Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет _____Електронної та біомедичної інженерії_____
(повна назва)

Кафедра _____Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв_____
(повна назва)

АТЕСТАЦІЙНА РОБОТА
Пояснювальна записка

_____другий (магістерський)_____
(рівень вищої освіти)

_____ГЮІК 560046.000 ПЗ_____
(позначення документа)

Дослідження тонкоплівкових технологій нанесення прозорих провідних покриттів для сонячних елементів
(тема)

Виконав:
студент 2 курсу, групи ЕППм-19-1
Нездіймишапка Є.М._____
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 171 Електроніка

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма «Електронні прилади та пристрої»

Керівник проф. Грицунов О.В

Допускається до захисту

Завідувач кафедри _____ Бондаренко І.М.
(підпис) (прізвище, ініціали)

2020 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки
(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
Кафедра Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 171 Електроніка
Тип програми освітньо-професійна
Освітня програма «Електронні прилади та пристрої»

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Завідувач кафедри МЕЕПП
_____ І.М. Бондаренко

“____” _____2020 р.

ЗАВДАННЯ
НА АТЕСТАЦІЙНУ РОБОТУ
студентові Нездіймишапці Євгену Миколайовичу
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема роботи «Дослідження тонкоплівкових технологій нанесення прозорих провідних покриттів для сонячних елементів»
затверджена наказом по університету № 1561 Ст від “ 06 ” 11 2020 р.

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 08 12 2020 р.

3. Вихідні дані до роботи Дослідити теоретичним та експериментальним шляхом тонкоплівкові технології нанесення прозорих провідних покриттів для сонячних елементів та інших релевантних виробів електронної техніки

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі
1. Аналітичний огляд;
2. Прозорі електропровідні оксиди;
3. Технології лазерного напилення плівок ZnO;
4. Застосування прозорих плівок ZnO в електроніці

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій (слайдів) _____

Презентація – комп'ютерні ілюстрації (слайди) 17 шт._____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналітичний огляд	07.11	
2	Застосування прозорих плівок ZnO в електроніці	15.11	
3	Прозорі електропровідні оксиди	25.11	
4	Технології лазерного напилення плівок ZnO	01.12	
5	Пояснювальна записка	08.12	

Дата видачі завдання «__27_» _____10_____ 2020 р.

Студент _____
(підпис)

Керівник роботи _____ __проф. Грицунов О.В._____
(підпис) (посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка атестаційної роботи магістра: 51 сторінка; 12 рис.; 2 додатка; 20 джерел.

ПРОЗОРИЙ ПРОВІДНИКОВИЙ ОКСИД, СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, КРЕМНІЙ, САПФІР, ОКСИД ЦИНКУ, НАПИЛЕННЯ.

Об'єкт дослідження – прозорі плівки на основі ZnO.

Мета роботи – ознайомлення з технологіями нанесення прозорих плівок та їх аналіз.

Методи дослідження – теоретичний, експериментальний.

У роботі досліджуються найпоширеніші методи створення прозорих провідних плівок, їх переваги, недоліки та перспективи з точки зору застосування у сонячній енергетиці. Окреме місце надано аналізу технологічних процесів лазерного напилення плівок ZnO на кремнієві і сапфірові підкладки. Проаналізовано отримані результати та намічено шляхи подальшого удосконалення перспективних технологій.

ABSTRACT

Explanatory note of the master's attestation work: 51 pages; Fig. 12; 2 applications; 20 sources.

TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE, SOLAR ELEMENT, SILICON, SAPPHIRE, ZINC OXIDE, SPRAYING.

The object of study is transparent films based on ZnO.

The purpose of the work is to get acquainted with the technologies of transparent films application and their analysis.

Research methods are theoretical, experimental.

The paper investigates the most common methods of creating transparent conductive films, their advantages, disadvantages and prospects in terms of application in solar energy. A special place is given to the analysis of technological processes of laser spraying of ZnO films on silicon and sapphire substrates. The obtained results are analyzed and the ways of further improvement of perspective technologies are outlined.

ЗМІСТ

ВИЗНАЧЕННЯ, ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ ……7
ВСТУП ……8
1 ПРОЗОРІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ОКСИДИ ……9
1.1 Типи і структура сонячних елементів……..10
1.2 Оптичні та електрофізичні властивості оксиду цинку……12
1.3 Оксидні матеріали в сонячних елементах…….14
1.4 Методи отримання прозорих провідникових оксидів…….....…19
2 ТЕХНОЛОГІЇ ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ ПЛІВОК ZnO ……27
2.1 Експериментальні результати……..30
2.2 Висновки з експериментів…….....37
3 ЗАСТОСУВАННЯ ПРОЗОРИХ ПЛІВОК ZnO В ЕЛЕКТРОНІЦІ……27
3.1 Аналіз ринку виробів прозорої електроніки……30
3.2 Застосування в електроніці…….....37
3.2.1 Органічні світлодіоди……..38
3.2.2 Органічні тонкоплівкові транзистори……39
3.2.3 Тонкоплівкові електролюмінісцентні дисплеї……..40
3.2.4 Прозорі електролюмінесцентні дисплеї……41
ВИСНОВКИ……42
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ ……49
ДОДАТОК А Відомість атестаційної роботи ……52
ДОДАТОК Б Презентація……..53

ВИЗНАЧЕННЯ, ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

У пояснювальній записці застосовують наступні терміни з відповідними визначеннями:

ІЛО – оксид індію легований оловом

ККД – коефіцієнт корисної дії

ЛНП – лазерне напилення плівок.

ОСД – органічний світлодіод

ППО – прозорий провідниковий оксид

СД – світлодіод

СЕ – сонячний елемент

СЕС – сонячна електростанція

ТПТ – тонкоплівковий транзистор

ФЕП – фотоелектронний перетворювач

ФЛ – фотолюмінесценція

ВСТУП

У зв'язку зі зростанням споживання людством енергетичних ресурсів планети, на тлі екологічних проблем і близькою перспективою зникнення традиційних джерел енергії, виникає необхідність в альтернативних джерелах енергії. В числі провідних, які розвиваються напрямків енергетики є Сонячна, зокрема гетероструктурна енергетика. Завдяки сонцю на Землю надходить величезна кількість енергії. Однак ефективне використання енергії Сонця ускладнено внаслідок того, що сонячне випромінювання доходить до землі у вигляді досить розсіяного протікання енергії і тому, щоби повсюдно застосовувати сонячні елементи - їх ККД повинен бути достатньо високим. В даній області ведеться серйозна робота, спрямована на здешевлення і спрощення технології виробництва сонячних елементів (се). Так само ведеться пошук матеріалів, що дозволяють отримати високі показники перетворення сонячної енергії в електричну, з мінімальними витратами.

Отже з написаного вище можно зробити певні висновки що слої прозорих провідникових оксидів (ZnO, SnO2, ITO, TiO2) вже давно знайшли широке застосування в електроніці, де вони використовуються для струмознімання, для зміни оптичних властивостей систем (наприклад, для узгодження коефіцієнтів заломлення), а також в якості дифузійного бар'єру. Найбільш широко що вивчаються і використовуваними в електроніці прозорими які проводять оксидними (ППО) матеріалами є оксид олова (SnO2), оксид Індія, легований оловом та оксид цинку (ZnO). ZnO в СЕ використовується як для струмознімання, та і в якостей дифузійного бар'єру.

При дослідженні ППО оксиду цинку, особливий інтерес представляють, як електрофізичні, так і оптичні властивості плівок, ці властивості в свою чергу взаємопов'язані.

1 ПРОЗОРІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ОКСИДИ

Плівки прозорі провідникові оксидів (ППО) - ці матеріали, поєднують в собі високу електричну провідність й непогану здатність до оптичному пропускання. Дані властивості необхідні при сильнолегірованих широкоозонних оксидів, металевих тонких плівок, легованих органічних полімерів або нітридів металів. Таким чином, плівки оксидів, що володіють даними властивостями, широко застосовуються в електроніці, за часту вони використовуються для поліпшення струмознімання, для поліпшення оптичних властивостей покриттів, в якості високо прозорих електричних контактів та буферних верств в тонкоплівкових сонячних елементах і т. д.

До однієї з областей широкого застосування плівок ППО є фотовольтаїка. У зв 'язку з тим, що ширина забороненої зони прозорих які проводять оксидів становить близько 3,2-3,8 еВ, вони добре пропускають світло у видимій області спектру. Плівки ППО активно використовуються в якості тильних контактів і "вхідні вікон" у різних технологіях виготовлення сонячних елементів.

Тим не менш Враховуючи всі гідності плівок які прозорих провідникових оксидів вони володіють, поруч недоліків, пов 'язаних з провідністю і пропусканням, незважаючи на це вони мають великий потенціал. У зв 'язку з цим існує потреба за рахунок оптимізації і доопрацювання технологічного процесу отримання плівок і построкової обробки поліпшити властивості ППО. Таким чином температурна обробка плівок, після осадження, відіграє важливу роль у формуванні структури з найкращими властивостями, порівняно з плівками без температурної обробки. Правильно підібраний режим термічної обробки сприяє значному поліпшенню властивостей плівок ППО, тим самим вдається підвищити ККД сонячного модуля.

1.1 Типи і структура сонячних елементів

Розвиток сонячної енергетики йде по шляху збільшення ККД се, паралельно Вирішуючи такі завдання, як зниження їх вартості, збільшення терміну служби і стабільності роботи при, що змінюються зовнішніх умовах (вологість, хмарність, перепади температур). Історично першими фотоелектричними сонячними елементами з ефективністю, більше 1% стали се на основі кристалічного кремнію (С Si) (монокристалічні напівпровідники - Si, GaAs, полікристалічний кремній). Ці елементи прийнято вважати елементами першого покоління, які на даний момент складають 90% виробництва комерційних сонячних елементів і володіють середнім ККД 20% .

Спроби від позбавиться від недоліків, якими наділені сонячні елементи на основі кристалічного кремнію таких як велика кількість токсичних відходів, висока вартість виробництва, токсичність процесу виготовлення дані чинники призвели до створення альтернативних СЕ, в тому числі тонкоплівкових. Таким чином до се другого покоління відносяться :

- аморфний гідрогенізований кремній (A Si H) і його сплави
- мікрокристалічний Si;
- тонкоплівкові Si СЕ;
- полікристалічні хімічно з 'єднання (CdS, CdTe, Cu (In, Ga) Se2).

СЕ другого покоління усунули низку проблем властивих се першого покоління. Для їх виготовлення ж потрібно менше сировини, їх виробництво простіше, і споживається менше енергії. Ці переваги привели до бурхливого розвитку СЕ другого покоління як на основі кремнію, так і на основі багатокомпонентних напівпровідників.

Наступним етапом удосконалення сонячної фотовольтаїки стало створення органічних СЕ третього покоління:

- СЕ на основі органічних матеріалів;
- фотоелектричні комірки;
- СЕ з екстремально тонким поглинаючим шаром.

При створенні таких елементів стараються розв’язати вже відомі проблеми: знизити токсичність виробництва та відходів, собівартість, матеріальні та енергетичні витрати, збільшити швидкість виготовлення і спростити цей процес, а так само домогтися максимальної стабільності роботи сонячної батареї у різних погодних умовах.

Наряду зі усім різноманіттям видів сонячних елементів, найбільш актуальними на даний момент є сонячні елементи на основі тонкоплівкових структур.

Тонкоплівкові сонячні модулі - модулі, в яких напівпровідник осідає тонким шаром (з товщиною шарів до 10 мкм). Вони можуть бути сформовані на твердих (наприклад, зі скла або стали) або гнучких (з пластику), прозорих або непрозорих підкладках. Активні (поглинають світло) верстви таких фотоелектричних перетворювачів зазвичай виготовляють з неорганічних напівпровідникових матеріалів (насамперед, аморфного, полікристалічного, або мікрокристалічного гідрогенізованої кремнію), або, рідше, з органічних напівпровідників. Активні верстви зазвичай формують шляхом послідовного осадження напівпровідникових верств p типу, власної (i) та N - типу провідності, з утворенням P і n структури.

Тонкоплівкові технології, у даний час є найбільш перспективними у сонячній енергетиці. Завдяки тонкоплівкових технологіям вдалося значно знизити витрати на виробництво сонячних модулів. Було розроблено кілька типів тонкоплівкових СЕ, які в даний час перебувають на стадії досліджень і експериментів, так само деякі зразки, успішно пройшли випробування і на даний момент успішно використовуються в різних сферах людської діяльності.

Найчастіше використовується:

- аморфний кремній (A Si: H);
- телурид / сульфат кадмію (CTS);
- тонкоплівковий кристалічний кремній;

Однією з переваг тонкоплівкових панелей є те, що вони не вимагають потрапляння прямих сонячних променів, а здатні працювати при розсіяному випромінюванні, завдяки цій особливості Загальна потужність, що виробляється за рік на 11-15% більше, ніж вдається отримати на традиційних кристалічних сонячних панелях. Тонка плівка є найбільш вигідним способом виробництва енергії та може виробляти більше енергії в областях з туманним, похмурим кліматом порівняно з монокристалами, так само вона буде ефективніше використовуватися галузях промисловості, яким властива висока запиленість повітря.

Сонячні елементи на основі об 'ємних монокристалічних та полікристалічних матеріалів володіють високим ККД, стабільністю, але мають високу вартість. При тонкоплівкової технології на основі матеріалів з високим коефіцієнтом поглинання, таких як CdTe, Cu (In, Ga), Se2, які застосовуються у вигляді полікристалічних плівок, аморфний гідрогенізований кремній (A Si H) дозволяє значно знизити витрату і вартість використовуваного матеріалу. Подібна технологія є високоефективною при використанні таких матеріалів, менш енерговитратним і дешевою. До недоліків таких се можна віднести більш низькі ККД і нестабільність параметрів. Достоїнствами тонкоплівкових СЕ на основі A Si H є більш висока пропрацьованість технології, відсутність екологічних проблем, як у випадку CdTe (Cd - ТОКСИЧНИЙ матеріал), і використання дорогих матеріалів, як у випадку Cu (In, Ga) Se2. Крім того, слід зазначити, що ФЕП на основі A Si H завдяки характеристикам аморфного кремнію (температурний коефіцієнт і спектральна залежність коефіцієнта поглинання) забезпечують більш високу ефективність перетворення сонячної енергії при температурах 40 - 60 ° C і в умовах хмарності. Однак у сонячних батарей (РБ) на основі A Si H мається недолік, який полягає у створення метастабільних дефектів при рекомбінації фотогенерованих електронів і дирок при тривалому впливі світла, що призводить до зниження ефективності РБ на 20 - 30%. Завдяки дослідженням проведеним в останні роки встановлено, що гідрогенізований поліморфний кремній(РМ Si H) - матеріал, який представляє з себе Кремнієву аморфну матрицю з невеликою часткою (менш ніж 15%)

нанокристалічних включень, володіє кращими фотоелектричними властивостями та більш стабільними електрофізичними параметрами при тривалому висвітленні міжзоновим світлом, в порівнянні з аморфним гідрогенізовані кремнієм (A Si H). Передбачається, що у зв 'язку з наявністю в структурі аморфного кремнію нанокристалів (NC Si) і нанорозмірних кластерів сприяє зменшенню ступеня безладу в розташуванні атомів в матеріалі, що призводить до збільшення рухливості носіїв заряду, довжини їх амбіполярной дифузії.

