

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КУРИЩУК СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ**

УДК: 621.315.592

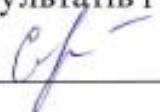
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ТОНКІ ПЛІВКИ ОКСИДУ МІДІ,  
ВУГЛЕЦЕВИХ І ВУГЛЕЦЕВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ТА ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ЇХ ОСНОВІ**

**104 – Фізика та астрономія  
10 – Природничі науки**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

 С. І. Курищук

Науковий керівник **Андрущак Галина Олегівна**, кандидат  
фізико-математичних наук, доцент

Чернівці – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Курищук С.І.* Тонкі плівки оксиду міді, вуглецевих і вуглецевмісних матеріалів та гетероструктури на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2024.

Дисертаційна робота присвячена розробці технологічних режимів напилення тонких плівок  $\text{CuO}$ , вуглецевих і вуглецевмісних матеріалів з заданими та відтворюваними електричними та оптичними властивостями, а також показано можливість їх практичного застосування у сучасних гетероструктурних електронних і оптоелектронних приладах.

Дисертація складається із вступу, трьох розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатку.

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи; сформульовано мету, основні задачі, об'єкт та предмет дослідження; вказано наукову новизну і практична цінність отриманих результатів; подано інформацію про особистий внесок здобувача, апробацію роботи, її структуру та обсяг.

**У першому розділі** дисертації представлено літературний огляд, який свідчить про значну зацікавленість учених з усього світу в дослідженні тонких плівок оксиду міді та графіту, а також у розробці вискоефективних приладів оптоелектронних приладів на їх основі.

Аналіз фізичних властивостей тонких плівок оксиду міді показав, що цей матеріал, завдяки його унікальним фізичним властивостям, придатний для використання як шар поглинач в сонячних елементах. Однак ці властивості суттєво залежать від технологічних режимів напилення тонких плівок. Останні досягнення ефективності сонячних елементів на основі оксиду міді становлять 8,4%, а теоретично розрахований максимум на основі моделі Шоклі–Квайссера для сонячного елемента на основі  $\text{CuO}$  становить приблизно 30%. Проаналізовано можливості застосування тонких плівок графіту як шару

вікна в гетероструктурних оптоелектронних приладах. Встановлено, що такі плівки доцільно використовувати цією метою. Останнім часом вони широко застосовуються в різноманітних приладах електроніки та фотовольтаїки.

У другому розділі дисертації методом реактивного магнетронного розпилення, при постійному струмі в універсальній вакуумній установці Leybold-Heraeus L560 виготовлено тонкі плівки CuO на скляних підкладках, температура яких складала 300 K та 523 K. Досліджено структурні, електричні та оптичні властивості для отриманих зразків тонких плівок CuO, а саме представлено розподіл на поверхні елементів, які входять до складу цих плівок, визначено елементний склад, розмір зерен, енергію активації, оптичну ширину забороненої зони, показник заломлення. Проведено аналіз кривих спектрів пропускання і відбивання для плівок CuO, нанесених на скляні підкладки. Елементний склад тонких плівок та морфологію поверхні отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа (MIRA3 FEG, Tescan), оснащеного детектором відбитих електронів (BSE) і енергодисперсним рентгенівським детектором (EDX). Встановлено, що розмір зерен для плівок, отриманих при нижчій температурі підкладки  $D$ , становить  $\sim 16$  нм, а для плівок, отриманих при вищій температурі, –  $D \sim 26$  нм. На дифрактограмах тонких плівок CuO спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок, отриманих при вищих температурах підкладки CuO №2, що може бути зумовлено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен. Унаслідок дослідження електричних властивостей з'ясовано, що температурні залежності електричного опору для тонких плівок CuO мають напівпровідниковий характер, тобто опір зменшується при збільшенні температури. Чотиризондовим методом виміряно величини поверхневого опору плівок: зразок №1 -  $\rho = 18,69$  кОм/□, зразок № 2 -  $\rho = 5,96$  кОм/□. На основі незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання визначено оптичну ширину забороненої зони ( $E_g^{op}$ ) для двох зразків екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  на вісь  $h\nu$ . Для зразка CuO №1  $E_g^{op} = 1,62$  еВ; для зразка CuO №2  $E_g^{op} = 1,65$  еВ. Для

тонких плівок CuO №2 також використано конвертний метод для обчислення основних оптичних коефіцієнтів  $E_g^{op} = 1,72$  eВ. Отримані значення  $E_g^{op}$ , визначені двома методами, добре корелюють між собою.

Методом спреї-піролізу при температурі  $T_s = 350^\circ\text{C}$  0.2 М водного розчину солі  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отримано тонкі плівки CuO р-типу товщиною  $d = 0,3$  мкм. Проаналізовано електричні та оптичні властивості плівок. Визначено енергію активації, яка дорівнює  $E_a = 0.27$  eВ, та тангенс кута нахилу  $\text{tg}\alpha = 3.12$ . Зі спектральної залежності  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  тонких плівок CuO визначено ширину забороненої зони, яка дорівнює  $E_g = 1.54$  eВ.

Показано можливість використання тонких плівок оксиду міді (CuO) як активного шару в тонкоплівкових сонячних елементах зі структурою скло/ІТО/графіт/CuO/Ni. За допомогою трансферметрікс-симуляції отримано швидкість генерації носіїв заряду шляхом моделювання розподілу оптичного поля. Теоретичні порогові значення ефективності фотоелектричних пристроїв визначено для різних товщин активного шару з використанням нормалізованої інтенсивності світла, еквівалентної спектру AM1.5. Вольт-амперні характеристики, змодельовані напівемпіричними методами, засвідчують, що ефективність фотоелектричного перетворення залежить від товщини активного шару, з ефективністю 25,2% для плівок CuO товщиною 500 нм.

**У третьому розділі** дисертації представлено результати дослідження структурних, оптичних та електричних властивостей тонких плівок графіту в залежності від твердості стержнів (2Н, Н, НВ, В та 2В), отриманих методом “олівець-на-напівпровіднику”. Такі дослідження мають велике значення для подальшої розробки високоефективних приладів на основі гетеропереходів для електроніки та оптоелектроніки. За допомогою скануючого електронного мікроскопа одержано типові зображення поверхні, утворені відбитими електронами (BSE), і показано при трьох збільшеннях (100x, 500x і 1000x). Оскільки стержні досліджуваних олівців складаються із сумішей глини та графіту, проведено більш детальний аналіз елементів, з яких складаються стержні. EDS-аналіз показав, що основними складниками досліджуваних

стержнів є очищений графітовий порошок, а також O, Al і Si, що входять до складу каоліну, формула якого  $H_4Al_2Si_2O_9$ , або  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  – головна складова частина звичайної глини. Визначено елементний склад мікрооб'єму досліджуваних зразків. Незважаючи на похибку, яка виникає при визначенні складу C і O (~ 12%), можна стверджувати, що все ж зберігається закономірність між вмістом графіту і твердістю олівця. Тобто чим більший вміст графіту — тим м'якший стержень. Середня товщина всіх досліджуваних плівок становила ~ 150 нм, оскільки товщина плівок, отриманих таким методом, в основному визначається шорсткістю поверхні соляної підкладки. Нарисовані плівки графіту мають вищий питомий опір, ніж об'ємні зразки (стержні олівців), з яких вони виготовлені. Опір плівок зростає при зростанні твердості олівців, що зумовлено зростанням кількості домішки глини в графіті, яка є діелектриком. Встановлено, що зростання твердості олівця приводить до зростання пропускання.

Виготовлено діоди Шотткі графіт/n-Si-методом електронно-променевого випаровування графіту на підкладки кремнію n-типу провідності. Досліджено вплив товщини плівок графіту на фотоелектричні та електричні властивості цих діодів. З'ясовано температурні залежності шунтуючого та послідовного опорів діодів. При прямому та зворотному зміщеннях визначено домінуючі механізми струмопереносу через досліджувані діоди. Обчислено чутливість та детективність виготовлених діодів Шотткі графіт/n-Si. Досліджувані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення для структури з тоншою плівкою  $RR \approx 5 \cdot 10^2$ , а для структури з товстішою плівкою  $RR \approx 10^2$ .

Гетероструктури типу діодів Шотткі графіт/p-InP виготовлено шляхом перенесення нарисованої графітової плівки на підкладку InP p-типу провідності. Встановлено домінуючі механізми струмопереносу через діоди Шотткі графіт/p-InP: це багатоступінчасті тунельно-рекомбінаційні процеси за участю поверхневих станів на межі розділу графіт/p-InP при прямому зміщенні та тунелювання при зворотному зміщенні. Досліджувані

гетеропереходи мають яскраво виражені діодні характеристики з коефіцієнтом випрямлення  $k \approx 10^2$  (при  $V = 1$  В). Показано, що створені графітові/p-InP діоди Шоттки мають висоту потенційного бар'єра 0,71 еВ.

Досліджено електричні і фотоелектричні властивості органічно-неорганічного гетеропереходів Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe, сформованих за допомогою нанесення тонких плівок PEDOT:PSS на підкладки CdZnTe. Встановлено температурні залежності висоти потенціального бар'єра та послідовного опору і шунтуючого опорів органічно-неорганічного з досліджень вольт-амперних характеристик гетеропереходів Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe. Встановлено домінуючі механізми струмопереносу через органічно-неорганічні гетеропереходи Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe при прямих і зворотних зміщеннях. Показано, що такі гетероструктури фоточутливі й можуть використовуватися як фотоприймачі.

Розроблено фотодіоди для ультрафіолетової, видимої та близької інфрачервоної області спектра на основі унікального поєднання радіаційно стійких функціональних матеріалів: тонкоплівкового напівметалевого графіту та монокристалічного напівпровідника CdZnTe. Фотодіоди на основі Графіт/CdZnTe проявляють максимальну чутливість на рівні  $0,25 \text{ A Вт}^{-1}$  та володіють детективністю на рівні  $6,5 \times 10^{11}$  Джонс, що близько до найкращих гетеропереходних фотодіодів, виготовлених на основі твердого розчину CdZnTe. Пристрої також характеризуються швидкими часами відгуку підйому/спаду (1,2/7,2 мкс) і широким лінійним динамічним діапазоном (77 дБ). Запропоновані фотодіоди можуть використовуватися в космічних і земних застосуваннях з високим рівнем іонізуючого випромінювання.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Результати досліджень, проведених у рамках цієї дисертаційної роботи, мають велике практичне значення для розробки різних електронних та оптоелектронних приладів на основі бар'єрних гетероструктур із відтворюваними та стабільними характеристиками за різних умов експлуатації.

1. Розроблено технологію виготовлення, методом реактивного магнетронного розпилення, напівпровідникових полікристалічних плівок CuO p-типу провідності з розміром зерен  $D \sim 26$  нм, шириною забороненої зони  $E_g^{op} = 1.65$  eV та поверхневим опором -  $\rho = 5,96$  кОм/□, що особливо актуально для виготовлення фотоелектричних перетворювачів.

2. Запропоновано простий, екологічно безпечний та дешевий метод отримання високоякісного графену з використанням кухонного блендера й органічного розчинника полівінілпіролідону як нетоксичного диспергатора. Графен, отриманий таким способом, доцільно використовувати для створення оптоелектронних приладів.

3. Виготовлено органічно-неорганічні гетероструктури Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe та показано, що такі гетероструктури фото чутливі й можуть використовуватися як фотоприймачі.

4. Розроблено фотодіоди для ультрафіолетової, видимої та близької інфрачервоної областей спектра на основі унікального поєднання радіаційно стійких функціональних матеріалів: тонкоплівкового напівметалевого графіту та монокристалічного напівпровідника CdZnTe. Фотодіоди на основі Графіт/CdZnTe проявляють максимальну чутливість на рівні  $0,25 \text{ A W}^{-1}$  та володіють детективністю  $6,5 \times 10^{11}$  Джонс, що близько до найкращих гетеропереходних фотодіодів, виготовлених на основі твердого розчину CdZnTe. Пристрої також характеризуються швидкими часами відгуку підйому/спаду (1,2/7,2 мкс) і широким лінійним динамічним діапазоном (77 дБ). Запропоновані фотодіоди можуть використовуватися в космічних і земних приладах із високим рівнем іонізуючого випромінювання.

**Ключові слова:** оксид міді, графіт (графен), наночастинки, структурні і оптичні властивості, електричні параметри, термодинамічні процеси, CdTe (CdZnTe), напівпровідникові гетеропереходи, фотовольтаїка (сонячні елементи), фотодіоди Шоттки, заборонена зона, механізми струмопереносу, рекомбінація, провідність, квантова ефективність.

## ABSTRACT

*S.I. Kuryshchuk.* Thin films and heterostructures based on copper oxide, carbon and carbon-containing materials. – Qualifying scientific project on manuscript rights.

Thesis on search for the Doctor of Philosophy degree in specialty 104 – Physics and Astronomy. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

The dissertation is dedicated to the development of technological regimes for the deposition of thin films of CuO, as well as carbon and carbon-containing materials with specified and reproducible electrical and optical properties. It also demonstrates the practical application of these materials in modern heterostructural electronic and optoelectronic devices.

**The introduction** justifies the choice of the topic and the relevance of the work, formulates the aim, main tasks, object and subject of research, highlights the scientific novelty and practical value of the obtained results, provides information about the author's contribution, the work's approval, its structure, and scope.

**The first chapter** of the dissertation presents a literature review, indicating significant global interest in the research of copper oxide thin films and graphite, as well as the development of high-efficiency optoelectronic devices based on them.

An analysis of the physical properties of thin films of copper oxide has shown that this material, due to its unique physical properties, is a promising candidate for use as an absorber layer in solar cells. However, these properties depend significantly on the technological deposition regimes of these thin films. Recent advancements in the efficiency of solar cells based on copper oxide reach 8.4%, while the theoretically calculated maximum based on the Shockley-Queisser model for a CuO-based solar cell is approximately 30%. Additionally, the possibilities of using thin graphite films as a window layer in heterostructural optoelectronic devices have been analyzed, and it has been established that these films are a good candidate for such purposes and have been widely applied in various electronics and photovoltaic devices in recent years.



**In the second chapter** of the dissertation CuO thin films were produced by the method of reactive magnetron sputtering at direct current in a universal vacuum system Leybold-Heraeus L560 on glass substrates, the temperature of which was: 300 K and 523 K. The structural, electrical and optical properties for the obtained samples of CuO thin films were studied, namely: elemental composition, distribution of elements on the surface, which are part of these films, grain size, activation energy, optical band gap, refractive index, analysis of curves of transmission and reflection spectra for CuO thin films deposited on glass substrates. The elemental composition of the thin films and the surface morphology were performed using a scanning electron microscope (MIRA3 FEG, Tescan) equipped with a reflected electron detector (BSE) and an energy-dispersed X-ray detector (EDX). It was found that the grain size for films obtained at a lower substrate temperature D is  $\sim 16$  nm, and for films obtained at a higher temperature – D  $\sim 26$  nm. On the diffractograms of CuO thin films, a higher peak intensity is observed for thin films obtained at higher CuO no. 2 substrate temperatures, which may be due to better structural perfection of thin films and larger grain size. From the study of electrical properties, it was found that the temperature dependences of the electrical resistance for CuO thin films have a semiconductor character, ie the resistance decreases with increasing  $T$ . The surface resistance of the films was measured by the four-probe method: no. 1 –  $\rho = 18,69$  k $\Omega/\square$ , sample no. 2 –  $\rho = 5,96$  k $\Omega/\square$ . Based on independent measurements of the reflection and transmission coefficients, the optical band gap was determined for the two samples by extrapolation of the rectilinear section of the curve  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  to the  $hv$  axis. For the sample CuO №1  $E_g^{op} = 1.62$  eV; for the sample CuO no. 2  $E_g^{op} = 1.65$  eV. For CuO no. 2 thin films, the envelope method was also used to determine the basic optical coefficients  $E_g^{op} = 1.72$  eV, and the obtained  $E_g^{op}$  values determined by the two methods correlate well with each other.

Thin films (300 nm thick) of CuO of p-type conductivity were precipitated using spray pyrolysis method from 0.2 M of aqueous  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  salt solution on preheated (up to 350 °C) glass and sital substrates. The structure and electrical and

optical properties of the films are analyzed. The grain size of CuO thin films (24 nm) was calculated using the XRD analysis. The activation energy equals to  $E_a = 0.27$  eV, which may indicate that the conduction is due to the transition of charge carriers from the valence band to working acceptor level. From the spectral dependence  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  of CuO thin films, the band gap width  $E_g = 1.46$  eV was determined.

Investigated the potential of copper oxide (CuO) thin films as active layers in thin-film solar cells with a Glass/ITO/Graphite/CuO/Ni structure. Furthermore, the generation rate of charge carriers was derived by modelling the optical field distribution using a transfer metric simulation. Theoretical thresholds for photovoltaic device efficiency were determined for varying active layer thicknesses by employing a normalized light intensity equivalent to that of the AM1.5 spectrum. The current-voltage characteristics are modeled by semi-empirical methods, which illustrate that the photovoltaic conversion efficiency depends on the thickness of the active layer. The highest performance of the simulated structure of the solar cell was 25.2%, which was obtained for the 500 nm CuO films.

**In the third chapter** of the dissertation, the research results of studying the structural, optical and electrical properties of thin films of graphite depending on the hardness of the rods (2H, H, HB, B and 2B) obtained by the "Pencil-on-semiconductor" method. Such studies are of great importance for the further development of highly efficient devices based on heterojunctions for electronics and optoelectronics. Typical images of the surface formed by reflected electrons (BSE) were obtained using a scanning electron microscope and shown at three magnifications (100x, 500x and 1000x). Since the cores of the studied pencils consist of mixtures of clay and graphite, a more detailed analysis of the elements that make up the cores was conducted. EDS analysis showed that the main components of the studied rods are purified graphite powder, as well as O, Al and Si, which are part of kaolin whose formula is  $H_4Al_2Si_2O_9$ , or  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  - the main component of ordinary clay. The elemental composition of the microvolume of the studied samples was also determined. Regardless of the error that occurs when determining the composition of C and O (~ 12%), it can be argued

that there is still a regularity between the graphite content and the hardness of the pencil. That is, the higher the graphite content, the softer the rod. The average thickness of all investigated films was  $\sim 150$  nm since the thickness of the films obtained by this method is mainly determined by the roughness of the surface of the salt substrate. Drawn graphite films have a higher resistivity than bulk samples (pencil rods) from which they were made. The resistance of the films increases with an increase in the hardness of pencils, due to an increase in the number of clay impurities in graphite, which is a dielectric. It was found that an increase in stick hardness leads to an increase in transmission.

Graphite/n-Si Schottky diodes were fabricated by electron beam evaporation of graphite on n-type silicon substrates. The influence of the thickness of graphite films on the photoelectric and electrical properties of these diodes has been studied. It is determined that our Schottky diodes can be used in the form of photodiodes and solar cells. The temperature dependences of shunt and series resistances of diodes were also investigated.

In the case of forward and reverse bias, the dominant mechanisms of current transfer through the studied diodes were determined. The responsivity and detectivity of our Schottky graphite/n-Si diodes were also calculated.

The studied heterojunctions have pronounced diode characteristics with a rectification coefficient for a structure with a thinner film  $RR \approx 5 \cdot 10^2$ , and for a structure with a thicker film  $RR \approx 10^2$ .

Schottky graphite/n-Si photosensitive diodes with different thicknesses of graphite films were fabricated using the electron beam evaporation method: structure №1  $d = 25$  nm, structure №2  $d = 40$  nm. It was established that the Schottky graphite/n-Si diodes produced have a potential barrier height: for structure №1  $\varphi_0 = 0,46$  eV, for structure №2  $\varphi_0 = 0,56$  eV. In direct displacements, the dominant mechanisms of current transfer are well described within the framework of the generation-recombination model. Research has shown that such Schottky diodes are photosensitive. When the sample is illuminated by white light with an intensity of  $80 \text{ mW/cm}^2$ , the reverse current  $I_{light}$  is greater than the current in the dark  $I_{dark}$  by

almost two orders of magnitude for a structure with a smaller film thickness, and for a structure with a larger film thickness, it increases by only one order of magnitude.

Schottky graphite/p-InP diodes were first fabricated by transferring the drawn graphite film to an InP substrate with a hole-type conductivity. As a result of research, the main mechanisms of current transfer through Schottky diodes graphite / p-InP were determined: these are multistage tunneling-recombination processes involving surface states at the graphite / p-InP interface and tunneling, which is described by Newman's formula at direct displacement; tunneling with reverse displacement. The studied heterojunctions have pronounced diode characteristics with a rectification coefficient  $k \approx 10^2$  (at  $V = 1$  V). It is shown that the created graphite/p-InP Schottky diodes have a potential barrier height of 0.71 eV.

The results of an investigation of the electrical and photoelectrical properties of the Graphite/PEDOT:PSS/n-CdZnTe organic-inorganic heterojunction formed by the deposition of thin films PEDOT:PSS on CdZnTe substrates. The  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  solid solution with low Zn content was grown by the Bridgman method at low cadmium vapor pressure and had a low resistivity  $\rho \approx 10^2$  Ohm•cm. The values of the series resistance  $R_s$  and shunt resistance  $R_{sh}$  of the Graphite/PEDOT:PSS/n-CdZnTe organic-inorganic heterojunction were determined from the dependence of their differential resistance  $R_{dif}$ . The temperature dependencies of the height of the potential barrier of the Graphite/PEDOT:PSS/n-CdZnTe organic-inorganic heterojunction was determined from the I-V characteristics. The dominating current transport mechanisms through the Graphite/PEDOT:PSS/n-CdZnTe organic-inorganic heterojunctions were determined.

We proposed a self-powered UV-vis-NIR Schottky junction photodiode based on a unique combination of radiation-hard functional materials: thin-film semi-metal Graphite and CdZnTe single-crystal compound semiconductor. The Graphite/CdZnTe Schottky junction photodiodes exhibit a maximum responsivity of  $0.25$  A  $W^{-1}$  and detectivity of  $6.5 \times 10^{11}$  Jones, close to the best heterojunction photodiodes based on CdZnTe solid solution. The devices are also characterized by short rise/fall times (1.2/7.2  $\mu$ s) and a wide linear dynamic range (77 dB). The

proposed photodiodes are promising for applications in space and terrestrial areas with high levels of ionizing radiation.

### **The practical significance of the obtained results.**

The results of the research conducted within the framework of this dissertation have significant practical importance for the development of various electronic and optoelectronic devices based on barrier heterostructures with reproducible and stable characteristics under various operating conditions.

1. A technology has been developed for the fabrication of semiconductor polycrystalline CuO films of p-type conductivity using reactive magnetron sputtering. These films have grain sizes of approximately  $D \approx 26$  nm, an energy bandgap of  $E_g^{op} = 1.65$  eV, and a surface resistance of  $\rho = 5.96$  k $\Omega$ ·cm. This is particularly relevant for the production of photovoltaic converters.

2. A simple, environmentally friendly, and cost-effective method for obtaining high-quality graphene has been proposed, utilizing a household blender and an organic solvent, polyvinylpyrrolidone (PVP), as a non-toxic dispersant. Graphene obtained through this approach can be employed in the creation of optoelectronic devices.

3. Organic-inorganic heterostructures consisting of Graphite/PEDOT:PSS/n-CdZnTe have been fabricated, demonstrating that such heterostructures are photosensitive and can be utilized as photodetectors.

4. Photodiodes have been developed for the ultraviolet, visible, and near-infrared regions of the spectrum, based on a unique combination of radiation-resistant functional materials: thin-film semimetallic graphite and single-crystal semiconductor CdZnTe. Graphite/CdZnTe-based photodiodes exhibit maximum sensitivity at the level of 0.25 A/W and possess a detectivity of  $6.5 \times 10^{11}$  Jones, which is comparable to the best heterojunction photodiodes manufactured using CdZnTe solid solutions. These devices also feature fast rise/fall response times (1.2/7.2  $\mu$ s) and a wide linear dynamic range (77 dB). The proposed photodiodes can be employed in both space and terrestrial applications with a high level of ionizing radiation.

**Keywords:** copper oxide, graphite (graphene), nanoparticles, structural and optical properties, electrical parameters, thermodynamic process, CdTe (CdZnTe),

semiconductor heterojunction, photovoltaics (solar cell), photodiodes Schottky, band gap, charge transport mechanisms, recombination, conductivity, quantum efficiency.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України:*

1. Курищук С. І., Мостовий А.І., Козярський І.П., Солован М.М. Вплив товщини плівки графіту на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів типу діодів шотткі графіт/n-Si. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2022. Т. 19. № 3. С. 30-37. URL: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265294>.

### *Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:*

2. Kuryshchuk S.I., Kovalyuk T. T., Parkhomenko H. P., Solovan M. M. Structural, electrical and optical properties of CuO thin films obtained by reactive magnetron sputtering. *East European Journal of Physics*. 2021. Vol. 2021, no. 4. P. 76–85. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-08>.

3. Kuryshchuk S. I., Kovaliuk T. T., Koziarsky I. P., Solovan M. M. Structural, electrical and optical properties of Graphite films are drawn with pencils of different hardness. *East European Journal of Physics*. 2022. Vol. 2022, no. 3. P. 91-96. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-3-12>.

4. Myroniuk L.A., Myroniuk D.V., Maistruk E.V., Kuryshchuk S.I., Ievtushenko A.I., Danylenko I.M., Strelchuk V.V., Koziarskyi I.P. Mechanical exfoliation of graphite to graphene in polyvinylpyrrolidone aqueous solution. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2023. Vol. 14, no. 2. P. 230-236.(Scopus). URL: <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.230>.

***Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:***

5. Kuryshchuk S.I., Orletskii I.G., Shyrokov O.V., Myroniuk D.V., Solovan M.M. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142, no. 5. P. 625-628. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.625>.

