання після відпалу свідчить про значне зниження пропускання відпалених плівок, що пов'язано зі зміною морфології поверхні, структури зерна та щільності дефектів.

8. На основі вибору шарів гетероструктури та кореляції їх товщини, отримано оптимальні чисельні дані вказаних характеристик. Для отримання найвищого значення ефективності кінцевої структури варіювали товщиною шару CdTe в межах 3 – 5 мкм, товщиною шару CdS в межах 10 – 100 нм та ZnO в межах 10 – 300 нм.

9. Оптимальні значення ефективності (19,22 %) та фактору заповнення (65,17 %) для фотоелектричної гетероструктури ZnO/CdS/CdTe досягнуто при товщині шарів CdS 100 нм, CdTe 4 мкм та ZnO 10 нм, що суттєво вище за відповідні значення для структури CdS/CdTe. Показано, що варіюючи товщину шару CdS в межах 60-80 нм, а товщину шару ZnO в межах 100-300 нм, можна у таких самих межах отримати значення ефективності (~19,22 %) і фактору заповнення (~65,0 – 65,26 %).

Список використаних джерел

- [1] Gibson L., Wilman E. N., Laurance W. F. How green is 'green' energy?. *Trends in ecology & evolution*. 2017. Vol. 32, No. 12. P. 922–935.
- [2] Tour J. M., Kittrell C., Colvin V. L. Green carbon as a bridge to renewable energy. *Nature materials*. 2010. Vol. 9, No. 11. P. 871–874.
- [3] Johansson B. Security aspects of future renewable energy systems – A short overview. *Energy*. 2013. Vol. 1, No. 61. P. 598-605.
- [4] Timmons D., Harris J. M., Roach B. The economics of renewable energy. *Global Development and Environment Institute, Tufts University*. 2014. Vol. 52. P. 1-52. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.648.183&rep=rep1&type=pdf>.
- [5] Heal G. Reflections – the Economics of Renewable Energy in the United States, Review of Environmental Economics and Policy. *Oxford University Press for Association of Environmental and Resource Economists*. 2010. Vol. 4, No 1. P. 139-154. URL: <https://www.nber.org/papers/w15081.pdf>.
- [6] Nykyruy L., Yakubiv V., Wisz G., Hryhoruk I., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R. Book title: Renewable Energy - Resources, Challenges and Applications. Chapter title: Energy policy at the EU – non-EU border: critical analysis, opportunities and improve for the future. *InTechOpen*. London. 2020. URL: <https://www.intechopen.com/books/renewable-energy-resources-challenges-and-applications/renewable-energy-in-ukraine-poland-region-comparison-critical-analysis-and-opportunities>.
- [7] Šimelytė A., Dudzevičiūtė G. Consumption of renewable energy and economic growth. *Contemporary issues in business, management and education*. 2017. Vol. 9. P.232-241.
- [8] Wisz G., Nykyruy L., Yakubiv V., Hryhoruk I., Yavorskyi R. Impact of Advanced Research on Development of Renewable Energy Policy: Case of Ukraine. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*. 2018. Vol. 8, No. 4. P. 2367-2384.

- [9] Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *In Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. P. 80-84.
- [10] Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*. 2002. Vol. 295, No. 5564. P. 2425-2427.
- [11] Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. Plastic solar cells. *Advanced functional materials*. 2001. Vol. 11, No. 1. P. 15-26.
- [12] Thompson B.C., Fréchet J.M. Polymer–fullerene composite solar cells. *Angewandte chemie international edition*. 2008. Vol. 47, No. 1. P. 58-77.
- [13] Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S.T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced materials*. 2010. Vol. 22, No. 20. P. 135-138.
- [14] Li G., Zhu R., Yang Y. Polymer solar cells. *Nature photonics*. 2012. Vol. 6, No. 3. P. 153-161.
- [15] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*. 2012. Vol. 338, No. 6107. P. 643-647.
- [16] Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykally R., Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials*. 2005. Vol. 4, No. 6. P. 455-459.
- [17] Tian B., Zheng X., Kempa T.J., Fang Y., Yu N., Yu G., Huang J., Lieber C.M. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*. 2007. Vol. 449, No. 7164. P. 885-889.
- [18] Khrypunov G., Romeo A., Kurdesau F., Bätzner D.L., Zogg H., Tiwari A.N. Recent developments in evaporated CdTe solar cells. *Solar energy materials and solar cells*. 2006. Vol. 90, No. 6. P. 664-677.
- [19] Litovchenko V.G., Klyui N.I. Solar cells based on DLC film–Si structures for space application. *Solar energy materials and solar cells*. 2001. Vol. 68, No. 1. P. 55-70.

- [20] Kosyachenko L.A., Mazur M.P. Hot-carrier far infrared emission in silicon. *Semiconductors*. 1999. Vol. 33, No. 2. P. 143-146.
- [21] Brus V.V. On quantum efficiency of nonideal solar cells. *Solar Energy*. 2012 Vol. 86, No. 2. P. 786-791.
- [22] Kosyachenko L.A., Mathew X., Paulson P.D., Lytvynenko V.Y., Maslyanchuk O.L. Optical and recombination losses in thin-film Cu (In, Ga) Se₂ solar cells. *Solar energy materials and solar cells*. 2014 Vol. 130 P. 291-302.
- [23] Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. *Journal of nano-and electronic physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05016 - 05016-5.
- [24] Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40, No. 6. P. 710-727.
- [25] Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Yavorskyi R. Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. *Nanoscale research letters*. 2017. Vol. 12, No. 1. P. 253-260.
- [26] Green M.A., Hishikawa Y., Warta W., et al. Solar cell efficiency tables (version 55). *Progr Photovolt Res Appl*. 2020. Vol. 28, No. 1. P. 3-15.
- [27] Green M.A., Hishikawa Y., Warta W., et al. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progr Photovolt Res Appl*. 2018. Vol. 26, No. 1. P. 3-12.
- [28] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. Solar cell efficiency tables (version 33). *Progr Photovolt Res Appl*. 2009. Vol. 17, No. 1. P. 85-94.
- [29] IRENA. Global energy transformation: A roadmap to 2050 (2019 edition), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2019. P. 1-52. URL: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Apr/IRENA_Global_Energy_Transformation_2019.pdf.
- [30] Romeo A. CdTe and CuInGaSe₂ Thin-Film Solar Cells. In *Solar Cells and Modules*. Springer, Cham. 2020. P. 197-217.

