

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Петрусь Роман Юрійович

УДК 621.793: 538.915: 538.958: 535.215

ДИСЕРТАЦІЯ

**Структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості тонких плівок
халькогенідів кадмію**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

_____ Р.Ю. Петрусь

Науковий консультант:
Ільчук Григорій Архипович
заслужений діяч науки та техніки України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2021

АНОТАЦІЯ

Петрусь Р.Ю. Структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021. – ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, Міністерство освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2021.

У дисертації встановлено загальні закономірності та особливості впливу методів осадження та модифікування на структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості плівок халькогенідів кадмію для збільшення ефективності приладних структур на їх основі. Обґрунтовано технологічні режими осадження напівпровідникових плівок з використанням різних методів осадження (конденсація у квазізамкнутому об’ємі, високочастотне магнетронне розпилення та хімічно-поверхневе пошарове осадження).

Вибір методу конденсації у квазізамкнутому об’ємі та технологічних параметрів процесу осадження здійснено на основі термодинамічного аналізу складу парової фази і масоперенесення та передбачали проведення процесу вирощування в умовах, близьких до рівноважних. Запропоновано математичну модель процесу масоперенесення та технологічне рішення ростової камери, що передбачають виключно дифузійний механізм масоперенесення від випарника до підкладки в умовах близьких до рівноважних. У разі використання ВЧ-магнетронного розпилення, визначено оптимальні значення потужності магнетрону, температури підкладки, тиску робочого газу, відстані до підкладки, що забезпечують елементний склад близький до складу мішені та необхідні оптичні та структурні властивості плівок. Реалізовано хімічні основи технології пошарового осадження гомогенних тонких плівок CdS методом хімічного

поверхневого осадження з водних розчинів хлориду та йодиду кадмію. Експериментально встановлено, що в процесі пошарового осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі $CdCl_2$ товщина плівок CdS лінійно зростає з кількістю елементарних осаджень, а середня швидкість становить приблизно 8 нм/хв. Пасивацію міжзернових меж полікристалічних плівок реалізовано методом термічної активації в атмосфері $CdCl_2$ (99,99 %, Sigma-Aldrich). Для здійснення кристалічної фазової трансформації некристалічних плівок CdS в структуру вюрциту досліджено їх термічний відпал у різних середовищах.

Високу структурну досконалість плівок підтверджено рентгеноструктурними та раманівськими дослідженнями. Проведено науковий аналіз морфології поверхні, структурних і оптичних властивостей плівок CdS , $CdSe$ та $CdTe$ залежно від методу осадження та умов відпалу. Встановлено, що фізичні методи осадження забезпечують досконаліші плівки ніж метод хімічно-поверхневого осадження.

На основі структурних характеристик проведено розрахунки електронної енергетичної структури. Встановлено що для халькогенідів кадмію дисперсія енергетичних рівнів зменшується при переході від монокристалічного масивного зразка до тонкої плівки. З розподілу щільності станів електронного енергетичного спектра для монокристалів та тонких плівок плівки CdS , $CdSe$, $CdTe$ встановлено, що вершина валентного комплексу сформована переважно p -станами халькогену (S, Se, Te), а дно зони провідності – s - та p -станами Cd. Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання прямозонними переходами в кадмій-халькогенідній підрешітці. У дисертації досліджено основні оптичні характеристики як функції довжини хвилі отримані експериментально (метод обвідних) та розраховані теоретично з електронного енергетичного спектра з використовуючи співвідношення Крамерса-Кроніга. Виявлено зростання ширини забороненої зони тонких плівок CdS із зменшенням їх товщини ($d < 100$ нм), що може бути викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Дисперсію показника заломлення пояснювали за допомогою одноосциляційної

моделі. З експериментальної спектральної залежності показника заломлення було встановлено енергію одиночного осцилятора та енергію дисперсії. Спостерігається зменшення значення параметра дисперсії для полікристалічних тонких плівок в порівнянні із монокристалічними зразками. Досліджено вплив відпалу тонких плівок в атмосфері CdCl_2 на їх спектральну залежність оптичних характеристик. Виявлено, що параметр зв'язку приймає «ковалентне» значення та повністю збігається із відомим значенням для монокристалічного зразка. Було виявлено, що відпал в атмосфері CdCl_2 приводить до перекристалізації тонкої плівки та формування якісних полікристалічних плівок.

Запропоновано новий підхід для підвищення ефективності плівкових сонячних елементів CdS/CdTe шляхом створення текстурованих підкладок із заданим мікрорельєфом і осадження на них відповідних полікристалічних шарів напівпровідників. За результатами моделювання траєкторії світлових променів у тонкоплівковому текстурованому СЕ CdS/CdTe встановлено, що текстурована поверхня СЕ знижує оптичні втрати внаслідок багаторазового відбивання світла від граней пірамід і дозволяє збільшити поглинання сонячного світла для кутів $\alpha > 50^\circ$ порівняно з плоским СЕ.

Відпрацьовано методику синтезу масивів наночастинок Au на скляних підкладах, що мають близьку до сферичної форму та рівномірний розподіл по поверхні, методом термічного відпалу у вакуумі ультратонких суцільних плівок золота завтовшки 0,5; 1,04 2,0 та 3,0 нм, отриманих магнетронним напиленням. Одержано тонкі плівки CdS із вбудованим масивом наночасинок Au шляхом поєднання ВЧ магнетронного напилення тонких плівок CdS та ультратонких плівок золота з подальшим їх термічним відпалом для формування сонячних елементів.

Для дослідження плівок фотоелектричним методом було створено поверхнево-бар'єрні структури (ПБС) типу бар'єрів Шоттки нанесенням на післяростову поверхню плівок CdS шару золота (Au) чи срібла (Ag) завтовшки 200 нм. ПБС $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Au}$ виготовлено в єдиному технологічному процесі магнетронного напилення. Визначено основні електрофізичні параметри –

коефіцієнт ідеальності, висоту потенціального бар'єра зі сторони металу, струм насичення, послідовний опір, коефіцієнт випрямлення, висоту вбудованого потенціалу та домінуючий механізм перенесення заряду. Велике значення коефіцієнта ідеальності $\beta=11,34$ темної ВАХ може свідчити про те, що домінуючим механізмом перенесення заряду в області прямого зміщення є багатоступеневі тунельно-рекомбінаційні процеси з участю поверхневих станів на межі розділу Au/n-CdS. У випадку освітлення ПБС імітатором сонячного випромінювання з боку бар'єрного контакту в інтервалі невеликих зміщень ($3kT/q < U < 0,6$ В) коефіцієнт ідеальності $\beta=7,42$, що можна пов'язати з тунельно-рекомбінаційною природою прямого струму.

Реалізовано лабораторну технологію отримання фоточутливих плоских, тривимірних та із вбудованим масивом НЧ Au гетероструктур n-CdS/p-CdTe, які характеризуються доброю відтворюваністю електричних характеристик у широкому спектральному діапазоні. Установлено, що фотоперетворення СЕ з текстурованою поверхнею слабо залежить від кутів освітлення, а їх ККД більший ніж у плоских СЕ. Введення масиву НЧ Au у структуру сонячного елемента приводить до зростання густини струму короткого замикання дозволяє збільшити ефективність фотоперетворення таких елементів порівняно з плоскими СЕ на 8 % (ККД зростає від 11,1 до 12,0 %).

Запропоновано алгоритм відслідковування ТМП та розроблено систему ефективного відбору енергії від ФЕМ з використанням суперконденсатора, що забезпечує збільшення згенерованої енергії впродовж доби на 27,8 % та 22,9 % за середньої освітленості 80,1 % та 88,5 % відповідно.

Ключові слова: халькогеніди кадмію, тонкі плівки, зонна структура, морфологія поверхні, структурні характеристики, оптичні властивості, наночастинки золота, поверхнево-бар'єрні структури, електрофізичні властивості, сонячні елементи, точка максимальної потужності.

ANNOTATION

Petrys R. Yu. Structural-morphological and optoelectronic properties of thin films of cadmium chalcogenides. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in the speciality 01.04.18 – Physics and Chemistry of the Surface. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2021.

In the dissertation the general principles and features of influence of deposition methods and modifications on structural, morphological and optoelectronic properties of cadmium chalcogenides films for efficiency increase of instrumental structures based on them are established. Technological modes of deposition of semiconductor films with the use of various methods (deposition of films in a quasi-closed volume, high-frequency magnetron sputtering and chemical-surface layer deposition) are substantiated.

The choice of the close spaced sublimation method and technological parameters of the deposition process was made based on the thermodynamic analysis of the vapor phase and mass transfer and provides the deposition process in conditions close to equilibrium. A mathematical model of the mass transfer process and a technological solution of the growth chamber are proposed, which provide exclusively for the diffusion mechanism of mass transfer from the evaporator to the substrate in conditions close to equilibrium. In the case of using RF magnetron sputtering, the optimal values of magnetron power, substrate temperature, working gas pressure, distance to the substrate, providing an elemental composition close to the target composition and the required optical and structural properties of the films are determined. The chemical bases of the technology of layer deposition of homogeneous CdS thin films by the method of chemical surface deposition from aqueous solutions of cadmium chloride and iodide have been realized. It has been experimentally established that in the process of layer-by-layer deposition of CdS thin films from an

aqueous solution of CdCl_2 salt, the thickness of CdS films increases linearly with the number of elementary precipitations, and the average velocity is approximately 8 nm/min. Passivation of intergranular boundaries of polycrystalline films was realized by thermal activation in CdCl_2 atmosphere (99.99%, Sigma-Aldrich). To carry out the crystalline phase transformation of noncrystalline CdS films into the structure of wurtzite, their thermal annealing in different media was studied.

The high structural perfection of the films was confirmed by X-ray structural and Raman studies. Scientific analysis of surface morphology, structural and optical properties of CdS, CdSe and CdTe films depending on the deposition method and annealing conditions is carried out. It is established that physical vacuum methods of deposition provide more perfect films by the method of chemical-surface deposition.

Based on the structural characteristics, the calculations of the electronic energy structure were performed, and it was found that for cadmium chalcogenides the dispersion of energy levels decreases during the transition from a single crystal massive sample to a thin film. From the density of the states of the electronic energy spectrum for single crystals and thin films of CdS, CdSe, CdTe, it was established that the top of the valence bands is formed mainly by p -states of chalcogen (S, Se, Te) and the bottom of the conduction band by s - and p -states Cd. The nature of the states distribution of the zones that form the band gap indicates the formation of the fundamental absorption edge by the direct zone transitions in the cadmium – chalcogenide sublattice. The dissertation investigates the main optical characteristics as a function of wavelength obtained experimentally (bypass method) and calculated theoretically from the electronic energy spectrum using the Kramers – Kronig ratio. An increase of the band gap of CdS thin films with a decrease in their thickness ($d < 100$ nm) was found, which may be caused by the quantum-size effect. The variance of the refractive index was explained using a single-oscillation model. The energy of a single oscillator and the energy of dispersion were established from the experimental spectral dependence of the refractive index. There is a decrease in the value of the dispersion parameter for polycrystalline thin films in comparison with monocrystalline samples. The influence of annealing of thin films in the CdCl_2 atmosphere on their

spectral behavior of optical functions has been studied. It was found that the coupling parameter takes a "covalent" value and completely coincides with the known value for the single crystal sample. It was found that annealing in a CdCl_2 atmosphere leads to recrystallization of a thin film and the formation of high-quality polycrystalline films.

A new approach to increase the efficiency of CdS/CdTe film solar cells by creating textured substrates with a given microrelief and deposition of corresponding polycrystalline semiconductor layers on them was proposed. According to the results of modeling the trajectory of light rays in thin-film textured CdS/CdTe solar cells, it was established that the textured surface of solar cells reduces optical losses due to multiple reflection of light from the pyramid sides and increases sunlight absorption for angles $\alpha > 50^\circ$ compared to flat solar cells.

The synthesis method of Au nanoparticles arrays on glass substrates having a close to spherical shape and uniform distribution on the surface by thermal annealing in vacuum of ultrathin solid gold films with a thickness of 0.5; 1.0; 2.0 and 3.0 nm obtained by magnetron sputtering. Thin CdS films with an embedded Au nanoparticles array were obtained by combining radio frequency magnetron sputtering of CdS and ultrathin gold thin films with subsequent thermal annealing to form solar cells.

Surface barrier structures of the Schottky barrier type were created for the study of films by the photoelectric method by applying a layer of gold (Au) or silver (Ag) 200 nm thick to the postgrowth surface of CdS films. Surface barrier structures ITO/CdS/Au are made in a single technological process of magnetron sputtering. The main electrophysical parameters are determined – the coefficient of ideality, the height of the potential barrier on the metal side, the saturation current, the series resistance, the rectification coefficient, the height of the built-in potential and the dominant mechanism of charge transfer. The large value of the ideality coefficient $\beta = 11.34$ of the dark I–V curve may indicate that the dominant mechanism of charge transfer in the region of direct displacement is multistage tunneling-recombination processes involving surface states at the Au / *n*-CdS interface. In the case of illumination of surface barrier structures by a simulator of solar radiation from the barrier contact in

the range of small displacements ($3kT/q < U < 0.6$ V), the coefficient of ideality $\beta=7.42$, which can be related to the tunneling-recombination nature direct current.

The technology of obtaining photosensitive, three-dimensional *n*-CdS/*p*-CdTe heterostructures with embedded Au nanoparticles array, which are characterized by good reproducibility of electrical characteristics in a wide spectral range, is realized. It is established that the photoconversion of a solar cells with a textured surface weakly depends on the lighting angles, and their efficiency is higher than in flat solar cells. The embed of Au nanoparticles array in the structure of the solar cell leads to increase the short-circuit current density and allows to increase the efficiency of photoconversion of such elements compared to flat solar cells by 8% (efficiency increases from 11.1 to 12.0%).

An algorithm for maximum power point tracking is proposed and energy efficient selection system from photovoltaic module using a supercapacitor is developed, the last one provides an increase in generated energy during the day by 27.8% and 22.9% at an average illuminance of 80.1% and 88.5%, respectively.

Keywords: Cadmium chalcogenides, thin films, band structure, surface morphology, structural characteristics, optical properties, gold nanoparticles, surface barrier structures, electrophysical properties, solar cells, maximum power point.

Список основних публікацій за темою дисертації

1. Г. А. Ільчук, А. І. Кашуба, **Р. Ю. Петрусь**, and І. В. Семків, *Оптико-електронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію. Монографія*, Левада. Львів, 2020. ISBN 978-617-7527-78-6.
2. В. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, В. Д. Косенков, С. І. Круковський, М. В. Федула, and **Р. Ю. Петрусь**, *Нові матеріали та пристрої для сонячної енергетики : монографія*, ХНУ. Хмельницький, 2019. ISSN: 978-966-8776-44-1.
3. В. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, М. В. Федула, and **Р. Ю. Петрусь**, *Науково-прикладні методи компенсації пікового навантаження електромереж на основі суперконденсаторів та сонячних модулів : монографія*, “Нілан-ЛТД. Вінниця, 2017. ISBN 978-966-924-698-1.
4. H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, **R. Y. Petrus**, I. V. Semkiv, and V. G. Haiduchok, “Optical properties of CdSe thin films annealed in the CdCl₂ atmosphere”, *J. Phys. Stud.*, vol. 24, no. 3, p. 3705, 2020. <https://doi.org/10.30970/jps.24.3705>
5. H. Ilchuk, **R. Petrus**, A. Kashuba, I. Semkiv, and E. Zmiiovska, “Optical-energy properties of CdSe thin film”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 699, no. 1, pp. 1–8, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732532>
6. **R. Y. Petrus**, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and F. M. Honchar, “Optical Properties of CdS Thin Films”, *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 87, no. 1, pp. 35–40, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>
7. G. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovs'ka, “Peculiarities of the Optical and Energy Properties of Thin CdSe Films”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 128, no. 1, pp. 49–56, Jan. 2020. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20010105>
8. **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, “Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering”, *Funct. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 342–347, Jun. 2020. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.342>
9. **R. Y. Petrus**, H. A. Il'chuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and R. M. Lys, “Optical Properties of Materials for Solar Energy Based on Cadmium

Chalcogenides Thin Films”, *Phys. Chem. Solid State*, vol. 20, no. 4, pp. 367–371, Jan. 2019. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.367-371>

10. **R. Y. Petrus**, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 126, no. 3, pp. 220–225, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>

11. H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Optical-Energy Properties of the Bulk and Thin-Film Cadmium Telluride (CdTe)”, *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii*, vol. 16, no. 3, pp. 519–533, 2018.

12. H. Il’chuk, A. Kashuba, **R. Petrus**, I. Semkiv, and N. Ukrainets, “Simulation the spectral dependence of the transmittance for semiconductor thin films”, *Phys. Chem. Solid State*, vol. 21, no. 1, pp. 57–60, Mar. 2020. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.57-60>

13. В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, Г. А. Ільчук, and О. Я. Тузяк, “Вплив відпалу на оптичні властивості та дисперсію показника заломлення нанометрових плівок CdS”, *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 4, no. 3, p. 03014(4cc), 2012. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/820

14. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, and **R. Y. Petrus**, “Effect of HRT ZnO Film on Optical Spectra of Transmission in CdS/CdTe Solar Elements”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 133, no. 4, pp. 981–983, 2018. DOI [10.12693/APhysPolA.131.981](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.981)

15. G. A. Il’chuk, I. V. Kurilo, V. V. Kus’nezh, **R. Y. Petrus**, I. T. Kogut, and T. N. Stan’ko, “Modeling and fabrication of three-dimensional silicon substrates with tailored shape and microtopography parameters for CdTe films”, *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 239–246, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030047>

16. G. A. Il’chuk, I. V. Kurilo, **R. Y. Petrus**, and V. V. Kus’nezh, “Growth of CdTe films on Ni-coated microtextured silicon substrates”, *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 559–565, Jun. 2014. <https://doi.org/10.1134/S0020168514060077>

17. G. A. Il’chuk, I. V. Kurilo, **R. Y. Petrus**, V. V. Kus’nezh, and T. N. Stan’ko, “Morphology, structure, and composition of polycrystalline CdTe films

grown on three-dimensional silicon substrates”, *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 329–334, Apr. 2013. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030059>

18. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, K. Kluczyk, K. Gwóźdz, **R. Yu. Petrus**, F. I. Tsyupko, P. Biegański, E. Płaczek-Popko, “Fabrication and photosensitivity of structures based on CdS: Au nano-particles nanocomposite”, *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 471–476, May 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.321>

19. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and V. G. Haiduchok, “Influence of Annealing on the Structure of Ultrathin Gold Films on the Surface of Glass and CdS Substrates”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 05011-1-05011–6, 2018. [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05011](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05011)

20. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, **R. Petrus**, “Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 03020-1-03020–6, 2019. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/1544

21. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, and **R. Petrus**, “Fabrication and physical properties of Au nanoparticle arrays on glass slides for solar-cell application”, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 8, pp. 1574–1578, 2014, <https://doi.org/10.1002/pssb.201350173>

22. В. В. Куснеж, **Р. Ю. Петрусь**, Г. А. Ільчук, І. Р. Зачек, and В. М. Родич, “Масив наночастинок золота на напівпровідникових плівках CdS: одержання, морфологія та оптичні властивості”, *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 6, no. 2, p. 02023(4cc), 2014.

23. **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, F. Honchar, R. Lys, “Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 03020-1-03020–6, 2019. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(3\).03020](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03020)

24. G. Ilchuk, **R. Petrus**, V. Kusnesh, I. Kogut, and Y. Rud, “Photoelectric properties of self oxide/Cd_{1-x}Mn_xTe heterostructures”, *J. Phys. Stud.*, vol. 15, no. 4, p. 4701 (2), 2011. <https://physics.lnu.edu.ua/jps/2011/4/pdf/4701-2.pdf>

25. G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, V. V. Kus'nezh, **R. Yu. Petrus**, P. I. Shapoval, R. R. Guminilovich, M. V. Partyka, and S. V. Tokarev, “Growth of thin CdS films on

glass substrates via reaction of thiourea with cadmium acetate in aqueous solution”, *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 8, pp. 762–767, Aug. 2014. <https://doi.org/10.1134/S0020168514080093>

26. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, T. O. Dubiv, **R. Yu. Petrus**, E. O. Zmiiovska, V. V. Kusnezh, N. A. Ukrainets, “Synthesis and Electrical Properties of Ag₈SnSe₆ Argyrodite Thin Films”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 18, no. 1, pp. 78–83, Mar. 2017. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.78-83>

27. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, and **R. Y. Petrus**, “Lattice dynamic of Ag₈SnSe₆ crystal”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, no. 3, 2016. p. 03005 (6cc). [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005)

28. I. V. Semkiv, B. A. Lukiyanets, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, and M. V. Chekaylo, “Energy Structure of β'-phase of Ag₈SnSe₆ Crystal”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 01011-1-01011–5, 2016. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01011](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01011)

29. Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **Р.Ю. Петрусь**, О.Я. Тузяк, П.Й. Шаповал, С.В. Токарев, І.Т. Когут, “Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфідру”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 12, no. 4, pp. 908–912, 2011. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol12/1204-12.pdf>

30. В. Склярчук, Ю. Плевачук, Г. Ільчук, **Р. Петрусь**, “Електропровідність та термоЕРС розплавів CdTe”, *Вісник Національного університету „Львівська політехніка” Фізико-математичні науки*, no. 804, pp. 175–178, 2014. <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/27327/1/24-175-178.pdf>

31. H. Ilchuk, V. Kusnezh, **R. Petrus**, and T. Stan’ko, “The Vapor Synthesis of CdTe Films from Elementary Components”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 3, pp. 793–797, 2012. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/!1303-38.pdf>

32. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, С. В. Токарев, and О. Я. Тузяк, “Одержання та оптичні властивості масивів наночастинок золота на скляних підкладках”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 4, pp. 943–946, 2012. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/1304-16.pdf>

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Спосіб та пристрій для відбору електричної енергії від фотоелектричного модуля. Чернілевський І.К., Токарев В.С., Токарев С.В., Селезньов О.М., Меньшенін П.Г., Ільчук Г.А., **Петрусь Р.Ю.**, Рудак В.О., Лобойко С.В., Янушевський Д.М. : Патент України на винахід UA107542C2. 12.01.2015.

2. Method and Apparatus for Extracting Electrical Energy from Photovoltaic Module / I. K. Chernilevskyu, V. S. Tokarev, S. V. Tokarev, O. M. Selezniiov, P. G. Menshenin, H. A. Ilchuk, **R. Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D. M. Ianushevskyi : China Patent CN106104956B Applicant or Patentee: Techinvest-Eco, Limited Liability Company, 2019-07-05.

3. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyu, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyi : United States Patent US 10141886 B2. 27.11.2018.

4. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyu, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyi : European Patent Certification EP 3097621 B1. 23.05.2018 Bulletin 2018/21.

5. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyu, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyi : Spain Patent ES2693748T3. 2018-12-13.

6. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyu, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyi : Canada Patent CA2937802 A1 30.07. 2015.

7. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyu, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G.

Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskiy : Patent WO2015112107 A4. 30.07. 2015.

8. V. V. Martynyuk, M. V. Fedula, **R. Y. Petrus**, D. A. Makaryshkin, and L. O. Kovtun, “Solar Cell Data Acquisition System”, in *The 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications*, 2019, Metz, France, pp. 140–145.

9. A. Danylov, H. Ilchuk, and **R. Petrus**, “Surface patterning by three-beam laser interference lithography”, in *2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, (NAP 2017)*, 2017, Odessa, p. 01PISERE02.

10. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and V. G. Haiduchok, “Au/CdS/ITO/glass layered structure studies for CdS/CdTe solar cell manufacturing”, in *Proceedings of the 6th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, (NAP 2016)*, 2016, Lviv, p. 01NTF10.

11. A. B. Danylov, **R. Y. Petrus**, V. G. Haiduchok, and M. M. Vakiv, “Optical properties of ultrathin Au films on lithium niobate substrate”, in *2016 International Conference on Electronics and Information Technology, EIT 2016 - Conference Proceedings*, 2016, Odessa, p. 11.

12. V.V. Kusnezh, A.B. Danylov, H.A. Il’chuk, **R.Yu. Petrus**, “Optical properties of the CdS: Au NPs nanocomposite”, in *3rd international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015)*, 2015, Lviv, p. 116.

13. **R. Petrus**, A. Kashuba, I. Semkiv, and F. Honchar, “Electron Mobility in CdSe Crystal”, in *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2019, Ivano-Frankivsk, p. 324.

14. H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovskaya, “Optical-energy properties of CdSe thin films”, in *The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019)*, 2019, Lviv, p. 553.

15. Е. О. Зміювська, Г. А. Ільчук, Ф. І. Цюпко, **Р. Ю. Петрусь**, І. В. Семків, and А. І. Кашуба, “Синтез та структурні особливості плівок CdSe”, in *III Міжнародна наукова конференція Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2019)*, 2019, Луцьк-Світязь, pp. 46–47.
16. **R. Y. Petrus**, I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, E. O. Zmiiovska, A. I. Kashuba, and I. Y. Lopatynskiy, “Influence of size effect on the optical characteristics of CdS thin films”, in *The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019)*, 2019, Lviv, p. 554.
17. H. Il'chuk, I. Kurilo, **R. Petrus**, and V. Kusnezh, “The CdTe films deposition on three dimensional substrates for solar cells application”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, Rzeszów, Poland, p. 56.
18. О. П. Малик, **Р. Ю. Петрусь**, В. М. Родич, “Розсіяння носіїв заряду на близькодіючому потенціалі кристалічних дефектів в CdTe і CdS”, in *IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2016, Кременчук, p. 160.
19. G. Il'chuk, I. Kurilo, **R. Petrus**, V. Kusnezh, and I. Kogut, “The CdTe thin films for solar cells application growing on three dimensional Si-substrates”, in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference.*, 2013 Ivano-Frankivsk, p. 126.
20. Т. М. Станько, Г. А. Ільчук, І. В. Курило, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, “Створення тривимірних текстурованих кремнієвих підкладок для сонячних елементів”, in *V Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”*, 2012, Одеса, p. 259.
21. А. В. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and B. S. Sokolovskii, “Parametric study of p-Cd_{1-y}Mn_yTe/n-CdTe graded bandgap solar cell”, in *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): international research and practice conference*, 2019, Lviv, p. 501.
22. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, and В. М. Родич, “Тривимірні сонячні елементи CdS/CdTe: одержання та електрофізичні

характеристики”, in *6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*, 2013, Чернівці, p. 384.

23. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus'**, E. Płaczek-Popko, K. Gwoźdź, and N. A. Zmiiovska, E.O. Ukrainets, “Electrical Properties of the CdS: Au NPs/CdTe Heterostr”,uctures”, in *XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2017, Ivano-Frankivsk, p. 121.

24. Ільчук Г. А., Іващишин Ф. О., Кусьнеж В. В., **Петрусь Р. Ю.**, Родич В. М., Семків І. В., “Імпедансна спектроскопія гетеропереходу CdS/CdTe”, in *Актуальні проблеми фундаментальних наук: Матеріали II-ї міжнародної наукової конференції*, 2017, Луцьк-озеро "Світязь", p. 46.

25. Kusnezh V. V., Il'chuk H. A., **Petrus' R. Y.**, Płaczek-popko E., Gwoźdź K., Zmiiovska E. O., Semkiv I. V., “Photosensitivity of the CdS: AuNPs/CdTe heterostructures”, in *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017)*, 2017, Chernivtsi, p. 115.

26. V. Kusnezh, H. Il'chuk, **R. Petrus**, and F. Tsyupko, “Nanocomposite CdS: Au NPs”, in *Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування*, 2017, Львів, p. 109.

27. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus'**, and F. I. Tsyupko, “Fabrication and properties of CdS films coated by Au nanoparticles array”, in *International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors*, 2016, Rzeszow, Poland, p. 45.

28. V. Kusnezh, H. Il'chuk, and **R. Petrus'**, “Fabrication and physical properties of the Au nanoparticles arrays on glass slides”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, Rzeszów, Poland, p. 61.

29. H. A. Il'chuk, V. V. Kusnezh, **R. Y. Petrus'**, and V. M. Rodych, “Gold nanoparticles arrays in CdS matrix: fabrication and properties”, in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, Ivano-Frankivsk, p. 100.

30. A. Danylov, H. Ilchuk, and **R. Petrus**, “Effect of HRT ZnO film on optical spectra of transmission and absorption in CdS/CdTe solar slements”, in *Оксидні*

матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування: збірник тез міжнародної наукової конференції, 2017, Львів, р. 163.

31. A. B. Danylov, **R. Y. Petrus'**, I. V. Semkiv, V. G. Haiduchok, and Y. A. Zhydachevskii, "Spectral and Morphology Analysis of Ultrathin Gold Films on Glass Substrate", in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, Ivano-Frankivsk, p. 163.

32. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, П. Й. Шаповал, and Р. Р. Гумінілович, "Хімічне осадження тонких плівок кадмію сульфіді та селеніду на мікротекстурованих поверхнях", in *II Міжнародна науково-практична конференція "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка" (НМІТФ-2013)*, 2013, Кременчук, р. 14.

33. G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapoval, **R. Petrus'**, R. Guminilovych, "The CdS thin films fabrication and properties", in *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII міжнародної конференції*, 2011, Івано-Франківськ, р. 128.

34. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, В. М. Родич, "Масиви наночастинок золота на напівпровідникових підкладках CdS", in *III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2014, Кременчук, р. 175.

35. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, **Р. Ю. Петрусь**, "Високоєфективні системи енергоживлення військової апаратури в польових умовах від фотоелектричних модулів та суперконденсаторів", in *V Міжнародна науково-практична конференція "Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки"*, 2017, Київ, pp. 165–167.

36. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, "Ультратонкі острівкові плівки золота на скляних підкладках", in *II Міжнародна науково-практична конференція "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка" (НМІТФ-2013)*, 2013, Кременчук, р. 13.

37. G. Il'chuk, V. Kusnezh, and **R. Petrus'**, "The gold nanoparticles arrays on glass slides fabrication and properties", in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference*, 2013, Ivano-Frankivsk, p. 259.

38. H. A. Il'chuk, V. V. Kus'nezh, and **R. Y. Petrus'**, "The surface properties of gold nanoparticles arrays fabricated by thermal annealing of thin film", in *The International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations" and International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2013)*, 2013, Bukovel, p. 296.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	25
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1. ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ...	36
1.1. Особливості вакуумних методів синтезу плівок	36
1.2. Одержання плівок у квазізамкнутому об'ємі.....	40
1.2.1. Процес масоперенесення халькогенідів кадмію у квазізамкнутому об'ємі	42
1.2.2. Проектування та виготовлення ростової установки.....	47
1.2.3. Технологічні умови вирощування тонких плівок.....	55
1.3. Високочастотне магнетронне розпилення	56
1.4. Методи хімічного осадження	66
1.4.1. Особливості хімічного осадження з ванн.....	66
1.4.2. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок	68
1.5. Методика відпалу тонких плівок.....	73
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ МОРФОЛОГІЇ ТА МІКРОСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ЗАЛЕЖНО ВІД СПОСОБУ ЇХ ОСАДЖЕННЯ.....	77
2.1. Методика досліджень морфології та структурних властивостей	77
2.1.1. Методика дослідження дифракції X-променів	77
2.1.2. Методика дослідження раманівських спектрів.....	80
2.1.3. Методика досліджень морфології поверхні	80
2.2. Особливості структури тонких плівок халькогенідів кадмію.....	83
2.2.1. Структура плівок вирощених методом квазізамкнутого об'єму .	83
2.2.2. Структура плівок отриманих методом ВЧ магнетронного розпилення	86
2.2.3. Структура тонких плівок халькогенідів кадмію, отриманих хімічним осадженням	89
2.3. Особливості морфології поверхні тонких плівок халькогенідів кадмію.....	91

2.3.1.	Морфологія поверхні тонких плівок, отриманих методом квазізамкнутого об'єму	91
2.3.2.	Морфологія поверхні тонких плівок CdS, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення	102
2.3.3.	Особливості морфології поверхні тонких плівок отриманих методом ХПО	103
РОЗДІЛ 3. ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА В ПРОЦЕСІ ПЕРЕХОДУ КРИСТАЛ–ТОНКА ПЛІВКА		
		110
3.1.	Основи теорії функціонала густини	110
3.1.1.	Обмінно-кореляційні функціональні наближення.....	113
3.1.2.	Розрахунок розподілу електронної густини на основі електронного енергетичного спектру	116
3.1.3.	Розрахунок оптичних характеристик на основі електронного енергетичного спектру	117
3.1.4.	Огляд програмних пакетів для розрахунку електронного енергетичного спектра	118
3.1.5.	Загальні положення, використані для розрахунку електронного енергетичного спектру	119
3.2.	Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdS ..	120
3.2.1.	Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdS.....	120
3.2.2.	Електронна густина станів тонкої плівки CdS.....	122
3.2.3.	Оптичні характеристики тонкої плівки CdS	123
3.3.	Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdSe.	124
3.3.1.	Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdSe	124
3.3.2.	Електронна густина станів тонкої плівки CdSe	126
3.3.3.	Оптичні характеристики тонкої плівки CdSe	127
3.4.	Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdTe	129

3.4.1.	Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdTe.....	129
3.4.2.	Електронна густина станів тонкої плівки CdTe.....	132
3.4.3.	Оптичні характеристики тонкої плівки CdTe	133
РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ		
4.1.	Основи взаємодії світла з речовиною	136
4.1.1.	Коливання вільного електрона	139
4.1.2.	Модель дипольного осцилятора	140
4.1.3.	Показник заломлення	143
4.1.4.	Показник поглинання	145
4.2.	Спектральні залежності оптичних характеристик тонких плівок халькогенідів кадмію.....	147
4.2.1.	Визначення оптичних параметрів.....	147
4.2.2.	Оптичні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію та спектральна залежність їх оптичних характеристик	150
4.2.3.	Вплив відпалу плівок на їх оптичні характеристики.....	166
4.2.4.	Теоретичне моделювання спектрів пропускання тонких плівок	178
РОЗДІЛ 5. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПЛІВОК CdTe ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ЇХ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ		
5.1.	Моделювання пропускну здатності плоскої та текстурованої структури залежно від кута падіння світлових променів.....	184
5.1.1.	Падіння променів на плоску поверхню	184
5.1.2.	Падіння променів на текстуровану поверхню	190
5.1.3.	Оптимальна форма і параметрів мікрорельєфу поверхні.....	192
5.2.	Аналіз та апробація методів формування тривимірних мікрорельєфних підкладок.....	195
5.2.1	Проектування топології фотошаблонів	195
5.2.2.	Опис тестових мікромодулів	198

5.3.	Особливості мікрорельєфу поверхні плівок CdTe залежно від текстури підкладки.....	202
5.3.1.	Виготовлення тривимірних підкладок	202
5.3.2.	Морфологія поверхні та елементний склад текстурованих плівок CdTe	210
5.3.3.	Механічні властивості подвійного гетероконтакту CdTe/Ni/Si.	214
РОЗДІЛ 6. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК		
	ЗОЛОТА ТА СУПЕРПІДКЛАДОК CdS:НЧ Au/ІТО.....	219
6.1.	Розрахунок оптичних властивостей наночастинок Au у напівпровідниковій матриці	221
6.1.1.	Плазмонні коливання у наночастинках.....	221
6.1.2.	Розсіювання світла наночастинками різної форми в матриці CdS.....	223
6.2.	Формування НЧ Au методом термічної обробки ультратонких плівок золота.....	227
6.2.1.	Методи синтезу металічних наночастинок	227
6.2.2.	Розроблення фізико-хімічних основ технології створення металевих наночастинок	230
6.2.3.	Морфологія поверхні.....	232
6.3.	Оптичні властивості НЧ Au та суперпідкладок (НЧ Au CdS)/ІТО/скло.....	243
6.3.1.	Оптичні властивості НЧ Au на скляних підкладках.....	243
6.3.2.	Оптичні властивості суперпідкладок (НЧ Au CdS)/ІТО/скло	248
РОЗДІЛ 7. ПОВЕРХНЕВО-БАР'ЄРНІ СТРУКТУРИ ТА ГЕТЕРОКОНТАКТИ		
	НА ОСНОВІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ	253
7.1.	Методика досліджень поверхнево-бар'єрних та гетероструктур	253
7.1.1.	Методика досліджень вольт-амперних характеристик	253
7.1.2.	Методика досліджень поверхнево-бар'єрних структур	259
7.1.3.	Відносна квантова ефективність фотоперетворення сонячних елементів на основі плівок CdTe	261

7.2.	Електрофізичні властивості поверхнево-бар'єрних структур на основі плівок CdS	262
7.2.1.	Поверхнево-бар'єрні структури Au/n-CdS	262
7.2.2.	Поверхнево-бар'єрні структури Ag/n-CdS	267
7.3.	Фотоелектричні властивості гетероструктур на основі полікристалічних плівок CdTe.....	270
7.3.1.	Формування омичних контактів до плівки CdTe.....	270
7.3.2.	Відносна квантова ефективність фотоперетворення сонячних елементів на основі плівок CdTe	273
7.3.2.	Параметри сонячних елементів на основі гетропереходів CdS/CdTe	275
7.4.	Система ефективного відбору енергії від сонячних елементів.....	282
7.4.1.	Використання суперконденсаторів для відслідковування точки максимальної потужності фотоелектричних модулів	282
7.4.2.	Розроблення система ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів	287
	ВИСНОВКИ	301
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	306
	ДОДАТКИ	339
	Перелік публікацій за темою дисертації	339
	Відомості про апробацію результатів дисертації	348

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АСМ – атомно-силова мікроскопія;
- ВАХ – воль-амперна характеристика;
- ВУП – вакуумний універсальний пост;
- ВЧ – високочастотне;
- ГП – гертероперехід;
- ІТО – оксид індію-олова;
- КЗО –квazізамкнений об'єм;
- ККД – коефіцієнт корисної дії;
- КВВП – коефіцієнт використання встановленої потужності;
- КМН – контакт метал-напівпровідник;
- НЧ – наночастинки
- ПБС – поверхнево-бар'єрна структура
- ПК – персональний комп'ютер;
- ПП – поверхневі плазмони;
- ПВЕЕ – пристрій відбору електричної енергії;
- СЕ – сонячний елемент;
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;
- ТМП – точка максимальної потужності;
- ХПО – хімічне поверхнєве осадження;
- ХОВ – хімічне осадження з ванн;
- ФЕУ – фотоелектрична установка;
- ФЕМ – фотоелектричний модуль;
- ff – фактор заповнення;
- XRD – X-променева дифракція;
- LDA – наближення локальної густини;
- GGA – наближення узагальненого градієнта.

ВСТУП

Актуальність теми

Постійний інтерес до вивчення моно- та полікристалічних плівок халькогенідів кадмію, що спостерігається у наукових статтях, пов'язаний з тим, що їх можна використати як антивідбивні, поглинальні та віконні шари фотоелектричних одноперехідних і тандемних сонячних елементів (СЕ), базові шари фотодетекторів та детекторів іонізуючого випромінювання, світлодіодів, газових сенсорів, тощо.

Плівки халькогенідів кадмію можна нарощувати як фізичними так і хімічними методами, причому не існує одного оптимального методу нарощування напівпровідникових плівок, який би задовольняв усім вимогам. Вибір конкретного методу ґрунтується на властивостях, якими повинні володіти синтезовані плівки і залежить від обмежень у виборі підкладок, сумісності технологічних процесів, що протікають при застосуванні цього методу, та економічної доцільності. Дослідження впливу методів та фізико-технологічних режимів осадження на структуру плівок халькогенідів кадмію – важливе завдання матеріалознавства, оскільки структура впливає на їх оптичні та електрофізичні характеристики.

Однією з найпоширеніших галузей практичного використання плівок халькогенідів кадмію є оптоелектроніка. Основними чинниками, що визначають ефективність фотоперетворення приладних структур оптоелектроніки є якість гетеромежі та рекомбінаційні процеси фотогенерованих носіїв заряду на дефектах кристалічної решітки напівпровідникових матеріалів. Тому плівки, придатні для приладового застосування, повинні бути однофазні з низьким рівнем дефектів та контрольованою стехіометрією. Заслужують особливої уваги теоретичні дослідження трансформації електронного енергетичного спектра халькогенідів кадмію CdS, CdSe, CdTe в процесі переходу кристал–тонка плівка, що дозволяє визначити спектральну залежність діелектричних

функцій тонких плівок халькогенідів кадмію та, використовуючи співвідношення Крамерса–Кроніга, розрахувати спектральні залежності основних оптичних функцій. Такі дослідження дозволять отримувати плівки з наперед заданими оптимальними параметрами.

Сучасний рівень нарощування тонких плівок вимагає не лише постійного експериментального пошуку оптимальних умов осадження, а й цілеспрямованого підходу до їх вибору з метою отримання матеріалів із набором різнофункціональних властивостей для створення більш ефективних елементів оптоелектронних приладів. Це потребує використання нових фізико-технологічних підходів та залучення нанотехнологій. Нанокompозитні матеріали можуть проявляти екстраординарні оптичні властивості завдяки локалізованим плазмонам і плазмон-поляритонам, а резонансні явища в них викликають значне підсилення електромагнітного поля.

Попри значний обсяг наукових публікацій у цій галузі, зазначена проблема ще безумовно потребує додаткового вивчення. Тому встановлення загальних закономірностей та особливостей впливу методів синтезу та модифікування на структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості плівок халькогенідів кадмію для збільшення ефективності приладних структур оптоелектроніки є актуальним напрямом функціонального матеріалознавства.

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертацію виконано в науково-дослідній лабораторії “Процеси парофазного росту напівпровідникових матеріалів та структури на їх основі” кафедри загальної фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету “Львівська політехніка” у межах виконання держбюджетних проектів Міністерства освіти і науки України «Тривимірний сонячний елемент», № держреєстрації 0111U001221 (2011–2012 рр.); «Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок», № держреєстрації 0113U001368 (2013–2014 рр.);

«Текстуровані сонячні елементи CdS/CdTe з наночастинками золота і розширеним спектром fotocутливості та системи відбору енергії», № держреєстрації 0115U000437 (2015–2016 рр.); «Науково-прикладні методи та комбіновані системи компенсації пікового навантаження електромереж на базі суперконденсаторів», № держреєстрації 0116U001548 (2016–2017 рр.); «Сонячні елементи на основі варізонних структур A_2B_6 та A_3B_5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами», № держреєстрації 0117U004448 (2017–2018 рр.); «Розроблення високоефективних методів відбору енергії від фотоелектричних модулів», № держреєстрації 0118U000228 (2018–2019 рр.); «Формування варізонних плівкових структур на основі $CdSe_xTe_{1-x}$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей», № держреєстрації 0119U002247 (2019–2021 рр.); Дисертант був відповідальним виконавцем НДР, брав участь у дослідженнях та підготовленні проміжних і заключних звітів.

Мета і завдання дослідження

Мета дисертаційного дослідження – розвиток наукових основ осадження напівпровідникових тонких плівок халькогенідів кадмію і встановлення загальних закономірностей впливу методів синтезу та модифікування на структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості плівок.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розвинути науковий напрям синтезу напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію методами конденсації у квазізамкнутому об'ємі, високочастотного магнетронного розпилення та методом хімічно-поверхневого осадження з водних розчинів;
- здійснити комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу та структурних характеристик плівок халькогенідів кадмію залежно від методу та технологічних умов їх осадження;
- дослідити трансформацію електронного енергетичного спектра халькогенідів кадмію CdS, CdSe та CdTe в процесі переходу кристал–тонка плівка за результатами теоретичних розрахунків зонно-

- енергетичних діаграм методом теорії функціонала густини;
- встановити спектральну залежність оптичних властивостей тонких плівок CdX (X = S, Se і Te) залежно від методу їх осадження та модифікування;
 - змоделювати пропускну здатність плоскої та текстурованої багат шарової структури залежно від кута падіння світлових променів та розробити метод формування шарів CdTe з мікрорельєфною поверхнею для збільшення їх оптичного поглинання;
 - розробити фізико-хімічні основи технології синтезу масиву наночастинок (НЧ) Au заданих розподілу за розміром, форми і коефіцієнта покриття поверхні та сформувати підкладки CdS із вбудованим масивом наночастинок CdS:НЧ Au/ITO/скло для створення фоточутливих структур на їх основі;
 - створити тонкоплівкові гетероструктури $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ та $n\text{-CdS:НЧ Au}/p\text{-CdTe}$ і з'ясувати вплив текстурованої поверхні та масиву НЧ Au на їх фотоелектричні параметри;
 - розробити алгоритм відслідковування точки максимальної потужності сонячних елементів та систему ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів.

Об'єкт дослідження – процеси осадження напівпровідникових тонких плівок CdX (X=S, Se і Te) та оптимізації їх структурних, оптичних і електрофізичних характеристик.

Предмет дослідження – взаємозв'язки між фізико-хімічними умовами осадження і модифікування тонких плівок халькогенідів кадмію та структурно-морфологічними, оптичними, електрофізичними характеристиками плівок та гетероструктур на їх основі.

Методи дослідження

Для досягнення мети та вирішення поставлених завдань дисертації проводили експериментальні дослідження технологій осадження тонких плівок халькогенідів кадмію (метод конденсації у квазізамкнутому об'ємі, ВЧ-

магнетронного розпилення та метод хімічного поверхневого осадження з водних розчинів) та модифікування їх властивостей (термічний відпал, фотолітографія та анізотропне травлення поверхні). Дослідження фізичних властивостей тонких плівок базувалися на аналізі типу провідності (метод термоЕРС), результатів структурних досліджень (метод X-променевої дифрактометрії), контролі елементного складу і гомогенності осаджених плівок (метод мікрозондового рентгеноспектрального аналізу), розподілу товщини (профілометрія), результатів оптичних вимірювань (еліпсометрія, спектрофотометрія у видимому та інфрачервоному діапазонах), морфології поверхні (атомно-силова та сканувальна електронна мікроскопія). Досліджено процеси формування поверхнево-бар'єрних структур (метод магнетронного та термічного вакуумного осадження). Крім цього, досліджено поверхнево-бар'єрні структури та гетероструктури (методи вольтамперних характеристик, імпедансної спектроскопії і спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоперетворення). Теоретичне дослідження електронних енергетичних спектрів проведено із застосуванням теорії функціонала густини у наближенні локальної густини (LDA) та наближенні узагальненого градієнта (GGA).

Достовірність результатів забезпечено комплексом взаємодоповнювальних експериментальних методик із застосуванням сучасного сертифікованого вимірювального обладнання, використанням апробованих теоретичних підходів, відтворюваністю результатів та їх узгодженням з результатами інших авторів, а також опублікуванням результатів у рейтингових журналах та апробацією їх на міжнародних наукових конференціях.

Наукова новизна одержаних результатів

Під час виконання роботи застосовано комплекс експериментальних методів дослідження і використано низку сучасних теоретичних розробок для інтерпретації експериментальних результатів. Отримано узагальнені наукові результати залежності структурно-морфологічних та оптоелектронних

властивостей тонких плівок халькогенідів кадмію та структур на їх основі від методів синтезу та модифікування. Зокрема, уперше:

1. Для подальшого розвитку фізико-хімічних основ плівкового матеріалознавства для приладобудування на основі халькогенідів кадмію розвинуто науковий напрям синтезу напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію методами конденсації у квазізамкнутому об'ємі, ВЧ-магнетронного розпилення та методом хімічно-поверхневого осадження з водних розчинів заданої товщини у тому числі і на підкладках великої площі;

2. Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу та структурних характеристик плівок халькогенідів кадмію залежно від технологічних умов їх осадження та умов відпалу і встановлено оптимальні технологічні умови одержання високоструктурованих однофазних стехіометричних плівок;

3. За результатами теоретичних розрахунків зонно-енергетичних діаграм тонких плівок CdX ($X = S, Se \text{ і } Te$) досліджено трансформацію електронного енергетичного спектру в процесі переходу кристал–тонка плівка, виявлено, що дисперсія енергетичних рівнів зменшується при переході від монокристала до тонкої плівки халькогеніду кадмію. Максимальна дисперсія $E(k)$ електронних енергетичних спектрів для тонкої плівки спостерігається для смуг в напрямку Γ –Z і Γ –F зони Бріллюена;

4. Встановлено спектральну залежність основних оптичних характеристик (коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$, показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$ та діелектричної проникності $\varepsilon(\lambda)$) напівпровідникових плівок CdS, CdSe та CdTe залежно від методу їх осадження та модифікування. Виявлено зростання ширини забороненої зони тонких плівок CdS зі зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм);

5. Змодельовано пропускну здатність плоскої та текстурованої багат шарової структури залежно від кута падіння світлових променів та встановлено, що текстурована поверхня значно знижує оптичні втрати внаслідок

багаторазового відбивання світла від граней пірамід за кутів падіння більших 60° ;

6. Розроблено фізико-хімічні основи технології синтезу масиву НЧ Au заданого розподілу за розміром, сфероїдальної форми і рівномірним розподілом по поверхні та сформовано підкладки CdS:НЧ Au/ІТО/скло для реалізації фоточутливих структур на їх основі;

7. Реалізовано фоточутливі плоскі, текстуровані (n -CdS/ p -CdTe) та із вбудованим масивом НЧ Au гетероструктури (n -CdS:НЧ Au/ p -CdTe), які характеризуються доброю відтворюваністю електричних характеристик у широкому спектральному діапазоні. Установлено, що використання текстурованої поверхні та масиву НЧ Au у структурі сонячного елемента приводить до зростання густини струму короткого замикання та напруги холостого ходу, та незначним зменшенням фактора заповнення.

Практичне значення отриманих результатів

Результати дисертаційного дослідження мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Нову наукову інформацію про кристалічну, зонну структуру та морфологію поверхні плівок халькогенідів кадмію, їх оптичні та електрофізичні характеристики залежно від методу осадження, що сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$, можна використати для прогнозування експлуатаційних властивостей приладних багат шарових структур на їх основі. Запропоновано технологічні процеси та реалізовано фоточутливі гетероструктури n -CdS/ p -CdTe (текстуровані та з масивом НЧ Au), що характеризуються вищою ефективністю фотоперетворення порівняно з плоскими.

Розроблено алгоритм відслідковування точки максимальної потужності сонячних елементів та систему ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів, що забезпечує середньодобовий приріст отриманої енергії 21,1 % порівняно з аналогом.

За результатами дисертаційного дослідження оновлено лекційні курси та впроваджено у навчальному процесі Національного університету “Львівська політехніка” цикли лабораторних робіт: з курсу “Вибрані розділи технології напівпровідникових матеріалів” для аспірантів спеціальності 105 “Прикладна фізика і наноматеріали”.

Особистий внесок здобувача

Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які отримано особисто автором або за його визначальної участі в період із 2011 до 2020 року. Безпосередньо дисертант одержав основні результати, обґрунтував актуальність, сформулював мету та завдання роботи, вибрав об’єкти і методики дослідження, здійснив аналіз літературних даних, провів інтерпретацію одержаних результатів. У всіх опублікованих у співавторстві працях [1–70] дисертанту належить вирішальна роль у постановці задачі, виборі методів осадження та досліджень плівок халькогенідів кадмію, аналізі експериментальних результатів, їх інтерпретації, а також формулюванні висновків. У роботах, опублікованих у співавторстві, дисертант провів технологічні експерименти осадження плівок халькогенідів кадмію [1, 4–11, 13, 16, 17, 26, 31] дослідження впливу умов осадження на структурні особливості і морфологію поверхні [1, 5, 7, 10, 11, 25, 26, 31], оптичні [4–11, 13, 29] та електрофізичні [2, 23, 24, 30] властивості. Реалізував текстуровані підкладки [15, 16, 17] та синтезував НЧ Au [1, 18–22, 32]. У роботах [1, 7, 10, 11, 27, 28] дисертантом розраховано електронну енергетичну структуру та густину станів досліджуваних об’єктів. Проведено моделювання оптичних параметрів плівок [12, 14]. Розроблено систему ефективного відбору енергії від фотоелектричних модулів [3, 33–39]. Обговорення результатів та висновків дисертації здійснено спільно з науковим консультантом д.ф.-м.н., проф. Г.А. Ільчуком.

Апробація результатів дисертації

Результати та положення дисертації представлялись та обговорювались на таких вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах: XIII

Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”, 16–21 травня 2011, Івано-Франківськ; V Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 4–8 червня 2012, Одеса; Symposium of nanostructured materials, 21–22 May 2013, Rzeszów, Poland; XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk; 6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 30 вересня – 4 жовтня 2013, Чернівці; II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”, 22–24 травня 2013, Кременчук; International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO 2013), August 29 –September 1, 2013, Bukovel, Ukraine; III Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”, 20–23 травня 2014, Кременчук; 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015), 26–29 August 2015, Lviv, Ukraine; XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 11–16 May 2015, Ivano-Frankivsk; 6th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2016), 14–19 September 2016, Lviv, Ukraine; IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка”: 26–28 травня 2016, Кременчук; 2016 International Conference on Electronics and Information Technology, (EIT 2016), 23–27 May 2016, Odessa, Ukraine; International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors, 22–25 May 2016, Rzeszow, Poland; 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2017), 10–15 September 2017, Odessa, Ukraine; XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 15–20 May 2017, Ivano-Frankivsk; II Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук”, 1–5 червня 2017 Луцьк-Світязь; The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), 23–26 August 2017, Chernivtsi; Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості,

застосування (OMEE–2017), 29 травня – 2 червня 2017, Львів, Україна; V Міжнародна науково-практична конференція “Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки”, 10–13 жовтня 2017, Київ; XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine; The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019), 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine; III Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук”, 01–05 червня 2019, Луцьк-Світязь; The 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS), 18–21 September 2019, Metz, France.

Публікації

Основні результати дисертації опубліковано у 70 наукових публікаціях, серед яких 3 монографії, рекомендовані до друку Вченою радою університету [1–3], 25 статей у наукових міжнародних журналах, що індексуються наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus [4–28], 4 статті у наукових фахових виданнях України [29–32], 1 патент України [33], 6 патентів інших країн [34–39], 4 публікації у матеріалах міжнародних наукових конференцій, що входять до баз даних Web of Science та/або Scopus [40–43], 27 публікацій у вигляді тез доповідей та матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій [44–70].

Структура і обсяг дисертації

Дисертація складається з анотації, вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 338 бібліографічних посилань. Робота викладена на 349 сторінках друкованого тексту, містить 148 рисунки та 33 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ

1.1. Особливості вакуумних методів синтезу плівок

Сполуки групи $A^{II}B^{VI}$, вважаються перспективними матеріалами сьогодення і найближчого майбутнього завдяки своїм унікальним фізичним властивостями. Свідченням цього є зростаюча з року в рік кількість як теоретичних [1]–[4] так і експериментальних [5]–[8] наукових публікацій за тематикою плівкових напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$.

З огляду на тенденції розвитку сучасної електронної техніки, найбільший інтерес для практичного використання представляють не масивні кристали, а полікристалічні плівки напівпровідників. У порівнянні з монокристалами і епітаксійними структурами, технологічний процес отримання полікристалічних плівок більш простий і продуктивний, який не вимагає застосування прецизійної ростової апаратури і дорогих монокристаличних підкладок. Все це здешевлює напівпровідниковий матеріал і створювані на його основі прилади. Широке застосування полікристалічних напівпровідників в електроніці впродовж довгого часу було сильно обмежено наявністю в цих матеріалах великої кількості дефектів, таких як межі зерен і дислокації [9]. Однак в даний час вивченість таких об'єктів досягла нових висот, і їх полікристалічність вже не є проблемою, а навпаки відкриває нові можливості. Межі зерен в полікристалічних плівках характеризуються специфічними електрофізичними і рекомбінаційними характеристиками, які можуть бути позитивно реалізовані в ряді приладових застосувань. Будучи серйозним порушенням досконалості кристалічної решітки, вони відіграють роль ефективного внутрішнього гетера, який сприяє очищенню об'єму матеріалу від залишкових домішок і власних точкових дефектів. Ця властивість міжзеренових меж відіграє важливу роль в підвищенні експлуатаційних характеристик, зокрема, термостабільної і радіаційної стійкості напівпровідникових електронних пристроїв [10]. Як

наслідок інтерес до полікристалічних плівок $A^{II}B^{VI}$ поширився на нову область потенційних застосувань, стимулюючи дослідження в цьому напрямку. Серед бінарних напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$ дослідники найбільше уваги приділяють халькогенідам кадмію (CdS, CdSe та CdTe) завдяки їх використанню у широкому спектрі приладів – у приладах оптоелектроніки [11]–[14], детекторів іонізуючого випромінювання [15]–[18] сенсорних пристроїв [19] сонячних елементів [20]–[22]. Важливо відзначити деякі основні особливості у фізико – хімічних властивостях перелічених сполук: халькогеніди кадмію кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) або гексагонального (вюрцит) типу зі змішаним ковалентно-іонним хімічним зв'язком. З ростом їх атомної маси спостерігається зменшення ширини забороненої зони і температури плавлення та зростання рухливості носіїв заряду. Збільшення міжатомних відстаней при переході від сульфїду до селенїду і – до телуриду міцність хімічних зв'язків зменшується. Важливою особливістю CdS і CdSe полягає в наявності завжди *n*-типу провідності незалежно від умов отримання і легування. На відміну від них, телурид кадмію може мати електропровідність як *n*-, так і *p*-типу в залежності від методу одержання і типу легуючих домішок. Увага багатьох дослідників зосереджена на отримання і дослідження властивостей плівок полікристалічного CdTe, як одного з найперспективніших полікристалічних матеріалів для створення економічно вигідних сонячних елементів [23], [24]. Телурид кадмію прямозонний напівпровідник, що володіє оптимальною енергетичною щільною (1,46 eV) для ефективного поглинання сонячного випромінювання в земних умовах. Завдяки високому коефіцієнту поглинання (понад 10^4 см^{-1}), плівка CdTe завтовшки лише декілька мікрометрів здатна поглинати практично все випромінювання з енергією фотонів, що перевищує його ширину забороненої зони. Слід зауважити, що у виготовленні тонкопліткових сонячних елементів важливу роль відіграє вибір матеріалу оптичного «вікна». Встановлено, що найефективнішим матеріалом оптичного вікна для сонячних елементів на основі поглинаючого шару *p*-CdTe та $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ є широкозонний напівпровідник *n*-CdS. Сульфід кадмію має

високу фоточутливість і задовільну ширину забороненої зони ($E_g = 2,4$ eV). Наукові пошуки альтернативних матеріалів для оптичного вікна, які не давали б токсичних відходів в процесі виробництва та утилізації сонячних елементів привела до таких сполук як ZnO, ZnSe та ін., однак жодна з них не забезпечила ефективності сонячних елементів аналогічної як CdS/CdTe. Селенід кадмію з шириною забороненої зони $E_g = 1,70$ eV є перспективним матеріалом для застосування в тандемних фотоперетворювачах сонячної енергії.

Плівки халькогенідів кадмію можна одержувати як фізичними так і хімічними методами і не існує одного оптимального методу одержання напівпровідникових плівок, який би задовольняв усім вимогам.

В роботі [25] досліджували шари полі-CdTe, отримані на різних підкладках фізичним вакуумним осадженням, розпиленням і вакуумної сублімацією в закритому реакторі. Автори [26] досліджували шари полі-CdTe, отримані сублімацією в надвисокому вакуумі на монокристалічні підкладки Si. Цікаві результати отримані в [27], де авторам вдалося виростити орієнтовані (текстуровані) плівки CdTe на аморфних підкладках (скло) в різко нерівноважних умовах.

Вибір конкретного методу ґрунтується на властивостях, якими повинні володіти синтезовані плівки і залежить від обмежень у виборі підкладок, сумісності технологічних процесів що протікають при застосуванні цього методу та економічної доцільності. Недоліками фізичних методів є необхідність використання дорогих вакуумних установок, високої температури і складність реалізації процесу осадження плівкових матеріалів на великих площах. Методи хімічного осадження тонких плівок позбавлені цих недоліків, однак плівки одержані хімічним осадженням значно поступаються в гомогенності, стехіометрії, кристалічності та іншим властивостям плівок одержаних фізичними методами. В основі хімічних методів лежить утворення плівки в результаті хімічних перетворень реагентів на поверхні підкладки (хімічно-поверхневе осадження) або в безпосередній близькості від неї. Серед недорогих фізичних методів особливу увагу заслуговує метод конденсації плівок у

квазізамкненому об'ємі [28]–[30]. Цей метод дозволяє отримувати структурно досконалі плівки халькогенідів кадмію з добре контрольованою стехіометрією в умовах близьких до термодинамічно рівноважних.

На сьогоднішній день магнетронні розпилювальні системи широко використовуються в технологічних процесах нанесення плівок халькогенідів кадмію [28], [31]–[34]. Метод магнетронного розпилення дозволяє отримувати покриття практично з будь-яких металів та сплавів, а за наявності високочастотної напруги між анодом і катодом-мішенню (зазвичай 13,56 МГц) напівпровідників і діелектриків без порушення вихідного співвідношення компонентів розпилюється мішені. ВЧ-магнетронне напилення зазвичай дає зерна менше 1 мкм. Термічний відпал плівок в середовищі С1 змінює їх морфологію та кристалографічні властивості, а також пасивує межі зерен, створюючи плавну межу між CdS та CdTe, де хімічний склад межі розділу може бути записаний як $CdTe_xS_{1-x} / CdS_yTe_{1-y}$. [35] Легований інтерфейс дозволяє уникнути невідповідності решітки, міжфазних дефектів та неоднорідних мікронапружень, які зазвичай виникають на межі розділу гексагональної CdS та кубічної CdTe фаз.

Важливим технологічним етапом виготовлення високоефективних оптоелектронних пристроїв на основі плівок халькогенідів кадмію є термічний відпал в атмосфері $CdCl_2$ [36]–[38]. Під час термообробки відбувається перекристалізація плівки, що призводить до збільшення розміру зерен полікристалічних плівок. Збільшений розмір зерен покращує властивості пристрою за рахунок зменшення кількості та довжини меж зерен. Межі зерен в тонких плівках, як правило, розглядаються як потужні центри електричної рекомбінації через глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні, що виникають в результаті таких дефектів [39]. Межі зерен також можуть виступати бар'єрами для носіїв заряду.

1.2. Одержання плівок у квазізамкнутому об'ємі

Вакуумне осадження плівок напівпровідникових матеріалів, зокрема халькогенідів кадмію, як технологічний процес, використовується в низці підприємств мікроелектроніки. Саме вимоги, які ставляться до властивостей напівпровідникових тонкоплівкових структур, вказують напрям розвитку нових конструкцій вакуумних напилювальних установок і стали причиною великої кількості робіт, присвячених технології нанесення вакуумних конденсатів і дослідженню їх структурних [29], [40], оптичних [41], електрофізичних [42] та інших характеристик. У загальному підході, всі конденсати, одержані вакуумним випаровуванням, можна розділити на дві групи – конденсати елементарних матеріалів і конденсати сполук. Для другої групи характерна відмінність концентрації компонент в конденсаті і джерелі випаровування, що зумовлено частковою чи повною дисоціацією речовини в процесі випаровування. В більшості випадків це є причиною відхилення від стехіометрії, а також появи особливостей кінетики кристалізації, що призводить до великої неконтрольованої розбіжності оптичних та електрофізичних властивостей конденсатів.

Одним із основних недоліків вакуумної конденсації є значна нерівноважність процесу, велике пересичення на межі нарощуваної плівки і практично відсутня обмінна взаємодія між конденсованою та паровою фазами. Навіть у випадку ревіпаровування, коли зворотній потік речовини з поверхні плівки стає помітним, обмінна взаємодія практично не проявляється внаслідок великих значень середньої довжини вільного пробігу молекул парів і наявності холодних стінок робочого об'єму. Тому, молекули, які залишили поверхню конденсату, виходять із термодинамічного процесу. Розпилені частинки речовини рухаються прямолінійно від джерела до підкладки через практично відсутню взаємодію у молекулярному пучку. Внаслідок цього часто виникають текстури росту, які енергетично не вигідні і не забезпечують найкращі властивості конденсатів [43]. Перелічені недоліки особливо проявляються під

час одержання складних напівпровідникових сполук через те, що їх властивості сильно залежать від стехіометрії та кристалічної структури.

Більш вигідним з точки зору термодинаміки процесу ніж «відкрите» вакуумне нанесення є метод кристалізації у відпаяній ампулі [44] [45] з близької до термодинамічної рівноваги ПФ. У цьому методі джерело і підкладку розміщують у різних кінцях кварцової ампули, яку вакуумують, запаюють і поміщають у піч з температурним полем, за якого температура в зоні джерела перевищує температуру підкладки. Оптимальну величину пересичення на межі пара – конденсат досягають вибором температур зони джерела та підкладки. За достатньо високих температур в ампулі виникає потік пари, що переходить від джерела в зону росту. Наявність замкнутого об'єму, обмеженого гарячими стінками, робить неможливим вихід молекул парів із термодинамічного процесу, внаслідок чого ріст плівки може відбуватися в умовах сильної обмінної взаємодії з паровою фазою. Разом з тим зберігається чистота середовища експерименту та універсальність, притаманні вакуумним методам одержання тонких плівок.

Незважаючи на очевидні переваги, метод «відпаяної ампули» не знайшов промислового використання через недостатню технологічність, пов'язану зі складністю роботи з кварцом та його вартістю.

Метод квазізамкнутого об'єму (КЗО), запропонований у цій праці, полягає в конструктивному видозмінненні методу відпаяної ампули, який дозволяє зберегти його основні переваги, а також має характеристики, притаманні «відкритим» вакуумним методам осадження плівок. Зокрема, можливість легкої зміни підкладки і багат шарове нанесення різних матеріалів в одному технологічному циклі вакуумування, а також проведення процесу осадження в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги.

Отже, метод КЗО має низку переваг над методами «відкритого» вакуумного випаровування серед яких варто відмітити:

- строге дотримання умов синтезу плівок, що забезпечує незмінний хімічний і фазовий склад від зразка до зразка;

– плівки можна вирощувати в широкому інтервалі температур підкладки (у тому числі й достатньо високих), що дозволяє змінювати розміри кристалітів плівки. Відомо, що рухливість носіїв заряду сильно залежить від розмірів кристалітів. Також відомо, що ступінь орієнтації зародків, поверхнева дифузія атомів та кінетика рекристалізації тонких плівок різко зростає за температур підкладки $T_{con} > 450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. [46].

– дозволяє проводити процес вирощування за умов знижених температур випарника та з використанням кварцових тиглів, що значно зменшує забруднення плівки.

– наявність високого тиску парів халькогеніду у процесі росту, що значно (на три порядки) перевищує тиск залишкових газів у робочому об'ємі [43].

– можливість створювати більший тиск парів в околі підкладки та отримувати не тільки тонкі, але й товсті (до 100 мкм) плівки.

1.2.1. Процес масоперенесення халькогенідів кадмію у квазізамкнутому об'ємі

Процеси, які протікають під час вирощування напівпровідникових плівок $A^{II}B^{VI}$ методом КЗО, досліджено у багатьох наукових працях, як теоретичних, так і експериментальних. Зокрема, вивчення вмісту ПФ, залежності ступеня дисоціації від температури джерела [46] та залежності тиску насиченої пари сполуки від температури джерела [47]. Масоперенесення парів у процесі КЗО описується з використанням газодинамічної теорії [43], коли розглядається макроскопічний рух потоку парів як цілого. Однак, за даними [48] для типових швидкостей потоку парів $v \approx 100\text{ м/с}$ у КЗО газодинамічна модель не придатна.

На процес росту плівок впливає велика кількість чинників, зокрема параметри матеріалу підкладки, якість її поверхні, температура осадження, парціальні тиски парів компонент матеріалу та ін. Велика кількість цих чинників ускладнює вивчення процесів росту плівок, оскільки зміна одного з них призводить до зміни ростових параметрів. Моделювання процесів росту плівок ускладнюються необхідністю визначення енергій поверхневої дифузії, адсорбції та десорбції.

Ріст плівок проводили у вертикально розміщеній кварцовій ростовій камері із запаяним верхнім кінцем, як схематично зображено на рис. 1.1.

Ростова камера нижньою частиною щільно прилягала до підкладки, замикаючи квазізамкнутий об'єм, а у її верхній частині розміщали кварцовий стаканчик із заважкою шихти (джерело випаровування) (рис. 1.1). У процесі росту плівок температура джерела становить T_{ev} , а підкладки T_{con} , ($T_{ev} > T_{con}$). Довжина ростової камери становила 90 мм, внутрішній діаметр – 17,5 мм, а товщина її стінки – 1 мм.

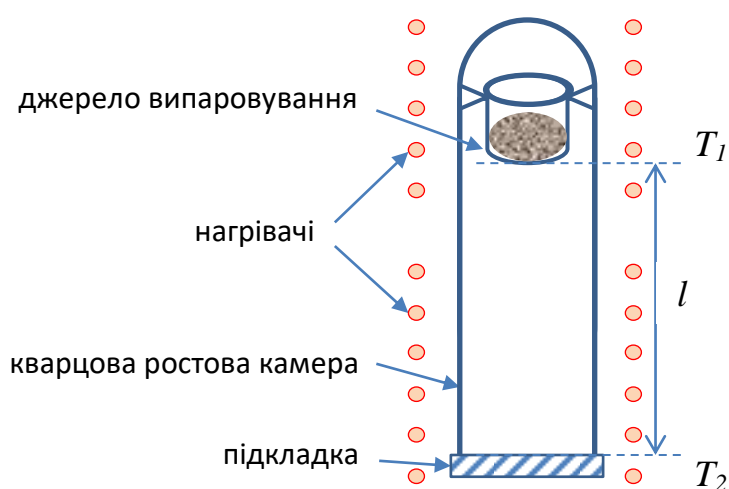


Рис. 1.1. Схематичне зображення ростової камери КЗО.

На відміну від установок КЗО, що зустрічаються у літературі [8], [49], розроблена нами установка дозволяла встановлювати підкладку у нижній, а заважку шихти – у верхній частині ростової камери. Така конструкція КЗО дозволяє виключити неконтрольовану конвекційну складову (підкладка розміщена внизу ростової ампули), і забезпечити виключно дифузійний механізм масоперенесення в умовах, близьких до рівноважних. Додатковою перевагою цього конструкційного рішення є можливість розміщувати на плоскому дні столика підкладку перпендикулярно до потоку без будь-яких додаткових елементів кріплення, що виключає можливість забруднення чи неконтрольованого легування у процесі росту плівок.

Відомо, якщо умови росту напівпровідникових плівок близькі до термодинамічно рівноважних, то можна одержати структурно досконалі плівки. Тому, будемо вважати, що у КЗО процес перенесення відбувається з мінімальною втратою матеріалу за якого пари над поверхнею джерела та конденсованої плівки перебувають у квазірівноважному стані.

Очевидно, що бінарні халькогеніди кадмію CdX (Se, Te), є подібними, а тому опис складу ПФ цих систем може бути поданий однією узагальненою фізико-хімічною схемою.

Теоретичні розрахунки будуть ґрунтуватися на припущенні, що склад ПФ формується шляхом завантаження у ростову камеру джерела випаровування $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe$ чи $CdSe$) стехіометричного складу, а процес сублімації бінарної сполуки відбувається конгруентно ($n_A = n_B$). Відомо [44], [46] що під час випаровування твердих сполук $A^{II}B^{VI}$ відбувається дисоціація $2AB \rightleftharpoons 2A + B_2$, а, загальний тиск парів над твердим джерелом випаровування $A^{II}B^{VI}$ дорівнює сумі парціальних тисків елементарних компонент:

$$P_{AB} = P_A + P_{B_2}. \quad (1.1)$$

Парціальні тиски компонент ПФ P_A та P_{B_2} над твердою поверхнею джерела пов'язані з константою рівноваги, яка залежать від температури джерела випаровування, співвідношенням [50]:

$$K_{AB}(T_1) = P_A^2 P_{B_2} \quad (1.2)$$

Відомо [46], що залежність величини K_{AB} від температури джерела T_1 можна описати загальним рівнянням $\log K_{AB} = \frac{-A}{T_1} + B$. В праці [50] з аналізу експериментальних результатів встановлено, що:

$$\log K_{CdSe} = \frac{-33416}{T_1} + 20.43, \quad (1.3)$$

$$\log K_{CdTe} = \frac{-29979}{T_1} + 19.62. \quad (1.4)$$

У випадку стехіометричного джерела випаровування $P_A = 2P_{B_2}$, а співвідношення (1.2) набуває вигляду:

$$P_{AB} = 3 \cdot \left(\frac{K_{AB}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \times 101.325 [\text{Па}]. \quad (1.5)$$

На рис. 1.2. зображено результати розрахунків парціальних тисків P_{Cd} , P_{Te_2} та загальний тиск P_{CdTe} над CdTe, і тисків P_{Cd} , P_{Se_2} та P_{CdSe} над CdSe за умов їх конгруентної сублімації [51].

Одержані результати загальних тисків P_{CdTe} над CdTe та P_{CdSe} над CdSe добре узгоджуються з відомими результатами [52].

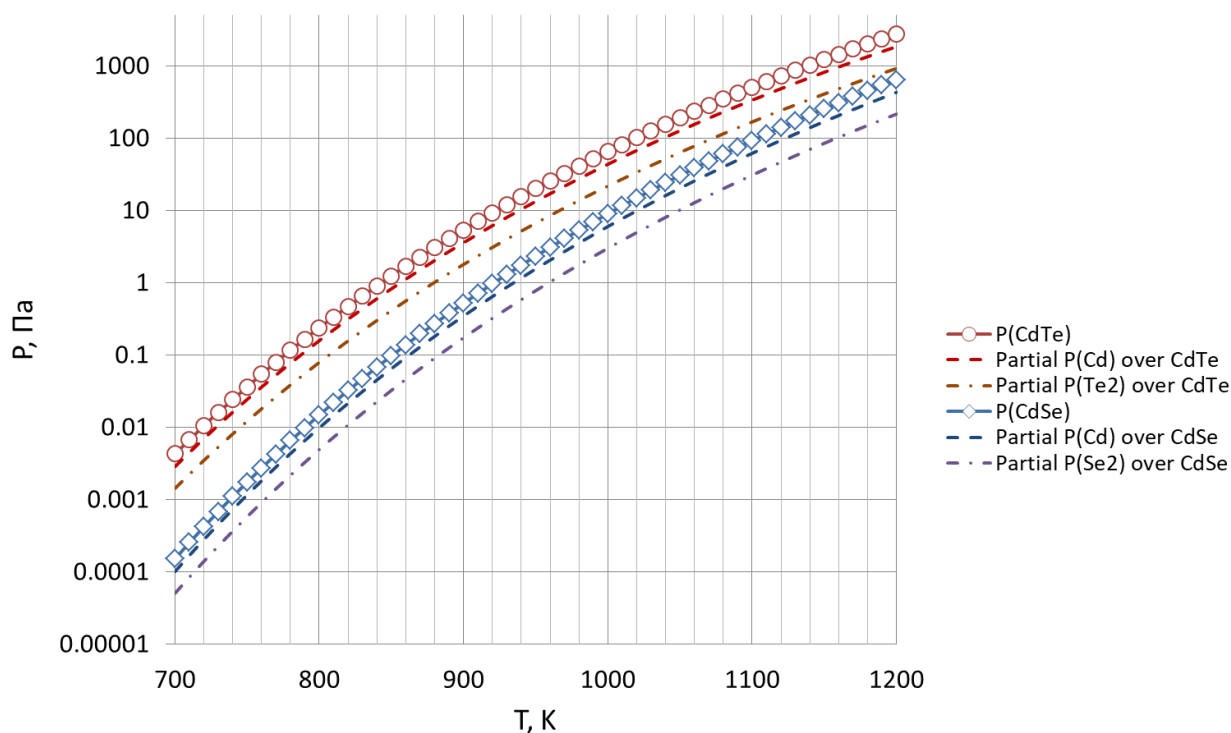


Рис. 1.2. Парціальні тиски P_{Cd} , P_{Te_2} та загальний тиск P_{CdTe} над CdTe, і тиски P_{Cd} , P_{Se_2} та P_{CdSe} над CdSe.

Згідно першого закону Фіка, дифузійні потоки молекул залежать від градієнтів концентрації

$$J_x = -D \frac{dn_x}{dx} = -\frac{D}{kT} \frac{dP_x}{dx}, \quad (1.6)$$

X=Cd, Te₂ (Se₂)

Коефіцієнт взаємної дифузії D можна розрахувати за класичною формулою:

$$D = \frac{1}{3}(N_2 v_1 \lambda_1 + N_1 v_2 \lambda_2) = \frac{1}{3} \left(\frac{P_2}{P_{tot}} v_1 \lambda_1 + \frac{P_1}{P_{tot}} v_2 \lambda_2 \right), \quad (1.7)$$

де v_1, v_2 та λ_1, λ_2 – середні значення теплових швидкостей молекул та довжин вільного пробігу компонент ПФ (Cd та Te₂ (Se₂)).

$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ – частки кожної з компонент в газовій суміші.

n_1, n_2 – концентрація Cd та Te₂ (Se₂) відповідно.

Відомо, що середня швидкість теплового руху молекул $\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_x}}$.

Залежність середніх значень довжин вільного пробігу компонент ПФ від температури розраховали з використанням температурної залежності парціальних тисків Cd та Te₂ за формулою [53]:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_1 d_1^2 + \pi n_2 d_{12}^2} \sqrt{1 + \mu_1/\mu_2}} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi P_1 d_1^2 + \pi P_2 d_{12}^2} \sqrt{1 + \mu_1/\mu_2}}, \quad (1.8)$$

тут k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, d_1 – ефективний діаметр молекул з молярною масою μ_1 та парціальним тиском P_1

$$d_x^2 = d_0^2 (1 + C_x/T) \quad (1.9)$$

d_0 – діаметр молекул з молярною масою μ_1 , C – стала Сезерленда.

$$d_{12} = (d_1 + d_2)/2, \quad (1.10)$$

d_2 – ефективний діаметр молекул із молярною масою μ_2 та парціальним тиском P_2 .

Значення сталої Сезерленда та діаметр Ван дер Ваальса молекул для компонент ПФ взято з [54].

Значення сталої Сезерленда та діаметр молекул компонент парової фази

молекула	d_0 , нм	C , К
Cd	0,244	1053
Te ₂	0,445	568

Будемо вважати, що потік однорідний, тобто не залежить від координати ростової камери. Тоді, вважаючи, що втрата матеріалу з ростової камери відсутня, швидкість надходження частинок на поверхню з газоподібної фази характеризується густиною потоку речовини на поверхню.

$$J_x = \frac{P_{xcon}}{\sqrt{2\pi mkT_{con}}}, \quad (1.11)$$

$$\frac{P_{xcon}}{\sqrt{2\pi mkT_{con}}} = -\frac{D}{kT} \frac{dP_x}{dx}. \quad (1.12)$$

Вважатимемо, що градієнт температури при переході від джерела випаровування до підкладки лінійний. Для розв'язування рівняння (1.12) відносно P_x , застосуємо крайові умови $L_0=x$, $x=0$, де L_0 - довжина робочої камери. Розв'язавши рівняння (1.12) чисельно, ми отримаємо значення P_{tot} у будь-якому перерізі x робочої камери.

1.2.2. Проектування та виготовлення ростової установки

Передбачалося, що ріст плівок методом КЗО буде проводитися з використанням вакуумної установки ВУП 2К. Проектування двозонної печі резистивного нагріву для вирощування плівок методом КЗО проведено з урахуванням основних вимог до матеріалів, які застосовують у вакуумі. Зокрема, матеріали деталей вакуумної печі повинні володіти такими властивостями як малі парціальні тиски парів, температури дисоціації оксидів, з яких виготовляють деталі нагрівачів та екранів повинні бути вищі від робочих температур, відсутність хімічних реакцій взаємодії матеріалів. Ураховуючи перелічені властивості, бачимо (рис. 1.3), що як матеріали для нагрівачів,

теплоізоляційних екранів, опор та інших деталей, які перебувають в умовах високих температур у вакуумних електропечах можна застосовувати тугоплавкі метали (вольфрам, тантал, ніобій, молібден) та графіт [55]. Нагрівачі у вакуумних електричних печах – основний елементом, який визначає термін її роботи. У вакуумі необхідно використовувати нагрівачі з тугоплавких металів. Тому матеріалом для нагрівачів було вибрано молібден, максимальна робоча температура якого у вакуумі становить 2000 К. Цей матеріал повністю задовольняє вимоги, оскільки робочі температури вакуумної печі не будуть перевищувати 1000 К.

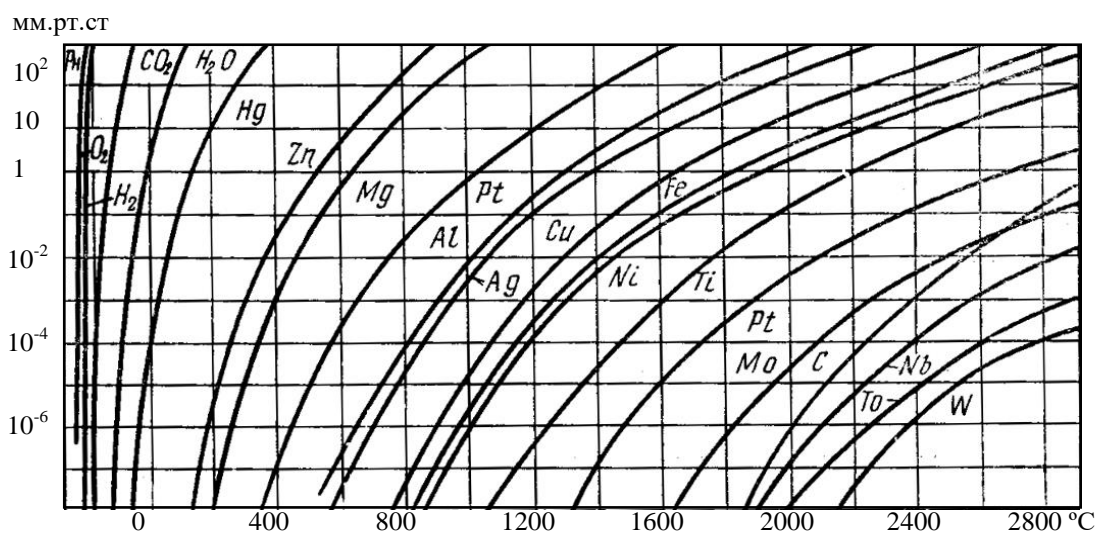


Рис. 1.3. Температурні залежності тиску парів деяких матеріалів.

Молібден також дешевший ніж вольфрам і тантал. Окислення молібдену на повітрі відбувається уже за температури 700 °К, а за температури 900 °К процес окиснення протікає дуже активно, тому присутність кисню у вакуумній печі призводить до виходу з ладу молібденових деталей. Така піч може успішно працювати лише в атмосфері інертного газу або вакуумі.

Для виготовлення двозонного нагрівача, молібденовий дріт завтовшки 0,5 мм намотували на кварцову трубу діаметром 26,5 мм. Після цього проводили відпал цієї намотки за температури 1300 К в атмосфері аргону з метою зменшення механічних напружень і надання молібдену пластичності. Наступним

етапом було нанесення на молібденову обвитку алунду ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_2$) та проведення відпалу у вакуумі за температури 1900 К для його затвердіння. Температура дисоціації цих оксидів (алунду) значно вища за робочі температури печі в процесі нарощування плівок сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ у КЗО.

Унаслідок відсутності атмосфери, основним видом теплопередавання у вакуумних печах є випромінювання. Це спрощує процес теплоізоляції – у вакуумних печах широко використовують екранну теплоізоляцію з металевих екранів. Разом зі звичайними вимогами, що висувуються до теплової ізоляції – достатня вогнетривкість, термостійкість та хороші теплоізоляційні властивості – теплоізоляція вакуумних печей, окрім цього, повинна добре знезгажуватися, а також повинна мати низький парціальний тиск парів і не вступати у взаємодію з матеріалом нагрівача. Матеріалом екранів залежно від їх робочих температур може служити фольга 0,1–0,4 мм вольфраму, молібдену або нержавійної сталі. Оскільки робочі температури нашої вакуумної печі не будуть перевищувати 1000 К, то матеріалом екранів вибрано фольгу завтовшки 0,2 мм із нержавійної сталі.

Проектування вакуумної трубчатої печі, креслення її вузлів та визначення їх параметрів проведено за допомогою комплексу автоматизованих систем конструкторсько-технологічного проектування «КОМПАС 10» (рис. 1.4, а), що дозволило значно пришвидшити процес виготовлення.

Піч складається з нагрівача (1), трьох циліндричних екранів (2), розміщених симетрично відносно осі печі, які центрувалися за допомогою торцевих екранів (3). Кварцове кільце (4) забезпечувало просторове розділення торцевих екранів, а кільце (5), яке мало отвори з різьбою, дозволяло зафіксувати пічку у зібраному стані. На рис. 1.4, б зображено реалізовану вакуумну трубчатую піч.

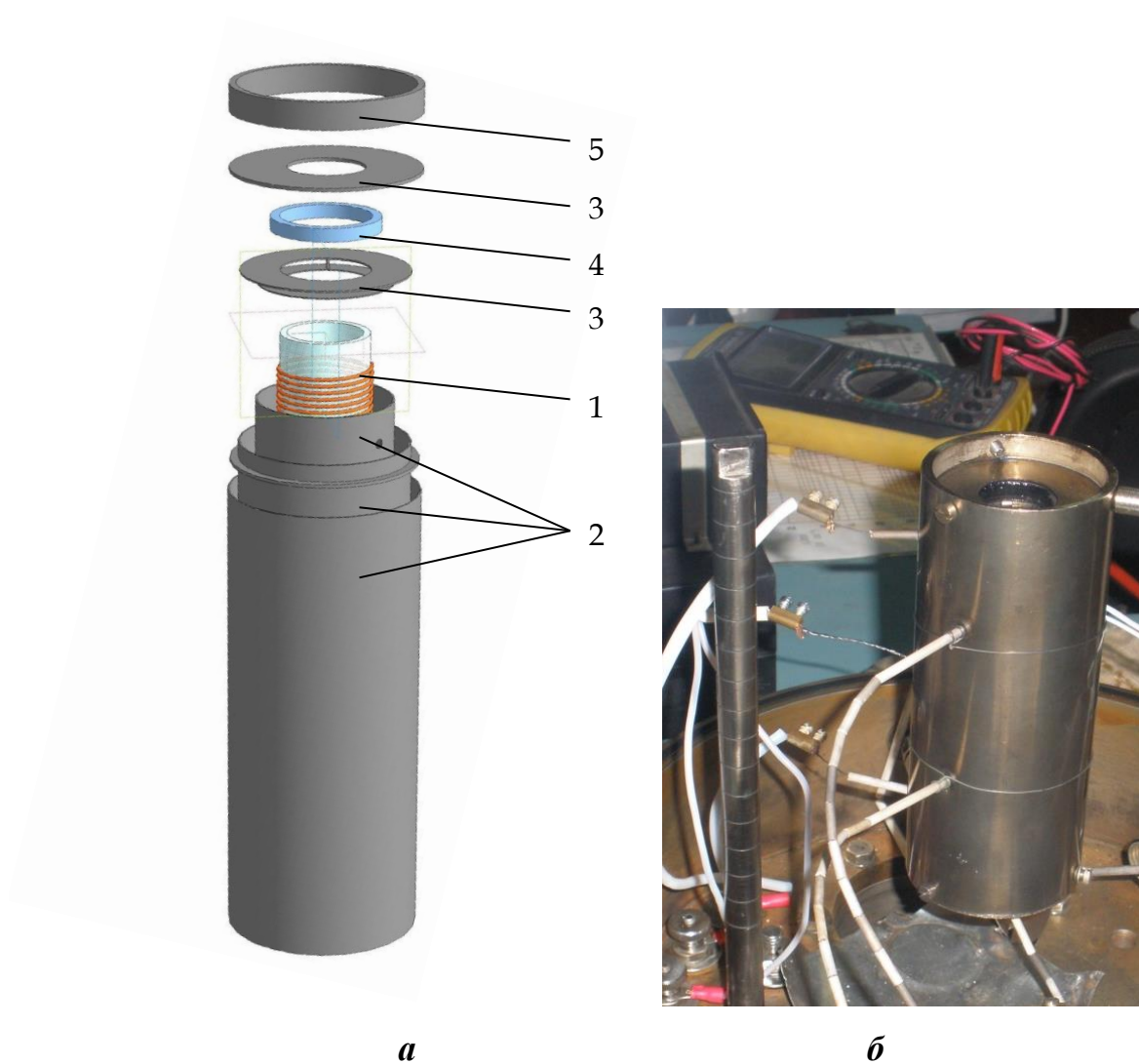


Рис. 1.4. Модель (а) та фотографія (б) вакуумної печі у зібраному вигляді.

Важкотопкі метали, такі як молібден та вольфрам, мають високий температурний коефіцієнт опору. У зв'язку з цим живлення печі повинне передбачати поступове підвищення напруги під час їх розігріву.

На цьому етапі дослідження проводили відпрацювання фізико-хімічних основ одержання плівок CdTe у КЗО в умовах залишкового тиску газу $P=4,5 \cdot 10^{-3}$ Па з використанням установки вакуумного напилення ВУП-2К та наростили плівки CdTe на різних підкладках.

Щоб уникнути орієнтуючого впливу підкладки в процесі осадження шарів CdTe було використано аморфні підкладки – скло марки С50-1, а також скло з нанесеним шаром ІТО (ALDRICH). У цьому разі відсутній орієнтуючий вплив

підкладки в наслідок випадкового розподілу центрів зародкоутворення на її поверхні. Також було використано орієнтуючі сапфірові підкладки.

Зокрема, як підкладки використано скляні пластинки (зразок №1), які попередньо протравлювали в 30 %-ному водному розчині HF; скляні пластинки покриті ITO (ALDRICH) (зразки № 2, 9, 10, 11, 12, 13 та 15); на орієнтуючі сапфірові пластинки (зразки № 3 та № 16); кремнієві пластинки з омичним контактом (зразки № 5 та № 7); та суперпідкладки CdS/ITO/скло (зразки № 14 та № 17). Як матеріал для приготування джерела використано подрібнений до порошку монокристалічний CdTe. Цей CdTe вирощений з полікристалічного телуриду кадмію, синтезованого з кадмію зонної очистки ТУ-ЕТО-035-034 та телуру особливої чистоти марки “екстра” ТУ 48-0515-105-80. Кварцову ростову камеру разом із кварцовим стаканчиком перед завантаженням вихідним матеріалом хімічно протравлювали у розчині фтористоводневої, азотної ОСЧ кислот у бідистильованій воді (у співвідношенні 1:1:1) впродовж 20 хвилин з подальшим багаторазовим промиванням бідистильованою водою. У подальшому ампулу висушували, а на кінцевому етапі прожарювали у вакуумі за температури 1200 К. Ростову камеру зі завантаженим шихтою стаканчиком, розміщеним у її верхній частині та підкладкою, яка знаходилася внизу камери поміщали у двозонну вертикально розміщену вакуумну ростову піч. У процесі нарощування плівок CdTe, області джерела і осадження перебували в ізотермічних умовах, що дозволило забезпечити рівномірний перехід матеріалу в парову фазу та його осадження в зоні кристалізації.

Для зменшення неконтрольованого легування вирощених плівок із залишкової атмосфери вакуумної камери у якій розміщалася ростова піч, було прийнято рішення модернізації методу КЗО. В основі нової установки для нарощування напівпровідникових плівок є високовакуумна система безмасляного відкачування на основі магнітодіодного насоса фірми «Varian» (Італія) (рис. 1.5), що забезпечує тиск залишкових газів у системі КЗО до $P=5 \cdot 10^{-5}$ Па. Дифузійний насос в установці використовується виключно для знегажування магнітодіодного насоса та підготовки його до роботи.

А – ампула
ВПА – ввід ампули
НМД – насос магнітодіодний
ДН – дифузійний насос
ЛН₂ – пастка азотна
ФБ – форбалон
ФН – форвакуумний насос
ЛВ – пастка водяна
Р1, Р3 – давач ПМТ
Р2 – давач ПМИ
Ф – фільтр напуску газу

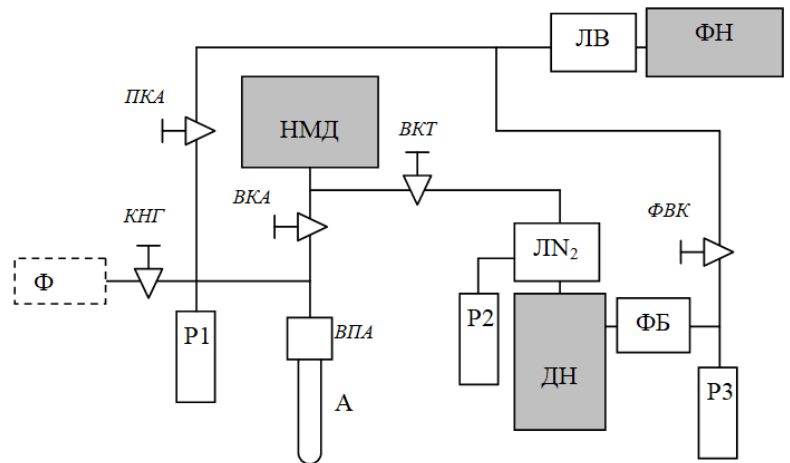


Рис. 1.5. Схема високовакуумної установки КЗО.

Квазізамкнутий об'єм формується кварцевою ампулою (рис. 1.6, В-1) у якій відбувається процес випаровування вихідних матеріалів, перенесення їх парів до підкладки (рис. 1.7, В-2) та ріст плівок. Для забезпечення необхідних температурних умов використано двозонну ростову установку з комп'ютерним керуванням температурних режимів, у якій реалізується квазізамкнутий процес та здійснюється контрольоване нагрівання зони підкладки та зони джерела. Піч може забезпечити максимальну робочу температуру 1200 К, градієнт температури до 250 К/см між зонами та різке нагрівання і охолодження джерел випаровування до необхідної температури, у тому числі за лінійним законом.

Кварцова ампула, що під'єднана до вакуумної установки, розміщена у вертикальній двозонній печі (рис. 1.6, В-3), Верхня зона печі контролює температуру підкладки, а нижня – температуру джерела (рис.1.6, В-4). В установці передбачена можливість увімкнення ще двох додаткових контрольованих нагрівачів для роботи з декількома джерелами розпилення. Для автоматичного регулювання температури використано чотиріканальний регулятор температури РЕ-202-4. Він може працювати з різними перетворювачами і забезпечує чотири закони регулювання: пропорційний, пропорційно-інтегральний, пропорційно-диференційний і пропорційно-інтегрально-диференційний.

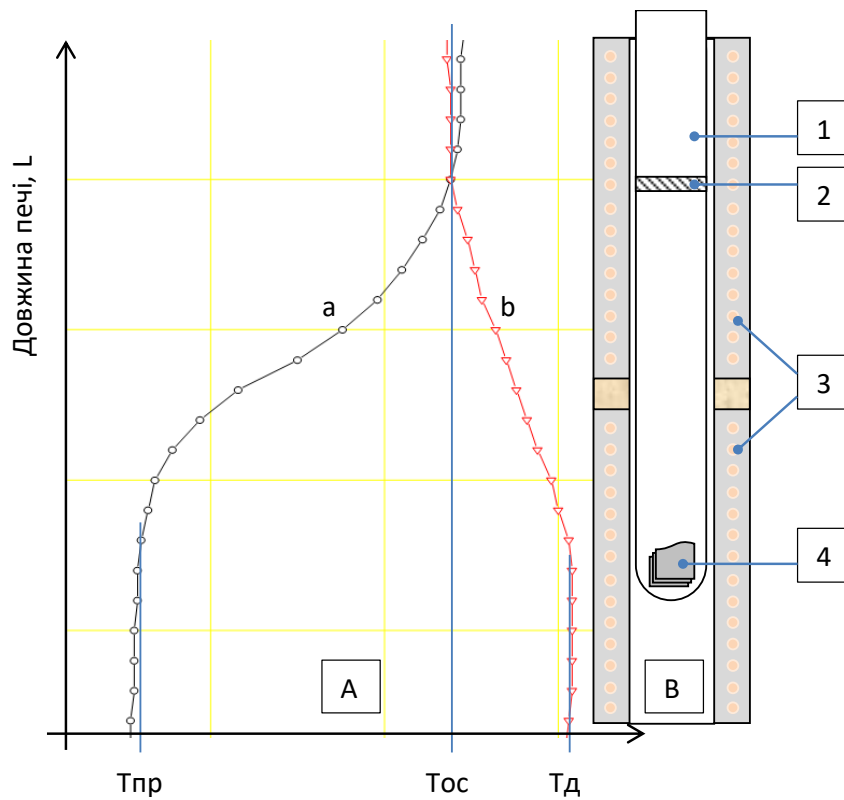


Рис. 1.6. Принципова схема розподілу температур **A** (*a* – режим попереднього прогріву підкладки, *b* – режим ростових умов) та схема вертикальної двозонної ростової установки КЗО **B** для росту напівпровідникових плівок.

Принцип роботи приладу полягає у високоточному вимірюванні сигналів датчиків за допомогою багатоканального аналого-цифрового перетворювача (АЦП). Імпульси вихідного сигналу керуються силовими симісторами. У результаті до нагрівача може підводитися потужність у межах від 0 до 100 % від максимальної. Під час роботи прилад вимірює температуру, порівнює її зі заданою температурою і виробляє сигнал управління потужністю нагрівача згідно виразу:

$$P_i = SP_i + SI_i + SD_i. \quad (1.13)$$

Тут SP_i , SI_i , SD_i – відповідно пропорційна, інтегральна та диференціальна складові потужності регулювання у момент часу t_i .

$$SP_i = \frac{T_x - T_i}{K_p} \times 100\%, \quad (1.14)$$

$$SI_i = SI_{i-1} + \Delta SI_i, \quad \Delta SI_i = \frac{T_x - T_i}{K_p} \times \frac{\Delta t}{\tau_i} \times 100\%, \quad (1.15)$$

$$SD_i = \frac{T_x - T_i}{K_p} \times \frac{\tau_d}{\Delta t} \times 100\% = SP_i \times \frac{\tau_d}{\Delta t}. \quad (1.16)$$

де T_x – задана температура регулювання; T_i – температура нагрівача для i -го моменту часу; K_p – коефіцієнт пропорційності; τ_i – стала часу інтегрування; τ_d – стала часу диференціювання; $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ – час між двома вимірами температури.

Регулятор можна запрограмувати, встановлюючи значення цих коефіцієнтів і сталих часу, на потрібний закон регулювання. Для забезпечення живлення пічки використано гальванічну розв'язку та силові симістори, які керуються імпульсним вихідним сигналом регулятора (рис. 1.7).

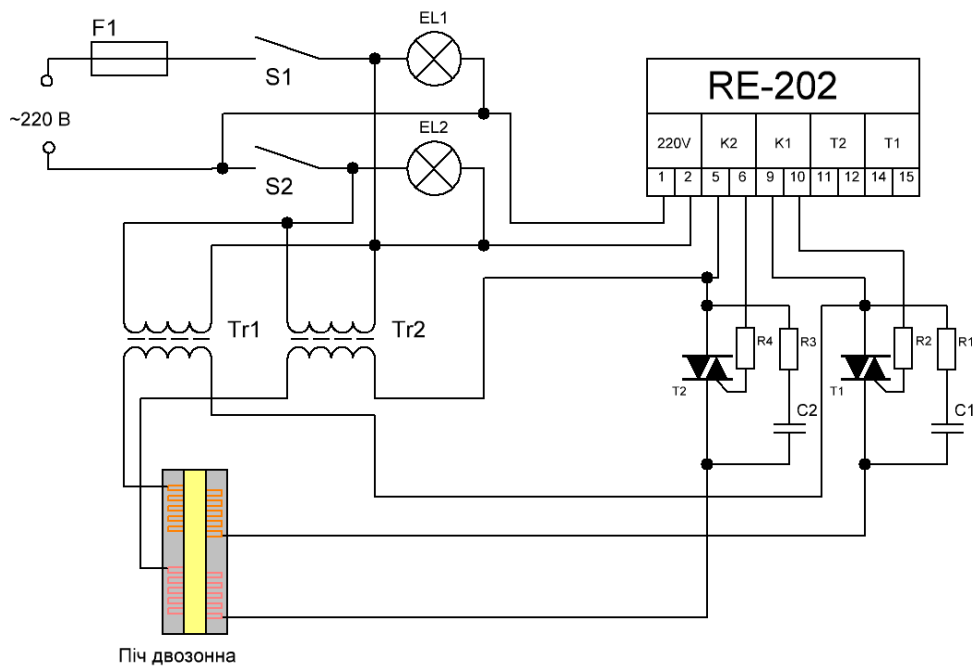


Рис. 1.7. – Електрична схема живлення ростової печі з використанням регулятора температури РЕ-202-4.

1.2.3. Технологічні умови вирощування тонких плівок

У процесі вирощування плівок $A^{II}B^{VI}$, зони джерела і осадження перебували в ізотермічних умовах, що дозволило забезпечити рівномірний перехід матеріалу в парову фазу та його осадження в зоні кристалізації. Як підкладки використано скляні та кварцові пластинки, скляні пластинки покриті ITO (ALDRICH), орієнтуючі сапфірові пластинки та пластинки слюди.

Відомо, що температура підкладки визначає вихідне зародкоутворення. Для коректного зіставлення результатів досліджень температура підкладки, як і температура джерела, були однаковими. Використання низьких температур підкладки приводить до високої щільності центрів зародкоутворення і шар стає суцільним за малих товщин. Розміри і густина зародків зумовлюють товщину, за якої шар стає суцільним.

Процес вирощування плівок передбачав декілька етапів (рис. 1.8 I–IV). На першому етапі I проводили відкачування системи до високого вакууму ($3 \cdot 10^{-7}$ Тор) з фоновим підігрівом (350–380 К) з метою знегажування ростової установки.

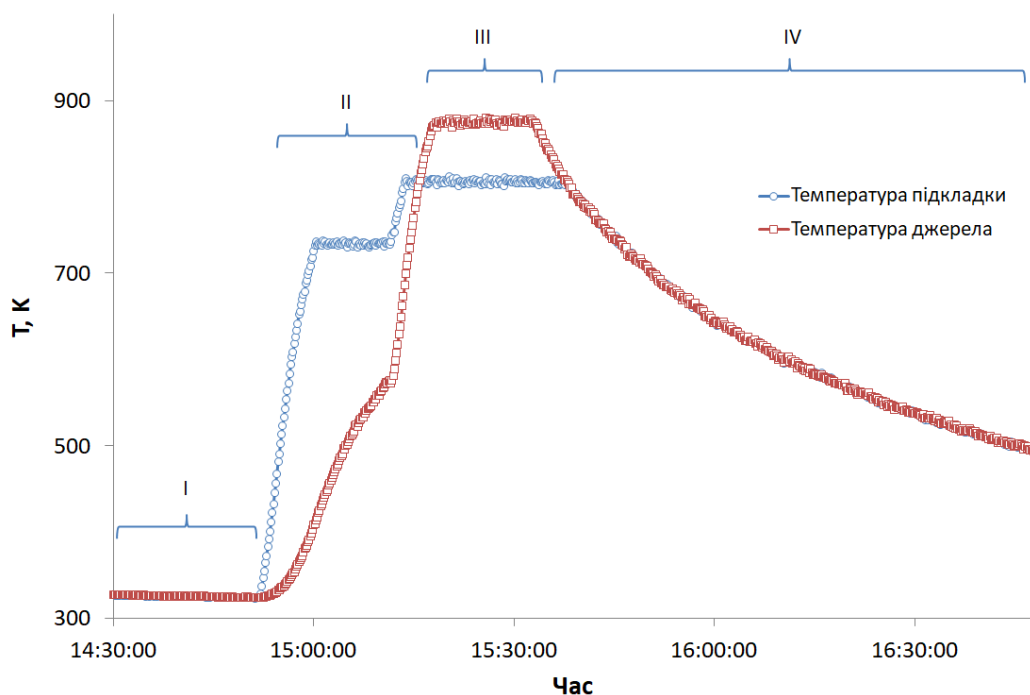


Рис. 1.8. Динаміка зміни температури підкладки та джерела у процесі вирощування плівок CdTe.