6. Kuryshchuk S. I., Solovan M. M., Mostovyi A. I. Fabrication and investigation of graphite/p-InP Schottky-type heterojunction. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2021. Vol. 12126. ISSN: 0277-786X (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.1117/12.2615780>.

7. Mostovyi A.I., Kuryshchuk S.I., Asanov N., Parkhomenko H.P., Kovaliuk T.T., Orletskiy I.G., Solovan M.M., Brus V.V. A self-powered UV–vis–NIR graphite/CdZnTe Schottky junction photodiode. *Semiconductor Science and Technology*. 2023. Vol. 38, no. 8. P. 085002. (Scopus, Web of Science) (Q3 – URL: <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=27191&tip=sid&clean=0>).

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

8. Курищук С.І., Ковалюк Т.Т., Солован М.М., Мар'янчук П.Д. Оптичні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем «MEICS-2020»*: тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції: 25-27 листопада, 2020р. Дніпро, 2020. С. 133-134. URL: <http://meics.dnure.dp.ua/files/MEICS-2020.pdf>.

9. Курищук С.І., Мостовий А.І., Солован М.М. Електричні властивості діодів Шоттки графіт/p-InP виготовлених методом перенесення нарисованої плівки графіту на підкладку InP. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2021» з міжнародною участю*: Київ, 5-7 квітня, 2021р. Україна, С. 67-68. URL: [https://talpykla.elaba.lt/elaba-fedora/objects/elaba:146742229/datastreams/ATTACHMENT\\_146759626/content](https://talpykla.elaba.lt/elaba-fedora/objects/elaba:146742229/datastreams/ATTACHMENT_146759626/content)

10. Курищук С.І., Солован М.М., Ковалюк Т.Т. Електричні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *Всеукраїнська наукова конференція «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка: застосування, дослідження, освіта»* : Одеса, 15 квітня, 2021р. С. 66-67. URL: <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.14435156>.

11. Курищук С.І., Ковалюк Т.Т., Пархоменко Г.П., Солован М.М. Структурні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *VI Всеукраїнська науково-практична конференція «MEICS-2021»*: Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, 24-26 листопада, 2021р. Дніпро, 2021. С. 177-178. URL: <http://meics.dnure.dp.ua/files/MEICS-2021.pdf>.

12. Курищук С.І., Мостовий А.І., Солован М.М. Вплив товщини плівки графіту на електричні властивості діодів Шотткі графіт/n-Si. *«Electrical and Power Engineering and Electromechanics (EPEE 2022)»* : proceedings. Odesa Military Academy, May 12, 2022. P. 57-58. URL: <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.19780351.v1>.

13. Kuryshchuk S.I., Orletskii I.G., Shyrovkov O.V., Myroniuk D.V., Solovan M.M. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method. *Proceedings of the 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors «Jaszowiec 2022»* : June 4–10, 2022. Szczyrk, Poland, 2022. P. 625-628. URL: DOI: [10.12693/APhysPolA.142.625](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.625).

14. Myroniuk L. A., Myroniuk D. V., Koziarskyi I. P., Maistruk E. V., Kuryshchuk S. I., Ievtushenko A. I., Danylenko I. M., Strelchuk V. V., Solovan M. M. Mechanical exfoliation of graphite to graphene in polyvinylpyrrolidone aqueous solution. *Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”*: 19–20 October 2022. Kyiv, Ukraine. P. 125. URL: <https://drive.google.com/file/d/1Oyy3enJrV36nAJ2DyxiOlHuc0wFSaOKk/view>.



## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| <b>АНОТАЦІЯ</b> .....  | 1  |
| <b>ВСТУП</b> .....   | 19 |
| <b>РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....  | 26 |
| 1.1. Тонкі плівки оксиду міді та їх практичне застосування .....   | 26 |
| 1.1.1. Фізичні властивості тонких плівок оксиду міді.....  | 27 |
| 1.1.2. Сонячні елементи на основі тонких плівок оксиду міді .....  | 32 |
| 1.2. Фізико-хімічні властивості тонких плівок графіту та їх практичне застосування у приладах електроніки та фотовольтаїки ..... | 34 |
| 1.2.1. Фізико-хімічні властивості графіту.....   | 35 |
| 1.2.2. Оптоелектронні прилади на основі тонких плівок графіту .....  | 36 |
| Висновки до першого розділу.....   | 37 |
| <b>РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МІДІ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ</b> .....                              | 39 |
| 2.1. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок CuO, отриманих методом реактивного магнетронного напилення..... | 39 |
| 2.2. Оптичні та електричні властивості тонких плівок CuO, отриманих методом спреїпіролізу .....                                  | 53 |
| 2.3. Розробка тонкоплівкових сонячних елементів графіт/CuO/Ni .....  | 59 |
| Висновки до другого розділу .....  | 64 |
| <b>РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ГРАФІТУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ</b> .....                                  | 66 |
| 3.1. Структурні, електричні і оптичні властивості плівок графіту нарисованих олівцями різної твердості .....                     | 67 |
| 3.2. Механічне відлущування графіту до графену у водному розчині полівінілпіролідону .....                                       | 75 |

|   |            |
|---|------------|
| 3.3. Вплив товщини плівки графіту на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів типу діодів Шотткі графіт/n-Si..... | 84         |
| 3.4. Виготовлення та дослідження гетеропереходів типу діодів Шотткі графіт/p-InP .....  | 92         |
| 3.5. Виготовлення та дослідження фоточутливих органічно-неорганічних гетеропереходів графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe.....               | 99         |
| 3.6. Виготовлення та дослідження фотодіодів на основі гетеропереходів типу діодів Шотткі графіт/n-CdZnTe .....                    | 105        |
| Висновки до третього розділу.....   | 118        |
| <b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....</b>  | <b>120</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>   | <b>124</b> |
| <b>ДОДАТОК.....</b>   | <b>151</b> |

## ВСТУП

**Актуальність теми досліджень.** Тонкі плівки є невід'ємною складовою сучасної електроніки та оптоелектроніки [1–3]. Особливий інтерес до дослідження тонких плівок напівпровідникових матеріалів зумовлений, зокрема, широким спектром застосувань цих матеріалів у напівпровідниковому приладобудуванні, а також економічною доцільністю відмови від технологій з використанням об'ємних кристалів на користь тонких плівок. Доцільно звернути увагу на можливість використання тонких плівок як матеріалу вікна в сучасних гетероструктурних оптоелектронних приладах із метою розширення області фоточутливості в короткохвильовій області для підвищення їх ефективності. Вони використовуються як функціональні шари в газових сенсорах [4], фотодіодах [5], сонячних елементах [6] та інших електронних приладах [7–9]. Для виготовлення цих функціональних шарів використовують різні методи, однак найпоширеніші термічне випаровування [10], хімічне осадження з парової фази [11], магнетронне розпилення [12], електронно-променеве випаровування [13] та метод спреї-піролізу [14].

Використання гетероструктур для створення фотоелектричних перетворювачів дозволяє розширити їх функціональні можливості та підвищити експлуатаційні характеристики в порівнянні з фотоелектричними пристроями, що базуються на гомопереходах [15–17]. Отже, використання гетероструктур для виготовлення фотоелектричних перетворювачів має значний потенціал для підвищення функціональних характеристик та забезпечення більш ефективного використання енергії.

Оксид міді є унікальним напівпровідниковим матеріалом, який у тонкоплівковому виконанні може володіти як р-типом, так і n-типом провідності [18–20]. Це прямозонний напівпровідник, що має великий коефіцієнт поглинання світла [21]. Завдяки цьому він дедалі частіше використовується як поглинач у тонкоплівкових сонячних елементах.

Зазначимо, що японська компанія Toshiba розробила нове покоління напівпрозорих сонячних елементів на основі оксиду міді з рекордною ефективністю такого типу сонячних елементів 8,4% [22]. Відомо, що цей успіх японської компанії пов'язаний із підбором технологічних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді. Однак в літературі дуже мало інформації про дослідження впливу технологічних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді на їх структурні, електричні та оптичні властивості. Саме тому такі дослідження доцільні й актуальні.

Окрім того тонкі плівки оксиду міді, вуглецевих та вуглецевмісні матеріалів, які використовуються в рамках цього дисертаційного дослідження, є перспективними матеріалами для виготовлення гетероструктурних оптоелектронних приладів. Останнім часом тонкі шари графітизованого вуглецю використовуються як функціональний шар (вікно) в недорогих оптоелектронних пристроях [23–25]. Відомо також, що графіт володіє доброю радіаційною стійкістю [26–28], що забезпечить високу радіаційну стійкість приладів, виготовлених на його основі.

Отже, **актуальність дисертаційного дослідження** полягає у розробці оптимальних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді та графіту та виготовлення раніше недосліджених, перспективних гетеропереходів для застосування у електроніці і фотовольтаїці на основі тонких плівок оксиду міді, вуглецевих та вуглецевмісних матеріалів.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри електроніки і енергетики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за темами та проєктами:

- “Кристали та тонкі плівки звичайних і напівмагнітних халькогенідних напівпровідників та оксидів металів: технологія одержання, фізичні властивості, створення на їх основі приладів електроніки, спінтроники,

сонячної енергетики і світловипромінюючих структур” (номер державної реєстрації 011U 004594).

- “Розробка на основі напівпровідникових кристалів та тонких плівок приладів електроніки та фотовольтаїки” (номер державної реєстрації 0121U 111110).

- “Гетеропереходи на основі тонких плівок графіту та графену для застосування в електроніці, сонячній енергетиці та детекторах частинок високої енергії” (номер державної реєстрації 0120U101250).

Роль дисертанта у виконанні цих науково-дослідних тем полягала у отриманні тонких плівок оксиду міді, графіту, різних металів та виготовленні гетероструктур на їх основі. Дисертант також проводив вимірювання електричних, оптичних і фотоелектричних властивостей тонких плівок та гетероструктур і брав активну участь у обробці та аналізі отриманих експериментальних результатів, їх інтерпретації та поясненні.

**Мета роботи** – дослідження структурних, електричних та оптичних властивостей тонких плівок оксиду міді та графіту, розробка гетероструктур на їх основі та дослідження домінуючих механізмів струмопереносу, бар'єрних параметрів та фотоелектричних властивостей з метою встановлення можливості їхнього використання у приладах електроніки і фотовольтаїки.

Досягнення поставленої мети передбачало виконання таких завдань:

- отримати тонкі плівки оксиду міді та графіту із заданими структурними, електричними та оптичними властивостями;
- дослідити структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок оксиду міді та графіту;
- встановити бар'єрні параметри та домінуючі механізми струмопереносу при прямих і зворотних зміщеннях;
- дослідити фотоелектричні властивості виготовлених гетероструктур.

**Об'єкт дослідження** – тонкі плівки оксиду міді та графіту і гетеропереходи на їх основі.

**Предмет дослідження** – структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок оксиду міді та графіту і механізми струмопереносу, електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів, створених на їх основі.

**Методи дослідження** – скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська спектроскопія, вимірювання спектрів пропускання та відбивання, електричного опору тонких плівок, вимірювання вольт-амперних і вольт - фарадних характеристик та спектрального розподілу квантової ефективності досліджуваних гетеропереходів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В даній роботі **вперше**:

1. Досліджено вплив температури підкладки на структурні електричні та оптичні властивості тонких плівок CuO, напилених методом реактивного магнетронного розпилення. Встановлено, що при оптимальних температурах підкладки формуються напівпровідникові полікристалічні плівки CuO р-типу провідності з розміром зерен  $D \sim 26$  нм, шириною забороненої зони  $E_g^{op} = 1.65$  eВ, поверхневим опором -  $\rho = 5,96$  кОм/□; з'ясовано що добрим омичним контактом до плівки р-CuO є нікелевий контакт.

2. Показано можливість розробки тонкоплівкових сонячних елементів зі структурою скло/ІТО/графіт/CuO/Ni. Теоретичні порогові значення ефективності фотоелектричних пристроїв визначено для різних товщин активного шару CuO з використанням нормалізованої інтенсивності світла, еквівалентної спектру АМ1.5. Вольт-амперні характеристики, змодельовані напівемпіричними методами, показують, що ефективність фотоелектричного перетворення залежить від товщини активного шару, з ефективністю 25,2% для плівок CuO товщиною 500 нм.

3. Досліджено вплив товщини фронтального шару графіту на електричні й фотоелектричні властивості гетеропереходів графіт/n-Si, виготовлених методом електронно-променевого випаровування з різною товщиною плівок графіту: структура №1  $d = 25$  нм, структура №2  $d = 40$  нм. Встановлено, що виготовлені діоди Шотткі графіт/n-Si володіють висотою

потенціального бар'єра: для структури №1  $\varphi_0 = 0,46$  еВ, для структури №2  $\varphi_0 = 0,56$  еВ. При прямих зміщеннях домінуючі механізми струмопереносу гарно описуються в рамках генераційно-рекомбінаційної моделі, а при зворотних зміщеннях – тунельною моделлю.

4. Встановлено, що органічно-неорганічні гетероструктури Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe мають такі фотоелектричні параметри: напруга холостого ходу  $V_{oc}=0,5$ В, струм короткого замикання  $I_{sc}=0,28$ мА/см<sup>2</sup> вони перспективні для роботи в умовах підвищеного рівня радіації.

5. Виготовлено фотодіоди на основі унікального поєднання радіаційно стійких функціональних матеріалів: тонкоплівкового графіту та монокристалічного напівпровідника CdZnTe. Фотодіоди Графіт/CdZnTe мають такі параметри: чутливість  $0,25$  А Вт<sup>-1</sup>; детективність  $6,5 \times 10^{11}$  Джонс, а також характеризуються швидкими часами відгуку підйому/спаду (1,2/7,2 мкс) і широким лінійним динамічним діапазоном (77 дБ).

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Результати досліджень, проведених в рамках цієї дисертаційної роботи, мають велике практичне значення для розробки різних електронних та оптоелектронних приладів на основі бар'єрних гетероструктур із відтворюваними та стабільними характеристиками за різних умов експлуатації.

1. Розроблено технологію виготовлення, методом реактивного магнетронного розпилення, напівпровідникових полікристалічних плівок CuO р-типу провідності з розміром зерен  $D \sim 26$  нм, шириною забороненої зони  $E_g^{op} = 1.65$  еВ та поверхневим опором -  $\rho = 5,96$  кОм/□, що особливо актуально для виготовлення фотоелектричних перетворювачів.

2. Запропоновано простий, екологічно безпечний та дешевий метод отримання високоякісного графену з використанням кухонного блендера й органічного розчинника полівінілпіролідону як нетоксичного диспергатора. Графен, отриманий таким способом, може бути використано для створення оптоелектронних приладів.

3. Виготовлено органічно-неорганічні гетероструктури Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe; показано, що такі гетероструктури фото чутливі й можуть використовуватися як фотоприймачі.

4. Розроблено фотодіоди для ультрафіолетової, видимої та близької інфрачервоної областей спектра на основі унікального поєднання радіаційно стійких функціональних матеріалів: тонкоплівкового напівметалевого графіту та монокристалічного напівпровідника CdZnTe. Фотодіоди на основі Графіт/CdZnTe проявляють максимальну чутливість на рівні  $0,25 \text{ A W}^{-1}$  та володіють детективністю  $6,5 \times 10^{11}$  Джонс, що близько до найкращих гетеропереходних фотодіодів виготовлених на основі твердого розчину CdZnTe. Пристрої також характеризуються швидкими часами відгуку підйому/спаду (1,2/7,2 мкс) і широким лінійним динамічним діапазоном (77 дБ). Запропоновані фотодіоди можуть використовуватися в космічних і земних приладах із високим рівнем іонізуючого випромінювання.

#### **Особистий внесок здобувача.**

Ключові наукові результати, положення і висновки, які становлять суть дисертаційного дослідження, отримано та сформульовано здобувачем особисто.

Особистий внесок здобувача в основних працях [1-9] полягає в такому: в 1-4, 6, 7 здобувач особисто планував та проводив більшість експериментальних досліджень, самостійно аналізував і пояснював результати, писав статті. Зі співавторами перерахованих праць проводилося обговорення результатів та моделей для їхньої інтерпретації. В 5, 7, 8 здобувач спільно зі співавторами планував і проводив експериментальні дослідження, аналізував, пояснював та обговорював отримані результати, брав активну участь у написанні статей.

#### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати досліджень, викладених у дисертаційній роботі, доповідались і обговорювались на семінарах кафедри електроніки і енергетики Інституту фізико-технічних та комп'ютерних наук Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, а також на таких



всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях (особисто або співавторами):

- V Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2020), 25– 27 листопада 2020 р, Дніпро, Україна;
- The 15<sup>th</sup> International Conference on Correlation Optics, "Correlation Optics'17", 13 - 16 September 2021, Chernivtsi, Ukraine;
- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2021», 5– 7 квітня 2021 р., Київ, Україна;
- Всеукраїнська наукова конференція "Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка: застосування, дослідження, освіта" 15 квітня 2021 р, Одеса, Україна;
- VI Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2020), 24– 26 листопада 2021 р, Дніпро, Україна;
- Electrical and Power Engineering and Electromechanics (EPEE 2022). May 12, 2022, Odesa, Ukraine;
- 50<sup>th</sup> Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022", 04 – 10 June 2015, Szczyrk, Poland;

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані в 14 наукових працях, з них 7 статей у рейтингових наукових журналах, 7 тез наукових конференцій.

**Структура і об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, трьох розділів з підрозділами, висновків, списку використаних джерел та додатку (список публікацій здобувача за темою дисертації). Обсяг дисертації складає 153 сторінки (з них: 123 сторінки основного тексту, 30 сторінок – література). Список використаних джерел містить 208 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 1.1. Тонкі плівки оксиду міді та їх практичне застосування

Останнім часом проводиться пошук і дослідження дешевих та нетоксичних матеріалів для використання в приладах електроніки й оптоелектроніки. Оксид міді широко використовується у фотоелектричній галузі, літій-іонних батареях, біологічних датчиках, газових датчиках, магнітних накопичувачах, мікроприладах та як негативні електроди для сучасних літій-іонних акумуляторів [29–33]. Він є актуальним матеріалом для виготовлення сонячних елементів. Основна його перевага – те, що він може утворювати сполуки  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}_2\text{O}$  з шириною забороненої зони для  $\text{CuO}$  1.3 еВ - 2.1 еВ, а для  $\text{Cu}_2\text{O}$  2.1 еВ – 2.6 еВ. Такі плівки можуть володіти n- або p-типом провідності. Завдяки цьому вченим вдалося створити тонкоплівкові сонячні елементи на основі гетеропереходів  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

Тонкі плівки  $\text{CuO}$  створюють із використанням різних методів осадження тонких плівок, таких як хімічне осадження з парової фази [34], спреї-піроліз [35], термічне випаровування [36], реактивне магнетронне розпилення [37] та багато інших. Однак структурні, електричні та оптичні властивості цих плівок суттєво залежать від технологічних режимів їх виготовлення. Тому дослідження технологічних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді залишається актуальною задачею.

В останні роки основним питанням застосування оксидів міді як компонента для конструкції сонячних елементів є поліпшення оптичних, електричних і структурних характеристик цих оксидів. Теоретичний ККД сонячних елементів на основі оксиду міді досить високий. Міді в земній корі досить багато, тому вона не є рідкоземельним металом, що робить її дешевшою в порівнянні з галієм та індієм, які використовуються у виробництві сонячних елементів. Відомо, що прямозонні напівпровідники успішно використовуються у фотовольтаїці [38], а  $\text{CuO}$  є прямозонним

напівпровідником, тому він має високий коефіцієнт оптичного поглинання у видимій та ІЧ-області спектра. Нетоксичність і економічний коефіцієнт виробничого процесу могли б зробити оксиди міді альтернативою кремнію, який в основному використовується для виробництва сонячних елементів. Отже, тонкі плівки оксиду міді можуть бути використані для виготовлення сонячних елементів і фотоприймачів.

### 1.1.1. Фізичні властивості тонких плівок оксиду міді

Оксид міді є бінарним хімічним з'єднанням одновалентної міді (Cu) з киснем (O). Він може утворювати сполуки CuO (оксид міді II) та Cu<sub>2</sub>O (оксид міді I). На рис. 1.1 зображено структуру їх елементарних комірок [39].

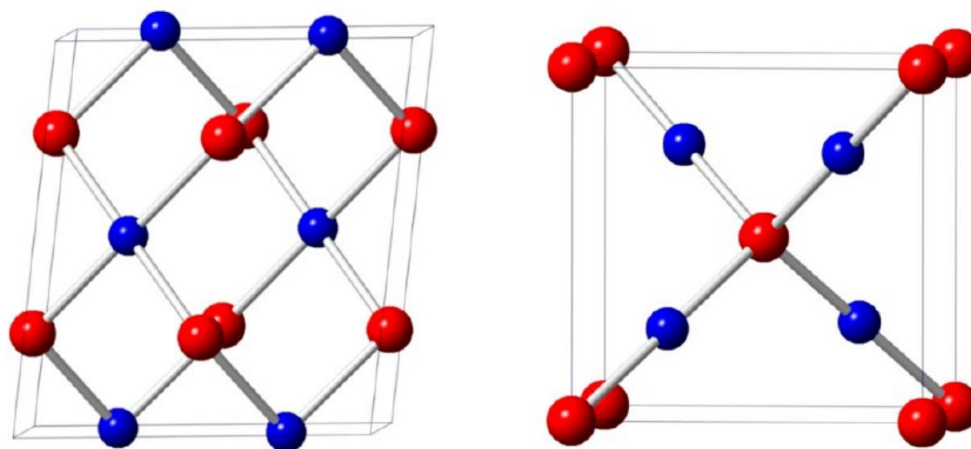


Рис. 1.1. Структура елементарної комірки оксиду міді CuO (ліворуч) та Cu<sub>2</sub>O (праворуч). Сині та червоні кульки вказують на атоми Cu та O відповідно

Тонкі плівки оксиду міді зручно отримувати методом реактивного магнетронного розпилення, шляхом зміни парціального тиску кисню можна отримувати плівки CuO та Cu<sub>2</sub>O.

На рис. 1.2 показано XRD-спектри плівок CuO та Cu<sub>2</sub>O, напилених при температурі підкладки 650 С при тисках O<sub>2</sub> 0,1 Па, 1 Па і 10 Па [40]. Аналіз

пиків показав, що при малих тисках  $O_2$  (0,1 Па) формуються плівки  $Cu_2O$ , які мають кубічну кристалічну структуру, а при відносно великих тисках  $O_2$  (1 Па і 10 Па) – плівки  $CuO$ , які також мають кубічну кристалічну структуру.

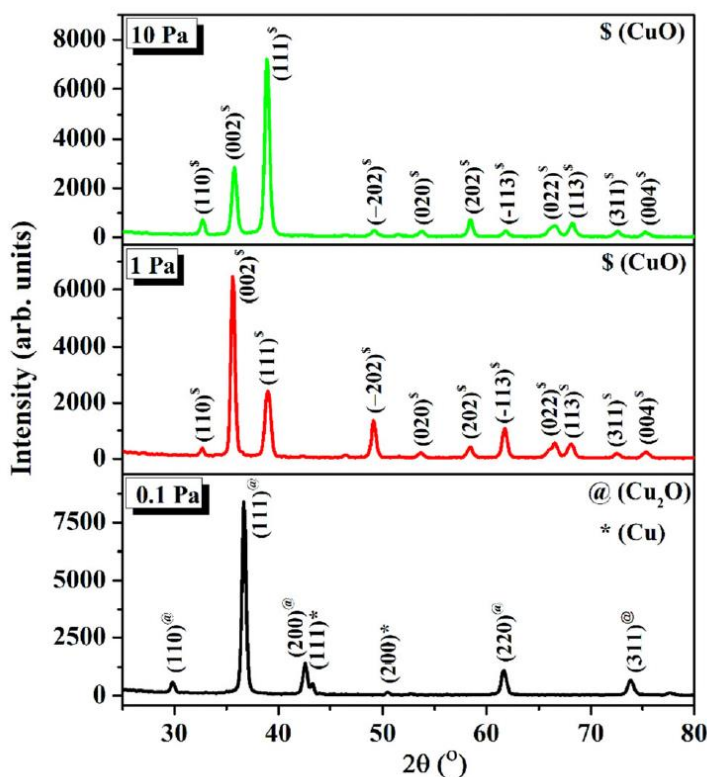


Рис. 1.2. XRD-спектри тонких плівок  $CuO$  та  $Cu_2O$ , напилених при трьох тисках  $O_2$

На рис. 1.3 показано двовимірне (2D) SEM зображення поверхні зразків  $Cu_2O$  та  $CuO$ . З рис. 1.3 видно, що на поверхні плівки розподілені неправильні сферичні частинки, які є зернами, що свідчить про полікристалічну структуру плівок. Зазначимо, що при температурі осадження  $650\text{ }^\circ\text{C}$  висока поверхнева рухливість атомів, які конденсуються. Це призводить до зростання розмірів зерна певної спрямованості [41]. Товщина плівок, яка визначалася з мікрофотографій поперечного перерізу (рис. 1.4), для зразка, напиленого при 1 Па, максимальна, тобто 515 нм, однак товщина зменшується до 300 нм із подальшим підвищенням та зменшенням тиску  $O_2$  (табл. 1.1). Розрахований розмір зерен із поверхні мікрофотографій SEM-зображення, які наведені в табл. 1.1.