- [31] Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Wisz G., Potera P. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Optical Materials*. 2019. Vol. 92. P. 319-329.
- [32] Rahman M. F., Hossain J., Kuddus A., Tabassum S., Rubel M. H., Shirai H., Ismail A. B. A novel synthesis and characterization of transparent CdS thin films for CdTe/CdS solar cells. *Applied Physics A*. 2020. Vol. 126, No. 2. P. 145.
- [33] Özen Y. The enhancement in cell performance of CdTe-based solar cell with Si/SiO₂ distributed Bragg reflectors. *Applied Physics A*. 2020. Vol. 126, No. 8. P. 1-6.
- [34] Iqbal K., Ikram M., Afzal M., Ali S. Efficient, low-dimensional nanocomposite bilayer CuO/ZnO solar cell at various annealing temperatures. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. 2018. Vol. 7, No. 2. P. 4.
- [35] Dhamodharan P., Manoharan C., Bououdina M., Venkadachalapathy R., Ramalingam S. Al-doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell. *Solar Energy*. 2017. Vol. 141. P. 127-144.
- [36] Медведев С.А. Физика и химия соединений АПВVI / С. А. Медведев – М.: Мир. 1970. – 624 с.
- [37] Greenberg J. H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2003. Vol. 47. P. 196–238.
- [38] Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *Phil. Res. Repts*. 1959. Vol. 14. P.361–492.
- [39] Grill R., Zappettini A. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2004. Vol. 48. P. 209–244.
- [40] Fang R., Brebrick R. F. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurement. *J. Phys. Chem Solids*. 1996. Vol. 57, No. 4. P. 440–450.
- [41] Brebrick R. F., Fang R. CdTe II: defect chemistry. *J. Phys. Chem Solids*. 1996. Vol. 57, No. 4. P. 451–460.
- [42] Greenberg J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth. *Journal of Crystal Growth*. 1999. Vol. 197. P. 406–412.

- [43] Ching-Hua S., Yi-Gao S., Lehoczky S. L. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport. *Journal of Crystal Growth*. 1998. Vol. 183. P. 519–524.
- [44] Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
- [45] Абрикосов Н. Х., Банкаина В. Ф., Порецкая Л. В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 219 с.
- [46] Георгобиани А. Н., Шейкман М. К. Физика соединений АІВVI. М.: Наука, 1986. 465 с.
- [47] Фреїк Д. М., Галушак М. О., Прокопів В. В., Горічок І. В., Фреїк Н. Д. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том III. Сполуки АІВVI. Частина I. Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кристалів кадмій телуриду (огляд): Івано-Франківськ, 2010. 394 с.
- [48] Фреїк Д. М., Чобанюк В. М., Галушак М. О., Криницький О. С., Матеїк Г. Д. Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан, тенденції розвитку (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 1. С. 7-20.
- [49] Ching-Hua S., Sha Y., Lehoczky S. L., Liu H., Fang R., Brebrick R. F. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport. *Journal of Crystal Growth*. 1998. Vol. 183. P. 519–524.
- [50] Kobayashi M. Über die Legierungen des Tellurs mit Cadmium und Zinn. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1911. Vol. 69, No. 1. P. 1-9.
- [51] Lawson W. D., Nielsen S., Putley E. H., Young A. S. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids*. 1959. Vol. 9, No 3-4. P. 325-329.
- [52] Mason D. R., O’Kane D. F. Preparation and Properties of Some Peritectic Semiconducting Compounds. *Proceedings International Conference on Semiconductor Physics*, Prague, 1960. P. 1026–1031.

- [53] Lorenz M. R. Phase equilibria in the system Cd—Te. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1962. Vol. 23, No. 7. P. 939–947.
- [54] Sysoev L. A., Raiskin E. K., Gur'ev V. R. Measurement of the Melting Point of Sulfides, Selenides, and Tellurides of Zn and Cd. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1967. Vol. 3, No. 2. P. 390–391.
- [55] Steininger J., Strauss A. J., Brebrick R. F. Phase Diagram of the Zn-Cd-Te Ternary System. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970. Vol. 117, No. 10. P. 1305.
- [56] Фочук П. М. Природа точкових дефектів легованого кадмій телуриду: дис. д-ра хім. наук: 02.00.21 / НАН України; Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.М.Францевича. К., (2006).
- [57] Коровянко О. О. Квазіхімічні реакції між дефектами в CdTe, легваному металами III-A підгрупи: дис. канд. хім. наук: 02.00.21 / НАН України. Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.М. Францевича. К.,(2003).
- [58] Писклинець У. М. Механізми дефектоутворення і термодинамічний n-p-перехід у бездомішковому та легваному кадмій телуриді при двотемпературному відпалі: дис. канд. хім. наук: 02.00.21 / Прикарпатський національний ун-т ім. Василя Стефаника. Івано-Франківськ, (2005).
- [59] Горічок І. В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легваних галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду: дис. канд. хім. наук: 02.00.21 / Прикарпатський національний ун-т ім. Василя Стефаника. Івано-Франківськ, (2010).
- [60] Паращук Т.О. Термодинамічні властивості халькогенідних кристалів II-VI: моделювання та розрахунок: дис. канд.ф-м.н. 01.04.07 / Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича. Чернівці, (2015).
- [61] Woodbury H. H. Measurement of the Cd-CdS liquidus. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963. Vol. 24, No. 7. P. 881–884.
- [62] Ohata K., Saraie J., Tanaka T. Phase diagram of the CdS-CdTe pseudobinary system. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1973. Vol. 12, No. 8. P. 1198.
- [63] Tiede E., Schleede A. Krystallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvorgang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. (I. Mitteilung zur Kenntnis

- anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1920. Vol. 53, No. 9. P. 1721–1725.
- [64] Addamiano A. The melting point of cadmium sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*. 1957. Vol. 61, No. 9. P. 1253-1254.
- [65] Chuang Y. Y., Hsieh K. C., Chang Y. A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal-sulfur systems: Part V. A reevaluation of the Fe-S system using an associated solution model for the liquid phase. *Metallurgical Transactions B*. 1985. Vol. 16, No. 2. P. 277–285.
- [66] Massalski T., Subramanian P. R. Hf (Hafnium) Binary Alloy Phase Diagrams. *Cleveland: ASM international*, 1990.
- [67] Ellmer K., Klein A. ZnO and its applications. In *Transparent conductive zinc oxide*. 2008. Springer, Berlin, Heidelberg. P. 1-33.
- [68] Vannerberg N. G. *Ark. Kemi*. 1959. Vol. 14. P. 119–124.
- [69] Anthrop D. F., Searcy A. W. Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide. *The Journal of Physical Chemistry*. 1964. Vol. 68, No. 8. P. 2335–2342.
- [70] Hagemark K. I., Toren P. E. Determination of Excess Zn in ZnO: The Phase Boundary. *Journal of The Electrochemical Society*. 1975. Vol. 122, No. 7. P. 992.
- [71] Tomlins G. W., Routbort J. L., Mason T. O. Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide. *Journal of applied physics*. 2000. Vol. 87, No. 1. P. 117–123.
- [72] Lott K., Shinkarenko S., Kirsanova T., Türn L., Gorohova E., Grebennik A., Vishnjakov A. Excess Zn in ZnO. *physica status solidi (c)*. 2004. Vol. 1, No 9. P. 2237–2242.
- [73] Chu, Ting L., Shirley S. Chu. Thin film II–VI photovoltaics. *Solid-State Electronics*. 1995. Vol. 38, No. 3. P. 533-549.
- [74] Haddout A., Raidou A., Fahoum M. Influence of the layer parameters on the performance of the CdTe solar cells. *Optoelectronics Letters*. 2018. Vol. 14, No 2, 1. P. 98–103.
- [75] Deng Y., Yang J., Yang R., Shen K., Wang D., Wang D. Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell. *Aip Advances*. 2016. Vol. 6. P. 015203.

