

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

«На правах рукопису»

«До захисту допущено»

УДК 539.234

в. о. завідувача кафедри

_____ Дарія САВЧЕНКО
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою
«Комп’ютерне моделювання фізичних процесів» зі спеціальності
104 – «Фізика та астрономія»

на тему: **«Вивчення властивостей тонких сильнолегованих плівок
оксиду цинку для сонячних комірок»**

Виконав: студент VI курсу, групи ОФ- 21мп
(шифр групи)

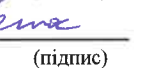
Світайло Олексій Сергійович
(прізвище, ім’я, по батькові)


(підпис)

Науковий керівник проф., д.ф.-м.н., Назаров Олексій Миколайович
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)


(підпис)

Рецензент ст.н.співр., к.ф.-м.н., Гоменюк Юрій Вікторович
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)


(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент 
(підпис)

Київ – 2024 рік

АНОТАЦІЯ
ДО МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ
СТУДЕНТА ФМФ, другого (магістерського) рівня вищої освіти,
ГР. ОФ-21 мп
Олексія СВІТАЙЛО

На тему: Сильнолеговані тонкі плівки ZnO для сонячних комірок

Науковий керівник: д. ф.-м. н., професор кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» Назаров О. М.

Актуальність: Оксид цинку становить значний інтерес дослідників у зв'язку з можливістю прикладного використання. Цей матеріал має високу радіаційну, хімічну і термічну стійкість і в перспективі може широко використовуватися при створенні елементів прозорої електроніки. Завдяки поєднанню унікальних оптичних, електричних і п'єзоелектричних властивостей, ZnO може застосовуватися в газових сенсорах, пристроях генерації поверхневих акустичних хвиль, фотонних кристалах, фотодіодах. Крім того, оксид цинку є перспективним катодолюмінофором. У зв'язку з широкою забороненою зоною напівпровідники ZnO ($E_g = 3,37$ eV) можна використовувати в якості детекторного матеріалу для реєстрації ультрафіолетового випромінювання. На основі цих матеріалів можливо також створення ефективних світловипромінюючих (LEDs) і лазерних діодів. Плівки ZnO також привертають увагу дослідників як антивідбиваючі, захисні і струмознімаючі шари («оптичні вікна») сонячних елементів великої площі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: Роботи проводяться в безпосередньому зв'язку з планом наукових досліджень кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів НТУУ «КПІ ім. Ігоря

Сікорського», а саме за темою – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави».

Об'єкт дослідження: електрофізичні властивості плівок оксиду цинку в залежності від умов осадження.

Предмет дослідження: тонкі плівки оксиду цинку сильнолеговані воднем ZnO:H, які були отримані методом високочастотного реактивного осадження в атмосферах аргону і водню та аргону і метану.

Мета роботи: Отримання загальних закономірностей формування фізичних властивостей і структури покриттів з ZnO, отриманих методом магнетронного розпилення, в залежності від умов і параметрів осадження для формування ефективних кремнієвих сонячних елементів.

Методи дослідження: скануючої електронної мікроскопії, рентгенографії, чотирьохзондовий метод, метод Ван дер Пау, метод Холла, метод довгої лінії, метод мас-спектроскопії, метод аналізу вольт-амперних характеристик і вольт-ємностних характеристик гетероструктур, метод порівняльного аналізу.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: 103 сторінки, 34 рисунки, 6 таблиць, 53 посилання.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: метою індивідуального завдання є дослідження структурних та електрофізичних характеристик тонких плівок оксиду цинку, отриманих методом реактивного магнетронного осадження в атмосферах аргону і водню та аргону і метану, в залежності від умов їх осадження та аналіз використання гетероструктур на їх основі у якості сонячної комірки. На основі розрахунків за методами Ван дер Пау та Холла було продемонстровано, що отримані плівки

мають високий ступінь легування до $\sim 10^{21}$ см⁻³ та доволі низьку рухливість електронів $0,1 \div 7$ см²В⁻¹с⁻¹. До того ж зразки осадженні в атмосфері аргону і метану мають на порядок більшу електричну провідність, а також концентрацію легування, ніж осаджені в аргоні з воднем, та $\sim 1,5$ рази вищу рухливість при відповідних концентраціях реактивного газу.

Новизна: вперше показано, що осадження ZnO методом ВЧ магнетронного розпорошення порошкової мішені в атмосфері із додаванням метану призводить до формування сильно легованого матеріалу n-типу із більшої концентрації легуючої домішки, ніж в атмосфері із додаванням водню за тих самих умов, також вперше отримані результати, що свідчать про неможливість отримання ефективного анізотипного p-n гетеропереходу переходу для тонких плівок ZnO:H на підкладці з p-типу легованого кремнію та формування ізотипного $n-n^+$ переходу із збідненою приповерхневою областю кремнію, що дозволяє формувати кремнієві сонячні комірки невисокої ефективності.

Висновок: отримані результати дослідження тонких плівок ZnO:H показують високу оптичну прозорість, структурну однорідність та незначну кількість наявних дефектів разом із високим ступенем легування та концентрацією електронів та низьким питомим опором, особливо для плівок осаджених в атмосфері метану з аргоном, які в цілому показують більш високі характеристики. Це дає змогу припускати, що досліджувані плівки ZnO:H є перспективним матеріалом для фотоелектроніки. Проте результати досліджень гетероструктур ZnO:H/Si свідчать про наявність проміжного шару ймовірно SiO_x, який містить негативний заряд, що через свою електричну активність значно погіршує показники гетеропереходів на p-типі кремнію. З цього випливає неможливість використання даних гетероструктур саме в якості сонячного елемента, але показники саме тонких плівок ZnO:H свідчать про потенційну можливість їх використання у сонячній енергетиці, як один з компонентів у багатошарових сонячних комірках, наприклад, на основі халькопіритів, або при осадженні через буферний шар на кремнієву підкладку, щоб запобігти утворення зарядженої області на межі їх поділу.

Перелік ключових слів: оксид цинку, ZnO, водень, легований воднем, сильнолегований, напівпровідник, тонкі плівки, метод магнетронного розпилення, сонячна комірка

Підпис керівника

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Olexiy Nazarov', written in a cursive style.

Олексій НАЗАРОВ

SUMMARY

**TO THE REPORT TO SCIENTIFIC AND RESEARCHING
PRACTICE STUDENT OF FMF,
2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-21 mp
Oleksii SVITAYLO**

On the topic: Highly doped thin ZnO films for solar cells

Scientific supervisor: PhD of physics-mathematical sciences, professor Oleksiy Nazarov.

Topicality: Zinc oxide has considerable interest to researchers due to the possibility of application. This material has high radiation hardness, chemical and thermal resistance and in the future could be widely used in a fabrication of elements of transparent electronics. Due to the combination of unique optical, electrical and piezoelectric properties, ZnO can be used in chemical gas sensors, surface acoustic wave generators, photonic crystals, photodiodes. Additionally, zinc oxide is a promising cathodoluminophore. Due to the wide band gap ($E_g = 3.37$ eV), ZnO can be used as a detector material for detecting ultraviolet radiation. Based on these materials, it is also possible to create efficient light-emitting (LEDs) and laser diodes. ZnO films are also attracting the attention of researchers as anti-reflective, protective and current-discharging layers ("optical windows") of large-area solar cells.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes department: The works are carried out in direct connection with the research topic of the Department of General Physics and Modeling of Physical Processes of Igor Sikorsky KPI - "Fundamental scientific research on the most important problems of development of scientific, technical, socio-economic, human potential to ensure Ukraine's competitiveness in the world and sustainable development of society and the state".

Object of research: study of electrophysical properties of zinc oxide films depending on deposition conditions.

Subject of research: thin highly-doped with hydrogen zinc oxide films ZnO:H, which were obtained by high-frequency reactive deposition in argon and hydrogen and argon and methane atmospheres.

Purpose of work: Obtaining general rules for the formation of physical properties and structure of ZnO coatings obtained by magnetron sputtering, depending on the conditions and parameters of deposition for the formation of efficient solar cells on a silicon substrate, analyzing the possibility and feasibility of using such solar cells.

Research methods: scanning electron microscopy, X-ray diffraction method, mass spectroscopy method, four-point method, Van der Pauw method, Hall method. Transmission Line Measurement method, method for analyzing the volt-ampere characteristics and volt-capacitance characteristics of heterostructures, method of comparative analysis

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones: 103 pages, 36 figures, 6 table, 53 references.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: The aim of the individual task is to study the structural and electrophysical characteristics of zinc oxide thin films obtained by reactive magnetron deposition in argon and hydrogen and argon and methane environments, depending on the deposition conditions, and to analyze the application of heterostructures based on these films as solar cells. According to the calculations based on the Van der Pauw and Hall methods, it was demonstrated that the obtained films have a high degree of doping up to $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and a rather low electron mobility of $0,1 \div 7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$. In addition, the samples deposited in argon and methane environments have an order of magnitude higher doping concentration than those deposited in argon with hydrogen and ~ 1.5 times higher mobility at the corresponding concentrations of the reactive gas.

Research novelty of the results: for the first time, it is shown that the deposition of ZnO by RF magnetron sputtering of a powdery target in an atmosphere with the addition of methane leads to the formation of a highly doped n-type material with a higher concentration of dopant than in an atmosphere with the addition of hydrogen under the same conditions, and for the first time, results are obtained that indicate the impossibility of obtaining an effective anisotropic p-n heterojunction for ZnO:H thin films on a p-type doped silicon substrate and the weak severity of the $n-n^+$ transition, which makes it impossible to use this technology in the formation of silicon solar cells.

Conclusion: the obtained results of the study of ZnO:H thin films show high optical transparency, structural homogeneity, and a small number of defects, along with a high degree of doping and electron concentration and low resistivity, especially for films deposited in a methane atmosphere with argon, which generally show higher characteristics. This suggests that the studied ZnO:H films are a promising material for photonics. However, the results of studies of ZnO:H/Si heterostructures indicate the presence of an intermediate layer, probably SiOH, which contains a negative charge, which, due to its electrical activity, significantly worsens the performance of heterojunctions on p-type silicon. This implies the impossibility of using these heterostructures as a solar cell, but the performance of ZnO:H thin films indicates the potential for their use in solar energy as one of the components in multilayer solar cells, for example, based on chalcopyrite, or when deposited through a buffer layer on a silicon substrate to prevent the formation of a charged region at the interface.

Keyword list (no more than 20): zinc oxide, ZnO, hydrogen, hydrogen-doped, highly doped, semiconductor, thin films, magnetron sputtering method, solar cell.

Signature of the scientific
supervisor



Alexei N. Nazarov

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут/факультет фізико-математичний

(повна назва)

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною
програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ

в. о. завідувача кафедри

Дарія САВЧЕНКО

(підпис)

(ім'я, прізвище)

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Світайло Олексію Сергійовичу

(ПІБ)

1. Тема дисертації «Вивчення властивостей тонких сильнолегованих плівок оксиду цинку для сонячних комірок»
науковий керівник дисертації проф., д.ф-м.н., Назаров Олексій Миколайович
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім'я, по батькові)
затверджені наказом по університету від «13» листопада 2023 р. №5250-с
2. Строк подання студентом дисертації 09.01.2024
3. Об'єкт дослідження - електрофізичні властивості плівок оксиду цинку в залежності від умов осадження.
4. Предмет дослідження (Вихідні дані – для магістерської дисертації за освітньо-професійною програмою) - тонкі плівки оксиду цинку сильнолеговані воднем ZnO:H, які були отримані методом високочастотного реактивного осадження в атмосферах аргону і водню та аргону і метану.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- 1) Здійснити аналіз джерел стосовно тонких плівок оксиду цинку, сонячних елементів та інтегральних методів визначення електрофізичних параметрів тонких плівок.
- 2) Провести виміри вольт-амперних характеристик та їх температурних залежностей, а також залежностей провідності від температури та напруги для гетероструктур ZnO:H/Si.
- 3) З отриманих експериментальних даних розрахувати концентрацію легування, рухливість електронів, тип провідності, однорідність легування та величину бар'єру, який має утворитися при p-n переході.
- 4) З'ясувати чи існує залежність, а також її характер, між розрахованими параметрами плівок та умовами їх осадження.
- 5) Проаналізувати загал отриманих даних на предмет перспективи подальшого використання досліджуваних плівок у сонячних елементах.

6. Кількість використаної літератури - 53, сторінок: - 103 , рисунків - 34 , таблиць – 6.

7. Орієнтовний перелік публікацій «RF Magnetron Deposition of ZnO Films on Silicon: Electrical 1 Properties of ZnO/Si Heterostructures» Gomeniuk Y.V., Gomeniuk Y.Y., Svitailo O., Vasin A.V., Rusavsky A.V.1, Nazarov A.N. / XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. IvanoFrankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2021. p.182

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

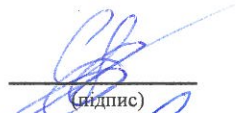
9. Дата видачі завдання 07.09.2021

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	07.09.2021	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	07.09.2021	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	09.09.2021-31.09.2021	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	02.10.2021-25.10.2021	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	10.10.2021-08.11.2021; 05.09.2023-09.10.2023	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	10.10.2021-08.11.2021; 05.09.2023-09.10.2023	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	09.11.2021-30.11.2021; 05.09.2023-30.11.2023	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	01.12.2023-15.12.2023	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	17.12.2023	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	18.12.2023	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	19.12.2023	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)	20.12.2023	Виконано

13	Подання МД на рецензію	18.12.2023	Виконано
14	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	29.12.2023	Виконано
15	Попередній захист МД	26.12.2023	Виконано
16	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	26.12.2023- 05.01.2024	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру загальної фізики та МФП	09.01.2024	Виконано
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та МФП	09.01.2024	Виконано
19	Остаточний захист МД	16.01.2024	Виконано
20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та МФП	17.01.2024	Виконано

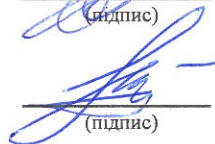
Студент



(підпис)

Олексій СВІТАЙЛО
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник



(підпис)

Олексій НАЗАРОВ
(ім'я, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність: оксид цинку становить значний інтерес дослідників у зв'язку з можливістю прикладного використання. Цей матеріал має високу радіаційну, хімічну і термічну стійкість і в перспективі може широко використовуватися при створенні елементів прозорої електроніки. Завдяки поєднанню унікальних оптичних, електричних і п'єзоелектричних властивостей, ZnO може застосовуватися в газових сенсорах, пристроях генерації поверхневих акустичних хвиль, фотонних кристалах, фотодіодах. Крім того, оксид цинку є перспективним катодолюмінофором. У зв'язку з широкою забороненою зоною напівпровідники ZnO ($E_g = 3,37$ eV) можна використовувати в якості детекторного матеріалу для реєстрації ультрафіолетового випромінювання. На основі цих матеріалів можливо також створення ефективних світловипромінюючих (LEDs) і лазерних діодів. Плівки ZnO також привертають увагу дослідників як віконні, антивідбиваючі, захисні і струмознімаючі шари дешевих сонячних елементів великої площі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: тема роботи відповідає пріоритетному науковому напрямку кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави». Робота виконана в межах держбюджетних тем та тематичних планів науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України.

Об'єкт дослідження: електрофізичні властивості плівок оксиду цинку в залежності від умов осадження.

Предмет дослідження: тонкі плівки оксиду цинку сильнолеговані воднем ZnO:H, які були отримані методом високочастотного реактивного осадження в атмосферах аргону і водню та аргону і метану.

Мета роботи: отримання загальних закономірностей формування фізичних властивостей і структури покриттів з ZnO, отриманих методом магнетронного розпилення, в залежності від умов і параметрів осадження для формування ефективних сонячних елементів на кремнієвій основі, аналіз можливості і доцільності використання таких сонячних елементів.

Методи дослідження: чотирьохзондовий метод, метод Ван дер Пау, метод довгої лінії, метод рентгенівської дифракції, метод Холла, метод мас-спектроскопії, метод аналізу вольт-амперних характеристик і вольт-ємностних характеристик гетероструктур, метод порівняльного аналізу.

Задачі дослідження:

- 1) Здійснити аналіз джерел стосовно тонких плівок оксиду цинку, сонячних елементів та інтегральних методів визначення електрофізичних параметрів тонких плівок.
- 2) Провести виміри вольт-амперних характеристик та їх температурних залежностей, а також залежностей провідності від температури та напруги для гетероструктур ZnO:H/Si.
- 3) З отриманих експериментальних даних розрахувати концентрацію легування, рухливість електронів, тип провідності, однорідність легування та величину бар'єру, який має утворитися при p-n переході.
- 4) З'ясувати чи існує залежність, а також її характер, між розрахованими параметрами плівок та умовами їх осадження.
- 5) Проаналізувати загал отриманих даних на предмет перспективи подальшого використання досліджуваних плівок у сонячних елементах.

Наукова новизна одержаних результатів: вперше показано, що осадження ZnO методом ВЧ магнетронного розпорощення порошкової мішені в атмосфері із додаванням метану призводить до формування сильно легovanого матеріалу n-типу із більшої концентрації легуючої домішки ніж в атмосфері із додаванням водню за тих самих умов, також вперше отримані результати, що свідчать про неможливість отримання анізотипного p-n

гетеропереходу переходу для тонких плівок ZnO:H на підкладці з р-типу легованого кремнію та слабку вираженість $n-n^+$ переходу, що робить неможливим використання даної технології у фомуванні кремнієвих сонячних комірок.

Апробація результатів дисертації: XVIII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 11-16 жовтня 2021.

Публікацій: «RF Magnetron Deposition of ZnO Films on Silicon: Electrical Properties of ZnO/Si Heterostructures» Gomeniuk Y.V., Gomeniuk Y.Y., Svitailo O., Vasin A.V., Rusavsky A.V.1, Nazarov A.N. / XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. IvanoFrankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2021. p.182

В роботі наведено: 103 сторінки, 34 рисунки, 6 таблиць, 53 посилання.

Перелік ключових слів (не більше 20): оксид цинку, ZnO, водень, легований воднем, сильнолегований, напівпровідник, тонкі плівки, метод магнетронного розпилення, сонячна комірка.

ABSTRACT

Actuality of theme: zinc oxide is of considerable interest to researchers due to its potential for application. This material has high radiation, chemical and thermal resistance and can be widely used in the creation of transparent electronics elements in the future. Due to the combination of unique optical, electrical and piezoelectric properties, ZnO can be used in gas sensors, devices for generating surface acoustic waves, photonic crystals, and photodiodes. In addition, zinc oxide is a promising cathodoluminophore. Due to their wide bandgap, ZnO semiconductors ($E_g = 3.37$ eV) can be used as a detector material for recording ultraviolet radiation. These materials can also be used to create efficient light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes. ZnO films are also attracting researchers' attention as windowing, anti-reflective, protective and current-discharging layers of low-cost, large-area solar cells.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra: the topic of the work corresponds to the priority scientific direction of the Department of General Physics and Modeling of Physical Processes - "Fundamental scientific research on the most important problems of development of scientific, technical, socio-economic, human potential to ensure Ukraine's competitiveness in the world and sustainable development of society and the state". The work was performed within the framework of state budget topics and thematic research plans of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

Object of research: study of electrophysical properties of zinc oxide films depending on deposition conditions.

Subject of research: thin highly-doped with hydrogen zinc oxide films ZnO:H, which were obtained by high-frequency reactive deposition in argon and hydrogen and argon and methane atmospheres.

Purpose of work: Obtaining general rules for the formation of physical properties and structure of ZnO coatings obtained by magnetron sputtering,

depending on the conditions and parameters of deposition for the formation of efficient solar cells on a silicon substrate, analyzing the possibility and feasibility of using such solar cells.

Research methods: four-point method, Van der Pauw method, Transmission Line Measurement method, X-ray diffraction method, mass spectroscopy method, Hall method, method for analyzing the volt-ampere characteristics and volt-capacitance characteristics of heterostructures, method of comparative analysis

Task of research:

- 1) Analyze the sources of information on zinc oxide thin films, solar cells, and integrated methods for determining the electrophysical parameters of thin films.
- 2) Measure the volt-ampere characteristics, their temperature dependencies, and also the conductivity dependencies on temperature and voltage for ZnO:H/Si heterostructures.
- 3) Calculate the doping concentration, electron mobility, type of conductivity, doping uniformity, and the size of the barrier that should be formed at the p-n junction based on the experimental data.
- 4) Investigate the existence of a dependence, and also its nature, between the calculated film parameters and the deposition conditions.
- 5) To analyze the total data obtained for the possibility of further use of the researched films in solar cells.

Research novelty of the results: for the first time, it was shown that deposition in an atmosphere with the addition of methane leads to a higher concentration of the alloying impurity than in an atmosphere with the addition of hydrogen under the same conditions; also, for the first time, results were obtained that indicate the impossibility of obtaining a p-n junction for ZnO:H thin films on a doped silicon substrate and the weak severity of the n-n⁺ junction, which makes it impossible to use this material in solar cells.

The practical significance of the results: the disadvantage of using ZnO:H/Si heterostructures made by the method of magnetron reactive deposition for use as a solar cell element is shown

Approbation of results of the dissertation: International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XVIII. 2021, October, 11-16

Publications: «RF Magnetron Deposition of ZnO Films on Silicon: Electrical Properties of ZnO/Si Heterostructures» Gomeniuk Y.V., Gomeniuk Y.Y., Svitailo O., Vasin A.V., Rusavsky A.V.1, Nazarov A.N. / XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. Ivano-Frankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2021. p.182

The article contains: 103 pages, 34 figures, 6 tables, 53 references.