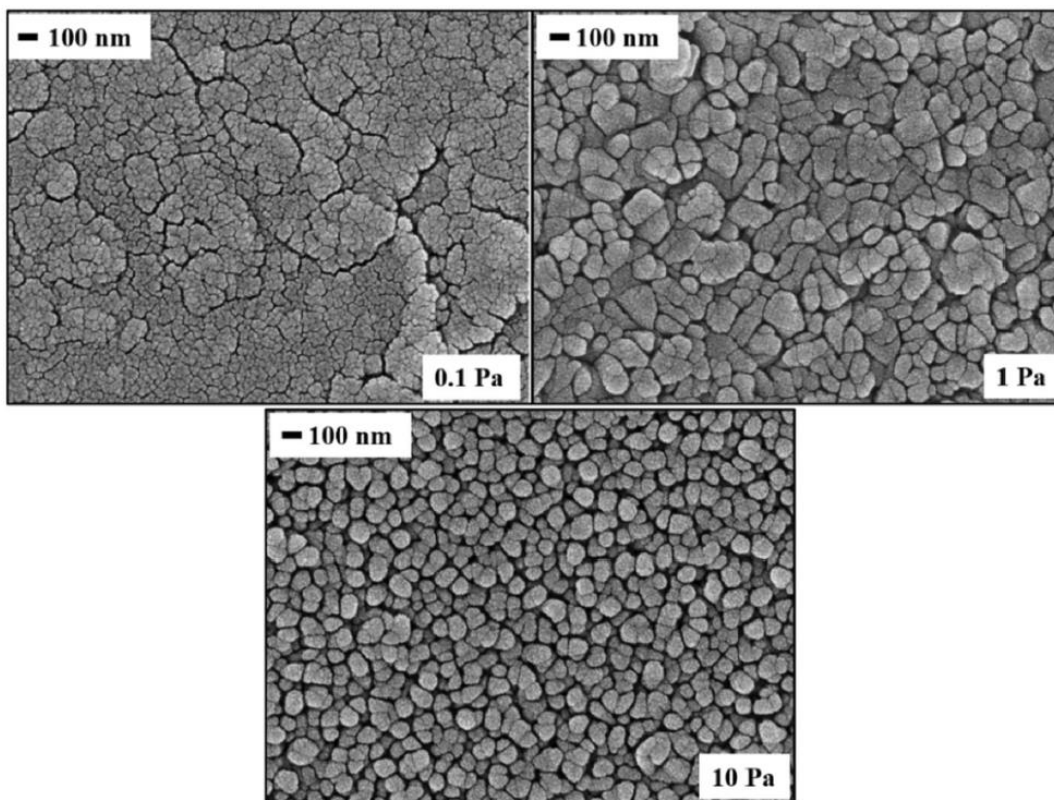


Рис. 1.3. SEM зображення поверхні тонких плівок CuO та Cu<sub>2</sub>O, напилених при трьох тисках O<sub>2</sub>.

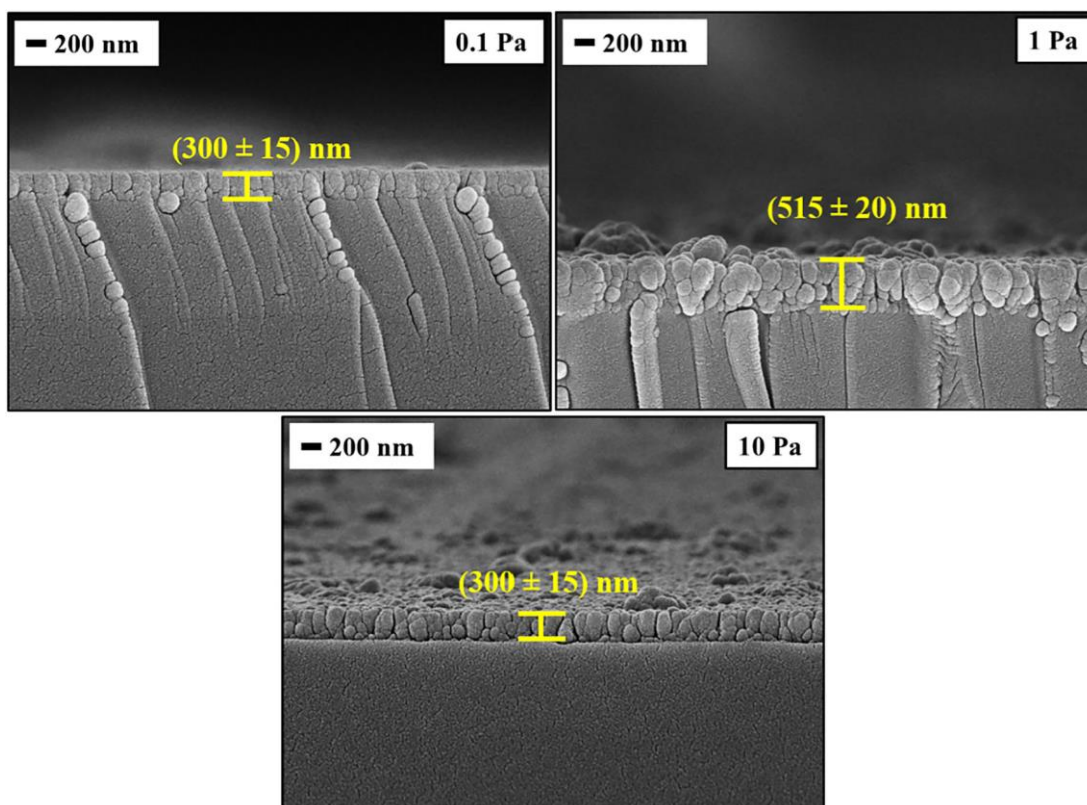


Рис. 1.4. SEM зображення поперечного перерізу тонких плівок CuO та Cu<sub>2</sub>O, напилених при трьох тисках O<sub>2</sub>

Параметри осадження, товщина та розмір зерна плівок

| Зразок | Тиск O <sub>2</sub> (Па) | Товщина плівки (нм± 10) | Розмір зерен (нм)± 5) |
|--------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1      | 0,1                      | 300                     | 30                    |
| 2      | 1                        | 515                     | 110                   |
| 3      | 10                       | 300                     | 90                    |

На рис. 1.5 наведено спектри пропускання тонких плівок Cu<sub>2</sub>O та CuO, виміряних у діапазоні довжин хвилі 200–1100 нм. З рисунка добре видно, що збільшення тиску кисню призводить до зміщення краю власного поглинання плівок у довгохвильову область спектра. Це добре корелює з дослідженнями структурних властивостей цих плівок, де спостерігався перехід від Cu<sub>2</sub>O до CuO, оскільки відомо, що плівки CuO мають меншу ширину забороненої зони в порівнянні з Cu<sub>2</sub>O[42–44].

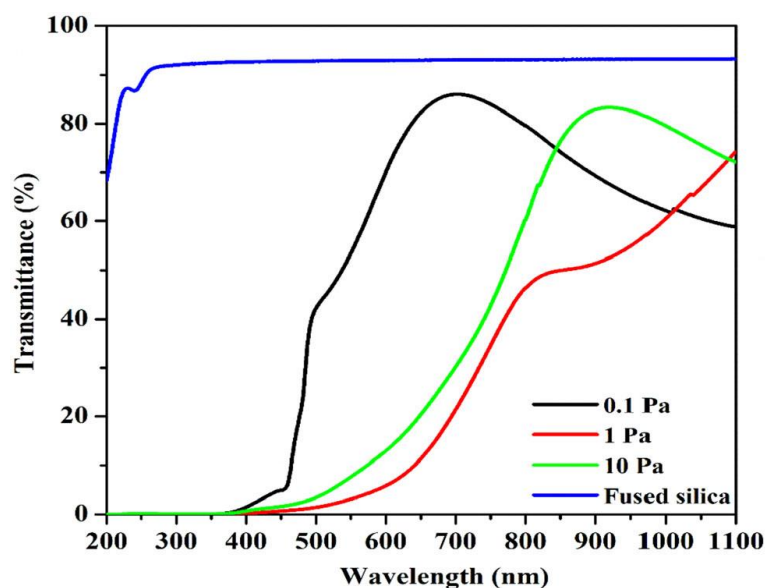


Рис. 1.5. Спектри пропускання тонких плівок CuO та Cu<sub>2</sub>O, напилених при трьох тисках O<sub>2</sub>

Температурні залежності питомого опору ( $\rho$ ) для плівок Cu<sub>2</sub>O та CuO, який вимірювався двозондовим методом, зображено на рис. 1.6.

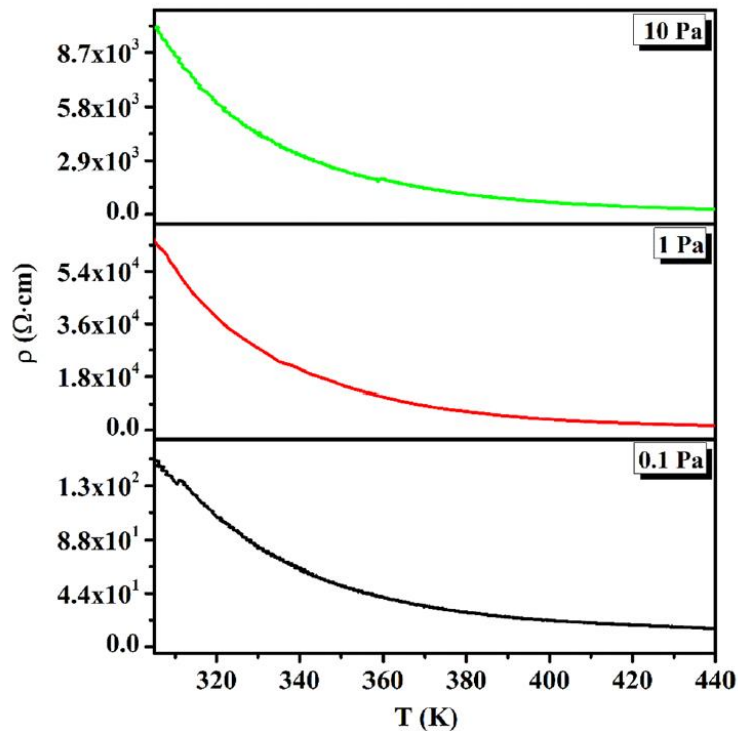


Рис. 1.6. Температурні залежності питомого опору тонких плівок CuO та Cu<sub>2</sub>O, напилених при трьох тисках O<sub>2</sub>

Зменшення  $\rho$  із підвищенням температури підтверджує напівпровідниковий характер провідності для всіх зразків (рис. 1.6). Тиск O<sub>2</sub> має великий вплив на питомий електричний опір плівок оксиду міді. Питомий опір збільшується від  $1,6 \times 10^2$  Ом·см до  $6,4 \times 10^4$  Ом·см (при 303 К), при зростанні O<sub>2</sub> з 0,1 Па до 1 Па, а з подальшим підвищенням тиску O<sub>2</sub> до 10 Па питомий починає зменшуватися до  $1,0 \times 10^4$  Ом·см (при 303 К). Найменший питомий опір  $1,6 \times 10^2$  Ом·см спостерігався для плівки, нанесеної при 0,1 Па. Цей зразок містить змішані фази Cu<sub>2</sub>O і Cu [40]. Максимальний поверхневий питомий опір  $6,4 \times 10^4$  Ом·м виявлено в плівці CuO з максимумом товщиною 515 нм (напилено при 1 Па). Відповідно до Hu et al., основною причиною зміни питомого опору плівок оксиду міді є стехіометричні відхилення, тобто вакансії Cu та O, які викликають значні зміни концентрація носіїв заряду [45].

### 1.1.2. Сонячні елементи на основі тонких плівок оксиду міді

Сьогодні широко використовують сонячні елементи на основі кремнію. Кремній є непрямозонним напівпровідником, тому для досягнення достатнього поглинання потрібен відносно товстий шар матеріалу. Це зробило технологію кремнієвих сонячних дорого вартісною, що заважає широкому використанню фотовольтаїки в економічно стійкому (без субсидій) виробництві електроенергії. Використання прямозонних напівпровідників із високим коефіцієнтом поглинання дозволило розробити ряд технологій тонкопліткових сонячних елементів. Були розроблені перспективні сонячні елементи на основі CdTe, GaAs та CuInS<sub>2</sub> [46–48]. Однак ці матеріали містять токсичні елементи. Крім того, індій та галій дорогі. Альтернативним матеріалом, що містить лише екологічно чисті та дешеві елементи, є складна сполука Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS). Останніми роками були проведені широкі дослідження сонячних елементів на основі тонких плівок CZTS і досягнуто ефективності 12,6% [49]. Ця ефективність недостатня для сприяння широкомасштабному промислому розвитку сонячних батарей на основі CZTS. Оксид міді, будучи нетоксичним і дешевим напівпровідниковим матеріалом із прямозонною структурою, є перспективним матеріалом для подальшого розвитку тонкопліткових сонячних елементів.

У одній з останніх теоретичних праць авторами показано можливість виготовлення тонкопліткових сонячних елементів на основі оксиду міді з ефективністю понад 12% [50]. Змодельовано тонкоплітковий сонячний елемент на основі гетероструктури ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Результати засвідчили, що числове моделювання є цінним інструментом для теоретичного аналізу тонкопліткових сонячних елементів, який може дати розуміння фізичних процесів, що відбуваються в сонячних елементів, а також указати шляхи підвищення ефективності таких сонячних елементів. На рис. 1.7 зображено енергетичну діаграму тонкопліткового сонячного елемента ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O,



яка використовується для моделювання. Проаналізовано вплив товщини шарів CuO і ZnO, а також концентрації донорів у ZnO та акцепторів у CuO.

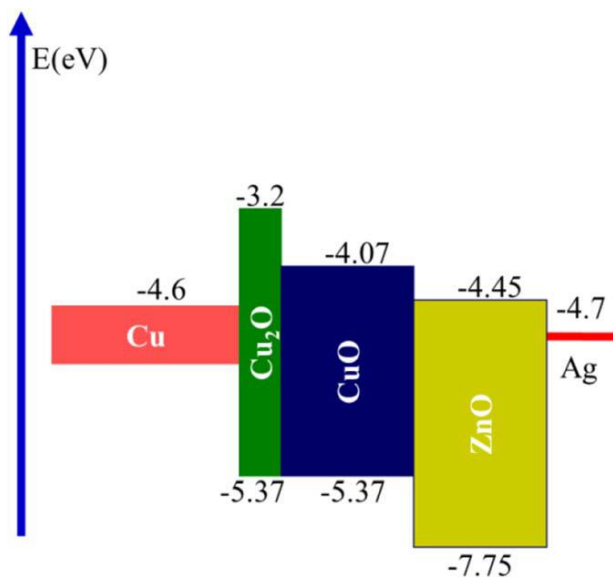


Рис. 1.7. Енергетична діаграма тонкоплівкового сонячного елемента на основі гетероструктури ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O

У вищевказаній праці встановлено, що для шару вікна ZnO оптимальна товщина 100 нм і концентрація донорів  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а для шару поглиначу CuO товщина 500 нм та концентрація акцепторів  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При таких параметрах плівок досягається ефективність цих сонячних елементів майже 13 %. Зауважимо, що теоретично максимальна ефективність перетворення енергії, розрахована на основі моделі Шоклі–Квайссера, враховуючи лише випромінювальну рекомбінацію, для фотовольтаїчного пристрою на основі CuO становить приблизно 30%, а для широкозонного Cu<sub>2</sub>O – 20% [51].

Однак експериментальні результати на даний час ще відстають від теоретичних. У табл. 1.2 наведено порівняння фотоелектричних параметрів сонячних елементів на основі оксиду міді.

Таблиця 1.2.

Фотоелектричні параметри сонячних елементів на основі оксиду міді

| Структура                 | $V_{OC}$ , В | $I_{SC}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$ | $FF$ | $ККД$ , % | Джерело |
|---------------------------|--------------|------------------------------------|------|-----------|---------|
| p-CuO/n-Cu <sub>2</sub> O | 0.22         | 6.8                                | 0.55 | 0.64      | [51]    |

|  |      |       |      |      |      |
|--|------|-------|------|------|------|
| AZO/Cu <sub>2</sub> O  | 0.55 | 8.19  | 0.57 | 2.53 | [52] |
| AZO/ZnO/Cu <sub>2</sub> O  | 0.71 | 9.69  | 0.60 | 4.13 | [52] |
| ZnO (AZO)/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O  | 0.80 | 9.99  | 0.67 | 5.38 | [52] |
| MgF <sub>2</sub> /AZO/(Ga <sub>0.975</sub> Al <sub>0.025</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O:Na | 0.84 | 10.95 | 0.66 | 6.1  | [53] |
| Cu <sub>2</sub> O/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.13 | 10.63 | 0.69 | 8.4  | [22] |

З табл. 1.2 видно, що в останні роки спостерігається зростання ефективності сонячних елементів на основі оксиду міді, хоча ці ефективності ще далекі від теоретичних максимумів.

Незважаючи на досягнення у технології виготовлення ефективних та стабільних сонячних елементів на основі оксиду міді, дослідженню їх електричних і фотоелектричних властивостей приділяють недостатньо уваги, що зумовлено складністю інтерпретації експериментальних результатів унаслідок впливу електрично-активних поверхневих станів, розміщених на гетерограниці, густина яких змінюється під впливом зовнішніх факторів. Ці поверхневі стани приводять до зростання ролі поверхневої рекомбінації, що є основним фактором обмеження ефективності гетероструктурних фотоелектричних приладів. Отже, дослідження умов струмопереносу, густини поверхневих станів і бар'єрних параметрів при різних температурах і умовах освітлення важливе для подальшого поліпшення ефективності новітніх сонячних елементів на основі оксиду міді.

## **1.2. Фізико-хімічні властивості тонких плівок графіту та їх практичне застосування у приладах електроніки та фотовольтаїки**

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям тонких плівок графіту (добра електропровідність та теплопровідність, високий коефіцієнт пропускання світла у видимому діапазоні довжин хвиль, хімічна інертність) він є перспективним матеріалом для використання як шар вікна у гетероструктурних оптоелектронних приладах. Особливість вуглецю – його

здатність створювати хімічні зв'язки з різноманітними електронними конфігураціями:  $sp$ ,  $sp^2$  і  $sp^3$ . На його основі реалізується ряд кристалічних і некристалічних твердих тіл із різними властивостями – від алмазу до полімерного вуглецю і графіту. В сучасному матеріалознавстві інтерес дослідників викликають тонкі плівки графіту внаслідок головної їх особливості – при зміні співвідношення концентрації структурних одиниць  $sp^2$  і  $sp^3$  можна отримувати плівки з новими електронними властивостями.

### 1.2.1. Фізико-хімічні властивості графіту

Графіт володіє шаруватою структурою, яка представлена на рис. 1.8, з тригональним  $sp^2$ -зв'язком у межах шарів [54].

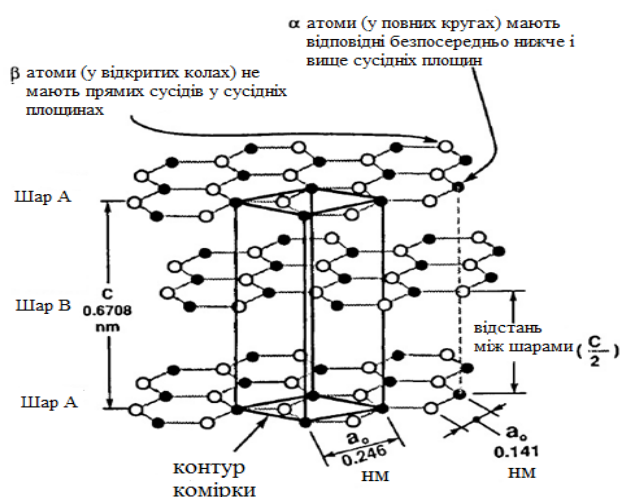


Рис. 1.8. Кристалічна структура графіту показує послідовність АВАВ упакування та елементарну комірку

У кожній площині графітового шару атоми вуглецю взаємодіють із трьома сусідніми атомами, створюючи послідовність шестикутників. Інтрамолекулярний зв'язок у шарі є ковалентним, вирізняється короткою довжиною (0,141 нм) і високою міцністю (524 кДж/моль). Четвертий валентний електрон, разом з іншим делокалізованим електроном сусіднього шару, утворює слабкий вандерваальсовий зв'язок (вторинний зв'язок),

зумовлений структурною поляризацією, з енергією всього 7 кДж/моль. Структура гексагональних шарів графіту характерна лише для вуглецю і відрізняється від інших елементів. Відстань між площинами шарів велика (0,335 нм), вона вдвічі більша, ніж відстань між атомами всередині шару з ковалентним зв'язком, і майже вдвічі перевищує вандерваальсовий радіус вуглецю.

Електрично графіт часто розглядають як напівметал, який є добрим провідником у базисній площині та діелектриком по нормалі відносно базисної площини. Його атомарна структура така, що верхня заповнена валентна зона перекривається із зоною провідності майже на 36 меВ і делокалізовані електрони створюють майже заповнену зону провідності між базисними площинами, де вони можуть переміщуватися за рахунок електричних полів. Тому електричний опір графіту (a-b-напрямок) малий, і графіт відносно добре проводить електричний струм. У с- напрямку відстань між площинами досить велика, і немає аналогічного механізму переходу електронів між шарами графіту. Через це електричний опір в напрямку перпендикулярно до шарів великий, а графіт проявляє властивості діелектрика при низьких температурах.

Питомий електричний опір кристалічного графіту в напрямку ab зростає з температурою, так само як у металів. Це відбувається через зменшення довжини вільного пробігу електронів. Питомий електричний опір відносно с-напрямку дещо зменшується зі зростанням температури внаслідок термічної активації переходів або тунелювання електронів між шарами.

### **1.2.2. Оптиелектронні прилади на основі тонких плівок графіту**

Останнім часом вуглецеві модифікації з переважаючими  $sp^2$  хімічними зв'язками, такі як тонкі плівки графіту, завдяки своїм унікальним фізико-

хімічними властивостями, дедалі частіше стають об'єктом наукових досліджень і знаходять практичне застосування у сучасних напівпровідникових приладах електроніки та оптоелектроніки [55–59]. Однак особливу увагу викликає їх використання в оптоелектронних приладах, де тонкі плівки графіту використовуються як шар прозорого вікна у бар'єрних структурах різного типу [24; 60–62].

Використання тонких плівок графіту для фотоелектричного перетворення зумовлене їх високою електропровідністю (концентрація електронів  $n = 7,0-9,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [63; 64]) та прозорістю у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах спектра оптичного випромінювання (коефіцієнт пропускання для вуглецевої плівки товщиною 10 нм становить  $T=70,7\%$  [65]). Зауважимо, що характерне для зонної енергетичної моделі вуглецевих тонких плівок перекриття зони провідності та валентної зони на величину 0.03 - 0.04 еВ, що дає можливість віднести їх до напівметалів. Одержання тонких плівок графіту зазвичай здійснюється як вакуумними, так і безвакуумними методами, проте здебільшого – методом хімічного парофазного осадження у тліючому розряді [66] в різних модифікаціях, вакуумними процесами розпилення графіту іонним або електронним пучком [24; 67] та безвакуумним методом «олівець-на напівпровіднику» [60].

Дослідження електричних та фотоелектричних характеристик бар'єрних структур із фронтальним шаром тонких плівок графіту на основі таких напівпровідників, як CdTe, SiC, Si, GaAs, 4H-SiC, показали їх добре виражені випрямляючі властивості та фоточутливість, а отже, і перспективність використання для сонячної енергетики [24; 61; 62].

### **Висновки до першого розділу**

Наведений літературний огляд свідчить про значну зацікавленість учених з усього світу дослідженнями тонких плівок оксиду міді та графіту, а

також розробкою високоефективних приладів оптоелектронних приладів на їх основі. Серед основних висновків до першого розділу слід виділити такі:

1. Аналіз фізичних властивостей тонких плівок оксиду міді показав, що цей матеріал є прямозонним напівпровідником із великим коефіцієнтом поглинання і може утворювати сполуки  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}_2\text{O}$  з шириною забороненої зони для  $\text{CuO}$  1.3 еВ - 2.1 еВ, а для  $\text{Cu}_2\text{O}$  2.1 еВ – 2.6 еВ. Такі плівки можуть володіти n- або p-типом провідності. Завдяки цим властивостям вони цілком придатні для використання як шар поглинача в сонячних елементах.

2. Показано, що останні досягнення ефективності сонячних елементів на основі оксиду міді становлять 8,4%, а теоретично розрахований максимум на основі моделі Шоклі–Квайссера для сонячного елемента на основі  $\text{CuO}$  становить приблизно 30%, а для широкозонного  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 20%.

3. Проаналізовано можливості застосування тонких плівок графіту як шару вікна в гетероструктурних оптоелектронних приладах і встановлено, що ці плівки є добрим матеріалом для таких цілей. Тому вони часо широко застосовуються в різноманітних приладах електроніки та фотовольтаїки.

## **РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ МІДІ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ**

В останні роки основним питанням застосування оксидів міді як компонентів для конструкції сонячних елементів є поліпшення оптичних, електричних і структурних характеристик цих оксидів. Теоретичний ККД сонячних елементів на основі оксиду міді становить 30,5 % при 1,6 еВ [68]. Мідь не є рідкоземельним металом, що робить її дешевшою в порівнянні з галієм та індієм, які використовуються у виробництві сонячних елементів. Відомо, що прямозонні напівпровідники успішно використовуються у фотовольтаїці, а  $\text{CuO}$  є прямозонним напівпровідником, тому він має високий коефіцієнт оптичного поглинання у видимій та ІЧ-області спектра. Нетоксичність і економічність виробничого процесу могли б зробити оксиди міді альтернативою кремнію, який здебільшого використовується для виробництва сонячних елементів. Отже, тонкі плівки оксиду міді можуть бути використані для виготовлення сонячних елементів і фотоприймачів.