- [76] Manikandan K., Mani P., Fermi P., Inbaraj H., Joseph T. D., Thangaraj V., Dilip C. S., Joseph J. Prince. Effect of molar concentration on structural, morphological and optical properties of CdS thin films obtained by SILAR method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2014. Vol. 52. P. 354–359.
- [77] Anbarasi M., Nagarethinam V.S., Baskaran R., Narasimman V. Studies on the structural, morphological and optoelectrical properties of spray deposited CdS:Pb thin films. *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*. 2016. Vol. 18, No. 1. P. 72–77.
- [78] Kamble V. K., Pujari V. B. Electrical and Micro-structural Properties of Cadmium Chalcogenides: A Comparative Study. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2015. Vol. 5, No. 3. P. 172–176.
- [79] Jamal M., Abu-Jafar M. S., Dahliah D. Disclosing the structural, phase transition, elastic and thermodynamic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) using LDA exchange correlation. *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 2213–2223.
- [80] Karazhanov S. Zh., Lew Yan Voon L. C. Ab initio studies of band parameters of AIII BV and AII BVI zinc-blende semiconductors. *Фізика и техніка напівпровідників*. 2005. Vol. 39, No. 2. P. 177–188.
- [81] Panchal C. J., Opanasyuk A. S., Kosyak V. V., Desai M. S., Protsenko I. Yu. Structural and Substructural Properties of the Zinc And Cadmium Chalcogenides Thin Films (a Review). *J. Nano- Electron. Phys.* 2011. Vol. 3, No. 1. P. 274–301.
- [82] Lalitha S., Karazhanov S. Zh., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B*. 2007. Vol. 387. P. 227–238.
- [83] Гургула Г. Я., Вінтоняк Т. П., Фреїк Н. Д. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 338–343.
- [84] Ting L., Chu S. S. Thin film II–VI photovoltaics. *Solid-State Electronics*. 1995. Vol. 38, No. 3. P. 533–549.
- [85] Madelung O. Semiconductors—basic data. Springer Science & Business Media, 2012.

- [86] Hartnagel H. L., Dawar A. L., Yain A. K., Jajadish C. Semiconducting Transparent Thin Films. *Inst. Of Physics, Bristol*. 1995.
- [87] Khan A. A. X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. 1968. Vol. 24, No. 3. P. 403.
- [88] Reeber R. R. Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. *Journal of applied physics*. 1970. Vol. 41, No. 13. P. 5063–5066.
- [89] Adachi S. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. *John Wiley & Sons*. 2005. P. 373.
- [90] Chase Jr, M., NIST-JANAF. Thermochemical Tables. Forth Edition/Chase MW, Jr. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph*, 1998. Vol. 9. P. 1951.
- [91] Shaaban E. R., Afify N., El-Taher A. Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 482, No. 1-2. P. 400-404.
- [92] More P. D. Role of substrate temperatures on structural, optical, wetting and electrical transport properties of CdS Thin films. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2013. Vol. 3, No.1. P. 1–5.
- [93] Ashour A. Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films. *Turkish Journal of Physics*. 2003. Vol. 27, No. 6. P. 551–558.
- [94] Tepantlan C. S. Structural, Optical and Electrical Properties of CdS Thin Films by Spray Pyrolysis. *Revista Mexicana de Fisica*. 2008. Vol. 54, No. 2, P. 112–117.
- [95] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [96] Akinci Ö, Gürel H. H, Ünlü H. Semi-empirical tight binding modelling of CdSTe/CdTe, ZnSSe/ZnSe and ZnSSe/CdSe heterostructures. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, No. 7. P. 2431-2437.
- [97] Fiorentini V, Baldereschi A. Dielectric scaling of the self-energy scissor operator in semiconductors and insulators. *Physical Review B*. 1995. Vol. 51, No. 23. P. 17196.

- [98] Jancu J. M., Scholz R., Beltram F., Bassani F. Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters. *Physical Review B*. 1998. Vol. 57, No. 11. P. 6493.
- [99] Pearton S. J., et al. RETRACTED: Recent progress in processing and properties of ZnO. 2005. P. 293–340.
- [100] Luka G., Krajewski T., Wachnicki L., Witkowski B., Lusakowska E., Paszkowicz W., Guziewicz E., Godlewski M. Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Phys. Status Solidi A*. 2010. Vol. 207. P. 1568.
- [101] Luka G., Stakhira P., Cherpak V., Volynyuk D., Hotra Z., Godlewski M., Guziewicz E., Witkowski B., Paszkowicz W., Kostruba A. The properties of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum organic light emitting diode with undoped zinc oxide anode layer. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 064518.
- [102] Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 041301.
- [103] Klingshirn C. ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*. 2007. Vol. 244, No. 9. P. 3027–3073.
- [104] Meyer B. K., Alves I. H., Hofmann D. M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Straßburg M., Dworzak M., Haboeck U. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*. 2004. Vol. 241, No. 2. P. 231-260.
- [105] Wei S. H., Zunger A. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, No. 16. P. 2011–2013.
- [106] McGuinness C., Stagarescu C. B., Ryan P. J., Downes J. E., Fu D., Smith K. E., Egdell R. G. Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption. *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, No. 16. P. 165104.

- [107] Vogel D., Krüger P., Pollmann J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*. 1995. Vol. 52, No. 20. P. R14316.
- [108] Vogel D., Krüger P., Pollmann J. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, No. 8. P. 5495.
- [109] Dong C. L., Persson C., Vayssieres L., Augustsson A., Schmitt T., Mattesini M., Ahuja R., Chang C. L., Guo J. H. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation. *Physical Review B*. 2004. Vol. 70, No. 19. P. 195325.
- [110] Shaaban E. R., Yahia I. S., El-Metwally E. G. Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*. 2012. Vol. 121, No. 3. P. 628.
- [111] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983. Vol. 16, No. 12. P. 1214.
- [112] Punitha K., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Sathe V., Ganesan V. Physical properties of electron beam evaporated CdTe and CdTe: Cu thin films. *Journal of applied physics*. 2014. Vol. 116, No. 21. P. 213502.
- [113] Smith A. M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*. 2010. Vol. 43, No. 2. P. 190-200.
- [114] Schulman J. N., McGill T. C. The CdTe/HgTe superlattice: Proposal for a new infrared material. *Applied Physics Letters*. 1979. Vol. 34, No. 10. P. 663-665.
- [115] Danylov A. B., Ilchuk H. A., Petrus R. Y. Effect of HRT ZnO Film on Optical Spectra of Transmission in CdS/CdTe Solar Elements. *In Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering*, 2017 May 29 (Vol. 59).
- [116] Smith D. L., Pickhardt V. Y. Molecular beam epitaxy of II-VI compounds. *Journal of Applied Physics*. 1975. Vol. 46, No. 6. P. 2366–2374.