Keywords: zinc oxide, ZnO, hydrogen, hydrogen-doped, highly doped, semiconductor, thin films, magnetron sputtering method, solar cell.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ВІМС – вторинна мас-іонна спектроскопія

ВЧ – високо-частотний

ІЛН – імпульсне лазерне напилення

МПЕ – молекулярно променева епітаксія

ПЕО – прозорі електропровідні оксиди

ЗМІСТ

ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ	16
1.1 Загальні відомості.....	16
1.2 Кристалічна структура оксиду цинку.....	18
1.3 Зонна структура ZnO.....	20
1.4 Електрофізичні властивості тонких плівок ZnO	22
ВИСНОВОК ДО 1 – го РОЗДІЛУ.....	25
РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.....	26
2.1 Опис методу реактивного магнетронного осадження тонких плівок .	26
2.1.1 Загальний опис та фізичні основи методу	26
2.1.2 Особливості іонно-плазмового розпилення матеріалів в умовах ВЧ-розряду.....	31
2.2 Метод реактивного магнетронного розпилення	33
2.3 Теоретичні аспекти електрофізичних властивостей напівпровідників 35	
2.3.1 Температурна залежність провідності у напівпровідниках.....	37
2.4 Роль тонких плівок у сонячних комірках.....	41
2.4.1 Загальні відомості та принцип функціонування сонячних комірок .	41
2.4.2 Параметри та вимоги до сонячних елементів	43
ВИСНОВОК ДО 2-го РОЗДІЛУ	46
РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКА	47

3.1	Методи дослідження структурних та оптичних характеристик плівок	47
3.1.1	Метод мас-спектроскопії.....	47
3.1.2	Метод рентгенівської дифракції.....	49
3.2	Методи дослідження електрофізичних властивостей плівок.....	54
3.2.1	Чотирьохзондний метод.....	54
3.2.2	Визначення рухливості носіїв заряду та концентрація легування в тонких плівках.....	57
3.2.4	Метод довгої лінії.....	62
	ВИСНОВОК ДО 3-го РОЗДІЛУ.....	66
	РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	67
4.1	Технологія виготовлення плівок ZnO:H методом.....	67
4.2	Структурні характеристики досліджуваних зразків.....	69
4.3	Оптичні властивості тонких плівок ZnO:H.....	72
4.4	Електрофізичні властивості тонких плівок ZnO легованих воднем ...	75
4.4.1	Електрофізичні і фотоелектричні властивості гетероструктур n+-ZnO/Si.....	80
	ВИСНОВОК ДО 4-го РОЗДІЛУ.....	89
	ВИСНОВОК.....	90
	РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ У ЦЬЙ ОБЛАСТІ.....	91
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	92
	ДОДАТОК А УСТАНОВКА КАТОД-1М.....	98
	ДОДАТОК Б УСТАНОВКА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОСТРУКТУР.....	100

ВСТУП

У наші дні тема відновлювальної енергетики залишається досі актуальною. Не зважаючи на те, що через наявну геополітичну ситуацію з боку європейських та інших розвинених держав спостерігається зменшення кількості програм у даному напрямку, він все ще залишається пріоритетним у довгостроковій перспективі. Збільшення як кількості джерел відновлювальної енергетики так і її долі на ринку досі декларується як одна з основних цілей сталого розвитку, та є важливою частиною стратегії щодо досягнення нульового рівня викиду парникових газів до 2050 року.

Важливою складовою відновлювальних джерел енергії представляє сонячна енергетика. Через відчутне підвищення цін на газ, інтерес до неї тільки зростає. Переваги у вигляді модульності та децентралізованого використання та відсутності необхідності у спеціальній інфраструктурі тільки підсилює даний ефект. Перешкодами у даному напрямку є висока вартість панелей та відчутно нижчі показники ефективності у порівнянні із викопним паливом. Отже, значний науковий та економічний інтерес полягає в тому, щоб знизити собівартість генерації електроенергії за допомогою сонячних панелей. Це можна зробити або зробивши виготовлення панелей дешевшим, або значно підвищити їх ефективність без зростання собівартості виготовлення. На жаль, зараз немає технології яка б могла втілити другий варіант, тому потрібно проводити пошуки у напрямку зменшення затрат на виготовлення.

На даний момент основними матеріалами для виготовлення сонячних елементів є моно- та полікристалічний кремній легований елементами III або V групи (в залежності від того напівпровідник якого типу хочуть отримати: p- або n-типу відповідно) та оксид індію

легований станумом. Для них є характерними висока вартість сировини із тенденцією до стійкого росту, а для монокристалічного кремнію ще й технологічна складність виробництва. Не слід забувати, що значну частину запасів та добичі рідкоземельних металів, необхідних для виробництва, контролює Китай. Тобто можливість використання цих матеріалів залежить від геополітичної та економічної ситуації навколо нього. Саме тому останнім часом стрімко підвищується інтерес до оксиду цинку, бо його дешевизна та гарні показники прозорості і широка заборонена зона роблять його гарним кандидатом на роль прозорого покривного шару у сонячних комірках, що підтверджує актуальність теми даного дослідження.

В даній дисертації буде розглянута методика виготовлення тонких плівок оксиду цинку сильнолегованих воднем ZnO:H методом високочастотного реактивного магнетронного розпилення, їх електрофізичні, структурні та оптичні властивості, а також проаналізована можливість їх подальшого використання у сонячних елементах.

РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ

1.1 Загальні відомості

Останнім часом стрімко зростає інтерес до такого класу напівпровідників як прозорі електропровідні оксиди (надалі – ПЕО). Висока прозорість у видимому світловому діапазоні та широка заборонена зона ($E_g > 3\text{eV}$) обумовлюють їх активне використання в цілому ряді фотоелектричних пристроїв у якості прозорих електродів, каталізаторів, чутливих слоїв газових та біологічних сенсорів, а також як детектор ультрафіолетового, рентгенівського та гамма-випромінювання. Найбільш розповсюдженим ПЕО в сучасній оптоелектроніці є оксид індію, легований станумом $In_2O_3:Sn$ (ІТО), через його надзвичайно високі показники електропровідності та оптичної прозорості. Проте, через обмеженість природних запасів індію, даний матеріал має високу вартість, яка показує тенденцію до стійкого росту. Це поживляє науковий інтерес до інших більш дешевих ТСО зі схожими властивостями, зокрема до ZnO .

Оксид цинку – це напівпровідник із широкою забороненою зоною, значення якої сягає $E_g = 3,4\text{ eV}$ при кімнатній температурі, та енергією зв'язку екситонів $E_{ex} = 60\text{ meV}$ [1-2]. Чистий ZnO зазвичай демонструє власну провідність n-типу за рахунок наявності вакансій цинку, міжвузлових атомів цинку та кисню, а також анти структурних дефектів [1]. Збільшення n-типу провідності можна досягти за допомогою додавання цілого ряду домішок, таких як алюміній, галій, водень, або їх комбінації.

На даний момент вирощування великих кристалів ZnO – є невирішеною технологічною проблемою. Проте виготовлення полікристалічних тонких плівок можливе за допомогою різних методів осадження: лазерного, хімічного

парофазного, атомно-шарового, вакуумно-дугового випаровування та магнетронного розпилення. Тонкі плівки оксиду цинку хімічно інертні та стійкі до атмосферного тиску, мають стабільні властивості відносно часу. Ці якості разом з електропровідними та оптичними властивостями обумовлюють їх використання у якості прозорих провідних шарів електронних пристроїв, твердотільних джерел та приймачів випромінювання.

1.2 Кристалічна структура оксиду цинку

Оксид цинку відноситься до складних неорганічних широкозонних напівпровідникових з'єднань групи A_2B_6 і кристалізується в гексагональній сингонії, ґратці типу вюрцита, просторової групи $R\bar{6}_3mc$. Параметри ґратки напівпровідника залежать від наступних факторів:

- концентрації вільних електронів, яка діє через потенціал деформації мінімуму зони провідності, зайнятого цими електронами;
- концентрації атомів домішки і дефектів і різниці їх іонних радіусів щодо заміщеного іона матриці;
- зовнішніх деформацій (наприклад, наведених підкладкою);
- температури [1].

З іншого боку, сувору періодичність ґратки порушують її недосконалість або дефекти.

Ці недосконалість мають вирішальний вплив на механічні, теплові, електричні і оптичні властивості напівпровідників. Вони визначають пластичність, твердість, тепло- та електропровідність матеріалу [2-3]. Існує сильна кореляція між параметром μ і c/a . В випадку зменшення співвідношення c/a параметр μ зростає таким чином, що всі чотири шестикутних відстані залишаються приблизно постійними, незважаючи на спотворення кутів шестикутника, завдяки взаємодії полів ближнього порядку. Ці дві злегка різні довжини зв'язків дорівнюватимуть, якщо дотримуються наступні відносини [4-6]:

$$\mu = \frac{1}{3} \cdot \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4}, \quad (1.1)$$

де a та c – відповідні параметри кристалічної ґратки, нм.

У реальному кристалі ZnO структура типу вюрцит відхиляється від ідеального розташування шляхом зміни співвідношення c/a або значення μ . Відхилення від структури ідеального вюрциту відбувається завдяки стабільності ґратки та її іонізації [4-5, 7]

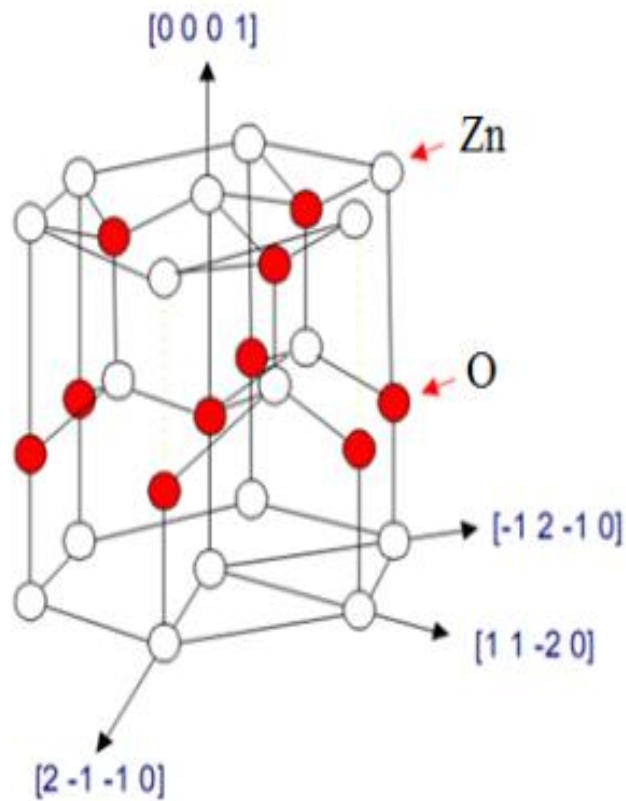


Рисунок 1.1 – Схематичне представлення структури ZnO (вюрцит), у якій параметр μ виражений як довжина зв'язку або найближча відстань між атомами різних матеріалів b , поділене на c (0,375 в ідеальному кристалі), та α , і β (109, 470 в ідеальному кристалі) – кути зв'язків [8]

Точкові дефекти, такі, як міжвузловий цинк, кисневі вакансії, і протяжні дефекти, такі, як комплекси дислокацій, також збільшують сталу ґратки кристалічного ZnO.

1.3 Зонна структура ZnO

З огляду на те, що ZnO – напівпровідник, розуміння його зонної структури має важливе значення для пояснення електричних властивостей та інших явищ. Задача розрахунку залежності енергія–імпульс для тривимірної ґратки є важкою. Вона передбачає розв’язання рівняння Шредінґера з використанням гамільтоніана, який описує енергію електронів в полі ґратки ядер [8-10].

Для вирішення даної задачі можна використовувати різноманітні способи: теорію збурень, наближення сильних зв’язків, тобто використовуючи функції, які є лінійними комбінаціями атомних або молекулярних орбіталей [8, 11]; теорію псевдопотенціалу і різні інші підходи, такі, як метод функцій Гріна [8, 12-14]. Теорія збурень дозволяє визначати кінцеву енергію, використовуючи функцію Гамільтона як збурюючу функцію. Основою для використання збурення є кулонівських взаємодії електронів з ядрами.

На Рисунку 1.2 показана зонна структура об’ємного ZnO уздовж ліній з високою симетрією зони Бріллюена. Зонна структура отримана теоретично з використанням емпіричного гамільтоніану сильних зв’язків [8, 15-16]. Зонна структура $E(k)$ для ZnO приведена уздовж деяких ліній симетрії в зоні Бріллюена. Відзначимо, що між зайнятими і вільними зонами, позначеними як Γ_1 і $\Gamma_{1,5}$, є оптично заборонена зона $E_g \approx 3,3$ еВ.

Вона являє собою різницю енергій між зайнятими і порожніми електронними зонами. Вільні зони, вище забороненої зони, називаються зоною провідності. Сама нижня точка зони провідності називається межею зони провідності. Для ZnO межа зони провідності знаходиться при $k = 0$, точці Γ , яка є також k -границею валентної зони.

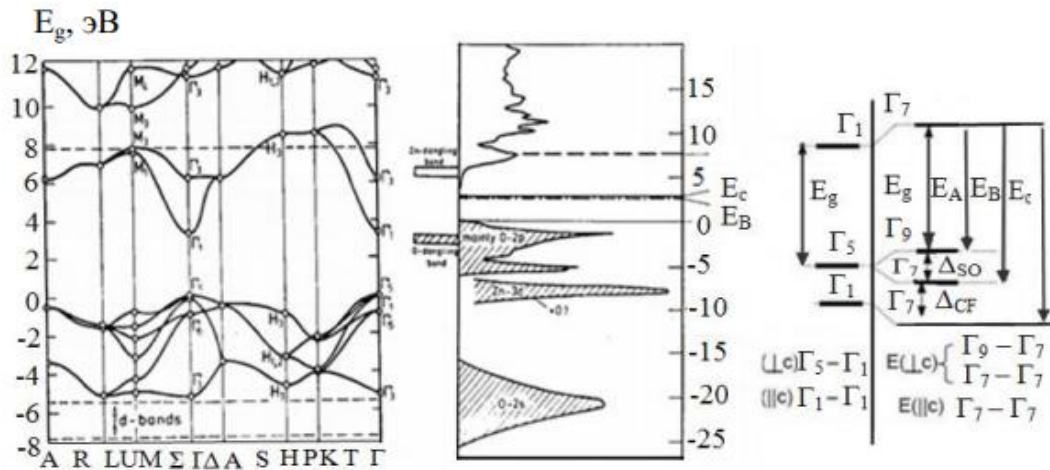


Рисунок 1.2. – Зонна структура (а), щільність станів (б) і розщеплення валентної зони (в) завдяки спіно-орбітальному взаємодії в ZnO. Нуль на графіках відповідає верхній межі зони валентності [17]

Оскільки для ZnO зона валентності і межа зони провідності мають одне і те ж значення k , матеріал є прямозонним напівпровідником [17]. У зонній структурі матеріалу присутні шість зон валентності між -6 та 0 eV (Рисунок 1.2). Ці шість зон відповідають 2p-орбіталям кисню, що вносить свій вклад в зонну структуру.

Нижче -6 eV, близько -20 eV валентна зона закінчується кисневим 2s-подібним ядром станом. Ці специфічні стани не вносять істотного внеску в щільність станів в зоні провідності, тому вони не показані на Рисунку 1.2. Для зони провідності є два видимих стану вище 3 eV. Вони сильно локалізовані на Zn і відповідають незайнятим рівнями Zn: 3s [8].

1.4 Електрофізичні властивості тонких плівок ZnO

Як вже зазначалось вище, ZnO – це прямозонний напівпровідник із широкою забороненою зоною ($E_g \approx 3,3$ еВ за кімнатної температури). Нелегований оксид цинку має n-тип провідності, тобто основними носіями заряду є електрони. Такий тип провідності пояснюється наявністю великої концентрації залишкових донорів $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та на порядок меншою концентрацією акцепторів 10^{15} см^{-3} [18-20]. Природа залишкових донорів вивчена лише частково. Традиційно роль залишкових донорів пов'язували з наявністю власних дефектів та міжвузольних атомах цинку Zn_i (наявність надлишкового цинку в ZnO добре відома), а також вакансії кисню V_o [21-22]. Проте, пізніше з'явилось все більше свідчень про те, що у якості такого донора може виступати – міжвузловий водень H_i [23-26].

Провідність тонких плівок основним чином залежить від концентрації носіїв заряду та їхньої мобільності. Співвідношення між ними задається наступним рівнянням:

$$\sigma_{n,p} = nq\mu, \quad (1.2)$$

де n – густина концентрації електронів (дірок) у зоні провідності (валентній зоні), см^{-3} ;

q – заряд електрона ($1,6 \times 10^{19}$ Кл);

а μ – рухливість носіїв заряду, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Оскільки n-тип провідності ZnO зумовлений наявністю дефектів (Zn_i, V_o, H_i), то і концентрація носіїв заряду та їхня рухливість має сильну залежність від кількості дефектів кожного з типів та їх співвідношення. Наявність дефектів, їхній тип, так як наслідок електричні властивості

напівпровідників загалом та оксиду цинку в даному випадку безпосередньо залежить від технології виготовлення та умов, за яких відбувався ріст кристалів. Дані що це ілюструють наведені в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Порівняння рухливості електронів та концентрації носіїв заряду для розсипного ZnO та його тонких плівок на різних підкладках та різною технологією виготовлення

Зразок	Концентрація носіїв заряду (см^{-3})	Рухливість електронів ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$)	Посилання
Розсипний ZnO вирощений методом парофазного осадження	$6,0 \times 10^{16}$	205	[28]
Розсипний ZnO вирощений методом розплаву під тиском	$5,05 \times 10^{17}$ (296 К) $3,64 \times 10^{16}$ (77 К)	131 (296 К) 298 (77 К)	[29]
Розсипний ZnO вирощений гідротермальним методом	$8,0 \times 10^{13}$	200	[30]
Тонкі плівки ZnO вирощені на с-площині сапфірової підкладки методом ІЛН	$2,0 \times 10^{16}$	155	[31]
Тонкі плівки ZnO вирощені на с-площині сапфірової підкладки методом МПЕ	$1,2 \times 10^{17}$	130	[32]
Тонкі плівки ZnO вирощені на а-площині сапфірової підкладки методом МПЕ	$7,0 \times 10^{16}$	120	[33]
Тонкі плівки ZnO вирощені на ScAlMgO ₄ із буферним шаром MgZnO методом ІЛН	$1,0 \times 10^{16}$	440	[34]

Рухливість електронів в чистому оксиді цинку за температури 300 К знаходиться в діапазоні $20-400 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Рухливість дірок же очікувано нижча - $5-50 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [27]. Нелегований оксид цинку має концентрацію носіїв заряду у діапазоні $10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Найбільша концентрація основних носіїв заряду в р-типі $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, коли для n-типу цей показник на декілька порядків вищий $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [27].

ВИСНОВОК ДО 1 – го РОЗДІЛУ

У цьому розділі був проведений огляд актуальної літератури стосовно оксиду цинку. Були розглянуті його структурні характеристики, зонну будову та електричні властивості. Підбиваючи підсумки можна сказати, що ZnO це прямозонний напівпровідник із широкою забороненою зоною. Зазвичай має гексагональну кристалічну ґратку типу вюрцит. Електричні властивості ZnO прямим чином залежать від його будови. В свою чергу обидві ці характеристики безпосередньо залежать від умов в яких формувався кристал. Концентрація електронів, які зазвичай є основними носіями заряду може сягати $\sim 10^{20} \text{см}^{-3}$, а рухливість заряду $400 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. Це дає всі підстави вважати, що легований оксид цинку, який формувався за правильно підібраних умов та відповідною технологією може бути ефективно використаний у якості прозорого провідного шару на поверхні сонячного елемента.

РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

2.1 Опис методу реактивного магнетронного осадження тонких плівок

2.1.1 Загальний опис та фізичні основи методу

Магнетронні системи відносяться до систем розпилення діодного типу, в яких розпилення матеріалу відбувається за рахунок бомбардування мішені іонами робочого газу (зазвичай аргону), що утворюються в плазмі аномального тліючого розряду. Висока швидкість розпилення, що характерна для даних систем, досягається шляхом збільшення густини іонного струму за рахунок локалізації плазми біля поверхні мішені за допомогою сильного поперечного магнітного поля.

Основними елементами пристрою є катод-мішень, анод та магнітна система. Силкові лінії магнітного поля замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені розташовується між місцями входу та виходу силових ліній магнітного поля. Вона інтенсивно розпиляється та має форму замкненої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи [35].

Робота пристрою починається з заповнення вакуумної камери газом. При подачі постійної напруги між мішенню та анодом виникає неоднорідне електричне поле та з поверхні катоду відбувається емісія електронів. Вони, стикаючись з молекулами газу, іонізують його. Це призводить до збудження аномального тліючого розряду. Величина магнітного поля ($\leq 0,1$ Т) достатня для сильного впливу на траєкторії електронів, але занадто мала для спричинення суттєвої дії на іони.

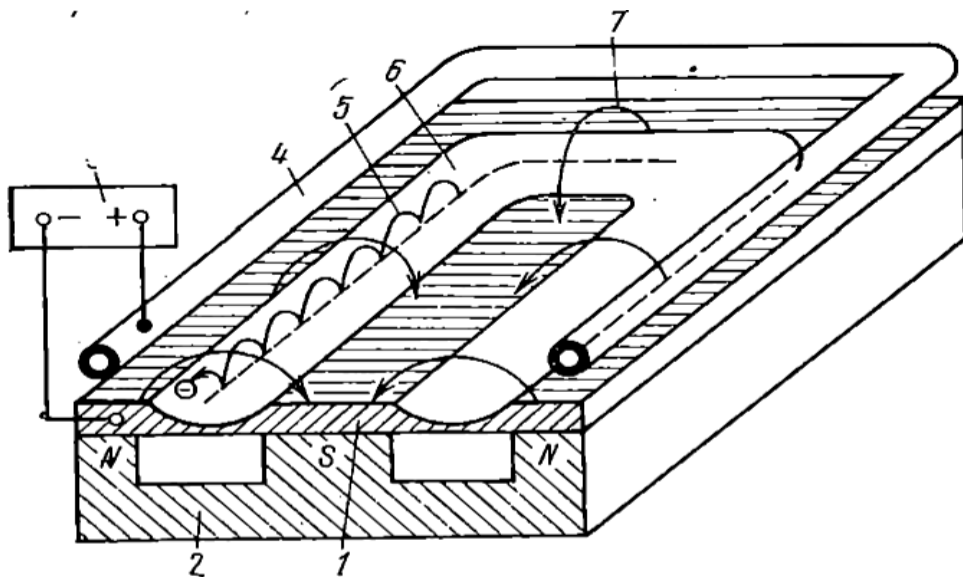


Рисунок 2.1 - Схема магнетронної розпилюючої системи з пласкою мішенню. 1- катод-мішень, 2 – магнітна система, 3 – джерело живлення, 4 – анод, 5 – траєкторія руху електрона, 6 – зона розпилення, 7 силова лінія магнітного поля [36]

Таким чином електрони захвачуються магнітним полем та починають виконувати складний циклоїдальний рух по замкнених траєкторіях біля поверхні мішені. Електрони опиняються в певній «пастці»: з одного боку на них діє магнітне поле, що повертає їх до катоду, а з іншого вони відштовхуються поверхнею мішені. Електрони продовжують курсувати по цій траєкторії доти, поки не відбудеться декілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, в результаті яких електрон втратить значну кількість кінетичної енергії. Таким чином більша частина енергії електрона піде на іонізацію та збудження перед тим, як він попаде на катод. Це значно збільшує ефективність процесу іонізації та призводить до збільшення концентрації позитивних іонів біля поверхні мішені. Відбувається формування прикатодного шару та плазмової області, що являється плазмою від'ємного світіння. Саме в ній в основному відбуваються процеси іонізації, збудження та світіння газу внаслідок зіткнень вторинних катодів з молекулами газу [35-37].

Іони з плазми прямують до катоду, прискорюючись у прикатодному шарі. Внаслідок чого вони ініціюють вторинну емісію електронів, які підтримують тліючий розряд та розпилюють матеріал мішені. Таким чином джерелом матеріалу для формування плівки служить тіло катоду.

