Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Вакалюк Іванна Володимирівна

УДК 538.971:539.232-026.61(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

Структурні та оптичні властивості бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі

104 Фізика та астрономія
10 Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

Наукові керівники: Никируй Любомир Іванович, кандидат фізико-математичних наук, професор, Ільницький Роман Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор.

Івано-Франківськ – 2025

АНОТАЦІЯ

Вакалюк І.В. Структурні та оптичні властивості бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано - Франківськ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню морфології поверхні, структурних та оптичних властивостей бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS. Проведено аналіз дифузійних процесів, що відбуваються в шарах фотоелектричних плівок під час їх осадження методом термічного випаровування у вакуумі. На основі експериментальних досліджень та відповідних теоретичних розрахунків виконано моделювання фотоелектричної гетеросистеми CdTe/CdS у системі комп'ютерної симуляції SCAPS.

У вступі обґрунтовано актуальність дослідження, визначено об'єкт і предмет аналізу, сформульовано мету та основні завдання. Окреслено наукову новизну отриманих результатів, розкрито їхнє практичне значення. Подано відомості про публікації за темою дослідження та апробацію результатів дисертації.

У першому розділі представлено аналіз наукових джерел, які відображають сучасний стан дослідженої теми, проаналізовано стан альтернативної енергетики в Україні, зокрема розвиток та впровадження сонячних енергетичних технологій. Розглянуто основні тенденції, технологічні досягнення та перспективи впровадження інноваційних матеріалів. Проаналізовано основні ключові аспекти розвитку та перспективи використання тонкоплівкових сонячних технологій на основі CdTe, CIGS та їх ефективності. Наведено пошарову структуру і енергетичну зонну діаграму типових сонячних елементів. Особливу увагу приділено фізико-хімічним, структурним, електрофізичним, енергетичним характеристикам бінарних напівпровідникових сполук II-VI. Також проведено огляд джерел щодо впливу поверхневих ефектів

на електрофізичні параметри тонких плівок CdTe, що є ключовими факторами для оптимізації структури.

У другому розділі проведено аналіз досліджень, присвячених вивченню особливостей P–T–x діаграм фазової рівноваги системи Cd–Te, контролю відхилення від стехіометрії, описано технологічні аспекти синтезу. Розглянуто значення констант рівноваги, що дозволяють визначити оптимальні температурні умови випаровування бінарної сполуки. Описано методику проведення двотемпературного відпалу.

Детально розглянуто основні методи легування CdTe та вплив легуючих домішок на електричні, оптичні та структурні властивості матеріалу. Здійснено аналіз основних методів (фізичних та хімічних) осадження тонких плівок. Описано технологію отримання тонкоплівкових парофазних конденсатів за різних технологічних умов методом фізичного осадження у вакуумі. Наведено конструктивні особливості експериментальної установки, вказано на технологічні режими осадження та виконано їх модифікацію, відповідно до поставлених завдань. Розглянуто методику визначення мікротвердості тонких плівок за Віккерсом та товщини інтерференційним методом за допомогою мікроінтерферометра.

Проведено аналіз функціональних характеристик діагностичного обладнання, застосованого для структурного вивчення тонкоплівкових матеріалів. Розглянуто методи ідентифікації хімічного складу, оцінки морфологічних особливостей поверхні, а також дослідження механізмів зародження та росту тонких плівок. Наведено опис відповідного обладнання: атомно-силового мікроскопа (АСМ), скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), енергодисперсійного X- променевого аналізу (EDS) та X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS).

Розглянуто методи для визначення оптичних характеристик тонких плівок методами спектрофотометрії для вивчення оптичного поглинання та відбивання. Описано програмне середовище комп’ютерних симуляцій та базові принципи

SCAPS-1D, створене для моделювання електричних характеристик (на постійному та змінному струмі) фотоперетворювачів з гетеропереходами.

У третьому розділі наведено основні технологічні параметри отримані методом фізичного осадження у вакуумі тонких плівок CdS, CdTe, CdTe:In. Проведений експрес-аналіз поверхні свіжонапилених плівок отриманої за допомогою мікроскопа – твердоміра вказав на формування рівномірної поверхні без наявності структурних неоднорідностей, що підтверджує доцільність отримання плівок методом фізичного осадження у вакуумі. На основі даних Х-променевої фотоелектронної спектроскопії досліджено елементний склад плівок CdTe і CdS. Методом енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (EDS) встановлено масовий склад отриманих матеріалів. Показано, що склад є близьким до стехіометричного співвідношення. Методами скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії проаналізовано морфологію поверхні тонких плівок CdS і CdTe осаджених за різних технологічних факторів. Встановлено залежність морфології поверхні плівок від технологічних факторів осадження. Зокрема, для плівок CdS показано формування поверхневих утворень у формі «луски». Зокрема, плівки меншої товщини мають «лускоподібну» структуру, тобто конденсат утворює окремі пластини на поверхні плівки. Розмір цих пластин і сама їх наявність визначається часом осадження. Характерною особливістю методу термічного випаровування у вакуумі став висновок про те, що збільшення часу плівок осадження призводить до зменшення розмірів «луски» (зменшення латеральних розмірів поверхневих утворень). Ще одним важливим результатом дисертаційної роботи став висновок про те, що збільшення часу осадження призводить до розмитості контурів таких пластин, а для найбільш товстих плівок воно взагалі відсутнє. Таким чином, зі збільшенням тривалості осадження поверхневі пластинки поступово зменшуються в розмірах. А з товщини плівок понад 1000 нм пластинки вже не визначаються як окремі пласкі структури, і їх можна розглядати, як суцільну поверхню.

Проведено аналіз дефектної структури CdTe:In, який дає змогу коректно інтерпретувати оптичні властивості матеріалу та враховувати базові

характеристики дефектів під час комп'ютерного моделювання його фотоелектричних параметрів. Наведено рівняння електронейтральності та запропоновано моделі формування системи дефектів для CdTe легованого In (однозарядні вакансії у позиції кадмію та заміщення індієм вузлових атомів кадмію).

Отримано та досліджено характеристики фотоелектричної структури на основі гетеропереходу CdS/CdTe. Хімічний склад гетероструктури досліджено за допомогою ТЕМ у режимі зйомки високої роздільної здатності (HAADF). Проведений аналіз показав, що процес фізичного осадження у вакуумі призводить до активації дифузійних процесів між сусідніми шарами відносно CdTe, що викликало зміни в оптичних та електричних характеристиках цілої фотоелектричної гетероструктури. Дослідження підтверджує наявність дифузії сірки в матрицю CdTe. Формування шару $CdTe_{1-x}S_x$ відбувається поблизу межі розділу CdTe/CdS. Найбільш ймовірним механізмом є утворення проміжного шару Cd_5TeS_4, що зумовлене взаємною дифузією атомів сірки (S) і телуру (Te) між шарами CdTe та CdS.

Крім того, показано, що нагрівання скляної підкладки спричинює випаровування частини атомів купруму із контактного шару. При цьому формується проміжний шар Cu_xTe, який утворює зворотний контакт із нижчим питомим опором, формуючи сильно вироджені сполуки p+-Cu_xTe та наступний шар CdTe із легуючою домішкою Cu. Показано, що дифузія Cu в CdS викликає перекидання його по межах зерен, а дифузія Cu в плівку CdTe спричинює формування дефектів, які зменшують термін служби фотогенерованих носіїв. Таким чином, зроблено висновок, що коригуючи кількість надлишку атомів купруму, можна плавно впливати на властивості гетероструктури. Так, надлишок Cu спричинює пониження ефективності через збільшення рекомбінації носіїв, якщо має місце дифузія надлишку Cu до передньої області, а також через вплив на висоту бар'єру.

У четвертому розділі наведено спектри оптичного пропускання та відбивання тонких плівок CdS, CdTe та CdTe:In різної товщини нанесених на

скляні підкладки. Спектральні характеристики експериментально досліджено із використанням спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR. Оптичні властивості вивчали шляхом аналізу залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі. Тонкі плівки CdS характеризуються високою прозорістю в ближній інфрачервоній області спектра. Коефіцієнт пропускання отриманий в межах 70–95%, що свідчить про доцільність використання матеріалу як віконного шару в гетероперехідних сонячних елементах. Спостерігається різкий край оптичного поглинання близько 550 нм, що відповідає ширині забороненої зони CdS (2,4 еВ). Плівки CdTe мають високу прозорість у ближньому інфрачервоному спектрі та середній коефіцієнт пропускання, що варіюється від 57% до 80%. Усі плівки демонструють різкий край поглинання близько 850 нм, що узгоджується з шириною забороненої зони CdTe, незалежно від товщини плівки. Інтерференційні максимуми та мінімуми в спектрах оптичної прозорості свідчать про високу однорідність плівок по товщині. Спектр CdTe:In демонструє інтерференційні смуги при $\lambda > 800$ нм. Плівки мають високу прозорість у ближній інфрачервоній області з максимальним коефіцієнтом пропускання 93,02 % для зразка товщиною 540 нм.

Оптичні константи, зокрема коефіцієнт поглинання, показник заломлення, теоретичну товщину плівки та оптичну провідність, визначали за методом Сванеполя. Максимальний коефіцієнт поглинання тонких плівок CdTe легованих In становить 2,7 10^3 ($см^{-1}$) для зразка товщиною 580 нм. Проведено розрахунок оптичної ширини забороненої зони для CdS допомогою методики Таука, показано, що отримані значення добре узгоджуються з літературними даними.

Теоретично визначено характер поведінки показника заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок CdTe:In. Показано, що його значення зменшується зі збільшенням довжини хвилі і знаходиться в межах 2,54–2,62. Різке ж збільшення показника заломлення при довжині хвилі <900 нм зумовлене зменшенням пропускання поблизу краю власного поглинання.

Отримано значення оптичної ширини забороненої зони за допомогою методу Таука, які знаходяться в межах 2,27–2,61 еВ. Показано, що оптичне поглинання наближається до нуля при нижчих енергіях фотонів, але не до абсолютного нуля (ефект хвоста Урбаха).

За допомогою комп'ютерного середовища SCAPS змодельовано фотоелектричні характеристики, як для окремих шарів, так і для гетероструктур типу CdTe/CdS («передній контакт / скло / CdS / CdSTe / CdTe / задній контакт»). Показано можливість формування проміжного шару Cd_5TeS_4 за рахунок міжшарової дифузії, що підвищує ефективність гетеросистеми до 22,91%. Аналіз показав, що зміна товщини проміжного шару мало впливає на ефективність, але варіація ширини забороненої зони істотно змінює показники: зменшення ширини забороненої зони до 1,34 еВ знижує ефективність до 10,78%.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид кадмію, сульфід кадмію, оптичні властивості, гетероструктури, фотоелектрична комірка, структурні властивості, сонячні елементи, спектри пропускання, спектри відбивання.

SUMMARY

Vakaliuk I.V. Structural and optical properties of binary and doped thin films based on CdTe, CdS obtained by physical vapor deposition in vacuum. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences in the specialty 104 Physics and Astronomy. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is dedicated to the study of surface morphology, structural and optical properties of binary and doped thin films based on CdTe and CdS. An analysis of diffusion processes occurring in the layers of photovoltaic films during their deposition by thermal evaporation in vacuum was conducted. Based on experimental research and corresponding theoretical calculations, modeling of the CdTe/CdS photovoltaic heterostructure was carried out using the SCAPS computer simulation system.

The introduction substantiates the relevance of the research, defines the object and subject of analysis, and formulates the aim and main objectives. It outlines the scientific novelty of the obtained results and highlights their practical significance. Information is provided regarding publications on the research topic and the approbation of the dissertation results.

The first chapter presents an analysis of scientific sources reflecting the current state of research on the topic, as well as an overview of the status of alternative energy in Ukraine, with a particular focus on the development and implementation of solar energy technologies. It examines the main trends, technological achievements, and prospects for the introduction of innovative materials. Key aspects of the development and future potential of thin-film solar technologies based on CdTe and CIGS, along with their efficiency, are analyzed. The layered structure and energy band diagram of typical solar cells are provided. Special attention is given to the physicochemical, structural, electrophysical, and energetic characteristics of binary II-VI semiconductor compounds. A review of sources on the impact of surface effects on the electrophysical parameters of CdTe thin films is also included, as these are critical factors for optimizing the structure.

The second chapter provides an analysis of studies focused on the characteristics of the P–T–x phase equilibrium diagrams of the Cd–Te system and the control of deviations from stoichiometry. Technological aspects of synthesis are described. The significance of equilibrium constants is considered, enabling the determination of optimal temperature conditions for the evaporation of the binary compound. The methodology for performing two-temperature annealing is also outlined.

The main methods of CdTe doping and the influence of dopant impurities on the electrical, optical, and structural properties of the material are examined in detail. An analysis of the main methods (both physical and chemical) for thin film deposition is conducted. The technology for obtaining thin-film vapor-phase condensates under various technological conditions by physical vapor deposition in vacuum is described. The structural features of the experimental setup are presented, the technological deposition modes are specified, and their modification is carried out in accordance with

the research objectives. The methodology for determining the microhardness of thin films using the Vickers method, as well as thickness measurement using the interference method with a microinterferometer, is discussed.

An analysis of the functional characteristics of the diagnostic equipment used for the structural study of thin-film materials is presented. Methods for chemical composition identification, assessment of surface morphological features, and investigation of the nucleation and growth mechanisms of thin films are considered. A description of the relevant equipment is provided: atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Methods for determining the optical characteristics of thin films using spectrophotometry to study optical absorption and reflection are considered. The software environment for computer simulations and the basic principles of SCAPS-1D, developed for modeling the electrical characteristics (under direct and alternating current) of heterojunction-based photovoltaic devices, are described.

The third chapter presents the main technological parameters of thin CdS, CdTe, and CdTe:In films obtained by physical vapor deposition in vacuum. A rapid analysis of the surface of freshly deposited films, conducted using a microhardness tester-microscope, indicated the formation of a uniform surface without structural inhomogeneities, confirming the feasibility of using vacuum physical vapor deposition for film fabrication. Based on X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data, the elemental composition of CdTe and CdS films was investigated. The mass composition of the obtained materials was determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), showing a composition close to stoichiometric ratio.

The surface morphology of CdS and CdTe thin films deposited under various technological conditions was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). A dependence of surface morphology on the deposition parameters was established. In particular, for CdS films, the formation of surface structures resembling "scales" was observed. Thinner films exhibited a "scale-like" structure, where the condensate formed discrete platelets on the film surface. The

size and presence of these platelets were found to depend on the deposition time. A notable feature of the thermal vacuum evaporation method was the finding that increased deposition time led to a reduction in the size of the "scales" (i.e., a decrease in the lateral dimensions of the surface structures). Another important result of the dissertation was the conclusion that increasing the deposition time also led to blurring of the edges of these platelets, which were not distinguishable at all in the thickest films. Thus, with increasing deposition time, the surface platelets gradually decreased in size, and for films thicker than 1000 nm, the platelets were no longer distinguishable as separate flat structures and could be considered a continuous surface.

An analysis of the defect structure of CdTe:In was carried out, enabling accurate interpretation of the material's optical properties and consideration of the fundamental characteristics of defects during computer modeling of its photovoltaic parameters. The electroneutrality equation is presented, and models for defect system formation in indium-doped CdTe (single-charged vacancies in the cadmium position and substitution of indium for nodal cadmium atoms) are proposed.

The characteristics of a photovoltaic structure based on a CdS/CdTe heterojunction have been obtained and investigated. The chemical composition of the heterostructure was examined using transmission electron microscopy (TEM) in high-angle annular dark-field (HAADF) imaging mode. The analysis revealed that the process of physical vacuum deposition activates diffusion processes between adjacent layers with respect to CdTe, which leads to changes in the optical and electrical properties of the entire photovoltaic heterostructure. The study confirms the presence of sulfur diffusion into the CdTe matrix. The formation of a $CdTe_{1-x}S_x$ layer occurs near the CdTe/CdS interface. The most probable mechanism involves the formation of an intermediate Cd_5TeS_4 layer, resulting from mutual diffusion of sulfur (S) and tellurium (Te) atoms between the CdTe and CdS layers.

It was also demonstrated that heating of the glass substrate leads to the evaporation of a portion of copper atoms from the contact layer. As a result, an intermediate Cu_xTe layer is formed, which creates a back contact with lower specific resistivity, leading to the formation of heavily doped p+-Cu_xTe compounds and a

subsequent CdTe layer doped with Cu. It was shown that Cu diffusion into CdS induces grain boundary segregation, while Cu diffusion into the CdTe film leads to the formation of defects that reduce the lifetime of photogenerated carriers. Therefore, it was concluded that by adjusting the amount of excess copper atoms, it is possible to smoothly influence the properties of the heterostructure. An excess of Cu causes a decrease in efficiency due to increased carrier recombination – particularly if Cu diffuses into the front region – as well as due to its effect on the barrier height.

Chapter four presents the optical transmission and reflection spectra of thin films of CdS, CdTe, and CdTe:In of various thicknesses deposited on glass substrates. The spectral characteristics were experimentally studied using an Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR spectrophotometer. The optical properties were investigated by analyzing the wavelength dependence of the transmittance coefficient. CdS thin films exhibit high transparency in the near-infrared region of the spectrum. The transmittance coefficient was found to range from 70% to 95%, indicating the suitability of the material for use as a window layer in heterojunction solar cells. A sharp absorption edge is observed around 550 nm, corresponding to the bandgap of CdS (2,4 eV). CdTe films demonstrate high transparency in the near-infrared region, with an average transmittance ranging from 57% to 80%. All films show a sharp absorption edge around 850 nm, consistent with the bandgap of CdTe, regardless of film thickness. The presence of interference maxima and minima in the optical transparency spectra indicates high uniformity of the films in thickness. The CdTe:In spectrum displays interference fringes at wavelengths $\lambda > 800$ nm. The films exhibit high transparency in the near-infrared region, with a maximum transmittance of 93,02% for the sample with a thickness of 540 nm.

The optical constants, including the absorption coefficient, refractive index, theoretical film thickness, and optical conductivity, were determined using the Swanepoel method. The maximum absorption coefficient of indium-doped CdTe thin films was found to be $2,7 \times 10^3$ cm^{-1} for the sample with a thickness of 580 nm. The optical bandgap of CdS was calculated using the Tauc's method, and the obtained values show good agreement with data reported in the literature.

The wavelength-dependent behavior of the refractive index n(λ) of CdTe:In thin films was theoretically determined. It was shown that the refractive index decreases with increasing wavelength and lies in the range of 2,54-2,62. A sharp increase in the refractive index at wavelengths below 900 nm is attributed to a decrease in transmittance near the intrinsic absorption edge.

The optical bandgap values, obtained using the Tauc's method, range from 2,27 to 2,61 eV. It was demonstrated that the optical absorption approaches zero at lower photon energies but does not vanish completely, indicating the presence of the Urbach tail effect.

Photovoltaic characteristics were simulated using the SCAPS simulation environment for both individual layers and heterostructures of the CdTe/CdS type ("front contact / glass / CdS / CdSTe / CdTe / back contact"). The possibility of forming an intermediate Cd_5TeS_4 layer due to interlayer diffusion was demonstrated, which increases the efficiency of the heterostructure to 22,91%. The analysis showed that variations in the thickness of the intermediate layer have a minor impact on efficiency, whereas changes in the bandgap significantly affect performance: reducing the bandgap to 1,34 eV leads to a decrease in efficiency to 10,78%.

Keywords: thin films, cadmium telluride, cadmium sulfide, optical properties, heterostructures, photovoltaic cell, structural properties, solar cells, transmission spectra, reflection spectra.

Список опублікованих праць за темою дисертації

Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science:

1. Vakaliuk I.V., Yavorskyi R.S., Naidych B.P., Nykyruy L.I., Katanova L.O., Zamuruieva O.V. Optical properties of CdTe:In thin films deposited by PVD technique. Journal of Nano-and Electronic Physics. 2023. Vol 15, № 5. P. 05023. (Scopus).

DOI: https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05023

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85176566017&origin=resultslist

2. Mazur T.M, Mazur M.P, Vakaliuk I.V. Solar cells based on CdTe thin films (Part II). Physics and Chemistry of Solid State. 2023. Vol. 24, № 1. P. 134-145. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.134-145

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85160326777&origin=resultslist

3. Vakaliuk I.V., Yavorskiy R.S., Nykyruy L.I., Naidych B.P., Yavorskyy Ya.S. Morphology and optical properties of CdS thin films prepared by Physical Vapor Deposition method. Physics and Chemistry of Solid State. 2022. Vol. 23, №. 4. P. 669-677. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.669-677

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145557043&origin=resultslist

4. Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique. Physics and Chemistry of Solid State. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.209-216

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145557043&origin=resultslist

Статті у фахових виданнях України (категорія Б):

1. Вакалюк І., Яворський Р., Замуруєва О., Катанова Л., Скіпальський, М. Фотовольтаїчні матеріали: поточні ефективності та майбутні виклики. Фізика та освітні технології. 2023. № 3. С. 3–12.

DOI: https://doi.org/10.32782/pet-2023-3-1

URL: http://journals.vnu.volyn.ua/index.php/physics/article/view/1466

2. Олексин Ж.Р., Никируй Л.І., Яворський Р.С., Малярська І.В., Матківський О.М., Замуруєва О.В., Федосов С.А. Моделювання впливу

параметрів буферного шару на властивості фотоелектричної комірки. Наукові нотатки. 2021. № 72. С. 204-2016.

DOI: https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.31

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/698

Публікації, що засвідчують апробацію результатів дослідження

1. Вакалюк І.В., Яворський Р.С., Грицяк М.Д., Глеб В.Ф., Никируй Л.І., Федосов С.А. Особливості фотоелектричних характеристик гетероструктури Pt/CdS/CdTe/Cu/glass отриманої методом фізичного осадження з парової фази. VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи»: матеріали конф. (м. Луцьк, 18-19 жовтня 2024 р.). Луцьк, 2024. С. 19-21.

URL: https://drive.google.com/file/d/1Vb5l3wdr-ZPvTvxiBzYdQxY4C_V5Autq/view?pli=1

2. Скіпальський М., Замуруєва О., Яворський Р., Вакалюк І. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі CdTe. VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2023): матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2023 р.). Дніпро, 2023. С. 208-209.

URL: https://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/2023/materiali%20konf/25_MEICS-2023.pdf

3. Vakaliuk I.V., Yavorskyi R.S., Naidych B.P., Nykyruy L.I., Katanova L.O., Zamuruieva O.V. Optical and photoelectric properties of CdTe:In thin films deposited by PVD technique. IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties: materials of conf. (Bratislava, Slovakia, 10-15 September 2023). Bratislava, Slovakia, 2023. P. 10nee-50.

URL: https://ieeenap.org/data/Book_of_Abstracts_NAP_2023.pdf

4. Vakaliuk I.V., Nykyruy L.I., Yavorskyi R.S., Fedosov S.A., Hrytsyak M.D., Ilnytskiy R.V. Features of In Doping on Spectral Properties of CdTe Thin Films. XIX International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and

Nanosystems": materials of conf. (Ivano Frankivsk, 9-14 October 2023). Ivano Frankivsk, 2023. P. 92.

URL: https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2023/10/abstract-book_2023.pdf

5. Vakaliuk I.V., Nykyruy L.I., Ilnitsky R.V., Naidych B.P., Yavorskyi R.S., Matkivskyi O.M., Katanova L.O. The morphology investigation of the cadmium sulphide thin films for solar cell applications. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2022)": materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25-27 August 2022). Lviv, Ukraine, 2022. P. 393.

URL: https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf

6. Nykyruy L.I., Yavorskyi R.S., Wisz G., Sawicka-Chudy P., Vakaliuk I.V., Naidych B.P., Yavorskyi Ya.S. Morphology and Growth Mechanisms of CdTe Thin Film. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2022)": materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25-27 August 2022). Lviv, Ukraine, 2022. P. 347.

URL: https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf

7. Maliarska I. V., Ilnitsky R.V., Naidych B.P., Matkivskiy O. M., Zapukhlyak Z. R., Katanova L. O. Optical and photoelectric properties of the CdTe: Cu layer. 9th International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021): materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2021). Lviv, Ukraine, 2021. P. 347.

URL: https://kfa.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/198/2025/04/23.pdf

8. Maliarska I.V., Ilnytskiy R.V., Oleksyn Z.R., Nykyruy L.I., Yavorskiy R.S. SCAPS modelling of the photovoltaic properties of the Copper dopind of CdTe films. XVIII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems": materials of conf. (Ivano Frankivsk, 11-16 October 2021). Ivano Frankivsk, 2021. P. 188.

URL:https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf

9. Maliarska I., Mazur T., Turovska L., Prokopiv V. Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf. (Rzeszow, Poland, 7-8 June 2018). Rzeszow, Poland, 2018. P. 20.

URL: https://kfa.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/198/2025/04/tezy-rzeszowska-konferencja-2018.pdf

10. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 299-300.

URL: http://lib.pu.if.ua:8080/bitstream/123456789/7062/1/MEICS-2017.pdf

11. Прокопів В.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М. Малярська І.В. Дефектна підсистема і кристалохімічна модель амфотерної дії домішки вісмуту у плюмбум та станум телуридах. IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»: матеріали конф. (Кременчук, 26-28 травня 2016 р.) Кременчук, 2016. С. 144-145.

URL: http://lib.pu.if.ua:8080/handle/123456789/7083

12. Prokopiv V.V., Pysklynets U.M., Starko I.Yu., Maliarska I.V. Quasi-Chemical Anayisis of Point Defects in Cadmium Telluride Crystals Doped by Bromine. XV International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». Ivano-Frankivsk, 2015. P. 284.

URL: http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/7065/1/%d0%a2%d0%b5%d0%b7%d0%b815_PRK_1.pdf

ЗМІСТ

Перелік скорочень і умовних позначень 19
Вступ 20
Розділ 1. Напівпровідникові матеріали на основі сполук II-VI для фотоелектричного перетворення енергії 27
1.1. Альтернативна енергетика та сонячна енергетика в Україні: дослідження та застосування 27
1.2. Розвиток та перспективи сонячної тонкоплівкової енергетики 31
1.3. Особливості бінарних напівпровідникових сполук II-VI: кристалічна структура, енергетичні та електрофізичні характеристики 40
1.4. Характеристики легованих матеріалів на основі системи CdTe 46
1.5. Фотоелектричні параметри тонких плівок та гетеросистем на основі CdTe 49
1.6. Роль поверхні у модифікації електрофізичних властивостей тонких плівок на основі CdTe 52
Розділ 2. Синтез, осадження, легування та дослідження оптичних параметрів тонких плівок на основі сполук II-VI 55
2.1. Діаграми стану та синтез бінарного CdTe 55
2.2. Методи легування CdTe 62
2.3. Технологічні особливості напилення тонких плівок та гетеросистем сполук II-VI 68
2.4. Методи дослідження структурних характеристик тонких плівок на основі напівпровідників II-VI 73
2.4.1. Мікротвердість 74
2.4.2. Морфологія поверхні та її зв’язок із технологічними факторами осадження 78
2.4.3. Хімічний склад тонких плівок 81
2.5. Методи аналізу оптичних характеристик тонких фотоелектричних плівок 85
2.6. SCAPS симуляції оптичних параметрів тонких плівок та фотоелектричних гетеросистем 91

Розділ 3. Особливості зародження, росту та структурних характеристик бінарних і легованих тонких плівок II-VI 98
3.1. Технологія отримання тонких плівок фізичним осадженням у вакуумі 98
3.2. Синтез та відпал вихідних матеріалів CdTe, CdS. 101
3.3. Структура та хімічний склад плівок CdTe і CdS 102
3.4. Особливості структурних характеристик легованого CdTe:In 116
3.5. Фотоелектрична гетероструктура CdS/CdTe/Cu 118
Розділ 4. Оптичні та фотоелектричні властивості тонких плівок на основі напівпровідників II-VI 128
4.1. Спектри поглинання та відбивання на основі бінарних плівок CdS, CdTe, CdTe:In 128
4.2. Аналіз спектрів пропускання для визначення оптичних констант методом Сванеполя 132
4.2.1. Тонкі плівки CdTe леговані In 133
4.2.2. Оптичні властивості тонких плівок бінарного CdS 141
4.3. Оптичні параметри гетеросистем типу CdS/CdTe 144
4.4. SCAPS моделювання фотоелектричних параметрів оптимізованих плівок та гетеросистем на основі II-VI 146
Висновки 151
Список використаних джерел 153
Додатки 178

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент;

ВДЕ – відновлювані джерела енергії;

СЕС – сонячні електростанції;

CIGS – селенід міді, індію та галію;

CdTe – телурид кадмію;

CdS – сульфід кадмію;

NREL – Національна лабораторія з відновлюваної енергетики;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

EDS – енергодисперсійна Х-променева спектроскопія;

XPS – Х-променева фотоелектронна спектроскопія;

ВУП – вакуумний універсальний пост;

SCAPS – симулятор ємності сонячного елемента.

ВСТУП

Актуальність теми. В умовах зростаючого енергетичного споживання та поступового виснаження запасів викопних палив, таких як вугілля, природний газ і нафта, постає необхідність переходу до альтернативних джерел енергії. Традиційні енергетичні ресурси не лише обмежені, а й спричиняють значний антропогенний вплив на довкілля, що призводить до екологічних та економічних проблем. Високий рівень викидів парникових газів, забруднення атмосфери та ґрунтових вод, а також нестабільність цін на викопні енергоносії обумовлюють актуальність досліджень у сфері відновлюваної енергетики.

Серед відновлюваних джерел енергії особливу увагу привертає сонячна енергетика, заснована на використанні невичерпного природного ресурсу – сонячного випромінювання. Сонячна енергія є стабільним і екологічно безпечним джерелом, що має значний потенціал для вирішення глобальних енергетичних потреб. Фотоелектричні системи, зокрема фотоелектричні модулі, відіграють ключову роль у процесі перетворення сонячної енергії в електричну, забезпечуючи високий рівень екологічної безпеки та енергоефективності. Традиційні кремнієві сонячні елементи, що широко використовуються у фотоелектричній енергетиці, характеризуються високими виробничими витратами, що зумовлює необхідність пошуку альтернативних технологічних рішень. Тонкоплівкові сонячні елементи другого поколінь забезпечують оптимальний баланс між ефективністю та собівартістю, що сприяє їх подальшому розвитку та інтеграції у сучасні енергетичні системи. Сонячні елементи на основі телуриду кадмію вважаються найефективнішими серед тонкоплівкових технологій завдяки високому коефіцієнту перетворення енергії, незначному впливу температури на їх продуктивність і здатності працювати в умовах слабкого освітлення. На сьогодні лабораторні прототипи досягли ефективності 23,1%, а промислові модулі – 19,9%. Попри це, теоретично можливий показник становить 32%, що відкриває перспективи для подальших удосконалень.

Одним із найбільш перспективних методів отримання тонких плівок CdTe і CdS є фізичне осадження у вакуумі, яке забезпечує високу чистоту матеріалу, контрольовану товщину та однорідну поверхню. Крім того, легування таких плівок дозволяє керувати їхніми структурними, оптичними та електрофізичними властивостями, що відкриває додаткові можливості для підвищення ефективності сонячних елементів.

У зв’язку з інтенсивним розвитком технологій у сфері відновлюваної енергетики, актуальним залишається питання оптимізації конструктивних параметрів фотоелектричних систем, підвищення їх ефективності та зниження собівартості виробництва електроенергії. Вдосконалення матеріалів, методів отримання тонкоплівкових шарів і структурних особливостей є пріоритетним напрямом наукових досліджень, спрямованих на підвищення ефективності фотоелектричних пристроїв.

Актуальність дослідження визначається необхідністю оптимізації параметрів тонких плівок CdTe і CdS, а також розширення їх можливостей шляхом легування. Дослідження структурних та оптичних характеристик, а саме впливу технологічних параметрів на їхні властивості, дозволяє не лише покращити ефективність існуючих фотоелектричних пристроїв, але й сприяти розвитку нових технологічних рішень у сфері сонячної енергетики.

Таким чином, у рамках даної дисертаційної роботи буде проведено комплексне дослідження структурних та оптичних властивостей бінарних і легованих тонких плівок на основі CdTe і CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі. Отримані результати сприятимуть глибшому розумінню фізичних процесів у таких матеріалах та допоможуть розробити рекомендації щодо їх застосування у високоефективних сонячних елементах.

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

Робота виконана у наукових лабораторіях Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і є складовою частиною внутрішньої кафедральної наукової теми: «Дефекти структури та фізико-хімічні властивості новітніх напівпровідникових матеріалів для застосувань у медицині та

енергетиці», номер державної реєстрації 0122U201231, науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук, професор Никируй Л. І.

Мета дисертаційної роботи – встановити закономірності впливу технологічних параметрів процесу фізичного осадження з парової фази у вакуумі на оптичні, структурні та фотоелектричні характеристики бінарних та легованих тонких плівок на основі CdTe, CdS та гетероструктур, які визначають їхню придатність для застосування в фотоелектричному перетворенні енергії.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі сформульовано наступні **завдання**:

1) отримати тонкі плівки бінарних та легованих напівпровідників на основі на основі CdTe, CdS методом фізичного осадження з парової фази за різних технологічних умовах;

2) провести комплексні експериментальні дослідження структури тонких плівок на різних етапах їх осадження, зокрема вивчити морфологію поверхні, механізми структуроутворення, а також хімічний склади;

3) визначити оптичні константи (показник заломлення (n), коефіцієнти поглинання (α) та оптичну провідність (σ_{opt}) за методом Сванеполя, а також енергетичні характеристики відповідно до теорії Таука та встановити закономірності змін цих параметрів під впливом технологічних факторів осадження;

4) дослідити залежність оптичних констант від товщини плівки на основі спектрального аналізу та визначити оптимальні технологічні параметри осадження для створення високоефективної фотоелектричної комірки;

5) провести комплексне дослідження формування дефектних комплексів у легованих плівках CdTe:In;

6) дослідити дифузійні процеси між шарами CdTe і CdS;

7) здійснити комп'ютерну симуляцію фотоелектричних характеристик отриманої гетероструктури у середовищі SCAPS з метою вибору оптимального складу шарів та матеріалу контакту для створення високоефективної фотоелектричної комірки.

Об’єкт дослідження – вплив різних технологічних параметрів осадження тонких напівпровідникових плівок і гетероструктур на їх оптичні і структурні властивості.

Предмет дослідження – взаємозв’язок між умовами отримання тонких плівок й гетероструктур сполук CdTe, CdS, та їх структурними, морфологічними та оптичними характеристиками (показником заломлення, коефіцієнти поглинання і пропускання, оптичною шириною забороненої зони).

Методи дослідження: тонкі плівки та гетероструктури для дослідження отримували фізичним осадженням у вакуумі (CdTe, CdS). Товщину плівок вимірювали за допомогою профілометра Bruker Dektak XT. Оптичні спектральні характеристики визначали з використанням спектрофотометра (Agilent Technologies Cary Series UV–Vis–NIR). Структуру та морфологію плівок досліджували за допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра (Nexus 412), скануючої електронної мікроскопії (CEM, Tescan Vega3) та атомно-силової мікроскопії (ACM, CSM Instrument technique). Хімічний склад плівок аналізували за допомогою енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (EDS, Quantax, Bruker Nano GmbH) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) з використанням високочутливого XPS-аналізатора AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd). Моделювання та оптимізацію фотоелектричної комірки проводили в професійному середовищі SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator). Для обчислення оптичних констант (показника заломлення, коефіцієнта поглинання та оптичної провідності) на основі аналізу інтерференційних картин використано теоретичний метод Сванеполя.

Наукова новизна дисертаційної роботи:

1. Проаналізовано дифузійні процеси, що відбуваються у шарах фотоелектричних плівок при їх осадженні методом термічного випаровування у вакуумі. Зокрема, обґрунтовано формування проміжних шарів типу Cu_xTe чи $CdTe_{1-x}S_x$. Причому, механізм дифузія міді в об’ємі CdTe сприяє утворенню шару Cu_2Te із високою рухливістю основних носіїв, а перехідний шар Cd_5TeS_4 суттєво покращує структурні та фотоелектричні параметри гетероструктури.

2. Виконано розрахунок оптичних констант, таких як показник заломлення n, товщина плівки d та коефіцієнт поглинання α для тонких плівок CdTe легованих індієм на основі методу Сванеполя.

3. Обґрунтовано технологічні режими осадження плівок CdS методом фізичного осадження у вакуумі, які характеризуються високим коефіцієнт пропускання у видимій та ближній інфрачервоній області (~70-95%). Показано, що мінімальне пропускання спостерігалося в ультрафіолетовій області при довжині хвилі менше 500 нм.

4. Досліджено, що легування плівок CdTe індієм призводить до утворення дефектів типу вакансій кадмію, що відповідає псевдобінарній сполуці CdTe-In_2Te_3 та сприяє збільшенню середнього коефіцієнта пропускання до 93,02%.

5. Проведено комп'ютерне моделювання фотоелектричних характеристик у середовищі SCAPS як для окремих шарів, так і для гетероструктури типу CdTe/CdS. Виконане у дисертаційній роботі моделювання показало ефективність перетворення енергії на рівні для гетероструктури типу CdTe/CdS на рівні ~ 23% із врахуванням проміжних шарів, шо формуються за рахунок взаємодифузії елементів у процесі осадження.

6. Проаналізовано вплив товщини проміжного шару та його ширини забороненої зони, яку можна змінювати контролем технологічних параметрів, на фотоелектричну ефективність.

Практичне значення дослідження полягає в тому, що в роботі запропоновано:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено вплив технологічних факторів на ефективність фотоелектричної комірки. Зокрема, SCAPS-симуляції дозволили визначити оптимальні товщини шарів, при яких можна отримати максимальні фотоелектричні ефективності. Товщина ж шару однозначно задається часом осадження, який є визначальним у технологічній карті осадження плівок. Зокрема, встановлено, що оптимальними товщинами є ~150 нм для контактного шару, ~50 нм для абсорбційного шару та 3-5 мкм для робочого шару CdTe.

2. Доповнено обґрунтування технологічних режимів осадження плівок з парової фази у відкритому вакуумі. Зокрема, показано, що плівки CdS, осаджені на скляні підкладки, характеризуються високим коефіцієнтом пропускання у видимій та ближній інфрачервоній області (~70-95%). Для плівок товщиною понад 500 нм характерна висока прозорість, що свідчить про можливість їх ефективного використання у якості абсорбційних шарів фотоелектричних елементів.

3. Показано можливість утворення проміжного шару Cd_5TeS_4 за рахунок міжшарової дифузії. Контроль технологічних режимів осадження плівок дозволяє плавно коригувати параметри плівки чи гетероструктури за рахунок зміни як товщини (час осадження матеріалу та його кількість), так і складу такого проміжного шару (від якого суттєво залежить значення ширини забороненої зони). Комп'ютерне моделювання показало, що за оптимальних умов можна отримати ефективність перетворення енергії на рівні 22,88% із фактором заповнення 69,7%.

4. Результати дисертаційного дослідження, які актуальні з навчально-методичної точки зору ввійшли у окремі розділи навчальних курсів для студентів Фізико-технічного факультету Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Зокрема, особливості SCAPS-моделювання та розрахунки оптичних характеристик включені у предмет «Основи фотоелектрики», а технологічні особливості формування шарів нанометрового діапазону методи дослідження структури плівок – у предмет «Наноматеріали і нанотехнології».

Особистий внесок здобувача. У наукових працях, написаних у співавторстві, здобувач безпосередньо брала участь у визначенні об'єктів дослідження, постановці наукових завдань, проведенні експериментальних робіт, включаючи синтез та отримання зразків, моделювання та виконання теоретичних розрахунків, здійснювала критичний аналіз отриманих результатів та їх наукову інтерпретацію.

Здобувачем проаналізовано актуальність теми дослідження та обґрунтовано її важливість з наукової та практичної точки зору [35, 118, 216]. Автор брала участь при проведенні експериментальної роботи з осадження досліджуваних тонких плівок та гетероструктури, здійснювала обробку експериментальних даних для розрахунку оптичних констант методом Сванеполя, враховуючи умови осадження [197, 198, 216], проводила моделювання характеристик фотоелектричної комірки.

Апробація результатів дисертації. Основні результати в дисертаційній роботі доповідалися на конференціях: International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 25-27 August 2022, 25 - 27 August 2021), IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (10-15 September 2023, Bratislava), International Freik Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems» (Ivano Frankivsk, 9-14 October 2023, 11-16 October 2021, 2015), Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszów, 7-8 June 2018), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи» (Луцьк, 18-19 жовтня 2024), Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 22-24 листопада 2023, 22-24 листопада 2017), IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, 26-28 травня 2016).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 18 наукових публікаціях, зокрема: 4 статті у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, 2 статті у фахових виданнях України (категорія Б) та матеріалах 10 міжнародних та 2 всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Дисертація викладена на 182 сторінках, основний зміст представлений на 130 сторінках, містить 60 рисунків, 13 таблиць і 217 бібліографічних посилань.

Розділ 1. Напівпровідникові матеріали на основі сполук II-VI для фотоелектричного перетворення енергії

1.1. Альтернативна енергетика та сонячна енергетика в Україні: дослідження та застосування

Альтернативні джерела енергії в останні роки отримали статус ключових чинників забезпечення енергетичної безпеки у світі. Розвиток альтернативної енергетики в Україні є важливим фактором зміцнення енергетичної незалежності та досягнення сталого розвитку держави. Сонячна енергетика країни, як одна з провідних галузей відновлюваної енергетики, має значний потенціал завдяки сприятливим кліматичним умовам і досить вигідному географічному розташуванню. У контексті кліматичних змін і викликів для енергетичної безпеки, питання розвитку відновлюваних джерел енергії набуває особливої актуальності. Глобальні екологічні проблеми, такі як зменшення запасів викопного палива, збільшення забруднення навколишнього середовища, викликали значне зацікавлення до відновлюваних, чистих і безпечних джерел енергії. Як показує статистика, для того, щоб зупинити глобальне потепління вище 1,5ºC, потрібно перевести 80% енергетичної інфраструктури на нульові викиди до 2030 року та досягти показника 100% до 2050 року [1]. Відновлювані джерела енергії (ВДЕ), такі як енергія вітру, сонця, гідротермальна, вважаються життєздатною альтернативою застосування традиційного викопного палива через їхній потенціал зменшувати рівень викидів парникових газів, покращувати енергетичну безпеку та сприяти економічному зростанню [2].

У сучасних умовах використання відновлюваної енергії значно підвищує безпеку енергопостачання, покращує соціально-економічну ситуацію. Україна належить до енергетично імпортозалежних держав, тому розвиток відновлюваної енергетики є важливим фактором підвищення її енергетичної безпеки. Скорочення імпорту дорогих енергоносіїв призводить до зменшення залежності України від інших країн і менш відчутного впливу енергетичної

кризи [3]. Відповідно, актуальними є дослідження стану та розвитку відновлюваної енергетики в Україні, які йдуть у розрізі виконання цілей сталого розвитку Організації Об'єднаних Націй (ООН).

Сонячна енергія є найпоширенішим і доступним джерелом для багатьох стійких, відновлюваних, чистих джерел енергії. Сонце у сторону Землі випромінює $3{,}8 \times 10^{23}$ кВт енергії, з яких приблизно 60% цієї кількості ($1{,}08 \times 10^{14}$ кВт) досягає земної поверхні. Приблизно 0,1% цієї енергії, якщо її перетворити з ефективністю 10%, вироблятиме у чотири рази більше від загальної світової потреби електроенергії, що становить приблизно 3000 ГВт [4]. Річне надходження сонячного випромінювання на територію України можна порівняти з країнами, які активно використовують сонячні колектори, такими як Швеція, Німеччина, США. Це робить всю територію України придатною для розвитку систем теплопостачання з використанням сонячної енергії.

Україна на сьогодні зробила важливі кроки на шляху трансформації енергетичного сектору країни в питаннях енергоефективності та енергонезалежності. Членство в Енергетичному Співтоваристві дає Україні змогу посилити конкуренцію на внутрішньому ринку, ознайомитися з європейськими технічними стандартами та прийняти їх, а також покращити умови для інвестицій. Для залучення інвесторів, зокрема іноземних, український ринок Україна гармонізує своє законодавство із європейським, надаючи бізнесу гарантії та стимули [5]. З метою стимулювання виробництва електроенергії з відновлюваних джерел, в Україні діє програма «зелений тариф» [6]. Згідно Енергетичної стратегії України на період до 2035 року, уряд постановив завдання збільшити частку відновлювальної енергетики в енергобалансі, не менше 12% на 2025 рік та 25% – до 2035 року [7].

При виборі типу та потужності сонячної енергетичної установки для певної місцевості в першу чергу слід орієнтуватись на питомі показники з надходження сонячної інсоляції в даній місцевості (середня добова, місячна і річна кількість прямої, розсіяного та сумарного сонячного випромінювання). Карта середньорічних показників сонячного потенціалу України відображає

розподіл сонячного випромінювання по території країни (рис.1.1) та зображує довгострокове середнє значення щорічних звітів щодо аналізу глобального горизонтального випромінювання (ГГВ).



Рис. 1.1. Карта глобального горизонтального випромінювання України [8].

Згідно із дослідженням, опублікованим у журналі "Космічна наука і технологія" у 2024 році, більша частина території України є сприятливою для розміщення сонячних електростанцій [8]. Найкращі умови спостерігаються у південних областях України, де інтенсивність сонячного випромінювання є найвищою. Щорічний обсяг сумарної сонячної енергії, яку отримує територія України, варіюється від 1 070 кВт·год/м² у північних регіонах до понад 1 400 кВт·год/м² в Автономній Республіці Крим [9].

Альтернативна енергетика в Україні демонструє значний розвиток, особливо в сегменті сонячної енергетики. Станом на початок 2024 року, встановлена потужність сонячних електростанцій (СЕС) становила 7,3 ГВт, що складає майже 90% загальної потужності об'єктів відновлюваної енергетики

країни [10]. Водночас, розвиток сонячної енергетики в Україні стикається з певними викликами, такими як нестача досвіду та кваліфікованих кадрів, недосконаліть законодавства у сфері альтернативної енергетики та обмежені державні стимули. Попри ці перешкоди, перспективи розвитку сонячної енергетики в Україні залишаються значними. Очікується, що до 2030 року встановлена потужність СЕС може зрости до 12,2 ГВт, що забезпечить близько 13,5 тисяч ГВт·год виробництва електроенергії. На рис. 1.2 зображено графік виробництва сонячної енергії в Україні за останні роки з СЕС.



Рис.1.2. Виробництво електроенергії в Україні з СЕС [10].

Таким чином, сонячна енергетика відіграє ключову роль у трансформації енергетичного сектору України, сприяючи підвищенню енергетичної безпеки, зменшенню викидів парникових газів і створенню нових робочих місць. Вона демонструє динамічний розвиток завдяки сприятливим природним умовам, державній підтримці та науково-технічним досягненням. Подальший розвиток цієї галузі зміцнить енергетичну безпеку країни, зменшить залежність від викопних ресурсів і сприятиме досягненню кліматичних цілей.

1.2. Розвиток та перспективи сонячної тонкоплівкової енергетики

Розвиток екологічно чистих енергетичних ресурсів як альтернативи викопному паливу став одним із пріоритетних завдань сучасної науки і техніки XXI століття. Серед широкого спектра проєктів у сфері відновлювальної енергетики, фотоелектричні системи є одними з найбільш перспективних. Технологія перетворення сонячної енергії досягла високого рівня розвитку: з'являються нові матеріали, процеси та технології, що забезпечують підвищення ефективності фотоелектричного перетворення та здешевлення кінцевого продукту. Однак однією з основних перешкод для широкомасштабного впровадження фотоелектричних систем є висока вартість фотоелектричних модулів. Одним із рішень для зниження цих витрат є розробка тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ), які дозволяють суттєво зменшити кількість використання матеріалів і енергії під час виробництва елементів та модулів. Можна умовно перелічити деякі ключові аспекти розвитку та перспективи тонкоплівкової сонячної технології:

1. Інновації в фотоелектричному матеріалознавстві: сучасні дослідження та розробки зосереджені на вивченні нових матеріалів для застосування у якості тонкоплівкових сонячних елементів, спрямованих на підвищення ефективності, стабільності та продуктивності. Такі матеріали, як телурид кадмію (CdTe), селенід міді, індію та галію (CIGS), а також перовскіти, привертають увагу через їхній потенціал у застосуванні для тонких плівок [11].

2. Покращення ефективності: хоча тонкоплівкові СЕ мають нижчу ефективність порівняно із кристалічними кремнієвими елементами, розвиток технології призвів до підвищення ефективності перетворення енергії. Поточні дослідження спрямовані на подальше підвищення значення ефективності, що робить тонкоплівкові сонячні елементи більш конкурентоздатними [12].

3. Спектр застосувань: тонкоплівкова сонячна технологія є універсальною та може бути інтегрована в різні практичні призначення, включаючи будівельні матеріали, одяг, портативні електронні пристрої [13-14].

4. Вплив на навколишнє середовище: тонкоплівкова сонячна технологія зазвичай має менше негативного впливу на навколишнє середовище під час виробничого процесу, у порівнянні із традиційними кремнієвими технологіями. Цей аспект узгоджується зі зростаючим акцентом на сталих та екологічно чистих енергетичних рішеннях [15-16].

5. Зростання світового ринку: Очікується, що ринок тонкоплівкових сонячних батарей зростатиме у всьому світі, оскільки технології розвиваються, витрати зменшуються, а уряди та підприємства продовжують інвестувати у відновлювані джерела енергії. Це зростання, ймовірно, сприятиме загальному розширенню сектору сонячної енергетики [17].

Розвиток сонячних елементів, як основного способу використання фотоелектричної технології, можна поділити на три етапи: моно- та полікристалічні пластини, тонкі плівки та органічні. Сонячні батареї першого покоління ґрунтуються на монокристалічних кремнієвих пластинах, полікристалічних кремнієвих підкладках та інших формах кристалічних кремнієвих матеріалів [18]. Батареї другого покоління переважно складаються із тонкоплівкових матеріалів, таких як аморфний кремній (α-Si), нанокристалічний кремній (nc-Si) легований воднем, телурид кадмію (CdTe) та селенід міді, індію та галію (CIGS) [19]. Третє покоління сонячних батарей базується на наукових і технологічних досягненнях, що спрямовані на розробку концептуально нових елементів або на виробництво інших високоефективних сонячних елементів, таких як перовскіти, елементи з квантовими точками та органічні сонячні елементи [20-21]. Сонячні фотоелектричні технології третього покоління спрямовані на подальше підвищення ефективності та усунення обмежень попередніх поколінь.

Сьогодні фотоелектрична індустрія базується, в основному, на кремнієвих технологіях (понад 90%) завдяки високій ефективності фотоелектричних пристроїв, виготовлених із цього напівпровідника та поставленій технології. Основним з недоліків використання Si в фотоелектричних елементах (ФЕ) є низьке поглинання через непряму заборонену зону. Тому виготовлення

фотоелектричних систем на основі цього напівпровідника потребує великої кількості матеріалу [22]. За допомогою тонкоплівкових технологій можна мінімізувати витрати на виробництво за рахунок зменшення кількості матеріалу. Частка ринку фотоелектричних панелей за різними технологічними групами представлена в табл.1.1.

Таблиця.1.1.

Частка ринку фотоелектричних панелей за технологічними групами (2014-2030).