Другий етап забезпечував експозицію зони підкладки за більш високих температур ніж зона джерела впродовж 15–20 хв (рис. 1.8, етап II), з метою термічного травлення (передростового очищення) поверхні підкладки та одночасно виконував роль теплового затвора. Етап III – ріст плівки, що тривав 10–15 хв (рис. 1.8, етап III). На цьому етапі підкладка була за нижчих температур ніж джерело. Етап IV – охолодження до кімнатної температури.

Для одержання плівок CdTe і CdSe встановлювали температурні режими $T_{\text{con}}=770\text{ K}$, $T_{\text{ev}}=860\text{ K}$ та $T_{\text{con}}=700\text{ K}$, $T_{\text{ev}}=900\text{ K}$, відповідно. Температурні режими росту (T_{ev} , T_{con}), було обрано на основі термодинамічного аналізу складу ПФ і масоперенесення та передбачали проведення процесу вирощування в умовах близьких до рівноважних. Зауважимо, що цей метод є одним із найбільш оптимальних для отримання плівок завтовшки декілька мікрометрів. Іншою перевагою заявленого методу є отримання напівпровідникових плівок із переважуючою орієнтацією за умови використання орієнтованих підкладок.

1.3. Високочастотне магнетронне розпилення

Метод магнетронного розпилення матеріалів є різновидом іонно-плазмового розпилення. Розпилення матеріалу в цих системах відбувається внаслідок бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу.

Іонне розпилення – це процес кінетичного вибивання атомів з поверхні твердого тіла (мішені) внаслідок передачі імпульсів від іонів до атомів мішені в процесі бомбардування її поверхні іонами. Іонне розпилення в умовах газового розряду більш складний процес, оскільки поверхня мішені піддається впливу не тільки іонів робочого газу, але й інших високоенергетичних частинок, включаючи нейтральні атоми, одержані перезарядженням іонів та фотони з розрядної плазми [56].

Основною відмінністю магнетронного розпилення та базової системи іонно-плазмового розпилення є присутність сильного магнітного поля поблизу мішені. Силові лінії магнітного поля, замикаючись між полюсами, перетинаються з лініями електричного поля. Прикладанням напруги між

катодом і анодом утворюється неоднорідне електричне поле \vec{E} , що збуджує розряд в середовищі робочого газу (Ar). Прискорюючись в електричному полі іони Ar^+ бомбардують катод - мішень, внаслідок цього відбувається емісія електронів та розпилення поверхні мішені. Емітовані електрони прискорюються за допомогою електричного поля \vec{E} в напрямку до анода (рис. 1.9) [57].

Під впливом магнітного поля B , на електрони зі швидкістю \vec{v} діє сила Лоренца $\vec{F} = q\vec{E} + q[\vec{v}\vec{B}]$, що змінює їх напрям руху, змушуючи рухатися по колу [57] в площині, перпендикулярній \vec{v} і B . Електрон циркулює в електромагнітній пастці до тих пір, поки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу в результаті чого більша частина енергії електрона використовується на іонізацію атомів Ar. Це значно збільшує ефективність процесу іонізації, як наслідок – збільшується інтенсивність іонного бомбардування мішені і значне зростання швидкості розпилення [53].

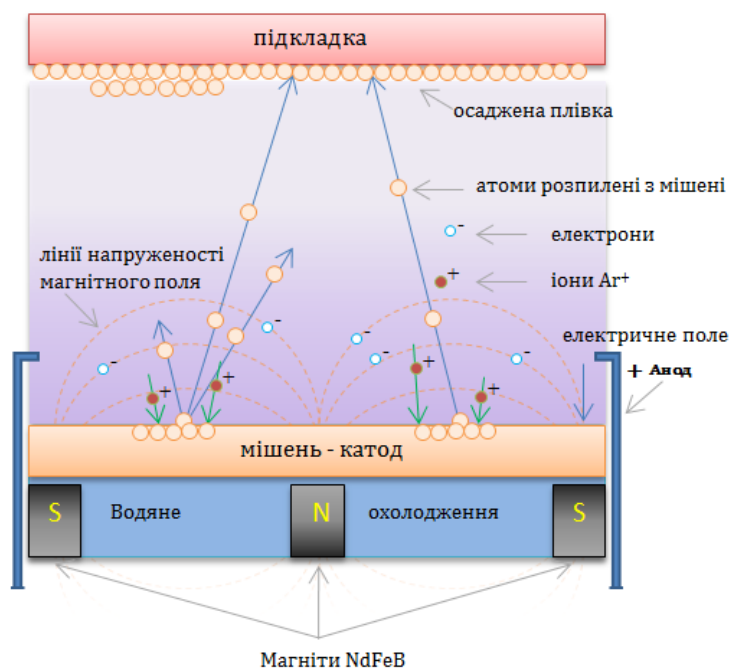


Рис. 1.9. Основні компоненти процесу магнетронного розпилення.

Отже, замкнуте магнітне поле біля поверхні мішені локалізує розряд поблизу цієї поверхні. Позитивні іони Ar^+ з плазми тліючого розряду прискорюються електричним полем і бомбардують мішень - катод в зоні ерозії.

Густина плазми в тліючому розряді та інтенсивність ерозії мішені максимальні в зоні, де магнітні силові лінії мають напрям, близький до паралельного відносно поверхні катода. Внаслідок неоднорідності дії електричних і магнітних полів у прикатодній зоні інтенсивність іонізації в різних ділянках різна. Максимальне значення спостерігається в зоні, де лінії індукції магнітного поля перпендикулярні до вектора напруженості електричного поля, мінімальне – де їх напрямки збігаються [58]. Під впливом іонного бомбардування відбувається розпилення мішені. Електрони, емітовані з катода під дією іонного бомбардування та утворені в результаті іонізації, потрапивши в «пастку», утворену схрещеними електричним і магнітним полями, локалізуються безпосередньо над поверхнею мішені та рухаються по циклоїдній траєкторії та викликають додаткову іонізацію робочого газу. Вибиті з мішені частинки речовини летять в напрямку підкладки і конденсуються на неї у вигляді тонкої плівки.

Для характеристики процесу магнетронного розпилення вводять коефіцієнт розпилення S , як відношення N_a (кількість розпилених атомів мішені) до N_i (кількість іонів, що бомбардують поверхню мішені).

$$S = \frac{N_a}{N_i} \quad (1.17)$$

У таблиці 1.2 представлено значення коефіцієнта S для різних матеріалів мішені за умов нормального бомбардування іонами аргону з енергією 600 еВ.

Таблиця 1.2

Значення коефіцієнта S для деяких матеріалів мішені [57]

Мішень	Ag	Al	Au	Be	Cr	Cu	Mo	Ni	Pd	Pt	Si	Ti	V	W
S	3,4	1,2	2,8	0,8	1,3	2,3	0,9	1,5	2,4	1,6	0,5	0,6	0,7	0,6

Коефіцієнт розпилення залежить від енергії іонів, їх кута падіння та маси. Процес розпилення починається коли енергія ε_i перевищує певне порогове значення ε_0 , яке знаходиться в інтервалі 10–30 еВ. Якщо $\varepsilon_i < \varepsilon_0$, то розпилення не

відбувається, але можлива десорбція поверхневих забруднень і хімічні реакції з ними. За енергій 70–80 еВ функція $S(\varepsilon_i)$ (рис. 1.10) швидко наростає, потім швидкість наростання поступово зменшується і виходить на насичення. Енергетичну ефективність процесу іонного розпилення оцінюють значенням коефіцієнта розпилення (η) – відношення маси матеріалу, що розпилюється за одиницю часу з одиниці площі, до густини потужності іонного бомбардування (добуток густини іонного струму та пришвидшувальної напруги). Максимальне значення η досягається за енергії іонів 300–450 еВ. Зі збільшенням кута падіння φ від 0 до 40–70° спостерігається ріст коефіцієнта розпилення S , що описується апроксимаційною формулою:

$$S(\phi) = S(0) \cos^{-1}(\phi), \quad (1.18)$$

де $S(0)$ – коефіцієнт розпилення за нормального падіння іонів на мішень.

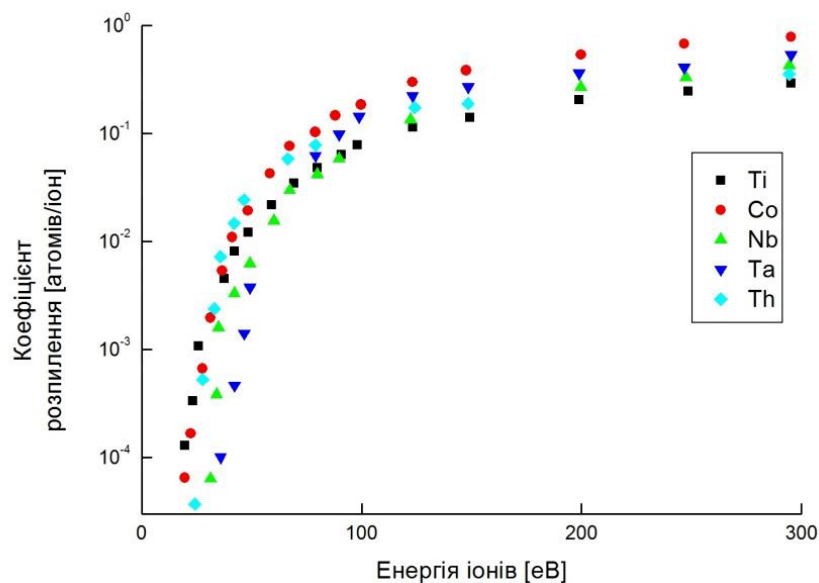


Рис. 1.10. Залежність коефіцієнта розпилення від енергії іонів Ag^+ [59].

Подальше збільшення кута падіння призводить до зменшення значення S і за кута $\varphi=90^\circ$ S практично дорівнює нулеві. В магнетронному розряді, як правило, $\varphi=0^\circ$, оскільки межа розрядної плазми, що служить емітером іонів, паралельна поверхні мішені-катода, а силові лінії електричного поля в проміжку між катодом і плазмою є перпендикулярні до поверхні мішені. Коефіцієнт

розпилення S зростає зі збільшенням атомного номера іона в інтервалі енергій, характерних для магнетронного розряду. На практиці найчастіше як робочий газ використовують аргон, іони якого достатньо добре розпилюють матеріали і є відносно дешевим. Залежність S від атомного номера матеріалу мішені складна періодична в межах Періодичної таблиці елементів S зростає в міру заповнення електронних d -оболонки. Коефіцієнт розпилення S не залежить від температури мішені в інтервалі від нуля до декількох сотень градусів. Розпилені частинки мають значну кінетичну енергію, завдяки якій вони здатні переміщатися від мішені до підкладки і конденсуватися на ній, створюючи плівку з розпиленого матеріалу. Для порівняння на рис. 1.11 зображено розподіл за енергією атомів алюмінію та вольфраму, розпилених в атмосфері аргону. Бачимо, що енергія розпиленних частинок має нормальний розподіл і значно перевищує енергію частинок, одержаних методом термічного випаровування, що знаходиться в околі 0,1 еВ. Збільшена енергія розпиленних частинок приводить до енергетичної активації процесу конденсації частинок на підкладці, що проявляється у збільшенні адгезії плівок до підкладки та ущільнення їх структури.

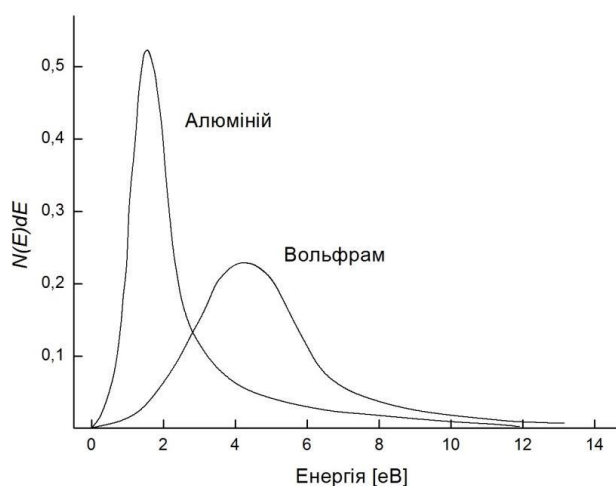


Рис. 1.11. Розподіл атомів алюмінію та вольфраму розпиленних в атмосфері аргону за енергією [60].

Для спрощення розрахунку швидкості осадження плівок та їх товщини будемо вважати, що розпилені атоми розподіляються в просторі за законом

косинуса, вони не зіштовхуються один з одним і з атомами робочого газу та осідають у точці зіткнення з підкладкою.

Товщину плівки в довільній точці підкладки можна розрахувати за формулою:

$$h = \frac{V}{\pi \cdot r^2} \cos \varphi \cdot \cos \delta \cdot t, \quad (1.19)$$

де V - швидкість розпилення за товщиною, φ - кут між нормаллю до поверхні мішені і напрямком розпилення, δ – кут між нормаллю до поверхні підкладки і напрямком осадження, r – відстань від мішені до підкладки, t – час розпилення.

Середня швидкість розпилення визначається як:

$$V = \frac{h}{t}, \quad (1.20)$$

де h – товщина розпиленого матеріалу, t – час розпилення.

Для планарної системи магнетрона, швидкість осадження плівки D можна визначити за формулою [57]:

$$D = V \cdot \frac{L_a}{d}, \quad (1.21)$$

де L_a – середня довжина пробігу розпиленого атома в робочому газі, d – відстань між мішенню та підкладкою.

$$L_a = \frac{M_a + M_g}{\pi \cdot (R_a + R_g)^2 \cdot n \cdot M_g}, \quad (1.22)$$

де M_a і R_a – маса і радіус розпиленого атома, M_g і R_g – маса і радіус молекули газу, n – концентрація молекул робочого газу.

Швидкість розпилення, в основному, визначається густиною іонного струму в зоні ерозії мішені та енергією іонів. На швидкість осадження впливають такі чинники: відстань мішень–підкладка, розмір зони ерозії, матеріал мішені і робочий тиск. Ураховуючи, що під час магнетронного розпилення тиск малий, то розсіюванням частинок на молекулах залишкового газу можна знехтувати. У припущенні нормального падіння іонів швидкість

розпилення для планарної системи магнетрона може бути визначена за формулою:

$$V = \frac{j_i \cdot S \cdot M_a}{e \cdot N_a \cdot \rho}, \quad (1.23)$$

де j_i – густина іонного струму в перерізі, перпендикулярному напрямку падіння іонів (A/cm^2), S – коефіцієнт розпилення матеріалу, (атом/іон), M_a – атомна маса атомів мішені (г/моль), e – заряд електрона, N_a – число Авогадро, ρ – густина матеріалу ($г/см^2$).

Основними характеристиками роботи магнетрона є напруга розряду, густина іонного струму, значення індукції магнітного поля і тиск робочого газу. Зазначені характеристики тісно взаємопов'язані, від їх значення і стабільності в часі залежать стійкість розряду та якість напилених плівок.

Таблиця 1.3

Характеристики деяких матеріалів для розрахунку швидкості напилення плівок та їх товщини

Матеріал мішені	Атомний номер, Z	Атомна маса M, г/моль	Енергія сублімації E, eB	Густина ρ , г/см ³
Al	13	27	3,26	2,7
Ti	22	47,9	4,34	4,52
Cr	24	52	3,68	7,19
Mn	25	54,9	3,15	7,44
Ni	28	58,7	4,41	8,9
Cu	29	63,5	3,56	8,96
Nb	41	92,9	7,5	8,57
Mo	42	96	6,9	10,2
Ag	47	107,8	2,7	10,5
W	74	183	8,76	19,3
Au	79	197	3,92	19,32

Пристрій магнетронного розпилення установки ВУП 5М (рис. 2.12) призначений для послідовного нанесення багат шарових покриттів на підігріту підкладку. Зовнішній вигляд установки для магнетронного напилення металічних та напівпровідникових плівок зображено на рис. 1.12. Пристрій магнетронного розпилення містить три, охолоджувані водою планарні магнетрони (1) з плоскою мішенню, індивідуальні заслінки (2), нагрівач (5) зі знімним тримачем підкладки (3). Магнетрони змонтовано на бічних фланцях корпусу (11). На поворотних стояках розміщені індивідуальні заслінки (2) магнетронів (1) з ручками управління заслінок. Ручки забезпечують два режими: «відкрито» або «закрито». Нагрівач підкладки розміщений на центральному поворотному стояку. Підкладка, закріплена на нагрівачі, за допомогою ручки (13) може послідовно чи стаціонарно встановлюватися над будь-яким з трьох магнетронів.

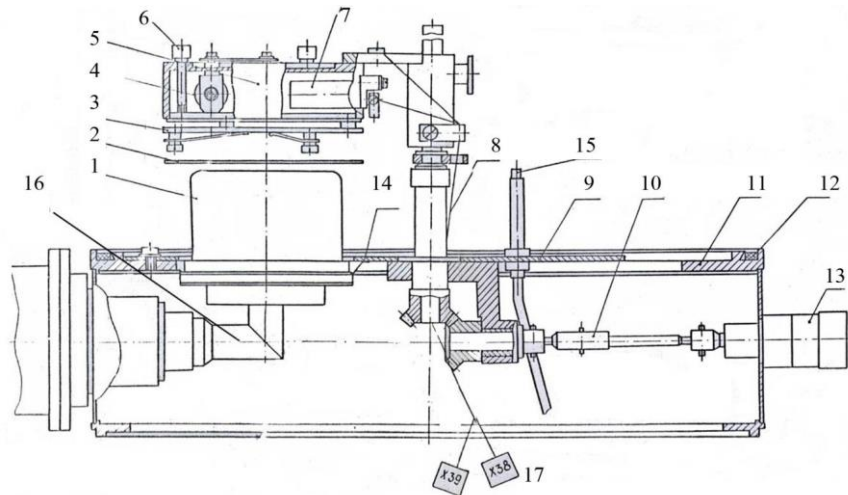


Рис. 1.12. Магнетронна приставка вакуумної установки ВУП-5М: 1 – магнетрон; 2 – заслінка; 3 – підкладкотримач; 4 – терморезистор; 5 – нагрівач; 6 – гвинт; 7 – нагрівальний елемент; 8 – важіль; 9 – екран; 10 – шарнір; 11 – корпус; 12 – прокладка; 13 – ручка; 14 – пружний контакт; 15 – газопровід; 16 – високовольтний вхід із водяним охолодженням; 17 – роз’єми.

Підкладки, закріплено притискаючими планками, на тримачі (3) і електрично не з’єднані з корпусом та нагріваються випромінюванням трьох

галогенних ламп. Магнетронна приставка – планарний магнетрон, який складається з катодного вузла, що охолоджується водою, та анода. Ззовні до магнетрона під'єднано кабелі живлення та шланги водяного охолодження. Магнітна система магнетрона складається з магніту (NdFeB) і магнітопроводу.

Перед процесом конденсації на магнетрон (1) встановлюють катод-мішень, закріплюють підкладку на тримачі (3), перевіряють роботу заслінки (2) і відкачують вакуумну камеру до тиску коло 10^{-4} Па завдяки використанню у паромасляному насосі дифузійної рідини «Поліфеніловий Ефір 5Ф4Э», що характеризується низьким (9×10^{-7} Па) значенням парціального тиску. За допомогою газопроводу (15) напускають робочий газ аргон, звичайний робочий тиск якого повинен дорівнювати $(0,5-5) \cdot 10^{-1}$ Па. На катод подають негативну напругу відносно анода. Для запобігання потрапляння парів робочої рідини у вакуумну камеру в процесі наплення було задіяно азотну пастку. Розпилення проводили за тиску аргону (Ar) 1,0–1,3 Па. Потужність ВЧ магнетрона підтримували на рівні 30 Вт, а температуру підкладки 300 °С. Для нагрівання підкладок було використано вольфрамовий високотемпературний нагрівач потужністю 300 Вт [61]. Контроль температури здійснювали за допомогою ПД-регулятора для контролю швидкості нагрівання, швидкості охолодження і забезпечення температурного режиму осадження. Після осадження тонких плівок проводили їх термічний відпал в атмосфері аргону ($P \approx 1,3$ Па) за температури 673 К, впродовж 120 хв у камері універсального вакуумного поста.

Плівки халькогенідів кадмію було осаджено методом високочастотного (13,56 МГц) магнетронного розпилення на різні типи підкладок розміром $16 \times 8 \times 1.1$ mm з використанням ВУП-5М (Selmi). Як мішені використовували монокристалічні диски 99.999% чистоти відповідних сполук, завтовшки 1 і діаметром 40 мм. Відстань мішень–підкладка становила 90 мм.

Після прикладання до магнетрона високочастотного сигналу, запалюється плазма та іони Ar^+ бомбардують мішень. У випадку наплення плівок CdTe виникав потік атомів Cd, Te, і димерів Te_2 , що конденсувалися на підкладці. Залежно від потужності прикладеної до магнетрону, тиску Ar в процесі

напилення, а також від температури підкладки та відстані до мішені можна осаджувати плівки з різними оптичними та електричними властивостями. Тобто метод магнетронного осадження володіє широкими можливостями для одержання тонких плівок із заданими фізичними властивостями.

Товщину плівок визначали за допомогою профілометра Veeco, модель Dektak 8, а також розраховували за методикою, що базується на визначенні інтерференційних максимумів та мінімумів у спектральній залежності коефіцієнта пропускання [62] [63]. Результати розрахунку добре узгоджується з експериментально визначеними значеннями товщини (рис. 1.13).

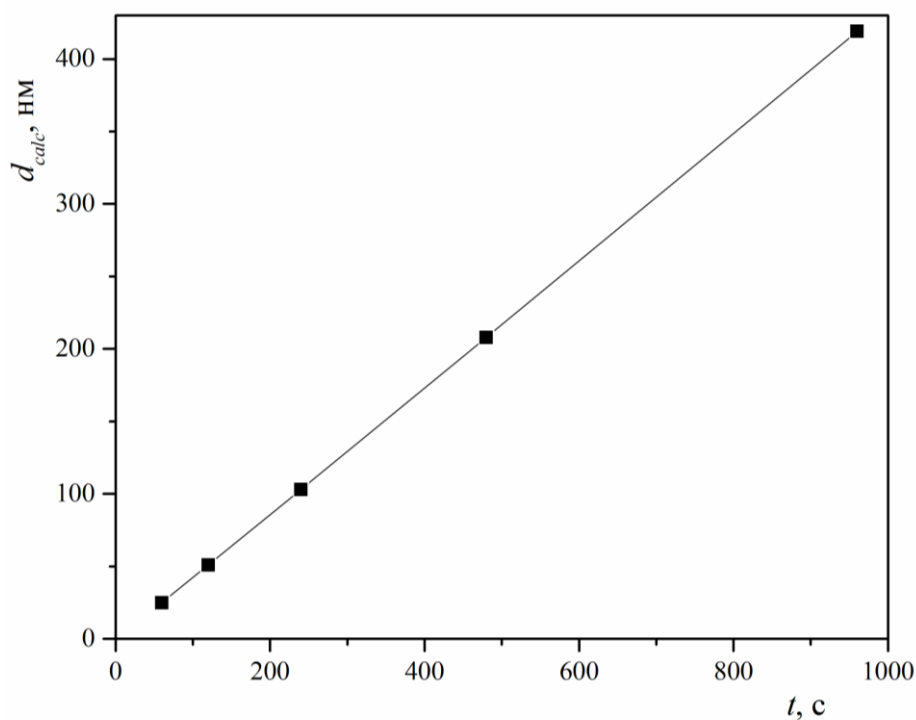


Рис. 1.13. Залежність товщини плівок CdS від часу осадження методом RF магнетронного розпилення.

Одержана залежність, товщини плівки d_{calc} , від часу осадження, може бути екстрапольована лінійною функцією (рис. 1.13). З графіка екстраполяції розраховано середню швидкість осадження плівок CdTe та CdS, яка становить приблизно 4.1 Å/с. Точність розрахунку товщини плівок становить 8 %.

1.4. Методи хімічного осадження

Висока вартість виготовлення класичних сонячних елементів стимулює пошук дешевших методів та матеріалів, придатних для фотоперетворення сонячної енергії. Широкомасштабне використання сонячних елементів залежить від зменшення потенційної небезпеки технології для навколишнього середовища, ККД та економічних чинників [64]. Основними проблемами, пов'язаними з технологією осадження плівок хімічними методами є досягнення їх однорідності на великих площах, стехіометрії та відтворюваності результатів.

Одним зі способів збільшення ККД в сонячних елементах на основі гетеропереходів CdS/CdTe, CdS/CuInGaSe₂, з плівкою CdS як оптичного вікна, є збільшення значення їх густини струму. Цього можна досягнути, зменшивши втрати на оптичне поглинання фотонів з $\lambda > 500$ нм шляхом зменшення товщини плівки CdS. Для забезпечення просторово однорідної роботи приладу плівки CdS повинні бути не лише тонкими, але і суцільними, міцними та стійкими до технології подальшого виготовлення сонячного елемента. Для виготовлення ультратонких (від 30 до 100 нм) та суцільних плівок CdS широко використовується технологія хімічного осадження з ванн (ХОВ) [65], [66]. Технологія хімічного осадження достатньо проста, недорога та придатна для осадження полікристалічних плівок CdS на великих площах.

1.4.1. Особливості хімічного осадження з ванн

Технологія ХОВ полягає у осадженні напівпровідникових плівок на підкладки, занурені у розчин, що містить іони металу та джерело іонів гідроксиду, сульфідів, або селенідів. Основні принципи, що лежать в основі ХОВ напівпровідникових плівок та ранні дослідження в цій галузі були представлені в праці [67]. Хімічні реакції та деталі ХОВ багатьох сполук подані в праці [68]. Кількість матеріалів, які можна виготовити ХОВ, значно зросла останніми роками. Зокрема, завдяки можливості виготовлення цим методом багатошарових плівкових структур, наступний відпал яких стимулює міжмежову дифузію іонів металів і, отже, виготовлення нових матеріалів із підвищеною термічною

стабільністю. Наприклад, міжмежова дифузія в ХОВ покриттях PbS/CuS та ZnS/CuS приводить до синтезу потрібних сполук $Pb_xCu_yS_z$ та $Zn_xCu_yS_z$ з *p*-типом провідності та температурною стабільністю до 300 °C [69]. Відпал покриттів Bi_2S_3/CuS за температур 250–300 °C приводить до утворення нової сполуки Cu_3BiS_3 *p*- типу провідності [70].

Наприкінці сімдесятих та на початку вісімдесятих років ХХ століття основним напрямком у технології хімічного осадження було осадження тонких плівок для використання в перетворювачах сонячної енергії. Одною з перших розробок в цьому напрямку було виготовлення покриття, що поглинає сонячне світло та використання його у скляних трубчастих вакуумних колекторах [71]. Використання хімічно осаджених плівок у покриттях для контролювання потоку сонячного світла було вперше запропоновано у 1989 р. [72]. Підвищення ефективності таких покриттів запропоновано в [73]. Одним з ключових застосувань хімічно осаджених напівпровідникових плівок було їх використання у сонячних елементах, в основному тонких плівок CdS та CdSe [74] [75]. Праці, присвячені хімічному осадженню плівок CdSe та Sb_2S_3 з включеннями WO_3 , показали покращення ефективності перетворення у фотоелектрохімічних сонячних елементах із їх використанням [76]. У 1990 р. вперше хімічно осаджену тонку плівку CdS було використано у структурі Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO з ККД 11 % [77]. Хімічно осаджена плівка CdS завтовшки 50 нм – незамінний елементом цієї структури. Введення високоомної плівки CdS у структуру сонячного елемента *p*-CuInSe₂/CdS/*n*-CdS було визнане необхідним кроком на шляху покращення стабільності сонячних елементів [78]. Установлено, що технологія ХОВ дозволяє повністю покривати підкладки за малих товщин плівок і придатна для застосування у сонячних елементах. Зокрема, для елементів ITO/*n*-CdSe(5 мкм)/Pt/Ni/Au (130 Å) показано, що напруга холостого ходу $U_{xx} = 0,72$ В, густина струму короткого замикання $J_{кз} = 14,1$ mA×см⁻², фактор заповнення 0,7 та ККД 5,5 % [76], [79], [80]. Також повідомляється про використання хімічно осаджених плівок Sb_2S_3 на пластинах *p*-Si/*p*-Ge/*p*-InP для сонячних елементів на основі гетеропереходу [76], [81], [82].

Цей перелік можливостей використання, особливо в області високоефективного фотоперетворення сонячної енергії, забезпечив постійну зацікавленість до хімічного осадження напівпровідникових тонких плівок. Ця технологія ідеально підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах та за низьких температур, що і є однією із основних вимог для масового використання сонячної фотоенергетики.

На цей час спостерігається значна кількість досліджень з метою отримання стабільних тонких плівок халькогенідів кадмію [83]–[86].

З метою синтезу тонких плівок CdSe методом ХОВ було проведено низку експериментів. Осадження плівок CdSe проводили на кварцові підкладки (марки KB) розміром $12 \times 6 \times 2$ мм³. Процес осадження складався з декількох етапів. На першому етапі було отримано розчин з 40 мл цитрату натрію ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), концентрація якого становила 1 моль/л, 10 мл хлориду кадмію (CdCl_2), концентрації 0,1 моль/л, 2,4 мл 25 % розчину аміаку (NH_3). Одночасно отримували другий розчин з 16 мл тіокарбонату ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), з концентрацією 0,5 моль/л, 4 мл селеносульфату натрію (Na_2SeSO_3), з концентрацією 0,75 моль/л. [87] На другому етапі ці два розчини змішували з додаванням дистильованої води. Отриману суміш нагрівали до температури 343 К. На останньому етапі підготовлені кварцові підкладки розміщали вертикально в контейнері з розчином. Тривалість осадження становило 1200 с, 1800 с та 2400 с. Температуру розчину підтримували на рівні 343 К за допомогою водяної бані.

Після отримання блискучих жовто-оранжевих плівок на пластинках, їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Одержані плівки були суцільними та повністю покривали поверхню підкладок. Слід відзначити, що отримані тонкі плівки CdSe містили домішку сірки (S), яка була складовою хімічних реактивів, з яких проводили синтез.

1.4.2. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок

У процесі ХОВ, тепло необхідне для активації хімічної реакції передається від ванни до поверхні зразка, стимулюючи як гетерогенне зародження плівки на поверхні, так і гомогенне утворення халькогеніду кадмію у ванні. Реакція

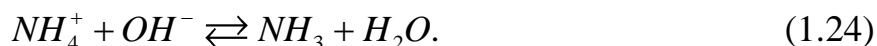
найшвидше проходить у найбільш нагрітій зоні ванни. Отже, для ванн, що обігріваються термічною оболонкою, осадження також відбувається на стінках посудини, а для ванн, що нагріваються зануреним нагрівачем, значне осадження відбувається на нагрівальному елементі. Крім цього, непропорційність об'ємів ванни і об'єму реактивів, необхідних для формування плівок CdX (X=S, Se), призводить до виникнення значної частки відходів з великим вмістом кадмію. Різні групи дослідників прикладають зусилля для зменшення відношення об'ємів ванна/поверхня шляхом використання накладок. Проте чіткого шляху для об'єднання осадження великих площ з високою утилізацією кадмію та високою швидкістю росту, для досягнення високої ефективності перетворення, ще не представлено.

Технологія хімічного поверхневого осадження (ХПО) дозволяє обійти вказані обмеження шляхом використання поверхні зразка як джерела тепла, та використання поверхневого натягу розчину для мінімізації використовуюваного об'єму рідини. Сукупність методу доставки тепла на поверхню та малого об'єму розчину приводить до високої утилізації кадмію та його сполук.

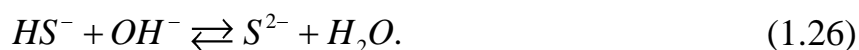
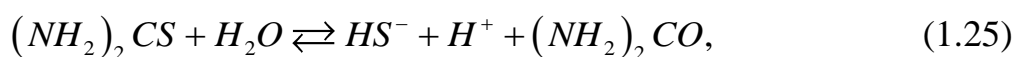
Залежно від поставленої прикладної задачі обидва методи володіють певними перевагами та недоліками. Однак, слід зазначити, що для отримання стабільних, однорідних та якісних плівок CdX (X=S, Se) найкращими є вакуумні методи осадження (ВЧ, КЗО та інші). Перевага методів хімічного осадження полягає в простоті отримання та вартості комплектуючих для проведення синтезу.

Хімічне поверхневе осадження ідеально підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах та за температур нижчих 100 °С, що є однією з основних вимог для масового використання у сонячній енергетиці. Технологія ХПО напівпровідникових плівок полягає у нанесенні на підкладку розчину, що містить йони кадмію та джерело йонів сірки. Осадження тонких плівок CdS з водних розчинів відбувається внаслідок реакції між солями кадмію і тіокарбамідом (тіосечовиною) у лужному середовищі [88]. Переважно використовують прості кадмійвмісні солі: CdSO₄, CdI₂, Cd(CH₃COO)₂ та CdCl₂

[89]–[91]. Тіосечовину використовують як сульфідувальний агент у реакціях осадження сульфідів, завдяки його високій спорідненості до катіонів металів і властивості розкладатися за низьких температур. Процес осадження можна описати двома механізмами – гомогенним та гетерогенним [92]. Гомогенний механізм передбачає формування покриття з колоїдних частинок CdS, які утворюються у розчині і складається з декількох етапів. Першим етапом є дисоціація амонію:



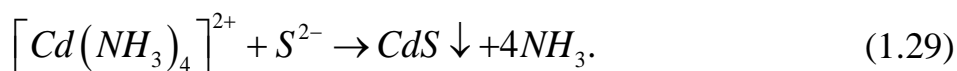
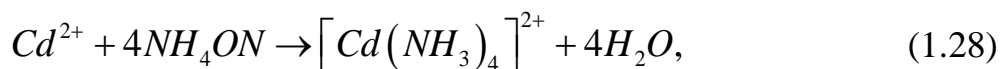
Наступним етапом є гідроліз тіосечовини $(NH_2)_2CS$ з утворенням йонів сульфідів (S^{2-}):



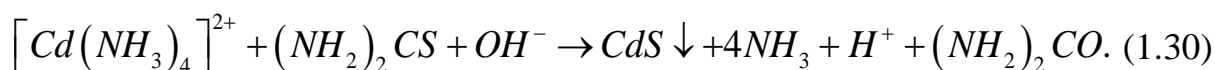
Останній етап – утворення кінцевого продукту:



За гетерогенним механізмом осадження тонких плівок CdS з водних розчинів проходить через стадію утворення комплексного йону тетрааміну кадмію $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, що зменшує загальну швидкість реакції і запобігає утворенню $Cd(OH)_2$. Утворений йон тетрааміну кадмію взаємодіє з йонами сульфідів, які утворюються в результаті гідролізу тіосечовини (рівняння (1.25) і (1.26)):



В загальному вигляді:



У процесі взаємодії з підкладкою відбувається орієнтація тіокарбамідних комплексів на активних центрах її поверхні. Комплексні частинки, здатні взаємодіяти з активними центрами підкладки, є тією ланкою, яка забезпечує зв'язування сульфідів з підкладкою. Ця взаємодія визначає адгезію плівки. У разі

осадження сульфїду кадмію на кварцових чи скляних підкладках активними центрами є силанольні групи ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), які взаємодіють з галогенїдними або гїдроксидними змішаними комплексами. У результаті такої взаємодії утворюються кисневі містки виду $\text{Cd}-\text{O}-\text{Si}$ [93]. Цим пояснюється добра адгезія до скляних підкладок плївок сульфїдів кадмію, отриманих із тіокарбамїдних координаційних сполук.

Для осадження плївок CdS завтовшки 50–110 нм методом ХПО використано два типи робочих розчинів – на основі солей кадмію хлориду та йодиду. Перед кожним осадженням готували свіжий робочий розчин, що складався з 0,015 М водного розчин кадмїй хлориду CdCl_2 [94] або кадмїй йодиду CdI_2 , [95] 1,5 М розчину тіосечовини $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 14,28 М розчину амонїй гїдроксиду NH_4OH . Перед ХПО плївок CdS поверхню монокристалїчних підкладок стравлювали у розчинї бром у абсолютизованому метиловому спирті для зняття шару порушеної структури.

Робочий розчин за кімнатної температури, що містить необхідні реагенти, наносили на попередньо оброблену поверхню підкладки. Після цього зразок з нанесеним розчином нагрївали і витримували за заданої температури (рис. 1.14).

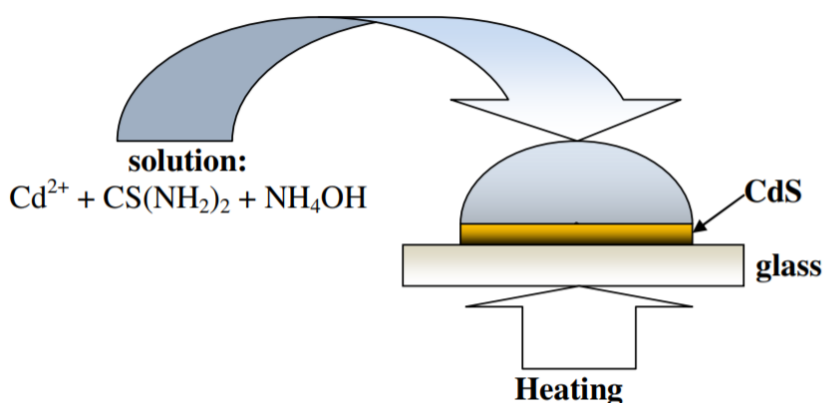


Рис. 1.14. Схема осадження плївок CdS методом ХПО.

Метод ХПО полягає у послїдовному осадженні шарів CdS (час осадження одного шару становив 180 с). Отримано плївки CdS максимальної товщини – $d_{\text{max}} = 105$ нм. Після осадження тонких плївок CdS проводили їх термічний

відпал за 673 К, протягом 60 хв у атмосферах Ar, CdCl₂, повітрі та вакуумі [94] [96]. Товщину плівок CdS, показник заломлення та коефіцієнт екстинкції для довжини хвилі $\lambda=632,8$ нм визначали опрацюванням експериментальних даних одержаних за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М [91].

Встановлено, що з використанням пошарового осадження тонких плівок CdS тривалістю 180 с кожне, з водного розчину солі CdCl₂ (рис. 1.15, А)

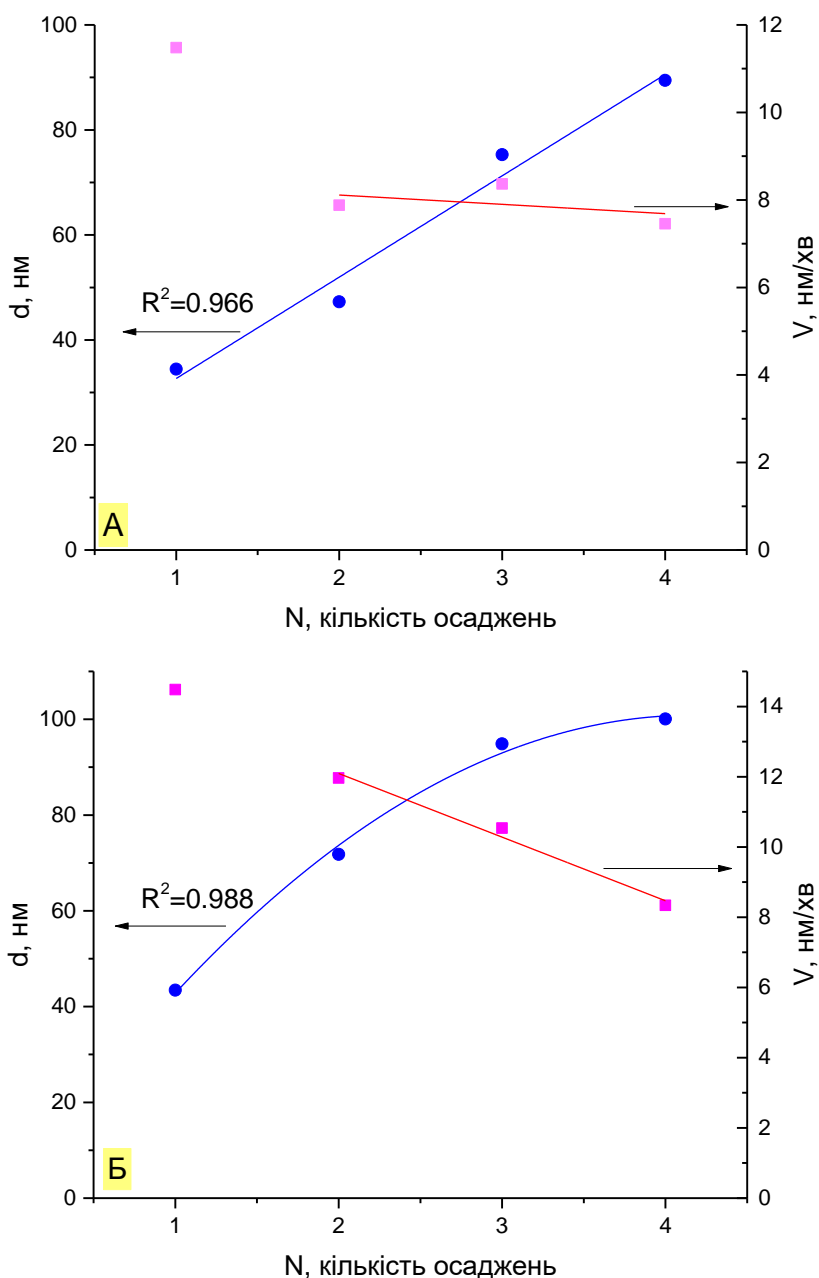


Рис. 1.15. Залежності товщини d плівок CdS та усереднені швидкості їх осадження методом ХПО з водного розчину солі CdCl₂ (А) CdI₂ (Б) від кількості елементарних осаджень.

товщина плівок CdS практично лінійно зростає з кількістю елементарних осаджень. Цю обставину можна використати для регулювання товщини плівки CdS під час формування тонкоплівкових гетероструктур.

Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку найбільша, (коло 12 нм/хв). На другому та наступних етапах пошарового осадження швидкість практично не змінюється і становить приблизно 8 нм/хв, оскільки в ролі підкладки виступає вже первинно сформована плівка CdS. Точність еліпсометричних вимірювань товщини плівок збільшувалась у міру зростання загальної товщини плівки (абсолютна похибка змінювалась від ± 10 до ± 5 нм).

У разі осадження плівок CdS методом ХПО з використанням солі CdI₂ спостерігаємо нелінійну залежність товщини плівок від кількості елементарних осаджень (рис. 1.15, Б), що корелює із зменшенням швидкості осадження для кожного наступного шару. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку найбільша. Зменшення швидкості може бути зумовлено збільшенням вкладу процесу розчинення плівки над процесом осадження чи виснаження реакційної суміші через незначний її об'єм. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку становить 15 нм/хв.

1.5. Методика відпалу тонких плівок

З метою покращення електрофізичних властивостей плівок CdTe та збільшення ефективності фотоелектричних структур на їх основі реалізують спеціальний процес термічної обробки – активацію CdCl₂ [97], [98].

Процес CdCl₂ активації, як правило, проводять за температур 350-450 °С.

Первинним електронним ефектом включення Cl в CdTe є утворення акцепторного комплексу з вакансіями Cd ($V_{Cd}Cl_{Te}$), який зазвичай називають А-центром [99] Встановлено, що А-центр є акцептором з енергією зв'язку $E_a=120 \pm 3$ меВ [100]. Пари CdCl₂ також сприяють пасивації меж зерен, а також можуть приводити до перекристалізації плівки CdTe. Якщо ріст плівки відбувався за низьких температур підкладки, то внаслідок перекристалізації розміри зерен

можуть збільшитися до 20 разів [101]. Крім того, активація хлоридом суттєво зменшує рекомбінацію на межі зерен [102]. За допомогою цих механізмів активації хлоридом зростає фотострум і напруга розімкнутого кола та значно зменшується послідовний опір СЕ.

Для здійснення кристалічної фазової трансформації некристалічних плівок CdSe [103] чи плівок зі структурою цинкової обманки [104] в структуру вюрциту проводять їх термічний відпал.

Характерною особливістю полікристалічних плівок є наявність міжзернових меж, які являють собою лінійні дефекти кристалічної будови і сильно впливають на фізичні властивості плівок. Пасивація міжзернових меж плівок зазвичай приводить до підвищення ефективності пристроїв на їх основі.

Пасивацію міжзернових меж реалізовано методом термічної активації плівок в атмосфері CdCl_2 (99,99 %, Sigma-Aldrich) в установці, зображеній на рис. 1.16 [105].

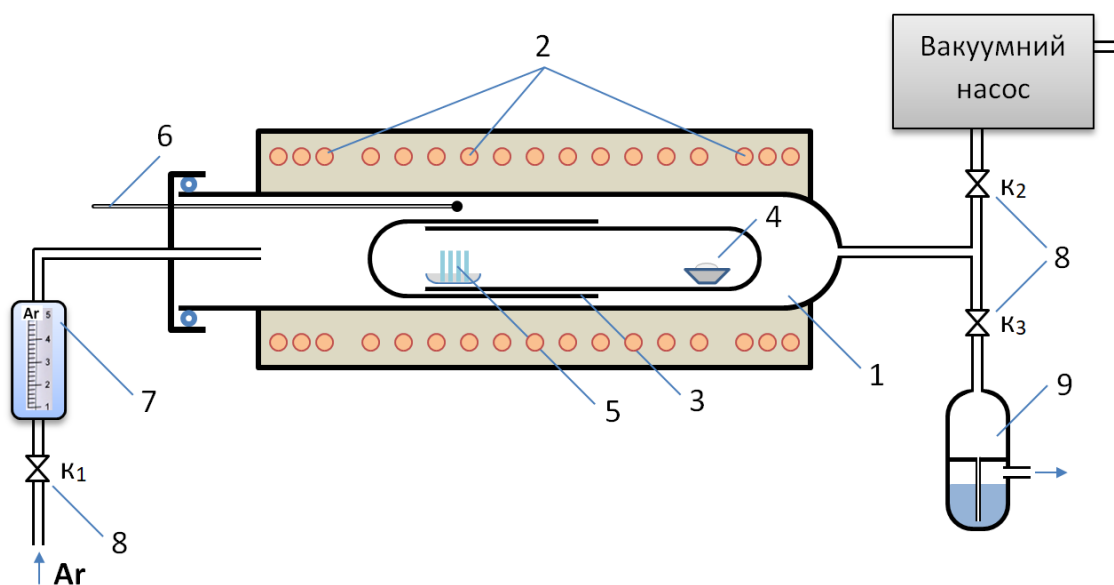


Рис 1.16. Схема установки відпалу полікристалічних плівок $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в атмосфері CdCl_2 . 1 – піч, 2 – реактор, 3 – бокс відпалу, 4 – кварцовий човник з дифузантом CdCl_2 , 5 – кварцова касета зі зразками, 6 – термопара, 7 – ротаметр, 8 – клапани, 9 – рідинний затвор.

Установка для відпалу плівок являє собою кварцову трубу (1), нагрівання якої забезпечують три секції резистивних нагрівачів (2) з незалежним регулюванням температури. Крайні секції підтримують малий градієнт температури відносно робочої центральної секції, що забезпечує ізотермічні умови відпалу та високу точність (до $\pm 0,25$ °C) температури в печі. Термічну активацію плівок проводили у квазізамкнутому об'ємі (бокс-метод), який є проміжним методом між процесом у відкритій трубі та в запаяній ампулі.

Порівняно з дифузєю у відкритій трубі бокс-метод менш чутливий до швидкості потоку газу-носія і дозволяє в більш широких межах регулювати поверхневу концентрацію дифузанта. Перевагами над відпалом у запаяній ампулі є незначна витрата кварцу завдяки можливості багаторазового застосування напівгерметичного бокса, спрощенню технології внаслідок відсутності необхідності відпаювання ампул, відсутності небезпеки вибуху внаслідок розширення газів в ампулі під час відпалу.

Бокс відпалу становить собою вставлені одна в одну кварцові ампули (3). Усередину ампули меншого діаметра поміщають кварцовий човник із дифузантом (4) і кварцову касету зі зразками (5). Завантажену ампулу вставляють в ампулу більшого діаметра формуючи таким чином напівгерметичний контейнер. Зібрану систему поміщали в піч (1).

Процесу відпалу передувало триразове відкачування (5×10^{-1} Па) кварцової труби і заповнення її аргоном для очищення від залишків повітря. У процесі відпалу потік аргону контролювали за допомогою ротаметра (7), а для запобігання потраплянню повітря в кварцову трубу печі було використано рідинний затвор (9).

Для забезпечення ефективного перенесення парів CdCl_2 в зону розміщення зразків, було реалізовано незначний градієнт температури. В процесі відпалу температура зразків становила 640 К, а температура джерела CdCl_2 – 650 К. Тривалість процесу відпалу становила від 30 до 120 хв в залежності від товщини плівки.

У даному розділі запропоновано нові технологічні засади для відтвореного здійснення ростових процесів халькогенідів кадмію методом КЗО. Для цього розроблено і реалізовано спеціалізовану високовакуумну ростову установку на основі магнітодіодного насоса з використанням ПД регулятора температури, яка забезпечує проведення росту плівок халькогенідів кадмію в умовах високого вакууму з можливістю керованої зміни температурних розподілів в температурних зонах ростової печі.

Методом високочастотного магнетронного розпилення одержано однорідні напівпровідникові тонкі плівки CdS та CdTe на різні типи підкладок розміром $16 \times 8 \times 1.1$ mm з використанням ВУП-5М (Selmi, Україна). Визначено оптимальні значення потужності магнетрону, температури підкладки, тиску робочого газу, відстані підкладки, що забезпечують елементний склад близький до складу мішені та необхідні оптичні та структурні властивості плівок.

Реалізовано хімічні основи технології пошарового осадження, з тривалістю елементарної експозиції 180 с., гомогенних тонких плівок CdS методом хімічного поверхневого осадження з водних розчинів хлориду та йодиду кадмію (0,015 M), тіосечовини (1,5 M), розчину гідроксиду амонію (14,28 M). Експериментально встановлено, що в процесі пошарового осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdCl₂ товщина плівок CdS лінійно зростає з кількістю елементарних осаджень, а середня швидкість становить ~8 нм/хв.

Реалізовано установку та методику для термічної пасивації в різних атмосферах плівок халькогенідів кадмію у квазізамкненому об'ємі (бокс-метод), який менш чутливий до швидкості потоку газу-носія у порівнянні з методом у відкритій ампулі та має технологічні переваги над відпалом у запаяній ампулі – відсутність необхідності відпаювання ампул та відсутність небезпеки вибуху внаслідок розширення газів в ампулі під час відпалу.

Література до розділу

[1–105]

РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ МОРФОЛОГІЇ ТА МІКРОСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ЗАЛЕЖНО ВІД СПОСОБУ ЇХ ОСАДЖЕННЯ

2.1. Методика досліджень морфології та структурних властивостей

2.1.1. Методика дослідження дифракції X-променів

Дослідження дифракції X-променів проводили на автоматичному комплексі “STOE Transmission Diffractometer System STADIP” з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD (рис. 2.1). Отримано масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків і визначено з них параметри ґратки, координати атомів, об’єм елементарної комірки та густину зразків. Усі структурні параметри було одержано за кімнатної температури [106]–[111].

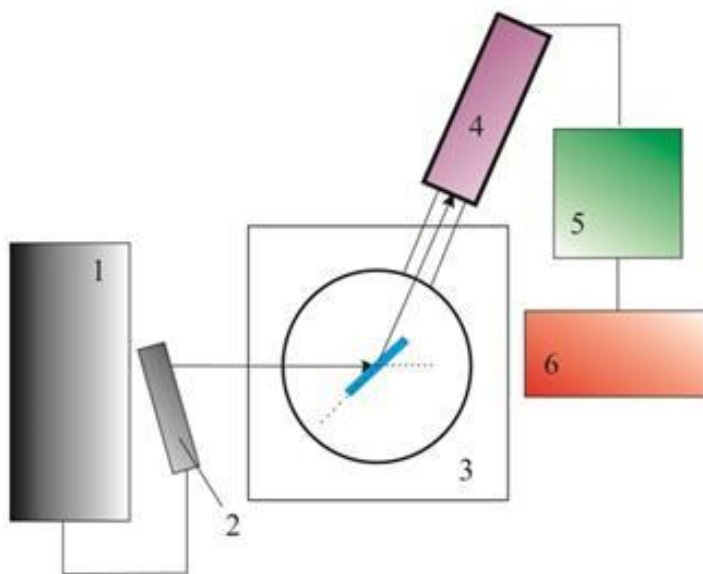


Рис. 2.1. Блок-схема спектрального комплексу „STOE Transmission Diffractometer System STADIP”: 1 – високовольтний автоматичний генератор Seifert ID3003; 2 – джерело іонізуючого випромінювання; 3 – гоніометр; 4 – лінійний позиційно-чутливий детектор; 5 – підсилювач сигналу; 6 – компютер.

Первинне опрацювання експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм, рентгенівський фазовий аналіз, індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та програми PowderCell [112], [113].

Вимірювання проводили за схемою Бреґга-Брентано на відбиття. Базуючись на хвильовій природі X-променів, В.Л. Бреґг описав рентгенівську дифракцію як відбиття від площин у кристалічній решітці рівнянням [114]:

$$k\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (2.1)$$

Тут d_{hkl} – міжплощинна відстань, hkl – індекси Міллера, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, k – коефіцієнт.

Формула (2.1) встановлює зв'язок відстаней між кристалічними площинами (d_{hkl}) та кутом Бреґга θ_{hkl} , за якого спостерігають відбиті промені. Саме це рівняння є основою дифракційних приладів [115]. Рентгенівські промені, падаючи на поверхню напівпровідника, розсіюються у всіх напрямках від площин атомів, що задовольняє умову Бреґга (2.1). Розсіяні в напрямку площин hkl хвилі називаються структурним фактором F_{hkl} , що пов'язаний із розташуванням атомів [116]. Знаючи структурний фактор F_{hkl} та об'єм елементарної комірки V визначають розподіл електронної густини $\rho(x, y, z)$ та координати атомів у кристалі [116]. За допомогою рентгенівського дифрактометра визначають інтенсивність відбитих променів I_{hkl} , яка пропорційна квадрату структурного фактора, та може бути зареєстрована як функція інтенсивності I_{hkl} від кута 2θ . З отриманих масивів даних визначають інтенсивність і позицію рефлексів Бреґга та розраховують позицію атомів і розміри кристалітів. Для уточнення кристалічної структури використовують метод Рітвельда, з використанням функцій Лоренца та псевдо-Войта [117].

Джерелом випромінювального пучка $K_{\alpha 1}$ слугувала рентгенівська трубка STOE C-TECH з Cu-анодом, потужністю $P=2,2$ кВт. Розмір фокальної плями становив $0,4 \times 12$ мм². Пучок променів фокусувався за допомогою (111)-кристала-монохроматора Ge типу Йоганна – див. елемент B на рис. 2.2.

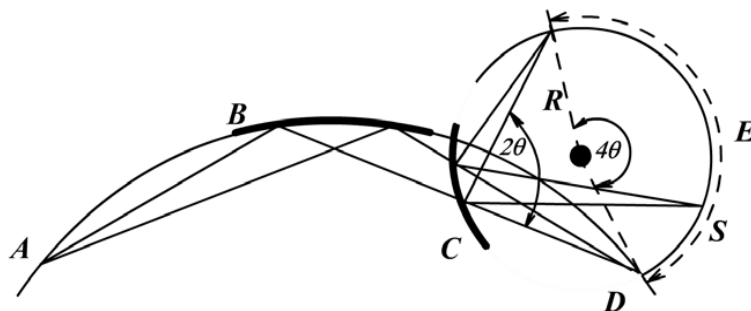


Рис. 2.2. Оптична схема камери Гіньє: А – фокус Х-трубки; В – монохроматор; С – зразок; D – слід від первинного пучка на плівці E [118].

Після проходження крізь полікристалічний зразок (елемент С) пучок потрапляє на спеціальний чутливий елемент для реєстрування Х-променів (елемент E), який було вставлено в напівкруглу касету. Геометрія камери побудована так, що за певного вигину кристала-монохроматора первинний і дифрагований промені сходяться в точках, що лежать на колі, яке проходить крізь досліджуваний зразок. Форма касети має вигляд диска, який вставляється в камеру з чутливим елементом, на якому фіксується дифракційна картина. Особливість камери Гіньє полягає у можливості одночасного дослідження чотирьох зразків, один з яких є еталонною речовиною.

Завдяки тому, що дифраговані промені фокусуються в камері Гіньє, час експозиції відносно невеликий. Зменшення фону пов'язане з можливістю проведення досліджень зразків у вакуумі. Ця особливість дає змогу проводити реєстрацію відбивань, починаючи з 1° . Великі кола гоніометра 2θ дозволяють проводити вимірювання у досить широкому інтервалі кутів дифракції ($2-136^\circ$) і забезпечують якісні дифракційні картини.

Після зняття дифракційної картини за допомогою лінійного позиційно-чутливого детектора PSD, (діапазон $5,5-7,0$ 2θ і мінімальний крок $0,005^\circ$), одержану картину передають на комп'ютер для подальшого опрацювання. Методом логарифмування відношення інтенсивностей первинного променя (після проходження крізь фоновий і робочий зразки) до інтенсивності відбитого променя, одержано експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання. За

допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) і NIST SRM 676 (Al₂O₃) [119], [120] проведено повірку всієї апаратури.

З порівняння профілів дифрактограм зразків поміж собою та з еталонами проведено фазовий аналіз. Як еталонні профілі використовували дифрактограми відомих сполук, а також теоретично розраховані дифрактограми. Опрацювання експериментальних дифракційних масивів проведено з використанням пакету програм STOE WinXPOW і PowderCell (версія 2.3).

З одержаних експериментальних масивів і структурних моделей проведено розрахунок теоретичних інтенсивностей, а також координат атомів, параметрів комірки та ізотропні температурні параметри атомів із використанням методу Рітвельда. Розрахунок проводили з використанням програми FullProf.2k (версія 4.40) [121], а також програмного пакета WinPLOTR. Ця методика дала змогу отримати параметри елементарної комірки, визначити густину зразків, а також визначити положення координат атомів в елементарній комірці.

2.1.2. Методика дослідження раманівських спектрів

Раманівські спектри зареєстровано методом мікrorамана (μ -Raman). Вимірювання проводили за кімнатної температури з використанням спектрометра T64000 Jobin-Yvon (Франція), налаштованого в геометрії зворотного розсіювання, обладнаного багатоканальною CCD-камерою. Для дослідження плівок CdTe використано Renishaw inVia confocal Raman microscope (Великобританія). Освітлена робоча область становила коло 1 мкм. Зразки збуджували Ar²⁺ лазером з довжиною хвилі випромінюванням $\lambda=514,53$ нм, та He-Ne-лазером з $\lambda=633$ нм. Потужність випромінювання регулювали послаблюючими фільтрами в межах від 1 до 250 мВт. Спектри реєстрували з часовими експозиціями від 5 до 120 с.

2.1.3. Методика досліджень морфології поверхні

Дослідження впливу умов росту напівпровідникових плівок на їх морфологію, структуру та оптико-енергетичні властивості є ключовою задачею, оскільки оптичні та зонно-енергетичні властивості напівпровідникових плівок в

першу чергу визначають ефективність приладних структур оптоелектроніки та фотовольтаїки на їх основі. Однак, далеко не останню роль відіграють механічні властивості, пов'язані з рядом інших властивостей. Зокрема, важливість дослідження структури та морфології тонких плівок пов'язана зі сильною залежністю експлуатаційних характеристик сонячних елементів, світлодіодів, газових сенсорів та інших приладів створених на їх основі на їх основі від гетерогенності, пов'язаної зі структурою і морфологією полікристалічних шарів.

Двійники. Кристали і плівки CdTe внаслідок невеликого значення енергії дефекту упаковки (на порядок менше, ніж у ковалентних кристалів) схильні до двійникування [122]. Відомо [123], що двійники легше утворюються в процесі росту з ПФ, ніж з розплаву. Крім того, густина двійникових ламелей у плівках більш ніж в 10^5 разів перевищує густину двійників в масивних кристалах [124]. Встановлено [125], що утворення двійникових прошарків в кристалах CdTe є другорядним в порівнянні з утворенням міжблочних меж, які є потужними бар'єрами для переміщення двійникових меж.

Кількість двійників збільшується при підвищенні тиску переносника в ампулі. Аналогічні залежності отримані також для ZnS - частка двійників кристалітів залежить від тиску парів йоду в ампулі [123]. За більшої концентрації переносника перенесення речовини більш інтенсивне і спостерігається більше пересичення його парів в зоні осадження. Встановлену закономірність з деякою поправкою можна прийняти за залежність ймовірності двійниковання від пересичення. Також встановлено (див. [123]), що надлишок одного з компонентів збільшує ймовірність двійникування. Так, ймовірність двійникування в GaAs різко зростає за незначного надлишку Ga, однак невеликий надлишок As запобігає утворенню двійників. Збільшення надлишкового As також підвищує інтенсивність двійниковання. Там же показано, що без циклічних двійників Si не стає полікристалічним. З огляду на схожість структур Si і CdTe можна очікувати, що на ранніх стадіях росту виявляються циклічні двійники, які і сприяють формуванню полікристалічної структури. У всіх вирощених полікристалічних плівках CdTe спостерігаємо

надлишок Te , а отже, можна вважати, що частка двойникових кристалитов менше, ніж у випадку надлишку Cd . Як і точкові дефекти і дислокації, двійники є структурними дефектами і тому впливають на структурно-чутливі властивості напівпровідників - час життя носіїв заряду і їх рухливість. Оскільки двійникування супроводжується іншими недосконаlostями, прямих результатів щодо безпосереднього його впливу на електричні властивості отримати важко.

Розміри зерен. Одна з найважливіших характеристик полікристалічних плівок – розміри зерен. Відомо [9], [126], що істотної зміни властивостей полікристалічних матеріалів можна домогтися шляхом зміни розмірів зерен, орієнтації межзерових меж. Це в процесі росту може приводити або до відхилень від стехіометрії, або до змін механізму сегрегації домішок. Відомо, що середній розмір зерна залежить від температури осадження, складу ПФ, швидкості кристалізації і типу підкладки. Зазвичай підвищення температури осадження приводить до збільшення середнього розміру зерна. Також виявлена тенденція збільшення розміру зерна зі збільшенням товщини шарів [127]. Таким чином, в процесі росту відбувається, крім нормального, тангенціальне розростання зерен і "поглинання" дрібних зерен - своєрідна рекристалізація в процесі росту.

Морфологію поверхні плівок халькогенідів кадмію досліджували методом растрової електронної та атомно-силової мікроскопії.

Дослідження поверхні плівок проводили на атомно-силовому мікроскопі Solver P47 PRO [91], [128]–[130] в контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою розгортки 1 Гц з використанням кремнієвого зонда типу NSG 10 A (радіус кривини вістря 10 нм). Усі дослідження виконували на повітрі. Опрацювання експериментальних результатів і обчислення параметрів морфології поверхні проводили за допомогою програмного пакета Image Analysis 2.

Для дослідження морфології поверхні зразків методом СЕМ використано JSM-6700F (Jeol, Японія) [131], що характеризується високою роздільною

здатністю і дозволяє проводити кількісний морфологічний аналіз і вимірювання лінійних розмірів мікрорельєфу поверхні твердотільних структур завдяки електронній гарматі з холодним катодом, надвисокого вакууму і вдосконаленим цифровим технологіям. Також використано настільний растровий електронний мікроскоп JSM-5000 (Jeol, Японія) [128], [132]. З використанням вітчизняних СЕМ РЭМ-106И (Селмі, Україна) [133]–[136] з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором (ЕДАР) та REMMA-102-02 (Селмі, Україна) з енергохвильовим мікроаналізатором [137] [138] досліджували морфологію поверхні та елементний склад плівок. Варто відзначити, що на точність отриманих даних щодо "локального" вмісту хімічних елементів в кристалах полікристалічних плівок впливають такі чинники як неможливість точного забезпечення умови перпендикулярності електронного пучка до поверхні досліджуваної межі зерна; неможливість виключення впливу шорсткості поверхні матеріалу і ін. Якщо деякі зерна виступають над загальною поверхнею, то з їх відкритих бічних граней можна отримати посилений сигнал.

2.2. Особливості структури тонких плівок халькогенідів кадмію

2.2.1. Структура плівок вирощених методом квазізамкнутого об'єму

З дифрактограми зразка CdSe (рис. 2.3) встановлено, що плівка однофазна з просторовою групою $R\bar{6}_3mc$, що характерне для селеніду кадмію [139], [140].

Жодних домішкових фаз не виявлено [106]. Схематичне зображення кристалічної решітки CdSe зображено на рис. 2.4, а параметри елементарної комірки CdSe подано в табл. 2.1.

Аналіз положення та інтенсивностей експериментальних рефлексів порівняно з теоретичними, показав переважальну орієнтацію зерен фази CdSe в синтезованій плівці (певну текстуру). Спостерігаються рефлекси від площин з індексами Міллера hkl (101), (102), (103) та (203), тоді як рефлекси з іншими наборами hkl майже повністю згашені за інтенсивністю [108].

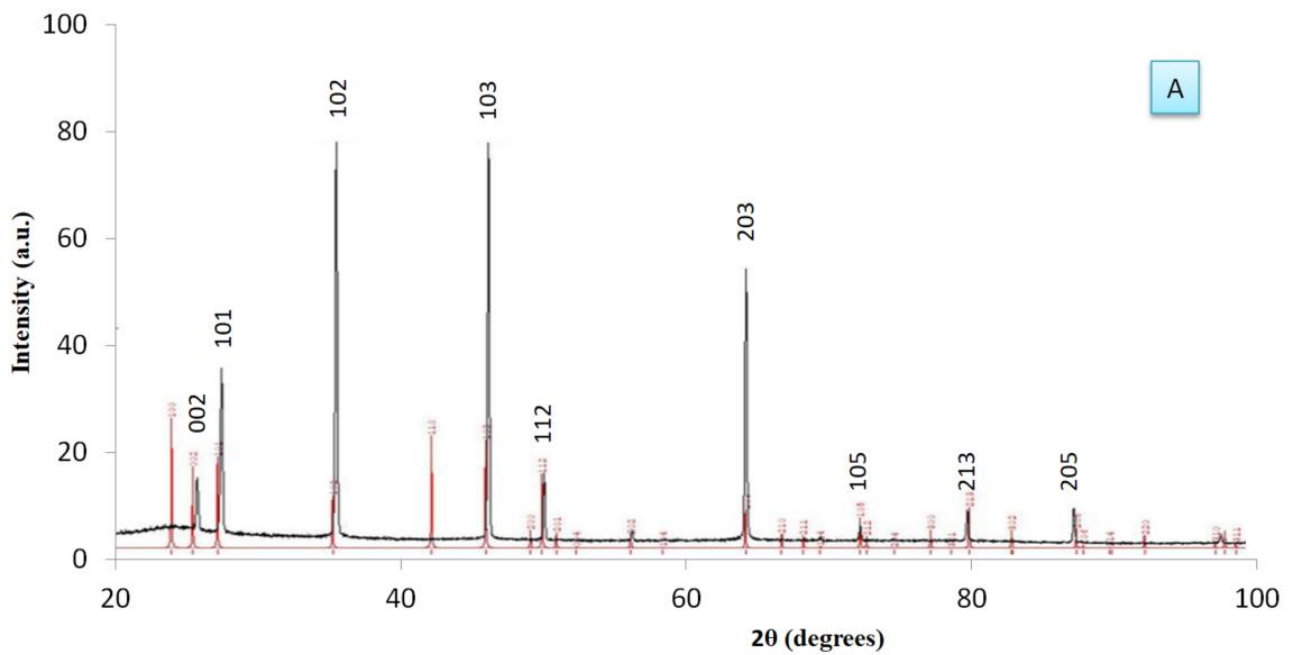


Рис. 2.3. Експериментальна та теоретична дифрактограма плівки CdSe отриманої методом КЗО.

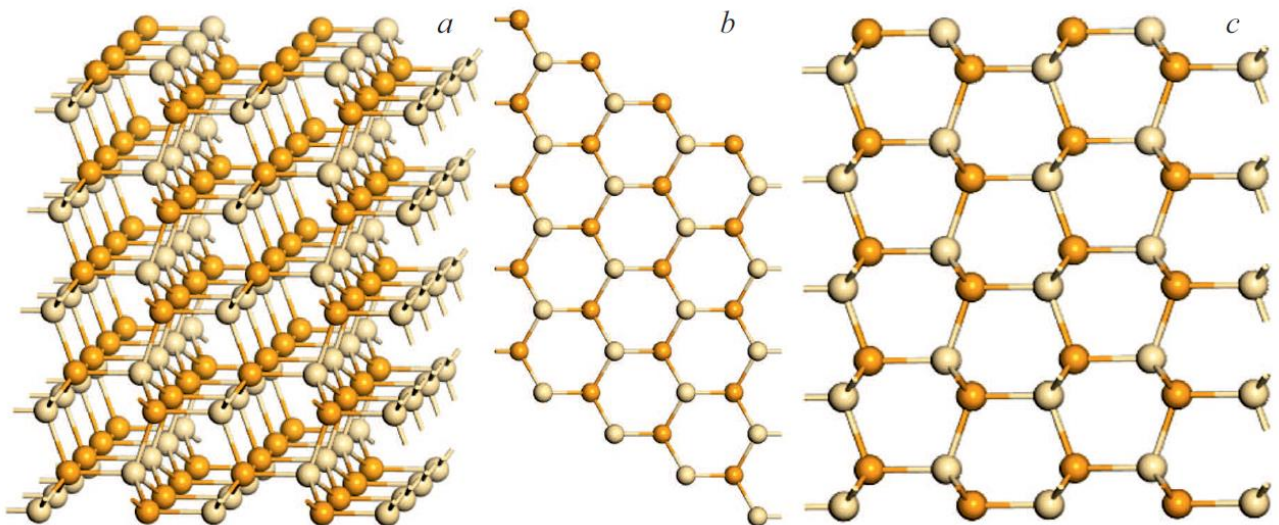


Рис. 2.4. Схематичне зображення кристалічної решітки тонкої плівки CdSe за кімнатної температури в різних площинах: a – (111); b – (110); c – (011).

(Cd – світлі, Se — темні кульки).

Аналіз дифрактограми плівок CdTe (рис. 2.5) дозволив встановити, що отримана плівка є однофазною (фаза – сполука CdTe (структурний тип ZnS, просторова група $F43m$, $Z = 4$)). Параметри елементарної гранецентрованої кубічної комірки подано в табл. 2.1. [109].

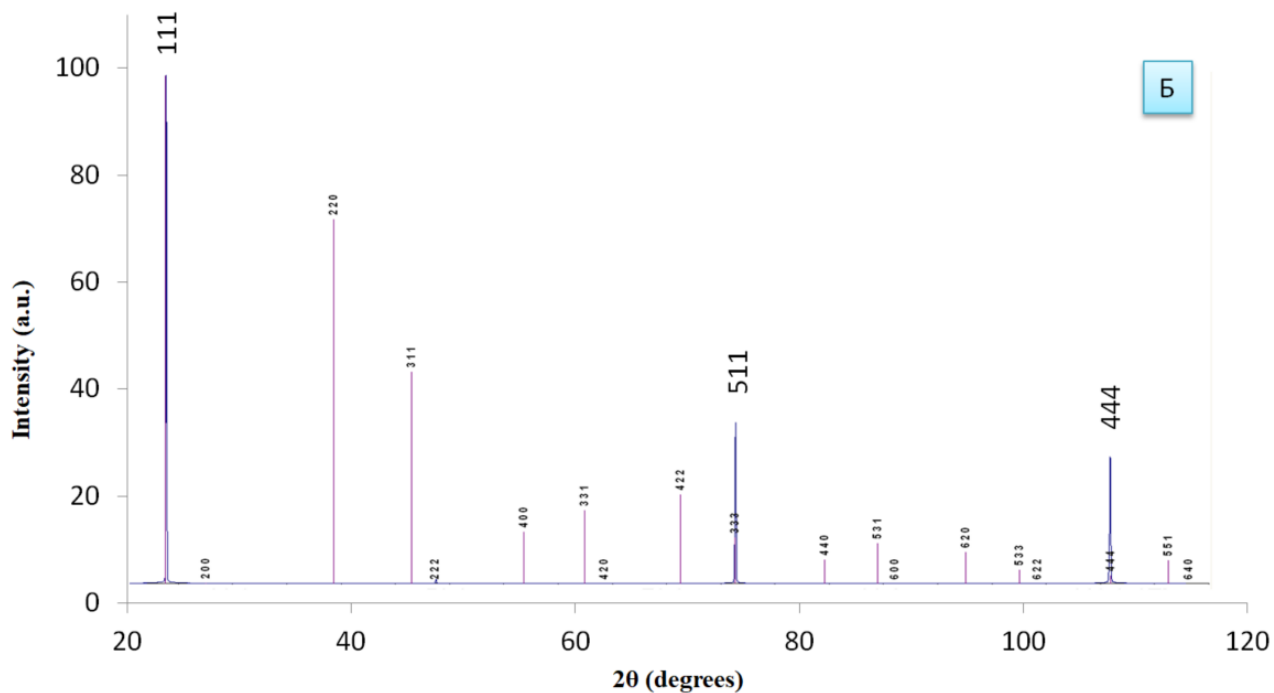


Рис. 2.5. Експериментальна дифрактограма плівки CdTe на підкладці слюди (синій колір) та теоретична дифрактограма фази CdTe (червоний колір), з відмітками hkl .

Таблиця 2.1

Структурні параметри плівок CdSe та CdTe вирощених методом КЗО

	Просторова група	a , Å	c , Å	V , Å ³
CdSe	$R\bar{6}_3mc$	4.277(5)	0.6981(8)	110.6(2)
CdTe	$F43m$	6.4765(19)	—	271.7(2)

Аналогічно до плівки CdSe, у плівках CdTe жодних додаткових фазових утворень не було виявлено. Детальний аналіз положення експериментальних рефлексів та їх інтенсивностей порівняно з теоретичними засвідчив сильну переважальну орієнтацію зерен фази CdTe у синтезованій плівці. Спостерігаються рефлекси від площин з індексами Міллера hkl (111), (511), та (444) (див. рис. 2.5), у той час як рефлекси з іншими наборами hkl майже повністю погашені за інтенсивностями.

2.2.2. Структура плівок отриманих методом ВЧ магнетронного розпилення

Аналіз отриманої дифрактограми (рис. 2.6) для плівки CdS, осадженої на скляну підкладку методом ВЧ-магнетронного осадження, засвідчив, що плівка однофазна (структурний тип вюрциту (ZnS), просторова група $P6_3mc$). Уточнені параметри елементарної гексагональної комірки становлять $a=4.0475 \text{ \AA}$, $c=6.6632 \text{ \AA}$ ($c/a=1.645$) [141]. Детальний аналіз положення експериментальних піків рефлексів та їх інтенсивностей порівняно з теоретичними засвідчив, що осадження плівки відбулося без значної переважальної орієнтації (отримуються полікристалічні плівки).

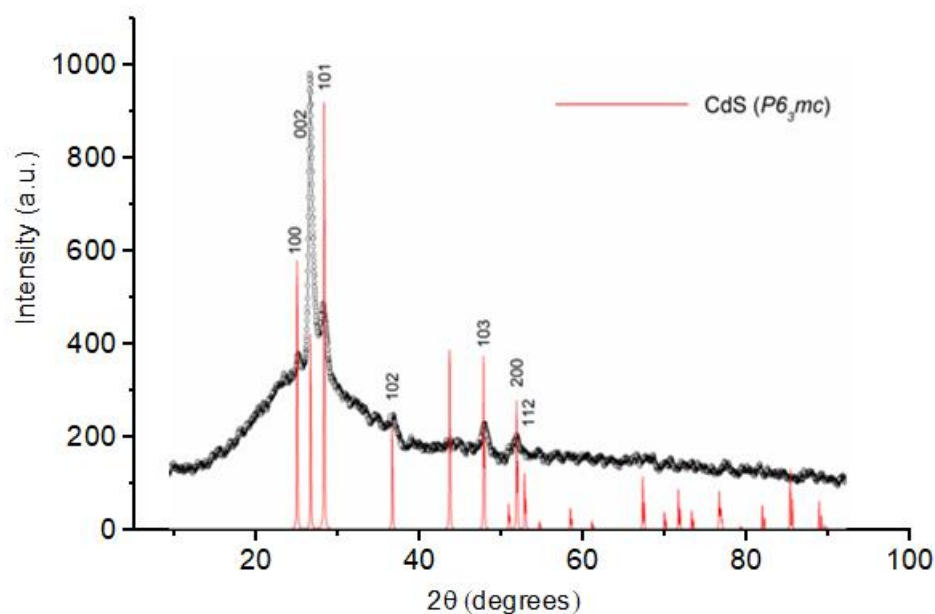


Рис. 2.6. Порівняння експериментальної дифрактограми плівки CdS (чорна крива) та теоретичної дифрактограми фази CdS (червона крива) з відмітками hkl .

Дифрактограма характеризується також впливом аморфної складової скляної підкладки, яка відображається певним “фоном” та ускладнює розділення експериментальних рефлексів.

Одним із найпоширеніших методів дослідження якості структури зразків є коливна спектроскопія. Вона дозволяє ідентифікувати утворення вторинних фаз у досліджуваних сполуках. Раманівські спектри (рис. 2.7 та 2.8) тонкої плівки

CdTe, осадженої на скляну підкладку методом ВЧ-магнетронного осадження, зареєстровано за кімнатної температури за умов збудження Ar^{2+} та He-Ne-лазерами з довжиною хвилі випромінювання $\lambda=514,53$, та $\lambda=633$ нм відповідно.

На раманівських спектрах можна розрізнити чотири фононні моди (рис. 2.7 і 2.8).

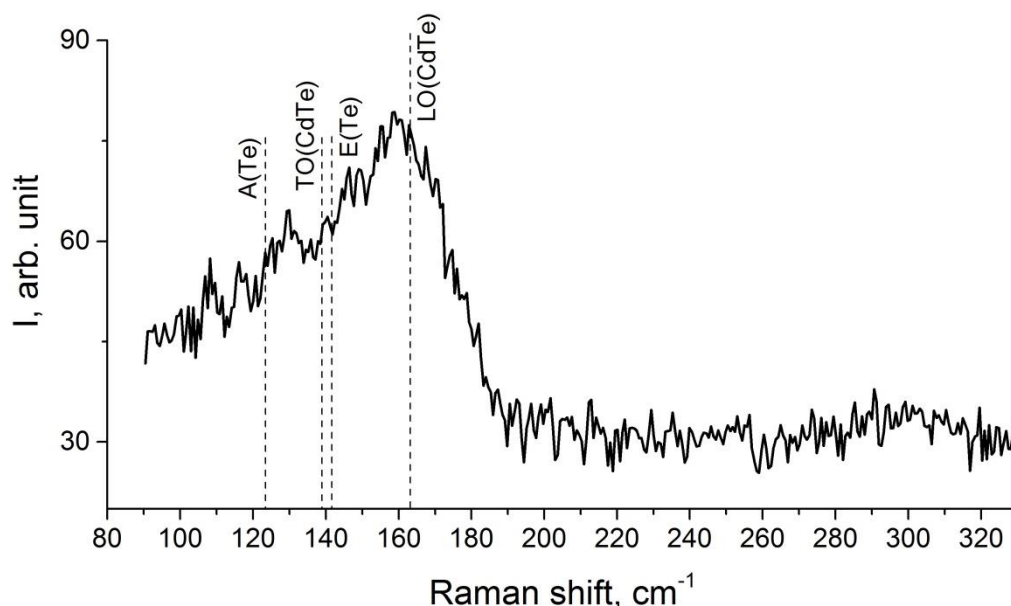


Рис. 2.7. Спектр раманівського зсуву плівки CdTe. Збудження $\lambda=514,532$ нм, потужність 1 мВт, час експозиції 60 с.

Збудження лазером із довжиною хвилі 633 нм, близькою до ширини забороненої зони плівок CdTe, приводить до виникнення мод **TO** (Cd-Te), **1LO** (Cd-Te) та **2LO** (Cd-Te) за 139, 167 та 331 cm^{-1} , відповідно (табл. 2.2). Телурові моди **A** (Te-Te) і **E** (Te-Te) найчіткіше спостерігаються на фоні мод Cd-Te за умов збудження зеленим світлом, що призводило до нагрівання зразка, крива 2 рис. 2.8.

Кристалічний телур проявляє раманівські піки за 90 (E-мода), 121 (A-мода) і 142 cm^{-1} (E-мода), та характеризується за однакових умов збудження близько у 75 разів більшим ніж CdTe перерізом раманівського розсіювання [142]. Присутність моди A (Te-Te) – індикатор включень Te у полікристалічній плівці CdTe. Форма включень (у вигляді кластерів чи тонкої плівки) та їх можливе

розташування (на поверхні, або у товщі плівок CdTe) залишаються нез'ясованими.

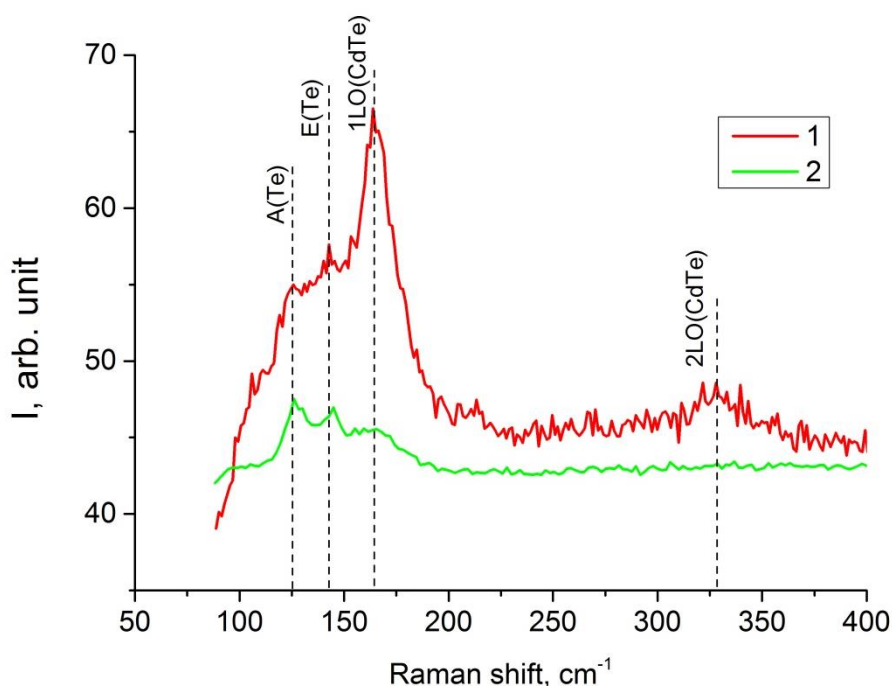


Рис. 2.8. Спектр раманівського зсуву плівки CdTe. Збудження $\lambda=633$ нм (1), $\lambda=514$ нм (2), потужність 3 мВт, час експозиції 30 с.

Таблиця 2.2.

Характеристики піків у спектрі раманівського розсіювання

Положення піка, cm^{-1}	121	139	142	167	331
Фононна мода	A	TO	E	1LO	2LO
Сполука	Te	CdTe	Te	CdTe	CdTe

Варто зазначити, що використання як мішені монокристалічного диска дозволяє отримати більш якісні плівки (з меншою кількістю неконтрольованих домішок) порівняно з мішенню сформованою методом спікання порошку та зв'язувальної компоненти.

2.2.3. Структура тонких плівок халькогенідів кадмію, отриманих хімічним осадженням

Експериментальні дифрактограми від плівок CdS, осаджених методом хімічного поверхневого осадження (ХПО) з водних розчинів CdCl₂ та CdI₂ на скляних підкладках зображено на рис. 2.9 та 2.10 відповідно.

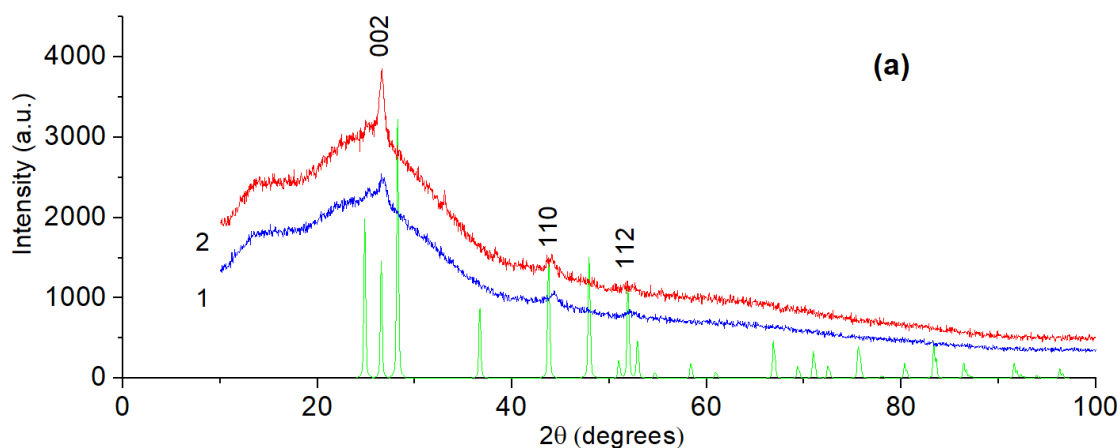


Рис. 2.9. Нормовані по часу експозиції дифрактограми плівок CdS, осаджених з водного розчину CdCl₂ на скляних підкладках. Криві 1 і 2 відповідають плівкам CdS до та після відпалу (400 °С, 30 хв), відповідно. Для порівняння теоретична дифрактограма гексагональної модифікації монокристала CdS.

У всіх досліджених зразках вираженою є аморфна складова плівок CdS з помітною присутністю кубічної фази. Для плівок CdS, осаджених з водного розчину солі CdCl₂, перший пік 26,45° (рис. 2.9, крива 1) слабо виражений. Окрім піку 26,45°, на кривій 2 спостерігаємо два додаткових слабо виражені піки – 43,90° та 52,00°. Встановлено, що термічна обробка плівки CdS (400°С, 30 хв) приводить до суттєвого збільшення інтенсивності першого піку (крива 3), а інтенсивність двох інших залишається майже незмінною. Це вказує на незначне збільшення кристалічної фази після відпалу. Очікуваного збільшення розмірів зерен в результаті перекристалізації не відбувається. Проведений відпал привів лише до незначної перекристалізації плівки.

Експериментальні дифрактограми від плівок CdS, одержаних з водного розчину солі CdI₂ на скляних підкладках до та після відпалу, зображено на рис. 2.10.

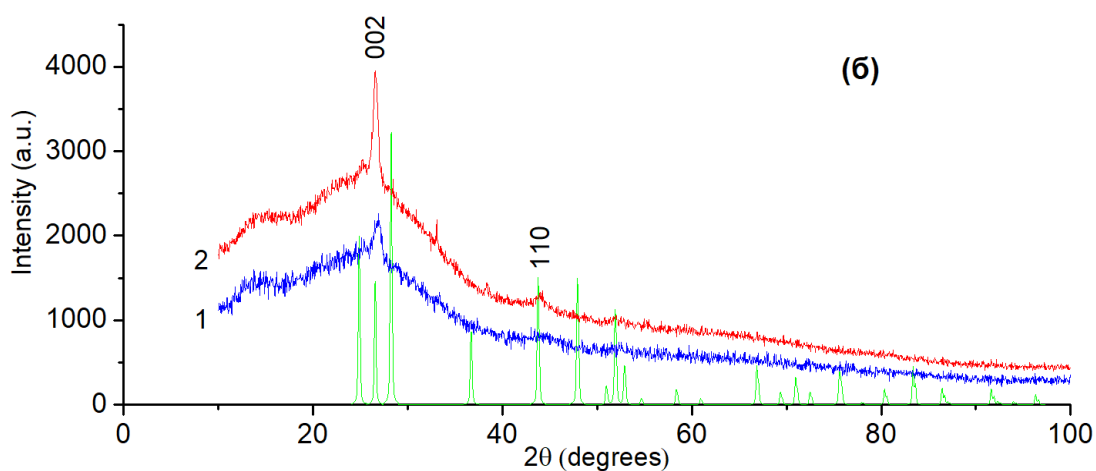


Рис. 2.10. Дифрактограми плівок CdS, осаджених пошарово з водного розчину солі CdI₂ на скляних підкладках. Криві 1 і 2 відповідають плівкам CdS до та після відпалу (400 °С, 30 хв), відповідно. Для порівняння теоретична дифрактограма гексагональної модифікації монокристала CdS.

Окрім піку 26,45° (рис. 2.10, крива 1) бачимо ще один слабо виражений пік 52,00°. Проведена термічна обробка плівки CdS в замкнутому об'ємі приводить до значного збільшення інтенсивності піків 26,45°, 52,00° та появи третього піку 43,90° (рис. 2.10, крива 2). Це вказує на перебудову структури ХПО плівки та збільшення вмісту кристалічної фази.

Досліджено структуру тонких плівок селеніду кадмію отриманого методом хімічного осадження з ванн (ХОВ). З аналізу дифрактограми для CdSe (рис. 2.11) (час осадження 2400 с) встановлено, що плівка поліфазна. Ідентифікувати фазові домішки в цій плівці не вдалося. Основна фаза описується структурним типом ZnS.

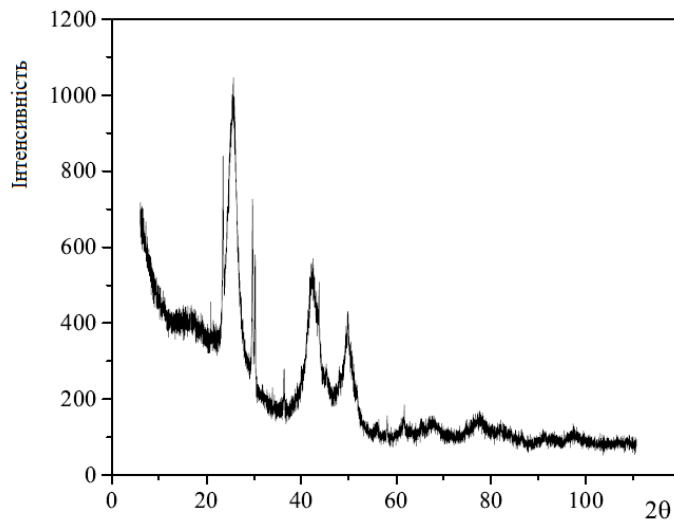


Рис. 2.11. Експериментальна дифрактограма плівки CdSe.

Середній розмір кристалітів CdSe тонких плівок оцінювали за допомогою формули Шеррера вздовж осі [143]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.2)$$

тут θ – кут дифракції Брегга, β – ширина дифракційної лінії на половині її максимальної інтенсивності та λ – довжина хвилі рентгенівських променів ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Щільність розподілу дислокацій δ обчислювали за співвідношенням [144]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (2.3)$$

У результаті аналізу дифрактограми встановлено, що середній розмір кристалітів у тонкій плівці CdSe (час осадження 2400 с) становить $3.9 \pm 0.9 \text{ нм}$, а щільність розподілу дислокацій 0.07 нм^{-2} .

2.3. Особливості морфології поверхні тонких плівок халькогенідів кадмію

2.3.1. Морфологія поверхні тонких плівок, отриманих методом квазізамкнутого об'єму

Морфологію поверхні шарів досліджували методами оптичної та растрової електронної мікроскопії. За допомогою енергодисперсійного рентгенівського

аналізатора (ЕДАР) растрового електронного мікроскопу РЕМ-106И дослідили спектральні залежності характеристичного Х-випромінювання та елементний склад плівок халькогенідів кадмію. У низці випадків форми росту кристалітів визначаються власною структурою, але передусім морфологія визначається умовами росту – температурою, наявністю домішок, пересиченням, відхиленням від стехіометрії. Мікрорельєф шарів і граней кристалітів, які одержують із ПФ, служить чутливим індикатором умов кристалізації.

Досліджено дві групи плівок CdTe – товсті (18.58 і 22.12 мкм зразки № 1 і 2) і тонкі (1.46 і 4.3 мкм в подальшому шари № 20 і 22). Товщину шарів визначали за допомогою профілометра Sloan, модель Dektak ІА (вертикальна роздільна здатність – 5 Å). Вона, за інших рівних умов, залежить від часу осадження.

Щоб уникнути орієнтуючого впливу підкладки на осадження плівок CdTe ми використовували аморфні підкладки – скло марки С50-1, а також скло з нанесеним шаром ІТО (ІТО-скло). В цьому випадку орієнтувальний вплив підкладки відсутній унаслідок випадкового розподілу центрів зародкоутворення на її поверхні. Відомо, що температура підкладки визначає вихідне зародкоутворення, тому для коректного порівняння результатів досліджень температура підкладки, як і температура джерела, були однаковими і становили 550 і 625 °С відповідно.

Досліджено морфологію поверхні та елементний склад плівок CdTe, осаджених методом КЗО на різних підкладках: скло, ІТО-скло, суперпідкладки CdS/ІТО-скло.

Встановлено, що отримані плівки мають однорідний, по всій площі зразка, стехіометричний склад. Усі досліджувані плівки полікристалічні з хаотично орієнтованими кристалітами незалежно від умов осадження і охолодження (рис. 2.12–2.16).

На рис. 2.12 зображено мікрофотографію фрагмента осадженої полікристалічної плівки з хаотично орієнтованими кристалітами.

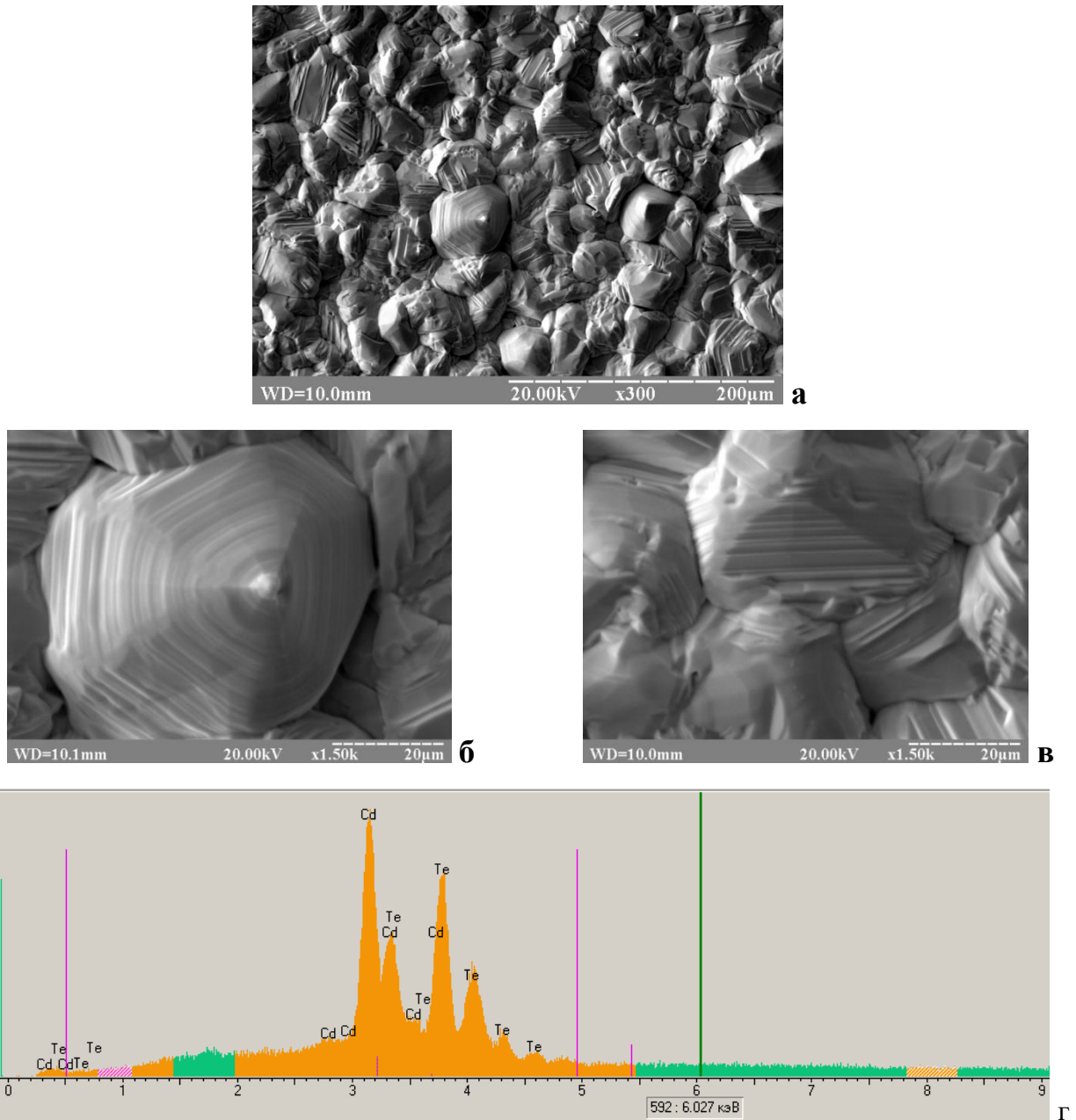


Рис. 2.12. Морфологія поверхні шарів CdTe на скляній підкладці, зразок № 1. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (д). РЕМ-106И, 20 кВ, $\times 300$ (а), $\times 1500$ (б, в).

Рельєф поверхні не плаский, що зумовлено різними швидкостями росту окремих кристалітів з різними орієнтаціями переважного напрямку росту. Поряд із безформними утвореннями, виявлено окремі зерна у вигляді сформованих геометричних фігур – комбінацій циліндра і конуса (рис. 2.12, б). Деякі зерна є комбінаціями геометричних фігур. Спостерігається пошаровий ріст, що проявляється у сходинках росту на всій поверхні зерна. З вигляду геометрії

останніх шарів конусної частини можна очікувати, що вісь циліндра/конуса спрямована вздовж напрямку [111]. Мультипластинчасті утворення виявлено й на інших кристалітах. Спостерігали як окремі зерна з чіткими міжзеренними межами, так і зрощення окремих зерен. Між деякими зернами подекуди виявлено лакуни (пустоти, не заповнені матеріалом) (рис. 2.12, б, в). Вхідні кути на окремих зернах свідчать про наявність двійників зрощення. Це й природно, адже відомо, що CdTe властиве низьке значення енергії дефекта пакування [125], яке приблизно на порядок перевищує це значення в ковалентних напівпровідниках Si та Ge. Суттєвих змін властивостей полікристалічних матеріалів можна досягти шляхом зміни розмірів зерен, орієнтації міжзеренних меж, що в процесі росту може приводити або до відхилень від стехіометрії, або до змін механізму сегрегації домішок. Розміри зерен визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа. Відомо, що середній розмір зерен залежить від температури осадження, складу ПФ, швидкості кристалізації та типу підкладки. Здебільшого, підвищення температури осадження приводить до збільшення середнього розміру зерен. Виявлено тенденцію збільшення розмірів зерен зі збільшенням товщини осаджених плівок. Тобто, в процесі росту плівки відбувається розростання зерен як в нормальному так і в тангенціальному напрямках і “поглинання” мілких зерен – своєрідна рекристалізація в процесі росту (див табл. 2.3).

У зразках № 1 і № 2 середні розміри зерен становили приблизно 18 і 26 мкм відповідно. Натомість у шарах, осаджених на орієнтувальній сапфіровій підкладці (зразок № 3) середні розміри зерен становили приблизно 30 мкм, рис. 2.12–2.16. Розміри зерен більші ніж у разі плівки, нарощеній на скляну підкладку в таких самих умовах. Бачимо (рис. 2.13, а), що більшість кристалітів мають огранування (шестигранні піраміди та інші, менш правильні, фігури).

Умови отримання полікристалічних плівок CdTe методом КЗО представлено в табл. 2.3.

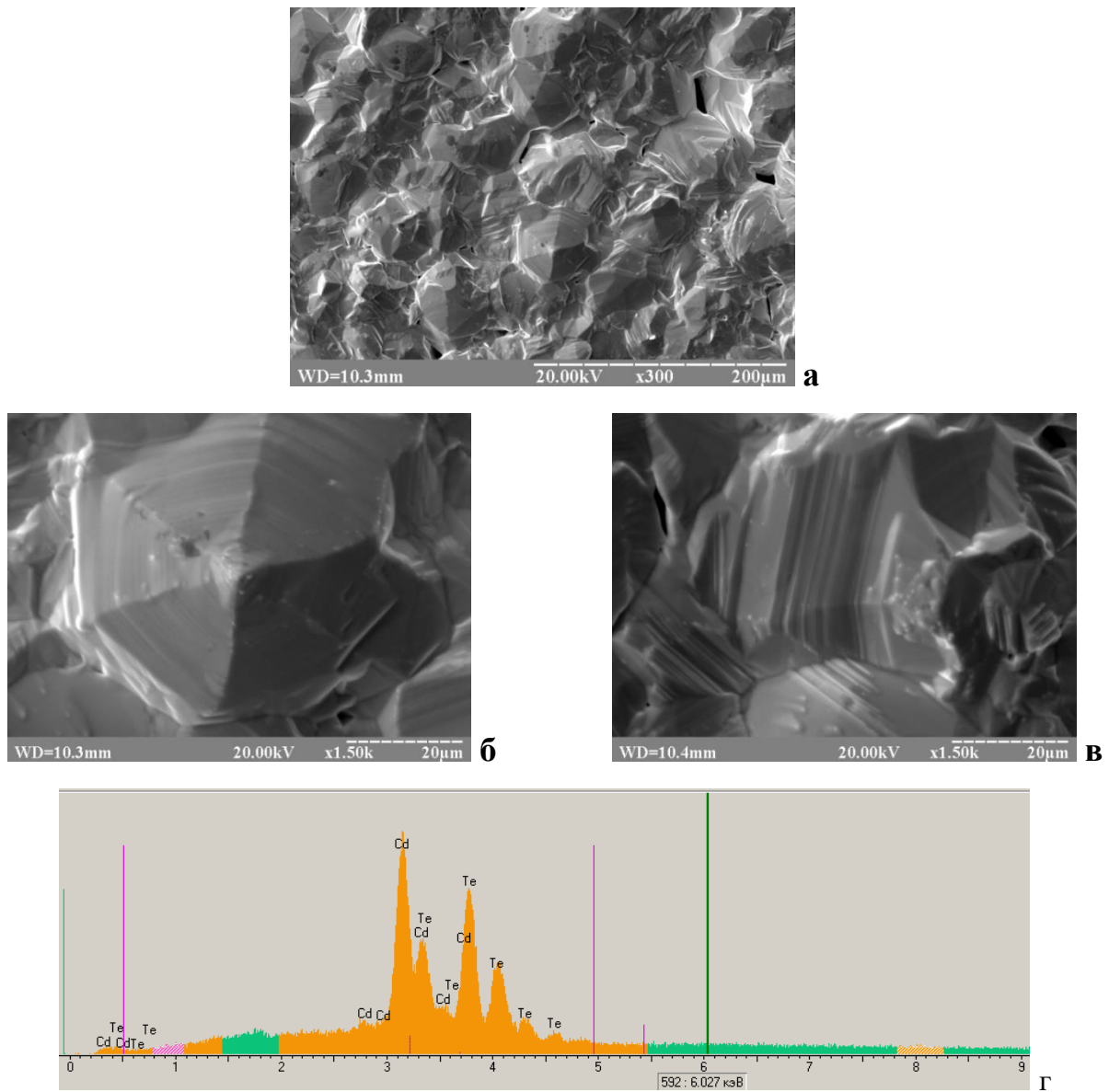


Рис. 2.13. Морфологія поверхні шарів CdTe на підкладці ІТО/скло, зразок № 2. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (г). РЕМ-106И, 20 кВ, $\times 300$ (а), $\times 1500$ (б, в).