Механізм розпилення мішені полягає у передачі енергії та імпульсу від іонів плазми до кристалічної ґратки мішені. Падаючий іон спричиняє каскад пружних зіткнень. У кінці серії зіткнень настає локальний рівноважний розподіл енергій атомів із середнім значенням \mathcal{E}_t , що дорівнює або перевищує роботу виходу атома з поверхні. Для емісії атома з поверхні необхідно не тільки, щоб він мав енергію не нижчу за \mathcal{E}_t , а й вектор швидкості, що спрямований від поверхні. Для виконання цих умов падаючий іон має передавати свій імпульс не менш ніж трьом атомам мішені. Враховуючи це, мінімальна порогова енергія падаючого іону E_i має перевищувати роботу виходу приблизно на порядок.

В рамках простої кінематичної моделі можна показати, що при пружному зіткненні іон передає атому мішені енергію [35]

$$E_a = \frac{4m_i m_a}{(m_i + m_a)^2} \frac{\theta}{2} E_i, \quad (2.1)$$

де E_i – енергія іона, еВ;

m_i – маса іона, а.о.м.;

m_a – маса атома, а.о.м.;

θ – кут падіння іону.

Аналіз виразу (2.1) показує, що найбільш ефективно енергообмін відбувається за умови рівності мас іонна та атома. Встановлено, що якщо $E_a \geq E_d$ (E_d - порогова енергія зміщення атома), то атом залишає вузол

кристалічної ґратки і виникає зміщений атом віддачі. Для більшості металів $E_d \approx 10 \div 50$ еВ.

Під дією одного іона в мішені відбувається декілька пружних зіткнень, при цьому середня кількість зміщених атомів може бути визначена по формулі:

$$n = \frac{E_i}{2E_d}, \quad (2.2)$$

де E_i – енергія іона, еВ;

E_d – порогова енергія зміщення атома, еВ.

Поверхневі атоми віддачі, що отримали досить високу енергію, залишають поверхню мішені і утворюють потік розпиленних частинок. Більшість з них осаджується на підкладці у вигляді плівки, а незначна частина розсіюється на молекулах залишкових газів або осаджується на стінках вакуумної камери. Іонне розпилення є процесом поверхневим. Потік розпиленних частинок формується з атомів, які знаходяться в першому, другому і тільки при великих значеннях енергії іонів, - в третьому шарі.

Ефективність іонного розпилення характеризується коефіцієнтом розпилення S , який можна визначити як число атомів, що залишають поверхню при дії на мішень одного іона

$$S = \frac{V_p}{I_i}, \quad (2.3)$$

де V_p - швидкість розпилення, ат. $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$;

I_i - щільність потоку іонів, іон. $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$.

Магнетронні розпилюючі системи відносяться до низьковольтних систем іонного розпилення. При подачі негативного потенціалу на катод, між електродами збуджується аномальний тліючий розряд у середовищі аргону. Наявність магнітного уловлювача забезпечує при тих самих величинах тиску газу виникнення розряду при більш низьких напругах електричного поля у порівнянні з діодними системами. Напруга електричного поля у магнетронних системах розпилення становить 300-800 В.

Магнетрон може працювати в діапазоні тиску робочого газу від 10^{-2} до 1 Па і вище. Тиск газу й індукція магнітного поля мають значні впливи на характеристики розряду. Зниження тиску призводить до підвищення робочих напруг. У той же час для кожної магнетронної системи існує деякий інтервал значень, звичайно $10^{-1} \div 1$ Па, у якому коливання тиску не приводить до істотного впливу на параметри розряду. Вплив магнітного поля аналогічний дії газового середовища. Тому низькі робочі тиски в магнетронах забезпечують збільшення індукції магнітного поля, величина якої біля поверхні катода становить 0,03-0,1Тл. Підвищення питомої потужності сприяє стабілізації розряду в області низьких тисків [36].

Переваги методу магнетронного розпилення у порівнянні з методами термічного випаровування та катодного розпилення полягають у наступному:

- висока швидкість розпилення при низьких робочих напругах (300-800 В) і при невеликих тисках робочого газу ($5 \cdot 10^{-1} \div 10$ Па);
- відсутність перегріву підкладки;
- малий ступінь забруднення плівок;
- можливість одержання рівномірних по товщині плівок на підкладках великої площі [35-37].

2.1.2 Особливості іонно-плазмового розпилення матеріалів в умовах ВЧ-розряду

Основною умовою при іонно-плазмовому розпиленні є бомбардування іонами поверхні мішені з матеріалу, що розпилюється. Таким чином, наявність потенціалу зміщення на поверхні мішені, що відіграє роль катода, є необхідна і визначальна умова процесу розпилення. Залежно від електричної провідності матеріалу мішені, розряд плазми можна ініціювати або джерелом живлення постійного струму або, у разі низької провідності матеріалу мішені, джерелом змінного струму, працюючим в області радіочастотного діапазону.

Метод іонно-плазмового розпилення на постійному струмі абсолютно не підходить для того, щоб розпилювати мішені карбиду кремнію, оскільки цей матеріал при низьких температурах ($20 \div 100^{\circ}\text{C}$) має дуже високий електричний опір.

У разі використання в якості мішені МРС діелектричних матеріалів використовують метод високочастотного іонного розпилення. Технології ВЧ-іонного розпилення діелектричних матеріалів ґрунтовані на виникненні потенціалу постійного негативного автозміщення по відношенню до плаваючого потенціалу плазми в області поверхні мішені. Як схематично показано на Рисунку 2.2(а), електричний струм до поверхні мішені в період позитивної півхвилі (залежний від плаваючого потенціалу) набагато більший ніж іонний струм в період негативної півхвилі. Згідно з умовами ємнісного зв'язку (через діелектричну природу матеріалу мішені) вимагається, щоб це був не постійний струм. Тому, на поверхні мішені повинно встановиться негативне автозміщення (Рисунок 2.2(б)), для того, щоб збалансувати електронні і іонні струми.

В результаті, тільки при дуже невеликих частинах циклу ($\sim 10^{-3}$ у випадку $T_e/T_i = 10^2$) діючий потенціал поверхні мішені стає позитивним по відношенню до плаваючого потенціалу. Негативне зміщення в цьому випадку приблизно

дорівнює половині амплітуди ВЧ напруги. Якщо частота зміни потенціалу досить висока так, що час прольоту іонів області просторового заряду істотно більший, ніж цикл зміни напруги, рух цих іонів в області просторового заряду може бути апроксимований як просто прискорений рух під дією постійного потенціалу автозміщення до поверхні мішені. Надалі, кінетична енергія іонів призводить до того, що матеріал мішені розпилюється [30].

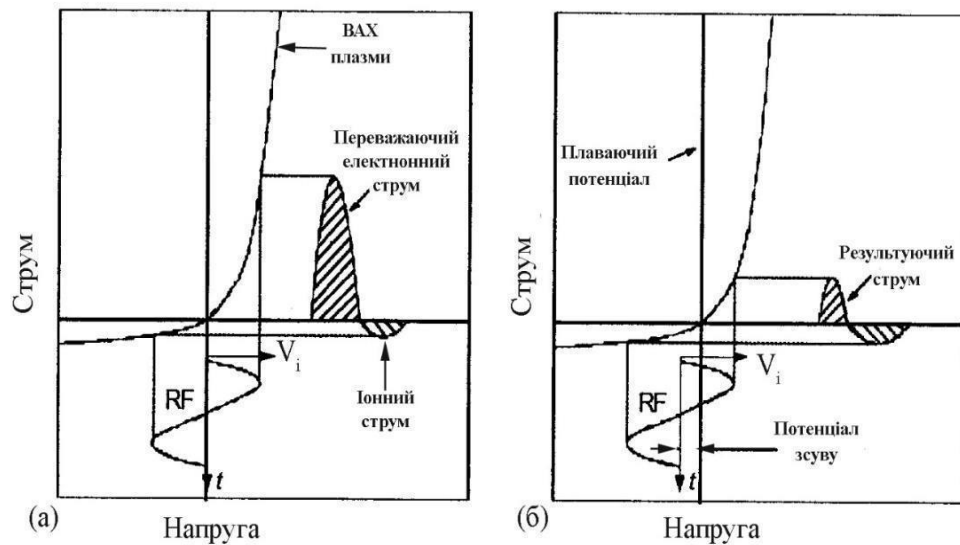


Рисунок 2.2 - Формування від'ємного потенціалу зсуву. (а) Початкове становище; (б) сталий стан [31]

Важливо зауважити, що потенціал автозміщення катоду залежить також від конфігурації електродів. Зокрема, потенціал автозміщення залежить від співвідношення площі поверхні катоду та заземленого аноду S_A/S_K . При збільшенні цього співвідношення потенціал автозміщення також зростає.

2.2 Метод реактивного магнетронного розпилення

Метод магнетронного реактивного розпилення - дуже складний технологічний процес, який поєднує в собі розпилення в плазмі металевої мішені і проведення хімічної реакції між розпиленим матеріалом і реактивним газом, в тому числі на підкладці. Він дозволяє в широкому діапазоні керувати електрофізичними властивостями плівки, що формується.

В процесі реактивного розпилення в газорозрядну камеру разом з робочим газом (зазвичай аргоном) додається невелика кількість реакційного активного газу (кисню, азоту та ін.), внаслідок чого на підкладці утворюється плівка з хімічної сполуки, утвореної атомами мішені і активного газу. Цим способом можна отримувати карбідні, сульфідні і оксидні плівки додаючи в камеру відповідно метан (CH_4), пари сірки або кисень. Для отримання хімічної сполуки потрібно точно видержувати певний парціальний тиск активного газу, залежний від матеріалу мішені. На основі однієї мішені і різних активних газів можна отримувати широку гамму властивостей осаджуваних плівок. Використовувати реактивне розпилення замість безпосереднього розпилення мішені з хімічної сполуки доцільно тоді, коли коефіцієнт розпилення цієї хімічної сполуки низький, або тоді, коли технологічно важко виготовити масивну мішень з цього з'єднання.

У загальному випадку процес осадження плівок при реактивному розпиленні обумовлений трьома механізмами, що діють одночасно :

- утворення хімічної сполуки на поверхні мішені і її розпилення;
- утворення хімічної сполуки в пролітному проміжку "мішень - підкладинка" і осадження його на підкладинку;

- взаємодія осаджених на підкладинці атомів мішені з атомами активного газу [35-37].

В умовах невисокого тиску газу в вакуумній камері вірогідність другого механізму дуже мала і його внесок в загальний процес формування плівки на підкладинці незначний. Що стосується співвідношення внесків першого і другого механізмів, то це залежить від умов розпилення, а саме, від матеріалу мішені і від виду активного газу, від загального тиску газової суміші в камері і від парціального тиску активного газу; від відстані між мішенню і підкладинкою.

При реактивному іонному розпиленні мішень бомбардується як енергійними іонами, так і нейтральними атомами і молекулами інертного і хімічно активного газу, внаслідок чого в загальному випадку відбувається розпилення матеріалу мішені, впровадження іонів, а також адсорбція молекул газу на поверхні мішені. З урахуванням припущень, що атоми інертного газу адсорбуються слабо, а ефект впровадження іонів в мішень при енергіях менше 1 кеВ незначний, швидкість розпилення атомів мішені визначається як коефіцієнтом розпилення матеріалу мішені і щільністю потоку іонів, так і парціальним тиском реактивного газу, ймовірністю прилипання і коефіцієнтом газового розпилення. Присутність кисню або іншого реактивного газу веде до зменшення швидкості розпилення. Якщо прийняти, що ймовірність зіткнення розпилених частинок з атомами робочого і реактивного газу дуже мала, то швидкість зростання тонкої плівки при реактивному іонному розпиленні визначається швидкостями осадження розпоросених атомів і кластерів мішені на підкладку. Стехіометричним складом формованої плівки можна управляти як і зміною швидкості осадження (зміною щільності потоку іонів, яка, в свою чергу, регулюється подачею на магнетрон напруги), так і зміною парціального тиску реактивного газу, причому тиск газу на стехіометрію впливає найбільшою мірою.

2.3 Теоретичні аспекти електрофізичних властивостей напівпровідників

У класифікації твердих тіл за рівнем електроопору виділяють три основні групи: метали, діелектрики та напівпровідники, останні відрізняються проміжними значеннями електроопору. Про існування напівпровідників відомо із початку минулого століття. Проте, природа та принципи цього явища роками після цього залишались невідомими. Саме тому перші дослідження напівпровідників носили феноменологічний характер. Але із розвитком квантової фізики з'явилося певне розуміння процесів, які відбуваються не лише в напівпровідниках, а й твердих тілах загалом. Як наслідок було сформовано математичний апарат для аналізу та опису даного типу речовин. Наразі властивості напівпровідників досить добре (хоча й не повною мірою) описуються зонною теорією та її модифікаціями.

Згідно з зонною теорією така класифікація пов'язана з тим, що метали мають часткову заповнену зону провідності навіть при відсутній тепловій енергії у електронів. У напівпровідниках та діелектриках за таких самих умов заповненою є лише валентна зона, яка відокремлена від зони провідності забороненою зоною. Тому за низьких температур провідність у таких речовинах відсутня, через необхідність електронів у надходженні енергії для подолання забороненої зони. Відмінність напівпровідників та діелектриків між собою полягає лише в величині забороненої зони. У напівпровідниках вона нижче, що обумовлює наявність процесів провідності вже за кімнатної температури.

Іншою важливою відмінністю металів від напівпровідників є відмінність у температурних залежностей провідності. У металах значення провідності зростає із пониженням температури, що пов'язано

із меншою ймовірністю розсіяння електронів на фононах. У напівпровідників провідність же навпаки зростає [38].

2.3.1 Температурна залежність провідності у напівпровідниках

Як вже було зазначено вище для напівпровідників є характерним зростання провідності разом із температурою. Проте цей процес не є однорідним. На різних температурних проміжках ця залежність має різний вигляд. Це відбувається через те, що за різних значень кінетичної енергії переважаючу роль відіграють різні процеси. Таку залежність неможливо пояснити лише за допомогою зонної теорії. Це питання у своїх роботах розглядали Девіс та Мотт [39]. Намагаючись пояснити існуючі експериментальні дані вони модифікували зонну теорію для отримання теоретичного пояснення наявних спостережень та розробили модель названу на їх честь. Для цього вони розглянули густину станів у напівпровідниках.

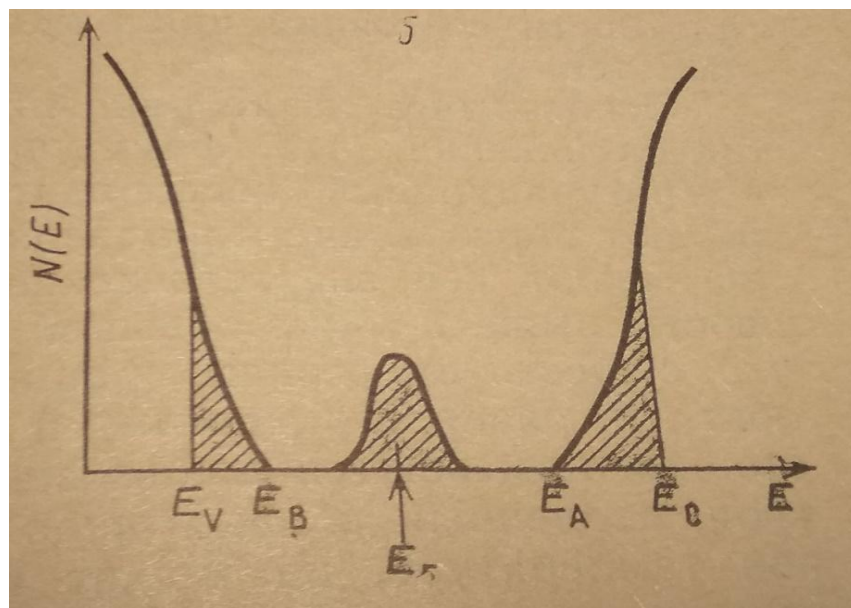


Рисунок 2.3 - Крива густини станів за моделлю Девіса-Мотта.

$N(E)$ – густина станів (концентрація носіїв заряду), E_C – енергія зони провідності, E_B – енергія зони донорів, E_A – енергія акцепторних рівнів, E_V – енергія валентної зони [39]

Відповідно до даної моделі хвосты локалізованих станів мають бути доволі вузькі та розповсюджуватись у зону провідності лише на кілька десятих електронвольта. Також згідно до даної теорії мають існувати зони компенсованих рівнів поблизу середини забороненої зони. Їх наявність пов'язана із різними дефектами, що присутні в кристалічній ґратці [40-41]. Схематично модель Девіса-Мотта зображена на Рисунку 2.3, де E_c та E_v – енергії, що відокремлюють зону локалізованих та делокалізованих станів.

В центрі даної зони може відбутися розщеплення на донорну та акцепторні зони, що призведе до закріплення рівню Фермі. Мотт висунув гіпотезу, щодо зменшення провідності на декілька порядків при переході від нелокалізованих до локалізованих станів. Інтервал енергій між E_c та E_v виступає у ролі певної щілини та називається щілиною провідності [41].

Відповідно до даної моделі в напівпровідниках можуть відбуватися 3 процеси, що зумовлюють провідність. Їх вклади у загальну провідність будуть домінувати в різних температурних інтервалах. За дуже низьких температур провідність може бути викликана термічно індукованим тунелюванням між станами на рівні Фермі. Закон провідності на цьому проміжку буде описуватися за формулою [39]:

$$\sigma = \sigma_0(T)e^{\left(-\frac{A}{T^4}\right)}, \quad (2.4)$$

де σ – провідність, См;

T – температура, К;

$$A = 2,1[a^3/kN(E_F)]^{\frac{1}{4}}, \text{ К}^{-1/4};$$

a – стала ґратки, см;

k – стала Больцмана, $8,617 \times 10^{-5}$ еВ/К;

$N(E_F)$ – концентрація пасток заряду на рівні Фермі, $\text{eV} \cdot \text{см}^{-3}$.

Вираз (2.4) носить назву закон Девіса-Мотта [39].

При збільшенні температури дедалі більшу роль починають відігравати носії заряду, що збуджуються в локалізованих станах у хвостах. Ці носії можуть приймати участь у переносі заряду тільки за допомогою стрибкового механізму. На даному температурному проміжку залежність приймає вигляд [39]:

$$\sigma_{\text{стр}} = \sigma_{0\text{стр}} kT / (E_C - E_A) C_0 e^{\left(\frac{E_A - E_F + W}{kT}\right)}, \quad (2.5)$$

$$\text{де } C_0 = 1 - e^{\frac{kT}{e} \left(\frac{-E_C - E_A}{kT}\right)} \left(1 + \frac{E_C - E_A}{kT}\right);$$

де σ - провідність, См;

T – температура, К;

e – заряд електрона, 1 еВ;

k – стала Больцмана, $8,617 \times 10^{-5}$ еВ/К;

E_C – енергія рівня провідності, еВ;

E_A – енергія акцепторного рівня, еВ;

W – енергія активації, еВ.

Якщо й надалі збільшувати температуру, тоді основним процесом переносу заряду стане збудження носіїв заряду через щілину рухливості в область делокалізованих станів, де рухливість носіїв значно вища [39-40].

$$\sigma = C_1 e^{\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.6)$$

де $C_1 = eN(E_C)$;

σ - провідність, См;

E_C – енергія зони провідності, eВ;

E_F – енергія Фермі, eВ;

e -заряд електрона, 1eВ;

$N(E_C)$ -густина станів у зоні провідності, eВ·см⁻³;

T – температура, К;

k – стала Больцмана, $8,617 \times 10^{-5}$ eВ/К.

2.4 Роль тонких плівок у сонячних комірках

2.4.1 Загальні відомості та принцип функціонування сонячних комірок

Сонячні панелі – це напівпровідникові пристрої, які безпосередньо переробляють енергію отриману від сонячного випромінювання у постійний струм (на відміну від сонячних колекторів, які нагріваються за рахунок опромінення сонцем та перетворюють вже теплову енергію). Сонячні панелі складаються з окремих сонячних комірок, які під'єднуються до спільної інтегральної схеми, що виконує функцію подальшого транспортування заряду [41].

Принцип роботи сонячних елементів заснований на утворенні електронно-діркових пар у двох різних шарах напівпровідників із різними типами провідності. Це необхідно задля формування р-n переходу вздовж площини їх контакту [41]. На даний момент найбільш розповсюдженим матеріалом для виготовлення сонячних комірок є кремній, який легується елементами III групи у якості акцепторної домішки для формування р-типу, та елементами V групи як донорною домішкою для створення напівпровідника n-типу.

Для розуміння принципу роботи сонячних елементів розглянемо найпростіший варіант інтерфейсу, що зображено на Рисунку 2.4. Він складається з двох напівпровідникових матеріалів із різним типом провідності. У шарі n-типу є надлишок електронів, а в шарі р-типу - надлишок позитивно заряджених дірок. Навколо переходу створюється зона збіднення двох шарів, де електрони з одного боку заповнюють дірки з іншого боку [42-43].

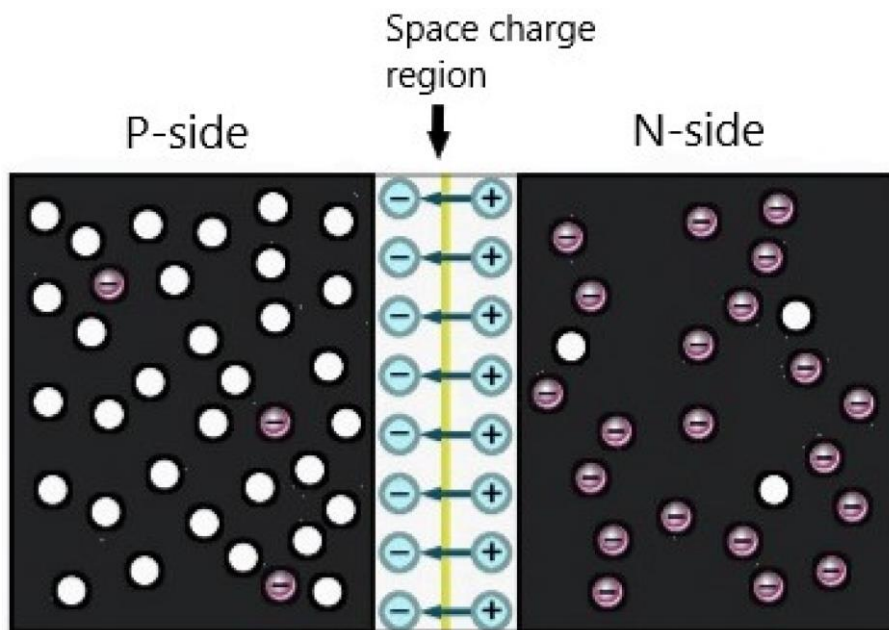


Рисунок 2.4 - Схематичне зображення сонячної комірки [44]

Конструкція сонячних елементів призначена для перетворення сонячного світла в електричний струм. У результаті опромінення фотони передають свою енергію електронам та переводять їх у збуджений стан, створюючи таким чином електронно-діркові пари. Оскільки електрони переходять з одного шару в інший завдяки фотоефекту це створює різницю потенціалів і забезпечує енергією зовнішній ланцюг. У цьому процесі для досягнення ефективного фотоелектричного перетворення енергії необхідно щоб одночасно виконувались наступні умови:

- поглинання сонячного випромінювання;
- генерація носіїв заряду (електронно-діркових пар);
- розділення протилежно заряджених вільних носіїв до їх рекомбінації;
- збір фотогенерованих носіїв заряду через електричні контакти і проходження їх через зовнішній ланцюг для створення корисного електричного струму [39, 42-43].