1.2 Оптичні та електрофізичні властивості оксиду цинку

Оксид цинка зустрічається в природі у вигляді мінералу цинку. В промисловості його отримують випалюванням цинкового концентрату, з подальшою продувкою повітрям при температурі 1474 до, потім відбувається уловлювання пилоподібного оксиду цинку в спеціальних фільтрах, або ж спалюванням цинку на повітрі або прокаливанием гідроксиду, нітрату або оксалату цинку . Оксид цинка володіє амфотерними властивостями, завдяки чому розчиняється у кислотах і лугах, взаємодіє з розчинами солей з утворенням простих і подвійних гідроксолеи. При сплаві ZnO з підставами і з більшістю оксидів металів утворюються цинкати. Оксид цинка володіє унікальною сукупністю фізичних властивостей, що забезпечують застосування цього матеріалу як базового при розробці різних оптоелектронних приладів. Він має кристалічну структуру, є напівпровідником n- типу, що входять в групу сполук AIIBVI, ширина його забороненої зони становить ~ 3,3 еВ (T = 300K). За рахунок значної енергії зв 'язку екситонів (близько 60 МЕВ) можлива лазерна генерація за кімнатної температури.

Завдяки хімічній інертності, тимчасової стабільності, стійкості до атмосферних впливу та відносній невисокій вартості плівки ZnO застосовуються в якості низькоомних прозорих напівпровідниках і ближньою інфрачервоній областях спектра покриттів. Зокрема, в легованих донорною домішкою (Al, Ga) плівках оксиду цинку при оптимізації умов виготовлення вдається досягти питомої опору ρ —10^{-4} Ом см . Ця величина порівнянна з опором плівок ITo сплаву, традиційно застосовуваних для цих цілей. Відомо, що фізичні властивості плівок вирішальним чином визначаються умовами їх зростання. Цією обставиною пояснюються активні дослідження плівок ZnO, отриманих різними методами.

Великий інтерес представляє осадження плівок ZnO за допомогою різних модифікацій методу магнетронного розпилення, допускає порівняно просте управління параметрами технологічного процесу в цілях отримання плівок з необхідною структурою і рівнем легування.

1.3 Оксидні матеріали в сонячних елементах

Розвиток нетрадиційних джерел енергії є актуальним завданням і входить в національні програми практично всіх країн світу. Обсяг виробництва се на основі кристалічного і полікристалічного кремнію становить 83%. У всіх конструкціях решти типів сонячних елементів, що мають відповідно 17% промислового виробництва, присутні плівки які проводять оксидів металів

Активні (поглинають світло) верстви таких фотоелектричних перетворювачів зазвичай виготовляють на основі плівок аморфного кремнію (A Si H), телуриду кадмію, на основі сполук Cu (InGa) Se2 (S), барвників і органіки. Активні верстви зазвичай формують шляхом послідовного осадження напівпровідникових верств p типу, власної (i) та n - типу провідності, з утворенням p i n структури. З двох сторін до активних верствам фотоелектричного перетворювача формують контактні верстви, щонайменше, один з яких повинен бути прозорим для падаючого на нього випромінювання. Ефективність фотоелектричних перетворювачів безпосередньо залежить від кількості поглинених фотонів. Одним із способів підвищення цієї величини є збільшення оптичного шляху світла через активний шар фотоелектричного перетворювача. Це можливо реалізувати за рахунок збільшення товщини активного шару, Однак при цьому збільшується собівартість приладів через зростання тривалості процесу зростання шарів.

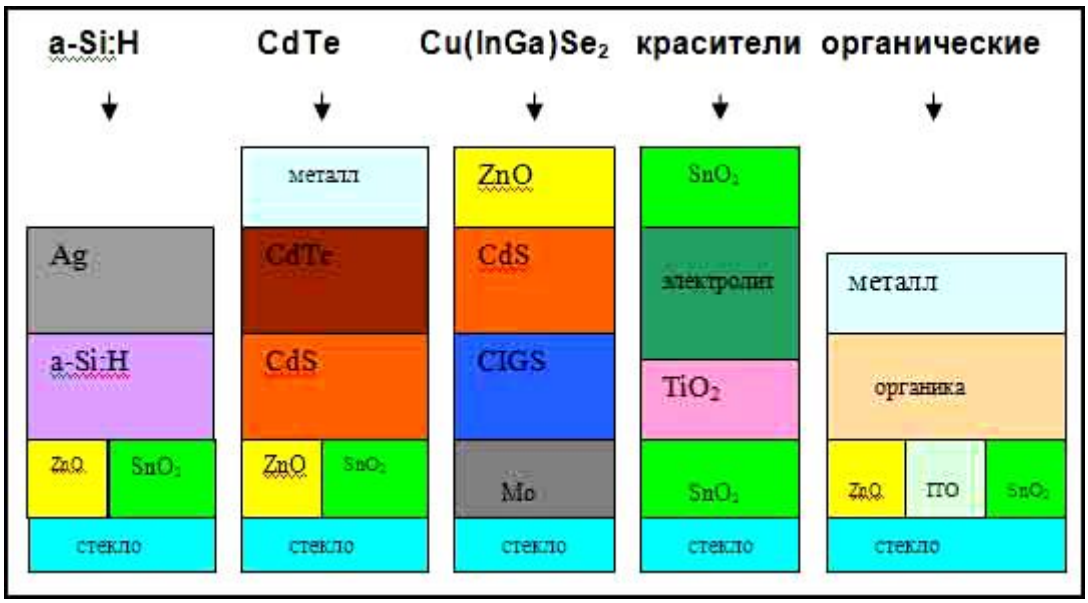


Рисунок 1.1 - Схематичні конструкції тонкоплівкових сонячних елементів з прозорими оксидними електродами

Іншим способом збільшення ефективності фотоелектричних перетворювачів є використання текстурованих прозорих шарів, що дозволяє додатково зменшити відображення падаючого випромінювання, а також краще розсіяти, або, точніше кажучи, "вловити" випромінювання в активному шарі, таким чином, збільшити частку випромінювання, що потрапляє в активні верстви, і довжину шляху проходження випромінювання в активному шарі.

Отже, збільшення оптичного шляху дозволяє зменшити реальну товщину фотоактивних верств без зменшення величини фотоструму і погіршення показників ефективності сонячного елемента, а також скоротити час осадження верств і витрата матеріалів, необхідних для їх осадження. До того ж більш тонкі активні верстви, як правило, менше схильні до деградации, что позначається на збільшенні терміну служби фотоелектричних перетворювачів на їх основі .

Однак при цьому слід враховувати ті обставина, що морфологія поверхні шару ППО істотно впливає на кристалічна досконаліть що вирощуються на них активних напівпровідникових шарів, і, отже, на ефективність перетворення потрапляючого в шар випромінювання. Тому при виготовленні фоторелектричних перетворювачів для максимізації ефективності перетворення доводиться знаходити оптимальні величини шорсткості поверхні шару ППО, за яких можливе, як хороше розсіювання (уловлювання) світла, так і подальше зростання на них активних верств приладу прийнятної якості.

Верстви прозорі напівпровідникові оксидів (ZnO, SnO2, ITO, TiO2) наносяться як для покращення струмознімання, так і для зміни оптичних властивостей (наприклад, для узгодження коефіцієнтів заломлення), а також в якості дифузійного бар 'єру. Під дифузійним бар 'єром розуміється перешкоду між суміжними обсягами речовини, внаслідок що проходить фотон сонячного випромінювання змінює свою траєкторію, іншими словами відбувається розсіювання сонячного випромінювання при проходженні через шар ППО.

Слід додати, що на сьогоднішній момент розробка прозорих які проводять оксидів з певними електричними та оптичними властивостями поряд з оптимізацією текстури поверхні є найбільш важливими питаннями також в області тонкоплівкових кремнієвих сонячних елементів.

Оксидні матеріали використовуються і в конструкціях сонячних елементів на основі моно - і полікристалічного кремнію. До вимог високої прозорості (більше 80%) і низького удєльному поверхневим опору (Rsq < 18 ом^2), ППО повинні бути широкозонними напівпровідниками як для електродів, так і вікон СЕ, з хорошою розсіює здатністю ((600 нм) = 10-25%) (малюнок 1.2), адгезію до підкладки, однорідністю товщини та фізичних властивостей ZnO по всій поверхні підкладки (Таблиця 1.1)

Оксид цинка знайшов широке застосування в фотоелектричних преобразователях завдяки наступним якостям:

- висока оптична прозорість;
- висока електропровідність;
- шорстка поверхню.

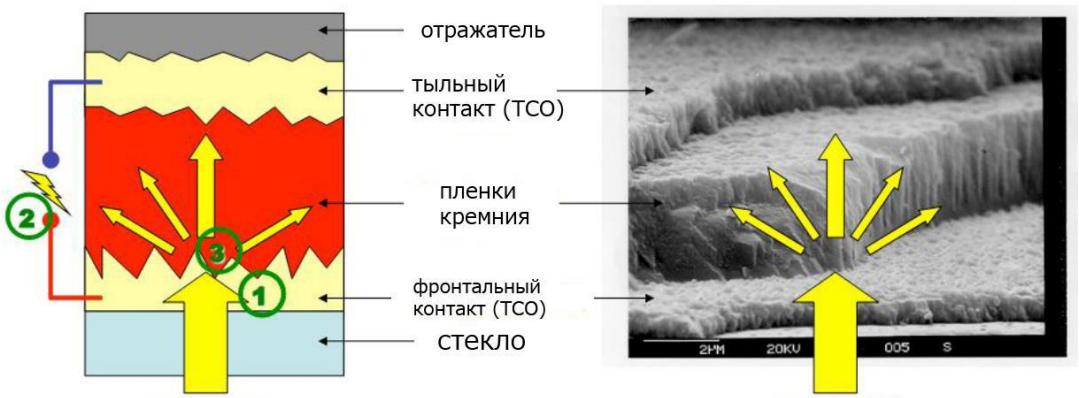


Рисунок 1.2 - Світлові можливості розсіювання оксиду цинку

Таблиця 1.1 - Електричні характеристики прозорих провідників оксидів. значення провідності взяті для випадки полікристалічних плівок

Матершал	Ширина забороненої зони (эВ)	Провідність ($Ом \cdot см^{-1}$)	Концентрація електронів ($см^{-3}$)	Рхомість ($см^2 В^{-1} с^{-1}$)
In_2O_3	3.75	10000	$>10^{21}$	35
ZnO	3.37	8000	$>10^{21}$	20
SnO_2	3.6	5000	$>10^{20}$	15

Оксид цинка задовольняє всім вимогам, що пред 'являються до прозорим провідникових оксидів, використовуваним в сонячних елементах (Табл. 1.2).

1.4 Методи отримання прозорих провідникових оксидів

Різні області застосування плівок оксидів металів сприяли стимуляції розробки безлічі методів їх отримання. На даний момент їх можна розділити на три основні групи: хімічні методи осадження, конденсація, термічне і іонно - Плазмове розпилення. Найбільш популярними методами осадження оксиду цинку є метод хімічної газофазного осадження і магнетрон розпилення. Так само плівки оксидів металів можливо отримати іншими методами такими як: осадження з водних розчинів, термічне і лазерне випаровування, піроліз і атомна верств осадження, золь - гель метод. Кожен з методів має як переваги, так і недоліки. До переваг методів хімічної газофазного осадження і магнетронного розпилення належать: простота легування плівки, можливість осадження на великі площі, можливість управління процесу осадження.

Таблиця 1.2 – Вимоги до провідних прозорим оксидів, використовуваним в сонячних елементах

Конфігурація СЕ	Лицьової ППО	Тыльный ППО
p-i-n типу	- низький поверхневий опір (<10 Ом); - високе оптичне пропускання в діапазоні 350-1100 нм; - велика поверхнева шорсткість (70-100 нм).	- низький поверхневий опір (< 10 Ом); - високе оптичне пропускання (>80 %) в діапазоні 650-1100 нм для одноперехідного СЕ, діапазоні 650-1100 нм тандемного мікроморфного СЕ.
n-i-p типу	- низький поверхневий опір (<10 Ом); - високе оптичне пропускання (> 80%) в діапазоні 350-1100 нм; - поверхнева наношорсткість: не має обмежень (шорсткість частково задається полікристалічним шаром кремнію).	- низький поверхневий опір (< 10 Ом); - Високе оптичне пропускання (>80 %) в діапазоні 650-1100 нм для одноперехідного СЕ, і в діапазоні 650-1100нм для тандемного мікроморфного СЕ; - поверхнева шорсткість не обмежена (задається текстурною тильного відбивача або підкладки).

1.4.1 Хімічне осадження з газової фази. Метод хімічного осадження з газової фази дозволяє здійснити нанесення покриттів різної структури на поверхні складної форми, таких як: епітаксіальні, монокристалічні, полікристалічні, аморфні.