Як і в разі шарів, осаджених на склі, здебільшого спостерігали досконале зрощення кристалітів, в окремих випадках між зернами виявлено лакуни. Спостерігали також двійники зрощення. Тут рідше зустрічаються пластинчасті зростки і тераси на гранях кристалітів у формі геометричних фігур чи їх комбінацій. На рис. 2.13, б за великого збільшення бачимо верхню частину кристаліта у вигляді шестигранної піраміди, але з більш чітко виявленими

бічними гранями порівняно з шаром № 1 (рис. 2.12, б). Виявлено полісинтетичні двійники за їх контрастом (рис. 2.13, в).

Таблиця 2.3

Умови одержання плівок CdTe

№ зр.	Підкладка	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{д}, ^\circ\text{C}$	$P^*, 10^{-4} \text{ Па}$	$t_{ос}, \text{хв}$	Розмір кристалітів, мкм
1	скло	550	625	4,5	20	18
2	ІТО-скло	550	625	4,5	20	26
3	сапфір	550	625	4,5	20	30
20	ІТО-скло	520	600	0,4	15	5
22	CdS-ІТО-скло	500	600	0,4	10	15

P^* – тиск залишкових газів під час напилення.

Значно досконаліша морфологія властива шарам CdTe, осадженим на сапфірову підкладку (рис. 2.14). По всій поверхні зерна мають приблизно однакові розміри в напрямку, перпендикулярному до поверхні підкладки. Незначний розкид спостерігаємо в розмірах зерен у площині рисунка.

Це свідчить про морфологічну однорідність плівок. Спостерігається досконале припасовування суміжних зерен, майже не виявлено лакун. На окремих зернах помітне огранування простими кристалографічними формами. Деякі деталі морфології бачимо за великих збільшень (рис. 2.14, б, в).

З таблиці 2.4 бачимо, що атомне відношення кадмію до телуру в шарах, вирощених на неорієнтувальних підкладках (зразки 1 та 2), відповідає незначному надлишку телуру щодо стехіометричного співвідношення.

Таблиця 2.4

Узагальнені поверхневі усереднені дані X-променевого мікроаналізу для плівок CdTe [134]

Зразок	Вміст, % (ат.)		Похибка, %	
	Cd	Te	Cd	Te
1	49,240	50,760	0,82	0,94
2	48,985	51,015	0,83	0,94
3	50,365	49,635	0,89	1,05

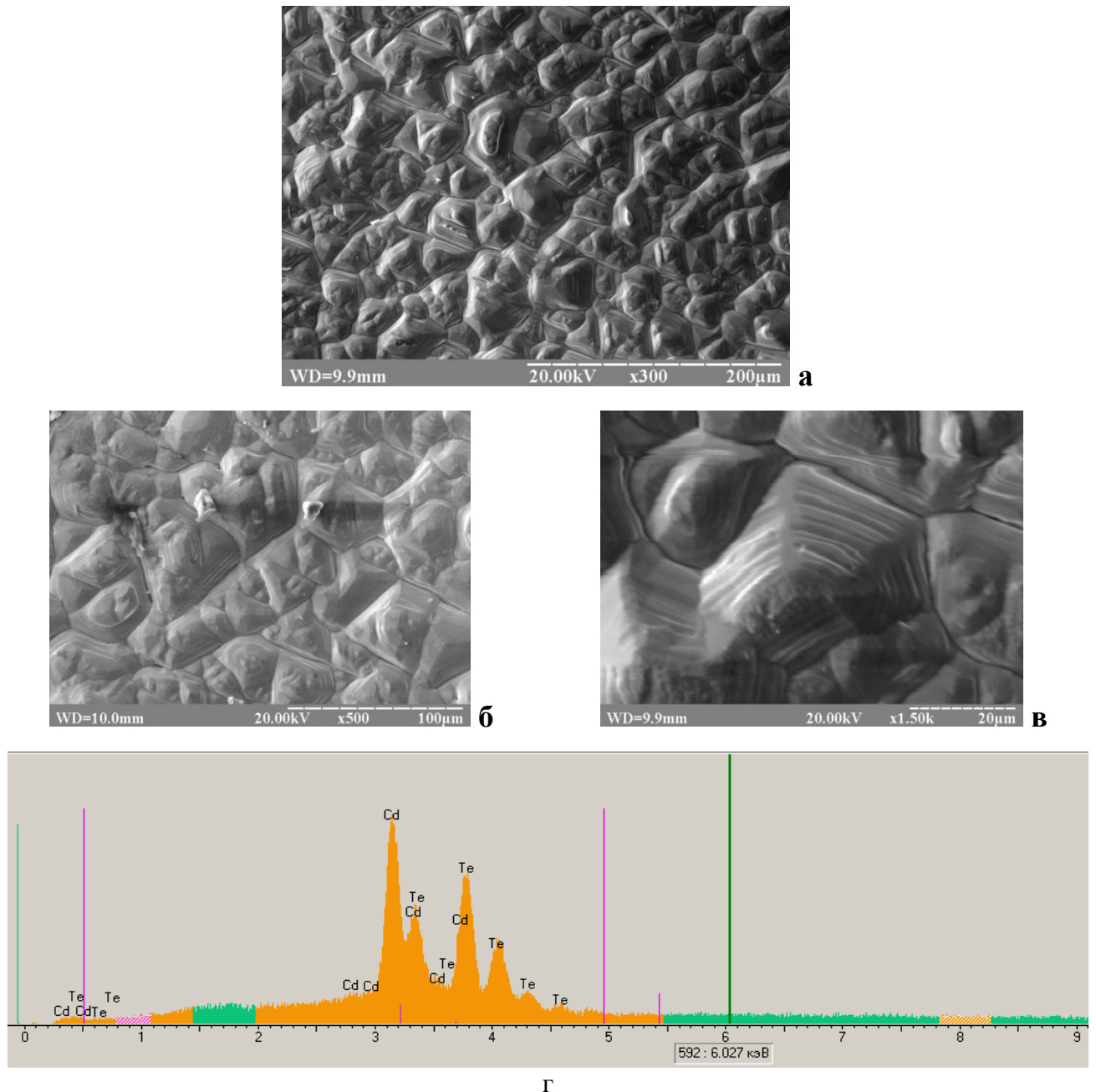


Рис. 2.14. Морфологія поверхні шарів CdTe на сапфіровій підкладці, зразок № 3. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (г). РЕМ-106И, 20 кВ, $\times 300$ (а), $\times 500$ (б), $\times 1500$ (в).

У той же час відношення вмісту кадмію до телуру в шарах CdTe, вирощених на орієнтувальній сапфіровій підкладці, перевищує стехіометричне. У плівках, осаджених на орієнтувальних підкладках, маємо найменше відхилення від стехіометрії. Експериментально визначене співвідношення атомів

кадмію до телуру, $Cd/Te=50,365/49,635$, відповідає незначному надлишку кадмію (+0,293 % ат.) та дефіциту телуру (-0,365 % ат.).

Розміри зерен у плівках, осаджених за нижчих температур підкладки, значно менші. Зокрема, зниження температури підкладки ІТО-скло на 30 градусів приводить до зменшення середнього розміру кристалітів у п'ять разів (див. табл. 2.3). Використання нижчих температур підкладки приводить до високої густини центрів зародкоутворення, а плівка стає суцільною за малих товщин. Розміри і поверхнева густина зародків зумовлюють товщину, за якої шар стає суцільним. Всі досліджувані шари полікристалічні з хаотично орієнтованими кристалітами незалежно від умов осадження і охолодження (рис. 2.15–2.16).

На рис. 2.15 представлено за різних збільшень вигляд поверхні плівки CdTe, осадженої у квазізамкнутому об'ємі на підкладку ІТО-скло. Загальний вигляд однієї з плівок за малого збільшення подано на рис. 2.15, *a*. За малих збільшень (рис. 2.15, *a–в*) бачимо макрооднорідність поверхні плівки. За більших збільшень виявлено як окремі зерна з чіткими міззеренними межами, так і “злипання” окремих зерен (рис. 2.15, *д, е*). Рельєф поверхні не плаский, що зумовлено різними швидкостями зростання окремих кристалітів із різними орієнтаціями переважного напрямку зростання. Значна частина кристалітів характеризується огранюванням, інша – безформна.

Зустрічаються мультиутвори у вигляді шестикутних пластинок (рис. 2.15, *д, е*). Для окремих огранених індивідів характерні грані гексатетраедра $\{hkl\}$, тетрагон-трететраедра $\{hkk\}$ і тригон-трететраедра $\{hhk\}$. Виявлено також такі правильні форми граней: шестикутники, прямокутники, трикутники і трапеції (рис. 2.15, *д–е*). Доволі часто в плівках спостерігали складні зростки-агрегати, які можна вважати мультикристалами. На всіх плівках не виявлено віциналей росту, як це спостерігали на кристалах CdTe, вирощених за допомогою методу хімічних транспортних реакцій [145].

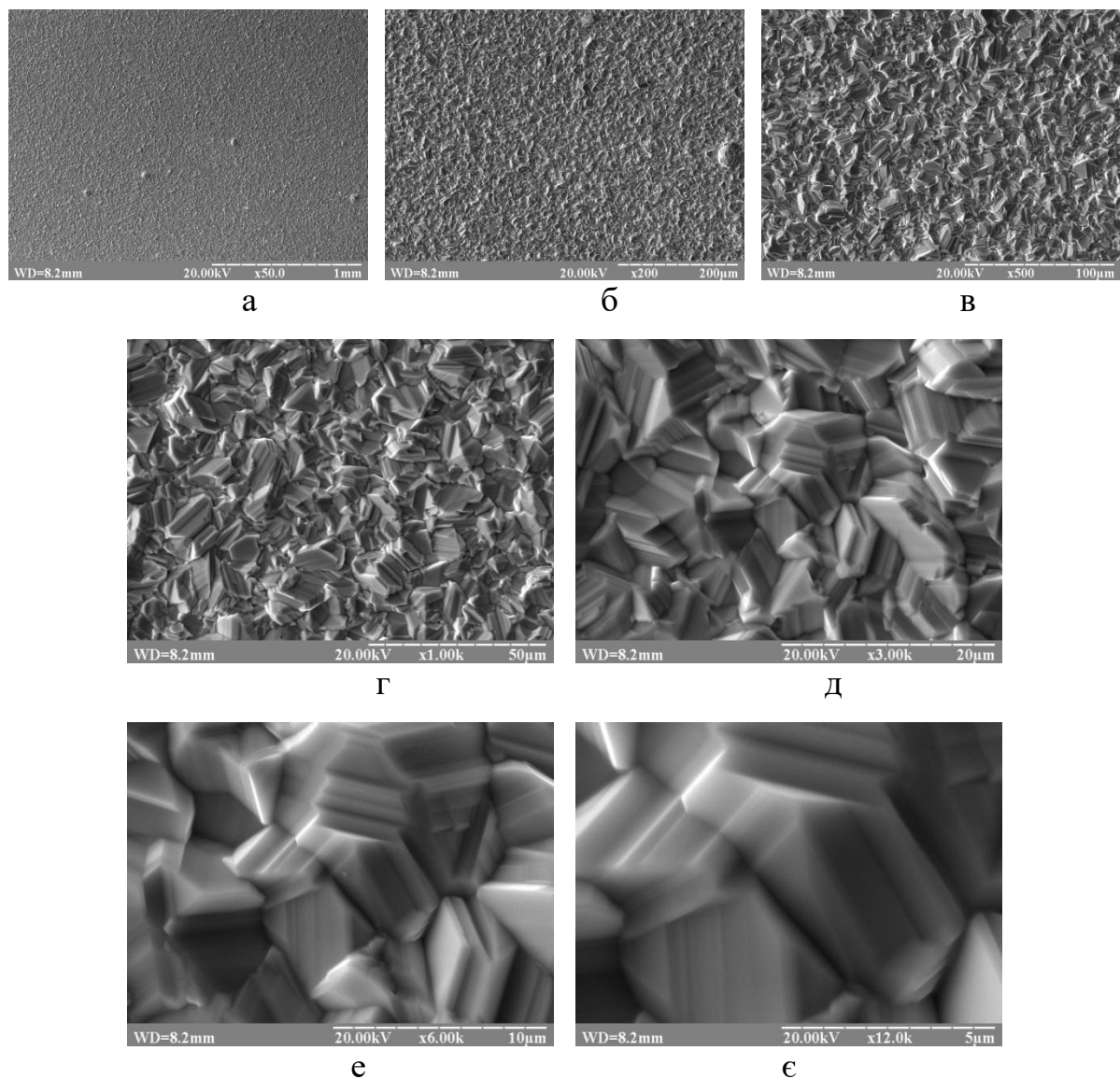


Рис. 2.15. Морфологія поверхні плівки CdTe, осадженої у квазізамкненому об'ємі на підкладку ІТО-скло, (зразок № 20). РЕМ-106И, 20 кВ, $\times 50$ (а), $\times 200$ (б), $\times 500$ (в), $\times 1000$ (г), $\times 3000$ (д), $\times 6000$ (е), $\times 12000$ (є).

У місцях спайності кристалітів спостерігали вторинне зародкування, яке веде до зростання сателітних кристалів. На окремих кристалітах виявлено терасоподібні утвори (рис. 2.15, г, е).

Кристали і плівки CdTe внаслідок невеликого значення енергії дефекту пакування (на порядок меншою, ніж у ковалентних кристалів) схильні до двійникування [122] [125]. Відомо [123], що двійники легше утворюються в процесі зростання з ПФ, ніж із розплаву. Крім того, концентрація двійникових

ламелей більше ніж в 10^5 разів перевищує концентрацію двійників у масивних кристалах [124].

На мікрофотографіях плівок CdTe бачимо двійники зрощення, які розрізняємо за наявністю вхідних кутів. Виявлено також двійники в межах одного і того самого зерна (див., наприклад, рис. 2.15, *z*, *e*). Крім того, виявлено полісинтетичні двійники (двійникові площини паралельні) і двійники з кількома непаралельними площинами двійникування. Установлено [125], що утворення двійникових прошарків у кристалах CdTe вторинне порівняно з утворенням меж блоків, які є потужними бар'єрами для переміщення меж двійників. Відомо, що кристали CdTe кубічної модифікації двійникуються по всіх площинах $\{111\}$. Саме за малих товщин плівок переважає кубічна модифікація.

Двійники, як і точкові дефекти і дислокації – структурні дефекти кристала і тому впливають на структурно-чутливі властивості напівпровідників – час життя носіїв заряду та їх рухливість. Оскільки двійникування супроводжується іншими недосконалостями кристала, прямих результатів щодо безпосереднього його впливу на електричні властивості отримати складно.

Морфологію поверхні плівки CdTe (зразок № 22), осадженої у квазізамкнутому об'ємі на підкладку CdS-ІТО-скло, зображено на рис. 2.16. Умови осадження цієї плівки характеризуються нижчою температурою підкладки і меншою тривалістю процесу.

За невеликих збільшень (рис. 2.16, *a–e*) особливо чітко проявляється однорідність поверхні. Спостерігали майже ідеальне припасування кристалітів. Окремі кристаліти сформовані в основному доволі плоскими гранями. Надзвичайно рідко проявляються міжзеренні лакуни. На поверхнях кристалітів не виявлено віциналей (невелике пірамідальне підвищення або зниження на грані кристала) та інших акцесорій (утворення на гранях кристалів) росту. Отже, змінюючи умови осадження, можна впливати на морфологію поверхні плівок, що, своєю чергою, дасть змогу осаджувати плівки зі заданими властивостями. У цьому, як відомо, і полягає основна задача напівпровідникового матеріалознавства.

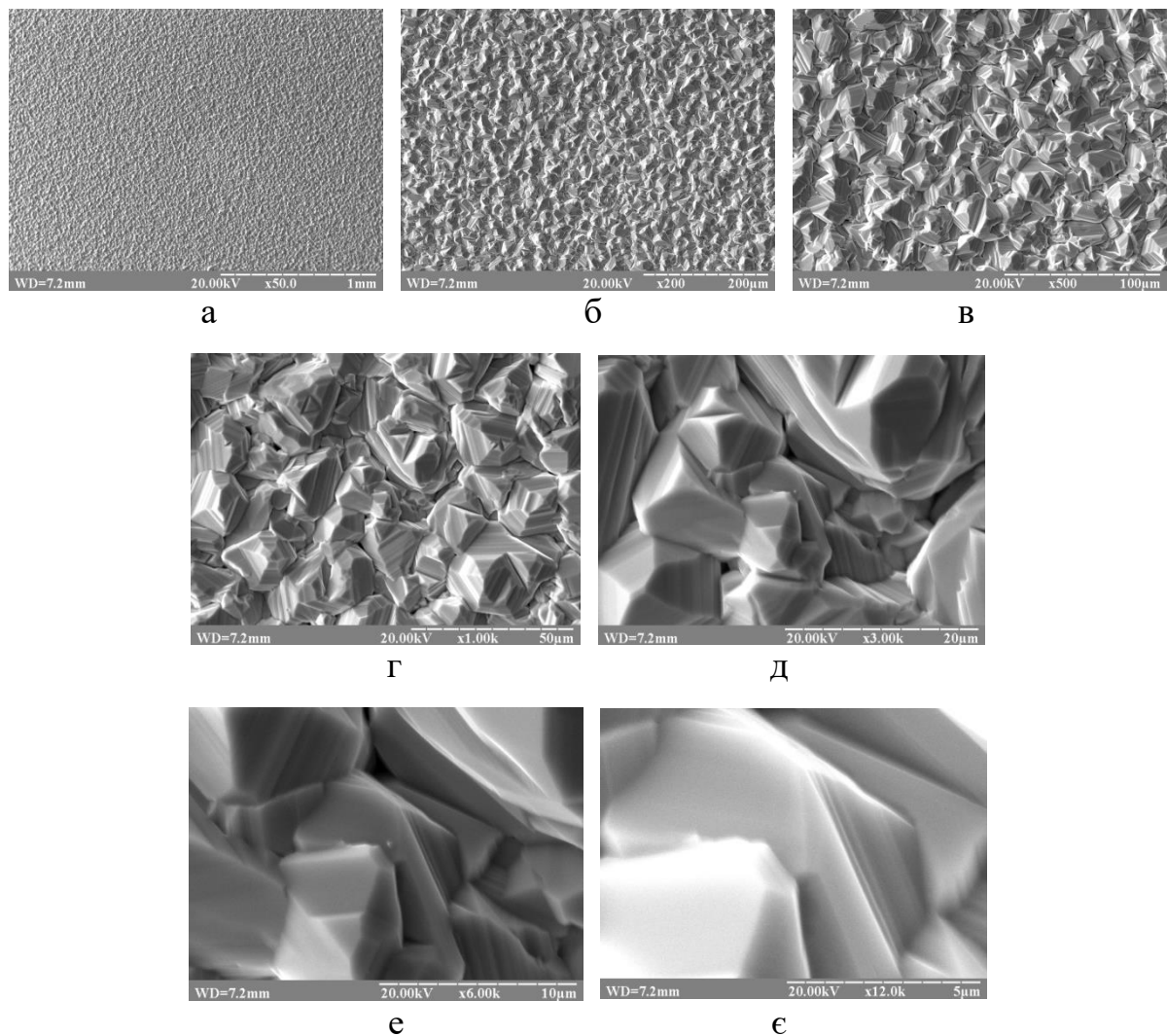


Рис. 2.16. Морфологія поверхні плівки CdTe, осадженої у квазізамкненому об'ємі на підкладку CdS-ІТО-скло, зразок № 22.

Морфологію поверхні плівок CdSe, отриманих методом КЗО, бачимо на рис. 2.17. У процесі синтезу отримано плівки CdSe сірого забарвлення. Виявлено, що підкладка рівномірно покрита кристалітами сполуки CdSe (рис. 2.17, а). Поверхня характеризується однорідним розподілом зерен за розмірами, що дозволяє зробити висновок, що ріст по всій поверхні підкладки відбувався в однорідних умовах.

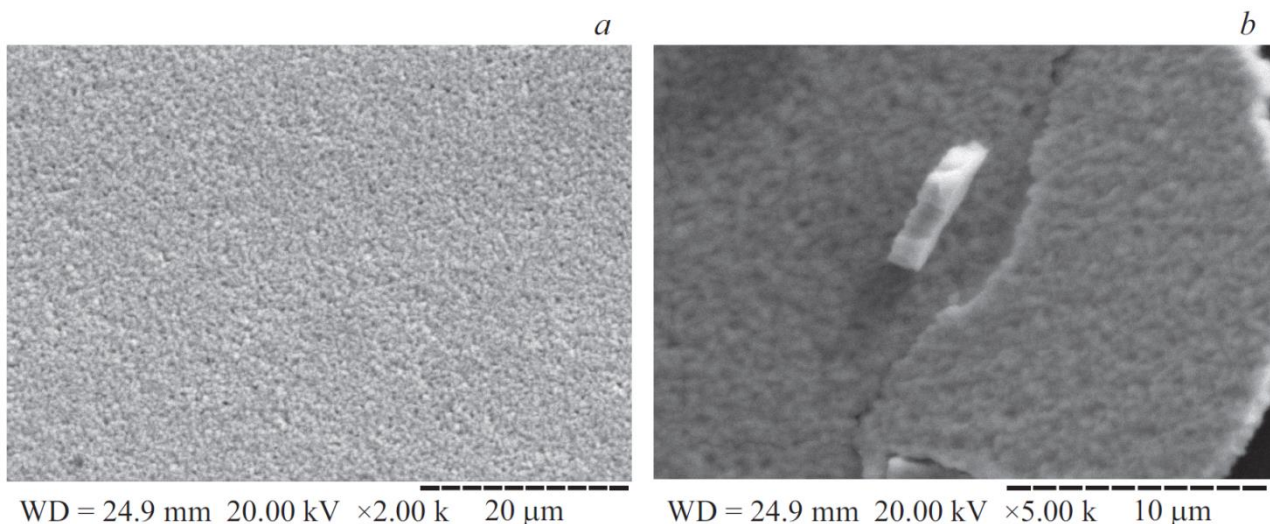


Рис. 2.17. Мікрофотографії поверхні плівки CdSe, осадженої методом КЗО на кварцову підкладку, зразок № 27.

Проведено тонке вимірювання плівки і за допомогою растрового електронного мікроскопа визначено її товщину d , яка становить 1.3 мкм (рис. 2.17, *b*) [136]. Отримане методом СЕМ значення товщини плівки добре узгоджується з результатами її товщини, одержаними внаслідок оптичних і механічних досліджень (відхилення в межах похибки).

2.3.2. Морфологія поверхні тонких плівок CdS, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення

Е процесі магнетронного ВЧ-розпилення осаджено плівки CdS, які мали однорідне світло-помаранчеве забарвлення, що характерно для сполуки сульфід кадмію. Морфологію поверхні плівок CdS досліджено з використанням сканівного електронного мікроскопа JSM 6700F (рис. 2.18). Бачимо, що плівки CdS, одержані методом ВЧ-магнетронного напилення, повністю покривають підкладку, суцільні та однорідні [141].

Виявлено, що підкладка рівномірно вкрита кристалітами сполуки CdS з чітким огрануванням та середніми розмірами 30–40 нм. Відсутність значного розподілу кристалітів за розмірами свідчить про однорідні умови росту по всій поверхні підкладки.

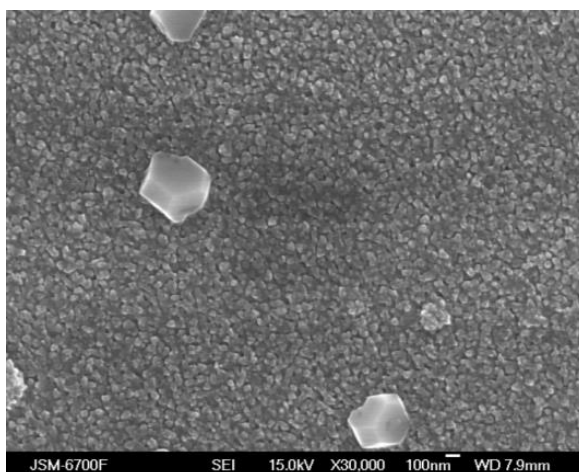


Рис. 2.18. Морфологія поверхні плівки CdS.

Значно рідше зустрічаються рівномірно розподілені зерна діаметром близько 300 нм. На поверхні плівок не виявлено наскрізних дірок та макродефектів у формі великих зерен чи їх агрегатів.

2.3.3. Особливості морфології поверхні тонких плівок отриманих методом ХПО

Використовуючи метод ХПО відпрацьовано оптимальні режими пошарового осадження тонких плівки CdS на різні підкладки (скло, ІТО-скло, Si, CdTe). В результаті отримано покриття субстрату по всій робочій поверхні суцільною плівкою з характерним для кадмій сульфіді жовтим забарвленням. Результати дослідження морфології поверхні плівок CdS методом растрової електронної мікроскопії наведено на рис. 2.19.

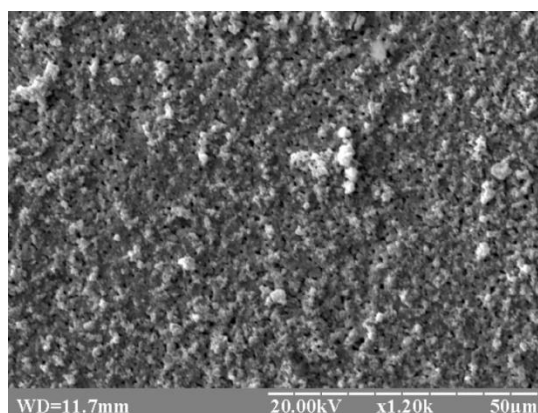


Рис. 2.19. Морфологія поверхні (режим відбитих електронів) плівки CdS, осадженої на підкладці CdTe.

Виявлено, що на поверхні отриманих плівок існують макродефекти двох типів: у вигляді пор та конгломератів частинок. Макродефекти у вигляді пор розташовані впорядковано. Вони локалізовані у місцях виходу на поверхню меж блоків кристалітів підкладки CdTe. Причиною їх виникнення можуть бути неоднорідності температурного поля, що ініціює ріст плівок із водного розчину. Деяким макродефектам у вигляді конгломератів частинок на поверхні плівок CdS, осаджених методом ХПО, властиві відхилення від стехіометричного вмісту елементів [89]. Поверхневі макродефекти формуються на кінцевих стадіях росту, коли вже не виконуються умови для гетероепітаксійного росту плівок.

З використанням ЕДАР растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І досліджено елементний склад плівок CdS на підкладках CdTe, рис. 2.20. Встановлено, що плівки CdS мали по всій поверхні близький до стехіометричного склад.

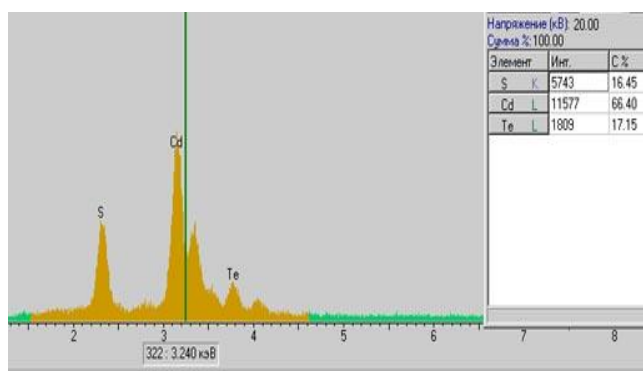


Рис. 2.20. Типовий інтегральний елементний склад плівки CdS на підкладці CdTe.

За допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) отримано зображення поверхні плівок CdS (рис. 2.21). Бачимо, що плівки CdS сформовані зі щільно упакованих кристалічних зерен (або кристалітів) CdS. Проведено аналіз зображень морфології поверхні плівок CdS, та розраховано висоту кристалічних зерен над загальною поверхнею ХПО плівок та їх діаметр (табл. 2.5).

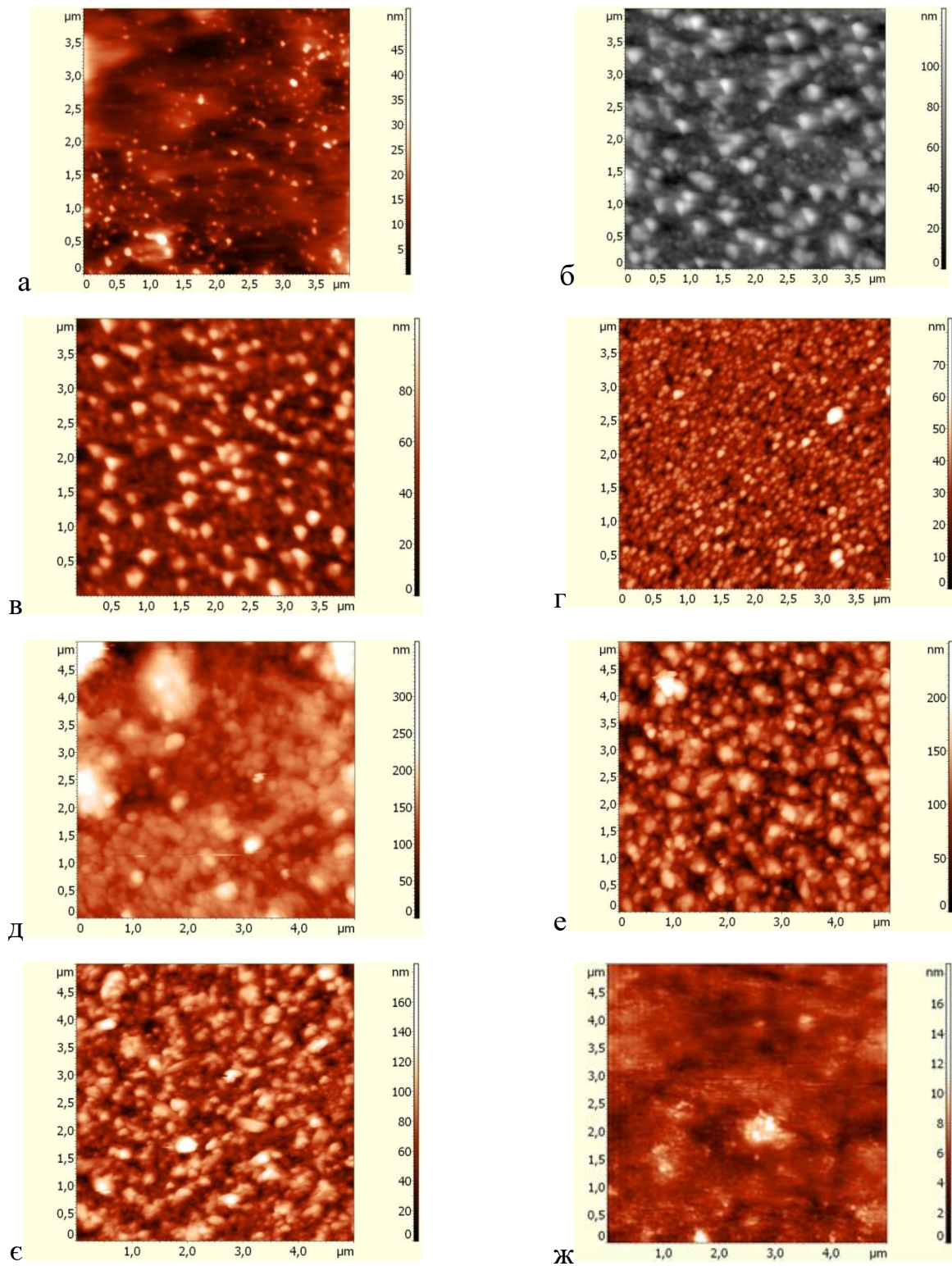


Рис. 2.21. Морфологія поверхні ХПО плівок CdS відпалених за різних умов, отримана на АСМ (ж – морфологія скляної підкладки).

Середньоквадратичну шорсткість плівок R_q обчислювали за формулою:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (2.4)$$

де Z_i – висота точки, Z_{ave} – середня висота по поверхні, N – кількість точок.

Таблиця 2.5.

Деякі характеристики поверхні плівок CdS, відпалених за різних умов

№	d, нм	Атмосфера відпалу	Середній діаметр зерен, нм	Середня висота в напрямку осі [001], нм	Середня шорсткість, нм
а	50	без відпалу	63,0	28,9	3,23
б		повітря	173,0	74,8	16,35
в		Ar	173,0	64,4	12,45
г		CdCl ₂	63,0	44,5	5,70
д	90	без відпалу	235,0	202,3	23,57
е		повітря	137,0	134,6	25,52
є		Ar	137,0	99,5	17,21
ж				9,7	0,89

За допомогою растрового електронного мікроскопа досліджено морфологію поверхні тонких плівок CdS, осаджених методом ХПО на поверхню ІТО/скло (рис. 2.22). Встановлено, що всі плівки гомогенні і повністю покривають підкладку (аналогічно як і CdTe). У процесі дослідження морфології методом СЕМ відбувається накопичення заряду на плівках, що пов'язано з їх низькою електричною провідністю, характерною для напівпровідникових сполук групи А^{II}В^{VI}.

За збільшення $\times 6000$ (рис. 2.22) на поверхні плівок виявлено макродефекти у вигляді частинок та їх конгломератів. Проведено цифровий аналіз фотографій та обчислено середнє арифметичне значення концентрації макродефектів на поверхні. Для зразків 101 та 102 значення концентрації макродефектів становило $9 \cdot 10^7$ і $6 \cdot 10^7$ см⁻², а після відпалу зменшилися до $7 \cdot 10^7$ і $5,4 \cdot 10^7$ см⁻² відповідно. У зразку 101 після відпалу (рис. 2.22, б) з'являються макродефекти у формі дірок, що може знизити фотоелектричні характеристики сонячних елементів на їх основі.

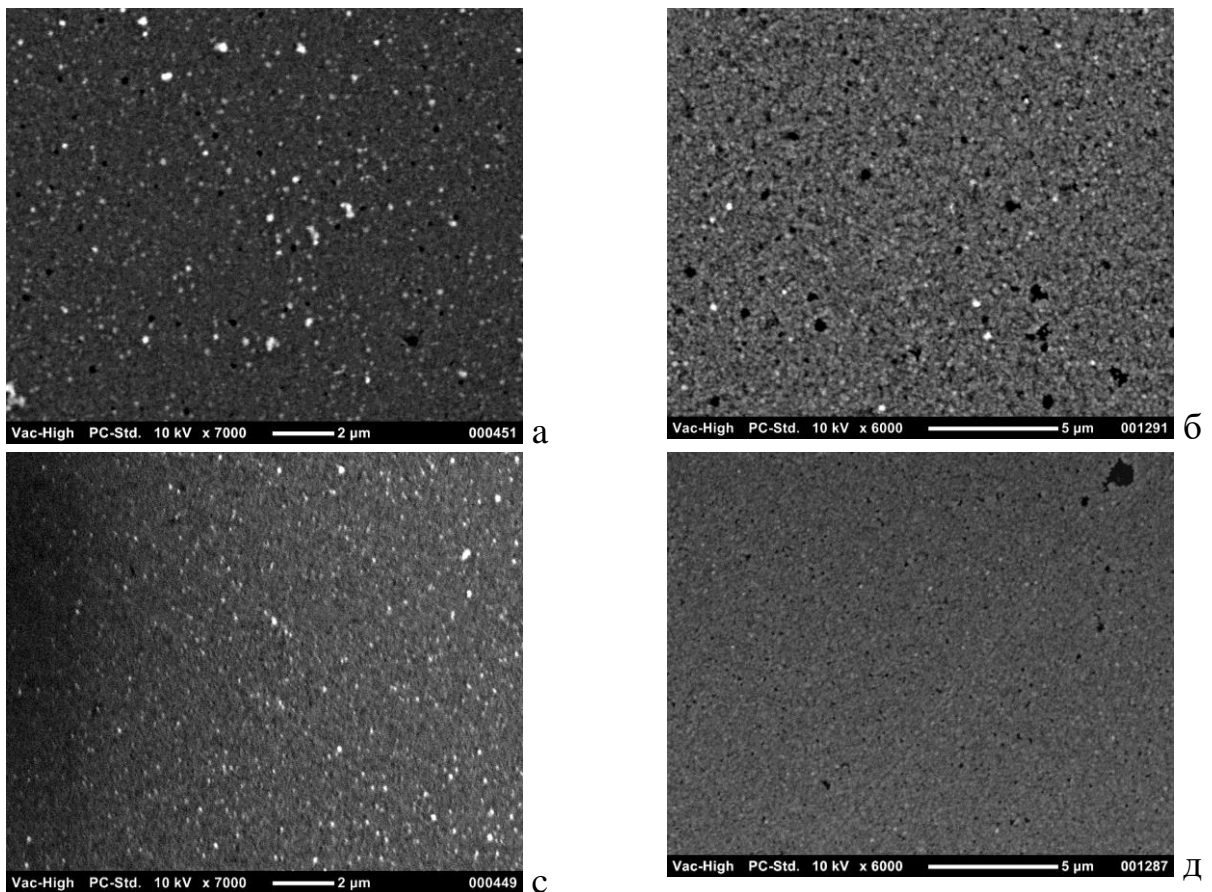


Рис. 2.22. Морфологія поверхні плівок CdS на підкладках ІТО/скло (зразки № CdS101, CdS102) до відпалу (*a, c*) та після відпалу (*b, d*), відповідно.

Усі дефекти розподілені хаотично, що, однак, не пов'язане з текстурою підкладки. Причиною їх виникнення може бути неоднорідність температурного поля, яка ініціює зростання плівок із водного розчину. З використанням Х-променевого мікроаналізу встановлено, що такі поверхневі макродефекти мають відмінний від стехіометричного елементний склад [90].

У даному розділі за результатами рентгеноструктурного аналізу підтверджено формування методом КЗО напівпровідникових однофазних сполук CdTe (структурний тип сфалерит ZnS, просторова група $F43m$) та CdSe (структурний тип вюрцит ZnS, просторова група $P6_3mc$). Встановлено сильну переважальну орієнтацію зерен вирощених КЗО плівок – спостерігаються рефлекси від площин з індексами Міллера hkl (111), (511) та (444) для фази CdTe та від площин з індексами Міллера hkl (101), (102), (103), (203) для фази CdSe, у той час як рефлекси з іншими наборами hkl майже повністю погашені за

інтенсивностями. Уточнено параметри елементарної гранецентрованої кубічної комірки CdTe $a=6.4765(19) \text{ \AA}$, об'єм $V=271.7(2) \text{ \AA}^3$ та гексагональної комірки CdSe $a=4.277(5) \text{ \AA}$, $c=6.981(8) \text{ \AA}$, об'єм $V=110.6(2) \text{ \AA}^3$.

З аналізу дифрактограми плівки CdS, осадженої на скляну підкладку методом ВЧ-магнетронного осадження, астановлено, що плівка однофазна (структурний тип вюрцит ZnS, просторова група $P6_3mc$). Уточнені параметри елементарної гексагональної комірки становлять $a=4.0475 \text{ \AA}$, $c=6.6632 \text{ \AA}$ ($c/a=1.645$). Детальний аналіз положення експериментальних піків рефлексів та їх інтенсивностей порівняно з теоретичними засвідчив осадження плівки CdS без значної переважальної орієнтації (полікристалічні плівки).

Збудження лазером із довжиною хвилі 633 нм, близькою до ширини забороненої зони плівок CdTe, приводить до виникнення коливних мод, характерних для (CdTe). Також чітко проявляються телурові моди А (Te-Te) і Е (Te-Te) за умов збудження зеленим світлом, що є індикатором включень Te у полікристалічній плівці CdTe.

Установлено, що за швидкостей росту, менших від 15 нм/хв. метод хімічного поверхневого осадження дозволяє одержувати тонкі (від 30 до 100 нм) суцільні, близького до стехіометричного складу плівки CdS з густиною частинок на поверхні $10^6-10^7 \text{ см}^{-2}$, що на два порядки нижче, ніж для кращих зразків, отриманих класичним методом осадження з ванн. Плівки CdS, синтезовані багаторазовим послідовним хімічно-поверхневим осадженням складаються з одного шару кристалітів, які утворюються в процесі осадження першого шару і зростаються між собою під час осадження наступних шарів. У всіх досліджених зразках вираженою є аморфна складова плівок CdS з помітною присутністю кубічної фази. Термічний відпал плівки CdS в замкнутому об'ємі приводить до значного збільшення інтенсивност двох XRD піків $26,45^\circ$, $52,00^\circ$ та появи третього піку $43,90^\circ$ що вказує на перебудову структури ХПО плівки та збільшення вмісту кристалічної фази.

Отримані полікристалічні плівки телуриду кадмію на неорієнтувальних підкладках, характеризуються хаотично орієнтованими кристалітами незалежно

від умов отримання і охолодження. Встановлено тенденцію збільшення розміру зерна зі збільшенням температури підкладки та товщини шарів. У переважній більшості випадків вміст Те в кристалітах CdTe переважає над вмістом Cd, що зумовлено істотною різницею парціальних тисків металу і халькогена.

Установлено, що для сапфірових орієнтувальних підкладок вирощені шари мають по всій поверхні зерна приблизно однакового розміру та елементний вміст найбільше наближений до стехіометричного. Показано, що експериментально визначене атомне співвідношення кадмію і телуру $Cd/Te=50,365/49,635$ характеризується незначним перевищенням умови стехіометричності по кадмію (+0,365 ат.%) та недостатчі телуру (-0,365 ат.%) знаходяться у межах похибки приладу.

Порівнюючи якість отриманих фізичними методами КЗО та ВЧ плівок халькогенідів кадмію, спостерігаємо їх високу структурну однорідність і відсутність включень домішкових фаз на відміну від плівок одержаних методами хімічного осадження.

Література до розділу

[9, 89, 90, 91, 106–141]

РОЗДІЛ 3. ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА В ПРОЦЕСІ ПЕРЕХОДУ КРИСТАЛ-ТОНКА ПЛІВКА

3.1. Основи теорії функціонала густини

Визначення кількісних параметрів зонно-енергетичної структури напівпровідникових матеріалів необхідне для глибшого розуміння типу хімічного зв'язку та природи переходів в ділянці краю фундаментального поглинання досліджуваної сполуки.

Енергетична зонна структура визначається взаємозв'язком між енергією та імпульсом носіїв заряду у твердому тілі. Відомо, що для вільного електрона енергія $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, тому встановлення закону дисперсії $E(k)$ в кристалі є завданням зонної теорії.

Безпосереднє розв'язання рівняння Шредінгера, що описує кристал в основному стані, в якому враховано рух всіх електронів, ядер та всі взаємодії між ними, практично неможливе, тому необхідно робити деякі спрощення. Зокрема:

- атомні ядра є масивними і не встигають у своєму русі за неперервною зміною електронного розподілу у просторі. Тому, для ядер та для електронів виділяють окремі частини рівняння Шредінгера;
- неперервну зміну електронного розподілу у просторі можна представити у вигляді сукупності рухів окремих електронів і вважається, що кожен електрон рухається в ефективному полі всіх інших електронів та ядер.
- електронну хвильову функцію можна подати через хвильові функції окремих електронів ψ_i . Вигляд хвильової функції електронної підсистеми задається слейтерівським детермінантом, який ураховує принцип Паулі.

Потенціал електричного поля, що діє на електрон в кристалі, періодичний:

$$V(r + t_\nu) = V(r), \quad (3.1)$$

де t_ν – радіус-вектор ν -го вузла решітки (вектор трансляції).

Для трансляції t_ν одноелектронна хвильова функція ψ_k задовольняє теоремі Блоха:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} U_k(r), \quad (3.2)$$

де r – радіус-вектор (координата), ψ_k – хвиля Блоха, U_k – періодична функція з такою самою періодичністю, що і кристал, k – хвильовий вектор, e – число Ейлера, i – уявна одиниця.

Тому, хвильова функція електрона в кристалі є плоскою хвилею, модульованою періодичним множником.

Для розв'язання рівняння Шредінгера

$$(\hat{H} - E)\psi_k(r) = 0 \quad (3.3)$$

вибирають деяку сукупність пробних функцій φ_i , а шукану функцію φ_k подають у вигляді розкладу по φ_i з невідомими коефіцієнтами B_i^k , які треба визначити.

$$\psi_k(r) = \sum_i B_i^k \varphi_i(r). \quad (3.4)$$

Підставивши (3.4) в (3.3), помноживши зліва на φ_i^* та інтегруючи по всьому просторі, отримуємо систему рівнянь для B_i^k :

$$\sum_{ij} (H_{ij} - E\delta_{ij}) B_i^k = 0, \quad (3.5)$$

де

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \varphi_j^*(r) \hat{H} \varphi_i(r) d^3r, \\ \delta_{ij} &= \int \varphi_j^*(r) \varphi_i(r) d^3r. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Необхідною і достатньою умовою існування ненульових розв'язків системи лінійних однорідних рівнянь (3.5) є перетворення визначника системи в нуль:

$$\det |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0. \quad (3.7)$$

Рівняння (3.4) називається секулярним, а детермінант, що входить в це рівняння – секулярним детермінантом. Рівняння (3.7) виконується лише для деяких значень E , які і є шуканими величинами $E(k)$. Підставляючи їх у (3.5), визначають коефіцієнти B_i^k , а за ними – $\varphi_k(r)$.

Властивості основного стану взаємодіючої електронної системи в зовнішньому полі визначаються ефективним одноелектронним наближенням [146], [147], у якому енергія основного стану системи електронів у зовнішньому потенціалі V_{ext} , який включає поле ядер, записується як функціонал електронної густини $\rho(r)$:

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r, \quad (3.8)$$

де $T(\rho)$ – кінетична енергія, другий доданок – відповідає кулонівській взаємодії електронів між собою, $E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія. За точного значення $\rho(r)$ повна енергія мінімальна і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta \left\{ E(\rho) - \mu \int \rho(r) d^3r \right\} = 0 \quad (3.9)$$

за умови, що число електронів незмінне:

$$N(\rho) = \int \rho(r) d^3r = N. \quad (3.10)$$

Варіаційну похідну від $T(\rho)$ замінимо оператором кінетичної енергії:

$$\frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (3.11)$$

Варіаційний розв'язок рівняння (3.9) можна отримати шляхом самоузгодженого розв'язку [148] набору одночастинкових рівнянь:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho) \right) \psi_{nk} = E_{nk} \psi_{nk}, \quad (3.12)$$

де E_{nk} – множники Лагранжа, що формують спектр енергій одночастинкових станів, $\mu_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційний потенціал однорідного електронного газу. Електронна густина

$$\rho(r) = \sum_{n=1}^N |\psi_{nk}(r)|^2. \quad (3.13)$$

Для розрахунків використано такі “атомні” одиниці: борівський радіус $a_0=0,5291772 \cdot 10^{-10}$ см, $m=1$, $e=1$, $\hbar=1$.

Ультрам’які псевдопотенціали досягають значно гладкіших (м’якших) псевдохвильових функцій ніж нормозберігальні псевдопотенціали [149]. Тому, для представлення таких псевдопотенціалів за умов збереження точності розрахунків потрібно менший базис плоских хвиль. Рівняння Кона–Шема для ультрам’яких псевдопотенціалів можна записати у вигляді:

$$H|\varphi_i\rangle_R = \varepsilon_i S|\varphi_i\rangle_R, \quad (3.14)$$

де H представлено як сума кінетичної енергії і локального потенціалу.

3.1.1. Обмінно-кореляційні функціональні наближення

Відображення системи багатьох частинок в одноелектронних рівняннях Кона–Шема є формально точним. Обмінно-кореляційний функціонал неможливо обчислити для будь-якої складної системи. Його найчастіше апроксимують виразом замкнутої функції і достовірність розрахунків залежить від точності цих наближень.

Для неоднорідної системи значення обмінно-кореляційного потенціалу в точці, яка визначається радіус-вектором r , залежить не тільки від значення електронної густини в цій точці, але і від її варіації з координування поблизу цієї точки. Отже, обмінно-кореляційний потенціал можна записати так:

$$V_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla(\nabla\rho(\vec{r})), \dots] \quad (3.15)$$

Наближення локальної густини (LDA)

Одним із перших успішних підходів є наближення локальної густини (LDA – Local Density Approximation) [150]. Це наближення передбачає, що обмінно-кореляційна енергія в точці еквівалентна значенням для однорідного електронного газу, що має таку саму електронну густину. У наближенні LDA значення обмінно-кореляційної енергії дорівнює відомому значенню енергії багатоелектронної взаємодії в електронній системі зі сталою електронною

густиною (однорідний електронний газ). Обмінно-кореляційний енергія в цьому випадку

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r},$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})}, \quad (3.16)$$

де

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})],$$

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.458}{r_s}. \quad (3.17)$$

де $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ – обмінно-кореляційний енергія однорідного електронного газу з електронною густиною ρ [147], r_s – радіус сфери, що припадає на один електрон, визначається з виразу:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{1/3}. \quad (3.18)$$

Уперше кореляційний вклад оцінено в [151] Е.П. Вігнером:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}, \quad (3.19)$$

а пізніше уточнено Д.М. Кеperlі [152], [153], який за допомогою методу Монте-Карло обчислив його з високою точністю (близько 1 %) [154]. В праці [155] запропоновано таку форму запису кореляційного вкладу:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = \begin{cases} \frac{0.1432}{1 + 1.0529 \cdot \sqrt{r_s} + 0.334 \cdot r_s}, & r_s \geq 1, \\ -0.0480 + 0.0311 \cdot \ln(r_s) - 0.0166 \cdot r_s + 0.0020 \cdot r_s \cdot \ln(r_s), & r_s < 1. \end{cases} \quad (3.20)$$

Наближення LDA з високою точністю описує типові метали, а також з досить високою точністю описує системи з високою електронною густиною, наприклад перехідні метали [156]. Типова точність розрахунку обмінної енергії Конна–Шемма становить близько 10 %. У той же час, кореляційна енергія, яка зазвичай є меншою за величиною, істотно завищена, як правило до двох 2 разів. З практики розрахунків відомо, що LDA дає зі задовільною точністю (приблизно

10–20 %) енергії іонізації атомів, енергії дисоціації молекул і енергії зв'язку твердих тіл.

Наближення LDA для систем з неспареними спінами, може виявитися непридатним в деяких випадках, наприклад, для систем з важкими ферміонами, коли кореляційні ефекти електрон-електронної взаємодії (для d -, f - електронів) настільки сильні, що ці системи втрачають схожість з невзаємодіючим електронним газом [154].

Наближення узагальненого градієнта (GGA)

Дещо точнішим методом розв'язку рівняння Кона–Шемма, ніж метод LDA, є наближення узагальненого градієнта (GGA – Generalized Gradient Approximation). На відмінну від LDA, обмінно-кореляційний функціонал залежить не тільки від електронної густини, але і від її першої просторової похідної [157]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (3.21)$$

Для розрахунку зонно-енергетичної діаграми твердих тіл найбільш широко використовують наближення GGA, запропоноване групою Пердью [158]–[160]. Метод GGA вдало вирішує задачі, для вирішення яких не придатний LDA. Зокрема, за допомогою GGA чітко визначено основний стан для ферромагнетика Fe і антиферромагнетиків Cr і Mn. Також правильно передбачено магнітнооб'ємні та магнітноструктурні ефекти [161], [162]. Однак існують випадки, де використання GGA призводить до хибного результату – вказує на відсутність зв'язків між атомами. Зокрема це проявляється у випадку димерів атомів благородних газів і молекулярного кристала N₂ [163]. Слід зазначити, що опис обмінно-кореляційних ефектів у методах LDA та GGA абсолютно непридатний для систем і підсистем, де початкове наближення невзаємодіючого електронного газу з повільно змінною електронною густиною $\rho(r)$ є принципово некоректним. Прикладами таких систем є: електронний вігнерівський кристал; системи з переважанням ван дер Ваальсових взаємодій без перекриття підсистем; системи, що мають межі, де «хвости» електронної густини прямують до нуля у вакуумі поблизу поверхонь [154].

3.1.2. Розрахунок розподілу електронної густини на основі електронного енергетичного спектру

З використанням хвильових функцій валентних станів $\psi_{nk}(r)$, які обчислюються на кожній ітерації самоузгодження, можна розрахувати розподіл заряду

$$\rho(r) = \frac{e}{\Omega} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \int_{\Omega} |\psi_{nk}(r)|^2 d^3k, \quad (3.22)$$

тут N_{vb} – загальна кількість валентних зон

$$N_{vb} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} N_{\alpha}, \quad (3.23)$$

Ω – об'єм зони Бріллюена, N_{α} – кількість атомів α сорту із зарядом Z_{α} в елементарній комірці.

Оскільки пряме обчислення інтеграла в (3.22) потребує значних комп'ютерних ресурсів, для наближеного розрахунку $\rho(r)$ використано метод спеціальних точок Чеді–Коена [164], що дозволяє розраховувати середнє по зоні Бріллюена значення функції $f(k)$:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} f(k) d^3k \quad (3.24)$$

за допомогою так званих спеціальних точок k_i , в яких значення функції $f(k)$ визначають нульовий член розкладу цієї функції в ряд:

$$f(k) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(k), \quad (3.25)$$

тобто

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(k_i), \quad (3.26)$$

причому вагові множники α_i та функції $A_m(k)$ повинні задовольняти умови

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(k_i), \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1. \quad (3.28)$$

За цих умов $\bar{f} = f_0$ з доволі високою точністю для великих N . Підінтегральна функція $f(k)$ повинна відповідати повній симетрії решітки:

$$f(k) = \frac{1}{n_T} \sum_{i=1}^{n_T} q(T_i, k). \quad (3.29)$$

Тут T_i включає всі операції точкової групи T , n_T – порядок фактор-групи по підгрупі трансляцій просторової групи, а $q(k)$ гладка періодична функція хвильового вектора з періодичністю G_n . G_n – довільний вектор зворотної решітки.

3.1.3. Розрахунок оптичних характеристик на основі електронного енергетичного спектру

Дисперсійні співвідношення Крамерса–Кроніга можуть бути сформульовані для великої кількості фізичних систем, для яких комплексна функція описує лінійний відгук системи на зовнішню взаємодію [165]. Прикладом таких функцій є комплексна діелектрична проникність:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (3.30)$$

Оптичні спектральні залежності поглинання і відбивання дозволяють вивчати дійсну ε_1 та уявну ε_2 частину діелектричної функції. В уявну частину $\varepsilon_2(\omega)$ дають внески два види електронних збуджень: внутрізонні ($\varepsilon_2^f(\omega)$) і міжзонні ($\varepsilon_2^b(\omega)$). Внутрізонні збудження проявляються за малих енергій фотонів. Їх частоти в найпростіших випадках описуються теорією Друде–Лоренца. Міжзонний внесок в $\varepsilon_2(\omega)$, який під час опрацювання експериментальних даних слід отримувати шляхом віднімання від ε_2 внутрішнього внеску, пов'язаного із структурою основного і збудженого електронних станів і за умови спрощення задачі шляхом введення низки наближень $\varepsilon_2^b(\omega)$ можна визначити на основі результатів зонного розрахунку.

Таким спрощенням є одноелектронне наближення для розрахунку енергії збуджень, дипольне наближення в обчисленні інтенсивності переходів, а також урахування лише прямих, тобто зі збереженням k -вектора, переходів із зайнятих на віртуальні стани. В цих умовах вираз для $\varepsilon_2^b(\omega)$ має вигляд:

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{3m\omega^2} \sum_i \sum_j \int_{3B} \frac{2}{(2\pi)^3} |P_{ij}(k)|^2 \delta[E_j(k) - E_i(k) - \hbar\omega] dk, \quad (3.31)$$

де $E_j(k)$ і $E_i(k)$, відповідно, енергії віртуальних і зайнятих станів, $\hbar\omega$ - енергія фотона, а $P_{ij}(k)$ – матричний елемент переходу:

$$P_{ij}(k) = \frac{1}{i\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} \psi_i^*(k, r) \nabla \psi_j(k, r) dr, \quad (3.32)$$

де Ω_{cell} – об'єм елементарної комірки, $\psi_i(k, r)$ і $\psi_j(k, r)$ – одноелектронні хвильові функції. В більшості випадків матричний елемент переходу вважають сталим:

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \sum_i \sum_j \int_{3B} dk \delta[E_j(k) - E_i(k) - \hbar\omega]. \quad (3.33)$$

Тут $\sum_i \sum_j \int_{3B} dk \delta[E_j(k) - E_i(k) - \hbar\omega]$ називають міжзонною (зведеною) густиною станів.

3.1.4. Огляд програмних пакетів для розрахунку електронного енергетичного спектра

На сучасному етапі розвитку комп'ютерної техніки та програмного забезпечення створено чимало пакетів прикладних обчислювальних програм для реалізації методу розрахунків на основі теорії функціонала густини. Деякими найбільш поширеними та апробованими для наукових розрахунків є програмні коди CASTEP, Quantum-Espresso, VASP, CRYSTAL, ABINIT і WIEN2k. Усі наведені програмні продукти базуються на теорії функціонала густини та дозволяють використовувати наближення LDA та GGA. Зазначимо, що пакети CRYSTAL, CASTEP, VASP і WIEN2k – комерційні, натомість ABINIT та

Quantum-Espresso доступні безкоштовно. Програмні пакети Quantum-Espresso, ABINIT, CASTEP та VASP значною мірою схожі. Натомість, коди CRYSTAL і WIEN2k організовані по іншому і включають в себе низку специфічних можливостей.

Пакет Quantum-Espresso дозволяє проводити розрахунки електронних та коливних властивостей досліджуваних об'єктів, відмінних за симетрією, структурою та складом, включаючи складні багатоатомні сполуки. Необхідний для розрахунків базис плоских хвиль формується на основі нормозберігальних, або ультрам'яких псевдопотенціалів. Також у програмі Quantum-Espresso передбачено використання обмінно-кореляційних функціоналів в наближеннях LDA і GGA.

Програмний пакет QuantumWise Atomistix Toolkit (АТК) призначений для моделювання наносистем з використанням квантово-механічних методів моделювання, включаючи методи нерівноважної функції Гріна і теорії функціонала густини, які дають можливість детального опису електронної структури нанооб'єктів.

Використання програмного пакета ABINIT [166] дозволяє розрахувати повну енергію, зарядову густину та електронну енергетичну структуру систем з використанням псевдопотенціалів та базису плоских хвиль. Програма ABINIT також дозволяє оптимізувати геометрію, виходячи із сил та напружень, або проводити моделювання молекулярної динаміки з використанням цих сил.

3.1.5. Загальні положення, використані для розрахунку електронного енергетичного спектру

Теоретичні розрахунки електронного енергетичного спектра монокристалів і тонких плівок халькогенідів кадмію виконано в межах теорії функціонала густини (density functional theory (DFT)).

Для розрахунку властивостей монокристалів та плівок використано параметри кристалічної решітки, отримані на основі рентгеноструктурного аналізу. Для опису іонних потенціалів використовували ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [167]. Для опису обмінно-кореляційної енергії

електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцгергофа (PBE) [148]. Для кореляційного потенціалу до меж високої щільності застосовано формулу Кеперлі–Алдера і співвідношення Гелл-Мана–Бракнера у межі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду. Для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій йонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки.

Для того, щоб виявити різницю між експериментальними [109], [136], [141] та рівноважними теоретичними параметрами решітки, використано процедуру оптимізації моделі структури, яка полягає в знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму елементарної комірки кристала.

Зіставляючи отримані теоретичні результати з експериментальними даними [168], необхідно пам'ятати про заниження значення ширини забороненої зони в разі розрахунків у межах теорії функціонала густини. Найпростішим способом отримати близькі до експерименту результати є застосування так званого "оператора ножиці" ("scissors operator"), який приводить до зміни ширини забороненої щілини зміщенням зон провідності в зону вищих енергій [169]. Успіхи, які досягаються з використанням оператора "scissor", засновані на тісній близькості дисперсійної залежності $E(k)$ енергій зон провідності, яка визначається з рішення рівнянь Кона–Шема [147].

3.2. Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdS

3.2.1. Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdS

Для розрахунків електронного енергетичного спектру монокристала і тонкої плівки CdS використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}}=290$ eV. Збіжність загальної енергії становила близько $5 \cdot 10^{-6}$ eV/атом. Електронна конфігурація для атомів така: Cd – [Kr] $4d^{10}5s^2$, S – [Ne] $3s^23p^4$, де стани [Kr] і

[Ne] належать до остова. Інтегрування за зоною Бріллюена виконано по сітці з $2 \times 2 \times 2$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака [170].

Оптимізацію атомних координат і параметрів елементарної комірки проведено з використанням методу Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [171]. Оптимізацію продовжували доти, поки сили, що діють на атоми, не стали меншими за $0,01 \text{ eV/\AA}$, максимальне зміщення 10^{-6} \AA , а механічні напруження в комірці – меншими за $0,02 \text{ ГПа}$. Зонно-енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками зони Бріллюена у зворотному просторі: Γ (0; 0; 0); **A** (0; 0; 0,5); **H** (-0,333; 0,667; 0,5); **K** (-0,333; 0,667; 0); **M** (0; 0,5; 0); **L** (0; 0,5; 0,5); для кристала та Γ (0; 0; 0); **A** (0; 0; 0,5); **H** (-0,333, 0,667, 0,5); **K** (-0,333, 0,667, 0) для тонкої плівки.

На рис. 3.1 зображено електронну енергетичну діаграму кристала та тонкої плівки CdS уздовж високосиметричних ліній тетрагональної зони Бріллюена. На діаграмах положення 0 eV відповідає рівню Фермі.

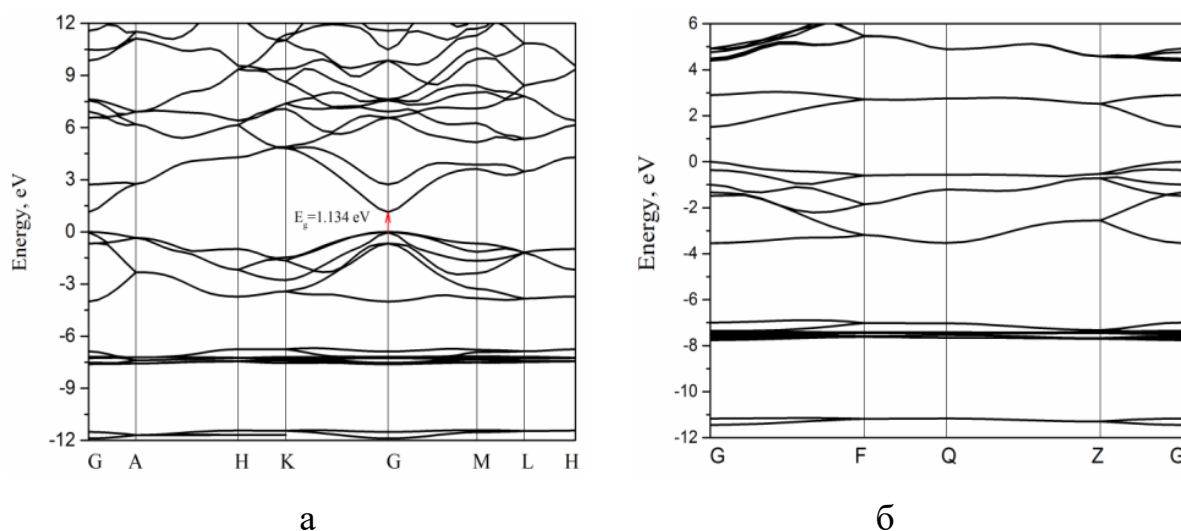


Рис. 3.1. Зонно-енергетична діаграма кристала (а) і тонкої плівки (б) CdS.

Моделі зонно-енергетичної діаграми плівки CdS формували з масивного кристала вздовж його осі [001]. Відстань між формульними одиницями збільшували на 15 нм , утворюючи вакуумну щілину, щоб уникнути взаємодії між шарами.

Для узгодження абсолютних значень E_g CdS проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E=0,73$ еВ. У результаті отримано теоретично розраховану електронну енергетичну діаграму для монокристала і тонкої плівки завтовшки близько 10 нм.

З результатів теоретичних розрахунків зонно-енергетичної діаграми бачимо, що найменший енергетичний проміжок забороненої зони локалізований в центрі зони Бріллюена (точка Γ), а сполука характеризуються прямою забороненою зоною [141].

3.2.2. Електронна густина станів тонкої плівки CdS

На основі парціальних внесків окремих рівнів у функцію повної густини станів (рис. 3.2) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину встановлено генезу зони провідності і валентних зон кристала і тонкої плівки CdS. Найнижчі валентні зони від -12 до -10 еВ сформовані s -станами S. Формування наступних зон, розташованих в енергетичному інтервалі від -9 до -6 еВ, спричинено внесками d -станів Cd. Вершина валентних зон переважно сформована p -станами сірки з домішкою p -станів кадмію. Своєю чергою, дно зони провідності сформовано, в основному, з p -станів Cd і S, а також з s -станами Cd. Ураховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичних спектрів та густини станів можемо припустити, що найменшу заборонену щілину формують прямі s - p -переходи [141].

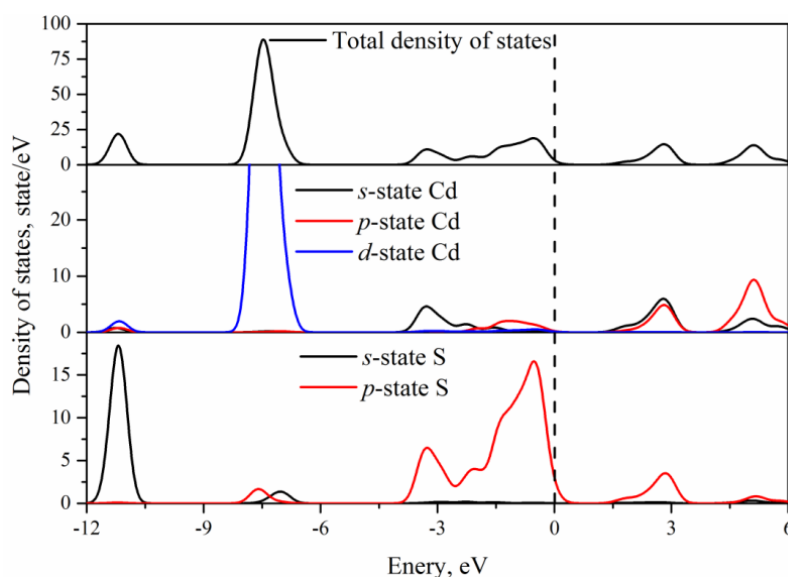


Рис. 3.2. Густина станів плівки CdS.

3.2.3. Оптичні характеристики тонкої плівки CdS

На основі співвідношень (3.30)–(3.33) розраховано функції діелектричної проникності ϵ тонкої плівки CdS (рис. 3.3). Зауважимо, що діелектричної функції побудовані для випадку неполяризованого світла.

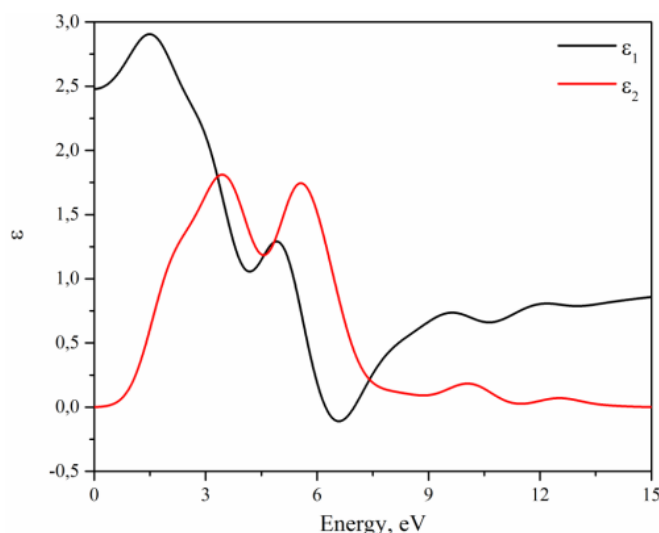


Рис. 3.3. Спектральні залежності дійсної та уявної складових діелектричної проникності ϵ тонкої плівки CdS.

Використавши співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано спектри оптичного поглинання і відбивання тонкої плівки CdS (рис. 3.4). Слід зазначити, що всі наведені оптичні функції не враховують оператор «scissor».

Бачимо, що відмінність розрахованих спектральних залежностей від експериментальних незначна. Тому, можемо припустити, що використану методику розрахунку можна успішно використати до прогнозування оптичних і енергетичних властивостей тонких плівок. Виходячи з розрахунків спектра відбиття (рис. 3.4, *a*), можемо припустити, що плівки CdS нечутливі до ультрафіолетового випромінювання з енергією понад 8 еВ.

Використання тонких плівок CdS перспективне для створення (формування) флуоресцентних вікон для сонячних елементів на основі поглинального шару CdTe та твердих розчинів на його основі, зокрема таких як $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$.

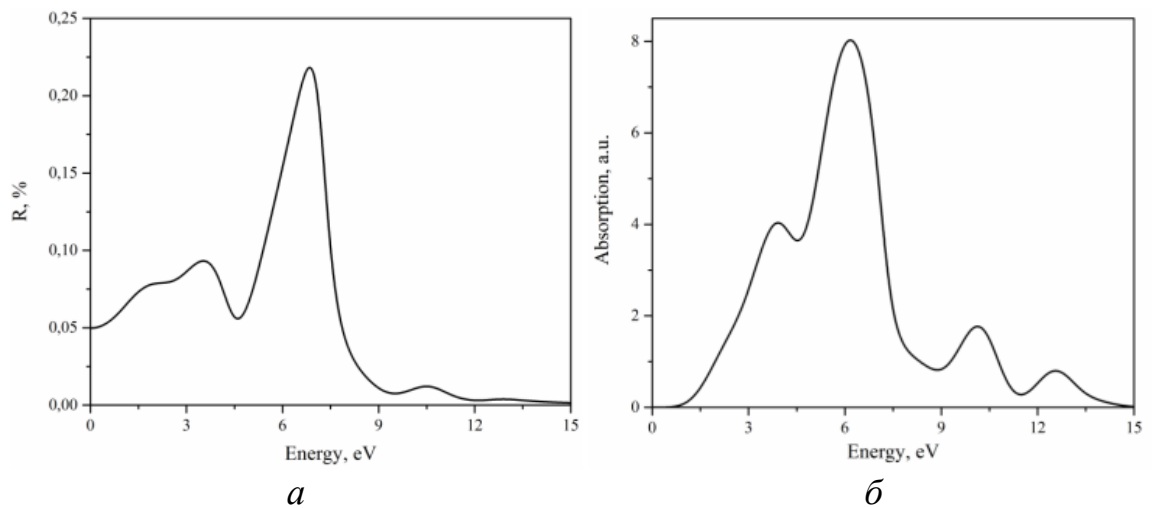


Рис. 3.4. Теоретично розраховані спектри оптичного відбивання (а) і поглинання (б) тонкої плівки CdS.

Створення контрольованого просторового розподілу складу таких твердих розчинів може забезпечити зміну ширини забороненої щілини за товщиною плівки і дозволить підвищити діапазон їх fotocутливості, що особливо важливо в сонячній енергетиці.

3.3. Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdSe

3.3.1. Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdSe

У випадку розрахунку електронного енергетичного спектра CdSe використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}}=260$ eV. Збіжність загальної енергії становила близько $5 \cdot 10^{-6}$ eV/атом. Електронна конфігурація для атомів є такою: Cd – [Kr] $4d^{10}5s^2$, Se – [Ar] $4s^24p^4$, де стан [Kr] і [Ar] належать до остова. Інтегрування по зоні Бріллюена виконувалося по сітці з $4 \times 1 \times 2$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака [170].

Оптимізацію атомних координат і параметрів елементарної комірки проведено з використанням методу Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [171] та аналогічних умов, що були використаних для сполуки CdS. Електронну енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками

зони Бріллюена у зворотному просторі: $\Gamma(0; 0; 0)$, $F(0; 0,5; 0)$, $Q(0; 0,5; 0,5)$, і $Z(0; 0; 0,5)$. для тонкої плівки.

Моделі плівки CdSe формували з масивного кристалу CdSe вздовж осі [001]. Відстань між формульними одиницями збільшувалась на 15 нм, утворюючи вакуумну щілину, щоб уникнути взаємодії між шарами.

Для узгодження абсолютних значень E_g CdSe проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E=0.71$ еВ. В результаті отримано теоретично розраховану електронну енергетичну діаграму для монокристалу і тонкої плівки завтовшки близько 9,5 нм.

На рис. 3.5 зображено повну електронну енергетичну діаграму плівки CdSe уздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Відмітка зонної структури, позначена як 0 еВ, збігається з рівнем Фермі. Заборонена зона – зоною прямого типу, що передбачає прямі оптичні переходи в точці Γ зони Бріллюена. Однак через низьку дисперсність енергетичних рівнів можливі також непрямі переходи за участі фононів, що не враховуються в розрахунках.

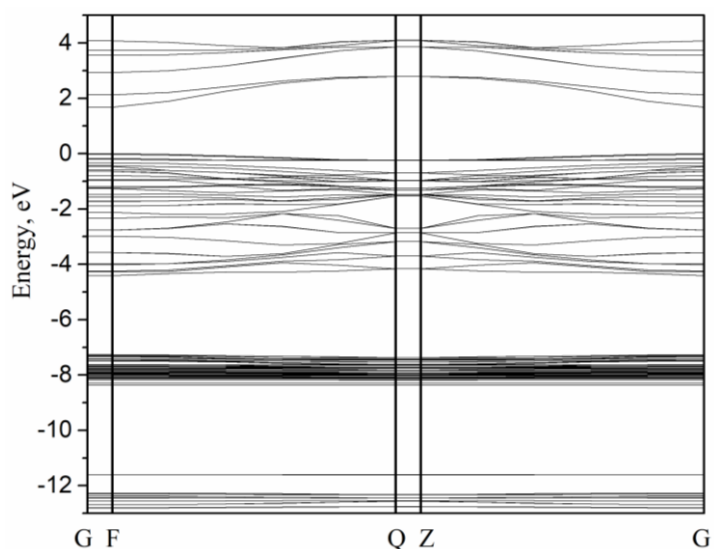


Рис. 3.5. Зонно-енергетична діаграма тонкої плівки CdSe.

Бачимо різницю анізотропії між валентною зоною і зоною провідності $E(k)$. Вершина валентного комплексу більш плоска, що викликано тим, що дірки мають меншу рухливість порівняно з електронами [172].

Така поведінка зумовлена зворотною залежністю ефективної маси електрона чи дірки та дисперсією енергетичних рівнів $E(k)$:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \quad (3.34)$$

Максимальна дисперсія $E(k)$ спостерігається для смуг в напрямку Γ -Z і Γ -F зони Бріллюена.

3.3.2. Електронна густина станів тонкої плівки CdSe

Аналіз парціальних внесків окремих станів у функцію повної густини станів (рис. 3.6) та парціальних внесків окремих зон в електронну густина дозволив визначити генезу формування зони провідності валентних зон тонкої плівки CdSe. Найнижчі зони, від -13 до -11 еВ, сформовані s -станами Se. Формування інших зон, розташованих у енергетичній інтервалі від -9 до -6 еВ, походить від внесків d -станів Cd. Це характерно і для інших кристалів та тонких плівок сполук групи $A^{II}B^{VI}$ (A – Cd, B – S, Te) [109], [141]. Вершина валентного комплексу сформована, в основному, з p -станів Se з домішкою p -станів Cd. Зі свого боку, дно зони провідності, в основному, формується p -станами Cd і Se, а також s -станами Cd.

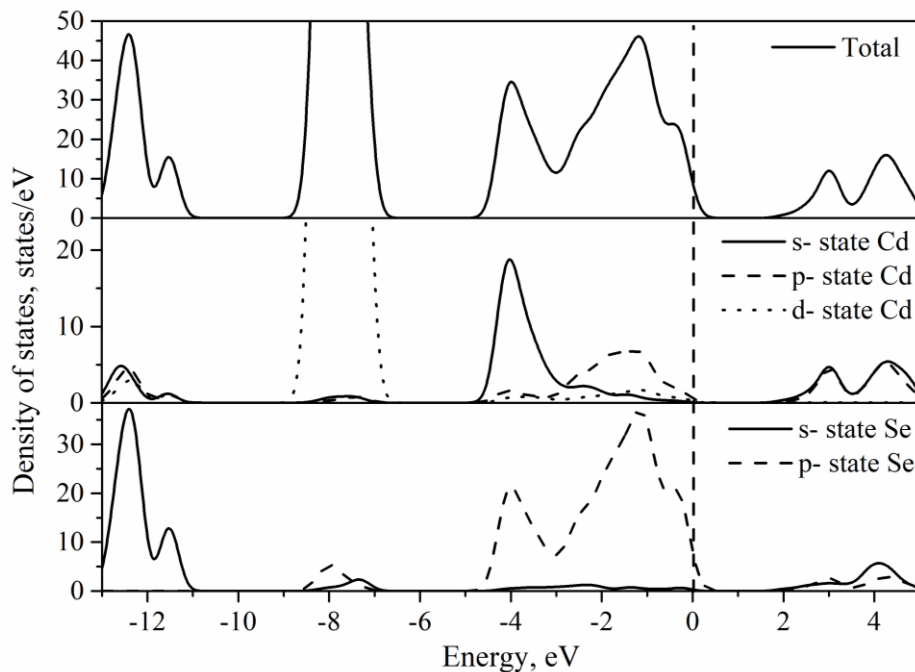


Рис. 3.6. Густина станів плівки CdSe [136].

Ураховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичного спектра та густини станів можемо припустити, що найменшу заборонену зону формують прямі *s-p*-переходи.

3.3.3. Оптичні характеристики тонкої плівки CdSe

На рис. 3.7 приведено спектри діелектричних функцій в поляризаційному світлі. На спектрах уявної частини діелектричної функції CdSe, побудованої в різних кристалографічних напрямках, (рис. 3.7, б) бачимо, що для першої критичної точки діелектричної функції край фундаментального поглинання виникає при енергії коло 1,8 еВ. Зі збільшенням енергії спостерігається типове швидке зростання $\varepsilon_2(\omega)$ [136]. Спостерігаємо значну анізотропію діелектричної функції залежно від оптичної поляризації.

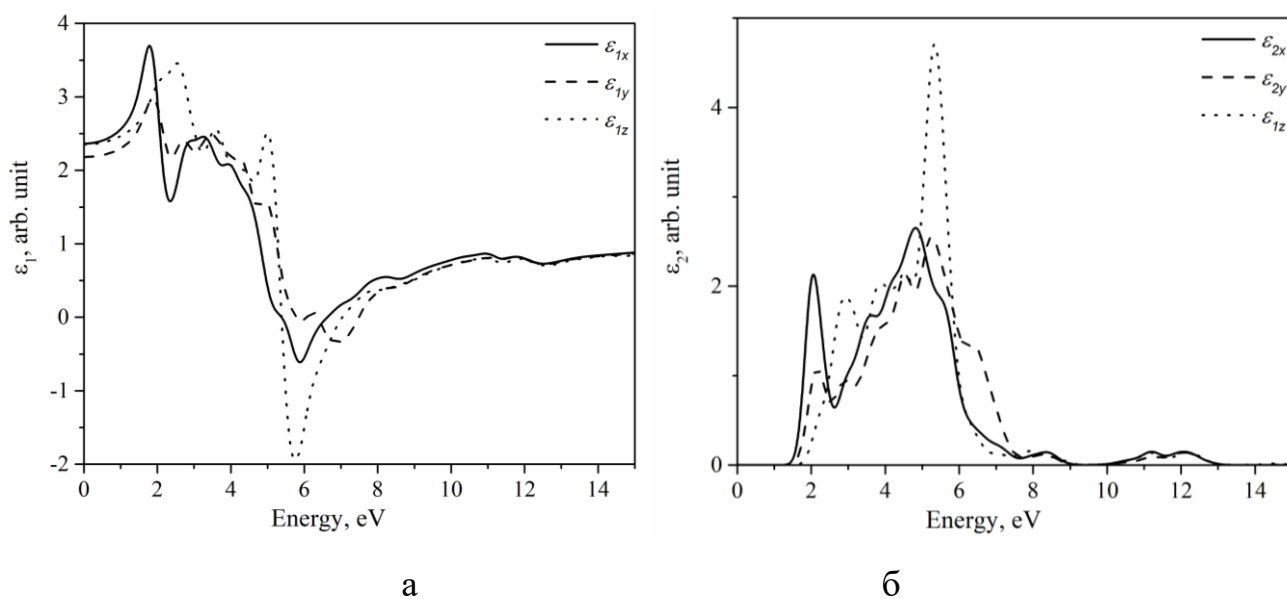


Рис. 3.7. Спектральні залежності дійсної (а) та уявна (б) складових діелектричної проникності плівки CdSe.

Спектральна залежність теоретично розрахованого коефіцієнта відбиття (рис. 3.8) дозволяє припустити, що плівки CdSe нечутливі до ультрафіолетового випромінювання, як і плівки CdS [141].

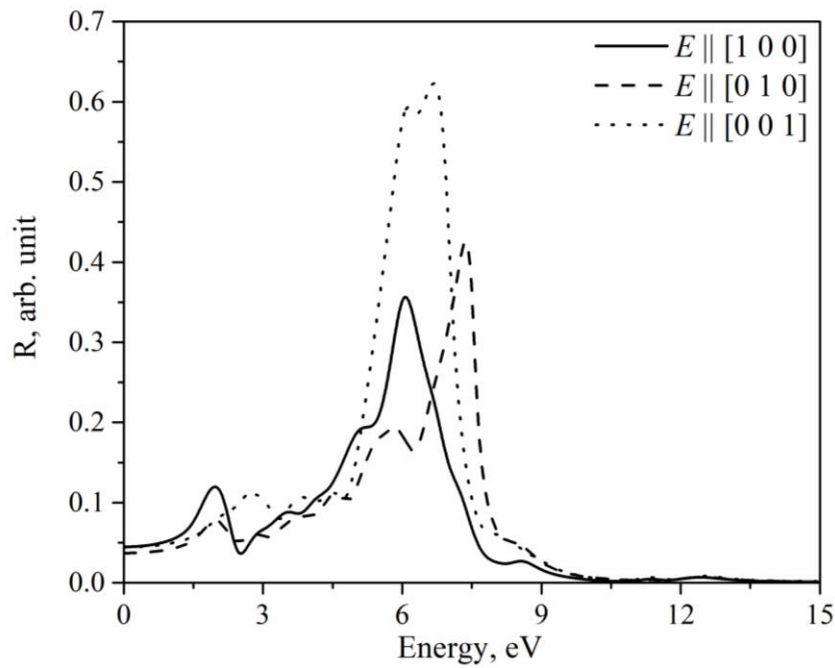


Рис. 3.8. Теоретично розраховані спектри оптичного відбиття плівки CdSe.

На основі розрахованих спектрів дійсної і уявної частин діелектричної проникності отримано спектральні залежності показників заломлення (n) і коефіцієнтів екстинкції (k) з використанням рівнянь (3.35) та (3.36).

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad (3.35)$$

$$k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}}. \quad (3.36)$$

Теоретично розраховану дисперсію показників заломлення плівки CdSe для видимої ділянки спектра представлено на рис. 3.9. Бачимо, що показники заломлення задовольняють співвідношенню $n_x > n_z > n_y$ для енергетичного інтервалу, меншого 2 еВ. В інтервалі 2–6 еВ співвідношення дещо інше $n_z > n_{x,y}$, та є протилежне в інтервалі 6–10 еВ. Крім цього, анізотропія показника заломлення в інтервалі вище 10 еВ практично не спостерігається.

Таке відхилення в динаміці зміни показника заломлення залежно від оптичної поляризації перспективне для прикладного використання.

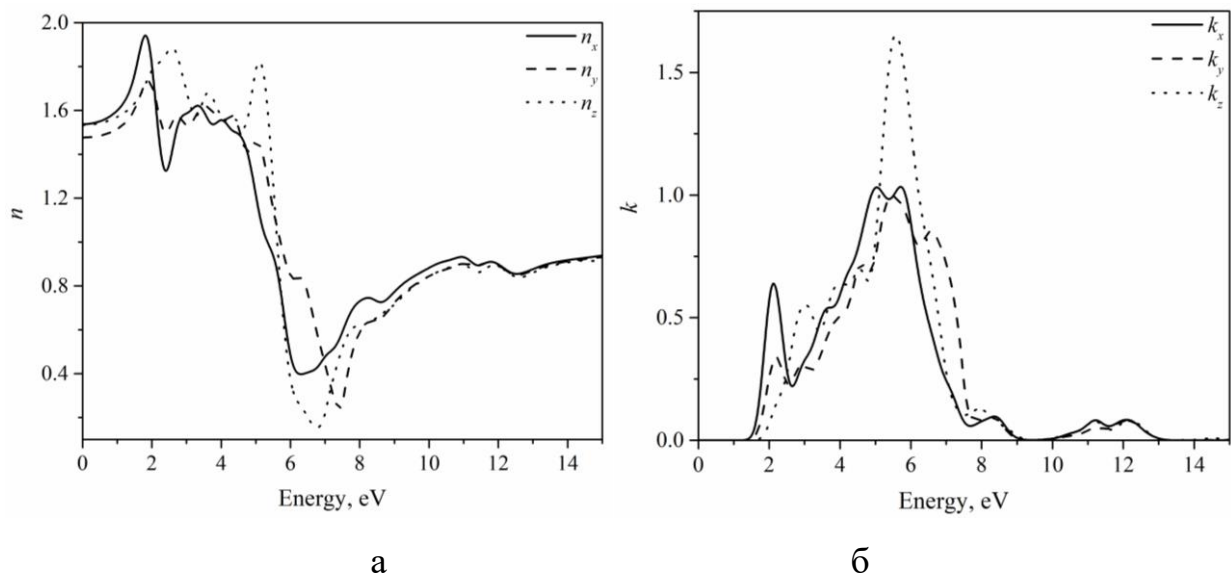


Рис. 3.9. Теоретично розраховані спектри показників заломлення (а) і коефіцієнта екстинкції (б) плівки CdSe.

Теоретично отримані значення показників заломлення, що виявилися меншими за експериментальні, можна пояснити негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, що не враховується у розрахунках (відхилення становить до 20 %). Спектр коефіцієнта екстинкції (рис. 3.9, б) підтверджує наявності анізотропії оптичних функцій, що спостерігається в зміщенні спектра в бік вищих енергій ($k_{x,y} < k_z$). Така поведінка, може бути, зумовлена структурними особливостями сполуки ($a=b \neq c$).

3.4. Електронно-енергетичний спектр та оптичні характеристики CdTe

3.4.1. Електронний енергетичний спектр монокристала і тонкої плівки CdTe

Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}}=290$ еВ. Збіжність загальної енергії становила близько 5×10^{-6} еВ/атом. Електронна конфігурація для атомів така: Cd-[Kr] $4d^{10}5s^2$, Te-[Kr] $5s^25p^4$, де стан [Kr] належить до остова. Інтегрування по зоні Бріллюена виконувалося по сітці з $2 \times 2 \times 2$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста-Пака [170].

Кристалічну решітку CdTe зображено на рис. 3.10.

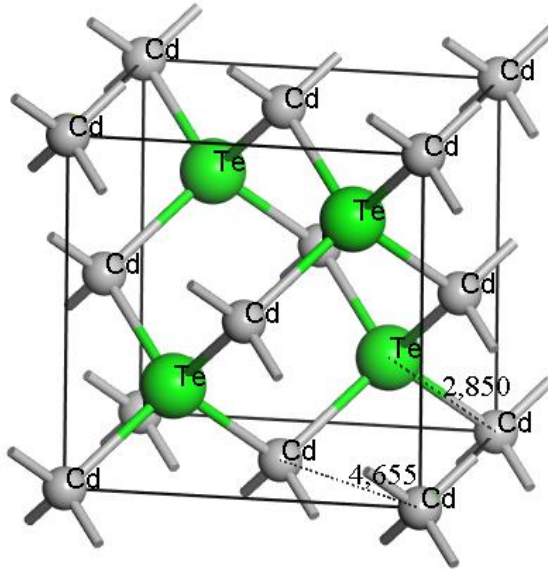


Рис 3.10. Кристалічна решітка CdTe (відстань між атомами в одиницях Å).

Електронну енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками зони Бріллюена у зворотному просторі: $\Gamma(0; 0; 0)$; $X(0.5; 0; 0)$, $R(0.5; 0.5; 0.5)$, $M(0.5; 0.5; 0)$, $F(0; 0.5; 0)$, $Q(0; 0.5; 0.5)$, $Z(0; 0; 0.5)$.

Моделі плівки CdTe формували з масивного кристала CdTe вздовж осі [100] кристалу. Відстань між формульними одиницями збільшували на 15 нм утворюючи вакуумну щілину, щоб уникнути взаємодії між шарами.

У випадку сполуки CdTe, для узгодження абсолютних значень E_g проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E=0,797$ еВ. У результаті отримано теоретично розраховану електронну енергетичну діаграму для монокристала і тонкої плівки завтовшки близько 10 нм.

У табл. 3.1 наведено експериментальні [109] та розраховані значення рівноважних параметрів елементарної комірки кристалу CdTe (рис. 3.10). Для визначення координат атомів знайдено таку конфігурацію координат, за якої повна енергія комірки мінімальна.

На рис. 3.11 зображено повну електронну енергетичну діаграму кристала та плівки CdTe вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Енергія відрахована від рівня Фермі (його положення відповідає точці 0 еВ).

**Експериментальні та рівноважні розраховані параметри структури
кристала CdTe**

Параметри	Експеримент (тонка плівка) [109]	Експеримент [134]	Рівноважні параметри (монокристал)
Просторова група	$F43m$	$F43m$	$F43m$
$a, \text{Å}$	6,4765(19)	6,28	6,31
$V, \text{Å}^3$	271,7(2)	247,673	251,239

Ураховуючи, що товщина плівки відповідає одній формульній одиниці елементарної комірки, можемо бачити наявність розмірного ефекту, який проявляється в зменшенні ширини забороненої зони.

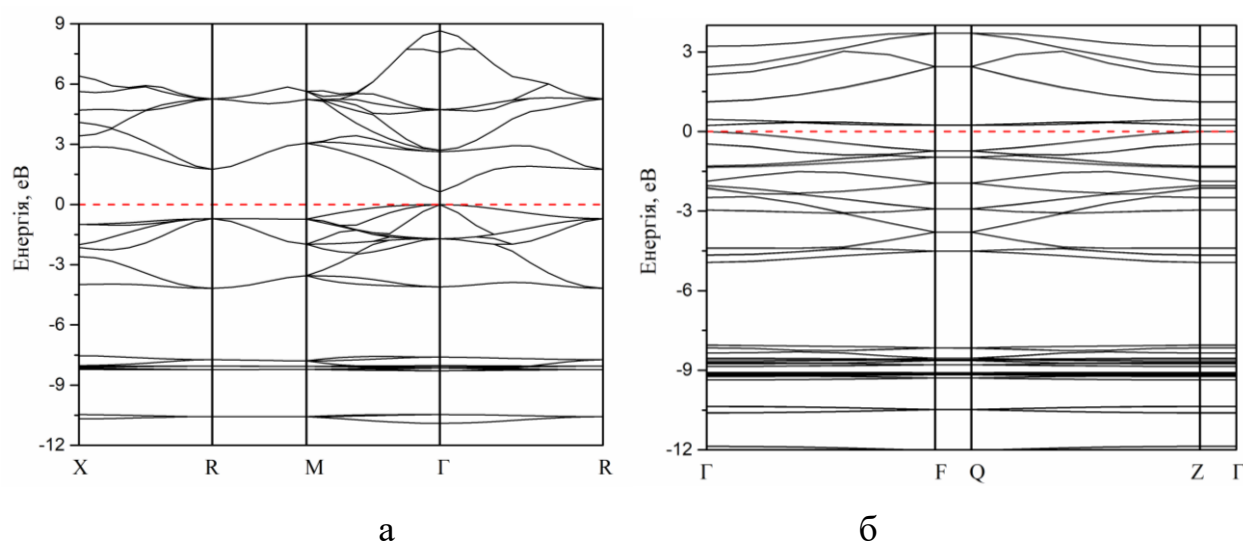


Рис. 3.11. Зонно-енергетична діаграма монокристала (а)
та тонкої плівки (б) CdTe.

Аналіз показує, що найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Отже, кристал характеризується прямою забороненою щільною.

3.4.2. Електронна густина станів тонкої плівки CdTe

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 3.12) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дав змогу визначити генезу зони провідності та валентних зон плівки CdTe.

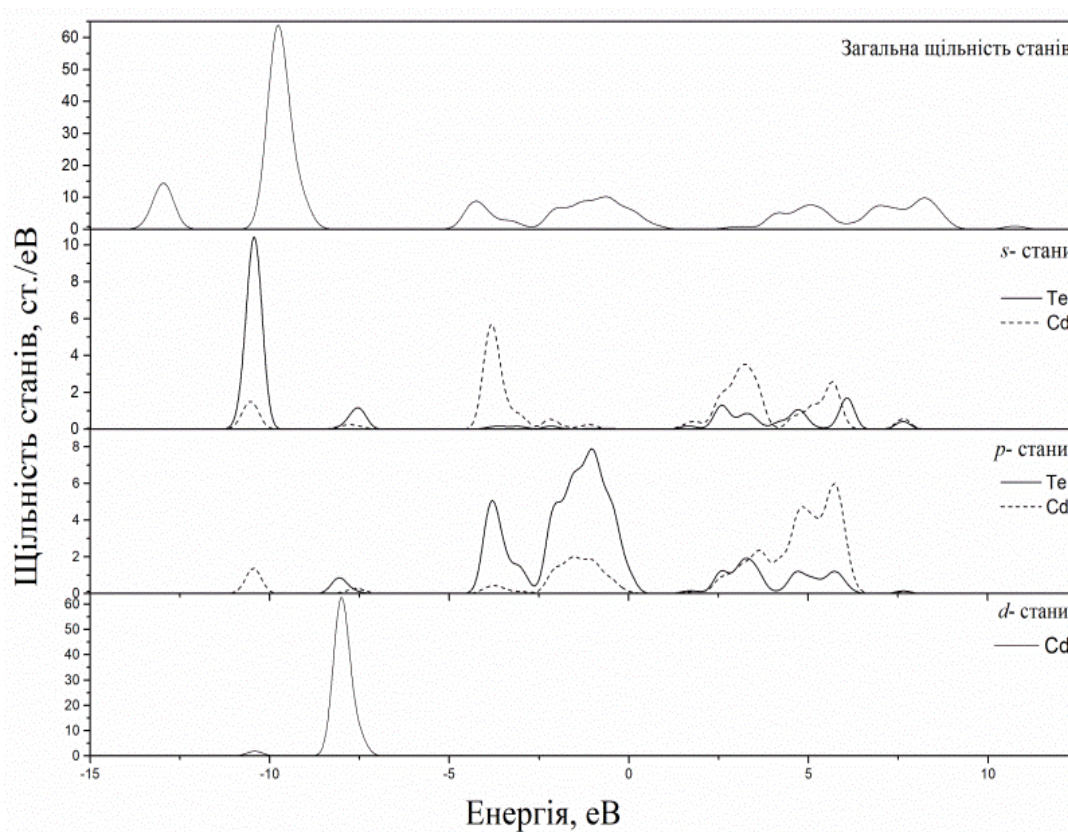


Рис. 3.12. Густина станів CdTe.

Найнижчі зони від -12 до -10 eV сформовані s -станами телуру та s -, p -станами кадмію. Наступні зони, що диспергують в енергетичному інтервалі від -10 до -5 eV, формуються внаслідок внесків d -станів Te. Вершина валентного комплексу практично сформована з p -станів Te та Cd. Натомість, дно зони провідності, в основному, сформовано p -станами Te і Cd з підмішуванням s -станів обох елементів. Ураховуючи правила відбору, результати розрахунків електронних енергетичних спектрів та густини станів можемо припустити, що найменшу заборонену щілину формують прямі s - p -переходи.

3.4.3. Оптичні характеристики тонкої плівки CdTe

Згідно методики, описаної в пункті 3.1.3, розраховано спектральну залежність діелектричної проникності тонкої плівки CdTe в неполяризованому світлі (рис. 3.13).

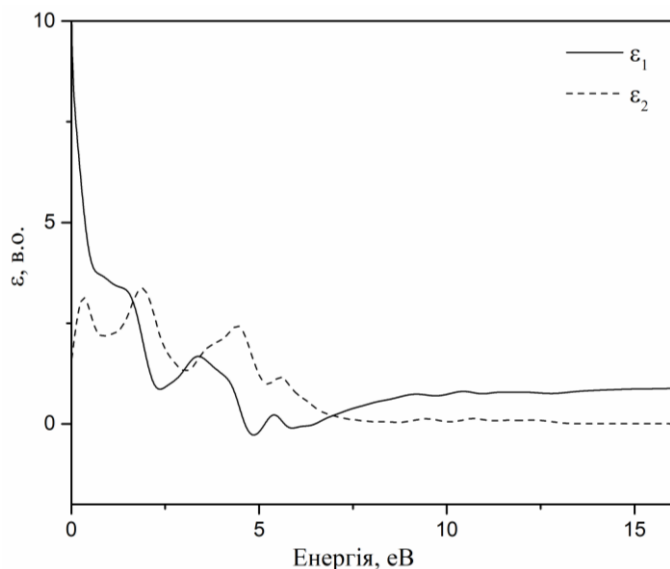


Рис. 3.13. Спектральні залежності дійсної та уявної складових діелектричної проникності ϵ тонкої плівки CdTe.

Спектри фотопровідності $\sigma(\hbar\omega)$ CdTe (рис. 3.14) було отримано на основі їх співвідношення з діелектричною функцією $\epsilon(\hbar\omega)$ з використанням відповідної зонної структури, розрахованої з перших принципів.

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon - 1). \quad (3.37)$$

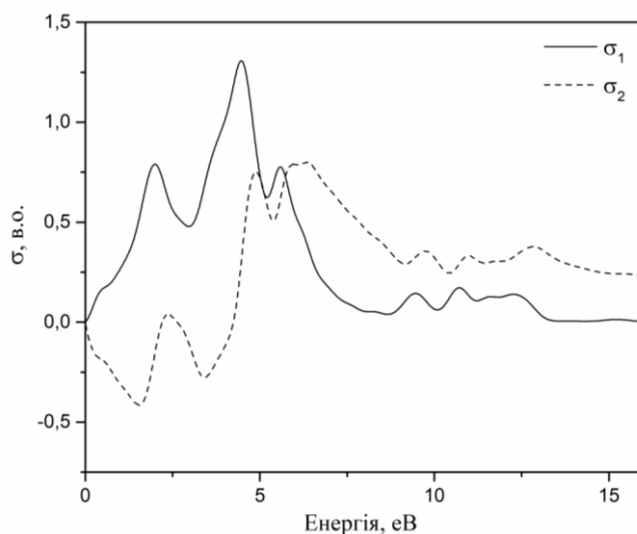


Рис. 3.14. Дійсна та уявна складові спектрів фотопровідності $\sigma(\hbar\omega)$

тонкої плівки CdTe.

Теоретично розраховані спектри оптичного поглинання та відбивання представлено на рис. 3.15.

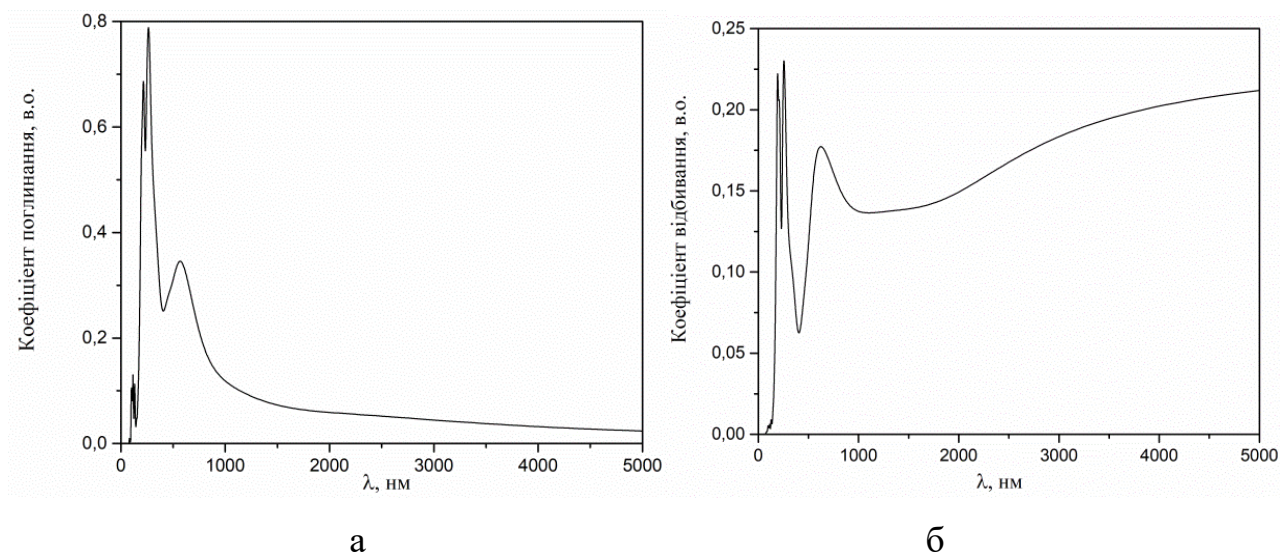


Рис. 3.15. Теоретично розраховані спектри оптичного поглинання (а) та відбивання (б) тонкої плівки CdTe.

У даному розділі розраховано електронний–енергетичний спектр $E(k)$ монокристалів та тонких плівок халькогенідів кадмію з використанням теорії функціонала густини. Встановлено, що монокристали і в тонкі плівки CdS, CdSe, CdTe володіють прямою забороненою щільною, локалізованою в Γ -точці зони Бріллюена.

На основі розрахунків електронної енергетичної структури вперше виявлено, що дисперсія енергетичних рівнів зменшується при переході від монокристалічного масивного зразка до тонкої плівки халькогенідів кадмію.

Вперше встановлено, що максимальна дисперсія $E(k)$ електронних енергетичних спектрів халькогенідів кадмію у випадку тонкої плівки спостерігається для смуг в напрямку Γ –Z і Γ –F зони Бріллюена.

Порівняння теоретичних результатів розрахунку електронного енергетичного спектру із експериментальними відомостями дозволило

встановити заниження положення теоретично розрахованих енергетичних рівнів, що було приведено відповідність із експериментальними відомостями використанням оператора «scissor».

Розподіл щільності станів електронного енергетичного спектру для монокристалічних зразків та тонких плівок сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($A = Cd, B = S, Se, Te$) дозволив становити, що вершина валентного комплексу сформована переважно p -станами халькогену (S, Se, Te), а дно зони провідності – s - та p -станами Cd . Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання прямозонними переходами в кадмій–халькогенідній підрешітці.

На основі результатів розрахунку електронного енергетичного спектру визначено спектральну залежність діелектричних функцій для тонких плівок халькогенідів кадмію. Використовуючи співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано спектральні залежності основних оптичних характеристик (коефіцієнт поглинання, відбивання, екстинкції, показник заломлення, оптичну провідність). Виявлено заниження розрахункових значень для показника заломлення в порівнянні із відомими експериментальними даними.