- [117] Petrus R. Y., Ilchuk H. A., Kashuba A. I., Semkiv I. V., Zmiiovska E. O., Lys R. M. Optical Properties of Materials for Solar Energy Based on Cadmium Chalcogenides Thin Films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No. 4. P. 367–371.
- [118] Chopra K. L, Das S. R. Properties of thin films for solar cells. *In Thin Film Solar Cells*. 1983. Springer, Boston, MA. P. 275-347.
- [119] Yavorskyi R. Features of optical properties of high stable CdTe photovoltaic absorber layer. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 243–253.
- [120] Saitoh T., Matsubara S., Minagawa S. Polycrystalline Indium Phosphide Solar Cells Fabricated on Molybdenum Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977. Vol. 16, No. 5. P. 807.
- [121] Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Перевод с англ. под ред Елинсона М. И., Смолко Г.Г. Том 1. М.: Сов. Радио. 1977. С. 653.
- [122] Salavei A., Rimmaudo I., Piccinelli F., Romeo A. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 535. P. 257–260.
- [123] Venables J. A, Spiller G. D. Nucleation and growth of thin films. *Surface Mobilities on Solid Materials*. 1983. Springer, Boston, MA. P. 341–404
- [124] Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Y. S., Nykyruy L. I. Vapor phase condensation for photovoltaic CdTe films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416.
- [125] Singh S., Kumar R., Sood K. N. Structural and electrical studies of thermally evaporated nanostructured CdTe thin films. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519, No. 3. P. 1078–1081.
- [126] Brus V. V., Solovan M. N., Mastruk E. V., Kozyarskii I. P., Maryanchuk P. D., Ulyanytsky K. S., Rappich J. Specific features of the optical and electrical properties of polycrystalline CdTe films grown by the thermal evaporation method. *Physics of the Solid State*. 2014. Vol. 56, No. 10. P. 1947–1951.
- [127] Lalitha S., Karazhanov S. Z., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally

- evaporated CdTe thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 387, No. 1-2. P. 227–238.
- [128] Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar energy*. 2004. Vol. 77, No. 6. P. 803–814.
- [129] Шпак А. П., Фреїк Д. М., Чав'як І. І., Куницький Ю. А. Парофазні методи одержання наноструктур. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т. 7, № 4. С. 1089-1111.
- [130] Colegrove E., Harvey S. P., Yang J. H., Burst J. M., Albin D. S., Wei S. H., Metzger W. K. Phosphorus diffusion mechanisms and deep incorporation in polycrystalline and single-crystalline CdTe. *Physical Review Applied*. 2016. Vol. 5, No. 5. P. 054014.
- [131] Li B., Liu J., Xu G., Lu R., Feng L., Wu J. Development of pulsed laser deposition for CdS/CdTe thin film solar cells. *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, No. 15. P. 153903.
- [132] Ding C., Ming Z., Li B., Feng L., Wu J. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdTe thin films at higher FTO substrate temperature and in Ar+O₂ atmosphere. *Materials Science and Engineering: B*. 2013. Vol. 178, No. 11. P. 801-806.
- [133] Yang X., Bao Z., Luo R., Liu B., Tang P., Li B., Zhang J., Li W., Wu L., Feng L. Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. Vol. 48. P. 27–32.
- [134] Avila-Avendano J., Mejia I., Alshareef H. N., Guo Z., Young C., Quevedo-Lopez M. In-situ CdS/CdTe heterojunctions deposited by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 608. P. 1-7.
- [135] Krishnaswamy S. V., Rieger J. H., Doyle N. J., Francombe M. H. Ion beam sputter deposition and epitaxy of CdTe and HgCdTe films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1987. Vol. 5, No. 4. P. 2106–2110.
- [136] Tiwari A. N., Zogg H., Blunier S., Kessler K., Maissen C., Masek J. Growth of heteroepitaxial CdTe layers on reusable Si substrates and a lift-off technique for thin

- film solar cell fabrication. *International journal of solar energy*. 1992. Vol. 12, No. 1-4 P. 187-195.
- [137] Hosseinpanahi F., Raoufi D., Ranjbarghanei K., Karimi B., Babaei R., Hasani E. Fractal features of CdTe thin films grown by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 357. P. 1843-1848.
- [138] Kulkarni R., Rondiya S., Pawbake A., Waykar R., Jadhavar A., Jadkar V., Bhorde A., Date A., Pathan H., Jadkar S. Structural and optical properties of CdTe thin films deposited using RF magnetron sputtering. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 110. P. 188–195.
- [139] Wen X., Chen C., Lu S., Li K., Kondrotas R., Zhao Y., Chen W., Gao L., Wang C., Zhang J., Niu G. Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature communications*. 2018. Vol. 9, No. 1. P. 1-10.
- [140] Vyas C. U., Pataniya P., Zankat C. K., Pathak V. M., Patel K. D., Solanki G. K. Transient photo-response properties of CdTe thin films synthesized by screen printing technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 71. P. 226–231.
- [141] Barrioz V., Irvine S. J., Jones E. W., Rowlands R. L., Lamb D. A. In situ deposition of cadmium chloride films using MOCVD for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, No. 15. P. 5808–5813.
- [142] Irvine S. J., Barrioz V., Lamb D., Jones E. W., Rowlands-Jones R. L. MOCVD of thin film photovoltaic solar cells—Next-generation production technology? *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 310, No. 23. P. 5198–5203.
- [143] Mendoza-Pérez R., Santana-Rodríguez G., Sastre-Hernández J., Morales-Acevedo A., Arias-Carbajal A., Vigil-Galan O., Alonso J. C., Contreras-Puente G. Effects of thiourea concentration on CdS thin films grown by chemical bath deposition for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 480. P. 173–176.
- [144] Фреїк Д. М., Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 509–511.
- [145] B̈auerle D. Laser Chemical Processing. In: Landolt-B̈ornstein New Series, Group VIII Advanced Materials and Technologies, Vol. 1 Laser Physics and