Величина струму, що створюється в комірці, залежить також від таких факторів, як розмір комірки, якість джерела світла та матеріали, з яких виготовлено пристрій.

2.4.2 Параметри та вимоги до сонячних елементів

Основні вимоги до матеріалів для виготовлення сонячних комірок:

- наявність прямозонної структури;
- для шару в якому відбувається фотогенерація необхідно щоб ширина забороненої зони була в межах від 1,1 до 1,7 еВ;
- покривний шар повинен мати високий коефіцієнт пропускання світла в ультрафіолетовому діапазоні;
- виготовлення плівок має гарно відтворюватися наявними технологіями;
- матеріал має бути нетоксичним;
- придатність до використання у системах великої площі;
- матеріал має забезпечувати гарні показники фотоперетворення та мати змогу до довгострокового використання [41, 45].

Ефективність сонячних елементів вимірюється за допомогою різних параметрів. Існує чотири важливі параметри, які слід враховувати для пристрою сонячної батареї.

Напруга холостого ходу (V_{OC}): Це напруга, що вимірюється коли зовнішній ланцюг знаходиться у розімкнутому стані або коли у зовнішньому ланцюзі немає струму. Напруга відкритого контуру сонячного елемента з бар'єром Шотткі задається як [44]:

$$V_{OC} = n[\Phi_b + \frac{kT}{e} \times \ln(\frac{J_{sc}}{AT^2})], \quad (2.7)$$

де n - коефіцієнт ідеальності діода,

Φ_b – густина потоку фотонів, Вт/м²;

J_{sc} – густина струму короткого замикання, А/м²;

A – площа поверхні р-п переходу, м²;

T – температура, К.

Напруга холостого ходу, яка може бути згенерована з конкретного переходу, залежить від електронних властивостей інтерфейсу. На V_{OC} також впливає температура комірки. Завдяки мінімізації теплового збудження носіїв заряду, значення V_{OC} зростає зі зниженням температури.

Густина струму короткого замикання (J_{sc}): Це щільність струму що виникає при короткому замиканні двох контактів або коли на обох контактах нульова напруга. Густина струму короткого замикання густина струму короткого замикання задається як [44]:

$$J_{sc} = I_{sc} / A, \quad (2.8)$$

де I_{sc} - струм короткого замикання, А;

A – площа контакту, м².

Однак густина струму короткого замикання залежить від кількості фотозгенерованих носіїв заряду та швидкості їх розділення і збору в зовнішньому ланцюгу. Для того, щоб максимізувати значення густини струму, послідовний опір всього пристрою повинен бути мінімальним.

Коефіцієнт заповнення або фактор кривої (FF): Це частка визначена для позначення форми кривої або частки електричної енергії, яка може бути отримана від сонячного елемента [44]:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (2.9)$$

де I_m – сила струму в максимальній потужності P_m , А;

V_m – сила струму в максимальній потужності P_m , В;

P_m – максимальна потужність, Вт;

J_{sc} – густина струму короткого замикання, А/м²;

V_{OC} – напруга відкритого контура, В.

Коефіцієнт перетворення (η): Ефективність перетворення сонячного елемента визначається як відсоток від максимальної вихідної електричної потужності до потужності падаючого світла. Він може бути представлений за допомогою наступної формули [44]:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}, \quad (2.10)$$

де P_m – максимальна потужність, Вт;

V_{oc} – напруга холостого ходу, В;

J_{sc} – густина струму короткого замикання, А/м²;

FF – коефіцієнт заповнення;

P_{in} – густина потужності падаючого випромінювання, 1 кВт/м².

ВИСНОВОК ДО 2-го РОЗДІЛУ

В даному розділі було розглянуто основні теоретичні відомості, які необхідні для подальшого розуміння викладених у дисертації матеріалів. Вони стосуються теоретичних засад процесу виготовлення досліджуваних зразків, а саме методу високочастотного реактивного магнетронного розпилення. Були показані закони провідності у різних температурних інтервалах, та механізми що їх спричиняють відповідно до моделі Мотта. Також було надано опис принципів функціонування сонячних елементів, виділені основні вимоги до них, та характеристики, що повною мірою їх описують, дають змогу аналізувати та порівнювати.

РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ

3.1 Методи дослідження структурних та оптичних характеристик плівок

3.1.1 Метод мас-спектроскопії

Мас-спектрометрія - метод дослідження речовини, заснований на визначенні відношення маси до заряду іонів, що утворюються при його іонізації. Істотна відмінність мас-спектрометрії від інших аналітичних фізико-хімічних методів полягає в тому, що оптичні, рентгенівські і деякі інші методи детектують випромінювання або поглинання енергії молекулами або атомами, а мас-спектрометрія має справу з самими частинками речовини. Перше, що треба зробити для того, щоб отримати мас-спектр – пройти процес іонізації.

Мас-спектрометрія вторинних іонів - метод хімічного аналізу поверхні, що полягає у іонізації молекулярних чи атомних монослоїв за допомогою бомбардування речовини сфокусованим пучком іонів. Зразок бомбардується пучком первинних іонів інертних газів (Ar^+ , Xe^+), кисню (O_2^+ , O^-), а також металів (Ga^+ , In^+ , Bi^+ , Cs^+ і ін.). При зіткненні первинного іона зі зразком, в останньому розвивається каскад атомних зіткнень, що викликає перемішування в при поверхневої області зразка і емісію в вакуум атомних частинок зразка з його верхніх 1 ... 3 атомних монослоїв. Ці вторинні частинки являють собою нейтральні, порушені або іонізовані атоми і атомні кластери. Позитивно чи негативно заряджені вторинні іони фокусуються і потрапляють в мас-аналізатор, де вони поділяються відповідно відношення їх маси до заряду. Далі вони

потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів [46].

Класичний аналізатор на основі мас-спектрометрії вторинних іонів включає в себе:

- первинну іонну гармату, яка виробляє первинний іонний пучок;
- коліматор первинних іонів, що прискорює і зосереджують промінь на зразку (в деяких пристроях з можливістю відокремити первинні іони спеціальним фільтром або створити пульсацію променя);
- високовакуумну камеру, яка містить зразок і іонну лінзу для вилучення вторинних іонів;
- масовий аналізатор, що розділяє іони згідно їх відношенню заряду до маси;
- пристрій детектування іонів.

Існує кілька типів аналізу отриманих даних:

- загальний (валовий) аналіз елементного складу зразка, при якому записується мас-спектр (Залежність інтенсивності іонного струму від положення піку на шкалі мас), що характеризує елементний склад мішені;
- пошаровий аналіз - ерозійна здатність первинного пучка використовується для вимірювання концентраційних профілів: вимірюється зміна інтенсивності струму вторинних іонів даного відносини m / q в залежності від часу розпилення зразка;
- локальний аналіз (режим іонних зображень) використовується для визначення топографії розподілу елементів по поверхні зразка.

Як і будь-який метод досліджень, мас-спектрометрія вторинних іонів має свої переваги і недоліки. До плюсів можна віднести:

- аналізу піддаються будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики);
- реєструються всі елементи від водню до трансуранових;

- це одна з найбільш чутливих технік аналізу поверхонь, здатна виявити присутність елемента в діапазоні 1 частина на мільярд;
- можливість проводити пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині - близько 30 - 100 Å;
- ідентифікуються не тільки окремі елементи, але і їх хімічні з'єднання.

Щодо недоліків:

- труднощі точного кількісного визначення елементного складу зразка, пов'язана із залежністю ймовірності іонізації частинок від їх оточення;
- руйнівний вплив пучка первинних іонів на досліджуваний зразок, і як наслідок, виникнення ефектів пов'язаних з перемішуванням і сегрегацією елементів на поверхні [46-47].

3.1.2 Метод рентгенівської дифракції

Метод рентгенівської дифракції (англ. X-ray diffraction method) – метод дослідження структури кристалічної речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній ґратці. Даний метод дозволяє визначити ряд структурних параметрів речовини: розмір та форму елементарної комірки, її просторову групу, а також групу симетрії, до якої належить кристал. Рентгеноструктурний аналіз використовують задля дослідження рідин, газів, аморфних матеріалів, полімерів, металів та їх сплавів та інших органічних і неорганічних сполук. Метод рентгенівської дифракції вже тривалий час залишається найбільш розповсюдженим методом дослідження структури речовини завдяки своїй малої вартості та відносної простоти.

Вперше явище дифракції рентгенівських променів на кристалах спостерігала група німецьких фізиків на чолі з Максом фон Лауе у 1912 році.

Вони спостерігали появу на фотоплівці появу великої кількості регулярно розташованих плям, які були утворені внаслідок проходження вузького пучка рентгенівських променів крізь нерухомий кристал. У 1913 році Г. В. Вульф і Лоренс Брегг незалежно один від одного запропонували теоретичне пояснення даного ефекту. Вони показали, що дифракційні промені можна розглядати як віддзеркалення падаючого променя від однієї з багатьох кристалографічних площин. У 1916 році Петер Дебай разом з Паулем Шеррером розробили перший метод дослідження структури матеріалів, що базується на явищі рентгенівської дифракції.

В основі даного методу лежить явище розсіяння рентгенівських променів на вузлах кристалічної ґратки. Кристал являє сукупність паралельних кристалографічних площин розташованих на відстані d одна від одної. В межах однієї площини кристал зберігає періодичну структуру. Падаючий промінь відбивається від атому під кутом, який дорівнює куту падіння. Умовою того, що розсіяні промені в результаті інтерференції дадуть максимум є те, що оптична різниця ходу цих променів буде дорівнювати цілій кількості довжин хвиль [47]. На Рисунку 3.1. зображено принципову схему дифракції. Виділені жирною лінією відрізки BA_2 та A_2C є оптичною різницею ходу.

З цих міркувань отримуємо закон Вульфа-Брегга [47]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

де d – відстань між площинами, нм;

θ – кут падіння променів ;

n – ціле число;

λ – довжина хвилі, нм.

Проаналізувавши даний вираз отримаємо наступне:

$$2d \geq n\lambda. \quad (3.2)$$

Рівняння (3.2) накладає певні обмеження на довжину хвилі. Оскільки $d \sim 1 \text{ \AA}$, то для наявності ефекту необхідне або рентгенівське, або гамма-випромінювання. Умова Вульфа-Брегга дозволяє визначити міжплощинні відстані d в кристалі, оскільки λ зазвичай відома, а кут θ (Бреггівський кут) можна виміряти експериментально.

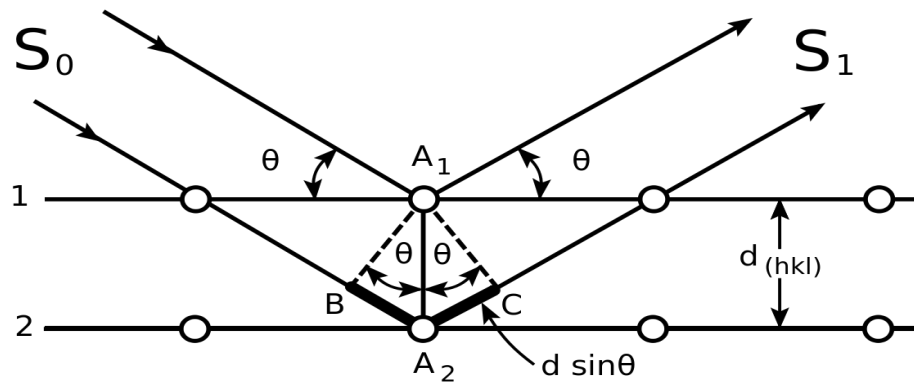


Рисунок 3.1 - Дифракція Вульфа-Брегга. S_0 - падаючий промінь, S_1 - відбитий промінь, θ - кут падіння, d - відстань між площинами [47]

Більш загальний випадок рівняння Вульфа-Брегга для тривимірного кристалу є умова Лауе [47]:

$$\begin{aligned} a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де a, b, c – періоди кристалічної решітки по трьох осях, нм;

$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – кути, утворені падаючим променем з осями кристала;

α, β, γ – кути, утворені розсіяним променем з осями кристала;

h, k, l – цілі числа;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм.

Інтенсивність дифрагованого променя визначається атомними факторами (здатністю ізолюваного атома когерентно розсіювати рентгенівське

випромінювання, яка залежать від електронної щільності атомів) і структурним фактором (здатністю однієї елементарної комірки кристала когерентно розсіювати рентгенівське випромінювання, яка залежить від розташування атомів в елементарній комірці), а також інтенсивністю теплових коливань атомів кристалічної решітки. На неї впливають також розміри і форма об'єкта, ступінь досконалості кристала та інші характеристики.

Структурний фактор $F(h, k, l)$ визначається як сума атомних факторів з урахуванням наявних просторових зрушень фаз між хвилями, розсіяними різними атомами. Він залежить від числа атомів в елементарній комірці та їх координат. Інтенсивність $I(h, k, l)$ дифракційного максимуму з індексами h, k, l пропорційна квадрату модуля відповідного структурного фактору [47]:

$$I(h,k,l) \sim |F(h, k, l)|^2. \quad (3.4)$$

Зв'язок структурного чинника з індивідуальними властивостями кожної кристалічної структури лежить в основі структурних досліджень кристалів. Так, в залежності від симетрії розташування атомів в елементарній кристалічній комірці в тих чи інших з дозволених умовою Брегга-Вульфа напрямках розсіяні атомами хвилі можуть взаємно погаситися, так що інтенсивності $I(h, k, l)$ відповідних дифракційних максимумів звертаються в нуль. По тому, які саме дифракційні максимуми зникли, можна визначити просторову групу симетрії кристала. Знаючи структурні чинники для дифракційних відображень h, k, l , можна побудувати розподіл електронної густини кристала.

На сьогоднішній день існує багато різних методів, що базуються на рентгенівській дифракції. Методи різняться в залежності від типу досліджуваного матеріалу та фінальним набором отриманих даних. Більшість методів полягають у ідентифікації фаз та кількісного складу фазового складу речовини. Для цього зразок опромінюють пучком монохроматичних (зазвичай) рентгенівських променів при цьому обертаючи його. Таким чином змінюють кут падіння променів θ , внаслідок чого умови закону Брегга задовольняються

почергово для різних систем площин в полікристалічному матеріалі, в результаті чого, на дифрактограмі досліджуваного речовини послідовно, зі зміною кута, з'являються рентгенівські рефлекси – піки (лінії дифрактограми) з явним максимумом. Координати і висота піків характеризують досліджувану речовину.

Основними елементами такої установки є джерело випромінювання та детектор вихідного випромінювання. Інші елементи схеми є опціональними та слугують для направлення, фокусування та оптимізації параметрів променів для подальшого детектування і аналізу. У якості джерела випромінювання виступають рентгенівські трубки, а в якості детектору – дифрактометри.

Дифрактограма містить піки від всіх фаз зразка незалежно від їх числа. Кожній фазі зразка відповідають свої піки дифракції рентгенівського випромінювання. Гострі піки отримані від кристалічних фаз зразка, а нелінійний фон – від аморфної фази. Відповідно до положення піків дифрактограми визначають, які кристалічні фази присутні в зразку тобто відбувається ідентифікація фаз. Ідентифікація досягається шляхом знаходження в базі даних таких же рентгенівських піків, як на дифрактограмі досліджуваного зразка. По інтенсивності піків виробляють кількісний аналіз кристалічних фаз, тобто визначають концентрацію кожної кристалічної фази зразка. За інтенсивністю нелінійного фону визначають сумарний вміст аморфних фаз.

3.2 Методи дослідження електрофізичних властивостей плівок

3.2.1 Чотирьохзондовий метод

Найбільш поширеним способом контролю якості напівпровідникових матеріалів є чотирьохзондовий метод вимірювання питомого опору. Застосування цього методу обумовлено його високими метрологічними показниками, простотою конструкції вимірювальних пристроїв, можливістю проведення вимірювань питомого опору як об'ємних монокристалів самих різноманітних форм і розмірів, так і так і напівпровідникових шарів в різного типу шаруватих структурах.

Умови застосування методу:

- зонди розташовуються на плоскій поверхні однорідного зразка напівнескінченного об'єму;
- в об'ємі зразку відсутня інжекція електронів або дірок;
- матеріал зонду не повинен хімічно реагувати з напівпровідниковим матеріалом [38].

Чотирьохзондовий метод базується на явищі розтікання струму в точці контакту металічного зонду з напівпровідником. На поверхні зразку найчастіше зонди розташовуються впродовж однієї лінії (Рисунок 3.2). Через одну пару контактів (зазвичай для цього слугують крайні зонди 1, 4) пропускають струм I , а між іншими двома контактами (внутрішніми зондами 2, 3) вимірюють різницю потенціалів U .

У загальному випадку зонди можуть бути розташовані довільним чином, але існують рекомендації, згідно з якими зручно розташовувати зонди або вздовж однієї лінії на однаковій відстані один від одного, або у вершинах квадрату. До того ж бажано розташовувати зонди від країв зразку на відстані яка не менше п'ятикратної відстані між самими зондами.

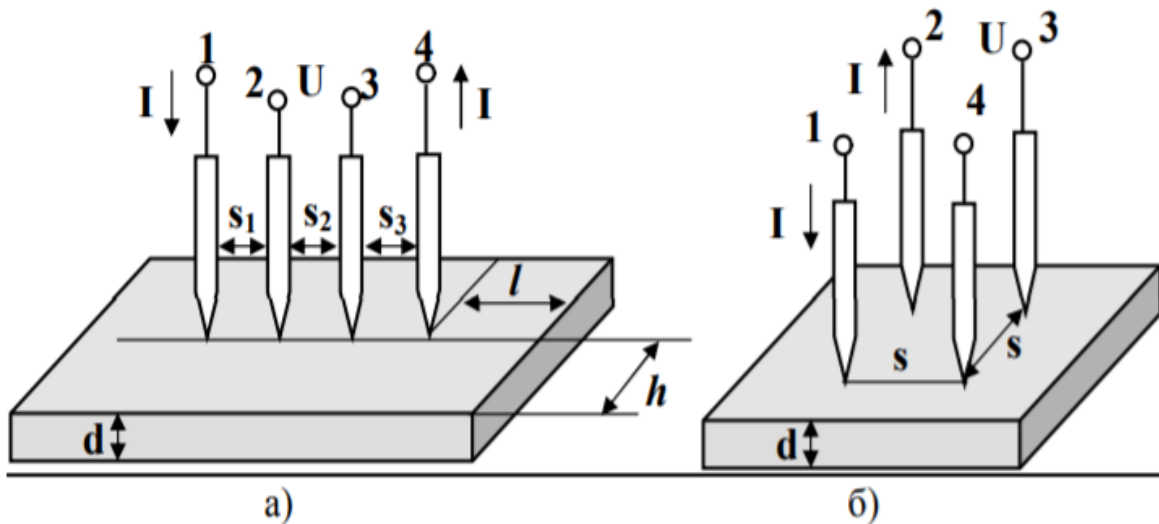


Рисунок 3.2 - Схеми розташування зондів при чотирьохзондовому методі.

а) – розташування зондів в лінію, б) розташування зондів у вершинах квадрату [48]

Розглянемо застосування чотирьохзондового методу на прикладі двошарової структури. Якщо реалізуються умови $s \gg d_1$ та $s \gg d_2$ (Рисунок 3.2), а границі зразку віддалені у нескінченність, тоді два шари структури по відношенню до бокових зондів під'єднані паралельно, що приводить нас до того, що буде виконуватись наступне співвідношення:

$$(\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2)^{-1} = \pi \left(\frac{1}{\ln \ln 2} \right) \frac{U}{I}, \quad (3.5)$$

де σ_i – питома провідність відповідного шару, См \times м;

d_i – товщина відповідного шару, м;

U – прикладена напруга, В;

I – струм, що протікає, А.

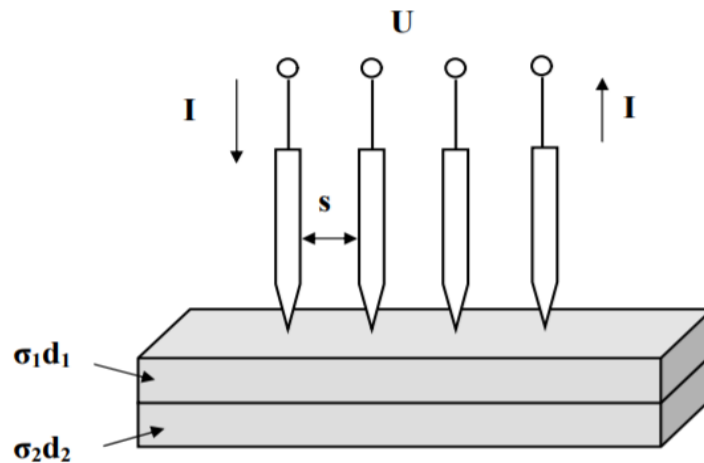


Рисунок 3.3 - Реалізація чотирьохзондового методу для дослідження двошарової структури. I – сила струму, U - напруга, s - відстань між зондами, σ_i - провідність відповідної пластини, d_i - її товщина [48]

За умови, що провідність одного з шарів (наприклад першого) настільки велика, що $\sigma_1 d_1 \gg \sigma_2 d_2$, тоді другий шар не буде впливати на проходження струму в структурі, та в результаті вимірів можна буде визначити питомий опір лише першого шару [48]:

$$\rho_1 = \pi d_1 \left(\frac{1}{\ln 2} \right) \frac{U}{I}, \quad (3.6)$$

де ρ – питомий опір шару, Ом \times м;

d – товщина шару, м;

U – прикладена напруга, В;

I – струм, що протікає, А.

Якщо шари мають різний тип провідності, то на їх границі буде утворюватись р-п-перехід, який буде перешкоджати проходженню струму в нижній шар. Це дозволяє за допомогою формули (3.6) обчислювати питомий опір верхнього шару. Для остаточного використання формулу (3.6) необхідно модернізувати введенням уточнюючих коефіцієнтів задля врахування геометричної форми, розмірів шарів та наявності крайових ефектів.

3.2.2 Визначення рухливості носіїв заряду та концентрація легування в тонких плівках

Метод Ван дер Пау – різновид чотирьохзондового способу вимірювання величини питомого опору зразка довільної форми. Його застосовують для вимірювання параметрів двовимірних зразків довільної форми. Його топологія повинна задовольняти наступним умовам: товщина повинна бути набагато менше, ніж відстань між контактами, і електроди мають розміщуватися по його периметру.

Проведені виміри дозволяють розрахувати такі властивості матеріалу:

- питомий опір матеріалу;
- тип провідності;
- концентрацію основних носіїв заряду;
- рухливість основних носіїв струму;
- однорідність легування зразку.