### **2.1. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок $\text{CuO}$ , отриманих методом реактивного магнетронного напилення**

Тонкі плівки  $\text{CuO}$  створюють із використанням різних методів осадження тонких плівок, таких як хімічне осадження з парової фази, термічне випаровування, реактивне магнетронне розпилення. Однак електричні та оптичні властивості цих плівок істотно залежать від технологічних режимів їх виготовлення. Тому дослідження технологічних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді залишається актуальною задачею.

Виготовлення тонких плівок  $\text{CuO}$  проводилося в універсальній вакуумній установці Leybold-Heraeus L560. Тонкі плівки  $\text{CuO}$  напилювалися

методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі [69] на скляні підкладки, температура яких складала ( $T_{\text{підкл}}$ ): для зразка №1 – 300 К та для зразка №2 – 523 К. Мідна мішень – шайба діаметром 100 мм і товщиною 5 мм, розміщується на столику магнетрона з водяним охолодженням на відстані 7 см під підкладками. Вакуумна камера має товщину 10 мм і виготовлена з нержавіючої сталі. З неї проводиться відкачка газу до високого вакууму за допомогою турбомолекулярного насосу (30000 об/хв) до  $5 \cdot 10^{-5}$  мбар ( $5 \cdot 10^{-3}$  Па). Контролюється тиск залишкових газів за допомогою іонізаційного та термопарного манометричного перетворювача.

В табл. 2.1 наведені технологічні параметри процесу виготовлення тонких плівок CuO. Протягом процесу напилення формування газової суміші в потрібних пропорціях аргону ( $P_{\text{Ar}}$ ) і кисню ( $P_{\text{O}_2}$ ) відбувалося з 2-х незалежних джерел. Щоб запобігти неконтрольованому забрудненню поверхонь підкладки і мішені, ми використовували короткочасне протравлювання їх бомбардуючими іонами аргону.

Таблиця 2.1.

Параметри тонких плівок CuO

| № | Плівка | $P_{\text{магн.}}$ , Вт | $T_{\text{підкл.}}$ , К | $t$ , хв. | $P_{\text{Ar}}$ , мбар | $P_{\text{O}_2}$ , мбар | $E_g^{\text{оп}}$ , eV | $d$ , нм |
|---|--------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------|
| 1 | CuO    | 70                      | 300                     | 10        | $4 \cdot 10^{-3}$      | $4 \cdot 10^{-3}$       | 1,62                   | 280      |
| 2 | CuO    | 70                      | 523                     | 10        | $4 \cdot 10^{-3}$      | $4 \cdot 10^{-3}$       | 1,72 <sup>(*1)</sup>   | 280      |
|   |        |                         |                         |           |                        |                         | 1,65 <sup>(*2)</sup>   |          |

Примітка: \*1 – оптична ширина забороненої зони визначена за допомогою конвертного методу; \*2 – оптична ширина забороненої зони визначена з незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання

Визначення елементного складу тонких плівок CuO та дослідження морфології поверхні було проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (MIRA3 FEG, Tescan), оснащеного детектором відбитих електронів (BSE) і енергодисперсним рентгенівським детектором (EDX). Відносна похибка при вимірюванні атомних частинок хімічних елементів, які входять до складу, не перевищує 2,7 % у випадку Cu, а також 2,3 % у випадку



О (табл. 2). Дифрактограми плівок CuO отримані на рентгенівському дифрактометрі XRD System - SmartLab, Rigaku.

Вимірювання поверхневого опору тонких плівок оксиду міді проводилося за допомогою чотиризондового методу. Електричні контакти для вимірювання температурних залежностей електричного опору (R) тонких плівок CuO зроблені на протилежних сторонах плівок шляхом осадження нікелю методом магнетронного розпилення при температурі підкладки 400 К. Дослідження проводили в інтервалі температур  $T = 305 \div 375$  К. Оскільки незворотні процеси (наприклад, окиснення при вимірюванні температурних залежностей опору), можуть змінювати параметри плівки, тому вимірювання проводили як при нагріванні, так і при охолодженні. Товщину (d) тонких плівок CuO вимірювали за допомогою інтерферометра МІІ-4 за стандартною методикою. Оптичні властивості тонких плівок CuO досліджувалися на основі аналізу їх спектрів пропускання та відбивання виміряних на спектрофотометрах СФ-2000 та Nicolet 6700 в діапазоні довжин хвиль від 400 до 2800 нм.

### **Структурні властивості тонких плівок CuO**

За допомогою скануючого електронного мікроскопа одержано типові зображення поверхні, утворені відбитими електронами (BSE) (рис. 2.1, а), які показано при збільшенні (1000x). На рисунку зображено розподіл елементів на поверхні, які входять до складу даних плівок.

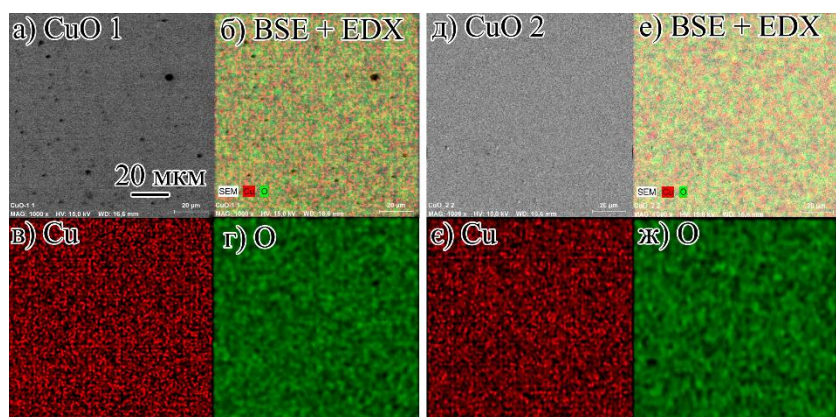


Рис. 2.1. Типові SEM-зображення поверхні плівки (а, д), утворені відбитими електронами (BSE) при збільшенні (1000х) для тонких плівок CuO 1 та CuO 2 відповідно. На рис. (б, е) представлено розподіл елементів на поверхні плівок CuO 1 та CuO 2, а також окремих хімічних елементів Cu (в, е) та O (г, ж), які входять до складу тонких плівок

Зображення, отримані за допомогою SEM для оксиду міді, показали, що для тонких плівок відсутні видимі дефекти (проколи, особливо для плівки CuO 2), що в свою чергу свідчать про їх добру структурну досконалість, а також підтверджено рівномірний розподіл елементів на поверхні для двох плівок рис. 2.1 (б, е). Краща структурна досконалість тонкої плівки CuO 2 може бути зумовлено вищою температурою підкладки під час осадження, а відповідно й кращою рухливістю атомів на підкладці у процесі формування плівки порівняно з плівкою CuO 1.

Опромінення зразків пучком електронів призвело не тільки до утворення вторинних і відбитих електронів, а й викликало появу характеристичного рентгенівського випромінювання (типіві спектри зображено на рис. 2.2).

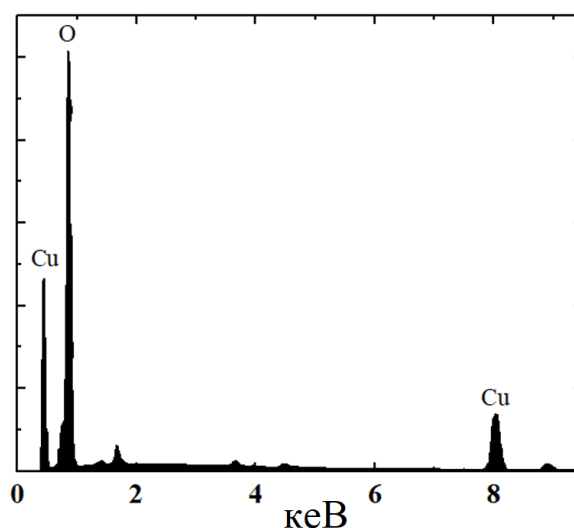


Рис. 2.2. EDX-спектр для тонкої плівки CuO зразок №1

Аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання дозволив визначити елементний склад досліджуваних тонких плівок (табл. 2.2). Визначений елементний склад відповідає стехіометричному для тонких плівок CuO, а також показано деяке відхилення від стехіометрії для тонких плівок CuO № 2.

Таблиця 2.2.

Елементний склад зразків

| Назва     | Атомні частинки хімічних елементів, які входять до складу тонких плівок, % |       | Похибка, % |     |
|-----------|--|-------|------------|-----|
|           | Cu   | O     | Cu         | O   |
| <b>№1</b> |  |       |            |     |
| зона 1    | 51,38  | 48,62 | 2,6        | 2,2 |
| зона 2    | 51,55  | 48,45 | 2,6        | 2,3 |
| <b>№2</b> |  |       |            |     |
| зона 1    | 54,24  | 45,76 | 2,7        | 2,0 |
| зона 2    | 54,28  | 45,72 | 2,7        | 2,1 |

Враховуючи відносну похибку при вимірюванні атомних частинок хімічних елементів, які входять до складу тонких плівок CuO, для плівок, отриманих при нижчих температурах підкладки, зразок №1, склад плівок відповідає стехіометричному  $\sim 1,02:0,98$ . У випадку зі зразком №2

відбувається деяке відхилення від стехіометричного складу:  $\sim 1,08:0,92$ . Відхилення від стехіометрії для зразка №2 може бути зумовлено формуванням кластерів  $\text{Cu}_2\text{O}$  при вищих температурах осадження тонких плівок. Це також підтверджується наявністю піків меншої інтенсивності для плівки  $\text{CuO}$  №2 на дифрактограмах рис.2.3 (б), де спостерігається відбивання від площин (200) при  $42,4^\circ$  та (220) при  $61,5^\circ$  [70].

На дифрактограмах тонких плівок  $\text{CuO}$  (рис. 2.3) спостерігаються домінуюче відбивання від площини (-111/002) при  $35,5^\circ$  і відбивання меншої інтенсивності від площин (111) при  $38,54^\circ$ , (110) –  $32,5^\circ$  і (220) при  $66,7^\circ$ . Наявність цих піків узгоджуються з літературними даними, отриманими в працях [37; 71]. Спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок, отриманих при вищих температурах підкладки, що може бути спричинено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен [72].

Використовуючи рівняння Шерера, можна визначити розмір зерен для плівок  $\text{CuO}$ , отриманих при різних температурах підкладки:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де  $D$  – розмір зерна;  $\beta$  – повна ширина на половині максимуму дифракційного піку;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\theta$  – кут дифракції.

Встановлено, що розмір зерен для плівок, отриманих при нижчій температурі підкладки  $D$ , становить  $\sim 16$  нм, а для плівок, отриманих при вищій температурі, –  $D \sim 26$  нм.

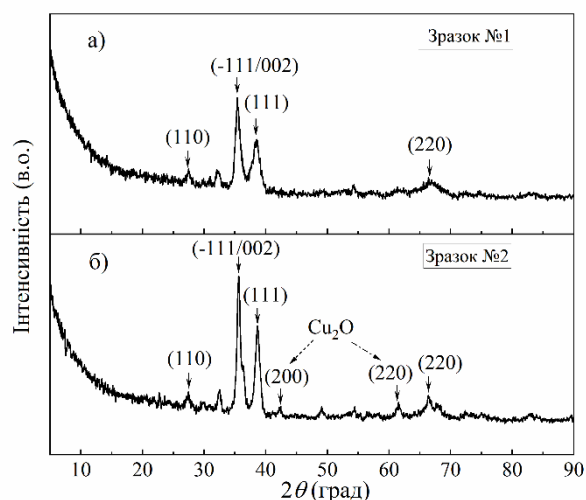


Рис. 2.3. Дифрактограми тонких плівок  $\text{CuO}$ , отриманих при різних температурах підкладки: а – зразок № 1; б – зразок № 2.

### Електричні властивості тонких плівок $\text{CuO}$

Одну з основних задач для досягнення високої ефективності роботи напівпровідникових приладів розв'язує ефективне відведення носіїв електричного струму. Ця функція виконується за допомогою металічних контактів, які підводяться до тонкої плівки або напівпровідникової структури. Основна вимога до них: вони повинні володіти омичними властивостями, тобто малим електричним опором та лінійною вольт-амперною характеристикою [73]. Ці умови виконуються, якщо створити прикортактну область (з боку напівпровідника), збагачену основними носіями заряду. Співвідношення між роботами виходу електронів з напівпровідника і металу – не єдиний фактор створення омичного контакту. Треба звернути особливу увагу на поверхневі явища речовини, на ступінь легування напівпровідникового матеріалу, на можливе утворення різних хімічних сполук або структур у місці контакту та ін.

Щоб визначити електричні параметри тонких плівок оксиду міді, потрібно нанести якісні омичні контакти на них. У літературі на сьогоднішній день майже немає результатів детальних досліджень електричних властивостей омичних контактів для тонких плівок  $\text{CuO}$ . На рис. 2.4,

зображені ВАХ нікелевого контакту, який був створений за допомогою магнетронного напилення на тонкі плівки CuO.

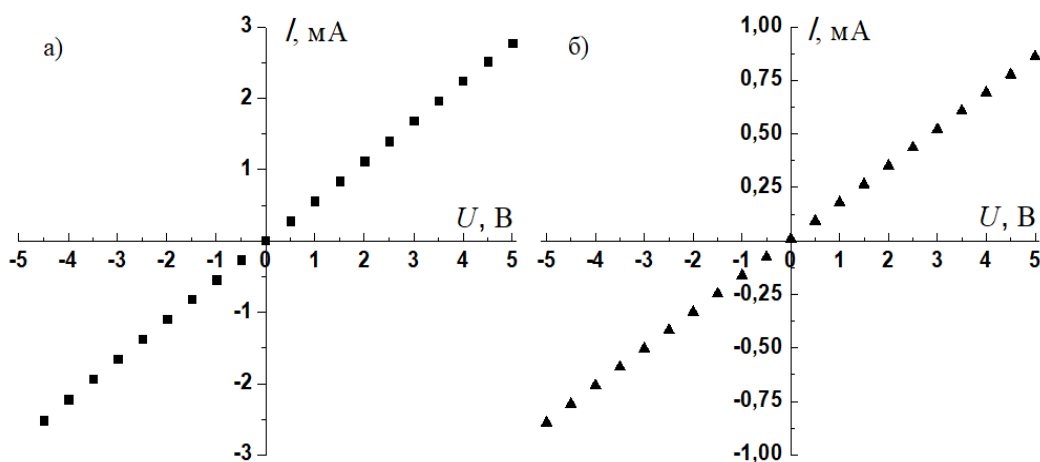


Рис. 2.4. ВАХ нікелевого контакту до тонких плівок CuO: а – зразок № 1; б – зразок № 2

З рис. 2.4 можна зробити припущення, що отримані нікелеві контакти відповідають критеріям омичності контакту, а саме – це симетричність і пряmolінійність гілок ВАХ. Щоб виміряти температурні залежності електричного опору тонких плівок оксиду міді  $R = f(T)$ , створювали контакти на 2-х протилежних сторонах досліджуваної плівки. Вимірювання температурних залежностей проводилися в інтервалі температур  $305 \div 375$  К. Із рис. 2.5 видно, що після процесу нагрівання в плівках відбуваються незначні зміни (незначне зростання питомого опору). Температурні залежності опору тонких плівок CuO, зображені на рис. 2.5, мають активаційний характер провідності. З цього можна зробити висновок, що тонкі плівки оксиду міді мають напівпровідниковий тип провідності. З експоненційних ділянок отриманих експериментальних залежностей  $R = f(T)$  визначали енергію активації для наших зразків CuO (рис. 2.4), яка складає 0,24 еВ і може відповідати глибині залягання робочого рівня.

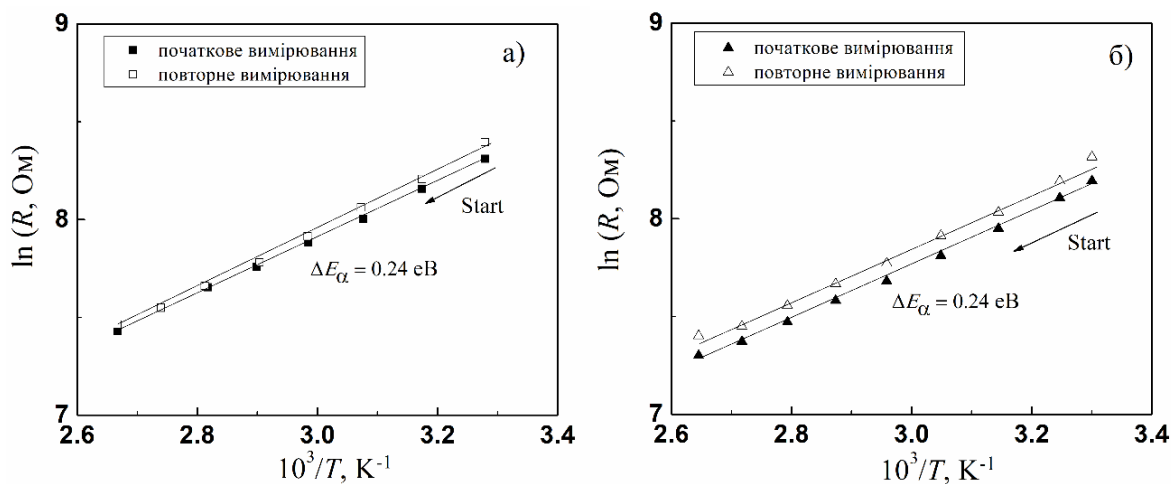


Рис. 2.5. Температурна залежність опору тонких плівок CuO: а – зразок № 1; б – зразок № 2

Були виміряні значення поверхневого опору тонких плівок CuO при кімнатній температурі чотиризондовим методом: зразок №1 складає  $\rho_s = 18,69$  кОм/□, зразок № 2 -  $\rho_s = 5,96$  кОм/□.

### Оптичні властивості тонких плівок CuO

На рис. 2. 6 зображено спектри пропускання тонких плівок CuO. На спектрі пропускання зразка № 2 видно періодичні піки та впадини, зумовлені інтерференційними явищами, що свідчить про добру однорідність та якість поверхні тонких плівок [74]. Оптичні коефіцієнти тонких плівок (показник заломлення  $n(\lambda)$ , товщина плівок  $d$ , коефіцієнти поглинання  $\alpha(\lambda)$  та екстинції  $k(\lambda)$ ) визначаються зі спектрів пропускання, на яких спостерігаються інтерференційні явища, використовуючи конвертний метод [75]. Цей метод можна застосовувати при слабкому поглинанні тонкими плівками та прозорості підкладки, товщина якої значно більша від товщини плівки. У даній роботі ці вимоги задовольняються.

Однією з основних частин конвертного методу служать конвертні криві  $T_{\max}(\lambda)=T_M(\lambda)$  та  $T_{\min}(\lambda)=T_m(\lambda)$ . Отримуються вони за допомогою екстраполяції попередньо визначених точок, які відповідають положенню інтерференційних екстремумів (рис. 2.6).

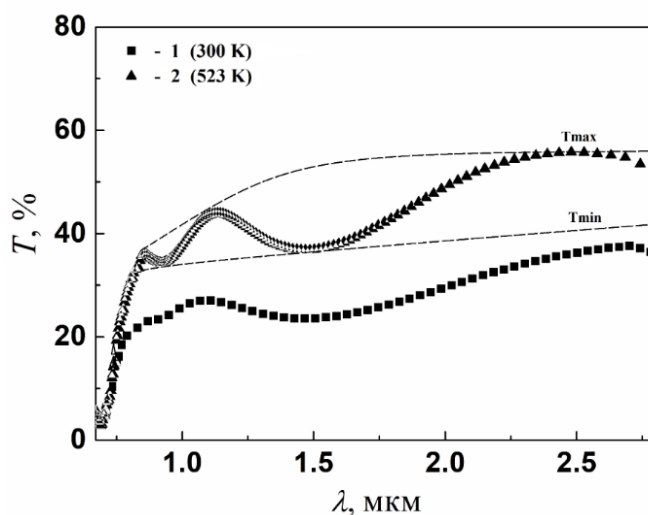


Рис. 2.6. Спектр пропускання тонкої плівки CuO та конвертні криві для інтерференційних максимумів  $T_{\max}(\lambda)$  та мінімумів  $T_{\min}(\lambda)$

Після того, як ми отримали конвертні криві, можна визначити показник заломлення  $n(\lambda)$  тонкої плівки CuO, який знаходиться за допомогою рівняння

$$n(\lambda) = \left[ \sqrt{\left( \frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2} - n_s^2 + \left( \frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

де  $n_s$  – це показник заломлення підкладки, який визначається за виразом

$$n_s = \sqrt{\left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right) + \frac{1}{T_s}}, \quad (2.3)$$

де  $T_s$  – пропускання підкладки і воно практично постійне в прозорій області.

Для підкладки, в якості якої використане покривне скло,  $T_s = 0,91$ . Тоді з рівняння (2.3) отримаємо, що  $n_s = 1,554$ .

Значення показника заломлення тонких плівок CuO розраховане з використанням рівняння (2.2). З рис. 2.7 видно, що при збільшенні довжини хвилі показник заломлення спадає і при довжинах хвиль  $\lambda > 1000$  нм стабілізується. Великі значення  $n$  при довжинах хвиль  $\lambda < 800$  нм зумовлене різким зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких



плівок оксиду міді. Наступним кроком конвертного методу є визначення товщини плівок CuO з рівняння (2.4):

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}, \quad (2.4)$$

де  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$  – довжини хвиль, що відповідають сусіднім точкам екстремуму на спектрі пропускання, величина  $A = 1$  для 2-х сусідніх точок екстремуму одного типу (min – min, max – max) і  $A = 0,5$  для 2-х сусідніх екстремумів протилежного типу (min – max, max – min).

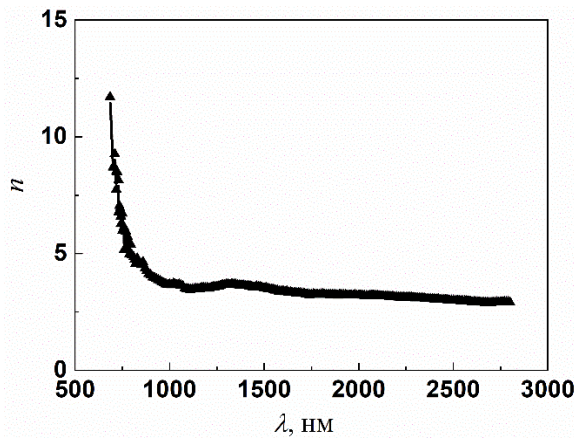


Рис. 2.7. Графік залежності показника заломлення від довжини хвилі для тонкої плівки CuO (№ 2)

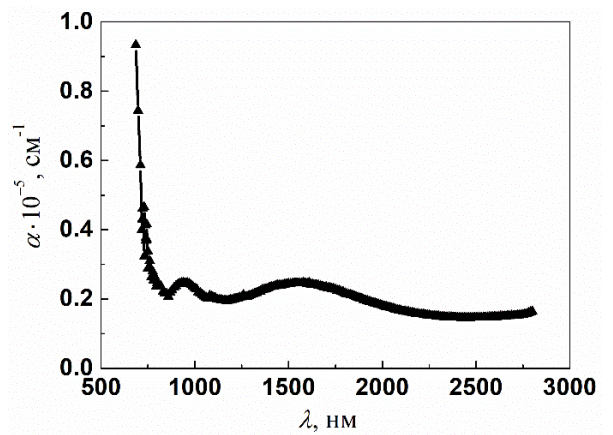


Рис. 2.8. Графік залежності  $\alpha(\lambda)$  тонкої плівки CuO (№ 2)

Товщина тонкої плівки оксиду міді, розрахована за допомогою виразу (2.4), складає 280 нм. Коефіцієнт поглинання  $\alpha(\lambda)$  (рис. 2.8) для плівок оксиду міді можна обчислити за допомогою виразу (2.5):

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(n(\lambda)-1)(n(\lambda)-n_s) \left[ \left( \frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]}{(n(\lambda)+1)(n(\lambda)+n_s) \left[ \left( \frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \right], \quad (2.5)$$

На рис. 2.8 можна побачити, що значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  в області коротких хвиль, біля краю власного поглинання велике, а однорідним поглинання стає в області  $\lambda > 1000$  нм. За допомогою рівняння (2.6) визначено коефіцієнт екстинції, графік якого зображено на рис. 2.9.

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \alpha(\lambda)}{4\pi} \quad (6)$$

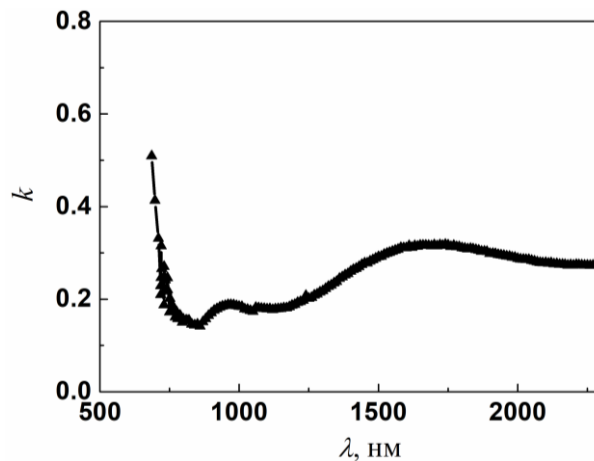


Рис. 2.9. Графік залежності  $k(\lambda)$  тонкої плівки CuO (№ 2)

З рис. 2.9 видно, що біля краю області власного поглинання плівки коефіцієнт екстинції теж високий. В області  $\lambda > 800$  нм значення коефіцієнта екстинції  $k$  слабо залежить від довжини хвилі  $\lambda$ . Цей метод застосовується тільки у межах області прозорості тонкої плівки. В області власного поглинання виконуються такі умови: сильне поглинання в тонкій плівці CuO, повністю прозора підкладка та  $n^2 \gg k^2$ .