Так ж особливістю даного методу є те, що можуть бути не тільки гази, але і тверді речовини і рідини, в цьому випадку їх випаровують у спеціальній зоні реактора, а потім за допомогою газу носія, транспортують до підкладки, причому газ носій може бути, як інертним, так і брати безпосередню участь у реакції. При формуванні побічних газоподібних продуктів в результаті реакції,

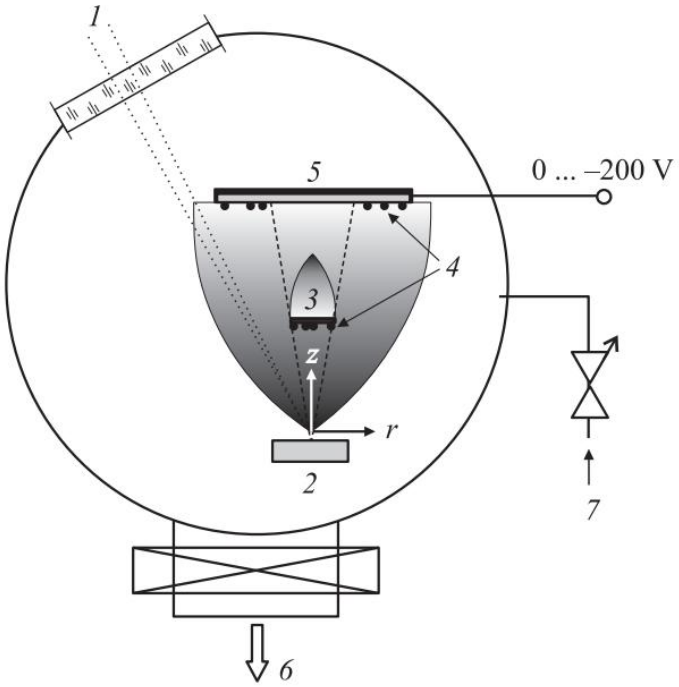
вони видаляються з реактора за допомогою потоку газу носія або за рахунок динамічного вакууму. з металоорганічного з ’ єднання (MOCVD), хімічне газофазне осадження при зниженому тиску (LPCVD), хімічне газофазне осадження, активований іонним пучком (IBCVD), активований плазмою (PECVD). Основна перевага цих методів полягає в простоті реалізації.

1.4.2 Лазерне випаровування.Лазерне випаровування (Pulsed Laser Deposition). Метод заснований на використанні монохроматического електромагнітного (лазерного) випромінювання для впливу на мішень, що призводить до винесення речовини з її поверхні. Цей процес виносу речовини з поверхні твердого тіла під впливом лазерного випромінювання і що виникає плазмового факела отримав назву "лазерна абляция", а плазмовий факел називається абляціонним лазерної плазмою. Напилення може проводитися як в умовах надвисокого вакууму, так й у контрольованій газовій атмосфері, наприклад, у присутності кисню при отриманні плівок оксидів.

В результаті локального нагріву мішені відбувається випаровування, абляция, освіта плазми та навіть розшарування (руйнування) мішені. Під впливом випромінювання зі мішені вилітають атомів, молекул, електрони, іони, кластери, розплавлені макрочастки 17 (краплі) речовини. До освіти крапельної фази призводять особливості процесу нагрівання та випаровування матеріалу мішені інтенсивним лазерним випромінюванням із супровідною нерівномірним нагревом матеріалу у плямі фокусування, вибуховим vskipaniyem рідкої фази, розплиском розплаву під впливом парової фази високого тиску, а також конденсація пара на стадії розльоту плазмового факела. Розмір краплі і їх кількість залежать від властивостей матеріалу мішені та режимів лазерного впливу.

Конденсація крапельної фази на поверхні підкладки різко погіршує морфологію і фізико-хімічні властивості плівки, тому краплі усувають за допомогою, наприклад, механічних фільтрів. В дослідженні при осадженні плівок селеніда молібдену методом імпульсного лазерного випаровування був встановлений протикапельний екран на шляху розльоту лазерного факела. Схема методу представлена на рис. 1.3.

Можна бачити, що в тіньовій галузі за екраном можливо осадження частинок, огинають екран внаслідок взаємних зіткнень чи зіткнень з молекулами газу, яким заповнюється камера. Для підвищення ефективності розсіяння атомарного потоку в тіньову область за екран використовували інертний газ - аргон.



1 - лазерний промінь, 2 - мішень для лазерного випаровування, 3 - екран, 4 - краплі, 5 - змінити властивості набору для осадження покриттів, 6 - вакуумна камера і система відкачування, 7 - система напуску інертного газу

Рисунок 1.3- Схема імпульсного лазерного осадження тонкоплівкових покриттів із застосуванням протикапельний екрана

Метод імпульсного лазерного випаровування дозволяє отримувати надтонкі плівки (до 0,5 нм), багатокомпонентні стехиометрические плівки з використанням однієї мішені. Наприклад, з використанням лазерного випаровування осаджують плівки багатокомпонентних надпровідних оксидів, феромагнітні плівки з пам 'яттю форми тощо. Імпульсна лазерне напилення дуже технологічно, так як дозволяє легко контролювати товщину плівок за кількістю лазерних імпульсів.

1.4.3 Технологія атомно - шарового нарощування. Сучасні технології хімічного осадження плівок з газової фази, такі як молекулярне нашарування, або атомно верств епітаксії (Atomic Layer Epitaxy), дозволяють вирощувати вчинені епітаксіальні гетероструктури з чергуються шарами різного складу товщиною аж до атомних розмірів з кордонами, близькими до атомарному гладким.

Метод молекулярного нашаровування був вперше розроблено в середині 1960-х років під керівництвом В. Б. Алесковского . Внесок у розвиток методу внесли дослідження зарубіжних учених . Обширний огляд розвитку досліджень за методом атомно верств епітаксії приведений в роботі . Епітаксії означає

вирощування тонких шарів з впорядкованою структурою на монокристаллической підкладці. Кристалічна структура епітаксійних шарів відтворює структуру підкладки. Коли монокристалічна плівка зростає на підкладці з іншого матеріалу і не вступає з ним в хімічну взаємодію, то такий процес називається гетеропітаксією. Коли змінити властивості набору і плівка по химическому составу не відрізняються або незначно відрізняються один від одного, то процес називається гомоепітаксією, або автоепітаксією. Орієнтований нарощування верств плівки, яка вступає в хімічну взаємодію з речовиною підкладки, називають хемоепітаксією.

Обов 'язковою умовою зростання епітаксівной плівки є близькість параметрів елементарної комірки підкладки і плівки, при цьому їх хімічний склад може бути різним. Оптимальним для епітаксіального зростання є неузгодженість параметрів ґрат у межах 10%. Кристалічна структура епітаксіального шару значно є досконалішою, ніж об 'ємного матеріалу, а поверхню епітаксійних шарів є майже атомарному гладкою.

При атомно верств епітаксії кристалів в якості прекурсорів використовують летючі з 'єднання компонентів вирощуваної плівки. Особливістю технології є те, що прекурсори осідають на підкладці роздільно. Після осадження одного прекурсору реакційна камера відкачується або промивається потоком інертного газу (азоту або аргону), після чого в камеру вводиться другий прекурсор, і так далі. Так, наприклад, при осадженні плівки електроліту YSZ в якості прекурсорів можуть використовуватися газоподібні з 'єднання діметіламід цирконію Zr $(NMe_2)^4$ $(MeCp)^3$. На першій стадії поверхню підкладки обдувається газоподібним діметіламід цирконію, потім камера промивається, що звільнився, далі в реакційну камеру запускається кисень, потім камера знову продувається, що звільнився. Залежно від співвідношення Zr / Y наноситься певне число верств цирконій кисень, потім шар іридій кисень.

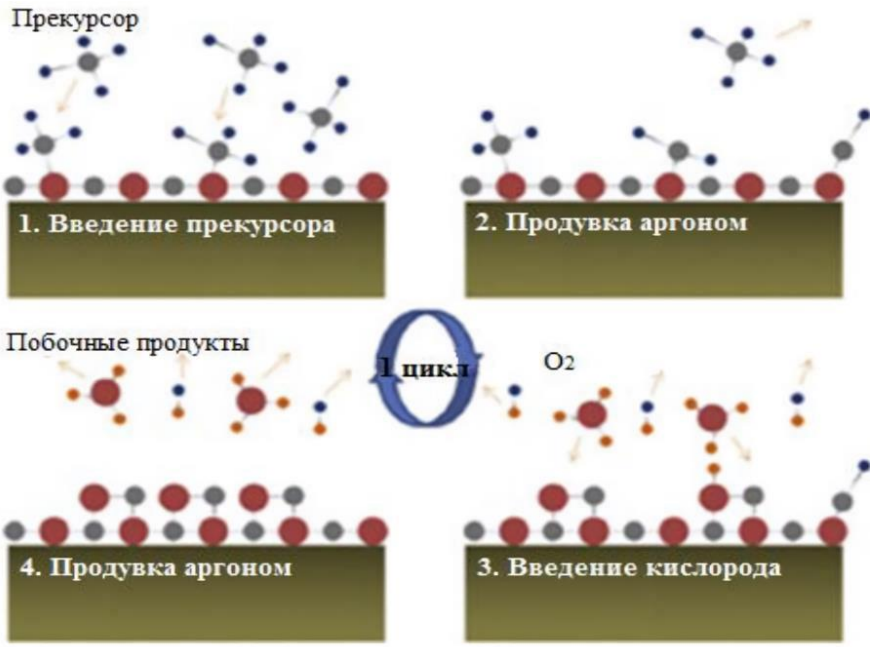


Рисунок 1.4 - Схема осадження YSZ методом молекулярного нашаровування

При епітаксії арсеніду галію, GaAs, можуть використовуватися газоподібні з 'єднання Ga $(CH_3)^3$ і AsH_3 . Осадження ведеться пошарово, причому кожен шар вирощується в кілька стадій. На першій стадії поверхню підкладки обдувається газоподібним тріметілгаллій, при контакті з поверхнею молекули хемосорбіруются таким чином, що атоми металу вбудовуються в ґрати підкладки, а групи CH_3 утворюють зовнішня тверда шар і перешкоджають осадженню наступного шару. Після цього, що залишився прекурсор Ga $(CH_3)^3$ відкачується з реактора. На наступній стадії поверхню опромінюється світлом, відриває іони алкид від атомів металу, і камера знову відкачується. В результаті на поверхні підкладки утворюється атомарний шар металу. Потім в реакційну камеру запускається газоподібний арсин, AsH_3, молекули якого осідають на поверхні і поляризуються, а що той один прекурсор відкачується. На останній стадії в результаті опромінення іони водню відриваються від поверхні і відкачуються, а поверхню підкладки виявляється вкритою одним молекулярним шаром арсеніду галію. Повторюючи процес, можна виростити будь-яку кількість молекулярних шарів. Товщина плівки контролюється з точністю до атомного шару числом циклів осадження прекурсорів, а не часом осадження, як в інших методах.

Гідністю технології атомно верств епітаксії є можливість створювати багатоелементні плівки з заданим складом, концентрацією носіїв і кількістю гетеросло їв. Цей унікальний метод дозволяє завдає надтонкі плівки рівномірною товщини на поверхні будь-якого розміру і будь-якої конфігурації. Прогрес сучасної електроніки та цифрових технологій йде в напрямку

мініатюризації і скорочення енергоспоживання електронних систем, тому створення та застосування епітаксійних багатошарових напівпровідникових гетероструктур дуже перспективно. За цикл робіт зі створення та вивченню напівпровідникових гетероструктур Жорес Алфьоров отримав Нобелівську премію з фізики в 2000 р.

Основи методу CVD і його різновиди - атомно верств епітаксії - описано в низці оглядів і монографій, наприклад. CVD технології успішно застосовуються для осадження плівок твердооксидних електролітів. Нерідко для отримання плівок з необхідними властивостями використовується комбінація різних методів. Так, за допомогою атомно - шарового осадження і катодного розпилення був синтезований газонепроникний плівковий електроліт YSZ, про що повідомляється в роботі.

1.4.4 Метод магнетронного розпилення. Метод магнетронного напилення є одним з найпопулярніших методів для отримання прозорих які проводять оксидних структур . Метод напилення заснований на використанні струмів Іонов інертних газів (частіше аргону) для розпилення матеріалу мішені

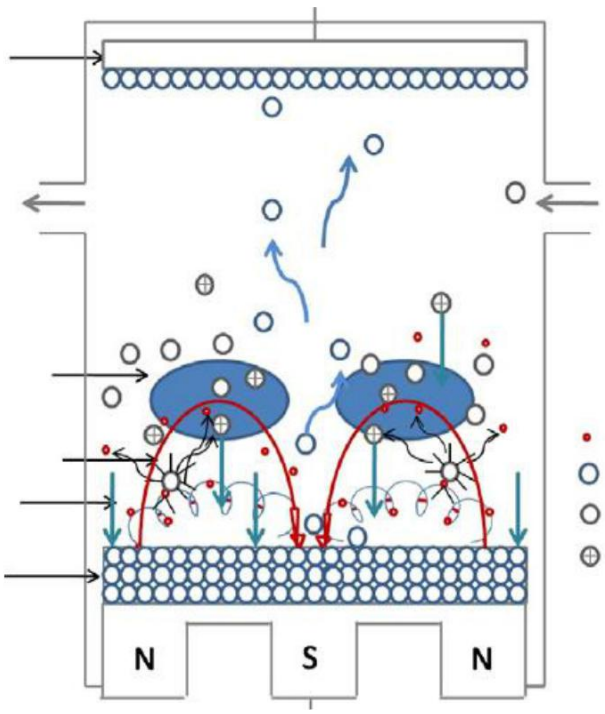


Рисунок 1.5 - Схематичне зображення магнетронного розпилення

В слідстві прикладеного на катод мішені від 'ємного електричного потенціалу, щодо землі корпусу в середовищі інертного газу запалюється тліючий розряд. Іони інертного газу під дією електричного поля прямують і де до катода і вибивають атоми мішені. За умови використання постійного магніту поблизу мішені, коли силові лінії магнітного поля стають перпендикулярними щодо струму іонів інертного газу, виникає аномальний тліючий розряд. Аномальний

розряд виникає в слідстві ефективної іонізації атомів інертних газів інертних газів електронами, які в схрещених електричному і магнітному полях починають рухатися по циклоідальну траєкторії. За рахунок аномального тліючого розряду знижується концентрація атомів аргону, що призводить до поліпшення вакууму при напиленні .

Достоїнствами методу магнетронного розпилення є: висока швидкість розпилення при низьких робочих напружених (600 - 800 В) і при невеликих тисках робочого газу (0,5 - 10 Па); відсутність перегріву підкладки; мала ступінь забруднення плівок; широкий діапазон товщин плівок при їх високою адгезії і однорідності. До недоліків методу можна віднести: щодо малу площу нанесення плівок, обмежену площу рівномірності за товщиною осідаємої плівки.

2 ТЕХНОЛОГІЇ ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ ПЛІВОК ZnO

Напилення ZnO- плівок проводилося у вакуумній камері, виготовленій з нержавіючої сталі. Камера відкачувалася за допомогою турбомолекулярного насоса до тиску $2 \cdot 10^{-6}$ Тор. Осадження проводилося на підкладки з монокристалічного кремнію з орієнтацією [001] і розміром 1 х 1 см, а також на сапфірові под- ложки з орієнтацією [0001] і розміром 0,5 х 0,5 см Мішень була виготовлена з металевого цинку чистотою 99,99%. Для абляції мішені використовувався Nd:YAG-лазер (довжина хвилі λ = 1,064 мкм, длитель- ность імпульсу λ = 15 нс, частота повторень імпульсів / = 10 Гц). Випромінювання лазера фокусувалося на поверхність мішені лінзою з фокусним відстань 40 см, щільність потоку енергії на мішені дорівнювала 1 Джоулю/см^2. Для забезпечення рівномірності вироблення поверхні мішені і виключення кумулятивних ефектів при абляції мішень оберталася із швидкістю 4 об./мин.