Для використання методу Ван дер Пау товщина зразка повинна бути значно меншою, ніж його ширина і довжина. Для вимірювань потрібна наявність чотирьох омичних контактів, поміщених на краях зразка. Контакти повинні бути нескінченно малими. Фактично вони повинні бути якомога менше, оскільки помилка призводить до поправок порядку $\frac{d}{l}$, де d - середній діаметр контакту та l - відстань між контактами. Для зменшення помилки в обчисленнях бажано використовувати симетричний зразок (квадратної або круглої форми).

3.2.2.1 Вимірювання питомого електричного опору методом Ван дер Пау

Для вимірювання питомого опору на границі по контуру зразка товщиною t формуються точкові контакти А – В – С – D (Рисунок 3.4). Від контакту А до контакту В збуджується струм I_{AB} . Між контактами D і С виникає різниця потенціалів $U_{DC} = -U_{CD} = U_D - U_C$. Таким чином опір між ними [48]:

$$R_{AB,DC} = \frac{U_{DC}}{I_{AB}} = \frac{U_D - U_C}{I_{AB}}, \quad (3.7)$$

де $R_{AB,DC}$ – електричний опір між відповідними точками, Ом;

U_{DC} – різниця потенціалів між відповідними точками, В;

I_{AB} – сила струму, що протікає між відповідними точками, А.

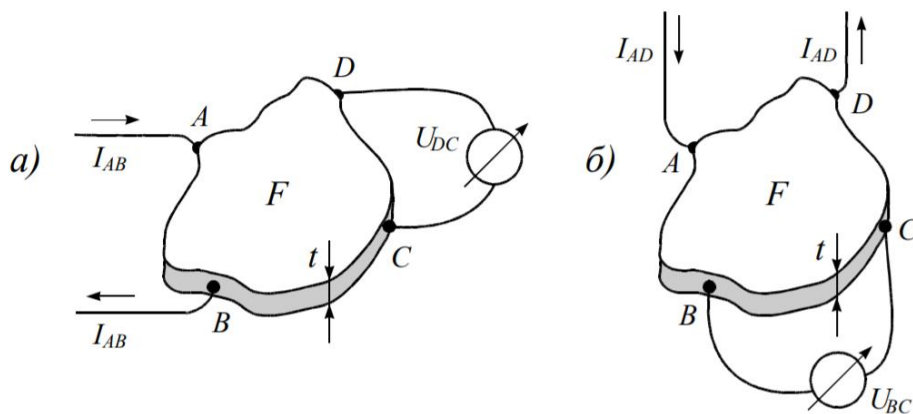


Рисунок 3.4 - Схема розміщення контактних зондів для вимірювання питомого опору плоскої плівки методом Ван дер Пау [48]

Якщо від контакту А до D збуджується струм I_{AD} , а між В та С вимірюється різниця електричних потенціалів $U_{BC} = -U_{CB} = U_B - U_C$, тоді опір:

$$R_{AD,BC} = \frac{U_{BC}}{I_{AD}} = \frac{U_B - U_C}{I_{AD}}. \quad (3.8)$$

Ван дер Пау довів, що питомий електричний опір ρ плоскої плівки з товщиною t визначається з трансцендентного рівняння [48]:

$$\exp\left(-\pi \frac{t}{\rho} R_{AB,DC}\right) + \exp\left(-\pi \frac{t}{\rho} R_{AD,BC}\right) = 1, \quad (3.9)$$

де ρ – питомий електричний опір, Ом×м;

t – товщина зразка, м.

Після вимірювання опорів $R_{AB,DC}$ і $R_{AD,BC}$ для одного зразку із виразу (3.9) обчислюється його питомий опір ρ . Внаслідок однорідності та ізотропності зразку відношення $R_{AB,DC}/R_{AD,BC}$ має дорівнювати одиниці. Якщо в умовах досліду дане співвідношення виявляється більше двох, то зазвичай замінюють контакти. Якщо це не допомагає, то з великою ймовірністю зразок має неоднорідне легування [48].

3.2.3 Вимірювання рухливості носіїв заряду методом ефекту Холла і визначення концентрації легування в тонких плівках

Для того щоб повною мірою проаналізувати характеристики досліджуваного об'єкту не достатньо порахувати лише його питомий опір. Не менш важливими характеристиками є поверхнева концентрація носіїв

заряду та їх рухливість. Для цього використовують модифікацію чотирьохзондового методу, яка базується на ефекті Холла.

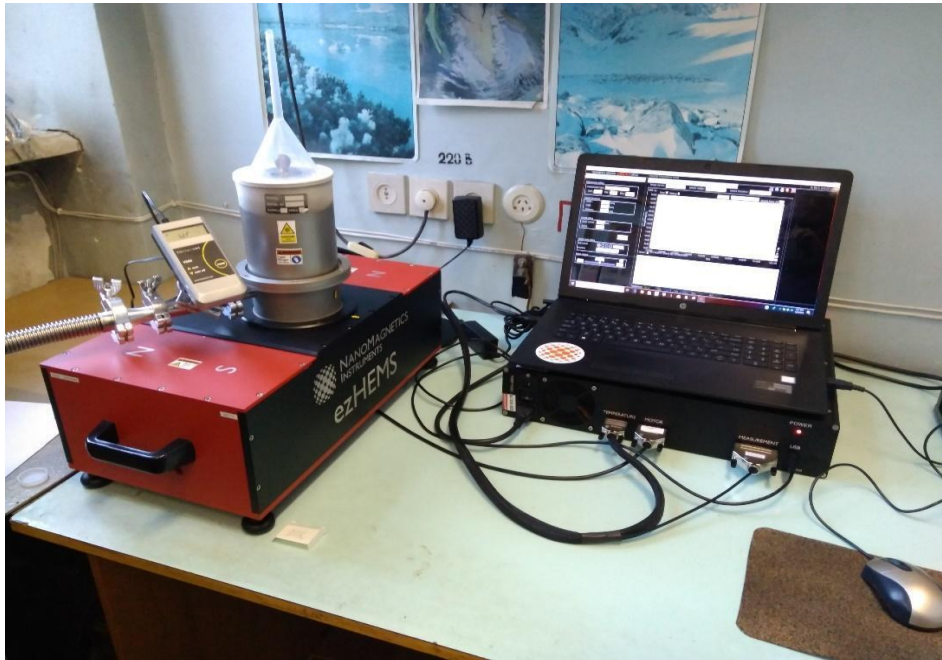


Рисунок 3.5 - Установка для проведення вимірювань методом Холла

При вимірюванні ефекту Холла в немагнітному зразку, що лежить в площині XOY (Рисунок 3.6), струм протікає через точку A та витікає в точці C . Різниця електричних потенціалів $U_{BD} = U_B - U_D$ визначається між точками B і D .

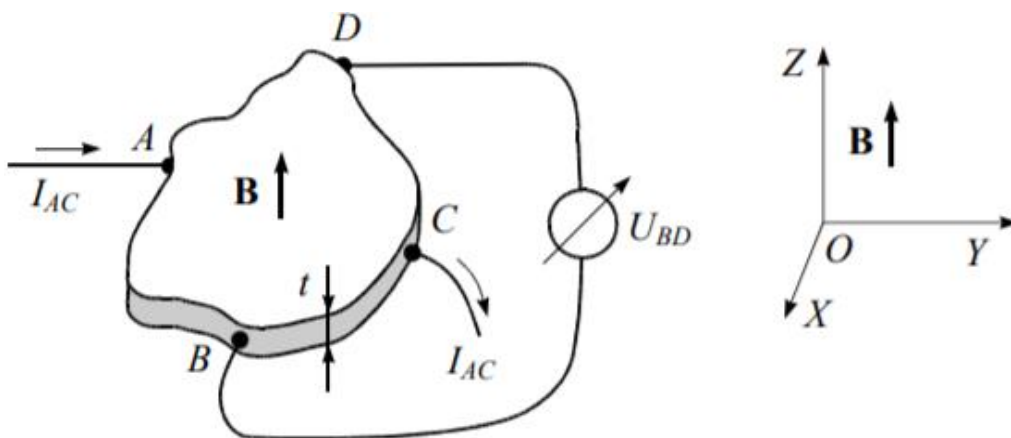


Рисунок 3.6 - Схема розташування електричних зондів при вимірюванні ефекту Холла [48]

Опір $R_{AC,BD} = \frac{U_{BD}}{I_{AC}}$ змінюється на величину $\Delta R_{AC,BD}$, якщо перпендикулярно до зразка прикласти постійне магнітне поле $B = \tilde{\mu}H$, де $\tilde{\mu} = \mu_s \mu_0$ – магнітна проникність речовини, $\mu_s \approx 1$; $\mu_0 = 1,25 \frac{\text{мкГн}}{\text{м}}$ – магнітна стала; $|B|=B_z$. Внаслідок відхилення рухливих носіїв заряду зовнішнім магнітним полем протилежні краї зразку кінцевих розмірів заряджаються таким чином, що лінії струму залишаються незмінними. Електричні потенціали точок В і D змінюється під дією поля Холла $E_H = -R_H[J \times B]$, яке напрямлене перпендикулярно до густини струму, при тому що лінії струму не змінюються. Напряга Холла між точками В і D дорівнює $U_H = \Delta U_{BD} = R_H I_{AC} \frac{B_z}{t}$, де струм $I_{AC} = t \int_B^D J dn$. Для холлівського опору маємо [48]:

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{\Delta U_{BD}}{I_{AC}} = \frac{R_H B_z}{t}. \quad (3.10)$$

Звідки для коефіцієнта Холла R_H отримаємо:

$$R_H = t/B_z \Delta R_{AC,BD}, \quad (3.11)$$

де t – товщина зразку, м;

$\Delta R_{AC,BD}$ – холлівський опір, Ом \times м;

$|B|=B_z$ – модуль індукції зовнішнього однорідного в площині ХОУ магнітного поля з напруженістю \mathbf{H} , Г.

Визначивши коефіцієнт Холла ми можемо розрахувати рухливість та поверхневу концентрацію носіїв заряду. Рухливість буде визначатися за формулою наведеною нижче [48]:

$$\mu_H = |R_H|/\rho, \quad (3.12)$$

де ρ - питомий опір, Ом \times м;

а $|R_H|$ - значення коефіцієнту Холла за модулем, м³/Кл.

Поверхнева концентрація носіїв заряду n_s обчислюється наступним чином [48]:

$$n_s = \left| \frac{t}{1,602 \times 10^{-19} R_H} \right|, \quad (3.13)$$

де t – товщина зразку, м;

R_H – коефіцієнт Холла, м³/Кл.

3.2.4 Метод довгої лінії

Важливим параметром омичних контактів є їх контактний питомий опір ρ_c . Дана величина залежить від концентрації атомів легуючої домішки N . При концентрації $N > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ значення ρ_c визначається в основному тунельними процесами та бисто зменшується із підвищенням ступеня легування. При $N < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ протікання струму обумовлене термоемісією та ρ_c практично не залежить від легування.

Зазвичай для визначення перехідного питомого опору зондовими методами повний опір R_T між планарно розташованими контактними площадками, яке залежить як від опору контакту так і від опору напівпровідника. Враховуючи це, однією з основних задач під час розрахунків перехідного опору омичних контактів є визначення внеску напівпровідникового матеріалу у величину R_T . Для її вирішення застосовується метод довгої лінії (англ. Transmission Line Measurement method).

Вперше метод довгої лінії був запропонований В. Шоклі. Він базується на серії вимірів напруги між сусідніми контактами, які знаходяться на різних відстанях один від одного. Контакти розташовуються східним до методу Шоклі чином, для якого вірне наступне співвідношення: $d_i = k_i d_1$, де d_i - відстань між i -тим та $(i+1)$ контактами, k_i - цілочисельний коефіцієнт, d_1 - відстань між першим та другим контактами. Таким чином загальний опір R_t між двома контактами з довжиною L та шириною W , віддалених один від одного на відстань d , можна представити у вигляді функції від відстані d [50].

Для застосування методу довгої лінії на поверхню напівпровідника наносять ряд ізольованих контактів із довжиною L та шириною W таким чином, щоб відстань між двома сусідніми контактами d_i постійно зростала [50].

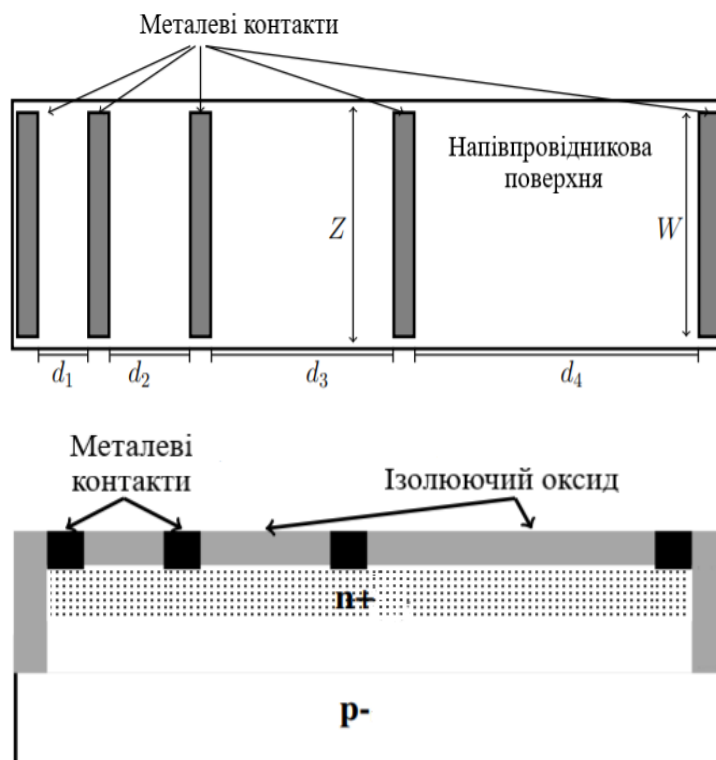


Рисунок 3.7 - Схема розміщення контактів на поверхні напівпровідникової структури для застосування методу довгої лінії. а) вид зверху б) бічний переріз [50]

Вимірюваний загальний опір буде складатися з декількох компонентів [50]:

$$R_T = 2R_m + 2R_C + R_S, \quad (3.14)$$

де R_m – опір металевого контакту, Ом;

R_S – опір напівпровідника, Ом;

R_C – опір контакту метал-напівпровідник, Ом.

В переважній більшості випадків вклад опору металу у загальний опір надзвичайно малий, тому їм можна знехтувати. Тоді отримаємо наступний вираз:

$$R_T = 2R_C + R_S. \quad (3.15)$$

В свою чергу опір напівпровідника можна розписати наступним чином $R_S = \frac{R_{SH}}{W} d$, де R_{SH} – поверхневий опір, d – відстань, W – ширина контакту. Підставивши це в рівняння отримаємо:

$$R_T = 2R_C + \frac{R_{SH}}{W} d. \quad (3.16)$$

Проводячи серію вимірів загального опору між різними контактами ми отримуємо можливість побудувати графік $R_T(d)$ (Рисунок.3.8). Як видно з формули (3.16) кут нахилу даного графіку дозволяє визначити поверхневий опір R_{SH} , а перетин з віссю ординат – опір контакту R_C . Знаючи значення R_C ми можемо знайти питомий контактний опір скориставшись формулою $\rho_c = R_C L W$ [50].

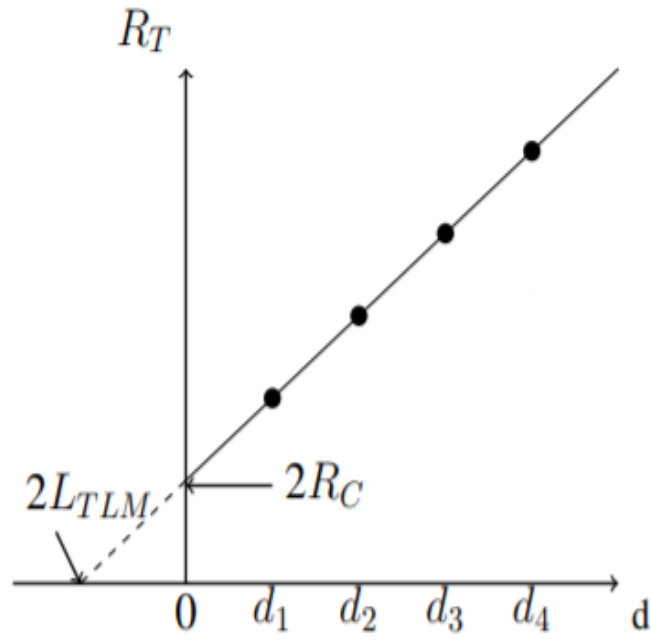


Рисунок 3.8 - Графік залежності загального опору від відстані між контактами [50]

ВИСНОВОК ДО 3-го РОЗДІЛУ

В даному розділі було розглянуто теоретичні засади методів дослідження структурних та електрофізичних властивостей тонких плівок ZnO. А саме:

- метод мас-спектроскопії, який дозволяє визначити якісний та кількісний склад досліджуваного зразку;
- метод рентгенівської дифракції, що дає уявлення про структуру та симетрію кристалу;
- метод Ван дер Пау та метод Холла за допомогою яких визначається питомий електричний опір, рухливість носіїв заряду та концентрація легуючої домішки;
- метод довгої лінії, який дає уявлення щодо однорідності легування напівпровідника та дозволяє розрахувати питомий електричний опір.

РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

4.1 Технологія виготовлення плівок ZnO:H методом

Для осадження тонких плівок методом ВЧ-магнетронного розпилення використовувалась вакуумна установка КАТОД-1М. Загальний вигляд установки та її характеристики наведено у додатку А Опис установки КАТОД-1М.

Плівки ZnO були осаджені на кремнієву та оксид кремнієву підкладки за допомогою ВЧ (13.56 MHz) магнетронного розпорошення. Спресований порошок ZnO (чистота - 99.9%, розмір зерен - 5 мкм) був використаний, як мішень для розпорошення. Порошкова мішень має декілька позитивних властивостей порівняно з традиційним спеченим матеріалом, особливо для продукції широкого використання: низька ціна; немає меж для розміру і форми мішені; майже 100 % ефективність використання матеріалу. Мішень для розпорошення була виготовлена пресуванням порошку ZnO до шару товщини 6-7 мм, який був завантажений в утримувач із нержавіючий сталі діаметром 160 мм, закріплений на катоді. Камера для розпорошення була відкачана до базового вакууму $3 \cdot 10^{-4}$ Па після чого був введений робочий – чистий аргон або суміш аргону і метану чи аргону і водню, підтримуючи вакуум у камері 10^{-1} Па (див. Таблицю 4.1).

Водень був добавлений для з'ясування впливу водню на легування плівки ZnO порівняно із метаном. З метою дослідження впливу умов осадження плівки на її структурні характеристики зразки виготовлялися не тільки у різних атмосферах, а й з різними потужностями ВЧ розряду та часом осадження. Для даної партія потужність знаходилась у діапазоні 144-235 Вт із часом осадження в 90 або 120 хв.

Таблиця 4.1 - Умови осадження тонких плівок ZnO:H серії K038*

Зразок	Потік газу, см ³ /хв			Потужність, Вт	Час осаджен- ня, хв
	Ar	CH ₄	H ₂		
K0380	20	1,1	-	126	90
K0381	20	2,0	-	140	90
K0382	20	4,0	-	150	90
K0383	20		4,2	145	90
K0384	20		2,0	144	90
K0385	20		1,1	155	90

4.2 Структурні характеристики досліджуваних зразків

Морфологія поверхні зразків плівок ZnO була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Tescan Lyra3 GM в Інституті електроніки і фотоніки ЧАН (Прага, Чехія). Рисунок 4.1 демонструє поверхневу морфологію і морфологію плівок ZnO на сколі, які були осаджені в атмосфері Ar або Ar/CH₄. Поверхня зразків осаджених в аргоні виявляє нерегулярну структуру безформних зерен розміром 50 нм і менше. Додавання метану до аргону призводить до збільшення розмірів зерен до 200 нм (Рисунок 4.1 (г, д)). Переріз легованої і нелегованої плівки ZnO показує майже однакову товщину, що свідчить про відсутність зв'язка поверхневої морфології із «ефектом товщини».

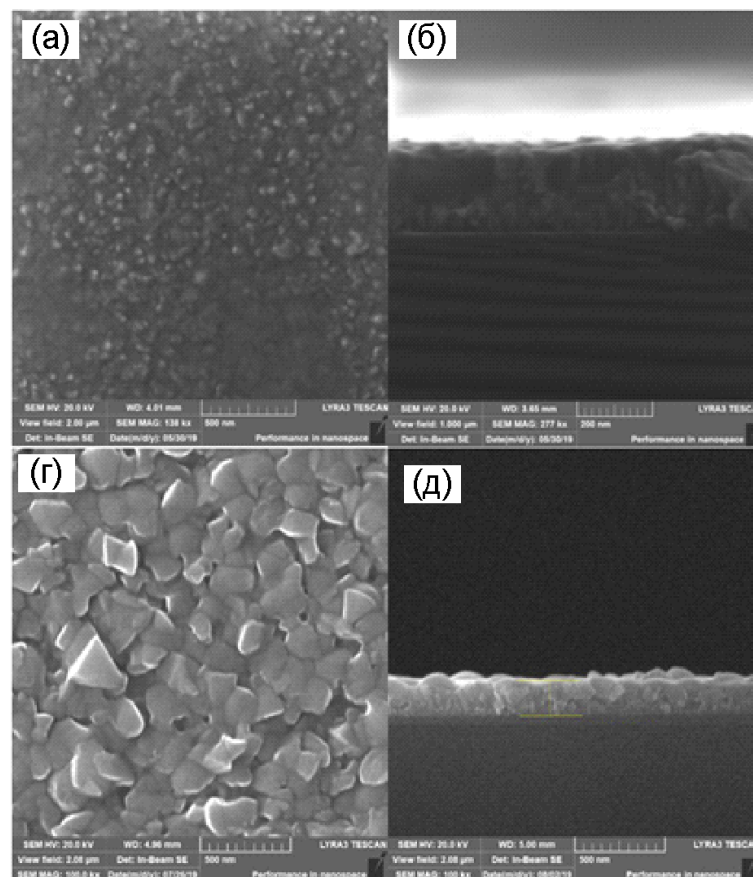


Рисунок 4.1 - Зображення, отримані скануючою електронною мікроскопією поверхні і сколу плівок ZnO на кремнієвій підкладці, осаджених в атмосфері газу Ar (а, б) і Ar/CH₄ (г, д)

Структура осаджених плівок досліджувалась за допомогою метода рентгенівської дифракції. На дифрактограмах плівок ZnO, які були отримані в атмосфері аргону (Рисунок 4.2 (а)) в області 30-40 градусів спостерігається класичний триплет гексагонального ZnO з параметрами $a=3.2568\text{\AA}$, та $c=5.2125\text{\AA}$. Пік на 34.43° , що відповідає рефлексу (002) набагато інтенсивніший рефлексу (101) на 36.18° , що є нетиповим для полікристалічного стану. Це пояснюється наявністю текстури в напрямі (002).