Література до розділу

[109, 134, 136, 141, 146–172]

РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ

4.1. Основи взаємодії світла з речовиною

Взаємодія світла з твердими речовинами відбувається за різними механізмами, залежно від типу матеріалу та діапазону досліджуваних довжин хвилі. Поширення світла в середовищі відбувається за класичною теорією: падаюче випромінювання збуджує атоми середовища, викликаючи вторинне вимушене випромінювання осциляторів атома, якими є валентні (зовнішні) електрони. Ці електрони ще називають оптичними. Вторинне випромінювання оптичних електронів когерентне між собою і з первинним випромінюванням. Під час накладання вони інтерферують, утворюючи прохідну хвилю, яка розповсюджується в напрямку первинної, а її фазова швидкість залежить від частоти, яка може бути як більшою так і меншою від значення фазової швидкості первинної. Під час проходження світла в оптично неоднорідному середовищі виникає розсіювання світла, як результат накладання первинного та вторинного випромінювань.

Діелектричні матеріали зазвичай прозорі до видимого діапазону довжин хвиль, тоді як більшість напівпровідників непрозорі, але прозорі для інфрачервоного випромінювання. На відміну від діелектриків, метали виглядають блискучими, оскільки відбивають електромагнітні хвилі практично у всьому діапазоні довжин хвиль, включаючи ультрафіолетовий інтервал. Оптичні властивості твердих тіл залежать від їх хімічного складу та структурних властивостей і змінюються для кожного матеріалу. Однак, одного параметра – показника заломлення n , достатньо для характеристики оптичних властивостей досліджуваного матеріалу.

Світло описується як поперечна електромагнітна хвиля, і складається з електричного та магнітного полів, що коливаються перпендикулярно напрямку

поширення на оптичних частотах у межах 10^{13} – 10^{17} Гц. Цей діапазон частот включає ультрафіолетовий, видимий та інфрачервоний діапазони. З іншого боку, тверді тіла складаються із заряджених частинок, негативних електронів та позитивних іонів, що формують електричні диполі, які можуть поляризуватися під дією електричного поля. Отже, коли електромагнітне випромінювання потрапляє на матеріал, воно взаємодіє з речовиною, поляризуючи молекулярні одиниці, створюючи коливальні дипольні моменти. Ця взаємодія приводить до декількох спостережуваних оптичних явищ, таких як відбиття, пропускання, поглинання, або розсіювання. Класична модель поширення світла передбачає, що коливальне електричне поле може взаємодіяти з декількома різними типами дипольних осциляторів усередині матеріалу. З різними диполями, залежно від їх маси взаємодіють, як правило, світлові хвилі з різного діапазону частот.

Лоренц запропонував твердження, що електрони, пов'язані з ядром атома, поводяться як осцилятори. Тобто електрони поводяться так, ніби їх тримають пружини і піддаються лінійній відновлювальній силі, тому коливаються (рис. 4.1).

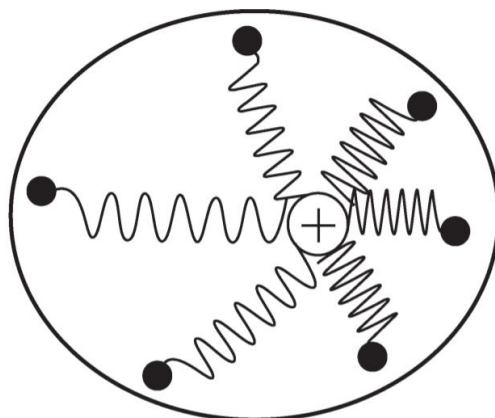


Рис. 4.1. Класична модель генератора багатеелектронного атома. Чорні кружечки – електрони, пов'язані з позитивним ядром пружинами, які представляють електростатичні відновлювальні сили між зарядженими частинками [173].

Таке зображення атома може здатися суперечним звичайній картині електронів, що обертаються навколо ядра, однак це справедливо щодо взаємодії легкої речовини. Резонансна частота такого осцилятора обернено пропорційна його зведеній масі μ , яка визначається співвідношенням (4.1):

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}, \quad (4.1)$$

де m_N і m_e – маси ядра і електронів відповідно. Тоді резонансна частота ω_0 пов'язана зі зведеною масою μ :

$$\omega_0 \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}}. \quad (4.2)$$

Ураховуючи, що $m_N \gg m_e$, можна вважати, що $\mu \approx m_e$, і вказує, що резонансну частоту осцилятора визначає менша маса електронів. Отже, резонансні електронні коливання доступні в ультрафіолетовому та видимому інтервалах спектра. У твердих тілах, згідно квантової теорії, резонансні частоти відповідають збудженню електронів з валентної зони в зону провідності.

Інший тип диполів, що проявляється в середовищі, заснований на парах заряджених атомів, що коливаються навколо свого рівноважного положення в твердому тілі (рис. 4.2).

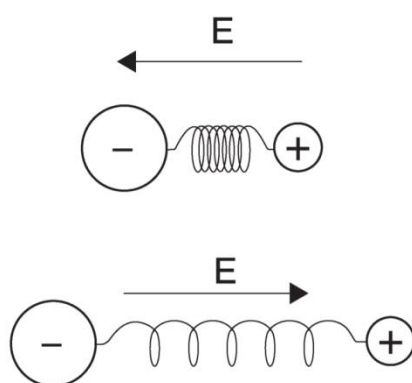


Рис. 4.2. Класична модель міжатомного коливального осцилятора. Хімічний зв'язок представлений як пружина, а заряджені іони коливаються навколо свого рівноважного положення під дією коливного електричного поля [173].

Кожен атом має різну електронегативність, отже, електронна густина на атомних парах спотворюється і призводить до дисбалансу заряду, який може взаємодіяти з електричним полем світлової хвилі. При цьому утворюються коливальні диполі, які передбачають рух атомного ядра. За аналогією з рівняннями (4.1) та (4.2) робимо висновок, що резонансні коливання будуть виникати на низьких частотах в інфрачервоній області. Квантова теорія показує, що атоми кристалічної решітки колективно генерують квантовані хвилі решітки, які називають фононами.

4.1.1. Коливання вільного електрона

На відміну від зв'язаних електронів із електронної моделі осцилятора (рис. 4.1), вільні електрони можуть рухатися, не піддаючись відновлювальній силі. Вони відповідають електронам провідності, присутнім у металах і, меншою мірою, у легованих напівпровідниках. Модель вільного електронного осцилятора, в основному, використовується для опису оптичних властивостей металів, таких як коефіцієнт відбивання. Вільні електрони добре описані як звичайний осцилятор з природною резонансною частотою $\omega_0 = 0$.

Зв'язок між прикладеним електричним полем E і отриманою поляризацією середовища P виражається через діелектричну сприйнятливість χ :

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (4.3)$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму. Загалом можна визначити три внески в діелектричну сприйнятливість (рис. 4.3).

У випадку застосування поля в радіо- або мікрохвильовій області, коливання є досить повільними, щоби полярні молекулярні одиниці могли переорієнтуватися та впорядкуватися у напрямку поля. Характерний час для орієнтаційного руху досить тривалий і цей внесок швидко втрачається коли молекули не можуть слідувати за полем, коливаючись із більшою частотою. Коли поле досягає оптичної частоти, проявляються два інших внески – коливний та електронний диполі, згадані вище.

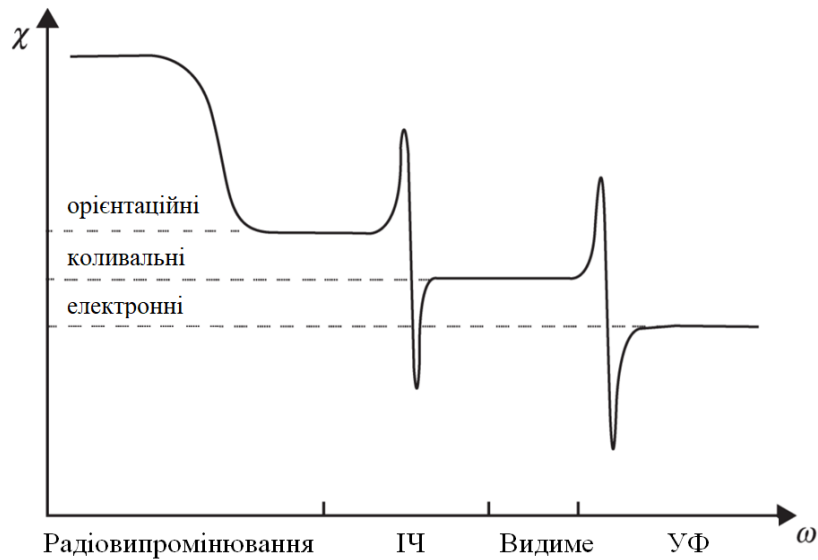


Рис. 4.3. Вклад в поляризацію середовища залежно від оптичної частоти випромінювання.

Вібраційні диполі передбачають спотворення хімічного зв'язку і є найбільш повільним процесом, що відбувається лише в інфрачервоній області. Цей внесок втрачається на видимих частотах і залишає лише швидкі процеси електронної поляризації. Тому поляризація визначається функцією вищих порядків:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \right). \quad (4.4)$$

Це спричиняє нелінійні ефекти, такі як самофокусування та генерацію другої чи третьої гармонік. Однак сприйнятливість вищого порядку $\chi^{(n)}$ дуже мала, і ці ефекти важливі лише для джерел світла дуже високої інтенсивності, таких як лазери.

4.1.2. Модель дипольного осцилятора

У моделі Лоренца зв'язані електрони поведуться як гармонічні осцилятори і обмежуються коливаннями зі своєю природною резонансною частотою ω_0 . Згадані осцилятори також піддаються силі демпфування, що відповідає опору руху внаслідок колізійних процесів. Рівняння руху набуває вигляду:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0 x \right) = qE, \quad (4.5)$$

де x – зміщення в напрямку E , γ – коефіцієнт демпфування, m – маса електрона і q – його заряд.

Проходження електромагнітної хвилі через середовище спричиняє коливну дію на електрони, змушуючи їх коливатись вгору та вниз. Іншими словами, ці електронні диполі піддаються вимушеному колюванню, індукованому електричним полем, що періодично змінюється з часом. Електричне поле, спричинене атомними диполями,

$$E = E_0 e^{i\omega t}, \quad (4.6)$$

де ω – частота світла.

Електричне поле світлової хвилі спричиняє колювання диполя на власній частоті ω_0 , а зміщення диполів коливається відповідно до співвідношення:

$$x = x_0 e^{i\omega t}. \quad (4.7)$$

Розв'язок рівняння (4.5) набуває вигляду:

$$x = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E. \quad (4.8)$$

Натомість атомний дипольний момент p , індукований зміщенням електронів,

$$p = qx = \frac{q^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E. \quad (4.9)$$

Для середовища з N атомів на одиницю об'єму загальна поляризація

$$P = N \frac{q^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E. \quad (4.10)$$

Співвідношення (4.10) містить лише одну природну частоту ω_0 , а отже, у середовищі виникає лише один тип осциляцій. Однак, більшість оптичних матеріалів складаються з атомів різного виду, які описуються декількома характерними резонансними частотами ω_j . Допустимо, що кожен атом коливається окремо і додаємо внески всіх осциляторів:

$$P = \left(\frac{q^2}{m} \cdot \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \right) E. \quad (4.11)$$

Зіставивши рівняння (4.3) та (4.11), отримуємо співвідношення для діелектричної сприйнятливості χ середовища:

$$\chi = \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (4.12)$$

Крім того, ураховуючи, що поляризація P зв'язана з вектором електричної індукції D :

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_0 E + P, \\ D &= \varepsilon E, \end{aligned} \quad (4.13)$$

тут ε – діелектрична стала середовища.

Проникність ε , зазвичай, виражають відносно пропускну здатності вакууму ε_0 у перерахунку на безрозмірнісну величину $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$. Відносна діелектрична проникність прозорого середовища ε_r зв'язана з показником заломлення середовища n :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r} \quad (4.14)$$

Показник заломлення – величина, яка залежить від довжини хвилі, і в поглинальних середовищах стає комплексною величиною. Комплексний показник заломлення

$$\tilde{n} = n + ik, \quad (4.15)$$

де n – реальний показник заломлення, який визначається як відношення швидкості світла у вакуумі до швидкості світла в середовищі $n = c/v$, а k – коефіцієнт екстинкції, що безпосередньо зв'язаний із коефіцієнтом поглинання α .

В області оптичних частот, де $\mu_r = 1$,

$$\tilde{n} \approx \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}. \quad (4.16)$$

Зіставлення рівнянь (4.3) та (4.13) дозволяє встановити співвідношення між n і χ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= 1 + \chi, \\ \tilde{n}^2 &= 1 + \chi. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Отже, використовуючи співвідношення (4.12) та (4.17), отримуємо співвідношення для показника заломлення n в рамках моделі дипольного осцилятора:

$$\tilde{n}^2 = 1 + \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (4.18)$$

4.1.3. Показник заломлення

Комплексний показник заломлення \tilde{n} достатній для характеристики оптичних властивостей твердого тіла. Реальна частина показника заломлення n описує зміну швидкості або довжини хвилі, що поширюється з вакууму в середовище, тоді як уявна частина є мірою швидкості дисипації хвилі в середовищі.

Використовуючи рівняння (4.18), можна передбачити поведінку \tilde{n} з довжиною хвилі. На частотах ω нижче резонансної частоти ω_j , коефіцієнт ω^2 і $i\gamma_j \omega$ значно менші ніж ω_j^2 , і в першому наближенні \tilde{n} є сталим. Коли ω досягає резонансної частоти ω_j , коефіцієнт $(\omega_j^2 - \omega^2)$ прямує до нуля, і оскільки коефіцієнт $i\gamma_j \omega$ дуже малий, значення \tilde{n} різко зростає і формує резонансну лінію (рис. 4.4).

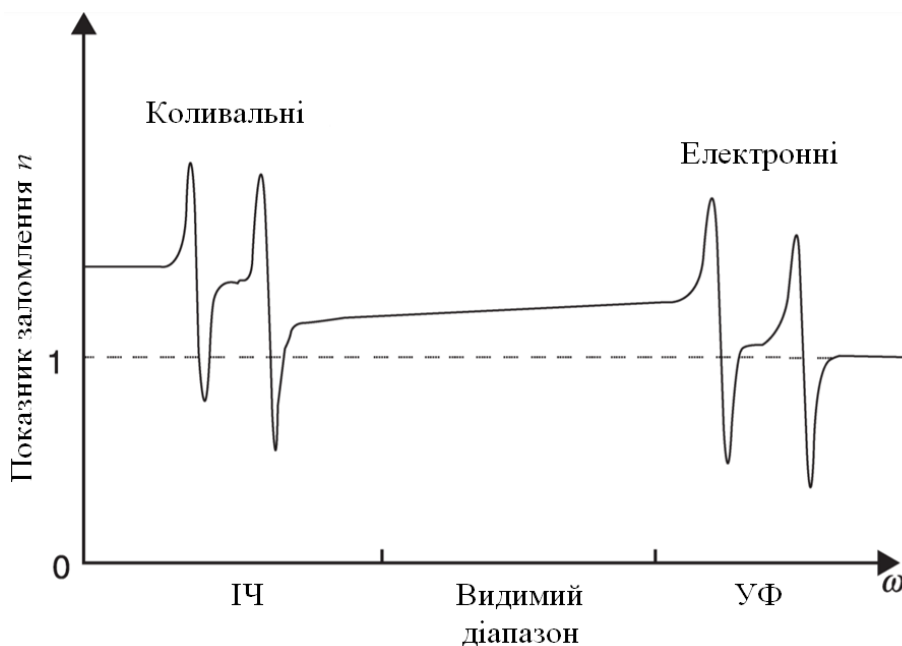


Рис. 4.4. Залежність показника заломлення від частоти випромінювання.

Однак за більш детального аналізу рівняння (4.18) можна побачити, що \tilde{n} не є абсолютно сталим між резонансними лініями. Із підвищенням ω знаменник дещо зменшується, тому \tilde{n} збільшується повільно з частотою. Показник заломлення дещо більший для хвилі вищої частоти. Ось чому скляна призма заломлює синє світло сильніше ніж червоне світло. Це явище називається дисперсією.

Іншим важливим висновком з рівняння (4.18) є те, що оскільки $(\omega_j^2 - \omega^2)$ прямує до нуля на резонансній частоті, коефіцієнт $i\gamma_j\omega$ домінує і \tilde{n} стає майже повністю уявним. Коефіцієнт заломлення \tilde{n} , в основному, керується коефіцієнтом екстинкції k . Він асоціюється з γ_j та відповідає силі тертя, що викликає втрату енергії та стає домінуючим ефектом під час резонансу. Також, резонансна область пов'язана зі сильним загасанням, або поглинанням хвилі. Навпаки, між резонансними частотами показник заломлення майже цілком дійсний, оскільки уявна частина $i\gamma_j\omega$ незначна порівняно з $(\omega_j^2 - \omega^2)$. Поглинання тоді незначне і ця область відповідає області прозорості матеріалу. Насправді можна припустити, що $\tilde{n} = n$ в області прозорості, тому таблиці оптичних констант прозорих оптичних матеріалів подають лише реальну частину показника заломлення n . Однак за резонансних частот по обидва боки області прозорості, поглинання стає значним, і уявну частину показника заломлення необхідно враховувати згідно співвідношення (4.15).

Якщо показник заломлення n є складною величиною, то ε_r також повинна бути складною (4.16). Отже, можна визначити комплексну діелектричну сталу за допомогою співвідношення:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (4.19)$$

Оскільки обидва параметри описують оптичні властивості твердого тіла, тому \tilde{n} або ε_r називають оптичними функціями матеріалу.

Використовуючи рівняння (4.16) та (4.19), можна встановити зв'язок між дійсною та уявною частинами \tilde{n} та ε_r :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (4.20)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (4.21)$$

Бачимо, що \tilde{n} та ε_r не є незалежними змінними, але дійсну і уявну частину ε_r можна обчислити, знаючи дійсну і уявну частину \tilde{n} , і навпаки.

Крім того, можна показати, що дійсна та уявна частини кожного окремого параметра також не є незалежними, але можуть бути обчислені за допомогою співвідношень Крамерса–Кроніга:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 + \omega^2} d\omega', \quad (4.22)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 + \omega^2} d\omega'. \quad (4.23)$$

Тут ω' – реальна кутова частота системи, що є змінною інтегрування, ω – реальна змінна, характерна кутова частота системи.

Аналіз показує, що для визначення всіх інших оптичних параметрів потрібно знати лише одну дійсну або одну уявну частину в широкому діапазоні частот. Взаємодія світла з речовиною насправді характеризується єдиною незалежною дійсною величиною [173].

4.1.4. Показник поглинання

Усі електромагнітні явища описуються рівняннями Максвелла. Форма електромагнітної хвилі, що поширюється через середовище, отримується шляхом розв'язання рівняння Максвелла. Для хвилі, що поширюється вздовж осі z через однорідне, оптично ізотропне середовище, форму коливального електричного поля задають:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad (4.24)$$

де k – хвильовий вектор, а ω – кутова частота світлової хвилі. Для хвилі, що поширюється в оптично прозорому середовищі з показником заломлення n ,

$$k = \frac{n\omega}{c}. \quad (4.25)$$

Однак, показник заломлення для оптичного матеріалу, що має області поглинання, складний. Тому, рівняння (4.25) слід переписати у вигляді:

$$k = \frac{\tilde{n}\omega}{c} = \frac{(n - ik)\omega}{c}. \quad (4.26)$$

Підставляючи такий вираз для хвильового вектора у рівняння (4.24), отримуємо вираз з двома експонентними членами:

$$E(z, t) = E_0 e^{i((n+ik)\omega z/c - \omega t)} = E_0 e^{-k\omega z/c} e^{i(n\omega z/c - \omega t)} \quad (4.27)$$

Коефіцієнт $e^{i(n\omega z/c - \omega t)}$ являє собою хвилю, що рухається зі швидкістю $v = c/n$, тоді як коефіцієнт $E_0 e^{-k\omega z/c}$ являє собою амплітуду цієї хвилі, яка послаблюється експоненційно в напрямку z . Інтенсивність хвилі I пропорційна квадрату амплітуди, так що

$$I \propto e^{-\frac{2k\omega z}{c}}, \quad I \propto e^{-\alpha z}, \quad (4.28)$$

де α – коефіцієнт поглинання, який визначають за допомогою абсорбційної спектроскопії. Отже, отримуємо важливу залежність, що зв'язує значення коефіцієнтів поглинання та екстинкції:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}. \quad (4.29)$$

Слід зазначити, що на поляризацію дипольних осциляторів впливає не лише електричне поле світла. Поле, сформоване кожним диполем, впливатиме на всі інші диполі поблизу. Можна наблизити цей внесок, урахувуючи вплив диполів у локальній сфері. Результат цього наближення відомий як рівняння Клаузіуса–Моссотті, яке є точним для ізотропного середовища, такого як кубічні кристали:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\chi}{3}. \quad (4.30)$$

4.2. Спектральні залежності оптичних характеристик тонких плівок халькогенідів кадмію

4.2.1. Визначення оптичних параметрів

Для монохроматичного випромінювання зв'язок між потоком, який падає на речовину, відбитим, поглинутим і розсіяним середовищем потоком випромінювання та потоком, який вийшов із середовища, визначається рівністю [174]:

$$R(\lambda) + S(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1, \quad (4.31)$$

де $R(\lambda)$, $S(\lambda)$, $A(\lambda)$, $T(\lambda)$ – спектральні коефіцієнти відбивання, розсіювання, поглинання і пропускання відповідно.

Для інтегрального потоку випромінювання рівність аналогічна:

$$R + S + A + T = 1. \quad (4.32)$$

Відбиття світла на поверхні твердого тіла описується коефіцієнтом відбиття R , який визначають як відношення відбитої інтенсивності I до інтенсивності падаючого I_0 світла (рис. 4.5).

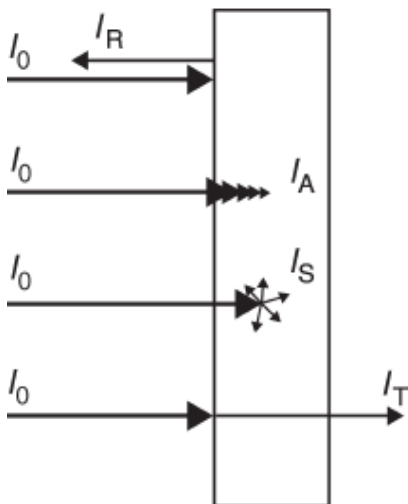


Рис. 4.5. Представлено чотири основних оптичних процеси, що відбуваються з пучком світла, коли він поширюється крізь плівку прозорого матеріалу.

У випадку нормального падіння променів на плоску поверхню спостерігається дзеркальне відбиття, яке описується складним показником заломлення згідно рівняння Френеля:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (4.33)$$

Поглинання відбувається, коли частота світла досягає природного резонансу деяких дипольних осциляторів у середовищі. Енергія електромагнітної хвилі частково переноситься на матеріал і зазвичай розсіюється у вигляді тепла. Отже, інтенсивність світла послаблюється під час поширення через матеріал, а ефективність загасання кількісно визначається коефіцієнтом поглинання α . Інтенсивність зменшується експоненційно з відстанню z відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (4.34)$$

де I_0 – інтенсивність падаючої хвилі.

Розсіювання – це процес, за допомогою якого світло перенаправляється в різні боки через флуктуації мікроскопічної густини в зразку, що утворюються дефектами, домішками, або структурними неоднорідностями. Інтенсивність світла, що поширюється у прямому напрямку, зменшується під дією розсіювання, і її можна кількісно визначити, аналогічно поглинанню. Інтенсивність експоненційно залежить від відстані z , згідно закону:

$$I(z) = I_0 e^{-Sz}, \quad (4.35)$$

де I_0 – коефіцієнт розсіювання.

Коли центр розсіювання менший за довжину хвилі світла, це явище називається релєївським розсіюванням і коефіцієнт розсіювання S змінюється пропорційно оберненій величині довжини світлової хвилі в четвертому степені:

$$S(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4}. \quad (4.36)$$

У загальному випадку все світло, яке поглинається матеріалом під час проходження крізь нього, $\alpha_{tot} = \alpha + S$. Однак внесок розсіювання, як правило, набагато слабший ніж поглинання, і ним можна знехтувати і, таким чином, отримуємо, що $\alpha_{tot} \approx \alpha$.

Пропускання відбувається тоді, коли світло не відбивається, не поглинається і не розсіюється. Пізніше промінь проходить крізь зразок, і частка світла, що виходить із задньої поверхні (рис. 4.5), кількісно визначається як коефіцієнт пропускання T . Якщо знехтувати розсіюванням порівняно з поглинанням, то для збереження енергії потрібно щоб:

$$R + A + T = 1. \quad (4.37)$$

Коефіцієнт пропускання можна визначити на основі інтенсивності падаючого променя I_0 , що проходить через зразок завтовшки l . У цьому випадку потрібно враховувати відбиття світла від передньої поверхні, а також від зворотної поверхні, коли воно виходить із зразка. Вираз для коефіцієнта пропускання, що враховує подвійне відбиття:

$$T = (1 - R)^2 e^{-al}. \quad (4.38)$$

Слід зазначити, що у випадку строгого аналізу процесу пропускання рівняння (4.38) повинне містити багаторазове відбиття оптичного променя між передньою та задньою поверхнями у внутрішній частині зразка. У цьому випадку модифіковану версію рівняння (4.38) можна одержати шляхом сумування інтенсивностей багаторазових відбиттів, проте інтерференційні ефекти ускладнюють визначення n .

Вимірювання пропускання та відбиття можна отримати за допомогою звичайних спектрометрів. Для покриття всієї оптичної спектральної області необхідно використовувати два типи спектрометрів. Спектрометри FTIR (ІЧ-Фур'є-спектрометр) дозволяє охоплювати інфрачервоний та ближній інфрачервоний домени. Ультрафіолетові спектрометри з ультрафіолетовим випромінюванням використовують вольфрамову та дейтерієву лампи та охоплюють спектр від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного діапазонів. Використовуючи рівняння (4.29), (4.33) та (4.38), отримані таким чином результати вимірювання відбивання і пропускання використовуються для обчислення дійсної та уявної складової оптичних функцій в усьому оптичному діапазоні довжин хвиль.

4.2.2. Оптичні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію та спектральна залежність їх оптичних характеристик

Спектральну залежність оптичного пропускання та відбивання отриманих зразків у видимій та ближній інфрачервоній ділянках досліджували за кімнатної температури з використанням двопроменевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (крок 0,5 нм). Прилад обладнаний подвійним монохроматором з дифракційними решітками, дейтерієвим та галогенним джерелами випромінювання, трьома детекторами: ФЕП R928 (УФ / видима ділянка), фотодіоди InGaAs та PbS (ближня ІЧ-ділянка).

Щоб зареєструвати спектри пропускання спершу виміряли базовий сигнал (100 %-вого пропускання оптичної системи приладу) без взірців, чи будь-яких перешкод. Після цього на одному з вікон оптичної системи встановили пристосування із взірцем та виміряли пропускання в досліджуваному діапазоні довжин хвиль за нормального падіння світлових променів.

Для реєстрації спектрів відбивання в оптичну систему приладу встановлено пристосування з двома дзеркалами, що характеризуються коефіцієнтом відбиття близьким до 100 %-вого, і проведено вимірювання базового сигналу (100 %-кове відбивання оптичної системи приладу) в досліджуваному діапазоні довжин хвиль. Після цього на місце одного з дзеркал (опорне дзеркало залишається) встановлено досліджуваний взірець та проведено вимірювання спектру відбивання. У процесі вимірювань відбивання кут падіння променів α був близький до нормального і становив 3° .

Відомо, що найефективнішим матеріалом оптичного вікна для сонячних елементів на основі поглинального шару p -CdTe та $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ є широкозонний напівпровідник n -CdS. Сульфід кадмію має високу фоточутливість і задовільну ширину забороненої зони ($E_g=2,39$ eV [141]). Наукові пошуки альтернативних матеріалів для оптичного вікна, які не давали б токсичних відходів у процесі виробництва та утилізації сонячних елементів привели до таких сполук як ZnO, ZnSe та ін., однак жодна з них не забезпечила ефективності сонячних елементів аналогічної як у разі гетероструктури CdS/CdTe [175].

Для встановлення оптимального співвідношення кількості використаного матеріалу та пропускної здатності проведено дослідження впливу товщини шарів CdS на їх оптичні властивості [176].

На рис. 4.6 представлено спектр оптичного пропускання за кімнатної температури тонких плівок CdS різної товщини, отриманих методом магнетронного розпилення. Плівки характеризуються високим значенням коефіцієнта пропускання в області їх прозорості. Для плівок завтовшки менше 100 нм коефіцієнт пропускання в інтервалі 300–500 нм є досить високим (понад 50 %), і впливає на крутість короткохвильового краю оптичного поглинання.

Інтегральну величину оптичного пропускання плівок CdS залежно від товщини оцінювали за співвідношенням [62]:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda. \quad (4.39)$$

\tilde{T} – інтегральна величина пропускання в інтервалі довжин хвиль a – b .

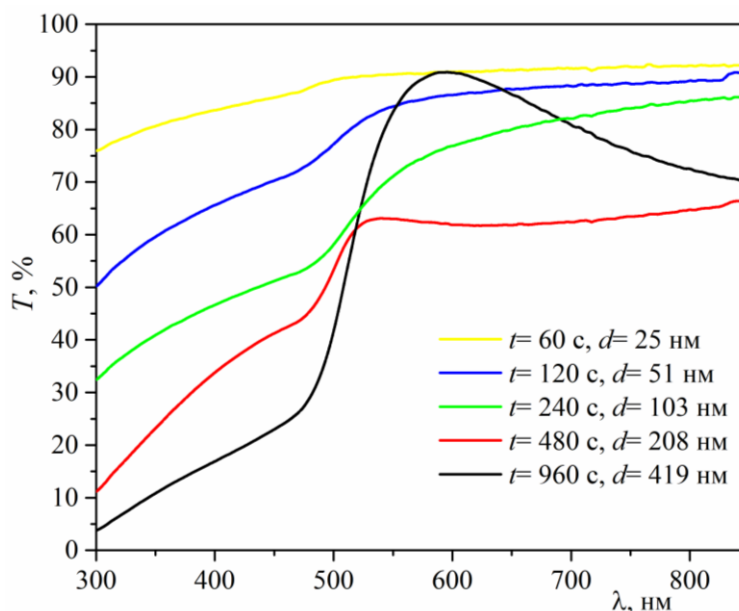


Рис. 4.6. Спектри пропускання тонких плівок CdS, одержані методом ВЧ-магнетронного розпилення на скляних підкладках із різними часами осадження.

Оптичну ширину забороненої зони як мінімальну енергію фотона, необхідну напівпровідниковому матеріалу для збудження електрона, можна

визначити із спектра пропускання. Для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок халькогенідів кадмію доцільно використати координати Тауца [177]. Коефіцієнт поглинання (в області краю поглинання) можна обчислити використавши співвідношення [178]:

$$\alpha \propto \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right), \quad (4.40)$$

де T – коефіцієнт пропускання визначений експериментально.

Отже, оптичну ширину забороненої зони можна визначити за співвідношенням:

$$\alpha = \frac{B \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (4.41)$$

де B – стала, $h\nu$ – енергія фотона в еВ.

Побудувавши залежність $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ можна отримати значення прямої оптичної ширини забороненої зони екстраполяцією лінійної частини ділянки до енергетичної осі (рис. 4.7).

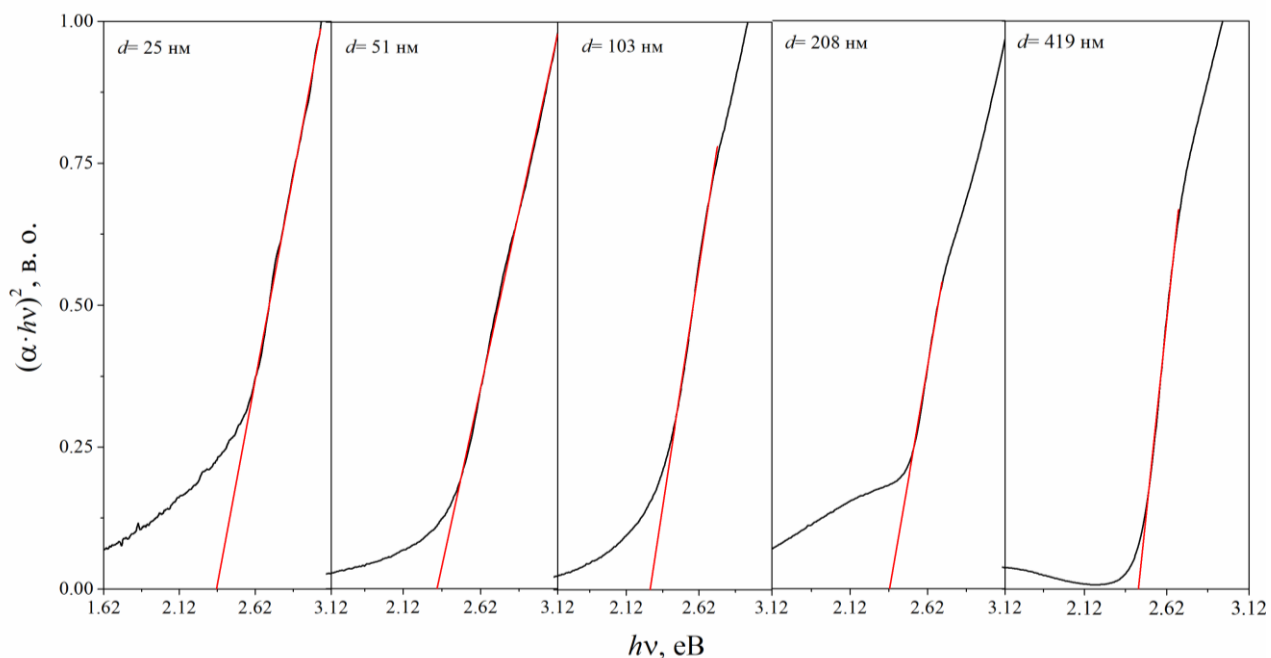


Рис. 4.7. Спектральні залежності оптичного поглинання тонких плівок CdS різної товщини в координатах Тауца.

Значення ширини забороненої зони також можна визначити з положення максимуму першої похідної $\frac{dT}{d\lambda}$ коефіцієнта пропускання від довжини хвилі [179]. Положення максимуму відповідає ширині забороненої зони E_g^* і визначається з результатів його гаусової апроксимації (рис. 4.8).

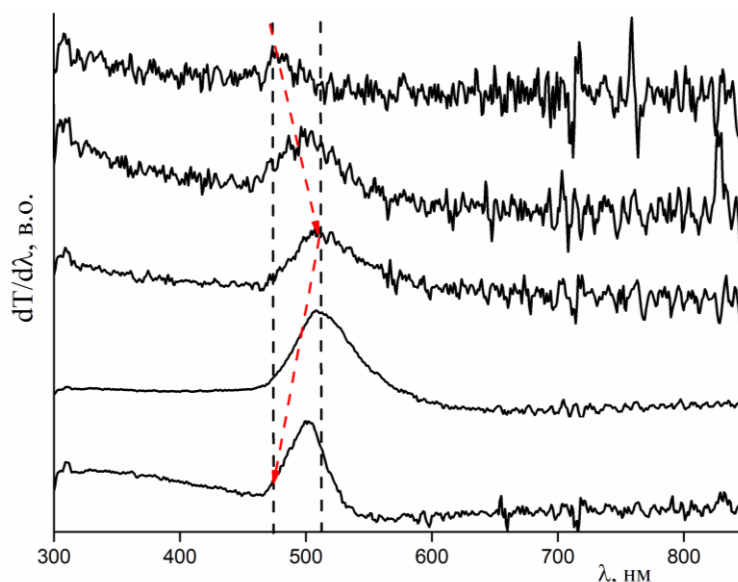


Рис. 4.8. Залежність першої похідної пропускання $\frac{dT}{d\lambda}$ від довжини хвилі.

Варто зазначити, що отримане значення E_g^* дещо відрізняється від значення оптичної ширини забороненої зони E_g (табл. 4.1). Однак динаміка зміни ширини забороненої зони від товщини схожа до результатів, отриманих екстраполяцією спектрів у координатах Тауца.

Край фундаментального поглинання зміщується в сторону високих енергій із зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм) (рис.4.9). Таке зростання E_g зі зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм) може бути зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту [180]. Таке зміщення ширини забороненої зони з товщиною ($d < 100$ нм) можна описати співвідношенням [179]:

$$\Delta E = E_g^* - E_g^{bulk} = E_b \cdot \left(\frac{\pi \cdot a_B}{R} \right)^2, \quad (4.42)$$

де E_g^* – експериментально встановлене значення ширини забороненої зони, E_g^{bulk} – значення ширини забороненої зони для масивного зразка CdS, E_b – енергія зв'язку екситона, a_B – борівський радіус, R – радіус зерен (у припущенні, що кристаліти сферичні; $E_g^{bulk}=2.42$ eV (CdS, структурний тип – вюрцит) [179], $E_b=27$ меВ, $a_B=30$ Å [181]).

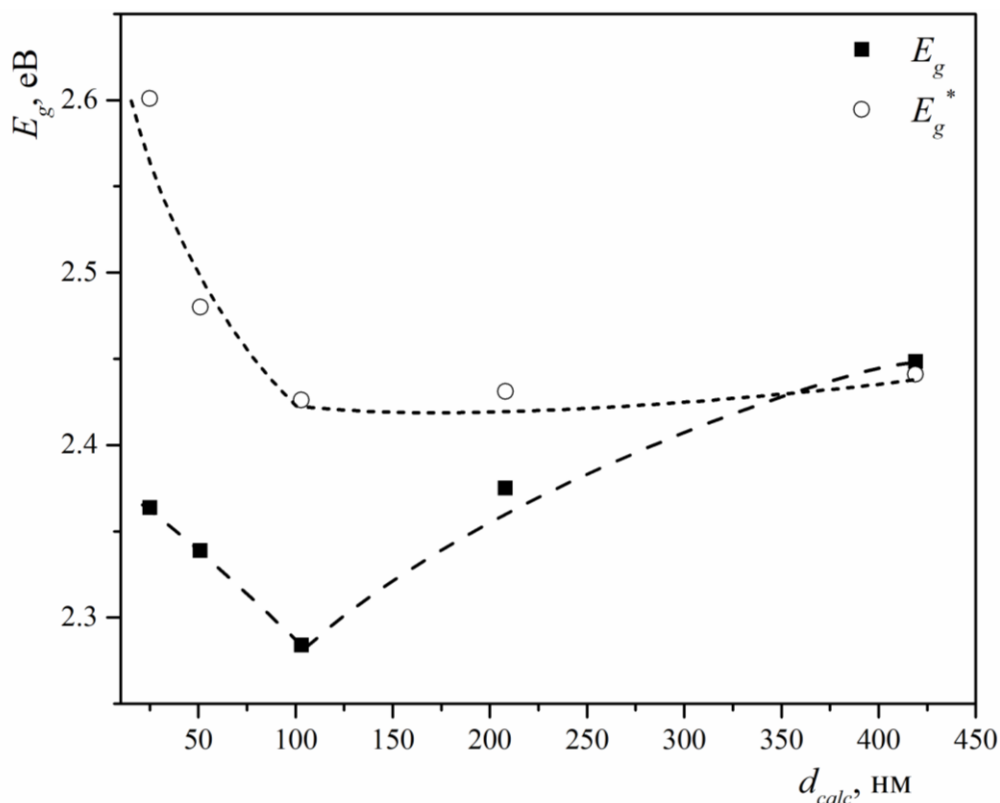


Рис. 4.9. Залежності ширини забороненої зони від товщини плівки одержані екстраполяцією лінійної ділянки в координатах Тауца та з положення максимуму першої похідної коефіцієнта пропускання від довжини хвилі.

Для тонких плівок CdS ($d < 100$ нм) визначено середній розмір радіуса кристалітів (табл. 4.1) згідно співвідношення (4.42). Виявлено зростання розміру кристалітів зі збільшенням товщини плівки.

Ширина забороненої зони E_g^* , розрахована за першою похідною коефіцієнта пропускання, практично не змінюється зі збільшенням товщини плівки ($d > 100$ нм). Однак спостерігаємо зростання значення E_g зі збільшенням

товщини плівки ($d > 100$ нм), що зустрічається досить часто [182], [183] та може бути зв'язано зі зростанням концентрації вільних електронів у плівках [182]. Такий зсув ширини забороненої зони з ростом концентрації вільних електронів може бути зумовлений проявом ефекту Бурштейна-Мосса [184].

Таблиця 4.1.

**Оптичні параметри тонких плівок CdS, одержаних методом
RF-магнетронного розпилення**

№	t , с	d_{calc} , нм	\tilde{T} , %	E_g , еВ	$\left(\frac{dT}{d\lambda}\right)_{\text{max}}$, нм	E_g^* , еВ	ΔE , еВ	R , нм
1	60	25	88,41	2,364	476	2,601	0,181	3,638
2	120	51	78,98	2,334	500	2,480	0,06	6,319
3	240	103	66,98	2,284	508	2,426	0,006	19,983
4	480	208	51,70	2,375	510	2,431	-	-
5	960	419	56,44	2,448	502	2,441	-	-

З аналізу оптичних параметрів встановлено оптимальне співвідношення товщини тонкої плівки CdS та її інтегральної пропускну здатності \tilde{T} ($d_{\text{calc}} = 103$ нм, $\tilde{T} = 66,98$ % ($E_g^* = 2,426$ еВ)). Інтегральну величину пропускання розраховано для діапазону довжин хвиль від $a = 300$ до $b = 850$ нм).

Показник заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок можна легко оцінити за спектром пропускання з інтерференційними екстремумами, використовуючи метод обвідних [62], [63], [193], [185]–[192]. Цей спосіб застосований у випадку слабо поглинаючої тонкої плівки на повністю прозорій підкладці, яка значно товстіша ніж тонка плівка.

Для розрахунку показника заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок халькогенідів кадмію CdX (X= S, Se і Te) використовували такі співвідношення:

$$n = \sqrt{N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}},$$

$$N = 2 \cdot n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}} + \frac{2n_s^2 + 1}{2}. \quad (4.43)$$

Тут n_s – показник заломлення підкладки, який визначають за співвідношенням:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (4.44)$$

T_s – коефіцієнт пропускання підкладки в області прозорості. На рис. 4.10 зображено спектри пропускання типових підкладок, які використано для осадження халькогенідів кадмію.

Слід зазначити, що рівняння (4.43) дійсне лише в межах прозорості тонкої плівки. Поза межами цієї області показник заломлення можна визначити за допомогою екстраполяції розрахованих даних [189]–[191].

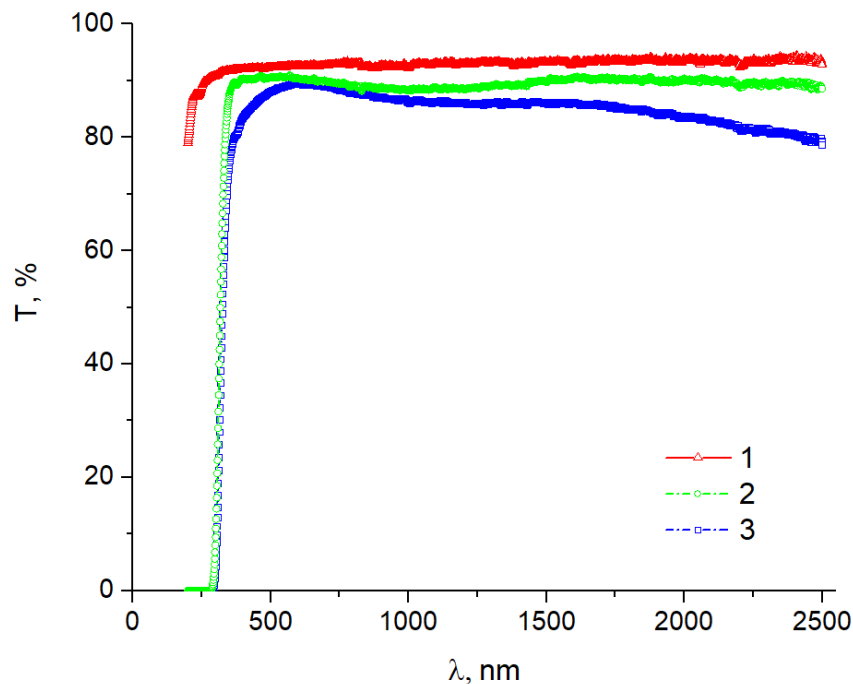


Рис. 4.10. Спектри пропускання підкладок: 1 – кварц, 2 – скло, 3 – ІТО/скло.

Основні оптичні характеристики, зокрема спектральну поведінку показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$ та діелектричних функцій $\epsilon(\lambda)$ тонких плівок можна визначити зі спектра пропускання.

Спектральну залежність коефіцієнтів пропускання тонких плівок CdX ($X = S, Se$ і Te) зображено на рис. 4.11.

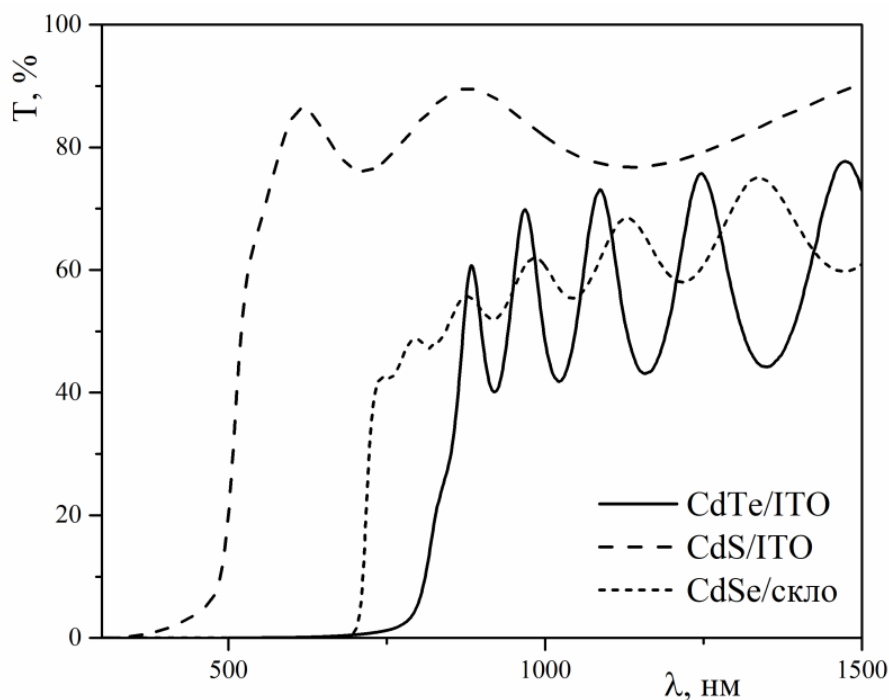


Рис. 4.11. Спектри пропускання структур тонка плівка CdX ($X = S, Se$ і Te) – підкладка.

У спектрах пропускання тонких плівок спостерігаємо періодичні максимуми і мінімуми, пов'язані з інтерференцією, що вказує на високу структурну досконалість тонких плівок. У випадку недосконалої поверхні інтерференційну картину не спостерігаємо внаслідок значного розсіяння та дифузійного відбиття [63]. З експериментально досліджених спектрів пропускання, легко можна встановити для кожного зразка інтегральну величину пропускання, використовуючи співвідношення (4.39).

Для визначення оптичної ширини забороненої зони плівок халькогенідів кадмію ми використовували координати Тауца [63], [136], [193]. Побудувавши залежність $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергій можна отримати значення прямої оптичної ширини забороненої зони (рис. 4.12). Оптична ширина забороненої зони становить 1,40, 1,68 і 2,39 еВ для $CdTe$, $CdSe$ і CdS відповідно.

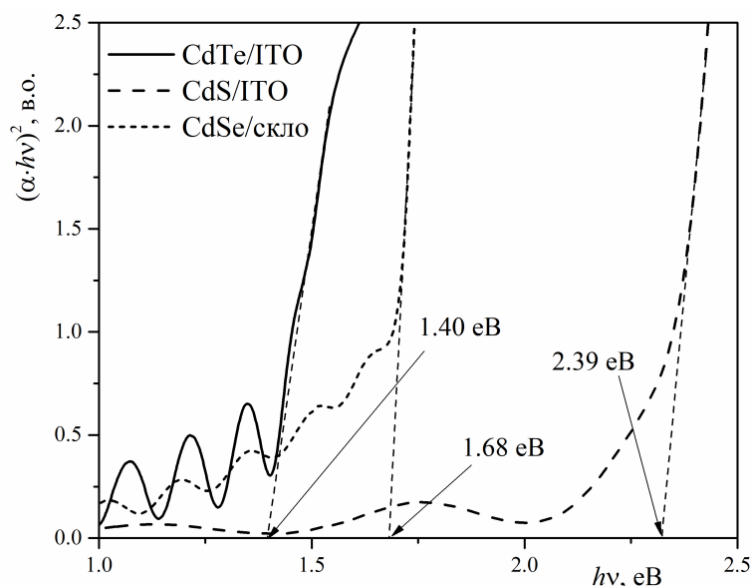


Рис. 4.12. Спектральна залежність оптичного поглинання тонких плівок CdX ($X = S, Se$ і Te).

Використавши співвідношення (4.43) та (4.44), визначено спектральну залежність показника заломлення тонких плівок халькогенідів кадмію. Показник заломлення тонких плівок зменшується зі збільшенням довжини хвилі. Дисперсія показника заломлення нормальна (рис. 4.13).

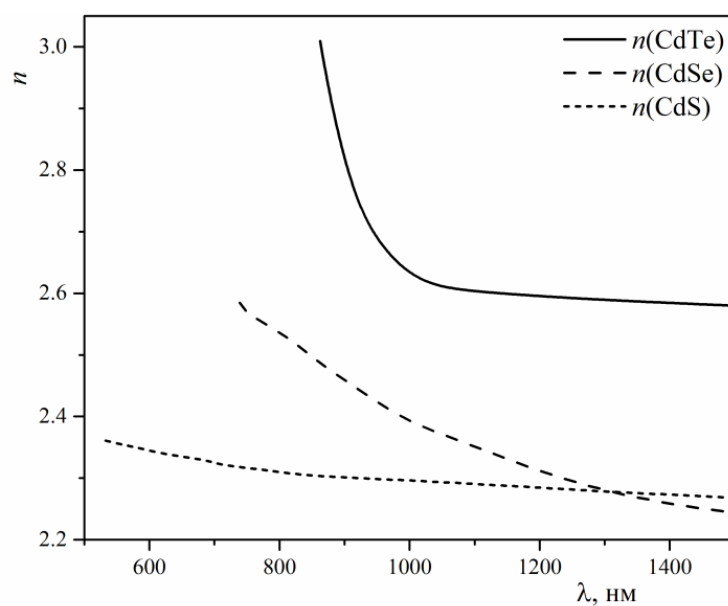


Рис. 4.13. Спектральна залежність показників заломлення $n(\lambda)$.

Для детального аналізу спектральної залежності показника заломлення використано співвідношення Коші [194]:

$$n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}, \quad (4.45)$$

де, α і β – параметри Коші (табл. 4.2).

Таблиця 4.2.

Параметри спектральної залежності показника заломлення тонких плівок халькогенідів кадмію

Параметри Коші	CdTe [193]	CdSe [108]	CdS [63]
α	2,46	2,129	2,26213
	2,46		2,23772
β , мкм ²	0,27	0,257	0,029868
	0,28		0,017881
R^2	0,9947	0,99453	0,9826
	0,9953		0,98436
Параметри Зельмеєра	CdTe [193]	CdSe [108]	CdS [63]
A	5,03	3,698	1,26414
	5,05		1,23886
B , мкм ²	0,22	0,199	0,021642
	0,23		0,013517
R^2	0,99127	0,97373	0,97724
	0,98587		0,98613

Інша модель, яку часто використовують для описання поведінки спектральної залежності показника заломлення є співвідношення Зельмеєра [195]:

$$n = 1 + \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - B}, \quad (4.46)$$

де, A і B – параметри Зельмеєра (табл. 4.2).

Використовуючи одноосцилюючу модель [196] можна отримати низькочастотну діелектричну константу ϵ_0 . Для цього необхідно відобразити спектральну залежність показника заломлення згідно співвідношення:

$$n^2(h\nu) - 1 \cong \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (4.47)$$

E_0 – енергія одиночного осцилятора, E_d – енергія дисперсії, а $h\nu$ – енергія фотона.

Значення енергії одиночного осцилятора приблизно вдвічі більше ширини забороненої зони. Значення цих параметрів вказано у табл. 4.3.

Таблиця 4.3.

Основні оптичні параметри тонких плівок халькогенідів кадмію отримані із аналізу спектрів пропускання

Сполука	T , К	d , мкм	E_g , eВ	E_0 , eВ	E_d , eВ	β , eВ
CdSe [108]	300	1,875	1,68	4,256	13,46	0,21
CdSe [197]	300	1,21	1,672	3,391	13,47	-
CdSe [196]	-	-	-	4,0	20,6	0,32
CdS [178]	300	0,340	2,41	4,097	5,12	0,0048
CdS [63]	300	0,380	2,39	6,22	24,96	0,39
CdTe [193]	300	1,393	1,42	2,07	12,31	0,19
CdTe [193]	300	3,200	1,44	1,97	11,76	0,18
CdTe [196]	-	-	-	4,13	25,7	0,40

Для визначення товщини плівок використано співвідношення [62]:

$$d = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)}, \quad (4.48)$$

де λ_1 і λ_2 – довжини хвиль, що відповідають сусіднім екстремумам спектра пропускання. Коефіцієнт $M=1$ для двох сусідніх екстремумів одного типу (max–max, min–min) і $M=0.5$ для двох сусідніх екстремумів протилежних типів (max–min, min–max). Середню товщину тонких плівок подано у табл. 4.3. Товщини

плівок, отриманих зі спектрів пропускання, добре узгоджуються з товщиною, виміряною за допомогою механічного профілометра (Veeco, модель Dektak 8).

Обидва параметри (E_0 та E_d) можна визначити із залежності $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ (рис. 4.14).

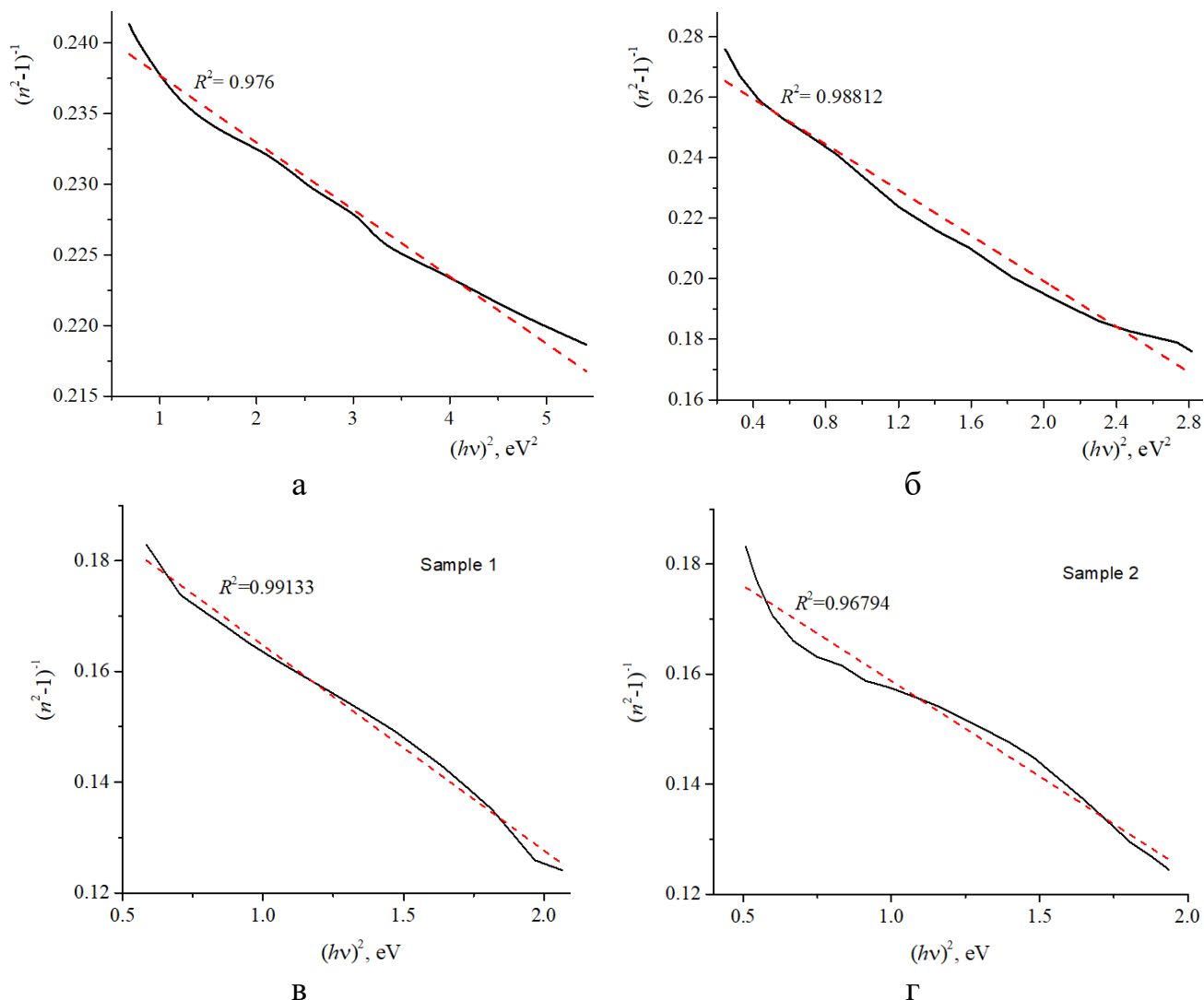


Рис. 4.14. Графік залежності показника заломлення в координатах

$$(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2 \text{ для } CdX (X = S(a), Se(\text{б}) \text{ та } Te(\text{в}, \text{г})).$$

За цими параметрами можна отримати низькочастотну діелектричну константу, використовуючи відношення:

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{E_d}{E_0}. \quad (4.49)$$

Значення енергії одного осцилятора, приблизно, в два рази більше енергії забороненої зони $E_0 \approx 2 \cdot E_g$ [197]. Порівняльні значення параметрів для тонких плівок і монокристалів наведено в табл. 4.3.

Параметр E_d – міра «сили» міжзонних оптичних переходів і підпорядковується простому емпіричному співвідношенню:

$$E_d = \beta' N_c Z_a N_e, \quad (4.50)$$

де N_c – координаційне число катіона найближчого до аніона; Z_a – валентність аніона; N_e – ефективне число валентних електронів на аніон (зазвичай $N_e = 8$); β' – параметр зв'язку, по суті двозначний: «іонне» значення $\beta'_i = 0,26 \pm 0,04$ еВ для галогенідів і більшості оксидів; та «ковалентне» значення $\beta'_c = 0,37 \pm 0,05$ еВ для структур типу $A^N B^{8-N}$ [185].

У табл. 4.4 подано для порівняння значення показника заломлення залежно від довжини хвилі.

Таблиця 4.4.

Порівняння показників заломлення тонких плівок халькогенідів кадмію

<i>n</i> (CdTe)						
λ , нм	[193]	[193]	[198]	[199]	[200]	[190]
925	2,72	2,74	2,89	2,87	2,81	3,53
1008	2,62	2,63	2,84	2,83	2,76	3,52
1100	2,61	2,61	2,81	2,81	2,74	3,49
<i>n</i> (CdS)						
λ , нм	[63]	[63]	[201]	[200]	[202]	
625	2,34	2,29	2,49	2,39	2,47	
848	2,31	2,27	2,37	2,30	2,36	
1267	2,28	2,26 (1000 нм)	2,32	2,26	2,33 (1033.1 нм)	

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ тонких плівок можна розрахувати з допомогою рівняння:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{[n-1] \cdot [n-n_s] \cdot \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} + 1 \right]}{[n+1] \cdot [n+n_s] \cdot \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} - 1 \right]} \right\}. \quad (4.51)$$

На рис. 4.15 зображено залежності коефіцієнта поглинання у різних плівках від довжини світлової хвилі. Бачимо різке збільшення показника поглинання поблизу області фундаментального поглинання [63], [108], [189]–[193].

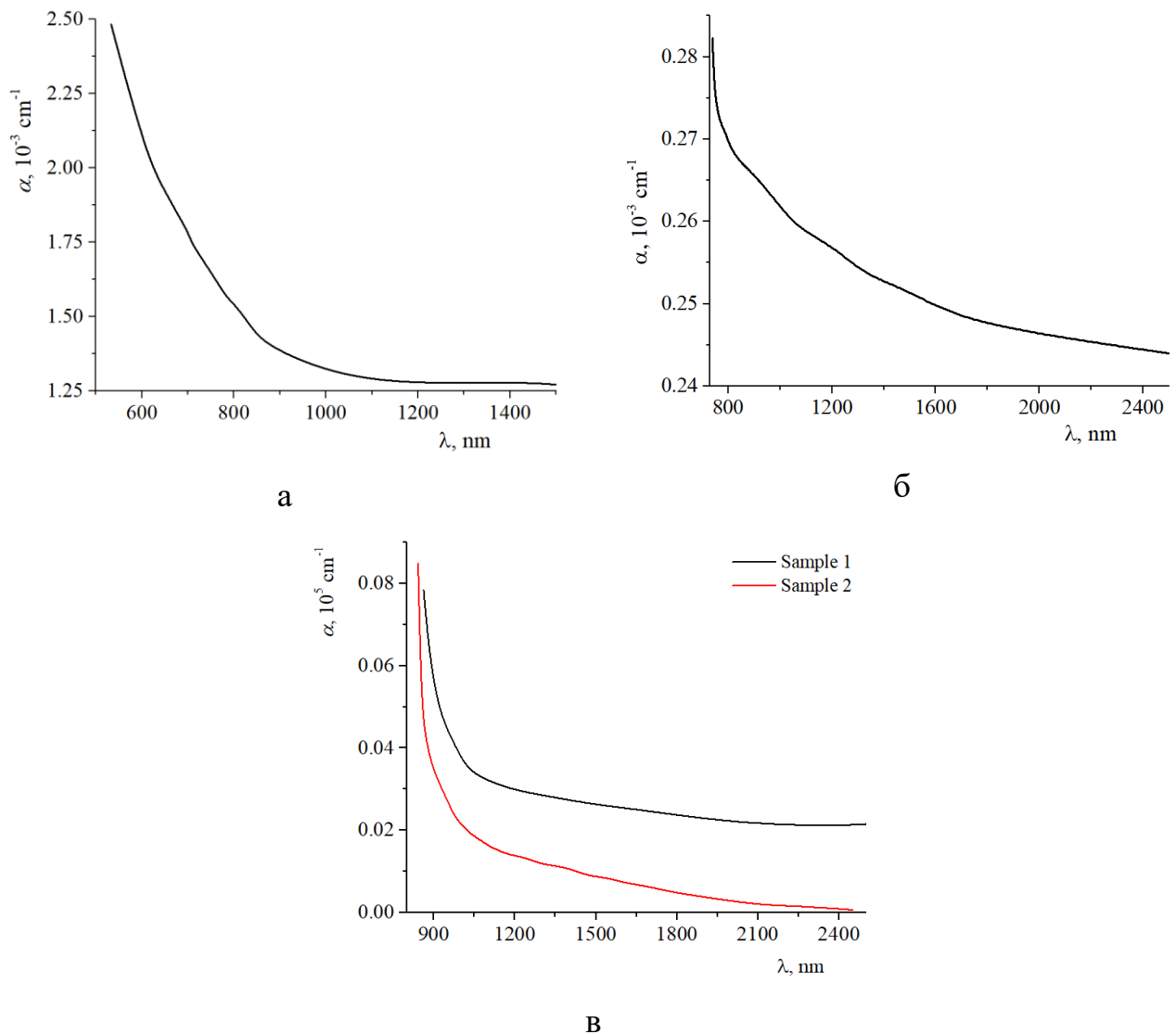


Рис. 4.15. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини світлової хвилі для тонких плівок CdX ($X = \text{S}$ (а), Se (б) та Te (в)).

Коефіцієнт екстинкції можна визначити, використавши співвідношення [203]:

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \alpha(\lambda)}{4\pi}. \quad (4.52)$$

Цей коефіцієнт різко зростає поблизу краю фундаментального поглинання (рис. 4.16).

Комплексну діелектричну сталу можна визначити зі співвідношення (4.19). Дійсну та уявну складові діелектричної проникності розраховують згідно рівнянь (4.20) та (4.21) відповідно.

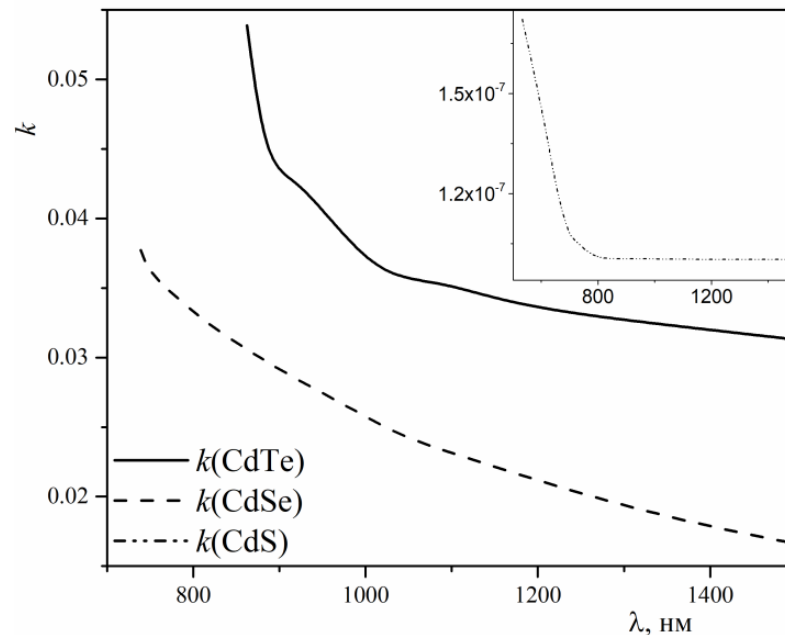


Рис. 4.16. Спектральна залежність коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$.

На рис. 4.17 та 4.18 зображено спектральну залежність діелектричних функцій (дійсної та уявної складових) від довжини хвилі для халькогенідів кадмію. Для значення $n \gg k$ залежність ϵ_1 від λ можна отримати, використовуючи відношення [204]:

$$\epsilon_1 = n^2 = \epsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{\pi \cdot c^2} \right) \left(\frac{N_c}{m^*} \right) \cdot \lambda^2 \quad (4.53)$$

де c – швидкість світла, m^* – ефективна маса носія, N_c – густина станів, e – заряд електрона, а ϵ_∞ – високочастотна діелектрична стала.

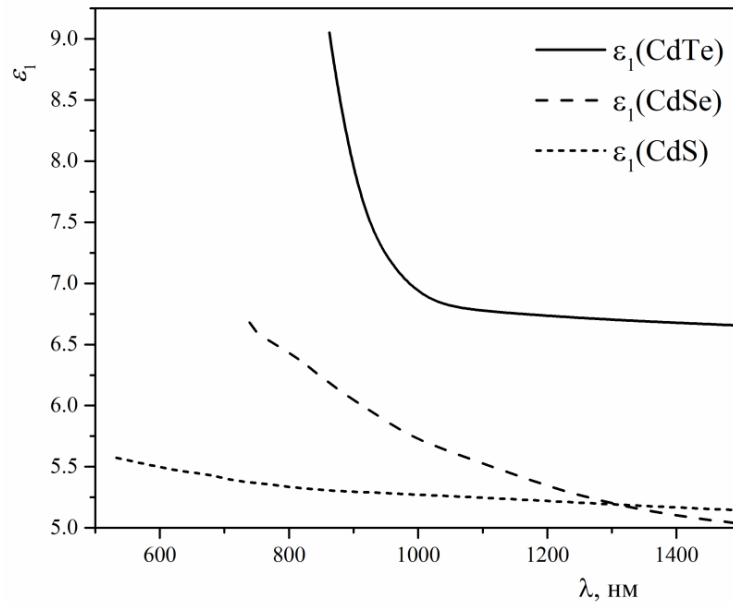


Рис. 4.17. Дійсні складові оптичної діелектричної функції для CdX ($X= S, Se$ і Te).

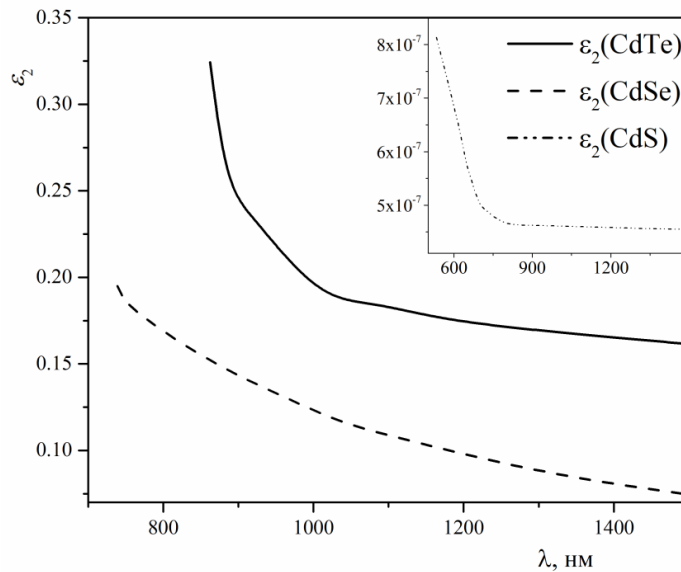


Рис. 4.18. Уявні складові оптичної діелектричної функції для CdX ($X= S, Se$ і Te).

Для отримання високочастотної діелектричної константи ϵ_{∞} побудовано графік n^2 як функцію λ^2 і екстрапольовано лінійну частину кривої на $\lambda^2=0$. Ураховуючи, що густина станів пропорційна ефективній масі, можна розрахувати масу ефективного заряду в зоні провідності.

$$N_c = 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m^* \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.54)$$

Результати аналізу дійсної та уявної складової діелектричної функції, а також показника заломлення для тонких плівок халькогенідів кадмію представлено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5.

Основні оптичні параметри тонких плівок халькогенідів кадмію [62]

Параметри	Позначення, розмірність	CdTe	CdSe	CdS
Метод осадження	-	ВЧ	КЗО	ВЧ
Підкладка	-	Скло	Скло	Скло
Ширина оптичної забороненої зони	E_g , eВ	1,40	1,68	2,39
Інтегральна величина пропускання	\tilde{T} , %	48,71	55,84	62,41
Енергія одиночного осцилятора	E_0 , eВ	2,07	4,26	6,97
Енергія дисперсії	E_d , eВ	12,31	13,46	27,39
Співвідношення	E_0/E_g	1,48	2,54	2,92
Високочастотна діелектрична константа	ϵ_∞	7,18	5,29	5,38
Низькочастотна діелектрична константа	ϵ_0	6,95	4,16	4,93
Співвідношення густини станів до ефективної маси	$\left(\frac{N_c}{m^*} \right)$, $\text{с}^{-2} \cdot \text{Кл}^{-2}$	$7,09 \cdot 10^{45}$	$1,22 \cdot 10^{46}$	$1,21 \cdot 10^{46}$
Товщина плівки	d , мкм	1,39	1,875	0,38

4.2.3. Вплив відпалу плівок на їх оптичні характеристики

Коефіцієнт пропускання сильно залежить від структури плівки, що визначається методом та умовами осадження і відпалу. На рис. 4.19 зображено

спектр пропускання тонкої плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂, що характеризується наявністю інтерференційних екстремумів.

Розраховано інтегральну величину пропускання в діапазоні довжин хвиль від 300 до 2500 нм та отримано значення 54,01 %, що є близьким до значення для тонкої плівки CdSe без проведення відпалу (55,84 %, табл. 4.7).

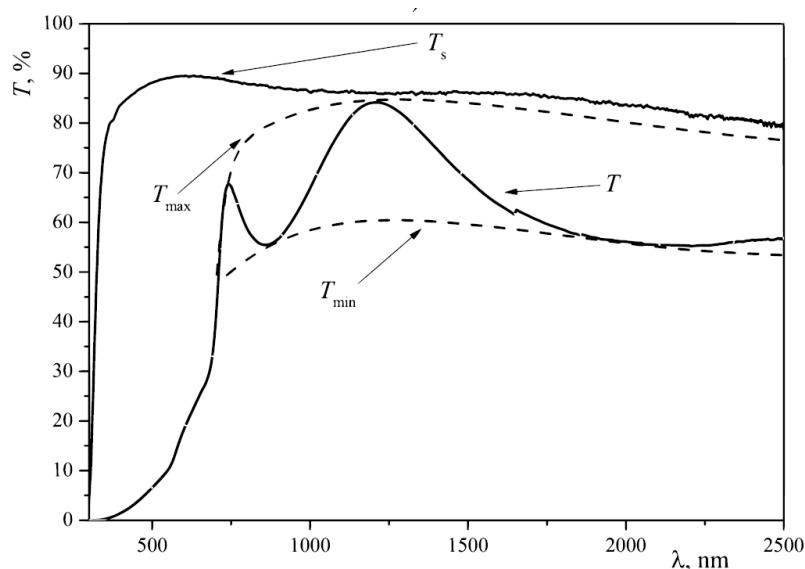


Рис. 4.19. Спектри оптичного пропускання: T_s – пропускання підкладки ІТО-скло, T – пропускання структури CdSe/ІТО-скло, T_{\max} і T_{\min} – обвідні криві.

Ширину забороненої зони відпаленої плівки CdSe визначено двома методами. Побудувавши залежність $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ та використавши екстраполяцію лінійної ділянки спектра до осі енергій (рис. 4.20), отримано значення прямої оптичної ширини забороненої зони $E_g = 1,67$ eV, що відповідає сполучі CdSe [62], [108], [136], [197]. Слід зазначити, що відпал плівки в атмосфері CdCl₂ практично не вплинув на значення ширини забороненої зони. Також ширину забороненої зони визначено за положенням максимального піка на спектральній залежності першої похідної коефіцієнта пропускання $dT/d\lambda$ (рис. 4.20, вставка). Отримане в такий спосіб значення оптичної ширини забороненої зони E_g становить 1,75 eV.

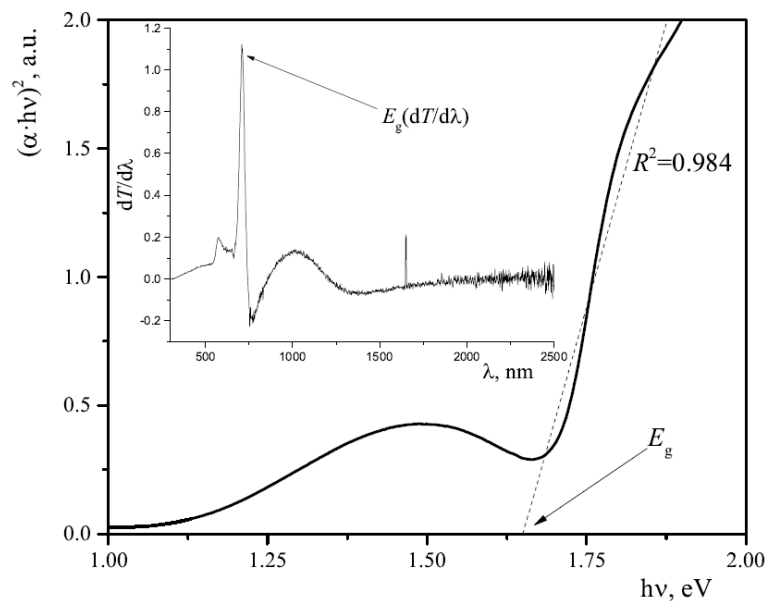


Рис. 4.20. Спектральна залежність оптичного поглинання в координатах Тауца та перша похідна спектрів пропускання $dT/d\lambda$ (вставка).

Показник заломлення $n(\lambda)$ відпалених плівок CdSe визначено методом обвідних зі спектрів пропускання з інтерференційними екстремумами. Використовуючи співвідношення (4.43) та (4.44) розраховано спектральну залежність показника заломлення. Дисперсія показника заломлення нормальна [205] (рис. 4.21).

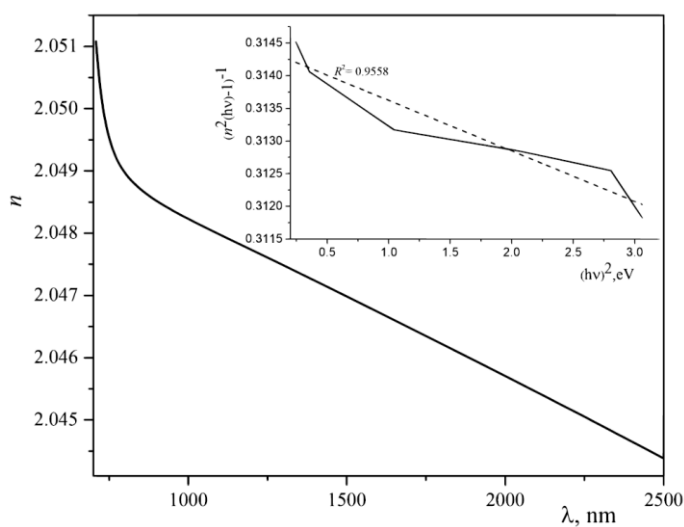


Рис. 4.21. Спектральна залежність показника заломлення $n(\lambda)$ плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl_2 .

Бачимо незначну розбіжність із результатами отриманими попереднім методом, що є характерне для цього методу визначення E_g [179].

Для аналізу спектральної залежності показника заломлення використано співвідношення Коші (4.45) та Зельмеєра (4.46). Визначено параметри для тонких плівок CdSe [62], [108] до та після відпалу [105] в атмосфері CdCl₂ (табл. 4.6). Виявлено зменшення значень параметрів Коші та Зельмеєра після відпалу плівки.

Таблиця 4.6.

Параметри спектральної поведінки показника заломлення тонких плівок до відпалу і після відпалу в атмосфері CdCl₂

Параметри Коші	α	β	n_∞	R^2
CdSe	2,045	0,029	2,045	0,89225
CdSe (до відпалу)	2,129	0,257	2,129	0,99453
Параметри Зельмеєра	A	B	n_∞	R^2
CdSe	3,181	0,038	2,045	0,89194
CdSe (до відпалу)	3,698	0,199	2,167	0,97373

Визначено енергію одиночного осцилятора E_0 та енергію дисперсії E_d одиночного осцилятора за лінійною апроксимацією $(n^2-1)^{-1}=f(h\nu)^2$ (див. рис. 4.21, вставка).

Отримані параметри та їх кореляційний аналіз в інших працях представлено у табл. 4.7. Слід зазначити, що отримане значення енергії дисперсії (20,17 еВ) добре корелює із відомим значенням, отриманим для монокристалу (20,6 еВ [196]). Параметр зв'язку β' після відпалу зріс до 0,32 еВ і повністю відповідає значенню, отриманому для монокристала [196]. Тому на основі отриманого значення β' -параметра можна припустити, що відпал плівок CdSe в атмосфері CdCl₂ забезпечує досконалу полікристалічну плівку.

З отриманих параметрів (E_0 та E_d), використовуючи співвідношення (4.49) розраховано низькочастотну діелектричну сталу. Встановлено, що відпал плівок

CdSe в атмосфері CdCl₂ незначно впливає на значення низькочастотної діелектричної сталої (табл. 4.7).

Таблиця 4.7.

Кореляційний аналіз оптичних параметрів тонких плівок і монокристала CdSe (усі наведені в таблиці параметри отримано зі спектрів пропускання з використанням методу обвідних)

Параметр	CdSe [105]	CdSe [62], [108]	CdSe [197]	CdSe [196]
	Плівка	Плівка	Плівка	Монокристал
Метод одержання	КЗО	КЗО	КЗО	-
Підкладка	ІТО/Скло	Скло	-	-
E_g , eВ	1,67	1,68	1,672	-
T , %	54,01	55,84	-	-
E_0 , eВ	6,34	4,26	3,391	4,0
E_d , eВ	20,17	13,46	13,47	20,06
β , eВ	0,32	0,21	-	0,32
E_0/E_g	3,79	2,54	2,03	-
ε_∞	4,202	5,29	-	-
ε_0	4,18	4,16	-	-
N_c/m^* , c ⁻² ·Кл ⁻²	$0,424 \cdot 10^{40}$	$1,22 \cdot 10^{46}$	-	-
d , мкм	0,431	1,875	1,21	-

Для визначення спектральної залежності дійсної та уявної складових діелектричної проникності розраховано показник поглинання за співвідношенням (4.51) і коефіцієнт екстинкції (4.52) залежно від довжини хвилі. Товщину відпаленої плівки визначено за інтерференційними екстремумами у спектрі оптичного пропускання, використовуючи співвідношення (4.48). У результаті отримано значення товщини $d=0,431 \pm 0,093$ мкм. Бачимо різке зростання коефіцієнтів поглинання та екстинкції поблизу області фундаментального поглинання (рис. 4.22).

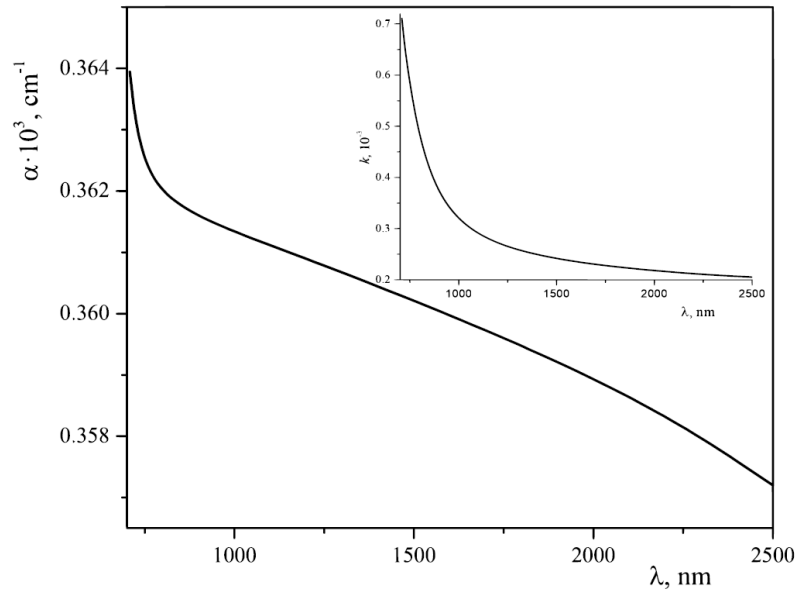


Рис. 4.22. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання та коефіцієнта екстинкції (вставка) плівки CdSe, відпаленої в атмосфері CdCl₂.

Зі спектральної залежності показника заломлення та коефіцієнта екстинкції розраховано дійсну ε_1 і уявну ε_2 складові діелектричної сталої за співвідношеннями (4.20) та (4.21) відповідно (рис. 4.23).

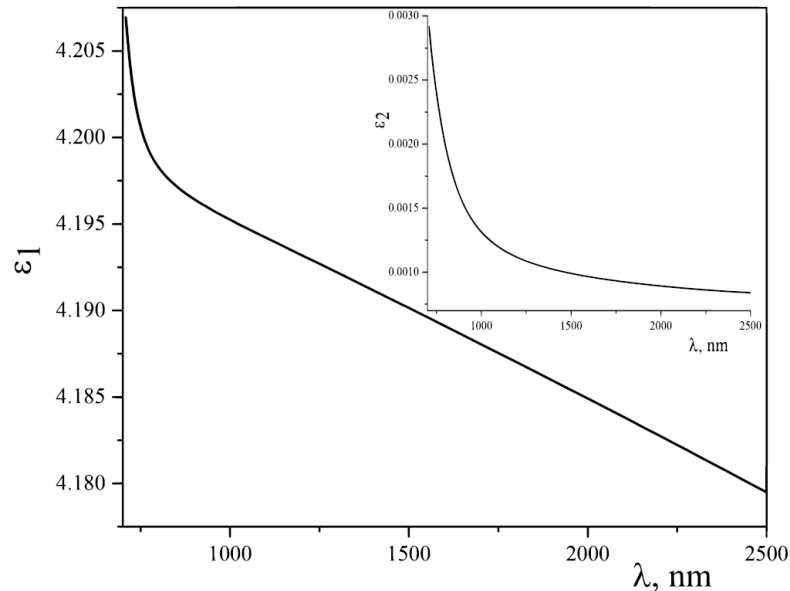


Рис. 4.23. Спектральна залежність дійсної складової діелектричної проникності $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної складової $\varepsilon_2(\lambda)$ (вставка) плівки CdSe, відпаленої в атмосфері CdCl₂.

Для області прозорості, коли значення n набагато більше k , залежність $\varepsilon_1(\lambda)$ можна дослідити, використовуючи співвідношення (4.53). Усі отримані оптичні параметри та їх кореляційний аналіз представлено в табл. 4.7.

Досліджено вплив атмосфери термічного відпалу на значення ширини забороненої зони ХПО плівок кадмію сульфіді різної товщини [206] для їх використання у сонячних елементах CdS/CdTe. З літературного огляду режимів температурної обробки [179], [207]–[212] та фазової діаграми CdS [213] вибрано умови термічного відпалу плівок CdS: температура відпалу 400 °С, тривалість – 60 хв та атмосфери Ar, CdCl₂ і повітря. Товщину ХПО плівок CdS визначали за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М. Товщина плівок до та після відпалів залишалась незмінною та становила 47,5±7,5 нм. З використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 досліджено оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та відбивання $R(\lambda)$ плівок для довжин хвиль від 300 до 1500 нм [214]. Коефіцієнт екстинкції k та коефіцієнт заломлення n плівок до відпалу визначали методом еліпсометрії з використанням як джерела He–Ne лазера ($\lambda=633$ нм). Зі спектрів оптичного пропускання у видимій та близькій інфрачервоній областях встановлено існування сполуки CdS у всіх синтезованих плівках (рис. 4.24).

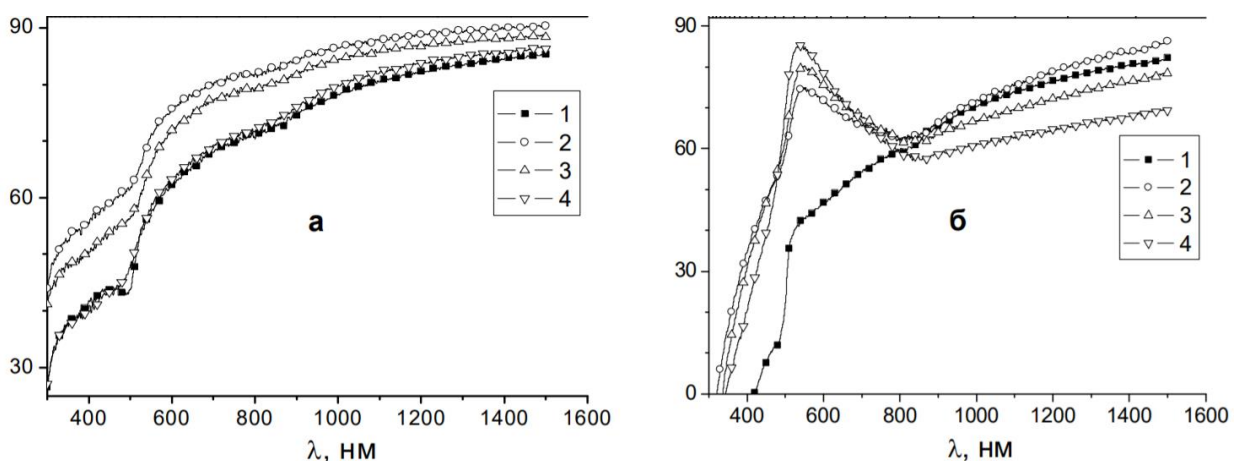


Рис. 4.24. Спектральна залежність пропускання ХПО-плівок CdS завтовшки 50 нм (а) та 90 нм (б). (1) – невідпалені, (2) – відпалені на повітрі, (3) – відпалені в аргоні, (4) – відпалені в атмосфері CdCl₂.

В околі 500 нм спостерігаємо переважальне поглинання, що може свідчити про наявність фундаментального поглинання (ширина забороненої зони CdS за кімнатної температури від 2,4 до 2,5 еВ [215]). В області прозорості $\lambda > 530$ нм усі плівки мають високий коефіцієнт пропускання, який зростає зі збільшенням довжини хвилі і наближається до 80–95 %.

Після проведення термічного відпалу пропускання усіх зразків збільшилося. Для плівок завтовшки 50 нм спостерігаємо збільшення $T(\lambda)$ у всьому спектральному діапазоні, а найбільший приріст (приблизно 10 %) притаманний зразкам, відпаленим на повітрі. У спектрі пропускання відпалених плівок завтовшки 90 нм спостерігаємо чітко виражені екстремуми – максимум в околі 540 та мінімум в околі 800 нм. Для товстіших плівок відпал в атмосфері CdCl₂ приводить до найбільш відчутної зміни у спектрах пропускання. Зокрема максимальне значення $T=86$ % спостерігаємо за довжини хвилі 540 нм, а мінімальне $T=61$ % – за 810 нм. Таке пропускання плівок може бути зв'язане з проявом інтерференції внаслідок покращення якості плівок перекристалізацією в процесі відпалу. Відмінність коефіцієнта пропускання плівок, відпалених за різних атмосфер, може бути зумовлена різною кристалічною та фазовою структурами цих зразків, що раніше ми спостерігали з використанням атомно-силової та растрової мікроскопії [89].

Спектральна залежність поглинання ХПО плівок CdS у координатах Тауца має лінійну ділянку в інтервалі 2,3–2,5 еВ (рис. 4.25), що вказує на формування краю фундаментального поглинання прямими міжзонними переходами. З екстраполяції лінійних ділянок кривих $(\alpha \times hv)^2$ до перетину з віссю енергій (рис. 4.25, а, б) визначено оптичну ширину забороненої зони плівок до та після їх відпалу (табл. 4.8).

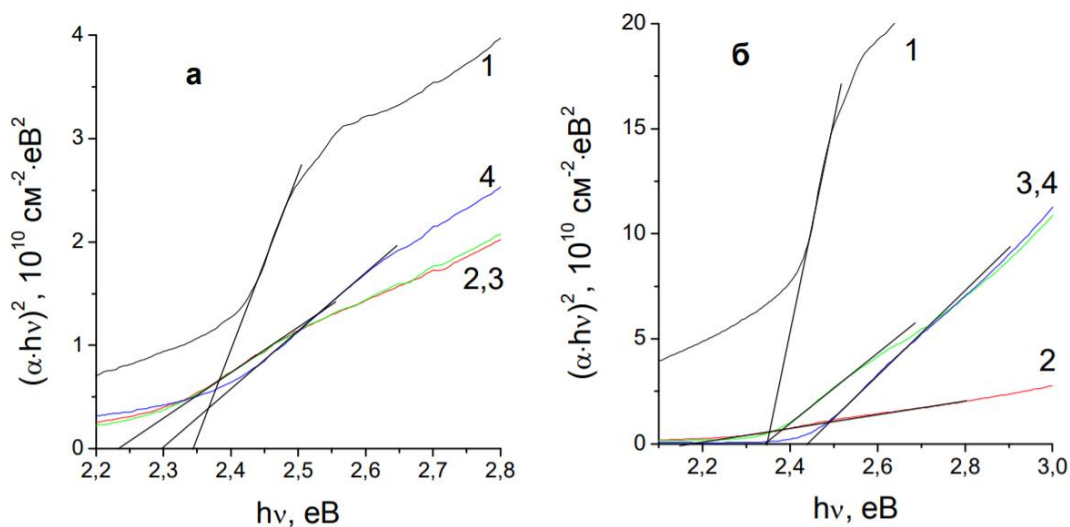


Рис. 4.25. Спектральні залежності поглинання у координатах Тауца ХПО плівок CdS завтовшки 50 нм (а) та 90 нм (б). (1) – невідпалені, (2) – відпалені на повітрі, (3) – відпалені в аргоні, (4) – відпалені в атмосфері CdCl₂.

Таблиця 4.8.

Значення ширини забороненої зони ХПО тонких плівок CdS відпалених в різних атмосферах

№	Товщина плівки, нм	Атмосфера відпалу	E_g , eV	
			$(\alpha \times hv)^2 \rightarrow 0$	$dT/d\lambda$
1	50	–	2,34	2,45
2		повітря	2,23	2,45
3		Ar	2,23	2,38
4		CdCl ₂	2,30	2,45
1	90	–	2,35	2,46
2		повітря	2,18	2,42
3		Ar	2,35	2,46
4		CdCl ₂	2,44	2,50

Ширину забороненої зони плівок визначали за положенням максимального піку на кривій залежності першої похідної $dT/d\lambda$ від λ (рис. 4.26). За відсутності на кривій пропускання інтерференційних піків цей метод визначення ширини забороненої зони дає надійні результати [216].

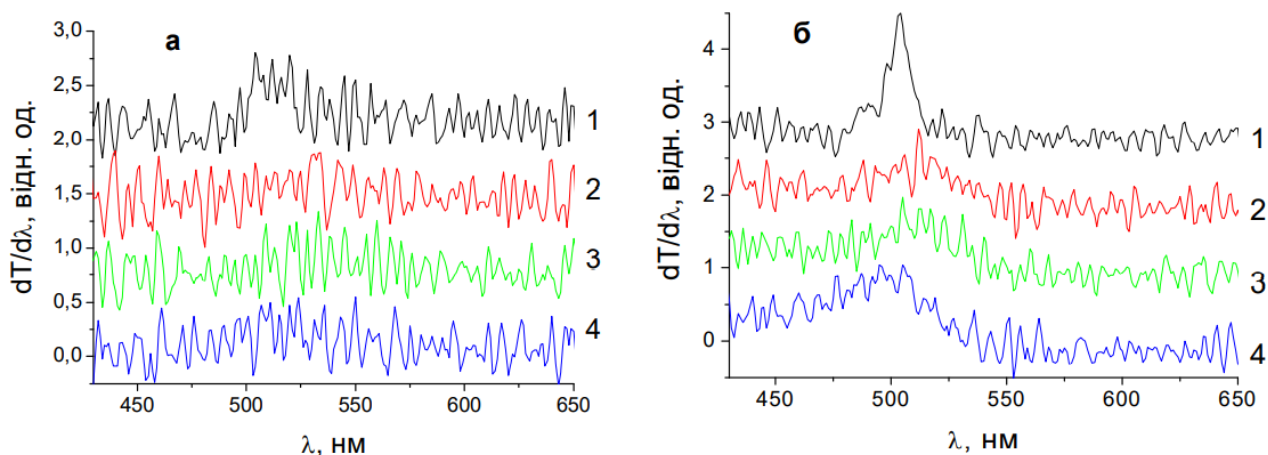


Рис. 4.26. Перша похідна спектрів пропускання $dT/d\lambda$ ХПО плівок CdS завтовшки 50 нм (а) та 90 нм (б). (1) – невідпалені, (2) – відпалені на повітрі, (3) – відпалені в аргоні, (4) – відпалені в атмосфері $CdCl_2$.

З аналізу значень ширини забороненої зони встановлено, що відпал в атмосфері $CdCl_2$ дозволяє отримати плівки CdS з найбільшим значенням ширини забороненої зони, що є однією з основних вимог, що висувуються до матеріалів, які виконують функцію оптичного вікна у тонкоплівкових сонячних елементах [214].

Спектри відбивання $R(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$ ХПО плівок CdS до та після відпалів, зображено на рис. 4.27.

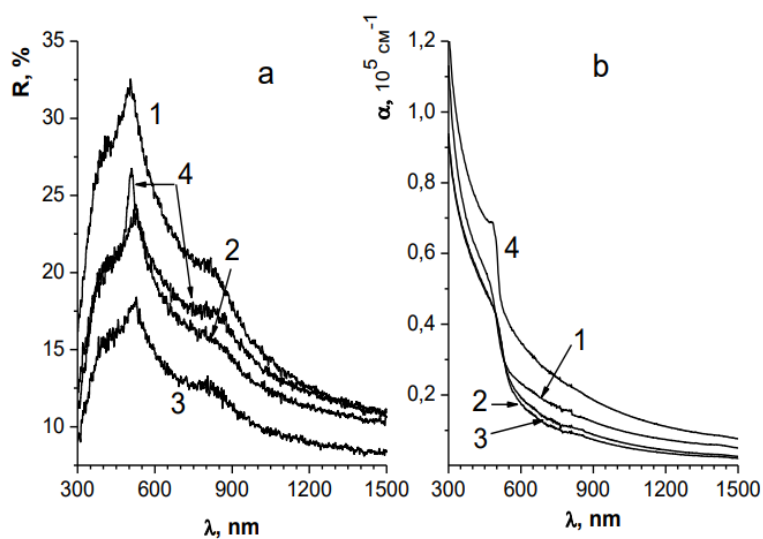


Рис. 4.27. Спектри відбивання (а) та поглинання (б) плівок CdS не відпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); в аргоні (3); в атмосфері $CdCl_2$ (4).

На спектрі відбивання (рис. 4.27, *a*) виявлено один максимум в околі довжини хвилі, що відповідає власному фундаментальному поглинанню. Зі збільшенням довжини хвилі $\lambda > 530$ нм (за енергій, менших E_g матеріалу), відбувається суттєве зменшення коефіцієнта відбивання та поглинання, що типове в області пропускання напівпровідників).

За спектрами відбивання та поглинання плівок кадмію сульфіді розраховано спектральні залежності показників заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$. Відомо, що ці коефіцієнти зв'язані між собою формулою Френеля (4.33), де коефіцієнт екстинкції зв'язаний із коефіцієнтом поглинання за співвідношенням (4.52). Звідси одержимо формулу для розрахунку показника заломлення

$$n = \frac{(1 + R)}{(1 - R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2}. \quad (4.55)$$

Розраховані спектральні залежності показника заломлення та коефіцієнта екстинкції зображено на рис. 4.28.

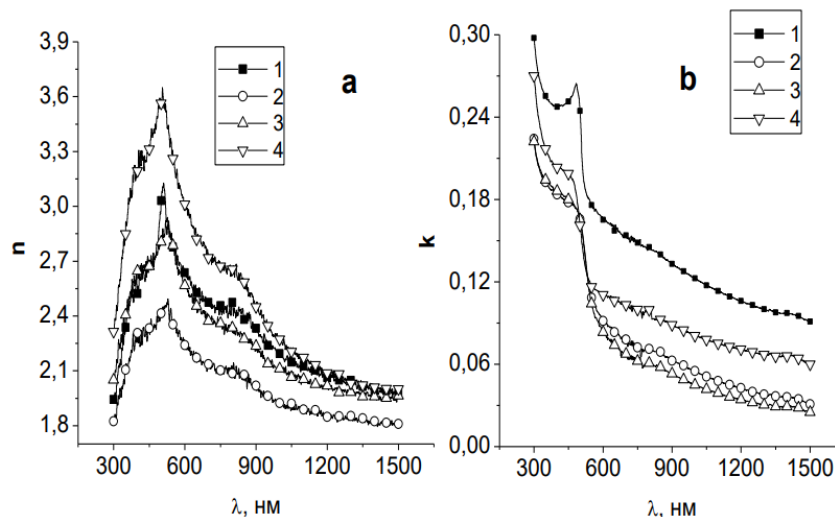


Рис. 4.28. Спектральні залежності коефіцієнта заломлення $n(\lambda)$ (*a*) та екстинкції $k(\lambda)$ (*b*) плівок CdS невідпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); в аргоні (3); в атмосфері CdCl_2 (4).

Оптичні характеристики n і k у області прозорості CdS ($\lambda > 500$ нм) монотонно зменшуються зі збільшенням довжини хвилі випромінювання (зниження енергії фотонів $h\nu$). Використовуючи співвідношення (4.20) та (4.21) розраховано спектральні залежності дійсної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ частин оптичної діелектричної сталої ε (рис. 4.29).

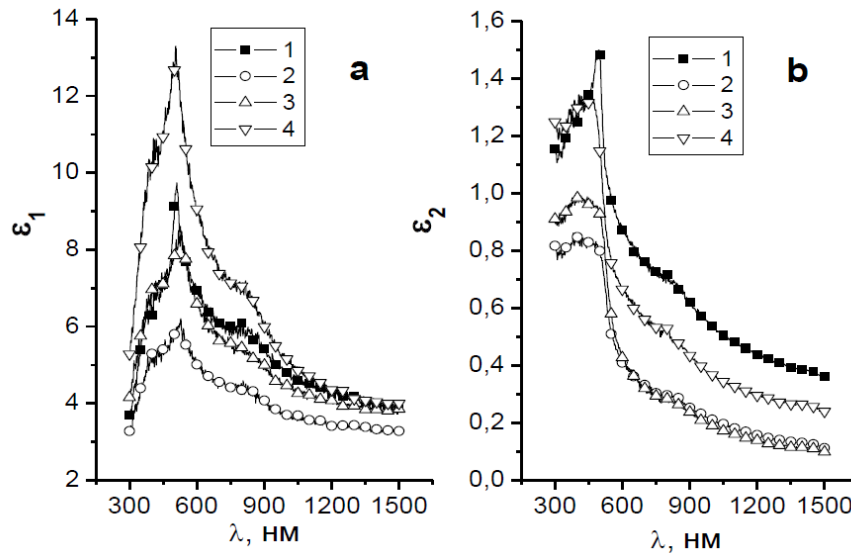


Рис. 4.29. Спектральні залежності дійсної $\varepsilon_1(\lambda)$ (a) та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ (b) оптичної діелектричної функції плівок CdS завтовшки 50 нм, невідпалених (1) та відпалених за 673 К протягом 60 хв: на повітрі (2); у аргоні (3); в атмосфері CdCl₂.

Значення коефіцієнтів заломлення n , дійсної ε_1 та уявної ε_2 діелектричної проникливості плівок CdS за довжини хвилі $\lambda=633$ нм, що відповідає довжині хвилі лазерного випромінювання на якій провадили еліпсометричні вимірювання, подані у табл. 4.9.

Таблиця 4.9.

Оптичні характеристики відпалених в різних атмосферах ХПО CdS

№	Атмосфера відпалу	E_g , eV	Розраховані значення, $\lambda=633$ нм		
			n	ε_1	ε_2
1	без відпалу	2,42	2,46	6,50	0,83
2	повітря	2,35	2,17	4,70	0,38
3	Ar	2,33	2,48	6,16	0,39
4	CdCl ₂	2,41	2,89	8,34	0,64

Коефіцієнт екстинкції $k=0,15$ та коефіцієнт заломлення $n=2,47$ плівок до відпалу визначено методом еліпсометрії за $\lambda=633$ нм [206]. Для невідпалених плівок експериментальне значення показника заломлення і розраховане практично збігаються і близьке до показника заломлення монокристалічного CdS гексагональної структури [202], що підтверджує правильний вибір методу розрахунку та точність його реалізації.

Залежно від умов відпалу, значення n для відпалених плівок CdS може змінюватися в інтервалі 2,169–2,889, що важливо для реалізації приладних структур оптоелектроніки на їх основі.

4.2.4. Теоретичне моделювання спектрів пропускання тонких плівок

Для теоретичного моделювання спектральної залежності коефіцієнта пропускання слід зазначити, що його спектральна залежність різна в області прозорості та області краю фундаментального поглинання.

Структуру тонка плівка/підкладка зображено на рис. 4.30, де d і n – товщина і показник заломлення тонкої плівки відповідно. Підкладка має показник заломлення n_s і товщину на декілька порядків більшу ніж значення d . Показник заломлення навколишнього середовища (припустимо – повітря) приймаємо за $n_0=1$.