Відстань мішень-підкладка складало 50 мм Підкладка розташовувалася на нагрівачі, температура якого могла мінятися в межах 100 - 600 °С. У вказаних межах точність підтримки температури дорівнювала ±5 °С. Плівки ZnO напилювалися у буферному газі. Зазвичай для цієї мети використовувався чистий кисень, тиск якого могло мінятися від 0.1 до 50 мТор. Для отримання плівок з провідністю р-типа ми використали суміш азоту і кисню при тиску 30 мТор, парціальний тиск азоту мінявся від 5 до 20 мТор.

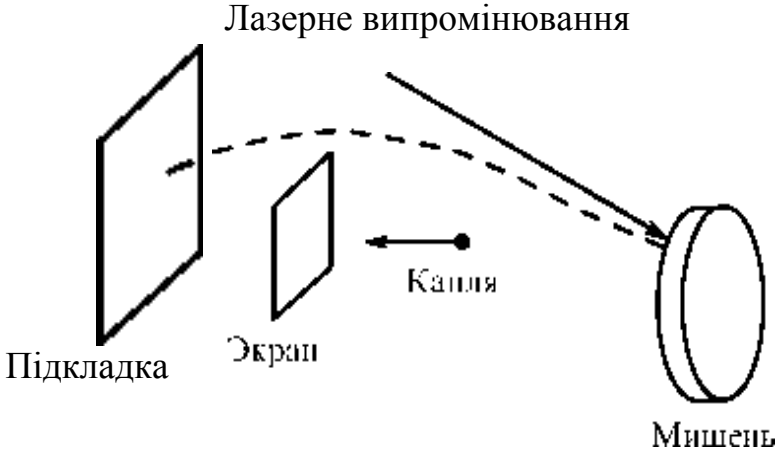


Рисунок 2.1- Схема процесу напилення

Як вказувалося вище, для відвертання попадання мікрочасток на плівку ми застосовували проміжний екран (рис.2.1). Виготовлений з нержавіючої сталі екран завтовшки 0,25 мм був розташований посередині між мішенню і підкладкою і був удвічі менше підкладки. При цьому, як видно з рис.1.6

траєкторії тих мікрочасток, які могли б потрапити на підкладку, перекривалися екраном, завдяки чому жодна мікрочастка на неї не потрапляла. Атоми і іони цинку досягали підкладки в результаті розсіяння у буферному газі (штрихова лінія на рис.2.1). Оскільки тільки розсіяні атоми (чи іони) могли потрапити на підкладку, процес зростання плівки міг відрізнятися від звичайного процесу при ИЛН, саме тому ми і зробили дослідження властивостей плівок оксиду цинку, отриманих за допомогою описаного методу. Кристалічна структура плівок досліджувалася методом рентгенівської дифракції. У дифрактометрі застосовувалося джерело з мідним антикатодом ($\lambda = 0{,}15418$ нм) з подальшою фільтрацією випромінювання графітовим монохроматором або нікелевим фільтром. Досліджувалися морфологія плівок за допомогою атомно-силового і тунельного мікроскопів, а також їх фотолюмінесценція (ФЛ). Для збудження люмінесценції використовувалася третя гармоніка лазера на Ti: сапфірі ($\lambda = 265$ нм, г = 300 фс, f = 10 Гц). Лазерне випромінювання фокусувалося на поверхню плівки, максимальна щільність потужності складала 800 МВт/см^2. Спектри ФЛ досліджувалися за допомогою монохроматора з дифракційними гратами (600 штр./ мм), а тривалість сигналу ФЛ за допомогою стрік- камери(рис. 2.2) з тимчасовим дозволом 30 пс. Усі виміри ФЛ проводилися при кімнатній температурі.

Рисунок 2.2 -Стрік-камера (електро́нно-опти́чна камера)

Кристалічна структура плівок досліджувалася методом рентгенівської дифракції. В дифрактометрі застосовувався джерело з мідним електрод (лінія Сі Ка, $\lambda = 0{,}15418$ нм) з подальшою фільтрацією випромінювання графітовим монохроматором або нікелевим фільтром. досліджувалися морфологія плівок за допомогою атомно-силового і тунельного мікроскопів, а також їх фотолюмінісценція (ФО). Для збудження люмінесценції використовувалася третя гармоніка лазера на Ti: сапфірі ($\lambda = 265$ нм, г = 300 фс, f = 10Гц). Лазерне випромінювання фокусувалася на поверхню плівки, максимальна щільність потужності становила 800 МВт / см2. Спектри ФЛ досліджувалися за

допомогою монохроматора з дифракційною решіткою (600 штр. /мм), а тривалість сигналу ФЛ - за допомогою стрик камери з тимчасовим дозволом 30 пс. всі вимірювання ФО проводилися при кімнатній температурі.

Ми вивчали вплив умов напилення та відпалу на властивості плівок. Було виявлено зменшення товщини плівок в результаті відпалу при температурі понад 500 ° С як у вакуумі, так і при відносно низькому давшилення кисню (P_O <500 мТор). У нас немає коректногопояснення цього явища, так як згідно з літературними даними окисцинку в умовах наших експериментів повинна бути хімічно стабільна (термічний розклад її можливо при температурі понад 1000 ° С і не може сублімувати (єдино можливий фазовий перехід - це плавлення при температурі 1 975 ° С

У зв'язку зі зменшенням товщини плівок при високих температурах відпалу в подальших експериментах відпал проводився при тиску кисню P_o = 1 атм і температурі підкладки T_a = 400 °С. Якої-небудь зміни товщини плівок за цих умов не спостерігалося. Електричний опір плівок визначався чотирьохточковим методом, а тип провідності за допомогою ефекту Холла.

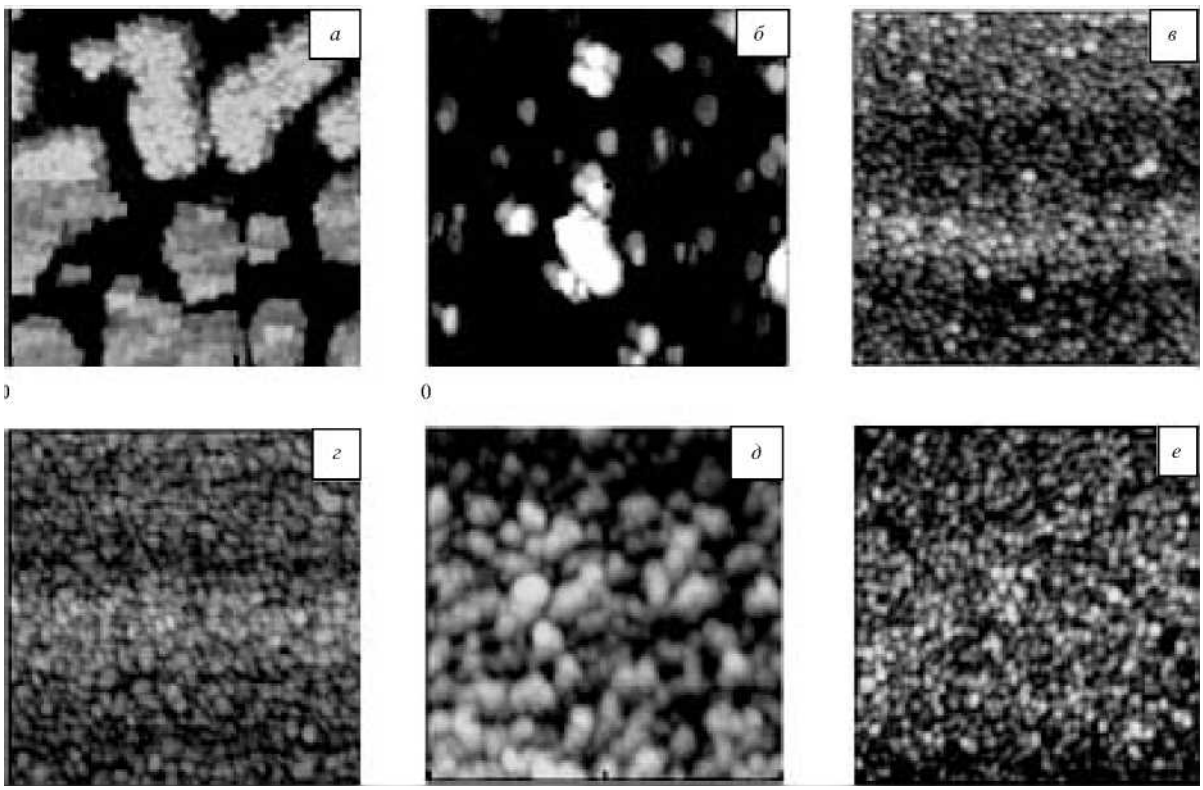
2.1 Експериментальні результати

Результати дослідження плівок ZnO на атомно-силовому мікроскопі приведені на рис.1.8 Зображення поверхні плівки на сапфіровій підкладці, отриманій при Ті = 540 °З і P_o = 50 мТор, дане на рис.1.8 а. Час напилення дорівнював 20 хв. Видно, що плівка має островковую структуру, середній розмір острівців складає 1000 нм, а товщина плівки - 160 нм. Острівці складаються з кристалітів розміром близько 50 нм. На рис. 1.8, б представлено зображення плівки, отриманої за тих же умов, але при збільшенні часу напилення до 60 хв. Середня товщина плівки зросла до 800 нм, а розмір кристалітів до 200 нм. Багато кристалітів мали гексагональну форму з віссю з, орієнтованою по нормалі до підкладки (с-ориентация). Шорсткість плівок дорівнювала 160 нм (рис.2.3, а) і 500 нм (рис.2.3, б). Абсолютно іншу морфологію мали плівки, напилені при Ті < 400 °З (рис.2.2.1, в). В цьому випадку розмір кристалітів зменшився до 30 нм, а шорсткість до 15 нм. Не було виявлено скільки-небудь значного впливу тиску кисню на морфологію плівок. Вона залишалася приблизно однаковою при Р0 = 50 мТор (рис.2.3, в) і 10 мТор (рис.2,3 г). У вказується, що плівки епітаксіальної якості можуть бути отримані при низькому тиску кисню близько 0.1 мТор. На жаль, такий режим був нам недоступний із-за низької ефективності розсіяння атомів цинку у буферному газі і, як наслідок, низькій швидкості зростання плівок. Відпал плівок при T_a = 390 °З і P_o = 1 атм впродовж 1 ч призводив до збільшення розміру кристалітів до 80 нм, при цьому шорсткість плівок складала близько 20 нм (рис.2.3,д). Морфологія плівок на кремнієвих підкладках (рис.2.3, е) слабо відрізнялася від морфології плівок на сапфірових підкладках.

Рисунок результатів наведено далі (рис 2.3).

Плівки, напилені в атмосфері кисню як на кремнієві, так і на сапфірові підкладки, мали електронну провідність, що типово для плівок ZnO . Відомо, що вільні електрони виникають в оксиді цинку завдяки дефіциту кисню, т. до. кисневі вакансії грають роль донорних домішок. Варіювання умов напилення істотним чином впливало на провідність плівок. Плівки, отримані при T_d = 540 °С і P_o = 50 мТор, мали питомий опір ρ > 100 Ом.см (це була верхня межа вимірювальної системи). Зменшення як T_d, так і P_o викликало зростання провідності плівок. Ми отримали плівки на кремнії з ρ = 0.3 Ом.см при T_d = 360 °С і P_o = 50 мТор і ρ = 0.05 Ом.см при T_d = 360 °С и P_o = 10 мТор.

Така поведінка легко з'ясовна, так як, і при збільшенні тиску кисню, і при зростанні температури відбувається зменшення числа кисневих вакансій і, отже, концентрації вільних електронів. Після відпалу при Та = 400 °С і P_o = 1 атм усі плівки ставали діелектричними. Причина цього та ж зменшення концентрації кисневих вакансій. Опір плівок оксиду цинку на сапфірових підкладках подібним же чином залежав від умов напилення і відпалу. Мінімальний питомий опір плівок, який нам вдалося отримати, складав 0.07 Ом.см. Ці плівки були отримані при T_d = 370 °З і P_o = 10 мТор.



P_o = 50 мТор, T_d= 540 °С, час напилення T_d = 20 хв (а); P_o = 50 мТор, T_d = 540 °С, = 1 г (б); P_o = 50 мТор, T_d = 390 °С, T_d = 20 хв (в); P_o = 10 мТор, T_d = 370 °З, = 20

хв (г); P_o = 10 мТор, T_d = 370 °С, = 20 хв, відпал впродовж 1 г при T_d = 390 °С і P_o = 1 атм (д); P_o = 10 мТор, T_d = 370 °С, T_d = 20 хв (е).

Рисунок 2.3 -Зображення поверхні плівок ZnO на сапфіровій (а-д) і кремнієвій (е) підкладках, отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа

Для того, щоб отримати плівки оксиду цинку з провідністю діркового типу необхідно, по-перше, подавити провідність електронного типу, викликану дефіцитом кисню, а по-друге, ввести в плівку достатнє число акцепторних домішок. Згідно з теоретичними оцінками серед різних акцепторних добавок (Li, Ag, Си та ін.) азот є найкращим кандидатом. В якості джерела азоту у використовувався N_20. У наших експериментах для отримання провідності діркового типу ми брали суміш N_2 – O_2 в якості буферного газу. Напилення проводилося за наступних умов: T_d = 380 °З, P_O = 10 мТор і P_N = 20 мТор. Після напилення усі плівки виявилися діелектриками. Як вказувалося вище, за цих умов, але у відсутність азоту ми отримували плівки з провідністю електронного типу. Це означає, що введення азоту подавило електронну провідність. Після напилення плівки відпалювали при T_a = 400 °С і P_o = 1 атм впродовж однієї години. Виміри показали, що плівки після відпалу придбавають провідність діркового типу і їх питомий опір складає 0.08 Ом.см. Слід зазначити, що зміна умов напилення (парціального тиску газів на 10 %, а температури на 30 °С) призводила до різкого зростання питомого опору плівок (у 50-60 разів).