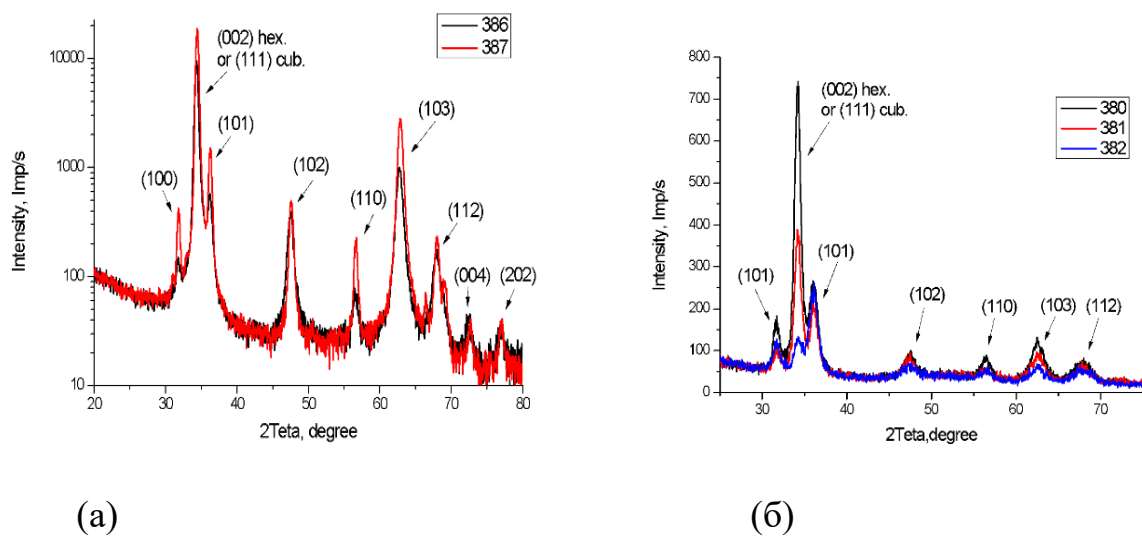


Рисунок 4.2 - Дифрактограми XRD плівок ZnO отриманих в атмосфері: (а) аргону і (б) метану

Для плівок ZnO, отриманих за різних тисків метану на дифрактограмах зразків №№380-382 (Рисунок 4.2(б)) йде поступове зменшення інтенсивності піку на 34.43° що свідчить про зникнення текстури в плівці. В зразку №382, який отримано за максимальної концентрації метану, спостерігається майже 100% полікристалічна гексагональна фаза. Для зразків із різними тисками водню такого ефекту не спостерігається.

На Рисунку 4.3 представлені профілі вуглецю і водню, що були отримані методом вторинної іонної мас-спектроскопії (ВІМС) на плівках ZnO (структур

ZnO/Si), які були осаджені в різних атмосферах. На Рисунку 4.3(а) представлені результати профілювання водню у плівках ZnO висаджених у різної газової атмосфері. Концентрація водню в плівці ZnO, що осаджена в атмосфері суміші метану і аргону у 2-4 рази більша ніж у плівці, що була осаджена в атмосфері суміші водню і аргону і досягала концентрації 10^{21} ат/см³ у зразках КО382 з концентрацією метану у суміші 20%. Рисунок 4.3(б) демонструє наявність додаткового вуглецю в об'ємі плівок ZnO, що були висаджені в атмосфері суміші аргону і метану.

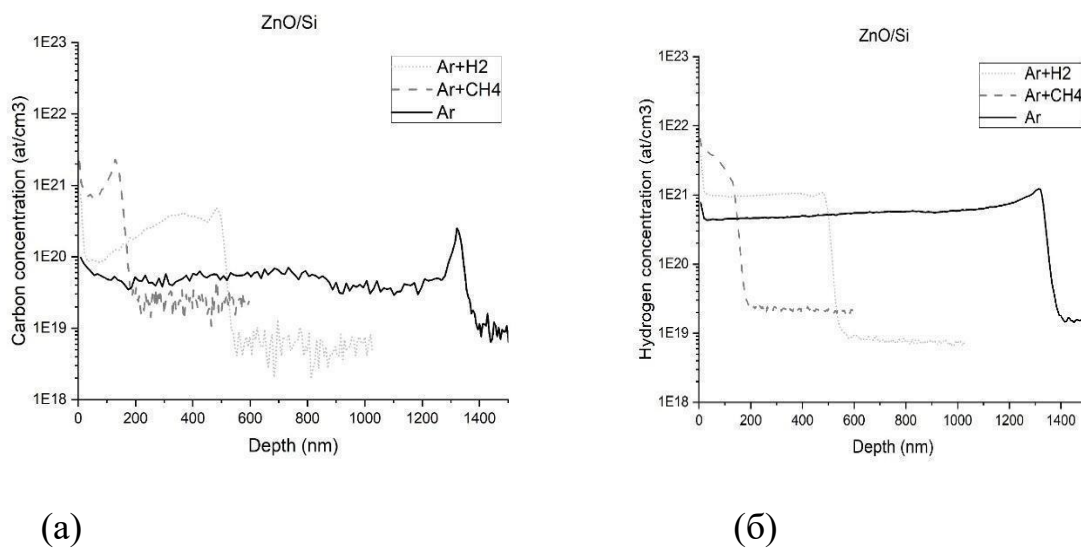


Рисунок 4.3 - Прокалібровані профілі ВІМС плівок ZnO, які були отримані у різних газових середовищах:(а) профілі водню; (б) профілі вуглецю

4.3 Оптичні властивості тонких плівок ZnO:H

Визначення оптичних параметрів коефіцієнта заломлення n і умовної частини коефіцієнта заломлення k було проведено із спектральних еліпсометричних вимірювань в діапазоні енергій від 0.6 до 5 еВ. Аналіз еліпсометричних спектрів проводився у рамках двухшарової моделі: поверхнева шорсткість і головний шар. Поверхнева шорсткість моделювалась в рамках теорії ефективного середовища Бруггемана: порожнечі з додаванням ZnO з параметрами, що і в головному шарі. Параметри головного шару описувались моделлю Тангу (Tanguy), яка враховує вільні і зв'язані екситони з компонентою Друде, що враховує взаємодію світла із вільними носіями. Результати розрахунків представлені на Рисунку 4.4 (а, б).

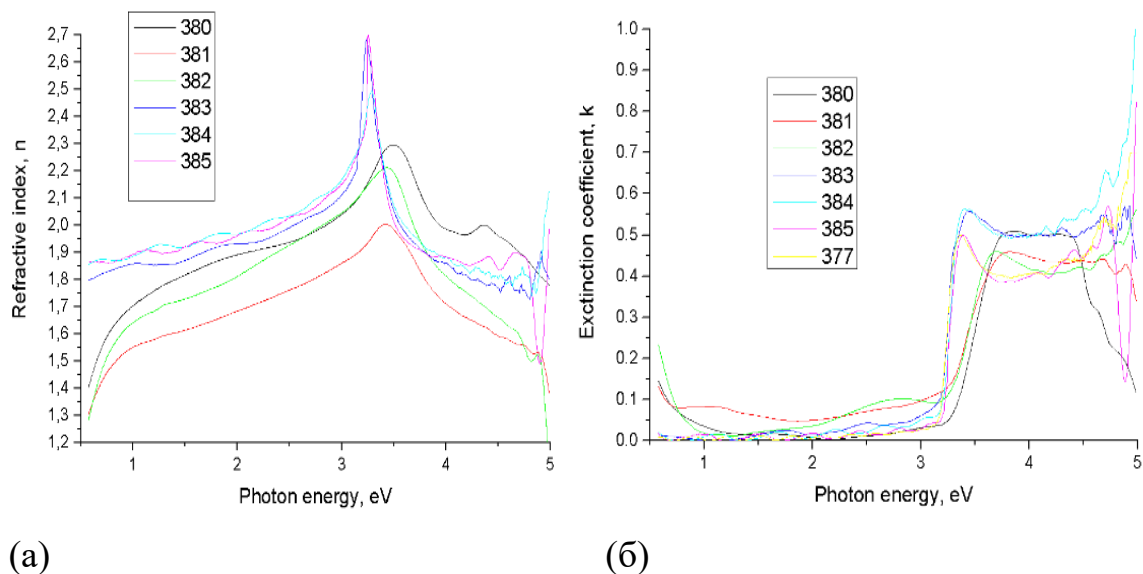


Рисунок 4.4 - Залежність коефіцієнта відбивання (а) і екстинкції (б) від енергії фотонів.

На основі визначених таким чином k , було вираховано коефіцієнт поглинання плівки $\alpha = 4\pi k/\lambda$, який використовувався для побудови залежностей Таунца (Рисунок 4.5(а)) і на їх базі було розраховано ширини забороненої зони

Ег. Ширини забороненої зони, які були отримані із залежностей Таунца і із моделі Танга представлені в Таблиці 4.2.

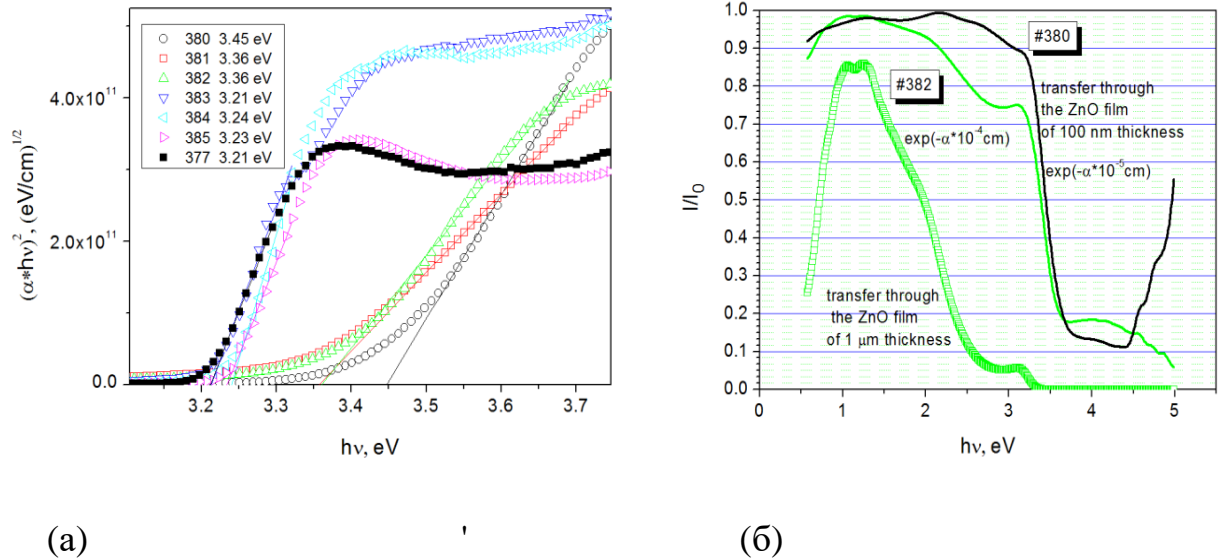


Рисунок 4.5 - Графічна залежність Таунца (а) і Проходження світла крізь плівки КО380 і КО382 різної товщини (б)

Таблиця 4.2 - Ширини забороненої зони для різних плівок ZnO, яка визначена оптичними методами

Зразок КО	Е _g , як параметр підгонки в моделі Тангу, еВ	Е _g , визначена із графіка в осях Таунца, еВ
381	3.651	3.36
382	3.651	3.36
383	3.471	3.21
384	3.436	3.24
385	3.3534	3.23

Дані Таблиці 4.2 свідчать, що плівки осаджені у суміші аргону з метаном дають збільшення забороненої зони від 0.15 до 0.24 еВ відносно плівок осаджених у суміші аргону з воднем в залежності від режиму осадження, що

ймовірно пов'язано із підвищеним легуванням плівки воднем при розкладанні метану у ВЧ розряді, порівняно із осадженням у суміші із воднем.

Знання коефіцієнта поглинання α дозволяє нам розрахувати проходження світла крізь плівку різної товщини. Якщо ми використовуємо плівку товщиною 100 нм, то плівка отримана за мінімальної використаної концентрації метану (5%) дає від 90% до 100% проходження світла в діапазоні енергій від 0.6 до 3.2 еВ. В той же час введення 20% метану призводить до зменшення проходження світла в середньому до 80% в діапазоні від 2.0 до 3.2 еВ (Рисунок 4.5 (б)).

4.4 Електрофізичні властивості тонких плівок ZnO легованих воднем

Питомий електричний опір отриманих плівок досліджувався на структурах ZnO-SiO₂-Si чотирьох зондовим методом, методом довгої лінії після нанесення нікелевих контактів і методом Ван-дер-Пау із втертими омичними контактами. Рухливість носіїв досліджувалась методом Холла. Результати вимірювань методом довгої лінії представлені на Рисунку 4.6, а методом Холла і Ван-дер-Пау на Рисунку 4.7. Порівняльні данні питомого і поверхневого опорів представлені в Таблиці 4.3.

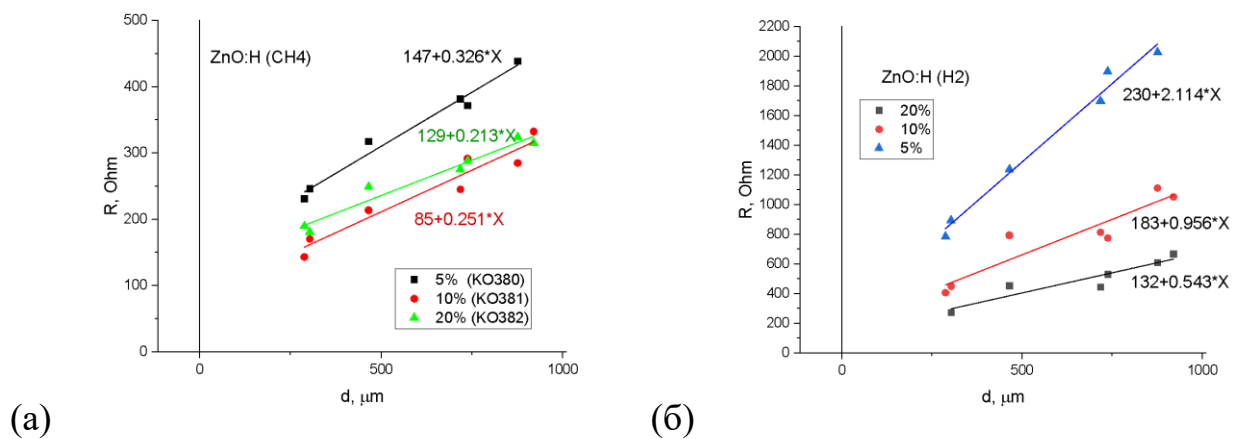


Рисунок 4.6 - Залежності електричного опору від дистанції між електродами для: (а) – ZnO легованого із метану; (б) - ZnO легованого із водню

Результати представлені на Рисунку 4.6 і в Таблиці 4.3 свідчать, що осаджені в метані плівки ZnO мають на порядок менший питомий опір ніж плівки осаджені в атмосфері водню. При чому концентрація легування донорними домішками в цьому випадку складає більше 10^{20} см^{-3} і слабо залежить від концентрації метану, тоді як у випадку осадження в атмосфері водню концентрація донорів від 4×10^{18} до $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ із зростанням концентрації водню у газовій суміші.

Таблиця 4.3 - Значення питомого опору для різних плівок ZnO, визначеного методами довгої лінії і Ван-дер-Пау

#	Газ, %	Поверхневий опір Rsh, Ω/\square	Товщина, nm	Питомий опір ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Rsh (vdP), Ω/\square
380	CH ₄ , 5%	346	254	0.00879	299
381	CH ₄ , 10%	267	194	0.00518	486
382	CH ₄ , 20%	226	208	0.00470	590
383	H ₂ , 20%	577	504	0.02908	1575
384	H ₂ , 10%	1015	660	0.06699	8491
385	H ₂ , 5%	2245	775	0.17399	8088

Важливо відмітити, що рухливість електронів в плівках осаджених в метані вища, ніж у осаджених у водні, і максимальна ($7 \text{ cm}^2/\text{V s}$) при найнижчій використаній концентрації метану.

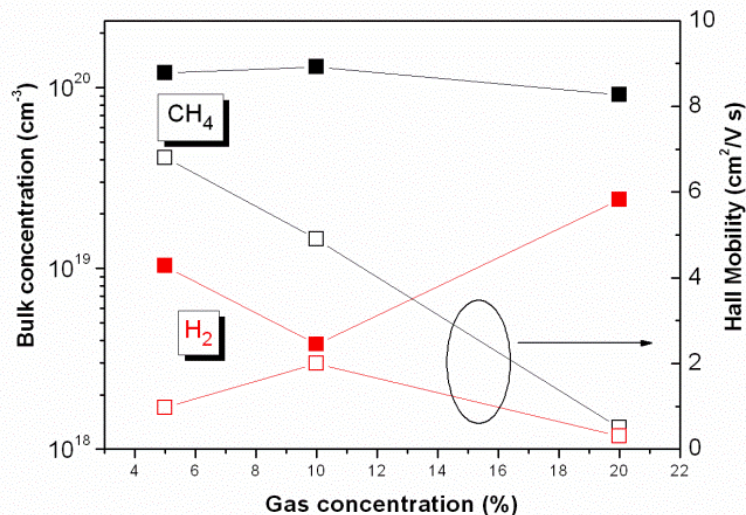


Рисунок 4.7 - Залежності концентрації і рухливості носіїв заряду для плівок ZnO на SiO₂ від концентрації водню і метану у робочій газовій суміші

Електрична провідність у сильно легованій метаном плівці ZnO майже не залежить від температури у температурному діапазоні від 180 до 300 K, тоді як матеріал отриманий в чистому аргоні має напівпровідникову провідність, тобто вона зростає із збільшенням температури (Рисунок 4.8) і описується механізмом стрибкової провідності Мотта [51].

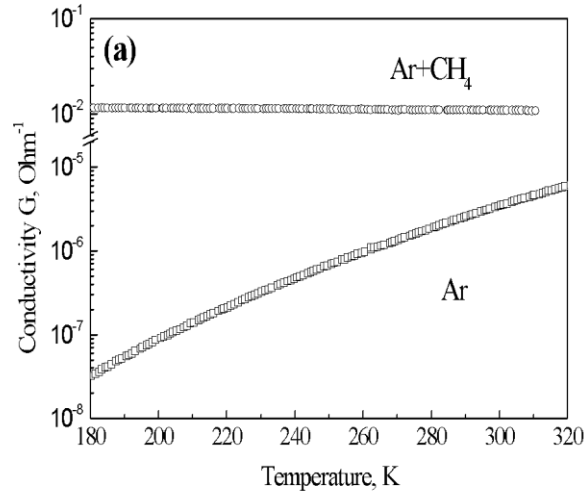


Рисунок 4.8 - Залежність електричної провідності від температури вимірювання для плівок ZnO, висаджених в атмосфері чистого аргону і в газовій суміші з метаном [51]

Для з'ясування механізму провідності носіїв у легованому воднем ZnO були досліджені температурні залежності струму (провідності) на плівках висаджених на підкладку із діоксиду кремнію. Результати представлені на Рисунку 4.9.

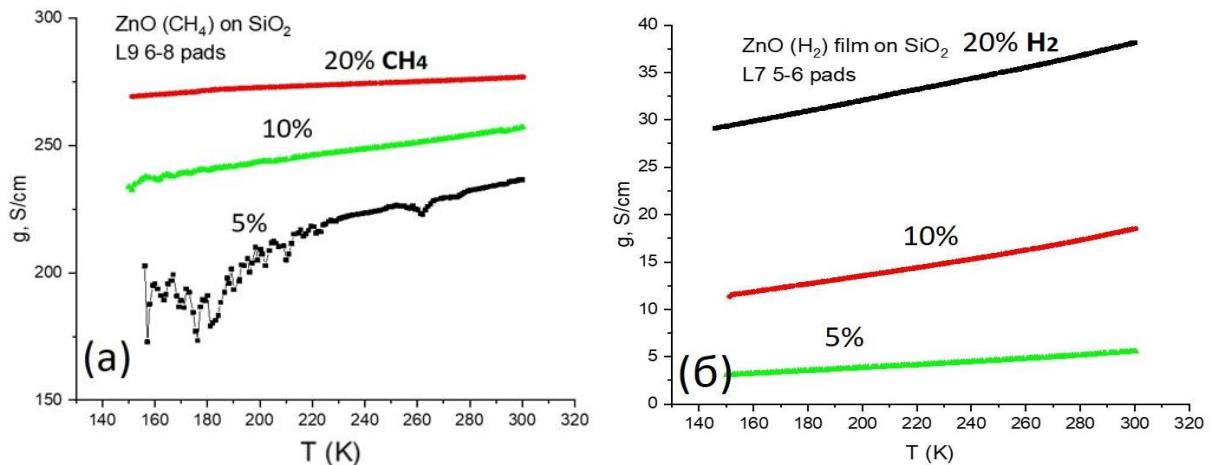


Рисунок 4.9 - Залежність електричної провідності від температури вимірювання для (а) зразків легованих із метану; (б) зразків легованих із водню

Видно із рисунків, що провідність збільшується із збільшенням концентрації метану (Рисунок 4.9(а)) або водню (Рисунок 4.9(б)) у газовій суміші. При чому, у випадку легування метаном провідність більше ніж на порядок величини більша, ніж у випадку легування воднем.

Температурні залежності дуже добре спрямляються в координатах Мотта (Рисунок. 4.10), що може свідчити, що перенесення заряду йде за рахунок стрибкової провідності через пастки заряду локалізованих біля рівня Фермі. Із нахилу температурних залежностей побудованих у координатах Мотта було визначено концентрацію пасток заряду на рівні Фермі, які складали від $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ до $9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для плівок ZnO, легованих із водню (Рисунок 4.10 (а)), і від $9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ до $4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ для плівок ZnO, легованих із метану (Рисунок 4.10 (б)). Значення концентрацій пасток заряду дуже великі, що призводить до висновку, що цей механізм навряд чи працює у нашому випадку.