<table>
<tr><th colspan="2">Технології</th><th>2014</th><th>2020</th><th>2030</th></tr>
<tr><td rowspan="4">На основі кремнію (c-Si)</td><td>Монокристалічні</td><td rowspan="4">92%</td><td rowspan="4">73,3%</td><td rowspan="4">44,8%</td></tr>
<tr><td>Полі- або мультикристалічні</td></tr>
<tr><td>Стрічковий кремній (ribbon-Si)</td></tr>
<tr><td>a-Si (аморфний/мікроморфний)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Тонкоплівкові</td><td>Кадмій телурид (CdTe)</td><td>5%</td><td>5,2%</td><td>4,7%</td></tr>
<tr><td>Селенід міді, індію та галію (CIGS)</td><td>2%</td><td>5,2%</td><td>6,4%</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Інші</td><td>Концентрована фотоелектрична енергія</td><td rowspan="4">1%</td><td>1,2%</td><td>0,6%</td></tr>
<tr><td>Органічні фотоелектричні / елементи чутливі до барвника.</td><td>5,8%</td><td>8,7%</td></tr>
<tr><td>Кристалічний кремній (передовий c-Si)</td><td>8,7%</td><td>25,6%</td></tr>
<tr><td>Альтернативи CIGS, важкі метали (наприклад перовскіт), нові сполуки III-V</td><td>0,6%</td><td>9,3%</td></tr>
</table>

Тонкоплівкові халькогенідні фотоелектричні технології є перспективними для високопродуктивного виробництва модулів великої площі та їх широкого застосування [23]. В останні кілька десятиліть було докладено багато зусиль для розробки тонкоплівкових сонячних елементів, через їх легку вагу та гнучкість [24]. У тонкоплівкових сонячних елементах шар, який поглинає сонячну енергію, знаходиться між двома контактними шарами. Інтерфейси між шарами можуть потребувати пасивації одним чи кількома додатковими шарами для зменшення рекомбінації на інтерфейсі, що призводить до підвищення ефективності перетворення. Тонкоплівкові технології створюються для того, щоб суттєво знизити вартість сонячних елементів, оскільки вони доступніші у виробництві завдяки меншим капітальним, енергетичним, транспортним і матеріальним витратам [25]. В даний час тонкоплівкові сонячні батареї з поглинаючими шарами на основі CIGS або CdTe, є комерційно більш популярними, ніж ті, що містять a-Si.

На рис. 1.3 наведено розвиток ефективності для різних тонкоплівкових технологій дослідницьких елементів, складений Національною лабораторією з відновлюваної енергетики (англ. National Renewable Energy Laboratory ((NREL)).

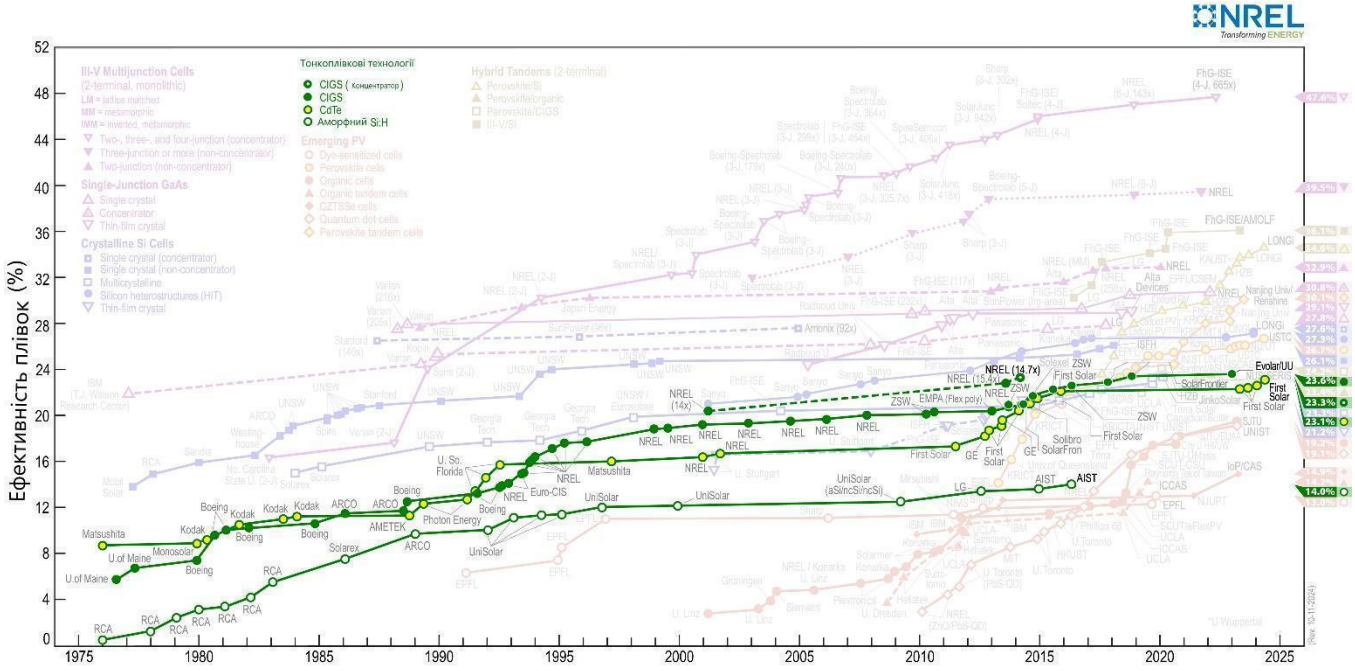
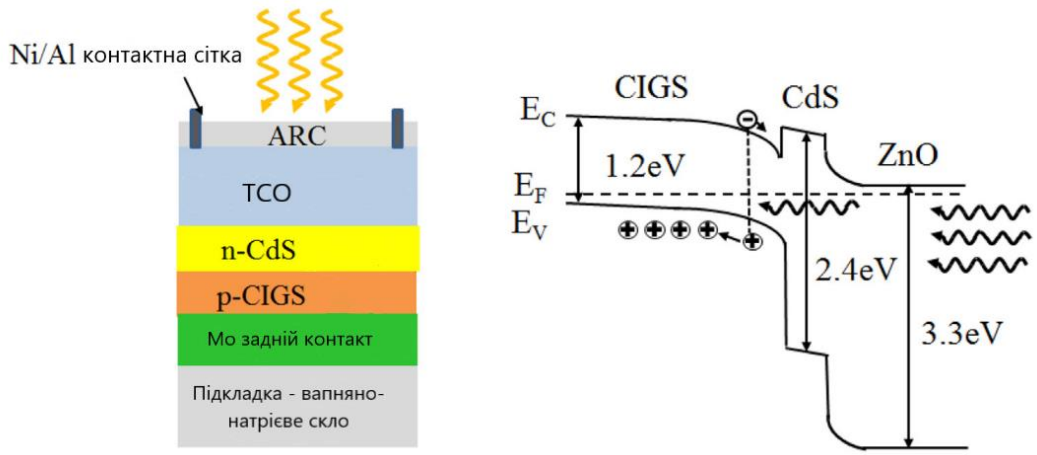


Рис. 1.3. Найкращі ефективності різних тонкоплівкових сонячних елементів, зафіксовані NREL [26].

Тонкоплівковий сонячний елемент селеніду міді, індію та галію використовується для перетворення сонячного світла в електричну енергію. CIGS – це напівпровідниковий матеріал із загальною формулою $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$, який має пряму заборонену зону з регульованою шириною в межах 1,0 - 1,7 еВ залежно від частки елементів у сполуці і високий коефіцієнт поглинання (3 - 6 $10^5 см^{-1}$) [27].

Фотоелектрична комірка CIGS складається з кількох тонких шарів різних матеріалів, нанесених на підкладку (рис.1.4.). Молібден (Mo) товщиною ~500 нм напилюють на вапняно-натрієве скло із подальшим осадженням шару поглинача p-CIGS (товщиною 2 мкм). Шар Mo служить зворотним контактом і відбиває більшість непоглиненого світла назад у CIGS.



а) б)

Рис. 1.4. Пошарова структура (а) і зонна діаграма (б) сонячного елемента на основі CIGS [28].

Для формування p-n- гетеропереходу зверху поглинача наноситься буферний шар сульфіду кадмію (CdS) товщиною ~50 нм, як правило, за допомогою методу хімічного осадження. За шаром CdS слідують віконні шари оксиду цинку (ZnO) і легованого алюмінієм оксиду цинку (ZnO:Al). ZnO:Al є прозорим провідним оксидом (англ. Transparent Conductive Oxide (TCO)), який

забезпечує передній контакт. Варто звернути увагу, що ZnO служить ізолятором між CdS і TCO, щоб запобігти небажаній дифузії елементів, таких як Al, у шар поглинача. Пристрій комплектується осадженням металевої сітки (наприклад, нікель-алюміній (Ni–Al), срібло (Ag) тощо) за допомогою термічного випаровування або електронного променя [28-29].

Під час освітлення світло проходить через вікно та буферні шари, перш ніж поглинатися шаром CIGS. Поглинання генерує електронно-діркові пари, які дрейфують до відповідних контактів, індукованих вбудованим електричним полем у гетеропереході. Потім електрони збираються шаром TCO і переносяться на металеву сітку, перш ніж рухатися через зовнішній контур і, нарешті, рекомбінувати з дірками на зворотному контакті Mo [30].

За останні роки ефективність перетворення електроенергії $Cu(In,Ga)Se_2$ безперервно покращувалась і стала однією з найбільш швидкозростаючих фотоелектричних технологій. Декілька ключових досягнень, а саме обробка лужними елементами після осадження вважається найважливішим відкриттям, що призвело до підвищення η сонячних елементів CIGS з 20,4% до 23,6% [31]. Для осадження CIGS можна використовувати підкладки зі скла, металевої фольги та полімерів. Сучасні сонячні елементи та модулі CIGS не тільки демонструють високу ефективність, але й стабільність комерційних продуктів та мають 25-річну гарантію на термін служби [32]. На початку 2023 року, в лабораторних умовах, сонячні елементи CIGS досягли ефективності 23,6 % для невеликої площі 0,9 $см^2$, а ефективність модуля площею 841 $см^2$ залишається на рівні 19,2% [33]. Незважаючи на те, що CE на основі CIGS є однією з добре впроваджених технологій, оціночна частка ринку становить лише близько 1%, що значно відстає від провідних світових фотоелектричних технологій на основі c-Si через високу вартість модуля CIGS [34]. Однак у технології CIGS є великі перспективи в майбутньому, особливо після розвитку тандему з перовскітними сонячними елементами (англ. Perovskite Solar Cells, PSC).

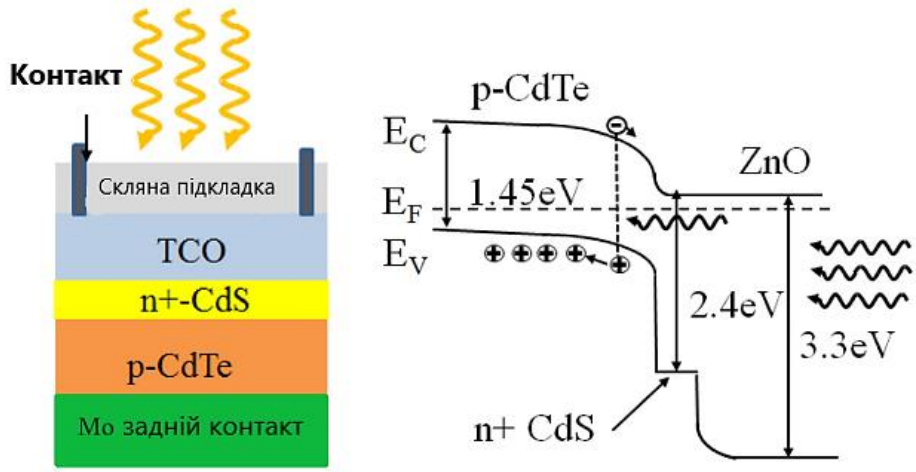
Технологія тонкоплівкових фотоелектричних елементів на основі телуриду кадмію наразі є провідною комерціалізованою технологією тонких

плівок серед десятки найкращих світових виробників. Це можна пояснити тим, що CdTe є міцним і хімічно стабільним матеріалом, який отримують за допомогою широкого спектру методів, що робить його ідеальним для виробництва [35]. Сонячний елемент CdTe є найкращим представником тонкоплівкових СЕ завдяки високій ефективності перетворення електроенергії (η), низькому температурному коефіцієнту та чудовій роботі в умовах слабкого освітлення. В даний час рекорд η для лабораторних тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe невеликої площі (0,45 $см^2$) становить 23,1% [36], а для комерційних модулів 19,9 %, але це ще далеко від максимального теоретичного значення в 32% [37]. Оцінивши параметри елемента з ефективністю 23,1%, напруга холостого ходу пристрою (V_{OC}) становила 0,8981 В, струм короткого замикання (J_{SC}) становив 31,56 $мА/см^2$, а коефіцієнт заповнення (FF) становив 79,6%. Значення J_{SC} і FF цієї тонкоплівкової сонячної батареї CdTe становлять 90% від обмеження Шоклі-Квейссера, однак V_{OC} становить лише 76% від своєї фундаментальної межі. V_{OC} тонкоплівкових сонячних елементів CdTe в основному обмежується такими факторами: низький час життя неосновних носіїв (менше 1 нс), низька концентрація носіїв (10^{14} $см^{-3}$) і неомічний зворотний контакт [38]. Усі три фактори тісно пов’язані з характеристиками шару матеріалу поглинача CdTe. Низькі концентрації носіїв можна ефективно підвищити легуванням CdTe [39]. Неомічні контакти можна покращити додаванням буферного шару на межі розділу CdTe [40-41]. Таким чином, його можна узагальнити у дві категорії: (1) легування p-типу для підвищення концентрації дірок у матеріалі CdTe; (2) пасивація, додавання буферного шару та шару, що відбиває електрони, а також й інші різноманітні ідеї для покращення регулювання системи дефектів у матеріалі CdTe.

Тонкоплівкові сонячні елементи на основі кадмій телуриду запропонував використовувати в 1956 році Лоферскі, оскільки зрозумів, що ширина забороненої зони CdTe добре узгоджується з сонячним спектром [42]. Крім того, CdTe можна легувати як n-, так і p-типом – фактор, якому не приділялося стільки уваги в контексті фотоелектричної системи. Розробка елементів CdTe

розпочалася в 1960-х роках з монокристала CdTe, еволюціонуючи від легованих дифузією p-n гомопереходів до гібридних тонкоплівкових/монокристалічних структур, спочатку у гомопереходах, а пізніше в конфігурації гетеропереходів [43]. Розроблена на початку 1970-х років, технологія тонкоплівкових фотоелектричних елементів на основі CdTe сьогодні є провідною технологією десятки найкращих світових виробників. У 1972 році Боннет і Рабенхорст розробили перший сонячний елемент CdTe з ефективністю 6%, який мав гетероперехід CdS/CdTe [44]. Мітчелл і співавтори у 1977 році повідомили про ефективність 7,9% при 85 мВт/см^2 освітлення сонячного симулятора, виміряна на комірці n-CdS/p-CdTe з покриттям оксиду індію та олова з гліцериновим покриттям проти відбивання.

Структурна та енергетична зонна діаграма типових сонячних елементів з гетеропереходом CdTe/CdS представлена на рис.1.5. Рекордна ефективність була отримана шляхом легування CdTe атомами фосфору [45]. Стандартну стадію обробки з використанням хлориду кадмію було замінено введенням невеликої кількості атомів фосфору в вузли кристалічної підґратки телуру.



а) б)

Рис. 1.5. Пошарова структура(а) та зонна діаграма(б) сонячного елемента CdTe [46].

Цей процес супроводжувався ретельним формуванням ідеальних поверхонь розділу між матеріалами з різними атомними відстанями. Крім того, на CdTe були нанесені шари нанокристалічного CdS. Було показано, що, незважаючи на те, що вони утворюють неідеальні гетероінтерфейси з 10% невідповідністю ґратки, демонструються чудові транспортні властивості переходу [46].

Шар CdTe працює у фотоелементі, як його активна частина, у якій відбувається основна генерація та накопичення носіїв, тоді як CdS n-типу провідності, який виконує роль віконного шару [47], повинен пропускати через себе більшість фотонів. Однак, CdS сильно поглинає світло для фотонів з енергією, яка перевищує ширину забороненої зони 2,4 еВ. Тому світло, яке поглинається цим шаром, є «паразитним поглинанням», оскільки фотогенеровані носії в ньому не накопичуються [48], обмежуючи густину струму короткого замикання. Збільшення ефективності сонячних елементів на основі CdTe в останні роки значною мірою пов’язано з покращенням густини струму короткого замикання (Jsc) у короткохвильовій області [49]. Крім того, при осадженні на межах розділу CdS/CdTe відбувається взаємодифузія, коли формуються утворюючи додаткові віконні шари $CdS_{1-x}Te_x$ та $CdTe_{1-x}S_x$ в шарі CdTe. Аналіз літератури показує, що шар $CdS_{1-x}Te_x$ є сильно дефектним і фотонеактивним [50]. Тому фотони, які будуть поглинатися цим шаром не генеруватимуть фотострумів. Відповідно, практично намагаються використовувати зменшення товщини шару CdS. Навпаки, введення сульфуру у CdTe призводить до зменшення ширини забороненої зони $CdTe_{1-x}S_x$ [51]. Цей шар вже є фотоактивним, тобто, дифузія сульфуру у базовий шар CdTe призводить до посилення фотоструму. Для реалізації такого ефекту бажано збільшувати введення S у CdTe, що дозволяє зменшити ширину забороненої зони. Проте розчинність сірки у кадмій телуриді є обмеженою, що створює технологічні труднощі у досягненні бажаних концентрацій.

Як і з будь-якою технологією, що розвивається, залишаються проблеми, такі як підвищення ефективності, вирішення потенційних екологічних проблем,

пов’язаних з певними матеріалами, і забезпечення довгострокової стабільності. Тим не менш, тонкоплівкова сонячна енергетика має значні перспективи у переході до більш стійкого та ефективного енергетичного ландшафту. Постійні дослідження та інвестиції в цій галузі, ймовірно, розкриють додатковий потенціал і сприятимуть широкому впровадженню тонкоплівкових сонячних технологій.

1.3. Особливості бінарних напівпровідникових сполук II-VI: кристалічна структура, енергетичні та електрофізичні характеристики

Типовими представниками напівпровідникових сполук II-VI є халькогеніди підгрупи кадмію та цинку. Вони інтенсивно вивчаються завдяки їхнім оптичним та електрофізичним властивостям. Напівпровідникові сполуки II–VI із широкою забороненою зоною є важливим класом матеріалів для застосування в електроніці, оскільки їхня заборонена зона може охоплювати широкий спектральний діапазон: ІЧ – видимий – УФ [52].

Сполуки групи II-VI утворюються шляхом комбінування металу підгрупи IIb (наприклад, Zn, Cd та Hg) з катіоном підгрупи VIa. До останнього відносяться, як правило, сульфур (S), селен (Se) або телур (Te) [53]. Прикладами таких матеріалів є CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe. Сполуки II–VI проявляють сильніший іонний зв’язок, ніж матеріали III–V, оскільки їхні складові елементи більше відрізняються за спорідненістю до електрона через їх розташування в періодичній системі. Але у загальному, такі сполуки (II-VI) являють собою суміш ковалентного та іонного типів хімічного зв’язку із переважаючою ковалентною складовою [54]. Це пояснюється тим, що елементи групи VI мають вищу електронегативність, ніж елементи групи II. Виражений іонний характер зв’язку сприяє сильному зв’язуванню валентних електронів з атомами кристалічної ґратки. Таким чином, ширина забороненої зони цих сполук більша, ніж у ковалентних напівпровідників зіставлених атомних мас. Крім того,

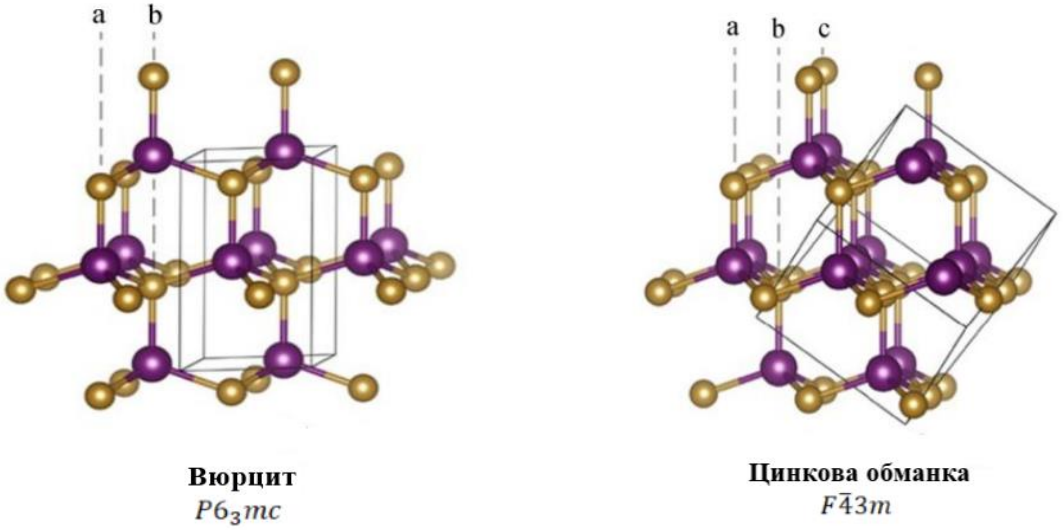
ефективна маса носіїв заряду у сполуках II-VI відносно висока, а час життя і довжина дифузії носіїв порівняно зі сполуками III-V є меншою [55].

Більшість перелічених вище матеріалів групи II–VI є прямозонними напівпровідниками, що характеризуються різким оптичним краєм поглинання та високим коефіцієнтом поглинання для фотонів з енергією, більшою за ширину їхньої забороненої зони. Завдяки цим властивостям вони широко застосовуються в оптоелектронних пристроях, таких як фотодетектори, світлодіоди та сонячні елементи [56, 57]. Енергетичні заборонені зони (Eg) цих сполук змінюються у межах від 1,46 еВ для CdTe до 3,68 еВ для ZnS, що й дозволяє охоплювати весь діапазон видимого спектру від інфрачервоного до ультрафіолетового у фотоелектронних пристроях II-VI [58].

Завдяки високому коефіцієнту оптичного поглинання, напівпровідника II-VI із товщиною близько 1 мкм достатньо для поглинання 99% падаючого випромінювання з енергією фотонів, вищою за енергію забороненої зони. Таким чином, ці матеріали широко застосовуються для тонкоплівкових оптичних пристроїв і є економічно вигідним підходом для використання у сонячній енергетиці [55]. Крім того, завдяки унікальним оптоелектронним властивостям, такі матеріали знаходять застосування в розробці високоефективних лазерів, зокрема синьо-зелених, а також світлодіодів, що працюють у різних спектральних діапазонах. Деякі сполуки II-VI, такі як ZnS та ZnO, завдяки своїм широким забороненим зонам, мають потенціал для генерації випромінювання в УФ-області спектра [59]. Сполуки CdS та ZnS виявилися корисними для виготовлення широкого спектру оптоелектронних пристроїв [60].

Майже всі сполуки II-VI кристалізуються таким чином, що кожен атом одного елемента знаходиться в центрі правильного тетраедра, вершини якого зайняті атомами іншого елемента. З таких тетраедрів можна утворити дві можливі структури: сфалерит (кубічний тип), просторова група $F43m$ (T_d^2) і в'юрцит (гексагональний тип), $P6_3mc$ (C_{6v}^4), як показано на рис.1.6 [61]. У структурі сфалериту (відома як структура цинкової обманки (ЦО)) атоми одного елемента розташовані у вузлах ГЦК-ґратки, а атоми іншого займають центри

чотирьох (загалом із восьми) маленьких кубиків. Координаційне число атомів обох елементів дорівнює 4. Структура сфалериту відрізняється від структури в'юрциту чергуванням атомів двох різних елементів. У сфалериті атоми розташовані один над одним, займаючи вузли решітки «a-b-c-a-b-c-», тоді як у в'юрциті це «a-b-a-b-».



а) б)

Рис. 1.6. Структура в'юрциту (а) та структура цинкової обманки (сфалериту) (б) сполук II-VI [61].

Подібність цих структур зумовлена однаковою кількістю атомів у першій і другій координаційній сферах. В обох структурах однакові координаційні числа: по 4 атоми в першій і по 12 – у другій координаційній сфері. Це означає, що кожен атом у другій координаційній сфері оточений 12 атомами того самого елемента. Характерні певні відмінності в розподілі атомів, які зумовлені різною упаковкою в кубічних і гексагональних кристалах. Основна різниця між структурами полягає у позиціях атомів у третій координаційній сфері, оскільки відстань від даного атома до його сусідів менша у структурі в'юрциту, ніж у структурі сфалериту [62]. Можна зазначити, що сполуки з великою різницею по

електронегативностях складових елементів зазвичай матимуть структуру в'юрциту.

У таких тетраедричних координованих сполуках II-VI зв'язок відбувається шляхом sp^3-гібридизації. Оскільки, неметали у сполуках II–VI мають високу електронегативність, електронна хмара між атомами, які беруть участь у зв'язку, тягнеться від металів до халькогенів. Тоді як у випадку атомів металу з сильною електропозитивною природою вони віддають два зовнішні s-орбітальні електрони атому халькогену, який заповнює зовнішню p-оболонку, і це робить обидва атоми подвійно зарядженими. Такі матеріали матимуть чисті іонні зв'язки з октаедричними координатами, а значення іонності Філіпса буде більше 0,9. Верхня межа для тетраедричної координації в шкалі іонності Філіпса становить 0,785, що є порогом для октаедричної координації [63]. З точки зору кристалохімії, існує безперервний перехід від структури сфалериту до структури в'юрциту. Низькотемпературна модифікація сполук II-VI належить до типу сфалериту, вони є стабільні, а високотемпературна – в'юрциту, отримана тільки в нерівноважних умовах при осадженні на охолоджену підкладку [64-65]. Однією із цікавих властивостей для деяких бінарних сполук II-VI є те, що при атмосферному тиску відбувається фазовий перехід до твердого стану нижче точки плавлення [66].

Стійкість фази залежить від умов росту монокристалу чи плівки, концентрації домішок, відхилення від стехіометрії. Надлишок халькогену має кубічну фазу, а надлишок металу є стабілізованою гексагональною фазою. Легування матеріалів донорними домішками (Al, In, Ga) призводить до стабілізації гексагональної фази, а легування акцепторними домішками (Cu, Ag, Au) стабілізує фазу сфалериту [58]. Фазовий перехід, який зумовлений домішками, залежить від утворення локальних дефектів у кристалічній ґратці [67]. Стабільною модифікацією CdS і CdSe при кімнатній температурі є структура в'юрциту, а для CdTe, ZnSe і ZnTe – структура цинкової обманки. Сульфід цинку може кристалізуватися в структурі цинкової обманки або

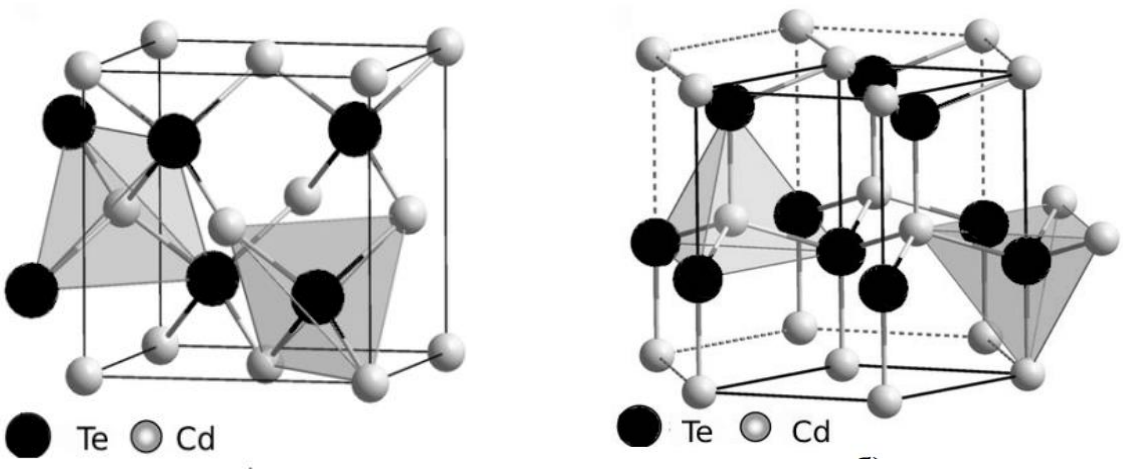
в’юрциту, залежно від умов отримання. Деякі основні фізико-хімічні властивості для сполук типу $A^{II}B^{VI}$ наведено у табл.1.2.

Таблиця.1.2.

Фізико-хімічні властивості сполук $A^{II}B^{VI}$ [57-58, 61, 64].

Характеристика		ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
Температура плавлення $T_{пл}$, К		2196	1793	1568	1873	1531	1365
ЦО	a, нм	0,5410	0,5669	0,6104	0,5825	0,6077	0,6481
В	a, нм	0,3823	0,3996	0,4270	0,4137	0,4299	0,4570
	c, нм	0,6260	0,6626	0,6990	0,6716	0,7011	0,7470
Стабільна фаза		В	ЦО	ЦО	В	В	ЦО
Густина ρ_0, г/см^3		4,0879	5,2621	5,6372	4,8208	5,660	5,856
Молярна маса μ, г/моль		97,46	144,35	192,99	144,477	191,37	240,01
Іонність за Філіпсом f_i		0,623	0,630	0,609	0,685	0,699	0,717
E_g, еВ (300 К)		3,68	2,67	2,26	2,42	1,70	1,46
Тип провідності		N	N	P	n	N	p, n
Спорідненість до електрона χ (еВ)		4,45	4,09	3,53	4,5	4,95	4,28
Ефективна маса електрона (m^*/m_0)		–0,40	–0,27	0,21	0,2	0,21	0,13
Холівська рухливість електронів 300 К (см^2/Вс)		165	500	340	340	650	1050

Кристалічна структура CdTe формується двома гранецентрованими ґратками кадмію і телуру, які зміщені одна відносно одної у сторону тілесної діагоналі куба на відстань, що дорівнює четвертині даної діагоналі. Кожен атом Cd(Te) має навколо себе чотири атоми Te(Cd), що знаходяться у вершинах правильного тетраедра на відстанях $\sqrt{3a}/4$, де a – параметр кубічної ґратки [68].



а) б)

Рис. 1.7. Дві модифікації кристалічної структури CdTe:
сфалерит (а) та в'юртцит (б) [69].

Електричні властивості сполук II-VI визначаються системою дефектів. Через іонну природу, дефекти є електрично активними в цих сполуках, а тип провідності пов'язаний із відхиленням складу від стехіометрії. CdSe, CdS, ZnSe і ZnS демонструють лише n-тип провідності, тоді як ZnTe має лише p-тип провідності [64]. CdTe – єдина сполука, яку можна легко легувати для отримання як n-, так і p-типу провідності. Якщо проаналізувати відносні атомні розміри металевого та неметалевого компонентів, то надлишок кадмію (металу) призводить до формування n-типу провідності, тоді як надлишок телуру (халькогену) сприяє p-типу провідності [70]. Крім того, відомо, що ці матеріали проявляють типову поведінку, зокрема самокомпенсацію, яка ускладнює ефективне легування. Однак оптичні характеристики у видимій області, такі як

пряма заборонена зона та високі коефіцієнти поглинання, роблять ці сполуки потенційними кандидатами для оптоелектронних застосувань.

CdS є важливим напівпровідником, який використовується в різних застосуваннях в електрооптиці, інфрачервоних пристроях і, головним чином, як проміжний шар у сонячних елементах, таких як CdTe, CIS, CIGS, а останнім часом і CZTS [71]. Об'ємний CdS є нестехіометричним напівпровідником n-типу з прямою шириною забороненої зони 2,42 еВ. В залежності від вибору методу синтезу та температури відпалу CdS кристалізується у двох модифікаціях: кубічній ґратці сфалериту та гексагональній – вюрциту [72]. Об'ємні кристали сполук II-VI можуть бути вирощені з парової, рідкої (розплавленої) і твердої фази. Тонкі плівки таких сполук вирощують, як правило, осадженням із парової фази [73].

1.4. Характеристики легованих матеріалів на основі системи CdTe

Тонкоплівковий сонячний елемент на основі CdTe є представником сонячних елементів другого покоління, який сьогодні виготовляють і застосовують у великих промислових масштабах. Однак, через низьку концентрацію фотогенерованих носіїв і короткий час життя неосновних носіїв у шарі поглинача, напруга холостого ходу та коефіцієнт заповнення комірки обмежені, що перешкоджає подальшому покращенню ефективності перетворення потужності комірки. Для усунення дефектів і недоліків шару поглинача зазвичай використовуються різні стратегії та методики, такі як легування, пасивація, додавання буферних шарів.

Кадмій телурид є одним з найперспективніших сполук серед напівпровідників типу II-VI, завдяки його властивостям, таким як широкий діапазон значень питомого опору (10^{-1} - 10^{10} Ом·см), можливість отримання матеріалу як n так і p-типу провідності, великий атомний номер, оптимальна ширина забороненої зони, здатність детектувати іонізуючі випромінювання, високе пропускання в ІЧ області, ефективне перетворення сонячної енергії в

електричну та ін. Знання природи точкових дефектів CdTe є необхідними для отримання матеріалу з прогнозованими оптичними та електричними властивостями. Адже спектри випромінювання і поглинання, ефекти захоплення нерівноважних носіїв, провідність, у значній мірі визначаються атомними дефектами [74]. Тип провідності матеріалу визначає величина та характер нестехіометрії при вирощуванні, легуванні та відпалі матеріалу. Інверсія типу провідності кристалів CdTe залежить від умов легування і відпалу, що свідчить про вплив власних атомних дефектів на електричні параметри. Власні точкові дефекти кристалічної ґратки, такі як вакансії металу і халькогену та міжвузлові атоми, зумовлюють тип і концентрацію вільних носіїв заряду в нелегованому телуриді кадмію [75].

У роботі [76] за допомогою квазіхімічних реакцій, змодельовано утворення точкових дефектів у кристалах CdTe:Br. Авторами розраховано концентраційну залежність точкових дефектів і вільних носіїв від технологічних факторів двотемпературного відпалу. На основі проведених розрахунків було встановлено, що легування CdTe бромом призводить до формування комплексу точкових дефектів, який включає донорні дефекти типу Br_{Te}^{+}, а також компенсуючі акцепторні дефекти $(2Br_{Te}^{+}V_{Cd}^{2-})^{0}$. Отримані результати свідчать, що зі зміною температурного режиму відпалу можна керувати концентрацією як точкових дефектів, так і вільних носіїв заряду. Це дозволяє оптимізувати електрофізичні характеристики матеріалу.

Значні зміни оптичних, електричних і механічних властивостей тонких плівок CdTe викликані легуванням. Елементи першої і п’ятої груп періодичної системи виконують роль акцепторів, а третьої і сьомої – донорів. Як донори використовують переважно Al, Ga, In, I та Cl, а як акцептори Li, Cu, Ag, N, P, Sb та As. Постійні дослідження властивостей тонких плівок пов'язані з легуванням, надлишком матеріалу, умовами осадження все ще є необхідними для достатнього розуміння цієї кореляції та контролю.

Через самокомпенсацію внутрішніх дефектів, наприклад, вакансій (V_{Cd}, V_{Te}), міжвузлових дефектів (Te_i) і меж зерен, для CdTe доволі складно досягти

високу концентрацію легування [77-78]. Типова концентрація акцепторів CdTe відносно низька, приблизно в діапазоні 1,0 × 10^{14} $см^{-3}$ – 8 × 10^{14} $см^{-3}$ [79]. Існує низка легуючих домішок, які застосовуються для збільшення концентрації акцепторів у тонкоплівкових структурах CdTe. До них належать мідь (Cu), золото (Au), срібло (Ag) та інші елементи, що сприяють утворенню рівнів акцепторного типу в забороненій зоні матеріалу. Введення цих домішок дозволяє покращити електричні властивості CdTe, зокрема підвищити концентрацію діркових носіїв заряду, що є критично важливим для створення високоефективних сонячних елементів і електронних пристроїв. Такі елементи, як Cu, Au, Ag є важливими легуючими добавками для матеріалів II–VI.

Купрум (Cu) є ефективною легуючою домішкою для формування p-типу провідності в тонких плівках CdTe, оскільки він може впроваджуватися в кристалічну ґратку двома основними способами: осідати у міжвузлях або займати вакансії Cd [80]. Оптимальне дозування міді є ключовим фактором у досягненні стабільних електричних параметрів тонкоплівкового CdTe. Відпал зразків є необхідний для дифузії та активації легуючої домішки. У різних роботах припускалося, що під час цього етапу Cu дифундує в CdTe [81]. Окамото та співавтори [82] запропонували, що легування Cu суттєво покращує густину струму короткого замикання (J_{sc}) і напругу холостого ходу (V_{oc}) сонячних елементів на основі CdTe/CdS. Це пояснюється тим, що введення Cu сприяє збільшенню концентрації дірок у CdTe, що покращує електричні параметри p-n переходу. Легування міддю вони досягли за допомогою термічної обробки після покриття підготовлених тонких плівок CdTe монобутиловим ефіром діетиленгліколю. У роботі [80] повідомляють про тонкі плівки CdTe, нанесені на прозорі скляні підкладки, отримані термічним випаровуванням з двох різних джерел. На наступному етапі їх відпалювали у вакуумі при 500 ºC протягом 1 години та занурювали в розчин $Cu(NO_3)_2$–H_2O при кімнатній температурі. Таким чином було різко зменшено питомий електричний опір від ~ 3×10^8 Ом·см до приблизно 5,88×10^3 Ом·см для різного часу занурення. Оброблені Cu плівки CdTe, виготовлені при різних температурах підкладки методом вакуумного

випарювання, зменшували питомий опір і збільшували рухливість і концентрацію носіїв [83]. Плівки CdTe, леговані Cu, отримані методом імпульсного лазерного осадження за температури підкладки 200 ºС і 300 ºС, утворювали гексагональну фазу, збагачену Te [84]. Пуніта та співавтори [85] здійснили осадження плівок CdTe:Cu, методом електронно-променевого випаровування з використанням гранул CdTe, легованих Cu. Було встановлено, що отримані плівки мають аморфну структуру. Вони також повідомили, що плівка CdTe, легована 3 мас.% Cu, набула питомого опору $6{,}6 \cdot 10^4$ Ом·см і виявляла провідність p-типу. Температура осадження є важливим параметром, що визначає фазовий склад і мікроструктуру тонких плівок CdTe, впливаючи на кінетику росту, дифузію домішок і дефектоутворення.

1.5. Фотоелектричні параметри тонких плівок та гетеросистем на основі CdTe

Фотоелектричні параметри тонких плівок та гетеросистем на основі кадмій телуриду (CdTe) є ключовими характеристиками, які визначають ефективність сонячних елементів і фотодетекторів. CdTe є перспективним матеріалом для фотовольтаїки завдяки прямозонній структурі та високому коефіцієнту поглинання світла. Ефективність (η) сонячного елемента визначають такі важливі параметри: напруга холостого ходу (V_{oc}), густина струму короткого замикання (J_{sc}), коефіцієнт заповнення (FF). Дослідження спектральної залежності коефіцієнта квантової ефективності Q(λ) дозволяє аналізувати інтегральну ефективність фотоелектричних процесів: генерацію, дифузію, дрейф, поділ та збирання нерівноважних носіїв заряду, що генеруються під дією світла в залежності від енергії падаючого випромінювання. Тому, поряд із вимірюванням вольт-амперних характеристик (ВАХ) такі дослідження є необхідними під час оптимізації конструктивно-технологічних рішень СЕ.

За останні десять років ККД η тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe значно зросла від 16,5 до ~22,6%. Максимальна теоретична межа

ККД для цих СЕ становить ~33%, відповідно до обмеження Шоклі-Квайссера, при напрузі холостого ходу >1 В і густини струму короткого замикання понад 30 мА/см^2 [86]. Розраховані граничні значення напруги холостого ходу (V_{oc}), і коефіцієнта заповнення (FF) для сонячних елементів CdTe складали, відповідно, 1,156 В, і 89,5 % [87]. Рівняння для цих розрахунків наведено в [88], а результати показано на рис. 1.8 для стандартних умов тестування (спектр AM1.5, опромінення 1000 мВт/см^2 і температура комірки 25°C). Можна побачити, як параметри змінюються із значенням ширини забороненої зони. Оскільки цей розрахунок не виконується за абсолютного нуля, ідеальний коефіцієнт заповнення становить менше 100%, а V_{OC} знаходиться нижче ширини забороненої зони.

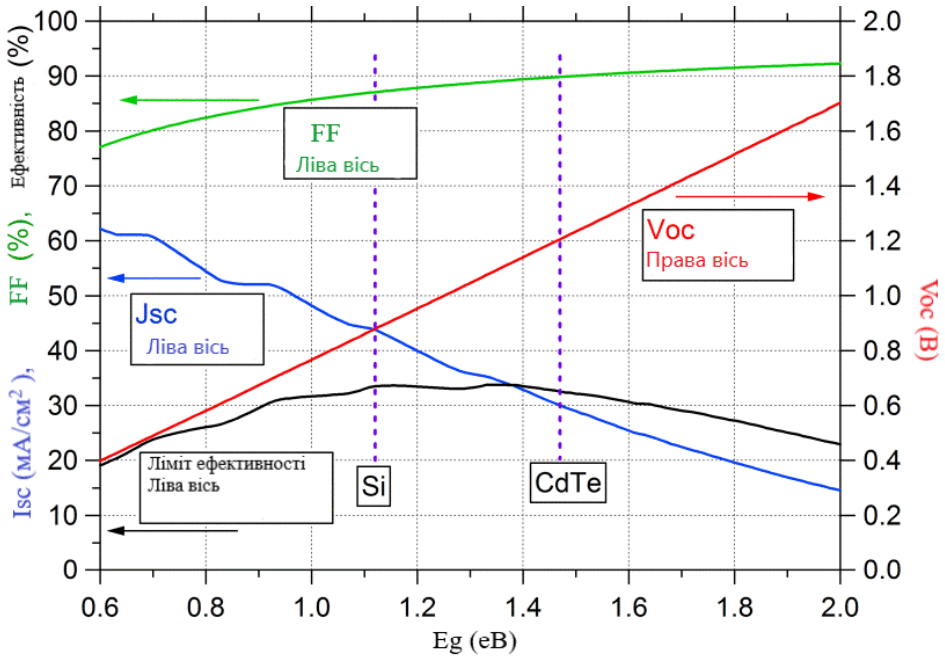


Рис. 1.8. Ідеальні значення для J_{SC}, V_{OC}, коефіцієнта заповнення та ефективності зі змінами забороненої зони (за стандартних умов випробувань)[87].

Густина струму короткого замикання залежить від кількості фотогенерованих носіїв заряду, швидкості їх розділення та збору в зовнішньому колі. Зважаючи на оптичні втрати в комірці CdTe всі компоненти J_{sc} виявляються врахованими, і ця величина близька до практичної межі [89]. Збільшення значення фактору заповнення FF і напруги холостого ходу V_{OC} вимагає контролю та модифікації параметрів ґратки, таких як рекомбінація, рівень

легування абсорбера та зворотний контакт. Досягнуті на сьогодні значення фотоелектричних параметрів СЕ на основі CdTe становлять V_{oc} = 899 мВ, J_{SC} = 31,4 мА, FF = 79%. Подальшого підвищення ефективності сонячних елементів можна досягти шляхом збільшення напруги холостого ходу та коефіцієнта заповнення. Згідно з аналізом опублікованих даних, напруга холостого ходу сонячних елементів істотно залежить від часу життя неосновних носіїв заряду (τ) і концентрації основних носіїв заряду (n) в базовому шарі телуриду кадмію. Для СЕ з високим ККД ці значення становлять τ ~ 1 нс і n ~ 10^{14} $см^3$.

CdTe потенційно є добрим поглиначем через високий коефіцієнт оптичного поглинання (~$10^5 см^{-1}$) [90], а прямозонність дає змогу поглинати більше 90% фотонів з E_g>1,5 еВ при товщинах матеріалу у кілька мікрон [91-92]. Інший важливий аспект полягає в тому, що час життя носіїв у CdTe невеликий (порядку порядку 1×10^{-7} с або менше) з рухливістю від 10 до 100 ($см^2$/В·с). Температурний коефіцієнт забороненої зони для CdTe складає (2,3-5,4) 10^{-4} (еВ/К) [93]. Також він володіє стійкістю до електронного і протонного опромінення, низькою енергією деформації [94-95].

Отримання CdTe як n, так і p-типу провідності дозволяє виготовляти СЕ з гомопереходами, гетеропереходами, а також на основі структур метал-напівпровідник і метал-діелектрик-напівпровідник, що відкриває широкі можливості для вибору їх оптимальних конструкцій [96-97]. Також, для CdTe спостерігається суттєве відхилення від стехіометрії, яке й визначає тип провідності матеріалу. Аналізуючи область гомогенності можна зазначити, що максимальна розчинність кадмію при 877 °С складає $2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, а телуру при 977 °С – $3\cdot10^{20}$ $см^{-3}$.

У науковій літературі значну увагу приділено вивченню гетеропереходів на основі телуриду кадмію. Відомо, що властивості гетеропереходів залежать від характеристик інтерфейсу між різними шарами напівпровідника. Невідповідність параметрів ґратки між цими шарами істотно впливає на властивості інтерфейсу гетеропереходу. Це призводить до виникнення механічних напруг на межі гетеропереходу, що створює умови для виникнення

дефектів та дислокацій. Зокрема, електричні характеристики гетероструктур із гратковою неупорядкованістю (Δa/a) понад 4 % значною мірою визначаються поверхневими станами [98]. Це призводить до зниження ефективності пристроїв на основі таких гетеропереходів. Використання буферних шарів та оптимізація технологій виготовлення допомагають мінімізувати ефекти, пов'язані з невідповідністю параметрів ґратки, та сприяють поліпшенню якості інтерфейсу гетеропереходу.

У певних випадках пристрої із розупорядкованими напівпровідниковими шарами демонструють високу ефективність. Наприклад, для сонячних елементів на основі гетероструктур n-CdS/p-CdTe з неузгодженістю ґраток близько 10 % (у випадку гексагональної фази CdS) досягнуто високого ККД на рівні 16,5 % [99]. Це пояснюється утворенням твердих розчинів $CdTe_{1-x}S_x$, які здатні компенсувати невідповідність ґраток [100]. CdTe часто використовується в гетероструктурах разом із CdS для створення p-n переходу, оскільки CdS має n-тип провідності і ширшу заборонену зону (~2,4 еВ), що забезпечує прозорість для видимого світла та ефективний бар'єр для носіїв заряду.

1.6. Роль поверхні у модифікації електрофізичних властивостей тонких плівок на основі CdTe

На сучасному етапі дослідження тонких плівок CdTe як складової сонячних елементів перебуває в активній фазі. Проте, значна кількість невирішених фізико-технологічних проблем ускладнює отримання якісних функціональних плівок CdTe із контрольованими характеристиками. У цьому контексті важливим завданням є детальне вивчення морфології їхньої поверхні.

Поверхня тонких плівок CdTe відіграє вирішальну роль у визначенні електрофізичних характеристик, зокрема через вплив на концентрацію носіїв заряду, механізми рекомбінації, контактну взаємодію та транспортні властивості [101]. Утворення вакансій кадмію, телуру або інших дефектів на поверхні може суттєво змінити ширину забороненої зони, рівень Фермі та провідність плівки.

Отже, актуальним завданням є вибір таких методів модифікації поверхні кристалів, які мінімально впливають на основні об'ємні характеристики матеріалу, але водночас дають можливість цілеспрямовано змінювати властивості.

Ефективність сонячних елементів та інших пристроїв, створених на основі полікристалічних плівок CdTe, значною мірою визначається станом меж зерен. Вони можуть виконувати функції центрів рекомбінації, потенціальних бар'єрів для перенесення струму, а також ефективних дифузійних каналів і пасток для неконтрольованих чи легуючих домішок у процесі формування багатошарових структур [102]. Характер меж зерен залежить від відхилення складу матеріалу від стехіометричного під час конденсації плівки, а також від накопичення поблизу цих меж неконтрольованих домішок, концентрація яких у плівках може досягати (10^{17} – 10^{18}) $см^{-3}$ [103]. Внаслідок цього, у зоні меж зерен можуть формуватися області збіднення або збагачення, які сприяють як пришвидшенню, так і уповільненню рекомбінації носіїв заряду залежно від локальної концентрації дефектів та домішок.

Рекомбінація носіїв заряду обмежує ефективність пристроїв на основі CdTe. Значна частина такої рекомбінації відбувається на поверхні або поблизу неї. Як правило, швидкість поверхневої рекомбінації знаходиться в діапазоні 10^{5}–10^{7} см/с для полікристалічних плівок CdTe або високоякісних монокристалів [104]. Використання різних методів обробки поверхні дозволяє поліпшити фізичні властивості CdTe плівок. Поверхневі ефекти є критичним фактором у формуванні електрофізичних характеристик тонких плівок CdTe. Оптимальна модифікація поверхні (травлення, термообробка, пасивація) дозволяє покращити стабільність та ефективність пристроїв. Хімічне травлення та $CdCl_2$-обробка є, вочевидь, найефективнішими методами контролю поверхневих властивостей.

У [105] відзначено вплив структури поверхні на фотоелектричні властивості. Причому, автори вказують на відмінності у формуванні поверхні від методу осадження плівок CdTe. Зокрема, були проаналізовані різні методи

осадження, які дозволяють отримати різні розміри зерен та для таких плівок виміряно фотоелектричну ефективність. Показано, що метод осадження у закритому вакуумі дозволяє досягати ефективності плівок 12 % при їх товщині 5 мкм і розмірах зерен 5 000 нм. Для інших методів наведено наступні дані: лазерна абляція [106]: ефективність 3 % при товщині 3 мкм та розмірах зерен 300 нм; електроосадження [107]: ефективність 11 % при товщині 3 мкм та розмірах зерен 300 нм; розпилювальний піроліз [108]: ефективність 8 % при товщині 0,5 мкм та розмірах зерен 500 нм, напилення [109]: ефективність 14 % при товщині 2 мкм та розмірах зерен 2000 нм. Таким чином, вибір технології дозволяє задавати структуру та морфологію поверхні, контролювати характеристики поверхневих об’єктів, що суттєво впливає на кінцеві електрофізичні, зокрема й фотоелектричні властивості матеріалу.

Розділ 2. Синтез, осадження, легування та дослідження оптичних параметрів тонких плівок на основі сполук II-VI

2.1. Діаграми стану та синтез бінарного CdTe

Кадмій телурид був вперше синтезований у 1947 році Рудольфом Фреріхсом, який описав отримання цього матеріалу шляхом реакції парів Cd і Te в атмосфері водню та виміряв його фотопровідність [110]. У 1954 році виявили, що шляхом легування сторонніми домішками можна отримати провідність p- та n-типу в CdTe [111]. Згодом Крюгер і де Нобель продемонстрували, що тип провідності змінюється також зі зміною стехіометрії Cd-Te: надлишок Cd забезпечує n-тип, а надлишок Te – p-тип провідності [112]. У 1959 році де Нобель побудував p–T–x діаграму системи Cd-Te, встановивши зв'язок між провідністю (власною і домішковою) та включенням вакансій і міжвузлових атомів Cd. Це дозволило припустити існування двох електронних рівнів, пов'язаних із вакансіями Cd, та одного рівня, пов'язаного з міжвузловим Cd. Також були оцінені електронні рівні для домішок: In як допанта n-типу та Au для p-типу [113].