Показник поглинання  $\alpha$  в області власного поглинання тонкої плівки оксиду міді може бути визначений з такого виразу [76]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R_1(\lambda))(1 - R_2(\lambda))(1 - R_{12}(\lambda))}{T(\lambda)} \right], \quad (2.7)$$

де  $T$  – коефіцієнт пропускання;  $R_1$ ,  $R_{12}$ ,  $R_2$  – це коефіцієнти відбивання від границь: плівка – підкладка, повітря – плівка, підкладка – повітря.

$$R_1 = \left( \frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1} \right)^2, \quad R_{12} = \left( \frac{n_s - n(\lambda)}{n_s + n(\lambda)} \right)^2, \quad R_2 = \left( \frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right)^2 \quad [72]. \quad (2.8)$$

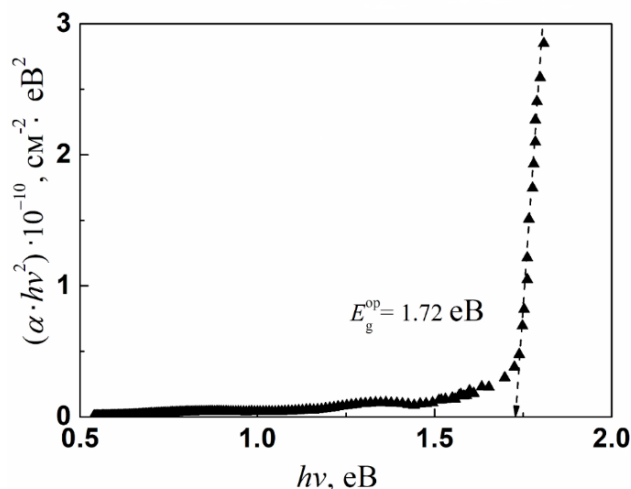


Рис. 2.10. Графік залежності  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  для зразка CuO № 2

Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  для тонких плівок добре узгоджується із залежністю

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (2.9)$$

де  $A$  – константа.

Визначено ширину забороненої зони тонкої плівки CuO (№2)  $E_g=1,72$  eB, здійснивши екстраполяцію прямолінійної ділянки кривої  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  на вісь енергії  $hv$  (рис. 2.10).

Проведено також визначення оптичних властивостей за допомогою незалежних вимірювань коефіцієнтів пропускання (рис. 2.6) і відбивання (рис. 2.11) [77]. Оптичні коефіцієнти взаємо пов'язані з оптичними константами  $n$  і  $k$  [78]. Якщо падіння світлового пучка на поверхню зразка нормальне, то відбивна здатність поверхні визначається за формулою

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.10)$$

При низькому коефіцієнті поглинання світла в об'ємі напівпровідника, коли  $k^2 \ll 1$  (або  $k^2 \ll n^2$ ), із (10) одержуємо:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (2.11)$$

з якого отримуємо:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}, \quad (2.12)$$

На рис. 2.11 наведені спектри відбивання і показник заломлення (вставка), який розрахований за формулою 2.12.

Встановлено, що коефіцієнт поглинання (рис. 2.12) тонких плівок CuOв області власного поглинання добре описується залежністю (2.9). Така залежність свідчить про те, що матеріал тонких плівок CuO, напилених методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі, є прямозонним напівпровідником. Шляхом екстраполяції лінійної ділянки кривої  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  до перетину з віссю енергії  $hv$  визначено оптичну ширину забороненої зони для зразка №1 CuO ( $E_g^{op} = 1,62$  eВ); для зразка №2 CuO ( $E_g^{op} = 1,65$  eВ).

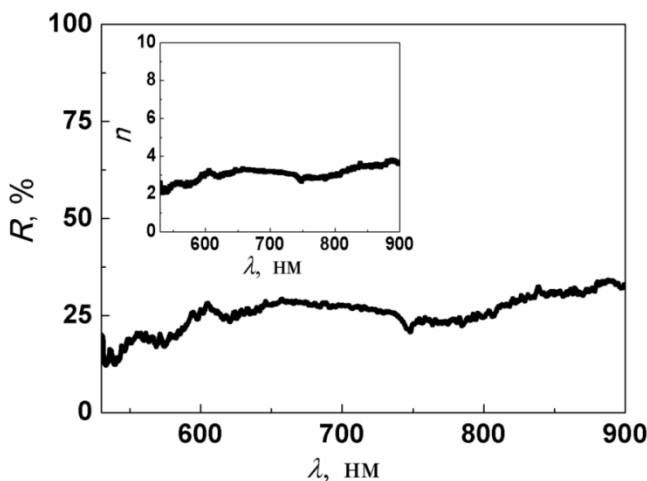


Рис. 2.11. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання тонкої плівки CuO (№ 2), на вставці залежність показника заломлення

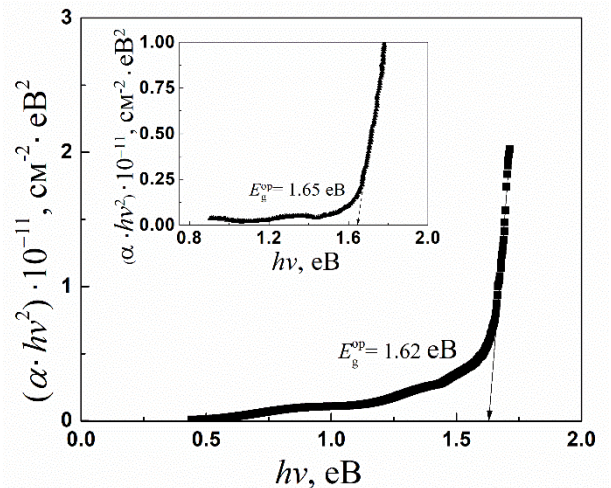


Рис. 2.12. Графік залежності  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  для зразка CuO №1. На вставці – для зразка № 2

Зауважимо, що отримані плівки володіють шириною забороненої зони, близькою до оптимальної ширини забороненої зони (1,5 eВ) матеріалів

поглинача в конструкції сонячних елементів. Тому ці плівки можна використовувати в сонячних елементах.

## 2.2. Оптичні та електричні властивості тонких плівок CuO методом спреї-піролізу

Серед способів виготовлення даних плівок метод спреї-піролізу характеризується простою реалізацією, високою мобільністю умов нанесення шарів і відсутністю складного технологічного обладнання [79]. За умови одержання цим методом задовільних за якістю матеріалів для фотоперетворювачів він може істотно знизити вартість їх одержання.

Метод спреї-піролізу є одним із найпоширеніших методів для осадження оксидів металів, таких як ZnO, NiO та CuO, з низькою вартістю та високою поверхнею осадження.

Тонкі плівки CuO-типу електропровідності товщиною до 0.3 мкм виготовлялися методом спреї-піролізу 0.2 М водного розчину солі  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Розчин розпилювали дрібними краплями на нагріті підкладки скла та ситалу. Плівки утворювалися шляхом піролітичної реакції. Температура піролізу для отримання зразків плівок на підкладках скла і ситалу становила  $T_S = 350^\circ\text{C}$ .

Для дослідження оптичних властивостей використовувалися зразки плівок, виготовлені на склі розміром  $18 \times 18 \text{ мм}^2$ . Вимірювання електричних параметрів здійснювалося на сформованих із заданими геометричними розмірами зразках плівок на підкладках ситалу. Для виготовлення електричних контактів використовувалися мідні дротинки, які були приєднані за допомогою срібної пасти. Товщина плівок CuO вимірювалася мікроінтерферометром Лінника МІІІ-4. Спектри пропускання у видимій

області досліджувалися на спектральній установці СФ-2000, в інфрачервоній області – на установці Nicolette.

Кристалічну структуру плівки досліджували методом рентгенівської дифракції (XRD) із використанням дифрактометра ДРОН-3М із Cu-K $\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda=0,1542$  нм) як джерела. Використовували швидкість сканування  $1^\circ/\text{хв}$  і крок  $0,1^\circ$ .

На рис. 2.13 зображено рентгенограму плівки оксиду міді. Зразок показав виразні дифракційні піки при  $35.55$  та  $38.73^\circ$ , які відповідають кристалографічним відбиванням площин  $(\bar{1}\bar{1}1)$  і  $(111)$  моноклінної фази CuO, а слабкі піки при  $32.54^\circ$ ,  $48.74^\circ$  та  $58.36^\circ$  походять від площин  $(110)$ ,  $(\bar{2}02)$  та  $(202)$  фази CuO, що відповідає посиланню ICSD 01-073-6023.

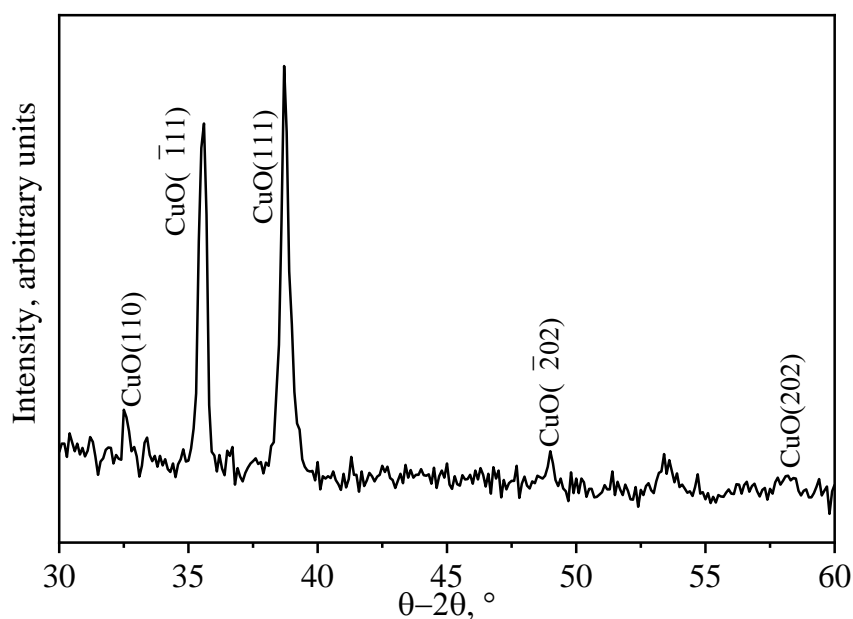


Рис. 2.13. Рентгенограми плівки CuO, нанесеної на скляну підкладку

Визначено значення повної ширини на половині максимуму головних піків площин  $(\bar{1}\bar{1}1)$  та  $(111)$ . На основі цих значень ми можемо обчислити розмір областей (зерен) спрямованого розсіювання плівки. Розмір зерен для зразка був оцінений з використанням формули Дебая–Шерера (2.1) і становить 24 нм.

Одне з основних завдань для досягнення високої ефективності роботи напівпровідникових приладів виконує ефективне відведення носіїв електричного струму. Ця функція реалізується за допомогою металічних контактів, які підводяться до тонкої плівки або напівпровідникової структури. Головна вимога до них: вони повинні володіти омичними властивостями, тобто малим електричним опором та лінійною вольт-амперною характеристикою. Такі умови виконуються, якщо створити приконтатну область (з боку напівпровідника), збагачену на основні носії заряду. Співвідношення між роботами виходу електронів з напівпровідника і металу – не єдиний фактор створення омичного контакту. Треба звернути особливу увагу на поверхневі явища речовини, на ступінь легування напівпровідникового матеріалу, на можливе утворення різних хімічних сполук або структур в місці контакту, та ін. Щоб визначити електричні параметри тонких плівок  $\text{CuO}$  як підкладку, ми використовували ситал із заданими геометричними розмірами. Для виготовлення електричних контактів використовувалися мідні дротинки, які були приєднані за допомогою срібної пасти. Щоб виміряти температурні залежності питомого опору тонких плівок оксиду міді, створювали контакти на 2-х протилежних сторонах досліджуваної плівки.

На рис. 2.14 зображено температурну залежність питомого опору  $\rho = f(T)$  тонких плівок  $\text{CuO}$ . Вимірювання температурних залежностей проводилися в інтервалі температур  $290 \div 420$  К. Із рисунка видно, що зі збільшенням температури питомий опір зменшується. Це свідчить про те, що температурні залежності тонких плівок оксиду міді мають напівпровідниковий характер.

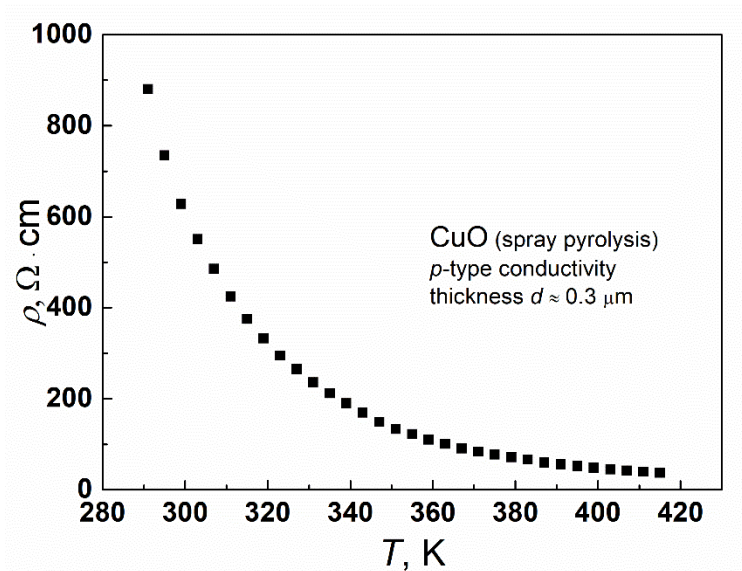


Рис. 2.14. Температурна залежність  $\rho = f(T)$  тонких плівок CuO

На рис. 2.15 зображена обернена температурна залежність логарифму питомого опору. Із графіка було визначено тангенс кута нахилу  $\text{tg}\alpha = 3.12$  та енергію активації  $E_a = 0.27 \text{ eV}$ . Значення енергії активації ( $E_a = 0,27 \text{ eV}$ ) менше ніж половина ширини забороненої зони CuO. Розраховані енергії активації менше енергії оптичної забороненої зони ( $\ll E_g/2$ ), що може свідчити про те, що провідність зумовлена переходом носіїв заряду з валентної зони на робочий акцепторний рівень [80]. Енергія активації для тонких плівок CuO, отриманих методом піролізу розпилення [81], коливається в широкому діапазоні: від 0,08 до 0,57 eV. Тому важко точно встановити природу цієї активації.



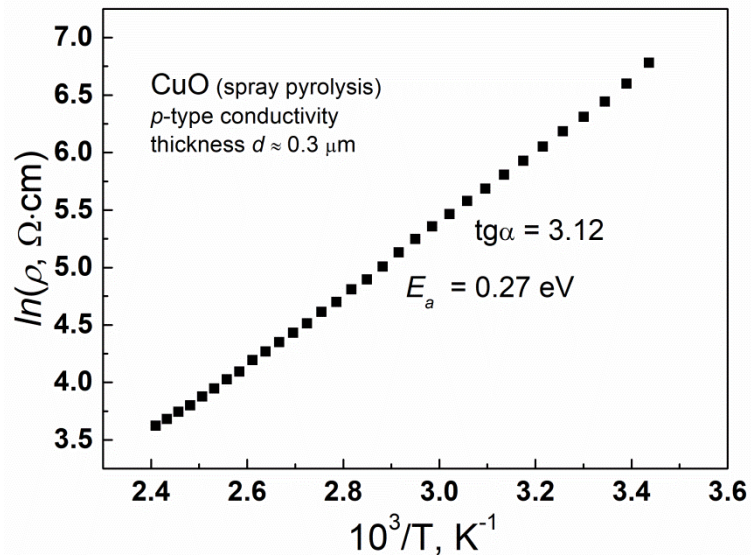


Рис. 2.15. Графік Арреніуса  $\ln(\rho) = f(10^3/T)$  для тонких плівок CuO

Коефіцієнт пропускання  $T$  досліджуваних зразків плівок CuO відповідної товщини  $d$  і показником заломлення  $n$  при відсутності інтерференції та із врахуванням співвідношення між  $n$  і коефіцієнтом екстинкції  $(k)n^2 \gg k^2$ , при якій виконується умова  $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$ , описується формулою [82]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (1.13)$$

Коефіцієнт поглинання можна розрахувати із формули

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (2.14)$$

Використання виразу (2.14) для розрахунку  $\alpha$  зумовлене відсутністю інтерференційної картини на спектральних залежностях коефіцієнта пропускання плівок CuO, що дало можливість не враховувати інтерференційні явища на межі поділу плівка – підкладка. Коефіцієнт відбивання плівок у досліджуваній області спектра змінюється у межах  $R \approx 9 \div 12\%$ .

Дані оптичних досліджень аналізувалися на основі співвідношень [83]:

$$\alpha = \frac{B^2(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (2.15)$$

де  $B$  – константа;  $n$  – константа, яка залежить від типу оптичного переходу. Для прямих переходів  $n = 1/2$ .

На рис. 2.16 показані спектральні залежності коефіцієнта пропускання  $T$  (вставка) і  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для плівок CuO. При довжинах хвиль  $\lambda > 0,95$  мкм коефіцієнт пропускання становить  $T = 9 \div 14$  %. Екстраполяцією прямолінійних ділянок до нульового значення коефіцієнта поглинання отримуються значення ширини забороненої зони  $E_g = 1,54$  еВ.

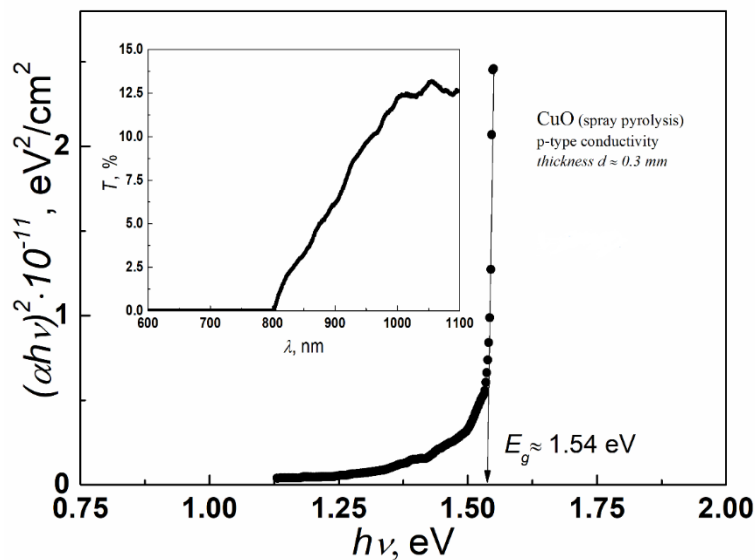


Рис. 2.16. Спектральна залежність  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  та  $T = f(\lambda)$  (на вставці) тонких плівок CuO, отриманих спреї-піролізом при  $T_S = 350$  °C

Зазначимо, що підбором оптимальних режимів спреї-піролізу були отримані тонкі плівки CuO. Вони володіють близькою до оптимальної шириною забороненої зони для фотоперетворювачів при порівняно низьких температурах виготовлення  $T_S = 350$  °C. Подібні значення  $E_g$  (1,47 еВ) авторами [84] спостерігалися при нижчій температурі піролізу  $T_S = 300$  °C.

### 2.3. Розробка тонкоплівкових сонячних елементів графіт/CuO/Ni

Схематичне зображення запропонованого сонячного елемента показано на рис. 2.17а. Енергетичну діаграму подано на рис. 2.17б. Роль активного шару відіграє тонка плівка CuO, графіт утворює гетероперехід з активним шаром. Шар ITO виконує роль просвітлюючого покриття і фронтального контакту з графітом, а Ni є омичним контактом до CuO.

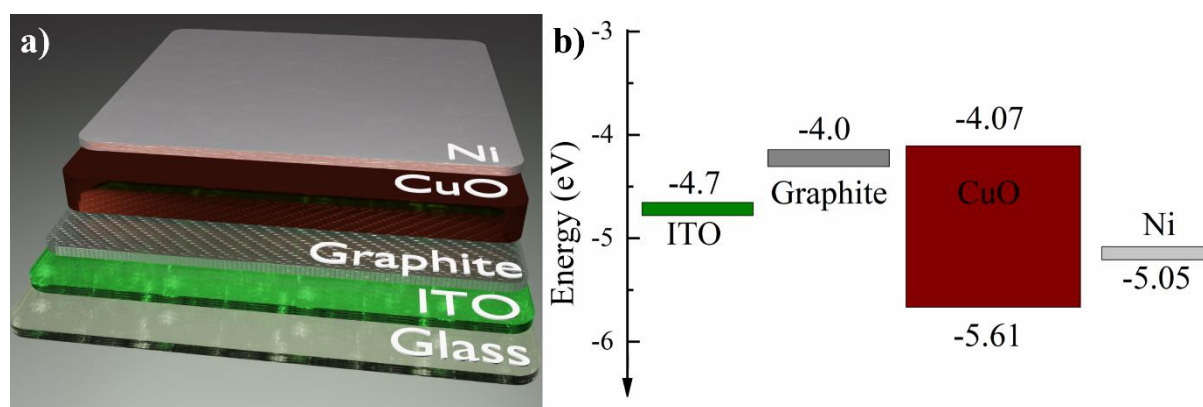


Рис. 2.17. Схематичне зображення сонячного елемента Графіт/CuO/Ni(a); Енергетична діаграма сонячного елемента Графіт/CuO/Ni (б)

Числове моделювання розподілу оптичного поля всередині функціональних шарів (графіт/CuO/Ni) було виконано з урахуванням оптичних властивостей усіх шарів, таких як показник заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнт екстинції  $k(\lambda)$  та товщини всіх функціональних шарів [85–87]. Оптичні константи всіх функціональних матеріалів, використані в цій праці, взяті з літературних джерел [88–91]. Використовуючи архітектуру сонячного елемента, наведену на рис. 2.17а, з товщиною шарів ITO 150 нм, Графіт 10 нм, CuO 300, 400 і 500 нм та Ni 100 нм і всі їх оптичні константи, ми змоделювали швидкість генерації вільних носіїв заряду  $G(x,\lambda)$  в активному шарі сонячного елемента при освітленні, в залежності від довжини хвилі, за постійної спектральної інтенсивності освітлення за допомогою доступного, добре зарекомендованого програмного забезпечення Transfer Matrix method

software (див. рис. 2.18) [85; 86; 92; 93]. Моделювання показує, що в короткохвильовій частині спектра (300-700 nm) найбільша швидкість фотогенерації електронно-діркових пар у приповерхневому шарі CuO товщиною ~200 nm, але в довго хвильовій області спектра (700-850 nm) електронно-діркові пари фотогенеруються по всій товщині CuO, що підтверджує доцільність використання товщини CuO навіть 500 nm (див. рис. 2.18а,б,с.).

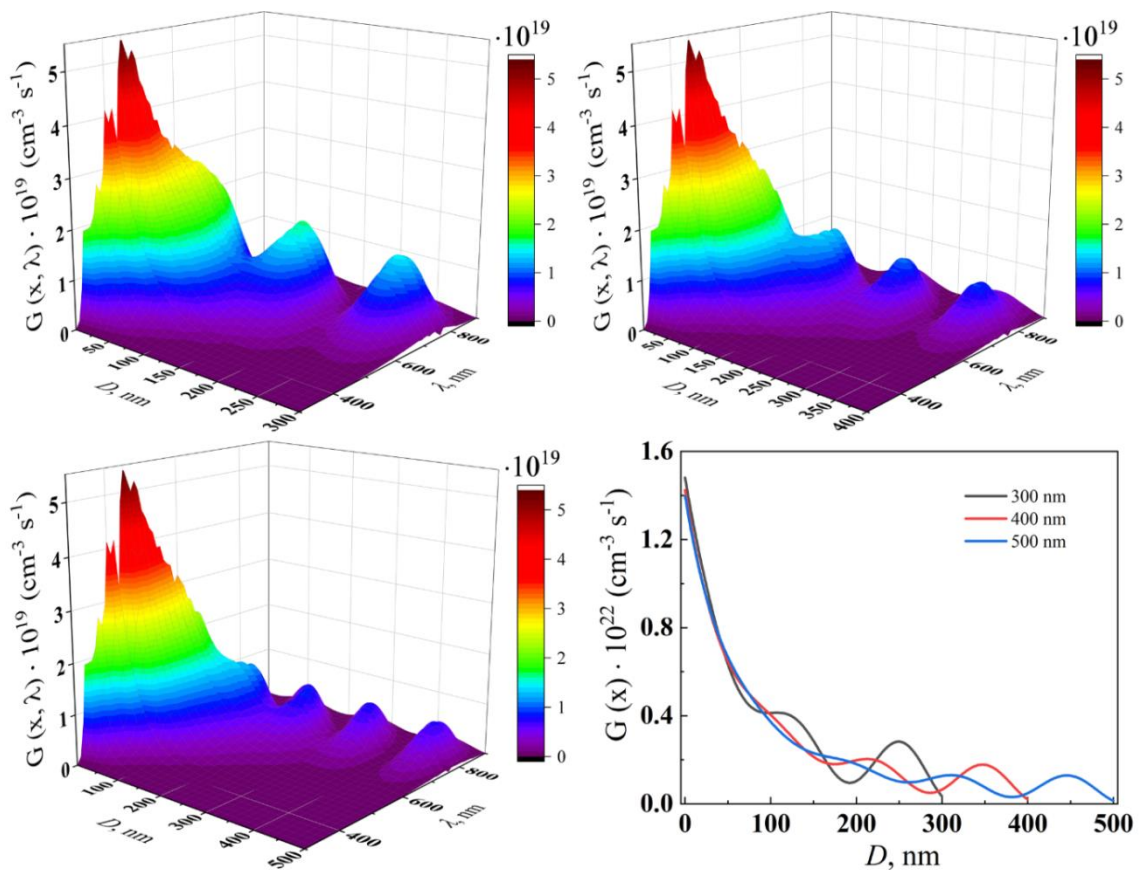


Рис. 2.18. Швидкість генерації електронно-діркових пар в активному шарі CuO досліджуваних сонячних елементів від товщини та довжини хвилі: а – товщина CuO 300 nm; б – товщина CuO 400 nm; с – товщина CuO 500 nm; д – інтегрована швидкість генерації по довжині хвилі  $G(x)$

Однією з найважливіших характеристик сонячного елемента, яку слід розглянути, є зовнішня квантова ефективність ( $EQE$ ) як функція довжини

хвилі. Вона визначається як відношення кількості фотогенерованих носіїв заряду в зовнішньому колі  $\left[ \int_0^L G(x, \lambda) dx \right]$  до кількості падаючих фотонів при даній довжині хвилі, яка описується рівнянням

$$EQE = \frac{J_{ph}(\lambda, V) h \nu}{I(\lambda) q} = \frac{\int_0^L G(x, \lambda) dx h \nu}{I(\lambda) q}, \quad (2.16)$$

де  $J_{ph}$  – густина фотоструму;  $I(\lambda)$  – інтенсивність падаючого світла при даній довжині хвилі;  $q$  – елементарний заряд, а  $h\nu$  визначає енергію фотона падаючого монохроматичного світла.