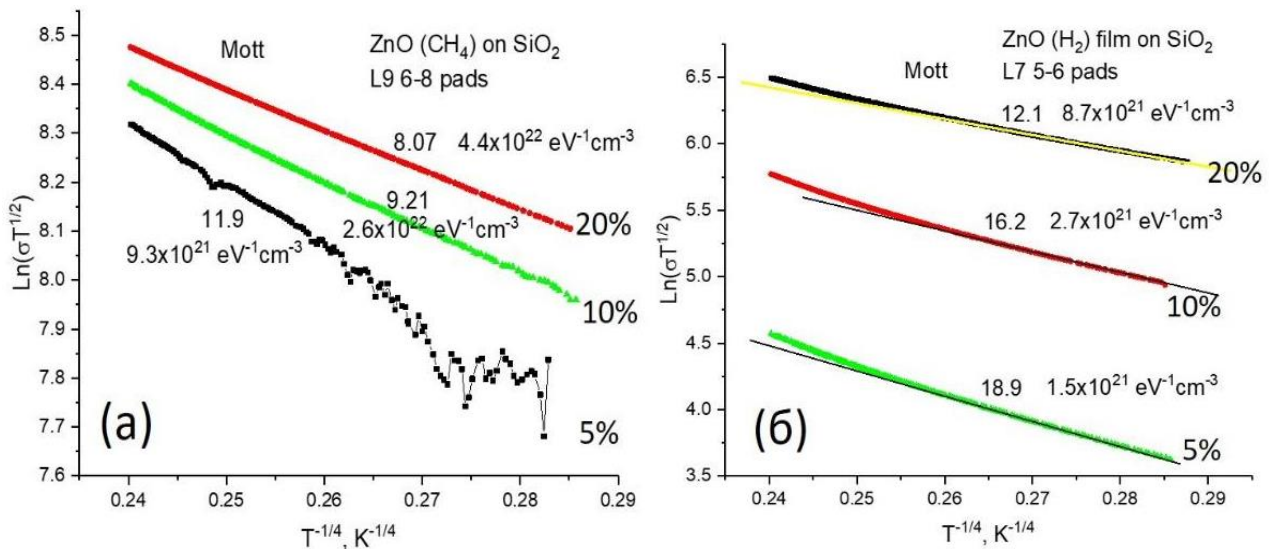


Рисунок 4.10 - Залежність електричної провідності від температури у координатах Мотта для (а) зразків легованих із метану; (б) зразків легованих із водню

У зв'язку з тим, що нахили залежності провідності від температури дуже малі вони достатньо добре спрямляються у координатах $\ln \sigma - T^{-n}$, де n дорівнює $1/4$, $1/3$, $1/2$, що відповідає різним механізмам стрибкової провідності і останній

– механізму протікання Шкловського-Ефроса [52]. Для більш точного визначення механізму перенесення заряду у таких складних полікристалічних плівках, якими є сильно леговані плівки ZnO треба подальші дослідження температурних залежностей провідності у значно більшому діапазоні температур.

4.5 Електрофізичні і фотоелектричні властивості гетероструктур n+-ZnO/Si

4.5.1 Електрофізичні властивості

Електрофізичні характеристики структур ZnO/Si були досліджені на загалом на 10 зразках для плівок КО381- КО385. Кожна з плівок досліджувалась як на n- так і на р-типі кремнію. Омичний контакт до підкладки створювався втиранням евтектики Ga-Zn. Опис установки для вимірювання наведено у Додатку Б. На Рисунку 4.11 показано залежності струму від напруги для n- та р-типу підкладок, які були виміряні за температурою 300 К.

Початкові виміри проводились саме на р-типі кремнію. Як можна побачити ВАХ на підкладках р-типу діодна характеристика не чітко виражена. Тоді було прийнято рішення дослідити отримані плівки ZnO:H на підкладках n-типу, на предмет формування ізотопного $n-n^+$ переходу.

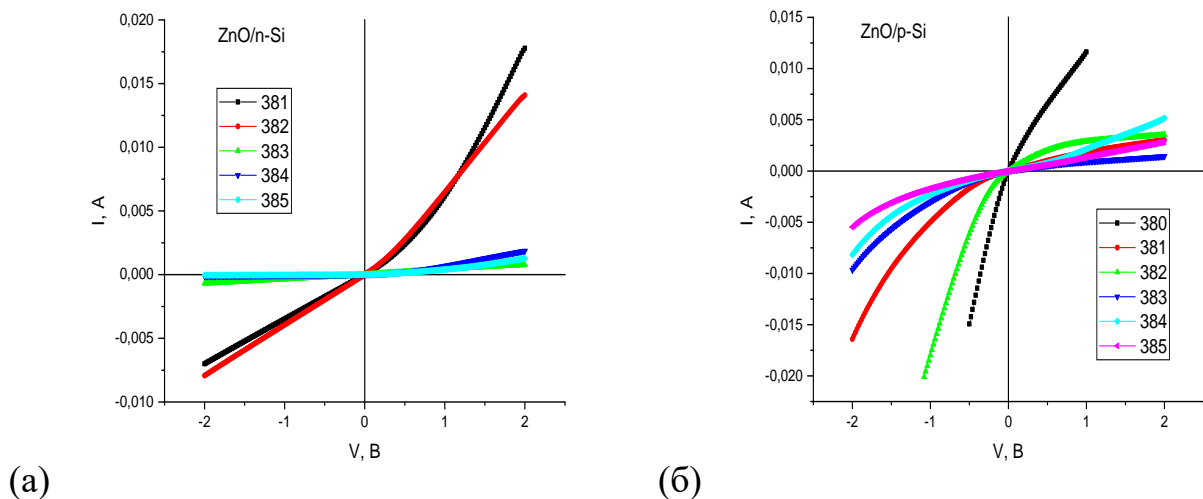


Рисунок 4.11 - Вольт-амперні характеристики гетероструктур ZnO/Si для n-типу кремнію (а) та р-типу кремнію (б)

У цьому випадку за кімнатної температури характеристики мали слабо випрямляючу поведінку з прямою гілкою при $V > 0$. Причини такої поведінки обговорюються нижче.

Також можна помітити збільшення значенням прямого струму при зростанні концентрації водневовмісної компоненти (Рисунок 4.12). Тобто, можна зробити висновок, що в процесі нанесення водень вбудовується в плівку ZnO та відіграє роль донорної домішки, що добре відомо з літератури. Окремо слід відмітити зразок із максимальною концентрацією метану у газовій суміші, який демонструє значно менший опір і практично омічну залежність від напруги та незалежність струму від температури (Рисунок 4.12). Причини такої залежності будуть обговорюватися далі.

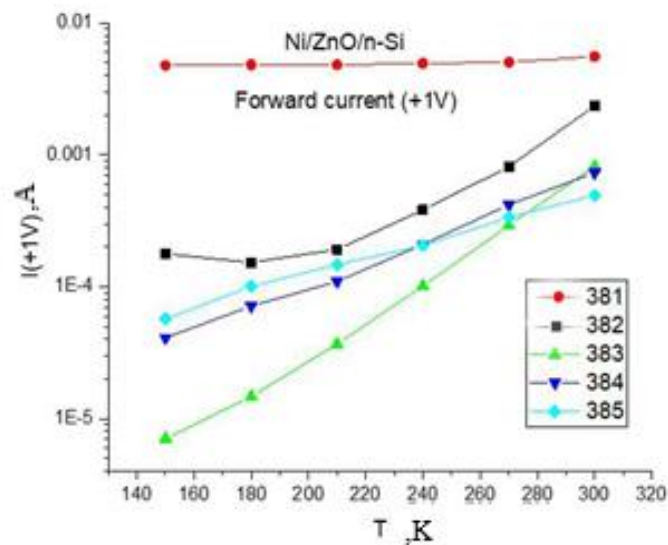


Рисунок 4.12 - Температурна залежність прямої гілки вольт-амперної характеристики гетероструктур ZnO/Si при напрузі +1В

Для оцінки таких параметрів гетеропереходу, як послідовний опір R_s , фактор ідеальності n та висота бар'єру ϕ_b була використана модель Cheung'a [53], яка описує прямі гілки вольт-амперних характеристик за різних температур. Згідно з цією моделлю вольт-амперні характеристики описуються як:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_S + \frac{nkT}{q}, \quad (4.1)$$

де I – сила струму, А;

R_S – поверхневий опір шару, Ом;

n – фактор ідеальності;

T – температура, К;

q – електричний заряд, $1,6 \times 10^{-19}$ Кл;

k – стала Больцмана, $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К.

Побудовані таким чином залежності $dV/d(\ln I)$ від I мають вигляд прямої, з кута нахилу якої визначається послідовний опір, а з перетину с віссю ординат – фактор ідеальності n . Використовуючи отримане значення фактору ідеальності, можна отримати величину бар'єру ϕ_b з іншого рівняння:

$$H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) = n\phi_b + IR_S, \quad (4.2)$$

де $H(I)$ – функція висоти бар'єру від струму, В;

V – прикладена напруга, В;

$\frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right)$ – член рівняння, що враховує зміну висоти бар'єру внаслідок термоемісії під час протікання струму, В.

На Рисунку 4.13 показано температурні залежності висоти бар'єрів для різних гетероструктур, розраховані за формулами (4.1) та (4.2). Видно, що висота бар'єру слабо залежить від технології отримання плівки ZnO і змінюється в діапазоні від 0.40 до 0.55 еВ.

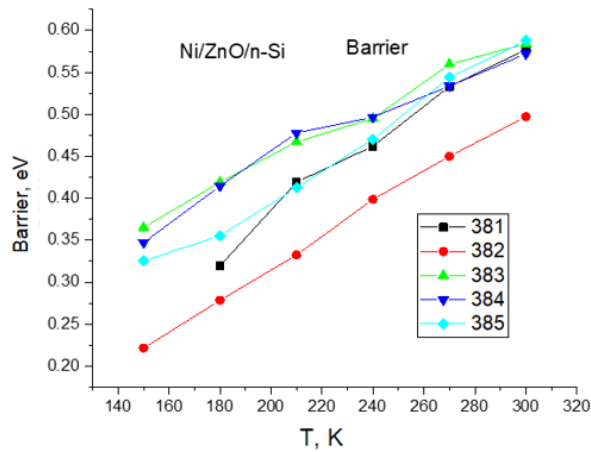


Рисунок 4.13 - Температурні залежності бар'єрів гетероструктур ZnO/Si для n -типу кремнію

Крім того, вольт-амперні характеристики структур на n-типі кремнію демонструють відсутність на прямої гілці струму експоненційної залежності від прикладеної напруги, як це має відбуватися в гетеропереходах при надбар'єрному або термоемісійному механізмі струмопереносу. Навпаки, для деяких зразків спостерігається сублінійна залежність, тобто початок виходу на насичення в обох напрямках. Це можливо, якщо гетероперехід ZnO/Si розглядати як два діода, які включені послідовно назустріч один одному. Така модель ізотипних гетеропереходів відома та описана в роботі [54] і пояснюється існуванням великої густини інтерфейсних станів на межі поділу, яка може бути заряджена носіями заряду з напівпровідника. Це свідчить, що в досліджуваних гетероструктурах існує певна густина від'ємного заряду на межі поділу, який створює два шари збіднення по обидва боки від інтерфейсу.

Виміри вольт-фарадних характеристик підтвердили таке припущення. В такому випадку незвичну поведінку зразка КО382 на n-типі можна пояснити домінуванням тунельного струму між зонами провідності напівпровідників крізь інтерфейсний бар'єр через стани на інтерфейсі. Незалежність струму від температури також підтверджує такий висновок. На Рисунку 4.14 показано вольт-фарадні характеристики виміряні при температурі 300 К та перебудовані в координатах $1/C^2 - V$.

В таких координатах з нахилу прямих відрізків можна визначити концентрацію вільних носіїв в шарі, що межує з інтерфейсом, а перетин цих відрізків з віссю абсцис дає значення вигину зон на межі поділу. Ліва частина Рисунок 4.14 ($V < 0$) відповідають збільшенню вигину зон та збільшенню ширини області просторового заряду в кремнії. Протилежні частини, якщо там є відрізки які можна спрямити, відповідно стосуються шару оксиду цинку.

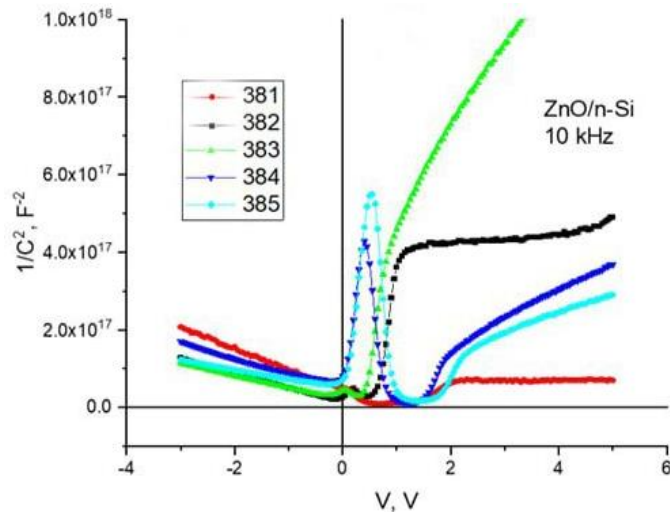


Рисунок 4.14 - Вольт-фарадні характеристики гетероструктур ZnO/Si для n - типу кремнію

Визначення вигину зон на межі поділу ZnO/Si для n- і p-типу провідності кремнію представлені на Рисунок 4.15. Видно, що для n-типу провідності кремнію вигін зон відповідає збідненню основних носіїв заряду (електронів) в приповерхневому шарі кремнію, проте для p-типу – збагаченню. Крім того вигін зон є більшим ніж напівширина забороненої зони кремнію (0,55 eV за кімнатної температури), що значно більше ніж теоретичний вигін зон, який повинен бути на цій межі поділу (0,14 eV). Таким чином, можна зробити висновок, що такий вигін зон, що спостерігається в експерименті пов'язаний із додатковим негативним зарядом, що генерується у перехідному шарі SiO, який створюється під час нанесення ZnO методом ВЧ магнетронного розряду на поверхню кремнію.

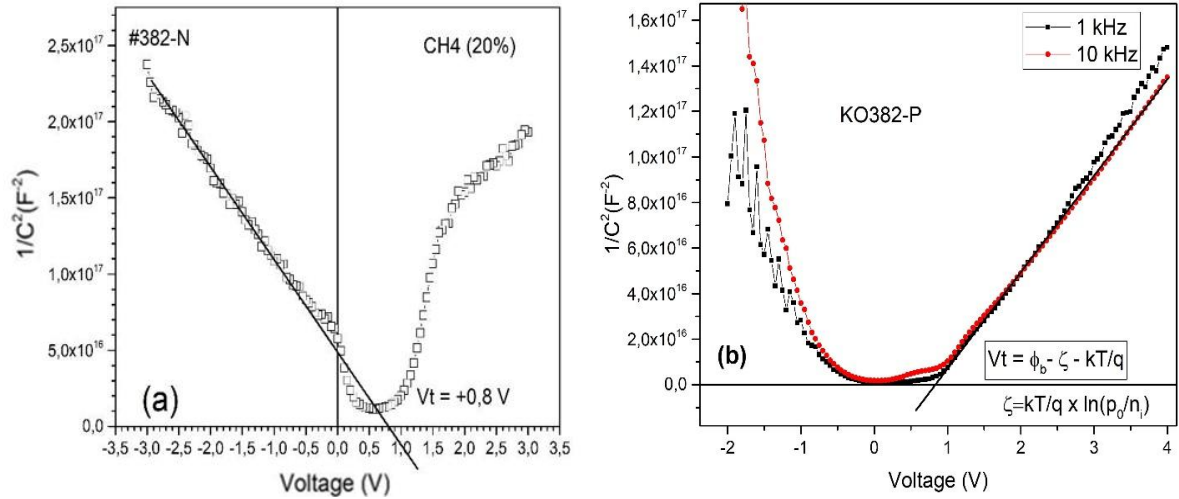


Рисунок 4.15 - Вольт-фарадні характеристики побудовані у координатах $C^{-2}(V)$ для структур з (а) n-типом провідності кремнію і (б) – p-типом провідності кремнію

Схематично енергетичні зони структури ZnO/Si у нашому випадку представлені на Рисунку 4.16, де чітко видно, що на поверхні n-типу кремнію є збіднення, проте на p-типі – збагачення.

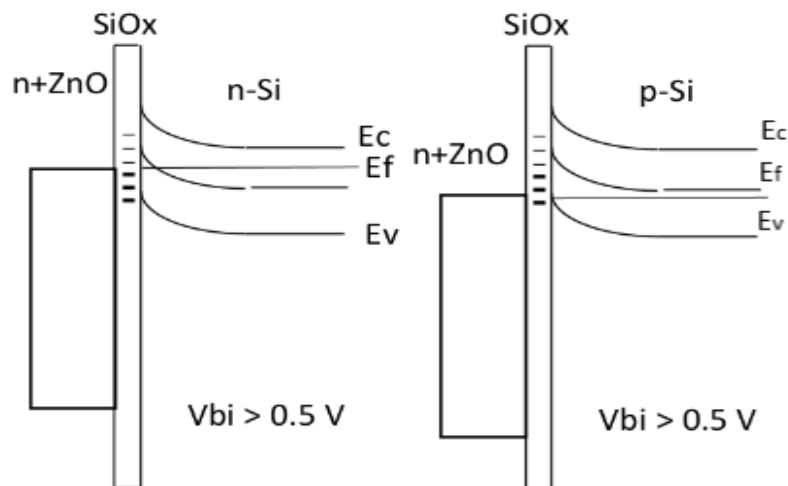


Рисунок 4.16 – Схематичне представлення енергетичних діаграм структури n+ZnO/Si для n-типу провідності кремнію (ліворуч) і – p-типу провідності кремнію (праворуч)

Концентрації носіїв заряду в кремнії n- та p-типу були визначені з C-V кривих, виміряних при кімнатній температурі на частоті 1 кГц. Отримані значення дуже близькі до теоретичних для пластин n-типу ($9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Це свідчить про те, що нанесення плівок не впливає істотно на якість шару кремнію, та не відбувається пінінгу рівня Фермі на інтерфейсі завдяки інтерфейсним станам дефектів.

4.5.2 Фотоелектричні властивості

На досліджуваних зразках з n-типом кремнію вимірювалися напруга розімкненого кола V_{oc} і густина струму короткого замикання J_{sc} (див. Рисунок 4.17) при освітленні зразків імітатором сонця та спектри струму короткого замикання в режимі постійного потоку фотонів монохроматичного випромінювання, що падає на зразок.

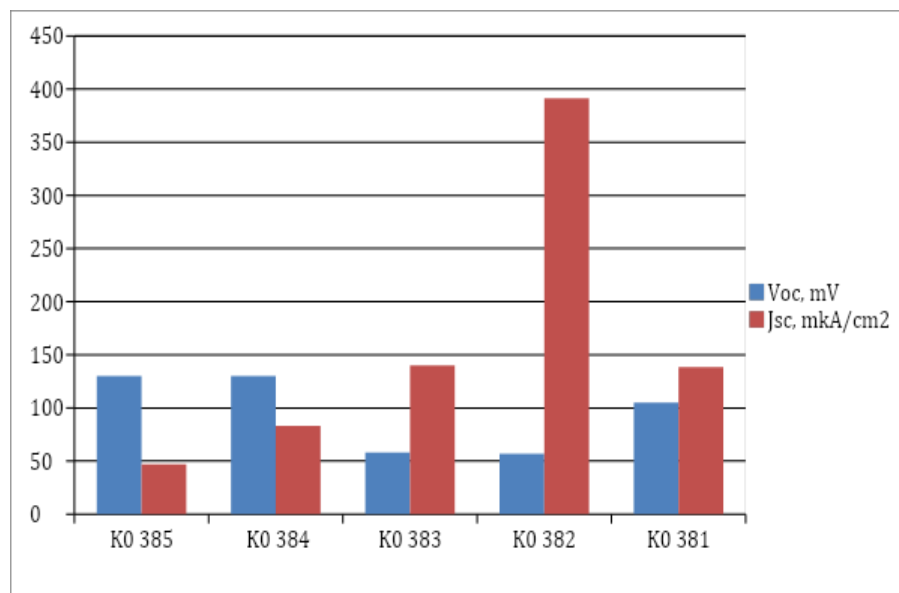


Рисунок 4.17 - Напруга розімкненого кола V_{oc} і густина струму короткого замикання J_{sc} , виміряні на досліджуваних зразках з n-типом провідності кремнію при освітленні імітатором сонця. Енергетична освітленість $E \approx 100 \text{ мВт/см}^2$

Результати вимірювань напруги розімкненого кола V_{oc} і густина струму короткого замикання J_{sc} наведено в Таблиці 4.4 і на Рисунку 4.17.

Таблиця 4.4 - Значення напруги розімкненого кола і густина струму короткого замикання

	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мкА/см ²	S , см ²		d , нм
K0 385	130	47.0051	0.7446	Ar+H2	737.535
K0 384	130	82.9994	0.6988	Ar+H2	654.581
K0 383	58	140.157	0.635	Ar+H2	446.309
K0 382	57	391.503	0.8544	Ar+CH4	158.607
K0 381	105	138.462	0.572	Ar+CH4	194.382

Величина напруги розімкненого кола V_{oc} в основному визначається висотою бар'єру, рекомбінаційними властивостями структури і шунтуючим опором. Одним з можливих механізмів виникнення шунтуючого опору є дефектні області у ZnO і на границі поділу ZnO/Si, через які відбувається струмопереніс.

З представлених даних можна бачити, що в цілому зразки характеризуються достатньо низькими значеннями напруги розімкненого кола, які для різних зразків лежать в діапазоні 1-130 мВ.

Густина струму короткого замикання J_{sc} , крім величини ефективної швидкості рекомбінації в зразках (впливає на коефіцієнт збирання фотогенерованих носіїв), визначається також якістю контактів (їх контактним опором) і наявністю енергетичних бар'єрів на гетеропереході.

На Рисунку 4.18 схематично представлена енергетична діаграма досліджуваної структури при освітленні.

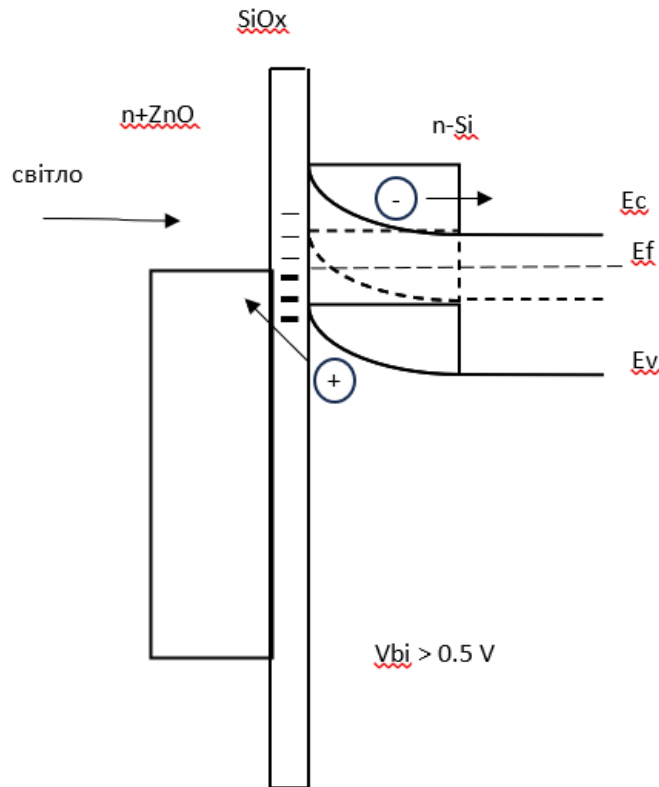


Рисунок 4.18 – Схематичне представлення енергетичних діаграм структури n+ZnO/Si для n-типу провідності кремнію під час освітлення

Електронно-діркові пари, що генеруються світлом повинні збиратися контактами на поверхні кремнію і поверхні оксиду цинку. В той же час, якщо електрони (основні носії заряду в кремнії n-типу) під впливом приповерхневого потенціального бар'єру прямують до омичного контакту кремнію у стороні, що не освітлюється, проте дірки, що генеруються, не можуть пройти крізь потенціальний бар'єр, який формується шаром n⁺ZnO і рекомбінують на межі поділу, тобто дірки не можуть збиратися контактом зі сторони, що освітлюється. Таким чином струм короткого замикання значно зменшується.