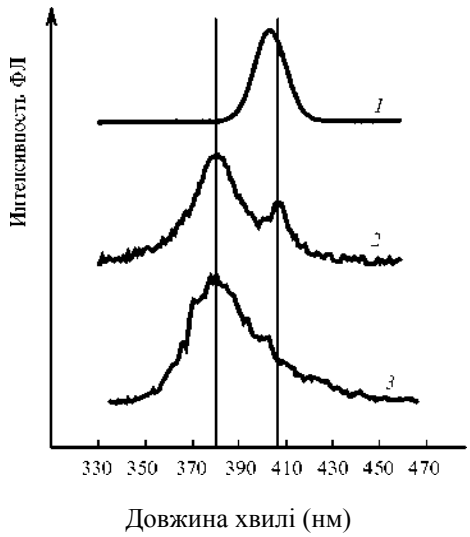


Рисунок 2.4 - Спектри фотолюмінесценції плівок ZnO на сапфіровій (1) і кремнієвій (2) підкладках, а також монокристала (3).

На рис 2.4 приведені спектри ФЛ плівок оксиду цинку на кремнієвій і сапфіровій підкладках. Товщина плівок в цих експериментах складала 150 нм. При однакових інтенсивностях накачування ($I < 1$ МВт/см^2) інтенсивність ФЛ плівок ZnO на кремнієвих підкладках була в 100 разів менше інтенсивності ФЛ як плівок на сапфірових підкладках, так і монокристала ZnO. Спектр люмінесценції плівок на кремнієвій підкладці (крива 2) складається з двох піків на $\lambda = 382$ і λ=406 нм. Перший пік відповідає випромінюванню вільних екситонів, а другий - рекомбінаційному випромінюванню електронно-діркової плазми.

Дослідження залежності спектрів ФЛ від тиску кисню під час напилення плівок показало, що при збільшенні тиску інтенсивність піку вільних екситонів зростає, і при P_o = 50 мТор він домінує в спектрі. Випромінювання ЭДП зареєструвати в цих умовах не вдається. Відпал плівок в атмосфері кисню (P_o = 1 атм, T_a = 400 °С) також викликає слабке зростання (приблизно в два рази) інтенсивності лінії екситона. Пояснити таку поведінку можна таким чином. Добре відомо, що плівки оксиду цинку містять велике число різних дефектів. Наявність дефектів призводить до збільшення поглинання з боку довгохвильового краю фундаментальної смуги поглинання, де і розташовуються лінії ФЛ. Як напилення при відносно високому тиску кисню, так і відпал в кисневій атмосфері зменшують концентрацію дефектів (в усякому разі концен- трацию кисневих вакансій). Зменшення поглинання призводить до зростання інтенсивності ФЛ. У експериментах не було виявлено скільки-небудь значного впливу температури напилення на спектри ФЛ. Інтенсивність ФЛ падала при > 400 °С, що може бути пояснено зменшенням товщини плівок в цих умовах.

Спектр ФЛ плівок ZnO, що мають електронну провідність, на сапфірових підкладках (Рис 2.4, крива 1) має один пік на $\lambda = 402$ нм. Пік зміщується в чер-

вону сторону при збільшенні інтенсивності накачування. Згідно ідентифікації, запропонованої в, пік відповідає рекомбінації ЕДП. Порівняння спектрів ФЛ різних плівок однакової товщини, але напилених при різних температурах показало, що інтенсивність ФЛ збільшується із зростанням. Відпал плівок в кисневій атмосфері також викликає зростання інтенсивності ФЛ в 3 - 5 разів. Причина такої поведінки та ж, що і у разі кремнієвих підкладок зменшення концентрації кисневих вакансій.

Як інтенсивність, так і довжина хвилі рекомбінаційного піку ЕДП залежать від інтенсивності накачування (Рис 2.5). Зрушення довжини хвилі складає 13 нм при збільшенні інтенсивності накачування в 10 разів (λ = 400 нм при I = 80 МВт/см^2 і λ = 413 нм при I = 800 МВт/см^2), що викликано перенормуванням ширини забороненої зони із-за високої концентрації збуджених часток. Експериментально виявлена нелінійна залежність інтенсивності лінії, що відповідає рекомбінації ЕДП, від інтенсивності накачування. Зміна інтенсивності накачування в 10 разів (від 80 до 800 МВт/см2) призводила до зростання інтенсивності рекомбінаційної лінії ЕДП в 70 разів.

Нелінійне зростання інтенсивності люмінесценції характерне для вимушеного випромінювання. В той же час для повного доказу того, що в наших експериментах спостерігається вимушене випромінювання потрібні додаткові детальні дослідження спектру люмінесценції (його ширини, модової структури).

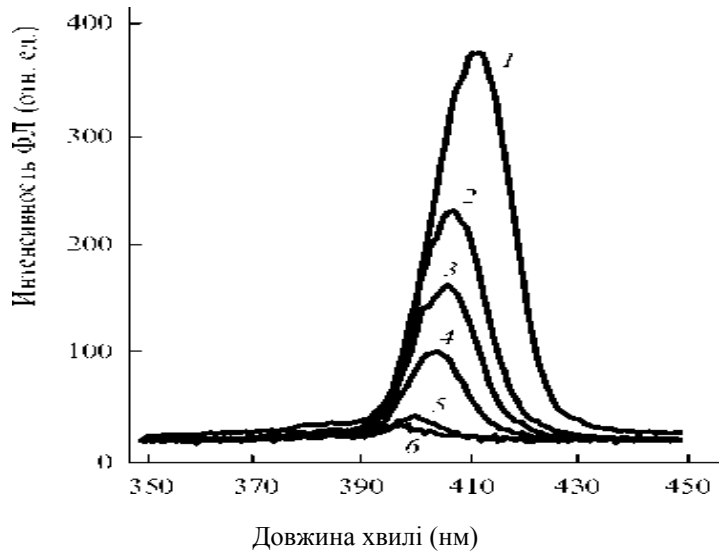


Рисунок 2.5- Вплив інтенсивності накачування на спектр фотолюмінесценції плівки ZnO на сапфіровій підкладці: I = 800 (1), 500 (2), 320 (3), 200 (4), 130 (5) і 80 МВт/см^2 (6).

Часова залежність сигналу ФЛ плівок з провідністю n-типа на сапфіровій підкладці приведена на Рис. 2.6 (крива 2). Для порівняння там же показаний сигнал ФЛ монокристала ZnO (крива 1), отриманий за тих же умов збудження і реєстрації. Тимчасовий дозвіл цих вимірів складав близько 30 пс. Тривалість сигналу люмінесценції плівки по напіввисоті дорівнювала 35 пс (крива 2), що співпадає з тимчасовим дозволом системи. Риса тривалість люмінесценції підтверджує наше припущення про те, що ми спостерігали вимушене випромінювання, оскільки тривалість імпульсу накачування складала 300 фс.

Істотна інша поведінка спектрів ФЛ Рисо місце для плівок з дірковою провідністю (Рис 1.13). Ці спектри містили тільки одну лінію з $\lambda = 390$ нм, що добре відповідає р-гілці смуги екситон-екситонів пружних зіткнень . За однакових умов збудження пік ФЛ мав практично однакову інтенсивність для плівок з провідністю р- і n- типу. Як вказувалося вище, плівки р-типа виходили в дуже вузькому діапазоні параметрів процесу напилення, тому нам не вдалося визначити вплив умов напилення на спектри ФЛ для плівок р-типа. Як і у разі плівок я-типа, для плівок з дірковою провідністю спостерігалося нелінійне зростання інтенсивності ФЛ при збільшенні інтенсивності накачування. Проте у разі плівок р-типа довжина хвилі єдиної лінії, що спостерігалася, не залежала від інтенсивності накачування, що цілком природно, якщо ця лінія відповідає р-гілки екситон-екситонів зіткнень.

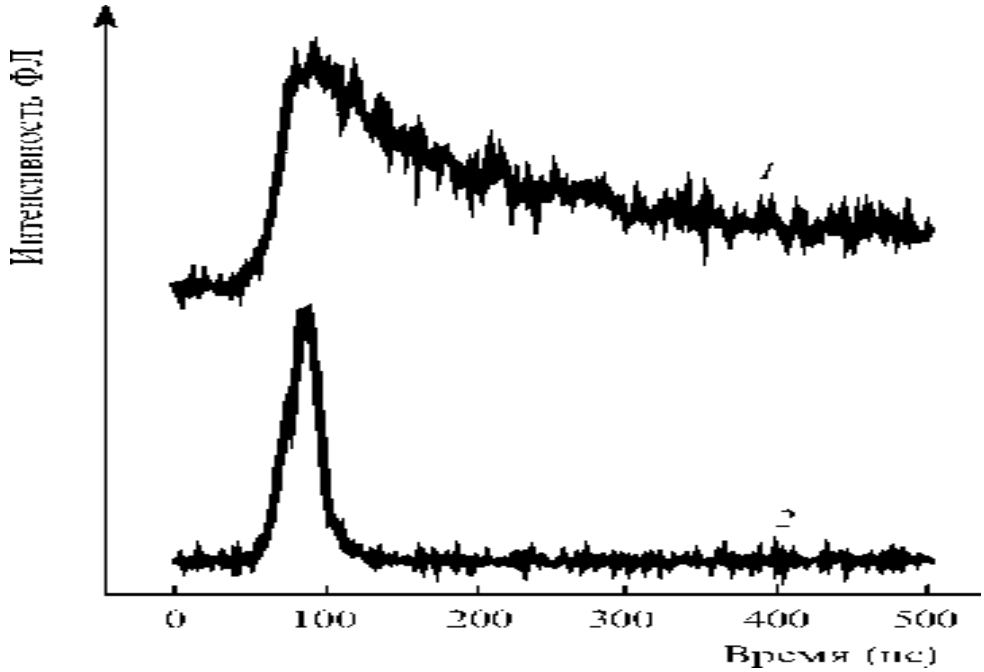


Рисунок 2.6 - Часові залежності інтенсивності фотолюмінесценції монокристала (1) і плівки ZnO на сапфіровій підкладці (2).

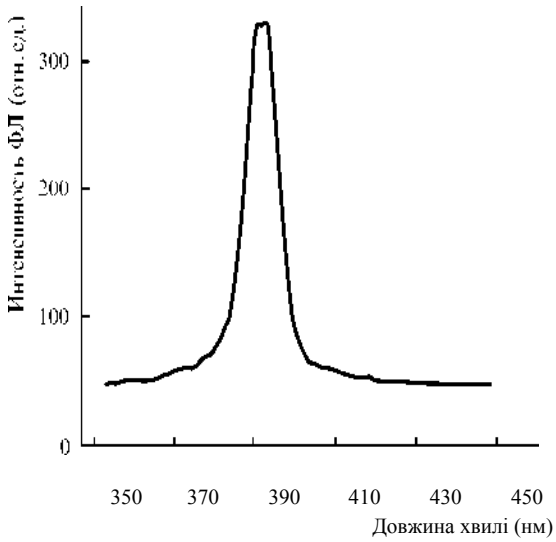


Рисунок 2.7 - Спектр фотолюмінесценції плівки ZnO з провідністю p-типу

2.2 Висновки з експериментів

Таким чином, в результаті проведених експериментів встановлено, що:

– використання проміжного екрану дозволяє повністю запобігти попаданню на плівку крапель і мікрочасток, що неминуче виникають при лазерній абляції мішені у разі ЛНП;

– методом ЛНП можуть бути отримані плівки оксиду цинку з провідністю як електронного, так і діркового типу. Для отримання плівок р-типа доцільно використати суміш N2 – O2 в якості буферного газу;

– плівки ZnO, отримані методом ЛНП з використанням проміжного екрану, мають хороші фотолюмінесцентні властивості. При лазерному збудженні спостерігається нелінійне зростання інтенсивності люмінесценції.

Поверхня ZnO має високу адсорбцшну здатність зумовлену внутршньодефектною структурою. Підвищувати чутливість до титв та концентрації молекул можна шляхом модифшацп поверхні ZnO. А саме лазерним відпалом та легуванням ZnO різними домішками (In, Mg).

У роботі було проведено дослідження фотолюмшесценцл ZnO:(In,Mg) у вакуумі та рпному газовому середовищі. Нанопорошок ZnO був отриманий шляхом імпульсної лазерно! технологи . Легування нанопорошків здійснювали шпульсним лазерним осадженням тонкої плівки металу на поверхні нанопорошків. Дослвджено вплив газового середовища на штенсившсть фотолюмшесценцп. Фотолюмінесцентні дослідження проводили при кімнатній температурі, збудження здійснювалось за допомогою УФ-випромінювання 375 нм. Значш зміни у фотолюмінесцентному спектр спостерігались для ZnO: In (рис 2.8).

На даний час, створення сенсорів газів на основі оксидів металів з високою чутливістю та селективністю представляє великий інтерес, обумовлений необхідністю виявлення та моніторингу у повітрі небезпечних токсичних компонентів в мінімальних концентраціях. Оригінальним матеріалом в цій галузі є оксид цинку (ZnO), який проявляє стабільність на повітрі і є високочутливим до зміни стану навколишнього середовища .

Оптичні властивості ZnO визначаються власнодефектною та домішковою структурами. Легування такими домішками як Ga, Mg, Si, In дозволяє регулювати оптичні властивості ZnO в широкому діапазоні через зміну концентрації власних дефектів та домішкових атомів, що є визначальним для використання оксиду цинку як сенсора газів . Ці домішки служать центрами адсорбції, змінюючи при цьому поверхневі адсорбційні електронні стани, що дає змогу підвищити селективність і чутливість детектування адсорбованих газових частинок.

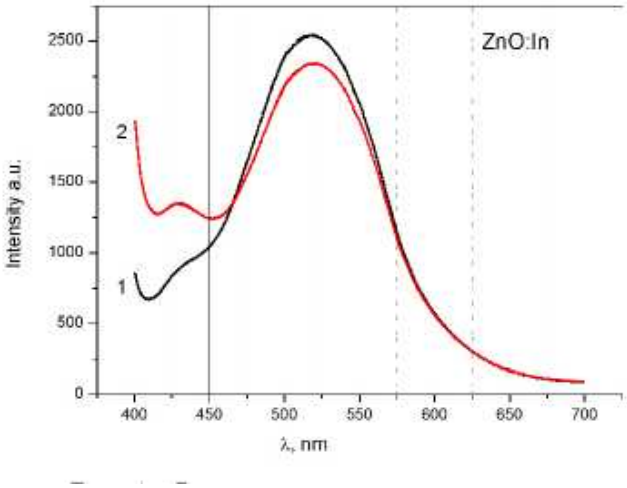


Рисунок 2.8 - Фотолюмтесцентний спектр нанопороштв ZnO:In у повітрі (1) та вакуумг (2).