На рис. 2.19 наведено EQE як функцію довжини хвилі, яка відповідає ідеальному випадку повного збору всіх фотогенерованих носіїв заряду, нехтуючи втратами на рекомбінацію та екстракцію. З рис. 2.19 видно, що запропоновані сонячні елементи можуть мати широкий діапазон високої світлочутливості від 300 до 900 нм, а максимальні значення EQE досягають більше 70% при довжині хвилі 450 нм.

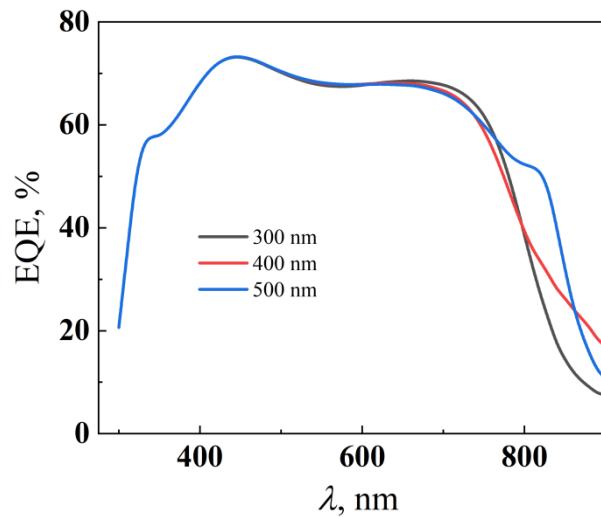


Рис. 2.19. Спектральна залежність EQE досліджуваних сонячних елементів

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) розраховано на основі напівемпіричної моделі як суму теоретичного струму короткого замикання

$J_{sc,theo}$  та залежності від напруги рекомбінаційного струму  $J_{rec}$ .  $J_{sc,theo}$  отримано з моделювання Transfer Matrix за умови освітлення спектром АМ 1.5.

Рекомбінаційний струм  $J_{rec}$  розраховано на основі рівнянь 2.17–2.22, де  $q$  – елементарний заряд;  $k_{bm}$  – коефіцієнт міжзонної рекомбінації;  $n$  – концентрація носіїв заряду;  $T$  – температура, яка вважається такою, що дорівнює 300 К;  $N_c$  – ефективна густина станів;  $E_g$  – ширина забороненої зони активного шару;  $V$  – напруга. Використані значення розглянутих параметрів наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

Параметри, використані для розрахунку ВАХ сонячного елемента.

| Параметр                                   | значення<br>CuO                          |
|--|--|
| Ширина забороненої зони $E_g$              | 1.54 eV                                  |
| Ефективна густина станів $N_c$             | $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$      |
| Коефіцієнт міжзонної рекомбінації $k_{bm}$ | $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ |
| Температура $T$                            | 300 К                                    |

$$J = J_{sc,theo} + J_{rec} \quad (2.17)$$

$$J_{sc,theo} = q \cdot \int^{\lambda} \int^L G(x, \lambda) dx d\lambda \quad (2.18)$$

$$J_{rec} = q L k_{bm} n(V)^2 \quad (2.19)$$

З визначенням  $n$  та  $n_i$

$$n(V)^2 = n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

$$n_i = N_c^2 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

ми отримуємо

$$J_{rec} = q L k_{bm} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

Отримані криві ВАХ наведені на рис. 2.20. У табл. 2.4 показано основні фотоелектричні параметри сонячних елементів Графіт/CuO/Ni для трьох товщин активного шару, визначених з ВАХ.

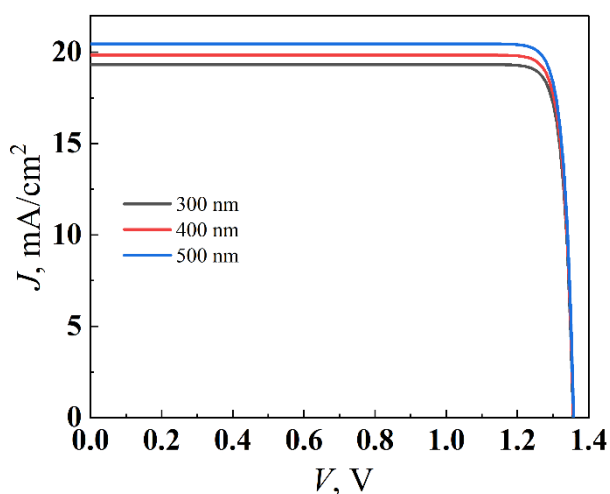


Рис. 2.20. ВАХ сонячних елементів Графіт/CuO/Ni при освітленні спектром AM 1.5

Таблиця 2.4

Параметри ефективності сонячних елементів Графіт/CuO/Ni для трьох товщин активного шару

| Параметер   | $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | $V_{oc}(\text{V})$ | FF   | PCE (%) |
|-------------|---------------------------------|--------------------|------|---------|
| CuO (300nm) | -19.3                           | 1.39               | 0.88 | 23.7    |
| CuO (400nm) | -19.8                           | 1.39               | 0.88 | 24.4    |
| CuO (500nm) | -20.4                           | 1.39               | 0.88 | 25.2    |

Зауважимо, що цей підхід не враховує складні процеси рекомбінації, включаючи втрати через поверхневі та об'ємні механізми рекомбінації за допомогою пасток [94–96]. Проте такий підхід показує максимальну ефективність сонячних елементів, виготовлених на основі структури Графіт/CuO/Ni.

## Висновки до другого розділу

1. Виготовлено тонкі плівки CuO методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі. Визначено елементний склад тонких плівок CuO. Представлено розподіл елементів на поверхні, які входять до складу даних плівок. Установлено, що розмір зерен для плівок, отриманих при нижчій температурі підкладки  $D$ , становить  $\sim 16$  нм, а для плівок, отриманих при вищій температурі, –  $D \sim 26$  нм. На дифрактограмах тонких плівок CuO спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок отриманих при вищих температурах підкладки, що може бути зумовлено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен.
2. На основі незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання визначено оптичну ширину забороненої зони для двох зразків екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  на вісь  $h\nu$ . Для зразка CuO №1  $E_g^{op} = 1,62$  еВ; для зразка CuO №2  $E_g^{op} = 1,65$  еВ. Для тонких плівок CuO №2 також використано конвертний метод для визначення основних оптичних коефіцієнтів  $E_g^{op} = 1,72$  еВ, отримані значення  $E_g^{op}$ , визначені двома методами, добре корелюють між собою.
3. З дослідження електричних властивостей встановлено, що температурні залежності електричного опору для тонких плівок CuO мають напівпровідниковий характер, тобто опір зменшується при збільшенні  $T$ . Чотиризондовим методом визначено величини поверхневого опору плівок: зразок №1 -  $\rho = 18,69$  кОм/□, зразок № 2 -  $\rho = 5,96$  кОм/□.
4. Методом спреї-піролізу при температурі  $T_S = 350$  °С 0.2 М водного розчину солі двохлористої міді  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отримано тонкі плівки CuO р-типу електропровідності товщиною до 0,3 мкм із близьким до оптимального для фотоперетворювачів оптичним значенням ширини забороненої зони  $E_g = 1,54$  еВ.



5. Розраховано швидкість генерації вільних носіїв заряду  $G(x,\lambda)$  в активному шарі сонячного елемента Графіт/CuO/Ni при освітленні в залежності від довжини хвилі та товщини активного шару з врахуванням запропонованої архітектури сонячних елементів Графіт/CuO/Ni. Встановлено, що в короткохвильовій частині спектра (300-700 nm) найбільша швидкість фотогенерації електронно-діркових пар у приповерхневому шарі CuO товщиною ~200 nm. Проте в довгохвильовій області спектра (700-850 nm) електронно-діркові пари фотогенеруються по всій товщині CuO, що підтверджує доцільність використання товщини CuO навіть 500 nm.
6. Показано, що запропоновані сонячні елементи Графіт/CuO/Ni можуть мати широкий діапазон високої світлочутливості від 300 до 900 nm, а максимальні значення EQE досягають більше 70 % при довжині хвилі 450 nm.
7. На основі напівемпіричної моделі розраховано світлові ВАХ запропонованих сонячних елементів і встановлено, що такі сонячні елементи можуть володіти такими максимальними фотомелектричними параметрами: густина струму короткого замикання  $J_{sc} = 20,4 \text{ mA/cm}^2$ ; напруга холостого ходу  $V_{oc} = 1,39 \text{ V}$ ; коефіцієнт заповнення ВАХ  $FF = 0,88$ ; максимальна ефективність фотоелектричного перетворення  $PCE = 25.5 \%$ . Хоча такий підхід не враховує складні процеси рекомбінації, включаючи втрати через поверхневі та об'ємні механізми рекомбінації за допомогою пасток. Проте цей підхід показує максимальну ефективність сонячних елементів, виготовлених на основі структури Графіт/CuO/Ni.

### **РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ГРАФІТУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ**

У графіту є багато переваг в порівнянні з традиційними металами. Графіт володіє стійкістю до термічної дії, завдяки міцним зв'язкам атомів вуглецю. Тому бар'єри Шотткі на основі плівок графіту зберігають випрямляючі властивості при достатньо високих температурах. Крім цього, графіт можна легувати акцепторними домішками, що призводить до зниження рівня Фермі та збільшує висоту бар'єра Шотткі, тоді як в металах робота виходу завжди незмінна й не може бути змінена легуванням [97].

Методи виготовлення тонких плівок графіту викликають великий науковий та практичний інтерес, зумовлений їх унікальними фізичними властивостями, високою електричною провідністю, доброю прозорістю, високими механічними властивостями, високою рухливістю електронів при температурі  $+20^{\circ}\text{C}$  [98]. Технологія графену (одноатомного шару вуглецю), який являє собою двовимірний напівпровідник [99], отримала широке практичне застосування.

Нещодавно тонкі плівки графіту було використано для виготовлення новітніх, екологічно чистих і дешевих наноструктурованих тонкоплівкових електронних приладів нового покоління [24; 61; 62]. Крім того, дослідження поверхні та структурних властивостей нарисованих графітових тонких плівок показують, що вони складаються з розупорядкованих зв'язаних графітових мікро- та наночасток, а також з нанопластівців моно- або кількшарового графену [100; 101]. Тому такі тонкі плівки є двохвимірними наноструктурованими об'єктами й перспективні для використання у приладах сучасної електроніки та оптоелектроніки.

### 3.1. Структурні, електричні й оптичні властивості плівок графіту нарисованих олівцями різної твердості

Перед початком нанесення плівок графіту (дотримуючись технології «олівець-на-напівпровіднику» [25; 60]), одну з поверхонь свіжосколеної монокристалічної соляної підкладки (NaCl) механічно шліфували до шорсткості  $R_a=0,2$  мкм,  $R_z=0,23$  мкм і  $R_{max}=1,1$  мкм. Якісна графітова плівка малювалася на попередньо підготовленій поверхні соляної підкладки за допомогою чистого графітового стержня 1 мм у діаметрі та олівців з різною твердістю (2H, H, HB, B та 2B) при постійній силі притиснення в 1 Н. Далі зразки обережно розміщуються на поверхні дистильованої води плівкою графіту ввєрх. Соляна підкладка повністю розчиняється у дистильованій воді. Зазначимо, що так отримується нарисована графітова плівка, не зв'язана з підкладкою, на якій вона була нарисована. Зв'язок між наночастинками графіту, які формують нарисовану графітову тонку плівку, достатній, аби компенсувати силу поверхневого натягу води. Отже, немає необхідності у використанні додаткового захисного шару на плівці для підвищення її механічної міцності. Плаваючу намальовану плівку графіту можна легко перенести на будь-яку іншу підкладку з гладкою або наноструктурованою поверхнею. У нашому випадку плівки графіту переносили на підкладки ситалу розмірами  $5 \times 10 \times 0,5$  мм для дослідження електричних властивостей і на скляні підкладки розмірами  $18 \times 18 \times 0,5$  мм для дослідження оптичних властивостей. Після перенесення плівки висушували у потоці гарячого повітря  $80$  °C для видалення залишків води та формувалася якісний оптичний контакт із гладкою поверхнею підкладки.

Дослідження оптичних властивостей тонких плівок графіту проводились за допомогою спектрофотометра СФ-2000, в області довжин хвиль  $200\text{--}1200$  нм.

Дослідження морфології поверхні і визначення елементного складу олівців різної твердості (2H, H, HB, B та 2B) проведено за допомогою

скануючого електронного мікроскопа (MIRA3 FEG, Tescan), оснащеного детектором відбитих електронів (BSE) і енергодисперсним рентгенівським детектором (EDX). Для забезпечення електричного контакту з предметним столиком і для фіксації стержні олівців (2H, H, HB, B та 2B) були відламані і зафіксовані за допомогою провідного вуглецевого скотчу. Відносна похибка при вимірюванні атомних частинок хімічних елементів, які входять до їх складу не перевищує 2% для Al і Si та не більше 12% для C і O.

### Структурні властивості тонких плівок графіту

За допомогою скануючого електронного мікроскопа одержано типові зображення поверхні утворені відбитими електронами (BSE) (рис. 3.1), які показано при трьох збільшеннях (100x, 500x і 1000x).

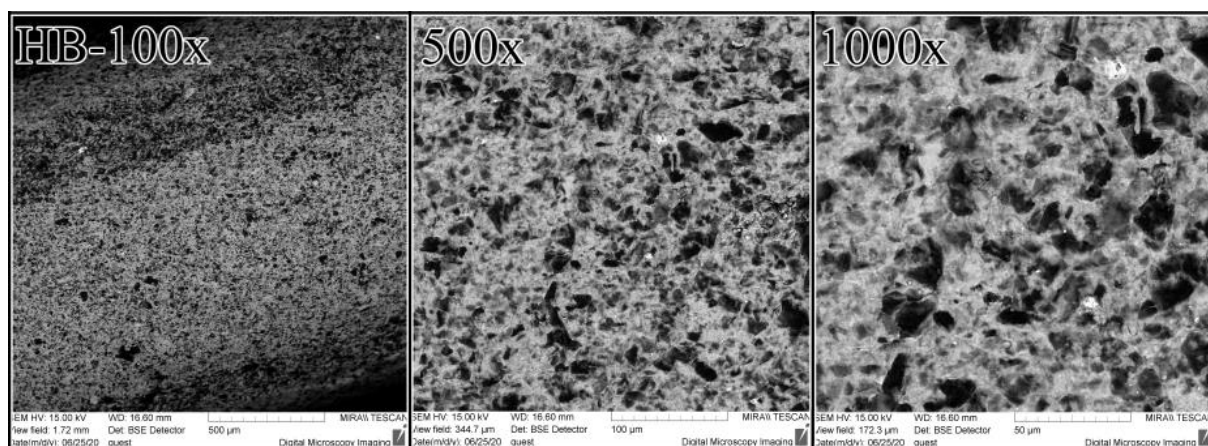


Рис. 3.1. Зображення поверхнь утворених відбитими електронами (BSE) при різному збільшенні (100x, 500x і 1000x) для олівця твердістю HB

Контраст зображення, утвореного відбитими електронами, несе інформацію про розподіл електронної густини (області, збагачені елементом з великим атомним номером, виглядають яскравіше: темна область – графіт, яскраві області – O, Al, Si). Тому відбиті електрони, які генеруються одночасно з вторинними, крім інформації про морфологію поверхні, містять додаткову інформацію і про склад зразка.

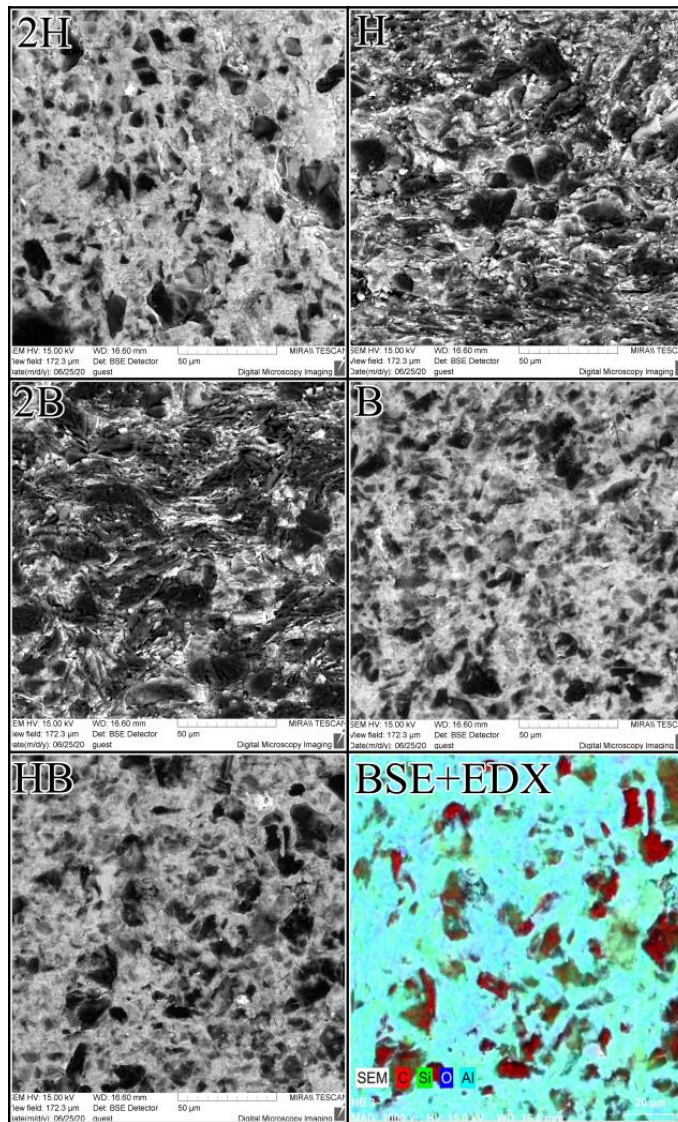


Рис. 3.2. Зображення поверхонь утворених відбитими електронами (BSE) для 2H, H, 2B, B та HB при збільшенні в 1000х

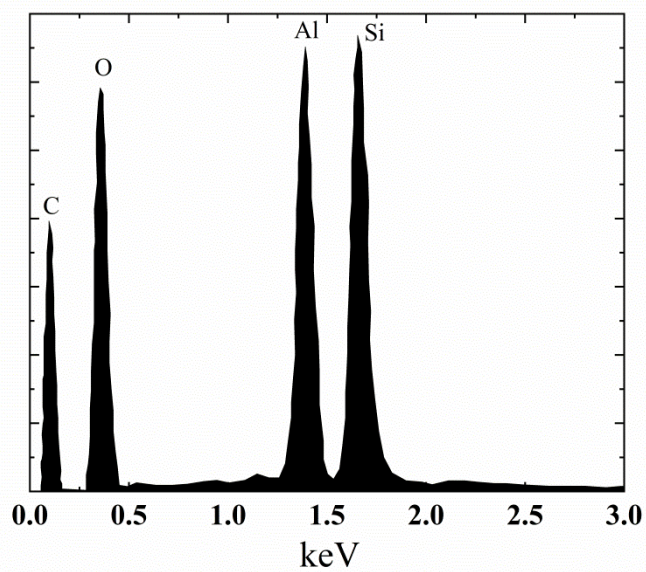


Рис. 3.3. EDS-спектр стержня олівця з твердістю HB

На рис. 3.2 зображені поверхні, утворені відбитими електронами (BSE) для олівців різної твердості (2H, H, 2B, B та HB) при збільшенні в 1000х, а також розподіл елементів, які входять до складу стержнів як приклад їх показано для олівця твердістю HB.

З рис. 3.2 також можна зробити висновок, що зразок 2B має найбільший вміст графіту (підтверджено елементним аналізом табл. 3.1). Утворений контраст зображення темніший порівняно з іншими зразками, що свідчить про збагачення дослідженої області елементом з малим атомним номером.

Опромінення зразків пучком електронів не тільки привело до утворення вторинних і відбитих електронів, а й викликало появу характеристичного X-хвильового випромінювання (типів залежності продемонстровано на рис. 3.3 для олівця твердістю HB).

Таблиця 3.1.

Елементний склад зразків

| Назва | Атомна частинка хімічного елемента, який входять до складу зразка, % |      |      |       |
|-------|--|------|------|-------|
|       | C  | Al   | Si   | O     |
| 2H    | 44   | 5.39 | 6.73 | 43.88 |
| H     | 53.97  | 4.67 | 6.3  | 35.06 |
| HB    | 54.47  | 5.83 | 6.97 | 32.74 |
| B     | 57.09  | 4.85 | 6.41 | 31.65 |
| 2B    | 62.68  | 3.61 | 4.76 | 28.96 |

Оскільки стержні досліджуваних олівців складаються із сумішей глини та графіту, було вирішено провести більш детальний аналіз елементів з яких складаються стержні. EDS-аналіз показав, що основними складниками досліджуваних стержнів є очищений графітовий порошок, а також O, Al і Si, що входять до складу каоліну, формула якого  $H_4Al_2Si_2O_9$ , або  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$  – головна складова частина звичайної глини.

Аналіз характеристичного  $X$ -хвильового випромінювання дозволив визначити елементний склад мікрооб'єму досліджуваних зразків (зокрема, частина даних подана в табл. 3.1).

Незважаючи на похибку, яка виникає при визначенні складу  $\text{C}$  і  $\text{O}$  (~12%), можна стверджувати, що все ж таки зберігається закономірність між вмістом графіту і твердістю олівця. Тобто чим більший вміст графіту — тим м'якший стержень, що в свою чергу буде впливати на фізичні властивості плівок, як показано нижче.

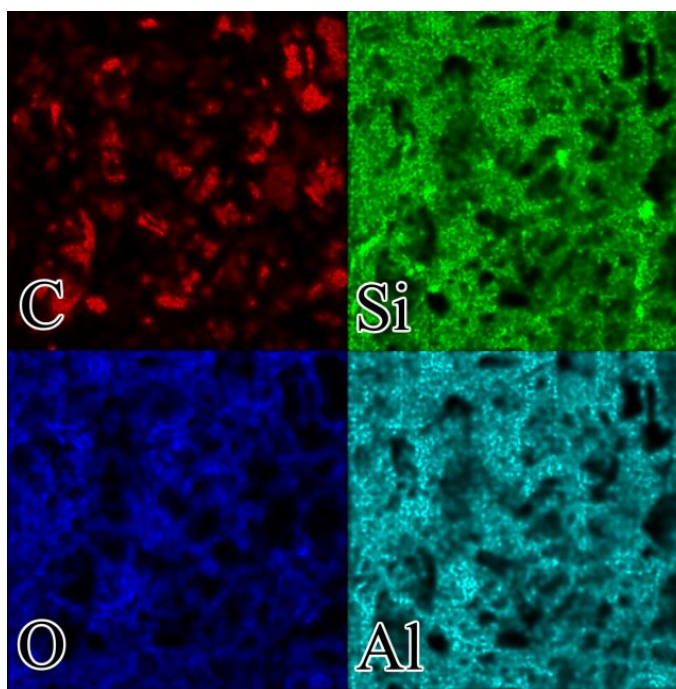


Рис. 3.4. EDX-елементний розподіл ( $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Al}$ ).

На рис. 3.4. показано розподіл елементів ( $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Al}$ ), які входять до складу олівця з твердістю  $\text{HB}$ .

Питомий опір у тонких плівках (коли товщина зразка набагато менша від відстані між контактами) характеризується "питомим опором на квадрат", ( $R_S$ ). У цьому випадку питомий опір не залежить від лінійних розмірів зразка якщо він має форму прямокутника, а тільки від відношення (довжини до

ширини).

Опір частини тонкої плівки прямокутного перерізу можна задати виразом

$$R = \rho l / db. \quad (3.1)$$

Якщо  $l = b$ , тоді

$$R = \rho l / db = R_s. \quad (3.2)$$

Тому опір  $R_s$  одного квадрата тонкої плівки залежить не від розмірів квадрата, а лише від питомого опору й товщини. Величина  $R_s$  називається поверхневим опором плівки і виражається в омах на квадрат [102]. Ця величина має велике значення і широко використовується для порівняння плівок, зокрема плівок з одного матеріалу, осаджених за ідентичних умов.

На рис. 3.5 наведено виміряні чотиризондовим методом значення поверхневого опору для плівок графіту, виготовлених олівцями різної твердості.