- Applications, Subvolume C Laser Applications, ed. by R. Poprawe, H. Weber, G. Herziger (Springer, Berlin 2004) pp 311–354.
- [146] Venkatesan T. Pulsed laser deposition: future trends. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994. P. 313–326.
- [147] Lorenz M. Pulsed laser deposition of ZnO-based thin films. In *Transparent conductive zinc oxide 2008* (pp. 303-357). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [148] Kreutz E. W. Pulsed laser deposition of ceramics—fundamentals and applications. *Applied surface science*. 1998. Vol. 127. P. 606–613.
- [149] Greer J. A. Commercial scale-up of pulsed laser deposition. *Pulsed laser deposition of thin films*. 1994. P. 293-312.
- [150] Saenger K. L. Angular Distribution of Ablated Material. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by D.B. Chrisey, G.H. Hubler (Wiley, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore 1994) pp. 199-228.
- [151] Geohegan D. B., Chrisey D. B., Hubler G. K. Pulsed laser deposition of thin films. Chrisey and GK Hubler (eds), Wiley, New York. 1994. P. 59-69.
- [152] Tselev A. E. Cross Beam Pulsed Laser Deposition as a Method for Preparation of Thin Films of Metastable Solid Solutions (Doctoral dissertation, Verlag nicht ermittelbar).
- [153] Martin G. W., Doyle L. A., Al-Kateeb A., Weaver I., Riley D., Lamb M. J., Morrow T., Lewis C. L. S. *Appl. Surf. Sci.* 1998. Vol. 710. P. 127—129.
- [154] Ohtomo A., Tsukazaki A. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semiconductor science and technology*. 2005. Vol. 20, No. 4. P. S1.
- [155] Yavorskyi R., Nykyruy L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny S. Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9, No. 5. P. 715–724.
- [156] Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W., Scott J. H., Joy D. C. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer; 2017.
- [157] Santiago Tepantlán C., Pérez González A. M., Valeriano Arreola I. Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis. *Revista mexicana de física*. 2008. Vol. 54, No. 2. P. 112–117.

- [158] Lalitha S., Karazhanov S. Z., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 387, No. 1-2. P. 227–238.
- [159] Islam M. A., Huda Q., Hossain M. S., Aliyu M. M., Karim M. R., Sopian K., Amin N. High quality 1 μm thick CdTe absorber layers grown by magnetron sputtering for solar cell application. *Current Applied Physics*. 2013. Vol. 13. P. 115-121.
- [160] Echendu O. K., Fauzi F., Weerasinghe A. R., Dharmadasa I. M. High short-circuit current density CdTe solar cells using all-electrodeposited semiconductors. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 556. P. 529–534.
- [161] Enríquez J. P., Mathew X. The effect of annealing on the structure of CdTe films electro-deposited on metallic substrates. *Journal of crystal growth*. 2003. Vol. 259, No. 3. P. 215–222.
- [162] Kumarasinghe P. K., Dissanayake A., Pemasiri B. M., Dassanayake B. S. Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 58. P. 51–60.
- [163] Nehra S. P., Chander S., Sharma A., Dhaka M. S. Effect of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated In₂S₃ buffer layer for eco-friendly photovoltaic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 40. P. 26–34.
- [164] Islam M. A., Hossain M. S., Aliyu M. M., Karim M. R., Razykov T., Sopian K., Amin N. Effect of CdCl₂ treatment on structural and electronic property of CdTe thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 546. P. 367–374.
- [165] Lalitha S., Sathyamoorthy R., Senthilarasu S., Subbarayan A., Natarajan K. Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness. *Solar energy materials and solar cells*. 2004. Vol. 82, No. 1-2. P. 187–199.

- [166] Islam M. A., Rahman K. S., Sobayel K., Enam T., Ali A. M., Zaman M., Akhtaruzzaman M., Amin N. Fabrication of high efficiency sputtered CdS: O/CdTe thin film solar cells from window/absorber layer growth optimization in magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 172. P. 384–393.
- [167] Kulkarni R., Rondiya S., Pawbake A., Waykar R., Jadhavar A., Jadkar V., Bhorde A., Date A., Pathan H., Jadkar S. Structural and optical properties of CdTe thin films deposited using RF magnetron sputtering. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 110. P. 188–195.
- [168] Nykyruy L., Saliy Ya., Yavorskyi R., Yavorskyi Ya., Wisz G., Górny Sz., Schenderovsky V. CdTe Vapor Phase Condensates on (100) Si and Glass for Solar Cells // 7th International Conference on Nanomaterials - Applications & Properties (NAP)'2017.
- [169] Thornton J. A., Hoffman D. W. Stress-related effects in thin films. *Thin solid films*. 1989. Vol. 171, No. 1. P. 5–31.
- [170] Moshfegh A., Azimirad R., Akhavan O. Optical properties and surface morphology of evaporated $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ thin films. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 484. P. 124–131.
- [171] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*. 1966. Vol. 15, No. 2. P. 627–637.
- [172] Davis E. A., Mott N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*. 1970. Vol. 22, No. 179. P. 0903–0922.
- [173] Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. *Oxford university press*. 2012. P. 583.
- [174] Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*. 1953. Vol. 92, No. 5. P. 1324.
- [175] Viezbicke B. D., Patel S., Davis B. E., Birnie III D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*. 2015. Vol. 252, No. 8. P. 1700–1710.

- [176] Smith A. M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*. 2010. Vol. 43, No. 2. P. 190–200.
- [177] Schulman J. N., McGill T. C. The CdTe/HgTe superlattice: Proposal for a new infrared material. *Applied Physics Letters*. 1979. Vol. 34, No. 10. P. 663–665.
- [178] Wisz G., Virt I., Sagan P., Hatala I., Głowa Ł., Kaczor M., Yavorskyi R. Standard Si Photovoltaic Devices Improved by ZnO Film Obtained by Pulsed Laser Deposition // Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics, vol 195. Springer, Cham.
- [179] Caglar M., Ilican S., Caglar Y., Yakuphanoglu F. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. *Applied surface science*. 2009. Vol. 255, No. 8. P. 4491–4496.
- [180] Shim E. S., Kang H. S., Pang S. S., Kang J. S., Yun I., Lee S. Y. Annealing effect on the structural and optical properties of ZnO thin film on InP. *Materials Science and Engineering: B*. 2003. Vol. 102, No. 1. P. 366–369.
- [181] Madelung O., Rössler U., Schulz M. Cadmium telluride (CdTe) optical properties, refractive index, dielectric constants, two-photon absorption. II–VI and I–VII compounds; semimagnetic compounds Landolt-Börnstein—Group III. *Condens Matter. SpringerMaterials*. 1999. doi: 10.1007/10681719_641
- [182] Pankove J. I. Optical processes in semiconductors. *Courier Corporation*. 1975.
- [183] Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216.
- [184] Treharne R. E., Seymour-Pierce A., Durose K., Hutchings K., Roncallo S., Lane D. Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells. *InJournal of Physics-Conference Series*. 2011. Vol. 286, No. 1. p. 012038.
- [185] Lisco F., Kaminski P. M., Abbas A., Bowers J. W., Claudio G., Losurdo M., Walls J. M. High rate deposition of thin film cadmium sulphide by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 574. P. 43–51.