3 ЗАСТОСУВАННЯ ПРОЗОРИХ ПЛІВОК ZnO В ЕЛЕКТРОНІЦІ

Хоча використання прозорих плівок ZnO у технологіях сучасних сонячних фотоперетворювачів є найбільш важливим та актуальним з економічної точки зору, але провідні елементи, проникні для електромагнітного випромінювання видимого спектру, утворюють більш широку нішу на ринку мікро- та наноелектронних виробів, відому у закордонній літературі під назвою «прозора електроніка».

Термін «прозора електроніка» з'явився в 1997 році, коли в журналі Nature вийшла стаття японського дослідника Кавазо (Kawazoe) зі співавторами, в якій говорилося про отримання прозорої, високо проводить оксидної плівки $CuAlO_2$ з провідністю р-типу. У тому ж номері Nature була надрукована робота Томаса (Thomas), в якій на основі результатів робіт Кавазо обговорювалася перспектива створення так званих невидимих електронних ланцюгів, що дають нове застосування електропровідним оксидним матеріалам, які до цього використовувалися тільки в якості пасивних елементів електронних схем [11, 12].

Поняття прозора електроніка, в першу чергу, базується на використанні прозорих у видимому діапазоні випромінювання підкладок: стекол, кварцу, полімерів. Однак це не охоплює усього спектра її можливих конструкцій та технологій.

Складовою частиною прозорої електроніки є полімерна електроніка. В полімерної електроніці використовують нелегіровані або слаболеговані напівпровідникові полімери. На даний момент вважається, що перевагою полімерних матеріалів, в порівнянні з неорганічними напівпровідниками, є дешевизна отримання полімерних плівок, їх гнучкість в поєднанні, наприклад, з високою фоточутливістю.

Основними областями застосування прозорої електроніки є сенсорні дисплеї, гнучкі дисплеї, органічні світлодіоди (OLED), електролюмінісцентні випромінювачі, тонкоплівкова фотовольтаїка, різні електронні та оптичні покриття [13].

В даний час на основі полімерних пристроїв вже розроблені світні дорожні знаки, плоскі дисплеї в різних приладах. Причини великого комерційного потенціалу органічних світлодіодів (як молекулярних, так і полімерних) наступні:

– вони можуть бути зроблені швидко, дешево і у великих кількостях;

– шляхом додавання барвників можуть працювати в усіх областях спектра;

– низькі робочі напруги – до 10 В;

– широкий кут огляду (в порівнянні з ЖК моніторами);

– мають швидку фотовідповідь;

– легкість конструкції;

– висока ефективність випромінювання [14].

Отримано полімерні світлодіоди з ефективністю перетворення від 4 до 20 % (що можна порівняти з відповідними параметрами кристалічних світлодіодів), які випромінюють у всьому видимому діапазоні. Суміші полімерів можуть випромінювати біле світло.

Успіхи в області полімерної електроніки ведуть до створення молекулярної електроніки. На відміну від класичної твердотільної електроніки, де розглядаються властивості кристалічного тіла і активні структури формуються на основі тонких і / або товстих кристалічних або аморфних плівок неорганічних матеріалів, а також формування структур відбувається в результаті процесів дифузії і / або імплантації в обсязі кристалічної підкладки, в разі застосування полімерів необхідно вже враховувати властивості молекул.

Один з варіантів переходу до молекулярній електроніки – "гібридна" технологія, коли використовуються "молекулярні елементи" із застосуванням методів класичної електроніки. Приклад такої комбінованої технології – запропоноване фірмою IBM конструктивне застосування вуглецевих нанотрубок для створення транзисторів, розміри яких в 500 разів менше, ніж у сучасних кремнієвих приладів. До того ж під час відсутності кисню вони здатні витримувати температуру до 1000 ° С [15]. Вуглецеві нанотрубки як не можна краще підходять для виготовлення гнучких електронних пристроїв. Вони володіють необхідними механічними властивостями, характеризуються великою рухливістю носіїв і в тонкому шарі абсолютно прозорі [16].

Таким чином, поняття прозора електроніка включає в себе як розвиток полімерної технології, що дозволяє створювати електронні пристрої на одних полімери, так і розвиток гібридних технологій з використанням провідних прозорих матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок, або прозорих провідних оксидних матеріалів, які є неорганічними напівпровідниками (зокрема, розглянутий нами вище ZnO).

3.1 Аналіз ринку виробів прозорої електроніки

Ринок прозорих провідних оксидів, що використовуються в дисплеях, фотовольтаїці та освітлювальних приладах, за деякими прогнозами досягне у 2020-25 р.р. приблизно 10 більйона доларів щорічно.

Оксид індію легований оловом (ІЛО) є найбільш широко використовуваним оксидним матеріалом. Незважаючи на високу ціну (близько 10000 доларів за 1 кг) він буде зберігати свої лідируючі позиції навіть в разі збільшення ціни [13].

У зв'язку з цим актуальною є задача отримання матеріалу, який по провідності і прозорості наближався б до ІЛО, але був істотно нижче в ціні. Особливо критичною ситуація є для виробників чутливих дисплеїв. Ринок чутливих дисплеїв вже є великим і оцінюється в 400 мільйонів доларів. Важливо не тільки те, що вимоги до оксидних покриттів для цих дисплеїв дещо інші. Вони не такі високі щодо таких характеристик як провідність і прозорість, але дуже важливою стає стійкість і пружність матеріалу. Щодо органічних світлодіодів і гнучких дисплеїв, при виробництві яких зараз використовується ІЛО, потрібно зазначити, що необхідність заміни ІЛО на інший матеріал викликана також і особливостями технологічного процесу. Осадження ІЛО проходить при високих температурах, які ушкоджують гнучкі підкладки дисплеїв.

Найбільш широко вивчаються і використовуються в електроніці прозорі провідні оксидними матеріали (ППО): оксид індію, оксид індію легований оловом (ІЛО), оксид цинку і оксид олова. Варто відзначити, що всі три матеріали мають n-тип провідності і є сильно виродженими напівпровідниками, тобто концентрація електронів в них істотно перевищує ефективну щільність станів в зоні провідності [11]. Крім того, всі добре відомі і комерційно використовувані ППО також мають n-тип провідності. Тому, з точки зору створення працюючих структур (діодів, транзисторів), необхідно навчитися вирощувати плівки з дірковим типом провідності. ППО p-типу є відносно новим феноменом і їх провідність значно гірша в порівнянні з ППО n-типу провідності. На додаток до низької провідності ППО p-типу характеризуються також дуже низькою рухливістю носіїв заряду, зазвичай нижче ніж ~ 1 $см^2В^{-1}с^{-1}$, в той час як рухливість носіїв для ППО n-типу знаходиться в діапазоні приблизно 10 … 40 $см^2В^{-1}с^{-1}$.

ZnO є одним з найбільш популярних матеріалів в останнє десятиліття. Це прямозонних напівпровідник з шириною забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі. Енергія зв'язку екситону становить 60 меВ, біекситона 15 еВ. Це робить ZnO цікавим з точки зору створення лазерної структури, яка працює на екситонної рекомбінації при кімнатній температурі і вище. Крім того, ZnO має феромагнетизмом при кімнатній температурі і стабільністю фізичних властивостей при високих температурах. Оксид цинку є також хімічно стабільним і нетоксичним матеріалом.

Оксид цинку має n-тип провідності. Існує значна кількість публікацій про отримання ZnO p-типу провідності шляхом легування азотом, літієм, залізом і іншими матеріалами [11, 12, 8]. Однак до цих пір немає повідомлення про створення стабільно працюючої структури на основі плівок ZnO n- і p-типу провідності. Це говорить про те, що не вдається досягти відтворюваності властивостей одержуваних плівок, або матеріал швидко деградує. Тому завдання отримання плівок p-типу провідності для ZnO залишається актуальною.

Провідність і прозорість ZnO можна змінювати шляхом легування. Для збільшення провідності зазвичай використовуються матеріали групи III (B, Al, Ga, In) або групи IV (Pb, Sn) елементів періодичної таблиці. У роботі [8] наведені дані по пропусканню та опору для легованих плівок ZnO, отриманих різними технологічними методами. З неї видно, як шляхом легування вдається змінити провідність плівок. Легування різними хімічними елементами (алюмінієм, галієм, фтором і т.д), веде до поліпшення електрофізичних властивості плівок, що напилюються, воно використовується і для інших оксидів металів. Найбільшого поширення набуло легування оксиду цинку алюмінієм або галієм, а оксиду олова - фтором. Результати експериментальних робіт, представлених в роботі [9], показали, що оксид цинку, легований алюмінієм (ZnO:Al) або галієм (ZnO:Ga), володіє меншим питомим опором і кращими оптичними властивостями, в порівнянні з оксидом олова, легованих фтором (SnO:F) і є одним з найбільш перспективних тонкоплівкових покриттів.

Однак, розроблені до теперішнього часу способи магнетронного розпилення забезпечують отримання ППО на основі ZnO з низьким питомим опором тільки при температурі вище 200 ° С, що обмежує область їх можливого застосування. Наприклад, напилення провідних покриттів на полімерні підкладки можливо при температурах, що не перевищують температуру розм'якшення матеріалу, яка для лавсану становить 110 ° С.

3.2 Застосування в електроніці

Безумовно, найбільш важливим питанням на поточний момент є отримання ZnO p-типу провідності. Без цього неможливо говорити про розширення переліку електронних прозорих механізмів, які забезпечують розвиток прозорої електроніки в напрямках, паралельних кремнієвої електроніці. Але навіть, якщо матеріал p-типу з характеристиками, необхідними для застосування в електронних пристроях, не буде отриманий, ZnO залишиться матеріалом для електроніки зі значним переліком застосувань [11].

На основі оксиду цинку роблять лазерні діоди і світловипромінюючі діоди (блакитні та ультрафіолетові), детектори. Він використовується в

тонкоплівкових сонячних елементах; рідкокристалічних дисплеях і плоскопанельних дисплеях; як активний шар при виготовленні польових транзисторів; в сенсориці.

Найбільш важливим є застосування оксидів металів в конструкції рідкокристалічних дисплеїв (LCD). На рис. 3.1 приведена пошарова конструкція РК дисплея. Шар 1 - це вертикальний поляризатор, шар 2 - скляна підкладка з ITO електродами, шар 3 - закручений нематический рідкий кристал, шар 4 - скляна підкладка з ITO електродами, 5 - горизонтальна фільтруюча плівка для блокування / пропускання світла, 6 - поверхня, що відбиває.

Оксидні матеріали використовуються, як зазначалося вище, і в конструкціях сонячних елементів на основі моно- і полікристалічного кремнію. Прозорі провідні оксиди, використовуються в якості тильних і лицьових контактів, а також антивідбиваючого шарів [13].

3.2.1 Органічні світлодіоди. Органічні світлодіоди – ОСД (organic light emitted diode, OLED) з'явилися відносно недавно, але вже досягли ефективності перетворення, порівнянної з кращими неорганічними світлодіодами (СД) [16]. До недоліків неорганічних СД відносяться проблеми змішування кольору їх випромінювання і ціна. Для освітлення потрібне біле світло, а суміш блакитних і помаранчевих СД не дає чисто білого світла. Зараз ціна кожного люмена освітлення для червоних СД – 0,06 і 0,2 долари для білих СД. Відзначимо, що ціна освітлення флуоресцентними лампами становить 0,01 долари за люмен. Перевагою ОСД є їх здатність випромінювати біле світло (підбирається відповідна суміш молекул, випромінюючих в різних областях спектру), а також низька ціна і можливість покривати великі поверхні ОСД (світяться панелі і стіни). Крім того, розвиток ОСД пов'язано з їх можливим застосуванням в плоских кольорових дисплеях.

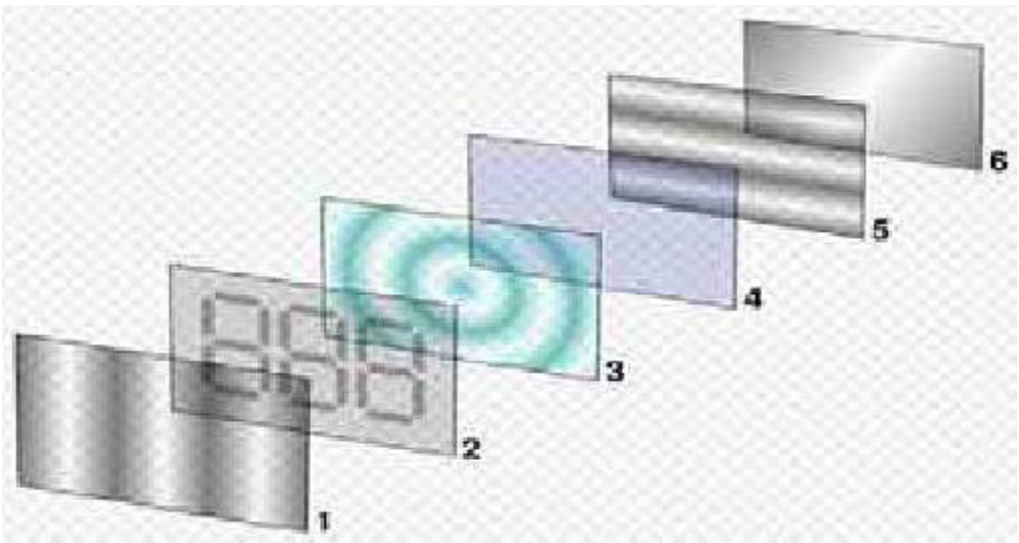


Рисунок 3.1 – Пошарова конструкція РК дисплея

Можливі варіанти використання тонких і гнучких пристроїв на основі органічних світлодіодів (OLED) такі:

– емісійні плоскі дисплеї наступного покоління;

– прозорі вікна. Протягом дня це звичайне вікно, але вночі воно перетворюється в високоефективний джерело освітлення;

– одяг, який змінює колір за бажанням власника;

– одяг, що дозволяє показувати оновлювані текстові повідомлення. Вона може бути корисна для поліцейських або швидкої допомоги;

– пакування продуктів, яке зможе показувати попередження про шкоду для здоров'я, рецепти або просто світитися;

– сонячний батареї на додаток до акумуляторів мобільних телефонів;

– легкі сонячні батареї, які можна згортати для зберігання. Вони можуть стати в нагоді людям, які потребують електроенергії у віддалених місцях.

Численні дослідження в цій області різними шляхами привели до оптимального конструктивно-технологічного варіанту світлодіода, конструкція якого представлена на рис. 3.2 [14]. Принцип роботи його гранично простий і полягає в генерації випромінювання молекулами полімеру під дією електричного поля в результаті рекомбінації носіїв в електролюмінесцентному шарі.