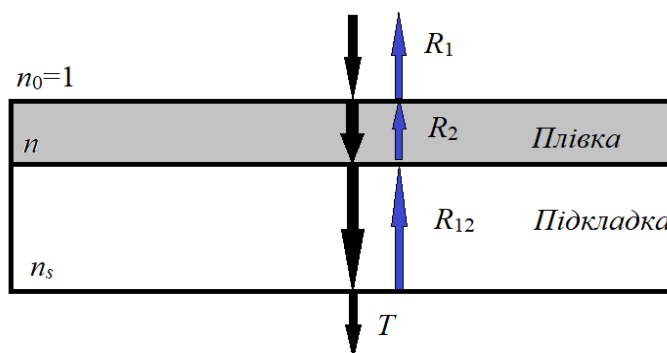


Рис. 4.30. Схема проходження оптичних променів крізь структуру тонка плівка/підкладка.

Область прозорості

Пропускна здатність такої системи може бути виражена співвідношенням (4.56), яка визначається на основі рівнянь (4.33), (4.38), (4.43) та (4.51) [217], [218]:

$$T_1(\lambda) = T_0(\lambda) - 2\sqrt{R_1 R_2 R_{12}} \cdot \cos(\phi(\lambda)), \quad (4.56)$$

тут R_1 – коефіцієнт відбивання світла від межі розділу повітря / тонка плівка; R_2 – коефіцієнт відбивання світла від межі розділу тонка плівка / підкладка; R_{12} – коефіцієнт відбивання від межі розділу підкладка / повітря (з тильної сторони); k – коефіцієнт екстинкції.

$$R_1 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4.57)$$

$$R_2 = \frac{(n_s - n)^2}{(n_s + n)^2}, \quad (4.58)$$

$$R_{12} = \frac{(1 - n_s)^2}{(1 + n_s)^2}, \quad (4.59)$$

$$\phi(\lambda) = \frac{2n(\lambda)d}{\lambda} \cdot 2\pi + \pi., \quad (4.60)$$

Коефіцієнт T_0 з рівняння (4.56) відповідає пропускній здатності без урахування ефекту інтерференції, причому:

$$T_0(\lambda) = (1 - R_1)e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (4.61)$$

де α – коефіцієнт поглинання, d – товщина плівки.

Таким чином отримано залежність пропускання тонкої плівки як функцію показника заломлення, коефіцієнта поглинання та екстинкції ($k(\lambda) = \lambda\alpha(\lambda)/4\pi$), і товщини.

Отже, використовуючи формулу (4.56), проведено комп'ютерне моделювання пропускної здатності тонкої плівки в області прозорості.

Використавши співвідношення (4.45) та його параметри з табл. 4.2 можна отримати залежність пропускання від довжини світлової хвилі та товщини

плівки. Вибір цього співвідношення базується на кращій збіжності експериментальних результатів порівняно з (4.46) див. табл. 4.2.

Для побудови обвідних кривих T_{\max} і T_{\min} використано залежність (4.56). У першому випадку (T_{\max}) приймаємо, що $\cos(\phi(\lambda)) = -1$, у другому випадку (T_{\min}) $-\cos(\phi(\lambda)) = 1$.

$$T_{\max}(\lambda) = T_0(\lambda) + 2\sqrt{R_1 R_2 R_{12}}, \quad (4.62)$$

$$T_{\min}(\lambda) = T_0(\lambda) - 2\sqrt{R_1 R_2 R_{12}}. \quad (4.63)$$

Доцільно зауважити, що однією з оптичних характеристик матеріалу, що дозволяє розділити область оптичної прозорості та фундаментального поглинання, є ширина забороненої зони. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання не може бути однаковою в обох ділянках оптичного спектра, тому вираз для коефіцієнта пропускання повинен також бути складним.

Область фундаментального поглинання

В області фундаментального поглинання коефіцієнт поглинання можна виразити співвідношенням [190]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{[1 - R_1(\lambda)] \cdot [1 - R_2(\lambda)] \cdot [1 - R_{12}(\lambda)]}{T(\lambda)} \right\} \quad (4.64)$$

Використовуючи рівняння (4.57), (4.58), (4.59) та (4.64) можна встановити спектральну залежність коефіцієнта пропускання в області поглинання:

$$T_2(\lambda) = (1 - R_1(\lambda)) \cdot (1 - R_2(\lambda)) \cdot (1 - R_{12}(\lambda)) \cdot e^{-\alpha \cdot d}. \quad (4.65)$$

Використовуючи співвідношення (4.56) та (4.65) встановлено спектральну залежність коефіцієнта пропускання.

$$T(\lambda) = \begin{cases} T_0(\lambda) - 2\sqrt{R_1 R_2} \cdot \cos(\phi(\lambda)), & \lambda > \lambda_{E_g}, \\ (1 - R_1(\lambda)) \cdot (1 - R_2(\lambda)) \cdot (1 - R_{12}(\lambda)) \cdot e^{-\alpha \cdot d}, & \lambda < \lambda_{E_g}, \end{cases} \quad (4.66)$$

де λ_{E_g} – довжина світлової хвилі, що відповідає ширині забороненої зони ($1239,77/E_g$).

Використані наближення для відображення теоретичної спектральної залежності коефіцієнта пропускання узагальнено в табл. 4.10. Як підкладку

використано кварц, спектральну залежність коефіцієнта пропускання якого зображено на рис. 4.10. У першому наближенні теоретичного розрахунку спектральної залежності коефіцієнта пропускання використано середнє значення показника заломлення підкладки отримане на основі формули (4.44).

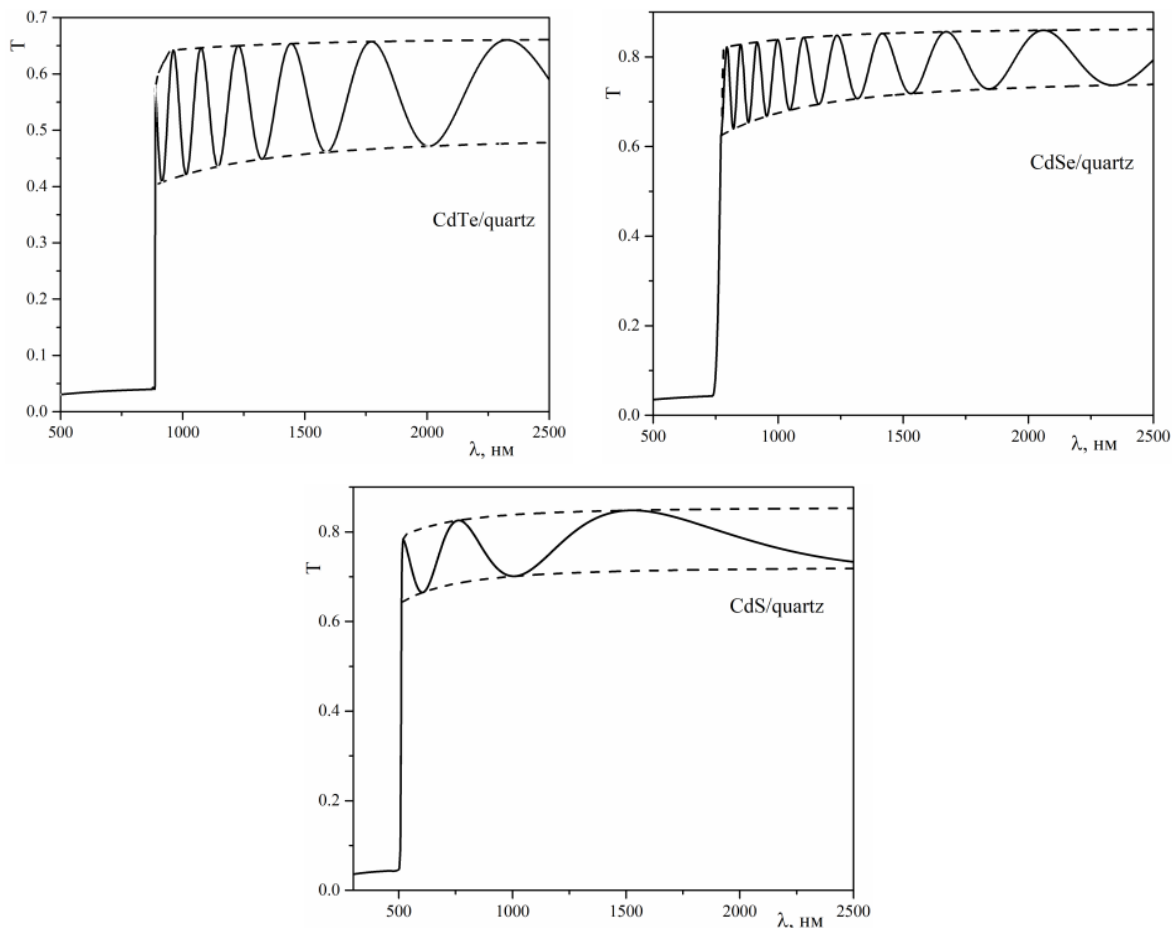


Рис. 4.31. Теоретично розрахована спектральна залежність коефіцієнта пропускання для структури тонка плівка/підкладка.

На спектральних залежностях (рис. 4.31) бачимо належну кореляцію коефіцієнта пропускання з експериментальними результатами (див. рис. 4.11).

Отже, приведена методика розрахунку коефіцієнта пропускання дозволяє встановити його спектральну залежність на основі значення ширини забороненої зони, коефіцієнтів Коші та товщини плівки [219].

Основні параметри тонких плівок халькогенідів кадмію, використані для теоретичного розрахунку коефіцієнта пропускання

Сполука	λ_{Eg} , нм	α	β , мкм ²	d , мкм	n_s
CdTe	886	2,46	0,28	1,39	1,534
CdSe	738	2,129	0,257	1,875	
CdS	519	2,23772	0,017881	0,38	

Зазначимо, що спектральна залежність коефіцієнта пропускання для тонких плівок CdTe і CdSe дещо відмінна від визначеної експериментально, що зумовлено вибором підкладки (у теоретичному моделюванні використано кварцову підкладку, натомість в експериментальних дослідженнях – скляну).

У даному розділі дослідження оптичного пропускання в залежності від товщини тонких плівок дозволило виявити зростання ширини забороненої зони із зменшенням товщини плівки (> 103 нм), що може бути викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Встановлено, що оптимальна товщина тонкої плівки CdS, яка може бути використана в якості буфера в сонячних елементах, становить ~ 100 нм ($d = 103$ нм, $T_{int} = 66.98\%$, $E_g = 2.426$ eV).

Оптичні характеристики тонких плівок халькогенідів кадмію (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$, поглинання $\alpha(\lambda)$ та діелектрична проникність $\varepsilon(\lambda)$) визначено як функції довжини хвилі методом обвідних. Дисперсію показника заломлення пояснювали за допомогою одноосциляційної моделі. З експериментально встановленої спектральної залежності показника заломлення було встановлено енергію одиночного осцилятора та енергію дисперсії. Спостерігається зменшення значення параметра дисперсії для полікристалічних тонких плівок в порівнянні із монокристалічними зразками.

Розраховані оптичні параметри досліджуваних матеріалів, такі як інтегральна величина пропускання, нульова та високочастотна діелектрична константа, співвідношення щільності станів носіїв заряду до їх ефективної маси в зоні провідності.

Досліджено вплив відпалу тонких плівок в атмосфері CdCl_2 на їх спектральну залежність оптичних характеристик. Виявлено, що параметр зв'язку приймає «ковалентне» значення та повністю збігається із відомим значенням для монокристалічного зразка. Було виявлено, що відпал в атмосфері CdCl_2 приводить до перекристалізації тонкої плівки та формування якісних полікристалічних плівок.

Вперше проведено теоретичне моделювання спектру оптичного пропускання тонких плівок з врахуванням відбивання світла від підкладки. Теоретично розраховані значення значення коефіцієнта оптичного пропускання добре корелюють із отриманими експериментальними результатами.

Вивчено оптичні властивості ультратонких (50 та 90 нм) плівок CdS , нанесених методом хімічного поверхневого осадження – отримано спектральні розподіли коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$, екстинкції $k(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$, дійсної $\epsilon_1(\lambda)$ та уявної $\epsilon_2(\lambda)$ частин оптичної діелектричної сталої зразків та виявити їх залежність від умов відпалу плівок.

Експериментально встановлено, що термічний відпал тонких плівок CdS товщиною 50 нм за 673 К впродовж 60 хв. у аргоні та на повітрі дозволяє збільшити оптичне пропускання на 3 та 5 % відповідно, тоді як відпал у CdCl_2 призводить до зменшення пропускання. Для плівок CdS товщиною 90 нм усі види відпалів призводять до зменшення пропускання.

Література до розділу

[62, 63, 89, 105, 108, 136, 141, 173–219]

РОЗДІЛ 5. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПЛІВОК CdTe ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ЇХ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

5.1. Моделювання пропускну́ї здатності плоскої та текстурованої структури залежно від кута падіння світлових променів

5.1.1. Падіння променів на плоску поверхню

Виконано моделювання пропускну́ї здатності тонкоплівкового тривимірного сонячного елемента (СЕ) полімер/ZnO/CdS/CdTe з розвиненою поверхнею для оцінки їх ефективності. У моделі взаємодії падаючого світла з СЕ розглядали шари матеріалів у послідовності: повітря, полімер, ZnO, CdS, CdTe, металевий контакт та підкладка [220], [221]. Показники заломлення матеріалів цих шарів наведено в табл. 5.1, причому дисперсію показника заломлення не враховували.

Таблиця 5.1

Показники заломлення матеріалів [213], використані для моделювання падаючого на СЕ під різними кутами випромінювання

<i>Матеріал</i>	<i>Показник заломлення</i>
Повітря	1,00
Полімер	1,50
ZnO	2,00
CdS	2,53
CdTe	2,67

Відомо, що кількість енергії ($J^{(i)}$) в первинній хвилі, яка попадає на одиницю площі поверхні розділу двох середовищ за 1 секунду,

$$J^{(i)} = S^{(i)} \cos \Theta_i = \frac{cn_1}{4\pi} |A|^2 \cos \Theta_i \quad (5.1)$$

де $S^{(i)}$ – середнє за часом значення модуля вектора Умова–Пойнтінга падаючої хвилі; c – швидкість світла; n_1 – показник заломлення середовища, з якого падає хвиля; A – амплітуда хвилі, яка падає на межу розділу двох середовищ; Θ_i – кут падіння світлового променя, що відраховується від перпендикуляра до межі розділу.

У разі відбитої і заломленої хвиль енергія, що покидає одиницю площі поверхні розділу за 1 секунду визначається схожими виразами, а саме:

$$J^{(r)} = S^{(r)} \cos \Theta_i = \frac{cn_1}{4\pi} |r|^2 \cos \Theta_i, \quad (5.2)$$

$$J^{(t)} = S^{(t)} \cos \Theta_t = \frac{cn_2}{4\pi} |t|^2 \cos \Theta_t, \quad (5.3)$$

r – амплітуда відбитої хвилі, t – амплітуда заломленої хвилі, Θ_t – кут заломлення світлового променя, n_2 – показник заломлення середовища, в яке хвиля проходить.

З урахувань рівнянь (5.1) та (5.2) відбивна здатність

$$R = \frac{J^{(r)}}{J^{(i)}} = \frac{|r|^2}{|A|^2}. \quad (5.4)$$

Аналогічно пропускна здатність:

$$T = \frac{J^{(t)}}{J^{(i)}} = \frac{n_2 \cos \Theta_t}{n_1 \cos \Theta_i} \frac{|t|^2}{|A|^2}. \quad (5.5)$$

Відбивна і пропускна здатності залежать від поляризації падаючої хвилі. Їх можна виразити через відповідні відбивну і пропускну здатності щодо світла, поляризованого паралельно і перпендикулярно площині падіння. Це описують формули Френеля [222]:

$$\begin{aligned} r_{\parallel} &= \frac{n_2 \cos \Theta_i - n_1 \cos \Theta_t}{n_2 \cos \Theta_i + n_1 \cos \Theta_t} A_{\parallel}, \\ t_{\parallel} &= \frac{2n_1 \cos \Theta_i}{n_2 \cos \Theta_i + n_1 \cos \Theta_t} A_{\parallel}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \Theta_i - n_2 \cos \Theta_t}{n_1 \cos \Theta_i + n_2 \cos \Theta_t} A_{\perp},$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \Theta_i}{n_1 \cos \Theta_i + n_2 \cos \Theta_t} A_{\perp},$$
(5.7)

де A_{\parallel} і A_{\perp} – відповідно паралельна і перпендикулярна складові амплітуди світлового вектора.

Кути падіння й заломлення зв'язані між собою законом Снелла $\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_t} = \frac{n_2}{n_1}$. Для природного світла поляризація таких світлових хвиль є рівноймовірною у всіх напрямках, тому $A_{\parallel} = A_{\perp}$.

Використаємо цей підхід для розрахунку інтенсивності променя, який пройшов через 4 межі розділу середовищ. Для цього можна застосувати наступні наближення:

- 1) розрахунок без урахування відбивання світла – промінь лише заломлюється (1-ше наближення);
- 2) урахування одноразового відбиття на межі розділу середовищ (2-ге наближення);
- 3) урахування дворазового відбиття на межі розділу середовищ (3-тє наближення) і т.д.

У разі падіння променів на плоску поверхню, пропускну здатність T_1 для першого випадку можна розрахувати за виразом:

$$T_1 = T_{12} T_{23} T_{34} T_{45} = \frac{1}{2} \frac{n_5 \cos \alpha_5}{n_1 \cos \alpha_1} \times$$

$$\times \left[\prod_{i=1}^4 \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_{i+1} \cos \alpha_i + n_i \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 + \prod_{i=1}^4 \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_i \cos \alpha_i + n_{i+1} \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 \right],$$
(5.8)

де α_i – кути падіння на межу середовищ, $T_{12}, T_{23}, T_{34}, T_{45}$ – пропускну здатність на межі першого/другого, другого / третього, третього / четвертого, четвертого / п'ятого середовищ відповідно n_i - показник заломлення кожного і-го середовища (рис. 5.3, вставка).

Відповідно графік залежності пропускної здатності світла, що пройшло через структуру повітря/полімер/ZnO/CdS/ від кута падіння на першу межу розділу – повітря/полімер, зображено на рис. 5.1. Розрахунки проведено у першому наближенні.

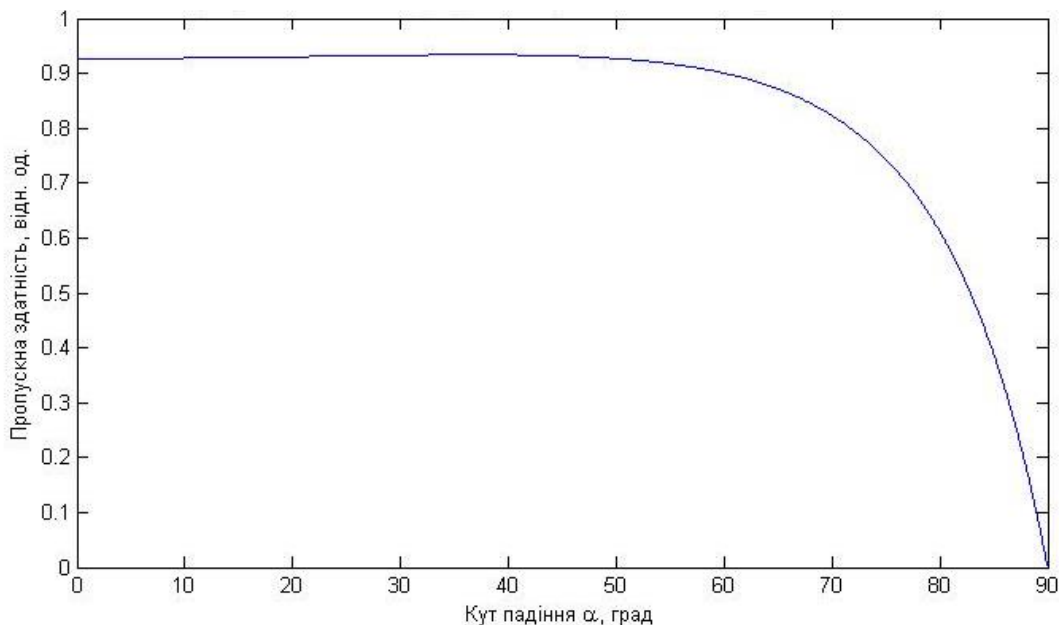


Рис. 5.1. Залежність пропускної здатності плоскої структури від кута падіння, коли падаючий промінь лише заломлюється.

Розглянемо другий випадок – світловий промінь відбився від межі розділу 2-го і 1-го середовищ (T_{21}), 3-го і 2-го (T_{32}), та 4-го і 3-го (T_{43}) середовищ. У такому разі вклад другого наближення у сумарну пропускну здатність

$$\begin{aligned}
 T_2 &= T_{21} + T_{32} + T_{43}, \\
 T_{21} &= T_{12} R_{23} R_{21} T_{23} T_{34} T_{45}, \\
 T_{32} &= T_{23} R_{34} R_{32} T_{34} T_{45}, \\
 T_{43} &= T_{34} R_{45} R_{43} T_{45}.
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Ця формула аналогічна формулі (5.8), але тут необхідно враховувати відбивну здатність. Отримаємо:

$$\begin{aligned}
 T_{21} &= \frac{1}{2} \frac{n_5 \cos \alpha_5}{n_1 \cos \alpha_1} \times \\
 &\times \left\{ L_{23}^{\parallel} \prod_{i=1}^4 \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_{i+1} \cos \alpha_i + n_i \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 + L_{23}^{\perp} \prod_{i=1}^{N-1} \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_i \cos \alpha_i + n_{i+1} \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 \right\}.
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Тут

$$L_{23}^{\parallel} = \left[\frac{(n_3 \cos \alpha_2 - n_2 \cos \alpha_3)(n_1 \cos \alpha_2 - n_2 \cos \alpha_1)}{(n_3 \cos \alpha_2 + n_2 \cos \alpha_3)(n_1 \cos \alpha_2 + n_2 \cos \alpha_1)} \right]^2,$$

$$L_{23}^{\perp} = \left[\frac{(n_2 \cos \alpha_2 - n_3 \cos \alpha_3)(n_2 \cos \alpha_2 - n_1 \cos \alpha_1)}{(n_2 \cos \alpha_2 + n_3 \cos \alpha_3)(n_2 \cos \alpha_2 + n_1 \cos \alpha_1)} \right]^2.$$

Аналогічні формули отримаємо у випадку, якщо світловий промінь зазнає відбивання на межі 3-го або 4-го середовищ. Відповідно їх вклад у сумарну пропускну здатність

$$T_{32} = \frac{1}{2} \frac{n_5 \cos \alpha_5}{n_1 \cos \alpha_1} \times \left\{ L_{34}^{\parallel} \prod_{i=1}^4 \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_{i+1} \cos \alpha_i + n_i \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 + L_{34}^{\perp} \prod_{i=1}^{N-1} \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_i \cos \alpha_i + n_{i+1} \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 \right\}, \quad (5.11)$$

де

$$L_{34}^{\parallel} = \left[\frac{(n_4 \cos \alpha_3 - n_3 \cos \alpha_4)(n_2 \cos \alpha_3 - n_3 \cos \alpha_2)}{(n_4 \cos \alpha_3 + n_3 \cos \alpha_4)(n_2 \cos \alpha_3 + n_3 \cos \alpha_2)} \right]^2,$$

$$L_{34}^{\perp} = \left[\frac{(n_3 \cos \alpha_3 - n_4 \cos \alpha_4)(n_3 \cos \alpha_3 - n_2 \cos \alpha_2)}{(n_3 \cos \alpha_3 + n_4 \cos \alpha_4)(n_3 \cos \alpha_3 + n_2 \cos \alpha_2)} \right]^2,$$

$$T_{43} = \frac{1}{2} \frac{n_5 \cos \alpha_5}{n_1 \cos \alpha_1} \times \left\{ L_{45}^{\parallel} \prod_{i=1}^4 \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_{i+1} \cos \alpha_i + n_i \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 + L_{45}^{\perp} \prod_{i=1}^{N-1} \left(\frac{2n_i \cos \alpha_i}{n_i \cos \alpha_i + n_{i+1} \cos \alpha_{i+1}} \right)^2 \right\}, \quad (5.12)$$

де

$$L_{45}^{\parallel} = \left[\frac{(n_5 \cos \alpha_4 - n_4 \cos \alpha_5)(n_3 \cos \alpha_4 - n_4 \cos \alpha_3)}{(n_5 \cos \alpha_4 + n_4 \cos \alpha_5)(n_3 \cos \alpha_4 + n_4 \cos \alpha_3)} \right]^2,$$

$$L_{45}^{\perp} = \left[\frac{(n_4 \cos \alpha_4 - n_5 \cos \alpha_5)(n_4 \cos \alpha_4 - n_3 \cos \alpha_3)}{(n_4 \cos \alpha_4 + n_5 \cos \alpha_5)(n_4 \cos \alpha_4 + n_3 \cos \alpha_3)} \right]^2.$$

Просумуємо пропускні здатності для вкладу другого наближення T_2 і отримаємо результат поданий графічно на рис. 5.2.

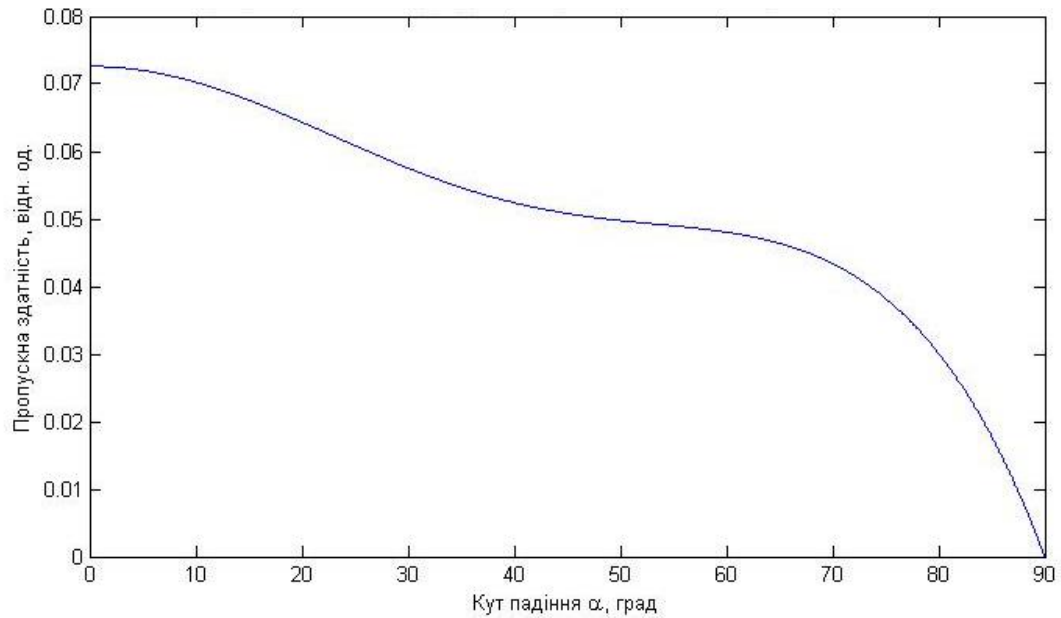


Рис. 5.2. Залежність пропускної здатності від кута падіння, плоский елемент, 2-ге наближення.

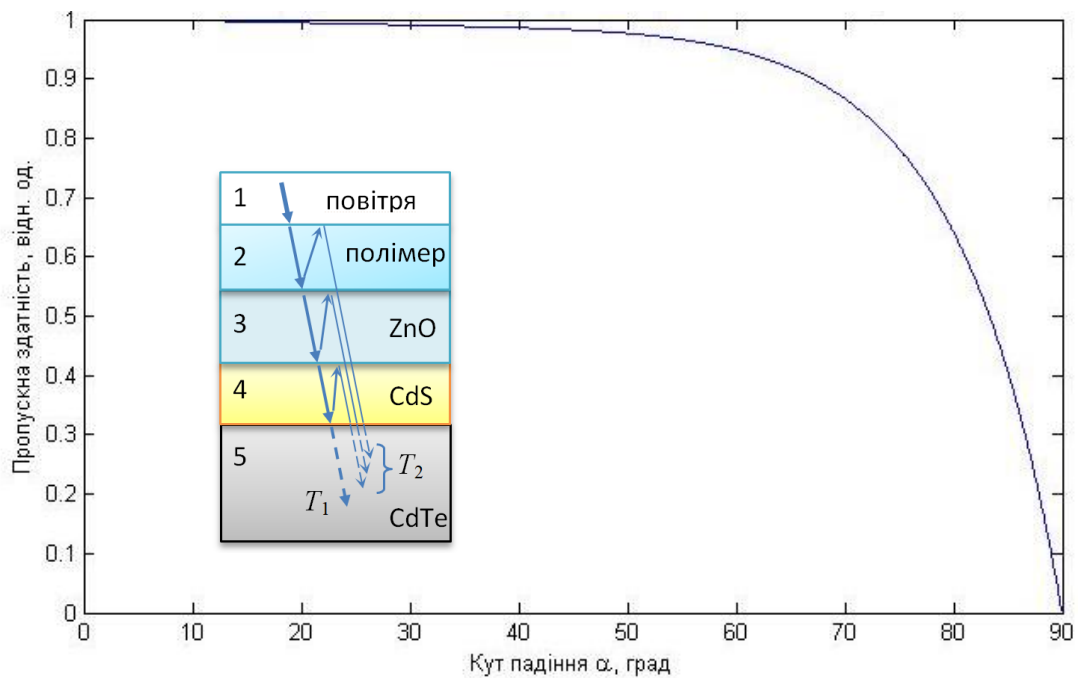


Рис. 5.3. Залежність пропускної здатності від кута падіння для плоского елемента.

Порівнюючи графіки для першого і другого випадків бачимо, що вклад в пропускну здатність набагато менший у другому наближенні. Можна вважати, що для третього наближення вклад незначний і тому обмежимося урахуванням лише перших двох. Отже, ураховуючи перше і друге наближення розраховано сумарну пропускну здатність (рис. 5.3). Бачимо, що пропускну здатність структури за кута падіння більше 60° різко знижується. Оскільки більша частка сонячного випромінювання попадає на поверхню Землі у наших широтах під цими кутами, дуже важливо збільшити ефективність саме в цій області.

5.1.2. Падіння променів на текстуровану поверхню

Проведено моделювання траєкторії світлових променів у тонкоплівковому тривимірному сонячному елементі CdS/CdTe з розвиненою поверхнею [135]. Текстурована поверхня SE знижує оптичні втрати внаслідок багаторазового відбивання світла від граней пірамід [223] і створює умови, за яких шлях проходження світла у SE не перпендикулярний до площини гетеропереходу (рис. 5.4). Ця друга обставина приближає ділянку фотогенерування носіїв заряду до гетеропереходу (порівняно з традиційними SE), що зумовлює збільшення ефективності SE, особливо для фотонів малих енергій. У результаті падіння світла під кутом до гетеропереходу CdS/CdTe також збільшується шлях світлового променя [224], що еквівалентно ефективному збільшенню коефіцієнта поглинання світла.

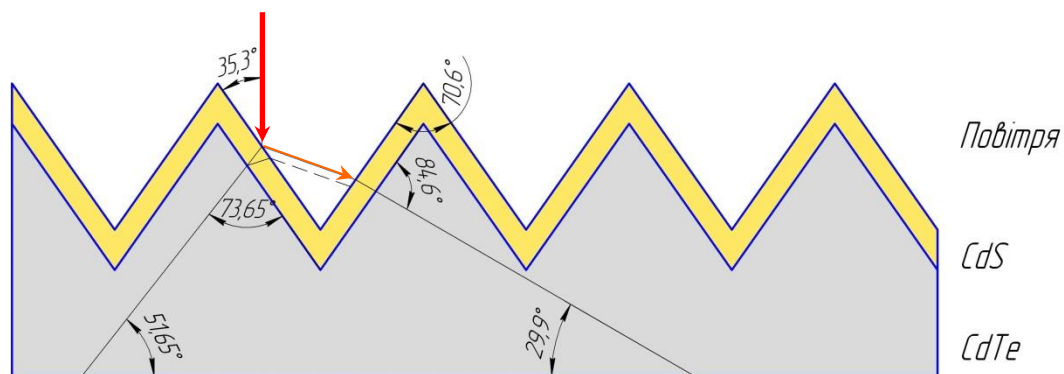


Рис. 5.4. Траєкторії падаючих, заломлених та відбитих світлових променів у тривимірному сонячному елементі CdS/CdTe.

Для розрахунку пропускної здатності текстурованого СЕ використано аналогічний підхід, врахувавши, що для кремнієвої текстурованої підкладки кут при вершині становить $70,6^\circ$. Відповідні графіки для пропускної здатності зображено на рис. 5.5 і 5.6.

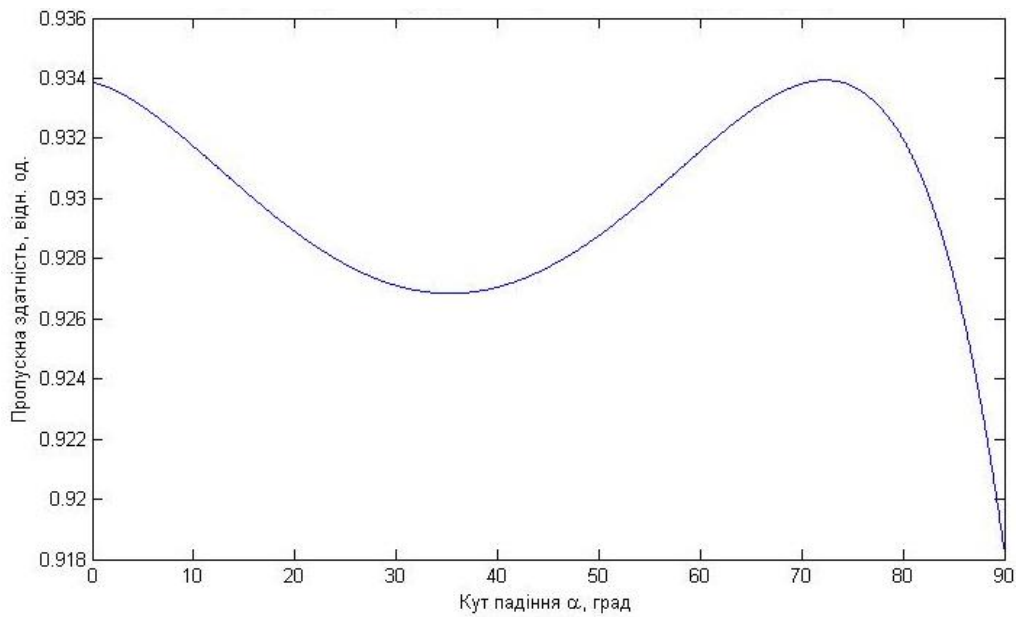


Рис. 5.5. Залежність пропускної здатності структури від кута падіння на текстурований елемент, 1-ше наближення.

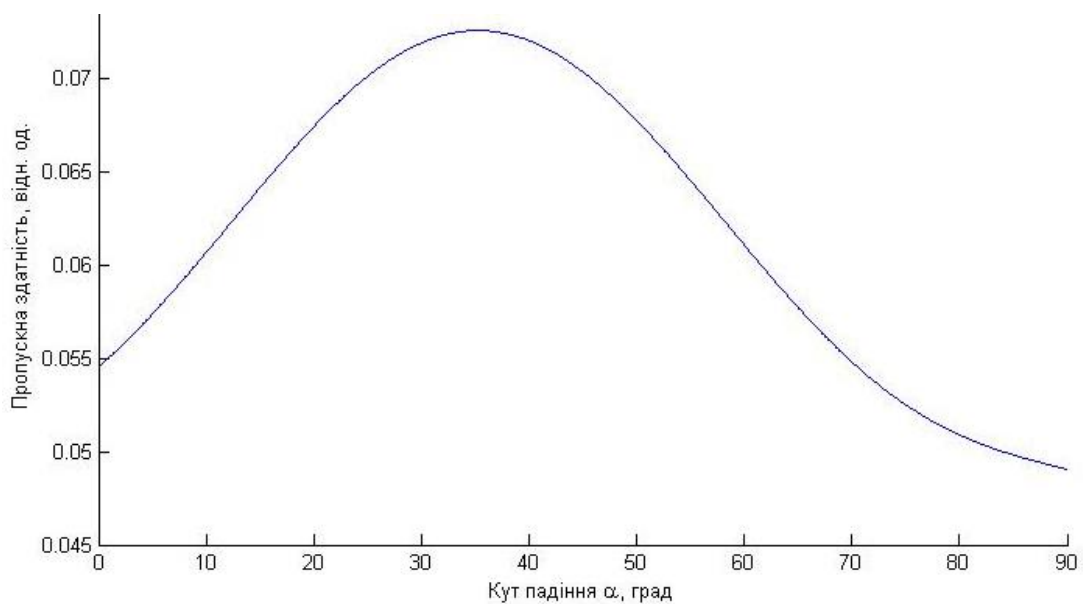


Рис. 5.6. Залежність пропускної здатності структури від кута падіння на текстурований елемент, 2-ге наближення.

Отже, ураховуючи перше і друге наближення щодо пропускну здатності текстурованого СЕ, його сумарну пропуску здатність представлено графічно (рис. 5.7) поряд із пропуску здатністю плоского СЕ.

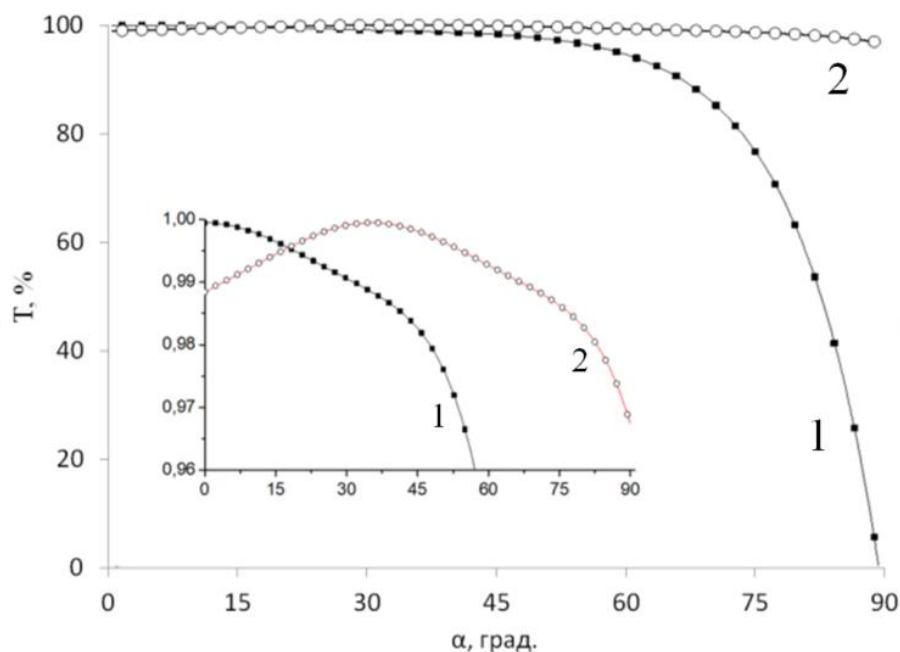


Рис. 5.7. Залежність повної пропуску здатності плоскої (1) та текстурованої (2) структури полімер/ZnO/CdS/CdTe від кута падіння променів.

Бачимо, що текстурована поверхня дозволяє збільшити пропуску здатність елемента для кутів $\alpha > 50^\circ$ порівняно з плоским СЕ, а отже, і поглинання сонячного світла. Також бачимо, що значно зростає поглинання для променів, що падають під малими кутами.

5.1.3. Оптимальна форма і параметрів мікрорельєфу поверхні

Одним із методів виготовлення текстурованої підкладки що має масив мініатюрних пірамід (зрізаних, інвертованих і т.п.), є анізотропне травлення пластин кремнію (001) з використанням методу фотолітографії для формування маскувальних покриттів [225]. За цих умов можна отримати піраміди з гранями (111) та вершинним кутом $70,6^\circ$. Причина вибору площини (001) – орієнтованого зрізу кремнію для анізотропного травлення полягає в тому, що це

єдина з основних площин, у якій площини (011), (111), (001) і (112) перетинаються з регулярною симетрією. Тому ця орієнтація найбільш підходить для травлення глибоких канавок у кремнії.

У напрямі $\langle 001 \rangle$ швидкість травлення майже у 100 разів більша ніж у напрямі $\langle 111 \rangle$. На рис. 5.8 показано схематичне зображення переважального травлення 54-ої канавки на перетині площин (110), (100), (111) розчином КОН та ізопропанолу за температури 85 °С.

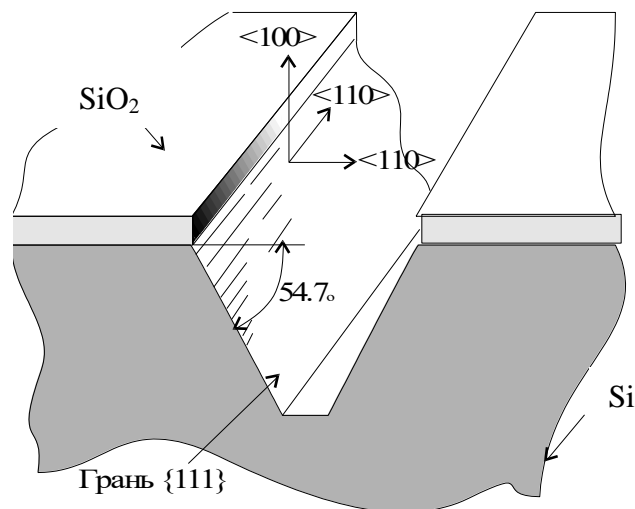


Рис. 5.8. Анізотропне травлення кремнію уздовж кристалографічних напрямків $\langle 100 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$.

Розроблено сім моделей поверхні тривимірних підкладок кремнію з висотою пірамід 8 мкм (рис. 5.9). Запропоновано моделі прямих та інвертованих пірамід (зрізаних і повних), а також моделі підкладок з трикутним та призматичним перерізами [133], [135], [226]. У процесі моделювання враховано технологічні можливості методу фотолітографії та анізотропного травлення пластин кремнію. Широкий вибір різних моделей рельєфу тривимірних підкладок дозволить зробити вибір тих моделей тривимірних підкладок, які забезпечать у подальшому осадження однорідних за товщиною та елементним складом напівпровідникових плівок CdTe і CdS. Технології осадження таких плівок на планарних поверхнях ми вже розробили [62], [94], [109], [138], [193].

Це також дасть можливість дослідити вплив форми рельєфу СЕ на їх ефективність фотоперетворення.

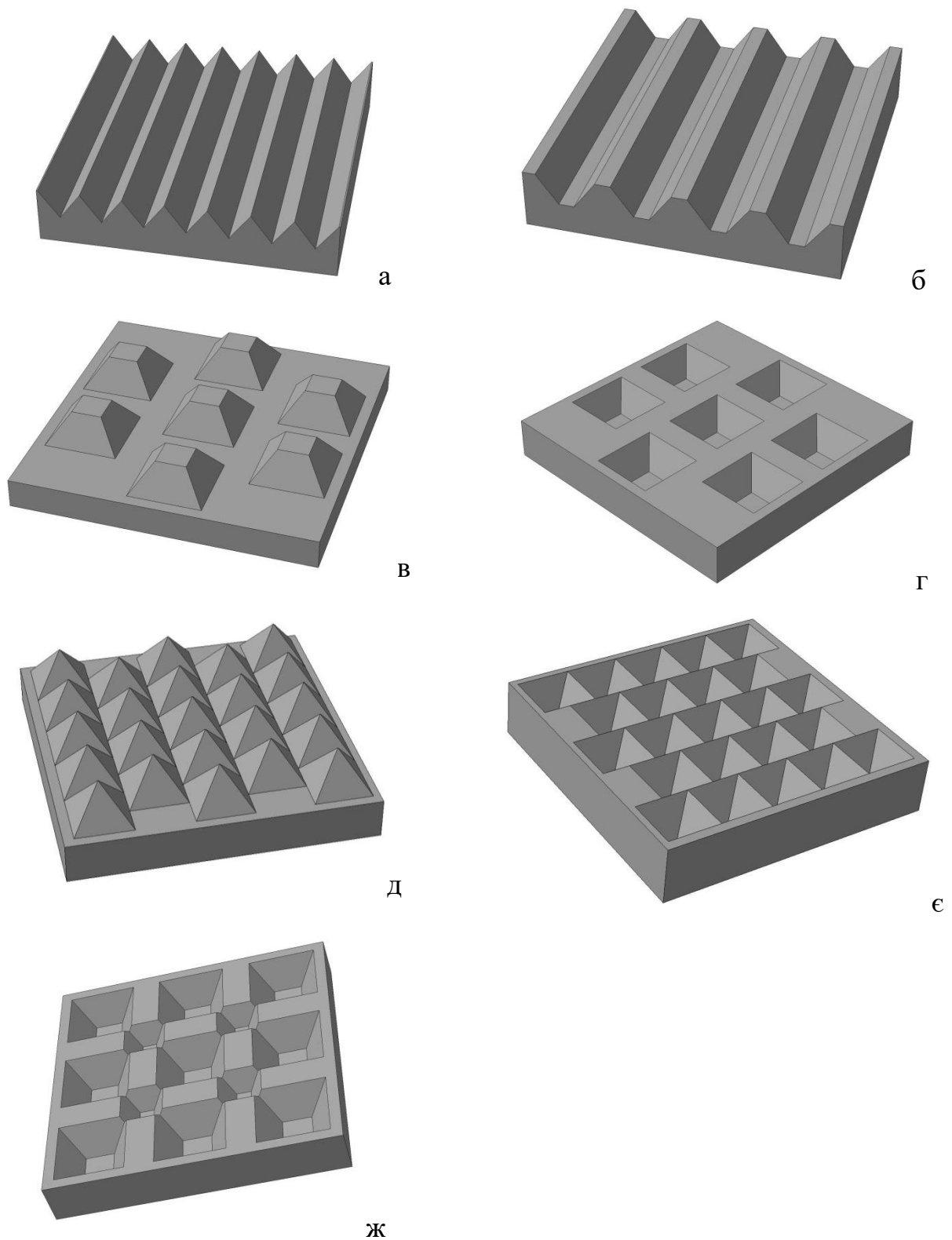


Рис. 5.9. Моделі тривимірних рельєфів поверхні підкладок Si.

Для виготовлення тривимірних підкладок проведено анізотропне травлення поверхні (001) монокристалічних пластин кремнію Si з використанням методу фотолітографії для формування маскуючих покриттів [225].

5.2. Аналіз та апробація методів формування тривимірних мікрорельєфних підкладок

5.2.1 Проектування топології фотошаблонів

Для виготовлення тривимірних підкладок із різними типами мікрорельєфних поверхонь спроектовано їх суміщену топологію і проміжні фотошаблони з усіма необхідними знаками базування, контролю, перевірки суміщення, контрольних розмірів, кутового розвороту і мультиплікації. Усі ці знаки необхідні у процесі виготовлення робочих фотошаблонів на промисловому обладнанні. Робочі фотошаблони призначені для проведення фотолітографії контактним методом на кремнієвих пластинах діаметром 102 мм (4 дюйми).

В основу розрахунків проєктних топологічних розмірів елементів для формування необхідних профілів мікрорельєфної поверхні покладено різні селективні швидкості анізотропного травлення кристалографічних поверхонь (001) і (111), у співвідношенні 50 : 3. Крім того, проведено комп'ютерне моделювання технології формування різних типів профілів травлення для кремнієвих пластин типу КДБ-10 з кристалографічною орієнтацією робочої поверхні пластини (001) в системі TCAD (рис. 5.10).

Суміщена топологія на цьому етапі містить два шари, і відповідно 2 фотошаблони – 1-й для формування мікрорельєфних поверхонь, і 2-й – для електричного розділення і створення поверхневої ізоляції між окремими мікромодулями у плівці методом «вибухової» фотолітографії. Для спрощення технології виготовлення і зменшення витрат як на виготовлення фотошаблонів, так і проведення фотолітографій обидва фотошаблони спроектовано і виготовлено темнопольними для позитивних фоторезистів типу ФП-383.

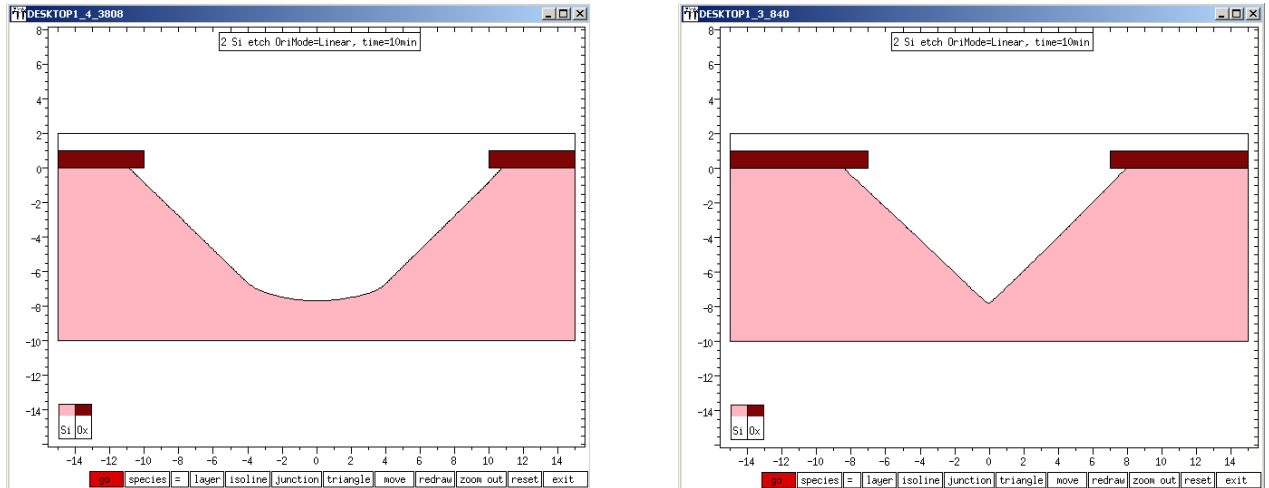


Рис. 5.10. Профілі травлення для кремнієвих пластин типу КДБ-10 (100), одержані комп'ютерним моделюванням у системі TCAD.

На рис. 5.11 зображено проєкт суміщеної топології проміжних фотошаблонів із усіма знаками в системі PULT_8, необхідними для виготовлення робочих контактних фотошаблонів.

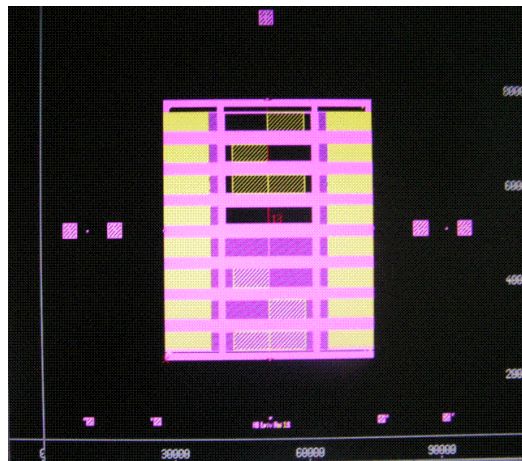


Рис. 5.11. Загальний вигляд суміщеної топології проміжних фотошаблонів.

Проміжний фотошаблон для виготовлення різних видів мікрорельєфних поверхонь (рис. 5.12) містить 8 мікромодулів, які розташовані зліва 1a – 8a і справа 1b – 8b тестового кристала. Ці елементи спроектовано так, щоб на робочому фотошаблоні топологічно були об'єднані відповідно дві частини, а

саме, частини (а) і (б) при перенесенні та мультиплікації зображення з проміжного фотошаблону на робочий фотошаблон.

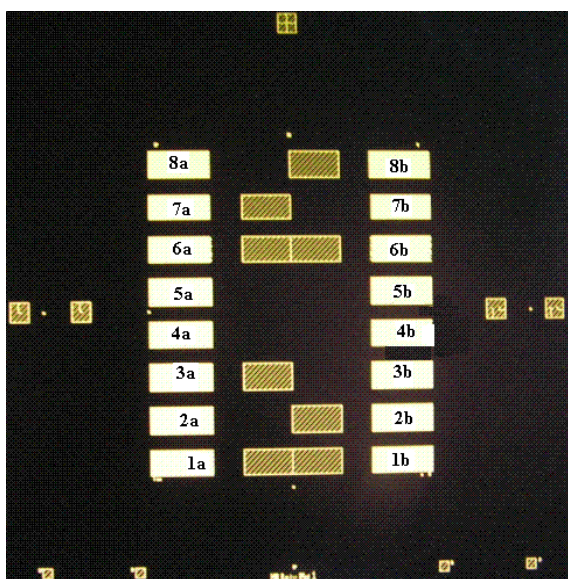


Рис. 5.12. Загальний вигляд топології 1-го шару проміжного фотошаблону.

Такий підхід дозволив зменшити кількість експозицій під час виготовлення проміжних фотошаблонів і скоротити час роботи технологічного обладнання під час виготовлення робочого фотошаблону. Розміри мікромодулів 1–8 після мультиплікації становлять – 2000×400 мкм (жовтий колір на рис. 5.11). Мікромодулі в середній частині фотошаблону мають розміри 1000×400 мкм та 2000×400 мкм і призначені для формування сонячних елементів (4 верхні) на планарних травлених поверхнях (жовте штрихування, 5.11) та планарних нетравлених поверхнях (чорний колір, 5.11). Нижні 4 модулі в середній частині призначені для перевірки технології формування міжмодульної ізоляції на різних поверхнях – до травлення і після травлення. Різні типи мікрорельєфних поверхонь на окремих мікромодулях реалізовані на кристалах розмірами $4,6 \times 5,4$ мм, які отримані під час одночасного формування мікрорельєфних поверхонь.

На рис. 5.13. зображено приклади топологій в мікромодулях: *a* – для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді горизонтальних смужок зрізаних пірамід (у нижній частині фрагмента зображено знаки для пошарового

суміщення в процесах фотолітографії); *б* – для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді горизонтальних смужок пірамід; *в* – для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді чотиригранних пірамідок зі зміщенням в горизонтальних рядах; *г* – для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді пірамідок – ямок травлення однакових розмірів зі зміщенням у горизонтальних рядах; *д* – для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді пірамідок – ямок травлення різних розмірів без зміщення.

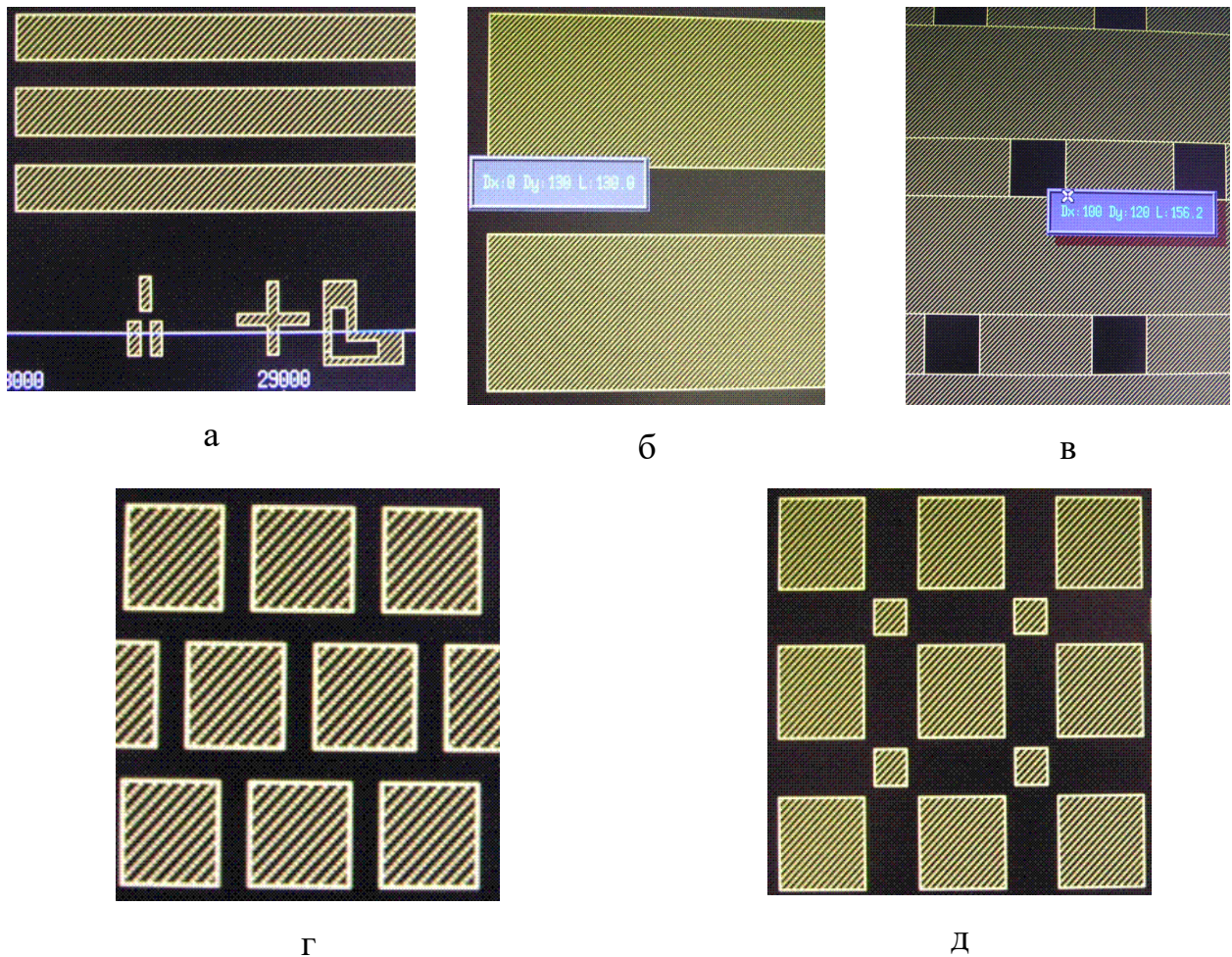


Рис. 5.13. Приклади топологій у мікромодулях для формування різних типів мікрорельєфних поверхонь.

5.2.2. Опис тестових мікромодулів

1-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді горизонтальних смужок зрізаних пірамід. Проектні

топологічні розміри світлих елементів (вікон) – 2000×16 мкм; відстань між ними – 11 мкм (темні елементи – будуть маскою для фоторезисту, нанесеною на шар оксиду кремнію при травленні кремнію. Крок по осі ОУ дорівнює 27 мкм.

2-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді горизонтальних смужок незрізаних пірамід. Проектні топологічні розміри світлих елементів (вікон) – 2000×9 мкм; відстань між ними по осі ОУ – 4 мкм.

3-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно-повторюваних незрізаних пірамідок, розташованих зі зміщенням у сусідніх горизонтальних рядах на $\frac{1}{2}$ кроку мультиплікації. Проектні топологічні розміри світлих елементів (вікон) – 4×4 мкм; крок мультиплікації – 16 мкм, зміщення по осі ОХ – 6 мкм, по осі ОУ – 12 мкм.

4-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно-повторюваних зрізаних пірамідок, розташованих зі зміщенням у сусідніх горизонтальних рядах на $\frac{1}{2}$ кроку мультиплікації. Проектні топологічні розміри темних (маскувальних) елементів – 10×10 мкм; крок мультиплікації – по осях ОХ і ОУ дорівнює 26 мкм, зміщення між сусідніми горизонтальними рядами по осі ОХ – 13 мкм.

5-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно-повторюваних незрізаних пірамідок у вигляді ямок травлення, розташованих зі зміщенням у сусідніх горизонтальних рядах на $\frac{1}{2}$ кроку мультиплікації. Проектні топологічні розміри світлих елементів (вікон травлення) – 9×9 мкм; крок мультиплікації – по осях ОХ і ОУ дорівнює 12 мкм, зміщення між сусідніми горизонтальними рядами по осі ОХ – 6 мкм.

6-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно-повторюваних зрізаних пірамідок у вигляді ямок травлення, розташованих зі зміщенням у сусідніх горизонтальних рядах на $\frac{1}{2}$ кроку мультиплікації. Проектні топологічні розміри світлих елементів (вікон травлення) – 16×16 мкм; крок мультиплікації – по осях ОХ і ОУ дорівнює 26 мкм, зміщення між сусідніми вертикальними рядами по осі ОУ – 13 мкм.

7-й тестовий модуль: Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно-повторюваних зрізаних і незрізаних пірамідок у вигляді ямок травлення, розташованих із кроком мультиплікації 26 мкм. Проектні топологічні розміри світлих елементів (вікон травлення) – 16×16 мкм (для зрізаних пірамідок у ямках травлення) і 6×6 мкм – для незрізаних пірамідок у ямках травлення; крок мультиплікації – по осях OX і OY дорівнює 26 мкм. Проектна відстань (зазор) між великими і малими елементами по обидвох осях – 2 мкм.

8-й тестовий модуль: Повторення 7-го. Різниця полягає в тому, що проектна відстань (зазор) між великими і малими елементами по обидвох осях – відсутня. Призначений для формування мікрорельєфної поверхні у вигляді регулярно повторюваних зрізаних і незрізаних пірамід (ямок травлення), розташованих із кроком мультиплікації 22 мкм.

На рис. 5.14 зображено зовнішній вигляд поверхні проміжних фотошаблонів. Масштаб топології становить 10 : 1 щодо її зображення на робочих фотошаблонах.

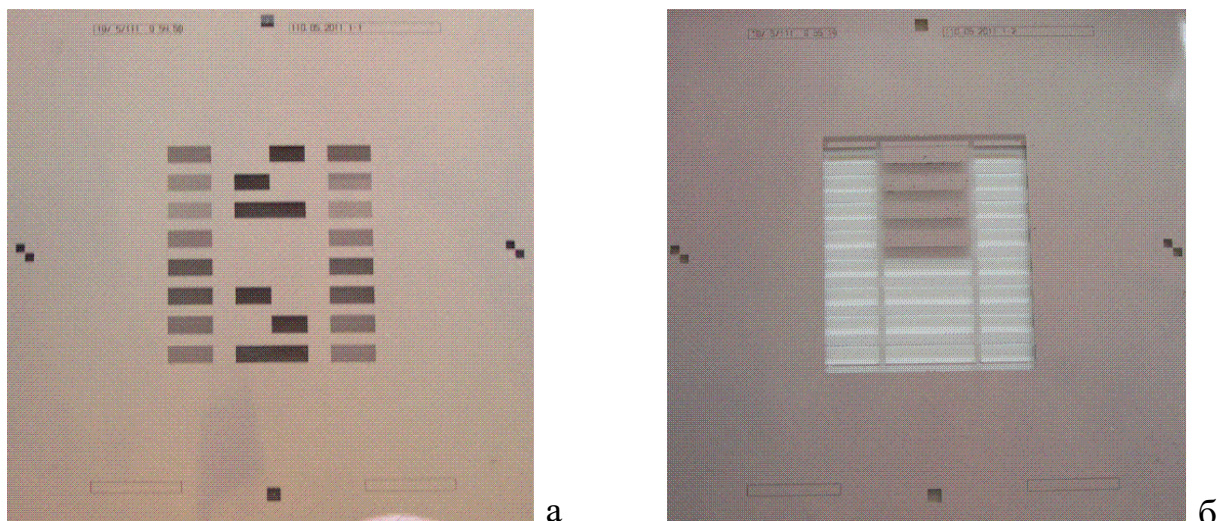


Рис. 5.14. Проміжні фотошаблони: для формування мікрорельєфних поверхонь у першому шарі (а); та для проведення “вибухової” літографії у другому шарі (б).

Проміжні фотошаблони використано в процесі виготовлення робочих фотошаблонів для контактної фотолітографії, і водночас їх можна використати

для проведення проєкційної фотолітографії зі зменшенням зображення 10 : 1 під час перенесення рисунка топології безпосередньо на пластину. Як маскувальну плівку на проміжних фотошаблонах використано металізоване покриття з Cr_2O_3 (хромові фотошаблони).

На рис. 5.15. зображено зовнішній вигляд поверхні робочого фотошаблону для проведення фотолітографії на пластині діаметром 102 мм контактним методом (масштаб топології становить 1 : 1 по відношенню до зображення на пластині). Розміри фотошаблону 127×127 мм (на один дюйм більші за діаметр пластини). На фотошаблоні реалізовано зображення топології кристалів у мультиплікованому вигляді з кроками мультиплікації 4,6×5,4 мм.

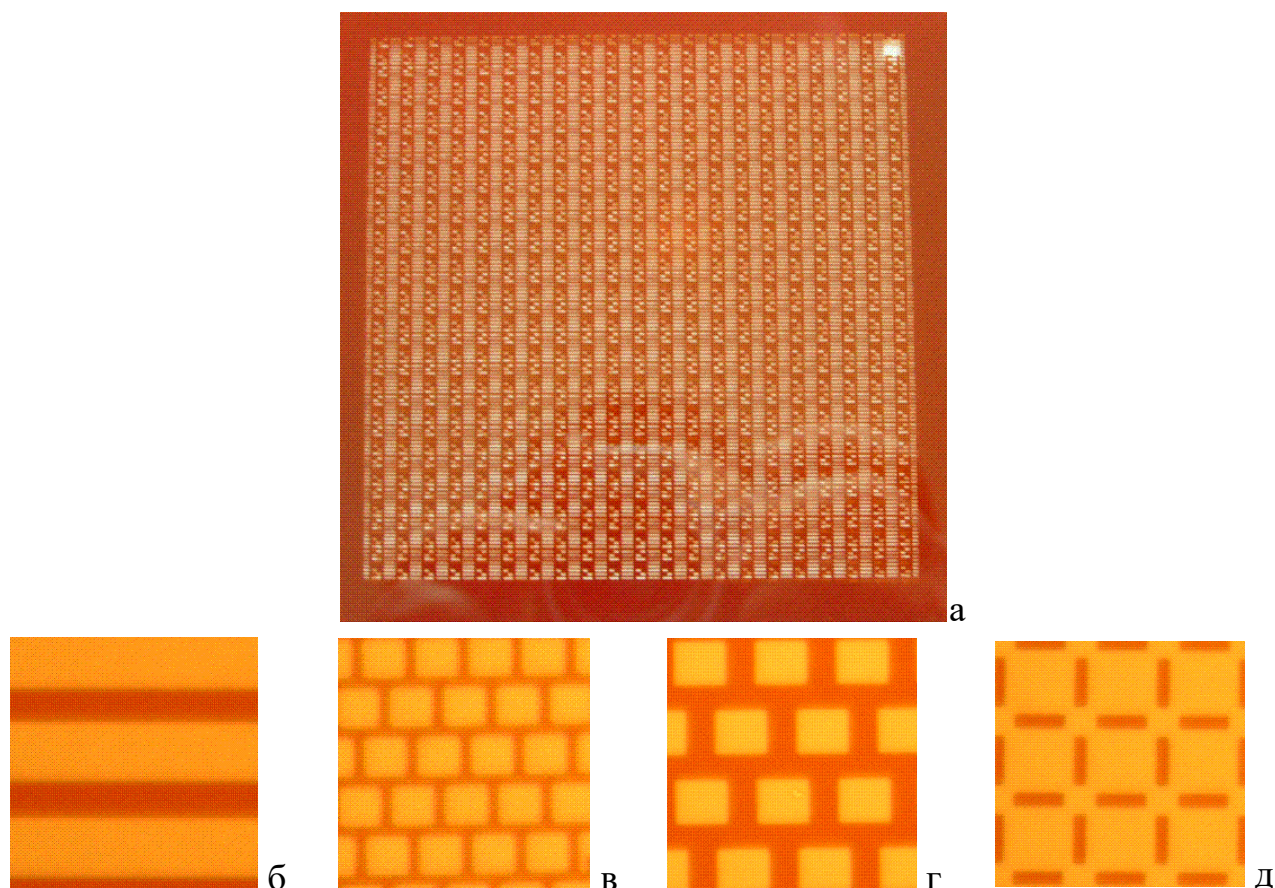


Рис. 5.15. Зовнішній вигляд робочого фотошаблону для контактної фотолітографії – *a* і приклади топологій окремих фрагментів з цього ж фотошаблону у прохідному світлі – *б*, *в*, *г* і *д* для формування мікрорельєфів з різними профілями. Жовтий колір відповідає елементу типу “вікно” у масці, світло-коричневий – маскувальне покриття.

Такі самі кроки є одночасно кроками скрайбування під час розрізання пластини на окремі кристали. Як маскувальну плівку на робочих фотошаблоних використано металізоване покриття із Fe_2O_3 (плівка жовтаво-коричневого кольору).

5.3. Особливості мікрорельєфу поверхні плівок CdTe залежно від текстури підкладки

5.3.1. Виготовлення тривимірних підкладок

Для виготовлення тривимірних підкладок проведено анізотропне травлення поверхні (001) монокристалічних пластин кремнію з використанням методу фотолітографії для формування маскувальних покриттів.

Для виготовлення підкладок із різними типами мікрорельєфних поверхонь спроектовано їх суміщену топологію і проміжні фотошаблони з усіма необхідними знаками базування, контролю, перевірки суміщення, контрольних розмірів, кутового розвороту і мультиплікації. З використанням робочих фотошаблонів проведено фотолітографію контактним методом на кремнієвих пластинах діаметром 102 мм (4 дюйми). Процес виготовлення мікрорельєфних поверхонь склався з двох етапів. На першому етапі формували самі мікрорельєфні поверхні. На другому – методом “вибухової” фотолітографії виконано поверхневі ізолювання між окремими мікромодулями у плівці для електричного розділення блоків із різною текстурою.

У результаті анізотропного травлення поверхні кремнію утворилися мікрорельєфна поверхня відповідно до використаних шаблонів. Для кожної з 8-ми запропонованих топологій проведено комплексне дослідження морфології поверхні [227]. У процесі сканування електронами індукований на поверхні кремнію заряд відводиться самим низькоомним кремнієм, що дозволило отримати чітке зображення поверхні та проводити дослідження під різними кутами нахилу підкладки до сканувального променя. З порівняння рис. 5.16–5.22 бачимо, що у результаті травлення відбувається утворення текстурованих

поверхонь відповідно до використаного шаблону і змодельованого вигляду поверхні.

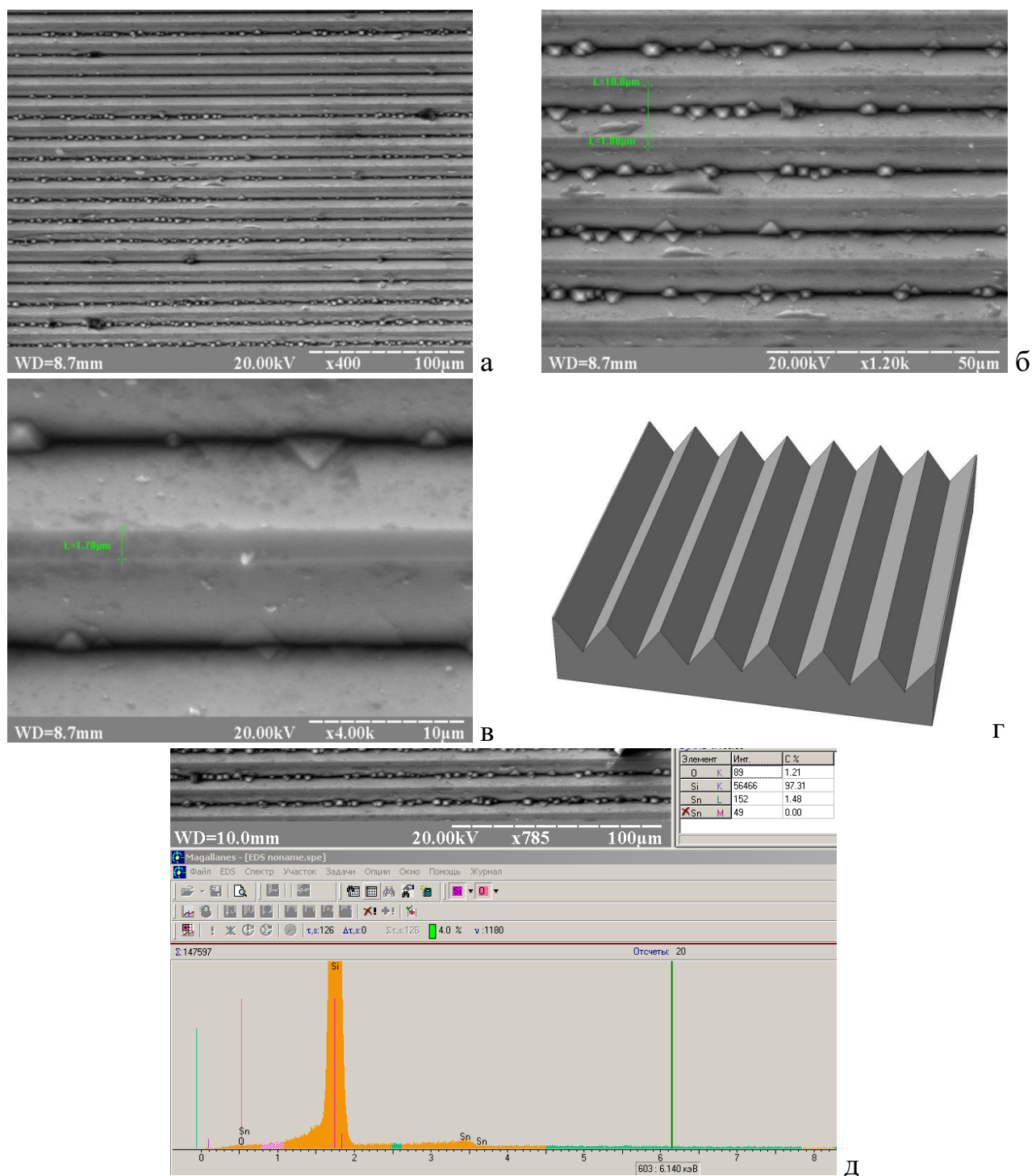


Рис. 5.16. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si-a (а, б, в). Для порівняння – модель рельєфу поверхні (г). Спектральна залежність характеристичного Х-випромінювання та елементний склад (д).

Дно усіх канавок та ямок травлення виявилось не гладким і виникає ілюзія, що воно заповнене кристалітами. Така картина характерна при використанні занадто агресивного травника, що практично не дає полірувального ефекту, залишаючи контури поверхні (001) монокристалічних пластин кремнію. Перевагою використання агресивного травника є повторюване, чітке, майже бездефектне формування мікрорельєфів, інвертованих у поверхню. А саме, довгих канавок (рис. 5.16–5.17) інвертованих пірамід (рис. 5.19–5.21) та найскладнішого з вибраних рельєфу (рис. 5.22).

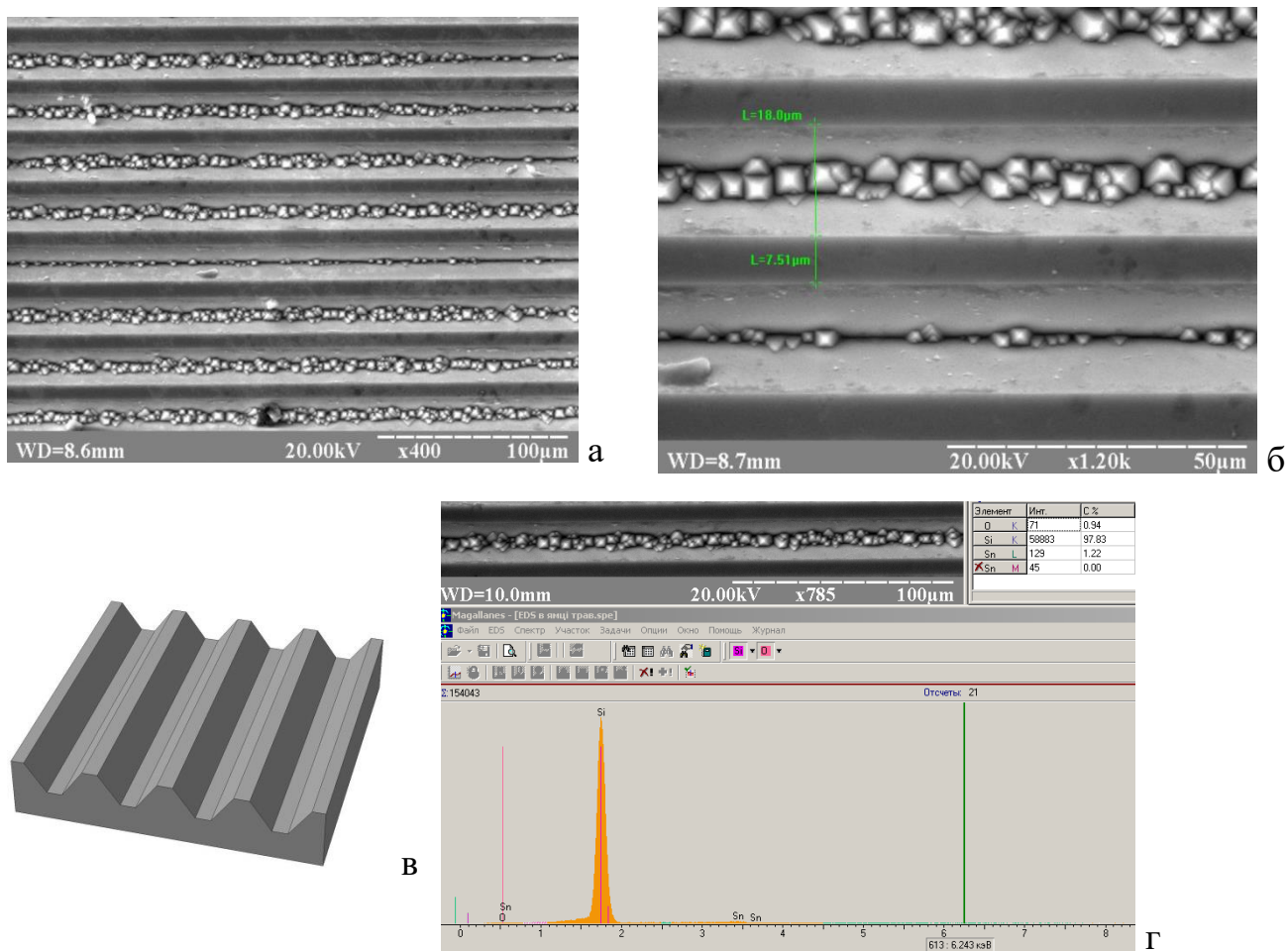


Рис. 5.17. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si–б (а, б). Для порівняння – модель рельєфу поверхні (в). Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (г).

На поверхні зразка № Si-д (рис. 5.18) замість пірамід спостерігаються регулярно розміщені поверхневі утворення конусоподібної форми, значно менших розмірів (із площею основи менше 8×8 мкм).

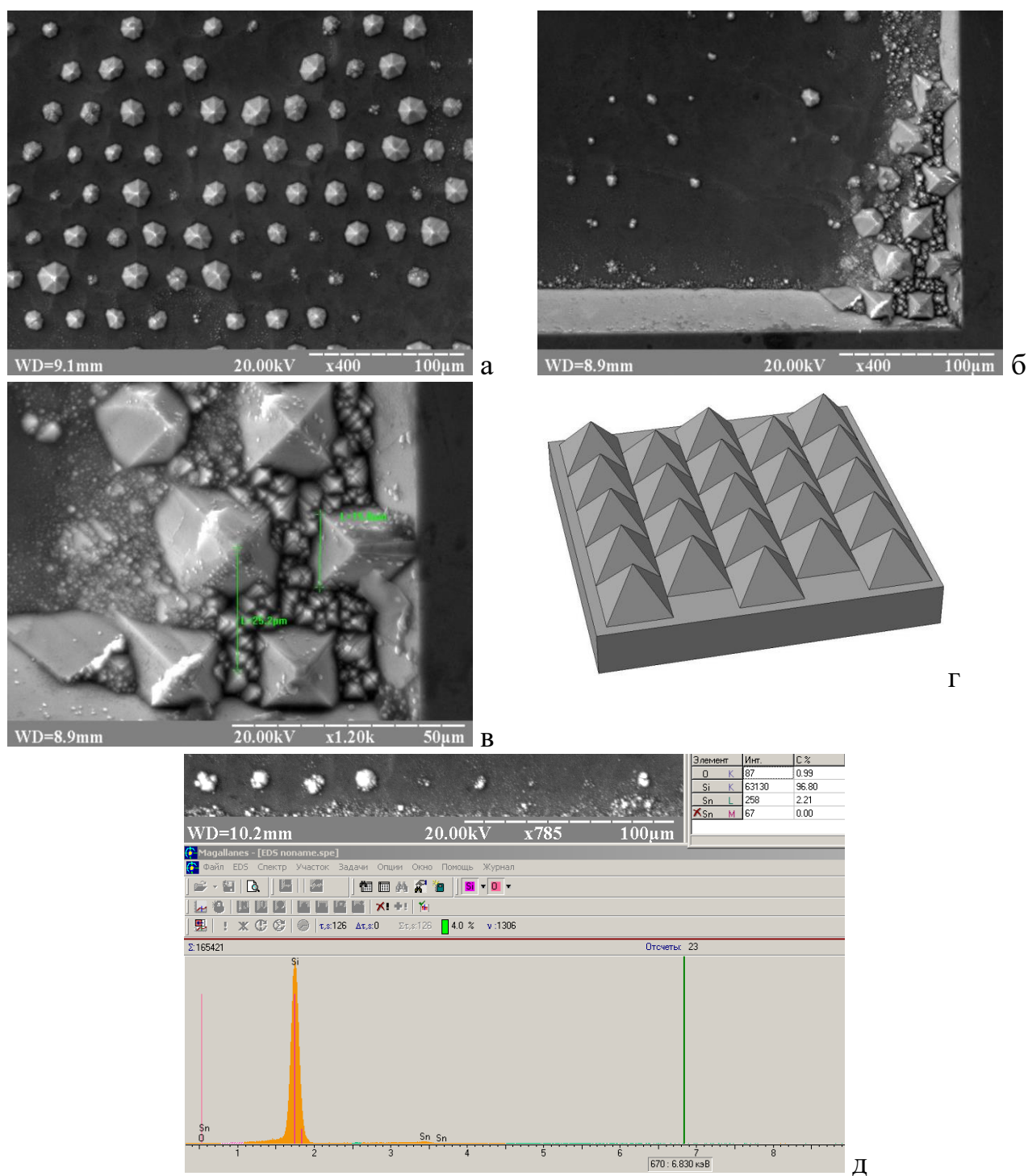


Рис. 5.18. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si-д (а, б, в). Для порівняння модель рельєфу поверхні (г). Спектральна залежність характеристичного Х-випромінювання та елементний склад (д).

Проведений X-променевиий мікроаналіз показав, що ці утворення складаються, як і підкладка, з кремнію (масова частка 96,83 %) та з незначної кількості олова (масова частка 2,21 %), що містилось у розчині травника. Причому концентрація олова у поверхневих утвореннях удвічі більша ніж на поверхні, що їх оточує. На нашу думку, розміри, форма та склад конусоподібних утворень вказують на те, що вони утворилися замість передбачуваних пірамід внаслідок перевищення часу експозиції у травильних розчинах. Це припущення також дозволяє пояснити відсутність будь-яких поверхневих утворень на зразку № Si-в. Оскільки об'єм зрізаних пірамід менший за об'єм звичайних пірамід, то за таких самих умов травлення вони мали би повністю зникнути, що і спостерігається (рис. 5.19, а).

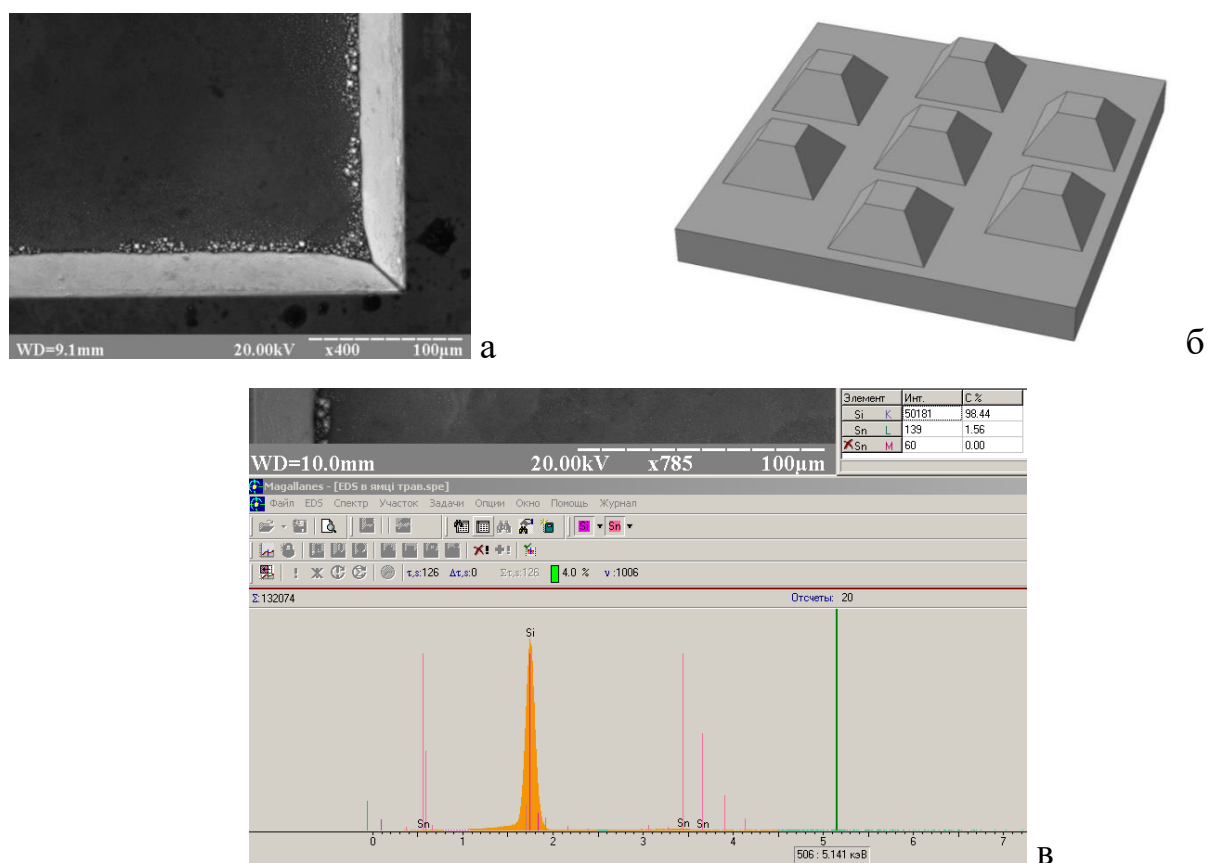


Рис. 5.19. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si-в (а). Для порівняння модель рельєфу поверхні (б). Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (в).

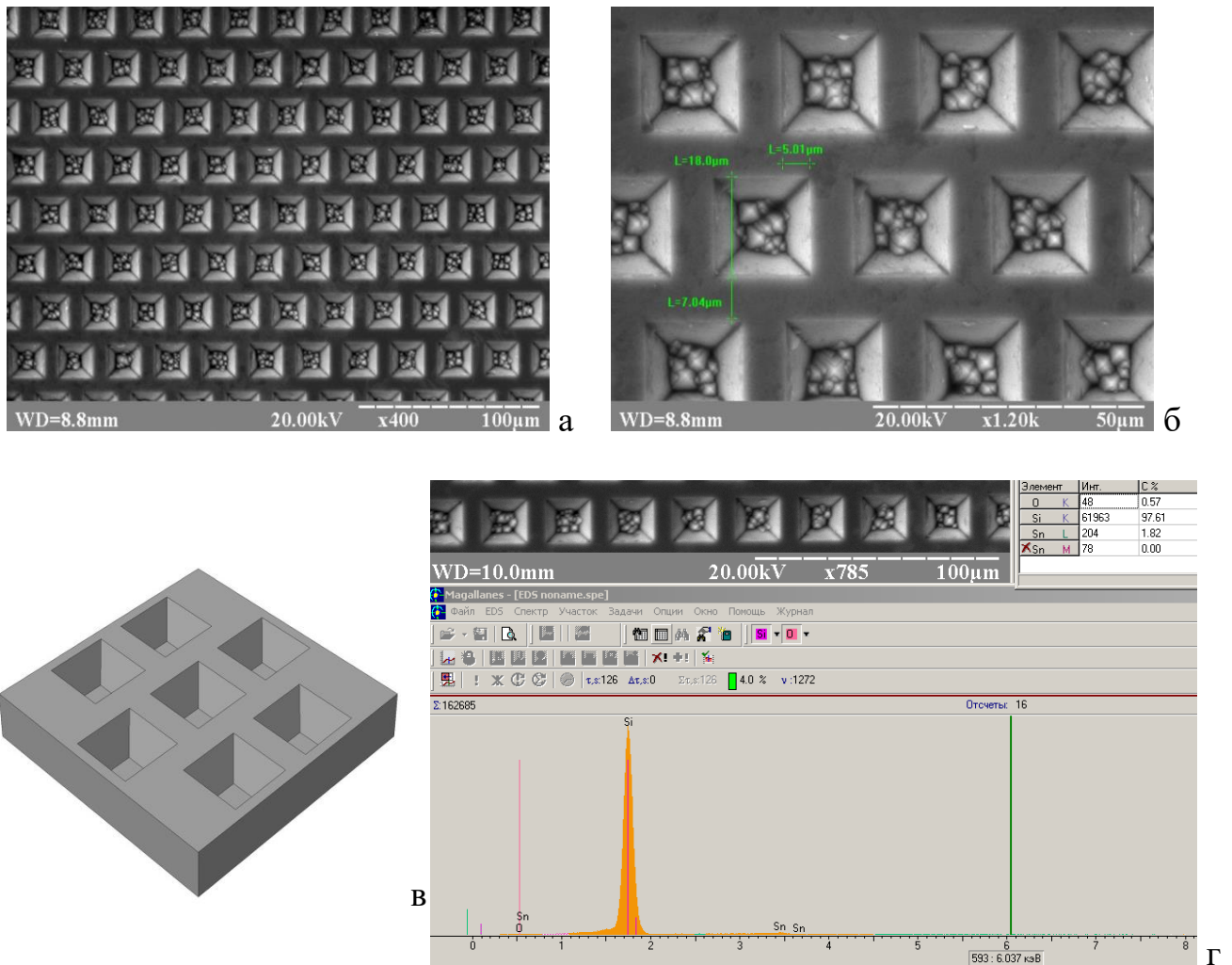


Рис. 5.20. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si-г (а, б). Для порівняння модель рельєфу поверхні (в). Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (г). РЕМ-106И, пришвидшувальна напруга 20 кВ, $\times 150$ (а), $\times 1200$ (б), $\times 2000$ (в).

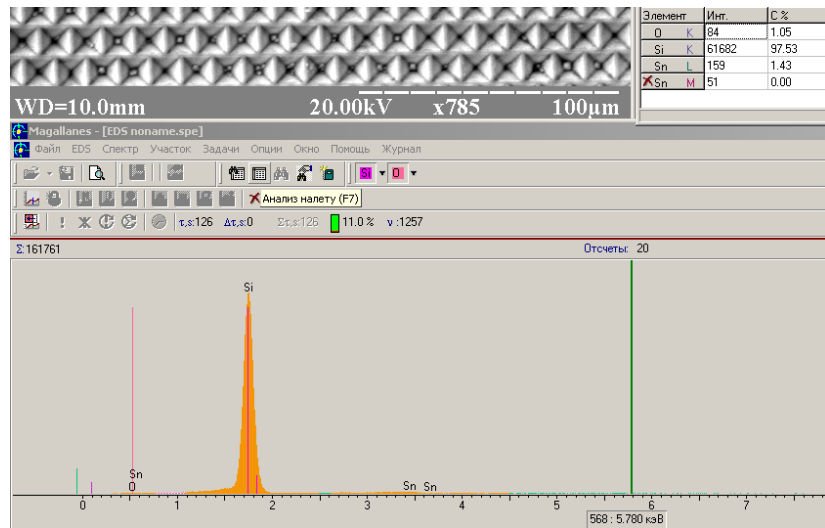
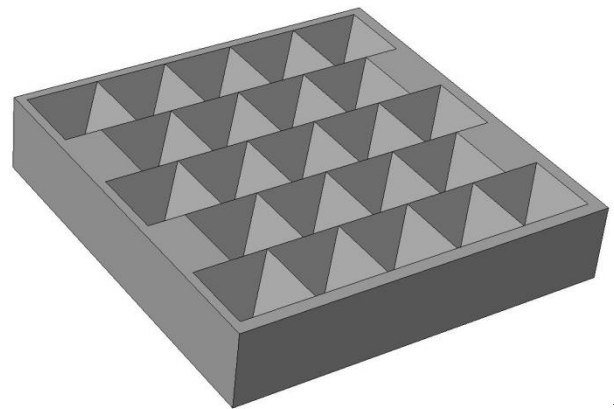
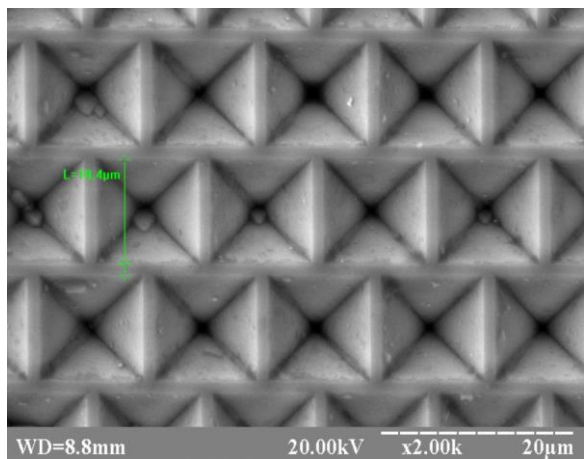
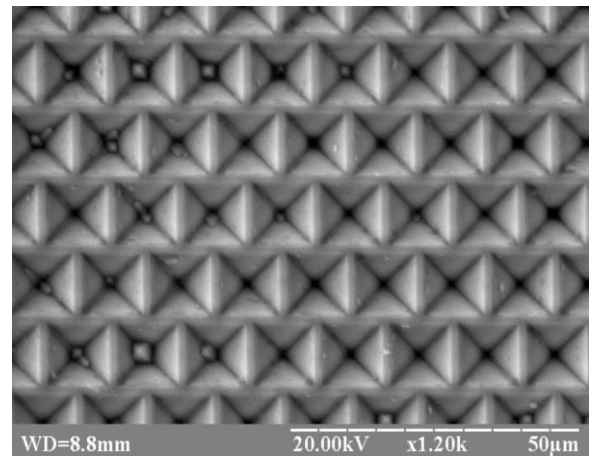
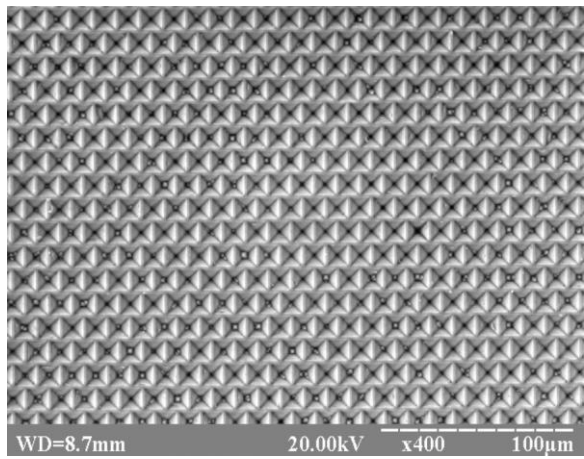


Рис. 5.21. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si-ε (а, б, в). Для порівняння модель рельєфу поверхні (г). Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (д). РЕМ-106И, пришвидшувальна напруга 20 кВ, ×400 (а), ×1200 (б), ×2000 (в).

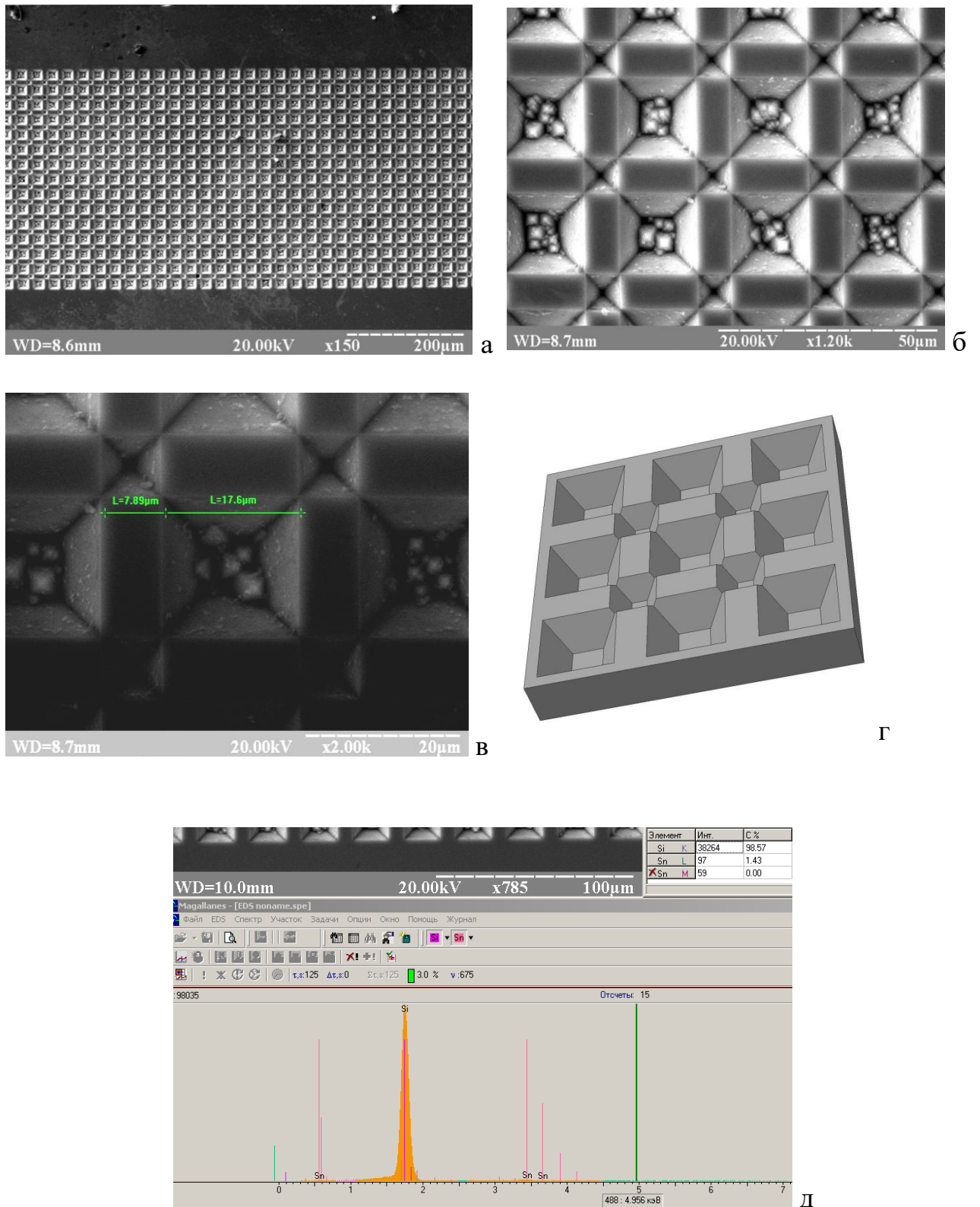


Рис. 5.22. Морфологія поверхні пластин монокристалічного кремнію після формування мікрорельєфу, зразок № Si–ж (а, б, в). Для порівняння – модель рельєфу поверхні. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (д). РЕМ-106И, пришвидшувальна напруга 20 кВ, $\times 150$ (а), $\times 1200$ (б), $\times 2000$ (в).

З використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора (ЕДАР) растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И досліджено елементний склад усіх кремнієвих підкладок після витравлення мікрорельєфу (рис. 5.16, д, 5.17, з, 5.18, д, 5.19, в, 5.20, з, 5.21, д, 5.22, д). На фоні кремнію, (масова частка понад 96 %) виявлено лише два домішкові елементи – олово та кисень, уміст яких змінюється для різних зразків від 0 до 2,2 % мас., (табл. 5.2). Присутність кисню пояснюється існуванням тонкого шару оксиду на будь-якій кремнієвій поверхні, незалежно від технологій обробки та очистки поверхонь [228]–[230]. Олово входить до складу розчину травника, тому його присутність у результатах Х-променевого мікроаналізу поверхні була очікуваною.

Таблиця 5.2

Узагальнені результати досліджень морфології поверхні та Х-променевого мікроаналізу мікрорельєфних поверхонь.

Зразок	Концентрація, % мас.				Одержані характерні розміри, мкм
	Si	Sn	O	Примітки	
Si-а	97,31	1,48	1,21	Інтегрально	12,68
Si-б	97,83	1,22	1,21	Інтегрально	18,0 : 7,51
Si-в	98,44	1,56	–	Інтегрально	–
Si-г	97,61	1,82	0,57	Інтегрально	18,0 : 7,04, зсув на 5,01
Si-д	96,80	2,21	0,99	Інтегрально	основа 15,0 між вершинами 25,2
	96,52	2,09	1,40	Локально в піраміді	
Si-є	97,53	1,43	1,05	Інтегрально	10,4
Si-ж	98,57	1,43	–	Інтегрально	17,6 : 7,89
	98,20	1,80	–	Локально в ямці травлення	
	98,57	1,56	–	Локально на доріжці	

5.3.2. Морфологія поверхні та елементний склад текстурованих плівок CdTe

На поверхню тривимірних текстурованих підкладок Si методом магнетронного розпилення з використанням установки ВУП-5М осаджено шар металу (Au, Mo чи Ni) завтовшки 0,3–0,6 мкм, який використовуватиметься як

омічний контакт до плівки CdTe. Використані технологічні умови процесу напылення забезпечували осадження однорідних за товщиною плівок на поверхні текстурованих кремнієвих підкладок (рис. 5.23).

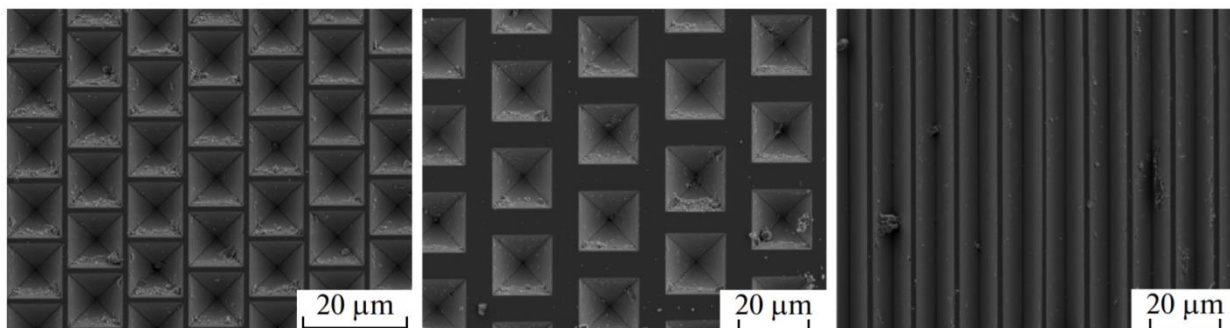


Рис. 5.23. Морфологія поверхні плівок нікелю на текстурованих кремнієвих підкладках.

Розташування текстурованої підкладки Si та шарів Ni і CdTe схематично проілюстровано на рис.5.24.