Діаграми стану CdTe є важливим інструментом для розуміння фізичних властивостей цього матеріалу та його поведінки за різних умов. Бінарний CdTe складається з двох елементів: кадмію (Cd) і телуру (Te). Фазова діаграма залежності температури від складу CdTe при атмосферному тиску наведена на рис. 2.1. Конгруентне випаровування є процесом, за якого багатокомпонентний матеріал випаровується без зміни його хімічного складу, тобто склад парової фази залишається ідентичним до складу твердої фази. CdTe характеризується майже конгруентним випаровуванням за певних умов, що сприяє однорідному осадженню тонких плівок у процесах молекулярно-променевої епітаксії та термічного випаровування. Однак, через відмінності в парціальному тиску Cd і Te, можливе неконгруентне випаровування, що призводить до порушення стехіометрії. Конгруентне випаровування кадмій телуриду спрощує процеси

осадження з газової фази. Завдяки відносно високим тискам сублімації Cd і Te забезпечується формування однофазного складу під час осадження у вакуумі при температурах, що перевищують ~300 °C. Оптимізація умов отримання CdTe, зокрема температури та тиску, є ключовим завданням для забезпечення високоякісного осадження плівок з контрольованим складом і властивостями.

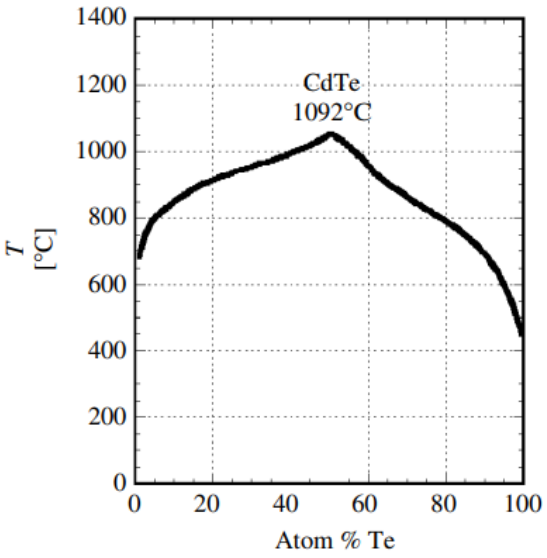


Рис. 2.1. T-x-проекція фазової діаграми CdTe (1 атм.) [114].

Виготовлення майже стехіометричного CdTe відносно легше, оскільки він має найбільш стабільну фазу та конгруентно плавиться [115]. CdTe належить до класу сполук, напівпровідникові властивості яких виявляють високу чутливість до присутності неконтрольованих домішок і навіть незначних відхилень від стехіометричного складу [116]. Це слід враховувати як під час вибору вихідного матеріалу, так і при проведенні технологічних процесів, оскільки навіть мінімальне відхилення може суттєво вплинути на електрофізичні характеристики.

CdTe є винятковим серед сполук II-VI тим, що демонструє найвищий середній атомний номер, найменшу негативну ентальпію утворення, найнижчу температуру плавлення, найбільший параметр ґратки та найвищу іонність [117]. Кадмій телурид демонструє амфотерні напівпровідникові властивості, що проявляються у його здатності до як власного, так і зовнішнього легування для

отримання провідності як n-, так і p-типу. Завдяки цій особливості, CdTe використовують у створенні pn-переходів, що є важливим для застосування у тонкоплівкових сонячних елементах та інших оптоелектронних пристроях. Амфотерні властивості CdTe забезпечують гнучкість у виборі легуючих домішок, що дозволяє керувати електричними характеристиками матеріалу відповідно до вимог конкретного застосування. [118]. Усі ці фактори доповнюють його майже ідеальну оптичну ширину заборонену зону та коефіцієнт поглинання для наземних фотоелектричних пристроїв, що робить його простим матеріалом для осадження та контролю у формі тонкої плівки.

Напівпровідникові матеріали на основі сполук II–VI викликають значний інтерес як у фундаментальних дослідженнях, так і в прикладних розробках. Це пояснюється фізико-хімічними властивостями цих матеріалів, значною мірою обумовленими їх фазовими діаграмами рівноваги. Для кадмій телуриду характерне зміщення температурної залежності області гомогенності від металу до халькогену із підвищенням температури [119]. Ця особливість впливає на формування дефектної структури матеріалу, що в свою чергу визначає його електричні, оптичні, люмінесцентні та інші функціональні властивості.

Система Cd-Te характеризується наявністю єдиної хімічної сполуки CdTe, яка відповідає еквімольному співвідношенню компонентів. Кадмій телурид алмазоподібний напівпровідник з шириною забороненої зони 1,5 еВ (0 К). Кристалізується в структурі цинкової обманки (сфалериту) типу B_3 з тетраедричним координуванням атомів. Просторова група T_d^2 (F43m), параметр ґратки - 0,6481 нм. Максимальна температура плавлення сполуки становить $T_м = 1092°$ С і відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру. Кадмій телурид плавиться конгруентно утворюючи вироджені евтектики зі своїми компонентами, область існування CdTe доволі асиметрична [113].

Для температур більше 727° С спостерігається відхилення від стехіометрії в сторону телуру, а при нижчих температурах більша частина області існування гомогенності CdTe лежить з боку надлишку кадмію. Елементи Te та Cd є відносно легкоплавкими. В газовій фазі кадмій завжди є моноатомним, а телур

при температурах, менших від температури плавлення, в парі утворює здебільшого двоатомні молекули.

Згідно [120-122], тиски парів компонентів (рис.2.2) рівні:

$$\lg P_{Cd}^{max} = 5{,}152 - \frac{5342}{T}, \qquad \lg P_{Cd}^{min} = 7{,}707 - \frac{12297}{T} \tag{2.1.}$$

$$\lg P_{Te_2}^{max} = 4{,}7614 - \frac{6034.4}{T}, \qquad \lg P_{Te_2}^{min} = 10{,}715 - \frac{20802}{T} \tag{2.2.}$$

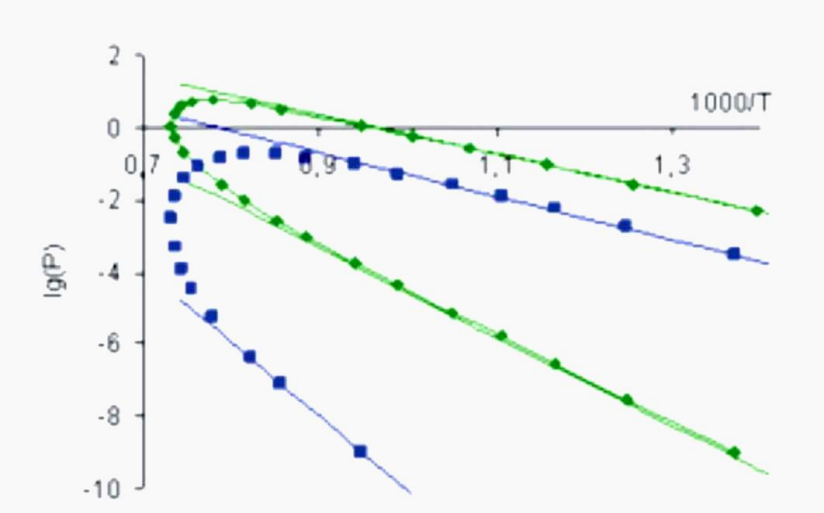


Рис. 2.2. P-T проекція фазової діаграми телуриду кадмію [122].

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

$$CdTe \Leftrightarrow Cd + \frac{1}{2}Te_2 \tag{2.3.}$$

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}, \text{ або } K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2} \tag{2.4.}$$

Як показано на рис. 2.3, фазова діаграма CdTe характеризується конгруентно плавленою проміжною фазою [123]. Чистий і стехіометричний

CdTe (співвідношення Cd:Te = 50:50) плавитися при 1092 °C і не демонструє зміни фазового стану нижче температури плавлення. Однак це підтвердження справедливе лише для чистого та стехіометричного CdTe.

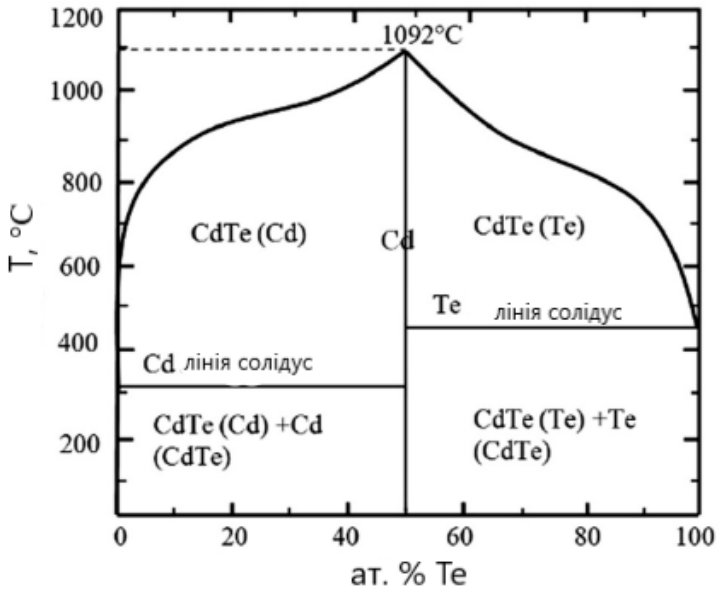


Рис. 2.3. Фазова діаграма CdTe, яка показує вплив температури та стехіометрії [123].

Невеликі відхилення від стехіометрії призводять до утворення великих субліквідних областей (рідина + CdTe) із багатою кадмієм рідкою фазою, і рідкою фазою, збагаченою телуром – при надлишку Te. Ця фазова діаграма показує температури солідусу 322 °C для складу з високим вмістом Cd і 450 °C для складу з високим вмістом Te (що відповідає температурам плавлення чистого Cd і Te, відповідно). Таким чином, навіть невеликі відхилення від стехіометрії CdTe призводять до утворення слабкої фази при температурах вище 322 °C для кадмій-збагачених матеріалів і вище 450 °C для збагачених телуром. Відносна кількість рідини буде збільшуватися як функція величини відхилення від стехіометричного складу [123]. Це має важливе значення для технології виготовлення пристроїв на основі CdTe, які не є стехіометричними та можуть піддаватися термічній обробці при температурах вище 322 °C або 450 °C,

залежно від методології процесу. Наприклад, наявність рідкої фази під час термообробки може впливати на морфологію та мікроструктуру матеріалу.

Як правило, CdTe росте зі структурою кубічної цинкової обманки (сфалериту), але в тонких плівках можуть утворюватися дві інші фази кубічної або гексагональної структури [124]. Структура CdTe впливає на його оптичні та електричні властивості, і з цієї причини також існує велика різниця між полікристалічним і монокристалічним CdTe. Порівнюючи монокристал CdTe та полікристалічні плівки CdTe, плівки мають більшу заборонену зону та менший час життя носія. В обох матеріалах дослідження показали існування дефектних станів, які контролюють час життя фотогенерованих носіїв [125].

Великі негативні ентальпії утворення (ΔH_f) та низькі тиски парів (P_{sat}) сполук II-VI, таких як CdTe, полегшують процес їх синтезу. Ці характеристики роблять їх більш доступними для отримання та обробки, порівняно з іншими матеріалами. Негативна ентальпія утворення (ΔH_f) - це енергія, що вивільняється під час формування хімічного зв'язку між атомами в молекулі або кристалічній ґратці. Для телуриду кадмію значення ΔH_f становить - 22,4 ккал/моль, що свідчить про високий ступінь зв'язків між атомами Cd та Te [126]. Така висока енергія з'єднання забезпечує стійкість і надійність матеріалу.

Основним завданням синтезу сполуки є отримання однорідних кристалів з фіксованим хімічним складом. Телурид кадмію традиційно виготовляють шляхом прямого сплавлення кадмію та телуру, взятих в еквімольному співвідношенні для зниження тиску в процесі синтезу. При цьому важливо враховувати декілька факторів, які можуть ускладнити процес: це тиск пари летючих компонентів, який впливає на температуру плавлення і склад кінцевої сполуки. Додатково, синтез ускладнюється через велику різницю в температурі плавлення самого CdTe та його вихідних компонентів, що потребує точного контролю. Тому важливо зважати на ці чинники як при виборі матеріалу, так і в процесі реалізації технологічних етапів.

Синтез телуриду кадмію проводився в кварцових ампулах у вакуумі із використанням механічно змішаних вихідних компонентів кадмію (КД-0000) та

телуру (ТВ-4). Згідно з технічними сертифікатами, чистота кадмію становила не менше 99,9999%, а телуру – 99,9997%. Матеріали брали у стехіометричних пропорціях з високою точністю до 10^{-4} г. Перед початком синтезу вихідні компоненти додатково очищали методом зонної плавки, що дозволяло забезпечити мінімальний рівень домішок (менше 10^{-5} мас.%). Для аналізу вмісту неконтрольованих домішок використовують методи атомно-абсорбційного аналізу, лазерної мас-спектрометрії, Оже-спектроскопії та вторинно-іонної масспектрометрії.

Перед завантаженням матеріалу особливу увагу приділяли чистоті контейнерів, щоб уникнути можливого забруднення матеріалу із стінок ампул, провівши хімічну обробку кварцових ампул. Спочатку їх промивали гарячим 30 % розчином лугу протягом 24 годин, після чого ополіскували деіонізованою водою. Далі ампули впродовж 1-2 годин. піддавали обробці у суміші (стандартно 3:1) соляної (HCl) і азотної (HNO_3) кислот. Після чого їх повторно промивали деіонізованою водою, доки промивна вода не переставала проявляти кислотну реакцію. Для уникнення взаємодії кадмій телуриду з кварцом ампули були графітизовані шляхом піролізу ацетону при 800 °С, а потім прожарювали при 1100 °С у середовищі аргону.

Сплавляння компонентів здійснювали у горизонтальній печі. Температурний режим синтезу складався з декількох стадій: спочатку ампулу поступово нагрівали, а потім витримували для гомогенізації суміші. Температура синтезу становила 1120°С. Злитки, які отримували в процесі синтезу розмелювали на планетарних кульових млинах Pulverisette 6.

Синтез кадмій телуриду легованого індієм для отримання механічних сумішей, проводили аналогічно. Температурний режим синтезу складався з кількох етапів нагріву і витримки, а безпосередньо синтез проводився при температурі 1120°С. Отримані злитки подрібнювали у кульовому млині, концентрація In у зразках складала 10^{19} см $^{-3}$.

Термічний відпал монокристалів проводять з метою керувати типом провідності і концентрацією носіїв струму, змінюючи склад матеріалу.

Відбувається це за методикою двотемпературного відпалу [127]. Його техніка проведення зображена на рис. 2.4.

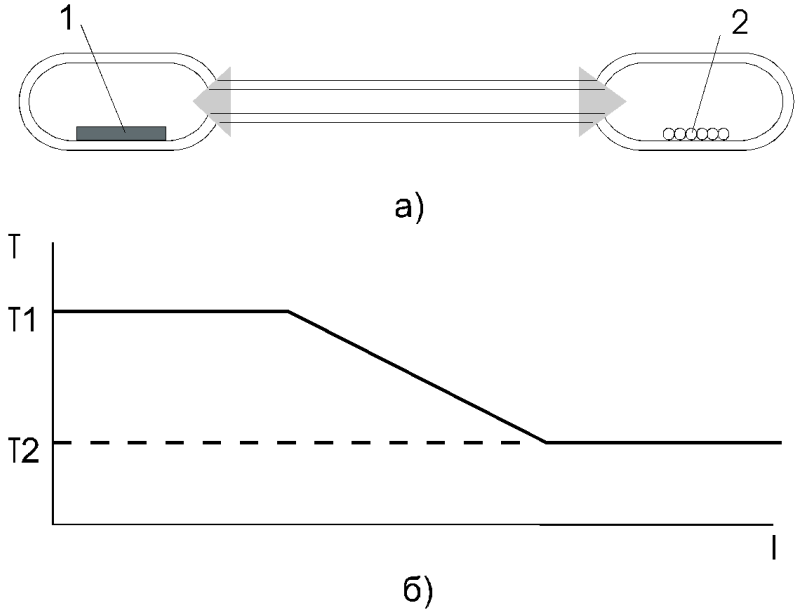


Рис. 2.4. Схема двотемпературного відпалу (а) і температурний профіль (б): 1 – кристали CdTe; 2 – компоненти Te або Cd [127].

Відпал зразків здійснюється у вакуумованих ампулах в двозонній печі. Одна зона забезпечувала температуру телуриду кадмію, а інша – температуру компонента (Cd або Te). Температури обох зон вимірювали за допомогою двох термопар. Одна розташовані біля зразка, а інша біля холоднішого кінця ампули, його температура і визначає тиск Cd (Te). Температуру в зоні зразка обирають вищу за температуру компонента. Це виконується для запобігання його конденсації на зразку.

2.2. Методи легування CdTe

Телурид кадмію є напівпровідниковим матеріалом, який демонструє внутрішнє p-легування через дефекти кристалічної ґратки: вакансії кадмію (Cd) індукують електричну поведінку p-типу, особливо за умов осадження CdTe при високих температурах (≥400 °C). Однак самолегування CdTe, спричинене внутрішніми дефектами, виявляється недостатнім для забезпечення

оптимальних електричних властивостей матеріалу. Це обмеження стає однією з ключових причин низької напруги холостого ходу (V_{OC}) у фотогальванічних пристроях на основі CdTe. Таким чином, подальше покращення характеристик CdTe потребує додаткового зовнішнього легування.

CdTe є однією з небагатьох сполук групи II-VI, яка може демонструвати як p-, так і n-тип провідності, залежно від типу легування. Для n-типу зазвичай використовують легуючі елементи, такі як B [128], Al, In і Ga, тоді як для p-типу застосовують Cu, Ag або елементи груп I і V [129, 130]. Однак у полікристалічних тонких плівках легуючі елементи мають тенденцію до сегрегації на межах зерен, що призводить до утворення металевих, високоелектропровідних фаз, які можуть шунтувати шар CdTe. Проблема сегрегації зберігається як на етапі отримання плівки CdTe, так і під час експлуатації сонячного елемента на основі CdTe/CdS під впливом світла. Фотоіндукована дифузія є вкрай небезпечним явищем для сонячних елементів, оскільки світло створює посилене електричне поле, здатне переміщувати іони всередині кристалічної ґратки навіть при відносно низьких температурах.

Незважаючи на складність легування матеріалу поглинача, було зроблено багато спроб, які можна розділити на дві категорії [131]:

1. Легування під час росту

2. Легування після росту

Легування - процес введення домішок у кристалічну ґратку матеріалу для зміни його властивостей. Легування телуриду кадмію є важливим процесом, що дозволяє керувати електричними, оптичними та структурними властивостями матеріалу, який широко використовується у фотоелектричних та детекторних технологіях. Підвищення рухливості носіїв заряду, їх часу життя, питомого опору, а також часової та температурної стабільності, є на сьогодні актуальним і складним завданням у наукових дослідженнях. Однак для оптимізації його характеристик необхідно змінювати концентрацію і тип дефектів шляхом введення певних домішок.

Легування дозволяє цілеспрямовано змінювати електричну провідність матеріалу, регулювати густину носіїв заряду та покращувати характеристики p-n переходу. Однак введення допантів супроводжується і ризиком утворення додаткових дефектів, таких як вторинні фази, які можуть призводити до деградації властивостей матеріалу. Тому для отримання високоефективних сонячних елементів на основі CdTe важливо оптимізувати склад легуючих домішок, удосконалювати методи осадження та відпалу, щоб мінімізувати вплив неконтрольованих домішок та дефектів.

CdTe має суттєвий недолік, оскільки досягнення високої концентрації легування ускладнене через самокомпенсацію, спричинену внутрішніми дефектами, такими як вакансії (V_{Cd}, V_{Te}), міжвузлові дефекти (Te_i) і межі зерен [77]. Концентрація акцепторів у CdTe є відносно низькою, приблизно в діапазоні $1{,}0 \times 10^{14}$ $см^{-3}$ - $8{,}0 \times 10^{14}$ $см^{-3}$ [132]. Елементи першої і п’ятої груп періодичної системи виконують роль акцепторів, а третьої і сьомої – донорів. Як донори використовують переважно Al, Ga, In, I та Cl, а як акцептори Li, Cu, Ag, N, P, Sb та As. Купрум (Cu) є амфотерним типом домішки, який може брати участь у ґратці CdTe як міжвузловий іон (Cu_i^+), утворюючи неглибокий донорний рівень або заміщати атоми Cd з утворенням більш глибокого акцепторного рівня (Cu_{Cd}^-). Крім того Cu здатен утворювати комплекси ($Cu_i^+ + V_{Cd}^{-2}$) і ($Cu^+ - Cu_{Cd}$), які є неглибокими акцепторними рівнями [133]. Однією з основних переваг легування Cu в CdTe є збільшення концентрації носіїв, що може покращити омічний контакт.

Хімічне легування матеріалу CdTe здійснюється шляхом обробки його поверхні хімічним розчином, що містить відповідний легуючий елемент. У ході цього процесу розчин наноситься на поверхню CdTe, де відбувається хімічна взаємодія, в результаті якої утворюється легована область із заданими електричними властивостями. Даний метод відзначається простотою та економічною ефективністю, що робить його привабливим для застосування. Нерівномірний розподіл легуючих елементів або неконтрольоване утворення вторинних фаз можуть негативно вплинути на кристалічну структуру та

електрофізичні характеристики CdTe, що, в свою чергу, може знижувати ефективність пристроїв, таких як сонячні елементи. Тому для оптимізації хімічного легування необхідні детальні дослідження параметрів процесу, таких як концентрація легуючого розчину, час обробки та температура реакції. У роботі [134] досліджували вплив концентрації легування Ag і Cu в процесі термічного і лазерного відпалу на електричні характеристики тонкоплівкових сонячних елементів CdTe. Тонкі плівки CdTe товщиною 3 мкм осаджували методом сублімації у закритому просторі і піддавали легуванню Cu та Ag шляхом нанесення покриття зануренням у розчин хлориду міді (II) ($CuCl_2$) та нітрату срібла ($AgNO_3$) відповідно при різних концентраціях з подальшим термічним або лазерним відпалом. Плівки CdTe леговані Cu мали більшу концентрацію акцепторів $1,5 \times 10^{14}$ $см^{-3}$ порівняно з плівками, легованими Ag, $8,1\times 10^{13} см^{-3}$.

Хімічне легування поверхні кристалів CdTe кальцієм проводили автори [135], отримавши тонкі шари кадмій телуриду p-типу провідності. Для отримання легованих плівок використовували пластини розміром 5×5×2 мм³, вирізані з об'ємного кристалу CdTe. Перед легуванням їх піддавали механічному та хімічному поліруванню в розчині $K_2Cr_2O_7$: H_2O: HNO_3 у співвідношенні 4:20:10 до отримання дзеркальної поверхні без механічних дефектів. Після цього зразки ретельно промивали дистильованою водою. Легування здійснювали шляхом кип’ятіння підкладок у водному розчині $Ca(NO_3)_2$, при цьому тривалість обробки варіювалася від 15 до 60 хвилин. У результаті обробки поверхневі шари змінювали електронну провідність на діркову, що підтверджувалося зміною знаку термо-ЕРС. Після завершення процесу дифузії зразки кілька разів ретельно промивали кип’яченою дистильованою водою для видалення залишків солей.

Іонна імплантація є широко використовуваним методом легування CdTe. Процес полягає у бомбардуванні матеріалу високоенергетичними іонами легуючого елемента. Іони проникають у матеріал і замінюють деякі атоми Cd або Te, створюючи область з іншою електропровідністю. Після імплантації необхідна термічна обробка для відновлення кристалічної структури та активації

домішок. Перевагами методу є точний контроль концентрації та профілю домішок та висока однорідність легування. Серед недоліків можна виділити можливість пошкодження кристалічної структури, високі температури відпалу, що можуть призводити до рекомбінації дефектів.

Легування при вирощуванні. Цей метод передбачає введення домішок безпосередньо в процесі синтезу CdTe. Він може бути реалізований під час вирощування монокристалів методом Бріджмена, методом молекулярно-променевої епітаксії або методом хімічного осадження з парової фази. Найбільш поширеними легуючими елементами є As, Sb, P та Cl. Зокрема, As, Sb, P використовуються для створення p-типу провідності, оскільки вони заміщують атоми телуру і створюють акцепторні рівні. Cl є типовим донором, що дозволяє отримати n-тип провідності. Перевагами методу є можливість контролю над розподілом домішок, отримання матеріалу з високою кристалічною якістю. Недоліками виступає потреба в дорогому обладнанні, складність у досягненні високих концентрацій легуючих елементів.

У статті [136] автори синтезували методом механічного розмелювання злитки CdTe та легованого купромом CdTe з різними концентраціями Cu (0, 2, 4, 6, 8 та 10 мас. %). Аналітичні сорти зі стехіометричними порошками CdTe і Cu_2Te (з хімічною чистотою (99,999%) були змішані і розмелені в механічному кульовому млині при 200 об/хв протягом 6 годин. Суміш була виготовлена у формі диска, щоб уникнути розбризкування порошків суміші під час процесу випаровування. Підготовлені чисті та леговані Cu злитки CdTe використовували як джерело для осадження тонких плівок. Тонкі плівки CdTe та легованого CdTe з різними концентраціями Cu осаджували методом електронно-променевого випаровування при кімнатній температурі. Результати дослідження показали, що зі збільшенням рівня легування міддю спостерігається зростання концентрації носіїв заряду та холлівської рухливості, що зумовлено зменшенням розсіювання на межах зерен внаслідок збільшення їх розміру. Таким чином, можна зробити висновок, що підвищення концентрації Cu у плівці CdTe сприяє зростанню

електропровідності, що, у свою чергу, покращує характеристики поглинаючого шару CdTe у структурі сонячного елемента, підвищуючи його ефективність.

Дифузійне легування. Дифузія домішок у CdTe здійснюється за допомогою високотемпературного відпалу з джерелами домішок, такими як тверді або рідкі речовини, що містять легуючі елементи. Цей метод підходить для отримання глибоких рівномірно легованих шарів. Переваги методу: відносна простота та низька вартість, можливість легування великих площ. Недоліки: складність у контролі за концентрацією домішок, обмежена глибина проникнення, що залежить від температури та часу дифузії.

Легування методом напилення. Цей метод використовують для створення тонких легованих шарів CdTe на підкладках. Напилення може виконуватися за допомогою магнетронного розпилення або термічного випаровування. Домішки вводяться шляхом додавання легуючих елементів у мішень або використанням співосадження. Часто використовується для створення гетероструктурних сонячних елементів. Переваги методу: висока однорідність і контроль товщини легованого шару, підходить для виробництва. Недоліки: необхідність складного обладнання, можливі дефекти в структурі через напруги у плівці.

Легування за допомогою лазерного опромінення. Цей метод передбачає вплив на поверхню CdTe імпульсами лазера з домішковими матеріалами. Процес супроводжується розплавленням верхнього шару CdTe та інтеграцією домішок у матеріал після його охолодження. Можливе використання для допінгу в областях із складною геометрією. Переваги методу: висока локалізація легування, мінімальний вплив на основну кристалічну структуру. Недоліки: складність у масштабуванні на великі площі, вимоги до точного контролю енергії лазера.

У даній дисертаційній роботі як легуючу домішку використовували індій (In) з метою підвищення електропровідності тонких плівок CdTe для фотоелектричних застосувань Досліджували вплив легування In на оптичні властивості тонких плівок CdTe. Тонкі плівки наперед синтезованого CdTe:In отримували методом фізичного осадження у вакуумі. Зразки осаджувались в єдиному технологічному циклі при тиску 133,32 10^{-5} Па.

2.3. Технологічні особливості напилення тонких плівок та гетеросистем сполук II-VI

Умови осадження значною мірою визначають ключові процеси зародження, росту та формування окремих наночастинок, які впливають на морфологію, оптичні властивості та структуру конденсатів. Формування зародкових центрів, мікроструктура зростаючих тонких плівок і, відповідно, їх фізичні властивості визначаються вибраним методом осадження та параметрами цього процесу [137]. Попри значний обсяг інформації щодо впливу умов отримання на властивості тонких плівок бінарних сполук групи $A^{II}B^{VI}$, питання контролю характеристик таких матеріалів та виявлення загальних закономірностей впливу методів отримання на їхні структурні, морфологічні, оптичні та електрофізичні властивості залишаються відкритими. Очевидно, що для розв'язання цих проблем необхідно застосувати системний підхід, зокрема, під час розробки методів отримання плівок халькогенідів кадмію з контролем характеристик та встановлення загальних закономірностей взаємозв'язків між умовами синтезу та властивостями функціональних матеріалів. У цьому контексті критично важливим є етап аргументованого вибору методу осадження тонких плівок твердих розчинів сполук групи $A^{II}B^{VI}$ з можливістю передбачення їх оптичних, морфологічних та електронних властивостей.

До особливостей отримання сполук II-VI належать: висока температура плавлення ($T_{пл}$ = 1092 °C - CdTe, $T_{пл}$ = 1600 °C - CdS), сублімація з дисоціацією під час випаровування (AB—>$A+1/2B_2$), велика різниця тиску компонентів (P_A, P_B) сполук, двофазність (сфалерит та в’юрцит), низька енергія утворення дефектів пакування, несиметрична ділянка гомогенності [138].

Враховуючи широкий спектр застосувань тонких плівок, було розроблено й вдосконалено низку методів осадження для оптимізації їхніх властивостей. Загалом, виробництво тонких плівок можна реалізувати за допомогою двох основних технологічних груп: фізичних та хімічних методів осадження (рис.2.5) [139].



Рис. 2.5. Класифікація методів осадження тонких плівок [139].

Фізичне осадження з парової фази відноситься до методів вакуумного осадження, в яких вихідний газ отримують випаровуванням, розпиленням або спорідненим нехімічним методом. Загалом, ці методи передають кінетичну енергію атомам у твердому тілі або рідині, достатню для подолання їхньої енергії зв'язку. Існує багато суміжних методів, таких як лазерна абляція, яка схожа на звичайне випаровування, але подає енергію на поверхню локально за допомогою лазерного променя, а не нагріває весь матеріал.

Випаровування включає в себе широкий спектр методів від простого резистивного нагрівання дроту в помірному вакуумі до молекулярно-променевої епітаксії, де точно контрольовані молекулярні пучки генеруються в середовищі надвисокого вакууму (менше ~ 10^{-9} Па). Всі системи випаровування включають

вакуумну камеру з відповідними насосами, а також джерела випаровування і керуючу електроніку. Більшість з них також включають моніторинг потоку атомів, що генеруються джерелами, і дверцята, які закривають підкладку під час стабілізації умов випаровування або для модуляції пучків атомів, що потрапляють на підкладку, без необхідності вимикання джерел.

Існує широкий спектр методів для отримання напівпровідникових плівок та наноструктурованих матеріалів, серед яких можна виділити молекулярно-променеву епітаксію (англ. molecular beam epitaxy, MBE) [140], термічне випаровування [141-142], газофазну епітаксію з металоорганічних сполук (англ. metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE), електрохімічне осадження атомного шару [143], хімічне осадження з ванн (англ. chemical bath deposition, CBD) [144, 145], хімічне поверхневе осадження [146], трафаретний друк [147], імпульсне лазерне осадження (англ. pulsed laser deposition, PLD), магнетронне розпилення, імпульсне магнетронне розпилення постійним струмом [144] а також фізичне парове осадження (англ. physical vapor deposition, PVD), що включає метод «гарячої стінки» для епітаксійного нарощування, осадження у вакуумі та газодинамічний потік пари [148]. У всіх цих методах багато зусиль було спрямовано на отримання високоякісних тонких плівок шляхом оптимізації різних параметрів, таких як час осадження, температура підкладки.

Кадмій телурид можна осаджувати за допомогою різних методів, які включають фізичне осадження з парової фази [149]. Вартість матеріалів, виготовлених фізичними методами, залишається високою через необхідність використання складного обладнання, такого як вакуумні насоси та манометри. У зв’язку з цим, хімічні методи осадження набувають все більшої популярності серед наукової спільноти завдяки їхній відносно низькій вартості та доступності. Однак керування такими параметрами, як хімічний склад, чистота, товщина плівки та однорідність покриття, може викликати значні труднощі [150]. Кожен із методів осадження має як переваги, так і недоліки, що впливають на вибір відповідної методики для конкретних застосувань у дослідженнях та промислових технологіях.

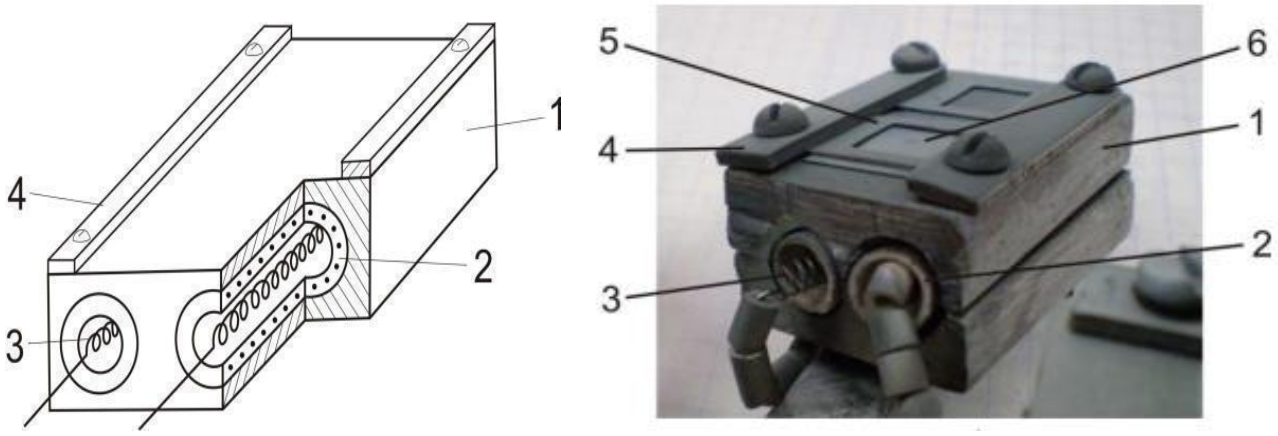
На рис. 2.6. зображено установку для отримання тонких плівок та гетеросистем сполук II-VI методом фізичного осадження у вакуумі.



Рис. 2.6. Загальний вигляд установки для отримання тонких плівок (вакуумний універсальний пост, ВУП-4).

Тонкоплівкові конденсати отримували за допомогою конструкції вакуумного нагрівача, що дозволяє формувати серії парофазних конденсатів в одному циклі за різних технологічних факторів, зокрема різної товщини при різній температурі підкладки. Карусельна система вакуумних нагрівачів складається з п’яти мідних пічок виготовлених з брусків міді розміром 40×20×8 мм^3 зображених на рисунку 2.7 [151]. Керамічні трубки (2) забезпечують роль електричних ізоляторів між корпусом мідних брусків (1) та нагрівальним елементом (3). Підкладка (6) фіксується за допомогою тримачів (4), розташованих у нижній частині корпусу. Екрани (5), виготовлені з танталу завтовшки 0,3 мм, встановлені з метою зменшення теплових втрат підкладки та забезпечення необхідної форми конденсату. Нагрівачі градуюються під одну температуру шляхом підбору опору ніхромового дроту діаметром 0,3 мм. У

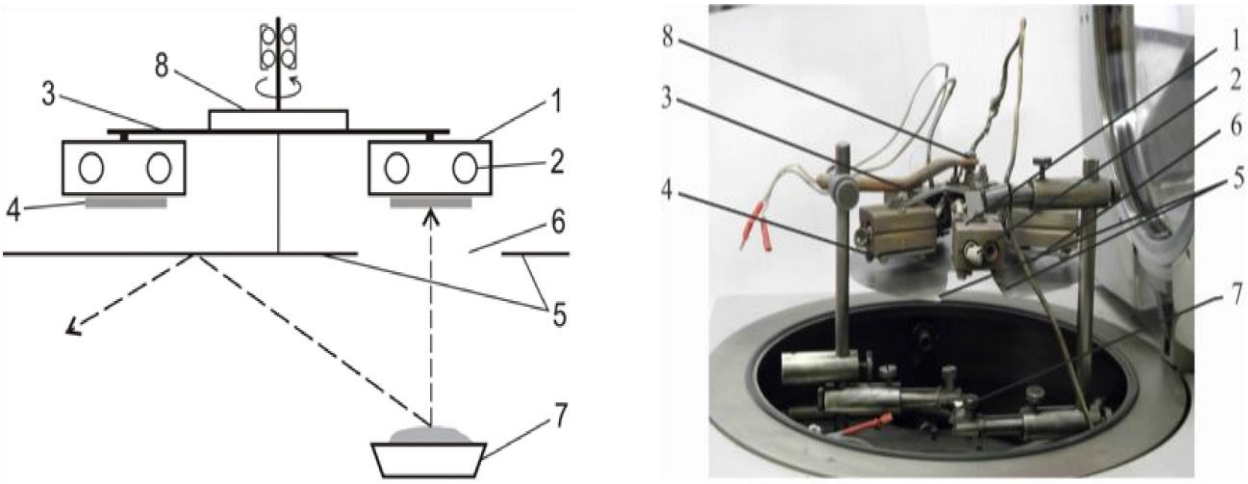
корпусі, поблизу підкладок, відбувається вимірювання температури нагрівачів термопарами. Нагрівальні елементи з'єднуються паралельно, а вся система пічок монтується діагонально на рухомому кронштейні, як це показано на рисунку 2.8.



а) б)

Рис. 2.7. Конструктивна схема (а) і зображення вакуумного нагрівача:
1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок, 5 – маска, 6 – матеріал підкладки [151].

Парофазні напівпровідникові конденсати можна отримати наступною методикою [152]. Наважку із синтезованою сполукою завантажують у випарник. На поверхню пічки закладають заздалегідь підготовлені та попередньо очищені хімічним травленням підкладки зі скла або кремнію. Наступним кроком є нагрівання до заданої температури, при перекритій заслінці, мікропічок з підкладками та випарника із досліджуваною речовиною. Осадження пари на підкладку здійснюється протягом визначеного часу шляхом підведення однієї з пічок до отвору у заслінці над випарником Після цього потік пари з випарника перекривають заслінкою, підводять наступну пічку з підкладкою, відкривають заслінку і проводять осадження протягом іншого фіксованого часу. Цей процес осадження повторюють потрібну кількість разів для кожної з п’яти пічок із підкладками.



а) б)

Рис. 2.8. Схема (а) і зображення (б) пристрою для осадження плівок і двошарових структур: 1– система нагрівачів, 2 – нагрівачі, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари матеріалу, 5 – заслінка, 6 – асиметричний отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система обертання нагрівачів [152].

За допомогою описаних пристроїв осадження пари у відкритому вакуумі можна протягом одного циклу отримати плівки різних товщин при сталій температурі осадження ($T_о$ = const) і температурі випаровування ($T_в$ = const), а також однакових товщин при різних значеннях температури осадження $T_о$.

2.4. Методи дослідження структурних характеристик тонких плівок на основі напівпровідників II-VI

Дослідження структурних характеристик тонких плівок на основі напівпровідників II-VI є важливим етапом для оптимізації їхніх фізичних, електронних і оптичних властивостей.

З моменту створення в 1986 році, атомно-силовий мікроскоп (АСМ) став незамінним інструментом для дослідження тонкоплівкових матеріалів. Основна функція цього методу полягає у формуванні топографічних зображень поверхні

шляхом сканування зразка за допомогою гострого наконечника. Завдяки високій роздільній здатності, що дозволяє досліджувати структуру матеріалів на атомному рівні займає провідну позицію серед методів аналізу поверхні. Особливістю АСМ є його здатність візуалізувати поверхні діелектричних матеріалів без потреби складної підготовки зразків, що часто є необхідною при використанні таких методів, як скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) або трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ).

Дослідження структурних характеристик тонких плівок на основі напівпровідників групи II–VI, таких як CdTe та CdS, є важливим напрямом у матеріалознавстві. Розуміння структурних особливостей цих матеріалів є ключовим для покращення їхніх фізичних і функціональних властивостей з метою застосування в різноманітних пристроях. Для аналізу структурних характеристик таких плівок використовуються різноманітні методики, що поділяються на кілька категорій відповідно до специфіки досліджень і поставлених завдань.

2.4.1. Мікротвердість

Методи визначення мікротвердості базуються на втисканні індентора в поверхню матеріалу з подальшим вимірюванням геометричних параметрів отриманого відбитка. Найпоширеніші методи:

Метод Віккерса. Метод вимірювання мікротвердості, при якому використовується пірамідальний індентор. Вимірюється розмір вм'ятини, що залишилася після навантаження. Використовується чотиригранний алмазний індентор з кутом між гранями 136°.

Метод Роквелла. Вимірювання базується на визначенні глибини проникнення індентора під навантаженням. Індентори можуть бути алмазними (конус) або сталевими (куля). Підходить для швидкого визначення твердості малих зразків.

Метод Брінелля. Зазвичай використовується для більш грубих матеріалів, його також можна адаптувати для мікротвердості. Метод Брінелля є найстарішим із використовуваних сьогодні. Використовується сферичний індентор (сталевий або твердосплавний) малого розміру. Застосовується для дослідження порівняно м'яких матеріалів. Цей метод застосовується для визначення твердості матеріалів із великим розміром зерна, коли використання методів Роквелла або Віккерса є неможливим чи недостатньо точним. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки, і вибір залежить від специфіки досліджуваного матеріалу та вимог експерименту.

За допомогою мікротвердоміра NEXUS A412 (рис. 2.9) можна дослідити структуру поверхні та мікротвердість тонких плівок. За допомогою обробки зображень, які отримали на мікроскопі-твердоміра можна визначити розміри зерен на поверхні кристалітів використовуючи спеціалізований програмний пакет HardworX Vector. Оптичний мікроскоп мікротвердоміра дає зображення зі збільшенням в 100 та 400 разів. Цей спеціалізований прилад автоматизує процес вимірювання, забезпечуючи високу точність отриманих даних.

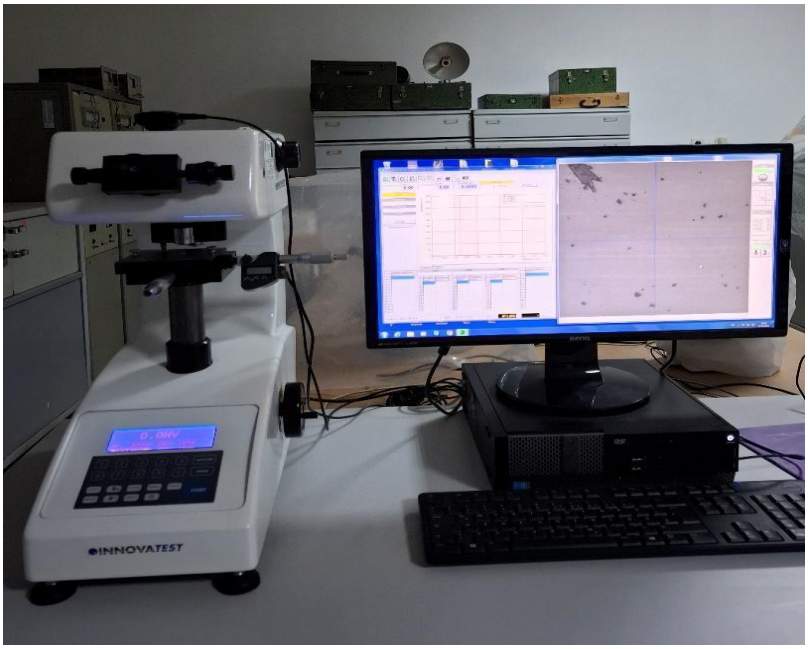


Рис. 2.9. Зображення мікротвердоміра NEXUS A412.

Методика визначення мікротвердості за Віккерсом базується на аналізі залежності між глибиною проникнення алмазного індентора у досліджуваний матеріал та прикладеним навантаженням. Після припинення дії навантаження на поверхні зразка залишається відбиток, що відповідає глибині проникнення індентора. Оскільки геометричні параметри індентора є відомими та стандартизованими, замість глибини проникнення визначають площу відбитка, який утворився в поверхневому шарі досліджуваного матеріалу. Індентор у цьому методі виготовляється з алмазу і має форму чотиригранної піраміди з кутом біля вершини, що становить 136°.

Твердість за Віккерсом визначається шляхом втискання чотиригранної піраміди у матеріал під впливом певної сили. Використовуючи значення прикладеної сили та виміряні діагоналі відбитка, що мають пряму залежність із його площею, обчислюють твердість матеріалу (рис 2.10.). Визначення мікротвердості за методом Віккерса виконувалося відповідно до формули [153].

$$HV = 1{,}854\ \frac{F}{d^2} 10^{-6}, (\text{МПа}), \tag{2.5}$$

де F – значення сили, d – середнє арифметичне діагоналей d_1 і d_2 .

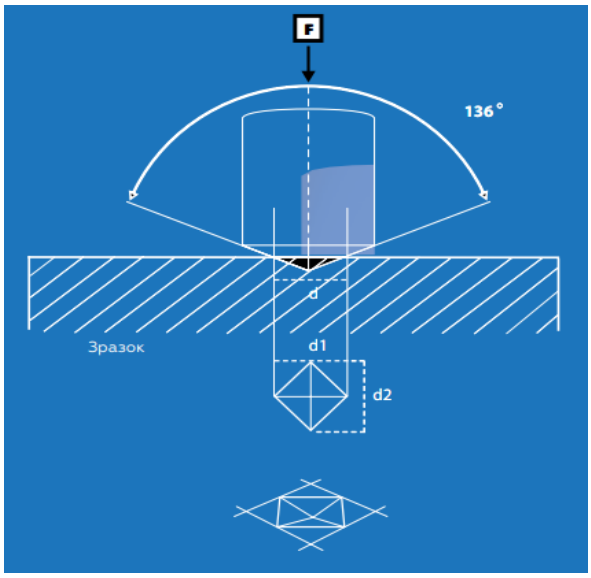


Рис. 2.10. Схема вимірювання мікротвердості методом Віккерса.

Сучасна мікро- і наноелектроніка використовує мікроінтерферометри для вимірювання товщини плівок по викривленню інтерференційних смуг. Мікроінтерферометр МІІ-4 використовували для визначення товщини тонких плівок інтерференційним методом (зображено на рис. 2.11).



Рис. 2.11. Зображення мікроінтерферометра МІІ-4.

Цей прилад призначений для вимірювання висоти нерівностей та візуальної оцінки поверхні. Він складається з оптичного мікроскопа і пристрою для отримання інтерференційної картини. Інтерференційна картина утворюється в результаті накладання двох світлових хвиль, які отримані одним джерелом світла за допомогою поділу основного пучка на два, що інтерферують.

У мікроінтерферометрі МІІ-4 використовують похилу плоскопаралельну пластину як розділяючу систему, що має напівпрозоре світлорозділювальне покриття. Половину падаючого світла пластина відбиває, половину пропускає, внаслідок чого утворюються дві системи хвиль, здатних інтерферувати. В результаті інтерференції двох хвиль у фокальній площині окуляра спостерігають інтерференційні смуги.

Принцип роботи мікроінтерферометра ґрунтується на аналізі інтерференції світла, що відбивається від верхньої та нижньої меж плівки. Знаючи довжину хвилі світла та параметри інтерференційної картини, можна

точно обчислити товщину досліджуваного шару. За зміщенням інтерференційних смуг у білому або монохроматичному світлі вимірюють висоти виступу плівки над поверхнею підкладки. Визначають різницю ходу світлових хвиль між плівкою та підкладкою, яка пропорційна товщині плівки. Оптична система приладу здатна реєструвати зміщення інтерференційних смуг починаючи з 30 нм. Одне зміщення смуги відповідає товщині 273 нм під час аналізу в білому світлі.

2.4.2. Морфологія поверхні та її зв’язок із технологічними факторами осадження

Дослідження об'єктів розміром, що перевищує можливості сприйняття людського ока, потребує спеціалізованих методів і обладнання. Для різних завдань аналізу застосовуються відповідні технології мікроскопії. Скануючий електронний мікроскоп дозволяє аналізувати морфологію та структуру поверхні на мікро- і наномасштабному рівнях. Трансмісійна електронна мікроскопія є особливо ефективною для дослідження внутрішньої будови багатошарових наноструктур, наприклад, частинок "ядро-оболонка". Атомно-силова мікроскопія (АСМ) забезпечує високоточне вивчення топографії матеріалів.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ, англ. – SEM) – це метод, який найчастіше застосовують для отримання зображень тонкоплівкових сонячних елементів. Сучасні електронні мікроскопи дозволяють аналізувати товщини шарів, топографії поверхні та інші особливості тонкоплівкових пакетів сонячних елементів із роздільною здатністю нижче 1 нм. Також дуже часто скануючі електронні мікроскопи мають різноманітні додатки, наприклад, енергодисперсійний рентгенівський детектор, який використовують для аналізу локальних елементних складів у тонких плівках. Відповідно, можливості СЕМ аналізів виходять далеко за межі звичайного спостереження зображень поверхні. Отримане зображення різниться, залежно від типу методу дослідження. Як правило, використовують аналіз вторинних електронів (ВЕ) і зворотно розсіяних

електронів (ЗРЕ), що спричинює різні контрасти на зображеннях і, таким чином, надає різну взаємодоповнюючу інформацію про склад, мікроструктуру та поверхневі потенціали. На практиці часто важливо поєднувати такі різні методи на тих самих областях зразка, щоб покращити інтерпретацію результатів, отриманих із застосування окремих методів СЕМ.

Обидва типи електронів (ВЕ та ЗРЕ) вибиваються із зразка при опроміненні електронами (рис. 2.12).

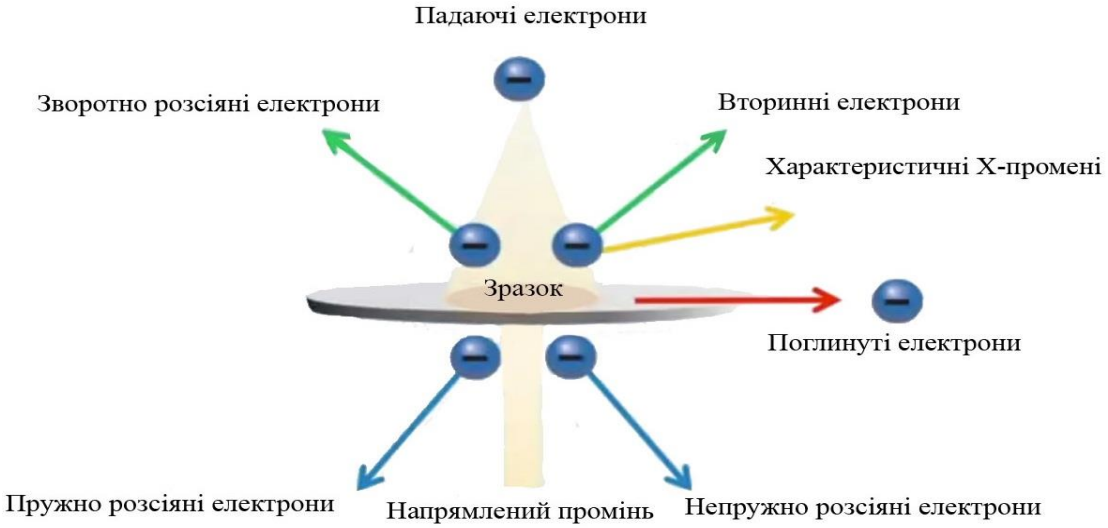


Рис. 2.12. Схема бомбардування електронами зразка за допомогою електронного скануючого мікроскопу.

Спектр випромінювання також показує внески від Оже електронів (їх використовують для аналізу поверхні зразків), які вибиваються після іонізації внутрішньої оболонки ядра, як альтернативу характеристичному рентгенівському випромінюванню). ВЕ володіють енергією від 0 до 50 еВ, тоді як ЗРЕ охоплюють діапазон енергії від 50 еВ і аж до енергії первинного пучка E_b.