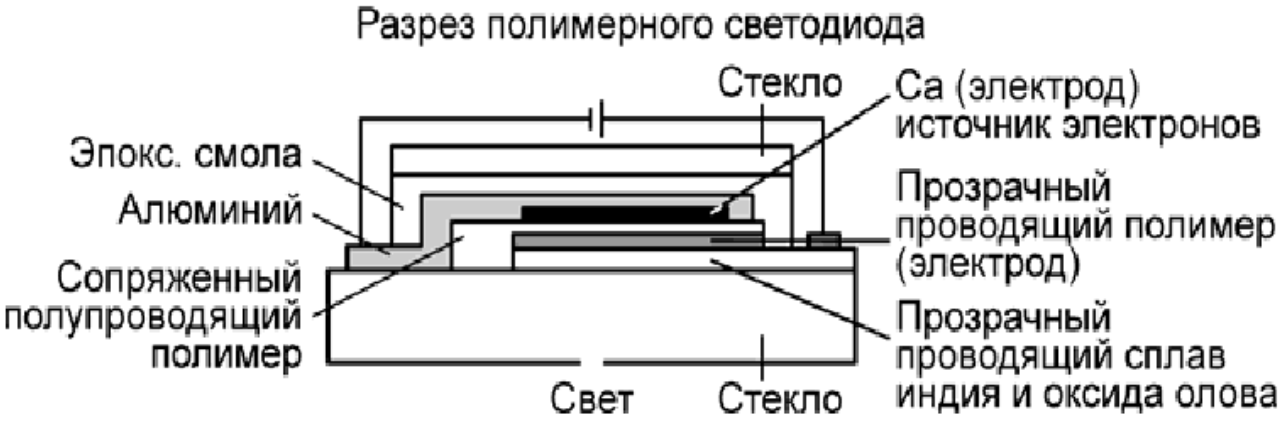


Рисунок 3.2 – Поперечний переріз полімерного світлодіода

Конструктивно СД повинен бути виконаний так, щоб прозорий електрод, шар перенесення дірок, електролюмінесцентний шар і хвилевід були максимально прозорі, а шар перенесення електронів і негативний електрод

забезпечували максимальне інтерференційне і дзеркальне відображення випромінювання. Слід зазначити, що в конструкції ОСД присутні плівки прозорих провідних оксидів.

3.2.2 Органічні тонкоплівкові транзистори. При виготовленні дисплеїв спільне формування тонкоплівкових транзисторів (ТПТ) за традиційною технологією і органічних СД утруднено через високотемпературність процесів, що викликають деградацію властивостей органічних матеріалів. Необхідно знайти матеріали і технології, що забезпечують виготовлення ТПТ на органічних матеріалах при менших температурах і при цьому використовувати замість дорогих скляних дешеві пластикові підкладки, що дозволить значно знизити вартість усього виробу. Розвиток технології органічних ТПТ відкриває широкі можливості для створення надлегких і надпласких дисплеїв, що володіють високими гнучкістю і міцністю. Рішення технологічних питань отримання ТПТ на основі органічних матеріалів дозволить виготовляти всі елементи дисплеїв за схожими технологічних процесів, що знизить витрати виробництва і зменшить різнорідність використовуваного обладнання. За своїми характеристиками сучасні органічні ТПТ не поступаються стандартним на плівках аморфного кремнію [14].

Прозорі транзистори об'єднані з активною матрицею органічних світло-випромінюючих діодів (active-matrix organic light-emitting diodes – AMOLED), які добре зарекомендували себе в якості прозорих пікселів. Роль транзистора в прозорому гнучкому дисплеї полягає в управлінні окремим пікселем. Затвор, витік і стік виконані з прозорих провідних оксидів.

Простий низькотемпературний метод (наприклад, метод атомного пошарового осадження) виготовлення нових транзисторів дозволить інтегрувати їх на пластмасові пристрої будь-яких розмірів, що є важливим для комерціалізації цієї технології.

Вчені зі Стенфордського університету в США розробили прозорий матеріал, що володіє неймовірною гнучкістю, який не гірше "чистих" металевих проводів здатний проводити струм, провівши ряд експериментів з наночастинками з ІЛО. Це дозволяє використовувати винахід в LCD-дисплеях, а також сенсорних екранах мобільних телефонів.

Розроблено унікальну методику так званого "плетіння" проводів. Створення електрода починається з виготовлення мікросітки, що складається з безлічі найтонших полімерних ниток, потім здійснюється напилення на неї наночастинок ІЛО. Після цього полімер вимивається з "сітки" за допомогою розчинника. На місці ж полімеру залишається гнучка і абсолютно прозора "губка" з оксиду індію-олова.

3.2.3 Тонкоплівкові електролюмінісцентні дисплеї. Тонкоплівкові електролюмінісцентні дисплеї (TFEL) засновані на розміщенні ізолюючих шарів, а також шару світловипромінюючого люмінофора між прозорими і

металевими електродами, як показано на рисунку 3.3. Зазвичай тонкоплівковий електролюмінісцентний дисплей побудований на скляній підкладці товщиною 1,1 мм, виконаній з натрієвого вапна (розмір 195×265 мм), і герметизований покривним склом товщиною 1,1 мм. Спеціальною технологією, розробленою і реалізованої компанією Planar Systems, є атомне осадження шарів. Цей метод забезпечує дуже однорідні, добре контрольовані і вільні від часу шари тонкої плівки і надзвичайно тверді ізолюючі плівки.

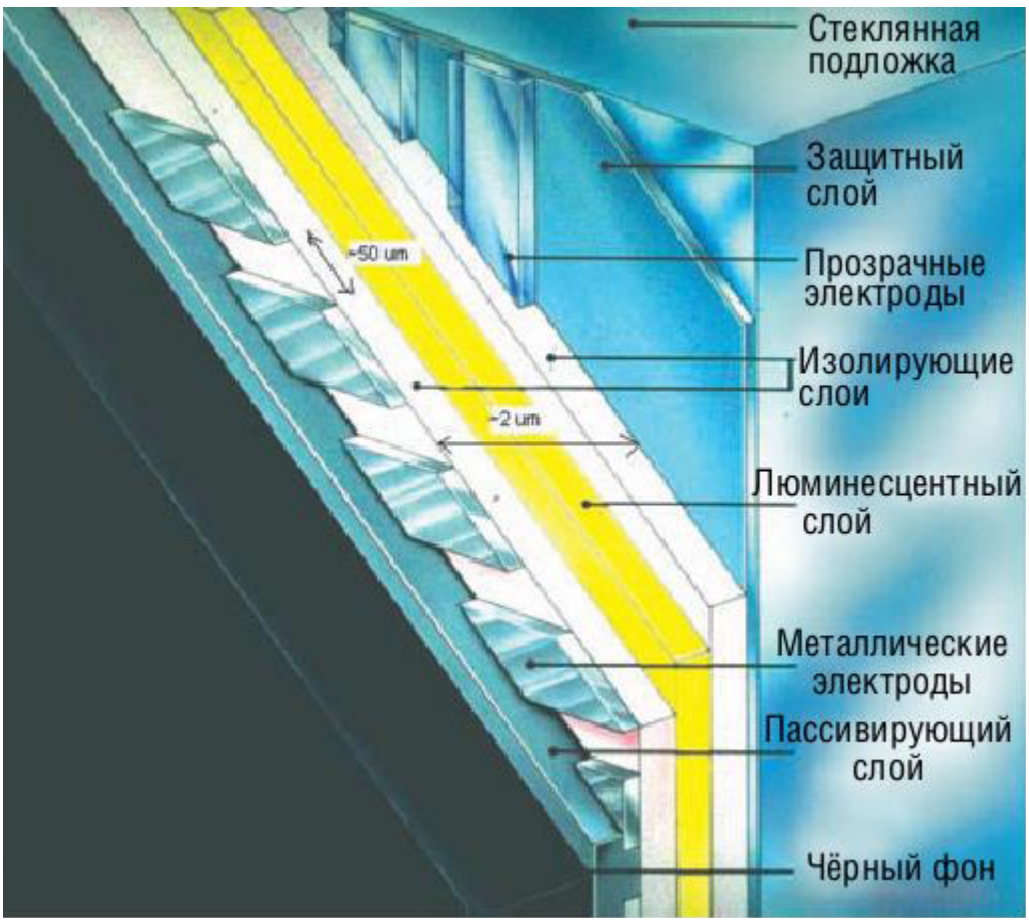


Рисунок 3.3 – Тонкоплівковий електролюмінісцентний дисплей

Світло генерується за допомогою ударного збудження атомів Mn в люмінофорі ZnS електронами, що переміщуються за допомогою прикладеної напруги змінного струму (рис. 3.4). Напруга збудження може бути синусоїдальної або прямокутної форми. Вона прикладається методом мультиплексування між електродами стовпців на одній стороні і електродами рядків на іншій стороні люмінофора (рис. 3.5). Кожен раз, коли напруга перевищує поріг номінальної напруги близько 200 В, генерується короткий імпульс світла з постійною часу загасання менш ніж 1 мс, і таким чином яскравість випромінюваного світла приблизно пропорційна частоті збудження.

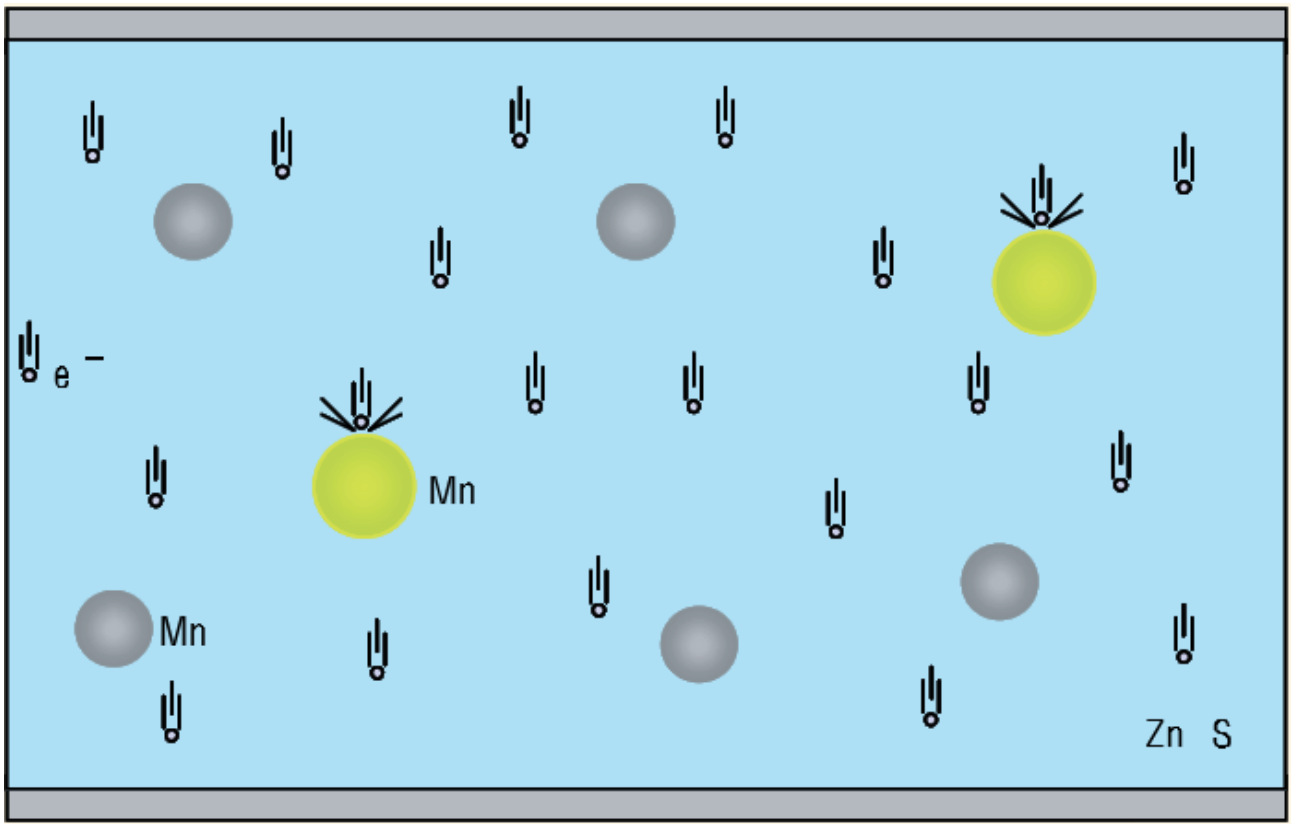


Рисунок 3.4 – Ударне збудження атомів в люмінофорі

У типових застосуваннях матричних дисплеїв частота збуджуючої напруги може досягати 250 Гц. У семисегментних типах дисплеїв (пряме управління без мультиплексування) використовуються навіть більш високі частоти. Високовольтні імпульси генеруються електронікою TFEL дисплея. Напруга живлення дисплея 5 В і / або 12 В.

У стандартному електролюмінісцентному дисплеї в якості шару люмінофора застосовується ZnS:Mn, і результуючий спектр випромінювання світла є жовтим (див. рис. 3.6) з максимумом близько 580 нм. Залежно від вимог до кольору, шляхом зміни типу люмінофора можуть бути також отримані інші кольори.