- [186] Kumarasinghe P. K. K., Dissanayake A., Pemasiri B. M. K., Dassanayake B. S. Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. Vol. 58. P. 51-60.
- [187] Akbarnejad E., Ghoranneviss M., Mohajerzadeh S., Hantehzadeh M. R., Soleimani E. Asl. Optical absorption enhancement of CdTe nanostructures by low-energy nitrogen ion bombardment. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49, No. 7. P. 5301.
- [188] Kim N., Park C., Park J. A pilot investigation on laser annealing for thin-film solar cells: Crystallinity and optical properties of laser-annealed CdTe thin films by using an 808-nm diode laser. *Journal of the Korean Physical Society*. 2013. Vol. 62, No. 3. P. 502-507.
- [189] Güllü H. H., Candan I., Coşkun E., Parlak M. Investigation of structural and optical parameters of Cu–Ag–In–Se thin films deposited by thermal evaporation method. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2015. Vol. 126, No. 18. P. 1578–1583.
- [190] Ramana C. V., Smith R. J., Hussain O. M. Grain size effects on the optical characteristics of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films. *Physica status solidi (a)*. 2003. Vol. 199, No. 1. P. 4–6.
- [191] Connell G. A. N., Lewis A. Comments on the evidence for sharp and gradual optical absorption edges in amorphous germanium. *Physica status solidi (b)*. 1973. Vol. 60, No. 1. P. 291–298.
- [192] Major J. D. Grain boundaries in CdTe thin film solar cells: a review. *Semiconductor Science and Technology*. 2016. Vol. 31, No. 9. P. 093001.
- [193] Myers T. H., Edwards S. W., Schetzina J. F., Optical properties of polycrystalline CdTe films. *Journal of Applied Physics*. 1981. Vol. 52. P. 4231–4237.
- [194] Khairnar U. P., Bhavsar D. S., Vaidya R. U., Bhavsar G. P., Optical properties of thermally evaporated cadmium telluride thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2003. Vol. 80, No. 2. P. 421–427.

- [195] Kosyachenko L. A., Grushko E. V., Mathew X. Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. Vol. 96. P. 231–237.
- [196] Morales-Acevedo A., Hernández-Como N., Casados-Cruz G. Modeling solar cells: a method for improving their efficiency. *Mater. Sci. Eng. B*. 2012. Vol. 177, No. 16. P. 1430–1435.
- [197] Aissat A., Bestam R., Vilcot J. P. Modeling and simulation of $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}/\text{InP}$ quaternary structure for photovoltaic. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, No. 27. P. 15287–15291.
- [198] Wang D., Cui H., Su G. A modeling method to enhance the conversion efficiency by optimizing light trapping structure in thin-film solar cells. *Solar Energy*. Vol. 120. P. 505–513.
- [199] Arbouz H., Aissat A., Vilcot J. P. Modeling and optimization of $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ structure for solar cells applications. *Internat. J. Hydrog. Energy*. 2016. Vol. 41, No. 45. P. 20987–20992.
- [200] Saliy Ya. P., Yavorskyi R. S. The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies. *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [201] Burgelman M., Verschraegen J., Degraeve S., Nollet P. Modeling thin-film PV devices. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2004. Vol. 12, No. 2. P. 143–153.
- [202] Scientific PV softwares. URL: <https://photovoltaic-software.com/solar-tools/scientific-solar>.
- [203] Fonash S., Arch J., Cuiffi J., Hou J., Howland W., McElheny P., Moquin A., et al. A Manual for AMPS-1D for Windows 95/NT. *The Pennsylvania State University*. USA, 1997.
- [204] Hima A., Khechekhouche A., Kemerchou I., Lakhdar N., Benhaoua B., Rogti F., Telli I., Saadoun A. GPVDM simulation of layer thickness effect on power conversion efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based planar heterojunction solar cell. *International Journal of Energetica*. 2018. Vol. 3, No. 1. P. 37–41.
- [205] Zhu H., Kalkan A. K., Hou J., Fonash S. Applications of AMPS-1D for solar cell simulation. *AIP Conference Proceedings*. 1999. Vol. 462, No. 1. P. 309–314.

- [206] Burgelman M., Nollet P., Degraeve S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361. P. 527–532.
- [207] Marini A., Hogan C., Gruning M., Varsano D. Yambo: an ab initio tool for excited state calculations. *Comput. Phys. Commun.* 2009. Vol. 180, No. 8. P. 1392–1403.
- [208] Liu Y., Sun Y., Rockett A. A new simulation software of solar cells wxamps. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*. 2012. Vol. 98. P. 124–128.
- [209] Burgelman M., Marlein J. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS, *Proc. Of the 23rd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, Valencia, 2008. P. 2151–2155.
- [210] Verschraegen J., Burgelman M. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, No. 15. P. 6276–6279
- [211] Degraeve S., Burgelman M., Nollet P. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in scaps version 2.3. *Proc. Of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers.* 2003. Vol. 1. P. 487–490.
- [212] Gloeckler M., Fahrenbruch A. L., Sites J. R. Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline. *Proc. Of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers.* 2003. Vol. 1. P. 491–494.
- [213] Gloeckler M., Fahrenbruch A. L., Sites J. R. Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline. *Proc. of 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Convers.* 2003. Vol. 1. P. 491-494.
- [214] Zerfaoui H., Dib D., Rahmani M., Benyelloul K., Mebarkia C. Study by simulation of the SnO₂ and ZnO anti-reflection layers in n-SiC/p-SiC solar cells. *In AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1758. No. 1. P. 030029.
- [215] Dumitrache C., Olariu N., Lakatos E. St., Mantescu G., Olteanu L., Badea M. Some New Features of SCAPS 2902 Used for Optimisation of CdS-CdTe Thin-Film Photovoltaic Cell Structure. *Electrotehnica Electronica Automatica*. 2013. Vol. 61, No. 1. P. 25.

- [216] Khosroabadi S., Keshmiri S. H. Design of a high efficiency ultrathin CdS/CdTe solar cell using back surface field and backside distributed Bragg reflector. *Opt. Expr.* 2014. Vol. 22, No. 103. P. A921-A929.
- [217] Amin N., Sopian K., Konagai M. Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness. *Sol. energy mater. and sol. Cells.* 2007. Vol. 91, No. 13. P. 1202–1208.
- [218] Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., Wisz G., Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Bester, M., Sibiński M., Cholewa M. Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software. *Materials Research Express.* 2019. Vol. 6, No. 8. P. 085918.
- [219] Wisz G., Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M. Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2018. Vol. 672, No. 1. P. 81-91.
- [220] Wisz G., Sawicka-Chudy P., Yavorskyi R. et al. TiO₂/Cu₂O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering. *Materials Today: Proceedings.* 2019.
- [221] Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Rybak-Wilusz E., Cholewa M., Wisz G., Yavorskyi R. Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells. *AIP Advances.* 2020. Vol. 10, No. 1. P. 010701 – 010701-15.
- [222] DeMoulin P. D., Lundstrom M. S., Schwartz R. J. Back-surface field design for n+p GaAs cells. *Solar Cell.* 1987. Vol. 20. P. 229–236.
- [223] DeMoulin P. D., Lundstrom M. S. Projections of GaAs solar-cell performance limits based on two-dimensional numerical simulation. *IEEE Trans. Electron. Dev.* 1989. Vol. 36. P. 897–905.
- [224] Türck J., Nonnenmacher H. J., Connor P. M., Siol S., Siepchen B., Heimfarth J. P., Klein A., Jaegermann W. Copper (I) Oxide (Cu₂O) based back contact for p-i-n CdTe solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2016. Vol. 24. P. 1229–1236.
- [225] Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 192-198.