Структурні властивості досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопу Tescan Vega 3 (рис. 2.13). Відбувалася реєстрація вторинних електронів (ВЕ), які емітувалися із приповерхневих шарів досліджуваного зразка із енергією близько кількох електрон-вольт. Відповідні дослідження проводили для центральної частини зразка. Використовувалися кремнієві зонди Veeco MNSL-5 із номінальним радіусом кривизни голки ~ 5 нм.



Рис. 2.13. Скануючий електронний мікроскоп SEM Tescan Vega 3.

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ, англ. AFM) реєструє силову взаємодію між зондом і поверхнею зразка. Зондом слугує нанорозмірне вістря, закріплене на кінці гнучкої консолі – кантилевера. Сили, що виникають між вістрям і поверхнею, викликають вигин кантилевера. Зміни в рельєфі зразка спричиняють зміну сили взаємодії, які впливають на ступінь вигину. Вимірюючи ці зміни, створюється зображення поверхневого рельєфу. Основною взаємодією є сили Ван-дер-Ваальса, які можуть викликати притягання на великих відстанях і відштовхування на малих.

Атомно-силовий мікроскоп може працювати в кількох режимах, серед яких основними є: контактний режим – наконечник реагує на короткодіючі відштовхувальні сили, забезпечуючи високу чутливість, але з підвищеним ризиком пошкодження зразка через зсувні сили; безконтактний режим – взаємодія між наконечником і зразком здійснюється за рахунок сил притягання, що зменшує ризик пошкодження, але може знижувати роздільну здатність; напівконтактний режим – осцилюючий наконечник торкається поверхні періодично, зменшуючи вплив зсувних сил. Цей режим поєднує переваги попередніх методів, зменшуючи ймовірність пошкодження зразка та забезпечуючи вищу роздільну здатність і більшу площу сканування.

Область роботи напівконтактного режиму атомно-силового мікроскопа показана на рис. 2.14 (крива сила-відстань).

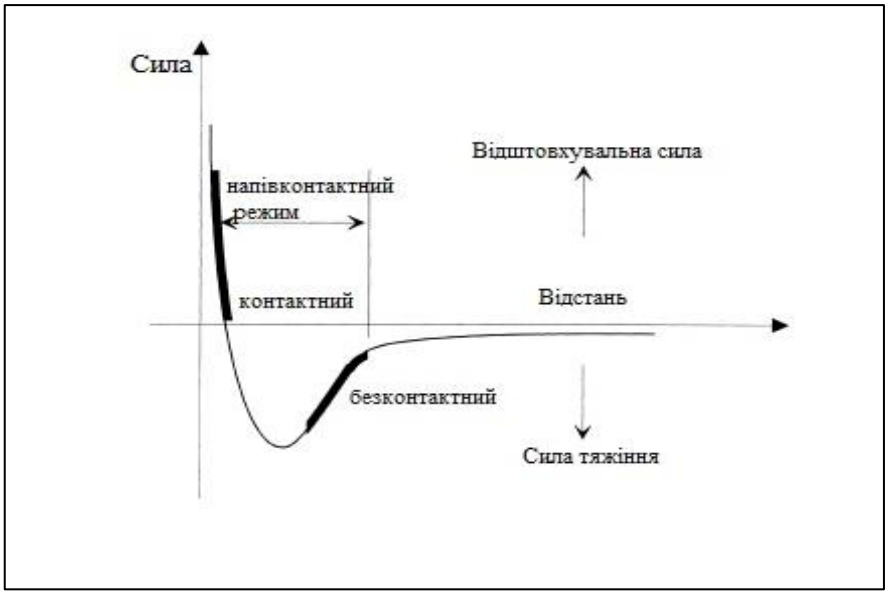


Рис. 2.14. Крива сила-відстань режимів роботи АСМ [154].

Напівконтактний режим є ефективним інструментом для дослідження топографії поверхонь нанометрового масштабу, особливо для м’яких зразків, де важлива мінімізація механічного впливу. Крім того, цей метод дозволяє отримувати детальну інформацію, недосяжну іншими скануючими зондовими мікроскопами, завдяки збудженню консолі п’єзоелементом на резонансній частоті [154].

2.4.3. Хімічний склад тонких плівок

Візуалізація морфології зразка є важливою для оцінки однорідності, форми та розмірів матеріалу. Покращена роздільна здатність скануючого електронного мікроскопа порівняно з оптичним мікроскопом має важливе значення у розвитку наноматеріалів. Енергодисперсійна Х-променева спектроскопія (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) – це метод аналітичної спектроскопії, що використовується для аналізу хімічного складу матеріалу. EDS є неруйнівним аналітичним методом, який дозволяє нам визначити склад досліджуваного

зразка. Він базується на виявленні характеристичного Х-променевого випромінювання, яке виникає під час бомбардування зразка високоенергетичними електронами.

Хімічний аналіз тонких плівок проводили для визначення хімічних елементів і перевірки на наявності сторонніх домішок, окрім цільових. Використовували установку, яка включає скануючий електронний мікроскоп Vega 3 Tescan, оснащений приставкою Енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії Bruker QUANTAX і програмне забезпечення для аналізу даних. Це обладнання дозволяє проводити детальний хімічний аналіз зразків на мікро та нанорівнях, що особливо важливо для дослідження властивостей матеріалу. Скануючий електронний мікроскоп Vega 3 Tescan забезпечує високу роздільну здатність та можливість візуалізації мікроструктури досліджуваних зразків. Його поєднання детектором EDS Bruker QUANTAX дозволяє зробити кількісний аналіз хімічного складу, тобто ідентифікувати елементи.

Х-променева енергодисперсійна спектроскопія (EDS) і Оже-спектроскопія ідентифікують хімічні елементи. Глибина виходу Оже-електронів є найменшою – 1 нм, тоді як характерні Х-промені проникають на кілька порядків глибше.

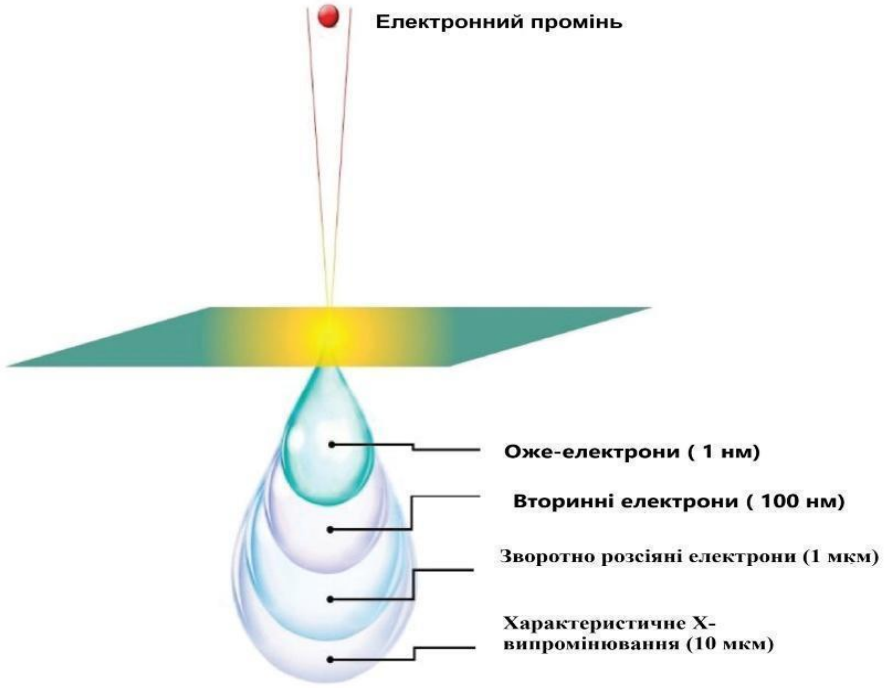


Рис. 2.15. Схема ділянки генерування і просторового розділення.

EDS є найбільш поширеною технікою для вивчення елементного та хімічного аналізу зразків. EDS демонструє залежність між інтенсивністю виявленого Х-променевого випромінювання по осі Y та енергією в кеВ по осі Х. Кожен елемент має унікальну атомну структуру, що формує унікальний набір піків у спектрі електромагнітного випромінювання. Положення цих піків визначається законом Мозлі з високою точністю.

Енергодисперсійний Х-променевий аналіз (EDS) ґрунтується на взаємодії високоенергетичного електронного пучка із зразком, що призводить до вибивання електронів із внутрішніх оболонок атомів. Утворена вакансія заповнюється електроном із вищого енергетичного рівня, що супроводжується випромінюванням характеристичних рентгенівських фотонів, енергія яких є унікальною для кожного елемента (рис. 2.16). Вимірювання енергії та інтенсивності цих фотонів енергодисперсійним спектрометром дозволяє визначити елементний склад зразка. Глибина проникнення електронного пучка залежить від його енергії. Система EDS спектрів дає інформацію лише про те, які хімічні елементи присутні у зразку, і не вказує на його електронну структуру.

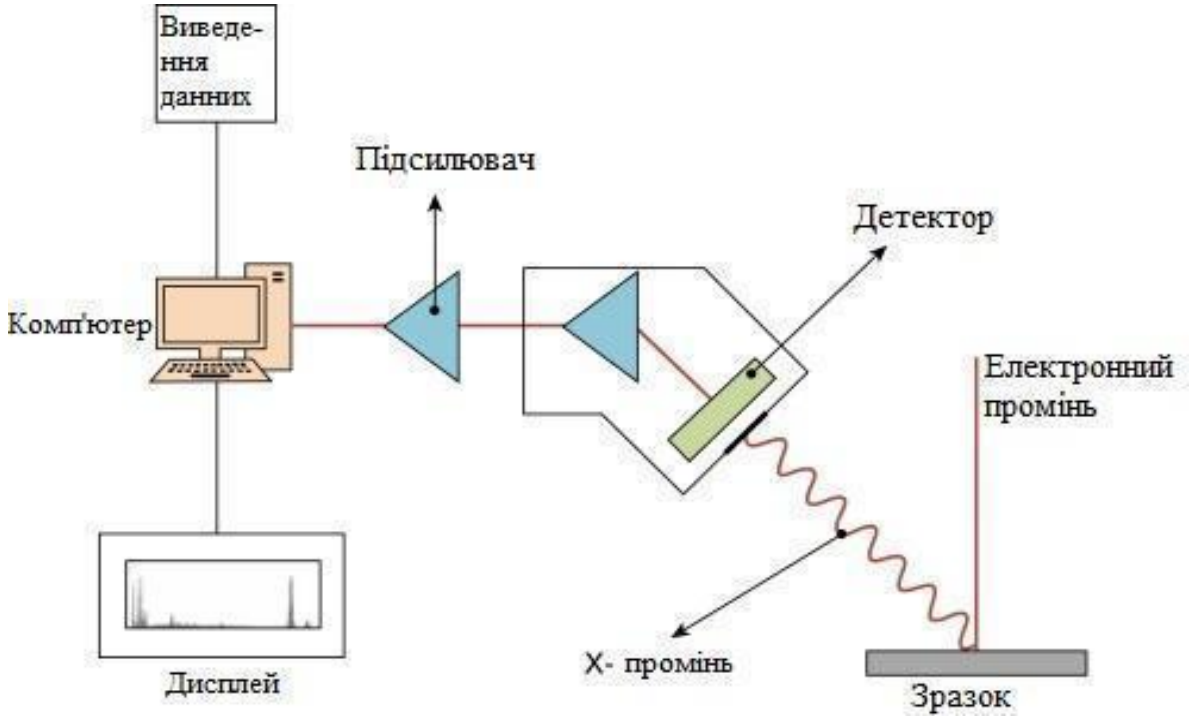


Рис. 2.16. Блок-схема принципу енергодисперсійного Х- променевого аналізу.

Х-променева фотоелектронна спектроскопія (XPS, англ. X-ray Photoelectron Spectroscopy) – це аналітичний метод, що використовується для дослідження поверхневих шарів матеріалів. Він дозволяє визначити елементний склад, хімічний стан атомів та електронну структуру поверхні (зазвичай на глибину до 10 нм). Метод ґрунтується на аналізі фотоелектронних спектрів шляхом вимірювання кінетичної енергії фотоелектронів, що вибиваються з зразка під дією Х-променів з відомою енергією hν (рис. 2.17).

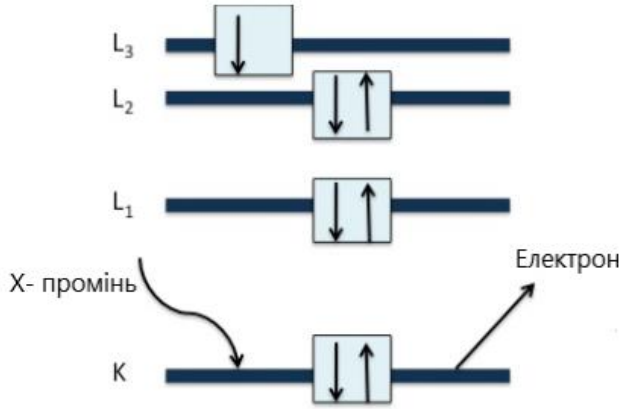


Рис. 2.17. Збудження електрона з К-оболонки атома.

XPS базується на фотоелектричному ефекті. Зразок опромінюється Х-променями, зазвичай Al Kα (1486,6 еВ) або Mg Kα (1253,6 еВ). Фотони передають свою енергію електронам у матеріалі, що призводить до їх викиду з поверхні зразка. Поглинання фотона спричиняє перехід зв’язаного електрона у вільний стан, і він залишає поверхню з кінетичною енергією, яка в ідеальному випадку описується рівнянням Айнштайна. Однак при дослідженні твердих матеріалів слід враховувати роботу виходу спектрометра φ_s, тому рівняння:

$$E_к = h\nu - \varepsilon_{зв} + \varphi_s \qquad (2.6)$$

де $E_к$ – кінетична енергія випущених електронів, hν – енергія рентгенівського випромінювання, $\varepsilon_{зв}$ – енергія зв’язку електрона, φ_s – робота виходу спектрометра.

Елементний аналіз здійснюється шляхом вимірювання кінетичної енергії фотоелектронів, при цьому хімічний зсув піків дозволяє визначити тип сполуки. XPS-спектроскопія починається з оглядового сканування для ідентифікації елементів на поверхні, після чого застосовується високороздільний аналіз для визначення хімічного стану. Для дослідження складу тонких плівок використовується глибинне профілювання.

2.5. Методи аналізу оптичних характеристик тонких фотоелектричних плівок

Аналіз оптичних характеристик тонких фотоелектричних плівок є важливим етапом у дослідженнях, спрямованих на створення ефективних фотоперетворювачів, сонячних елементів і оптичних пристроїв. Для визначення товщини та оптичних констант тонких плівок існує кілька методів, які передбачають наявність гладкої поверхні плівки та підкладки. Інтерферометричні методи широко використовуються для визначення товщини та іноді оптичних констант тонких плівок. Основою цих методів є явище інтерференції світла, яке виникає при відбиванні й проходженні світлової хвилі крізь плівку. Фотометричні методи дають можливість одночасного визначення оптичних констант, таких як показник заломлення (n) та коефіцієнт поглинання (α) речовини. Отримання цих параметрів розраховується на основі виміряних експериментальних даних коефіцієнта відбиття (R) та коефіцієнта пропускання (T) при нормальному падінні світла на зразок.

Оптичні методи вимірювання коефіцієнтів відбиття й пропускання, зазвичай використовуються для визначення товщини та оптичних констант прозорих і напівпрозорих тонких плівок. Хоча ці методи можуть бути менш ефективними для характеристики тонких шарів із високим рівнем поглинання, вони мають низку значних переваг. Зокрема, оптичні вимірювання є неруйнівними, неінвазивними та можуть проводитися в режимі реального часу. Завдяки цим властивостям оптичні методи особливо підходять для застосувань,

які потребують швидкого і точного визначення товщини плівки та оптичних параметрів.

Спектроскопія пропускання – це потужний аналітичний метод, який дозволяє визначити оптичні властивості матеріалів, зокрема тонких плівок. Вимірювання оптичного проходження є важливим засобом дослідження властивостей матеріалів, зокрема, для визначення коефіцієнта поглинання (α) та оптичної ширини забороненої зони (E_g). Дані вимірювання були виконані за допомогою спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV/Vis/NIR у діапазоні довжин хвиль від 180 до 3500 нм (рис. 2.18). Цей діапазон підходить для дослідження плівок CdTe та CdS, які мають інтервал забороненої зони близько 1,46 еВ та 2,42 еВ відповідно. Вимірювання оптичного пропускання у цьому діапазоні дозволяє дослідити особливості поглинання світла в цих матеріалах та отримати інформацію про їх фізичні властивості. Оптичні параметри осаджених тонких плівок чутливі до структури, умов синтезу та отримання матеріалу.



Рис. 2.18. Зображення спектрофотометра серії Agilent Technologies Cary UV/Vis/NIR.

Спектрофотометри серії Agilent Technologies Cary UV/Vis/NIR призначені для точного вимірювання спектрів в ультрафіолетовій (англ. Ultraviolet, UV),

видимій (англ. Visible, Vis) і ближній інфрачервоній (англ. Near-Infrared, NIR) областях. Вони використовуються для вимірювання та аналізу того, скільки світла проходить та відбивається через зразок. Спектроскопія UV/VIS/NIR є потужним аналітичним методом для визначення спектральних характеристик рідин і твердих тіл. Його можна застосовувати для характеристики напівпровідникових матеріалів, покриттів, скла та багатьох інших дослідницьких і виробничих матеріалів. Принцип дії спектрофотометра UV/Vis/NIR базується на вимірюванні інтенсивності світла, яке проходить через зразок або відбивається від нього в залежності від довжини хвилі. Спектрофотометри широко використовуються для аналізу оптичних властивостей тонких плівок. Вони дозволяють вимірювати такі параметри, як: оптичну пропускну здатність (Transmission), відбивну здатність (Reflectance), поглинання (Absorbance).

Оптичні явища охоплюють різноманітні процеси, які відбуваються в кристалах у результаті їхньої взаємодії з електромагнітним випромінюванням в межах оптичного діапазону довжин хвиль. Припускається, що на кристал падає зовнішнє світлове випромінювання, яке характеризується довжиною хвилі λ та інтенсивністю $I_{пад}(\lambda)$. Дослідження інтенсивності відбитого світла $I_{від}(\lambda)$ та світла, що пройшло через зразок $I_{пр}(\lambda)$, дозволяє вивчати оптичні процеси в кристалі, спричинені впливом падаючого випромінювання. Аналіз цих даних є ключовим для розуміння взаємодії світла з кристалічними матеріалами та їх фізичних властивостей. Вимірювання коефіцієнтів відбиття R, пропускання T та поглинання α є простим і прямим методом спектроскопічного аналізу напівпровідників.

Якщо промінь світла падає на напівпровідниковий матеріал, частина енергії електромагнітного випромінювання відбивається від його поверхні, частина поглинається матеріалом після заломлення, а інша частина проходить крізь нього. Відповідно до закону збереження енергії можна записати [155]:

$$I = R + A + T \tag{2.7}$$

Тут I – інтенсивність падаючого світла, R – відбивання, A – поглинання, T – пропускання.

Коефіцієнт відбивання або відбиття (R) визначається як співвідношення інтенсивностей падаючого $I_0(\lambda)$ і відбитого I_R (λ) променів, які реєструються детектором після спрямування світла на зразок:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{2.8}$$

Коефіцієнт пропускання або проходження (T) характеризує частку світла, яка проходить через зразок без розсіювання та поглинання. Він визначається як відношення інтенсивності світла, що пройшло через зразок $I_T(\lambda)$, до інтенсивності падаючого світла $I_0\ (\lambda)$:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \tag{2.9}$$

Якщо не має поглинання чи розсіювання, то згідно із законом збереження енергії:

$$R + T = 1 \tag{2.10}$$

Для більшості випадків оптичного поглинання, поглинута енергія пропорційна товщині зразка x. Зміна інтенсивності світла у поглинаючому матеріалі, згідно із законом Бугера-Ламберта-Бера, визначається виразом:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \tag{2.11}$$

Інтенсивність падаючого монохроматичного світла при проходженні через речовину експоненційно зменшується з відстанню x від поверхні. Коефіцієнт α (вимірюється в $см^{-1}$) описує послаблення інтенсивності випромінювання, а не амплітуди електричного поля. У спектральних областях інтенсивного

поглинання вся енергія, що надходить у середовище, поглинається. Єдиною частиною падаючої енергії, що залишається, є та, що відбивається від поверхні. Поглинання світла оптичним середовищем кількісно визначається його коефіцієнтом поглинання α. Він визначає, наскільки інтенсивно матеріал поглинає світло на одиницю довжини.

Світло сповільнюється, коли воно потрапляє в матеріал з вищим значенням показника заломлення. Оскільки частота світлових хвиль залишається постійною, довжина хвилі скорочується. Коефіцієнт екстинкції описує втрату хвильової енергії матеріалом. Це пов'язано з коефіцієнтом поглинання, як:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{2.12}$$

Таким чином, коефіцієнт екстинкції залежить від того, як швидко світло зникає в матеріалі.

Коефіцієнт пропускання плоскопаралельної пластини, що містить оптичне середовище, можна розрахувати враховуючи багатократні відбивання світла поверхнями зразка. Якщо товщина шару набагато більша за довжину когерентності світла, то вплив інтерференції незначний. Тоді з урахуванням багаторазово відбитих променів вирази для пропускання T задаються формулою:

$$T = \frac{(1-R)^2\, e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \tag{2.13}$$

Звідси

$$\alpha = -\frac{1}{x} ln\left(\frac{-(1-R)^2+((1-R)^4+4T^2R^2)^{1/2}}{2TR^2}\right) \tag{2.14}$$

Де $\alpha -$ коефіцієнт поглинання середовища.

Поглинання енергії плівкою можна визначити маючи R і T. Відбивна здатність R, показник заломлення n і коефіцієнт екстинкції k кристалічних твердих тіл пов'язані між собою формулою Френеля [156].

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (2.15)$$

$$k = \alpha\lambda/4\pi \quad (2.16)$$

Звідси знаходимо коефіцієнт n

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2.17)$$

Показник заломлення матеріалу, що позначається n, є мірою того, наскільки легко світло поширюється крізь матеріал. Показник заломлення описує фазову швидкість світла під час його руху в матеріалі порівняно зі швидкістю світла у вакуумі, с:

$$v = \frac{c}{n} \quad (2.18)$$

Оптична поведінка матеріалу також використовується для визначення показника заломлення (n), коефіцієнта екстинкції (k), дійсної частини (ε_1) та уявної частини (ε_2) діелектричної сталої. Два значення використовуються для опису оптичних властивостей, які визначають, як світло взаємодіє з матеріалом. Зазвичай вони представлені у вигляді комплексного числа. Комплексний показник заломлення $(\tilde{n})$ складається з показника (n) і коефіцієнта екстинкції (k):

$$\tilde{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (2.19)$$

Крім того, оптичні властивості можна представити як комплексну діелектричну функцію матеріалу:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.20)$$

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \quad (2.21)$$

Зв'язок між ними описується формулами:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{2.22}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{2.23}$$

Оптичні властивості твердих тіл є важливим інструментом для дослідження їхньої енергетичної зонної структури, домішкових рівнів, екситонів, локалізованих дефектів, коливань ґратки та деяких магнітних збуджень. У спектроскопічних експериментах вимірюються відбивна здатність, коефіцієнт пропускання, коефіцієнт поглинання, еліпсометричні параметри та розсіювання світла. На основі цих експериментальних даних визначають комплексну діелектричну функцію ε, оптичну провідність σ та основні частоти збуджень у твердому тілі. Частотно-залежна комплексна діелектрична функція та комплексна оптична провідність безпосередньо пов'язані з енергетичною зонною структурою матеріалу. Одним із ключових завдань спектроскопічного аналізу є встановлення взаємозв'язку між експериментальними спектральними характеристиками та електронними енергетичними рівнями (енергетичними зонами) твердого тіла. В інфрачервоному (ІЧ) діапазоні енергії фотонів дозволяють отримати інформацію про фононні гілки, що дає змогу досліджувати коливальні властивості кристалічної ґратки.

2.6. SCAPS симуляції оптичних параметрів тонких плівок та фотоелектричних гетеросистем

Для моделювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та спектральної залежності квантового виходу сонячних елементів з гетеропереходами використовують декілька програмних пакетів: AMPS-1D [157], wx-AMPS [158], SCAPS-1D [159], PC-1D [160], ASA [161]). Але найбільш розробленою та зручною для використання можна вважати середовище комп'ютерних симуляцій SCAPS-1D. Solar Cell Capacitance Simulator (скорочено SCAPS) – прикладна програма Windows, яка розроблена під керівництвом Марка

Бургельмана в університеті Гента [159], створена для моделювання. Вона використовується, в основному, для тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі поглинаючих шарів CdTe і $Cu(In,Ga)Se_2$. Необхідні для моделювання процесів у СЕ вхідні дані зберігаються у файлі формату ASCII, який можна прочитати або відредагувати через графічний інтерфейс користувача SCAPS. [162]. Дане програмне середовище дозволяє враховувати індивідуальні властивості напівпровідникових шарів і процеси рекомбінації, що відбуваються на міжфазній границі. Можна промоделювати структури, що складаються максимум з семи шарів, з різними профілями легування та довільним енергетичним розподілом донорів чи акцепторів у цих шарах та на гетеромежі. Користувач програмного забезпечення задає відповідні параметри.

Програмне забезпечення SCAPS являє собою безліч панелей, розроблених на базі програмного компонента Labwindow/CVI (National Instruments™), у яких користувач може встановлювати параметри або в яких показуються кінцеві результати розрахунків. На рис. 2.19 зображено початкові керуючі елементи інтерфейсу програмного забезпечення:

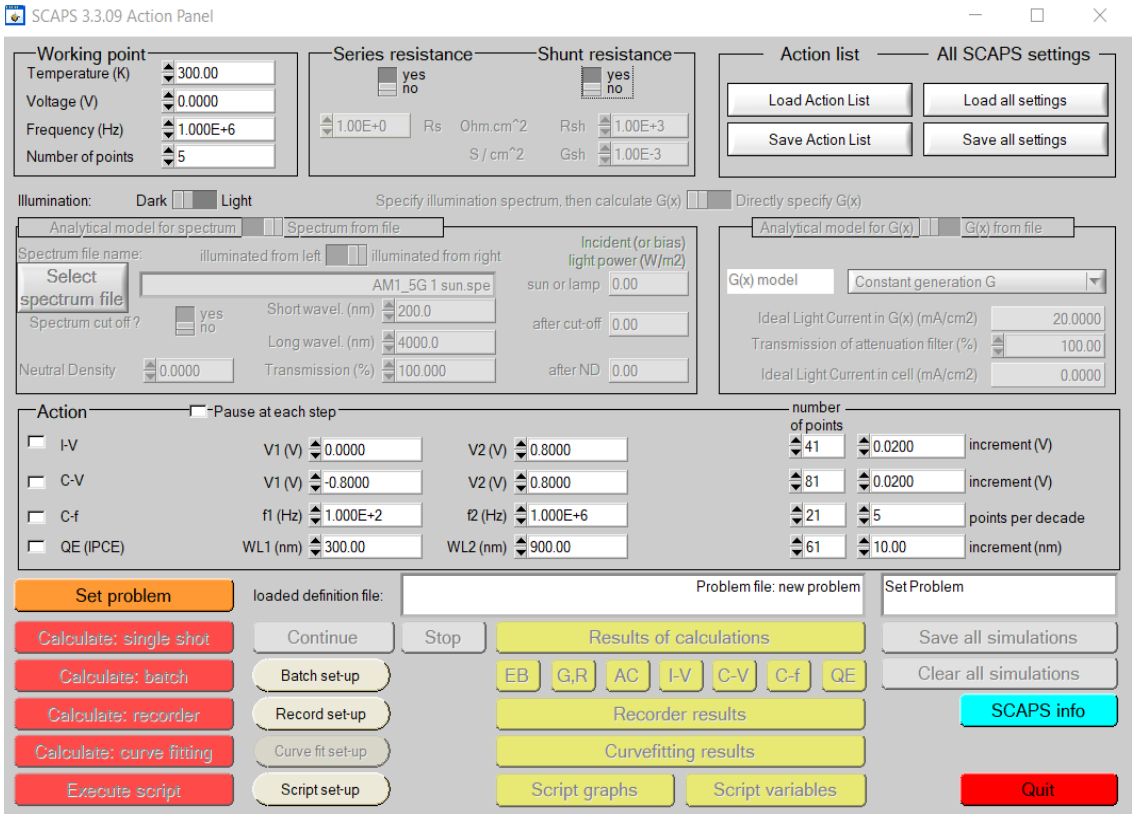


Рис. 2. 19. Вхідна панель програмного пакету SCAPS 3.3.09.

Програма SCAPS дозволяє розраховувати основні характеристики СЕ: темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), вольт-фарадні (C-V), частотно-ємнісні (C-f) залежності та спектральні розподіли квантової ефективності Q(λ). Аналіз ВАХ дозволяє визначити такі важливі параметри фотоперетворювачів як густина струму короткого замикання (Jsc), напруга холостого ходу (Uoc), фактор заповнення ВАХ (FF) та ККД (η) фотоперетворювачів [159]. При обчисленні діючий параметр (V, f або I) змінюється в заданому користувачем діапазоні, в той час як інші параметри приймають сталі значення, наведені у робочій таблиці.

Програмний пакет SCAPS дозволяє визначити в кожному шарі СЕ тип (донор чи акцептор) та концентрацію мілких центрів. Параметри до трьох глибоких рекомбінаційних рівнів у матеріалі можна задати. Модель Шоклі-Ріда-Холла (SRH) описує рекомбінацію носіїв на цих рівнях, з врахуванням заряду рекомбінаційних центрів, їх енергетичного положення та типу (донор або акцептор, нейтральний дефект або центр, що не має заряду).

Програма дозволяє врахувати розрив квазірівня Фермі на межі контактуючих шарів. Рекомбінація через приграничні стани моделюється з використанням теорії Пауелза-Ванхутта, яка є доповненням до класичної моделі Шоклі-Ріда-Холла, щодо об'ємної рекомбінації. Згідно з цією моделлю, приграничні стани суміщаються з чотирма зонами замість двох (як у класичній теорії), тобто із зоною провідності та валентною зоною обох напівпровідників, що межують між собою. Ймовірність заповнення приграничних станів в результаті визначається чотирма концентраціями носіїв заряду замість двох. Приграничні стани характеризуються поверхневою густиною, енергетичним положенням та чотирма перетинами захоплення носіїв заряду. Програма SCAPS дозволяє розділити приграничні стани за енергією, за аналогією до об’ємних.

У SCAPS квантова ефективність визначається через дворазовий розрахунок густини струму. Перший раз – у робочій точці при заданій напрузі зміщення та освітленості СЕ, другий раз – у тих самих умовах, але з відомою

кількістю монохроматичних фотонів. Різниця цих значень представляє квантову ефективність.

Програмне забезпечення, яке використовується вимагає задання основних параметрів віконних та поглинаючих шарів (спорідненість до електрона $\chi(x)$, коефіцієнт поглинання α (x, λ), ефективна густина станів у валентній зоні $N_V(x)$ та зоні провідності концентрація $N_C(x)$, домішок $N_D(x)$, $N_A(x)$, рухливості носіїв заряду $\mu_n(x)$, $\mu_p(x)$, рекомбінаційні властивості матеріалів $N_t(x)$, $\sigma_n(x)$, $\sigma_p(x)$ тощо).

Середовище комп'ютерних симуляцій SCAPS-1D відноситься до інструментів чисельного моделювання та призначене для моделювання тонкоплівкових гетероструктурних сонячних елементів. У цій роботі використано версії 3.3.09 та 3.3.11. Це середовище розроблене дослідниками з університету Гент (Бельгія) та постійно доповнюється із врахуванням нових сучасних досліджень. Базові принципи SCAPS, викладені у оригінальних статтях розробників [159, 163-165], базуються на рівнянні Пуассона:

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + \frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0}[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] = 0 \quad (2.24)$$

де ψ – електростатичний потенціал, e – заряд електрона, N_D^+ густина станів іонізованих донорів, N_A^- – густина станів іонізованих акцепторів, p та n – концентрації дірок та електронів, ε_r – діелектрична проникність речовини, ε_0 – відносна діелектрична проникність у вакуумі, p_t відповідає захопленим діркам, n_t – електронам.

Зміна концентрації носіїв з часом, яка формується як різниця між вхідним та вихідним потоками носіїв мінус рекомбінацію, визначається рівняннями неперервності для електронів та дірок:

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} + G - R = 0 \quad (2.25)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} + G - R = 0 \quad (2.26)$$

Тут J_n та J_p відповідають густині струму електронів та дірок, R – внески прямої та непрямої рекомбінації, G – швидкість генерації носіїв.

Струм, який генерується, визначається складовими дрейфового (наслідок наявності електричного поля) та дифузійного (як градієнт концентрації носіїв) струмів. Відповідні густини струмів визначаються виразами:

$$J_n = en\mu_n E + eD_n \frac{\partial n}{\partial x} \tag{2.27}$$

$$J_p = en\mu_p E + eD_p \frac{\partial p}{\partial x} \tag{2.28}$$

Оптичне поглинання у системі симуляції визначається із моделі [165]:

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu}\right)\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \tag{2.29}$$

де A і B – постійні даної моделі, h – постійна Планка, ν – частота випромінювання, E_g – ширина забороненої зони матеріалу.

Велика кількість публікацій демонструє дуже добре узгодження результатів симуляції SCAPS із експериментальними даними, що свідчить про достовірність результатів.

Моделювання гетероструктури відбувається із ретельним врахуванням особливостей кожного шару. Для цього вводять важливі дані: задають товщину кожного шару у гетероструктурі, величину ширини забороненої зони E_g, діелектричну проникність, густини станів енергетичних зон, значення електронної спорідненості, швидкості теплового руху електронів та дірок, рухливості носіїв заряду, концентрації акцепторної та донорної домішок, коефіцієнт поглинання, концентрацію дефектів, тощо.

Структуру фотоелемента на основі CdTe приблизно формують наступним чином: у верхній частині вводять передній контакт, який дозволяє проходити випромінюванню до шару поглинаючого шару, далі вводиться віконний шар, як

правило, CdS, поглинаючий шар CdTe, провідний шар для транспортування дірок, а в нижній частині – задній контакт, який, крім того, виконує функцію забезпечення механічної міцності та слугує підкладкою. Приклад такої моделі базової структури наведено на рис. 2.20. Через високі значення роботи виходу CdTe (~ 5,5 еВ), для заднього контакту теж потрібен матеріал із високою роботою виходу для отримання омічного контакту.

Крім того, процес моделювання передбачає можливість задавати умови освітлення фотоелемента, наприклад, часто обирають стандартне освітлення AM 1,5G і температуру 300 К.

Крім того, вибір матеріалів для контакту може вплинути на ефективність, стабільність і вартість сонячної батареї. Щоб визначити, який контакт із зворотним металом забезпечує найкращу ефективність, використовуються різноманітні контакти, включаючи залізо (Fe), молібден (Mo), золото (Au), нікель (Ni), вольфрам (W), паладій (Pd) і платина (Pt) [166].

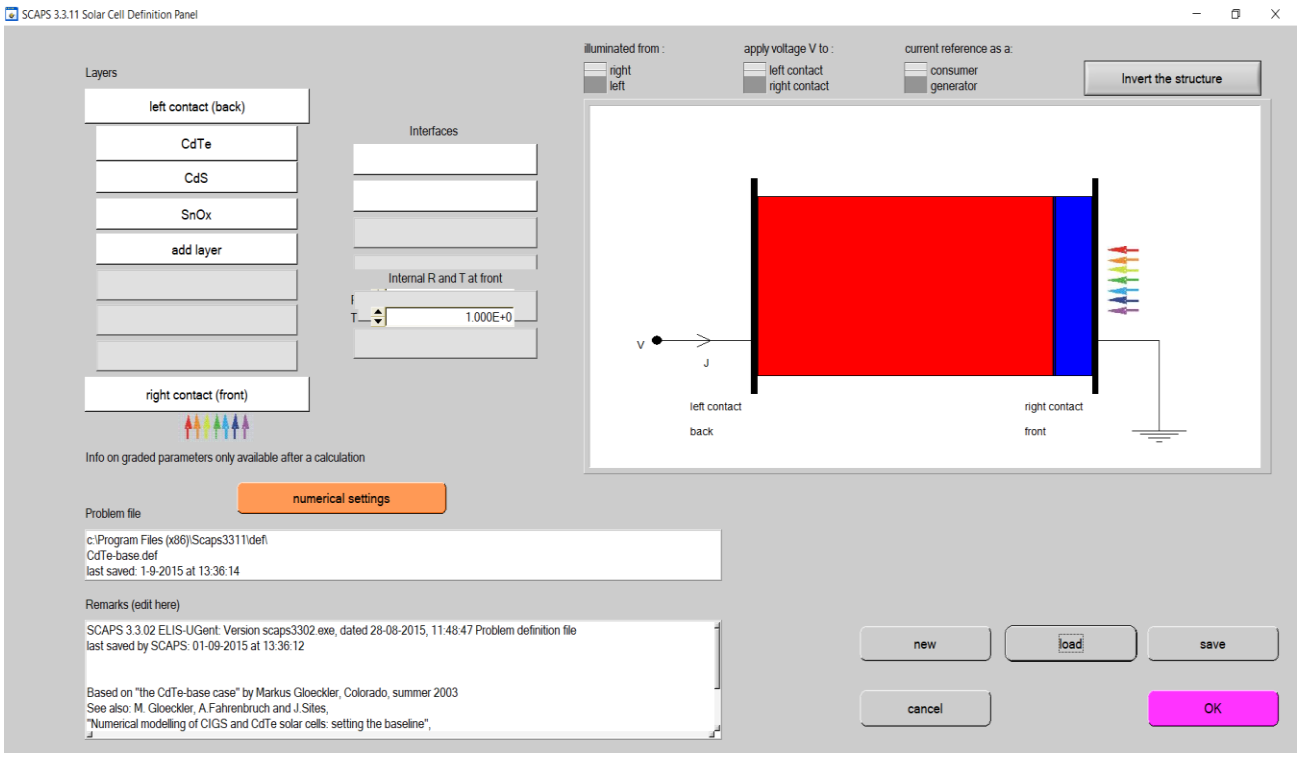


Рис. 2.20. Модельне зображення фотоелектричної гетероструктури на основі CdTe у середовищі комп’ютерної симуляції SCAPS-1D.

Однак, звичайне моделювання, без врахування особливостей формування матеріалу, коли технологічні фактори осадження, відпалу чи активації призводять до виникнення системи певних дефектів, не дасть достовірних результатів, що продемонстровано на рис. 2.21. Тут на вкладці (б) залишено всі дані початкового матеріалу, аналогічні, що на вкладці (а), однак, зовсім не враховано можливість формування дефектної підсистеми. Як видно при цьому різко зростає ефективність комірки, але практично такого відтворення не буде спостерігатися. Тому для якісного моделювання потрібно детально врахувати виміряні чи розраховані напівемпіричні дані.

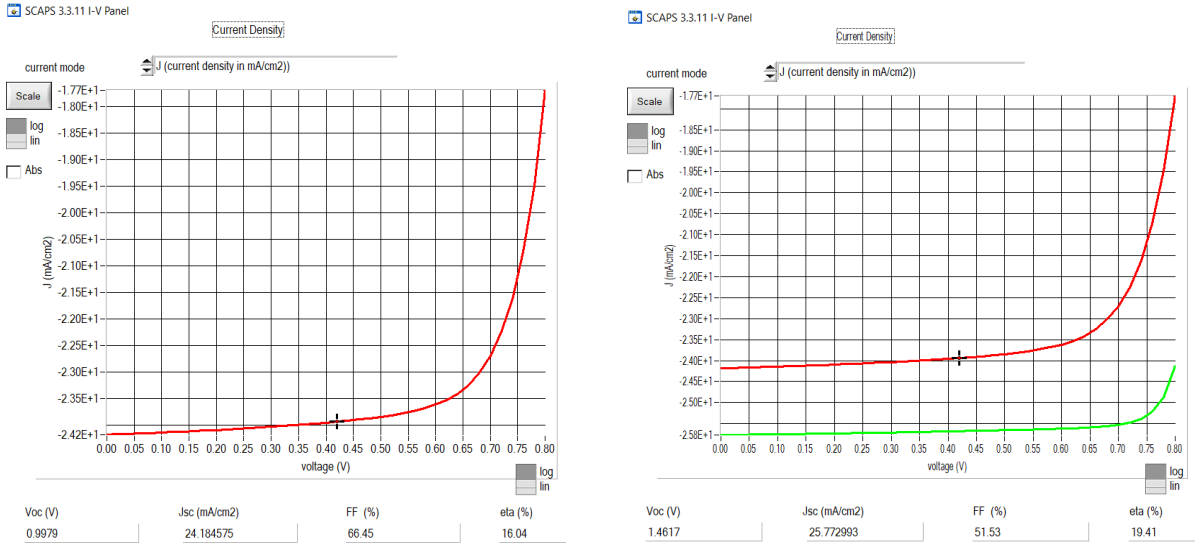


Рис. 2.21. Результати моделювання комірки CdTe/CdS/SnO для базового випадку на основі [159] (а) та бездефектних шарів (б).

Розділ 3. Особливості зародження, росту та структурних характеристик бінарних і легованих тонких плівок II-VI

3.1. Технологія отримання тонких плівок фізичним осадженням у вакуумі

На сьогодні розроблено чимало методів отримання тонких плівок CdTe, CdS серед яких до перспективних відноситься метод відкритого випаровування у вакуумі. Завдяки можливостям конструктивної модифікації випарника, цей метод дозволяє отримувати плівки високої чистоти під час ретельно контрольованого технологічного процесу [167].

Для тонких плівок можна забезпечити прогнозовані значення специфічних властивостей, таких як електричні, оптичні, механічні та хімічні, що відповідають вимогам конкретних застосувань. Бажані характеристики залежать від структури плівки, яка, у свою чергу, прямо визначається обраним методом осадження, його технологічними режимами, матеріалами плівки та підкладки.

Досліджувані у дисертаційній роботі тонкі плівки CdS отримували методом фізичного осадження у вакуумі, при якому здійснювалася реалізація термічного випаровування попередньо синтезованих сполук системи Cd-S. Як підкладки використовували попередньо хімічно очищені скляні пластини. Температура випарника становила $T_в = 880$ °C, температура підкладки $T_п = 200$ °C, час осадження вибирали в інтервалі $\tau = (60 – 150)$ с. Технологічні фактори осадження конденсатів CdS наведено у таблиці 3.1.

Плівки CdTe та легованого CdTe:In, аналогічно до плівок CdS, отримували методом фізичного осадження у вакуумі. У якості наважки було використано наперед синтезований матеріал. Температуру випарника задавали в інтервалі $T_В = (500 — 600)$ °C, а температуру підкладки – $T_П = 200$ °C. Товщину зразків регулювали часом осадження, який вибирали в інтервалі (60 – 570) с. Зразки осаджувались в єдиному технологічному циклі при тиску 10^{-4} Па. Для легованих

плівок температура випарника становила 550 ºС, температура підкладки 200 ºС, а товщину регулювали часом осадження у межах (60 – 300) с (див. табл. 3.2, 3.3).

Таблиця 3.1.

Технологічні параметри тонких плівок CdS отримані методом фізичного осадження у вакуумі на скляні підкладки (температура випарника $T_в$ = 880 °С, температура підкладки $T_п$ = 200 °С).

Номер зразка	Час осадження τ, с	Товщина d, нм
1a	90	560
1b	90	560
2a	60	420
2b	60	420
3a	90	540
3b	90	540
4a	90	515
4b	90	515
5a	150	1215
5b	150	1215

Таблиця 3.2.

Технологічні параметри тонких плівок CdTe:In отримані методом фізичного осадження у вакуумі на підкладки із скла (температура випарника $T_в$ = 550 °С, температура підкладки $T_п$ = 200 °С).

Номер зразка	Час осадження τ, с	Товщина d, нм
1	60	540
2	120	1028
3	90	580

Таблиця 3.3.

Технологічні параметри тонких плівок CdTe отримані методом фізичного осадження у вакуумі на підкладки із скла (температура підкладки $T_п$ = 200 °C).

Номер зразка	Температура випарника $T_В$, °C	Час осадження τ, с	Товщина d, нм
1	500	210	540
2	550	210	2930
3	600	210	1620
4	550	300	2760
5	550	240	1620

На рисунку 3.1 представлені зразки деяких тонких плівок CdTe, що були отримані методом фізичного осадження в умовах вакууму на підкладки зі скла та кремнію. Цей метод осадження забезпечує високу якість плівок з контролем товщини та структурними властивостями, що є важливими для подальших досліджень їх оптичних та структурних властивостей. Визначення оптимальних параметрів осадження отриманих плівок є важливим для глибшого розуміння процесів, що відбуваються під час формування плівок CdTe.

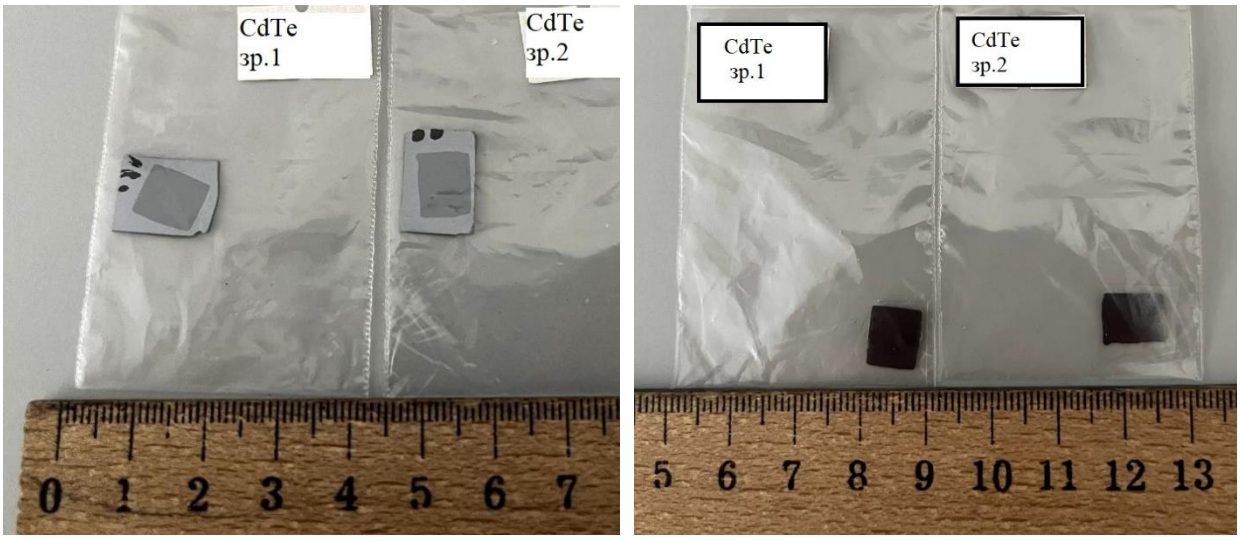


Рис. 3.1. Зображення деяких зразків осаджених тонких плівок CdTe.

Товщину зразків задавали часом осадження та аналізували профілометром Bruker Dektak XT.

3.2. Синтез та відпал вихідних матеріалів CdTe, CdS.

Кадмій телурид є нестехіометричною сполукою. При надлишку атомів кадмію чи телуру електрофізичні властивості матеріалу визначаються власними дефектами в обох підґратках. Концентрація власних носіїв в CdTe змінюється в межах ($2{,}0\cdot10^{5}$-$1{,}5\cdot10^{14}$) $см^{-3}$ в температурному діапазоні (27 - 427) °С. Це свідчить про те, що в області кімнатних температур і вищих, основну роль в кінетичних характеристиках відіграватимуть носії, поява яких зумовлена домішками, власними дефектами та їх можливими комплексами [117].

Синтез сульфіду кадмію здійснювали у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД0000) і сірки (ТВ-4), вміст основних речовин у зазначених компонентах складав не менше 99,9999% та 99,9997%, (згідно сертифікату). Матеріали брали у стехіометричних співвідношеннях, точність виміру яких становила 10^{-4} г. Перед процесом синтезу початкові елементи піддавали додатковому очищенню методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних речовинах не перевищувала 10^{-5} мас.%. Синтезовані зразки CdS регулярно перевіряли на наявність включень окремих фаз елементів методом вимірювання мікротвердості та на наявність неконтрольованих домішок за допомогою методів лазерної мас-спектрометрії, що дозволяло контролювати чистоту матеріалу.

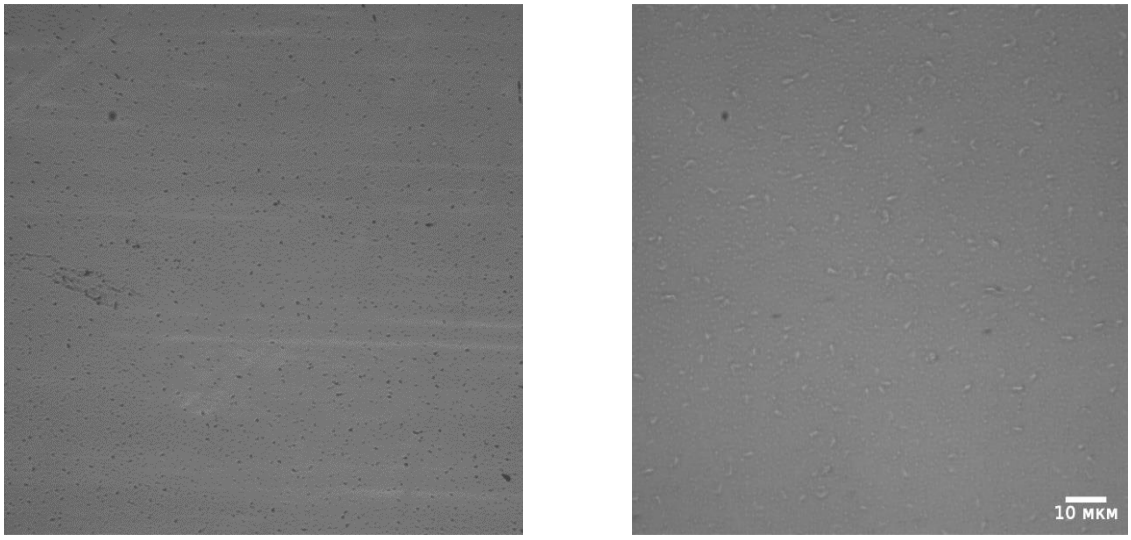
Синтез телуриду кадмію легованого індієм, для отримання механічних сумішей проводився у запаяних кварцових ампулах. З метою оптимізації умов синтезу, на відміну від сполук типу IV-VI, ампули графітизували шляхом піролізу ацетону. Синтез проводили в кілька етапів нагріву та витримки, причому кінцева температура становила 1120 °С. На останньому етапі отримані злитки подрібнювали в кульовому млині. Концентрація індію у зразках складала 10^{19} $см^{-3}$.

Методом двотемпературного відпалу регулювали склад сполук II–VI (насичення металом або халькогеном) для ефективного керування концентрацією носіїв струму та типу провідності.