ВИСНОВОК ДО 4-ГО РОЗДІЛУ

У даному розділі було показано наступне:

- 1) плівки ZnO:H мають високу ступінь легування $\sim 10^{20}$ при невеликому вмісті структурних дефектів;
- 2) із зростанням концентрації суміші підвищується легування та як наслідок зменшується опір;
- 3) плівки осаджені в атмосфері із додаванням метану показують більш високі показники легування та провідності;
- 4) плівки мають дуже слабку температурну залежність провідності;
- 5) для гетероструктур n⁺-ZnO/Si-p не формується p-n перехід;
- 6) для гетероструктур n⁺-ZnO/Si-n утворюється перехід, але показники провідності є низькими через рекомбінації згенерованих електронно-діркових пар у збідненій зоні;
- 7) отримані значення напруги розімкненого кола та густини струму короткого замикання є неприйнятними для використання у сонячних комірках.

ВИСНОВОК

1. З аналізу літературних джерел досліджено, що ZnO є перспективним напівпровідниковим матеріалом для оптоелектронних пристроїв за рахунок значної величини забороненої зони та високим ступенем пропускання світла.
2. Продемонстровано результати вимірювань вольт-амперних характеристик та їх температурних залежностей, а також залежностей провідності від температури та напруги для гетероструктур ZnO:H/Si.
3. Отримано результати, які свідчать про те, що при осадженні плівок ZnO:H методом реактивного магнетронного осадження на кремнієву підкладку формується електрично активний проміжний шар, щор-n переходу, та призводить до рекомбінації різнойменних зарядів для структур n⁺-ZnO/Si-n, чим погіршує характеристики гетероперехлду.
4. Встановлено, що у порівнянні з плівками, що осоджені в атмосфері аргону та метану, плівки сформовані в атмосфері за участі метану показують на порядок більшу концентрацію легуючої домішки, яка практично не залежить від концентрації метану в суміші, також у 2 рази більші показники рухливості електронів, які спадають при підвищенні концентрації метану. Показники провідності зразків осаджених в метані також вищі ніж для плівок із стандартним легуванням з молекулярного водню.
5. З'ясовано, що гетероструктури ZnO:H/Si отримані методом магнетронного осадження не можуть бути використані у кремнієвих сонячних комірках, через неможливість ефективно розділяти різнойменні заряди.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ У ЦЬЙ ОБЛАСТІ

1. Розглянути можливість осадження ZnO або на кремнієву підкладку за участі менш хімічно активного проміжного шару або як один з шарів багатокomпонентної структури.
2. Перевірити чи відбуватиметься формування проміжного шару за хімічних методів осадження або методу 3D печаті.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. De Merchant J., Cocivera M. Preparation and doping of zinc oxide using spray pyrolysis. *Chemistry of materials*. 1995. Т. 7, № 9. С. 1742–1749.
2. Studenikin S. A., Golego N., Cocivera M. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of applied physics*. 1998. Т. 83, № 4. С. 2104–2111..
3. Synthesis and photoluminescence of aligned ZnO nanorods by thermal decomposition of zinc acetate at a substrate temperature of ~ 250 °C / X. Su та ін. *Journal of physics D: applied physics*. 2005. Т. 38, № 21. С. 3934–3937.
4. Arkhipov V., Poortmans J. *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2009. 502 с..
5. Panchekha P. A. Structure and technology problems of semiconductor film for photovoltaic devices. *Telecommunications and radio engineering*. 2001. Т. 55, № 4. С. 6.
6. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol–gel process / Y. Zhang та ін. *Applied physics letters*. 2005. Т. 86, № 13. С. 66-72.
7. Orton J. W. On the analysis of space-charge-limited current–voltage characteristics and the density of states in amorphous silicon. *Philosophical magazine B*. 1984. Т. 49, № 1. С. L1–L7.

8. Takahashi K., Yoshikawa A., Sandhu A. Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices. Springer London, Limited, 2007.
9. Madatov R. S. Injection currents in lamellar crystals of gallium telluride. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. 2003. T. 6, № 3. C. 278–281.
10. Saito M. Antibacterial, deodorizing, and UV absorbing materials obtained with zinc oxide (zno) coated fabrics. Journal of coated fabrics. 1993. T. 23, № 2. C. 150–156.
11. Mataré H. F. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. Journal of applied physics. 1984. T. 56, № 10. C. 2605–2631..
12. Subramanyam T. K., Srinivasulu Naidu B., Uthanna S. Structure and optical properties of dc reactive magnetron sputtered zinc oxide films. Crystal research and technology. 1999. T. 34, № 8. C. 981–988..
13. Song D., Aberle A. G., Xia J. Optimisation of ZnO:al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. Applied surface science. 2002. T. 195, № 1-4. C. 291–296..
14. Stafiniak A. Properties of AlN_x thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering / A.Stafiniak та ін. / Optica Applicata.-2009.- T.39, №4. C. 717-722.
15. Belyanen A.F. Impact-resistant protective film coatings based on AlN in electronic engineering /A.F. Belyanen , M.I, Samoelovich , V. D, Zhitkovsky // Technology and designing in electronic equipment. 2005. T.5, №1. C. 35- 41.

16. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition / J. J. Robbins та ін. *Thin solid films*. 2005. Т. 473, № 1. С. 35–40..
17. Deposition and electrical properties of N–In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / J. M. Bian та ін. *Applied physics letters*. 2004. Т. 84, № 4. С. 541–543.
18. Dielectric properties of AlN film on Si substrate / Z. X. Bi та ін. *Journal of materials science: materials in electronics*. 2004. Т. 15, № 5. С. 317–320.
19. The future of ZnO light emitters / D. C. Look та ін. *Physica status solidi (a)*. 2004. Т. 201, № 10. С. 2203–2212.
20. Zhang S. B., Wei S. H., Zunger A. Intrinsic-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical review B*. 2001. Т. 63, № 7. С. 075205-01–075205-07.
21. Look D. C., Hemsky J. W., Sizelove J. R. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical review letters*. 1999. Т. 82, № 12. С. 2552–2555.
22. Thomas D. G., Lander J. J. Surface conductivity produced on zinc oxide by zinc and hydrogen. *Journal of physics and chemistry of solids*. 1957. Т. 2, № 4. С. 318–326.
23. Appleton B. R., Feldman L. C. Investigation of interstitial Zn concentrations in additively colored ZnO using the uni-directional channeling and blocking technique. *Journal of physics and chemistry of solids*. 1972. Т. 33, № 2. С. 507–517..
24. Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide / S. F. J. Cox та ін. *Physical review letters*. 2001. Т. 86, № 12. С. 2601–2604.

25. Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide / D. M. Hofmann та іН. Physical review letters. 2002. Т. 88, № 4. С. 045504-1–045504-4.
26. Shimomura K., Nishiyama K., Kadono R. Electronic structure of the muonium center as a shallow donor in zno. Physical review letters. 2002. Т. 89, № 25. С. 255505-1–255505-4.
27. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO / K. Ip та іН. Applied physics letters. 2003. Т. 82, № 3. С. 385–387.
28. Look D. C., Hemsley J. W., Sizelove J. R. Residual native shallow donor in zno. Physical review letters. 1999. Т. 82, № 12. С. 2552–2555.
29. Nause J., Nemeth B. Pressurized melt growth of ZnO boules. Semiconductor science and technology. 2005. Т. 20, № 4. С. S45–S48.
30. Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method / K. Maeda та іН. Semiconductor science and technology. 2005. Т. 20, № 4. С. S49–S54.
31. High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition / E. M. Kaidashev та іН. Applied physics letters. 2003. Т. 82, № 22. С. 3901–3903.
32. Effect of o/zn flux ratio on crystalline quality of zno films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / H. Kato та іН. Japanese journal of applied physics. 2003. Т. 42, Part 1, №. 4B. С. 2241–2244.
33. Improvement of electrical properties in zno thin films grown by radical source(rs)-MBE / K. Iwata та іН. Physica status solidi (a). 2000. Т. 180, № 1. С. 287–292.
34. Ohtomo A., Tsukazaki A. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. Semiconductor science and technology. 2005. Т. 20, № 4. С. S1–S12.
35. Vyas S. A short review on properties and applications of zinc oxide based thin films and devices : zno as a promising material for applications in

- electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. Johnson matthey technology review. 2020. Т. 64, № 2. С. 202–218.
36. Кузьмичев А. І., Сидоренко С. Б., Бевза О. М. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ до лабораторних робіт з курсу —Плазмова та імпульсна електроніка : навч. посіб. Київ, 2013.
 37. Cheng, D.-L., Kao, K.-S., Liang, C.-H., Wang, Y.-C., Chen, Y.-C., Shih, W.-C., Chan, L.-P. Piezoelectric Response Evaluation of ZnO Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering. MATEC web of conferences. 2017. Т.109. С.04001
 38. Effect of microstructural changes in the biological behavior of magnetron sputtered ZnO thin films / D. Costa та ін. Journal of vacuum science & technology A. 2019. Т. 37, № 1. С. 011501.
 39. Amorphous Semiconductors / ред. М. Н. Brodsky. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1985.
 40. Islam M. N., Ram S. K., Kumar S. Mott and Efros-Shklovskii hopping conduction in porous silicon nanostructures. Physica E: low-dimensional systems and nanostructures. 2009. Т. 41, № 6. С. 1025–1028.
 41. Efros-Shklovskii type variable range hopping conduction and magnetoresistance in p-type CuGa_3Te_5 / S. M. Wasim та ін. Superlattices and microstructures. 2017. Т. 107. С. 285–292.
 42. A process study of high-quality Zn(O,S) thin-film fabrication for thin-film solar cells / Q. Sun та ін. Clean energy. 2023. Т. 7, № 2. С. 283–292
 43. Dharmadasa I. M. Advances in Thin-Film Solar Cells. Jenny Stanford Publishing, 2018.
 44. Al-Ezzi AS, Ansari MNM. Photovoltaic Solar Cells: A Review. Applied System Innovation, 2022. Т. 5, № 4. С. 67
 45. Khaligh A., Onar O. C. Energy sources. Power electronics handbook. 2018. С. 725–765.

46. Raciti D., Moffat T. P. Quantification of hydride coverage on Cu(111) by electrochemical mass spectrometry. *The journal of physical chemistry. C*. 2022.
47. Gilbert B., Duckett S., Cockett M. *Foundations of molecular structure determination*. Oxford University Press, 2015. 165 c.
48. ezHEMS – Hall Effect Measurement System. User's Manual : навч. посіб. NanoMagnetics Instruments. 35 c.
49. Schroder D. K. *Semiconductor material and device characterization*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005. C. 790.
50. Grover S. Effect of Transmission Line Measurement (TLM) Geometry on Specific Contact Resistivity Determination. 2016 – c.97
51. Methane as a novel doping precursor for deposition of highly conductive ZnO thin films by magnetron sputtering / A. V. Vasin та ін. *Vacuum*. 2020. Т. 174. С. 109199
52. Luryi S., Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer London, Limited, 2013
53. Enhanced conductivity of aluminum doped ZnO films by hydrogen plasma treatment / H. P. Chang та ін. *Thin solid films*. 2010. Т. 518, № 24. С. 7445–7449.

ДОДАТОК А УСТАНОВКА КАТОД-1М

Вакуумна система установки Катод-1М складається з форвакуумного насоса золотникового типу марки АВЗ-20Д, що має швидкість дії 20 л/с, високовакуумного турбомолекулярного насосу марки ТМН-1000 зі швидкістю дії 800 л/с та системи вакуумних трубопроводів і засувок, що дозволяють керувати динамічним протоком газів у робочій зоні вакуумної камери.

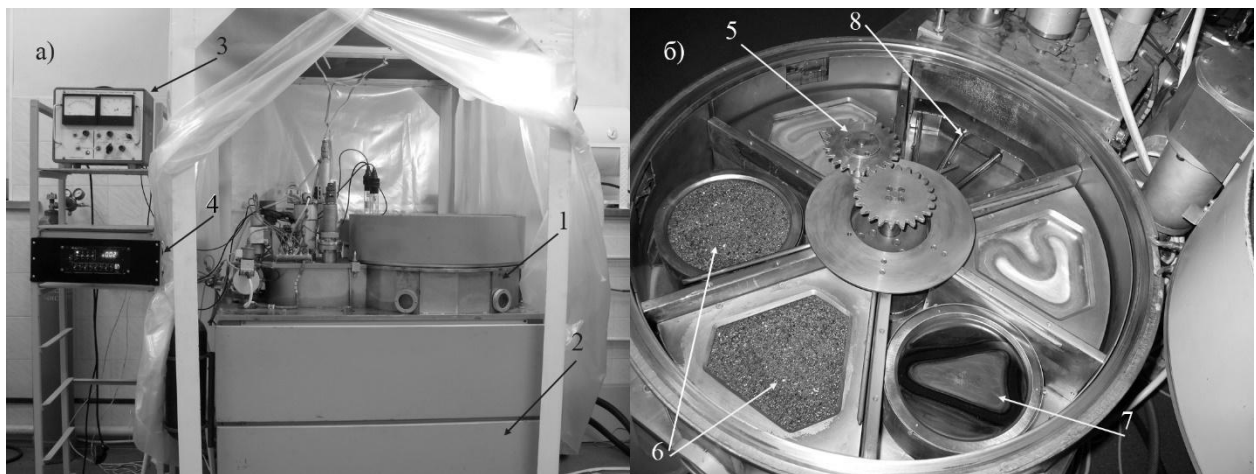


Рисунок. А.1 - Зовнішній вигляд вакуумної установки Катод-1М (а), та фото внутрішнього обладнання робочої камери (б): 1- робоча камера установки Катод-1М; 2- відсік для розташування вакуумних насосів та трубопроводів; 3- вакуумметр; 4- система напуску та контролю газової суміші (MKS Type 247D); 5- Механізм обертання та переміщення підкладинок; 6- мішень магнетронів з порошкового ZnO; 7- мішень магнетрону з монокристалічного Si; 8- пристрій для нагріву підкладинок галогеновими лампами

Процес осадження плівок проходить в робочій камері (1) вакуумної установки в яку одночасно, по розділеним газовим магістралям системи напуску газів (4), можуть надходити два типи газів (або газових сумішей) в область розрядного проміжку магнетронних джерел розпилення (6,7). Весь об'єм вакуумної камери (Рисунок А.1(б)) розділено на шість частин вертикальними

екрануючими перегородками, що охолоджуються проточною водою. У п'яти позиціях камери розташовано джерела магнетронного розпилення, а на шостій позиції розміщено пристрій для нагріву підкладінок галогеновими лампами (8). Три магнетронних джерела розпилення установки Катод-1М працюють в режимі ВЧ-струму, два джерела – в режимі постійного струму. Частота електромагнітних високочастотних коливань джерела живлення магнетронів складає 13,56 МГц.

Під час технологічного процесу нанесення плівок підкладінка постійно знаходиться в зоні аномального тліючого розряду над поверхнею магнетрона, що сприяє зниженню забруднення осаджуваних плівок молекулами залишкових газів.

Загальні технічні характеристики установки Катод-1М наведено в Таблиці А.1:

Таблиця А.1 - Характеристики вакуумної установки Катод-1М

1.	Мінімальний тиск залишкових газів в робочій камері	3×10^{-6} мм.рт.ст.
2.	Діапазон температури нагріву підкладінок	100 ÷ 450 ⁰ С
3.	Потужність джерела живлення ВЧ-магнетронів	4500 Вт
4.	Потужність джерела живлення магнетронів постійного струму	1500 Вт
5.	Робочий діапазон сумарного потоку газової суміші	8 ÷ 40 см ³ /хв
6.	Робочий тиск газів в вакуумній камері під час осадження плівки	$1,3 \times 10^{-2}$ ÷ 3×10^{-3} мм.рт.ст.

ДОДАТОК Б УСТАНОВКА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОСТРУКТУР

Для визначення характеристик гетероструктур необхідно мати можливість проводити вимірювання у широкому діапазоні температур. Тому й було спроектована наступна установка. Всі електрофізичні дослідження проводились в кріостаті, робочі температури якого від 77 К до 350 К. Кріостат захищений від впливу зовнішнього освітлення, а для охолодження його об'єму використовувався рідкий азот. Структура встановлювалась на столик в середині кріостата, що слугував одночасно і контактом до кремнієвої підкладки і нагрівним елементом, в середині якого вбудований термодатчик (термодіод, підключений за схемою постійного струму 100 мкА). За допомогою кріплення структура механічно притискалася до столика, а голкою підводився контакт до робочого затворного електроду. Всі прилади, що були задіяні у вимірах параметрів гетероструктури та у регуляції процесу термостабілізування або розгортки по температурі, були контрольовані персональним комп'ютером по універсальній інтерфейсній шині загального призначення за допомогою програмного забезпечення, розробленого в середовищі LabView Програмне забезпечення задовольняє вимогам проведення досліджень за такими методиками:

- вимірювання залежності ємності C та провідності G від прикладеної напруги зміщення V_g при сталій температурі T та параметрах вимірювання: амплітуді та частоті тестуючого сигналу (V_{ac}, f), а також витримках в часі напруги зміщення;
- вимірювання вольт-амперної залежності ($I-V$) при сталій температурі T та параметрах вимірювання: витримках в часі напруги зміщення;

- вимірювання частотних залежностей ємності та провідності ($G-f$) при сталій температурі T та параметрах вимірювання: прикладеної напруги зміщення V_g , амплітуді тестуючого сигналу V_{ac} ;
- вимірювання залежності ємності C та провідності G від температури T при сталій напрузі зміщення V_g та параметрах вимірювання: амплітуді та частоті тестуючого сигналу (V_{ac}, f).

Схематичне зображення устаткування, що зібрано в комплекс, показано на Рисунку Б.1.

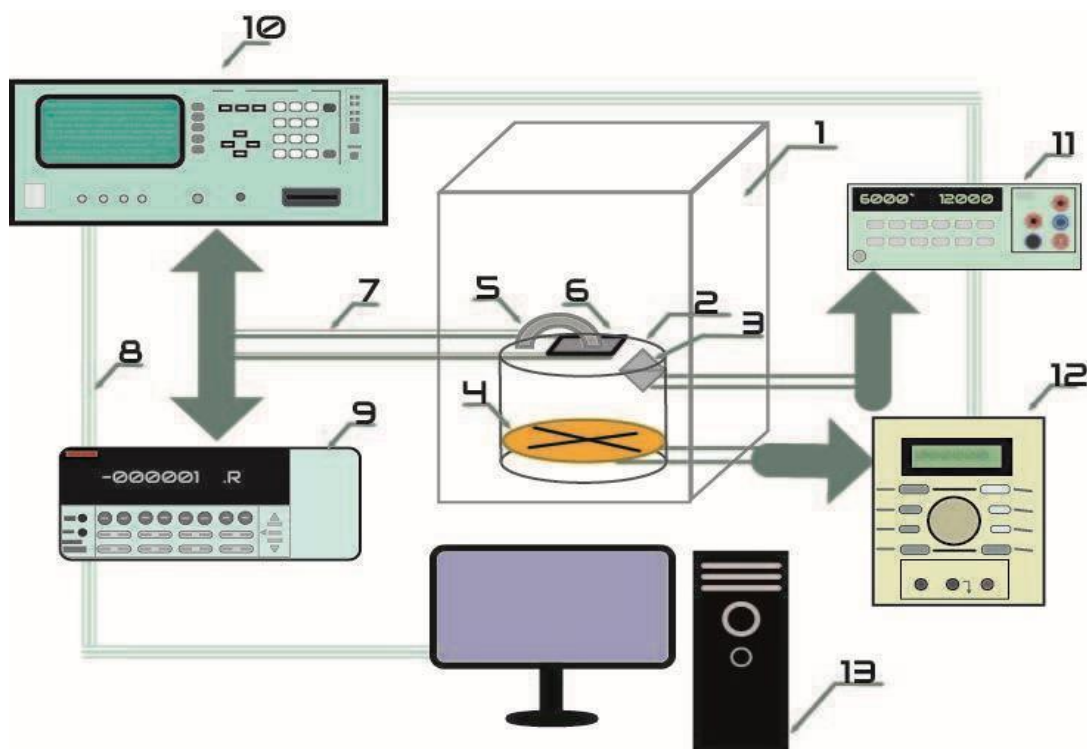


Рисунок Б.1 - Вимірювальний комплекс. 1) – криостат, в середині якого столик 2) з вбудованим нагрівальним елементом 4) та термодатчиком 3); зразок структури 6) притискається голкою 5) та з'єднується кабелями 7) з приладами, які в свою чергу з'єднані між собою по спеціалізованій шині GPIB 8) та під'єднані до персонального комп'ютера 13); перелік приладів: 9) – пікоамперметр Keithley 6485, 10) – LCR вимірювач імпедансу Agilent 4284A, 11) – мультиметр (вольтметр) універсальний GoodWill GDM-8246, 12) – програмований лінійний блок живлення GoodWill PSS-3203.

Технічні дані приладів, що задіяні в вимірювальному комплексі:

- Keithley 6485 – високоточний та високошвидкісний (до 1000 зчитувань на секунду) вимірювач струму з роздільною здатністю 10 фА (10-15 А) в межах від 20 фА до 20 мА. Похибка складає 0.1 – 0.4%. Існує можливість дистанційного керування по інтерфейсам СОМ та GPIB. Використовується в комплексі для вимірювання струму крізь МДК-структуру при дослідженнях вольт-амперних характеристик;
- Agilent 4284A – прецизійний вимірювач ємності та імпедансу, що працює з тестуючими сигналами частотою від 20 Гц до 1 МГц, амплітудою напруг від 5 мВ до 20 В та струму від 50 мкА до 100 мА. Похибка 0.05% для вимірювань ємності та 0.0005% – для імпедансу, точність – 6 порядків величини. Дистанційне керування за допомогою GPIB інтерфейсу. Прилад використовується при вимірюванні вольт-фарадних характеристик та залежності провідності від частоти;
- GoodWill GDM-8246 – мультиметр, в комплексі використовується як вольтметр. Похибка вимірювань 0.02 %, розрядність 10 мкВ. Дистанційне керування за допомогою СОМ та GPIB інтерфейсу. В комплексі працює в блоці регулювання температурою в ролі термометра – фіксуються показання напруги зміщення на термодіоді, що перераховуються в температуру в градусах Кельвіна;
- GoodWill PSS-3203 – програмований лінійний блок живлення, потужністю 100 Вт. Розрядність встановлення вихідних значень напруги та струму: 10 мкВ та 1 мА. Присутні режими стабілізації по струму або по напрузі з можливістю встановлення обмежень на максимальні значення. Наявні захисти від перенавантаження, перегріву та перевантаження. Дистанційне керування за допомогою СОМ або GPIB інтерфейсу. В комплексі працює в блоці регулювання температурою в ролі нагрівача, під'єднаний до нагрівної спіралі.