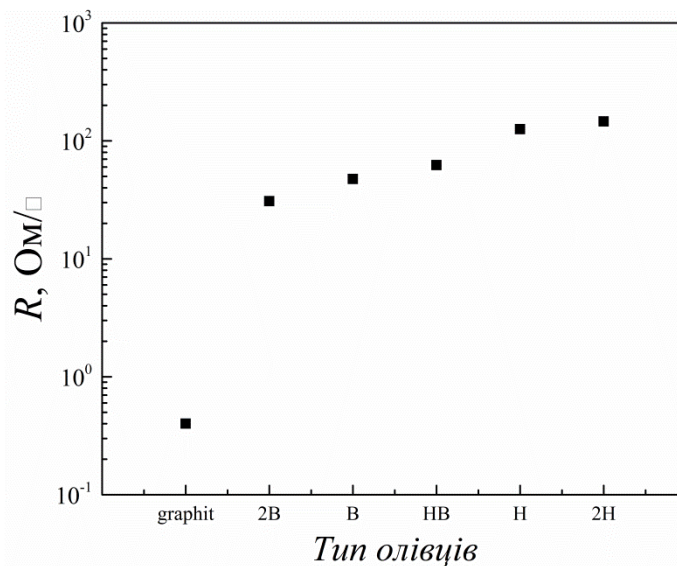


Рис. 3.5. Поверхневий опір плівок графіту, виготовлених за допомогою різних олівців

З рис. 3.5 видно, що опір плівок зростає при зростанні твердості олівців, що пов'язано зі зростанням кількості домішки глини в графіті, яка є діелектриком. Відомо, що в полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна



провідність визначається двома складовими: електропровідністю кристалітів (металевою за своїм типом) і провідністю аморфного вуглецю-напівпровідника, тому вона залежить від вмісту домішки діелектрика.

Якщо відома товщина досліджуваних тонких плівок, то їх питомий опір легко визначити з виразу

$$\rho = dR_s, \quad (3.3)$$

де  $d$  – товщина тонкої плівки.

Вимірювання товщини плівок графіту проводилося з використанням інтерферометра МІІІ-4 за стандартною методикою. Середня товщина всіх досліджуваних плівок становила  $\sim 150$  нм, оскільки товщина плівок отриманих таким методом, в основному визначається шорсткістю поверхні соляної підкладки.

На рис. 3.6 наведено значення питомого опору всіх досліджуваних тонких плівок, розрахованого за допомогою співвідношення (3.3), та значення питомого опору стержнів олівців, за допомогою яких були виготовлені досліджувані тонкі плівки.

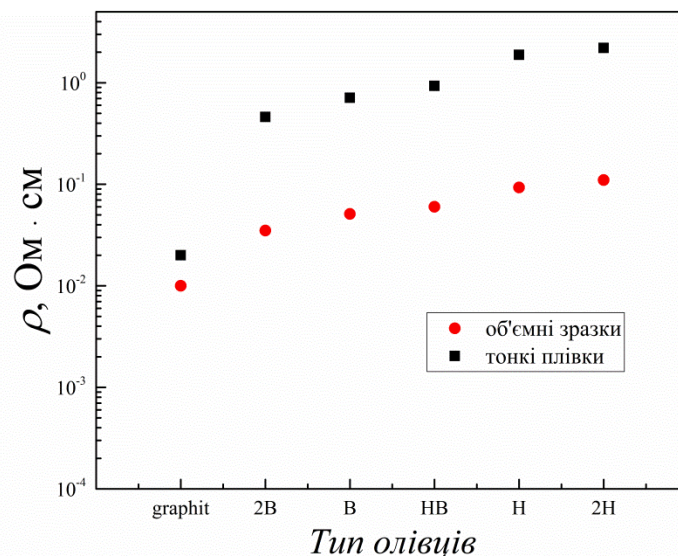


Рис. 3.6. Залежність питомого опору плівок графіту від твердості олівців

З рис. 3.6 видно, що нарисовані плівки графіту володіють вищим питомим опором, ніж об'ємні зразки (стержні олівців), з яких вони були

виготовлені, що зумовлено розмірними ефектами. Як тільки товщина плівки стає співмірною по величині з довжиною вільного пробігу носіїв заряду, межі плівки накладають геометричне обмеження на рух електронів провідності, а отже, на їх ефективну величину довжини вільного пробігу. Фізичні ефекти, що виникають унаслідок такого геометричного обмеження довжини вільного пробігу, називають ефектами «довжини вільного пробігу» або «розмірними» ефектами.

На провідність плівки впливають тільки ті електрони, які рухаються майже паралельно поверхні, завдяки чому довжина їх вільного пробігу залишається величиною порядку довжини пробігу в об'ємному матеріалі. Електрони провідності розсіюються в плівці не тільки її поверхнями і ґраткою, але і домішками, а також багатьма структурними дефектами, що збереглися.

Границі зерен у графіті та графітоподібних матеріалах сильно впливають на фізичні властивості матеріалу. Електричне поле зарядів на межі зерен утворює енергетичні бар'єри  $E_b$  для руху носіїв заряду. Між цими кристалітами створюються області певної товщини  $\delta$ , збіднені на основні носії заряду [103; 104].

Сумарний струм через полікристалічний матеріал свизначається як і провідністю зерен, так і механізмом переходу носіїв заряду з одного зерна в інше, тобто провідністю границь зерен. Провідність зерен значно більша за провідність границь зерен і насамперед залежить від питомого опору матеріалу. Оскільки в нас суміш провідного і діелектричного матеріалу, то провідність зерен визначається  $\sigma = en\mu$ . Через це при дослідженні руху носіїв заряду в полікристалічних тонких плівках в першу чергу треба розглядати провідність областей між кристалітами. Провідність полікристалічних тонких плівок  $\sigma$  з урахуванням енергетичних бар'єрів на межі зерен описується виразом [63]

$$\sigma = \frac{Le^2n}{\sqrt{2\pi n^*kT}} \exp\left(-\frac{eV_b}{kT}\right), \quad (3.4)$$

де  $L$  – середній розмір кристалітів;  $m^*$  – ефективна маса носіїв заряду;  $n$  – концентрація носіїв заряду всередині кристаліта;  $eV_b = E_b$  – висота бар'єра на границі зерен.

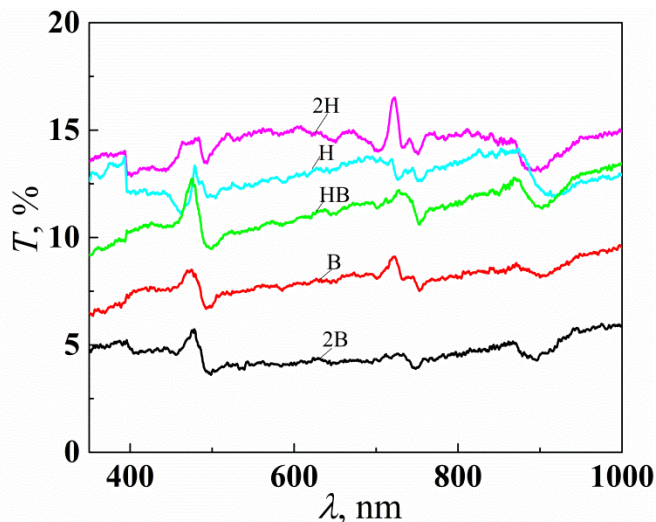


Рис. 3.7. Спектри пропускання тонких плівок графіту, виготовлених різними олівцями

На рис. 3.7 зображено спектри пропускання тонких плівок графіту для п'ятьох графітових плівок, виготовлених олівцями різної твердості.

З рисунка бачимо, що зростання твердості олівця призводить до зростання пропускання плівок. Це може бути зумовлено збільшенням вмісту оксидних матеріалів у нарисованих плівках (вони мають велику ширину забороненої зони, а отже, і більше пропускання), внаслідок зростання кількості домішки глини в графіті більшої твердості.

### 3.2. Механічне відлущування графіту до графену у водному розчині полівінілпіролідону

В останні роки графен став одним із найбільш вивчених двовимірних матеріалів. Завдяки своїм унікальним електричним, механічним, термічним властивостям та оптичній прозорості, графен є перспективним матеріалом для застосування в прозорих провідних електродах, сонячних батареях,

фотодетекторах та інших електронних пристроях [105; 106]. Проте графен залишається високовартісним через складності його промислового виробництва у великих масштабах. Тому необхідно розробити простий і недорогий метод отримання високоякісного графену. Механічне відлущування графіту до графену в органічних розчинниках за допомогою кухонного блендера є простим і економічно вигідним методом синтезу графену. Метод рідинного відшаровування з використанням зусилля зрізу у змішувачі з ротором і статором дозволяє отримувати графен із низькою кількістю окисних дефектів та високою концентрацією [107]. У праці [108] продемонстровано можливість отримання великих кількостей багат шарового графену без дефектів за допомогою кухонного блендера або міксеру з обертовими лопатками в концентрованих сумішах води/ацетону протягом кількох годин. У [109] показано, що метод рідинного відшаровування графіту до графену може бути промислово масштабованим способом отримання графену. Потужність кухонного блендера може бути достатньою щодо зрізування для отримання графенових шарів. Однак без належного підходу до стабілізації виділених наночарів графену графенові шари будуть знову агрегуватися, а ефективність відшаровування буде низькою [110; 111]. В успішному відшаровуванні розчинник відіграє важливу роль, оскільки енергія, необхідна для відшаровування графену, збалансована взаємодією між розчинником і графеном для розчинників, чия поверхнева енергія відповідає наявній в графену [112]. Застосування деяких органічних розчинників може допомогти отримати дисперсії графену високої якості. Органічні розчинники на основі амінів, такі як N-метилпіролідон (NMP), диметилформамід (DMF) і диметилсульфоксид (DMSO), можна вважати добрими розчинниками для відшаровування графену, як засвідчили попередні експериментальні дослідження [113; 114], але деякі з них токсичні. Для поліпшення диспергування вуглецевих нанотрубок і їх орієнтації в водних розчинниках нами використано полівінілпіролідон (ПВП) як диспергатор [115; 116]. Полівінілпіролідон (ПВП),  $(C_6H_9NO)_n$ , є

водорозчинним синтетичним полімером із високою розчинністю у воді, сильною здатністю формувати комплекси з гідрофільними і гідрофобними речовинами, що характеризується відсутністю токсичності [115]. Полівінілпіролідон використовується в багатьох галузях, таких як фармацевтика, медицина, харчова промисловість, косметика та ін. Крім того ми застосували стабілізацію низькошарового графену за допомогою ПВП у водних розчинах [117]. ПВП має довгі молекули з довжиною, більшою за діапазон привабливої сили ВандерВаальса. Тому, коли ПВП адсорбується на поверхні шарів графену, він утворює покриття з кількома хвостами, які виходять з поверхні і створюють відштовхуючу силу між шарами графену. Довгі молекулярні ланцюги не дозволяють частинкам наближатися надто близько одна до одної для ефективної роботи вандерваальсової сили. Це запобігає повторній агрегації аркушів графену і, отже, підтримує стабільну дисперсію [116].

Цей параграф присвячений розробці ефективного, безпечного й недорогого методу виробництва високоякісного графену в водному розчині ПВП за допомогою техніки кухонного блендера і дослідження його властивостей.

Для виробництва графену використовувався кристалічний графіт (аналог GL-1, ГОСТ 17022-81) як початковий матеріал. Порошок графіту містить головні частинки (80 %) з розвиненою формою та розмірами від 20 до 60 мкм; приблизно 10 % частинок характеризуються розмірами від 8 до 20 мкм, приблизно 2 % окремих частинок із розміром 4-8 мкм, при цьому приблизно 8 % великих частинок з розміром від 70 до 90 мкм. Графен синтезувався за допомогою кухонного блендера та полівінілпіролідону К-30. Експериментальний метод адаптований із праць [109; 110]. Порошок графіту було розподілено у водному розчині ПВП з концентрацією 3 мг/мл для формування дисперсій графіту об'ємом 500 мл (концентрація 15 мг/мл). Для отримання дисперсій графену використаний кухонний блендер "Tefal Perfectmix+" (модель BL811D38). Цей кухонний блендер обладнаний

шестиклиновим 1200 Вт мотором (швидкість обертання 28 000 об/хв) і скляною ємністю об'ємом 1,5 л.

Водний розчин Графіту/ПВП було змішано протягом 150 хвилин у кухонному блендері при швидкості 8500-9000 об/хв. Протягом кожних 10 хвилин із ємності блендера брали проби дисперсій (10 мл). Перед взяттям проб графенових дисперсій із кухонного блендера, його зупиняли на 30 хвилин, щоб окремі великі нерозшаровані частинки графіту відклалися на дно ємності. Після змішування у блендері рідина ставала чорного кольору через диспергування графіту (рис. 3.8). Ця чорна дисперсія графену була стійкою при кімнатній температурі. Потім дисперсію графену центрифугували (Micromed CM-3) протягом 5 хвилин при 5000 об/хв для видалення нерозшарованих частинок графіту. Графен вивчали як у вигляді порошків, так і у вигляді тонких плівок, що відклалися на підкладках. Порошки графену отримували після центрифугування дисперсій і сушили при 50-70 °С для подальших експериментів. Тонкі плівки графену наносили за допомогою методу розпилення на скло та силіконові підкладки при 250 °С. Перед процесом нанесення плівок підкладки були кілька разів очищені дистильованою водою, ацетоном та ізопропанолом.



Рис. 3.8. Схематичне зображення виробництва графену в кухонному блендері з використанням водного розчину ПВП

Поверхнева морфологія графену була проаналізована за допомогою растрового електронного мікроскопа (SEM). Для дослідження морфології особливостей отриманих шарів графену використовувався растровий електронний мікроскоп (SEM) Tescan Mira 3 LMU SEM із потенціалом прискорення первинного пучка 20 кВ, з приставкою. Крім того, встановлено приставку для рентгенівської дисперсійної спектроскопії (EDX), яка дала змогу визначити локальний елементний склад.

Раманівська спектроскопія проводилася в конфігурації зворотного розсіювання за допомогою трикристального спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 з інтегрованим мікроскопом Olympus BX41 для вимірювання вихідного порошку графіту й розділеного на кілька шарів графену. Раманівські спектри збуджувалися за допомогою випромінювання, випромінюваного твердотільним лазером Excelsior із довжиною хвилі 532 нм. Лазерний промінь фокусувався на поверхню зразка в пляму приблизно 0,5 мкм у діаметрі. Потужність лазера на поверхні зразка завжди підтримувалася на рівні менше 2 мВт, щоб уникнути пошкоджень від лазера. Оптична прозорість дисперсій графену реєструвалася за допомогою спектрофотометра SF-2000 в спектральному діапазоні від 0,2 до 1,1 мкм.

Зображення SEM (скануюча електронна мікроскопія) пластів графену після 150-хвилинного механічного відлущування у розчині ПВП, центрифугування та висушування подані на рис. 3.9. Аналіз SEM показав, що пласти графену мають товщину приблизно 4 нм. Зображення свідчать про те, що відлущений графен має малу товщину шару. Виявлено, що шари мають складну складову або складну морфологію. Аналіз SEM підтвердив, що проби містять велику кількість шарів графену [110].

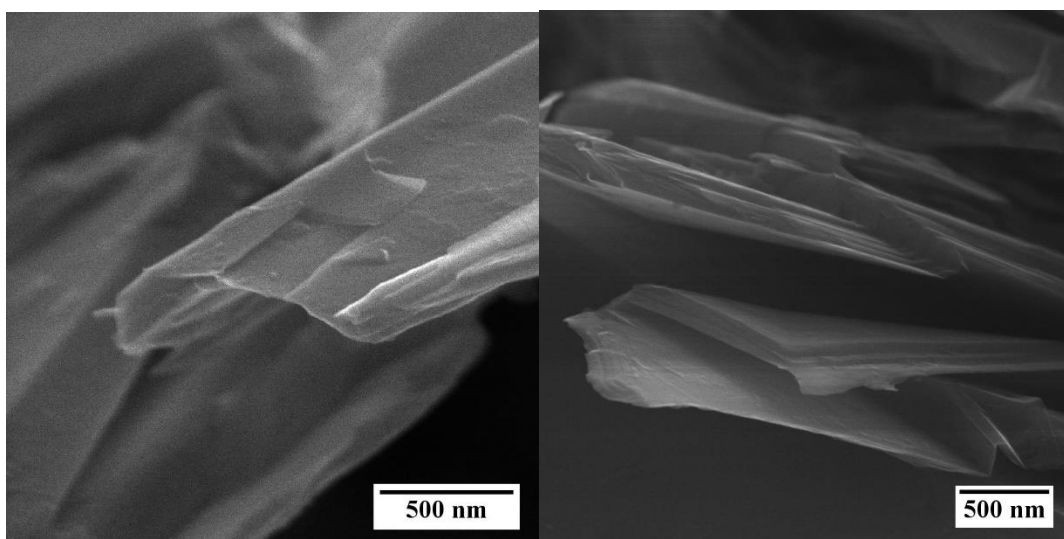


Рис. 3.9. Зображення SEM графенових шарів, приготованих після 150-хвилинного механічного відлущування у розчині ПВП

Якість графену досліджено за допомогою Раманівської спектроскопії. Раманівські спектри початкового кристалічного графіту GL-1 та відлущеного графену зображено на рис. 3.10. Відомо, що графен має чотири видимі піки приблизно при  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1620 \text{ cm}^{-1}$  та  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають пікам  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  та  $2D$  [118]. Пік  $G$  (при  $1582 \text{ cm}^{-1}$ ) пов'язаний із подвійним симетричним відбиванням  $E_{2g}$  у центрі зони Бріллюена і є проявом вібрацій розтягування всіх пар атомів вуглецю, які  $sp^2$ -гібридизовані та розташовані в бензольних кільцях. Поява піків  $D$  (при  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) і  $D'$  (при  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) вказує на дефекти у вуглецевих структурах. Пік  $D$  є проявом коливання  $A_{1g}$  в точці  $K$  на межі зони Бріллюена вуглецевих атомів, що гібридизовані  $sp^2$  та розташовані в бензольних кільцях. Цей пік стає видимим у разі дефектів на межі. Піки  $G$  та  $2D$  є основними піками графену і завжди присутні, тоді як інтенсивність піка  $D$  залежить від якості графену та зростає пропорційно збільшенню дефектів у матеріалі. Пік  $2D$  є проявом двофононного процесу другого порядку піка  $D$  і не потребує активації дефектами, завжди видимий навіть за відсутності піка  $D$ . Форма піка  $2D$  може бути використана для ідентифікації кількості шарів графену [119]. Одношаровий графен характеризується інтенсивним симетричним піком  $2D$ .



Якщо кількість шарів графену збільшується до двох або більше, пік  $2D$  стає суперпозицією чотирьох піків із різною інтенсивністю, але його форма якісно відрізняється від форми піка  $2D$  графіту, як показано на рис.3.10. Пік  $2D$  на спектрах також ширший, ніж очікувалося від окремих шарів графену [120]. Це вказує на те, що дисперсії складаються з графену з невеликою кількістю шарів. Показано також, що максимум піка  $2D$  зміщується до менших значень при зменшенні кількості шарів [118].

У випадку одношарового графену пік  $2D$  симетричний і відповідає лише одному максимуму Лоренціана, що показує структуру однієї валентної зони з  $\pi$ -електронами і зони провідності  $\pi^*$ . Це свідчить про те, що один цикл Раманівського розсіювання активується в точках  $K$  та  $K'$  [116]. Виявлено, що кількісним показником кількості шарів графену є значення повної ширини напівмаксимуму (FWHM) піка  $2D$ . FWHM піка  $2D$  для одиничних графенових шарів становить приблизно  $30 \text{ см}^{-1}$ . FWHM графену збільшується зі збільшенням кількості шарів. У відлущеному кількошаровому графені електронні зони розпадаються на дисперсні конфігурації, тому більш резонансні фонони з різними частотами сприяють розширенню та зниженню інтенсивності піків  $2D$ . Значення FWHM для піка  $2D$  в графені з невеликою кількістю шарів складає  $79,88 \text{ см}^{-1}$ , що корелює з літературними даними [118; 121].

Зменшення розміру кристалітів вуглецю відображається на зростанні співвідношення інтенсивності піків  $D$  і  $G$ . Це є наслідком того, що зменшення розмірів кристалітів зумовлює збільшення кількості дефектів на поверхні, тоді як кількість мод, пов'язаних із розтягуючими вібраціями (які роблять внесок у пік  $G$ ), зменшується, оскільки загальна кількість атомів у кристалітах стає меншою [122]. Інтенсивність піка  $D$  пропорційна кількості дефектів у зразку. Дефекти поділяються на дві основні категорії: дефекти базової площини (топологічні) та дефекти краю. Дефекти базової площини, зазвичай, призводять до розширення піка  $G$ , тоді як ефект фрагментації спричинений наявністю дефектів на краях. Якщо пік  $G$  не розширюється, то

можемо зробити висновок, що в зразках переважають дефекти на краях, а не на базовій площині. Таким чином, Раманівські спектри показують відсутність дефектів базової площини, які могли з'явитися під час відлущування за допомогою кухонного блендера [107]. Крива 1 відповідає початковому графіту. У цьому спектрі пік  $D$  має низьку інтенсивність, а пік  $D'$  взагалі не проявляється. Це свідчить про те, що початковий графіт має небагато дефектів. Інтенсивність піка  $D$  збільшується після процесу відлущування. Отже відлущування викликає виникнення деяких дефектів в шарах графену. Пік  $D$  вузький і менш інтенсивний, ніж значення для оксиду графену. Це вказує на те, що дефекти, зумовлені відлущуванням, не є дефектами на базовій площині. Однак спостерігаємо дефекти на краях, які є невід'ємною складовою, оскільки розмір пластів зменшується при відлущуванні й загальна довжина краю збільшується зі зменшенням розмірів пластів.

Кількість або вміст дефектів може бути визначено за допомогою відношення інтенсивності піків  $D$  та  $G$ ,  $ID/IG$ , що становить 0,18. Це значно менше, ніж отримані значення для графенового оксиду з дефектами на базовій площині ( $>1$ ) [123] та для графену, розділеного ультразвуком ( $\sim 0,6$ ) [124].

Відношення інтенсивності піка  $2D$  до піка  $G$  ( $I2D/IG$ ) дозволяє оцінювати якість графену. У нашому випадку це відношення дорівнює 1,66 ( $I2D/IG > 1$ ), що свідчить про наявність структур графену з невеликою кількістю шарів.

Зазначимо, що для зразків графену форма й положення цього піка значно відрізняється від графіту [125], як спостережено і в наших спектрах (крива 2).

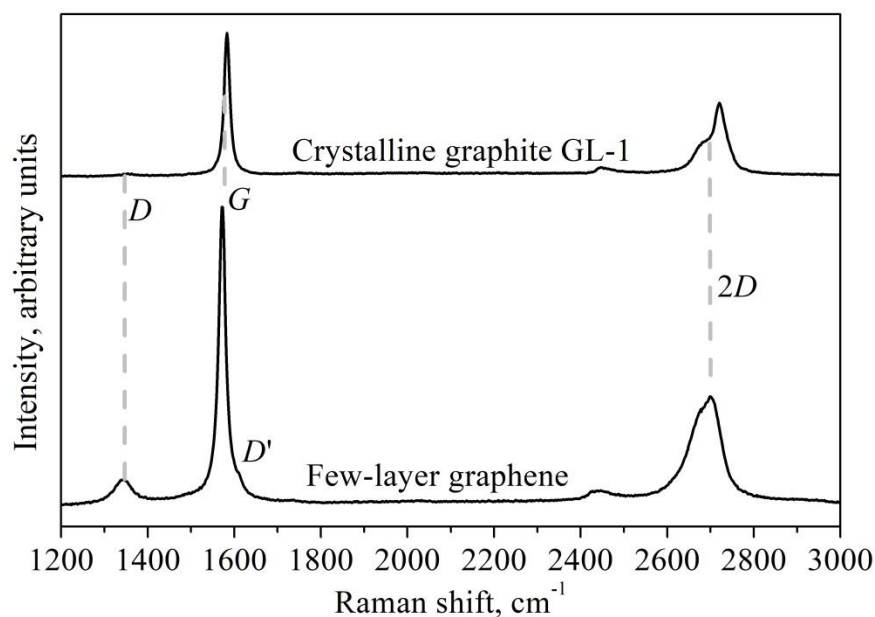


Рис. 3.10. Раманівські спектри механічно відлушеного графену та кристалічного графіту.

Оптична спектроскопія є оптимальним методом для дослідження квазідвовимірних матеріалів у отриманих дисперсіях. Графенові дисперсії були виміряні за допомогою спектрофотометра СФ-2000 в діапазоні довжин хвиль від 200 нм до 800 нм. На рис. 3.11 показано пропускання графенових дисперсій, отриманих методом механічного відлущування, під час процесу від 10 до 150 хвилин. У ультрафіолетовому діапазоні спостерігається мінімальна прозорість приблизно при 270 нм, що відносять до переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$  ароматичних зв'язків С–С в графені [126]. Як було доведено в [110], піки поглинання приблизно при 270 нм не вказують на окислення або вміст дефектів у шарах графену. Зменшення прозорості при 270 нм із збільшенням часу змішування свідчить про збільшення вмісту частинок графену в дисперсії в результаті розривання товстих стопок графену на окремі шари, що в свою чергу збільшує кінцевий вміст розділених графенових шарів. Мінімум прозорості та загальне значне зменшення прозорості спостерігаються між 270 та 800 нм, що наочно підтверджує наявність двовимірного матеріалу в дисперсії, а отже, й успішність відлущування графіту до графену за допомогою блендера [123]. Ці особливості

спостерігаються у всіх дисперсійних зразках, взятих з процесу, що почався з 10 хвилин.