3.3. Структура та хімічний склад плівок CdTe і CdS

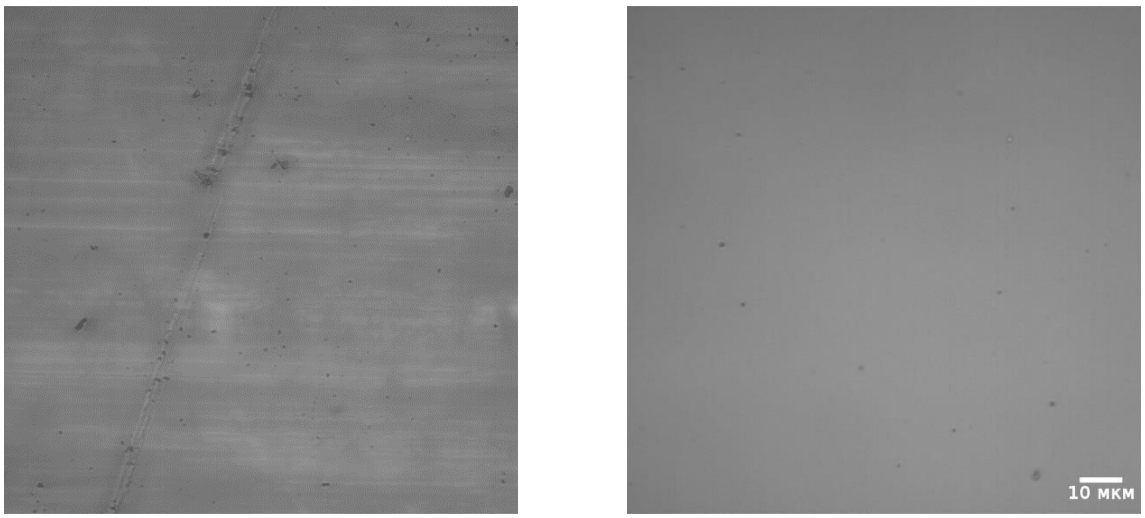
Основні процеси зародження, формування кристалітів та росту плівки значною мірою залежать від технологічних параметрів осадження та типу підкладки. Вони істотно впливають на морфологію, структуру конденсатів та оптичні властивості.

Морфологію плівок попередньо досліджували за допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра Nexus 412 із використанням спеціалізованого програмного забезпечення HardworX (INNOVATEST). Він дає змогу визначити наявність фаз різних матеріалів в основному матеріалі та досліджувати структуру дефектів. Зображення поверхні зразків отримані з високою роздільною здатністю (рис. 3.2, 3.3). Сканування проводилося по осях X-Y, діапазон вимірювань на зразках 120x120 мікрон, аналіз проводився з кроком 20x20 мікрон.



а) б)

Рис. 3.2. Зображення поверхні плівок CdTe/скло за допомогою оптичного мікроскопу-твердоміра Nexus 412 А – у двох збільшеннях: 10х (а) і 40х (б).



а) б)

Рис. 3.3. Зображення поверхні плівок CdS/скло за допомогою оптичного мікроскопу-твердоміра Nexus 412 A – у двох збільшеннях: 10х (а) і 40х (б).

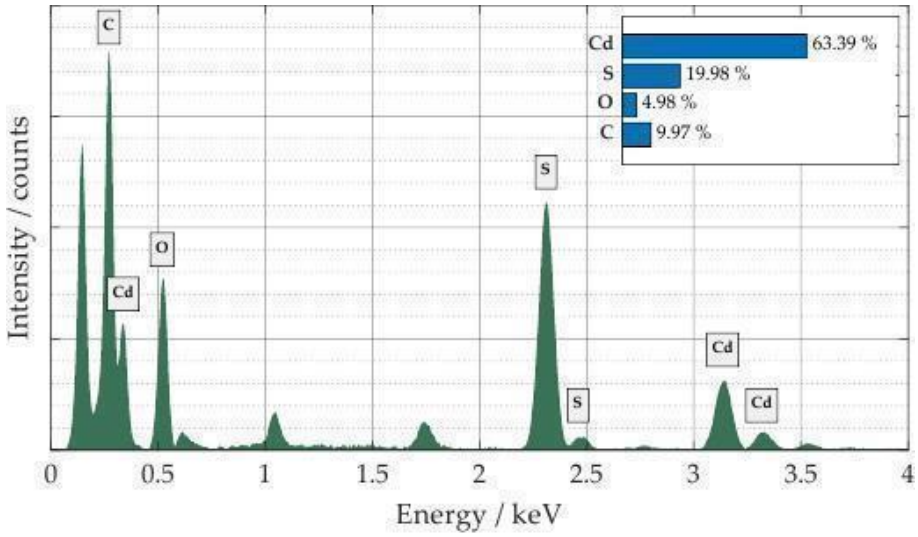
На рис. 3.2 та рис. 3.3 наведено зображення поверхні свіжонапилених плівок CdS та CdTe, отримані за допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра. Зображення зафіксовано при 100-кратному та 400-кратному збільшенні. Такий попередній аналіз поверхні вказує на рівномірне осадження матеріалу з парової фази, формування гладкої поверхні без видимих тріщин, зрізів чи інших комплексів структурних дефектів. Саме такого типу плівки (із гладкою поверхнею) є найкращими для застосування у якості тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів. Це підтверджує доцільність отримання плівок методом фізичного осадження у вакуумі з парової фази (PVD-технологія).

Дослідження хімічного складу методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) проводили з використанням високочутливого XPS-аналізатора AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd, Великобританія) у монохроматичному режимі зі струмом емісії анода Al 15 мА, напругу сканування обирали у діапазоні 1251,690-1271,690 еВ з кроком 0,1 еВ. Для дослідження поверхні використано статистичні методи аналізу компонентів XPS Гауса-Лоренца [168] та Ширлі [169].

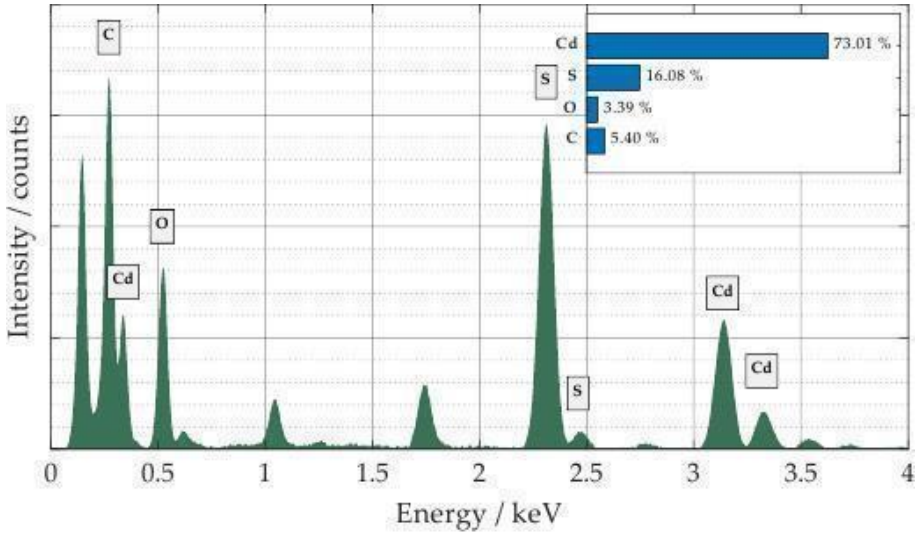
Для плівок CdS і CdTe представлено серію EDS спектрів, які деталізують їх хімічний склад. Спектри плівок CdS товщиною 0,56 мкм та 0,42 мкм (рис. 3.4)

відповідають результатам аналізу зразків 1а та 2а, тоді як для плівок CdTe товщиною 1,6 мкм наведені спектри зразків 41 та 45 (рис. 3.5).

Зважаючи на те, що атомна маса кадмію (Cd) набагато вища, ніж у сірки (S) (атомна маса Cd ≈ 112,4 а.о.м., тоді як атомна маса S ≈ 32,1 а.о.м.), із рис. 3.4 слідує, що склад у системі Cd-S є близьким до стехіометричного співвідношення (1:1).



(а)

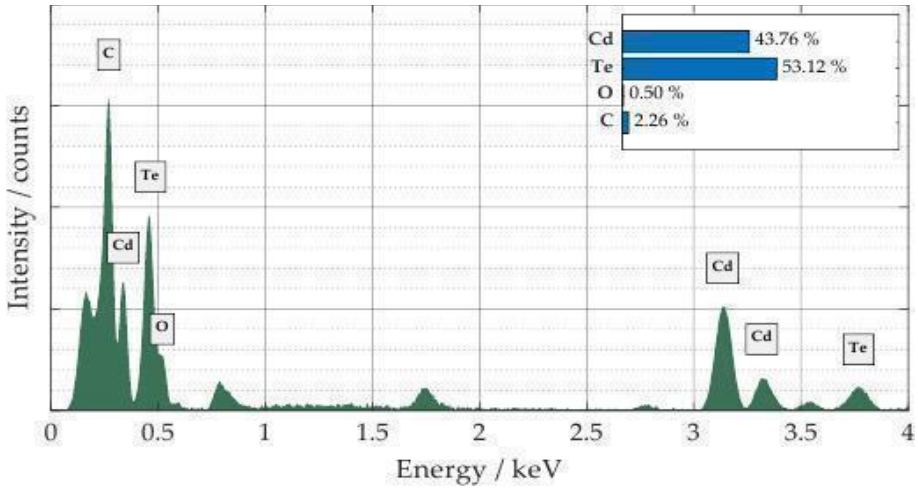


(б)

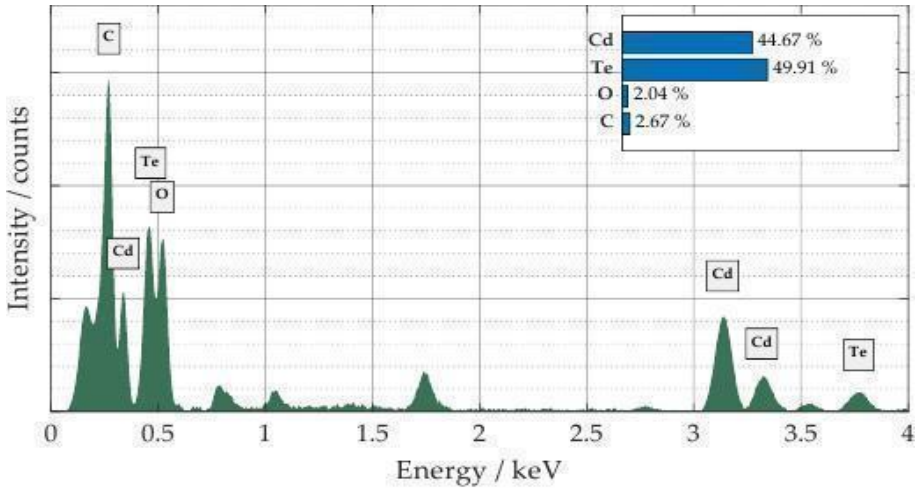
Рис. 3.4. EDS спектри тонких плівок CdS для різних зразків: 1а (а) та 2а (б).

Щодо сполуки CdTe, то теж потрібно вказати, що Телур (Te) має досить велику атомну масу – близько 127,6 а.о.м., яка близька до атомної маси кадмію (112,4 а.о.м.). Відповідно, дані EDS аналізу (рис. 3.5) показують, що масові

частки Cd і Te у плівках CdTe є близькими до теоретичного співвідношення 1:1 за масою, враховуючи подібні атомні маси обох елементів. Невеликі відхилення в складі можуть бути пов’язані з незначними надлишками телуру або недостачею кадмію на поверхні чи в об'ємі плівки.



(а)

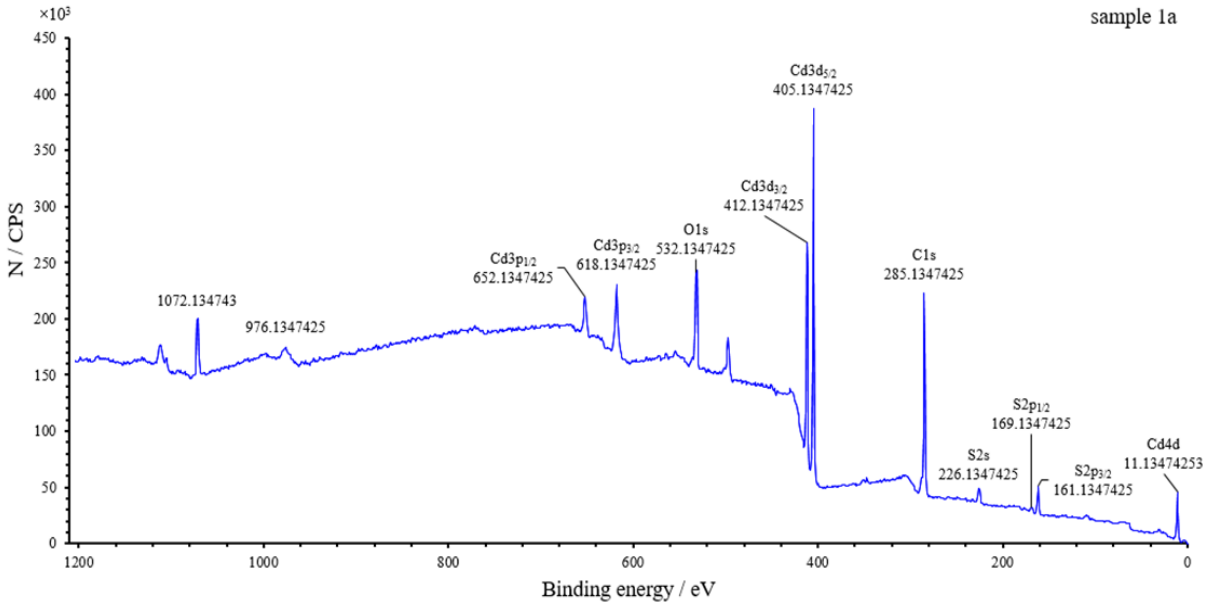


(б)

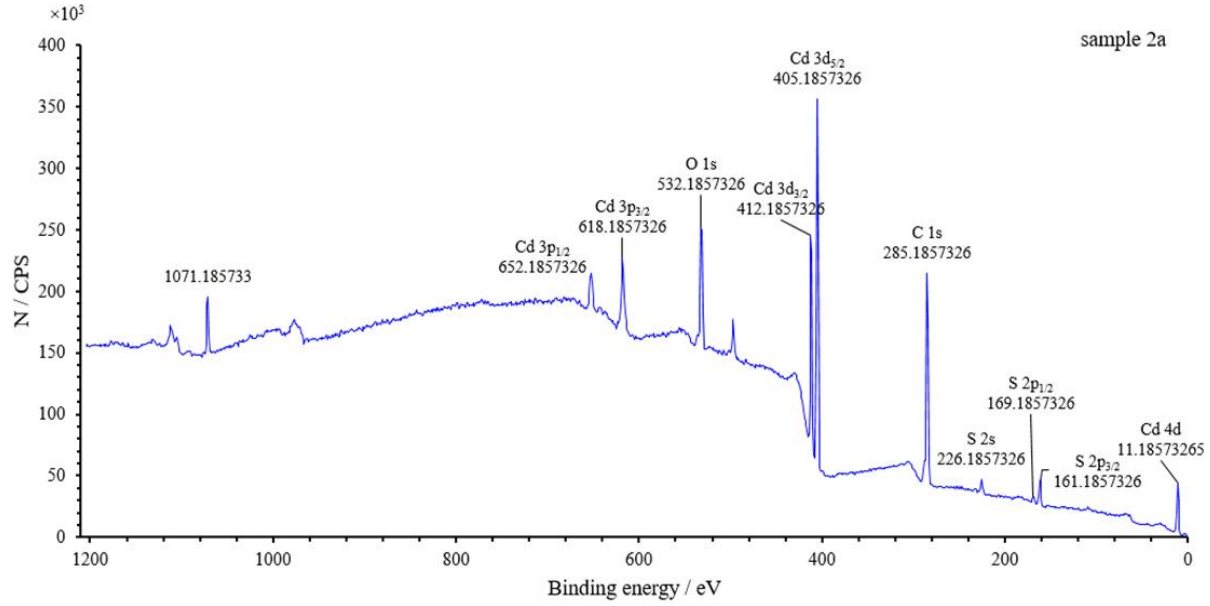
Рис. 3.5. EDS спектри тонких плівок CdTe для різних зразків: 41 (а) та 45 (б).

Присутність кисню та вуглецю у масових відсотках вказує на домішки або оксидацію поверхні зразків, або забруднення поверхні зразків, особливо вуглецем, який часто з’являється під час підготовки зразків або вимірювань, що також впливає на масове співвідношення інших елементів. Однак, загальна кількість цих домішок незначна.

На рис. 3.6 наведено XPS спектри зразків 1а та 2а.



(а)

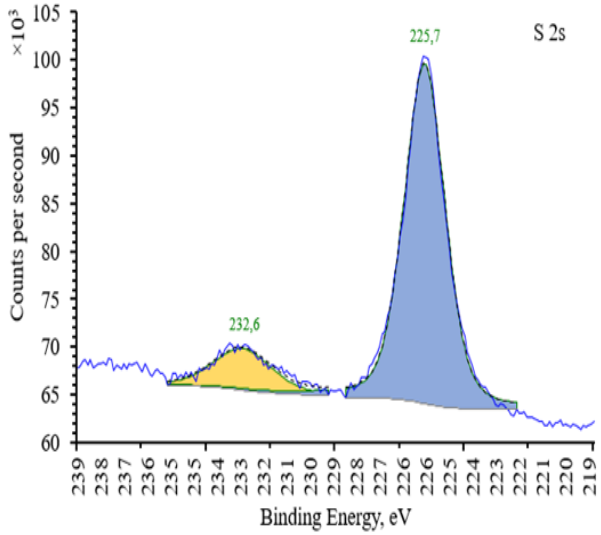


(б)

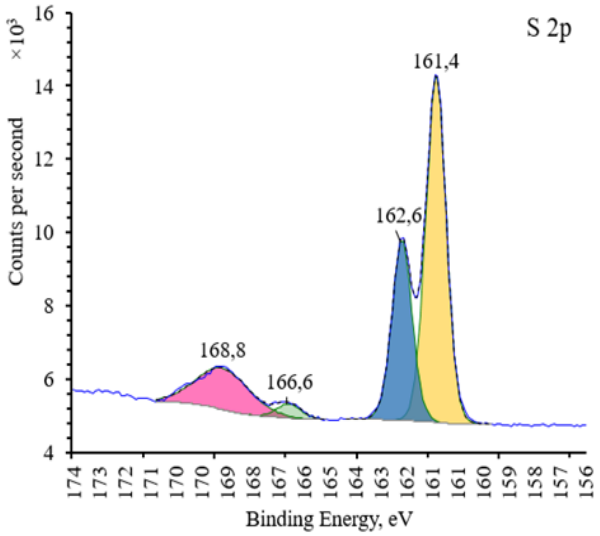
Рис. 3.6. XPS спектри тонких плівок CdS для різних зразків:
1а (а) та 2а (б).

Як видно, чітко спостерігаються типові Оже лінії та лінії фотоелектронів Cd, S, O та C. Наявність ліній C та O можна пояснити відсутністю вакуумування зразків після осадження та окислення поверхні.

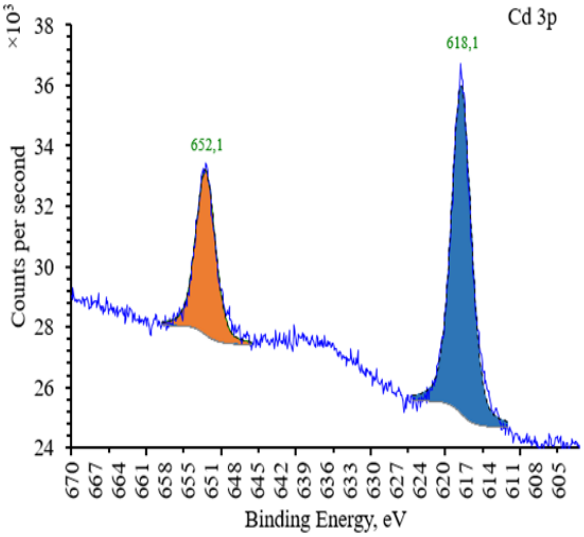
Спін-орбітальний зв'язок для 3d рівнів енергії Cd виявлено у діапазоні 405-412 еВ (рис. 3.7). Кутовий момент відмінний від нуля, і на діаграмі XPS спостерігається спін-орбітальний зв’язок кутового моменту. Рівні 3p Cd, 2s S і 2p S є найглибшими, оскільки їх FWHM є найширшим. FWHM – це повна ширина на піввисоті максимуму. Піки XPS для Cd і S відповідають складу сполук. Зсув $3d_{5/2}$ і $3d_{3/2}$ в область нижчих значень вказує на малу різницю по електронегативності. Крім того, FWHM у наших вимірюваннях майже вдвічі ширше, ніж у еталонному [170]. Це вказує на те, що ці стани глибші, ніж у еталонному матеріалі. Це вказує на те, що ці стани глибші, ніж у еталонному матеріалі.



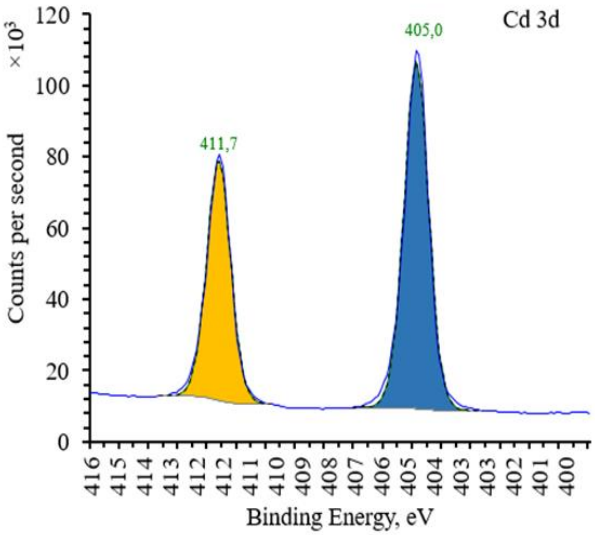
(а)



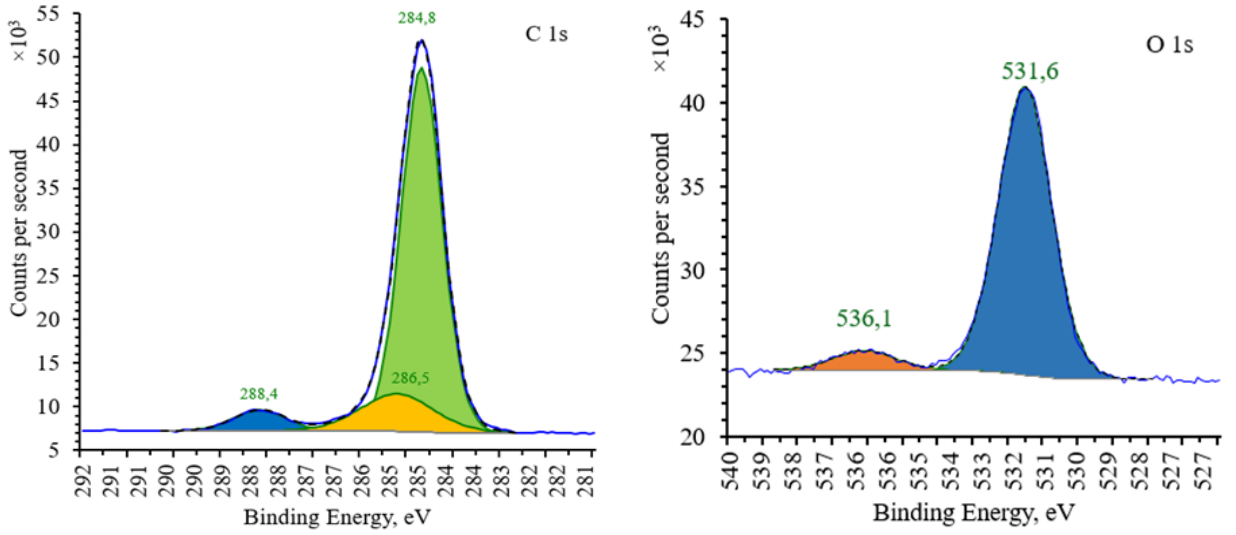
(б)



(в)



(г)



(д) (е)

Рис. 3.7. Експериментальні лінії фотоелектронів: S 2s (а), 2p (б); Cd 3p (в), 3d (г); C 1s (д) O 1s (е) тонких плівок CdS.

Піки S $2p_{3/2}$: $2p_{1/2}$ демонструють кореляцію практично 2:1 співвідношення площ з більшим і хімічним зсувом від енергії зв’язку чистої сірки для значень $2p_{1/2}$ (165,2) і $2p_{3/2}$ (164 еВ) [171]. Більш високі та нижчі значення, відповідно, очікуються через формування CdS. Цей зсув вказує на те, що $2p_{1/2}$ сильно зігнутий до ядра. Енергія зв’язку C 1s відповідає зв’язкам C-S і C-O. Пік O 1s при 531,64 відноситься до S-O зв’язку [172]. Лінія Cd $3d_{5/2}$ не надає достовірної інформації про зв’язки Cd через невеликий хімічний зсув [173]. Низька чутливість до хімічного середовища робить лінію Cd $3d_{5/2}$ добрим енергетичним орієнтиром для різних сполук на основі Cd. Ідентифікація зв'язків у цих матеріалах зазвичай базується на розташуванні інших ліній відносно основної фотоелектронної лінії Cd $3d_{5/2}$. Результати підгонки ліній Cd $3d_{5/2}$ наведено в табл. 3.4. Після «відрізання» фону лінії було підігнано до профілів по псевдо-Фейгту, які є суперпозицією 70% профілів Гауса + 30% профілів Лоренца. В обох зразках лінія Cd $3d_{5/2}$ складається з двох компонентів однакової ширини. Домінуюча складова лінії Cd $3d_{5/2}$ при 405 еВ відповідає зв'язкам Cd-S в CdS.

Таблиця 3.4.

Результати підгонки ліній.

Лінії	Орбіталь	Статистика Ширлі		Статистика Гауса-Лоренца		
1	2	3	4	5	6	7
		E_B, eV	%	E_B, eV	%	FWHM
S	2s	228,7-222,9	83,93	225,65	84,97	1,85
	2s	235,64-229,39	16,07	232,7	15,03	2,69
S	$2p_{3/2}$	164,49-159,42	80,98	161,35	53,09	0,83
	2p			162,51	27,69	0,83
	2p	171,21-165,16	19,02	166,51	2,61	1,00
	$2p_{1/2}$			168,86	16,62	2,15
Cd	$3p_{3/2}$	624,45-611,81	66,41	617,95	66,95	3,09
	$3p_{1/2}$	658,03-646,08	33,59	652,15	33,05	3,03
	$3d_{5/2}$	407,2-402,84	59,96	404,99	59,83	0,97
	$3d_{3/2}$	413,79-410,04	40,04	411,73	40,17	0,94
C	1s	290,45-282,75	100	284,81	79,5	1,03
				285,33	14,7	1,85
				288,27	5,8	1,32
O	1s	538,8-528,02	100	531,64	92,6	1,78
				536,19	7,4	2,07

В якості методу після експериментальної обробки АСМ зображень, за допомогою програмного забезпечення Matlab 2021b створено їх поперечний переріз. Як показано на рис. 3.8-3.10, червоні прямокутники відповідають кожній нерівності на тривимірному графіку та лінії на двовимірному графіку. Ці

позначки вказують на розріз, подібний до того, що демонструє FIB на рис. 3.7. Зазвичай, це програмний розріз, що означає, що в серцевині нерівностей не спостерігається жодних утворень. Однак цей метод зручний, якщо потрібно знати точну морфологію, або, що точніше, профіль.

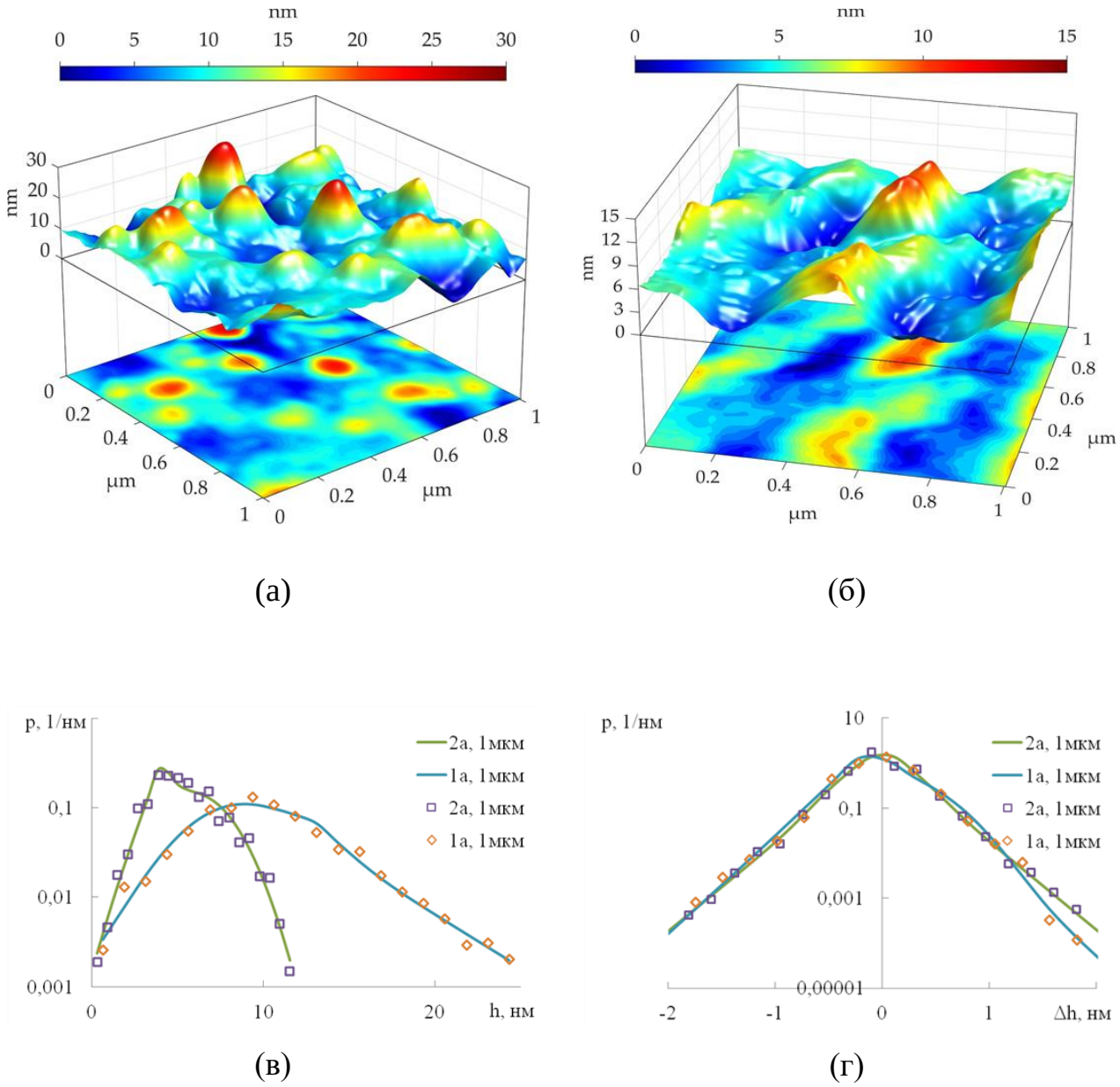


Рис. 3.8. 3-D топограми АСМ-зображень тонкоплівкових зразків CdS 1a (а) 2a (б); розподіл висот (в) та розподіл збільшення висот при зміні розмірів зображень (г).

Оскільки АСМ має набагато вищу роздільну здатність, ніж СЕМ, є можливість отримати корисну інформацію щодо морфології поверхні. На

рис. 3.8 в, г видно, що профіль має відносно схожу форму в усіх випадках. Також важливо відзначити різне співвідношення по осях x та y, яке навмисно відрізняється для специфікацій форми поверхні.

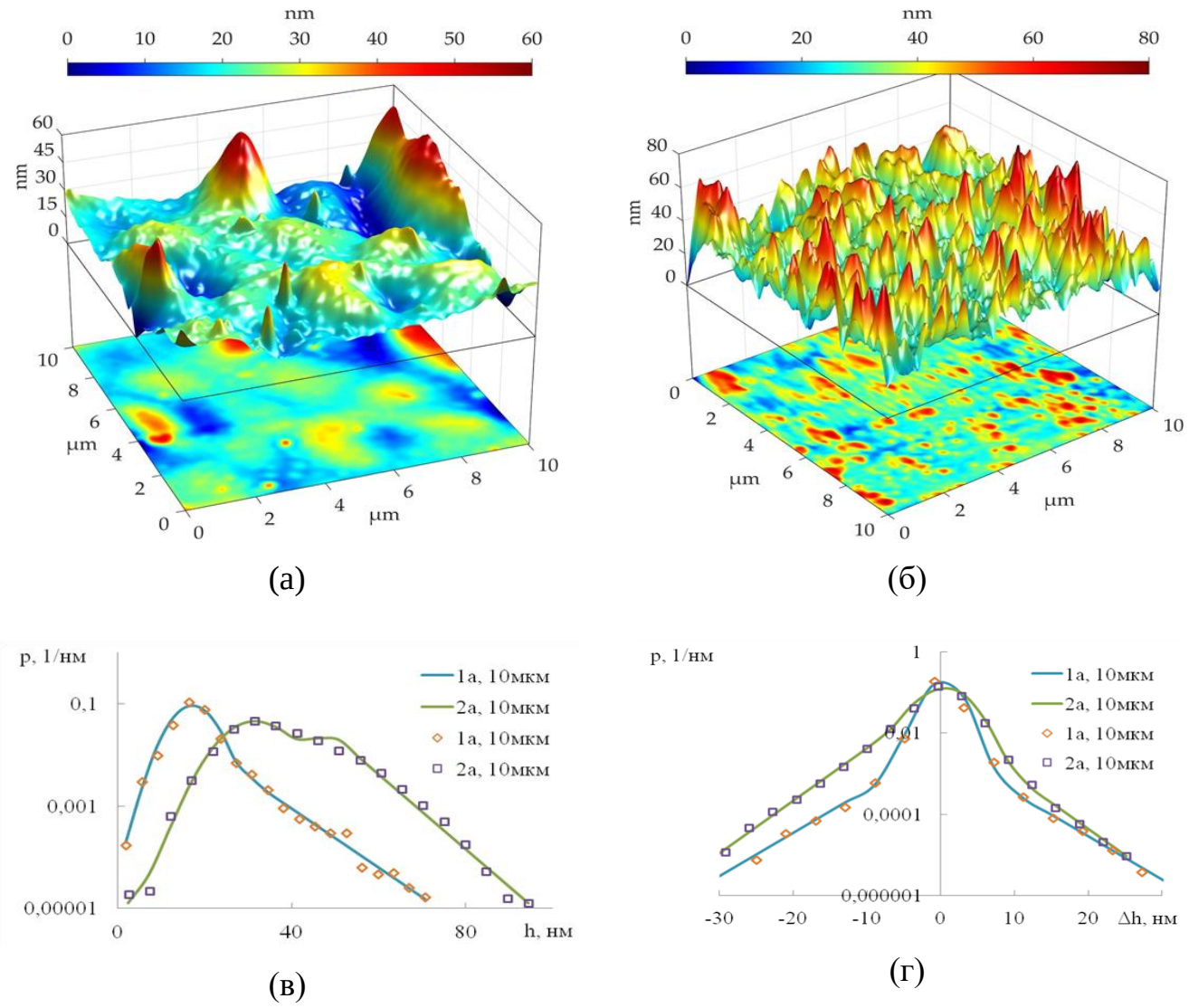


Рис. 3.9. 3-D топограми АСМ зображень для плівок CdS зразків 1a (а) та 2a (б); розподіли висот (в) та розподіли приросту висот поверхневих об’єктів зі зміною масштабу (г).

Масив висот h(i, j) на зображеннях плівок CdS, отриманий із даних АСМ (рис. 3.8 (а, б), 3.9 (а, б), 3.10 (а, б)) сформовано із n×n значень, де n = 256, а розміри поля сканування складали L = 1, 10 і 50 мкм.

Розподіл висот на АСМ зображенні наведено у напівлогарифмічному масштабі. У місці розміщення експериментальних точок спостерігаються параболічні та лінійні області, тому для теоретичного опису використовувалася комбінація нормального та експоненціального розподілів.

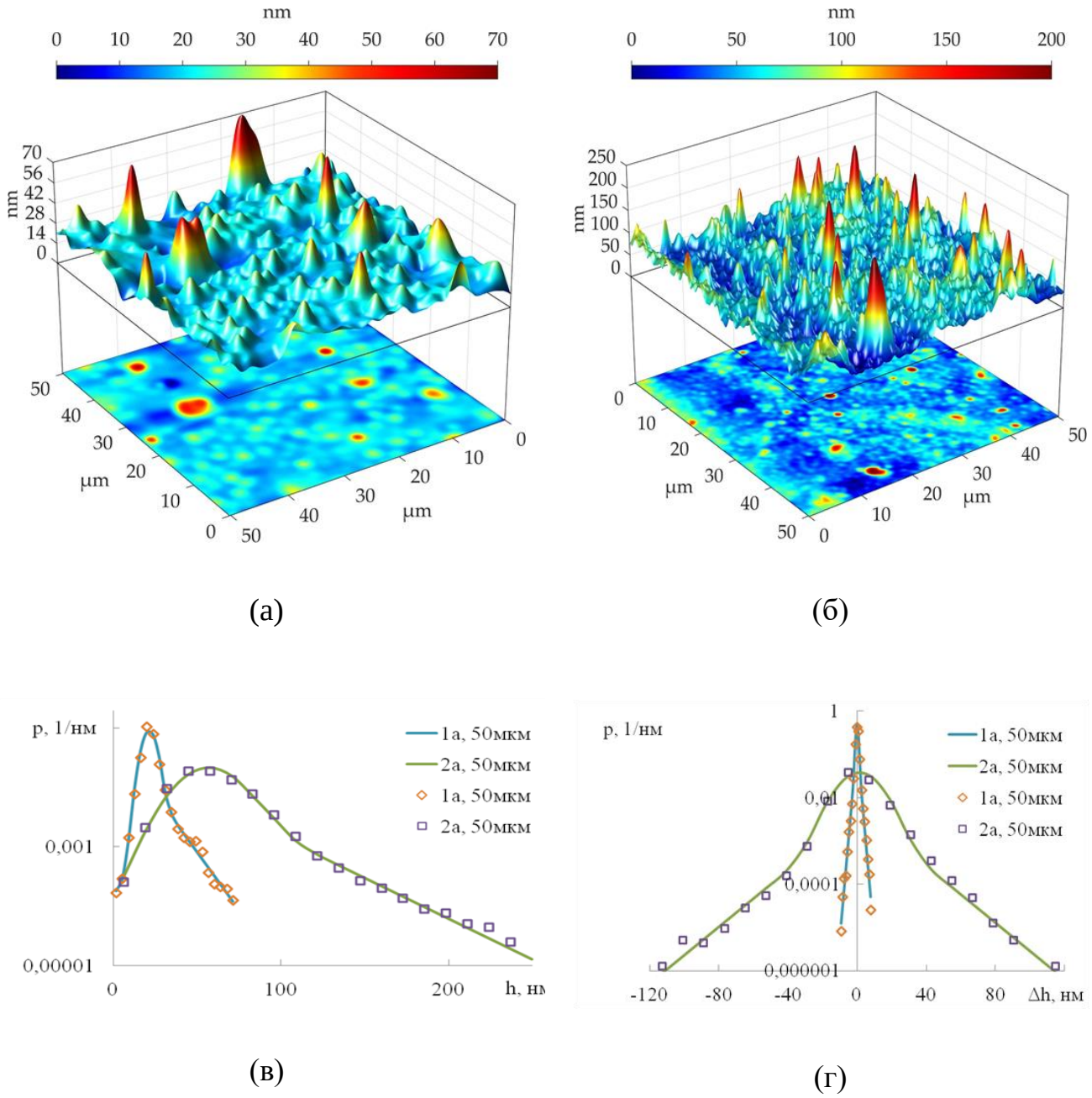


Рис 3.10. 3-D топограми АСМ зображень для плівок CdS зразків 1а (а) і 2а (б); розподіл висот (в) розподіли приросту висот поверхневих об’єктів зі зміною масштабу (г)

На рис. 3.8 - 3.10 (г) лінії показують комбінацію теоретичних густин розподілу по висоті.

$$p(h) = ag(h) + (1 – a)e(h) \quad (3.1)$$

де використано розподіл Гауса

$$g(h) = \exp(-(h - m_n)^2/2s_n^2)/(2\pi s_n^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

експоненційний розподіл

$$e(h) = \exp(-|h - m_e|/s_e)/(2s_e) \quad (3.3)$$

та внесок нормального розподілу.

На рис. 3.8 - 3.10 (а, б, в) показано, що зміни зображення зі зміною розміру зображення L для двох типів зображень подібні, але є різниця – об’єкти на поверхні 2а змінюються швидше, ніж об’єкти на поверхні 1а зі зміною масштабу.

На рис. 3.8 - 3.10 (г) показано, що зі збільшенням розміру поля зображення L внесок α нормального розподілу в розподіл по висоті збільшується приблизно з 0,6 до 0,9. Положення його максимуму μ_n зміщується в бік більших висот і розмиття σ_n збільшується. Положення експоненціального максимуму μ_e також зміщується в бік більших висот і знаходиться праворуч від максимуму нормального розподілу, за винятком зразка 2а (1 мкм).

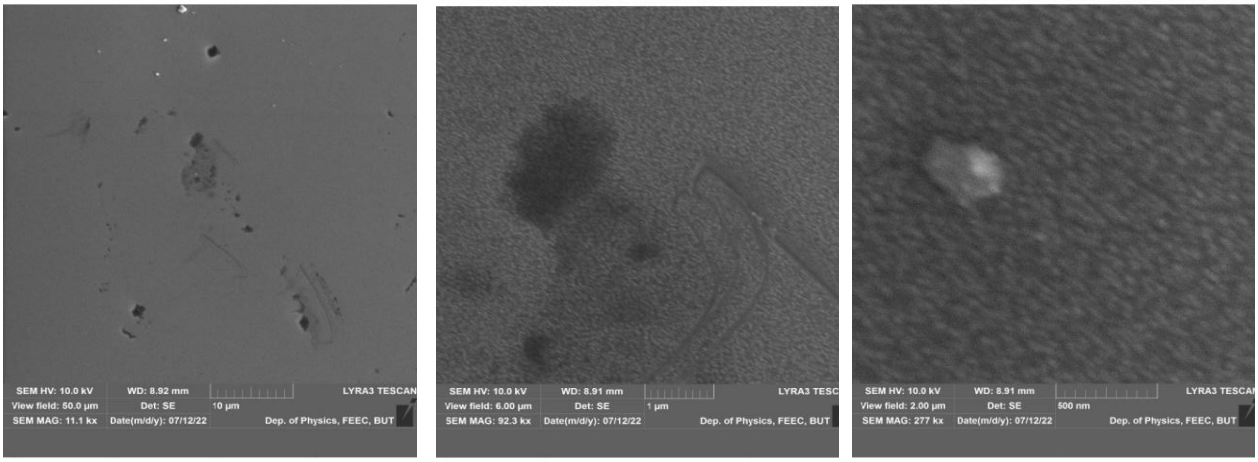
Деякі результати СЕМ-аналізу плівок CdTe, нанесених на кремнієві підкладки, показано на рис. 3.11. У табл. 3.5. наведено технологічні умови отримання плівок.

На зображенні видно відносно однорідну поверхню, з наявністю характерної дрібнозернистої структури. Аналіз показав, що плівки мають щільну, гомогенну морфологію без видимих мікротріщин або дефектів відшарування. Така морфологія є типовою для плівок, осаджених методом фізичного осадження у вакуумі.

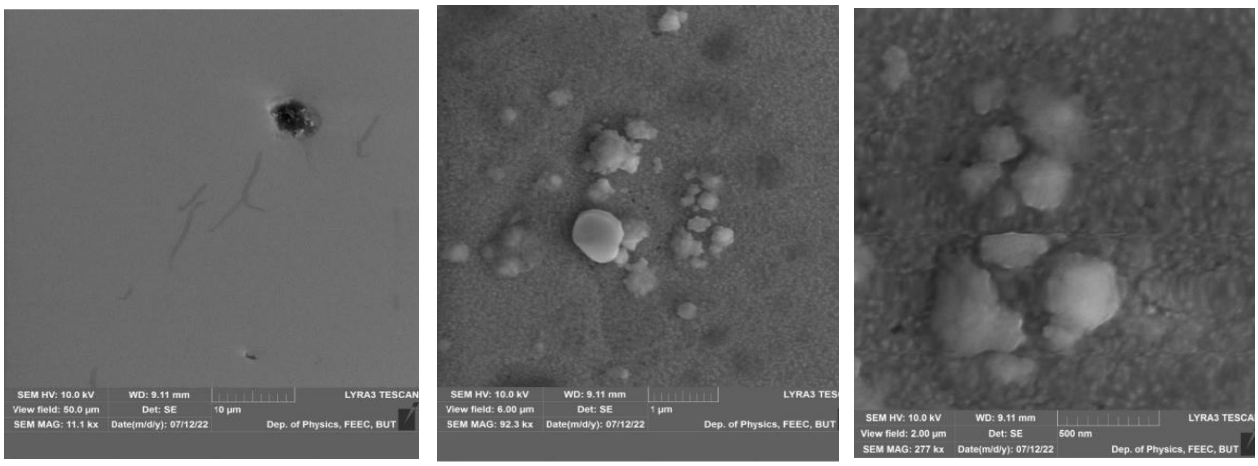
Таблиця 3.5.

Технологічні параметри тонких плівок CdTe отримані методом фізичного осадження у вакуумі на підкладки з кремнію (температура підкладки $T_п$ =200 °C, температура випарника $T_в$ = 570 °C)

Номер зразка	Час осадження τ, с	Товщина d, нм
41	120	1620
45	40	157



(а)

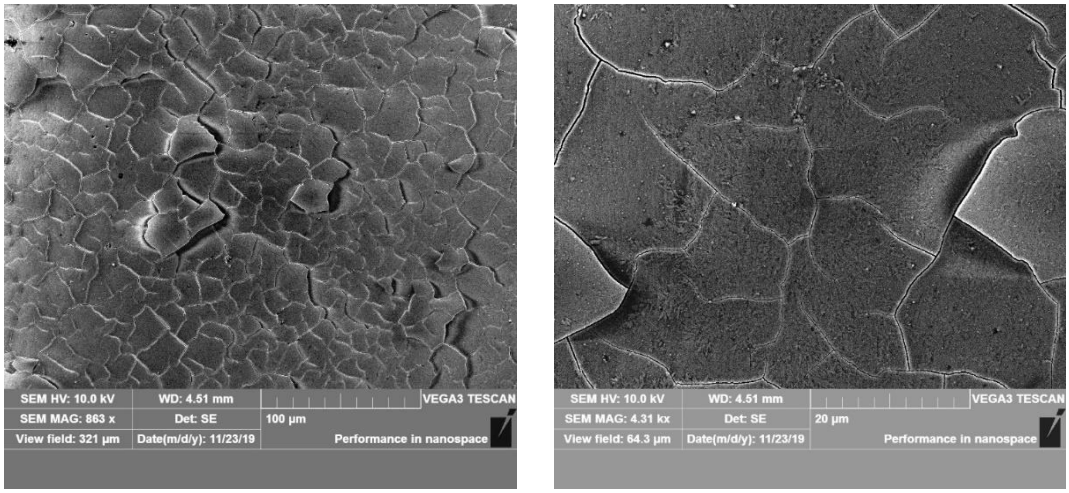


(б)

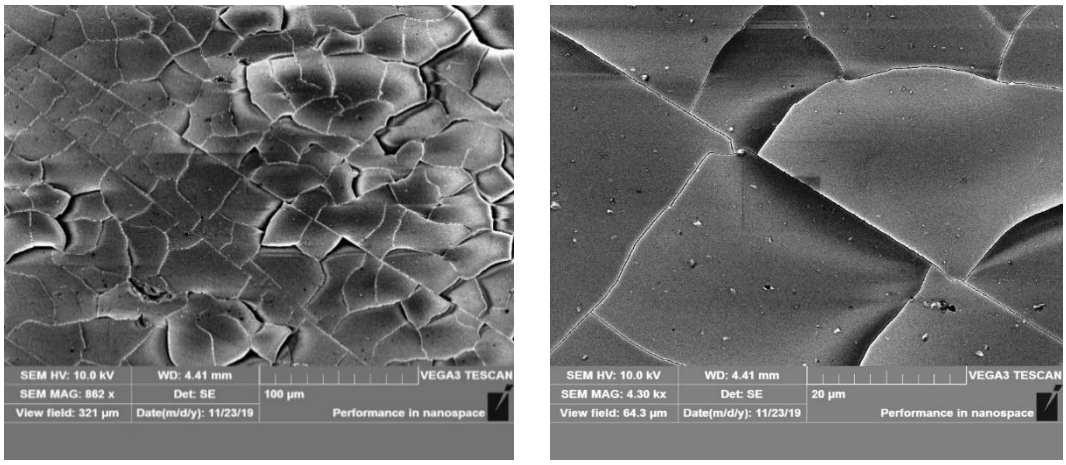
Рис. 3.11. СЕМ зображення тонких плівок CdTe: 41 (а) та 45 (б).

Морфологію тонких плівок CdS, осаджених на скляні пластини, досліджено за даними скануючої електронної мікроскопії. Для аналізу зручно фіксувати одні технологічні режими, змінюючи інші. СЕМ-зображення тонких плівок CdS наведено на рисунку 3.12.

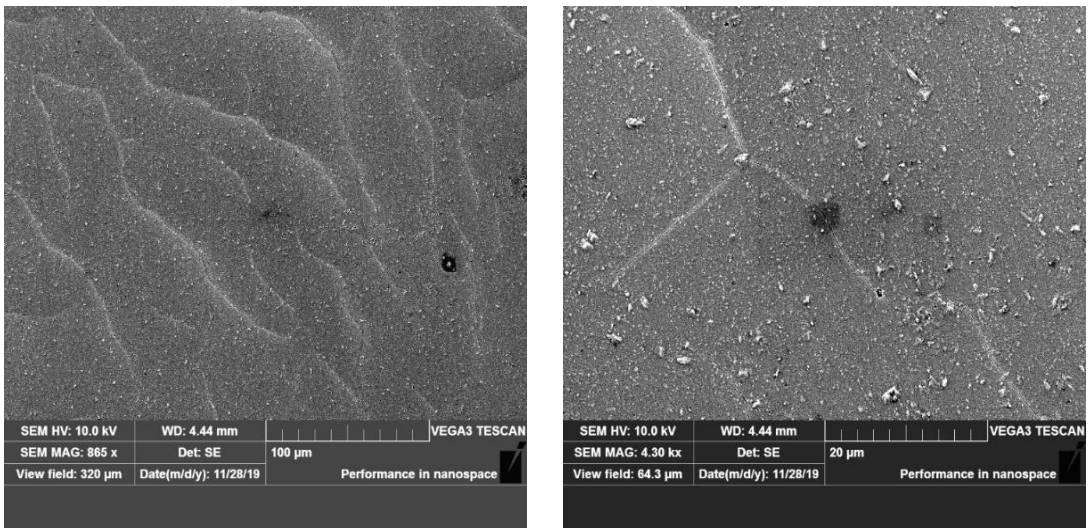
Як видно, поверхні плівок меншої товщини мають «лускоподібну» структуру, тобто конденсат утворює окремі пластини на поверхні плівки. Розмір цих пластин і сама їх наявність визначається часом осадження. Для зразка 2b, час осадження якого дорівнює 60 с (товщина 420 нм), характерний розмір «луски» близько 30 мкм, а для зразка 1b за часу осадження 90 с (товщина 560 нм) ~ 20 мкм. Узагальнюючи дані можна зробити висновок, що збільшення часу осадження призводить до зменшення розмірів «луски».