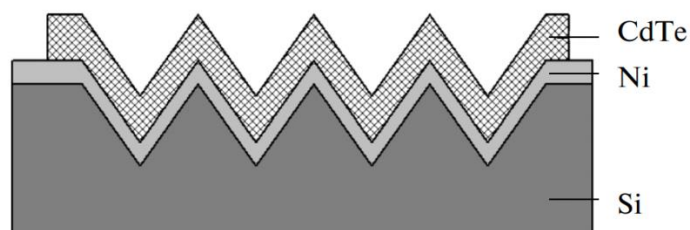


Рис. 5.24. Схематичне зображення шарів Ni та CdTe на підкладці Si.

Осадження плівок CdTe на текстуровану підкладку методом КЗО в умовах, аналогічних як для скляної підкладки, не дав бажаного результату (рис. 5.25) [134]. Розміри зерен плівки CdTe, осадженої на текстуровану підкладку виявилися більші ніж у випадку нарощування на скляну підкладку в таких самих умовах. Більшість кристалітів мають огранування (шестигранні піраміди та інші, менш правильні фігури). Як і в разі шарів, осаджених на склі, здебільшого спостерігали досконале зрощення кристалітів.

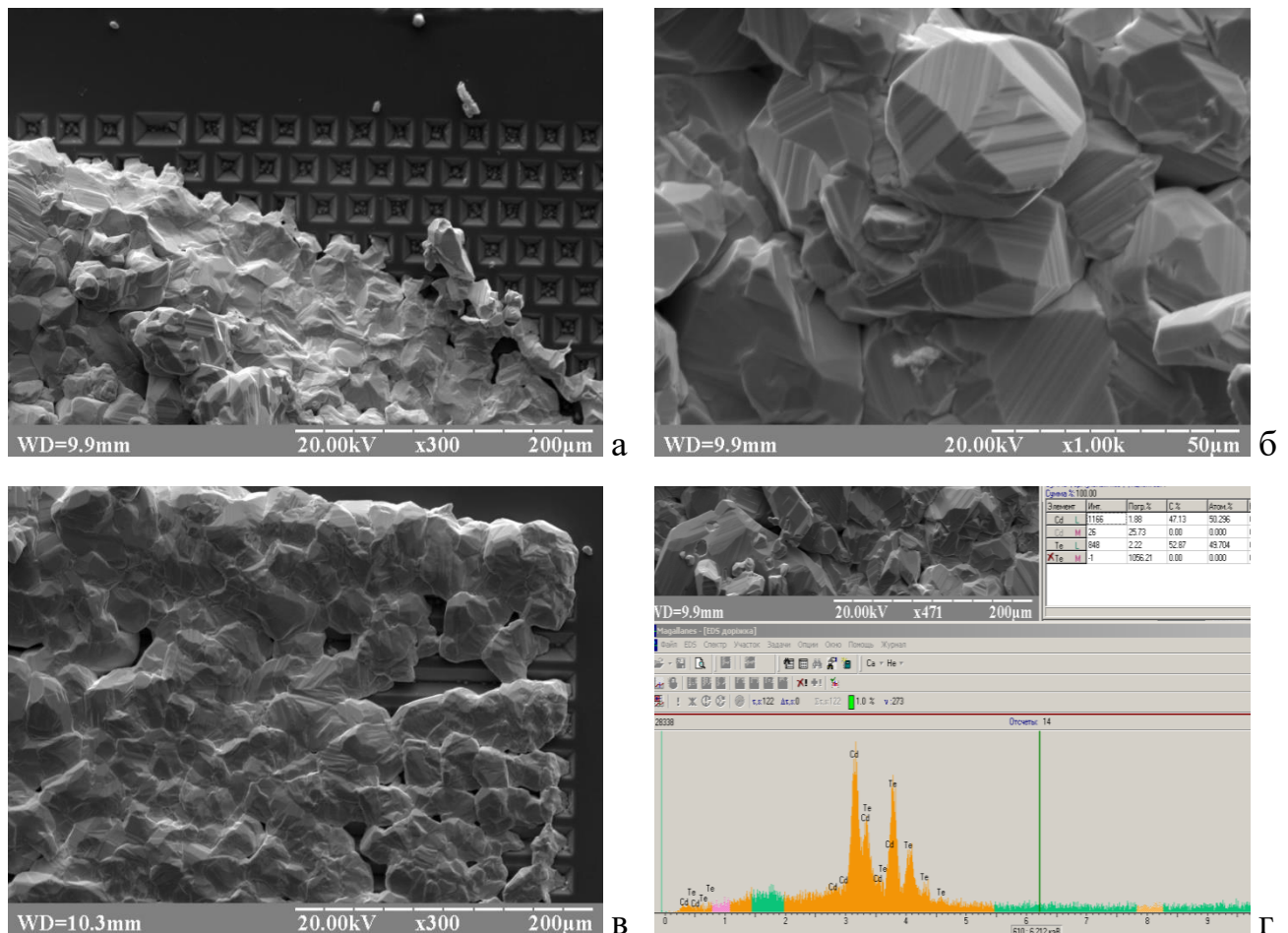


Рис. 5.25. Морфологія поверхні шарів CdTe на мікрорельєфній кремнієвій підкладці, зразок № 4. Спектральна залежність характеристичного X-випромінювання та елементний склад (ε). РЕМ-106И, 20 кВ, $\times 300$ (а, в), $\times 1000$ (б).

Проведено корегування технологічних умов росту з метою осадження плівок CdTe з кристалітами менших розмірів на поверхні мікротекстурованих підкладок, покритих шаром нікелю. У результаті підбрано оптимальні температури джерела випаровування, підкладки та час процесу осадження.

Як наслідок – плівки добре відтворюють мікрорельєфну поверхню текстурованої підкладки. Загальний вигляд трьох фрагментів плівки CdTe на різних текстурованих підкладках зображено на рис. 5.26. На мікрофотографіях за різного збільшення (рис. 5.26) бачимо, що плівки характеризуються хаотичною орієнтацією кристалітів [231]. Рельєф поверхні не плоский, що зумовлено різними швидкостями росту окремих кристалітів із різними орієнтаціями переважного напрямку росту.

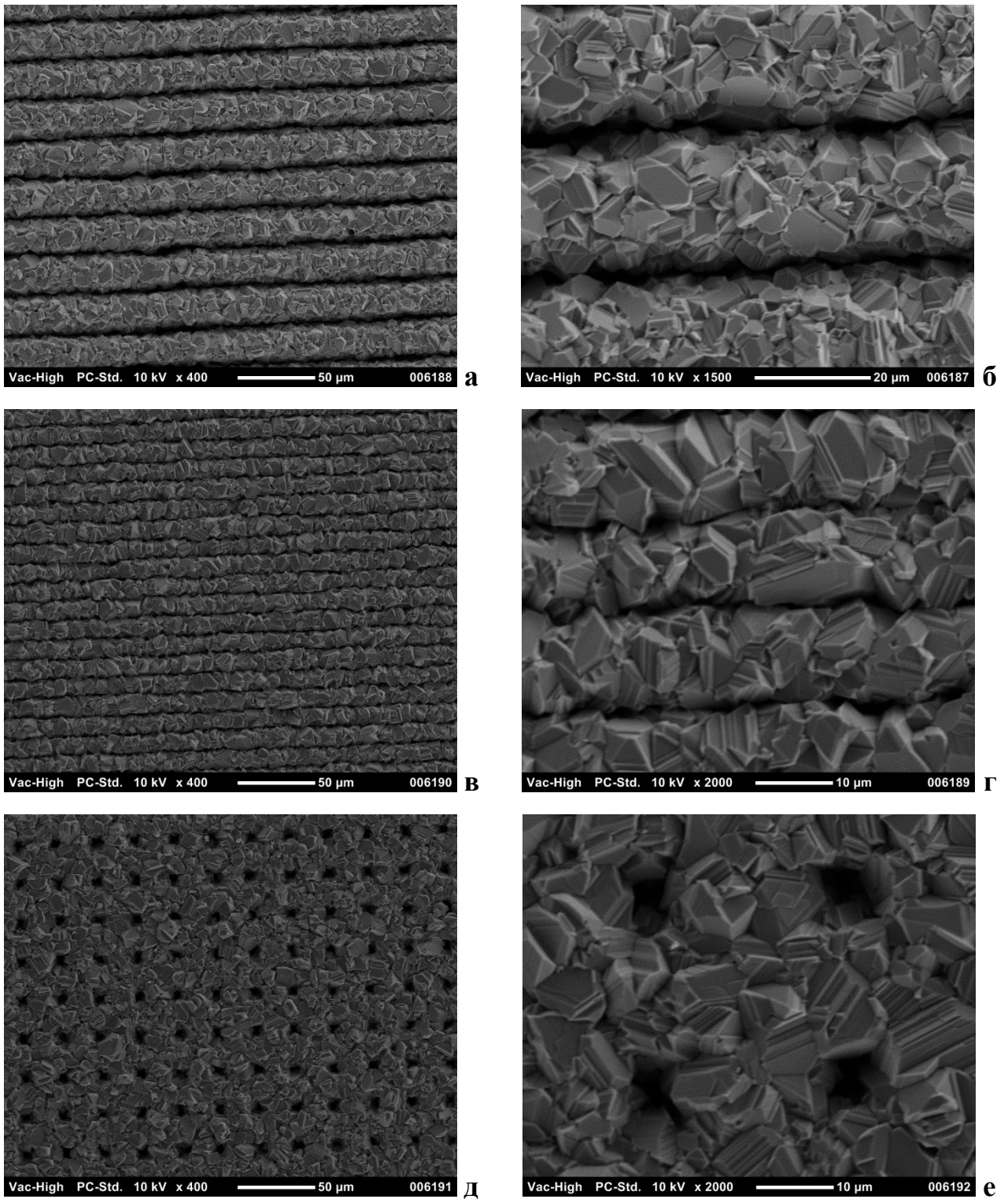


Рис. 5.26. Морфологія поверхні шарів CdTe на мікрорельєфних кремнієвих підкладках. JCM-5000, 10 кВ, $\times 400$ (а, в, д), $\times 1500$ (б), $\times 2000$ (з, е).

Полікристалічні плівки CdTe однорідні, суцільні, добре відтворюють рельєф мікротекстурованої підкладки. Розміри хаотично орієнтованих зерен (5–6 мкм) сумірні з періодом текстури підкладки. Це свідчить, що умови

кристалізації плівок CdTe з ПФ вибрано належним чином, оскільки середній розмір зерен, який залежить від багатьох технологічних параметрів, цілком задовольняє поставленій задачі. Практично всі кристаліти ограновані.

Установлено (табл. 5.3), що атомне співвідношення кадмію і телуру Cd/Te характеризується незначним надлишком кадмію (у межах похибки приладу) для плівок, осаджених на рельєфних підкладках Si/Ni так і на орієнтувальних сапфірових підкладках (001) [134].

Таблиця 5.3

Узагальнені результати X-променевого мікроаналізу (інтегрально по поверхні) плівок CdTe.

Тип підкладки	Концентрація, % ат.		Похибка, %	
	Cd	Te	Cd	Te
Si/Ni текстурована	50,62	49,38	1,01	0,99
сапфір	50,365	49,635	0,89	1,05

5.3.3. Механічні властивості подвійного гетероконтакту CdTe/Ni/Si

Одним із основних критеріїв що визначають можливість використання гетероструктур у напівпровідникових приладах, є структурна досконалість напівпровідникових шарів та мінімальна щільність дефектів в області гетеропереходу. Специфіка процесу осадження плівок пов'язана з необхідністю поєднання різнорідних матеріалів, зумовлює утворення структурних дефектів (насамперед дислокацій) у осаджених плівках [133]. Невідповідність параметрів кристалічних решіток і різниця між термічними коефіцієнтами лінійного розширення контактуючих матеріалів відіграють ключову роль. Такі невідповідності породжують механічні напруження, які виникають під час росту або охолодження до кімнатної температури. Невідповідність параметрів решіток призводить до виникнення пружних деформацій і дислокацій невідповідності.

Наявність таких дислокацій спричиняє локальні поля пружних напружень, локальні зміни ширини забороненої зони, виникнення областей локального заряду навколо ядра дислокації.

Удосконалення технологій виготовлення напівпровідникових гетероструктур зробило можливим вирощування плівок завтовшки в кілька нанометрів без утворення дислокацій невідповідності. Це дозволило вирощувати бездефектні гетероструктури на основі напівпровідників із різними параметрами кристалічної решітки за умови, що товщина шарів не перевищує критичної величини, яка визначається неузгодженістю решіток. Відомі методи вирощування малodefektnix пружно напружених гетерокомпозицій із товщиною шарів і складом, що перевищують допустимі критичні значення для псевдоморфного росту [232].

У праці [233], розвиваючи уявлення ван дер Мерве, автори аналітично виразили для кубічних кристалів, які ростуть на безмежній підкладці, критичну товщину плівки, нижче якої можливе псевдоморфний ріст без утворення дислокацій невідповідності. Однак, з огляду на велику невідповідність параметрів решітки CdTe і Ni псевдоморфний шар на межі розділу практично не утворюється, і дислокації невідповідності виникають в області безпосереднього контакту підкладка / плівка.

Розрахуємо напруження в трикомпонентному гетероконтакті CdTe/Ni/Si, викликані неузгодженістю кристалічних решіток і різницею термічних коефіцієнтів лінійного розширення з'єднаних матеріалів.

Термічні напруження в гетероконтактах можна визначити за формулою

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E_f \Delta\alpha \Delta T}{1 - \nu_f}. \quad (5.13)$$

Тут E_f і ν_f – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона матеріалу шару відповідно, $\Delta\alpha$ – різниця значень термічних коефіцієнтів лінійного розширення, ΔT – інтервал температур (температура росту – температура системи після охолодження). Приймали $\Delta T = 600\text{K}$.

Слід зауважити, що значення необхідних для розрахунків параметрів складових подвійного гетероконтакту за даними різних джерел відрізняються. Тут використано параметри, які найбільш часто зустрічаються в літературі (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Параметри матеріалів, складових подвійного гетероконтакту.

Матеріал	a, Å	E, GPa	α , 10^6 град ⁻¹	ν
CdTe	0,481	41,2	4,9	0,34
Ni	3,5238	204	12,5	0,30
Si	5,4307	162	4	0,262

У більшості випадків приймається, що деформаційні характеристики (модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона) наноб'єктів збігаються з відповідними об'ємними характеристиками [234].

Для гетеропари CdTe/Ni значення напруження $\sigma_{\Delta a} = 0,28$ ГПа.

Обчислимо величину напружень у цій гетеропарі, зумовлених різницею значень параметрів решіток. Такі напруження виникають безпосередньо в процесі нарощування плівки за максимальної температури в системі. Їх значення розраховували за формулою:

$$\sigma_{\Delta a} = \frac{E_f(\Delta a)}{\left[\overline{(1 - \nu_f)a} \right]} \quad (5.14)$$

Тут Δa – різниця параметрів решітки підкладки (тут Ni) і плівки (CdTe); \bar{a} – середнє значення параметра решітки контактуючих матеріалів.

Після підстановки значень параметрів отримаємо: $\sigma_{\Delta a} = 369$ ГПа. Ці напруження значно перевищують межу плинності CdTe під час одновісного стискання, усереднене значення якого у разі різних осей стискання становить

$1,2 \times 10^7$ Па [235]. Однак за високих температур такі напруження значною мірою релаксують у процесі осадження з утворенням дислокацій невідповідності.

Отже, напруження, викликані різницею параметрів решітки шару і плівки, набагато перевищують напруження, викликані відмінністю термічних коефіцієнтів лінійного розширення.

З урахуванням значень термічних коефіцієнтів лінійного розширення і значень параметрів решітки CdTe і Ni впливає, що плівка CdTe перебуває в складному напруженому стані – розтягування, викликане великим значенням коефіцієнта термічного розширення Ni, і стиснення, викликане меншим значенням параметра решітки Ni. З огляду на той факт, що значення напружень, спричинені другою причиною, набагато перевищують напруження, викликані різницею коефіцієнтів термічного розширення, впливає, що плівка CdTe в кінцевому рахунку перебуває в стані стиснення.

Для гетеропари Ni/Si значення напружень становлять: $\sigma_{\Delta\alpha}=1,49$ ГПа; $\sigma_{\Delta a}=124$ ГПа. Зауважимо, що кристалічна решітка Ni кубічна гранецентрована. Залежно від знаків різниці $\Delta\alpha$ і Δa напруження $\sigma_{\Delta\alpha}$ можуть як сумуватися з напруженням $\sigma_{\Delta a}$, що виникають у процесі нарощування шарів, так і компенсувати їх. Оскільки $\Delta\alpha$ досить мале (коло 10^{-6} K⁻¹), $\sigma_{\Delta\alpha}$ зазвичай менше ніж $\sigma_{\Delta a}$, і основною причиною утворення дислокацій є відмінність параметрів решітки.

Проаналізовано спектральні залежності характеристичного X-випромінювання і елементний склад полікристалічних плівок CdTe. Атомне співвідношення кадмію і телуру Cd/Te характеризується незначним надлишком кадмію (в межах похибки) для шарів, осаджених на неорієнтовальні рельєфні підкладки Si/Ni.

У даному розділі запропоновано новий підхід для підвищення ефективності плівкових сонячних елементів CdS/CdTe шляхом створення текстурованих підкладок із заданим мікрорельєфом і осадження на них відповідних полікристалічних шарів напівпровідників.

За результатами моделювання траєкторії світлових променів у тонкоплівковому тривимірному SE CdS/CdTe встановлено, що текстурована поверхня SE знижує оптичні втрати внаслідок багаторазового відбивання світла від граней пірамід і забезпечує падіння світла під кутом до площини гетеропереходу, що дозволяє приблизити ділянку фотогенерування носіїв заряду до гетеропереходу і збільшити шлях світлового променя, що еквівалентно ефективному збільшенню коефіцієнта поглинання світла.

Розроблено сім моделей поверхні тривимірних підкладок кремнію з висотою пірамід близько 8 мкм. Запропоновано моделі прямих і інвертованих пірамід (зрізаних і повних), а також моделі підкладок з трикутним і призматичним перерізами. У процесі моделювання враховано технологічні можливості методу фотолітографії та анізотропного травлення пластин кремнію.

Вперше виготовлено тривимірні підкладки для SE на монокристалічних пластинах Si (001) діаметром 102 мм (4 дюйми) шляхом анізотропного витравлення мікрорельєфних поверхонь. Комплексно досліджено склад та морфологію поверхні реалізованих підкладок.

Для формування омичного контакту до CdTe на поверхню тривимірних рельєфних підкладок Si методом магнетронного напилення наносили шар металу (Au, Mo або Ni) завтовшки 0,3–0,6 мкм. На таких підкладках методом квазізамкненого об'єму осаджено полікристалічні плівки CdTe. Температурні режими росту ($T_{\text{con}}=760\text{--}820\text{ K}$, $T_{\text{ev}}=860\text{--}900\text{ K}$) обрано на основі термодинамічного аналізу складу парової фази і масоперенесення і передбачали проведення процесу вирощування в умовах, близьких до рівноважних.

Показано, що експериментально визначене атомне співвідношення кадмію і телуру Cd/Te=50,293/49,704 характеризується незначним перевищенням умови стехіометричності по кадмію (+0,293 % ат.) та недостачі телуру (-0,296 % ат.) що у межах похибки приладу.

Література до розділу

[62, 94, 109, 133– 135, 138, 193, 213, 220–235]

РОЗДІЛ 6. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ТА СУПЕРПІДКЛАДОК CdS:НЧ Au/ІТО

У кінці ХХ– на початку ХХІ століття виник значний інтерес до оптичних явищ пов'язаних із металічними наночастинками (НЧ), тобто до наноплазмоніки. Важливість наноплазмоніки зумовлена, насамперед, двома чинниками. По-перше, завдяки присутності просторового наномасштабу речовини може відбуватися локалізація та підсилення оптичних полів. По-друге, у природі металічні НЧ мають власні коливання з частотами в оптичному діапазоні – від ультрафіолетового до інфрачервоного. Одночасне існування цих особливостей металічних НЧ зумовлює цікаву і складну фізику, що слугує основою для багатьох прикладних застосувань.

Поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимому інтервалі спектра супроводжується появою піків поглинання, відсутніх у масивних металах. Наприклад, гранульовані плівки, що складаються з масивів НЧ Au діаметром 4 нм мають яскраво виражений максимум поглинання в інтервалі $\lambda=560\text{--}600$ нм [236]. Спектри поглинання НЧ Ag, Cu, Mg, In, Li, Na та K також мають максимуми в оптичному інтервалі.

Властивості НЧ і пов'язані з ними фізичні ефекти, насамперед зумовлені їх формою, і будь-які відмінності форми НЧ від тривіальної сферичної приводять до виникнення нових властивостей і особливостей. Контроль над формами наночастинок дозволяє контролювати їх оптичні властивості, і в першу чергу їх спектральні характеристики. Можливість такого налаштування частоти плазмонних наночастинок дозволяє забезпечити їх ефективну взаємодію із світлом, а також з атомами та молекулами оточуючого середовища.

Нанокластери багатьох металів володіють унікальними оптичними та електричними властивостями, що значно відрізняються від властивостей масивних матеріалів [237], [238]. Особливі оптичні явища, пов'язані з кластерами благородних металів (золото, срібло), зумовлені збудженням

локалізованих поверхневих плазмонів (ПП), що спричиняють сильне розсіювання світла, появу інтенсивних смуг поглинання ПП та підсилення локальних електромагнітних полів.

Основна задача напівпровідникової фотоелектроніки – збільшення ефективності перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію за умов збереження або незначного підвищення вартості виробництва і витрат на утилізацію СЕ [239]. Одним із варіантів розв'язування цієї задачі для СЕ є використання нового механізму поглинання світла у тонких плівках, а саме використання непрямої взаємодії світла з твердим тілом шляхом збудження локалізованих квазічастинок – поверхневих плазмон-поляритонів. Підвищення ефективності роботи таких елементів пов'язане зі збільшенням оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [240], яке зумовлене розсіюванням або поглинанням світла металевими наночастинками (НЧ) [241]. Таким чином можна значно підвищити загальну потужність СЕ, що містять металеві НЧ [242].

Характеристики смуги поглинання локалізованого ПП-резонансу (форма, амплітуда, частота) масиву нанокластерів Au або Ag залежать від розміру частинок, форми, відстані між ними, а також ефективного показника заломлення навколишнього середовища [243]–[245].

Експериментальні дослідження органічних [246] та неорганічних [247] СЕ показали, що ефективність фотоперетворення тонкоплівкових елементів можна значно покращити за допомогою металевих НЧ, нанесених на верхню частину фотоактивного шару. Підвищення ефективності роботи таких елементів пов'язане зі збільшенням оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [240], яке зумовлене розсіюванням або поглинанням світла на металевих НЧ [241], [248] та його підсиленням в умовах збудження в активному шарі поверхневих плазмонів. Таким чином можна значно підвищити загальну потужність, поглинуту фотоактивним шаром СЕ, що містить металеві НЧ. Такі роботи проводили на основі кремнієвих СЕ з використанням срібних НЧ.

6.1. Розрахунок оптичних властивостей наночастинок Au у напівпровідниковій матриці

6.1.1. Плазмонні коливання у наночастинках

Відомо, що взаємодія світла з металами може бути описана з використанням класичних рівнянь Максвелла. Ці рівняння повною мірою можна застосовувати для наночастинок і наноструктур, оскільки за кімнатної температури відстані між рівнями електронів залишаються малими порівняно з енергією термічного збудження kT . Навіть дуже маленькі частинки, коли величина вільного пробігу електрона стає сумірною з розмірами частинки, можуть бути описані рівняннями Максвелла, у котрих необхідно використовувати модифіковані, порівняно з масивними, значення діелектричної проникності.

Коливання електронів провідності у НЧ металів, на відміну від поверхневих або об'ємних плазмонів, називаються локалізованими плазмонами або просто плазмонами. У НЧ заданої форми плазмони можуть існувати лише за фіксованих частот, що називаються частотами плазмонних резонансів.

Різниця між спектрами поглинання НЧ і масивних металів зумовлена різницею їх діелектричної проникності $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Діелектрична проникність НЧ з дискретним енергетичним спектром залежить як від розміру частинок, так і від частоти випромінювання. Більше того, значення діелектричної проникності залежить від частоти не монотонно, а осцилює внаслідок переходів між електронними станами.

Мінімальне число частинок, необхідне для експериментального дослідження оптичних властивостей, становить 10^{10} . Отримати 10^{10} – 10^{13} частинок однакового розміру і форми неможливо, тому в реальному експерименті для ансамблю частинок ці осциляції згладжуються. А втім, навіть усереднене по ансамблю значення ε відрізняється від значення діелектричної проникності масивної речовини. Уявна частина діелектричної проникності обернено пропорційна радіусу r частинки:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{\infty}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r}, \quad (6.1)$$

де $\varepsilon''_{\infty}(\omega)$ – уявна частина діелектричної проникності макроскопічного матеріалу; $A(\omega)$ – деяка функція частоти. Експериментальні результати [249], отримані на частинках золота з $r=0,9-3,0$ нм за постійної довжини хвилі $\lambda=510$ нм, підтверджують залежність $\varepsilon'' \propto 1/r$.

Від розміру частинок залежать також ширина смуги поглинання і форма низькочастотного краю смуги поглинання. Іншим розмірним ефектом є зміщення резонансного піку поглинання світла. Довжина вільного пробігу електрона у металевих частинках, діаметр яких менший за довжину вільного пробігу електронів λ_{∞} в масивному металі, дорівнює радіусу частинки r [250]. У цьому разі за умови поглинання світла ефективний час релаксації τ_{ef} можна представити у вигляді:

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau^{-1} + \frac{\mathcal{G}_F}{r}, \quad (6.2)$$

де $\tau = \lambda_{\infty} / \mathcal{G}_F$ – час релаксації в масивному металі; \mathcal{G}_F – швидкість електрона на рівні Фермі.

У такому випадку, нехтуючи міжзонними переходами і враховуючи рух тільки вільних електронів, отримуємо:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + 1/\tau_{ef}}, \quad (6.3)$$

де $\omega_p = 4\pi N e^2 / m^*$ – плазмонна частота; N , e , m^* – концентрація, заряд і ефективна маса вільних електронів.

У теорії Мі [251] максимум поглинання світла досягається за умови, що діелектрична проникність навколишнього середовища (матриці) $\varepsilon_H = -\varepsilon'(\omega_1)$ і резонансне поглинання світла відбувається на частоті

$$\omega_1 = \left(\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_H} - \frac{\mathcal{G}_F^2}{r^2} \right)^{1/2}. \quad (6.4)$$

Згідно (6.4), резонансна частота зменшується за умов зменшення розміру частинки, тобто смуга поглинання повинна зміститись в низькочастотну область. З іншого боку квантово-механічні розрахунки передбачають підвищення частоти резонансного піку [252], тобто голубе (синє) зміщення смуги поглинання зі зменшенням розміру НЧ.

Експериментальні результати щодо зміщення частоти резонансного поглинання залежно від розміру НЧ також суперечливі. Зі зменшенням розмірів спостерігається і червоне [253], і блакитне [254] зміщення оптичних спектрів. Залежно від ступеня розмиття електронної хмаринки по поверхні частинки можна спостерігати як голубе, так і червоне зміщення. Для переходу від одного ефекту до другого достатньо незначної зміни розміру області дифузійного розмиття електронів.

6.1.2. Розсіювання світла наночастинками різної форми в матриці CdS

Розсіювання оптичного випромінювання НЧ у твердій матриці або у рідині, характеризується поляризованістю α_i та перерізом розсіяння σ^{sca} і поглинання σ^{abs} . Для знаходження оптичних (плазмонних) властивостей використано квазістатичний “ ϵ -метод” [250], [255]. У цьому методі основну роль відіграють не резонансні частоти, а відповідні їм значення діелектричної проникності. Основна увага у цьому підході приділяється впливу форми НЧ на їх електромагнітні та оптичні властивості.

Для знаходження перерізів розсіяння і поглинання необхідно знати поляризованість сфероїдних частинок.

Поляризованістю α називають здатність частинок набувати дипольний момент $p = \alpha E$ за умови дії електричного поля. Для атомних систем поляризованість може бути анізотропною, тоді дипольний момент $p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$, і у такому разі вона виражається тензором $\|\alpha_{ij}\|$ [256]. Поляризованість сфероїдів, на відміну від сфери, не є ізотропним тензором і, відповідно, перерізи залежать

від поляризації випромінювання. Для знаходження поляризованості сфероїдів необхідно обчислити дипольні моменти плазмонних мод за умови збудження їх однорідним полем.

Якщо розмір металічних НЧ не перевищує 100 нм (розмір менший довжини світлової хвилі), то фазу гармонічного осцилюючого електромагнітного поля у середині НЧ можна вважати сталою. Просторовий розподіл поля знаходять, вважаючи, що НЧ перебуває в однорідному полі [257].

Найпростіший для аналізу випадок – НЧ має форму кулі радіус якої a , що перебуває в однорідному електричному полі. Поляризованість α для такої НЧ в діелектричній матриці можна визначити за співвідношенням [251]

$$\alpha = a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (6.5)$$

де $\varepsilon(\omega)$ описує залежність від частоти діелектричної проникності матеріалу НЧ, а ε_m – діелектрична проникність середовища (матриці), у якому перебуває частинка.

Поляризованість еліпсоїда залежить від орієнтації його осей відносно напрямку електричного поля. Вирази для відповідних компонент тензора поляризованості сфероїда, що відповідають модам коливань удовж його осей a та c відповідно [252]:

$$\alpha_x = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_1(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (6.6)$$

$$\alpha_z = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}. \quad (6.7)$$

Поляризованості виражені через геометричний фактор L_n , що зв'язаний із власними значеннями діелектричної проникності співвідношенням

$$L_n = \frac{1}{1 - \varepsilon_1^n / \varepsilon_m}, \quad (6.8)$$

де ε_1^n – власні значення діелектричної проникливості сплюснутих сфероїдів у разі дипольного плазмонного резонансу.

Власні значення діелектричної проникності ε_1^n у випадку дипольного плазмонного резонансу у сплюснутих сфероїдах задаються виразами:

$$\varepsilon_1^0 = \frac{\xi(-\xi_0 + (1 + \xi_0^2)\text{arcctg } \xi_0)}{(1 + \xi_0^2)(\xi \text{arcctg } \xi_0 - 1)} \varepsilon_m, \quad (6.9)$$

$$\varepsilon_1^1 = \frac{-2 - \xi_0^2 + \xi_0(1 + \xi_0^2)\text{arcctg } \xi_0}{\xi_0(-\xi_0 + (1 + \xi_0^2)\text{arcctg } \xi_0)} \varepsilon_m, \quad (6.10)$$

де ξ_0 – параметр, що виражається через півосі $c < a$ еліпса, що утворює сфероїд [255], співвідношенням

$$\xi_0 = \frac{c}{\sqrt{a^2 - c^2}}. \quad (6.11)$$

За умови випадкового розміщення сфероїдних частинок і за будь-якої поляризації падаючого світла переріз поглинання і розсіяння має вигляд:

$$\sigma_{abs} = 4\pi k \text{Im} \left(\alpha_x \frac{2}{3} + \alpha_z \frac{1}{3} \right), \quad (6.12)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 \left(|\alpha_x|^2 \frac{2}{3} + |\alpha_z|^2 \frac{1}{3} \right). \quad (6.13)$$

Поляризованості (6.6) і (6.7) і відповідно перерізи поглинання (6.12) та розсіяння (6.13) мають максимум, якщо за деяких частот діелектрична проникність речовини виявляється близькою до резонансної діелектричної проникності $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \approx \varepsilon_1^n$.

Для НЧ у формі сфер і дисків вирази для усереднених за орієнтаціями перерізів розсіяння і поглинання набувають вигляду:

$$\langle \sigma_{abs} \rangle_{\text{sphere}} = \frac{kV}{3} \left[\frac{27}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} \right] \varepsilon'', \quad (6.14)$$

$$\langle \sigma_{abs} \rangle_{\text{disk}} = \frac{kV}{3} \left[\frac{1}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + 2 \right] \varepsilon'', \quad (6.15)$$

$$\langle \sigma_{sca} \rangle_{\text{sphere}} = \frac{k^4 V^2}{18\pi} |\varepsilon - 1|^2 \left[\frac{27}{(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2} \right], \quad (6.16)$$

$$\langle \sigma_{sca} \rangle_{\text{disk}} = \frac{k^4 V^2}{18\pi} |\varepsilon - 1|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + 2 \right], \quad (6.17)$$

де V – об’єм НЧ, а $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ – діелектрична проникність речовини НЧ, віднесена до діелектричної проникності ε_m середовища навколо НЧ, $k = \sqrt{\varepsilon_m} \omega / c$ – хвильовий вектор.

Розраховано спектральні залежності перерізів розсіяння σ_{sca} і поглинання σ_{abs} масивів НЧ золота для двох форм НЧ: сфери (рис. 6.1) – ідеальний випадок; диски (рис. 6.2) – крайня форма сильно сплюснутих сфероїдів. Розмір частинок у всіх розрахунках становив 30 нм. Як середовища розглянуто повітря та напівпровідникову плівку CdS, що виконує роль “вікна” у СЕ CdS/CdTe.

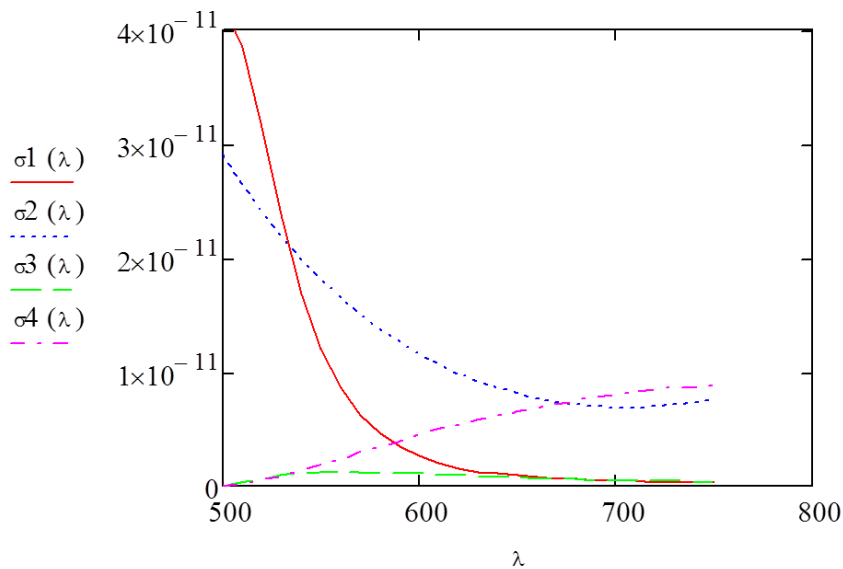


Рис. 6.1. Спектральні залежності перерізів поглинання та розсіяння НЧ золота у формі сфер – σ_1 , σ_3 , та дисків – σ_2 , σ_4 відповідно.

Оточуюче середовище – повітря.

Для обчислень використано функцію залежності діелектричної проникності $\varepsilon_m(\lambda)$ кадмію сульфідіу отриману інтерполяванням дискретних експериментальних [213] значень. Графіки залежностей спектральних розподілів перерізів поглинання та розсіяння НЧ золота у повітряному середовищі (рис 6.1) та в напівпровідниковій матриці CdS (рис. 6.2) розраховано для діапазону

довжин хвиль 500–800 нм, що відповідає робочій спектральній області СЕ на основі гетеропереходів CdS/CdTe.

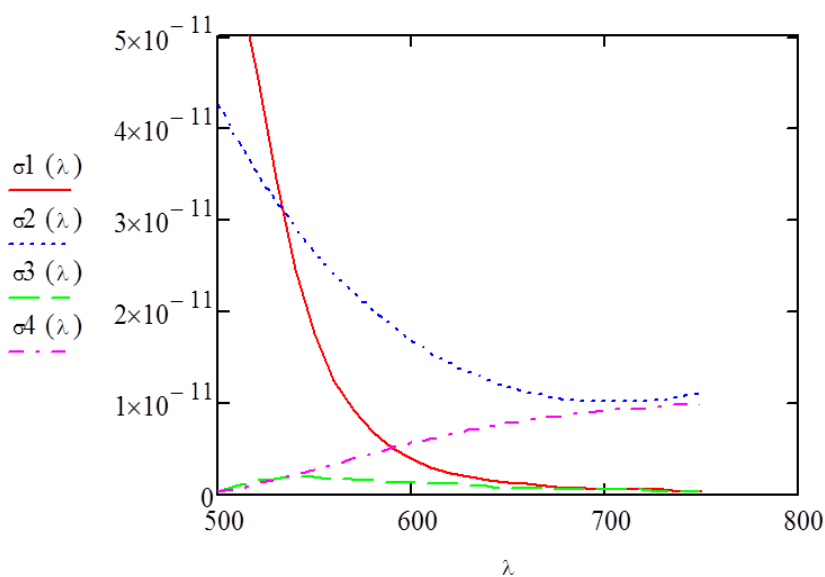


Рис. 6.2. Спектральні залежності перерізів поглинання та розсіяння наночастинок золота у формі сфер – σ_1 , σ_3 , та дисків – σ_2 , σ_4 , відповідно, що знаходяться у матриці CdS.

Поглинання сферичних НЧ експоненційно зменшується на проміжку 500–600 нм від $4,2 \times 10^{-11}$ до $0,3 \times 10^{-11}$ см^{-2} (повітря) і від $6,1 \times 10^{-11}$ до $0,3 \times 10^{-11}$ см^{-2} (матриця CdS), і спадає до нуля, якщо $\lambda=800$ нм. Для НЧ у формі дисків спад кривих поглинання пологіший і після 600 нм набуває значення $0,8\text{--}1,2 \times 10^{-11}$ см^{-2} і майже не змінюється до 750 нм для обох середовищ. Розсіювання для НЧ у формі дисків зростає з довжиною хвилі та набуває на порядок більших значень ніж у випадку сферичних НЧ.

6.2. Формування НЧ Au методом термічної обробки ультратонких плівок золота

6.2.1. Методи синтезу металічних наночастинок

На цей час існує низка методів синтезу діелектричних, напівпровідникових і металічних наночастинок (НЧ) і наноструктур [236], [250], [258]. Деякі з них були відомі давно, деякі появились недавно. Сукупність цих методів дозволяє

синтезувати НЧ з чітко визначеними формою і розмірами, що важливо для їх практичного використання.

Існує два принципово різні підходи у технології одержання НЧ. Один з них – «знизу вверху» (bottom-up), полягає у приєднанні окремих атомів до зародка. Другий – «зверху–донизу» (top-down) ґрунтується на вирізанні різними способами заданих наночастинок із макроскопічного матеріалу.

Для синтезу НЧ класу «знизу–вверху» широко використовують нанохімію, що займається хімічними реакціями у нанометровому масштабі з метою виготовлення хімічних продуктів нанометрових розмірів від 1 до 100 нм [259], а також пошук хімічних процесів та підходів, що можуть забезпечити повне керування складом, розмірами і формою синтезованих НЧ. Два основних напрямки сучасної нанохімії, що базуються на методах колоїдної хімії, це осадження з колоїдних розчинів та метод оберненої міцели. Осадження з колоїдних розчинів полягає у хімічній реакції між компонентами розчину і перериванні реакції у заданий момент часу. Утворені таким чином колоїдні кластери мають розміри від 1 до 100 нм [236]. Вони можуть довго залишатися у розчині без осадження та коагуляції завдяки слабким міжкластерним взаємодіям, кулонівському відштовхуванню і пасивації поверхні.

До фізичних методів класу «знизу–вверху» відноситься парофазний синтез НЧ. Ізольовані НЧ отримують випаровуванням металу, сплаву або напівпровідника за контрольованої температури в атмосфері інертного газу за низького тиску з подальшою конденсацією парів в околі або на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб отримання порошків нанокристалів. Атоми речовини випарованої у розрідженій інертній атмосфері, на відміну від випаровування у вакуумі, швидко втрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу та утворюють кластери. Установки, що використовують принцип випаровування-конденсації відрізняються способом уведення речовини, підведення енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації та системою збору отриманого порошку. Залежно від умов випаровування металу (тиску газу, розташування та температури підкладки)

його конденсація може відбуватися як у товщі так і на поверхні реакційної камери. Для масивних конденсатів більш характерні частинки сферичної форми, тоді як частинки поверхневого конденсату мають ограновання. За однакових умов випаровування і конденсації метали з вищими температурами плавлення утворюють частинки меншого розміру.

Для синтезу НЧ класу «зверху–донизу» часто використовують нанолітографічні способи виготовлення металічних наночастинок і наноструктур. Основним елементом сучасних літографічних методів є рельєфна маска, котра може бути матеріальною (кристал) або нематеріальною (стояча світлова хвиля) [250]. Існує багато способів виготовлення таких масок і синтезу за їх допомогою наночастинок і наноструктур. Далі перелічено деякі найважливіші серед них.

Електронно-променева та іонно-променева літографія. У межах цієї технології виготовлення НЧ електронний промінь сканувального електронного мікроскопа використовують для опромінення заданих ділянок на позитивному резисті, що розміщений на підкладці. Саме опромінені області визначають форму НЧ. На наступному етапі опромінені ділянки резиста хімічно видаляють і на отриману таким чином маску напилюють метал необхідної товщини. На завершальній стадії процесу маску з металом видаляють, у результаті чого на підкладці залишаються металеві НЧ.

Для отримання періодично розташованих наночастинок різної форми перспективним вважається використання наносферної літографії [260]. Цей підхід базується на використанні каналів, що існують в одному або навіть двох щільноупакованих шарах полістиренових наносфер. Напилення металу на таку структуру приводить до потрапляння на підкладку лише атомів, що пройшли через канали у решітці наносфер. Після видалення наносфер та металу, що міститься на них, на підкладці залишаються потрібні металічні наноструктури. У випадку одношарового покриття ці структури складаються з нанотрикутників. Нанощестикутники (практично диски) отримуються у випадку двох щільноупакованих шарів наносфер.

Останнім часом, завдяки розвитку нанооптики, стає можливим керування рухом атомів за допомогою не лише матеріальних об'єктів (масок), але і нематеріальних – оптичних полів [261]. Залежно від співвідношення частоти лазерного поля і резонансної частоти електронних коливань у нейтральному атомі, атом буде виштовхуватися з області слабшого оптичного поля в зону більш сильного поля або навпаки.

Формування тривимірних металічних наноструктур також одержують за допомогою сфокусованих іонних пучків. Особливістю сфокусованих іонних пучків є їх здатність модифікувати речовину (руйнувати хімічні та кристалічні зв'язки) з високим просторовим розділенням (до 5 нм) та на значну глибину (до 10 мкм) [262].

6.2.2. Розроблення фізико-хімічних основ технології створення металевих наночастинок

Технологія створення металевих НЧ для використання у СЕ повинна бути сумісною з технологіями виготовлення напівпровідникових плівок CdS, CdTe та не погіршувати їх електрофізичних характеристик. Такі вимоги забезпечують фізичні вакуумні методи осадження тонких плівок металів з наступним термічним відпалом. Відпал плівок золота широко використовують для модифікації їх оптичних властивостей (інтенсивності та довжин хвиль смуги поглинання локалізованих поверхневих плазмон-поляритонів). Можливість утворення НЧ відпалом плівок товстіших за 15 нм на цей час залишається відкритими [263]. Використання НЧ у СЕ CdS/CdTe ставить вимогу до локалізації власного поглинання ПП $\lambda > 500$ нм у межах їх спектрального робочого інтервалу (500–820 нм).

Для синтезу масивів НЧ на скляних підкладках апробовано метод «зверху–донизу», тобто одержання вихідної тонкої плівки золота та перетворення її у наноструктуровану плівку, що складається з масивів НЧ, шляхом термічного відпалу [128], [264], [265].

Процес формування НЧ Au передбачав попереднє осадження плівок золота на підкладки скло/ІТО/CdS, скло/ІТО та оптично однорідні скляні

підкладки. Досліджено зразки різної товщини вихідної плівки золота для одержання масивів НЧ Au із задовільним розподілом за розмірами.

Проведено апробацію методів магнетронного та термічного напилення нанометрових плівок золота. Використано установку для нанесення золотих покриттів Neo Coater MP-19020 NCTR (Jeol, Японія) обладнану магнетроном на постійному струмі. Осаджено плівки завтовшки 6, 12 та 25 нм, виходячи з паспортних кривих швидкості осадження приладу. Джерелом розпилення слугувала мішень золота 99,99%.

Осадження ультратонких плівок (0,5, 1,0, 2,0 та 3,0 нм) проводили методом вакуумного магнетронного розпилення на установці COM-TH2-SP2-ION фірми TORR International (США) за температури підкладки 323 К [266]. Відстань мішень – підкладка 150 мм. Швидкість осадження становила 0,7 Å/с. Контроль товщини в процесі осадження проводили за допомогою кварцового давача SQC-330 [131].

Золоті плівки завтовшки 100 та 160 нм отримано методом термічного напилення з використанням вакуумного поста ВУП-5М (Селмі, Україна). Джерелами слугували наважки золота 99,99 %, їх масу обчислювали за відомими формулами [59], [267].

Осадженню тонких плівок золота передував процес хімічного травлення поверхні скляних підкладок. Оптично однорідні скляні пластинки занурювали у свіжоприготований розчин травника (1 : 1 : 1 – H₂O : H₂NO₃ 95 % : HF 95 %) на 3 хв та промивали у бідистильованій воді. Процедуру повторювали двічі, після чого пластинки промивали етанолом та висушувалися під потоком азоту.

Отримані плівки завтовшки 6–160 нм термічно відпалювали за $T=683$ К, у камері ($P \approx 1,3$ Па) універсального вакуумного поста, із часовими експозиціями 60 та 120 хв (рис. 6.3).

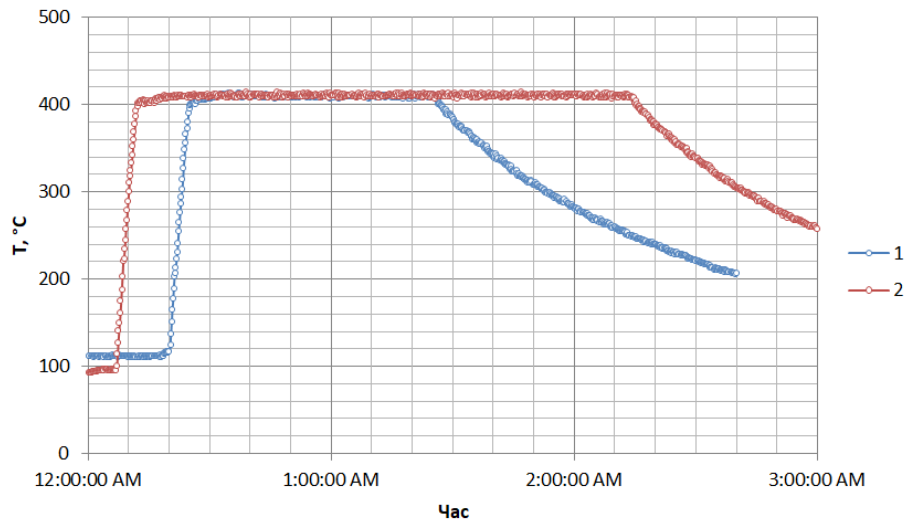


Рис. 6.3. Динаміка зміни температури плівки Au у процесі відпалу протягом 60 (1) та 120 хв (2).

Термічний відпал ультратонких плівок проводили на повітрі впродовж 120 хв за температури 683 К.

6.2.3. Морфологія поверхні

Проведено дослідження морфології поверхні та розподілу НЧ Au з використанням SEM JEOL 5000. Аналіз розподілів частинок золота на поверхні діелектричної підкладки проводили в програмному пакеті ImageJ.

Мікрофотографії поверхні плівок золота номінальною товщиною 25 та 100 нм зображено на рис. 6.4. До відпалу плівки усіх товщин були суцільними з проявами зернистої текстури [268]. У результаті відпалу суцільні плівки перетворюються на острівкові плівки (рис. 6.4), внаслідок чого на скляних підкладках ми отримали масиви наночастинок золота різних розмірів. Електронна мікроскопія дозволяє визначити поперечні розміри НЧ, а їх висоту потрібно досліджувати сканувальним зондовим мікроскопом Solver P47 PRO (НТ-МДТ). Вимірювання проводили напівконтактним і контактним методами з частотою сканування 1 Гц з використанням кремнієвого зонда типу NSG 10 A з радіусом кривини вістря 10 нм. Всі дослідження виконували на повітрі. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів

морфології поверхні проводили за допомогою програмного пакета Image Analysis 2 (НТ-МДТ).

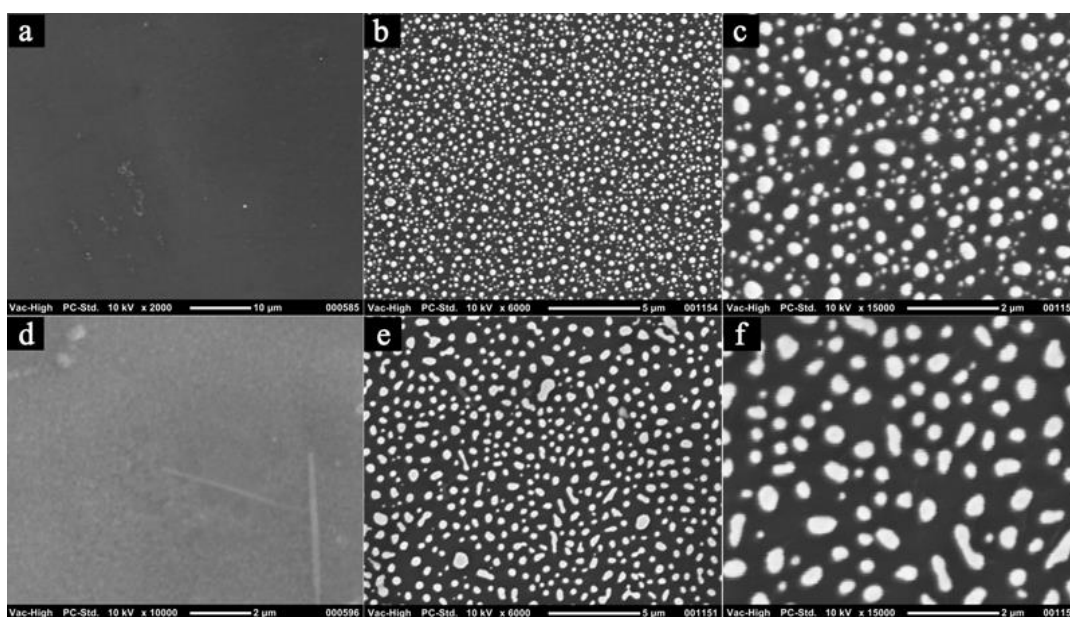


Рис. 6.4. Морфологія поверхні плівок золота на скляних підкладках з номінальною товщиною: 25 нм до (a) та після 120 хв. термічного відпалу (b, c); 100 нм до (d) та після 60 хв. термічного відпалу (e, f).

Проведено статистичне опрацювання мікрофотографій, зображених на рис. 6.2. Розподіли положення центрів зерен (не приведені) у повздовжньому (вісь OX) і в поперечному (вісь OY) напрямках виявились лінійними, тобто зерна розподілені рівномірно по площині – немає координат по осях OX чи OY, де б їх було суттєво більше чи менше.

Відпал плівок золота завтовшки 160 нм із часом експозиції 120 хв. не приводить до утворення острівків, а зумовлює виникнення з'єднаних між собою мікроканалів у плівці та макрозерен (рис. 6.5).

Аналогічно у праці [263], відпалювання плівок золота товщиною 10 і 15 нм 250 °C впродовж 3–4 годин не приводить до утворення острівків, а зумовлює виникнення з'єднаних між собою мікроканалів. Нам вдалось отримати масив НЧ з вихідних плівок завтовшки 25 нм, середній діаметр НЧ Au становить 68 нм.

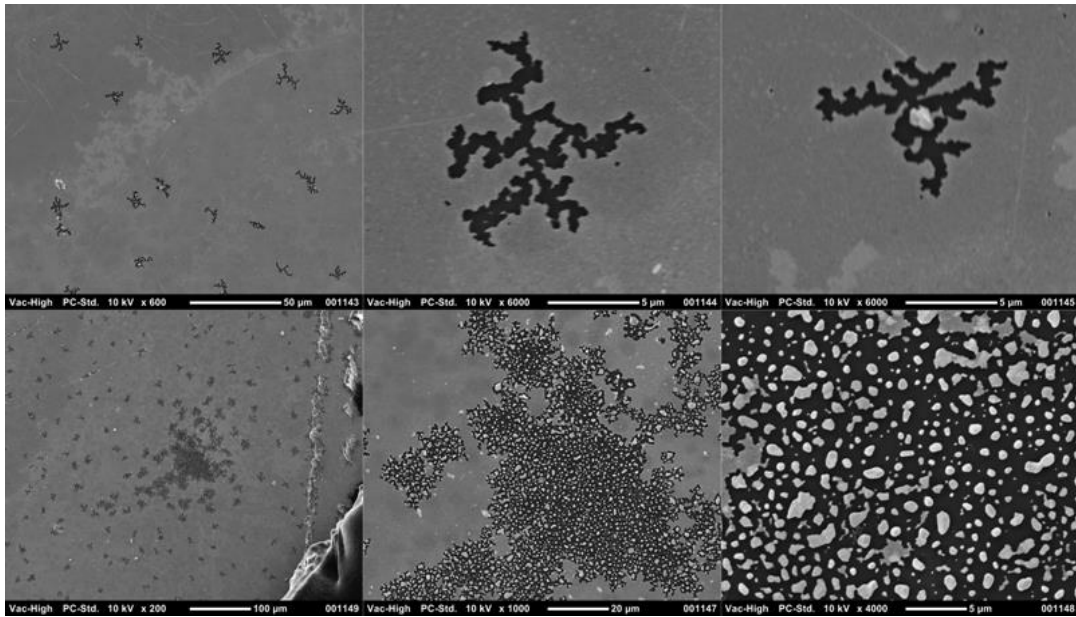


Рис. 6.5. Морфологія поверхні плівок золота товщиною 160 нм на скляних підкладках після термічного відпалу, 120 хв.

Подальший аналіз розмірів, зокрема висоти НЧ проводили методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) [269]–[272]. Мікрофотографії (рис. 6.6) підтверджують формування острівкових плівок, що складаються з масивів НЧ Au різної форми та розмірів. Проведено аналіз зображень морфології поверхні плівок і визначено параметри поверхні: середній діаметр (d), середню висоту (Z) (рис. 6.6), а також виконано статистичну обробку мікрофотографій. Розподіли положення центрів зерен (не наведено) у повздовжньому (вісь OX) і поперечному (вісь OY) напрямках виявились лінійними, тобто зерна розподілені рівномірно по площині – немає координат по осях OX чи OY , де б їх було суттєво більше чи менше.

Розподіли розміру зерен визначали з використанням апроксимації дисками, тобто, визначали розподіл по радіусу r еквівалентних дисків. Для плівок з вихідними товщинами 6, 12 та 25 нм розподіли виявились квазірівномірними. На розподілі діаметрів НЧ для плівок вихідної товщини 6 нм спостерігаємо пік якщо $d=22$ нм, для плівок завтовшки 12 нм пік за $d=240$ нм та для плівок завтовшки 25 нм пік за $d=59$ нм (див. рис. 6.7) [128].

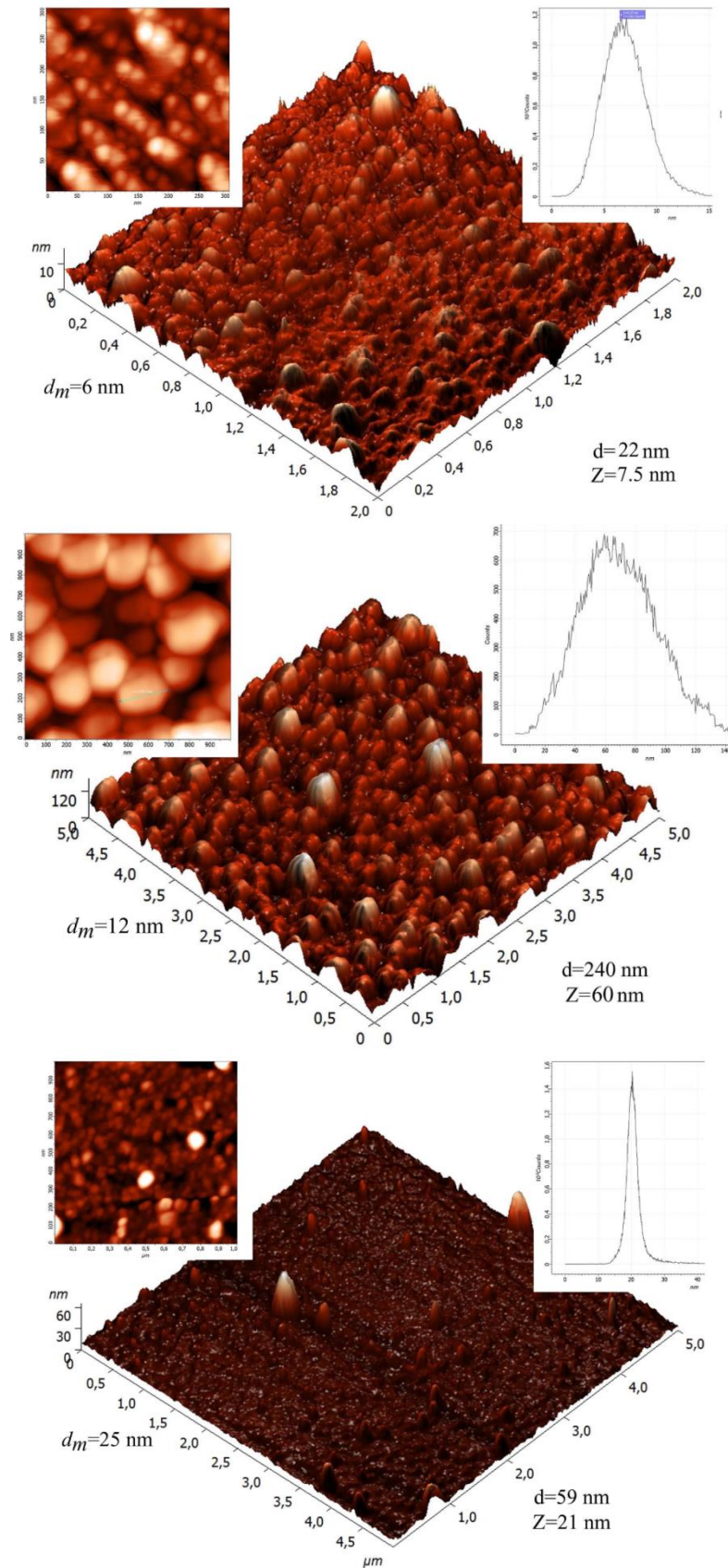


Рис. 6.6. Тривимірні АСМ-мікрофотографії відпалених плівок золота на склі. Номінальна товщина – ліворуч, двовимірні зображення та гістограми розподілу точок поверхні однакової висоти – на вставках.

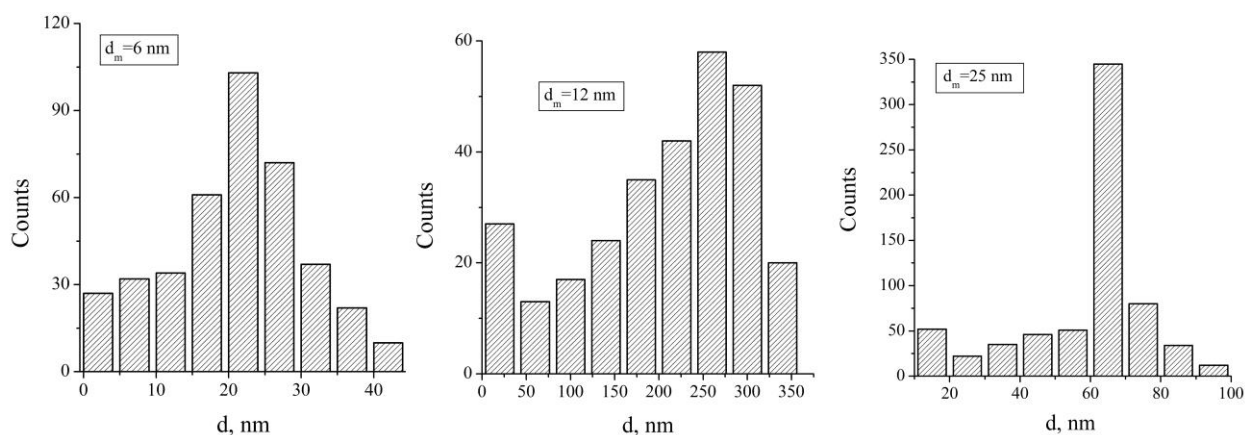


Рис. 6.7. Гістограми розподілу діаметрів наночастинок Au.

Зі стовпчастої діаграми (рис. 6.7) спостерігаємо залежність кількості НЧ на одиниці площі поверхні, припускаючи, що НЧ однакові за розміром в інтервалі стовпчика гістограми.

Проведено дослідження морфології поверхні та розподілу НЧ Au, одержаних термічною обробкою ультратонких плівок Au з використанням СЕМ JEOL JSM-6700F. Установлено, що НЧ Au мають переважно близьку до сферичної форму. Розподіл по поверхні частинок рівномірний. Зображення наночастинок золота на поверхні скляних підкладок, отримані за допомогою електронного мікроскопа, характеризуються досить високою якістю, з чітким розрізненням окремих наночастинок (рис. 6.8), але на деяких фотографіях є смуги внаслідок накопичення заряду на поверхнях зразків у процесі досліджень. Зі збільшенням товщини вихідної плівки золота спостерігаємо зростання діаметра основи НЧ Au [131].

Аналіз розподілу НЧ за розмірами проводили в програмі ImageJ, потім будували гістограми розподілу та визначали їх максимуми. Для всіх серій зразків розподіл розмірів близький до нормального (рис. 6.9).

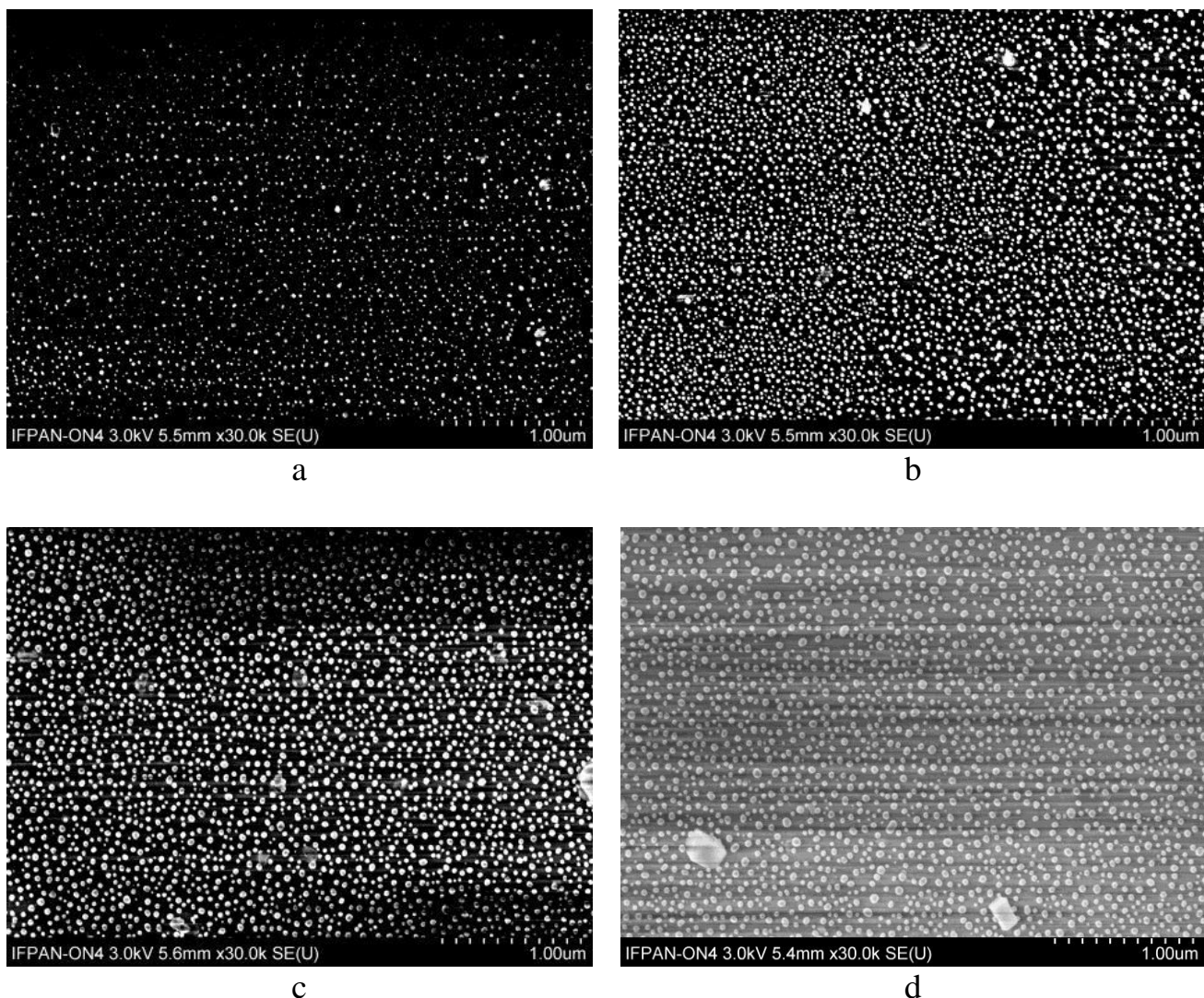


Рис. 6.8. Мікрофотографії наночастинок Au на скляних підкладках для зразків з різною вихідною товщиною осаджених плівок золота 0,5 (*a*), 1,0 (*b*), 2,0 (*c*) та 3,0 (*d*).

Після термічної обробки найтонших (0,5 нм) плівок частинки мають найменші розміри. Найбільша кількість частинок на гістограмі має радіус близько 11 нм (рис. 6.9, *a*). Отриманий розподіл має форму, близьку до кривої Гаусса. За даними ImageJ, середній радіус частинок становив 9,8 нм. Похибка обчислень становила 10 %.

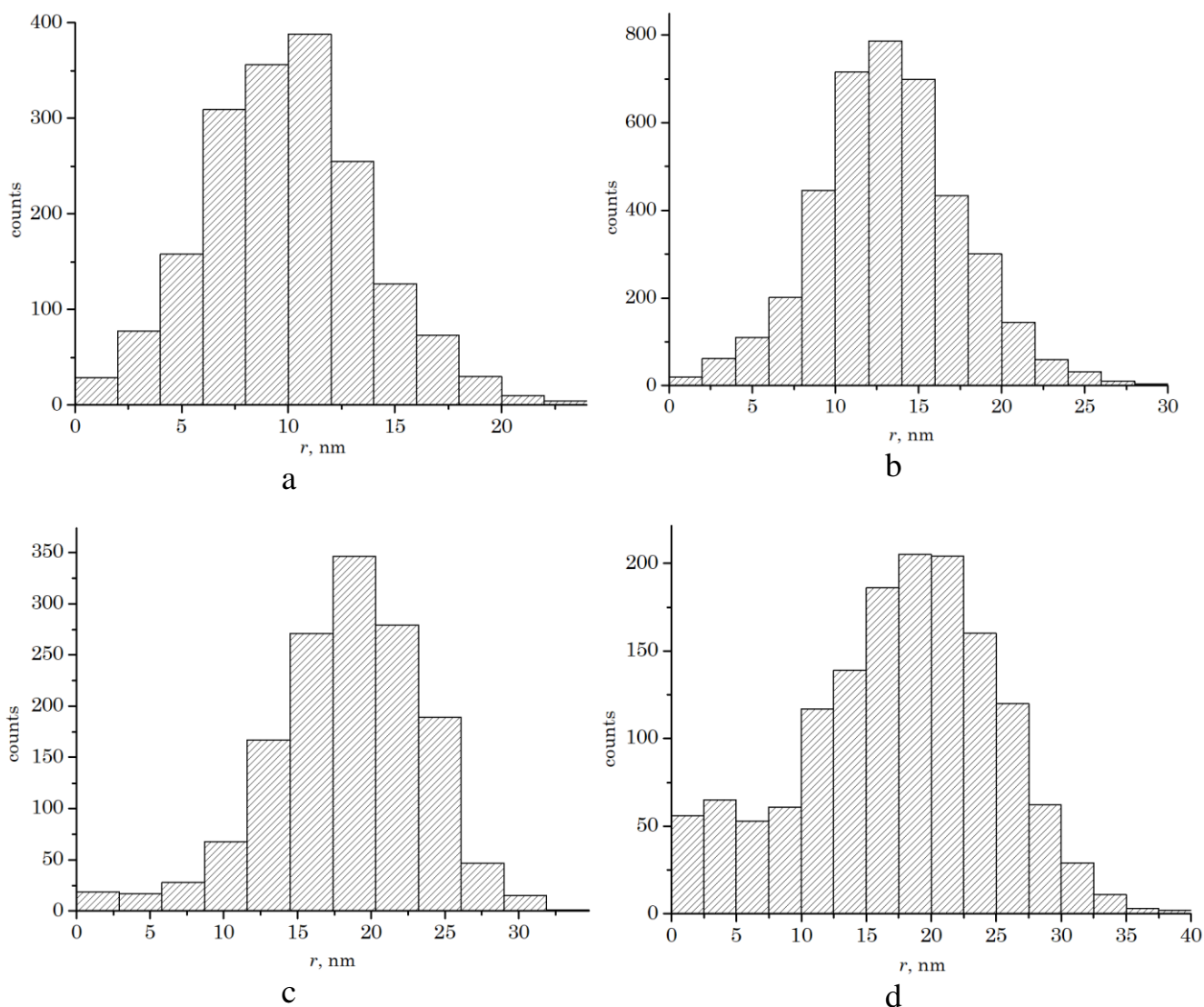


Рис. 6.9. Розподіл за розміром наночастинок золота на поверхні скляної підкладки для зразків з різною вихідною товщиною золотої плівки 0,5 (a), 1,0 (b), 2,0 (c) та 3,0 (d).

На гістограмі для масивів наночастинок, утворених відпалом плівки золота завтовшки $d=1,0$ нм, практично відсутні частинки з великими радіусами. Отриманий розподіл також має форму, близьку до розподілу Гаусса. За даними ImageJ, середній радіус частинок становив 15,0 нм. Похибка обчислень становила 6 % (рис. 6.9, b).

Для частинок, утворених відпалом плівок завтовшки $d=2,0$ нм, на відміну від двох попередніх серій зразків, кількість частинок на гістограмі з великим радіусом та їх середній розмір збільшується. За даними ImageJ, середній радіус частинок становив 18,0 нм. Похибка обчислень становила 14 % (рис. 6.9, c).

Своєю чергою, для масиву НЧ, отриманих відпалом плівок золота завтовшки $d=3,0$ нм, середній радіус частинок становив 19,1 нм. Похибка обчислень становила 17 %.

Графічну залежність середнього радіуса НЧ Au від вихідної товщини плівки зображено на рис. 6.10.

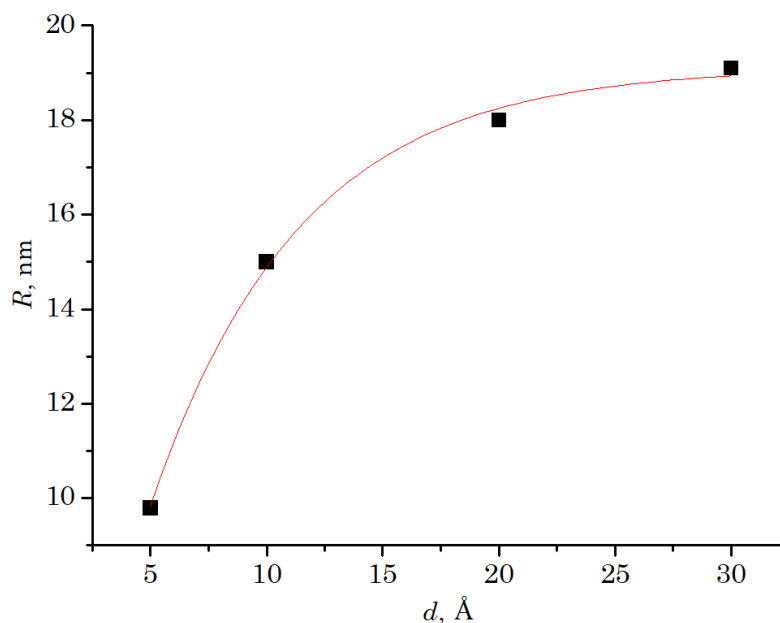


Рис. 6.10. Залежність середнього радіуса наночастинок Au на поверхні скляної підкладки від вихідної товщини плівки золота.

Отриману залежність можна апроксимувати кривою Больцмана (суцільна лінія на рис. 6.10), що відповідає рівнянню:

$$R = C_1 + \frac{C_2}{1 + \exp\left(\frac{d - C_3}{C_4}\right)}, \quad (6.18)$$

де $C_1=19,10637$, $C_2=-305,20621$, $C_3=-16,55749$, $C_4=6,22477$.

Форма НЧ, які утворюються на поверхні після відпалу ультратонких плівок золота, стала об'єктом подальшого аналізу. Виходячи з основного припущення, що частинки мають форму сплюсненого сфероїда, розраховано середню напіввисоту наночастинок.

Об'єм золотої плівки, нанесеної на поверхню скляної підкладки, розраховували за формулою:

$$V_{Au} = x y d, \quad (6.19)$$

де x, y – геометричні параметри області фотографій, отриманих за допомогою СЕМ; d – товщина золотої плівки. Вважаємо, що золота плівка однорідна за товщиною.

З іншого боку, з аналізу зображень, отриманих СЕМ, загальний об'єм золота на досліджуваній області відпаленого зразка можна розрахувати за співвідношенням:

$$V_{Au} = N V_1, \quad (6.20)$$

де N – кількість частинок; $V_1 = (4/3)\pi a^2 c$ – об'єм сфероїдної частинки; a, c – півосі сфероїда.

Якщо припустити, що у процесі відпалу золото не сублімує, то, беручи до уваги формули (6.19) та (6.20), остаточна формула для напіввисоти наночастинки матиме вигляд:

$$c = \frac{3V_{Au}}{4\pi R^2 N}, \quad (6.21)$$

де $R=a$ – середній радіус частинок в z -перерізі.

За формулою (6.21) визначено значення напівосей сплеснених у напрямку z сфероїдних частинок, утворених відпалом ультратонких плівок золота з різної вихідної товщини (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Розрахункові параметри для сфероїдальних частинок золота.

Початкова товщина плівки	Параметри сфероїдальних частинок	
	а, нм	с, нм
0,5	9,8	5,4
1,0	15,0	3,7
2,0	18,0	6,2
3,0	19,1	10,0

Відпрацьовану методику одержання НЧ Au на скляних підкладках застосовано для формування НЧ Au на підкладках CdS [61].

За допомогою АСМ отримано зображення поверхні ХПО плівок CdS (рис. 6.11, а, д) покритих масивом НЧ Au. Вихідна товщина плівки золота – 6 нм. Бачимо, що зразок сформований із щільно упакованих зерен. Проведено статистичне опрацювання АСМ-зображень. Розподіли положення центрів зерен у повздовжньому (вісь OX) і поперечному (вісь OY) напрямках виявились лінійними, тобто зерна розподілені рівномірно по площині. Обчислено середню висоту точок над нульовою поверхнею (Z_{ave}), середньоквадратичну шорсткість (R_q) і середній діаметр НЧ (D), (табл. 6.2) [132]. Середньоквадратична шорсткість плівок R_q обчислювали за формулою:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (6.22)$$

де Z_i – висота точки, Z_{ave} – середня висота по поверхні, N – кількість точок.

Таблиця 6.2

Параметрів морфології поверхні масивів НЧ Au та підкладок

Зразок	Z_{ave} , нм	R_q , нм	D , нм	λ_p , нм
скло	3,2	1,1	–	–
НЧ Au/скло	7,5	2,9	22±3	512
CdS/ITO/скло	11,9	10,2	–	–
Au/CdS/ITO/скло	54,6	13,8	61±3	593

λ_p – довжина хвилі плазмонного резонансу

У процесі відпалу плівки золота завтовшки 6 нм перетворюються у масиви НЧ із середньою висотою 7,5 нм – на скляних підкладках та 54,6 нм – на ХПО плівках CdS, за початкових значень 3,2 та 11,9 нм для чистих підкладок відповідно [273]. Діаметр НЧ, сформованих на плівках CdS з $R_q=10,2$ нм, майже утричі більший за діаметр НЧ на порівняно гладких ($R_q=2,9$ нм) скляних підкладках. Отже, шорсткість поверхні та тип матеріалу підкладки значно впливає на розміри отриманих НЧ та їх фізичні властивості.

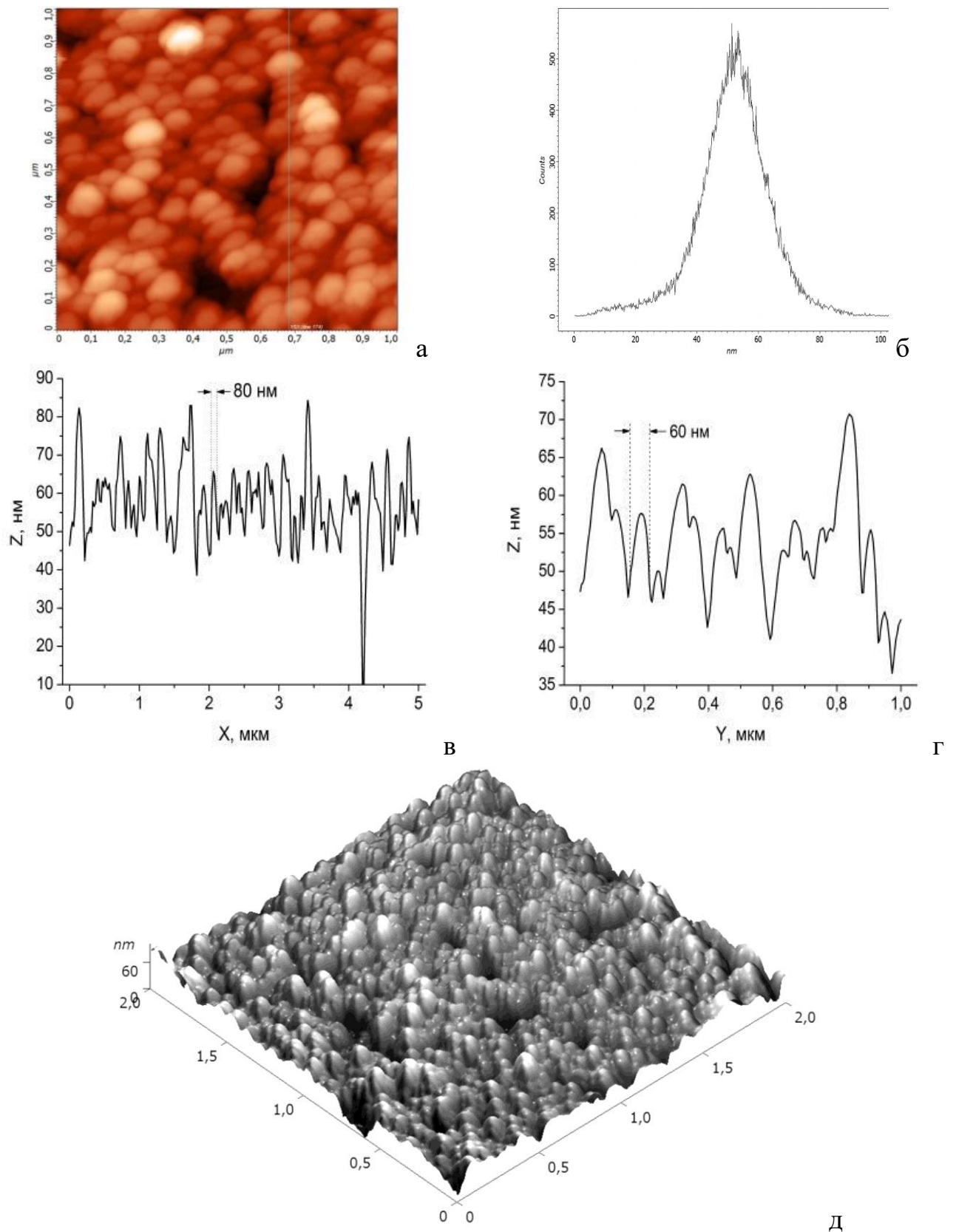


Рис. 6.11. Масиви НЧ Au на ХПО плівці CdS: двовимірне АСМ-зображення (а), розподіл точок поверхні однакової висоти (б), профілі для ділянки 5×1 мкм (в) (переріз вздовж осі OX) та (г) (переріз вздовж осі OY), тривимірна АСМ-мікрофотографія масиву НЧ Au на ХПО плівці CdS (д).

6.3. Оптичні властивості НЧ Au та суперпідкладок (НЧ Au CdS)/ITO/скло

6.3.1. Оптичні властивості НЧ Au на скляних підкладках

Досліджено спектральні залежності пропускання ультратонких плівок золота на скляних підкладках до та після термообробки. Після відпалу плівок золота з'являється пік поглинання на довжині хвилі близько 530 нм, внаслідок проявом плазмонного резонансу (рис. 6.10). Спектри поглинання відпалених плівок розраховували зі співвідношення $(I_0 - I)/I_0$, де I_0 – інтенсивність вхідного сигналу, I – інтенсивність хвилі, що пройшла крізь структуру.

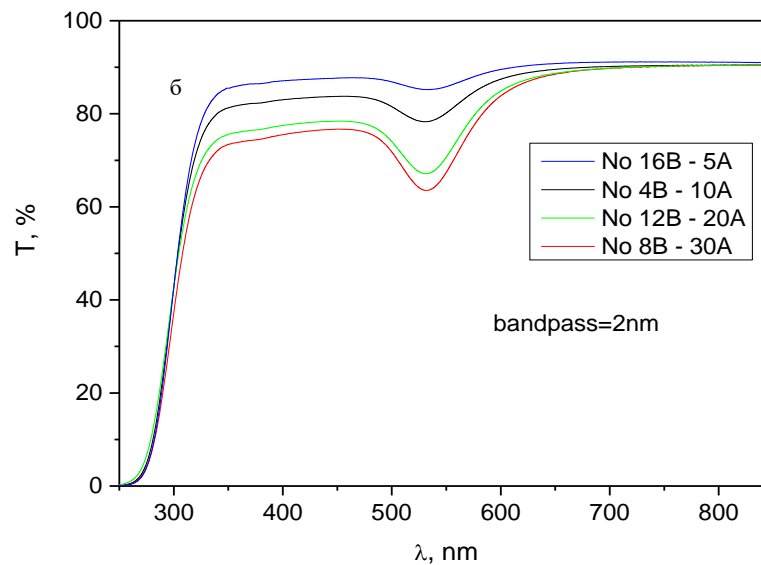


Рис. 6.12. Спектри пропускання НЧ Au утворених у процесі термічної обробки ультратонких плівок золота різної товщини на поверхні скляних підкладок.

Положення піку майже не залежить від початкової товщини плівки золота (рис. 6.13). Це зумовлено типовими розмірами сфероїдальних НЧ.

Перерізи розсіяння та поглинання розраховували відповідно за формулами (6.12) та (6.13) у припущенні, що НЧ Au мають форму сплюснутих сфероїдів, а переріз екстинкції – за формулою $\sigma_{ext} = \sigma_{scat} + \sigma_{abs}$.

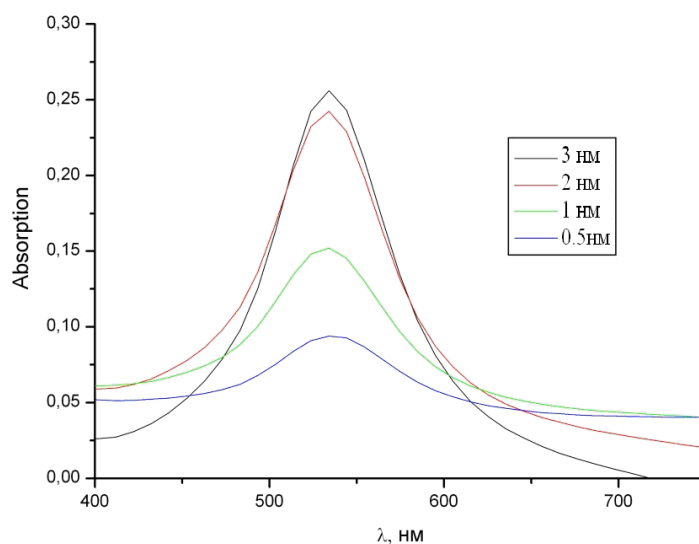


Рис. 6.13. Різницевий графік поглинання (після та до відпалу) для зразків з різною початковою товщиною плівки Au.

Результати спектральних вимірювань і розрахунку спектрів екстинкції масивів НЧ Au сфероїдної форми сформованих термічним відпалом плівок золота різної вихідної товщини зображено на рис. 6.14 та у табл. 6.3.

Порівняння положень піків експериментальних спектральних залежностей поглинання та теоретичного розрахунку перерізів екстинкції вказує хорошу узгодженість результатів для масивів НЧ утворених відпалом плівок із початковою товщиною 2,0 нм. Для НЧ сформованих з інших вихідних товщин плівок золота спостерігаються розбіжності, які особливо проявляються за товщини 1,0 нм.

Таблиця 6.3

Значення максимумів поглинання та перерізу екстинкції для НЧ Au.

Товщина плівки золота, нм	Значення максимумів	
	поглинання, нм	перерізу екстинкції, нм
0,5	536,54	522,13
1,0	534,09	558,75
2,0	535,72	538,38
3,0	533,58	522,03

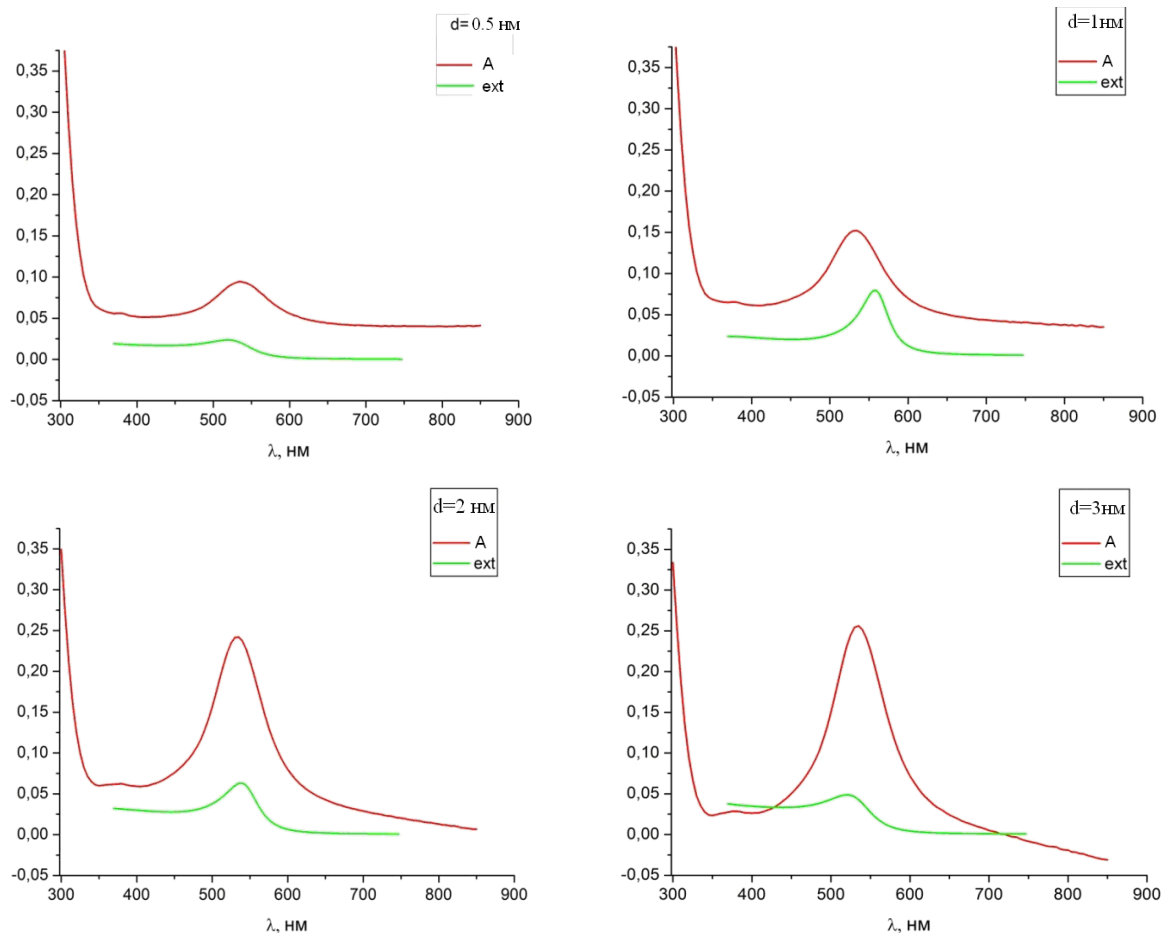


Рис. 6.14. Спектральні залежності енергетичних коефіцієнтів поглинання і перерізів екстинкції досліджуваних зразків із різною початковою товщиною плівок золота.

Отримані теоретичні залежності перерізу екстинкції побудовані для наближення, що всі НЧ однакового радіуса. У розрахунках передбачали, що контактна область наночастинки з підкладкою значно менша за область контакту з навколишнім середовищем. Тому в розрахунку, результат якого представлено на рис. 6.14, вважали, що показник заломлення середовища дорівнює 1. В реальності НЧ, яка утворюється на поверхні, має значну площу контакту з підкладкою, а тому потрібно вводити ефективний показник заломлення середовища, що враховує таку особливість.

Більш строгий результат отримано з урахуванням реального розподілу НЧ, отриманого за допомогою ImageJ. При цьому значення перерізу екстинкції визначали за формулою [274]:

$$\beta_{ext} = \sum_{i=1}^{N_{R_i}} w_{R_i} \sigma_{ext_{R_i}}, \quad (6.23)$$

де $\sigma_{ext_{R_i}}$ – переріз екстинкції для частинок певного радіуса R_i , w_{R_i} – вміст частинок радіуса R_i в загальній сукупності частинок.

Проте розрахунки з урахуванням розподілу частинок за розмірами суттєво змінюють лише значення сумарного перерізу екстинкції, а спектральне положення піка фактично залишається незмінним. Він лише розширюється і стає інтенсивнішим.

Виходячи з цього, проведено перерахунок спектрів перерізу екстинкції для тих зразків із НЧ, для яких спостерігалось значне відхилення положень піків поглинання та екстинкції. Результати перерахунку для зразків з вихідними товщинами початкових плівок 0,5 і 3,0 нм показано на рис. 6.15. При цьому ефективні показники заломлення середовищ становили 1,180 та 1,135 відповідно.

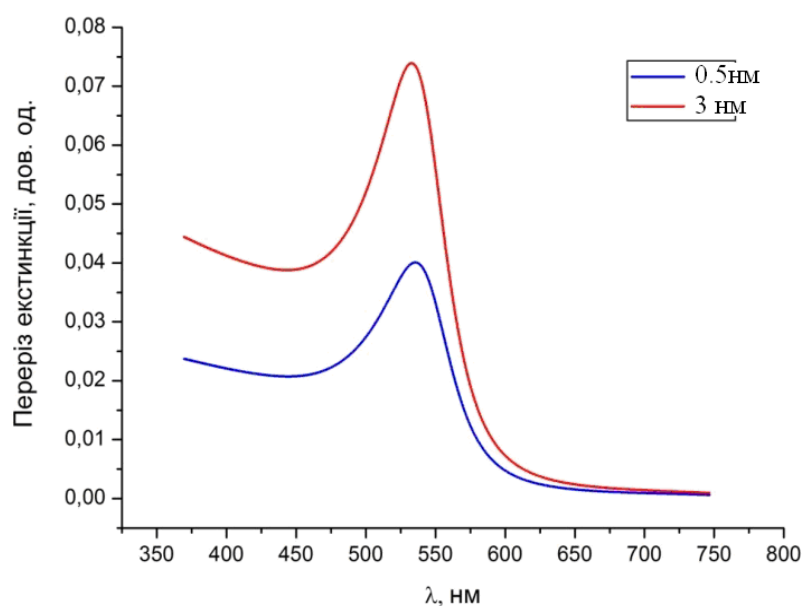


Рис. 6.15. Спектральні залежності перерізів екстинкції зразків із початковою товщиною плівок золота 0,5 та 3,0 нм.

Проведено аналогічні розрахунки для відпалених плівок золота завтовшки 6 і 12 нм. Виявлено добре узгодження положення максимумів на експериментальних та розрахованих кривих (рис. 6.16) (табл. 6.4).

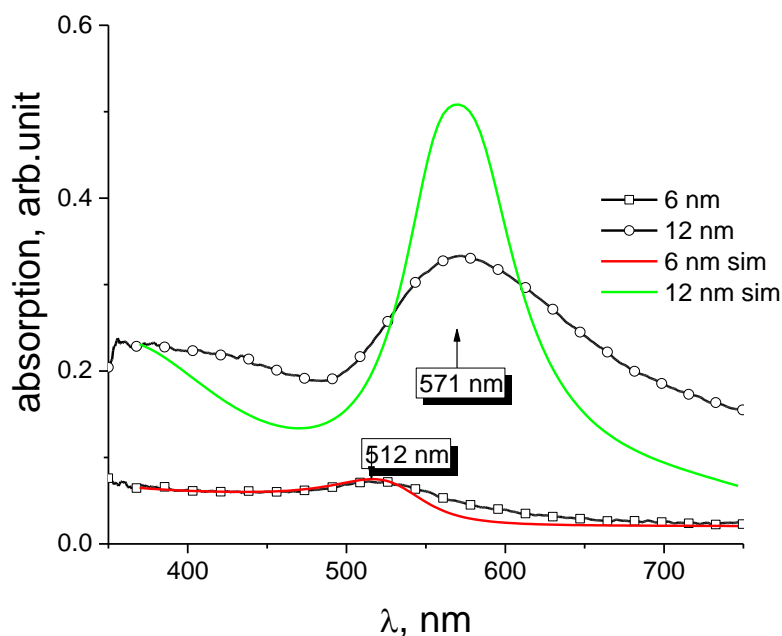


Рис. 6.16. Спектри поглинання плівок золота після термічного відпалювання; вихідну товщину Au подано на графіках. Суцільною лінією представлено результати модельних розрахунків.

Таблиця 6.4

Оптичні та морфологічні параметри масиву НЧ Au [91].

Товщина плівки золота, нм	середній діаметр частинок, нм	середня висота частинок, нм	пік плазмонного резонансу, нм
6	22±3	7,5	512
12	240±32	60	571

Вужча ширина теоретичних спектрів поглинання виникає, мабуть, унаслідок недостатньої дискретності розподілу діаметрів НЧ. Дискретність (ширина стовпчика гістограми) обмежена експериментальною похибкою

визначення діаметра. Це призводить до експериментального розширення спектрів [128].

6.3.2. Оптичні властивості суперпідкладок (НЧ Au CdS)/ІТО/скло

Досліджено пропускання та поглинання напилених плівок золота різної товщини та отриманих після відпалів масивів НЧ Au на плівках CdS [275]. Нанесення плівок золота завтовшки 6 нм приводить до зменшення поглинання в досліджуваному діапазоні довжин хвиль із вираженою смугою поглинання $\lambda=704$ нм, що може бути зумовлено плазмонним резонансом (рис. 6.17, крива 2). Оптична ширина забороненої зони плівок CdS після напилення золотих плівок не змінюється. Внаслідок термічного відпалу появляється плазмонне поглинання з максимумом $\lambda=593$ нм.

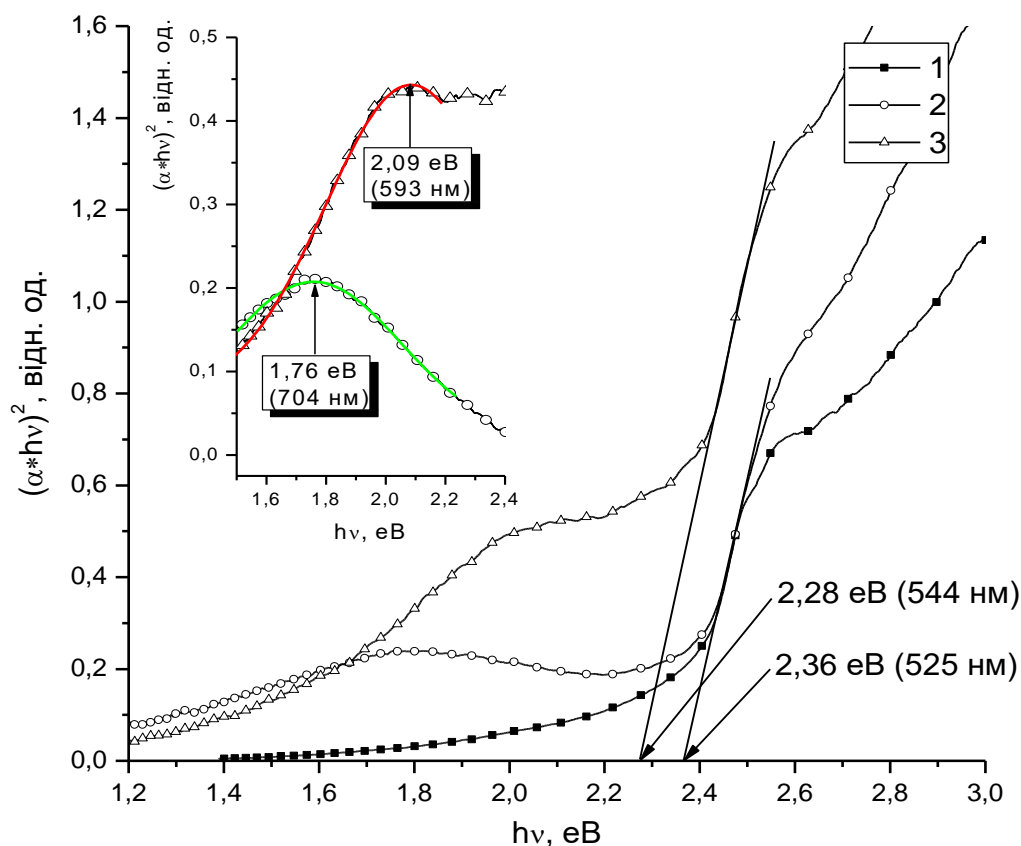


Рис. 6.17. Спектри поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 = f(h\nu)$ плівок CdS (1), покритих плівкою золота завтовшки 6 нм (2) та масивами НЧ Au (3). На вставці виокремлено піки резонансного плазмонного поглинання.

Оптична ширина забороненої зони плівок CdS після утворення в результаті відпаалу масивів наночастинок зміщується у довгохвильову ділянку спектра і становить 2,28 еВ. Зменшення ширини забороненої зони напівпровідникової плівки за присутності на її поверхні масивів наночастинок золота є новим ефектом, що потребує подальшого детального вивчення.

Нанесення плівки золота завтовшки 12 нм на поверхню плівки CdS приводить до рівномірного зменшення пропускання, що характерне для напівпрозорих металічних плівок (рис. 6.18, крива 2). Оптична ширина забороненої зони плівок CdS, покритих плівкою золота завтовшки 12 нм зменшується від 2,40 до 2,34 еВ.

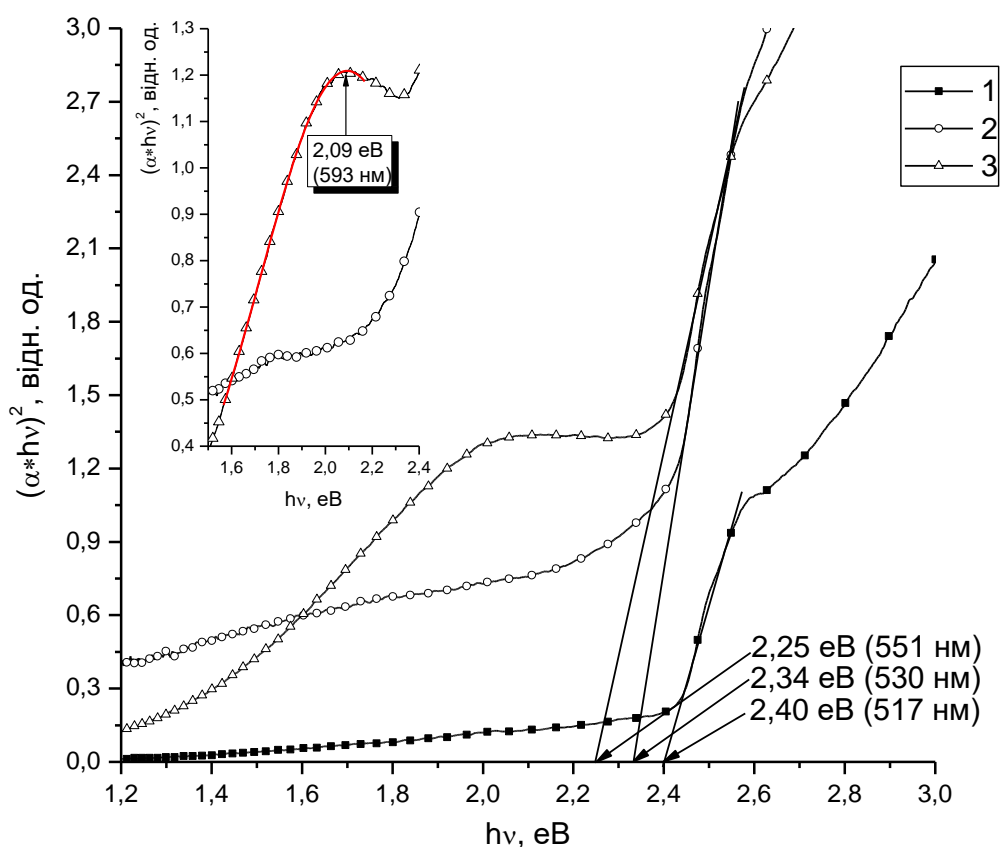


Рис. 6.18. Спектри поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ плівок CdS (1) покритих плівкою золота завтовшки 12 нм (2) та масивами НЧ Au (3). На вставці виокремлено піки резонансного плазмонного поглинання.

Як і у попередньому випадку, після термічного відпалу виникає чітка смуга плазмонного поглинання з максимумом за $\lambda=593$ нм. Оптична ширина забороненої зони плівок CdS після утворення в результаті відпалу масивів наночастинок зміщується у довгохвильову ділянку спектра і становить 2,25 еВ.

Після термічної обробки у всіх плівках спостерігаємо смугу поглинання (рис. 6.19, б), (криві *a* – 0,5 нм, *b* – 1,0 нм, *c* – 2,0 нм, *d* – 3,0 нм), зумовлену плазмонним резонансом НЧ Au. Максимум смуги поглинання для вихідної товщини плівки 0,5 нм є в околі 547 нм [276]. На відміну від скляних підкладок на підкладках CdS із збільшенням товщини вихідної плівки золота максимум смуги плазмонного резонансу зсувається в область довших довжин хвиль.

Можна припустити, що форма НЧ Au залежно від товщини вихідної плівки різна. Це зумовлено полікристалічною структурою підкладки CdS, а також наявністю хімічних зв'язків золота із сіркою.