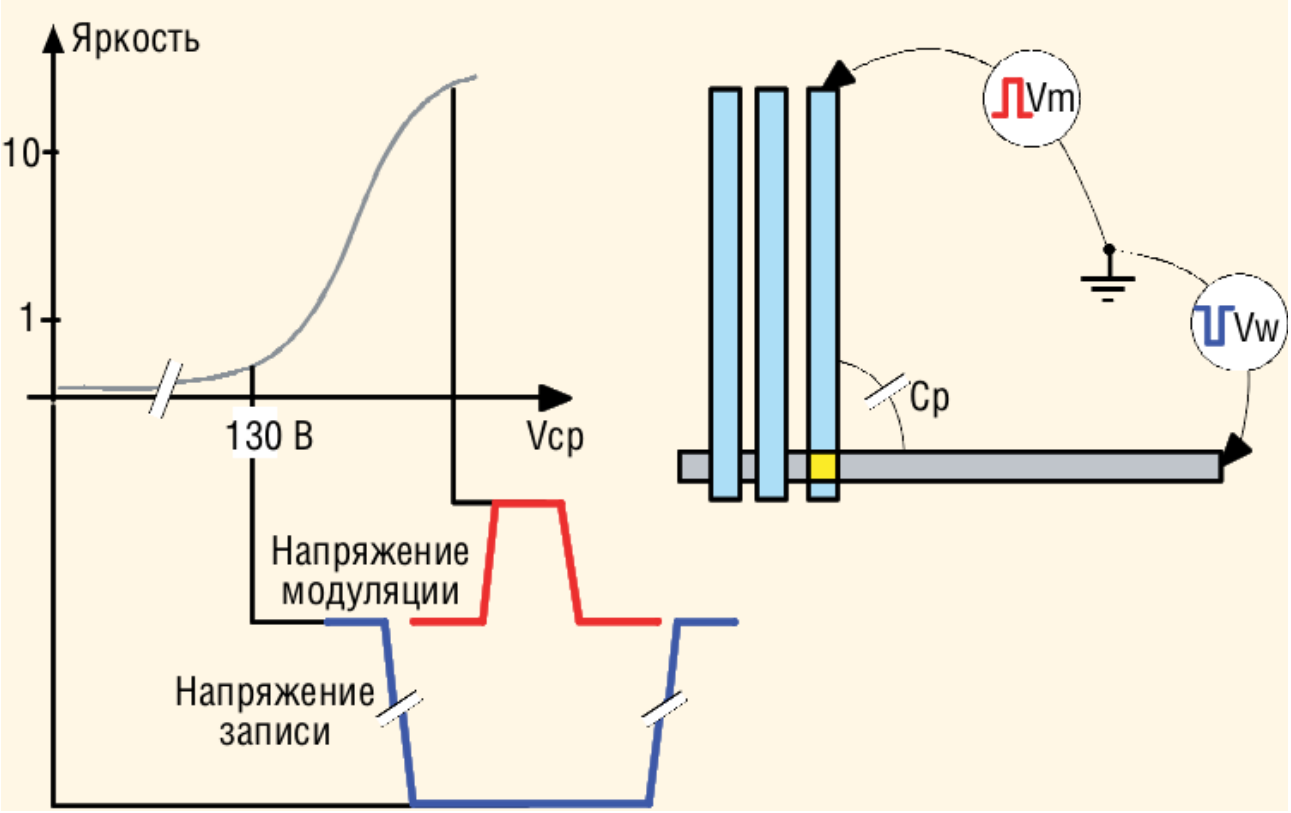


Рисунок 3.5 – Керування матричним електролюмінесцентним дисплеєм за допомогою напруги змінного струму

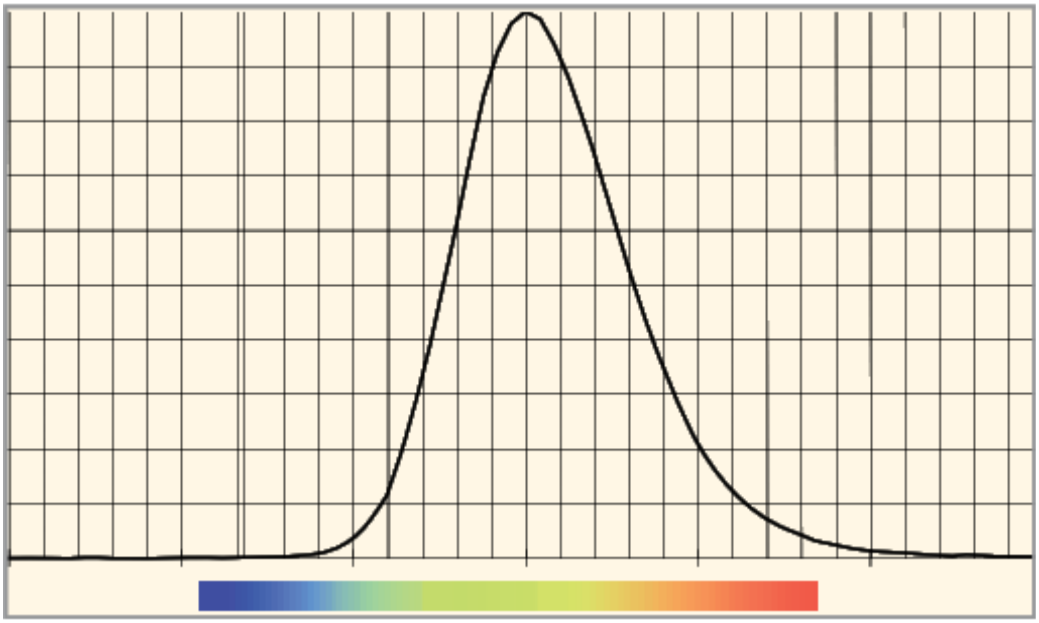


Рисунок 3.6 – Типовий спектр віддачі люміновора

Електролюмінесцентні дисплеї є надзвичайно витривалими в широкому діапазоні робочих температур (-50 ... 85 ° С, обмежений електронікою), мають тривалий термін служби – більше 100 000 год, широкий кут огляду (більше 160 °), короткий час відгуку (менше 1 мс) у всьому діапазоні температур і гарний контраст.

3.2.4 Прозорі електролюмінесцентні дисплеї. Прозорі електролюмінесцентні дисплеї конструюють на базі структури стандартного електролюмінесцентного дисплея шляхом заміни заднього металевого електрода прозорим електродом (наприклад, з окису індію та олова, ІЛО) і видалення інших непрозорих шарів зі структури дисплея. Для максимального збільшення світлопропускання необхідно узгодити коефіцієнт заломлення суміжних шарів. Схема поперечного перетину структури показана на рис. 3.7.

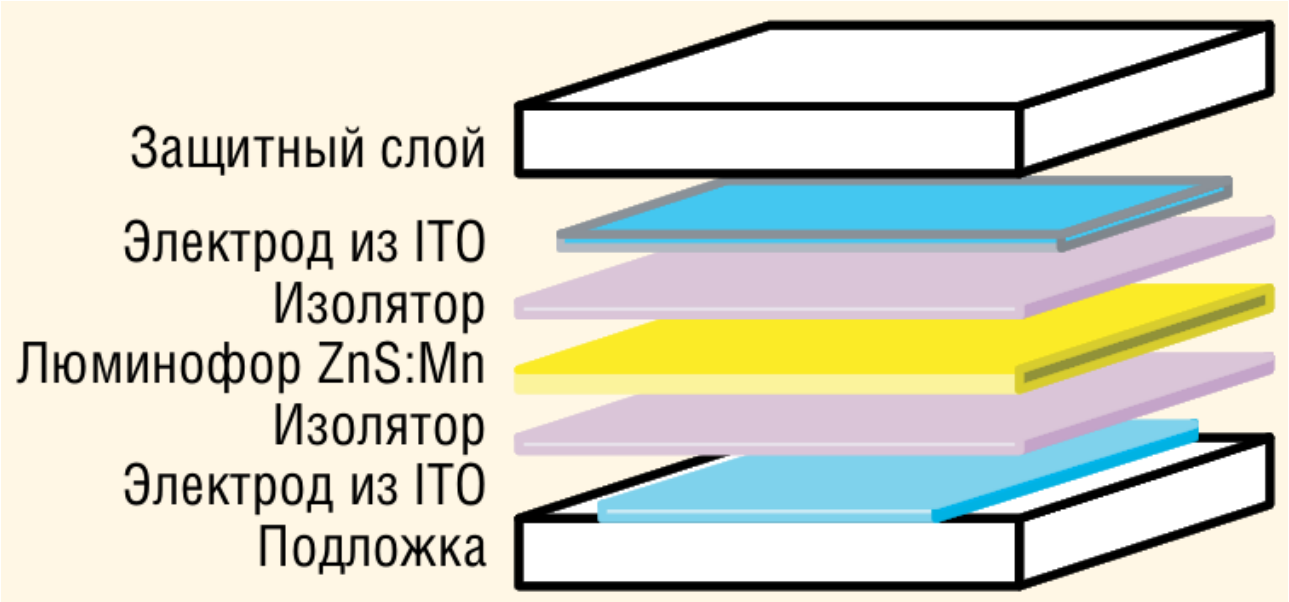


Рисунок 3.7 – Схема поперечного перетину структури електролюмінесцентного дисплея

Іншим важливим параметром в оптимізації шарів прозорого електролюмінесцентного дисплея є зменшення «ефекту ореолу», який обумовлений внутрішніми відбиттями, коли не узгоджений коефіцієнт заломлення шарів. В оптичних системах цей ефект також називають оптичним хвилеводом. Відбите світло переміщається між шарами і врешті-решт залишає випромінюючий піксель завдяки ефекту розсіювання. Цей ефект спостерігається, головним чином, в прозорому електролюмінесцентному дисплеї, однак їм можна управляти. Критерієм оцінки даного ефекту є відстань від пікселя, на якій не видимий витік світла при спостеріганні через мікроскоп. Зона ефекту ореолу може бути зменшена шляхом оптимізації шарів і переходу на люмінофор без розсіювання. Іншим способом зменьшення ореолу є покриття зовнішніх поверхонь антивідбиваючими матеріалами.

Іншою важливою проблемою є необхідність виготовлення гладкого шару люмінофора з метою мінімізації розсіювання світла. На початковій стадії розробки використовувався стандартний склад люмінофора і коефіцієнт пропускання був всього лише 75 %. Розробка більш гладких плівок поліпшила світлопропускання до 84 %.

ВИСНОВКИ

Тема, розглянута у роботі, є актуальною: оксид цинку знайшов широке застосування в фотоелектричних приладах електроніки заснованих на прозорих напівпровідникових плівках з певними електричними та оптичними властивостями. Також вони є перспективними для використання в тонко плівкових сонячних елемантах.

ZnO є одним з матеріалів, що привертають останнім часом величезний інтерес в широкому діапазоні технологічних галузей, що асоціюються з нанотехнологіями альтерації структурних, морфологічних, хімічних і фізичних характеристик ZnO при переході його в нанорозмірних стан (нано-ZnO) зробили цей оксид надзвичайно затребуваним для нових додатків і в оптоелектроніці, і в екології, і в біології, і в медицині. Наприклад, нано-ZnO розглядається в Як один з найбільш перспективних Фотолюмінофор і фотокаталізаторів. Причому, як випливає з результатів проведених досліджень, зменшення розмірів частинок ZnO забезпечує істотне поліпшення його емісійних характеристик і підвищення фотокаталітичною активності. Цим, очевидно, можна пояснити, що більша частина останніх досліджень зосереджена на розгляді взаємозв'язку розмірів наночастинок ZnO з його фотолюмінесцентного, фотокаталітичними і ін. характеристиками . Аналогічно перспективним видається використання нано-ZnO (поряд з оксидами інших перехідних металів) і в області гетерогенного каталізу .

Найбільш значні досягнення в цій галузі за останні п'ять років пов'язані саме із застосуванням каталізаторів на основі таких наноструктурованих оксидів, як ZnO.

При виконанні атестаційної роботи проведено огляд методів отримання плівок ZnO взагалі та лазерного напилювання зокрема.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Babychenko O.Yu. Multicomponent semiconductor structures in the design of solar cells // Telecommunications and Radio Engineering. – 2018. – V. 77(5). – P. 425-433.

2. Гужулев Э.П., Горюнов В.Н., Лаптий А.П. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии: Монография. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.

3. Garnaud, G. The Formation of a Double Oxide Layer on Pure Copper / Oxidation of Metals, − 1977., Vol. 11, No. 3, p. 127-132.

4. Вольпян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических плёнок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе. Прикладная физика, 2010, вып. 3

5. Janotti A., Van de Walle C.G. Native point defects in ZnO / Phys. Rev. B, - 2007. Vol 22, pp. 165202-1-22.

6. Афанасьев В. П., Петров. А. А., Алексеева Л. Г. Влияние термообработки на структуру и состав поверхностей медных подложек. Физика и химия стекла, 2014, том 40, вып. 1. С. 164 – 167.

7. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие / А. да Роза; пер. с англ. под редакцией С.П. Рисышенко, О.С. Попеля. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект»; М.: Издательский дом МЭИ, 2010. – 704 с.

8. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. А94 Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 168 с.

9. Новый рекорд снижения цен на ВИЭ [Электронный ресурс] : Материал ссайта ЮНЭП: 6 апреля 2017 / Автор: Роб Фью - Режим доступа: http://drustage.unep.org/newscentre/ru.

10. О солнечной энергии [Электронный ресурс]: Материал с информационного ресурса - научно-популярный портал: сохранен 27 октябрь 2014 / А.Тамкин // профиль - научно-популярный портал. - Режим доступа: http://3faz.ru/?p=1729http://3faz.ru/?p=1729.

11. Солнце вместо нефти [Электронный ресурс]: Материал из «профиль» - научно-популярный портал: сохранен 1 июня 2017 / А.Михайлов // профиль - научно-популярный портал. - Режим доступа: http://www.profile.ru/economics/item/107137-solntse-vmesto-nefti.

12. Возобновляемая энергетика [Электронный ресурс]: Материал из Гринпис - сайт Гринпис России / Автор Гринпис // Гринпис России. - Электрон. дан. - 2014. - Режим доступа: http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/energy/.

13. Солнечная энергетика: перспективы в мире и состояние в России [Электронный ресурс] : Материал из ENERGY FRESH - научно-популярный портал : сохранен 27 августа 2011 / О. И. ШУТКИН // ENERGY FRESH - научно-популярный портал. - Электрон. дан. - Москва, 2011-2014. - Режим доступа: http://www.energy-fresh.ru/solarenergy/analitics/?id=1931.

14. Шелованова Г. Н., Устинов В. И. Анодный оксид меди(I) – перспективный материал солнечной энергетики // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска [Электронный ресурс]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т.,2013.

15. Preparation and investigation of layers based on oxides of copper and zinc for solar energy converters / Afanasyev V.P., Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Mukhin N.V., Radish D.N., Terukov E.I. // European PV Solar Energy Conference, Hamburg, Germany 14 – 18 Sep 2015 (3 p.)

16. PV Status Report 2016 / JRC Science for policy report / Arnulf Jäger-Waldau, Italy – 2016.

17. Перспективные технологии в солнечной энергетике - тонкопленочные солнечные батареи [Электронный ресурс]: Выставка Электро 2014. - Режим доступа: http://zema.su/blog/perspektivnye-tekhnologii-v-solnechnoi-energetike-tonkoplenochnye-solnechnye-batarei

18. Общемировые перспективы развития солнечной энергетики [Электронный ресурс]: Материал из новостного портала: сохранен 4 сентября 2012 / Ж. А. Зеленцова // pronedra - новостной портал. - Электрон. дан. - Москва, 2012. – Режим доступа: https://pronedra.ru/alternative/2012/ 09/04/solnechnaya-energetika/.

19. Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития. Успех физических наук, август 2016, том 186, № 8.

20. Грицунов А.В., Степанов В.П., Нестеренко Л.В. Об использовании методов спектрального разложения в задачах социологического анализа и планирования // Радиоэлектроника и информатика. – 2012. – № 3. – С. 83-89.