а)



б)



в)

Рис. 3. 12. СЕМ зображення тонких плівок CdS: а) зразок 1b, товщина плівки d = 560 нм; б) зразок 2b, товщина плівки d = 420 нм; в) зразок 3a, товщина плівки d = 540 нм.

Подальше збільшення часу осадження призводить до розмитості контурів таких пластин, а для найбільш товстих плівок воно взагалі відсутнє. Таким чином, можна зробити загальний висновок, що зі збільшенням тривалості осадження поверхневі пластинки поступово зменшуються в розмірах. Починаючи з товщини понад 1000 нм пластинки вже не визначаються як окремі пласкі структури, і їх розглядають як суцільну поверхню.

3.4. Особливості структурних характеристик легованого CdTe:In

Аналіз публікацій щодо вивчення властивостей CdTe легованого In свідчить [174-176], що межа між високоомним та низькоомним CdTe:In відповідає псевдобінарному складу CdTe-In_2Te_3. Оскільки ці два матеріали мають схожі структурні властивості, можна очікувати на відсутність преципітатів. Відповідне рівняння електронейтральності має вигляд:

$$[In^+] + p = 2[V''_{Cd}] + [V'_{Cd}] + n \qquad (3.4)$$

а також слід врахувати умову, що при високих температурах є достатня кількість електронів, щоб рекомбінувати з дірками та заповнити усі центри V'_{Cd}:

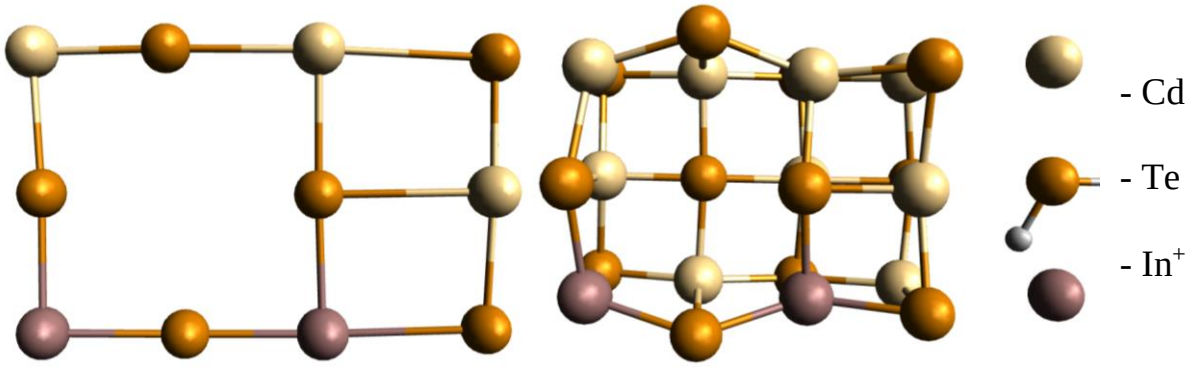
$$n = [V'_{Cd}] + p \tag{3.5}$$

Для нижчих концентрацій залишиться певна кількість V'_{Cd}, щоб слугувати пастками для електронів та зафіксувати рівень Фермі біля середини забороненої зони. При виконанні наведених вище умов, отримаємо:

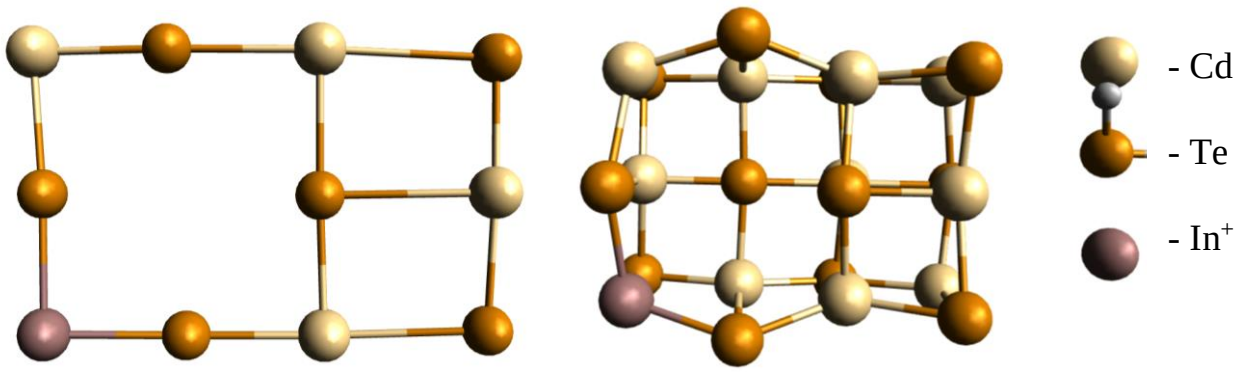
$$[In^{+}] = 2[V''_{Cd}] + 2[V'_{Cd}] = 2[V_{Cd}^{\text{заг.}}] \tag{3.6}$$

оскільки концентрацією нейтральних вакансій кадмію можна нехтувати.

При кімнатній температурі за цих умов, усі вакансії V'_{Cd} будуть захоплені електронами для формування V''_{Cd}. При цьому буде формуватися структура, зображена на рис. 3.13 а, б, яка характеризується наявність двох атомів індію поблизу однією вакансії Cd, що відповідає псевдобінарній сполуці CdTe-In_2Te_3. Розширення по матеріалу такої псевдобінарної системи є ознакою відсутності тенденції до подальшої кластеризації чи сегрегації.



а) б)



в) г)

Рис. 3.13. Моделі формування системи дефектів у CdTe:In (а, в – двовимірні, б, г – тривимірні оптимізовані зображення).

Якщо ж високі температури відповідають нижчим концентраціям, ніж вимагає (3.5), то склад буде на стороні псевдобінарної системи, збагаченої телуром. За цих умов прогнозують утворення кластерів або окремих фаз за участю In^+ та V'_{Cd} (рис. 3.13 в, г).

Такий аналіз дефектної структури дозволяє правильно інтерпретувати оптичні властивості та вводити базові характеристики дефектів при запуску комп'ютерної симуляції фотоелектричних властивостей.

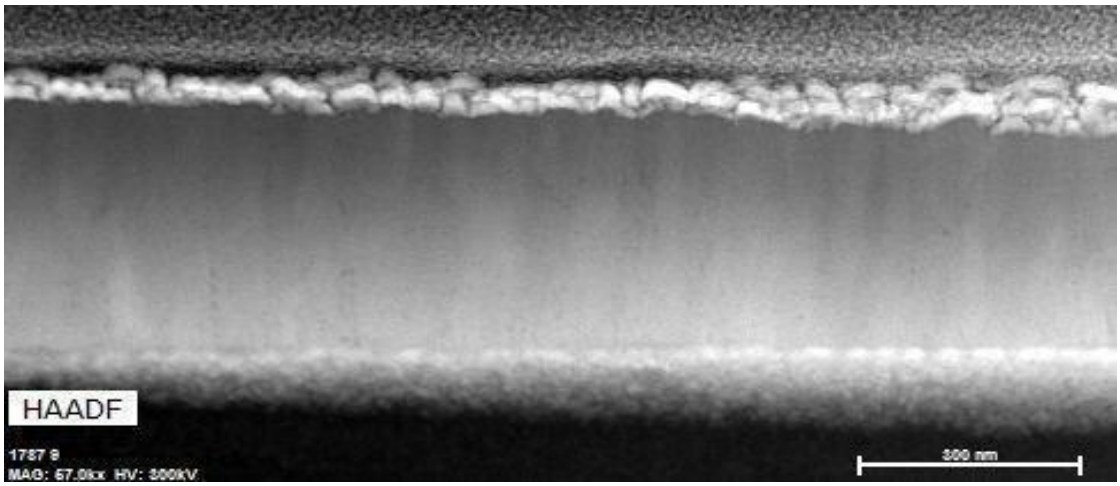
3.5. Фотоелектрична гетероструктура CdS/CdTe/Cu

Наступним етапом роботи було нанесення фотоелектричної гетероструктури на основі CdS/CdTe. У якості нижнього контакту вибрано шар купруму, а у якості верхнього – шар платини. Осаджували матеріал на скляні підкладки.

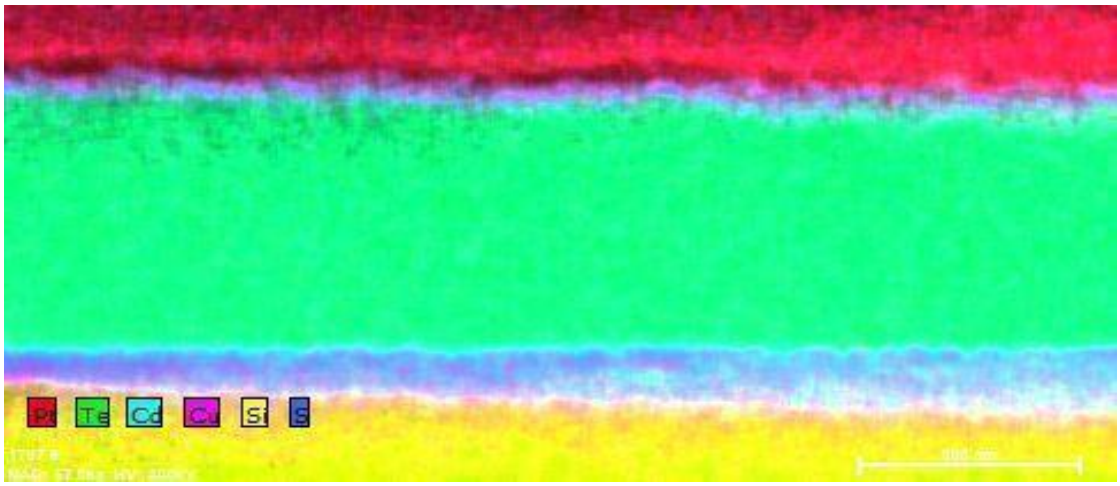
Літературні дані вказують на можливу взаємодифузію окремих елементів, яка важливою мірою визначає характеристики сонячних елементів. Зокрема, виділяють взаємодифузію між атомами халькогенів [177-179], через бар'єри між різними шарами [180], чи міжшарову у гетероструктурах, як наприклад, дифузія атомів Купруму [181-183]. Такі дифузійні процеси особливо активно проявляються в ультратонких плівкових сонячних елементах, коли товщина

шару CdTe складає до 1 мкм. При цьому, поруч із дифузією, характерним чинником, який змінює властивості, є наявність точкових дефектів [184]. Інформацію про такі процеси можуть дати різні методи дослідження, такі як CEM / TEM профілювання по товщині плівки, хімічний аналіз методом EDS, XRD дослідження чи фотолюмінесценції на контактах гетерошарів. Розуміння цих процесів дозволяє закласти реальні дані для SCAPS симуляції фотоелектричних характеристик фотоелектричної системи.

Хімічний склад отриманої гетероструктури, отриманий за допомогою TEM у режимі зйомки (HAADF) досліджень, у вертикальному розрізі наведено на рис. 3.14. За окремими елементами такий аналіз представлено на рис. 3.15.

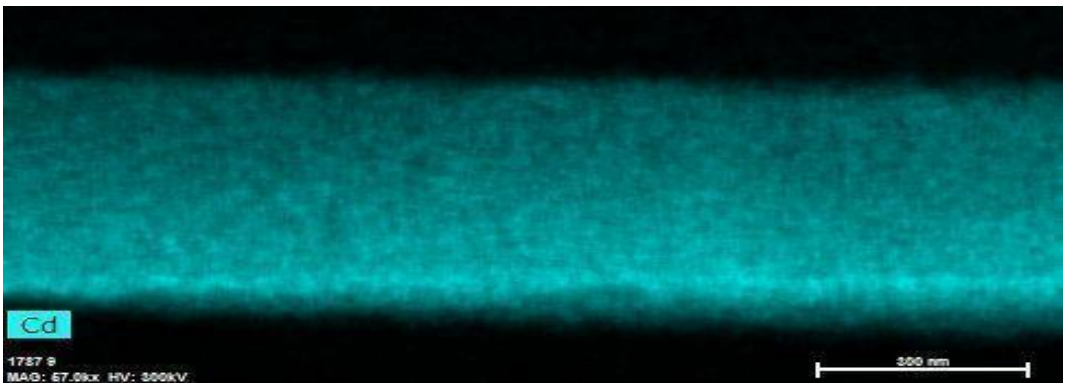


а)

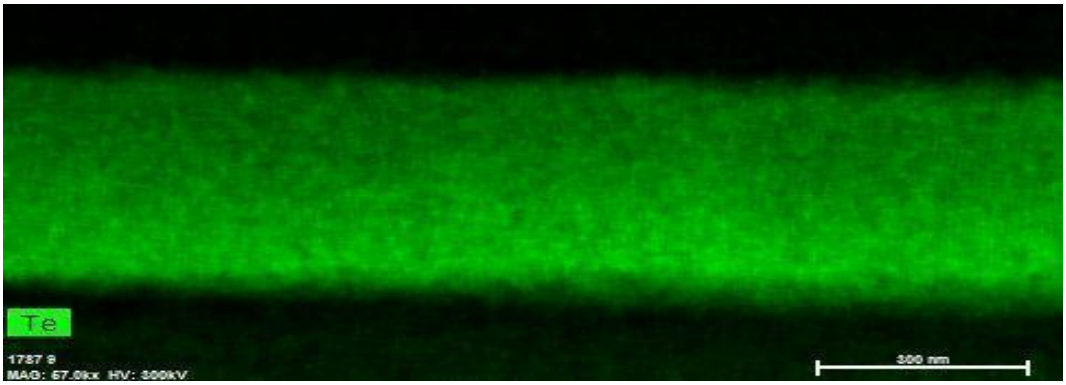


б)

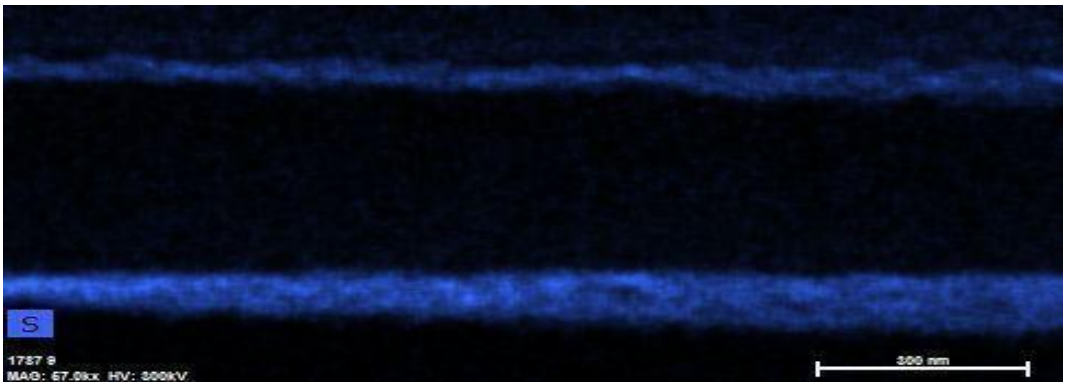
Рис. 3.14. Гетероструктура Cu/CdTe/CdS у вертикальному розрізі:
а – TEM-зображення поперечного перерізу, б – зображення із виділенням різних елементів за кольорами.



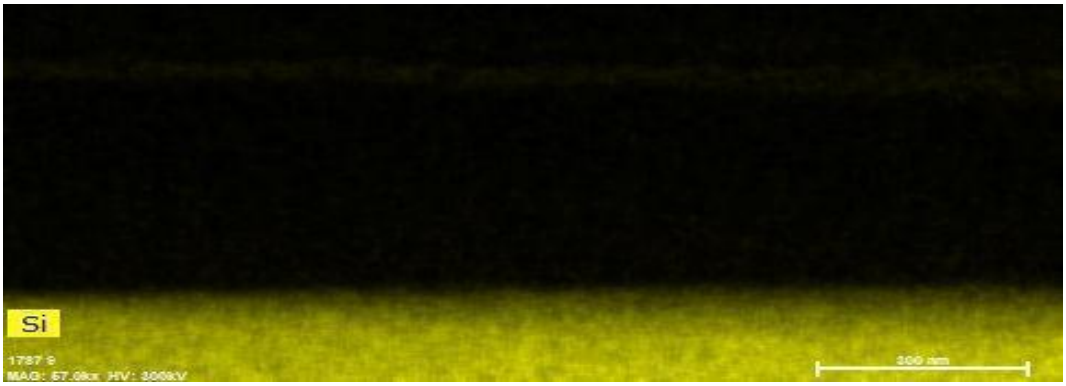
а)



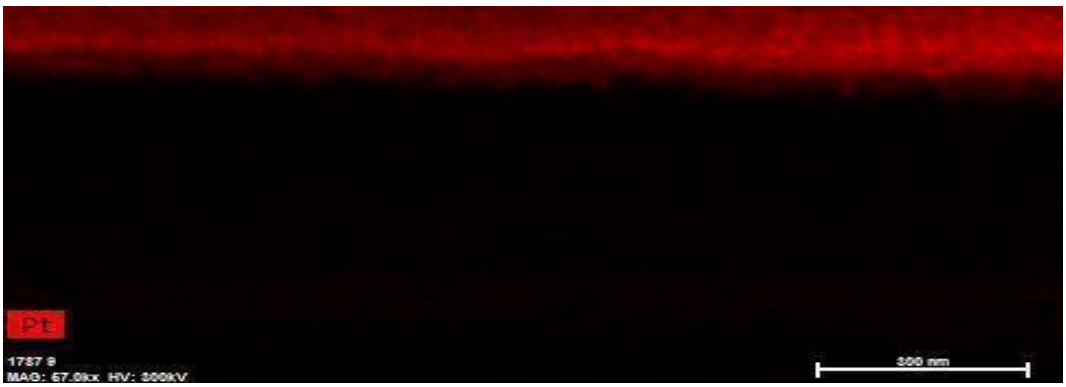
б)



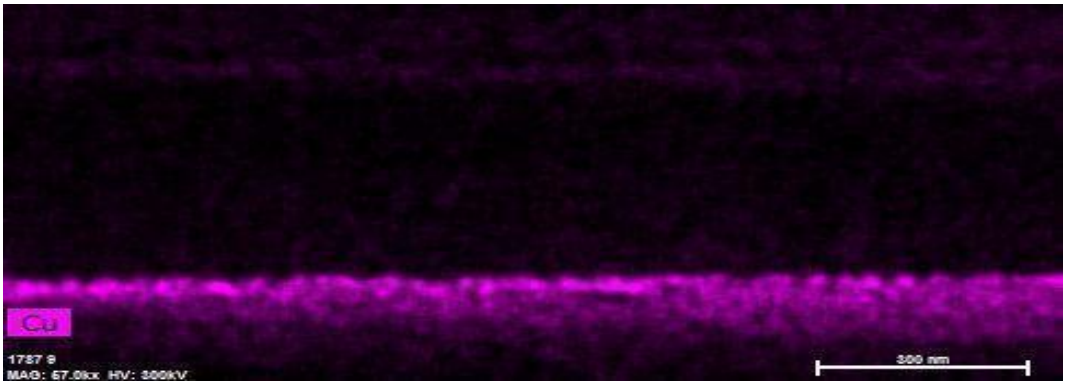
в)



г)



д)



е)

Рис. 3.15. Карта розподілу хімічних елементів у вертикальному розрізі гетероструктури Cu/CdTe/CdS/скло.

Виконаний аналіз підтвердив, що процес фізичного осадження у вакуумі спричинює активації дифузії сусідніх шарів відносно CdTe та змінює оптичні та електричні властивості цілої фотоелектричної гетероструктури.

Також різні дослідження вказують, що через прояви такого типу дифузії на границях між осаджуваними шарами утворюються проміжні шари незначної товщини, як наприклад, утворення шару Cd_5S_4Te на межі CdS та CdTe [185].

Як видно із рис. 3.14 та рис. 3.15, у процесі осадження відбулася незначна дифузія Купруму через шар CdTe та інтенсивна дифузія Сульфуру.

Структура енергетичних зон сформованої таким чином гетеросистеми наведена на рис. 3.16, де на рис. 3.16 (а) наведено прогнозовану, а на рис. 3.16 (б) – реально сформовану систему шарів.

Дифузійні механізми стають інтенсивнішими за умови, коли структура перебуває під впливом освітлення чи температури. Залежно від товщини

проміжного шару, його оптичних властивостей, електричні параметри системи можуть покращуватися чи погіршуються.

Однак, слід мати на увазі, що така дифузія не призводить до формування окремого шару купруму чи сульфуру. Як було показано у [184], дифузійні процеси спричинюють формування проміжних шарів типу Cu_xTe чи $CdTe_{1-x}S_x$.

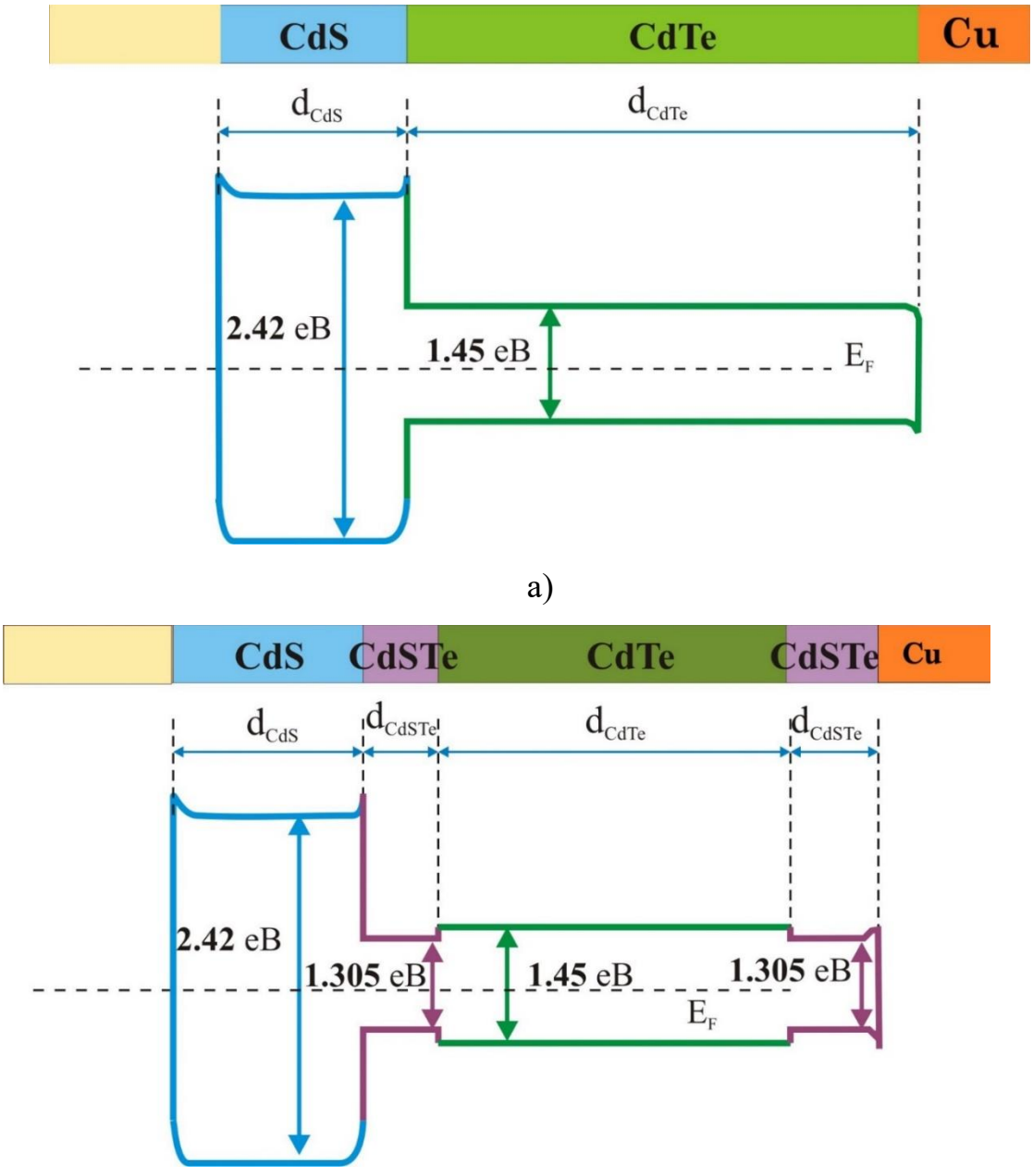


Рис. 3.16. Схематична структура енергетичних зон фотоелектричної гетеросистеми: а) без врахування проміжного шару типу CdSTe; б) із врахуванням проміжного шару CdSTe.

Так, зважаючи на склад розглядуваної гетероструктури, спершу осаджується на скляну підкладку контактний шар купруму. Наступне осадження робочого шару CdTe здійснювали при температурі підкладки близько 200°C. Таке нагрівання скляної підкладки спричинює випаровування частини атомів купруму із цього контактного шару. Проміжний шар Cu_xTe утворює зворотний контакт із нижчим питомим опором, формуючи сильно вироджені сполуки p+-Cu_xTe та наступний шар CdTe із легуючою домішкою Cu. Це узгоджується із відомими літературними даними [186, 187]. Механізм формування такого проміжного шару може бути наступним. Атоми Cu, які дифундують у об'єм CdTe займатимуть положення Cd, спричинюючи утворення Cu_2Te:

$$2Cu_{Cd}Te \rightarrow Cu_2Te + V_{Cd}Te \tag{3.7}$$

$$Cu_2Te \rightarrow CuTe + Cu^{++} + 2e^- \tag{3.8}$$

де Cu_{Cd} вказує на атоми Cu, які заміщують у вузлах атоми Cd, а V_{Cd} – вакансія Cd.

За умови тривалого заміщення, такий Cu_2Te замінюється на шар CuTe та вільні заряди Cu^{++}. Cu_2Te сприяє підвищенню рухливості основних носіїв на зворотному контакті, оскільки він є матеріалом p-типу із високою провідністю. Крім того, він додатково забезпечує добрий омічний контакт із CdTe [185]. А шар CuTe, навпаки, є поганим провідником і може спричинювати блокування руху дірок до контакту. Відповідно до реакції (3.7), іони Cu^+ дифундують по гетероструктурі через межі зерен. Така дифузія Cu можлива, оскільки іони купруму рухливі за кімнатних температур. Шар Cu_2Te, хоча й характеризується найвищою провідністю, є нестабільним, тому він забезпечує дифузію Cu в плівки CdS і CdTe. Дифузія Cu в CdS викликає перекидання його через межі зерен, а дифузія Cu в плівку CdTe спричинює формування дефектів, які зменшують термін служби фотогенерованих носіїв. Таким чином, можна побачити, що коригуючи кількість надлишку атомів купруму, можна впливати на властивості

гетероструктури. Так, надлишок Cu спричинює пониження ефективності через збільшення рекомбінації носіїв, якщо має місце дифузія надлишку Cu до передньої області, а також через вплив на висоту бар'єру. Таким чином, співвідношення Cu/Te є важливим параметром для дослідження характеристик фотоелектричної гетероструктури.

Відомо, що коефіцієнти дифузії металів досліджуваних бінарних сполук значно вищі, ніж у халькогену, є передумови формування перехідних проміжних шарів. Іншими словами, взаємодифузія матеріалів на межі розділу гетеропереходу CdS/CdTe може призвести до утворення дуже тонкого проміжного шару $CdTe_{1-x}S_x$. Цей проміжний шар утворюється з великим значенням x на стороні CdS і з меншим значенням x на стороні CdTe. Властивості цього шару впливають на оптичні властивості гетероструктури і він позитивно впливає на її фотоелектричну ефективність. Завдяки утворенню цього проміжного шару можна суттєво зменшити значну невідповідність ґратки між CdS (a = 4,14 Å (в'юрцит) та a = 54,57 Å (цинкова обманка)) і CdTe (a = 5,84 Å (в'юрцит) та a = 6,48 Å (цинкова обманка)), а також значення густини дефектів на межі розділу. Крім того, дифузія сірки має важливе значення для того, щоб зробити час життя фотоносіїв порівнянним із тим, який спостерігається для сонячних елементів високої ефективності [188].

Як було показано у [189], зменшення товщини шару CdS позитивно впливає на значення квантової ефективності на коротких довжинах хвиль, збільшуючи при цьому струм короткого замикання. Зважаючи на особливості установки напилення тонких плівок у лабораторіях Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, зменшення товщини цього ширу нижче 50 нм є складною задачею. Зате процеси взаємодифузії дозволяють перейти частині атомів сульфуру у проміжний шар, зменшуючи при цьому товщину CdS та покращуючи квантову ефективність.

Детально енергетичні характеристики сполуки типу CdS_xTe_{1-x} вивчено у дослідженні [51], відповідно до результатів якого ширина забороненої зони може бути визначена, як

$$E_g = E_0 + (E_1 - E_0 - b)x + bx^2 \quad (3.9)$$

Інша робота [184] дає близьке до цього значення ширини забороненої зони:

$$E_g = 1{,}74x^2 - 1{,}01x + 1{,}51 \quad (3.10)$$

Композиційну залежність забороненої зони Eg(x) описують взаємною дифузією S від шару CdS до шару CdTe, яка посилюється післяростовою обробкою. $CdTe_{1-x}S_x$ зі структурою в'юрциту утворюється шляхом часткового «захоплення» шару CdS. Таким чином, товщина CdS зменшується або, в крайньому випадку, він повністю зникає. Процес взаємної дифузії S здійснюється через межі зерен та пришвидшується із ростом температури. Зворотний процес може відбуватися, коли Te дифундує в CdS.

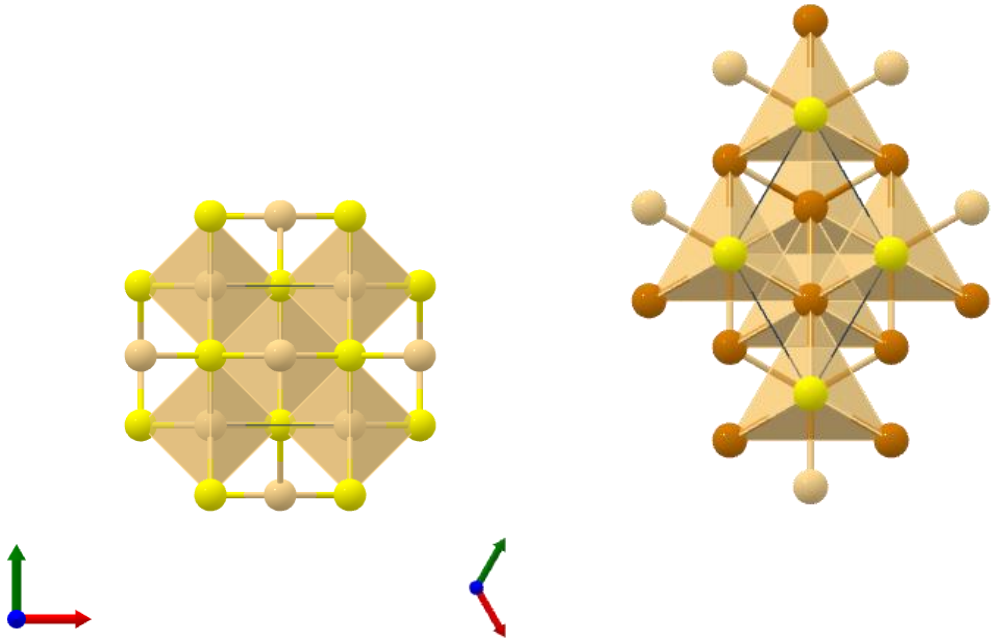
Дане дослідження підтверджує дифузію сульфуру в матрицю CdTe. Формування шару $CdTe_{1-x}S_x$ спостерігається поблизу межі розділу CdTe/CdS. Найбільш ймовірним є формування проміжного шару Cd_5TeS_4, який формується внаслідок взаємної дифузії атомів сірки (S) і телуру (Te) в контакті шарів CdTe і CdS. Такий процес є результатом термодинамічних та кінетичних взаємодій, які відбуваються при високих температурах, характерних для вакуумного напилення [190]. Формування такого шару, як результат змішування атомів Te і S, зменшує загальну вільну енергію системи через формування більш термодинамічно стабільної структури в порівнянні з окремими фазами CdTe та CdS. Слід зауважити, що Сульфур має нижчий коефіцієнт дифузії, який збільшується на три порядки після відпалу. Високий коефіцієнт самодифузії CdTe гарантує однорідний ріст плівок CdTe, що й спостерігається на СЕМ зображеннях.

В умовах вакуумного напилення за високих температур (зазвичай понад 400°C) зростає рухливість атомів, що дозволяє їх легке проникнення крізь міжфазну границю. Атоми, що переміщуються, прагнуть зайняти енергетично вигідні позиції в кристалічній ґратці, що сприяє формуванню нової фази.

Окрім того, фаза Cd_5TeS_4 стабільніша завдяки зменшенню енергетичного бар'єру, який виникає на міжфазній межі CdTe/CdS. Злиття телуру і сірки з кадмієм створює нові хімічні зв'язки, що дозволяє утворенню фази з мінімальною вільною енергією.

Проміжний потрійний шар типу Cd_5TeS_4 має тертрагональну структуру складного сульфіду – енаргіту та кристалізується в тетрагональній просторовій групі $\bar{I}4m2$ із шириною забороненої зони, яка складає 1,48 еВ, або тригональну структуру просторової групи R3m із шириною забороненої зони 1,29 еВ (рис. 3.17).

Енергія утворення такої системи розрахована у [191] за допомогою функціоналу r2SCAN metaGGA [192, 193], де умовно використано розклад на 1/5 CdTe + 4/5 CdS.



а) б)

Рис. 3. 17. Структура Cd_5TeS_4: тетрагональна (а) та тригональна (б).

У випадку тетрагональної структури можливі три нееквівалентні позиції Cd^{2+}: вузловий Cd^{2+} та Cd^{2+} зв’язаний із двома еквівалентними атомами Te^{2-} і двома еквівалентними атомами S^{2-}, утворюючи спільні кути тетраедра $CdTe_2S_2$. Довжина обох зв’язків Cd-Te становить 2,80 Å. Довжина зв’язків Cd-S становить, відповідно, 2,58 Å. У другій позиції місці Cd^{2+} зв'язаний із чотирма атомами S^{2-},

утворюючи тетраедри CdS_4, що мають спільні кути. У цьому випадку будуть наявні два коротші (2,58 Å) і два довші (2,59 Å) зв'язки Cd-S. У третій позиції Cd^{2+} Cd^{2+} зв'язується з чотирма еквівалентними атомами S^{2-}, утворюючи тетраедри CdS_4, що мають спільні кути. Усі довжини зв’язків Cd-S становлять 2,60 Å. Te^{2-} зв’язаний із чотирма еквівалентними атомами Cd^{2+}, утворюючи тетраедри $TeCd_4$, які мають спільні кути з чотирма еквівалентними тетраедрами $TeCd_4$ і кути з вісьмома еквівалентними тетраедрами SCd_4. Є дві нееквівалентні позиції S^{2-}. У першій S^{2-} зв’язаний із чотирма атомами Cd^{2+}, утворюючи тетраедри SCd_4, які мають спільні кути з чотирма еквівалентними тетраедрами $TeCd_4$ і кути з вісьмома тетраедрами SCd_4. У другій місці S^{2-} зв’язаний з чотирма атомами Cd^{2+}, утворюючи тетраедри SCd_4 зі спільними кутами. Відповідно, для випадку тригональної структури існує 5 нееквівалентних позицій Cd^{2+} та 4 позиції Te^{2-}.

Розділ 4. Оптичні та фотоелектричні властивості тонких плівок на основі напівпровідників II-VI

4.1. Спектри поглинання та відбивання на основі бінарних плівок CdS, CdTe, CdTe:In

Дослідження оптичних характеристик, таких як спектри пропускання, відбивання, ширина забороненої зони та показник заломлення мають велике значення для практичного застосування в оптоелектроніці [194]. Спектри пропускання та відбивання – це характеристики, які описують взаємодію світла з матеріалом у заданому діапазоні довжин хвиль. У дисертаційній роботі виконано дослідження спектральних залежностей оптичного пропускання та відбивання для тонких плівок CdS, CdTe та CdTe:In різної товщини. Технологічні параметри осаджених плівок на підкладки із скла наведені у табл. 3.1, 3.2 та 3.3. Оптичні властивості тонких плівок досліджували, як функцію пропускання від довжини хвилі (λ). Коефіцієнт пропускання залежить від структури плівки, яка визначається методом отримання, умовами осадження та товщиною плівки. На отриманих графіках спостерігалися періодичні піки та спади через явище інтерференції, що свідчить про високу структурну досконалість осаджених тонких плівок. У разі недосконалої поверхні таку інтерференційну картину не спостерігали б через значне розсіяння та дифузне відбиття [195]. Спектри оптичного пропускання та відбиття досліджувалися за допомогою вимірювання коефіцієнтів пропускання T і R при нормальному падінні та кімнатній температурі. Спектральні характеристики отримано із використанням спектрофотометра Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR.

Спектри пропускання для тонких плівок CdS різної товщини, осаджених на скляні підкладки, досліджували в діапазоні довжин хвиль від 180 до 2200 нм. Ці спектри представленні на рис. 4.1. У тонких плівках CdS, отриманих методом фізичного осадження у вакуумі, спостерігається різкий край оптичного поглинання, локалізований в околі ~ 550 нм, що добре узгоджується з шириною

забороненої зони CdS (2,4 еВ). Усі зразки демонструють різке зростання пропускання після ~ 500 нм. Можна побачити, що плівки мають високу пропускну здатність у видимій та ближній інфрачервоній області спектра, яка складає приблизно 70 – 95%, що свідчить про добру прозорість. Високе значення коефіцієнта пропускання робить CdS придатним для використання в гетероперехідних сонячних елементах, де він виконує роль віконного шару, що пропускає світло до шару CdTe. Мінімальне пропускання спостерігається в ультрафіолетовій області (<500 нм), що зумовлено сильним поглинанням матеріалу.

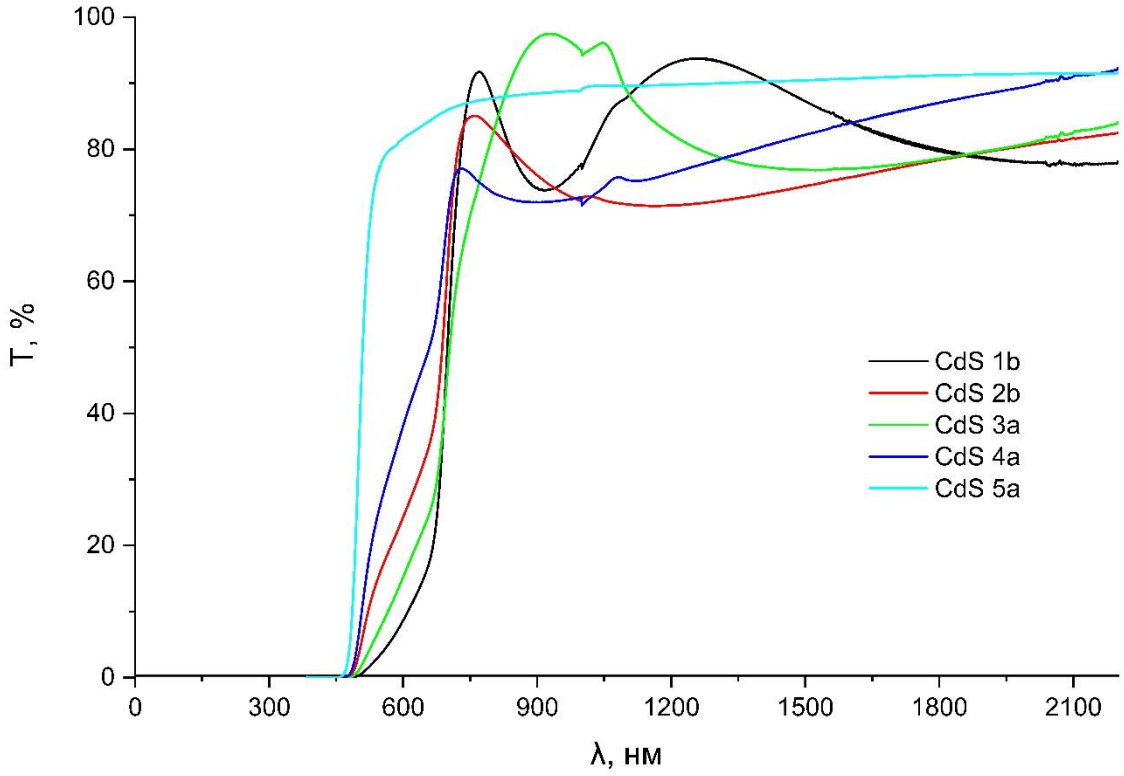


Рис. 4.1. Спектри оптичного пропускання тонких плівок CdS/скло різної товщини.

Для плівки товщиною 1215 нм коефіцієнт пропускання зростає зі збільшенням довжини хвилі в усьому діапазоні, тоді як для плівок товщиною 420 нм, 515 нм, 520 нм та 560 нм спостерігається зростання і спадання коефіцієнта пропускання. Такі зміни можна пов’язати із інтерференцією світла, що проходить через тонку плівку та підкладку [196].

На рис. 4.2 наведено експериментально встановлену залежність коефіцієнта відбиття плівок CdS/скло різної товщини. За винятком плівки товщиною 1215 нм, усі інші плівки демонструють звичайну інтерференційну картину в спектрах відбивання.

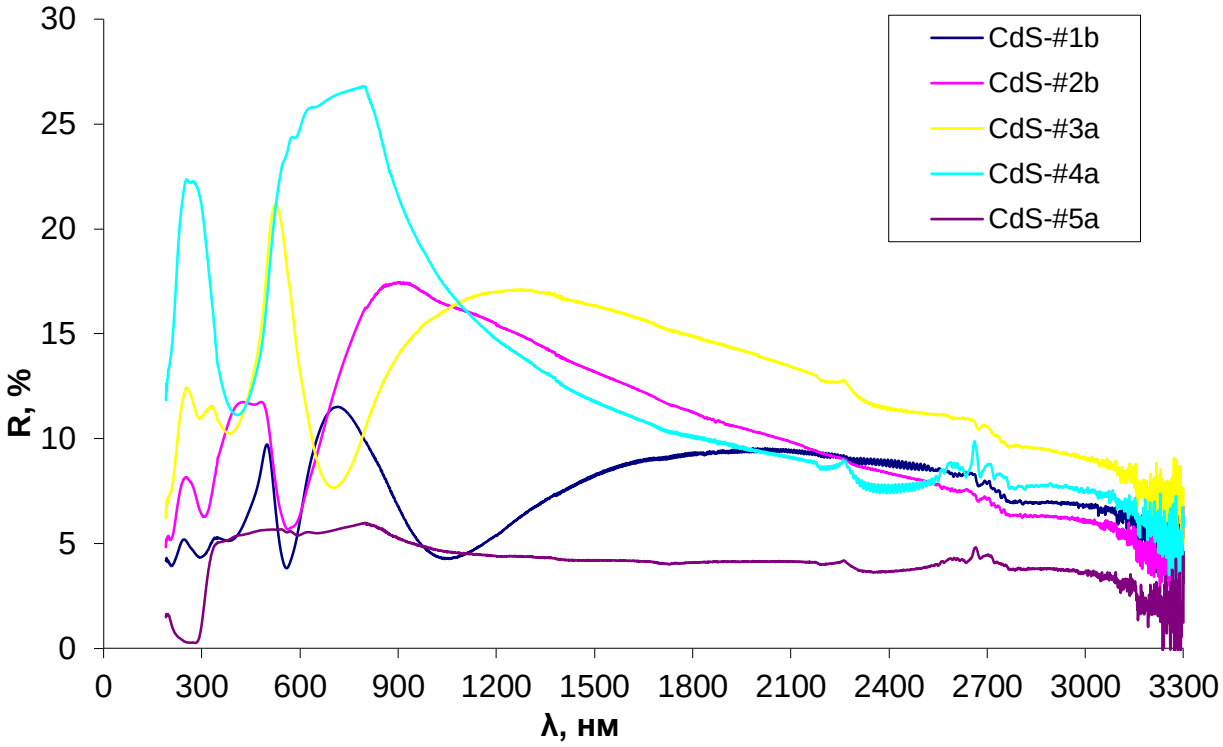


Рис.4.2. Спектри оптичного відбивання тонких плівок CdS/скло різної товщини [197].

У спектрах пропускання тонких плівок CdTe, осаджених на скляні підкладки різної товщини, теж виявлено область основного поглинання. Дослідження проводили в широкому діапазоні довжин хвиль від 180 до 1500 нм, що дозволило детально проаналізувати оптичні характеристики матеріалу. Отримані спектри наведені на рисунку 4.3. Характер спектрів свідчить про високу прозорість плівок у ближній інфрачервоній області спектра.

Середній коефіцієнт пропускання досліджених зразків варіюється в межах 57–80%, що вказує на відмінності в їхніх структурних і морфологічних параметрах, обумовлені технологічними умовами осадження. В усіх зразках зафіксовано чітко виражений край оптичного поглинання поблизу 850 нм, що

узгоджується з шириною забороненої зони CdTe і практично не залежить від товщини плівки.

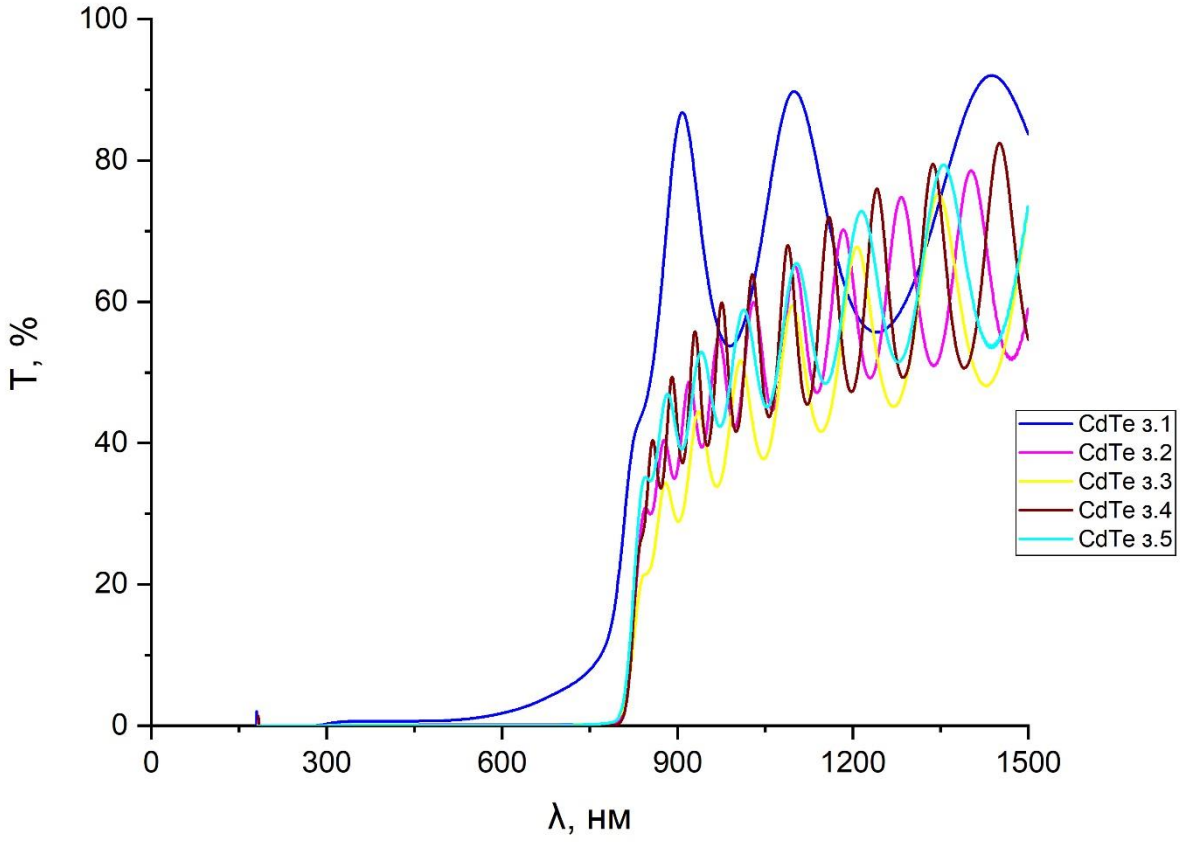


Рис.4.3. Спектри оптичного пропускання тонких плівок CdTe/скло різної товщини.

Крім того, у спектрах пропускання спостерігається характерна інтерференційна картина, що виникає внаслідок багатопроменевого проходження світла через плівки з високим ступенем однорідності по товщині. Наявність інтерференційних максимумів та мінімумів дозволяє оцінити точність контролю параметрів осадження та варіацію товщини плівок по поверхні зразків. Оцінка цих параметрів є важливою для оптимізації технологічного процесу осадження плівок CdTe, що дозволяє отримати матеріали з заданими оптичними властивостями.

На рис. 4.4 наведено спектр оптичного пропускання (T) осаджених тонких

плівок CdTe, легованих In, як функцію довжини хвилі (λ) у діапазоні 180-2200 нм. На графіку наведено три криві, які відповідають різним товщинам тонких плівок (CdTe:In-1, CdTe:In-2, CdTe:In-3).

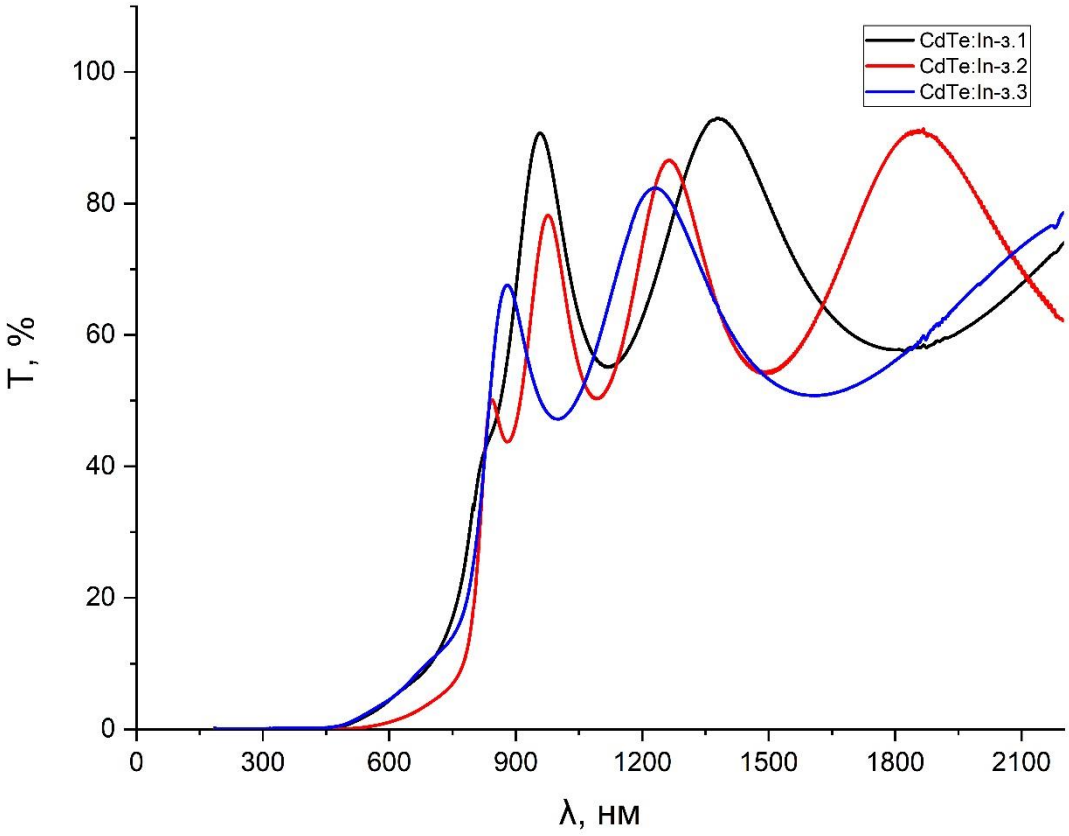


Рис. 4.4. Спектри пропускання тонких плівок CdTe:In [198].