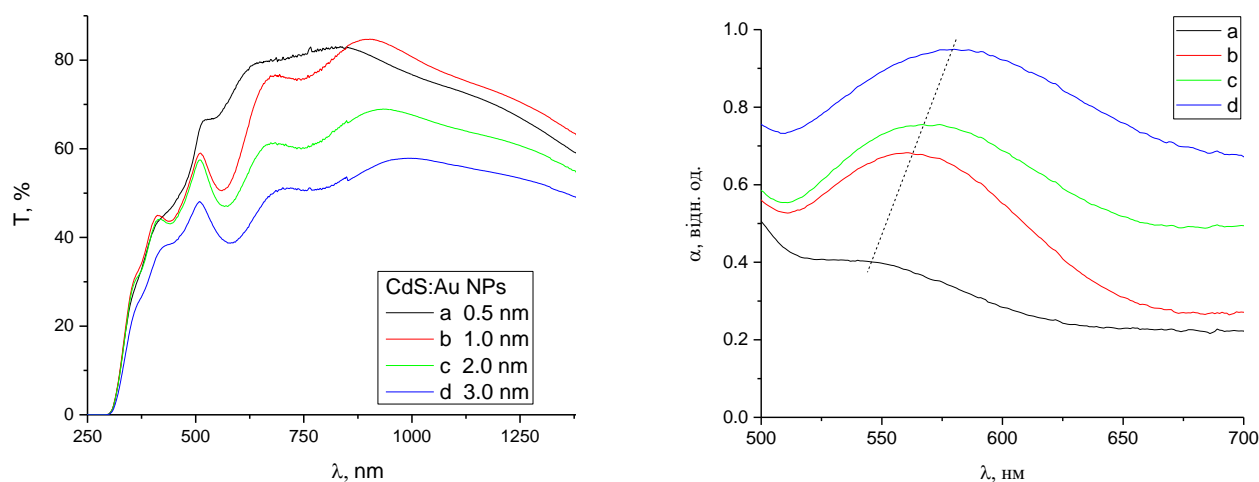


Рис. 6.19. Спектри пропускання (1) та поглинання (2) плівок CdS:НЧ Au утворених в процесі термічної обробки плівок CdS з ультратонкими плівками золота різної товщини (нм): 0,5 (*a*), 1,0 (*b*), 2,0 (*c*) та 3,0 (*d*).

У даному розділі запропоновано математичну модель, що описує поглинання та розсіяння світла масивами сферичних та дископодібних наночастинок золота, за умови їх випадкового розміщення у різних середовищах діелектриків і для будь-якої поляризації падаючого світла видимого діапазону.

За результатами проведених розрахунків встановлено, що розміщення наночастинок (НЧ) у матриці кадмію сульфіді призводить до збільшення поглинання та незначного зменшення розсіювання падаючого світла внаслідок плазмонної взаємодії. Виявлено, що НЧ у формі дисків вбудовані у напівпровідникові плівки CdS завдяки меншому поглинанню та більшому розсіянню ніж у випадку сферичних НЧ, є перспективними для використання у сонячних елементах CdS/CdTe.

Показана принципова можливість одержання масивів НЧ золота на скляних підкладках, методом термічного відпалу у вакуумі ультратонких (0,5, 1, 2, та 3 нм) та тонких (6, 12, 25 та 100 нм) суцільних плівок золота отриманих магнетронним та термічним напиленням. Експериментально встановлено, що у результаті відпалу, за температури 683 К, плівки золота товщиною від 0,5 до 100 нм перетворюються на острівкові плівки, що складаються із масивів НЧ, рівномірно розподілених по площині скляних підкладок.

За результатами проведених досліджень, визначено верхню межу (160 нм) товщини плівок, за якої припиняється утворення НЧ, але ще відбувається реструктуризація плівки. На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що відпал плівок з номінальною товщиною 25 нм приводить до виникнення трьох груп НЧ з радіусами $r_1=24$ нм, $r_2=90-120$ нм та $r_3=220$ нм. Для плівок з номінальною товщиною 100 нм спостерігаються дві групи НЧ $r_1=46$ нм та $r_2=130-196$ нм.

Експериментально встановлено, що термічний відпалу плівок золота, отриманих магнетронним напиленням на підкладках CdS/ITO/скло, з масовою товщиною 6, 12 нм забезпечує їх перетворення на острівкові плівки, що складаються із масивів НЧ з середній діаметром 63–78 нм та середньою висотою 51–56 нм, відповідно. Методом оптичної спектроскопії встановлено, що положення максимумів піків плазмонного резонансу для обох вихідних товщин знаходяться в робочій спектральній області сонячних елементів CdS/CdTe за довжини хвилі 593 нм. Оптична ширина забороненої зони плівок CdS після утворення в результаті відпалу масивів наночастинок на їх поверхні зміщується

у довгохвильову ділянку спектра, що є новим ефектом який потребує подальшого дослідження.

Аналіз перерізів розсіяння і поглинання для плівок різних масових товщин показав, що відбувається перехід від переважного поглинання у 6 нм плівках до переважного розсіяння у 12 нм плівках. Проведено модельний розрахунок поглинальної здатності дав хорошу узгодженість положень піків поглинання з експериментальними графіками. Менша ширина піків поглинання модельних кривих зумовлена нехтуванням розподілу НЧ за розмірами.

Одержано тонкі плівки нанокompозиту CdS:НЧ Au шляхом поєднання ВЧ магнетронного напилення тонких плівок CdS та ультратонких плівок золота завтовшки 0,5, 1,0, 2,0 та 3,0 нм з подальшим їх термічним відпалом. Зі спектрів оптичного поглинання CdS:НЧ Au встановлено, що максимум смуги плазмонного резонансу нанокompозиту з вихідною плівкою Au 0,5 нм є в околі 547 нм та зсувається в область довших довжин хвиль зі збільшенням товщини вихідної плівки золота.

За результатами аналізу експериментальних результатів поглинання встановлено, що нанесення масивів НЧ Au на поверхню плівок CdS приводить до зменшення їх оптичної ширини забороненої зони та збільшення інтегрального поглинання зразків зумовленого розсіюванням падаючого світла.

Література до розділу

[59, 61, 91, 128, 131, 132, 213, 236–276]

РОЗДІЛ 7. ПОВЕРХНЕВО-БАР'ЄРНІ СТРУКТУРИ ТА ГЕТЕРОКОНТАКТИ НА ОСНОВІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ

7.1. Методика досліджень поверхнево-бар'єрних та гетероструктур

7.1.1. Методика досліджень вольт-амперних характеристик

Через сильну залежність коефіцієнта поглинання напівпровідників від енергії квантів світла експериментально визначено значення напруги розімкнутого кола та струму короткого замикання СЕ будуть значною мірою залежати від спектрального складу оптичного випромінювання. Під час проходження через товщу атмосфери сонячне світло послаблюється, в основному через поглинання інфрачервоного випромінювання парами води, поглинання ультрафіолетового випромінювання озоном і розсіювання частинками пилу та аерозолями, що перебувають у повітрі. Показник атмосферного впливу на густину потоку сонячного випромінювання, що доходить до земної поверхні, визначається «атмосферною масою» (АМ) [224].

Атмосферну масу на будь-якому рівні земної поверхні в будь-який момент дня можна визначити за формулою:

$$AM = \frac{p}{p_0} \frac{1}{\sin \theta}, \quad (7.1)$$

тут p – атмосферний тиск, $p_0 = 101,3$ кПа – нормальний атмосферний тиск (на рівні моря географічної широти 45°), θ – кут висоти Сонця над горизонтом.

Оскільки спектральний склад та густина потоку сонячного випромінювання біля поверхні Землі змінюються залежно від довжини оптичного шляху світлових променів в атмосфері (рис. 7.1), то стандартом для вимірювання параметрів СЕ прийнято використання значення атмосферної маси $AM_{1.5G}$ ($1000 \text{ Вт} \times \text{м}^{-2}$) [277], [278].

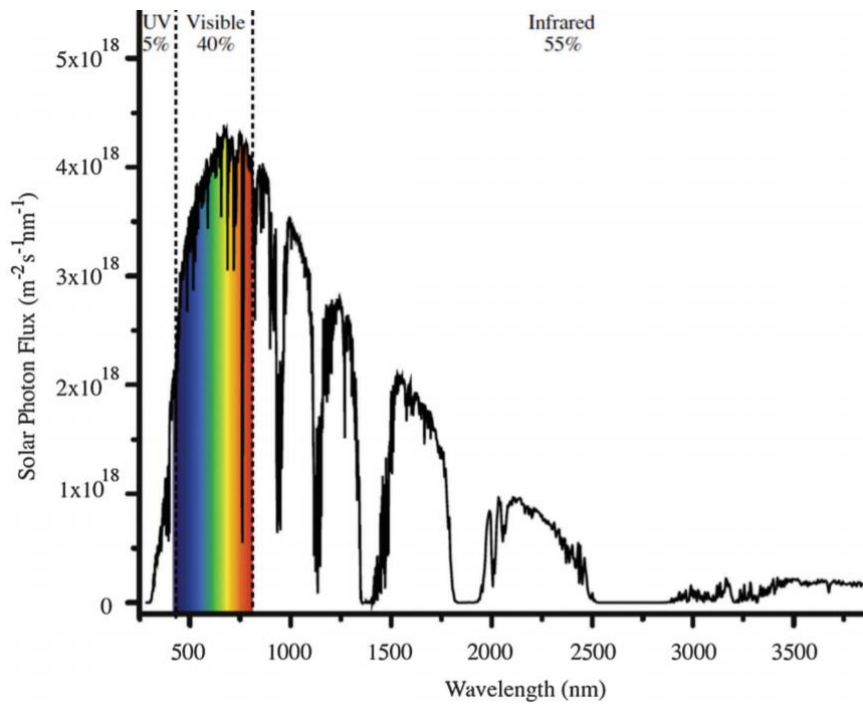


Рис. 7.1. Глобальний сонячний спектр AM 1,5 [279].

Для уніфікації вимірювань характеристик СЕ, знімання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ), та з метою отримання достовірних результатів широко використовують імітатори сонячного випромінювання, підтримуючи в процесі вимірювання густину світлового потоку $\Phi_0=1000 \text{ Вт/м}^2$ [280], [281], тобто забезпечуючи стандартні умови вимірювання кожного досліджуваного зразка.

ВАХ СЕ знімали за допомогою аналізатора напівпровідникових параметрів HP 4145A. Як джерело світла використано імітатор сонячного випромінювання SF-150-C, що забезпечував $\Phi_0=1000 \text{ Вт/м}^2$ (AM 1,5).

Деякі зразки СЕ досліджено з використанням в як джерела світла галогенної лампи. У процесі вимірювань використано проградуирований контрольний СЕ (рис. 7.2, 2), з аналогічною спектральною характеристикою що і досліджуваний СЕ.

Активна поверхня СЕ компланарна в межах $\pm 5^\circ$ з активною поверхнею контрольного СЕ. Їх встановлювали поруч так, що нормаль, проведена до активної поверхні була паралельною центральній лінії пучка випромінювання в межах $\pm 5^\circ$. Освітлення робочої площини, де розміщувався СЕ, підбирали так, що

контрольний СЕ видавав градуїювочні значення струму короткого замикання у бажаному діапазоні [282].

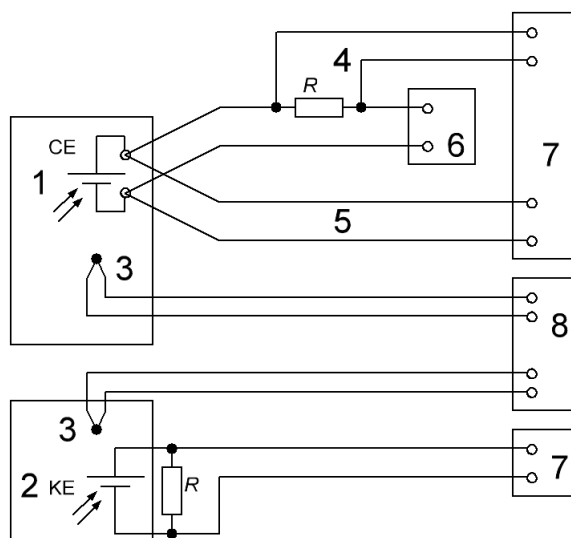


Рис. 7.2 Схема вимірювання вольт-амперних характеристик сонячних елементів.

Температура досліджуваного і контрольного СЕ відрізнялися не більше ніж $\pm 0,5$ К. Напругу і струм виміряли з точністю $\pm 0,5$ % з використанням незалежних провідників від виходу СЕ (рис. 7.2 – 4, 5). Використано регульоване електронне навантаження М8872 (рис. 7.2 – 6) для компенсації спаду напруги на зовнішньому, послідовно увімкненому опорі. Струм короткого замикання визначали шляхом вимірювання спаду напруги на прецизійному опорі, який вибрано так, що спад напруги на ньому не перевищував 3 % напруги холостого ходу, тобто в інтервалі ВАХ СЕ, де забезпечується лінійна залежність струму від напруги [283]. Одержану криву екстраполювали до нульового значення напруги.

Для порівняння СЕ різного типу застосовують низку спеціальних параметрів і характеристик. Зокрема, спеціальними параметрами СЕ є коефіцієнт корисної дії (ККД), фактор заповнення ff , напруга розімкнутого кола U_{oc} , струм короткого замикання I_{sc} (або густина струму короткого замикання J_{sc}).

До спеціальних характеристик СЕ відносяться ВАХ і спектральна характеристики [224].

У стаціонарному стані за умови незмінності світлового потоку виконується умова динамічної рівноваги. Тобто дифузійний струм через гетероперехід дорівнює дрейфовому струму, який зумовлений як рівноважними тепловими, так і нерівноважними фотогенерованими носіями: $J_{dif} = J_{ph} + J_0$.

Оскільки густина діодного струму $J_d = J_{dif} - J_0$, а густина дифузійного струму і густина теплового струму (струм насичення) пов'язані

співвідношенням

$$J_{dif} = J_0 \exp\left(\frac{qU_{oc}}{kT}\right) \text{ то,}$$

$$J_{ph} = J_d = J_0 \left(\exp\left(\frac{qU_{oc}}{kT}\right) - 1 \right), \quad (7.2)$$

тут U_{oc} – напруга холостого ходу, k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; q – елементарний заряд.

Очевидно, що U_{oc} за будь-яких значень J_{ph} не може перевищувати контактну різницю потенціалів гетеропереходу.

Якщо до виводів СЕ увімкнути зовнішнє навантаження R_c , то його напруга U_c стане нижчою ніж напруга холостого ходу U_{oc} , і діодний струм не буде скомпенсовувати фотострум. Густина струму через зовнішнє навантаження для ідеального СЕ $J_c = J_{ph} - J_d$. Урахувавши формулу (7.2), отримаємо:

$$J_c = J_{ph} - J_0 \left(\exp\left(\frac{qU_{oc}}{kT}\right) - 1 \right). \quad (7.3)$$

Однак для реального СЕ необхідно врахувати ще паралельний (шунтувальний) R_{sh} і послідовний R_p опори (рис. 7.3) [224], [284]. Опір R_{sh} відображає паралельні p - n переходу шунтувальні канали можливої втрати струму, а R_p – послідовно включені опори контактних шарів, опори кожної з p - n -областей СЕ та перехідні опори метал–напівпровідник. Основним впливом послідовного опору R_p є зменшення фактора заповнення пристрою та зменшення струму короткого замикання.

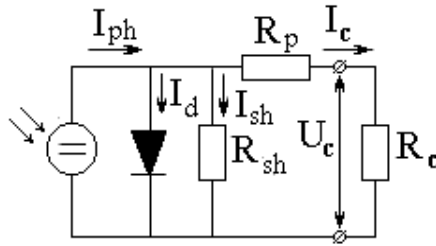


Рис.7.3. Еквівалентна схема сонячного елемента.

Згідно з першим правилом Кірхгофа $J_{ph} = J_d + J_{sh} + J_c$, тому

$$J_c = J_{ph} - J_d - J_{sh}. \quad (7.4)$$

Оскільки за другим правилом Кірхгофа $J_c R_p + U_c - J_{sh} R_{sh} = 0$, то

$$J_{sh} = \frac{J_c R_p + U_c}{R_{sh}}. \quad (7.5)$$

Оскільки різниця потенціалів на $p-n$ -переході $U_{sh} = J_{sh} R_{sh}$, то густину діодного струму для реального СЕ можна записати у вигляді [285]:

$$J_d = J_0 \left(\exp \left(\frac{q(U_c + J_c R_p)}{\beta k T} \right) - 1 \right), \quad (7.6)$$

тут β – коефіцієнт ідеальності ВАХ.

Підставивши в рівняння (7.4) вирази (7.6) та (7.5) отримаємо рівняння, яке добре описує ВАХ СЕ:

$$J_c = J_{ph} - J_0 \left(\exp \left(\frac{q(U_c + J_c R_p)}{\beta k T} \right) - 1 \right) - \frac{J_c R_p + U_c}{R_{sh}}. \quad (7.7)$$

Оскільки $p-n$ -перехід СЕ у робочому режимі працює у прямому напрямі (поява надлишкової кількості нерівноважних носіїв заряду по різні сторони $p-n$ -переходу під дією світла аналогічне включенню напруги у прямому напрямку), то густину теплового струму J_0 та коефіцієнт ідеальності β можна визначити з прямої вітки темної ВАХ.

Для визначення J_0 скористаємося рівнянням (7.2) темної ВАХ, представленого у вигляді рівняння прямої у відрізках [224]:

$$\ln(J_d + J_0) = \ln J_0 + \frac{qU}{\beta kT}. \quad (7.8)$$

Це рівняння можна використовувати для розрахунків тільки у випадку великих струмів ($J_d \gg J_0$), а також рекомбінаційного механізму протікання зворотного струму насичення через p - n -перехід, через що у знаменник показника експоненти в рівнянні (7.6) введено коефіцієнт β .

Тангенс кута нахилу прямої вітки темної ВАХ (ділянка великих струмів і напруг, що характерна для робочої точки СЕ) в координатах $\ln(J_d) = f(U)$, дорівнює $q/\beta kT$. Це дозволяє розрахувати значення параметра β .

Послідовний та паралельний опори еквівалентної схеми СЕ можна розрахувати зі світлової ВАХ. З нахилу лінійної ділянки її прямої вітки (поблизу U_{oc}) до осі струмів визначаємо послідовний опір еквівалентної схеми СЕ $R_p = \Delta U_{np} / \Delta I_{np}$, а значення шунтувального опору оцінюємо поблизу J_{sc} за нахилом лінійної ділянки зворотної вітки світлової ВАХ $R_{sh} = \Delta U_{ze} / \Delta I_{ze}$.

ККД – найважливіша характеристика СЕ, яка визначає ефективність перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію. ККД СЕ визначається як відношення максимальної вихідної потужності P_M СЕ до потужності падаючого сонячного світла P_0 :

$$\eta = \frac{P_M}{P_0} = \frac{J_M U_M}{P_0} = \frac{ff J_{sc} U_{oc}}{P_0}, \quad (7.9)$$

тут J_M і U_M – густина струму і напруга СЕ, що відповідають точці максимальної потужності P_M , ff – фактор заповнення (коефіцієнт форми ВАХ), J_{sc} – густина струму короткого замикання, U_{oc} – напруга холостого ходу.

Фактор заповнення розраховували за формулою

$$ff = \frac{J_M U_M}{J_{sc} U_{oc}}. \quad (7.10)$$

7.1.2 Методика досліджень поверхнево-бар'єрних структур

Безпосередньо з лінійної ділянки прямої вітки ВАХ за кімнатної температури можна розрахувати вбудований потенціал V_{bi} та послідовний опір R_p для темної та освітленої поверхнево-бар'єрної структури ПБС. Для аналізу ВАХ в інтервалі прикладених напруг більших ніж значення вбудованого потенціалу V_{bi} , використано метод лінійної регресії. Отримано рівняння прямої $I = a + b \cdot U$, яка перетинає вісь абсцис в точці координат V_{bi} . Формула для визначення вбудованого потенціалу набуває вигляду:

$$V_{bi} = -\frac{a}{b}. \quad (7.11)$$

Значення послідовного опору R_p можна визначити з нахилу прямої, використовуючи коефіцієнт регресії b , за виразом:

$$R_p = \frac{1}{b}. \quad (7.12)$$

Серед основних параметрів, які описують стаціонарну ВАХ контакту Шотткі є висота бар'єра $e\Phi_{Bn}$ для електронів зі сторони металу, фактор ідеальності β , послідовний R_p та шунтувальний R_{sh} опори [286]:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qU}{\beta kT}} - 1 \right). \quad (7.13)$$

У випадку ідеального контакту метал–напівпровідник, коефіцієнт ідеальності β дорівнює одиниці. Однак експериментально ідеальний контакт Шотткі ніколи не реалізується [287], а тому коефіцієнт β , що зазвичай більший одиниці, враховує послідовний опір, рекомбінацію носіїв заряду при перетині області просторового заряду та визначає домінуючий механізм проходження струму. Величина струму насичення задається виразом

$$I_0 = A^* S T^2 e^{-\frac{q\Phi_{Bn}}{kT}} \quad (7.14)$$

В області прямих зміщень для напруг за яких $qU > 3kT$ в рівнянні (7.13) одиницею можемо знехтувати:

$$I \approx I_0 \left(e^{\frac{qU}{\beta kT}} \right), \quad (7.15)$$

або

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{qU}{\beta kT}. \quad (7.16)$$

Звідси бачимо, що залежність $\ln I = f(U)$ за постійної температури представляє пряму лінію $y = A + Bx$, яка перетинає вісь ординат в точці $A = \ln I_0$, а коефіцієнт нахилу прямої $B = \frac{q}{\beta kT}$.

Тому значення струму насичення можна обчислити за формулою:

$$I_0 = \exp(A). \quad (7.17)$$

Вираз для коефіцієнта ідеальності набуде вигляду:

$$\beta = \frac{q}{kTB}. \quad (7.18)$$

З формули (7.14) отримуємо вираз для розрахунку висоти потенціального бар'єра зі сторони металу $q\Phi_{Bn}$, у якому присутня ефективна стала Річардсона A^* та площа контакту S .

$$q\Phi_{Bn} = kT \ln \left(\frac{A^* S T^2}{I_0} \right). \quad (7.19)$$

Абсолютну похибку висоти потенціального бар'єра можна розрахувати за формулою:

$$\Delta q\Phi_{Bn} = k \cdot \left[\ln \left(\frac{A^* S T^2}{I_0} \right) + 2 \right] \Delta T + kT \left(\frac{\Delta A^*}{A} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta I_0}{I_0} \right). \quad (7.20)$$

Ефективну сталу Річардсона можна експериментально визначити за наявності температурних залежностей ВАХ. За відсутності таких досліджень при розрахунках висоти бар'єра часто використовують модифіковану сталу Річардсона, значення якої одержують заміною ефективної маси масою електрона, тобто $A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 = 120,173 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ [288]. Значення Φ_{Bn} не дуже чутливе до вибору значення A^* , оскільки за кімнатної температури 100 % збільшення A^* приведе до збільшення Φ_{Bn} лише на 0,018 В [287].

7.1.3. Відносна квантова ефективність фотоперетворення сонячних елементів на основі плівок CdTe

Квантова ефективність фотоперетворення – фізична величина, що характеризує фоточутливі прилади і матеріали і є кількісною мірою цього важливого явища. Квантова ефективність η – відношення кількості фотонів n_ϕ , поглинання яких бар’єрною структурою викликало утворення фотоелектронів, до загальної кількості поглинутих фотонів N_ϕ :

$$\eta = n_\phi / N_\phi. \quad (7.21)$$

Тобто квантова ефективність визначає ймовірність утворення електронно-діркових пар від кожного падаючого фотона. Розрізняють зовнішню квантову ефективність (EQE – external quantum efficiency) та внутрішню квантову ефективність (IQE – internal quantum efficiency). Зовнішня квантова ефективність – це відношення загальної кількості фотогенерованих електронно-діркових пар до загальної кількості падаючих фотонів. Внутрішня квантова ефективність SE завжди вища ніж EQE, оскільки внутрішня квантова ефективність не враховує відбиті фотони та інші втрати на поглинання в структурі пристрою.

Загальна кількість поглинутих фотонів N_ϕ дорівнює відношенню енергії монохроматичного світлового пучка до енергії падаючого фотона $\hbar\omega$:

$$N_\phi = W / \hbar\omega. \quad (7.22)$$

Враховуючи, що питома електропровідність

$$\sigma = en\mu \rightarrow \sigma = e \frac{n_\phi}{V} \mu, \quad (7.23)$$

де n – концентрація фотогенерованих носіїв заряду, μ – їх рухливість, e – елементарний заряд.

Рівняння для густини струму j , враховуючи співвідношення (7.23):

$$j = \sigma E = e \frac{n_\phi}{V} \mu E. \quad (7.24)$$

Тоді фотострум I одержимо, помноживши (7.24) на площу поперечного перерізу S :

$$jS = e \frac{n_{\phi}}{Sl} \mu ES \rightarrow I = e \frac{n_{\phi} \mu E}{l} \Rightarrow n_{\phi} = \frac{Il}{e \mu E}. \quad (7.25)$$

З урахуванням (7.22) і (7.25) за формулою (7.21) отримуємо:

$$\eta = \frac{Il \hbar \omega}{e \mu EW}. \quad (7.26)$$

Тому, під час дослідження спектрального розподілу відносної квантової ефективності фотоперетворення використано ту закономірність, що відносна квантова ефективність фотоперетворення η прямо пропорційна максимуму фотоструму ($\eta \propto I$) [289], [290]. Отже, відносну квантову ефективність η визначали, вимірюючи фотострум $I=f(\hbar\omega)$ у режимі короткого замикання структури.

7.2. Електрофізичні властивості поверхнево-бар'єрних структур на основі плівок CdS

7.2.1. Поверхнево-бар'єрні структури Au/n-CdS

Для ідентифікації плівки фотоелектричним методом було створено ПБС типу бар'єрів Шоттки нанесенням на післяростову поверхню плівок CdS шару золота (Au) завтовшки 200 нм. ПБС ITO/CdS/Au виготовлено в єдиному технологічному процесі [221]. Як підкладки для осадження плівок CdS використано пластинки скло/ITO (NANOCS IT100-111-25, 100 Ohm/sq) розміром 16×8×1,1 мм. Перед осадженням CdS поверхню підкладок скло/ITO знежирювали кип'ятінням у розчині ОСЧ CCl₄ впродовж 0,25 год. Шар ITO забезпечує прозорий електричний омичний контакт із плівкою CdS. У процесі магнетронного ВЧ-розпилення отримано однорідні світло-оранжеві плівки CdS, що характерно для цієї сполуки. Термозондовим методом встановлено, що тонка плівка CdS *n*-типу провідності.

Бар'єрний Au-контакт формували методом магнетронного напилення на постійному струмі з використанням мішені Au 99,99 %-ної чистоти. Відстань мішень-підкладка становила 90 мм. Середня швидкість осадження плівок Au становила 2 Å/с, а початок і завершення процесу контролювали за допомогою

рухомої заслінки. Перед початком напилення робочу камеру вакуумовано. Залишковий тиск газів у робочій камері становив 1×10^{-4} Па, завдяки використанню у паромасляному насосі дифузійної рідини «Полифеніловий Ефір 5Ф4Э», що характеризується низьким (9×10^{-7} Па) значенням парціального тиску. Для запобігання потрапляння парів робочої рідини у вакуумну камеру в процесі напилення задіяно азотну пастку. Розпилення проводили за тиску аргону (Ar) 0,5 Па. Струм розряду DC-магнетрона підтримували на рівні 30 мА, а температуру підкладки 120 °С. Для нагрівання підкладок використано вольфрамовий високотемпературний нагрівач потужністю 300 Вт. Регулювання швидкості нагрівання, охолодження і забезпечення температурних умов осадження здійснювали за допомогою ПД-регулятора.

Площа бар'єрних контактів становила 2,5 мм². Плівки золота проявляли високу адгезію до напівпровідникового шару CdS.

Для дослідження відтворюваності ВАХ по всій поверхні нанесено чотири пари контактів. ВАХ Au/CdS реєстрували за кімнатної температури з використанням аналізатора напівпровідникових параметрів НР 4145А. Відтворюваність ВАХ із точністю 0,98, дає підставу припустити, що товщина плівки однакова по всій поверхні зразка.

Створені структури Au/*n*-CdS проявляють випрямні властивості, що свідчить про утворення якісного переходу метал–напівпровідник. Одержано темнову ВАХ (рис. 7.4, крива 1) та ВАХ одержану в умовах освітлення зі сторони бар'єрного контакту Au (крива 2) імітатором сонячного випромінювання SF-150-С, що забезпечував густину потужності освітлення $\Phi_0=1000$ Вт/м².

Оскільки ІТО і CdS можуть утворювати між собою хороший омичний контакт, то на їх межі не утворюється явний потенціальний бар'єр.

Згідно теорії контактів Шоттки, область просторового заряду формується внаслідок різниці роботи виходу електронів із металу (Au) ($\Phi_{Au}=5,38$ еВ) [291] і електронної спорідненості *n*-CdS ($\chi_{CdS} = 4,8$ еВ) [287].

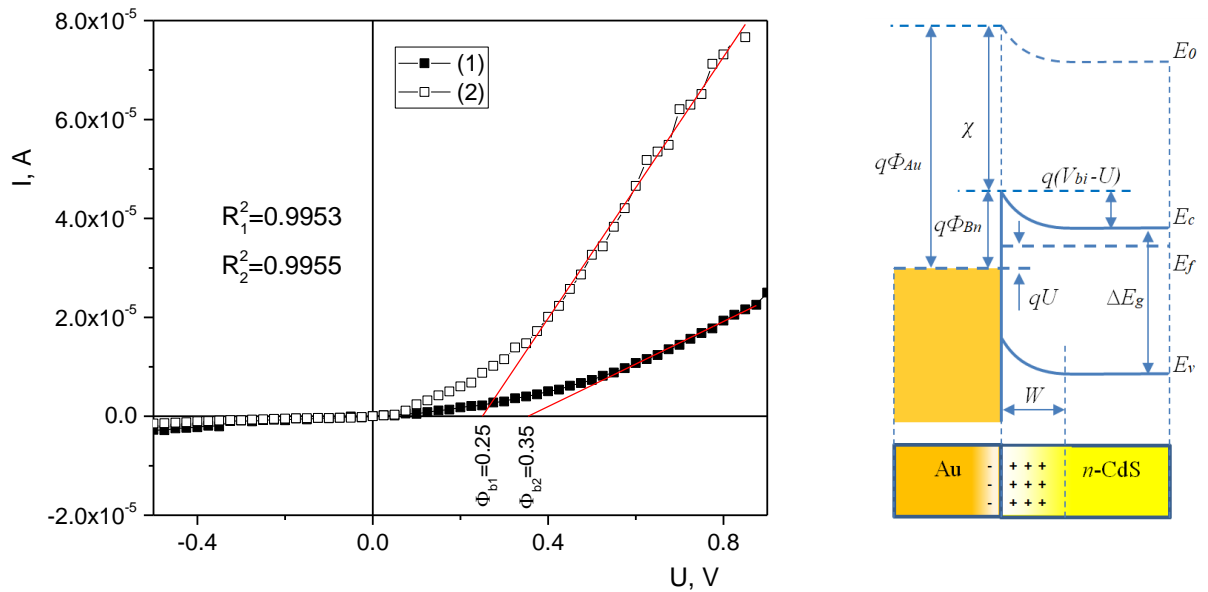


Рис. 7.4. Вольтамперні характеристики ПБС Au/n-CdS, записані в темноті (1) та за умов освітлення (2). На вставці зображено зонну діаграму ідеального випрямного контакту Шоттки Au/n-CdS.

Унаслідок цього відбувається перетікання електронів n-CdS в Au та вирівнюється рівень Фермі в умовах теплової рівноваги (див. рис. 7.4, вставка). Сформовані ПБС проявляють чітке випрямлення, за якого пропускному напрямку відповідає від’ємна полярність зовнішнього зміщення на омичному контакті ІТО (рис. 7.4) [292]. Визначено коефіцієнти випрямлення ПБС Au/n-CdS для освітлених та темнових ВАХ як відношення струму в пропускному напрямку до струму в завірному напрямку за фіксованої напруги зміщення. Встановлено, що коефіцієнт випрямлення в процесі освітлення ПБС Au/n-CdS (1000 Вт/м²) зростає порівняно з темною ВАХ від 3 до 22 за $U = \pm 0,5$ В.

З лінійної ділянки прямої вітки ВАХ за кімнатної температури розраховано вбудований потенціал V_{bi} за формулою (7.11) та послідовний опір R_p за формулою (7.12) для темної та освітленої ПБС Au/n-CdS. Для опису кривої $I = f(U)$ в області напруг більших від значення вбудованого потенціалу V_{bi} використано метод лінійної регресії та отримано рівняння прямої $I = a + bU$, яка перетинає вісь абсцис у точці V_{bi} . Спостерігаємо (рис. 7.4) високе значення

збіжності експериментальних даних з лінійною апроксимацією $R_1^2 = 0,9953$ та $R_2^2 = 0,9955$, для темної та освітленої ВАХ відповідно, що вказує на високу точність обраної методики розрахунку.

На прямій вітці ВАХ неосвітленої (темної) ПБС Au/n-CdS у напівлогарифмічному масштабі $\ln I = f(U)$ ($U > \frac{3kT}{q}$) є одна прямолінійна ділянка, що вказує на експоненційну залежність струму від прикладеної напруги (рис. 7.5, крива 1).

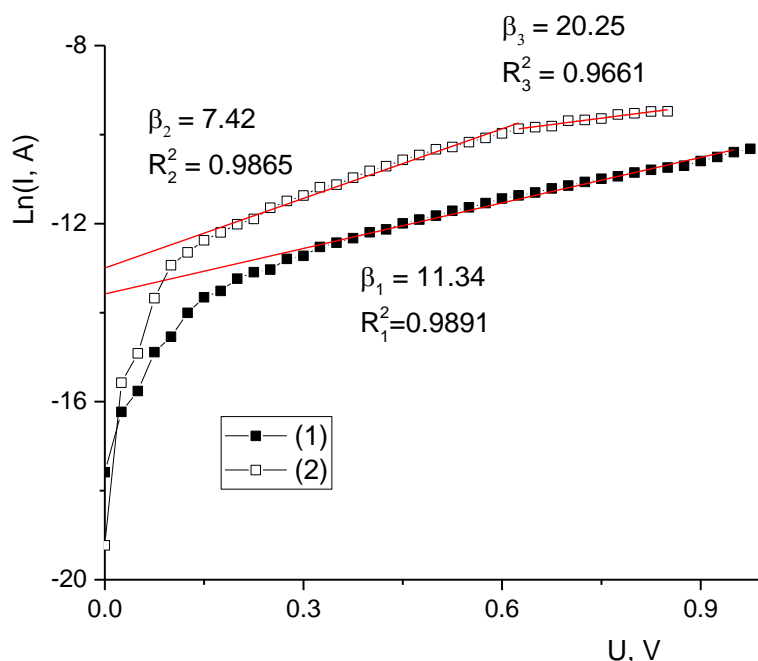


Рис. 7.5. Прямі вітки ВАХ ПБС Au/n-CdS, записані у темноті (1) та освітлені (2) в інтервалі прямих зміщень.

Велике значення коефіцієнта ідеальності $\beta=11,34$ (див. табл. 7.1) темної ВАХ може свідчити про те, що домінуючим механізмом перенесення заряду в області прямого зміщення є багатоступеневі тунельно-рекомбінаційні процеси з участю поверхневих станів на межі розділу Au/n-CdS [293].

У випадку освітлення ПБС імітатором сонячного випромінювання з боку бар'єрного контакту Au (рис. 7.5, крива 2), спостерігаємо дві прямолінійні ділянки ВАХ у масштабі $\ln I = f(U)$, що вказує на експоненційну залежність та наявність різних домінуючих механізмів перенесення заряду за різних діапазонів

напруги. В інтервалі невеликих зміщень $\left(\frac{3kT}{q} < U < 0,6 \text{ В}\right)$ коефіцієнт ідеальності $\beta = 7,42$ (див. табл. 7.1), що можна пов'язати з тунельно-рекомбінаційною природою прямого струму [287], [294].

Таблиця 7.1

Електрофізичні параметри ПБС Au / n-CdS за кімнатної температури.

темнова			освітлена		
Параметр	Значення	Відносна похибка	Параметр	Значення	Відносна похибка, %
V_{bi} , eВ	0,355	5,68%	V_{bi} , eВ	0,250	5,34
R_p , kΩ	23,2	1,87%	R_p , kΩ	7,57	1,54
I_0 , μА	1,27	4,45%	I_0 , μА	2,27	5,79
β_1	11,34	2,36%	β_2	7,42	3,02
			β_3	20,25	6,57
$q\Phi_{Bn}$, eВ	0,436	1,32%	$q\Phi_{Bn}$, eВ	0,421	1,44

За вищих напруг $U > 0,6 \text{ В}$ коефіцієнт ідеальності зростає до значення $\beta = 20,25$, що свідчить про зростання внеску механізму тунелювання в перенесенні струму [293], [295].

В інтервалі досліджуваних напруг зворотного зміщення ($U_{rev} < 1 \text{ В}$) виявлено дві області степеневі залежності між струмом і напругою $I \sim U^m$ (рис. 7.6) для темної та освітленої структур з близькими значеннями показників нахилу відповідних лінійних ділянок ВАХ.

За малих значень напруги зворотного зміщення ($U_{rev} < 0,3 \text{ В}$) показник степеня виявляється близьким до одиниці ($m_{2a} \approx 0,96$, рис. 7,6), що властиво механізму тунелювання носіїв заряду або ж струму, який обмежений просторовим зарядом у режимі насичення швидкості [296]–[298].

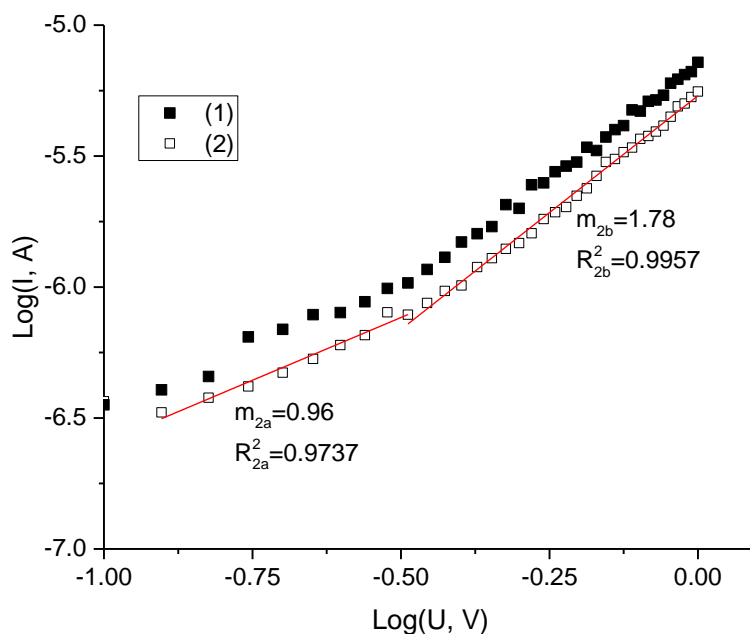


Рис. 7.6. Зворотна вітка ВАХ у подвійному логарифмічному масштабі ($T=300$ К), записана в темноті (1) та освітленні (2).

За напруг $U_{\text{rev}} > 0,3$ В зворотного зміщення спостерігаємо майже квадратичну залежність $I \sim U^m$ ($m_{2b}=1,78$) що характерно для струмів, обмежених просторовим зарядом в режимі рухливості [296], [298].

7.2.2. Поверхнево-бар'єрні структури Ag/n-CdS

На основі тонких плівок CdS на електропровідних підкладках ІТО/скло виготовлено поверхнево-бар'єрні структури ІТО/CdS/Ag. Експериментальні ВАХ (рис. 7.7) свідчать про наявність електричного випрямлення, напрям пропускної здатності відповідає прикладанню додатньої полярності зовнішнього зміщення на срібному контакті.

У табл. 7.2 наведено електрофізичні параметри, визначені з експериментальних ВАХ за $T=300$ К.

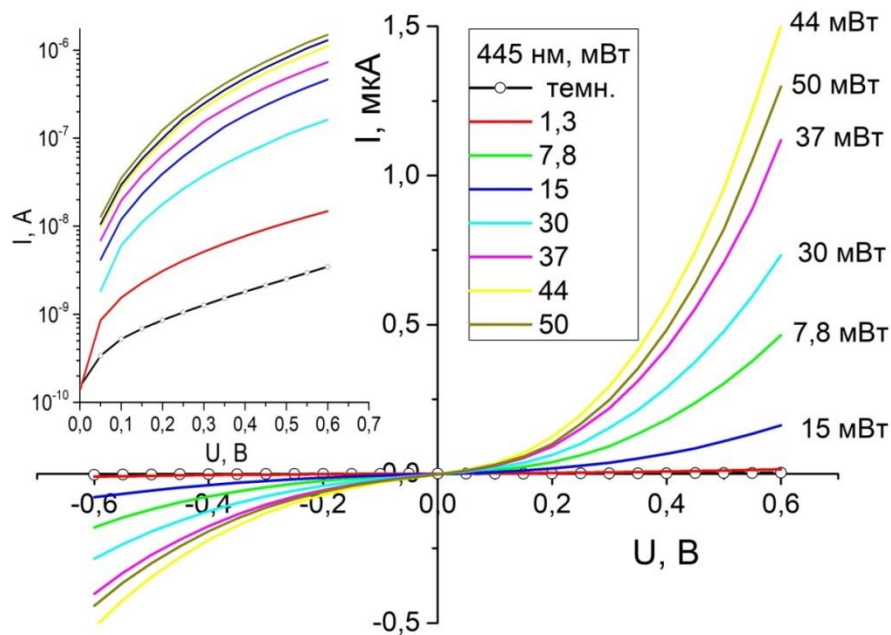


Рис. 7.7. Вольт-амперні характеристики бар'єрної структури ІТО/СdS/Аg: темнова та за умови лазерного освітлення з $\lambda=445$ нм змінної потужності (вказані на графіку). На вставці зображено криві у напівлогарифмічному масштабі.

Таблиця 7.2

Електрофізичні параметри та відповідні абсолютні похибки бар'єрної структури ІТО/СdS/Аg, освітленої лазерним випромінюванням змінної потужності із $\lambda=445$ нм за $T = 300$ К.

Потужність освітлення, мВт	V_{bi} ,	ΔV_{bi} ,	R_p ,	ΔR_p ,	I_0 ,	ΔI_0 ,	β	$\Delta\beta$	$q\Phi_{Bn}$,	$\Delta q\Phi_{Bn}$,
	В		10^6 Ом		10^{-9} А				еВ	
темнова	0,189	0,036	12,09	4,12	0,5	0,1	11,70	0,14	0,7947	0,0022
1,3	0,154	0,025	3,06	1,23	1,7	0,1	10,40	0,34	0,7627	0,0012
7,8	0,269	0,033	2,09	0,09	9,2	0,7	8,13	0,28	0,7192	0,0004
15	0,279	0,039	0,71	0,04	20,6	2,4	7,46	0,35	0,6987	0,0007
30	0,277	0,040	0,46	0,03	36,6	3,1	7,74	0,28	0,6842	0,0001
37	0,307	0,054	0,27	0,02	47,3	4,3	7,39	0,27	0,6777	0,0002
44	0,288	0,043	0,22	0,02	71,5	5,8	7,71	0,26	0,6672	0,0001
50	0,291	0,045	0,25	0,02	59,4	4,8	7,61	0,25	0,6719	0,0001

Виготовлено бар'єрні структури ІТО/СdS:НЧ Au/Ag на основі плівок нанокompозита CdS:НЧ Au та порівняльні структури ІТО/СdS/Ag. Створені структури показали випрямні властивості за прикладання додатної полярності зовнішньої напруги до срібного контакту. Зразки виявились фоточутливими у широкому інтервалі енергій падаючих фотонів, починаючи від 2,31 та 2,21 eВ для структур на основі плівок CdS та CdS:НЧ Au, відповідно (рис. 7.8).

Необхідно відзначити, що положення довгохвильового краю залежності $\eta(h\nu)$ структури на основі плівок нанокompозиту зміщене у червону область спектра на 0,10 eВ у порівнянні з структурами на основі плівок CdS. Довгохвильовий край квантової ефективності структури ІТО/СdS:НЧ Au/Ag формується краєм власного поглинання напівпровідникових плівок CdS та плазмонним поглинанням НЧ золота. Довгохвильовий край квантової ефективності бар'єрної структури ІТО/СdS/Ag добре узгоджується з даними [299] оптичного поглинання тонких плівок CdS.

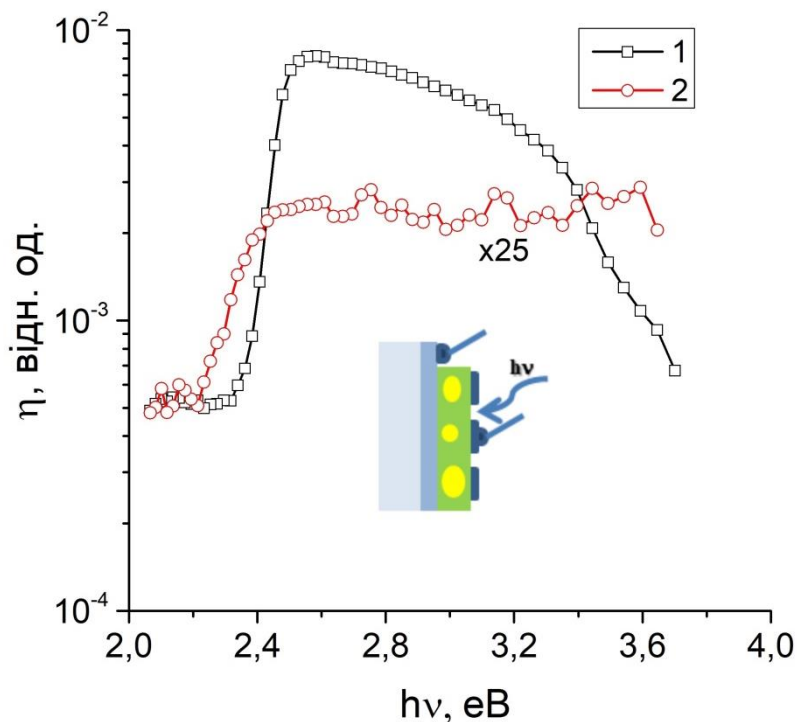


Рис. 7.8. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення бар'єрних структур ІТО/СdS/Ag (1) та ІТО/СdS:НЧ Au/Ag (2), T=300K.

Максимальне значення квантової ефективності спостерігається за 2,56 еВ, що близьке до значення ширини забороненої зони монокристалічного кадмію сульфіді. Плавний спад у короткохвильовій ділянці спектра $\eta(h\nu)$ за енергій фотонів більших 2,56 еВ може бути зумовлений якістю межі розділу Ag/CdS у створених структурах.

7.3. Фотоелектричні властивості гетероструктур на основі полікристалічних плівок CdTe

7.3.1. Формування омічних контактів до плівки CdTe

Одна з найбільш відповідальних задач, що стоять на шляху виготовлення СЕ на основі ГС $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, – це виготовлення омічних контактів до напівпровідникової плівки CdTe. Основна вимога якій повинен відповідати омічний контакт, – спад напруги на перехідному опорі структури метал–напівпровідник за будь-якої полярності прикладеної напруги повинен бути значно меншим ніж на активній його області, тобто опір контактної області не повинен впливати на параметри і характеристики гетероструктури [300], [301]. В ідеальному випадку омічні контакти повинні відповідати таким вимогам:

- 1) омічні контакти не повинні бути випрямними, тобто їх ВАХ повинна бути лінійною;
- 2) опір контакту не повинен залежати від значення струму, що проходить крізь нього, тобто не повинні проявляти нелінійні ефекти;
- 3) приконтактний опір повинен бути малим порівняно з опором активної області напівпровідника або приладу;
- 4) контакт метал–напівпровідник повинен бути механічно міцним, надійним і стабільним.

Існує декілька основних способів формування омічних контактів. Один із них полягає у створенні шару сильно легованого напівпровідника, котрий контактує з металом. У цьому випадку збіднена область настільки вузька, що навіть за наявності високого потенціального бар'єру переважає емісія під дією

поля і контакт є омічним (квантово-механічне тунелювання носіїв заряду через бар'єр). Цей підхід найбільш широко використовують на практиці [302]–[304].

Другий підхід полягає у створенні незначного потенціального бар'єра на межі розділу метал–напівпровідник. Відповідно до моделі Шоттки–Мотта [228], омічний контакт до напівпровідника p -типу (p -CdTe) провідності можна створити, використовуючи метал, робота виходу якого більша ніж робота виходу напівпровідника $W_M > W_{\text{нп}}$. За таких умов відбувається збагачення приконтактної області напівпровідника основними носіями заряду (дірками) і формування переходу p^+ – p -типу. Використовуючи співвідношення $W_{\text{нп}} = \chi + E_F$, можна оцінити величину роботи виходу W_{CdTe} . Тут χ – електронна спорідненість з електроном, E_F – положення рівня Фермі в товщі монокристала.

Енергетична відстань рівня Фермі E_F від зони провідності відносно низькоомного CdTe становить 0,4–0,5 еВ [305].

Використавши літературні значення [229] електронної спорідненості $\chi_{\text{CdTe}} = 4,28$ еВ, легко бачити, що робота виходу p -CdTe становить близько 4,8 еВ. Отже, для формування омічних контактів можна використати такі метали як мідь, нікель, золото та платина, для яких W_M в інтервалі 4,5–5,3 еВ [48]. Використання міді як контактного металу призводить до швидкої деградації параметрів структури [306], [307] внаслідок великого її коефіцієнта дифузії ($3 \cdot 10^{-12}$ см²/с за 300К) в p -CdTe та слабкому зв'язку Cu–Te [308].

Для формування омічних контактів вибрано нікель, оскільки золото і платина значно дорожчі матеріали. Напилення нікелю проводили за допомогою ДС-магнетрона в атмосфері аргону за тиску $5 \cdot 10^{-1}$ Па. Товщина плівки нікелю становила 0,6 мкм. Використані технологічні режими забезпечили одержання однорідних за товщиною плівок на поверхні CdTe. Сформовані у такий спосіб електричні контакти Ni/ p -CdTe характеризуються доброю адгезією. З'ясовано, що одержані контакти Ni-CdTe-Ni забезпечували незначне відхилення віток ВАХ від лінійної зі зміною полярності прикладеної напруги (рис. 7.9).

Дещо вищої ефективності СЕ на основі поглинального шару CdTe досягають із використанням тильного контакту Cu/Au [309]. Тому у цій праці

апробовано методику створення омичного контакту Cu/Au. Зокрема, перед нанесенням плівки Au проводили легування підповерхневого шару плівки CdTe міддю (Cu). Процес легування полягав в осадженні тонкої плівки Cu (2–3 нм) на універсальному вакуумному посту ВУП-5М за допомогою катодного розпилення мішені надчистої міді в плазмі магнетронного розряду в атмосфері аргону за постійної напруги. Наступним кроком був відпал за температури 150 °С упродовж 40 хв в умовах розрідженого інертного середовища ($5 \cdot 10^{-1}$ Па, Ar) з метою дифузії атомів Cu і формування $p^+ - p$ -переходу. Напилення золота проводили також магнетронним розпиленням в одному процесі з легуванням без відкриття робочої камери. Товщина плівки золота становила 50 нм. Використані технологічні режими забезпечили одержання однорідних за товщиною плівок на поверхні CdTe.

До отриманих контактних площадок припаювали мідні тонкі провідники з використанням низькотемпературного припою – сплаву Розе.

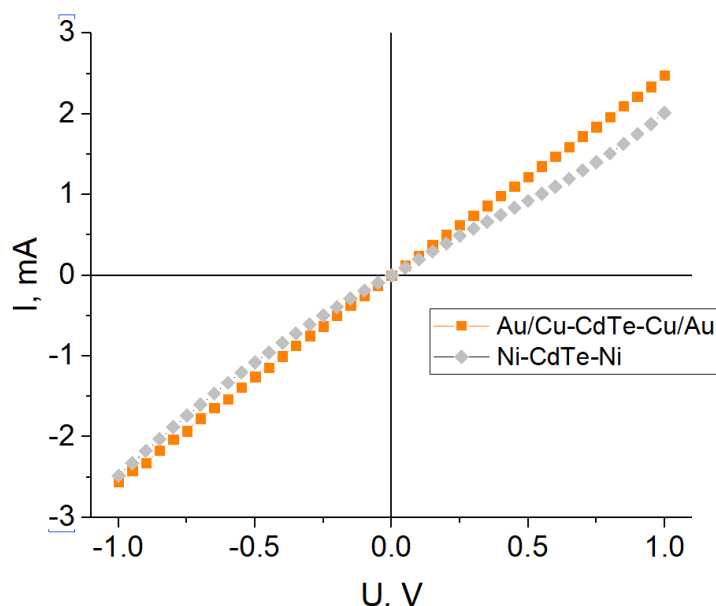


Рис. 7.9. Вольт-амперна характеристика контактів Au/Cu-CdTe-Cu/Au та Ni-CdTe-Ni.

Реєстрацію ВАХ проводили з використанням аналізатора HP 4145A semiconductor parameter analyzer. Встановлено, що отримані контакти

Au/Cu-CdTe-Cu/Au забезпечують симетричну ВАХ (рис. 7.9) за зміни полярності прикладеної напруги у всьому інтервалі вимірювань.

7.3.2. Відносна квантова ефективність фотоперетворення сонячних елементів на основі плівок CdTe

У ГП CdS/CdTe широкозонний напівпровідник кадмію сульфід виконує функцію вхідного вікна для світла з довжиною хвилі більшою за дожину хвилі його фундаментального поглинання [310]. Довгохвильове випромінювання генерує носії заряду у проміжному шарі ГП та вузькозонному напівпровіднику – кадмію телурид. Фотовідповідь широкозонного CdS зумовлена поглинанням короткохвильового випромінювання. Отже, спектральна характеристика фотоструму повинна мати складну форму. Нижня енергетична межа визначається прозорістю CdTe, а верхня – здатністю більш широкозонного CdS пропускати фотони з енергією меншою за ширину забороненої зони. Середня частина кривої буде відображати зміни у поглинанні, що зумовлене проміжною областю [311].

Дослідження фотоелектричних характеристик гетероструктур (ГС) CdS/CdTe проводили за освітлення зразків через плівку ІТО, тобто зі сторони кадмію сульфід. Оптичне пропускання плівок ІТО у видимій області становить приблизно 90 %, а плівок CdS – 70–90 %. Для порівняльного аналізу виготовлено три типи ГС *n*-CdS/*p*-CdTe: із вбудованим масивом наночастинок золота, з текстурованою поверхнею та плоский СЕ без наночастинок золота. Досліджено їх електричні та фотоелектричні властивості.

Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення EQE від енергії падаючих квантів $h\nu$ для трьох гетеропереходів *n*-CdS/*p*-CdTe, що відрізняються від плоскої структури (рис. 7.10, крива 1) присутністю масиву НЧ золота у плівці CdS (крива 3), та текстурованою поверхнею (крива 2).

Спектри EQE= $f(h\nu)$ структур з осадженими за однакових умов плівками полікристалічного *p*-CdTe, виявилися подібними, що свідчить про високу однорідність та відтворюваність властивостей плівок, отриманих методом КЗО

[312]. Зокрема для усіх типів зразків характерний різкий довгохвильовий ріст EQE під час їх освітлення зі сторони тонких плівок n -CdS, що спостерігається у досить вузькій спектральній ділянці 1,4–1,5 eV та характеризується великим значенням крутості – залежності $S=\delta(\text{EQE})/\delta(h\nu)\approx 15\text{--}30\text{ eV}^{-1}$. Його значення досягає максимуму в околі $h\nu^m\approx 1,5\text{ eV}$, що збігається з енергіями прямих міжзонних переходів в CdTe.

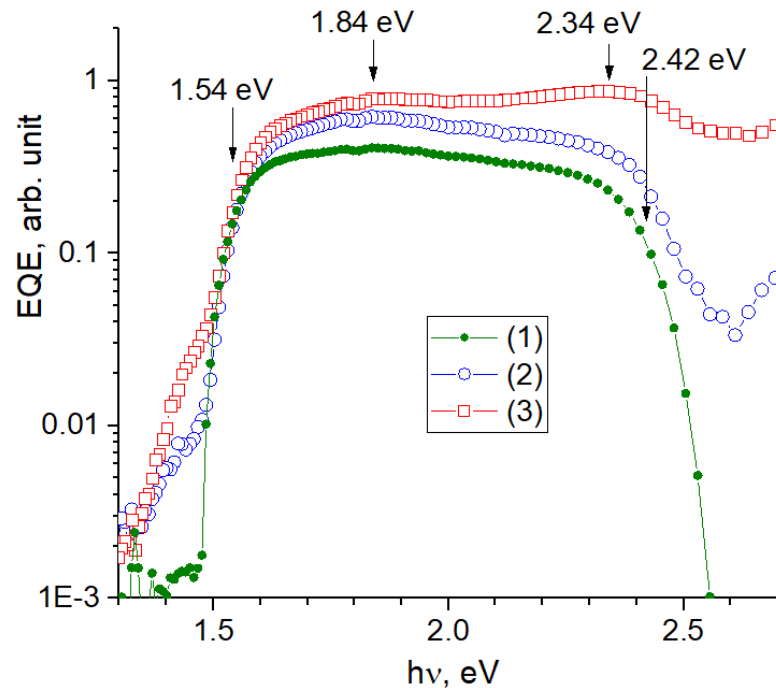


Рис. 7.10. Спектральні залежності відносної квантової ефективності гетероструктур n -CdS/ p -CdTe за $T=300\text{ K}$. 1 – плоска структура, 2 – текстурована, 3 – із вбудованими масивами наночастинок золота.

Необхідно зауважити, що для цих трьох типів ГС (плоскої, текстурованої та з вбудованим масивом НЧ Au) максимум відносної квантової ефективності спостерігається за умов освітлення зі сторони n -CdS квантами світла з енергією 1,84 eV. Для плоскої та текстурованої структури після досягнення максимуму (1,84 eV), спостерігаємо монотонне зменшення EQE до 2,42 eV (рис. 7.10, криві 1, 2). Така поведінка фоточутливості свідчить про те, що використаний метод ВЧ магнетронного напилення тонких плівок n -CdS забезпечує отримання достатньо досконалої гетеромежі. Своєю чергою у ГС n -CdS:НЧ Au/ p -CdTe за

енергій фотонів не менше 1,9 еВ спостерігаємо повільне зростання ефективності, на відміну від зразків без НЧ, до другого максимуму 2,34 еВ, що пов'язано з впливом плазмонного поглинання НЧ Au вбудованих у матрицю CdS.

Різкий спад відносної квантової ефективності, що спостерігається у плоских та текстурованих гетеропереходах $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, а також $n\text{-CdS}:\text{НЧ Au}/p\text{-CdTe}$ починається за $h\nu \geq 2,4$ еВ. Спектральний контур EQE ($h\nu$) в інтервалі цього зменшення виявляється подібним до спектральної залежності оптичного пропускання плівок $n\text{-CdS}$, використаних у процесі формування таких гетеропереходів (зменшення прозорості вікна $n\text{-CdS}$ в цьому діапазоні спектру).

Півширина (δ) спектрів EQE на їх піввисоті у виготовлених гетероструктурах $\delta \approx 0,92$ еВ для зразків з НЧ та $\delta \approx 0,84\text{--}0,89$ еВ для ГП без НЧ що підтверджує збільшення області фотогенерування завдяки використанню НЧ. Робоча область виготовлених ГС сумірна за аналогічний параметром для гетеропереходів CdS/CdTe отриманих хімічним осадженням тонких плівок CdS на монокристалічні підкладки CdTe [299].

7.3.2. Параметри сонячних елементів на основі гетеропереходів CdS/CdTe

Процес виготовлення СЕ включав декілька етапів: виготовлення текстурованих та приготування планарних підкладок, синтез НЧ золота, осадження напівпровідникових шарів CdS методом магнетронного напилення та методом ХПО, вирощування CdTe методом квазізамкнутого об'єму, післяростова термічна активація в CdCl₂, нанесення тильного контакту Cu/Au, температурна активація тильного контакту і капсулювання СЕ. Післяростову термічну активацію в атмосфері CdCl₂ проводили за температури 640 К. Тривалість процесу залежала від товщини плівки. Зокрема щодо плівки CdTe завтовшки 2 мкм активація тривала 60 хв. Омичні двошарові Cu/Au контакти до плівки CdTe формували методом магнетронного напилення. Температурну активацію двошарового контакту (Cu – 2 нм / Au – 50 нм) проводили за 150 °С в умовах розрідженого інертного середовища ($5 \cdot 10^{-1}$ Па, Ar) упродовж 40 хв.

Типову стаціонарну ВАХ ГС CdS_(M)/CdTe зображено на рис. 7.11, де ГС створена в процесі пошарового напилення тонкої плівки CdS на підкладку ІТО/скло методом магнетронного розпилення та плівки CdTe – методом КЗО. Експериментальна ВАХ свідчить про чітке випрямлення з коефіцієнтом випрямлення $k=57$ за напруги 0,5 В. Пропускний напрям відповідає додатній полярності зовнішньої напруги, прикладеній до плівки CdTe [313].

Визначено значення висоти потенціального бар'єра за кімнатної температури ($V_0=0,65$ еВ, $T=300$ К) ГП n -CdS/ p -CdTe шляхом екстраполяції лінійної ділянки ВАХ до перетину з віссю напруги (рис. 7.11, а). За нахилом лінійної ділянки ВАХ визначено опір бази отриманих ГП n -CdS/ p -CdTe ($R_p=344$ Ом, $T=300$ К).

Пряма вітка ВАХ в координатах $\ln(I) = f(U)$ має дві лінійних ділянки (рис. 7.11, б), де виконується залежність $I \propto \exp \frac{eU}{\beta kT}$ з коефіцієнтами ідеальності ВАХ $\beta_1=2,68$ та $\beta_2=6,63$ відповідно. Значення теплового струму $I_0=7,33 \cdot 10^{-8}$ А визначили екстраполяванням лінійної ділянки ВАХ до нульового значення напруги (рис. 7.11, б).

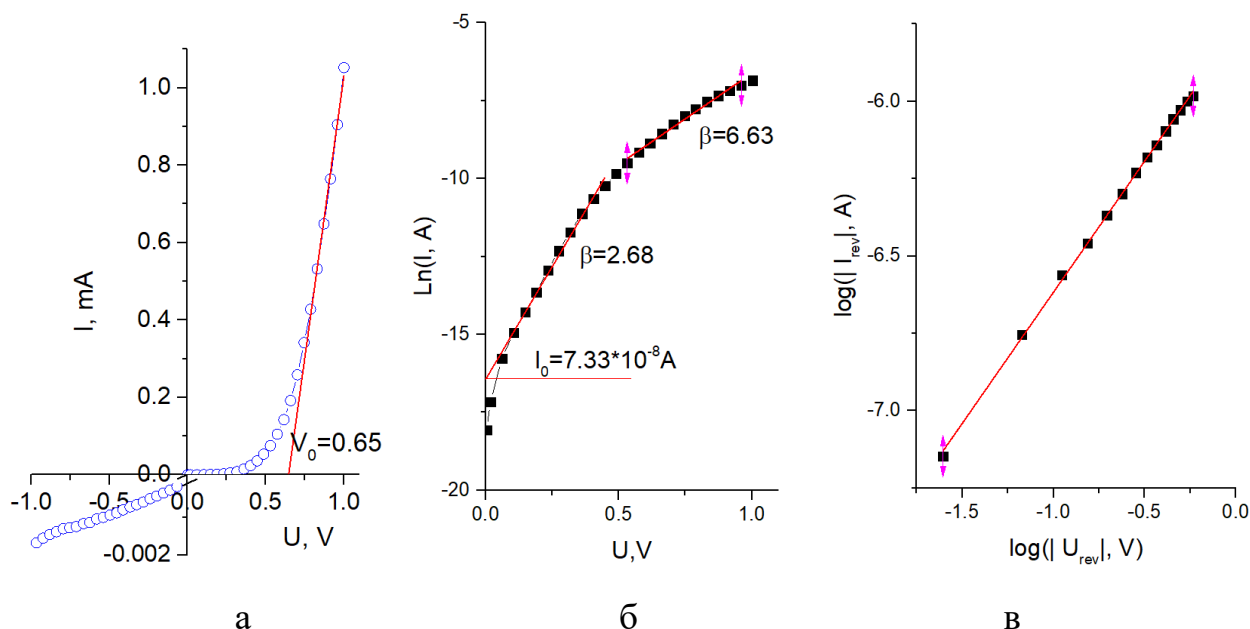


Рис. 7.11. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу n -CdS_(M)/ p -CdTe за $T=300$ К; пряма вітка ВАХ у напівлогарифмічному масштабі (б); зворотна вітка ВАХ у подвійному логарифмічному масштабі (в).

Аналіз зворотної вітки ВАХ у подвійному логарифмічному масштабі (рис. 7.11, *в*) показав, що між струмом і напругою за зворотного зміщення існує степенева залежність $|I| \sim |U|^m$. Показник степеня близький до одиниці ($m=0,85$), що характерно для механізму тунелювання носіїв заряду через бар'єр або притаманне струмам обмеженим просторовим зарядом у режимі насичення швидкості [296].

Методи імпедансної спектроскопії корисні для поглибленого вивчення та аналізу електричних властивостей напівпровідникових тонкоплівкових полікристалічних СЕ. Важливим у методі аналізу імпедансу є здатність ідентифікувати і відокремити вклади від різних шарів структури СЕ. Тобто, метод забезпечує докладну оцінку властивостей елементів, а також інформацію про можливий вплив кожного з шарів на загальні властивості системи.

Для створення еквівалентних схем СЕ та моделювання імпедансних характеристик використано такі складові елементи: паралельно під'єднаний резистор R_j (опір зразка), елемент постійної фази (constant phase element) CPE_j , який моделює конденсатор за умови, що значення параметра CPE_j-P в інтервалі $0,9-1$, послідовно під'єднаний резистор R_s (визначає опір контактів), CPE_j-T і CPE_j-P – додаткові параметри елемента постійної фази CPE [314]. Побудову еквівалентних схем та апроксимацію результатів здійснювали за допомогою комп'ютерної програми ZView2. Базове подання імпедансної моделі для СЕ з $p-n$ -переходом складається з паралельно з'єднаних опору R_j і конденсатора C_j , що відповідають діоду з $p-n$ -переходом, і послідовно приєднаного резистора R_s , що представляє опір контактів комірки (рис. 7.12, вставка *с*) [315]. Часто в еквівалентній схемі замість конденсатора використовують елемент постійної фази CPE_j для компенсації неоднорідності системи та впливу дефектів. CPE визначається двома значеннями – $CPE-T$ і $CPE-P$ [316], [317].

Для гетероструктур CdTe/CdS, за певних умов впливом тильного контакту на імпеданс комірки не можна проігнорувати. Зокрема, відбувається поява другого півкола на графіках імпедансу (рис. 7.12, *а*). Це означає, що бар'єр типу

Шотткі, який відповідає тильному контакту, повинен бути включений у модель еквівалентної схеми. Як і у випадку з $p-n$ -переходом, діод Шотткі можна представити паралельним з'єднанням ємності C_b і опору R_b [318].

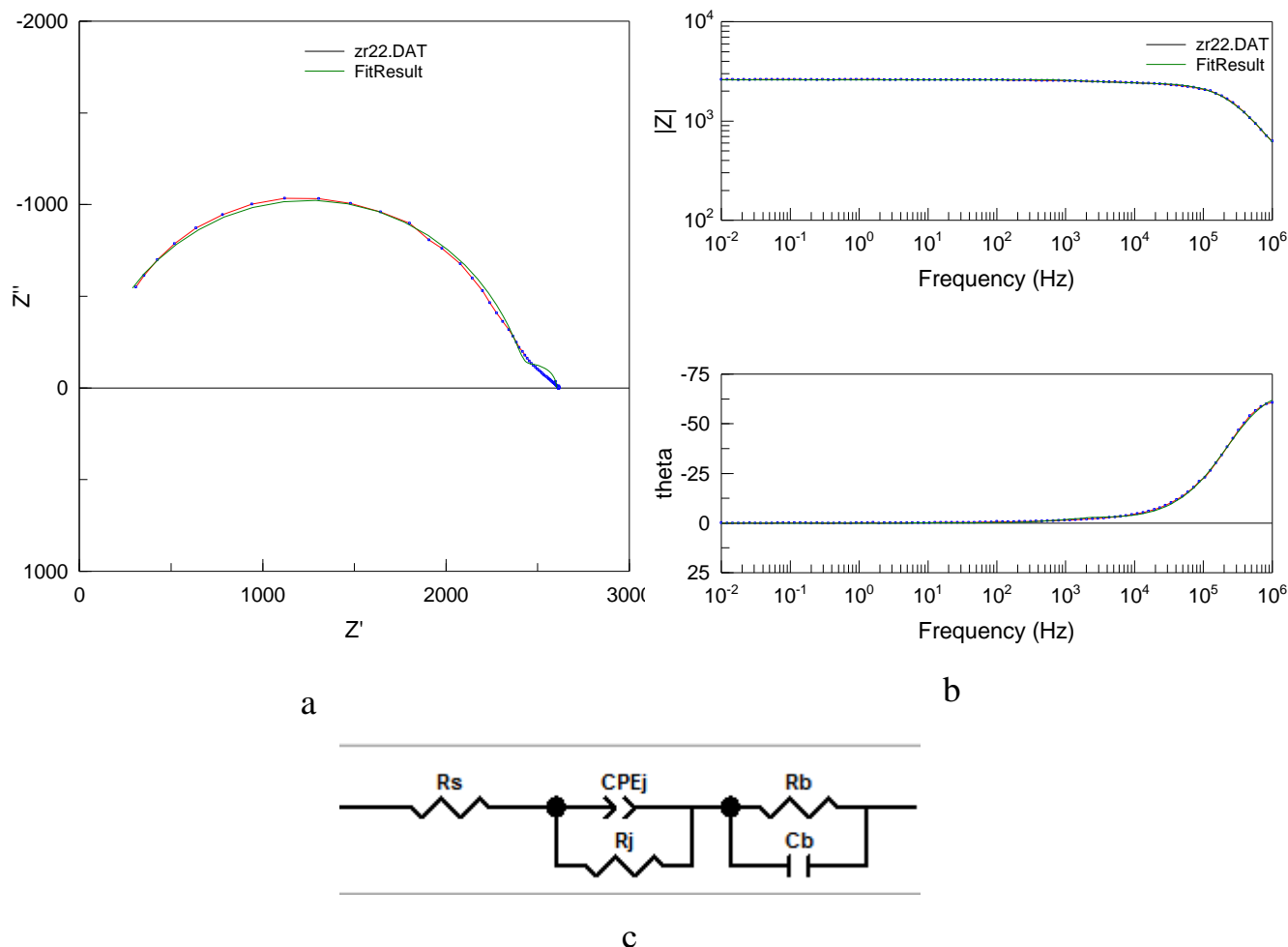


Рис. 7.12. Діаграми Найквіста (a) і Бодє (b) структури CdS/CdTe за зовнішнього зміщення 0В, $T=300$ К та результати апроксимації (FitResult) за еквівалентною схемою (c).

Експериментальні результати, отримані для ІТО/CdS/CdTe, моделюються схемою наведеною на рис. 7.12, с.

Апроксимація імпедансних характеристик зразка ІТО/CdS:НЧ Au/CdTe (рис. 7.13) потребує введення додаткового елемента CPE_d . Ураховуючи отримані числові значення параметра CPE_d -Р можна вважати, що цей елемент моделює елемент Варбурга, що відповідає за дифузійні процеси. Ще одним додатковим

елементом схеми є C_S , що відповідає ємності контактів. Експериментальні криві структури ІТО/CdS:НЧ Au/CdTe моделюються схемою, на рис. 7.13, с. Параметри, отримані за результатами апроксимації для ГС CdS/CdTe та ІТО/CdS:НЧ Au/CdTe подано у табл. 7.2.

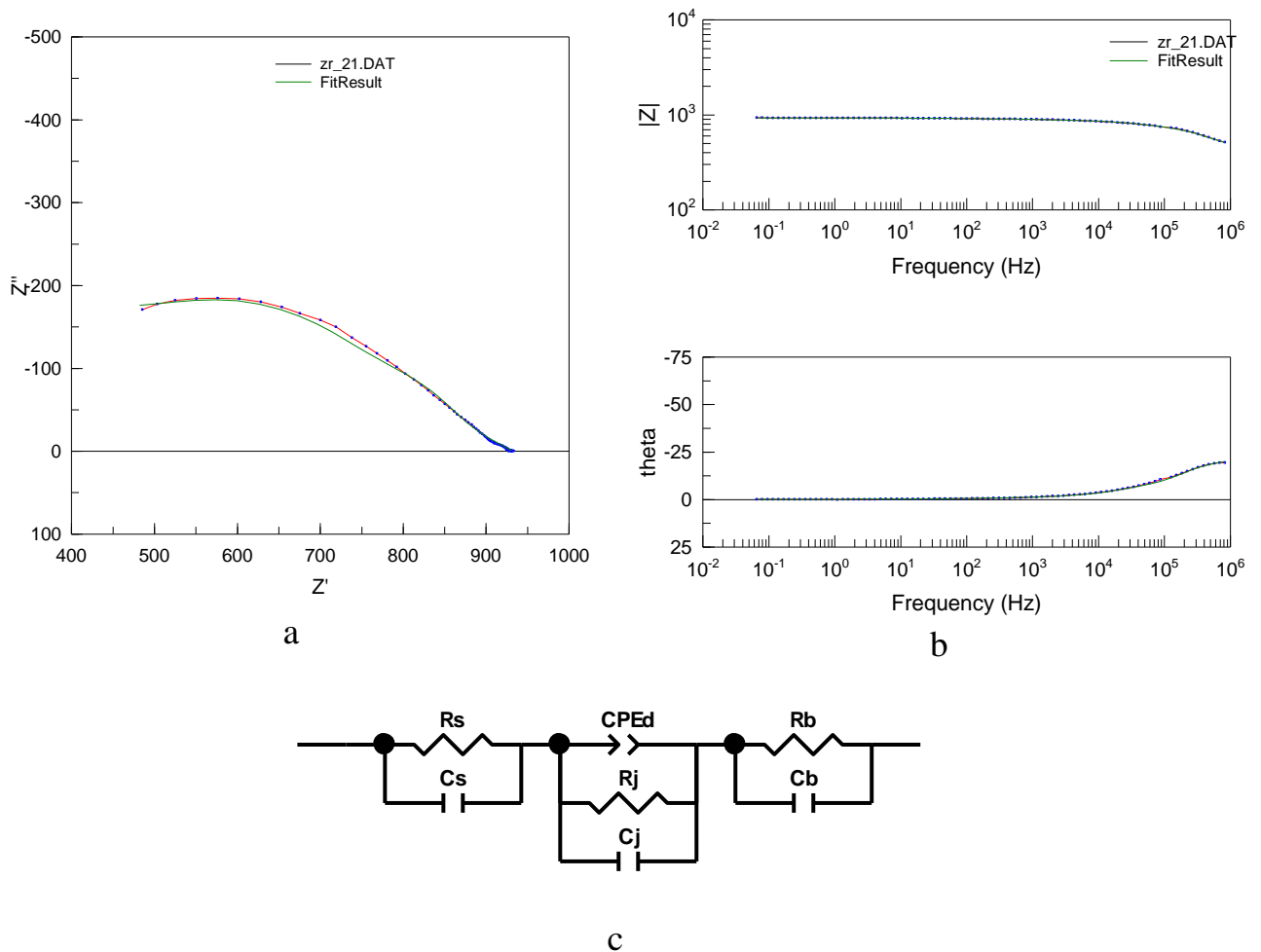


Рис. 7.13. Діаграми Найквіста (а) і Бодє (b) структури ІТО/CdS:НЧ Au/CdTe, за зовнішнього зміщення 0 В, $T=300\text{K}$ та результати апроксимації (FitResult) за еквівалентною схемою (с).

Аналізуючи результати вимірювань для зразків ІТО/CdS:НЧ Au/CdTe і ІТО/CdS/CdTe можна зробити висновок, що наночастинки золота у CdS спричинюють процеси дифузії, на що вказує поява у еквівалентній схемі елемента Варбурга. Також дещо збільшились опори контактів та зменшилась

ємність заднього контакту. Однак виникла ще одна додаткова ємність на прямих контактах.

Таблиця 7.2

**Параметри еквівалентної схеми,
отримані моделюванням спектрів імпедансу зразків**

Зразок	R_s , Ом	C_s , 10^{-8} Ф	R_j , Ом	C_j , 10^{-10} Ф	CPE_j^T , 10^{-9}	CPE_j^P	CPE_d , 10^{-6}	CPE_d , P	C_b , 10^{-9} Ф	R_b , Ом
ITO/ CdS: НЧ Au /CdTe	47,28	9,30	711,2	0,35	—	—	5,32	0,32	3,07	174
ITO/CdS/ CdTe	60,57	—	2376	2,89	1,12	0,91	—	—	428,64	167,2

Проведено вимірювання ВАХ СЕ (плоских, текстурованих та із вбудованим масивом наночастинок золота) створених на основі ГС CdS/CdTe в умовах освітлення світлового потоку Φ_0 густиною 1000 Вт/м^2 (стандартні умови освітлення АМ 1.5). Зі світлових ВАХ визначено густину струму короткого замикання J_{sc} , напругу розімкненого кола U_{oc} , фактор заповнення ff , паралельний (шунтувальний) R_{sh} і послідовний R_p опори, а також коефіцієнт корисної дії η .

На рис. 7.14 зображено світлові ВАХ плоского (крива 1) та текстурованого (крива 2) сонячних елементів CdS_(X)/CdTe, у яких шар CdS осаджено методом ХПО. Також на рис. 7.14 зображено ВАХ в умовах опромінення (АМ 1.5) СЕ на основі ГС CdS_(M)/CdTe, у яких шар CdS осаджено методом магнетронного розпилення – плоска (крива 3), текстурована (крива 4) та з наночастинками золота (крива 5). Встановлено, що СЕ (плоскі і модифіковані), у яких оптичне вікно CdS_(X) осаджено методом ХПО, мають меншу ефективність ніж СЕ з CdS_(M), осаджених магнетронним розпиленням.

Бачимо, що використання текстурованої поверхні у структурі СЕ приводить до зростання густини струму короткого замикання та напруги холостого ходу, що зумовлено зменшенням оптичних втрат внаслідок багаторазового поглинання світла, відбитого від граней текстурованої поверхні.

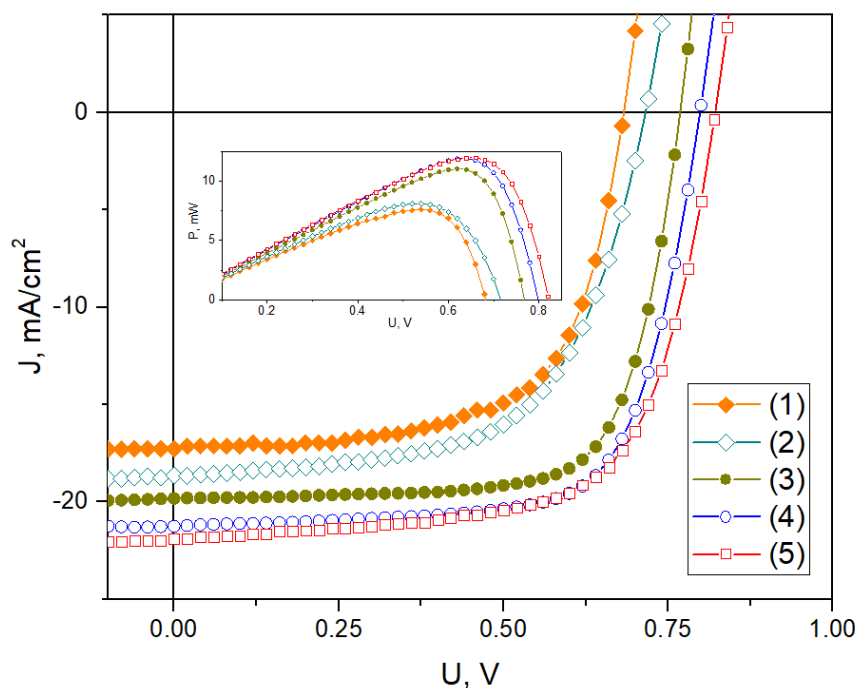


Рис. 7.14. Вольт-амперні характеристики сонячних елементів (плоскі ГС): $\text{CdS}_{(\text{ХПО})}/\text{CdTe}$ (1), $\text{CdS}_{(\text{М})}/\text{CdTe}$ (3), (текстуровані ГС): $\text{CdS}_{(\text{ХПО})}/\text{CdTe}$ (2), $\text{CdS}_{(\text{М})}/\text{CdTe}$ (4), (з масивами НЧ): $\text{CdS}:\text{НЧ Au}/\text{CdTe}$ (5). На вставці – криві залежностей потужності від напруги.

Таблиця 7.3

Основні фотоелектричні параметри досконаліших плоских і текстурованих СЕ CdS/CdTe за кімнатної температури.

	Тип структури	R_p , Ом	R_{sh} , Ом	U_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	ff	η , %
1	Плоска $\text{CdS}_{(\text{ХПО})}/\text{CdTe}$	4,1	951,0	0,70	17,3	64,7	7,6
2	Текстурована $\text{CdS}_{(\text{ХПО})}/\text{CdTe}$	5,7	600,4	0,72	18,6	60,7	8,1
3	Плоска $\text{CdS}_{(\text{М})}/\text{CdTe}$	3,7	1013,1	0,79	19,8	72,6	11,1
4	Текстурована $\text{CdS}_{(\text{М})}/\text{CdTe}$	4,6	929,5	0,80	21,2	70,3	11,9
5	З масивом НЧ: $\text{CdS}:\text{НЧ Au}/\text{CdTe}$	4,82	542,8	0,82	21,9	66,7	12,5

Проте зростання ККД незначне, що зумовлено зменшенням фактора заповнення ВАХ через зменшення значення шунтувального і зростання послідовного опорів.

В таблиці 7.3 представлено основні фотоелектричні параметри досконаліших СЕ, виготовлених на плоских та текстурованих підкладках, а також СЕ із вбудованим масивом наночастинок золота.

Ефективність фотоперетворення СЕ з текстурованою поверхнею слабо залежить від кутів освітлення. ККД СЕ з текстурованою поверхнею більший ніж у плоских СЕ.

Подібна залежність спостерігається і для СЕ із вбудованим масивом НЧ Au. Введення масиву золотих наночастинок в оптичне «вікно» CdS СЕ приводить до зростання струму короткого замикання та ККД порівняно із плоскими СЕ. Використання НЧ дозволяє збільшити ефективність фотоперетворення таких елементів порівняно з плоскими СЕ на 8 % (ККД зростає від 11,1 до 12,0 %).

7.4. Система ефективного відбору енергії від сонячних елементів

7.4.1. Використання суперконденсаторів для відслідковування точки максимальної потужності фотоелектричних модулів

Стримуючим чинником для розвитку установок, що здійснюють пряме перетворення енергії випромінювання Сонця у електричну енергію, є як висока стартова вартість обладнання, так і притаманний їм доволі низький коефіцієнт використання встановленої потужності.

Причини, що лежать в основі низького значення цього коефіцієнта фотоелектричних установок (ФЕУ), закладено у природі СЕ, а саме:

- Сонячні елементи на основі $p-n$ -переходів характеризуються низькою напругою холостого ходу (як правило не більше 0,7 В);
- СЕ генерує лише постійний струм;
- Значення генерованого струму прямопропорційне рівню освітленості поверхні СЕ.

Для одержання вищої напруги створюють фотоелектричні модулі (ФЕМ) – множини СЕ, розташовані, зазвичай, в одній площині, механічно з'єднані і підключені електрично в послідовно паралельному порядку для досягнення необхідної електричної напруги на кінцевих контактах. Типовими для ФЕМ є електрична напруга до 50 В, постійний струм до 9 А та потужність до 340 Вт.

Прямо пропорційна залежність величини струму СЕ від рівня освітленості в умовах наземного базування – причина постійної зміни їх вихідної потужності. Це пов'язане як зі зміною кута падіння сонячного випромінювання на поверхню СЕ впродовж доби (прогнозовані зміни), так і зміною прозорості атмосфери (хмарність – слабо прогнозовані зміни). Будь-які відхилення вихідної потужності СЕ від потужності навантаження призводить до миттєвих та невідворотних втрат енергії. Щоб запобігти цим втратам розроблено та описано [319]–[322] низку способів слідкування за точкою максимальної потужності (ТМП) ФЕМ, які застосовуються у DC/AC-інверторах. Спільним для цих способів МРРТ є вимірювання реальних параметрів ФЕМ у конкретний момент часу, систематичне проведення циклу розрахунків потужності ФЕМ, систематичне введення корективів у потужність DC/AC-інвертора. Основними втратами згенерованої ФЕМ енергії, є втрати внаслідок статистичної різниці параметрів окремих СЕ, втрати за час відключення від навантаження для систематичного визначення параметрів ФЕМ, втрати внаслідок розбалансу між потужністю ФЕМ та DC/AC-інвертора, що виникають за час між двома послідовними корегуваннями [323]. Для подолання зазначених втрат відома низка технічних рішень [324].

У [325] повідомляється про пристрій для подолання втрат від статистичної розбіжності параметрів ФЕМ та за умов різної освітленості на окремих ФЕМ, який передбачає створення обхідних каналів для кожного з ФЕМ, що з'єднані у послідовно-паралельні стрінги. При цьому стрінг функціонує у режимі, визначеному найслабшою ланкою, а додаткова енергія, яка отримується від кожного ФЕМ, що працює в режимі індивідуальної ТМП, через обхідний канал також надходить на вхід інвертора. Таке рішення зменшує втрати внаслідок

статистичної розбіжності параметрів ФЕП, проте значно ускладнює управління фотоелектричною установкою (ФЕУ), і ніяким чином не впливає на інші причини втрат енергії, яка генерується ФЕМ.

Також відомо пристрій для подолання втрат від статистичної розбіжності ФЕП [326], який передбачає індивідуальне підключення ФЕМ до інвертора відповідної потужності та паралельне функціонування виходів кожного з мікроінверторів при під'єднанні до електромережі. Функціонування мікроінвертора передбачає контроль струму і напруги на виході ФЕМ (MPPT), DC/DC-перетворення для вирівнювання напруги ФЕМ з амплітудним значенням напруги локальної електричної мережі, DC/AC-перетворення енергії, синхронізацію кожного мікроінвертора з електромережею. Описане рішення дає вигоду енергії у 5–15 % і зберігає працездатність ФЕУ при виході з ладу або втраті потужності будь-яким ФЕМ. До недоліків такого пристрою слід віднести відсутність компенсації втрат енергії, пов'язаних із застосуванням MPPT, підвищену складність системи внаслідок необхідності синхронізації великої кількості незалежних джерел змінного струму з електромережею.

У пристрій [327] до виходу ФЕМ паралельно під'єднують конденсатор для зменшення втрат, пов'язаних з режимом роботи «Включено-Виключено», характерних для DC/AC- та DC/DC-перетворювачів. Робота пристрою передбачає імпульсне зарядження конденсатора від ФЕМ напругою 22 В, струмом до 800 мА та потужністю до 20 Вт. У випадку, якщо напруга конденсатора перевищує наперед визначене значення (захист конденсатора від перезаряду), здійснюють відведення частини енергії конденсатора за допомогою керованого імпульсного розряду і його уземлення. Запропоноване рішення має низку недоліків та обмежень, а саме відбір енергії ФЕМ відбувається в імпульсному режимі як і у випадку прямого підключення DC/AC- та DC/DC-перетворювачів. Також частина енергії, за умов перевищення порогового значення напруги на конденсаторі, відводиться на уземлення, що спричиняє додаткові втрати.

У пристрої, описаному у [267] і [329], застосовано гнучкий текстильний СК з повною енергією від 35 до 112 Дж. За робочої напруги 5 В така енергія відповідає ємності від 2,8 до 9 Ф. СК підключають паралельно до виходу ФЕМ і при досягненні зазначеної напруги розряджають на зарядний пристрій для мобільного телефону, який працює за принципом DC/DC-перетворювача. За низьких рівнів освітленості (не більше 25 %) система дозволяє отримати ефективність, що у 3–7 разів перевищує її у разі прямого підключення ФЕМ до зарядного пристрою. За освітленості на рівні 80 % приріст отриманої енергії становить 3–6 %. Результату досягають завдяки властивостям конденсатора і полягає в однаково ефективному накопиченні енергії за різних струмів, що можуть відрізнятися на 2-3 порядки. Спосіб та пристрій відповідно до [328], [329] дозволяють відбирати енергію ФЕМ з одночасним зменшенням втрат, зумовлених режимом роботи «включено-виключено» DC/AC- та DC/DC-перетворювачів. Водночас описані рішення мають доволі звужену сферу застосування, зумовлену малою потужністю та не передбачають можливості експлуатації у режимі передачі енергії до електричних мереж.

У пристрої та способі, описаних у [330], [331], запропоновано використання суперконденсатора для відбору енергії, зарядженого до напруги ТМП ФЕМ. Пристрій включає у себе ФЕМ, конденсатор, два порогових давачі напруги, налаштовані на верхнє та нижнє порогові значення, DC/DC-перетворювач з широтно-імпульсною модуляцією, засіб зворотного зв'язку по напрузі. При цьому верхнє порогове значення напруги спрацювання давача встановлено рівним напрузі ТМП ФЕМ за максимального рівня (100 %) освітленості. Нижнє порогове значення напруги встановлене на 3–5 % меншим від верхнього порогового значення. Ємність СК вибрана у межах 0,02–100 Ф. Внутрішній опір СК вибрано на порядок нижчим від внутрішнього опору ФЕМ в умовах максимальної освітленості. Потужність DC/DC-перетворювача встановлена рівною або дещо більшою від потужності ФЕМ у ТМП за максимальної освітленості і не змінюється залежно від потужності ФЕМ у конкретний момент часу. Спосіб відбору електричної енергії за допомогою

описаного пристрою передбачає заряджання конденсатора до напруги U_B . Якщо досягнуто напругу U_B , то спрацьовує давач і включає DC/DC-перетворювач для заряду електрохімічного акумулятора. DC/DC-перетворювач працює до моменту, доки напруги на СК не опуститься до значення U_H , за якої спрацьовує давач, що його вимикає. Завдяки значній ємності та низькому внутрішньому опору СК, пристрій забезпечує безперервний відбір енергії від ФЕМ за будь-яких режимів роботи DC/DC-перетворювача, сприймання потоку електричної енергії у широкому інтервалі потужностей ФЕМ, нормування імпульсу енергії по потужності та напрузі незалежно від миттєвого значення потужності ФЕМ, підвищення ККД при використанні енергії ФЕМ–СК, зменшення втрат енергії ФЕМ на 25–52 % в процесі довготривалих (добових) експозицій, простоту виконання та функціонування [330], [331]. Недоліком такого способу відбору енергії від ФЕМ є періодичний характер передачі енергії на навантаження, необхідність точного налаштування давачів напруги відповідно до ВАХ ФЕМ за різних рівнів освітленості, що призводить до втрат в процесі відбору електричної енергії від ФЕМ. При цьому отримана енергія придатна тільки для використання у пристроях з періодичним споживанням енергії або в більш потужному накопичувачі та не передбачено перетворення енергії з постійною передачею її в електромережу змінного струму.

Аналізуючи відомі рішення та проводячи розрахунки, моделювання та експерименти, до уваги брали такі чинники:

- засіб, запропонований для зменшення зазначених втрат, сам може спричинити додаткові витрати енергії, наприклад для власного живлення;
- економічні затрати на реалізацію засобу (вартість пристрою та експлуатаційні витрати) можуть переважати вигоди від отриманої економії енергії.

Тому поставлено задачу розроблення пристрою для зменшення втрат електричної енергії в процесі її відбору від ФЕМ в широкому інтервалі зміни рівнів освітленості та перетворення отриманої за таких умов енергії у енергію,

придатну для передачі в електромережу змінного струму, або для живлення накопичувача енергії [332].

7.4.2. Розроблення система ефективного відбору енергії з використанням суперконденсаторів

Задача ефективного використання фотоелектричних систем, відома як відслідковування ТМП залишається дуже важливою і остаточно не вирішеною. Положення ТМП змінюється залежно від рівня освітленості, а також температури навколишнього середовища і в кожен момент часу робочій точці відповідають певні миттєві значення струму і напруги. З аналізу останніх досліджень відомо, що існують різноманітні методи відслідковування ТМП, які відрізняються складністю, швидкодією, ефективністю, вартістю тощо. Існуючі методи та алгоритми мають низку недоліків. Зокрема одні не спрацьовують в швидкозмінних атмосферних умовах, інші створюють коливання вихідної потужності. Існують також методи які визначають струм короткого замикання чи напругу холостого ходу сонячного модуля і встановлюють робочу напругу меншою на певний коефіцієнт (0,7–0,88) від значення напруги холостого ходу U_{oc} фотоелектричного модуля (ФЕМ) у залежності від рівня освітленості і температури навколишнього середовища. У таких системах, в момент вимірювання U_{oc} чи I_{sc} , ФЕМ не генерує енергію і такі методи, незважаючи на простоту реалізації, є неефективними і неточними через перериви у роботі. Тому актуальною є розроблення нових методів відбору максимально доступної енергії від сонячних модулів та алгоритмів відслідковування ТМП в реальному часі.

Відомо, що за прямого підключення опору навантаження R_H до СЕ з внутрішнім опором R_0 , напруга та потужність в навантаженні визначаються співвідношеннями:

$$U_H = E \frac{R_H}{R_0 + R_H}, \quad (7.27)$$

$$P_H = \frac{U_H^2}{R_H}, \quad (7.28)$$

а енергія за час $t - W_H = P_H \cdot t$.

Максимальна потужність на навантаженні буде виділятися за умови, що $R_H = R_0$ (в точці максимальної потужності), а втрати на внутрішньому опорі за цих умов складають 50%.

Використання СК у системі відбору забезпечує відслідковування ТМП за розробленим алгоритмом, а також зменшення втрат енергії на внутрішньому опорі СЕ завдяки низькому опору СК.

Процес розроблення системи відбору електричної енергії на основі СК від ФЕМ складався з декількох основних етапів: розроблення алгоритму роботи системи відбору; розроблення схеми електричної принципової та виготовлення друкованої плати; налаштування та випробування системи відбору.

Розроблення алгоритму роботи системи відбору. Передумови відслідковування ТМП за допомогою системи відбору такі: В електричному колі з паралельно увімкненими ФЕМ і СК, струм ФЕМ ($I_{\text{ФЕМ}}$) у кожний момент часу залежить від відповідної миттєвої напруги на СК ($U_{\text{СК}}$). Потужність, яку генерує ФЕМ, залежить від робочої напруги ФЕМ ($U_{\text{ФЕМ}}$). Потужність, яку генерує ФЕМ, можна змінювати зміною напруги $U_{\text{СК}}$. Система відбору підтримує роботу ФЕМ в околі ТМП за допомогою блоку керування, що функціонує за таким алгоритмом (рис. 7.15):

Відомо, що в ТМП нахил кривої потужності СБ відсутній, ліворуч від ТМП – «позитивний», а праворуч – «негативний».

$$\begin{cases} dP/dV = 0 & \text{в ТМП} \\ dP/dV > 0 & \text{ліворуч від ТМП} \\ dP/dV < 0 & \text{праворуч від ТМП} \end{cases}$$

Після під'єднання СК до ФЕМ відбувається процес зарядження СК. Напруга СК зростає і прямує до $U_{\text{ос}}$ СБ, а струм $I_{\text{ФЕМ}}$ зменшується. У цей час навантаження вимкнено. Зарядження СК триває до напруги, за якої крива потужності змінює свій нахил з «позитивного» на «негативний». Після того як напруга $U_{\text{СК}}$ сягає значення, за якого $dP/dV = 0$, $\frac{dP}{dt} = 0$ вмикається навантаження і відбувається відбір енергії одночасно від ФЕМ і СК.

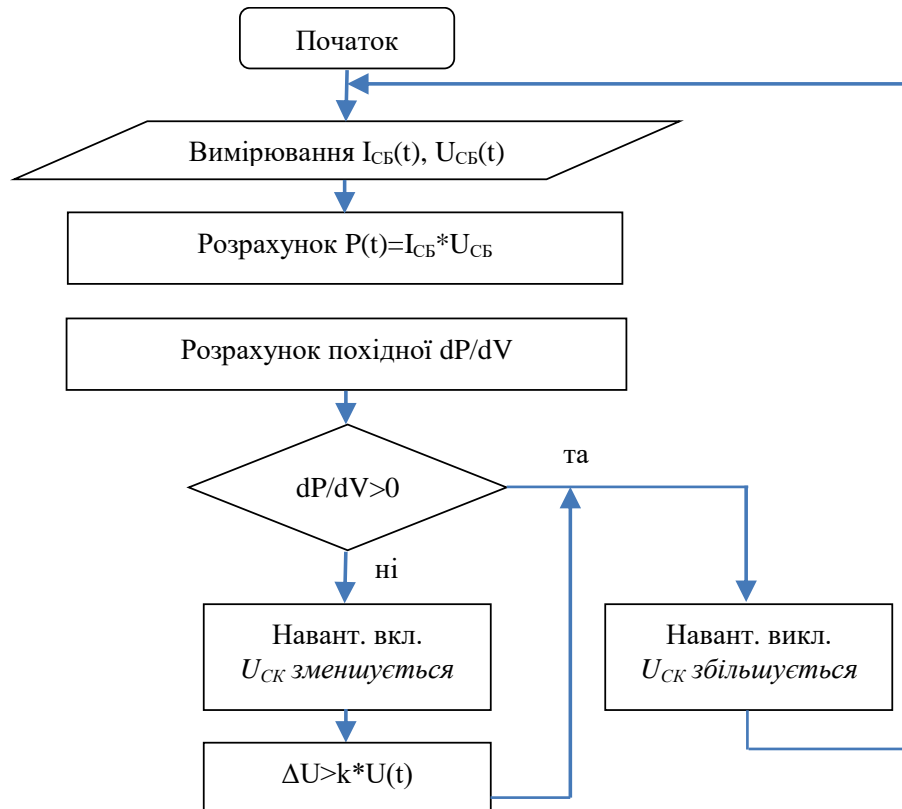


Рис. 7.15. Блок-схема алгоритму відслідковування точки максимальної потужності з використанням СК.

Відбір енергії від системи ФЕМ–СК триває доти, поки напруга на СК зменшиться на величину $\Delta U = kU(t_0)$. Напруга зменшується від точки 1 до точки 2 (рис. 7.16) де крива потужності слабо залежить від наруги. Зміна напруги ΔU становить 5–6 % від напруги робочої точки у даний момент часу ($k=0,05-0,06$). Після досягнення заданого параметра ΔU зовнішній відбір енергії припиняється і відбувається зарядження СК від ФЕМ (алгоритм повторюється).

Такий алгоритм відслідковування ТМП ефективний, проте періодичний характер передачі енергії на навантаження у системі відбору не дозволяє використати його для передачі енергії у мережу. Для розв’язання цієї проблеми розроблено спосіб відбору енергії від ФЕМ, що забезпечує неперервну передачу енергії на навантаження чи у мережу (рис. 7.17).

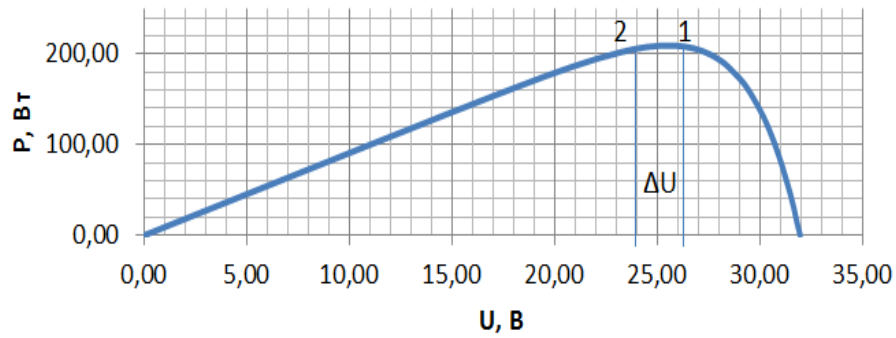


Рис. 7.16. Типова залежність потужності ФЕМ від напруги.

Пристрій для відбору електричної енергії від фотоелектричного модуля (рис. 7.17) включає ФЕМ (1), СК (2), DC/AC-інвертор (3), засіб для вимірювання напруги конденсатора (4) і модуль керування (5).

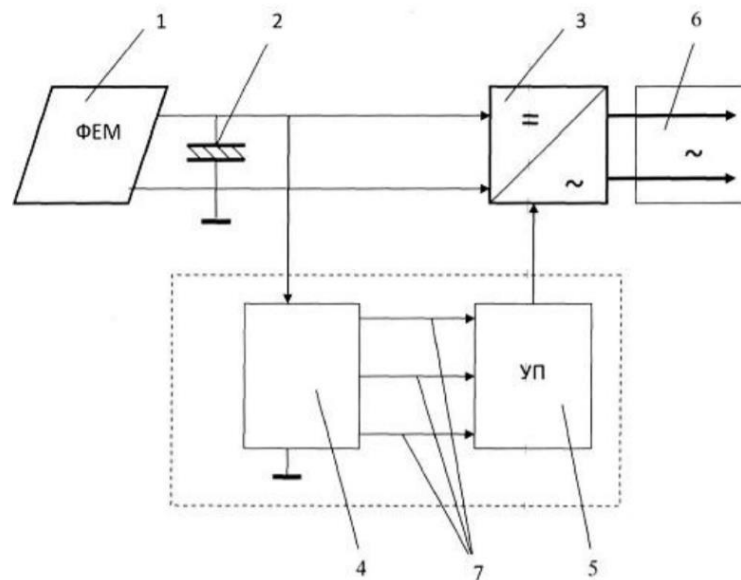


Рис 7.17. Блок-схема пристрою для відбору електричної енергії від фотоелектричного модуля

Як DC/AC-інвертор можна використати комбінований модуль, що складається з DC/DC-конвертера на вході та DC/AC-інвертора на виході. Як засіб для вимірювання напруги можна використати щонайменше три порогові пристрої, кожен з яких формує сигнал щодо встановлення певної вихідної потужності DC/AC-інвертора. Модуль керування можна створити на основі мікропроцесорного керування або з елементів жорсткої логіки.

Максимальна потужність DC/AC-інвертора не менша номінальної потужності ФЕМ. DC/AC-інвертор виконано з можливістю зміни потужності від максимальної в бік зменшення щонайменше на три рівні. Вихід DC/AC-інвертора підключено до локальної мережі змінного струму (б) (рис. 7.17). СК підключено паралельно виходу ФЕМ. Керувальний модуль з'єднано з DC/AC-інвертором та засобом для вимірювання напруги СК. Керувальний модуль виконано з можливістю перемикання рівнів потужності DC/AC-інвертора залежно від керувального сигналу, сформованого засобом для вимірювання напруги СК.

Внутрішній опір СК щонайменше у два рази менший від внутрішнього опору ФЕМ в точці максимальної потужності за максимальної освітленості. Ємність СК можна оцінити, використовуючи вираз [333]:

$$C \geq \frac{k \cdot P_B}{(U_B^2 - U_1^2)}, \quad (7.29)$$

де C – ємність конденсатора у Фарадах, P_B – максимальна потужність ФЕМ за максимальної освітленості; U_B – напруга ФЕМ у точці максимальної потужності за максимальної освітленості; U_1 – проміжна напруга, що відповідає фіксованій напрузі в точці максимальної потужності ФЕМ за освітленості меншій ніж максимальна, найближча до напруги U_B , k – коефіцієнт з абсолютним значенням в інтервалі 0,3–0,5. Спосіб відбору електричної енергії від ФЕМ за допомогою описаного пристрою здійснюють за наступним алгоритмом (рис. 7.18).