[226] Kars I., Cetin S. S., Kinaci B., Sarikavak B., Bengi A., Altuntas H., Ozturk M. K., Ozcelik S. Influence of thermal annealing on the structure and optical properties of d.c. magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Surface and Interface Analysis*. 2010. Vol. 42. P. 1247–1251.

[227] Liu Y. L., Liu Y. C., Mu R., Yang H., Shao C. L., Zhang J. Y., Fan X. W. The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates. *Semiconductor science and technology*. 2004. Vol. 20, No. 1. P. 44.

ДОДАТКИ

Список публікації за темою дисертації

1. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С., Мудрий С. І., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Яворський Р. С., Криськов У. А., Семко Т. О. Структура і явища переносу у плівках $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ (LAST) на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №4. – С. 752-757. (Фах).
2. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Яворський Р. С. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів LAST $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №1. С. 93-97. (Фах).
3. Horichok I. V., Galushchak M. O., Matkivskyj O. M., Yaremij I. P., Yavorskyj R. Y., Blahodyr V. S., Varunkiv O. I., Parashchuk T. O. Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride. *Journal of Nano-& Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05022. (*Scopus, WoS*) *IF* 0.5.
4. Yavorskyi R., Nykyruy L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny S. Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9, No. 5. P. 715–724. (*Scopus, WoS*), *IF* 3.58.
5. Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Yavorskyi R. Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. *Nanoscale research letters*. 2017. Vol. 12, No. 1. P. 253-260. (*Scopus, WoS*) *IF* 3.41.
6. Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Wisz G., Potera P. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Optical Materials*. 2019. Vol. 92. P. 319-329. (*Scopus, WoS*) *IF* 2.48.
7. Sawicka-Chudy P., Sibiński M., Rybak-Wilusz E., Cholewa M., Wisz G., Yavorskyi R. Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells. *AIP Advances*. 2020. Vol. 10, No. 1. P. 010701 – 010701-15. (*Scopus, WoS*) *IF* 1.731.

8. Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., Wisz G., Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Bester, M., Sibiński M., Cholewa M. Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, No. 8. P. 085918. (*Scopus, WoS*) *IF 1.449*.
9. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M. Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 672, No 1. P. 81-91. (*Scopus, WoS*) *IF 0.7*.
10. Фреїк Д. М, Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №2. С. 509-511. (Фах)
11. Wisz G., Virt I., Sagan P., Hatala I., Głowa Ł., Kaczor M., Yavorskyi R. Standard Si Photovoltaic Devices Improved by ZnO Film Obtained by Pulsed Laser Deposition // Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics*. Springer, Cham. 2016. Vol. 195. P. 347-352. (*Scopus, WoS*).
12. Nykyruy L., Saliy Ya., Yavorskyi R., Yavorskyi Ya., Wisz G., Górny Sz., Schenderovsky V. CdTe Vapor Phase Condensates on (100) Si and Glass for Solar Cells // 7th International Conference on Nanomaterials - Applications & Properties (NAP)'2017. 2017. Vol. 1. P. 01PCSI26-1 – 01PCSI26-5. (*Scopus, WoS*).
13. Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. *Journal of Nano- & Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 410–416. (*Scopus, WoS*), *IF 0.5*.
14. Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Ya. S., Nykyruy L. I. Vapor Phase Condensation for Photovoltaic CdTe Films. *Physics and Chemistry of Solid State* 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416. (*WoS, Фах*).
15. Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by

- Physical Vapor Deposition Technique. Physics and Chemistry of Solid State. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216. (*Web of Science, Фax*).
16. Wisz G., Nykyruy L., Yakubiv V., Hryhoruk I., Yavorskyi R. Impact of Advanced Research on Development of Renewable Energy Policy: Case of Ukraine. International Journal of Renewable Energy Research (IJRER). 2018. Vol. 8, No. 4. P. 2367–2384. (*Scopus, WoS*).
 17. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Yavorskyi R., Potera P., Bester M. TiO₂/Cu₂O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering, Materials Today: Proceedings. 2019. (*Scopus, WoS*).
 18. Saliy Ya. P., Yavorskyi R. S. The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies. Materials Today: Proceedings. 2019. (*Scopus, WoS*).
 19. Yavorskyi R. Features of optical properties of high stable CdTe photovoltaic absorber layer. Physics and Chemistry of Solid State. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 243–253. (*Scopus, WoS*).

Розділ монографії

20. Nykyruy L., Yakubiv V., Wisz G., Hryhoruk I., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R.. Book title: Renewable Energy - Resources, Challenges and Applications. Chapter title: Energy policy at the EU – non-EU border: critical analysis, opportunities and improve for the future. InTechOpen. London. ISBN 978-1-78984-284-5. (*Web of Science*).

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

21. Яворський Я. С., Ткачук А. І., Яворський Р. С., Марусяк В. Б. Технологія і властивості парофазних наноструктур на основі термоелектричного телуриду свинцю. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2012"*: матеріали конф. (м. Київ, 3-5 квітня 2012 р.). Київ, 2012. С. 103-105.
22. Бачук В. В., Чав'як І. І., Яворський Я. С., Яворський Р. С. Топологія і механізми росту парофазних наноструктур сполук IV-VI. *Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та*