Пропускання починає різко зростати у діапазоні довжин хвиль ~ 800 нм. Можна відзначити, що спектр CdTe:In демонструє інтерференційні смуги в спектральній області $\lambda > 800$ нм. Плівки володіють високою прозорістю в ближній інфрачервоній області та середнім коефіцієнтом пропускання. Отриманий максимальний коефіцієнт пропускання становить 93,02 % при довжині хвилі 1379 нм для зразка 1, час осадження для якого склав 60 с.

4.2. Аналіз спектрів пропускання для визначення оптичних констант методом Сванеполя

Метод Сванепола є інтерференційним методом, який використовують для

визначення оптичних параметрів тонких плівок, таких як показник заломлення (n) і коефіцієнт поглинання (α), товщини плівок на основі аналізу їхньої спектральної прозорості у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні. Вперше представлений Ріком Сванеполем [199] у 1983 році метод використовувався для розрахунку товщини шару аморфного кремнію за допомогою оптичного пропускання. Метод, запропонований Сванеполем, ґрунтується на використанні екстремумів інтерференційних смуг спектру пропускання. Його застосовують для отримання дійсної та уявної частин комплексного індексу.

Коли на плівку потрапляє світло, промені з різною довжиною хвилі взаємодіють один з одним через багаторазове відбиття всередині плівки. Це призводить до хвилеподібної картини пропускання плівки в діапазоні довжин хвиль. Це явище спостерігається за виконання одночасно кількох умов: рівномірна товщина плівки, що забезпечує інтерференційний ефект у спектрі пропускання, проявляючи періодичні піки та спади; оптично прозора підкладка у досліджуваному спектральному діапазоні, що дозволяє світлу проходити крізь систему "плівка–підкладка" без значного поглинання; співвідношення товщин, коли плівка значно тонша за підкладку (на кілька порядків), що мінімізує її вплив на форму спектра пропускання [200]. Наявність інтерференційної картини в спектрах оптичного пропускання є свідченням однорідності товщини осаджених плівок та гладкої поверхні [201].

4.2.1. Тонкі плівки CdTe леговані In

Оптичні властивості напівпровідникових плівок залежать від різних параметрів, таких як умови їх отримання, товщина плівок і швидкість осадження. Оптичні константи, такі як показник заломлення, коефіцієнт поглинання, теоретичні товщини плівки та оптична провідність у дисертації досліджувались за допомогою метода Сванеполя. Усі ці параметри, разом із деякими іншими, можуть бути розраховані виключно за спектром пропускання плівки, що демонструє послідовні локальні інтерференційні максимуми T_M (λ) та мінімуми

T_m (λ) (рис. 4.5).

Відповідно до алгоритму, запропонованого Сванеполем, для визначення показника заломлення досліджуваної плівки необхідно побудувати значення максимального та мінімального коефіцієнтів пропускання $T_M(\lambda)$ та $T_m(\lambda)$, відповідно. За допомогою комп'ютерної програми можна виконати інтерполяцію цих кривих, щоб отримати точніше визначення оптичних констант.

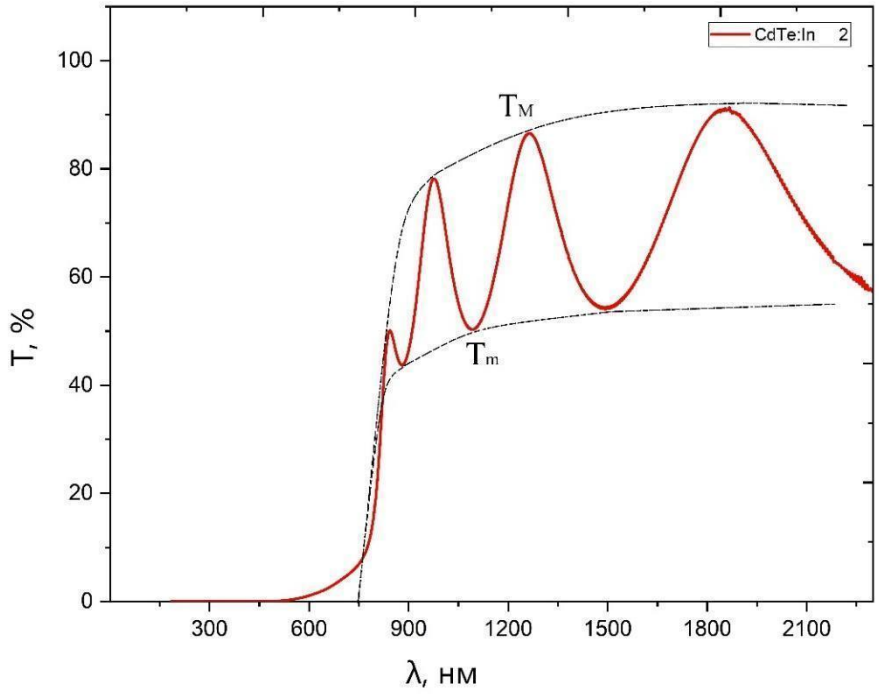


Рис. 4.5. Спектри оптичного пропускання осаджених тонких плівок CdTe:In з визначеними T_M і T_m.

Далі показники заломлення плівки та підкладки позначають як n та s, а їхні коефіцієнти пропускання як T та T_s відповідно. Крім того, буде розглянуто лише випадок нормального падіння оптичного випромінювання на досліджувані плівки. Піки та спади спектрів пропускання плівки, для яких можна застосувати алгоритм Сванеполя, з'являються в області низького та середнього поглинання. Першим кроком у процедурі є визначення положення довжини хвилі і величини пропускання кожного локального мінімуму та максимуму в спектрі пропускання всієї структури плівка+підкладка.

Довжини хвиль інтерференційних максимумів і мінімумів при

нормальному падінні оптичного випромінювання даної плівки задовільняють умову [202]:

$$2n \cdot d = m \cdot \lambda \tag{4.1}$$

де m – ціле число для максимумів інтерференції та напівціле для мінімумів інтерференції, відповідно.

Важливим моментом цього методу є можливість визначення товщини плівки через локальні максимуми та мінімуми у спектрі пропускання. Це зумовлено тим, що точні дані про товщину плівки необхідні для розрахунку оптичних та фізичних параметрів. Зазвичай використовувані методи визначення товщини передбачають пошкодження плівки (профілометрія або оптична інтерферометрія), є складними та потребують спеціалізованого обладнання.

Товщини тонких плівок CdTe, легованих In, розраховувалися за методом Сванеполя. Значення товщини можна розрахувати відповідно до виразу (4.1). Застосовуючи попередню формулу для будь-якої пари послідовних інтерференційних максимумів або мінімумів, що відповідають довжинам хвиль λ_1 і λ_2 та показникам заломлення n_1 і n_2, товщину d плівки оцінюють за виразом [203]:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (\lambda_1 \cdot n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1))} \tag{4.2}$$

Але слід зазначити, що застосування методу екстраполяції екстремумів для визначення оптичних параметрів плівок отриманих із спектрів пропускання, які характеризуються інтерференційною картиною, призводить до деяких неточностей. Проблема полягає у точності побудови екстраполяції між екстремумами інтерференції, що впливає на практичність цього методу в швидкому визначенні повного набору оптичних параметрів, використовуючи лише спектрофотометричні вимірювання T або R [189, 204]. Найчастіше отримані розрахункові результати можна перевірити, порівнюючи їх із

точнішими вимірюваннями цих параметрів.

Значення товщини плівки, розраховані за виразом (4.2), та зазначені як d_1, для кожного зразка, наведені у табл. 4.1-4.3. Що стосується визначення товщини плівки, незважаючи на те, що безконтактний профілометр, який використовувався, має певні труднощі при вимірюванні товщини, оскільки вимірювання проводиться на межі підкладка–плівка, отримані дані є високоточними (роздільна здатність становить 1 нм). Виходячи із цього, товщина плівки, отримана із осцилюючих кривих пропускання та відбивання (табл. 4.1-4.3), порівнювалася з даними профілометра (табл. 3.2). Для зразків 1, 2 та 3 розраховані значення товщин $\langle d \rangle$ становлять 566 нм, 1060 нм, та 604 нм, а виміряні експериментальні значення товщини становлять 540 нм , 1028 нм та 580 нм відповідно. Порівнюючи ці значення товщини, можна зазначити, що існує похибка для теоретичного обчислення даних $d_{теор}$, яка пояснюється через абсолютну точність (не менше 1%) виміряних T_M і T_m.

Показник заломлення підкладки s обчислювали на основі даних пропускання T_s підкладки, згідно співвідношення:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \tag{4.3}$$

Отримана товщина дуже чутлива до невизначеності значення показника заломлення. Показники заломлення розраховуються за допомогою виразу:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - s^2)}} \tag{4.4}$$

де

$$N = \frac{2s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \tag{4.5}$$

У (4.5) s – показник заломлення скляної підкладки, а T_M і T_m – максимум і відповідний мінімум пропускання на певній довжині хвилі λ.

Як видно на рис. 4.6, значення показника заломлення n(λ) тонких плівок CdTe:In для зразка 1 зменшується зі збільшенням довжини хвилі і знаходиться в межах 2,54–2,62. Різке збільшення показника заломлення при довжині хвилі <900 нм зумовлене зменшенням пропускання поблизу краю власного поглинання тонких плівок телуриду кадмію, легованого індієм.

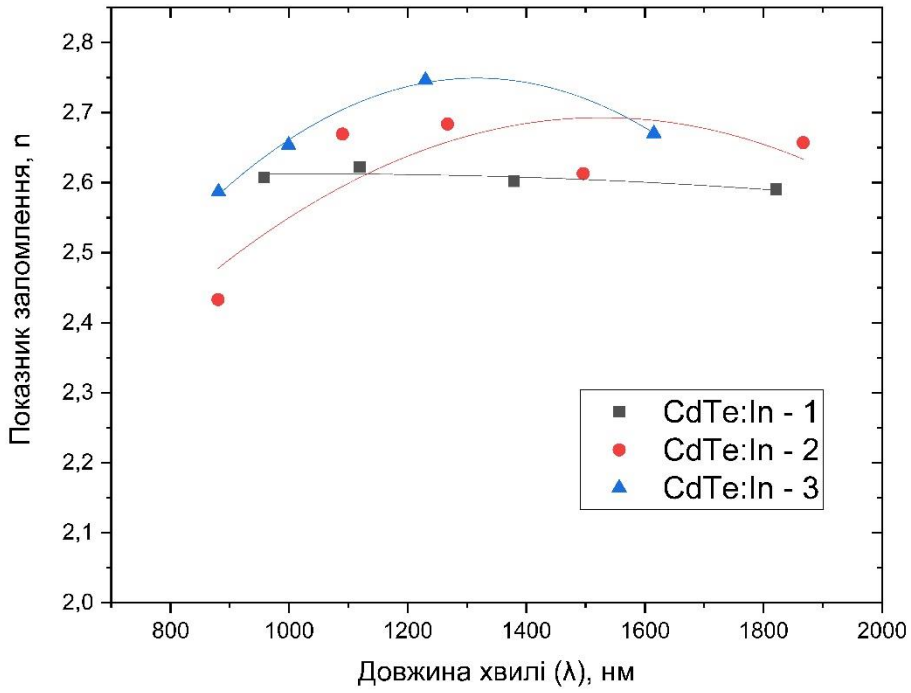


Рис.4.6. Залежність показника заломлення (n) від довжини хвилі (λ) для тонких плівок CdTe:In.

Якщо дисперсія показника заломлення незначна (що зазвичай буває далеко від краю поглинання), порядок інтерференції m у максимумах спектрів пропускання для довжини хвилі λ_1 визначається за формулою:

$$m = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}\right) \tag{4.6}$$

де λ_1 і λ_2 – довжини хвилі двох суміжних максимумів пропускання ($\lambda_1 > \lambda_2$).

У спектральній області середнього поглинання, де інтерференційні піки чітко проявляються в спектрах пропускання, коефіцієнт поглинання (α) можна отримати за виразом:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \frac{(n-1)^3(n-s^2)}{E_m-(E_m^2-(n^2-1)^3(n^2-s^4))^{0.5}} \quad (4.7)$$

де

$$E_m = \left(\frac{8n^2s}{T_m}\right) - (n^2-1)(n^2-s^2) \quad (4.8)$$

Коефіцієнт поглинання тонких плівок CdTe:In наведено на рис. 4.7. Видно, що найбільше значення коефіцієнта поглинання становить 2,7 10^3 (см$^{-1}$) для зразка 3, товщиною 580 нм. Для усіх плівок α зменшується зі збільшенням довжини хвилі, що характерно для напівпровідникових матеріалів. Можна побачити, що коефіцієнт поглинання залежить і від товщини плівки.

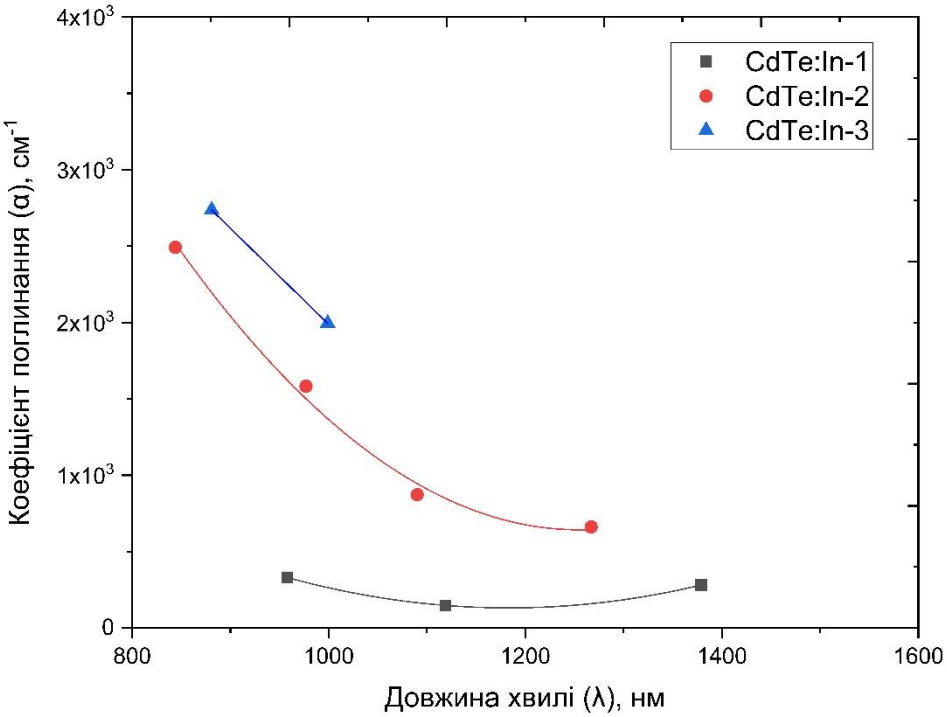


Рис. 4.7. Залежність коефіцієнт поглинання (α) від довжини хвилі (λ) для тонких плівок CdTe:In, розрахований методом Сванеполя.

Оптична провідність характеризує здатність матеріалу проводити електричний струм під впливом електромагнітного випромінювання. Вона є ключовим параметром, який використовується для дослідження електронної структури напівпровідників. Оптична провідність дозволяє аналізувати

взаємодію електронів із випромінюванням у різних енергетичних діапазонах. Вона пов'язана з показником заломлення і коефіцієнтом поглинання [205]. Використовуючи обчислені значення коефіцієнта поглинання можна знайти оптичну провідність σ_{opt} за наступним рівнянням:

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha \cdot n \cdot c}{4\pi} \tag{4.9}$$

де α – коефіцієнт поглинання, c – швидкість світла.

Зміну оптичної провідності σ_{opt} як функцію енергії фотона показано на рис. 4.8.

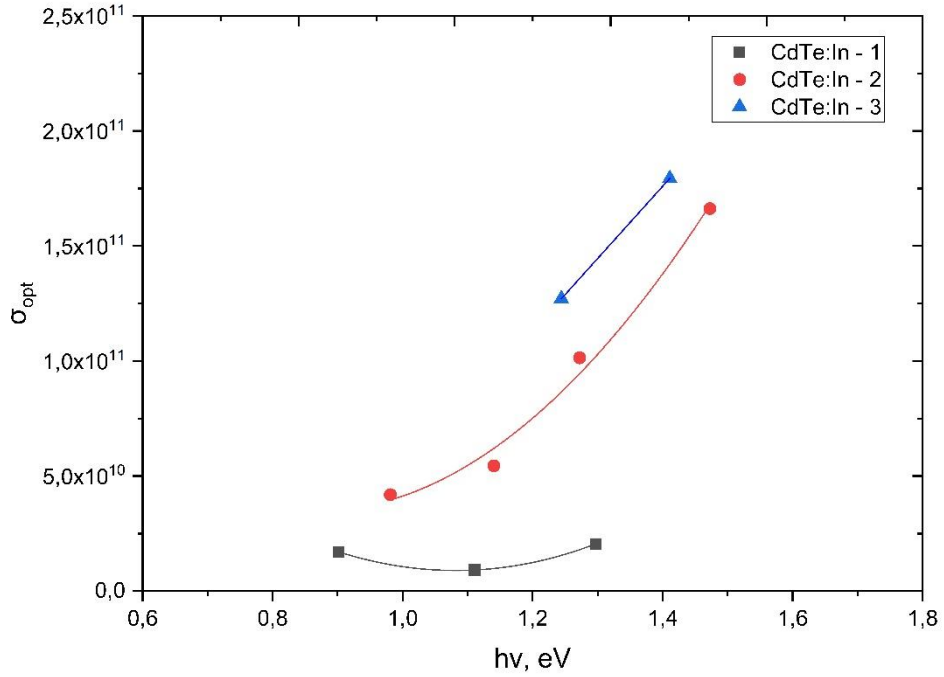


Рис. 4.8. Залежність оптичної провідності від енергії фотона для тонких плівок CdTe:In.

Можна помітити, що оптична провідність тонких плівок збільшується зі зростанням енергії фотона. Це свідчить про те, що внесок електронного переходу зростає зі збільшенням рівня легування, що може бути обумовлено зменшенням ширини забороненої зони. Значення оптичної провідності для досліджуваних зразків наведено в табл. 4.1–4.3.

Таблиця 4.1.

Оптичні параметри обчислені методом Сванеполя для тонкої плівки CdTe:In (зразок 1).

λ, нм	T_M	T_m	N	d_1, нм	m	α, $см^{-1}$	σ_{opt}, 10^{11}
2566	1,0033	0,6059	2,54				
1821	0,9594	0,5749	2,59				
1379	0,9302	0,5611	2,60	557	1	281,6	17,5
1119	0,9159	0,5505	2,62	543	1,5	148,1	9,3
958	0,9071	0,5513	2,61	599	2	330,8	20,6
				⟨d⟩=566			

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

Таблиця 4.2.

Оптичні параметри, обчислені методом Сванеполя для тонкої плівки CdTe:In (зразок 2).

λ, нм	T_M	T_m	N	d_1, нм	m	α, $см^{-1}$	σ_{opt}, 10^{11}
1867	0,9135	0,5404	2,66				
1496	0,8837	0,5410	2,61				
1267	0,8660	0,5169	2,68	719	2	660,8	42,3
1090	0,8178	0,5026	2,67	712	3	872,9	55,6
977	0,7818	0,4626	2,79	673	3,5	1582,9	105,6
880	0,5808	0,4372	2,43	1583	4	869,5	50,5
844	0,5009	0,4249	2,15	1611	6	2491,9	128,0
				⟨*d*⟩=1060			

Таблиця 4.3.

Оптичні параметри, обчислені методом Сванеполя для тонкої плівки CdTe:In (зразок 3).

λ, нм	T_M	T_m	N	d_1, нм	m	α, $см^{-1}$	σ_{opt}, 10^{11}
1615	0,8314	0,5076	2,67				
1230	0,8235	0,4874	2,75				
999	0,7319	0,4719	2,65	498	2	1994,1	126,3
881	0,6755	0,4599	2,59	711	2,5	2736,2	168,9
				$\langle d \rangle = 604$			

4.2.2. Оптичні властивості тонких плівок бінарного CdS

Однією із фундаментальних властивостей, які впливають на електричну та оптичну поведінку напівпровідникових матеріалів є ширина забороненої зони, яка визначає енергетичний бар'єр між зоною провідності та валентною зоною. Оптична ширина забороненої зони (E_g) усіх тонких плівок CdS розраховується шляхом побудови залежності квадрата коефіцієнта поглинання, помноженого на енергію фотона від енергії фотона [206].

Для оцінки оптичної ширини забороненої зони використовують графік Таука за даними спектрів поглинання [207]:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln(\frac{1}{T}) \tag{4.10}$$

де T і d – відсоток пропускання і товщина плівки, відповідно.

Зв'язок між коефіцієнтом поглинання (α) та оптичною забороненою зоною (E_g) плівок можна виразити наступним виразом:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A\left(h\nu - E_g\right) \tag{4.11}$$

де α – коефіцієнт поглинання, який є функцією довжини хвилі α(λ), h – стала Планка, E_g – оптична ширина забороненої зони напівпровідника, ν – частота фотона освітленого випромінювання, A – константа, яка залежить від природи переходу, що відбувається напівпровіднику, n – показник Таука.

Процедура полягає в підгонці експериментально визначеного коефіцієнта поглинання до рівняння Таука, яке є степеневим виразом. Коефіцієнт Таука зазвичай вибирають як одне з чотирьох значень, залежно від типу домінуючого переходу в досліджуваному напівпровіднику та відповідно до загальновживаних правил. Для прямих дозволених переходів n = 1/2 [208]. На практиці метод включає побудову графіка $(\alpha h\nu)^{1/n}$від $h\nu$ та екстраполяцію лінійного діапазону за межею поглинання, що дає значення забороненої зони по осі абсцис.

На рис. 4.9 показано п’ять ліній залежності $(\alpha h\nu)^2$ від hν, отриманих за формулою Таука [209]. Пряма заборонена зона оцінюється екстраполяцією від перетину лінійної частини (α = 0).

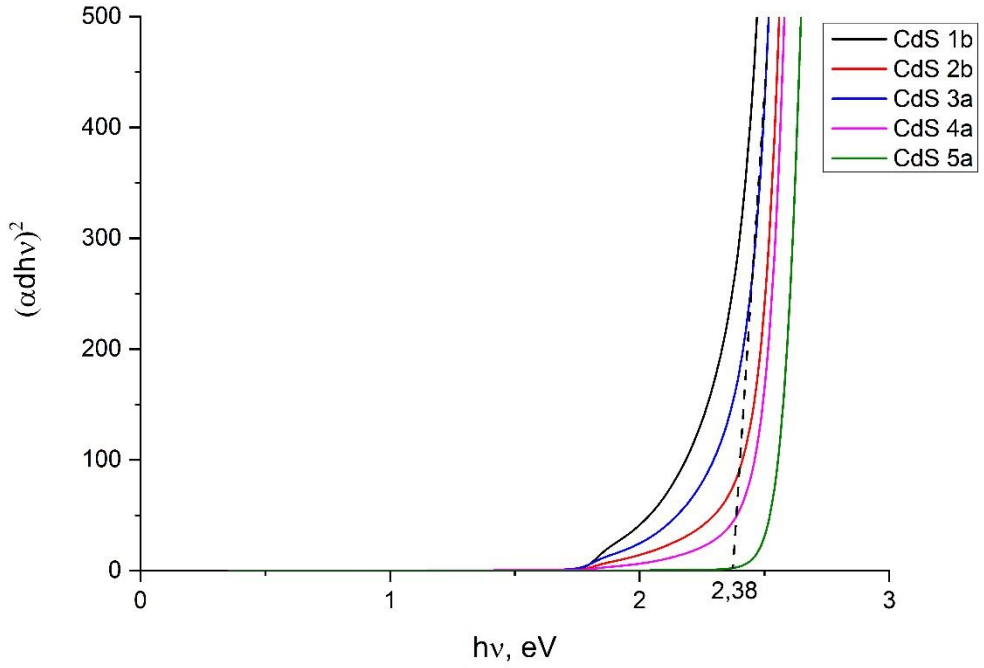


Рис. 4.9. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок CdS різної товщини [197].

Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання для тонких плівок CdS, представлений на графіку Таука, демонструє характерну фундаментальну межу поглинання (Eg = 2,38 еВ). Лінійний вигляд залежності $(\alpha h\nu)^2$ від hν свідчить про край поглинання внаслідок прямих міжзонних оптичних переходів. Отримані значення оптичної ширини забороненої зони за допомогою графіка Таука добре узгоджуються з даними інших робіт, які знаходяться в межах 2,27–2,61 еВ для тонких плівок отриманих різними методами [210].

Як видно на рис. 4.9, оптичне поглинання наближається до нуля при нижчих енергіях фотонів, але не до абсолютного нуля. Це явище зазвичай називають ефектом хвоста Урбаха [211-213]. Енергія Урбаха визначається структурним невпорядкуванням, стехіометричними дефектами та пасивацією на поверхні. Поблизу значення ширини забороненої зони плівки CdS демонструють лінійність квадрату експоненти, що є ознакою сильного поглинання. Ця лінійна область була використана для екстраполяції на відрізок вісі X для визначення значення ширини забороненої зони [214].

Використовуючи рівняння (4.3) та (4.5) з врахуванням індексу підкладки s = 0,94, отримали показник заломлення для зразка CdS-1b. Розраховані значення товщини плівки представлені у таблиці 4.4, відповідно, як d. Виміряні експериментальні значення товщини були отримані методом профілометра (табл. 3.1) і становлять 560 нм. Порівнюючи експериментальні дані та розраховані методом Сванеполя значення товщини, можна відзначити, що є різниця, яка може бути пов'язана з похибкою експериментальних досліджень. Метод Сванеполя передбачає використання екстремумів (максимумів і мінімумів) на кривій пропускання і якщо їх недостатньо (менше трьох), похибка у визначенні товщини збільшується.

Знаючи наступні значення товщини (d) тонких плівок, показника заломлення зразка (n) та показник заломлення підкладки (s), можна обчислити коефіцієнт поглинання матеріалу (α), нанесеного на скляну підкладку. Використовуючи розраховані значення коефіцієнта поглинання за методом Сванеполя можемо проаналізувати значення оптичної провідності σ_{opt}. Оптична

провідність для плівок різної товщини CdS обчислюється рівнянням (4.9). Значення оптичної провідності, показника заломлення (n), коефіцієнт поглинання матеріалу (α) представлені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4.

Оптичні параметри обчислені методом Сванеполя для тонкої плівки CdS (зразок 1b).

λ, нм	T_{max}	T_{min}	n	d_1, нм	m	α, $см^{-1}$	σ_{opt}, 10^{11}
2158	0,8833	0,778	1,81				
1257	0,9379	0,7477	2,02				
914	0,9268	0,7375	2,03	362	1	54,8	2,6
771	0,9171	0,733	2,02	491	1,5	255,2	12,3
				$\langle d \rangle$ =426			

4.3. Оптичні параметри гетеросистем типу CdS/CdTe

Гетеросистеми типу CdS/CdTe є одними із найбільш досліджуваних у галузі фотоелектрики завдяки їхнім унікальним оптичним і електронним властивостям, що робить їх ефективними для використання в сонячних елементах.

Під час формування конструкції тонкоплівкових сонячних елементів на основі CdTe, для підвищення ефективності фотоелектричних процесів використовується концепція широкозонного "вікна". Це дозволяє мінімізувати вплив поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду шляхом віддалення області активної генерації носіїв від освітлюваної поверхні. Як матеріал для буферного шару використовується сульфід кадмію, який характеризується великою шириною забороненої зони Eg = 2,4 еВ.

Підвищення ефективності фотоперетворення в сонячних елементах типу CdS/CdTe можливе завдяки зростанню струму короткого замикання. Це, у свою чергу, вимагає зменшення втрат, пов’язаних із оптичним поглинанням фотонів

із енергією hν, яка перевищує ширину забороненої зони матеріалу. Такий підхід забезпечує ефективніше використання сонячного випромінювання та сприяє збільшенню загальної ефективності перетворення енергії в тонкоплівкових сонячних елементах.

У статті [215] досліджували гетероструктури CdS/CdTe на скляних підкладках отримані методом відкритого випаровування у вакуумі за різних технологічних умов, зокрема з варіацією товщини плівок. Аналізували їхні оптичні властивості, включаючи зміну після додавання шару CdS. Встановлено, що CdS значно підвищує абсорбційні характеристики плівок CdTe. Деякі розраховані дані для гетероструктури CdS /CdTe представлені у табл.4.5.

Таблиця. 4.5.

Оптичні властивості обчислені методом Сванеполя для гетероструктури CdS /CdTe [215].

λ, нм	T_M	T_m	n	d_1, нм	m	α, $см^{-1}$	σ_{opt}, 10^{11}
2000	0,7562	0,5164	2,24				
1790	0,6739	0,4688	2,27				
1672	0,6184	0,4275	2,35	1729	3	2700,7	15,0
1543	0,5754	0,3953	2,42	1664	4	3069,4	17,5
1443	0,5359	0,3553	2,58	1319	4,5	4879,4	29,6
1339	0,4787	0,3286	2,58	1398	5	4053,2	24,6
1271	0,4252	0,2922	2,69	1514	5,5	5032,8	31,9
1188	0,3661	0,2666	2,64	1688	6	4306,6	26,8
1134	0,321	0,2386	2,69	1923	6,5	4872,1	30,9
1069	0,2902	0,224	2,64	2025	7,5	4553,9	28,3
1027	0,2572	0,2065	2,58		8		
976	0,2436	0,2003	2,52		8,5		
				⟨d⟩ = 1657			

4.4. SCAPS моделювання фотоелектричних параметрів оптимізованих плівок та гетеросистем на основі II-VI

У дисертаційному дослідженні виконувалися симуляції гетеросистем, структура яких досліджена у розділі 3. Зокрема, особливу зацікавленість викликали системи, розглянуті у п. 3.5. На рис. 3.16 наведено схему енергетичної структури таких систем. Зокрема, було сформульовано завдання щодо прогнозування властивостей гетеросистеми на основі плівок CdS та CdTe, у якій утворюється проміжний шар CdSTe та без утворення такого проміжного шару. Слід нагадати, що утворення таких шарів визначається механізмами міжшарової дифузії елементів у процесі осадження окремих шарів тонких плівок.

На рис. 4.10 наведено структуру фотоелектричної гетеросистеми CdTe/CdS у системі комп'ютерної симуляції SCAPS без врахування взаємної дифузії, тобто, коли проміжний шар CdSTe – відсутній.

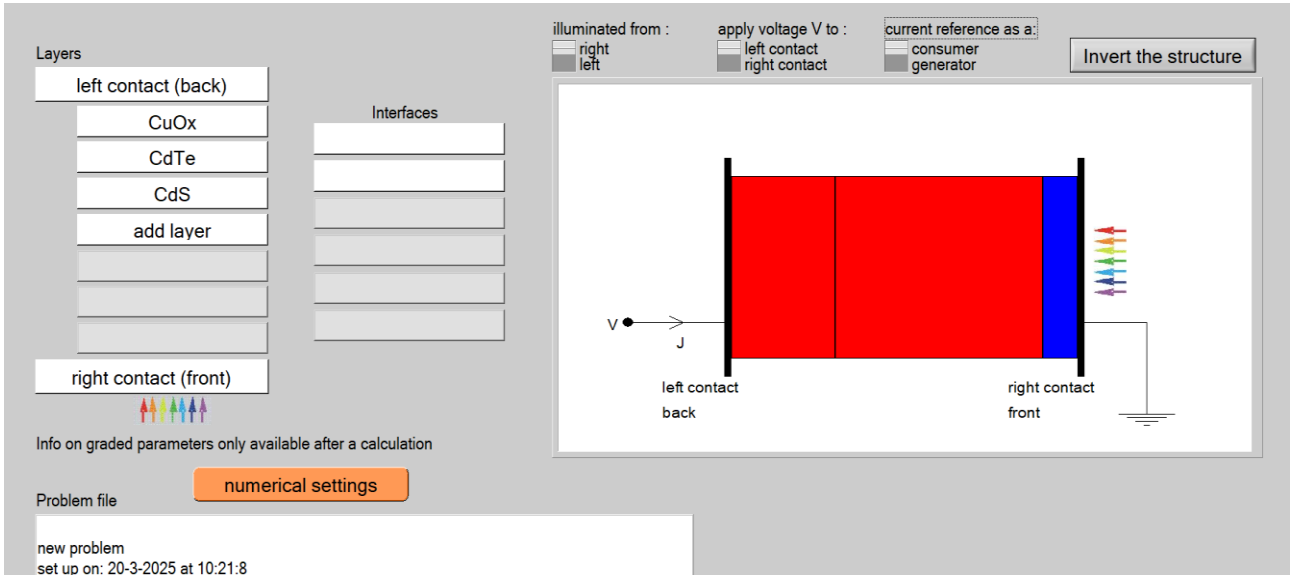


Рис. 4.10. SCAPS-схема фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS.

Для проведення симуляції у системі SCAPS спершу задавали вихідні параметри кожного шару, які наведені у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6.

Параметри матеріалів використані для симуляції у середовищі SCAPS [35, 183-185, 189, 216-217].

Параметри / шар	CuO	CdS	CdTe
Товщина, нм	150	50	300
Заборонена зона, еВ	2,20	2,42	1,45
Спорідненість до електронів, еВ	4,10	4,5	4,3
Діелектрична проникність (відносна)	7,11	9,0	10
Ефективна густина станів зони провідності (CB), $см^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{17}$	$2{,}24\cdot10^{18}$	$7{,}9\cdot10^{17}$
Ефективна густина станів валентної зони (VB), $см^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{19}$	$1{,}8\cdot10^{19}$	$1{,}3\cdot10^{19}$
Рухливість електронів, $см^2/(В\cdot с)$	200	340	110
Рухливість дірок, $см^2/(В\cdot с)$	80	10	70
Теплова швидкість електрона (см/с)	$1{,}0\cdot10^{7}$	$2{,}6\cdot10^{7}$	$3{,}6\cdot10^{6}$
Теплова швидкість дірки (см/с)	$1{,}0\cdot10^{7}$	$1{,}3\cdot10^{7}$	$2{,}0\cdot10^{7}$

Моделювання вказало на високе значення ефективності такої комірки, яка склала $\eta = 22.88\%$, що добре узгоджується із сучасними даними та відповідає кращим лабораторним зразкам. Ще однією важливою характеристикою, яку можна отримати із середовища SCAPS, є фактор заповнення – відношення максимальної електричної потужності, яку можна отримати від сонячного елемента, до добутку струму короткого замикання (I_{SC}) і напруги холостого ходу (V_{OC}). Цей параметр характеризує, наскільки близька вольт-амперна характеристика реального фотоелектричного елемента до ідеальної та відображає ефективність перетворення електричної енергії, яку можна отримати

від сонячного елемента, або, іншим и словами, характеризує "якість" його вольт-амперної характеристики. Значення фактору заповнення склало FF = 69.70 %. Зважаючи, що для кремнієвих фотоелементів значення FF варіюються у межах 0,7-0,85, а для CdTe, CIGS (зазвичай – нижчі значення) – у межах 0,6-0,75, можна твердити, що у роботі отримано реалістичні значення, які є високими та конкурентними. На рис. 4.11 зображено залежність густини струму фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS від товщини гетероструктури при моделюванні.

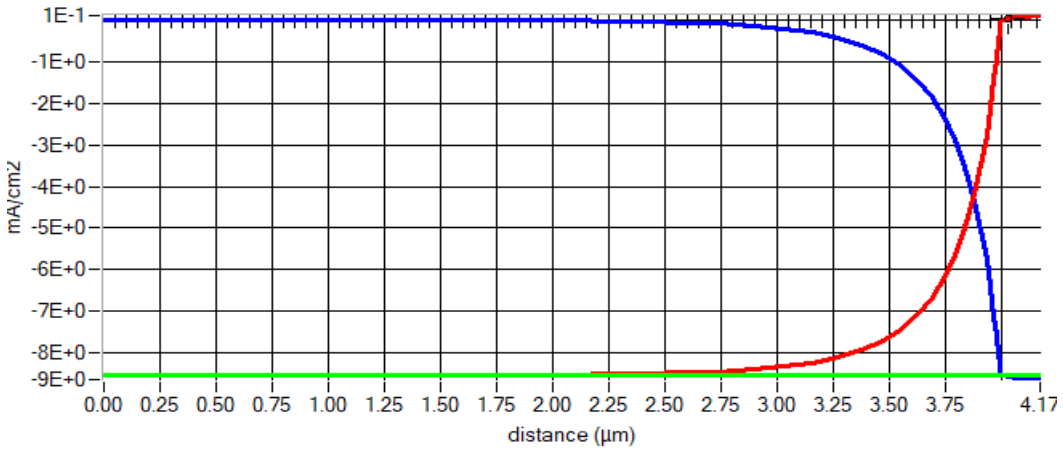


Рис. 4.11. Густина струму фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS.

Наступним кроком була симуляція характеристик системи, у якій виникає проміжний шар, сформований у процесі осадження шарів фотоелектричної гетеросистеми методом термічного випаровування у вакуумі, застосування якого сприяє процесам міжшарової дифузії елементів у процесі осадження (рис. 4.12).

Як було показано із виконаного аналізу, шар типу $CdTe_{1-x}S_x$ відповідає складу Cd_5TeS_4. Для цього шару було розраховано необхідні енергетичні параметри, після чого їх внесено у відповідні значення при моделюванні у SCAPS.

Значення ефективності незначно підвищилося від 22,88 % до 22,91 %. Експериментально такі значення можна відносити до значень, що коливаються у межах похибки. Однак, теоретичне моделювання, яке вказало на таке підвищення параметра свідчить про важливість ретельного врахування

можливих процесів взаємодифузії елементів у процесі осадження. Цей висновок свідчить про те, що технологічно простий метод термічного осадження у відкритому вакуумі дозволяє через регулювання параметрами осадження змінювати характеристики вихідного матеріалу. Також, незначно зростає і фактор заповнення до FF = 69.95 %.

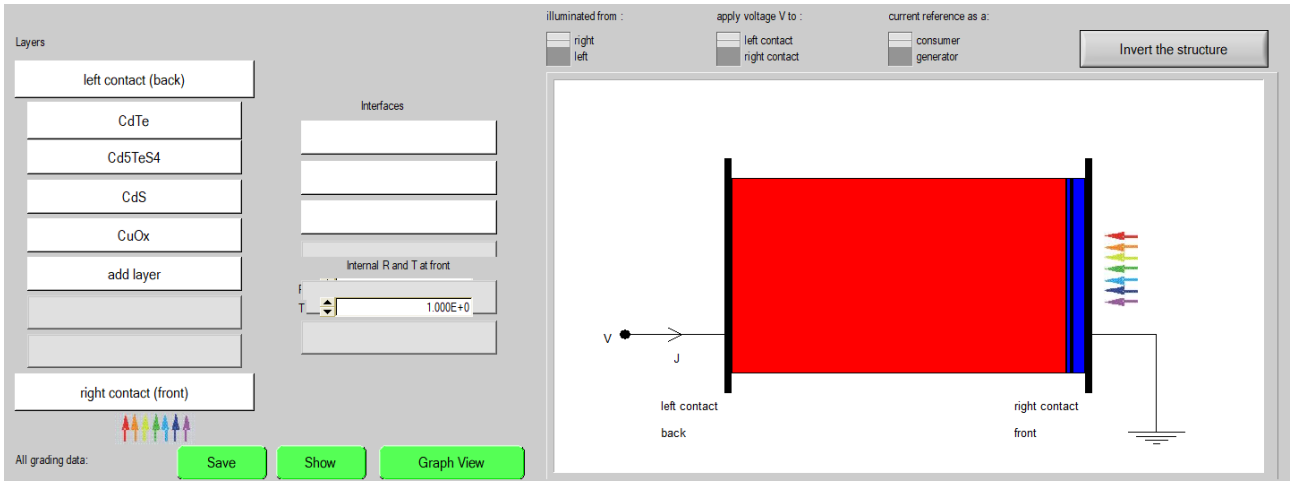


Рис. 4.12. SCAPS-схема фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS із врахуванням утвореного проміжного шару CdSTe (див. п. 3.4).

На рис. 4.13 подано графік залежності густини струму фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS із врахуванням утвореного проміжного шару CdSTe отриманий при моделюванні.

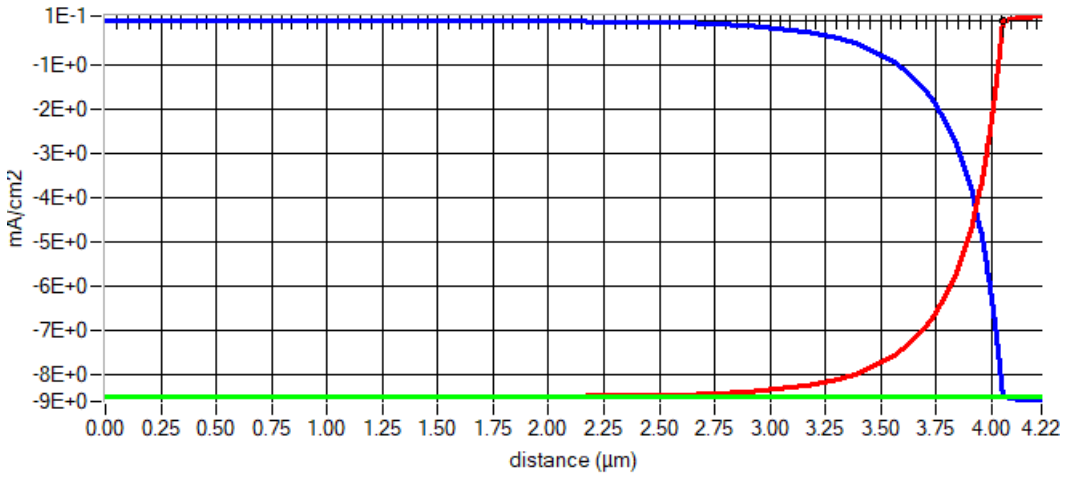


Рис. 4.13. Густина струму фотоелектричної двошарової системи на основі плівок CdTe/CdS із врахуванням утвореного проміжного шару CdSTe.

Ще одним кроком, який дозволяє передбачувати властивості матеріалу, є варіація товщини окремих шарів гетеросистеми. Так, зменшення товщини проміжного шару від 50 нм до 20 нм практично не призводить до зміни вказаних значень ефективності (η = 22.92%, FF = 69.93 %), як і аналогічне збільшення товщини (η = 22.90%, FF = 69.98 %).

Однак, до помітного зменшення ефективності призводить суттєве зменшення ширини забороненої зони. Так, для значень Eg = 1,34 еВ ефективність зменшується вдвічі: η = 10.78%, FF = 64.61 %.

Крім того, збільшення ширини забороненої зони аж до значень базового CdTe теж призводить до зменшення ефективності. Так, для Eg = 1,48 еВ: η = 16.41%, FF = 68.15 %.

Це свідчить про нелінійний характер зміни ширини зі складом.

На рис. 4.14 наведено розрахункові значення фотоелектричної гетеросистеми при опроміненні.

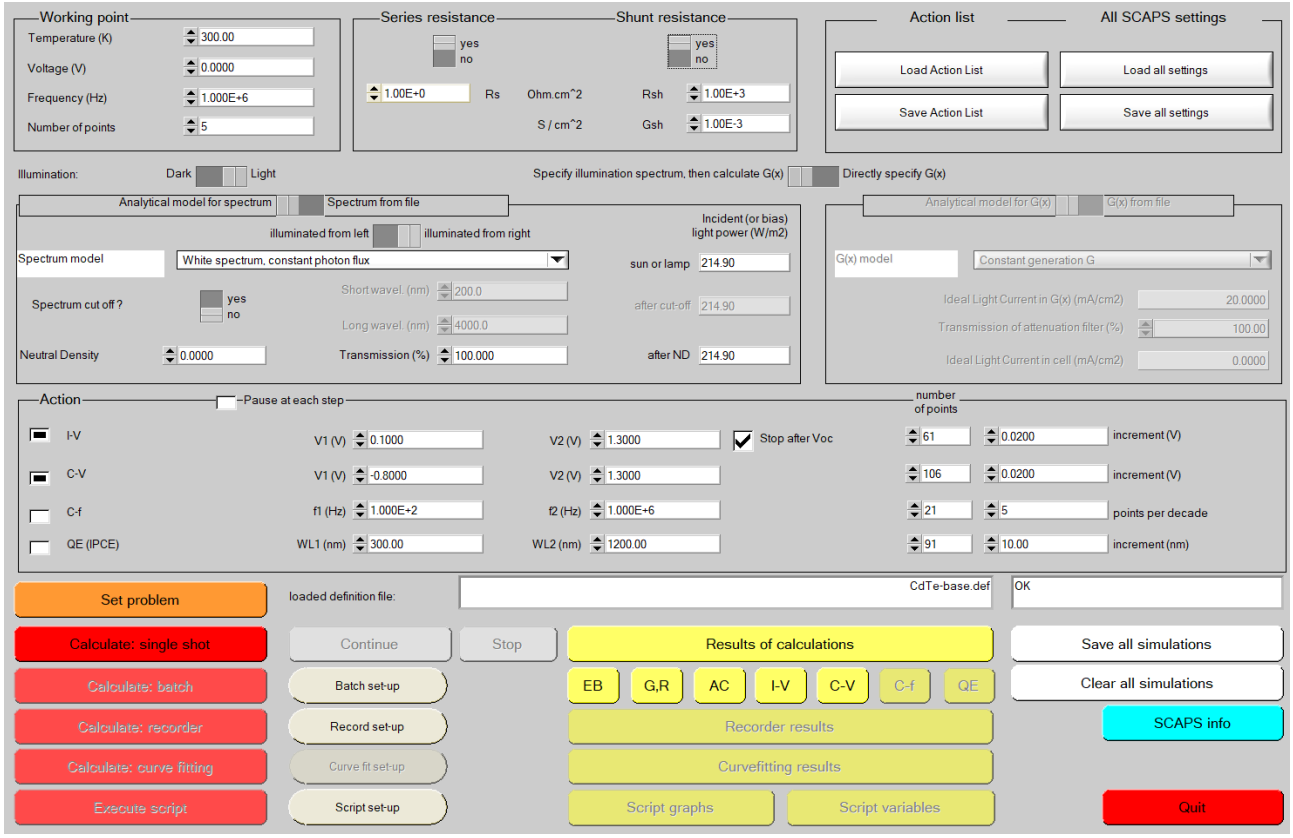


Рис. 4.14. Приклад вихідного заповнення «робочого вікна» у середовищі SCAPS для моделювання фотоелектричних характеристик гетеросистеми передній контакт / скло / CdS/CdSTe/CdTe / задній контакт.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що метод осадження плівок із парової фази у вакуумі дозволяє контролювати структурні зміни як у кожній плівці окремо, так і у гетеросистемі в цілому. Зокрема, спостерігається чітке покращення структурних характеристик плівок CdTe і CdS, що виражається у зменшенні кількості дефектів і рівномірності осадження.

2. Дифузійні процеси між шарами CdTe і CdS, зокрема дифузія сірки в шар CdTe, сприяли формуванню стабільного перехідного шару Cd_5TeS_4, наявність якого зменшує розупорядкованість кристалічної ґратки сполук і покращує фотоелектричні характеристики гетероструктури. Зокрема, спостерігається збільшення квантової ефективності завдяки зменшенню товщини шару CdS і кращій дифузії елементів. Крім того, формування проміжного шару стабілізує межі зерен і покращує їх електричні та оптичні властивості, що підтверджено спектральними дослідженнями. Дифузія сірки сприяє тому, що час життя фотоносіїв стає порівнянним із тим, який спостерігається для сонячних елементів високої ефективності.

3. Дослідження структури дефектів у легованих плівках CdTe:In показало, що формування дефектних комплексів, таких як вакансії кадмію, позитивно впливає на електронні властивості матеріалу. При цьому формується структура, яка характеризується наявність двох атомів індію поблизу однією вакансії Cd, що відповідає псевдобінарній сполуці $CdTe\text{-}In_2Te_3$.

4. Дифузійні процеси при осадженні робочого шару CdTe на контактний шар спричинюють формування проміжних шарів типу Cu_xTe чи $CdTe_{1-x}S_x$. Проміжний шар Cu_xTe утворює зворотний контакт із нижчим питомим опором, формуючи сильно вироджені сполуки $p+\text{-}Cu_xTe$ та наступний шар CdTe із легуючою домішкою Cu. Причому, атоми Cu, які дифундують у об’єм CdTe займатимуть положення Cd, спричинюючи утворення Cu_2Te, який сприяє підвищенню рухливості основних носіїв на зворотному контакті, оскільки він є

матеріалом p-типу із високою провідністю, а також він додатково забезпечує добрий омічний контакт із CdTe.

5. Обґрунтування технологічних режимів осадження плівок з парової фази дозволило отримувати плівки CdS, осаджені на скляні підкладки, спектри оптичного пропускання яких характеризуються високим коефіцієнт пропускання у видимій та ближній інфрачервоній області (~70-95%). Для плівок товщиною понад 500 нм характерна висока прозорість, що свідчить про їхню придатність для використання у фотоелектричних елементах. Мінімальне пропускання спостерігалося в ультрафіолетовій області при довжині хвилі менше 500 нм.

6. Легування плівок CdTe індієм призводить до збільшення середнього коефіцієнта пропускання до 93,02% при довжині хвилі 1379 нм для зразка з часом осадження 60 с. Методом Сванеполя визначено коефіцієнт поглинання, який сягає $2{,}7 \cdot 10^3$ $см^{-1}$ для зразка з товщиною 580 нм, і підвищену оптичну провідність при високих енергіях фотонів.

7. Комп'ютерну симуляцію фотоелектричних характеристик виконано у середовищі SCAPS як для окремих шарів, так і для гетероструктури типу CdTe/CdS. Комп'ютерне моделювання показало ефективність перетворення енергії на рівні 22,88% із фактором заповнення 69,7%. Утворення проміжного шару Cd_5TeS_4 за рахунок міжшарової дифузії дещо покращує ефективність до 22,91%. Проаналізовано вплив різних факторів на фотоелектричну ефективність. Зокрема, показано, що зміна ширини проміжного шару практично не впливає на ефективність, натомість, варіація ширини забороненої зони, яку експериментально можна досягнути контролем технологічних режимів, що проявляється у формуванні проміжного шару із прогнозованою шириною забороненої зони. Так, наприклад, зменшення ширини забороненої зони може суттєво зменшити ефективність до 10,78% при E_g = 1,34 еВ, а фактор заповнення зменшується до 64,61%. А зміна цієї ж ширини забороненої зони до значень базового CdTe теж призводить до зменшення ефективності, порівняно із початковим проміжним шаром, до η = 16.41%, FF = 68.15 %. Хоча ці значення повністю узгоджені із відомими лабораторними зразками CdTe.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jacobson M. Z., Delucchi M. A., Bauer Z. A., Goodman S. C. et al. 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world. Joule. 2017. Vol.1, №1. P. 108-121. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.005.