Спочатку, виходячи з ВАХ ФЕМ, визначають напругу U_B в точці максимальної потужності за максимальної освітленості, мінімальну напругу U_0 , яка становить не менше 25 % від напруги холостого ходу ФЕМ [334], напругу U_1 в ТМП за проміжного рівня освітленості відносно мінімальної та максимальної освітленості. На DC/AC-інверторі встановлюють рівні потужності P_0 , P_B та P_1 , які не менші максимальної потужності ФЕМ за мінімальної освітленості, максимальної освітленості та проміжної освітленості відповідно. З появою та ростом освітленості енергія з ФЕМ безперервно подається на СК та накопичується ним. Одночасно вимірюють напругу СК, а після досягнення рівня

напруги U_0 з засобу для вимірювання напруги надсилається сигнал включення керувального модуля (рис. 7.17, 5).

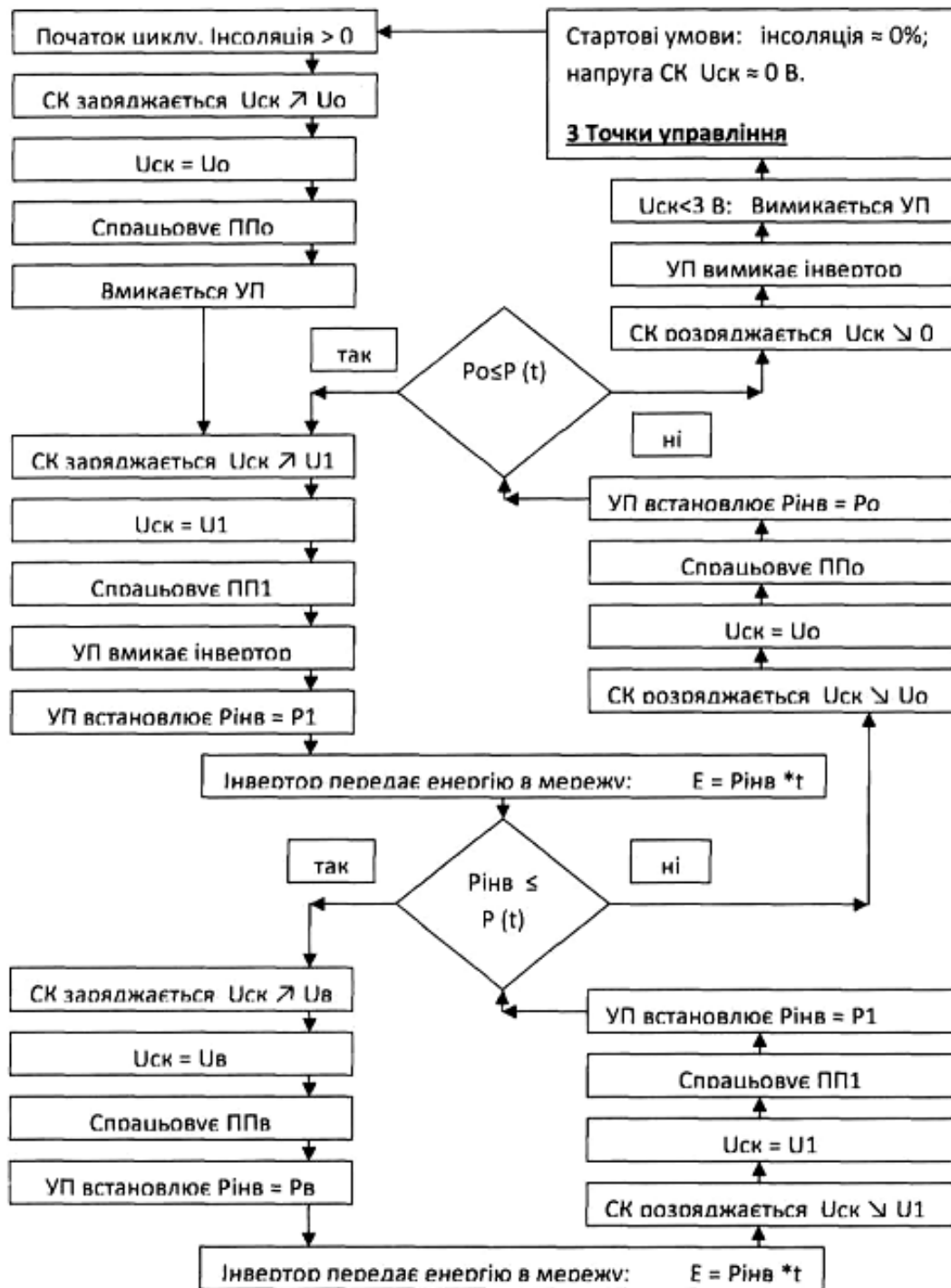
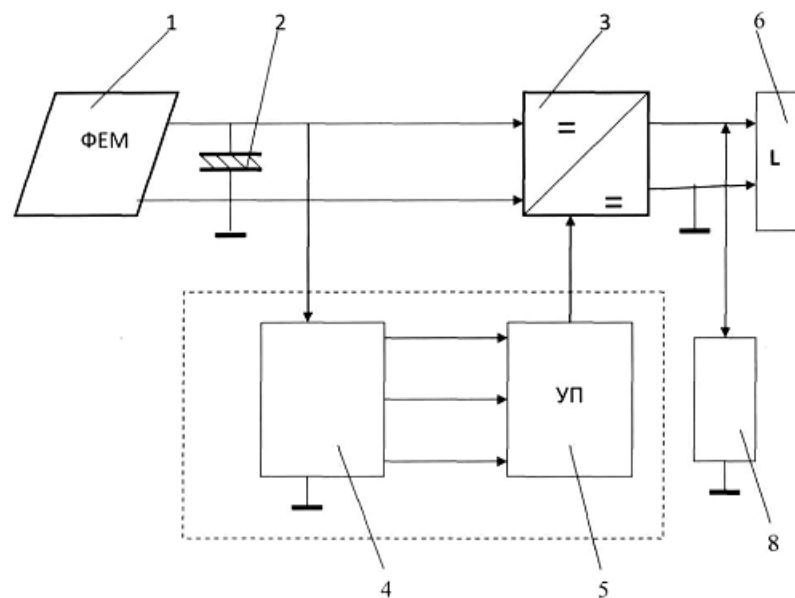


Рис. 7.18. Блок-схема алгоритму функціонування пристрою відбору енергії від ФЕМ за наявності трьох точок перемикання потужності.

Після досягнення рівня напруги U_1 з керувального модуля подається сигнал включення DC/AC-інвертора на рівні потужності P_1 , а після досягнення напруги U_B з керувального модуля подається сигнал включення DC/AC-інвертора на рівні потужності P_B .

Зі зменшенням освітленості DC/AC-інвертор споживає накопичену в конденсаторі енергію. Після зниження напруги на конденсаторі до U_1 з керувального модуля подається сигнал на включення DC/AC-інвертора на рівні потужності P_1 . З подальшим зменшенням напруги до U_0 з керувального модуля подається сигнал на включення DC/AC-інвертора на рівні потужності P_0 , а за умови зниження напруги на конденсаторі нижче U_0 DC/AC інвертор відключається [335].

Наведений приклад реалізації способу відбору енергії від ФЕМ наведено для пристрою з DC/AC-інвертором [323], [333]–[337]. При цьому для реалізації способу можна використати пристрій, у якому передбачено використання DC/DC-конвертора для забезпечення живлення навантаження (рис. 7.19, б), або накопичувача енергії 8 [338].



Фиг. 4

Рис. 7.19. Блок-схема пристрою для відбору електричної енергії від ФЕМ для живлення накопичувача енергії.

Для експериментального підтвердження зазначеного способу відбору електричної енергії використано двоканальний стенд, що дозволяв проводити реєстрацію кількості отриманої енергії по двох незалежних каналах. Для дослідження використано дві промислові ФЕМ SPV-190M-24 (Sinski PV Co., Ltd) номінальною потужністю 190 Вт та напругою $U_{oc}=43,4$ В, розташовані стаціонарно, поряд та у одній площині; суперконденсатор ємністю 5,2 Ф та напругою 42 В; електронна схема, що здійснювала відбір енергії в режимі постійного навантаження.

Таблиця 7.4

Порівняльна таблиця середньої потужності ФЕМ з номінальною потужністю 190 Вт, при застосуванні системи ПВЕЕ

Рівень освітленості	Канал 1 та канал 2 за однакових умов освітленості та навантаження (канал 2 включено через ПВЕЕ)		
Канал 1	Канал 1	Канал 2	Відношення потужностей
P_1/P_{max} , %	P_1 , Вт	P_2 , Вт	P_2/P_1 , %
0,1	0,21	6,95	3309,5
2,2	4,23	21,19	500,9
3,8	7,13	26,68	374,2
5,3	10,11	35,30	349,2
7,8	14,86	40,91	275,3
8,3	15,69	44,11	281,1
11,7	22,38	48,84	218,2
19,2	36,50	63,57	174,2
25,1	47,71	71,14	149,1
33,6	63,88	83,75	131,1
50,0	95,04	104,28	109,7
91,2	173,31	178,93	103,2

Експериментальну перевірку ідентичності роботи каналів щодо реєстрації кількості енергії проводили в умовах різних рівнів освітленості. Рівень середньої освітленості оцінювали шляхом нормування середньої потужності, отриманої для каналу 1 за час фіксованої експозиції до номінальної потужності ФЕМ. Час експозицій не менший 60 с. Для перевірки ефективності запропонованого

способу в канал 2 включено пристрій відбору енергії (ПВЕЕ), що тестували аналогічно каналу 1. Для всіх рівнів освітленості спостерігали більш ефективне функціонування каналу 2 з включеним пристроєм ПВЕЕ. Ефективність роботи пристрою наростала з зменшенням рівня освітленості від 103,2 % за рівня освітленості 91,2 % до 3309 % за рівня освітленості 0,1 % від рівня номінальної потужності ФЕМ (табл. 7.4).

Експериментальну перевірку ефективності запропонованого способу відбору енергії від ФЕМ проводили також шляхом цілодобового спостереження за роботою обох каналів. Оцінку середнього рівня освітленості впродовж дня проводили шляхом нормування значення енергії, отриманої з каналу 1, до максимального значення енергії, отриманого за добу з каналу 1 за весь період спостережень цілком безхмарного неба. Канал 2 експлуатували як із включеним пристроєм ПВЕЕ (24.09 та 25.09), так і без нього. Запропонований спосіб дозволив досягнути збільшення енергії, отриманої за добу на 27,8 % та 22,9 % за середньої освітленості 80,1 % та 88,5 % відповідно (табл. 7.5).

Таблиця 7.5

Порівняльна таблиця кількості енергії, отриманої від ФЕМ панелі з номінальною потужністю 190 Вт, при застосуванні системи ПВЕЕ

Рівень освітленості,	Канал 1	Канал 2	Різниця енергій E_2/E_1 , %	Примітка
	Середня енергія, E_1 , Дж	Середня енергія, E_2 , Дж		
52,8 %	1299161	1326644	102,1	Без ПВЕЕ
24,0 %	591958	614582	103,8	Без ПВЕЕ
73,7 %	1815613	1861046	102,5	Без ПВЕЕ
73,7 %	1815601	1859295	102,4	Без ПВЕЕ
79,8 %	1965744	2074504	105,5	Без ПВЕЕ
80,1 %	1973170	2521434	127,8	Канал 2 вкл. ПВЕЕ
88,5 %	2180443	2679508	122,9	Канал 2 вкл. ПВЕЕ

Канали 1 та 2 навантажено однаково за однакових умов освітленості.

Для експериментальної перевірки можливості створення запропонованого пристрою використано ФЕМ, виготовлений на основі монокристалічного кремнію. Номінальна потужність ФЕМ – 190 Вт, напругою холостого ходу $U_{oc}=43,4$ В, струм короткого замикання $I_{sc}=6,5$ А. У цьому випадку спосіб відбору енергії реалізували із застосуванням трьох рівнів напруги для порогових пристроїв та трьох рівнів потужності інвертора. Використано СК на основі водного електроліту, що складається зі семи модулів BSC 6-30, виготовлених на основі структурно-досконалих форм вуглецю. Електрична ємність BSC 6-30 становить 30 Ф, внутрішній опір не перевищує 0,15 Ом, а оптимальний струм – 10 А. Тому ємність СК становила 4,3 Ф за напруги 42 В. Внутрішній опір батареї СК дорівнює 1,05 Ом, що у 6 разів менше внутрішнього опору ФЕМ у ТМП.

Як DC/AC-інвертор (рис. 7.17, 3) використано мікроінвертор MICRO-0.25-I-OUTD-208/240 виробництва Power-One Inc. (Aurora Micro), призначений для роботи з індивідуальним ФЕМ. Максимальна потужність мікроінвертора на вході становить 265 Вт, інтервал робочих напруг від 12 до 60 В, максимальний струм – 12,5 А. Мікроінвертор має функцію MPPT для вхідної напруги в інтервалі від 25 до 50 В, що дозволяє плавно змінювати його потужність від 0,2 до 250 Вт. Мінімальна робоча напруга мікроінвертора становить 12 В, або 27,6 % від напруги холостого ходу ФЕМ $U_{oc}=43,4$ В. На виході мікроінвертор забезпечує змінну напругу 230 В номінальною потужністю до 250 Вт та частотою 50 Гц. ККД мікроінвертора становить 94–96 % в інтервалі вихідної потужності від 100 до 20 % від максимальної та різко знижується за потужності менше 50 Вт (приблизно 20 % від максимальної). Вимірювання вхідної та вихідної напруг, частоти, струму, потужності та енергії на виході мікроінвертора проводили штатними засобами мікроінвертора. Як локальну мережу (рис. 7.17, б) використано побутову мережу змінного струму напругою 220 В та частотою 50 Гц.

Порогові пристрої налаштовано на напруги: $U_B=34,7$ В, $U_1=32,0$ В, $U_0=29,5$ В. Керувальний пристрій виготовлено з використанням польових

транзисторів MOSFET (IRF3710PBF, STW12NK80Z), що характеризуються низьким спадом напруги у відкритому стані. Керувальний пристрій отримує та опрацьовує сигнали від порогового пристрою у цифровій формі та формує відповідний керувальний сигнал для управління MOSFET'ом також у формі цифрового сигналу (5 В). Залежно від стану MOSFET'у мікроінвертор встановлює відповідне значення потужності, а саме $P_0 = 20$, $P_B = 190$ та $P_1 = 95$ Вт [323].

У процесі проведення експериментів встановлено, що зі зниженням напруги холостого ходу ФЕМ нижче 25 % від номінальної функціонування DC/AC-інвертора стає нестабільним, та, відповідно, наявність технічного результату встановити неможливо.

Проведено експериментальну перевірку досягнення підвищення ККД системи ФЕМ – пристрій у процесі відбору електричної енергії від ФЕМ у широкому діапазоні зміни рівнів напруги шляхом порівняння відбору електроенергії з використанням пристрою з функцією MPPT та відбору електроенергії з використанням пристрою ПВЕЕ. Для перевірки ефективності запропонованого способу в канал 1 включено мікроінвертор із функцією MPPT, у канал 2 включено пристрій ПВЕЕ. Для обох каналів 1 та 2 забезпечено однакові рівні освітленості та тестування за аналогічними методиками. Результати перевірки приведено у табл. 7.6.

Дослідження показали, що для всіх рівнів освітленості спостерігали більш ефективну роботу каналу 2 із включеним пристроєм ПВЕЕ. При цьому приріст енергії отриманої від ФВ панелі становив 21,1 %, що свідчить про зменшення втрат електричної енергії під час її відбору з ФЕМ.

Порівняльна таблиця кількості енергії, отриманої від ФЕМ з $P_{\max}=190$ Вт, в умовах застосування пристрою DC/AC з MPPT (канал 1) та пристрою ПВЕЕ (канал 2)

Експозиція		Канал 1 з ПВЕЕ	Канал 2 з DC/AC Auroга (MPPT)	Відношення E_1/E_2 , %
початок	час, с	Енергія E_1 , Дж	Енергія E_2 , Дж	
9_41	540	21557	70	30707,7 %
10_00	1140	83482	72504	115,1 %
10_20	1200	45468	3492	1302,1 %
10_40	1200	105792	99612	106,2 %
11_00	1200	104328	92232	113,1 %
11_20	1200	114000	113472	100,5 %
11_40	1200	104940	85680	122,5 %
12_00	1200	79056	75708	104,4 %
12_21	1260	126769	104832	120,9 %
12_40	1140	158870	153866	103,3 %
13_00	1200	157056	154224	101,8 %
13_20	1200	101520	90180	112,6 %
13_40	1200	137676	122724	112,2 %
14_00	1200	113784	99864	113,9 %
14_20	1200	61860	12636	489,6 %
14_40	1200	137448	113076	121,6 %
15_00	1200	52728	40212	131,1 %
15_20	1200	14688	9108	161,3 %
15_40	1200	17616	11880	148,3 %
16_00	1200	26196	19944	131,3 %
16_20	1200	14292	9288	153,9 %
16_40	1200	16944	11484	147,5 %
17_00	1200	12348	288	4287,5 %
17_20	1200	6624	3780	175,2 %
17_40	1200	1428	324	440,7 %
Разом	29280	1816470	1500480	121,1 %

У даному розділі на основі плівок CdS реалізовано поверхнево-бар'єрні структури (Au/n-CdS, Ag/n-CdS). Досліджено темнові ВАХ та за умов освітлення

імітатором сонячного випромінювання SF-150-C (1000 Вт/м^2) зі сторони бар'єрного контакту Au. Визначено коефіцієнти ідеальності, висоту потенціального бар'єра зі сторони металу, струм насичення, послідовний опір структури, коефіцієнт випрямлення та висоту вбудованого потенціалу. Виявлено, що CdS розподілений рівномірно по усій поверхні ІТО, а відтворення поведінки для різних контактів є з точністю $R^2 = 0.98$.

З аналізу прямої вітки темної ВАХ за кімнатної температури встановлено, що домінуючим механізмом перенесення заряду є багатоступеневі тунельно-рекомбінаційні процеси за участю поверхневих станів на межі поділу Au/n-CdS. У випадку освітленої структури ВАХ має дві характерні прямолінійні ділянки в координатах $\ln I = f(U)$. В інтервалі невеликих зміщень ($\frac{3kT}{q} < U < 0,6 \text{ В}$) переважає тунельно-рекомбінаційний механізм проходження прямого струму, а за напруги $U > 0,6 \text{ В}$ зростає внесок механізму тунелювання в перенесенні заряду.

За зворотного зміщення для темної та освітленої структур виявлено дві області ступеневої залежності $I \sim U^m$ із близькими значеннями показників m . За малих значень напруги ($U_{\text{rev}} < 0,3 \text{ В}$) домінуючим механізмом протікання струму є тунелювання носіїв заряду або ж струму, який обмежений просторовим зарядом у режимі насичення швидкості, а за напруги $U_{\text{rev}} > 0,3 \text{ В}$ зворотного зміщення спостерігаємо майже квадратичну залежність $I \sim U^m$ ($m_{2b}=1,78$) що характерно для струмів, обмежених просторовим зарядом в режимі рухливості.

Вперше створено випрямляючі бар'єрні структури ІТО/CdS:НЧ Au/Ag, що володіють областю квантової ефективності фотоперетворення розширеною на 50 нм у довгохвильову ділянку спектра у порівнянні з структурами на основі плівок CdS.

Удосконалено фізичні основи технології осадження плівок металів на напівпровідникові плівки кадмію телуриду та формування омичних контактів до гетеропереходів CdS/CdTe та CdS:НЧ Au/CdTe методом магнетронного напилення. Досліджено електричні характеристики сформованих контактів.

Розроблено фізичні основи технології комплексного формування $p^+ - p$ переходу шляхом легування міддю приповерхневої області плівки CdTe.

Виготовлено експериментальні зразки плоских, текстурованих сонячних елементів на основі гетеропереходів CdS/CdTe та з вбудованими масивами наночастинок CdS:НЧ Au/CdTe шляхом поєднання технологій ВЧ магнетронного напилення та термічного відпалу тонких плівок золота. Робоча область сонячних елементів 1,54–2,42 eV визначалоась шириною забороненої зони отриманих плівок CdTe і CdS. Використання текстурованих підкладок забезпечує збільшення ефективності фотоперетворення (ККД зростає від 7,6 до 8,1%) у порівнянні з плоскими елементами. Установлено, що використання наночастинок дозволяє збільшити ефективність фотоперетворення (ККД зростає від 11,1 до 12,5%).

Вперше запропоновано алгоритм відслідковування точки максимальної потужності фотоелектричних модулів та розроблено систему ефективного відбору енергії від ФЕМ на основі суперконденсатора. Виявлено, що використання запропонованого алгоритму відслідковування ТМП у розробленому пристрої відбору електричної енергії від ФЕМ на основі суперконденсаторів забезпечує збільшення згенерованої енергії впродовж доби на 27,8 та 22,9 % за середньої освітленості 80,1 та 88,5 % відповідно.

Література до розділу

[48, 221, 224, 228, 229, 267, 277–338]

ВИСНОВКИ

Використавши низку сучасних експериментальних методик та теоретичних підходів отримано сукупність результатів, які розв'язують важливу науково-прикладну проблему встановлення загальних закономірностей та особливостей впливу методів синтезу та модифікування на структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості плівок халькогенідів кадмію що розширює можливості їх практичного використання. До основних результатів роботи належать такі:

1. У дисертації розвинуто науковий напрям синтезу напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію методами конденсації у квазізамкненому об'ємі, ВЧ-магнетронного розпилення та методом хімічного поверхневого осадження з водних розчинів. Зокрема:
 - Створено нові технологічні засади для відтворюваного здійснення ростових процесів халькогенідів кадмію методом квазізамкнутого об'єму. Запропоновано математичну модель процесу масоперенесення та технологічне рішення ростової камери, що передбачають виключно дифузійний механізм масоперенесення від випарника до підкладки в умовах, близьких до рівноважних в умовах високого вакууму ($p=10^{-5}$ Па). Встановлено оптимальні температурні режими росту плівок CdTe і CdSe методом КЗО на основі термодинамічного аналізу складу парової фази і масоперенесення що забезпечують високу кристалічну якість, низький рівень забруднення неконтрольованими домішками та близький до стехіометричного склад плівок.
 - Методом високочастотного магнетронного розпилення одержано однорідні напівпровідникові тонкі плівки CdS та CdTe на різних типах підкладок. Визначено оптимальні значення потужності магнетрона, температури підкладки, тиску робочого газу, відстані підкладки, що забезпечують елементний склад близький до складу мішені, та необхідні оптичні і структурні властивості плівок.

- Реалізовано основи технології пошарового хімічного поверхневого осадження з тривалістю елементарної експозиції 180 с, гомогенних тонких плівок CdS з водних розчинів хлориду та йодиду кадмію (0,015 М), тіосечовини (1,5 М) та розчину гідроксиду амонію (14,28 М). Встановлено, що метод ХПО забезпечує за температур синтезу нижчих 100 °С осадження на підкладках великої площі тонких плівок CdS з відтворювальними властивостями. У процесі пошарового осадження з водного розчину солі CdCl₂, товщина тонких плівок CdS лінійно зростає з кількістю елементарних осаджень, а середня швидкість становить приблизно 8 нм/хв.
2. Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних характеристик плівок халькогенідів кадмію залежно від методу та технологічних умов їх осадження на плоских та текстурованих підкладках. Підтверджено формування методом КЗО напівпровідникових однофазних сполук CdTe та CdSe, встановлено сильну переважальну орієнтацію зерен КЗО плівок. Встановлено тенденцію збільшення розміру зерна зі збільшенням температури підкладки та товщини шарів.
 3. Уперше проведено теоретичні дослідження електронного–енергетичного спектру тонких плівок халькогенідів кадмію CdX (X = S, Se і Te) методом теорії функціоналу густини. Виявлено, що дисперсія енергетичних рівнів зменшується при переході від монокристалічного масивного зразка до тонкої плівки для досліджуваних зразків халькогенідів кадмію. Встановлено, що найменший енергетичний проміжок забороненої зони локалізований в центрі зони Бріллюена (точка Г). Фотопереходи між екстремумами зон формують прямозонний тип краю фундаментального поглинання в кадмій–халькогенідній підгратці.
 4. Проведено комплексні дослідження впливу товщини на динаміку зміни ширини забороненої зони. Виявлено зростання ширини забороненої зони із зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм), що викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Встановлено, що оптимальна товщина тонкої плівки CdS,

яка може бути використана як буферний шар в сонячних елементах, становить приблизно 100 нм.

5. З використанням методу обвідних визначено спектральну залежність оптичних характеристик тонких плівок халькогенідів кадмію. Виявлено нормальну спектральну поведінку показника заломлення на основі якої визначено енергію одиночного осцилятора та енергію дисперсії. Для тонких плівок без подальшої термічної обробки спостерігається зменшення значення параметра дисперсії та параметра зв'язку порівняно з монокристалічними зразками. Виявлено, що параметр зв'язку набуває «ковалентного» значення та повністю збігається з відомим значенням для монокристалічного зразка після термічного відпалу тонких плівок в атмосфері CdCl_2 .
6. Новим підходом для підвищення ефективності плівкових сонячних елементів CdS/CdTe є створення текстурованих підкладок із заданим мікрорельєфом та осадження на них відповідних напівпровідникових полікристалічних шарів. Тому:
 - за результатами моделювання траєкторії світлових променів у тонкоплівковому тривимірному СЕ CdS/CdTe встановлено, що текстурована поверхня СЕ знижує оптичні втрати внаслідок багаторазового відбивання світла від граней пірамід і забезпечує падіння світла під кутом до площини гетеропереходу, що дозволяє приблизити ділянку фотогенерування носіїв заряду до гетеропереходу і збільшити шлях світлового променя, що еквівалентно ефективному збільшенню коефіцієнта поглинання світла.
 - встановлено, що вирощені шари мають елементний вміст близький до стехіометричного. Показано, що експериментально визначене атомне співвідношення кадмію і телуру $\text{Cd}/\text{Te}=50,293/49,704$ характеризується незначним перевищенням умови стехіометричності по кадмію (+0,293 % ат.) та недостатчі телуру (-0,296 % ат.).
7. Реалізовано методику одержання масивів НЧ золота на скляних та CdS підкладках, методом термічного відпалу у вакуумі ультратонких (0,5; 1; 2; та

3 нм) та тонких (6; 12; 25 та 100 нм) суцільних плівок золота отриманих магнетронним та термічним напиленням. Експериментально встановлено, що у результаті відпалу, за температури 683 К, плівки золота товщиною від 0,5 до 100 нм перетворюються на острівкові плівки, що складаються з масивів НЧ, рівномірно розподілених по площині скляних підкладок. Зі спектрів оптичного поглинання CdS:НЧ Au встановлено, що максимум смуги плазмонного резонансу нанокompозиту з вихідною плівкою Au 0,5 нм знаходиться в околі 547 нм та зсувається в область довших довжин хвиль зі збільшенням товщини вихідної плівки золота.

8. Запропоновано лабораторну технологію отримання фоточутливих плоских, тривимірних та із вбудованим масивом НЧ Au гетероструктур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, які характеризуються доброю відтворюваністю електричних характеристик у широкому спектральному діапазоні. Установлено, що фотоперетворення СЕ з текстурованою поверхнею слабо залежить від кутів освітлення, а їх ККД більший ніж у плоских СЕ. Введення НЧ в оптичне «вікно» CdS СЕ приводить до зростання густини струму короткого замикання, що приводить до збільшення ефективності фотоперетворення таких елементів порівняно з плоскими СЕ від 11,1 до 12,0 %.
9. Вперше розроблено систему ефективного відбору енергії від ФЕМ на основі суперконденсатора. Виявлено, що використання запропонованого алгоритму відслідковування ТМП у розробленому пристрої відбору електричної енергії від ФЕМ на основі суперконденсаторів забезпечує збільшення згенерованої енергії впродовж доби на 27,8 та 22,9 % за середньої освітленості 80,1 та 88,5 % відповідно.
10. Запропонований у дисертації комплексний підхід, який охоплює різноманітні аспекти фізики твердого тіла, оптики, кристалофізики та матеріалознавства, дозволив встановити взаємозв'язок між структурою та властивостями тонких плівок халькогенідів кадмію. Реалізовані у праці фізичні технології осадження забезпечують: у КЗО – високоструктуровані плівки, а у ВЧ-магнетронному осадженні – гомогенні полікристалічні шари.

Низькотемпературний метод хімічного поверхневого осадження дозволяє спростити і здешевити процес отримання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів на підкладках великої площі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, and F. E. H. Hassan, “Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 1460–1466, Feb. 2011.
- [2] S.-P. Huang *et al.*, “Density functional theoretical determinations of electronic and optical properties of nanowires and bulks for CdS and CdSe”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 031904, Jan. 2007.
- [3] S. Z. Karazhanov, “Ab initio Studies of the Band Parameters of III–V and II–VI Zinc-Blende Semiconductors”, *Semiconductors*, vol. 39, no. 2, p. 161, 2005.
- [4] H. A. Mohamed, “Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 108, pp. 360–369, Oct. 2014.
- [5] N. Abbas Shah, A. Ali, Z. Ali, A. Maqsood, and A. K. S. Aqili, “Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique”, *J. Cryst. Growth*, vol. 284, no. 3–4, pp. 477–485, Nov. 2005.
- [6] S. Fei, J. Jian, W. Rong, Z. Yu-feng, and S. Yan-fei, “Texture-tuned growth of CdTe thin films by closed-space sublimation technique”, *Powder Diffr.*, vol. 23, no. 1, pp. 31–34, Mar. 2008.
- [7] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, and W. Jaegermann, “Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5814–5818, May 2007.
- [8] V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, and Y. P. Gnatenko, “Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation”, *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 10, pp. 1726–1730, May 2010.
- [9] S. A. Medvedev, Y. V. Klevkov, S. A. Kolosov, V. S. Krivobok, and A. F. Plotnikov, “Photoconductivity of coarse-grained CdTe polycrystals”, *Semiconductors*, vol. 36, no. 8, pp. 874–877, Aug. 2002.
- [10] М. Г. Мильвидский, *Полупроводниковые материалы в современной электронике*. Москва: Наука, 1986.

- [11] S. T.C.M., K. V. Bangera, and S. G.K., “Effect of Bi doping on the properties of CdSe thin films for optoelectronic device applications”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 68, pp. 114–117, Sep. 2017.
- [12] P. Mahawela *et al.*, “II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, no. 3, pp. 283–291, Feb. 2005.
- [13] I. M. Vikulin, S. D. Kurmashev, and V. I. Stafeev, “Injection-based photodetectors”, *Semiconductors*, vol. 42, no. 1, pp. 112–127, Jan. 2008.
- [14] K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu, Eds., *Wide Bandgap Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [15] J. Franc *et al.*, “Evaluation of the quality of semi-insulating CdTe for radiation detectors by measurement of lux–ampere characteristics”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 633, pp. S97–S99, May 2011.
- [16] D. Shvydka, E. I. Parsai, and J. Kang, “Radiation hardness studies of CdTe thin films for clinical high-energy photon beam detectors”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 586, no. 2, pp. 169–173, Feb. 2008.
- [17] N. V. Sochinskii, M. Lozano, G. Pellegrini, and M. Ullan, “Simulation of CdTe:Ge crystal properties for nuclear radiation detectors”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 568, no. 1, pp. 451–454, Nov. 2006.
- [18] A. Owens and A. Peacock, “Compound semiconductor radiation detectors”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 531, no. 1–2, pp. 18–37, Sep. 2004.
- [19] M.-C. Wu *et al.*, “Surface plasmon resonance amplified efficient polarization-selective volatile organic compounds CdSe-CdS/Ag/PMMA sensing material”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 309, p. 127760, Apr. 2020.
- [20] T. Baines *et al.*, “Incorporation of CdSe layers into CdTe thin film solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 180, pp. 196–204, Jun. 2018.
- [21] C. Li *et al.*, “Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer

- for CdTe solar cells”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 83, pp. 89–95, Aug. 2018.
- [22] X. Yang *et al.*, “Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 48, pp. 27–32, Jun. 2016.
- [23] E. R. Shaaban, N. Afify, and A. El-Taher, “Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films”, *J. Alloys Compd.*, vol. 482, no. 1–2, pp. 400–404, Aug. 2009.
- [24] J. Luschnitz *et al.*, “CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance”, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2125–2131, Feb. 2009.
- [25] H. R. Moutinho, F. S. Haseen, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski, “Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 6, pp. 2877–2883, Nov. 1995.
- [26] J.-H. Pei, C. M. Lin, and D.-S. Chuu, “Characterization of CdTe Film on Si (111) Substrate”, *Chinese J. Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 44–52, 1998.
- [27] A. P. Belyaev, V. P. Rubets, and I. P. Kalinkin, “Formation of oriented cadmium telluride films on an amorphous substrate under extremely nonequilibrium conditions”, *Tech. Phys.*, vol. 46, no. 4, pp. 495–497, Apr. 2001.
- [28] X. Huo *et al.*, “Comparison between the effects of CdCl₂ heat treatment on CdTe films prepared by RF magnetron sputtering and close spaced sublimation methods”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 7, pp. 2479–2484, Jul. 2013.
- [29] M. M. Ivashchenko, A. S. Opanasyuk, V. I. Perekrestov, V. V. Kosyak, Y. P. Gnatenko, and V. M. Kolomiets, “Morphological, structural, compositional properties and IR-spectroscopy of CdSe films deposited by close-spaced vacuum sublimation”, *Vacuum*, vol. 119, pp. 81–87, Sep. 2015.
- [30] H. R. Moutinho *et al.*, “A Comparative Study of CdS Thin Films Grown by Chemical-Bath Deposition and Close-Spaced Sublimation”, *MRS Proc.*, vol.

668, p. H7.4, Mar. 2001.

- [31] H. N. Rosly *et al.*, “Annealing temperature assisted microstructural and optoelectrical properties of CdSe thin film grown by RF magnetron sputtering”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 148, p. 106716, Dec. 2020.
- [32] Z. Ghorannevis, E. Akbarnejad, and M. Ghorannevis, “Effects of various deposition times and RF powers on CdTe thin film growth using magnetron sputtering”, *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 225–231, Sep. 2016.
- [33] F. Hosseinpanahi, D. Raoufi, K. Ranjbarghanei, B. Karimi, R. Babaei, and E. Hasani, “Fractal features of CdTe thin films grown by RF magnetron sputtering”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1843–1848, Dec. 2015.
- [34] S. Rondiya, A. Rokade, A. Funde, M. Kartha, H. Pathan, and S. Jadkar, “Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties”, *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 41–49, Jun. 2017.
- [35] H. Li, X. Liu, B. Yang, and P. Wang, “Influence of substrate bias and post-deposition Cl treatment on CdTe film grown by RF magnetron sputtering for solar cells”, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 10, p. 5046, 2014.
- [36] M. F. Hasaneen, Y. A. Taya, H. M. Ali, and M. R. Ahmed, “Optical and structure properties of CdTe/CdS films under influence of both CdCl₂ heat treatment and (O₂ + Ar) atmosphere”, *Appl. Phys. A*, vol. 126, no. 7, p. 496, Jul. 2020.
- [37] I. M. Dharmadasa *et al.*, “Improvement of composition of CdTe thin films during heat treatment in the presence of CdCl₂”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 3, pp. 2343–2352, Feb. 2017.
- [38] K. M. AbuEl-Rub, S.-R. Hahn, S. Tari, and M. A. K. L. Dissanayake, “Effects of CdCl₂ heat treatment on the morphological and chemical properties of CdTe/CdS thin films solar cells”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 16, pp. 6142–6147, Jun. 2012.
- [39] A. MORALESACEVEDO, “Physical basis for the design of CdS/CdTe thin film solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 6, pp. 678–685, Apr.

2006.

- [40] S. N. Alamri, “The growth of CdTe thin film by close space sublimation system”, *Phys. status solidi*, vol. 200, no. 2, pp. 352–360, Dec. 2003.
- [41] D. E. Swanson, S. R. Hafner, W. S. Sampath, and J. D. Williams, “Development of plasma enhanced closed space sublimation for the deposition of CdS:O in CdTe solar cells”, in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013, pp. 0434–0437.
- [42] V. S. Bagaev, Y. V. Klevkov, S. A. Kolosov, V. S. Krivobok, and A. A. Shepel’, “Optical and electrophysical properties of defects in high-purity CdTe”, *Phys. Solid State*, vol. 52, no. 1, pp. 37–42, Jan. 2010.
- [43] Ю. З. Бубнов, М. С. Лерье, and Ф. Г. Старос, *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*, Советское. М, 1975.
- [44] G. A. Il’chuk, “A model of quasi-equilibrium mass transfer of cadmium telluride sublimated in closed volume”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 12, pp. 1141–1143, Dec. 2000.
- [45] G. A. Ilchuk, “Processes of vapor phase growth of АІІВVI single crystals and structures based there upon”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 40–41, pp. 4255–4263, Nov. 2006.
- [46] И. П. Калинин and В. Б. Алесковский, *Эпитаксиальные пленки соединений А2В6*, Издательств. Ленинград, 1978.
- [47] С. А. Медведев and Ю. В. Клевков, “Выращивание кристаллов из паровой фазы методом вакуумной сублимации”, *Неорганические материалы*, vol. 7, no. 5, pp. 753–756, 1971.
- [48] Б. Т. Бойко, С. В. Марунько, П. А. Панчеха, and В. А. Полоцкий, “О применимости газодинамического описания массопереноса при конденсации в квазизамкнутом объеме”, *Изв. ВУЗов. Физика*, no. 1, pp. 108–110, 1984.
- [49] J. Humenberger and H. Sitter, “Mass spectrometric study of the vapour composition in a hot-wall-reaction tube for CdTe”, *J. Cryst. Growth*, vol. 72, no. 1–2, pp. 80–84, Jul. 1985.

- [50] K. Igaki and M. Nakano, “Measurement of Partial Pressures over CdSe and CdTe by an Optical Absorption Method”, *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 20, no. 10, pp. 597–602, 1979.
- [51] Н. Ілчук, В. Куснезх, Р. Петрус, and Т. Стан’ко, “The Vapor Synthesis of CdTe Films from Elementary Components”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 3, pp. 793–797, 2012.
- [52] И. К. Кикоин, Ed., *Таблицы физических величин. Справочник.*, Атомиздат. М., 1976.
- [53] Л. Н. Розанов, *Вакуумная техника: Учебник для вузов.—2-е изд., перераб. и доп.*, Высш. школ. М., 1990.
- [54] T. C. Anthony, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, “Growth of CdTe films by close-spaced vapor transport”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 2, no. 3, pp. 1296–1302, Jul. 1984.
- [55] М. С. Лейканд, *Вакуумные электрические печи*, Машинострое. М., 1977.
- [56] В. Ю. Петухов and Г. Г. Гумаров, *Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. Учебно-методическое пособие.* Казань, 2010.
- [57] А. И. Кузмичев, *Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления*, Аверс. Киев, 2008.
- [58] Е. В. Берлин, С. А. Двинин, and С. Л.А., *Магнетронные распылительные системы*, Техносфера. М., 2007.
- [59] Л. Майссел and Р. Глэнг, *Технология тонких пленок. Справочник. Том 1. Перевод с англ. под ред. Елинсона*, Сов. Радио. М., 1977.
- [60] L. B. Jonsson, T. Nyberg, I. Katardjiev, and S. Berg, “Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes”, *Thin Solid Films*, vol. 365, no. 1, pp. 43–48, Apr. 2000.
- [61] V. V. Kusnezh, H. A. Il’chuk, R. Y. Petrus’, and F. I. Tsyupko, “Fabrication and properties of CdS films coated by Au nanoparticles array”, in *International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors*, 2016, p. 45.
- [62] R. Y. Petrus, H. A. Il’chuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and

- R. M. Lys, “Optical Properties of Materials for Solar Energy Based on Cadmium Chalcogenides Thin Films”, *Phys. Chem. Solid State*, vol. 20, no. 4, pp. 367–371, Jan. 2019.
- [63] R. Y. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiivska, and F. M. Honchar, “Optical Properties of CdS Thin Films”, *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 87, no. 1, pp. 35–40, Mar. 2020.
- [64] R. Stevenson, “First Solar: quest for the \$1 Watt”, *IEEE Spectr.*, vol. 45, no. 8, pp. 26–31, Aug. 2008.
- [65] P. H. Mugdur *et al.*, “A Comparison of Chemical Bath Deposition of CdS from a Batch Reactor and a Continuous-Flow Microreactor”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 9, p. D482, 2007.
- [66] M. E. Calixto *et al.*, “Study of chemical bath deposited CdS bi-layers and their performance in CdS/CdTe solar cell applications”, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7004–7007, Aug. 2008.
- [67] C. D. Lokhande, “Chemical deposition of metal chalcogenide thin films”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–43, Jan. 1991.
- [68] I. Grozdanov, “A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 1234–1241, Jun. 1994.
- [69] L. Huang, “Interfacial Diffusion of Metal Atoms during Air Annealing of Chemically Deposited ZnS-CuS and PbS-CuS Thin Films”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 9, p. 2536, 1994.
- [70] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, H. Hu, E. A. Meyers, and R. A. Zingaro, “Formation of p -type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited Bi_2S_3 -CuS thin films”, *J. Mater. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 651–656, Mar. 1997.
- [71] C. A. Estrada-Gasca, G. Alvarez-Garcia, R. E. Cabanillas, and P. K. Nair, “Theoretical efficiency of an all-glass tubular solar collector using a chemically deposited $\text{SnS-Cu}_x\text{S}$ absorber inside the inner tube”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 7, pp. 1142–1147, Jul. 1992.

- [72] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez, and M. Ocampo, “Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 6, pp. 829–836, Jun. 1989.
- [73] C. A. Estrada-Gasca, G. Alvarez-Garcia, and P. K. Nair, “Theoretical analysis of the thermal performance of chemically deposited solar control coatings”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 8, pp. 1304–1309, Aug. 1993.
- [74] R. A. Boudreau, “Chemical Bath Deposition of Thin Film Cadmium Selenide for Photoelectrochemical Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 2, p. 513, 1983.
- [75] M. Rincón, “Photoelectrochemical behavior of chemically deposited CdSe and coupled CdS/CdSe semiconductor films”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 52, no. 3–4, pp. 399–411, Apr. 1998.
- [76] O. Savadogo, “Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb₂S₃ Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 10, p. 2871, 1994.
- [77] B. M. Basol and V. K. Kapur, “Deposition of CuInSe₂ films by a two-stage process utilizing E-beam evaporation”, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 37, no. 2, pp. 418–421, 1990.
- [78] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, “High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell a”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 371–373, Mar. 1980.
- [79] O. Savadogo and K. C. Mandal, “Low-cost technique for preparing n -Sb₂S₃ / p -Si heterojunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 2, pp. 228–230, Jul. 1993.
- [80] O. SAVADOGO and K. C. MANDAL, “ChemInform Abstract: Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb₂S₃ Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid.”, *ChemInform*, vol. 26, no. 4, p. no-no, Aug. 2010.
- [81] O. Savadogo and K. C. Mandal, “Low-cost technique for preparing n -Sb₂S₃ / p -Si heterojunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 2, pp. 228–230, Jul. 1993.

- [82] O. SAVADOGO and K. C. MANDAL, “ChemInform Abstract: Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb₂S₃ Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid.”, *ChemInform*, vol. 26, no. 4, p. no-no, Aug. 2010.
- [83] A. I. Oliva-Avilés, R. Patiño, and A. I. Oliva, “CdS films deposited by chemical bath under rotation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 20, pp. 6090–6095, Aug. 2010.
- [84] Q. Q. Liu *et al.*, “Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration”, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 20, pp. 4360–4365, Oct. 2010.
- [85] O. Niitsoo, S. K. Sarkar, C. Pejoux, S. Rühle, D. Cahen, and G. Hodes, “Chemical bath deposited CdS/CdSe-sensitized porous TiO₂ solar cells”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 181, no. 2–3, pp. 306–313, Jul. 2006.
- [86] J. Han *et al.*, “Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3, pp. 816–820, Mar. 2011.
- [87] Е. О. Змійовська, Г. А. Ільчук, Ф. І. Цюпко, Р. Ю. Петрусь, І. В. Семків, and А. І. Кашуба, “Синтез та структурні особливості плівок CdSe”, in *III Міжнародна наукова конференція Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2019)*, 2019, pp. 46–47.
- [88] G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Sharoval, R. Petrus', and R. Guminilovych, “The CdS thin films fabrication and properties”, in *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII міжнародної конференції*, 2011, p. 128.
- [89] G. A. Il'chuk *et al.*, “Growth of thin CdS films on glass substrates via reaction of thiourea with cadmium acetate in aqueous solution”, *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 8, pp. 762–767, Aug. 2014.
- [90] L. A. Kosyachenko, Ed., *Solar Cells - Thin-Film Technologies*. InTech, 2011.
- [91] V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, and R. Petrus', “Optical properties of CdS: Au NPs nanocomposite”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 7, no. 3, 2015.

- [92] I. O. Oladeji, “Optimization of Chemical Bath Deposited Cadmium Sulfide Thin Films”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 7, p. 2342, 1997.
- [93] Л. С. Палатник and В. К. Сорокин, *Материаловедение в микроэлектронике*, Энергия. М., 1978.
- [94] V. Kusnezh, R. Petrus’, Н. П’chuk, and О. Tuziak, “Effect of annealing on the optical properties and the refractive index dispersion of CdS nanometer films”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 4, no. 3, 2012.
- [95] G. П’chuk *et al.*, “Chemical surface deposition of cds thin films from CdI₂ aqueous solution”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 1, no. 2, 2009.
- [96] Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, П. Й. Шаповал, and Р. Р. Гумінілович, “Хімічне осадження тонких плівок кадмію сульфідіду та селеніду на мікротекстурованих поверхнях”, in *II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2013)*, 2013, p. 14.
- [97] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann, “Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation”, *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 267–271, May 2003.
- [98] M. Emziane, K. Durose, N. Romeo, A. Bosio, and D. P. Halliday, “Effect of CdCl₂ activation on the impurity distribution in CdTe/CdS solar cell structures”, *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 377–381, Jun. 2005.
- [99] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, and H. Collan, “Deep center luminescence in p - type CdTe”, *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 3, pp. 1757–1762, Aug. 1996.
- [100] D. M. Hofmann, P. Omling, H. G. Grimmeiss, B. K. Meyer, K. W. Benz, and D. Sinerius, “Identification of the chlorine A center in CdTe”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 11, pp. 6247–6250, Mar. 1992.
- [101] J. P. Enríquez and X. Mathew, “Anneal induced recrystallization of CdTe films electrodeposited on stainless steel foil: The effect of CdCl₂”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, no. 9, pp. 617–621, Sep. 2005.
- [102] S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. MacDougall, and A. Rohatgi, “The effects of CdCl₂ on the electronic properties of molecular-beam epitaxially grown

- CdTe/CdS heterojunction solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 2, pp. 881–889, Jul. 1991.
- [103] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, “Enhancement of photosensitivity in chemically deposited CdSe thin films by air annealing”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 1879–1884, Aug. 1993.
- [104] O. Portillo-Moreno, R. Lozada-Morales, M. Rubín-Falfán, J. A. Pérez-Álvarez, O. Zelaya-Angel, and L. Baños-López, “Phase transformation on CdSe thin films under annealing in Ar+Se 2 atmosphere”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 11, pp. 1751–1754, Nov. 2000.
- [105] H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, R. Y. Petrus, I. V. Semkiv, and V. G. Haiduchok, “Optical properties of CdSe thin films annealed in the CdCl₂ atmosphere”, *J. Phys. Stud.*, vol. 24, no. 3, p. 3705, 2020.
- [106] Г. А. Ільчук, А. І. Кашуба, Р. Ю. Петрусь, and І. В. Семків, *Оптико-електронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію. Монографія*, Левада. Львів, 2020.
- [107] R. Y. Petrus, H. A. Ilchuk, V. M. Sklyarchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Transformation of Band Energy Structure of Solid Solutions CdMnTe”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 06042-1-06042–5, 2018.
- [108] H. Ilchuk, R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, and E. Zmiiovska, “Optical-energy properties of CdSe thin film”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 699, no. 1, pp. 1–8, Mar. 2020.
- [109] H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Optical-Energy Properties of the Bulk and Thin-Film Cadmium Telluride (CdTe)”, *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii*, vol. 16, no. 3, pp. 519–533, 2018.
- [110] I. V. Semkiv *et al.*, “Synthesis and Electrical Properties of Ag₈SnSe₆ Argyrodite Thin Films”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 18, no. 1, pp. 78–83, Mar. 2017.
- [111] I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, and R. Y. Petrus, “Lattice dynamic of Ag₈SnSe₆ crystal”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, no. 3, 2016.

- [112] W. Kraus and G. Nolze, “POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 29, no. 3, pp. 301–303, Jun. 1996.
- [113] “SRM 640b: Silicon Powder $2\theta/d$ -Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce (Gaithersburg, MD, 1987).”
- [114] W. L. BRAGG, “The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal” *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57 (1913). Communicated by Professor Sir J. J. Thomson. Read 11 November 1912.”, in *X-ray and Neutron Diffraction*, Elsevier, 1966, pp. 109–125.
- [115] A. Pinkerton, “Crystallographic Instrumentation . By L. A. Aslanov, G. V. Fetisov and J. A. K. Howard. IUCr Monographs on Crystallography, 7. Oxford: Oxford University Press/International Union of Crystallography, 1998. Pp. xv + 309. Price £65.00. ISBN 0 19 855927 5.”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, no. 1, pp. 190–190, Feb. 2000.
- [116] L. E. Smart, *Solid State Chemistry*. CRC Press, 2016.
- [117] G. Malmros and J. O. Thomas, “Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer”, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 10, no. 1, pp. 7–11, Feb. 1977.
- [118] А. І. Кашуба, “Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію”, Львівський національний університет імені Івана Франка, 2017.
- [119] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent Developments of the Program FULLPROF”, *Newsl. Comm. Powder Diffr. IUCr*, vol. 26, pp. 12–19, 2001.
- [120] S. Jesus and O. Borges, “Recent Developments in the Nasal Immunization against Anthrax”, *World J. Vaccines*, vol. 01, no. 03, pp. 79–91, 2011.
- [121] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, “WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 378–381, pp. 118–123, Oct. 2001.
- [122] I. V. Kurilo *et al.*, “Electron diffraction study of twinning in epitaxial CdTe and

- Hg_{1-x}Cd_xTe layers”, *Phys. Chem. Solid State*, vol. 5, no. 4, pp. 715–719, 2004.
- [123] С. А. Строителев, *Кристаллохимический аспект технологии полупроводников*, Наука. Новосибирск, 1976.
- [124] С. А. Дворецкий *et al.*, “Двойникование в пленках CdTe (111) на подложках GaAs (100)”, *Докл. АН СССР*, vol. 304, no. 3, pp. 604–606, 1989.
- [125] И. В. Курило and В. И. Кучма, “Двойникование в кристаллах CdTe и Cd_xHg_{1-x}Te”, *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, vol. 18, no. 4, pp. 569–572, 1982.
- [126] W. Schröter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, and M. Seibt, “Bandlike and localized states at extended defects in silicon”, *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 19, pp. 13726–13729, Nov. 1995.
- [127] I. V. Kurilo, H. A. Ilchuk, S. V. Lukashuk, I. O. Rudyi, V. O. Ukrainets, and N. V. Chekaylo, “Morphology, elemental composition, and mechanical properties of polycrystalline CdTe layers”, *Semiconductors*, vol. 45, no. 12, pp. 1531–1537, Dec. 2011.
- [128] V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il’chuk, and R. Petrus’, “Fabrication and physical properties of Au nanoparticle arrays on glass slides for solar-cell application”, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 8, 2014.
- [129] V. Kusnezh, R. Petrus, H. Il’chuk, O. Tuziak, I. Zachek, and V. Rodych, “The gold nanoparticles array on CdS semiconductor films: Fabrication, morphology and optical properties”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 6, no. 2, 2014.
- [130] V. V. Kusnezh, H. A. Il’chuk, K. Kluczyk, K. Gwóźdź, **R. Yu. Petrus’**, F. I. Tsyupko, P. Biegański, E. Płaczek-Popko, “Fabrication and photosensitivity of structures based on CdS:Au nano-particles nanocomposite”, *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 471–476, May 2018.
- [131] A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, and V. G. Haiduchok, “Influence of Annealing on the Structure of Ultrathin Gold Films on the Surface of Glass and CdS Substrates”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 05011-1-05011–6, 2018.
- [132] В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, Г. А. Ильчук, И. Р. Зачек, and В. М. Родич,

- “Масив наночастинок золота на напівпровідникових плівках CdS: одержання, морфологія та оптичні властивості”, *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 6, no. 2, p. 02023(4cc), 2014.
- [133] G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, R. Y. Petrus', and V. V. Kus'nezh, “Growth of CdTe films on Ni-coated microtextured silicon substrates”, *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 559–565, Jun. 2014.
- [134] G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, R. Y. Petrus', V. V. Kus'nezh, and T. N. Stan'ko, “Morphology, structure, and composition of polycrystalline CdTe films grown on three-dimensional silicon substrates”, *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 329–334, Apr. 2013.
- [135] G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, V. V. Kus'nezh, R. Y. Petrus', I. T. Kogut, and T. N. Stan'ko, “Modeling and fabrication of three-dimensional silicon substrates with tailored shape and microtopography parameters for CdTe films”, *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 239–246, Mar. 2013.
- [136] G. A. Il'chuk, R. Y. Petrus', A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovs'ka, “Peculiarities of the Optical and Energy Properties of Thin CdSe Films”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 128, no. 1, pp. 49–56, Jan. 2020.
- [137] H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Optical-energy properties of CdSe thin films”, in *The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019)*, 2019, p. 553.
- [138] G. Il'chuk, V. Kus'nezh, R. Petrus, and S. T., “The Vapour Synthesis of CdTe Films from Elementary Components”, *Phys. Chem. solid state*, vol. 14, no. 1, pp. 127–131, 2013.
- [139] R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, and F. Honchar, “Electron Mobility in CdSe Crystal”, in *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2019, p. 324.
- [140] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, “Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals”, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, pp. 4335–4351, Aug. 1993.
- [141] R. Y. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska,

- “Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 126, no. 3, pp. 220–225, Mar. 2019.
- [142] G. Morell *et al.*, “Raman spectroscopy of oxygenated amorphous CdTe films”, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 25, no. 3, pp. 203–207, Mar. 1994.
- [143] P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409.
- [144] S. Prabakar and M. Dhanam, “CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis”, *J. Cryst. Growth*, vol. 285, no. 1–2, pp. 41–48, Nov. 2005.
- [145] Ю. Г. Ахроменко, С. Н. Бекеша, Г. А. Ильчук, И. В. Курило, and С. П. Павлишин, “Формы роста кристаллов CdTe выращенных методом химических транспортных реакций”, *Физическая электроника*, no. 29, pp. 51–57, 1984.
- [146] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [147] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [148] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [149] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu”, *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 8, pp. 4199–4228, Oct. 1982.
- [150] M. I. Kolin’ko, O. V. Bovgyra, and M. Piasecki, “Optical constants of indium bromide”, *Low Temp. Phys.*, vol. 27, no. 2, pp. 153–157, Feb. 2001.
- [151] E. Wigner, “Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals”, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 678, 1938.
- [152] D. Ceperley, “Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte

- Carlo study in two and three dimensions”, *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 7, pp. 3126–3138, Oct. 1978.
- [153] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, Aug. 1980.
- [154] W. Kohn, “Elektronnaya struktura veshchestva — volnovye funktsii i funktsionaly plotnosti”, *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 172, no. 3, p. 336, 2002.
- [155] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, May 1981.
- [156] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, Oct. 1992.
- [157] M. Fuchs and M. Scheffler, “Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory”, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 119, no. 1, pp. 67–98, Jun. 1999.
- [158] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [159] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun. 1992.
- [160] J. P. Perdew *et al.*, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, Sep. 1992.
- [161] T. Asada and K. Terakura, “Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 23, pp. 15992–15995, Jun. 1993.
- [162] M. Eder, J. Hafner, and E. . Moroni, “Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films”, *Surf. Sci.*, vol. 423, no. 1, pp. L244–

- L249, Mar. 1999.
- [163] J. Pérez-Jordá and A. D. Becke, “A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 233, no. 1–2, pp. 134–137, Feb. 1995.
- [164] D. J. Chadi and M. L. Cohen, “Special Points in the Brillouin Zone”, *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 12, pp. 5747–5753, Dec. 1973.
- [165] B. Andriyevsky *et al.*, “Electronic Bands and Dielectric Functions of In_{0.5}Tl_{0.5}I Solid State Solution with Structural Defects”, *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 9, pp. 5586–5594, Sep. 2019.
- [166] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, Sep. 2009.
- [167] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, Apr. 1990.
- [168] “Cadmium telluride (CdTe) band structure”, in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–6.
- [169] I. V. Semkiv, B. A. Lukiyants, H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, A. I. Kashuba, and M. V. Chekaylo, “Energy Structure of β' -phase of Ag₈SnSe₆ Crystal”, *J. Nano-Electron. Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 01011-1-01011–5, 2016.
- [170] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976.
- [171] H. B. Schlegel, “Optimization of equilibrium geometries and transition structures”, *J. Comput. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 214–218, 1982.
- [172] A. Kashuba *et al.*, “Influence of Defective Formations on Photoconductivity of Layered Crystals with Cationic Substitution”, *J. Nano-Electron. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 06025-1-06025–4, 2018.
- [173] P. Lucas, “OPTICAL MATERIALS | Measurement of Optical Properties of Solids”, in *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, 2005, pp. 466–474.
- [174] В. П. Савчин, І. І. Іжнін, and М. М. Ваків, *Напівпровідникова фотоелектроніка*. Львів: ЛНУ імені Івана Франк, 2010.

- [175] T. Yamaguchi, K. Tsujita, S. Niiyama, and T. Imanishi, “Preparation of High Ga Content Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films by Sequential Evaporation Process Added In₂S₃”, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 02, no. 04, pp. 106–109, 2012.
- [176] R. Y. Petrus, I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, E. O. Zmiiovska, A. I. Kashuba, and I. Y. Lopatynskiy, “Influence of size effect on the optical characteristics of CdS thin films”, in *The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019)*, 2019, p. 554.
- [177] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [178] C. Santiago Tepantlán, A. M. Pérez González, and I. Valeriano Arreola, “Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis”, *Rev. Mex. Fis.*, vol. 54, no. 2, pp. 112–117, 2008.
- [179] A. Cortes, “Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 1–2, pp. 21–34, May 2004.
- [180] E. S. M. Goh, T. P. Chen, C. Q. Sun, and Y. C. Liu, “Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 2, p. 024305, Jan. 2010.
- [181] A. D. Yoffe, “Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems”, *Adv. Phys.*, vol. 42, no. 2, pp. 173–262, Apr. 1993.
- [182] H. Kim *et al.*, “Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, pp. 6021–6025, Nov. 2000.
- [183] Y. Akaltun, M. A. Yıldırım, A. Ateş, and M. Yıldırım, “The relationship between refractive index-energy gap and the film thickness effect on the characteristic parameters of CdSe thin films”, *Opt. Commun.*, vol. 284, no. 9, pp.

2307–2311, May 2011.

- [184] A. I. Kashuba *et al.*, “Specific features of content dependences for energy gap in $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state crystalline alloys”, *Acta Phys. Pol. A*, 2018.
- [185] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”, *J. Phys. E.*, vol. 16, no. 12, pp. 1214–1222, Dec. 1983.
- [186] J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, and F. Guiberteau, “Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 17, pp. 6013–6017, Jun. 2006.
- [187] S. Ilican, M. Gaglar, and Y. Gaglar, “Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method”, *Mater. Sci. Poland.*, vol. 25, no. 3, pp. 709–717, 2007.
- [188] C. Gumus, O. M. Ozkendir, H. Kavak, and Y. Ufuktepe, “Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method”, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 299–303, 2006.
- [189] V. V. Brus, Z. D. Kovalyuk, and P. D. Maryanchuk, “Optical properties of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ thin films prepared by electron-beam evaporation”, *Tech. Phys.*, vol. 57, no. 8, pp. 1148–1151, Aug. 2012.
- [190] V. V. Brus *et al.*, “Specific features of the optical and electrical properties of polycrystalline CdTe films grown by the thermal evaporation method”, *Phys. Solid State*, vol. 56, no. 10, pp. 1947–1951, Oct. 2014.
- [191] V. V. Brus, L. J. Pidkamin, S. L. Abashin, Z. D. Kovalyuk, P. D. Maryanchuk, and O. M. Chugai, “Optical constants and polarimetric properties of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ thin films”, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 11, pp. 1940–1945, Sep. 2012.
- [192] L. I. Nykyrui, R. S. Yavorskyi, Z. R. Zapukhlyak, G. Wisz, and P. Potera, “Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties”, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 92, pp. 319–329, Jun. 2019.
- [193] **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, “Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron

- sputtering”, *Funct. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 342–347, Jun. 2020.
- [194] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference, and diffraction of light*, 5th ed. New York: Pergamon Press, 1975.
- [195] A. Ashour, N. El-Kadry, and S. A. Mahmoud, “On the electrical and optical properties of CdS films thermally deposited by a modified source”, *Thin Solid Films*, vol. 269, no. 1–2, pp. 117–120, Nov. 1995.
- [196] S. H. Wemple and M. DiDomenico, “Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials”, *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 4, pp. 1338–1351, Feb. 1971.
- [197] C. Baban, G. I. Rusu, and P. Prepelita, “On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films”, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 817–821, 2005.
- [198] D. T. F. Marple, “Refractive Index of ZnSe, ZnTe, and CdTe”, *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 3, pp. 539–542, Mar. 1964.
- [199] S. Adachi, T. Kimura, and N. Suzuki, “Optical properties of CdTe: Experiment and modeling”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 5, pp. 3435–3441, Sep. 1993.
- [200] R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, and D. Lane, “Optical Design and Fabrication of Fully Sputtered CdTe/CdS Solar Cells”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 286, p. 012038, Mar. 2011.
- [201] T. M. Bieniewski and S. J. Czyzak, “Refractive Indexes of Single Hexagonal ZnS and CdS Crystals”, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 53, no. 4, p. 496, Apr. 1963.
- [202] S. Ninomiya and S. Adachi, “Optical properties of wurtzite CdS”, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1183–1190, Jul. 1995.
- [203] Я. О. Довгий and І. В. Кітик, *Електронна будова і оптика нелінійних кристалів: Монографія*. Львів: Світ, 1996.
- [204] A. Y. Fasasi *et al.*, “Synthesis and characterisation of Gd-doped BaTiO₃ thin films prepared by laser ablation for optoelectronic applications”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 10, pp. 1322–1329, Oct. 2009.
- [205] A. V. Franiv, V. Y. Stadnyk, A. I. Kashuba, R. S. Brezvin, O. V. Bovgira, and

- A. V. Futei, “Temperature behavior of thermal expansion and birefringence of In_xTl_{1-x}I-substitution solid solutions”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 123, no. 1, pp. 177–180, Jul. 2017.
- [206] В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, Г. А. Ільчук, and О. Я. Тузяк, “Вплив відпалу на оптичні властивості та дисперсію показника заломлення нанометрових плівок CdS”, *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 4, no. 3, p. 03014(4cc), 2012.
- [207] M. D. Archbold, D. P. Halliday, K. Durose, T. P. A. Hase, D. Smyth-Boyle, and K. Govender, “Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified chemical bath deposition process”, in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.*, pp. 476–479.
- [208] H. Metin and R. Esen, “Annealing studies on CBD grown CdS thin films”, *J. Cryst. Growth*, vol. 258, no. 1–2, pp. 141–148, Oct. 2003.
- [209] J. Han *et al.*, “Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 2, pp. 194–198, Feb. 2011.
- [210] J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, and A. Gavrilov, “Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath-deposited CdS films”, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7008–7012, Aug. 2008.
- [211] K. Mam, K. Durose, D. P. Halliday, and A. Szczerbakow, “A preliminary study of CdS for solar cells using combined TEM and cathodoluminescence”, *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 236–240, Jun. 2005.
- [212] O. Vigil, O. Zelaya-Angel, and Y. Rodriguez, “Changes of the structural and optical properties of cubic CdS films on annealing in H₂ and air atmospheres”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 259–262, Mar. 2000.
- [213] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, vol. 41B. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
- [214] Г. А. Ільчук *et al.*, “Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфїду”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 12, no. 4, pp. 908–912,

2011.

- [215] Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках*, Мир. Москва, 1973.
- [216] D. Gal, Y. Mastai, G. Hodes, and L. Kronik, “Band gap determination of semiconductor powders via surface photovoltage spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 10, pp. 5573–5577, Nov. 1999.
- [217] W. Ming-Dong *et al.*, “Determination of Thickness and Optical Constants of ZnO Thin Films Prepared by Filtered Cathode Vacuum Arc Deposition”, *Chinese Phys. Lett.*, vol. 25, no. 2, pp. 743–746, Feb. 2008.
- [218] N. B. Khelladi and N. E. C. Sari, “Optical Properties of ZnO Thin Film”, *Adv. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 1, Jan. 2013.
- [219] H. Il’chuk, A. Kashuba, R. Petrus, I. Semkiv, and N. Ukrainets, “Simulation the spectral dependence of the transmittance for semiconductor thin films”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 21, no. 1, pp. 57–60, Mar. 2020.
- [220] A. Danylov, H. Ilchuk, and R. Petrus, “Effect of HRT ZnO film on optical spectra of transmission and absorption in CdS/CdTe solar elements”, in *Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування : збірник тез міжнародної наукової конференції*, 2017, p. 163.
- [221] A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, and R. Y. Petrus, “Effect of HRT ZnO Film on Optical Spectra of Transmission in CdS/CdTe Solar Elements”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 133, no. 4, 2018.
- [222] E. Hecht, *Optics*, Addison-We. 2002.
- [223] A. Danylov, H. Ilchuk, and R. Petrus, “Surface patterning by three-beam laser interference lithography”, in *2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, (NAP 2017)*, 2017, p. 01PISERE02.
- [224] Р. Фаренбрух, А. Бьюб, *Солнечные элементы: теория и эксперимент*. Москва: Энерго-атомиздат, 1987.
- [225] Ю. Г. Полтавцев and А. С. Князев, *Технология обработки поверхностей в микроэлектронике*. Киев: Тэхника, 1990.
- [226] G. Il’chuk, I. Kurilo, R. Petrus’, V. Kusnezh, and I. Kogut, “The CdTe thin films

- for solar cells application growing on three dimensional Si-substrates”, in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference.*, 2013, p. 126.
- [227] Т. М. Станько, Г. А. Ильчук, І. В. Курило, В. В. Кусьнеж, and Р. Ю. Петрусь, “Створення тривимірних текстурованих кремнієвих підкладок для сонячних елементів”, in *V Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”*, 2012, p. 259.
- [228] С. М. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, Энергия. Москва, 1973.
- [229] A. G. Milnes and D. L. Feucht, *Heterojunctions and Metal Semiconductor Junctions*. Elsevier, 1972.
- [230] К. Л. Чопра, *Электрические явления в тонких пленках*. 1972.
- [231] Н. Ільчук, І. Курило, Р. Петрус’, and В. Куснеж, “The CdTe films deposition on three dimensional substrates for solar cells application”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, p. 56.
- [232] L. K. Orlov, N. L. Ivina, Y. N. Drozdov, and N. A. Alyabina, “Elastic stress relaxation in buffer layers based on porous strained InGaAs/GaAs superlattices”, *Tech. Phys. Lett.*, vol. 28, no. 12, pp. 1018–1020, Dec. 2002.
- [233] W. A. Jesser and D. Kuhlmann-Wilsdorf, “On the Theory of Interfacial Energy and Elastic Strain of Epitaxial Overgrowths in Parallel Alignment on Single Crystal Substrates”, *Phys. status solidi*, vol. 19, no. 1, pp. 95–105, 1967.
- [234] В. В. Novikov *et al.*, “Baric properties of InAs quantum dots”, *Semiconductors*, vol. 42, no. 9, pp. 1076–1083, Sep. 2008.
- [235] І. В. Курило and В. П. Алехин, *Структура и физико-механические свойства кристаллов и пленок соединений $A^{II}B^{VI}$* , Изд-Во МГИ. Москва, 2011.
- [236] А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [237] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, vol. 25. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [238] E. Hutter and J. H. Fendler, “Exploitation of Localized Surface Plasmon

- Resonance”, *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, Oct. 2004.
- [239] M. Green, *Third Generation Photovoltaics*, vol. 12. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [240] M. D. Yang *et al.*, “Improvement of conversion efficiency for multi-junction solar cells by incorporation of Au nanoclusters”, *Opt. Express*, vol. 16, no. 20, p. 15754, Sep. 2008.
- [241] B. J. Soller and D. G. Hall, “Scattering enhancement from an array of interacting dipoles near a planar waveguide”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, no. 10, p. 2437, Oct. 2002.
- [242] A. Feltrin *et al.*, “Advanced light trapping designs for high efficiency thin film silicon solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 219–227, Dec. 2013.
- [243] S. Underwood and P. Mulvaney, “Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids”, *Langmuir*, vol. 10, no. 10, pp. 3427–3430, Oct. 1994.
- [244] N. H. Luong, N. N. Long, L. Van Vu, N. H. Hai, P. T. Nghia, and N. T. Van Anh, “Metallic nanoparticles: synthesis, characterisation and application”, *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 3/4/5, p. 227, 2011.
- [245] E. Hutter and J. H. Fendler, “Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance”, *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, Oct. 2004.
- [246] S. W. Tong *et al.*, “Improvement in the hole collection of polymer solar cells by utilizing gold nanoparticle buffer layer”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 453, no. 1–3, pp. 73–76, Feb. 2008.
- [247] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, “Surface plasmon enhanced silicon solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 093105, May 2007.
- [248] K. R. Catchpole and S. Pillai, “Absorption enhancement due to scattering by dipoles into silicon waveguides”, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, p. 044504, Aug. 2006.
- [249] B. S. Luk’yanchuk *et al.*, “Extraordinary scattering diagram for nanoparticles near plasmon resonance frequencies”, *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 2, pp. 259–264,

Aug. 2007.

- [250] В. В. Климов, *Наноплазмоника*. М.: Физматлит, 2009.
- [251] Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, and М. Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. Київ: Наукова думка, 1999.
- [252] К. Борен and Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. М.: Мир, 1986.
- [253] J. Wang, W. M. Lau, and Q. Li, “Effects of particle size and spacing on the optical properties of gold nanocrystals in alumina”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 11, p. 114303, Jun. 2005.
- [254] B. Palpant *et al.*, “Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm”, *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 3, pp. 1963–1970, Jan. 1998.
- [255] Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука. М., 1982.
- [256] Ч. Киттель, *Введение в физику твёрдого тела*. Москва: Наука, 1978.
- [257] I. Bolesta, A. Demchuk, O. Kushnir, and I. Kolych, “Calculation methods at the plasmonic”, *Electron. Inf. Technol.*, no. 9, pp. 3–23, 2018.
- [258] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, Aug. 2000.
- [259] M.-C. Daniel and D. Astruc, “Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology.”, *ChemInform*, vol. 35, no. 16, Apr. 2004.
- [260] W. B. Caldwell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, J. C. Hulteen, and R. P. Van Duyne, “Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylazobenzenes on Au(111)/Mica Films: Surface-Enhanced Raman Scattering Response vs Surface Morphology”, *Langmuir*, vol. 10, no. 11, pp. 4109–4115, Nov. 1994.
- [261] W. R. Anderson, C. C. Bradley, J. J. McClelland, and R. J. Celotta, “Minimizing feature width in atom optically fabricated chromium nanostructures”, *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 3, pp. 2476–2485, Mar. 1999.
- [262] F. Munnik *et al.*, “High aspect ratio, 3D structuring of photoresist materials by

- ion beam LIGA”, *Microelectron. Eng.*, vol. 67–68, pp. 96–103, Jun. 2003.
- [263] I. Doron-Mor, Z. Barkay, N. Filip-Granit, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, “Ultrathin Gold Island Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties”, *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 18, pp. 3476–3483, Sep. 2004.
- [264] A. B. Danylov, R. Y. Petrus’, I. V. Semkiv, V. G. Haiduchok, and Y. A. Zhydachevskii, “Spectral and Morphology Analysis of Ultrathin Gold Films on Glass Substrate”, in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, p. 163.
- [265] Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, С. В. Токарев, and О. Я. Тузяк, “Одержання та оптичні властивості масивів наночастинок золота на скляних підкладках”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 4, pp. 943–946, 2012.
- [266] A. B. Danylov, R. Y. Petrus, V. G. Haiduchok, and M. M. Vakiv, “Optical properties of ultrathin Au films on lithium niobate substrate”, in *2016 International Conference on Electronics and Information Technology, EIT 2016 - Conference Proceedings*, 2016, p. 11.
- [267] Л. Холлэнд, *Нанесение тонких пленок в вакууме*. М.: Госэнергоиздат, 1963.
- [268] Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, and Р. Ю. Петрусь, “Ультратонкі острівкові плівки золота на скляних підкладках”, in *II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2013)*, 2013, p. 13.
- [269] Н. А. Іл’чук, В. В. Кус’неж, and Р. Ю. Петрус’, “The surface properties of gold nanoparticles arrays fabricated by thermal annealing of thin film”, in *The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013)*, 2013, p. 296.
- [270] G. Il’chuk, V. Kusnezh, and R. Petrus’, “The gold nanoparticles arrays on glass slides fabrication and properties”, in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference*, 2013, p. 259.
- [271] V. Kusnezh, H. Il’chuk, and R. Petrus’, “Fabrication and physical properties of

- the Au nanoparticles arrays on glass slides”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, p. 61.
- [272] H. A. Il'chuk, V. V. Kusnezh, R. Y. Petrus', and V. M. Rodych, “Gold nanoparticles arrays in CdS matrix: fabrication and properties”, in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, p. 100.
- [273] Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, and В. М. Родич, “Масиви наночастинок золота на напівпровідникових підкладках CdS”, in *III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2014, p. 175.
- [274] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 1998.
- [275] V. Kusnezh, H. Il'chuk, R. Petrus, and F. Tsyupko, “Nanocomposite CdS:Au NPs”, in *Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування*, 2017, p. 109.
- [276] A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, and V. G. Haiduchok, “Au/CdS/ITO/glass layered structure studies for CdS/CdTe solar cell manufacturing”, in *Proceedings of the 6th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2016*, 2016.
- [277] D. R. Myers, K. Emery, and C. Gueymard, “Revising and Validating Spectral Irradiance Reference Standards for Photovoltaic Performance Evaluation”, *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 126, no. 1, pp. 567–574, Feb. 2004.
- [278] G. P. Smestad *et al.*, “Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 4, pp. 371–373, Apr. 2008.
- [279] C. E. Housecroft and E. C. Constable, “The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 23, pp. 8386–8398, 2015.
- [280] М. Колтун, *Оптика и метрология солнечных элементов*. Москва: Наука, 1985.

- [281] Г. Раушенбах, *Справочник по проектированию солнечных батарей*, Энергоатом. Москва, 1983.
- [282] В. В. Мартинюк, Г. А. Ильчук, В. Д. Косенков, С. І. Круковський, М. В. Федула, and Р. Ю. Петрусь, *Нові матеріали та пристрої для сонячної енергетики : монографія*, ХНУ. Хмельницький, 2019.
- [283] Г. А. Ильчук, В. В. Кусьнеж, Р. Ю. Петрусь, and В. М. Родич, “Тривимірні сонячні елементи CdS/CdTe: одержання та електрофізичні характеристики”, in *6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*, 2013, p. 384.
- [284] V. V. Martynyuk, M. V. Fedula, R. Y. Petrus, D. A. Makaryshkin, and L. O. Kovtun, “Solar Cell Data Acquisition System”, in *The 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications*, 2019, pp. 140–145.
- [285] V. F. Gremenok, “Fabrication and Photoelectric Properties of the ZnO–Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunctions”, *Semiconductors*, vol. 39, no. 2, p. 202, 2005.
- [286] S. S. Li, “Metal–Semiconductor Contacts”, in *Semiconductor Physical Electronics*, New York, NY: Springer New York, pp. 284–333.
- [287] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley, 2006.
- [288] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford. Clarendon Press, 1988.
- [289] Р. Ю. Петрусь, “Створення та фотоелектричні властивості структур на основі багатокомпонентних халькогенідів”, *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія.*, no. XII, pp. 85–95, 2011.
- [290] G. Ilchuk, R. Petrus, V. Kusnesh, I. Kogut, and Y. Rud, “Photoelectric properties of self oxide/Cd_{1-x}MnxTe heterostructures”, *J. Phys. Stud.*, vol. 15, no. 4, 2011.
- [291] M. Uda, A. Nakamura, T. Yamamoto, and Y. Fujimoto, “Work function of polycrystalline Ag, Au and Al”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol.

- 88–91, pp. 643–648, Mar. 1998.
- [292] **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, F. Honchar, R. Lys, “Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties”, *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 03020-1-03020–6, 2019.
- [293] M. N. Solovan, G. O. Andrushchak, A. I. Mostovyi, T. T. Kovaliuk, V. V. Brus, and P. D. Maryanchuk, “Graphite/p-SiC Schottky Diodes Prepared by Transferring Drawn Graphite Films onto SiC”, *Semiconductors*, vol. 52, no. 2, pp. 236–241, Feb. 2018.
- [294] G. A. Il’chuk, V. V. Kus’nézh, R. Y. Petrus’, V. Y. Rud’, Y. V. Rud’, and V. O. Ukrainets, “Fabrication and properties of point structures formed on n-InSe single crystals”, *Semiconductors*, vol. 41, no. 10, pp. 1170–1172, Oct. 2007.
- [295] G. A. Il’chuk, R. Y. Petrus’, Y. A. Nikolaev, V. Y. Rud’, Y. V. Rud’, and E. I. Terukov, “Photosensitivity of surface-barrier and point structures on Cd $\langle inf \rangle 1 - X \langle /inf \rangle$ Mn $\langle inf \rangle x \langle /inf \rangle$ Te single crystals”, *Tech. Phys.*, vol. 53, no. 6, 2008.
- [296] M. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*. New York: Academic Press, 1970.
- [297] G. A. Il’chuk *et al.*, “Photoelectric cells based on n-Ox/n-InSe heterojunctions: Fabrication and properties”, *Semiconductors*, vol. 40, no. 11, 2006.
- [298] З. Д. Ковалюк, В. Б. Орлецький, О. М. Сидор, and Н. В.В., “Дослідження електричних та оптичних властивостей бар’єрів Шоткі In/p-CuInSe₂”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 4, no. 3, pp. 401–406, 2003.
- [299] G. A. Il’chuk, V. V. Kusnezsh, V. Y. Rud’, Y. V. Rud’, P. Y. Shapowal, and R. Y. Petrus’, “Photosensitivity of n-CdS/p-CdTe heterojunctions obtained by chemical surface deposition of CdS”, *Semiconductors*, vol. 44, no. 3, 2010.
- [300] Е. В. Кучис, *Методы исследования эффекта Холла*. 1974.
- [301] В. Склярчук, Ю. Плевачук, Г. Ільчук, and Р. Петрусь, “Електропровідність та термоЕРС розплавів CdTe”, *Вісник Національного університету „Львівська політехніка” Фізико-математичні науки*, no. 804, pp. 175–178, 2014.
- [302] E. Janik and R. Triboulet, “Ohmic contacts to p-type cadmium telluride and

- cadmium mercury telluride”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 12, pp. 2333–2340, Dec. 1983.
- [303] J. P. Ponpon, “A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride”, *Solid. State. Electron.*, vol. 28, no. 7, pp. 689–706, Jul. 1985.
- [304] M. K. Rabinal, I. Lyubomirsky, E. Pekarskaya, V. Lyakhovitskaya, and D. Cahen, “Low Resistance Contacts to p-CuInSe₂ and p-CdTe Crystals”, *J. Electron. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 893–897, Aug. 1997.
- [305] L. A. Kosyachenko and G. E.V., “Prospects for the Use of Thin-Film Cadmium Telluride in Solar Energetics”, *Ukr. J. Phys. Rev.*, vol. 7, no. 1, 2012.
- [306] T. D. Dzhafarov, S. S. Yesilkaya, N. Yilmaz Canli, and M. Caliskan, “Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 85, no. 3, pp. 371–383, Jan. 2005.
- [307] G. S. Khrypunov, E. I. Sokol, Y. I. Yakimenko, A. V. Meriuts, A. V. Ivashuk, and T. N. Shelest, “Solar-energy conversion by combined photovoltaic converters with CdTe and CuInSe₂ base layers”, *Semiconductors*, vol. 48, no. 12, pp. 1631–1635, Dec. 2014.
- [308] I. Lyubomirsky, M. K. Rabinal, and D. Cahen, “Room-temperature detection of mobile impurities in compound semiconductors by transient ion drift”, *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 6684–6691, May 1997.
- [309] G. S. Khrypunov, A. V. Meriuts, N. Klyui, T. Shelest, N. Deyneko, and N. Kovtun, “Development of back contact for CdS/CdTe thin-film solar cells”, *Funct. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 114–119, 2010.
- [310] О. П. Малик, Р. Ю. Петрусь, and В. М. Родич, “Розсіяння носіїв заряду на близькодючому потенціалі кристалічних дефектів в CdTe і CdS”, in *IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2016, p. 160.
- [311] A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, and B. S. Sokolovskii, “Parametric study of p-Cd_{1-y}Mn_yTe/n-CdTe graded bandgap solar cell”, in *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): international research and practice conference*, 2019, p. 501.

- [312] V. V. Kusnezh *et al.*, “Photosensitivity of the CdS:AuNPs/CdTe heterostructures”, in *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017)*, 2017, p. 115.
- [313] V. V. Kusnezh, H. A. Il’chuk, R. Y. Petrus’, E. Płaczek-Popko, K. Gwoźdź, and N. A. Zmiiovska, E.O. Ukrainets, “Electrical Properties of the CdS:Au NPs/CdTe Heterostructures”, in *XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2017, p. 121.
- [314] G. Friesen, M. . Özsar, and E. . Dunlop, “Impedance model for CdTe solar cells exhibiting constant phase element behaviour”, *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 303–308, Feb. 2000.
- [315] E. O. Зміївська *et al.*, “Імпедансна спектроскопія гетеропереходу CdS/CdTe”, in *Актуальні проблеми фундаментальних наук: Матеріали II-ї міжнародної наукової конференції (Луцьк-озеро “Світязь”)*, 2017, p. 46.
- [316] P. Hollins, “Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 44, no. 8, p. 853, Jan. 1988.
- [317] R. D. Armstrong, “Impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta*, vol. 33, no. 5, p. 725, May 1988.
- [318] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, and P. Nollet, “Analysis of CdTe solar cells in relation to materials issues”, *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 392–398, Jun. 2005.
- [319] A. DOLARA, R. FARANDA, and S. LEVA, “Energy Comparison of Seven MPPT Techniques for PV Systems”, *J. Electromagn. Anal. Appl.*, vol. 01, no. 03, pp. 152–162, 2009.
- [320] M. A. Eltawil and Z. Zhao, “MPPT techniques for photovoltaic applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 793–813, 2013.
- [321] F.-S. Pai, R.-M. Chao, S. H. Ko, and T.-S. Lee, “Performance Evaluation of Parabolic Prediction to Maximum Power Point Tracking for PV Array”, *IEEE Trans. Sustain. Energy*, Jan. 2010.
- [322] A. E.-S. A. Nafeh, “Hydrogen production from a PV/PEM electrolyzer system using a neural-network-based MPPT algorithm”, *Int. J. Numer. Model. Electron.*

- Networks, Devices Fields*, vol. 24, no. 3, pp. 282–297, May 2011.
- [323] І. К. Чернілевський *et al.*, “Спосіб та пристрій для відбору електричної енергії від фотоелектричного модуля”, UA107542C2, 2015.
- [324] В. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, М. В. Федула, and Р. Ю. Петрусь, *Науково-прикладні методи компенсації пікового навантаження електромереж на основі суперконденсаторів та сонячних модулів : монографія*, “Нілан-ЛТД. Вінниця, 2017.
- [325] R. Roehrig and J. Steger, “Circuit arrangement for a photovoltaic system”, US 7709727 B2, 2010.
- [326] T. Kobayashi, “Power generation system, and administration apparatus and administration method of power generation system”, US7456523B2, 2008.
- [327] Z. Moussaoui, W. Qiu, and J. Liu, “Apparatus and methodology for maximum power point tracking for a solar panel”, US8400134B2, 2013.
- [328] H.-K. Tsai, H.-C. Chen, and W.-T. Lin, “Flexible power apparatus”, US7808213B2, 2010.
- [329] H.-C. Chen, W. T. Lin, and H.-K. Tsai, “Flexible power supply apparatus”, EP2075895A3, 2011.
- [330] І. К. Чернілевський and П. Ф. Гнатенко, “Пристрій та спосіб отримання енергії від фотоелектричного перетворювача”, UA51651C2, 2002.
- [331] И. К. Чернилевский and П. Ф. Гнатенко, “Устройство и способ отбора электрической энергии от солнечной батареи”, RU2195754C2, 2002.
- [332] В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, and Р. Ю. Петрусь, “Високоєфективні системи енергоживлення військової апаратури в польових умовах від фотоелектричних модулів та суперконденсаторів”, in *V Міжнародна науково-практична конференція “Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки”*, 2017, pp. 165–167.
- [333] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module”, WO2015112107A4, 2015.
- [334] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for extracting electrical energy

- from photovoltaic module”, CA2937802A1, 2015.
- [335] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module”, US10141886B2, 2018.
- [336] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module”, EP3097621B1, 2018.
- [337] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for extracting electrical energy from the photovoltaic module”, ES2693748T3, 2018.
- [338] I. K. Chernilevskyy *et al.*, “Method and apparatus for taking out electric energy from photovoltaic module”, CN106104956B, 2019.

ДОДАТКИ

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Г. А. Ільчук, А. І. Кашуба, **Р. Ю. Петрусь**, and І. В. Семків, *Оптико-електронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію. Монографія*, Левада. Львів, 2020. ISBN 978-617-7527-78-6.
2. В. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, В. Д. Косенков, С. І. Круковський, М. В. Федула, and **Р. Ю. Петрусь**, *Нові матеріали та пристрої для сонячної енергетики : монографія*, ХНУ. Хмельницький, 2019. ISSN: 978-966-8776-44-1.
3. В. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, М. В. Федула, and **Р. Ю. Петрусь**, *Науково-прикладні методи компенсації пікового навантаження електромереж на основі суперконденсаторів та сонячних модулів : монографія*, “Нілан-ЛТД. Вінниця, 2017. ISBN 978-966-924-698-1.
4. H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, **R. Y. Petrus**, I. V. Semkiv, and V. G. Haiduchok, “Optical properties of CdSe thin films annealed in the CdCl₂ atmosphere”, *J. Phys. Stud.*, vol. 24, no. 3, p. 3705, 2020. <https://doi.org/10.30970/jps.24.3705>
5. H. Ilchuk, **R. Petrus**, A. Kashuba, I. Semkiv, and E. Zmiiovska, “Optical-energy properties of CdSe thin film”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 699, no. 1, pp. 1–8, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732532>
6. **R. Y. Petrus**, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and F. M. Honchar, “Optical Properties of CdS Thin Films”, *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 87, no. 1, pp. 35–40, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>
7. G. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovs'ka, “Peculiarities of the Optical and Energy Properties of Thin CdSe Films”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 128, no. 1, pp. 49–56, Jan. 2020. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20010105>
8. **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, “Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering”, *Funct. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 342–347, Jun. 2020. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.342>

9. **R. Y. Petrus**, H. A. Il'chuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and R. M. Lys, "Optical Properties of Materials for Solar Energy Based on Cadmium Chalcogenides Thin Films", *Phys. Chem. Solid State*, vol. 20, no. 4, pp. 367–371, Jan. 2019. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.367-371>
10. **R. Y. Petrus**, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, "Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering", *Opt. Spectrosc.*, vol. 126, no. 3, pp. 220–225, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>
11. H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, "Optical-Energy Properties of the Bulk and Thin-Film Cadmium Telluride (CdTe)", *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii*, vol. 16, no. 3, pp. 519–533, 2018.
12. H. Il'chuk, A. Kashuba, **R. Petrus**, I. Semkiv, and N. Ukrainets, "Simulation the spectral dependence of the transmittance for semiconductor thin films", *Phys. Chem. Solid State*, vol. 21, no. 1, pp. 57–60, Mar. 2020. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.57-60>
13. В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, Г. А. Ільчук, and О. Я. Тузяк, "Вплив відпалу на оптичні властивості та дисперсію показника заломлення нанометрових плівок CdS", *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 4, no. 3, p. 03014(4cc), 2012. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/820
14. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, and **R. Y. Petrus**, "Effect of HRT ZnO Film on Optical Spectra of Transmission in CdS/CdTe Solar Elements", *Acta Phys. Pol. A*, vol. 133, no. 4, pp. 981–983, 2018. DOI [10.12693/APhysPolA.131.981](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.981)
15. G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, V. V. Kus'nezh, **R. Y. Petrus**, I. T. Kogut, and T. N. Stan'ko, "Modeling and fabrication of three-dimensional silicon substrates with tailored shape and microtopography parameters for CdTe films", *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 239–246, Mar. 2013. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030047>
16. G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, **R. Y. Petrus**, and V. V. Kus'nezh, "Growth of CdTe films on Ni-coated microtextured silicon substrates", *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 559–565, Jun. 2014. <https://doi.org/10.1134/S0020168514060077>

17. G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, **R. Y. Petrus**, V. V. Kus'nezh, and T. N. Stan'ko, "Morphology, structure, and composition of polycrystalline CdTe films grown on three-dimensional silicon substrates", *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 329–334, Apr. 2013. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030059>
18. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, K. Kluczyk, K. Gwóźdz, **R. Yu. Petrus**, F. I. Tsyupko, P. Biegański, E. Płaczek-Popko, "Fabrication and photosensitivity of structures based on CdS: Au nano-particles nanocomposite", *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 471–476, May 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.321>
19. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and V. G. Haiduchok, "Influence of Annealing on the Structure of Ultrathin Gold Films on the Surface of Glass and CdS Substrates", *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 05011-1-05011–6, 2018. [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05011](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05011)
20. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, **R. Petrus**, "Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties", *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 03020-1-03020–6, 2019. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/1544
21. V. Kusnezh, A. Danylov, H. Il'chuk, and **R. Petrus**, "Fabrication and physical properties of Au nanoparticle arrays on glass slides for solar-cell application", *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 8, pp. 1574–1578, 2014, <https://doi.org/10.1002/pssb.201350173>
22. В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, Г. А. Ільчук, І. Р. Зачек, and В. М. Родич, "Масив наночастинок золота на напівпровідникових плівках CdS: одержання, морфологія та оптичні властивості", *Журнал нано- та електронної фізики*, vol. 6, no. 2, p. 02023(4cc), 2014.
23. **R. Petrus**, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, F. Honchar, R. Lys, "Surface-barrier Structures Au/n-CdS: Fabrication and Electrophysical Properties", *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 03020-1-03020–6, 2019. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(3\).03020](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03020)
24. G. Ilchuk, **R. Petrus**, V. Kusnesh, I. Kogut, and Y. Rud, "Photoelectric properties of self oxide/Cd_{1-x}Mn_xTe heterostructures", *J. Phys. Stud.*, vol. 15, no. 4, p. 4701 (2), 2011. <https://physics.lnu.edu.ua/jps/2011/4/pdf/4701-2.pdf>

25. G. A. Il'chuk, I. V. Kurilo, V. V. Kus'nezh, **R. Yu. Petrus**, P. I. Shapoval, R. R. Guminilovich, M. V. Partyka, and S. V. Tokarev, "Growth of thin CdS films on glass substrates via reaction of thiourea with cadmium acetate in aqueous solution", *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 8, pp. 762–767, Aug. 2014. <https://doi.org/10.1134/S0020168514080093>
26. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, T. O. Dubiv, **R. Yu. Petrus**, E. O. Zmiiovska, V. V. Kusnezh, N. A. Ukrainets, "Synthesis and Electrical Properties of Ag₈SnSe₆ Argyrodite Thin Films", *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 18, no. 1, pp. 78–83, Mar. 2017. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.78-83>
27. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, and **R. Y. Petrus**, "Lattice dynamic of Ag₈SnSe₆ crystal", *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, no. 3, 2016. p. 03005 (6cc). [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005)
28. I. V. Semkiv, B. A. Lukiyanets, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, and M. V. Chekaylo, "Energy Structure of β' -phase of Ag₈SnSe₆ Crystal", *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 01011-1-01011–5, 2016. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01011](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01011)
29. Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **Р.Ю. Петрусь**, О.Я. Тузяк, П.Й. Шаповал, С.В. Токарев, І.Т. Когут, "Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфід", *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 12, no. 4, pp. 908–912, 2011. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol12/1204-12.pdf>
30. В. Склярчук, Ю. Плевачук, Г. Ільчук, **Р. Петрусь**, "Електропровідність та термоЕРС розплавів CdTe", *Вісник Національного університету „Львівська політехніка” Фізико-математичні науки*, no. 804, pp. 175–178, 2014. <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/27327/1/24-175-178.pdf>
31. H. Ilchuk, V. Kusnezh, **R. Petrus**, and T. Stan'ko, "The Vapor Synthesis of CdTe Films from Elementary Components", *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 3, pp. 793–797, 2012. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/!1303-38.pdf>
32. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, С. В. Токарев, and О. Я. Тузяк, "Одержання та оптичні властивості масивів наночастинок золота на

скляних підкладках”, *Фізика і хімія твердого тіла*, vol. 13, no. 4, pp. 943–946, 2012. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/1304-16.pdf>

33. Спосіб та пристрій для відбору електричної енергії від фотоелектричного модуля. Чернілевський І.К., Токарев В.С., Токарев С.В., Селезньов О.М., Меньшенін П.Г., Ільчук Г.А., **Петрусь Р.Ю.**, Рудак В.О., Лобойко С.В., Янушевський Д.М. : Патент України на винахід UA107542C2. 12.01.2015.

34. Method and Apparatus for Extracting Electrical Energy from Photovoltaic Module / I. K. Chernilevskyy, V. S. Tokarev, S. V. Tokarev, O. M. Selezniiov, P. G. Menshenin, H. A. Ilchuk, **R. Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D. M. Ianushevskyy : China Patent CN106104956B Applicant or Patentee: Techinvest-Eco, Limited Liability Company, 2019-07-05.

35. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyy, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyy : United States Patent US 10141886 B2. 27.11.2018.

36. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyy, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyy : European Patent Certification EP 3097621 B1. 23.05.2018 Bulletin 2018/21.

37. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyy, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyy : Spain Patent ES2693748T3. 2018-12-13.

38. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyy, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Selezniiov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskyy : Canada Patent CA2937802 A1 30.07. 2015.

39. Method and apparatus for extracting electrical energy from photovoltaic module. I.K. Chernilevskyy, V.S. Tokarev, S.V. Tokarev, O.M. Seleznirov, P.G. Menshenin, H.A. Ilchuk, **R.Yu. Petrus**, V.O. Rudak, S.V. Loboyko, D.M. Ianushevskiy : Patent WO2015112107 A4. 30.07. 2015.
40. V. V. Martynyuk, M. V. Fedula, **R. Y. Petrus**, D. A. Makaryshkin, and L. O. Kovtun, “Solar Cell Data Acquisition System”, in *The 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications*, 2019, Metz, France, pp. 140–145.
41. A. Danylov, H. Ilchuk, and **R. Petrus**, “Surface patterning by three-beam laser interference lithography”, in *2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, (NAP 2017)*, 2017, Odessa, p. 01PISERE02.
42. A. B. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and V. G. Haiduchok, “Au/CdS/ITO/glass layered structure studies for CdS/CdTe solar cell manufacturing”, in *Proceedings of the 6th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, (NAP 2016)*, 2016, Lviv, p. 01NTF10.
43. A. B. Danylov, **R. Y. Petrus**, V. G. Haiduchok, and M. M. Vakiv, “Optical properties of ultrathin Au films on lithium niobate substrate”, in *2016 International Conference on Electronics and Information Technology, EIT 2016 - Conference Proceedings*, 2016, Odessa, p. 11.
44. V.V. Kusnezh, A.B. Danylov, H.A. Il’chuk, **R.Yu. Petrus**’, Optical properties of the CdS: Au NPs nanocomposite”, in *3rd international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015)*, 2015, Lviv, p. 116.
45. **R. Petrus**, A. Kashuba, I. Semkiv, and F. Honchar, “Electron Mobility in CdSe Crystal”, in *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2019, Ivano-Frankivsk, p. 324.
46. H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, “Optical-energy properties of CdSe thin films”, in *The international*

research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019), 2019, Lviv, p. 553.

47. Е. О. Зміювська, Г. А. Ільчук, Ф. І. Цюпко, **Р. Ю. Петрусь**, І. В. Семків, and А. І. Кашуба, “Синтез та структурні особливості плівок CdSe”, in *III Міжнародна наукова конференція Актуальні проблеми фундаментальних наук (АПФН-2019)*, 2019, Луцьк-Світязь, pp. 46–47.

48. **R. Y. Petrus**, I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, E. O. Zmiiovska, A. I. Kashuba, and I. Y. Lopatynskiy, “Influence of size effect on the optical characteristics of CdS thin films”, in *The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019)*, 2019, Lviv, p. 554.

49. Н. П’чук, І. Куріло, **R. Petrus**, and V. Kusnezh, “The CdTe films deposition on three dimensional substrates for solar cells application”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, Rzeszów, Poland, p. 56.

50. О. П. Малик, **Р. Ю. Петрусь**, В. М. Родич, “Розсіяння носіїв заряду на близькодіючому потенціалі кристалічних дефектів в CdTe і CdS”, in *IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2016, Кременчук, p. 160.

51. Г. П’чук, І. Куріло, **R. Petrus**, V. Kusnezh, and I. Kogut, “The CdTe thin films for solar cells application growing on three dimensional Si-substrates”, in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference.*, 2013 Ivano-Frankivsk, p. 126.

52. Т. М. Станько, Г. А. Ільчук, І. В. Курило, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, “Створення тривимірних текстурованих кремнієвих підкладок для сонячних елементів”, in *V Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”*, 2012, Одеса, p. 259.

53. А. В. Danylov, H. A. Ilchuk, **R. Y. Petrus**, and B. S. Sokolovskii, “Parametric study of p-Cd_{1-y}Mn_yTe/n-CdTe graded bandgap solar cell”, in *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): international research and practice conference*, 2019, Lviv, p. 501.

54. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, and В. М. Родич, “Тривимірні сонячні елементи CdS/CdTe: одержання та електрофізичні характеристики”, in *6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*, 2013, Чернівці, p. 384.
55. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus'**, E. Płaczek-Popko, K. Gwoźdź, and N. A. Zmiiowska, E.O. Ukrainets, “Electrical Properties of the CdS:Au NPs/CdTe Heterostructures”, in *XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, 2017, Ivano-Frankivsk, p. 121.
56. Ільчук Г. А., Іващишин Ф. О., Кусьнеж В. В., **Петрусь Р. Ю.**, Родич В. М., Семків І. В., “Імпедансна спектроскопія гетеропереходу CdS/CdTe”, in *Актуальні проблеми фундаментальних наук: Матеріали II-ї міжнародної наукової конференції*, 2017, Луцьк-озеро "Світязь", p. 46.
57. Kusnezh V. V., Il'chuk H. A., **Petrus' R. Y.**, Płaczek-popko E., Gwoźdź K., Zmiiowska E. O., Semkiv I. V., “Photosensitivity of the CdS:AuNPs/CdTe heterostructures”, in *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017)*, 2017, Chernivtsi, p. 115.
58. V. Kusnezh, H. Il'chuk, **R. Petrus**, and F. Tsyupko, “Nanocomposite CdS:Au NPs”, in *Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування*, 2017, Львів, p. 109.
59. V. V. Kusnezh, H. A. Il'chuk, **R. Y. Petrus'**, and F. I. Tsyupko, “Fabrication and properties of CdS films coated by Au nanoparticles array”, in *International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors*, 2016, Rzeszow, Poland, p. 45.
60. V. Kusnezh, H. Il'chuk, and **R. Petrus'**, “Fabrication and physical properties of the Au nanoparticles arrays on glass slides”, in *Symposium of nanostructured materials (NANO 2013)*, 2013, Rzeszów, Poland, p. 61.
61. H. A. Il'chuk, V. V. Kusnezh, **R. Y. Petrus'**, and V. M. Rodych, “Gold nanoparticles arrays in CdS matrix: fabrication and properties”, in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, Ivano-Frankivsk, p. 100.

62. A. Danylov, H. Ilchuk, and **R. Petrus**, “Effect of HRT ZnO film on optical spectra of transmission and absorption in CdS/CdTe solar elements”, in *Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування: збірник тез міжнародної наукової конференції*, 2017, Львів, p. 163.

63. A. B. Danylov, **R. Y. Petrus**, I. V. Semkiy, V. G. Haiduchok, and Y. A. Zhydachevskii, “Spectral and Morphology Analysis of Ultrathin Gold Films on Glass Substrate”, in *Physics and Thechnology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference*, 2015, Ivano-Frankivsk, p. 163.

64. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, П. Й. Шаповал, and Р. Р. Гумінілович, “Хімічне осадження тонких плівок кадмію сульфїду та селенїду на мікротекстурованих поверхнях”, in *II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2013)*, 2013, Кременчук, p. 14.

65. G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapoval, **R. Petrus**, R. Guminilovych, “The CdS thin films fabrication and properties”, in *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII міжнародної конференції*, 2011, Івано-Франківськ, p. 128.

66. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, В. М. Родич, “Масиви наночастинок золота на напівпровідникових підкладках CdS”, in *III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*, 2014, Кременчук, p. 175.

67. В. Мартинюк, Г. А. Ільчук, **Р. Ю. Петрусь**, “Високоєфективні системи енергоживлення військової апаратури в польових умовах від фотоелектричних модулів та суперконденсаторів”, in *V Міжнародна науково-практична конференція “Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки”*, 2017, Київ, pp. 165–167.

68. Г. А. Ільчук, В. В. Кусьнеж, **Р. Ю. Петрусь**, “Ультратонкі острівкові плівки золота на скляних підкладках”, in *II Міжнародна науково-практична*

конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (НМІТФ-2013), 2013, Кременчук, р. 13.

69. G. Il'chuk, V. Kusnezh, and **R. Petrus'**, “The gold nanoparticles arrays on glass slides fabrication and properties”, in *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference*, 2013, Ivano-Frankivsk, p. 259.

70. H. A. Il'chuk, V. V. Kus'nezh, and **R. Y. Petrus'**, “The surface properties of gold nanoparticles arrays fabricated by thermal annealing of thin film”, in *The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013)*, 2013, Bukovel, p. 296.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- XIII, XIV, XV, XVI, XVII International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk 2011, 2013, 2015, 2017, 2019);
- V Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (Одеса, 2012);
- Symposium of nanostructured materials, (NANO 2013) 21–22 (Rzeszów, Poland, 2013);
- 6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці 2013);
- II, III, IV Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (Кременчук, 2013, 2014, 2016);
- International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO) (Bukovel 2013, Lviv 2015, Chernivtsi 2017, Lviv 2019);
- International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP) (Lviv 2016, Odesa 2017);

- 2016 International Conference on Electronics and Information Technology, (EIT 2016), (Odessa 2016);
- International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensors (Rzeszow, Poland, 2016);
- II, III Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук” (Луцьк-Світязь, 2017, 2019)
- Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування (OMEE–2017) (Львів, 2017);
- V Міжнародна науково-практична конференція “Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки” (Київ, 2017);
- The 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS) (Metz, France, 2019).