- технологія поверхні»*: матеріали конф. (м.Київ, 15–16 травня 2012 р.). Київ, 2012. С. 218-219.
23. Яворський Я. С., Яворський Р. С. Конструктивні особливості вакуумних мікропічок для осадження тонких плівок і наноструктур. *Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” АПТЕПФ 2012*: матеріали конф. (м. Тернопіль, 20-22 вересня 2012 р.). Тернопіль, 2012. С. 30-32.
 24. Яворський Я. С., Яворський Р. С., Біліна І. С., Марусяк В. Б. Топологія та властивості наноструктур на основі плюмбум телуриду. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання 2013»*: матеріали конф. (м. Київ, 2-4 квітня 2013 р.). Київ, 2013. С. 43-45.
 25. Javorsky Ja. S., Lopjanko M. A., Pavljuk M. F., Javorsky R. S., Lysyuk Yu. V. Vacuum Vapor-Phase Heaters for Vapor-Phase Condensates. *XIV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 153.
 26. Jaworski R. S. Structure and Thermoelectrical Properties of Vapor-Phase Condensates LAST at Sital. *XV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»* : materials of conf. (Ivano Frankivsk, 11-16 May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. P. 233.
 27. Jaworski R., Jaworski Ja., Makovyshyn V. Structure and thermoelectric properties of the vapor-phase condensation LAST. *X Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 28-29 May 2015). Rzeszów, Poland, 2015. P. 10.
 28. Wisz G., Virt I., Jaworski R. Warunki wzrostu i własności cienkich warstw ZnO wytwarzanych w technologii PLD. *XI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 2-3 VI 2016). Rzeszów, Poland, 2016. P. 19.
 29. Wisz G., Virt I., Sagan P., Potera P., Jaworski R. Structural optical and electrical properties of Zinc oxide layers obtained by pulsed laser deposition method. *The International research and practice conference “Nanotechnology and*

- nanomaterials (NANO 2016)*”: materials of conf. (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 364.
30. Яворський Р. С., Никируй Л. І., Яворський Я. С., Запущляк Р. І. Перспективні тонкоплівкові матеріали із нановключеннями для сонячної енергетики. *Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації»*: матеріали конф. (Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017 р.). Івано Франківськ, 2017. С. 259-260.
 31. Yavorskyi R. CdTe and ZnO for heterojunctions in Solar Cells. *XVI International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 203.
 32. Yavorskyi R., Wisz G., Virt I., Nykyrui L. Photoconductivity and Photovoltaic Properties of Zinc Oxide Thin Films. *XIV International Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 316.
 33. Yavorskyi R., Nykyrui L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yavorskyi Ja., Yaremiichuk O., Malyarska I. Cienkie warstwy ZnO/CdTe dla ogniow fotowoltaicznych. *XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 1-2 VI 2017). Rzeszów, Poland, 2017. P. 23-24.
 34. Nykyrui L., Yaremiichuk O., Yavorskyi R., Kostiuk O. Scattering mechanisms in solid solutions of the PbTe – CdTe system. *XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 1-2 VI 2017). Rzeszów, Poland, 2017. P. 40-41.
 35. Wisz G., Yavorskyi R., Potera P., Bester M., Górny Sz., Mleczek Ł., Głowa Ł. TiO₂/Cu₂O heterojunction for PV application. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017)”*: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 467.
 36. Nykyrui L., Yavorskyi R., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny Sz. Structure, optical and electrical properties CdTe prepared by vapor-phase condensation. *The International research and practice conference “Nanotechnology and*

- nanomaterials (NANO 2017)*”: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 460.
37. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Potera P., Sibiński M., Yavorskyi R., Głowa Ł., Cieniek B., Cholewa M. Morphology, composition, structure and optical properties of thermal annealed Cu₂O thin films prepared by reactive DC sputtering method // *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017)”*: materials of conf. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 355.
38. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.)*. Дніпро, 2017. С. 299-300.
39. Yavorskyi R., Nykyruy L., Zapuchliak Z., Yavorskyi Ya., Yaremiichuk O., Wisz G., Potera P. *XI International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-11)*: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 21-25 Mai 2018). Ivano Frankivsk, 2018. P. 66.
40. Yavorskyi R., Nykyruy L., Yavorskyi Ya., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yaremiichuk O. Parametry optyczne cienkich warstw tellurku kadmu otrzymanych w technologii PVD. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 7-8 VI 2018). Rzeszów, Poland, 2018. P. 22-23.
41. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Yavorskyi Ya., Potera P., Adamiak S. Experimental and theoretical studies of CdTe solar cells. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2018)”*: materials of conf. (Kiev, 27-30 August 2018). Kiev, 2018. P. 572.
42. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Yavorskyi R., Zapukhlyak Z., Sibiński M., Bester M., Głowa Ł., Cholewa M. Characterization of TiO₂/Cu₂O photovoltaic structures on the base of capacitance simulations and measurements. *The International*

- research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2018)”*: materials of conf. (Kiev, 27-30 August 2018). Kiev, 2018. P. 399.
43. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Zapukhlyak Z., Yavorskyi Ya., Potera P. Effect of annealing on thermally evaporated CdTe thin films for photovoltaic absorber application. *XVII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”*: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano Frankivsk, 2019. P. 87.
 44. Yavorskyi R. S. CdS as a window layer for photovoltaic application of II generation. *XVII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”* : materials of conf. (Ivano Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano Frankivsk, 2019. P. 348.
 45. Nykyruy L., Yavorskyi R., Wisz G., Yavorskyi Ya., Zapukhlyak Z. Structure and optical properties of CdTe thin films as absorber layer in photoelectric energy converters. *New materials for direct conversion of heat into electricity 2019*: materials of conf. (Kraków, Poland, 8 – 9 May 2019). Kraków, Poland, 2019. P. 93.
 46. Yavorskyi R., Nykyrui L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Yavoskyi Ja. ZnO High Resistivity Transparent layers in CdTe thin films solar cells. *XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszów, Poland, 6-7 VI 2019). Rzeszów, Poland, 2019. P. 15.
 47. Yavorskyi R. Measurement of ZnO nanowire based CdTe thin film solar cells. *The International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2019)*: materials of conf. (Lviv, 27-30 August 2019). Lviv, 2019. P. 707.

Патенти

48. Спосіб отримання термоелектричного тонкоплівкового матеріалу на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): Заявн.: ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Україна. № u 201800323; заявл. 11.01.2018; опубл. 11.06.2018, Бюл. № 11. 2 с.

49. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb на слюді із високою термо-ЕРС:
Заявн.: ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника», Україна. № 201503053; заявл. 02.04.15 ; опубл. 26.10.2015, Бюл. №1. 2 с.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання (Київ, Україна, 2012, 2013).
- Всеукраїнській конференції молодих вчених з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, Україна, 2012).
- Всеукраїнській науковій конференції “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” АПТЕПФ 2012 (Тернопіль, Україна, 2012).
- X, XI, XII, XIII, XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019).
- 7th International Conference on Nanomaterials - Applications & Properties (NAP)'2017 (Затока, Україна).
- The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2016, 2017, 2018, 2019, Львів, Чернівці, Київ, Львів; Україна).
- II Всеукраїнській науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем» MEICS-2017.
- XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEROM-11, Івано-Франківськ, 2018).
- Міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації» (Івано-Франківськ, Україна, 2017).
- XIV, XV, XVI, XVII International Freik Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Івано-Франківськ, Україна, 2013, 2015, 2017, 2019).

- International Conference "New materials for direct conversion of heat into electricity", (Kraków, Poland, 2019).
- Засідання кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол № 1 від 26 серпня 2020 р.).