2. Sala D., Bashynska I., Pavlova O., Pavlov K., Chorna N., Chornyi R. Investment and Innovation Activity of Renewable Energy Sources in the Electric Power Industry in the South-Eastern Region of Ukraine. Energies. 2023. Vol. 16, №5. P 2363. https://doi.org/10.3390/en16052363.

3. Kucher O., Prokopchuk L. The development of the market of the renewable energy in Ukraine. Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation: ICORES 2017. Springer International Publishing, 2018. P. 71-81 https://doi.org/10.1007/978-3-319-72371-6_8.

4. Thirugnanasambandam M., Iniyan S., Goic R. A review of solar thermal technologies. Renewable and sustainable energy reviews. 2010. Vol. 14, No.1. P. 312-322. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014.

5. Національний план дій з відновлюваної енергетики на період до 2020: редакція від 01.10.2014. / Кабінету Міністрів України [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/902-2014-%D1%80.

6. Закон України про ринок електричної енергії: редакція від 01.01.2024. / Верховної Ради України [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2019-19#Text

7. Енергетична стратегія України на період до 2030 р. / Міністерство енергетики та вугільної промисловості України [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/doccatalog/list? currDir=50358.

8. Куссуль Н. М., Дрозд С. Ю. Геопросторовий аналіз потенціалу територій України для розміщення сонячних електростанцій за супутниковими даними. Космічна наука і технологія. 2024. Т. 30, No 1. С. 31-43. https://doi.org/10.15407/knit2024.01.031.

9. Державне агентство з енергоефективності та енергозбереження України [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://saee.gov.ua/uk/ae/sunenergy (дата звернення 14.01.2025).

10. Зростання до 27%. Що саме пропонує план “зеленої” енергетики України до 2030 року [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zagittya.com.ua/zrostannia-do-27-sho-same-proponyye-plan-zelenoyi-energetiki-ykrayini-do-2030-roky/?utm_source=chatgpt.com (дата звернення 14.01.2025).

11. Efaz E. T., Rhaman M. M., Al Imam S., Bashar K. L., et al. A review of primary technologies of thin-film solar cells. Engineering Research Express. 2021. Vol. 3, No.3. P. 032001. DOI:10.1088/2631-8695/ac2353.

12. Yamaguchi M., Yamada, H., Katsumata, Y., Lee, K. H., Araki, K., Kojima, N. Efficiency potential and recent activities of high-efficiency solar cells. Journal of Materials Research. 2017. Vol. 32, № 18. P. 3445-3457. DOI: https://doi.org/10.1557/jmr.2017.335.

13. Echendu O. K., Dejene F. B., Dharmadasa I. M. An investigation of the influence of different transparent conducting oxide substrates/front contacts on the performance of CdS/CdTe thin-film solar cells. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. Vol. 28. P.18865-18872. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-017-7838-x.

14. Zhang T., Wang M., Yang H. A review of the energy performance and life-cycle assessment of building-integrated photovoltaic (BIPV) systems. Energies. 2018. Vol. 11, № 11. P. 3157. DOI: https://doi.org/10.3390/en11113157.

15. Fthenakis V. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009. Vol. 13, № 9. P. 2746-2750. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.001.

16. Tawalbeh M., Al-Othman A., Kafia F., Abdelsalam E., Almomani F., Alkasrawi M. Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook. Science of The Total Environment. 2021. Vol. 759. P. 143528. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143528.

17. Maalouf A., Okoroafor T., Jehl Z., Babu V., Resalati S. A comprehensive review on life cycle assessment of commercial and emerging thin-film solar cell systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2023. Vol. 186. P. 113652. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113652.

18. Sui M., Chu Y. Zhang R. A review of technologies for high efficiency silicon solar cells. In Journal of Physics: Conference Series. 2021, May. Vol. 1907, No. 1. P. 012026. DOI 10.1088/1742-6596/1907/1/012026.

19. Lee T. D., Ebong A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 70. P. 1286-1297. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028.

20. Efaz E. T., Rhaman M. M., Al Imam S., Bashar K. L., et al. A review of primary technologies of thin-film solar cells. Engineering Research Express. 2021. Vol. 3, № 3. P. 032001. DOI 10.1088/2631-8695/ac2353.

21. He R., Wang W., Yi Z., Lang F., et al. Improving interface quality for 1-cm^2 all-perovskite tandem solar cells. Nature. 2023. Vol. 618, № 7963. P. 80-86. DOI: https://doi.org/10.1038/s41586-023-05992-y.

22. Muhammad J. Y. U., Waziri A. B., Shitu A. M., Ahmad U. M., et al. Recent progressive status of materials for solar photovoltaic cell: A comprehensive review. Sci. J. Energy Eng. 2019. Vol. 7, № 4. P. 77-89. DOI: 10.11648/j.sjee.20190704.14.

23. Todorov T. K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D. B. Solution-processed Cu (In, Ga)(S, Se) 2 absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2013. Vol. 21, № 1. P. 82-87. https://doi.org/10.1002/pip.1253.

24. Oladimeji I., Adediji Y. B., Akintola J. B., Afolayan M. A., Ogunbiyi O., Ibrahim S. M., Olayinka S. Z. Design and construction of an arduino-based solar power parameter-measuring system with data logger. Arid Zone Journal Of Engineering, Technology And Environment. 2020. Vol. 16, № 2. P. 255-268.

25. Chirilă A., Buecheler S., Pianezzi F., Bloesch P., Gretener C., Uhl A. R., (2011). Highly efficient Cu (In, Ga) Se_2 solar cells grown on flexible polymer

films. Nature materials. Vol. 10, № 11. P. 857-861. DOI: https://doi.org/10.1038/nmat3122

26. Best Research-Cell Efficiency Chart. Електронний ресурс: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (дата звернення 14.01.2025).

27. Niki S., Contreras M., Repins, I., Powalla M., Kushiya K., Ishizuka S., Matsubara K. CIGS absorbers and processes. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2010. Vol. 18, № 6. P. 453-466. DOI: https://doi.org/10.1002/pip.969.

28. Za'abar F. I., Mahmood Zuhdi A. W., Doroody C., Chelvanathan P., et al. Probing the Interplay between Mo Back Contact Layer Deposition Condition and $MoSe_2$ Layer Formation at the CIGSe/Mo Hetero-Interface. Materials. 2023. Vol. 16, № 6. P. 2497. DOI: https://doi.org/10.3390/ma16062497.

29. Azimi H., Hou Y., Brabec C. J. Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells. Energy & Environmental Science. 2014. Vol. 7, № 6. P. 1829-1849. DOI: 10.1039/C3EE43865A.

30. Ramanujam J., Singh U. P. Copper indium gallium selenide based solar cells–a review. Energy & Environmental Science. 2017. Vol. 10, № 6. P. 1306-1319. DOI: https://doi.org/10.1039/C7EE00826K.

31. Zhao C., Yu S., Tang W., Yuan X., et al. Advances in CIGS thin film solar cells with emphasis on the alkali element post-deposition treatment. Materials Reports: Energy. 2023. P. 100214. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100214.

32. Noh M. F. M., Arzaee N. A., Fat C. C., Kiong T. S., Teridi M. A. M., Zuhdi A. W. M. Perovskite/CIGS tandem solar cells: progressive advances from technical perspectives. Materials Today Energy. 2024. Vol. 39. P. 101473. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101473.

33. Green M. A., Dunlop E. D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., et al. Solar cell efficiency tables (Version 60). Progress in photovoltaics: research and applications. 2022. Vol. 30, № 7. P. 687-701. DOI: https://doi.org/10.1002/pip.3595.

34. Weiss D. N. Tandem solar cells beyond perovskite-silicon. *Joule*. 2021. Vol. *5*, № 9. P. 2247-2250. DOI: 10.1016/j.joule.2021.08.009.

35. Вакалюк І., Яворський Р., Замуруєва О., Катанова Л., Скіпальський, М. Фотовольтаїчні матеріали: поточні ефективності та майбутні виклики. Фізика та освітні технології. 2023. № 3. С. 3–12. DOI: https://doi.org/10.32782/pet-2023-3-1

36. Green M. A., Dunlop E. D., Yoshita M., Kopidakis N., et al. Solar cell efficiency tables (Version 64). Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2024. Vol. 32, № 7. P. 425-441. DOI: https://doi.org/10.1002/pip.3831.

37. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. Solar energy. 2016. Vol. 130. P. 139-147. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015

38. Sites J., Pan J. Strategies to increase CdTe solar-cell voltage. Thin solid films. 2007. Vol. 515, № 15. P. 6099-6102. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.147

39. Kartopu G., Oklobia O., Turkay D., Diercks D. R., et al. Study of thin film poly-crystalline CdTe solar cells presenting high acceptor concentrations achieved by in-situ arsenic doping. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2019. Vol. 194. P. 259-267. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.025

40. Bätzner D. L., Wendt R., Romeo A., Zogg H., Tiwari A. N. A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films. 2000. Vol. 361. P. 463-467. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00842-1.

41. Wolden C. A., Abbas A., Li J., Diercks D. R., Meysing D. M., et al. The roles of ZnTe buffer layers on CdTe solar cell performance. Solar energy materials and solar cells. 2016. Vol. 147. P. 203-210. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.019.

42. Loferski J. J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. Journal of Applied Physics. 1956. Vol. 27, № 7. P. 777-784. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1722483.

43. McCandless B. E., James R. S. Cadmium telluride solar cells. Handbook of photovoltaic science and engineering. 2011. P. 600-641. DOI: 10.1002/9780470974704

44. Bonnet D., Rabenhorst H. New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. Photovoltaic Specialists Conference, 9 th, Silver Spring, Md. 1972. P. 129-132.

45. Burst J., Duenow J., Albin D. et al. CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1 V barrier. Nat Energy. 2016. Vol. 1, № 16015. P. 1-8. DOI: https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.15.

46. Płaczek-Popko E. Top PV market solar cells 2016. Opto-Electronics Review. 2017. Vol. 25, № 2. P. 55-64. DOI: https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.03.002.

47. Britt J., Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. Applied physics letters. 1993. Vol. 62, № 22. P. 2851-2852. DOI: https://doi.org/10.1063/1.109629.

48. Colegrove E., Banai R., Blissett C., Buurma C., et. al. High-efficiency polycrystalline CdS/CdTe solar cells on buffered commercial TCO-coated glass. Journal of Electronic Materials. 2012. Vol. 41. P. 2833-2837. DOI: https://doi.org/10.1007/s11664-012-2100-z.

49. Paudel N. R., Yan Y. Enhancing the photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions. Applied Physics Letters. 2014. Vol. 105, № 18. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4901532

50. Duffy N.W., Peter L.M., Wang R.L. Characterisation of CdS | CdTe heterojunctions by photocurrent spectroscopy and electrolyte electroreflectance/absorbance spectroscopy (EEA/EER). Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. Vol. 532, № 1-2. P. 207-214. DOI: https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00730-1.

51. Lane D. W. A review of the optical band gap of thin film CdS_xTe_{1-x}. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. Vol. 90. P. 1169-1175. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.003.

52. Barlow D. A. Predicting the temperature for the solid–solid phase transition in II–VI semiconductor alloys. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013. Vol. 74, № 3. P. 406-409. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.11.001.

53. Owens A. Peacock A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2004. Vol. 531, № 1-2. P. 18-37. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.05.071.

54. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors V3 II–VI compound Semiconductors. 2004. P. 1472.

55. Chu T. L., Chu S. S. Thin film II–VI photovoltaics. Solid-State Electronics. 1995. Vol. 38, № 3. P. 533-549. DOI: https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00203-R.

56. Razykov T. M., Karazhanov S. Z., Leiderman A. Y., Khusainova N. F., Kouchkarov K. Effect of the grain boundaries on the conductivity and current transport in II–VI films. Solar energy materials and solar cells. 2006. Vol. 90, № 15. P. 2255-2262. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.025.

57. Afzaal M., O'Brien P. Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells. Journal of Materials Chemistry. 2006. Vol. 16, № 17. P. 1597-1602.

58. Panchal C. J., Opanasiuk A. S., Kosiak V. V., Desai M. S., Protsenko I. Y. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review). 2011. Vol. 3, № 1. P. 274-301. http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/30129

59. Segawa Y., Ohtomo A., Kawasaki M., Koinuma H. K. T. Z., et al. Growth of ZnO thin film by laser MBE: lasing of exciton at room temperature. physica status solidi (b). 1997. Vol. 202, № 2. P. 669-672. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-3951(199708)202:2<669::AID-PSSB669>3.0.CO;2-T.

60. Caglar M., Zor M., Ilican S., Caglar, Y. Effect of indium incorporation on the optical properties of spray pyrolyzed $Cd_{0.22}Zn_{0.78}S$ thin films.Czechoslovak Journal of Physics. 2006. Vol. 56. P. 277-287.

61. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Shelimova L.E., Skudnova E.V. Semiconducting in II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds. New York: Springer US [electronic resource]. 1969. P. 252.

62. Abrikosov N. Kh. Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds. Springer. 2013. P. 251.

63. Christensen N. E., Satpathy S., Pawlowska Z. Bonding and ionicity in semiconductors. Physical Review B. 1987. Vol. 36, № 2. P.1032.

64. Adachi S. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors. John Wiley & Sons. 2009. P. 391.

65. Däweritz L. Relative stability of zincblende and wurtzite structure in $A^{II}B^{VI}$-compounds. Kristall und Technik. 1971. Vol. 6, № 1. P. 101-107.

66. Razykov D.A. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013. Vol. 74. P. 406.

67. Yan Y., Al-Jassim M. M., Jones K. M., Wei S. H., Zhang S. B. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films. Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77, № 10. P. 1461-1463.

68. Точкові дефекти кадмій, станум та плюмбум телуридів: колективна монографія / під заг. ред. Прокопів В. В. М-во освіти і науки України, ДВНЗ «Прикарп. Нац. Ун-т ім. В. Стефаника». Івано-Франківськ. 2016, 284 с.

69. Boyce A.J. Barrie C.D., Samson I.M., Williams-Jones A.E. Aspects of the geochemistry of zinc – a journey to sphalerite. Irish Association for Economic Geology. 2015. P. 17-35.

70. Desnica U.V. Doping limits in II–VI compounds—Challenges, problems and solutions. Progress in crystal growth and characterization of materials. 1998. Vol. 36, № 4. P. 291-357.

71. Amin N., Sopian K., Konagai M. Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness. Solar energy materials and solar cells. 2007. Vol. 91, №13. P. 1202-1208. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.006.

72. Vigil O., Riech I., Garcia-Rocha M., Zelaya-Angel O. Characterization of defect levels in chemically deposited CdS films in the cubic-to-hexagonal phase transition. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1997. Vol. 15, № 4. P. 2282-2286.

73. Akimov V. A., Frolov M. P., Korostelin Y. V., Kozlovsky V. I., et al. Vapor growth of CdSe: Cr and CdS: Cr single crystals for mid-infrared lasers. Optical Materials. 2009. Vol. 31, № 12. P. 1888-1890. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.12.019.

74. Фреїк Д. М., Прокопів В. В., Писклинець У. М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легованому телуриді кадмію. 2003.

75. Фочук П.М., Коров'янко О.О., Панчук О.Е. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe. Фізика і хімія твердого тіла. 2001. Т. 2, № 3.С. 475 – 480.

76. Prokopiv V.V., Pysklynets U.M., Starko I.Yu., Maliarska I.V. Quasi-Chemical Anayisis of Point Defects in Cadmium Telluride Crystals Doped by Bromine. XV International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». Ivano-Frankivsk, 2015. P. 284.

77. Ma J., Wei S. H., Gessert T. A., Chin K. K. Carrier density and compensation in semiconductors with multiple dopants and multiple transition energy levels: Case of Cu impurities in CdTe. Physical Review B. 2011. Vol. 83, № 24. P. 245207. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245207.

78. Chin K. K. p-Doping limit and donor compensation in CdTe polycrystalline thin film solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. Vol. 94, №10. P. 1627-1629. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.006.

79. McCandless B. E., Sites J. R. Cadmium telluride solar cells. Handbook of photovoltaic science and engineering. 2011. P. 600-641. DOI:10.1002/9780470974704.

80. Ali A., Shah N. A., Aqili A. K. S., Maqsood A. Investigation of Cu-containing low resistivity CdTe thin films deposited by the two-source evaporation technique. Semiconductor science and technology. 2006. Vol. 21, № 9. P. 1296.

81. Grecu D., Compaan A. D. Photoluminescence study of Cu diffusion and electromigration in CdTe. Applied physics letters. 1999. Vol. 75, № 3. P. 361-363.

82. Okamoto T., Hayashi R., Hara S., Ogawa Y. Cu doping of CdTe layers in polycrystalline CdTe thin-film solar cells for top cells of multijunction solar

cells. Japanese Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 52, № 10R. P. 102301. DOI: https://doi.org/10.7567/JJAP.52.102301.

83. Shah N. A. Physical properties of copper-treated cadmium telluride thin films by vacuum evaporation technique. Journal of coatings technology and research. 2010. Vol.7. P. 521-524. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-009-9211-3.

84. De Moure-Flores F., Quiñones-Galván J. G., Guillén-Cervantes A., et al. Structural and optical properties of Cu-doped CdTe films with hexagonal phase grown by pulsed laser deposition. Aip Advances. 2012. Vol. 2, № 2. P. 022131. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4721275

85. Punitha K., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Sathe V., Ganesan V. Physical properties of electron beam evaporated CdTe and CdTe: Cu thin films. Journal of Applied Physics. 2014. Vol.116, № 21. P. 27-31. DOI: 10.30501/acp.2016.70021.

86. Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency in P-N junction solar cells. J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32, no. 3. P. 510–510.

87. Geisthardt R. M., Topič M., Sites J. R. Status and potential of CdTe solar-cell efficiency. IEEE Journal of photovoltaics. 2015. Vol. 5, № 4. P. 1217-1221. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2434594.

88. Topič M., Geisthardt R. M., Sites J. R. Performance limits and status of single-junction solar cells with emphasis on CIGS. IEEE Journal of Photovoltaics. 2014. Vol. 5, No 1. P. 360-365. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2359135.

89. Zhao H., Farah A., Morel D., Ferekides C.S. Thin Solid Films. 2009. Vol. 517, No7. P. 2365.

90. Bai Z., Yang J. Wang D. Thin film CdTe solar cells with an absorber layer thickness in micro-and sub-micrometer scale. Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99, № 14. P. 143502. DOI: https://doi.org/10.1063/1.3644160.

91. Romeo N., Bosio A. A., Romeo A. An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. Vol. 94, № 1. P. 2-7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.001.

92. Loferski J. J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. Journal of Applied Physics. 1956. Vol. 27, № 7. P. 777-784.

93. Birkmire R. W., Eser E. Polycrystalline thin film solar cells: present status and future potential. Annual Review of Materials Science. 1997. Vol. 27, № 1. P. 625-653. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.625.

94. Rogers K. D., Painter J. D., Healy M. J., Lane D. W., Ozsan M. E. The crystal structure of CdS–CdTe thin film heterojunction solar cells. Thin Solid Films. 1999. Vol. 339, (1-2). P. 299-304. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01343-1.

95. Loginov Y. Y., Durose K., Al-Allak H. M., Galloway S. A., et al. Transmission electron microscopy of CdTeCdS based solar cells. Journal of crystal growth. 1996. Vol. 161, (1-4). P. 159-163. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00627-3.

96. Romeo A. Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells: diss. doctor of natural sciences. 2002. P. 152.

97. Compaan A. D., Deng X., Bohn R. G. High efficiency thin film CdTe and a-Si based solar cells (No. NREL/SR-520-27666). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). 2000. DOI:https://doi.org/10.2172/754623

98. Sharma B. L., Purohit R. K. Semiconductor heterojunctions. Elsevier. 2015. Vol. 5. P. 215.

99. Bosio A., Romeo N., Mazzamuto S., Canevari V. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006. Vol. 52, № 4. P. 247-279. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001.

100. Kurbatov D. I., Kosyak V. V., Kolesnyk M. M., Opanasyuk A. S., Danilchenko S. N., Gnatenko Y. P. Structural and electrical properties of ZnS/CdTe and ZnTe/CdTe heterostructures. Materials Chemistry and Physics. 2013. Vol. 138, (2-3). P. 731-736. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.049.

101. Choi Y. O., Kim N. H., Park J. S., Lee W. S. Influences of thickness-uniformity and surface morphology on the electrical and optical properties of sputtered CdTe thin films for large-area II–VI semiconductor heterostructured solar cells. Materials Science and Engineering: B. 2010. Vol. 171, (1-3). P. 73-78. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.072

102. Zhang L., Da Silva J. L., Li J., Yan Y., Gessert T. A., Wei S. H. Effect of copassivation of Cl and Cu on CdTe grain boundaries. Physical review letters. 2008. Vol. 101, № 15. P. 155501. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.155501.

103. Durose K., Cousins M. A., Boyle D. S., Beier J., Bonnet D. Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films. 2002. Vol. 403. P. 396-404. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01518-8.

104. Reese M. O., Perkins C. L., Burst J. M., Farrell S., et al. Intrinsic surface passivation of CdTe. Journal of Applied Physics. 2015. V.118, No 15. P. 155305. https://doi.org/10.1063/1.4933186.

105. Arce-Plaza A., Sánchez-Rodriguez F., Courel-Piedrahita M., Galán O. V., Hernandez-Calderon V., Ramirez-Velasco S., López, M. O. CdTe thin films: deposition techniques and applications. Coatings and Thin-Film Technologies. 2018. P. 131-148.

106. Keitoku S., Ezumi H. Preparation of CdS/CdTe solar cell by laser ablation. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994. Vol. 35. P. 209-303. DOI: 10.1016/0927-0248(94)90154-6.

107. Mathew X., Pantoja Enriquez J., Romeo A., Tiwari A. N. CdTe/CdS solar cells on flexible substrates. Solar Energy. 2004. Vol. 77. P. 831-838. DOI: 10.1016/j.solener.2004.06.020.

108. Arce-Plaza A., Andrade-Arvizu J.A., Courel M., lberto-Alvarado J., Ortega-López M. Study and application of colloidal systems for obtaining CdTe+Te thin films by spray pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 124. P. 285-289. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.01.022.

109. Gupta A., Parikh V., Compaan A.D. High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006. Vol. 90, № 15. P. 2263-2271. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.029.

110. Frerichs R. The photo-conductivity of "incomplete phosphors". Physical Review. 1947. Vol.72, No7. P. 594. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.72.594.

111. Jenny D. A., Bube R. H. Semiconducting cadmium telluride. Physical Review. 1954. Vol. 96, No. 5. P. 1190 DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.1190.

112. Kröger F. A., De Nobel D. XXIV. Preparation and electrical properties of CdTe single crystals. International Journal Of Electronics. 1955. Vol. 1, No.2. P. 190-202. DOI: https://doi.org/10.1080/00207215508961407.

113. De Nobel D. Phase equilibrium and semiconducting properties of cadmium telluride. Philips Res. Rep. 1959. Vol. 14. P. 361

114. Lorenz M. R. Phase equilibria in the system Cd—Te. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1962. Vol. 23, No. 7. P. 939–947. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90151-8.

115. Bonnet D. CdTe thin-film PV modules. Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. 2003. P. 334–364.

116. Razykov T. M., Bosio A., Romeo N., Ergashev B. A., et al. Characterization of CdTe and CdS Films for Photoresistors. Applied Solar Energy. 2019. Vol 55, No. 1. P. 1-4. DOI: https://doi.org/10.3103/S0003701X19010110

117. Mazur T.M, Mazur M.P, Vakaliuk I.V. Solar cells based on CdTe thin films (Part II). Physics and Chemistry of Solid State. 2023. Vol 24, No 1. P. 134-145. DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.134-145.

118. Luque A., Hegedus S. (Eds.). Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons. 2011. P.1136.

119. Фреїк Д. М., Прокопів В. В. Фазові діаграми рівноваги і квазіхімія власних точкових дефектів кадмій, станум і плюмбум телуридів CdTe, SnTe, PbTe. Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Т. 11, № 4. С. 832-843.

120. Greenberg J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth. Journal of Crystal Growth. 1999. Vol. 197 P. 406–412. DOI: https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00738-6

121. Greenberg J. H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2003. Vol. 47. P. 196–238. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.02.001.

122. Фреїк Д.М., Галущак М.О., Прокопів В.В., Горічок І.В., Фреїк Н.Д. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том ІІІ. Сполуки $A_{II}B_{VI}$. Частина І. Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кристалів кадмій телуриду (огляд). Івано-Франківськ. 2010. С. 394.

123. Dharmadasa I. M., Bingham P. A., Echendu O. K., Salim H. I.,et al. Fabrication of CdS/CdTe-based thin film solar cells using an electrochemical technique. Coatings. 2014. Vol. 4, № 3. P. 380-415. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings4030380.

124. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P., Kacprzak L., Scott W. W. (Eds.). Binary alloy phase diagrams. Metals Park, OH: American society for metals. 1986. Vol. 1, No. 2. P. 166-172.

125. Abd El-Mongy A., Belal A., El Shaikh H., El Amin A. A comparison of the physical properties of CdTe single crystal and thin film. Journal of Physics D: Applied Physics. 1997. Vol. 30, № 2. P 161. DOI: 10.1088/0022-3727/30/2/002.

126. Knacke O., Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances. Springer. 1991.

127. Прокопів В.В. nX–P–T-діаграми рівноваги для CdTe, PbTe, SnTe при двотемпературному відпалі. Хімія твердого тіла. Івано-Франківськ. 2011. С. 14 – 20.

128. Pavesi M., Marchini L., Zha M., Zappettini A., Zanichelli M., Manfredi M. On the role of boron in CdTe and CdZnTe crystals. J. Electron. Mater. 2011. Vol. 40. P. 2043-2050. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1706-x.

129. Jin L., Linyu Y., Jikang J., Hua Z., Yanfei S. Effects of Sn-doping on morphology and optical properties of CdTe polycrystalline films. J. Semicond. 2009. Vol. 30, № 11. P. 112003. DOI: http://dx.doi.org/10.1088/1674-4926/30/11/112003.

130. Al-Douri A.A.J., Al-Shakily F.Y., Alias M.F.A., Alnajjar A.A., Optical properties of Al- and Sb-doped CdTe thin films, Adv. Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 2010, № 1. P. 947684. DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2010/947684.

131. Romeo A. CdTe solar cells. In McEvoy's Handbook of Photovoltaics . Academic Press. 2018. P. 309-369.

132. Poortmans J., Arkhipov V. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications. John Wiley & Sons. 2006. Vol. 5. P. 472.

133. Monemar B., Molva E., Dang L. S. Optical study of complex formation in Ag-doped CdTe. Physical Review B. 1986. Vol. 33, № 2 P. 1134. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.1134.

134. Aris K. A., Rahman K. S., Ali A. M., Bais B., et al. A comparative study on thermally and laser annealed copper and silver doped CdTe thin film solar cells. Solar Energy. 2018. Vol. 173. P. 1-6. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.009.

135. Prokopiv V. V., Kostyuk O. B., Dzundza B. S., Mazur T. M., at. el. Electrical properties of CdTe< Ca> thin layers. Physics and chemistry of solid state. 2019. Vol. 20, № 4. P. 372-375. DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375.

136. Alzaid M., Hadia N. M. A., El-Hagary M., Shaaban, E. R., Mohamed, W. S. Microstructural, optical, and electrical characteristics of Cu-doped CdTe nanocrystalline films for designing absorber layer in solar cell applications. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. Vol. 32, № 11. P. 15095-15107. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-021-06061-8.

137. Chopra K. L, Das S. R. Properties of thin films for solar cells. InThin Film Solar Cells. Springer, Boston, MA. 1983. P. 275-347. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0418-8_6.

138. Nykyruy R. I. Технологічні чинники газодинамічного осадження наноструктурованих конденсатів CdS, ZnS. Вісник Прикарпатського

національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Випуск XVII. Івано-Франківськ: 2013. С. 50.

139. Nimalan T., Begam M. Physical and chemical methods: a review on the analysis of deposition parameters of thin film preparation methods. Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec. 2024. Vol. 13, №1. P. 59-66. DOI:10.18576/ijtfst/130107.

140. Banerjee R., Jayakrishnan R., Ayyub P. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles. Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. Vol. 12, № 50. P. 10647. DOI: 10.1088/0953-8984/12/50/325.

141. Kale M. S., Bagad K. N., Pathak S. P., & Bhavsar, D. S. Growth and Characterizations of CdS Thin Films Grown by Thermal Evaporation Technique. Int. J. Res. Sci. Innov. 2016. Vol. 3, № 7. P. 84-86.

142. Lakmal A. A. I., Kumarasinghe R. K. K. G. R. G., Seneviratne V. A., et al. Thermally evaporated CdS thin films for CdS/CdTe solar cells: Effect of substrate temperature on CdS layer. Materials Science and Engineering: B. 2021. Vol. 273. P. 115406. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115406.

143. Carla F., Loglio F., Resta A., Felici R., Lastraioli E., Innocenti M., Foresti M. L. Electrochemical atomic layer deposition of CdS on Ag single crystals: Effects of substrate orientation on film structure. The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118, № 12. P. 6132-6139.

144. Lisco F., Kaminski P. M., Abbas A., Bass, K., et al. The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering. Thin solid films. 2015. Vol. 582.P. 323-327. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.062.

145. Khimani A. J., Chaki S. H., Malek T. J., et al. Cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by chemical bath deposition (CBD) and dip coating techniques—a comparative study. Materials Research Express. 2018. Vol. 5, № 3. P. 036406. DOI: 10.1088/2053-1591/aab28d.

146. Ільчук Г. А., Кусьнеж В. В., Петрусь Р. Ю., Тузяк О. Я., Шаповал П. Й., Токарев С. В., Когут І. Т. Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфіду. Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 4. С. 908-912.

147. Al Kuhaimi S. A. Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films. Vacuum. 1998. Vol. 51, № 3. P. 349-355. DOI: https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00112-2.

148. Balaji G., Balasundaraprabhu R., Prasanna S., Prabavathy N., et. al. Investigations on Hot-wall deposited Cadmium Sulphide buffer layer for thin film solar cell. Materials Letters. 2018. Vol. 222. P. 82-87. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.185.

149. Bonnet D. CdTe thin-film PV modules. In Practical handbook of photovoltaics. 2012. P. 283-322. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00009-X.

150. Smith R. Chemical process: design and integration. John Wiley & Sons. 2005. P. 686.

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

152. Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Yavorskyi Y. S., Nykyruy L. I. Vapor phase condensation for photovoltaic CdTe films. Physics and Chemistry of Solid State. 2017. Vol. 18, No. 4. P. 410–416. DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.416.

153. Smith R.L., Sandland G.E. Some Notes on the Use of a Diamond Pyramid for Hardness Testing. J. Iron and Steel Inst. 1925. V. 111, № 1. P. 285-304.

154. McLean R. S., Sauer B. B. Tapping-mode AFM studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers. Macromolecules. 1997. Vol. 30, № 26. P. 8314-8317.

155. Yahyaoui I. Advances in renewable energies and power technologies: volume 1: solar and wind energies. Elsevier. 2018. P. 524.

156. Yakuphanogl F., Sekerci M., Ozturk O. F. The determination of the optical constants of Cu (II) compound having 1-chloro-2, 3-o-cyclohexylidinepropane

thin film. Optics communications. 2004. Vol. 239, № 4-6. P 275-280. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.05.038.

157. Hernandez-Como N., Morales-Acevedo A. Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. Vol. 94, № 1. P. 62-67. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.021.

158. Liu Y., Sun Y., Rockett A. A new simulation software of solar cells—wxAMPS. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. Vol. 98. P. 124-128. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.010.

159. Burgelman M., Nollet P., Degrave S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. Thin solid films. 2000. Vol. 361. P. 527-532. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1.

160. Belarbi M., Benyoucef A., Benyoucef B. Simulation of the solar cells with PC1D, application to cells based on silicon. Advanced Energy: An International Journal (AEIJ). 2014. Vol. 1, № 3. P. 1-10.

161. Kowsar A., Billah M., Dey S., Debnath S. C., Yeakin S., Farhad S. F. U. Comparative study on solar cell simulators. In 2019 2nd International Conference on Innovation in Engineering and Technology (ICIET). 23-24 December 2019. P. 1-6. DOI: 10.1109/ICIET48527.2019.9290675.

162. Кобяков О.М. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Числове моделювання робочих характеристик сонячних елементів з використанням програмного пакету SCAPS-3302» з дисципліни «Фізикотехнологічні основи перетворення електричної енергії». 2015. С. 28.

163. Burgelman M., Verschraegen J., Minnaert B., Marlein J. Numerical simulation of thin film solar cells: practical exercises with SCAPS. In Proceedings of NUMOS (Int. Workshop on Numerical Modelling of Thin Film Solar Cells, Gent (B), Gent. UGent & Academia Press. 2007. P. 357–366.

164. Burgelman M., Verschraegen J., Degrave S., Nollet P. Modeling thin-film PV devices. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2004. Vol. 12, (2-3). P. 143-153. DOI: https://doi.org/10.1002/pip.524.

165. Burgelman M., Decock K., Niemegeers A., Verschraegen J., Degrave S. SCAPS manual. University of Ghent: Ghent, Belgium. 2016. P. 155.

166. Hosen R., Sikder S., Uddin M. S., Haque M. M., Mamur H., Bhuiyan M. R. A. Effect of various layers on improving the photovoltaic efficiency of Al/ZnO/CdS/CdTe/Cu_2O/Ni solar cells. Journal of Alloys and Metallurgical Systems. 2023. Vol. 4. P. 100041. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jalmes.2023.100041.

167. Фреїк Д.М., Горічок І.В., Яворський Я.С. Пристрій для отримання тонких плівок. Патент України на корисну модель № u201205854, дата подання заявки 14.05.2012, опубл. 10.06.2013, бюл. № 11/2013. 2013.

168. Jain V., Biesinger M. C., Linford M. R. The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans. Applied Surface Science. 2018. Vol. 447. P. 548-553. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190.

169. Turner N. H., Single A. M. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. Surface and interface analysis. 1990. Vol. 15, № 3. P. 215-222. DOI: https://doi.org/10.1002/sia.740150305.

170. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version). 2003. http:/srdata.nist.gov/xps.

171. Contreras-Rascón J. I., Díaz-Reyes J., Flores-Pacheco A., Morales R. L., Álvarez-Ramos M. E., Balderas-López J. A. Structural and optical modifications of CdS properties in CdS-Au thin films prepared by CBD. Results in Physics. 2021. Vol. 22. P. 103914. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.103914.

172. Chastain J., King Jr R. C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. 1992. Vol. 40. P. 221.

173. Bundaleski N., Radisavljević I., Ivanović N., Rakočević Z., Ilić M. M., Romčević N., Teodoro O. M. Local, electronic and surface structure of multi-component Fe-doped CdTe (S) systems. Surface Science. 2019. Vol. 681. P. 76-86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.11.007.

174. Gentile A. L., Kiefer J. E., Kyle N. R., Winston H. V. A thermal annealing procedure for the reduction of 10.6 μm optical losses in CdTe. Materials Research Bulletin. 1973. Vol. 8, № 5. P. 523-531;

175. Watson E., Shaw D. The solubility and diffusivity of In in CdTe. Journal of Physics C: Solid State Physics. 1983. Vol. 16, № 3. P. 515;

176. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Писклинець У.М. Вплив технологічних факторів і легуючої домішки індію на дефектну підсистему і тип провідності у кристалах телуриду кадмію, Фізика і хімія твердого тіла. 2002. В. 3, № 3. С. 526-530.

177. Poplawsky Li. C., Paudel J., Pennycook N., Haigh T. J., et al. S–Te interdiffusion within grains and grain boundaries in CdTe solar cells. IEEE Journal of Photovoltaics. 2014. Vol. 4, № 6. P. 1636-1643. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2351622.

178. Colegrove E., Zheng X., Ablekim T., Duenow J. N., Perkins C. L., Moutinho H. R., Metzger W. K. Se diffusion in CdTe thin films for photovoltaics. Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. Vol. 54, № 2. P. 025501. DOI: 10.1088/1361-6463/abbb47.

179. Potter M. D. G., Cousins M., Durose K., Halliday D. P. Effect of interdiffusion and impurities on thin film CdTe/CdS photovoltaic junctions. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2000. Vol. 11. P. 525-530.

180. Wang D., Hou Z., Bai Z. Study of interdiffusion reaction at the CdS/CdTe interface. Journal of Materials Research. 2011. Vol. 26, № 5. P. 697-705. DOI: https://doi.org/10.1557/jmr.2010.90.

181. Dzhafarov T. D., Yesilkaya S. S., Canli N. Y., Caliskan M. Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells. Solar energy materials and solar cells. 2005. Vol. 85, № 3. P. 371-383. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.05.007.

182. Dobson K. D., Visoly-Fisher I., Hodes G., Cahen D. Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2000. Vol. 62, № 3. P. 295-325. DOI: https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00014-3.

183. Wisz G., Sawicka-Chudy P., Wal A., Sibiński M., et al. Structure Defects and Photovoltaic Properties of TiO_2:ZnO/CuO Solar Cells Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. Applied Sciences. 2023. Vol. 13, № 6. P. 3613. DOI: https://doi.org/10.3390/app13063613.

184. Houshmand M., Zandi M. H., Gorji N. E. SCAPS modeling for degradation of ultrathin CdTe Films: Materials interdiffusion. Jom. 2015. Vol. 67. P. 2062-2070. DOI: https://doi.org/10.1007/s11837-014-1286-3.

185. Salavei A., Rimmaudo I., Piccinelli F., Romeo A. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films. 2013. Vol. 535. P. 257-260. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.121.

186. McCandless B. E., Hegedus S. S., Birkmire R. W., Cunningham D. Correlation of surface phases with electrical behavior in thin-film CdTe devices. Thin Solid Films. 2003. Vol. 431. P. 249-256. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00266-9.

187. Teeter G. X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy measurements of Cu-doped CdTe (111)-B: Observation of temperature-reversible CuxTe precipitation and effect on ionization potential. Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 102, № 3. P. 034504. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2759876.

188. Metzger W. K., Albin D., Romero M. J., Dippo P., Young M. $CdCl_2$ treatment, S diffusion, and recombination in polycrystalline CdTe. Journal of applied physics. 2006. Vol. 99, № 10. P. 103703. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2196127.

189. Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Zapukhlyak Z. R., Wisz G., Potera P. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. Optical Materials. 2019. Vol. 92. P. 319-329. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029.

190. Sze S.M., Ng K.K. Physics of Semiconductor Devices" (3rd Edition), Wiley. 2006. P. 931.

191. Open Catalyst Project, web-source: https://next-gen.materialsproject.org/contribs/contributions/623a3fce772bac925f4fb488.

192. Kingsbury R. S., Rosen A. S., Gupta A. S., Munro J. M., et al. A flexible and scalable scheme for mixing computed formation energies from different levels of theory. npj Computational Materials. 2022. Vol. 8, № 1. P. 195. DOI: https://doi.org/10.1038/s41524-022-00881-w.

193. Kingsbury R., Gupta A. S., Bartel C. J., Munro J. M., Dwaraknath S., Horton M., Persson K. A. Performance comparison of r 2 SCAN and SCAN metaGGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow. Physical Review Materials. 2022. Vol. 6, № 1. P. 013801. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.013801.

194. Mahmood W., Ali J., Zahid I., Thomas A., Haq A. Optical and electrical studies of CdS thin films with thickness variation. Optik. 2018. Vol. 158. P. 1558-1566. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.045.

195. Petrus R. Y., Ilchuk H. A., Kashuba A. I., Semkiv I. V., Zmiiovska E. O., Honchar F. M. Optical properties of CdS thin films. Journal of Applied Spectroscopy. 2020. Vol. 87. P. 35-40. https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7.

196. Sahay P. P., Nath R. K., Tewari S. J. C. R. Optical properties of thermally evaporated CdS thin films. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. 2007. Vol. 42, № 3. P. 275-280. https://doi.org/10.1002/crat.200610812.

197. Vakaliuk I. V., Yavorskiy R. S., Nykyruy L. I., Naidych B. P., Yavorskyy Y. S. Morphology and optical properties of CdS thin films prepared by Physical Vapor Deposition method. Physics and Chemistry of Solid State. 2022. Vol. 23, 4. P. 669-677. DOI: 10.15330/pcss.23.4.669-677.

198. Vakaliuk I. V., Yavorskyi R. S., Naidych B. P., Nykyruy L. I., Katanova L. O., Zamuruieva O. V. Optical Properties of CdTe: In Thin Films Deposited by PVD Technique Journal of nano- and electronic physics. 2023. Vol. 15, № 5. P. 05023. DOI: 10.21272/jnep.15(5).05023.

199. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments. 1983. Vol. 16, № 12. P. 1214. DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023.

200. Tigau N., Ciupina V., Prodan G. Structural, optical and electrical properties of Sb_2O_3 thin films with different thickness. Journal of optoelectronics and advanced materials. 2006. Vol. 8, №1. P. 37.

201. Saliy Y. P., Nykyruy L. I., Yavorskyi R. S., Adamiak S. The surface morphology of CdTe thin films obtained by open evaporation in vacuum. Journal of nano- and electronic physics. 2017. Vol. 9, № 5. P. 05016 DOI: 10.21272/jnep.9(5).05016.

202. Baban C., Rusu G. I., Prepelita P. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films. Journal of Optoelectronics and Advanced materials. 2005. Vol. 7, № 2. P. 817-821.

203. Dorranian D., Golian Y., Hojabri A. Investigation of nitrogen plasma effect on the nonlinear optical properties of PMMA. Journal of Theoretical and Applied Physics. 2012. Vol. 6. P. 1-8. https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-1.

204. Yavorskyi R., Nykyruy L., Wisz G., Potera P., Adamiak S., Górny S., Appl. Nanosci. 2019. Vol. 9, No.5. P. 715. DOI 10.1007/s13204-018-0872-z.

205. Pankove J. I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation. Dover Publication, New York. 1975.

206. Manifacier J. C., De Murcia M., Fillard J. P., Vicario E. Optical and electrical properties of SnO2 thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. Thin solid films. 1977. Vol. 41, № 2. P. 127-135. DOI: https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90395-9.

207. Tauc J (ed). Amorphous and liquid semiconductors. Springer, Berlin. 2012. P. 440.

208. Haryński Ł., Olejnik A., Grochowska K., Siuzdak K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. Optical Materials. 2022. Vol. 127. P. 112205. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205.

209. Akbarnejad E, Ghoranneviss M, Mohajerzadeh S et al. Optical absorption enhancement of CdTe nanostructures by low-energy nitrogen ion bombardment. J Phys

D Appl Phys. 2016. Vol. 49. P. 075301. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/7/075301.

210. Klein J., Kampermann L., Mockenhaupt B., Behrens M., Strunk J., Bacher G. Limitations of the Tauc plot method. Advanced Functional Materials. 2023. Vol. 33, № 47. P. 2304523. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.202304523.

211. Coulter J. B., Birnie III D. P. Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. Physica status solidi (b). 2018. Vol. 255, № 3. P. 1700393. https://doi.org/10.1002/pssb.201700393.

212. Ikhmayies S. J., Ahmad-Bitar R. N. A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS: In thin films. Journal of Materials Research and Technology. 2013. Vol. 2, № 3. P. 221-227. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.02.012.

213. Suryavanshi P. S., Panchal C. J. Investigation of Urbach energy of CdS thin films as buffer layer for CIGS thin film solar cell. 2018. Vol. 10, № 2. P. 02012. DOI: 10.21272/jnep.10(2).02012.

214. Viezbicke B. D., Patel S., Davis B. E., Birnie III, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. physica status solidi (b). 2015. Vol. 252, № 8. P. 1700-1710. DOI: https://doi.org/10.1002/pssb.201552007.

215. Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique. Physics and Chemistry of Solid State. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216. DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.209-216.

216. Олексин Ж.Р., Никируй Л.І., Яворський Р.С., Малярська І.В., Матківський О.М., Замуруєва О.В., Федосов С.А. Моделювання впливу параметрів буферного шару на властивості фотоелектричної комірки. Наукові нотатки. 2021. № 72. С. 204- 2016. DOI: https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.31.

217. Sawicka-Chudy P., Starowicz Z., Wisz G., Yavorskyi R., et al. Simulation of TiO_2/CuO solar cells with SCAPS-1D software. Materials Research Express. 2019. Vol. 6, № 8. P. 085918. DOI: 10.1088/2053-1591/ab22aa.

ДОДАТКИ

Додаток А

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science:

1. Vakaliuk I.V., Yavorskyi R.S., Naidych B.P., Nykyruy L.I., Katanova L.O., Zamuruieva O.V. Optical properties of CdTe:In thin films deposited by PVD technique. Journal of Nano-and Electronic Physics. 2023. Vol 15, № 5. P. 05023. (Scopus).

DOI: https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05023

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85176566017&origin=resultslist

2. Mazur T.M, Mazur M.P, Vakaliuk I.V. Solar cells based on CdTe thin films (Part II). Physics and Chemistry of Solid State. 2023. Vol. 24, № 1. P. 134-145. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.134-145

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85160326777&origin=resultslist

3. Vakaliuk I.V., Yavorskiy R.S., Nykyruy L.I., Naidych B.P., Yavorskyy Ya.S. Morphology and optical properties of CdS thin films prepared by Physical Vapor Deposition method. Physics and Chemistry of Solid State. 2022. Vol. 23, №. 4. P. 669-677. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.669-677

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145557043&origin=resultslist

4. Yaremiichuk O., Nykyruy L., Zapukhlyak Z., Yavorskyi R., Potera P., Malyarska I., Fedoryk O. Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique. Physics and Chemistry of Solid State. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 209–216. (Scopus, WoS).

DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.19.3.209-216

URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145557043&origin=resultslist

Статті у фахових виданнях України (категорія Б):

1. Вакалюк І., Яворський Р., Замуруєва О., Катанова Л., Скіпальський, М. Фотовольтаїчні матеріали: поточні ефективності та майбутні виклики. Фізика та освітні технології. 2023. № 3. С. 3–12.

DOI: https://doi.org/10.32782/pet-2023-3-1

URL: http://journals.vnu.volyn.ua/index.php/physics/article/view/1466

2. Олексин Ж.Р., Никируй Л.І., Яворський Р.С., Малярська І.В., Матківський О.М., Замуруєва О.В., Федосов С.А. Моделювання впливу параметрів буферного шару на властивості фотоелектричної комірки. Наукові нотатки. 2021. № 72. С. 204-2016.

DOI: https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.31

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/698

Публікації, що засвідчують апробацію результатів дослідження

1. Вакалюк І.В., Яворський Р.С., Грицяк М.Д., Глеб В.Ф., Никируй Л.І., Федосов С.А. Особливості фотоелектричних характеристик гетероструктури Pt/CdS/CdTe/Cu/glass отриманої методом фізичного осадження з парової фази. VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи»: матеріали конф. (м. Луцьк, 18-19 жовтня 2024 р.). Луцьк, 2024. С. 19-21.

URL: https://drive.google.com/file/d/1Vb5l3wdr-ZPvTvxiBzYdQxY4C_V5Autq/view?pli=1

2. Скіпальський М., Замуруєва О., Яворський Р., Вакалюк І. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі CdTe. VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем» (MEICS-2023): матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2023 р.). Дніпро, 2023. С. 208-209.

URL: https://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/2023/materiali%20konf/25_MEICS-2023.pdf

3. Vakaliuk I.V., Yavorskyi R.S., Naidych B.P., Nykyruy L.I., Katanova L.O., Zamuruieva O.V. Optical and photoelectric properties of CdTe:In thin films deposited by PVD technique. IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties: materials of conf. (Bratislava, Slovakia, 10-15 September 2023). Bratislava, Slovakia, 2023. P. 10nee-50.

URL: https://ieeenap.org/data/Book_of_Abstracts_NAP_2023.pdf

4. Vakaliuk I.V., Nykyruy L.I., Yavorskyi R.S., Fedosov S.A., Hrytsyak M.D., Ilnytskiy R.V. Features of In Doping on Spectral Properties of CdTe Thin Films. XIX International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems": materials of conf. (Ivano Frankivsk, 9-14 October 2023). Ivano Frankivsk, 2023. P. 92.

URL: https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2023/10/abstract-book_2023.pdf

5. Vakaliuk I.V., Nykyruy L.I., Ilnitsky R.V., Naidych B.P., Yavorskyi R.S., Matkivskyi O.M., Katanova L.O. The morphology investigation of the cadmium sulphide thin films for solar cell applications. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2022)": materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25-27 August 2022). Lviv, Ukraine, 2022. P. 393.

URL: https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf

6. Nykyruy L.I., Yavorskyi R.S., Wisz G., Sawicka-Chudy P., Vakaliuk I.V., Naidych B.P., Yavorskyi Ya.S. Morphology and Growth Mechanisms of CdTe Thin Film. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2022)": materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25-27 August 2022). Lviv, Ukraine, 2022. P. 347.

URL: https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf

7. Maliarska I. V., Ilnitsky R.V., Naidych B.P., Matkivskiy O. M., Zapukhlyak Z. R., Katanova L. O. Optical and photoelectric properties of the CdTe: Cu layer. 9th International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021): materials of conf. (Lviv, Ukraine, 25 - 27 August 2021). Lviv, Ukraine, 2021. P. 347.

URL: https://kfa.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/198/2025/04/23.pdf

8. Maliarska I.V., Ilnytskiy R.V., Oleksyn Z.R., Nykyruy L.I., Yavorskiy R.S. SCAPS modelling of the photovoltaic properties of the Copper dopind of CdTe films. XVIII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”: materials of conf. (Ivano Frankivsk, 11-16 October 2021). Ivano Frankivsk, 2021. P. 188.

URL:https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf

9. Maliarska I., Mazur T., Turovska L., Prokopiv V. Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf. (Rzeszow, Poland, 7-8 June 2018). Rzeszow, Poland, 2018. P. 20.

URL: https://kfa.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/198/2025/04/tezy-rzeszowska-konferencja-2018.pdf

10. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 299-300.

URL: http://lib.pu.if.ua:8080/bitstream/123456789/7062/1/MEICS-2017.pdf

11. Прокопів В.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М. Малярська І.В. Дефектна підсистема і кристалохімічна модель амфотерної дії домішки вісмуту у плюмбум та станум телуридах. IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»: матеріали конф. (Кременчук, 26-28 травня 2016 р.) Кременчук, 2016. С. 144-145.

URL: http://lib.pu.if.ua:8080/handle/123456789/7083

12. Prokopiv V.V., Pysklynets U.M., Starko I.Yu., Maliarska I.V. Quasi-Chemical Anayisis of Point Defects in Cadmium Telluride Crystals Doped by Bromine. XV International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». Ivano-Frankivsk, 2015. P. 284.

URL: http://lib.pnu.edu.ua:8080/bitstream/123456789/7065/1/%d0%a2%d0%b5%d0%b7%d0%b815_PRK_1.pdf

Апробація результатів дисертації.

Основні результати в дисертаційній роботі доповідалися на конференціях: International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 25-27 August 2022, 25 - 27 August 2021), IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (10-15 September 2023, Bratislava), International Freik Conference «Physics and Technology of thin films and Nanosystems» (Ivano Frankivsk, 9-14 October 2023, 11-16 October 2021, 2015), Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszów, 7-8 June 2018), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи» (Луцьк, 18-19 жовтня 2024), Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 22-24 листопада 2023, 22-24 листопада 2017), IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, 26-28 травня 2016).