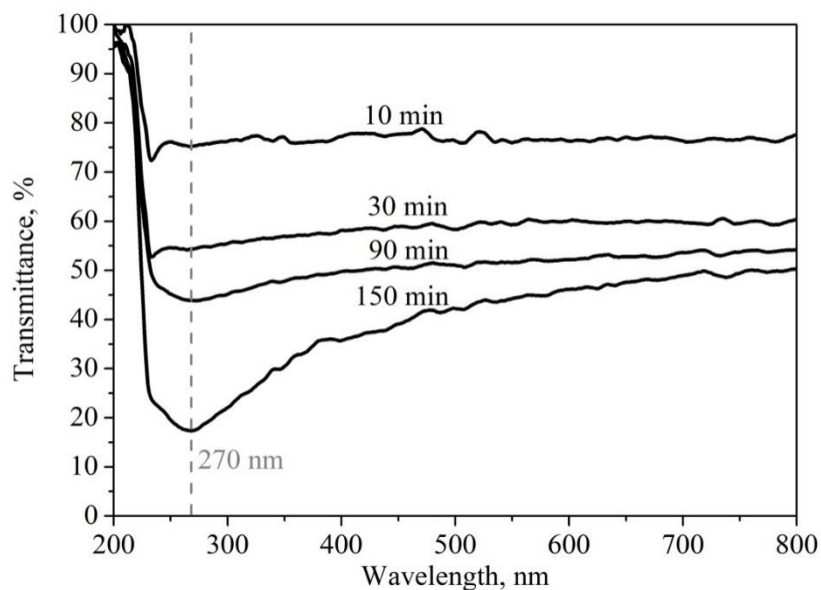


Рис. 3.11. Спектри пропускання дисперсій графену/ПВП після різного часу механічного відлущування

Прозорість графенових дисперсій визначено при довжині хвилі 660 нм, при якій вплив ПВП незначний [116]. Зі збільшенням часу механічного відлущування від 10 хвилин до 150 хвилин оптична прозорість при довжині хвилі 660 нм зменшилася з 76% до 45%.

### 3.3. Вплив товщини плівки графіту на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів типу діодів Шотткі графіт/n-Si

Розробка нових оптоелектронних приладів на основі вуглецевих матеріалів – актуальна науково-технічна задача. Одним із найпоширеніших елементів у всесвіті по масі після водню, гелію і кисню є вуглець. Атоми вуглецю володіють властивістю гібридизації своїх електронних орбіталей при формуванні хімічних зв'язків, що приводить до існування різних алотропних форм. Найпоширеніші з них графіт та алмаз, які мають кардинально різні фізичні властивості. Однак найбільш широке застосування

в електроніці та оптоелектроніці вуглецевих та вуглецевмісних матеріалів бере свій початок після того, як було відкрито сімейство вуглецевих наноматеріалів: вуглецеві нанотрубки, фуллерени та графен [127–131]. У 2010 р. за вивчення властивостей матеріалу «графен» була присвоєна Нобелівська премія з фізики. Її отримали Андре Гейм і Костянтин Новосьолов.

На сьогодні кремній вважається основним матеріалом для сучасної напівпровідникової електроніки. Тому актуальне завдання – створити діоди Шотткі графіт/n-Si та дослідити вплив товщини плівок графіту на електричні та фотоелектричні властивості створених діодів [61; 132].

Для виготовлення діодів Шотткі використовували монокристалічний кремній із n-типом провідності та з орієнтацією поверхні (100) товщиною – 330 мкм. Концентрація носіїв заряду та питомий опір цих кристалів при кімнатній температурі (295 К) мали такі значення:  $n = 7.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$   $\rho = 6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  відповідно. Глибина залягання рівня Фермі  $E_f$  для базового матеріалу визначалася з виразу для концентрації рівноважних електронів:  $n = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2} \exp(-(E_C - E_F)/kT)$  і дорівнює  $E_f = 0,27 \text{ еВ}$ . Для того, щоб зменшити рекомбінацію на тилівій стороні n-кремнію, використовувалися підкладки, які вже мали тилівий контакт із вбудованим внутрішнім полем. Тилівий контакт виготовляли шляхом напилення шару власного гідрогенізованого аморфного кремнію (a-Si:H) товщиною ~10 нм для пасивації поверхні підкладки. Наступний шар – сильно легований фосфором  $n^+$  (a-Si:H) гідрогенізований аморфний кремній товщиною ~20 нм для створення ізотипного переходу, висота бар'єра ~ 0,1 еВ на тилівій стороні Si, потім наносили шар алюмінію за допомогою методу термічного випаровування.

Виготовлення діодів Шотткі графіт/n-Si проводилося методом осадження тонких графітових плівок на підкладку Si (100) розміром 5 x 5 x 0,33 мм за допомогою універсальної вакуумної установки Leybold-Heraeus L560 за рахунок випаровування чистого масивного полікристалічного графіту електронним пучком. Контроль швидкості осадження, товщини

плівки та інтенсивності пучка здійснювалася за допомогою INFICON ХТС контролера осадження. Залишковий тиск у вакуумній камері за час процесу осадження, становив приблизно  $5 \times 10^{-5}$  мбар. Процес осадження для першої структури відбувався 1,5 хв при середній швидкості осадження 0,27 нм/с (товщина плівки  $d$  дорівнює близько 25 нм) при температурі підкладки 450 °С, а для структури № 2 процес осадження тривав 2,5 хв (товщина плівки  $d$  дорівнювала 40 нм) при тій самій температурі.

ВАХ наших діодів Шотткі вимірялися стандартною методикою з використанням Keysight B2985A – фемто/піко амперметра із вбудованим джерелом ( $\pm 10^3$  В), а вольтметром слугував Agilent 34410А.

На рис. 3.12 показано темнову вольт-амперну характеристику діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною графітових плівок (25 нм та 40 нм). Із рисунка видно, що зі збільшенням товщини плівки пряма гілка ВАХ діода Шотткі графіт/n-Si стає майже паралельною осі струмів, що свідчить про формування доброї гетероструктури з мінімальним послідовним опором.

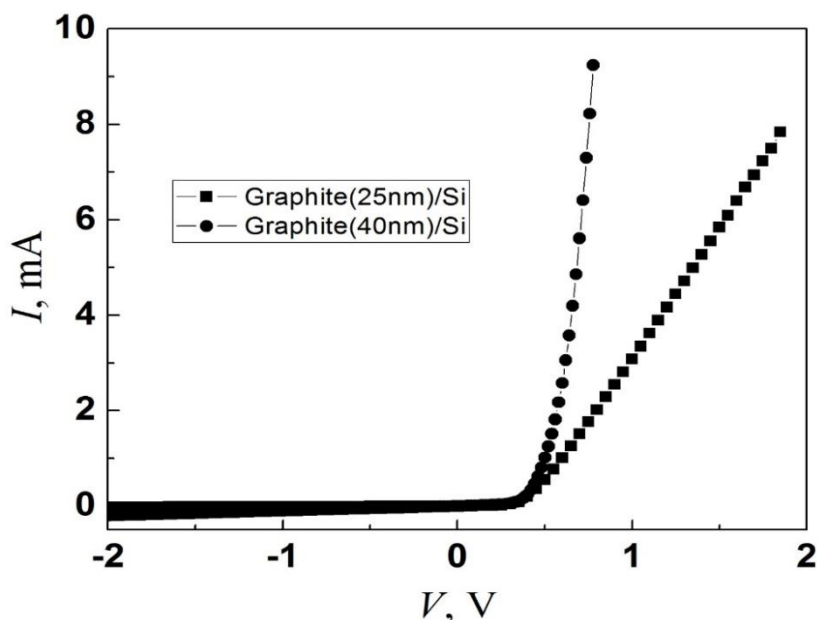


Рис. 3.12. Вольт-амперні характеристики діодів Шотткі графіт/n-Si виміряні при кімнатній температурі з різною товщиною плівки графіту

На рис. 3.13 зображено темнові ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si із різною товщиною плівки графіту: а)  $d = 25$  нм, б)  $d = 40$  нм. Із рисунка визначили коефіцієнт випрямлення для обох структур. Для структури із тоншою плівкою коефіцієнт випрямлення дорівнює  $RR \approx 5 \cdot 10^2$ , а для структури із товстішою плівкою –  $RR \approx 10^2$ .

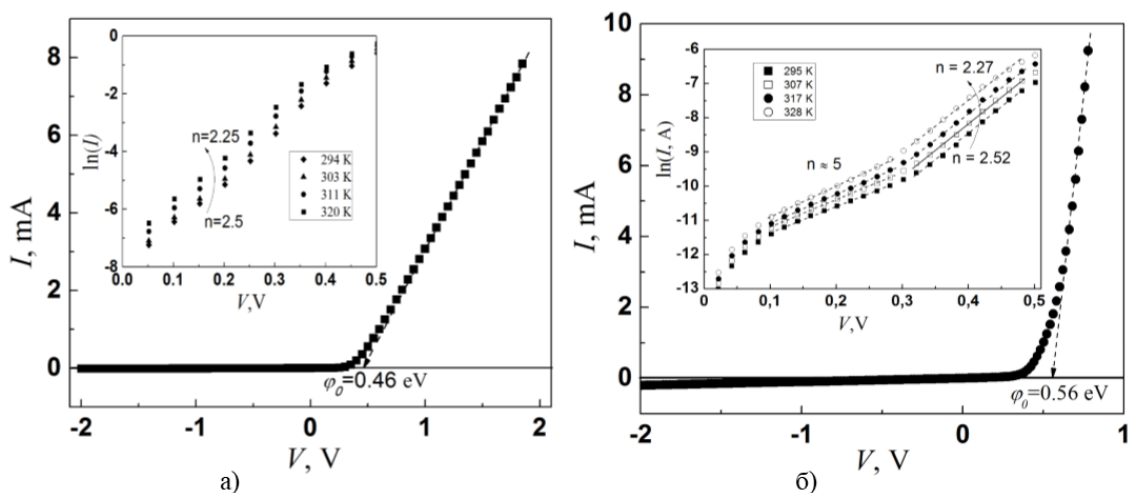


Рис. 3.13. ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною плівки графіту: а)  $d = 25$  нм; б)  $d = 40$  нм. На вставці – прямі гілки ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si в напівлогарифмічному масштабі

Шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки ВАХ до перетину з віссю напруг було визначено висоту потенціального бар'єра для двох структур: структура № 1 при  $d = 25$  нм,  $\varphi_0 = 0,46$  еВ (де  $\varphi_0 = eV_{bi}$ , а  $V_{bi}$  – контактна різниця потенціалів), структура № 2 при  $d = 40$  нм,  $\varphi_0 = 0,56$  еВ. Температурні залежності ВАХ не наводились у роботі, тому що в діапазоні температур від 294 К до 328 К спостерігалася мала зміна значення висоти потенціального бар'єра для обох структур. Така інформація свідчить про добру температурну стабільність діодів Шотткі графіт/n-Si, які ми виготовили.

Величину шунтуючого  $R_{sh}$  та послідовного  $R_s$  опорів діодів Шотткі визначали із залежності диференційного опору  $R_{dif}$  від напруги  $U$  (рис. 3.14)

[133]. Із рисунка видно, що в області напруг, які більші за висоту потенціального бар'єра, криві  $R_{diff}(V)$  виходять на насичення. Це вказує на те, що бар'єр уже відкритий, а струм через діод Шотткі обмежується лише його послідовним опором  $R_s$ . Екстраполяцією з областей насичення до перетину з віссю диференційного опору визначили величину послідовного опору (рис. 3.14).

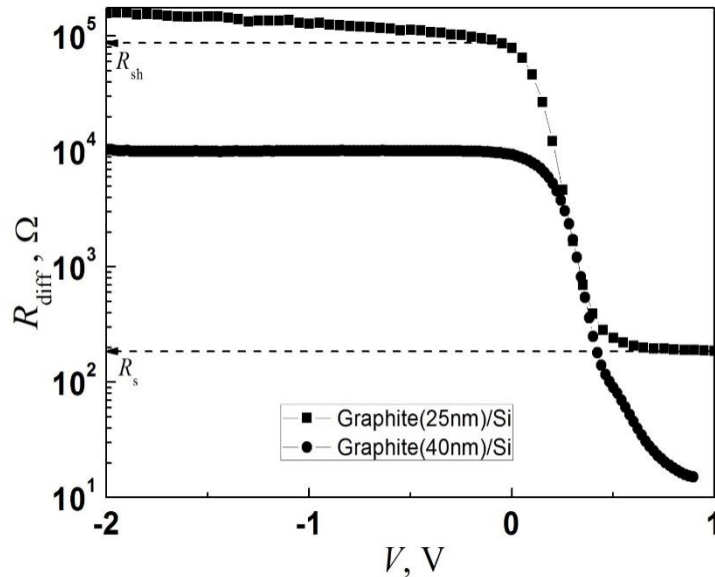


Рис. 3.14. Залежність диференційного опору гетеропереходів графіт/n-Si від напруги

Задля встановлення домінуючих механізмів струмопереносу в цих діодах Шотткі графіт/n-Si були проаналізовані температурні залежності вольт-амперних характеристик (вставка до рис. 3.13). Аналізуючи прямі гілки вольт-амперних характеристик наших діодів Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною графітових плівок, побудованих у напівлогарифмічному масштабі, визначили, що на залежності  $\ln I = f(V)$  наявні прямолінійні ділянки, а це свідчить про експоненційну залежність струму від напруги.

У цьому випадку виміряні вольт-амперні характеристики описуються за допомогою формули

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (3.5)$$



де  $I_0$  – струм насичення;  $n$  - коефіцієнт неідеальності;  $T$  – абсолютна температура;  $k$  – постійна Больцмана.

Із рівняння (3.5) були отримані значення показника неідеальності  $n$  ( $\Delta \ln(I)/\Delta(V)=e/nkT$ ) для обох структур. Для структури № 1 із товщиною графітової плівки  $d = 25$  нм показник неідеальності змінюється від 2,5 до 2,25 ( $3kT/e < V < 0,5$  В) із підвищенням температури в інтервалі 294-320 К. А для структури № 2 із товщиною плівки графіту  $d = 40$  нм значення показника неідеальності змінюється від 2.52 до 2.27 із підвищенням температури в межах від 295 К до 328 К. При значенні показника неідеальності, близькому до 2, вважається, що основним механізмом струмопереносу є генераційно-рекомбінаційні процеси в ОПЗ. Вищі значення показника неідеальності, але близькі до 2, а також зменшення його при зростанні температури свідчать про те, що у нашому випадку домінуючим механізмом струмопереносу є генераційно-рекомбінаційні процеси в ОПЗ за участі електрично активних поверхневих станів, які розташовані на металургійній межі розділу досліджуваних діодів [134].

Зворотні гілки вольт-амперних характеристик діодів Шотткі графіт/n-Si у напівлогарифмічному масштабі в межах температури від 295 до 328 К для структури № 2 із товщиною плівки  $d = 40$  нм зображено на рис. 3.15. На вставці до рис. 3.15 зображено залежності в інтервалі температур 294 - 320 К для структури № 1 при товщині графітової плівки  $d = 25$  нм. Прямі лінії на рис. 3.15 свідчать про наявність в обох структурах тунелювання носіїв заряду крізь потенціальний бар'єр.

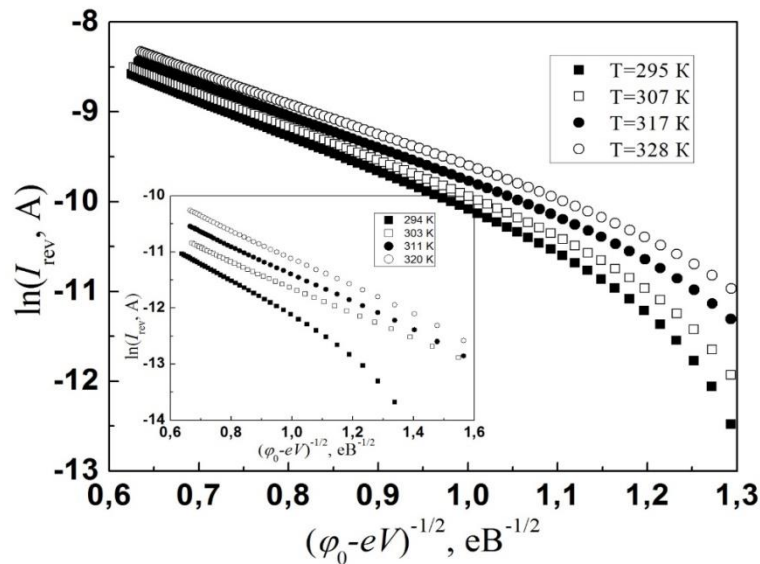


Рис. 3.15. Зворотні гілки вольт-амперних характеристик діодів Шотткі графіт/n-Si у напівлогарифмічному масштабі для структури № 2 при  $d = 40$  нм. На вставці для структури № 1 при  $d = 25$  нм

На рис. 3.16 зображено темнові та світлові (при інтенсивності освітлення  $80 \text{ мВт/см}^2$ ) ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si. Із дослідження вольт-амперних характеристик при освітленні випливає, що виготовлені діоди Шотткі фоточутливі, як видно з рис. 3.16. У випадку графітової плівки товщиною 25 нм при освітленні зразка білим світлом, яке має інтенсивність  $80 \text{ мВт/см}^2$ , зворотний струм  $I_{light}$  збільшується в порівнянні з його величиною у темряві  $I_{dark}$  практично на два порядки, тоді як для плівки з товщиною 40 нм зворотний струм  $I_{light}$  збільшується в порівнянні з його величиною у темряві  $I_{dark}$  тільки на один порядок.

Щоб оцінити фотоприймач та його продуктивність більш кількісно, можна визначити його значення чутливості ( $R$ ) та детективності ( $D^*$ ), які будуть показувати чутливість фотоприймача до падаючого випромінювання [135]:

$$R = (I_{light} - I_{dark})/P_{opt}, \quad (3.6)$$

$$D^* = \sqrt{\frac{A}{2qI_{\text{dark}}}} R, \quad (3.7)$$

де  $A$  – це активна площа фотоприймача.

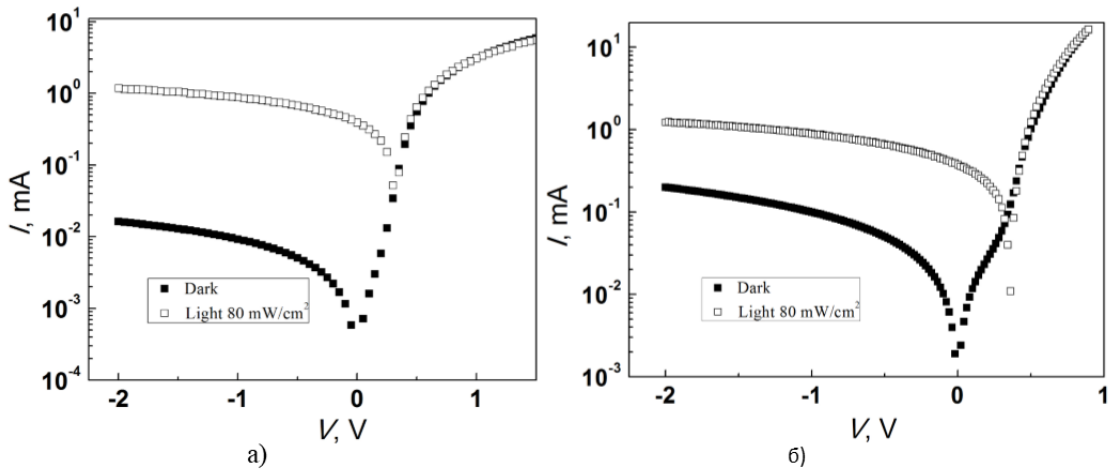


Рис. 3.16. Темнові та при інтенсивності освітлення  $80 \text{ мВт/см}^2$  ВАХ діодів Шотткі графіт/n-Si: а –  $d = 25 \text{ нм}$ ; б –  $d = 40 \text{ нм}$

На рис. 3.17 а наведено залежності чутливості від напруги зворотного зміщення  $R=f(V_{\text{rev}})$  для діодів Шотткі графіт/n-Si, а на рис. 3.17 б зображено залежності детективності від напруги зворотного зміщення для вищезгаданих діодів Шотткі  $D^*=f(V_{\text{rev}})$ .

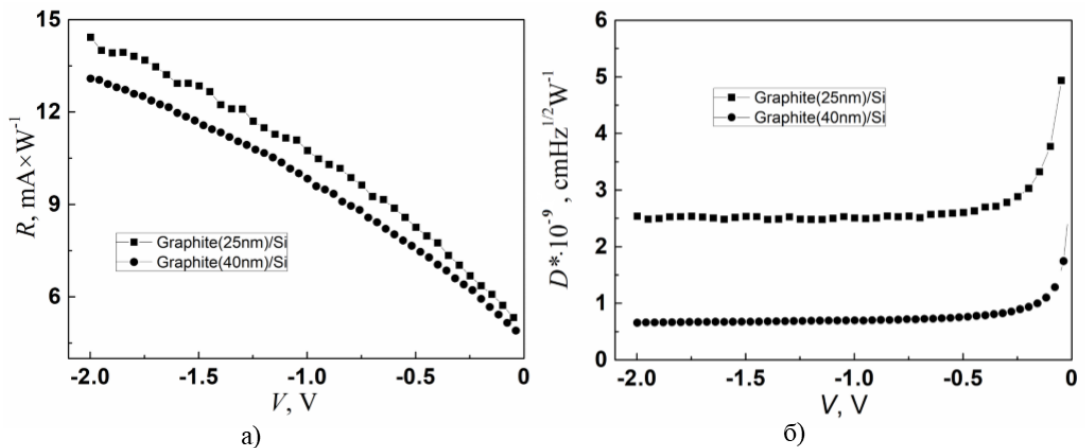


Рис. 3.17. Залежність чутливості ( $R$ ) а та детективності ( $D^*$ ) б від напруги зворотного зміщення для діодів Шотткі графіт/n-Si

Із залежностей видно, що при збільшенні зворотного зміщення  $V_{rev}$  чутливість ( $R$ ) плавно збільшується, що зумовлено розширенням ОПЗ (збільшення висоти потенціального бар'єра), унаслідок чого і зростає ефективність розділення фотогенерованих електрон-діркових пар. Детективність ( $D^*$ ) в свою чергу, яка відповідає за нормовану потужність опромінення, необхідну для отримання сигналу від фотоприймача на рівні шуму, стає меншою, що зумовлено причиною зростання темного зворотного струму  $I_{dark}$ , який у цьому випадку виступає як електричний шум. Значення детективності для тоншої плівки вище, від товстішої плівки.

### **3.4. Виготовлення та дослідження гетеропереходів типу діодів Шоттки графіт/p-InP**

Принциповими засадами технічного прогресу є розвиток енергетики, автоматизація виробництва і розробка нових матеріалів. Такі нові матеріали повинні відповідати складним вимогам сучасної техніки, володіючи або окремими, досить чітко вираженими характеристиками, або комплексами властивостей [136–138].

Чимраз частіше InP застосовують як підкладки для створення гетеропереходів на його основі. Це дозволяє використовувати його як матеріал для волоконно-оптичних ліній зв'язку, а також ефективних випромінювачів і приймачів електромагнітного випромінювання для спектральної області. На основі фосфіду індію вже сьогодні створюються ефективні джерела випромінювання, такі як інжекційні лазери і світлодіоди, що випромінюють світло в зеленій і блакитній областях спектра, швидкодіючі фотоприймачі.

Фосфід індію розглядається вченими як можлива заміна кремнію при створенні сонячних елементів завдяки великій ширині забороненої зони і

прямому характеру міжзонних переходів. Тому актуальне завдання – створити діоди Шотткі графіт/p-InP та дослідити їх електричні властивості.

Для створення діодів Шотткі графіт/InP як підкладки використовували монокристали InP з p-типом провідності. Шайбу InP діаметром 50 мм і товщиною 1 мм розрізали на зразки розміром  $5 \times 5 \times 1$  мм за допомогою скрайбера. Перед напиленням торці пластини піддавалися механічній обробці (шліфування). Для цього використовували абразивну суспензію, яка складалася з порошку і води. Шліфування проводилося на склі [139].

Діоди Шотткі графіт/p-InP виготовляли методом перенесення нарисованої плівки графіту на підкладку InP [140; 141]. Згідно із цим методом, графітову плівку спочатку рисують на розчинній підкладці (NaCl), а потім переносять на гладку поверхню напівпровідникової підкладки і формують якісний оптичний контакт.

Із кристала NaCl сколювали підкладку розміром  $10 \times 8 \times 2$  мм. Одну з поверхонь свіжосколотої монокристалічної соляної (NaCl) підкладки механічно шліфували для створення шорсткої поверхні для нанесення графітової плівки.

На підготовленій поверхні соляної підкладки за допомогою чистого графітового стержня 1 мм у діаметрі при постійній притискуючій силі рисували однорідну графітову плівку. Після цього зразок обережно розмістили на поверхні бідистильованої води (плівка графіту зверху), через декілька хвилин соляна підкладка повністю розчинилася. Плаваючу нарисовану плівку графіту перенесли на підкладку InP для виготовлення гетеропереходу графіт/p-InP. Фронтальний електричний контакт до графітової плівки створюється за допомогою нанесення срібної пасти при кімнатних умовах. Для створення тилового омичного контакту методом термічного випаровування осаджується шар індію.

Досліджувані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення  $k \approx 10^2$  (при  $V = 1$  В).

На рис. 3.18 зображено прямі гілки ВАХ досліджуваної структури, виміряні при різних температурах.

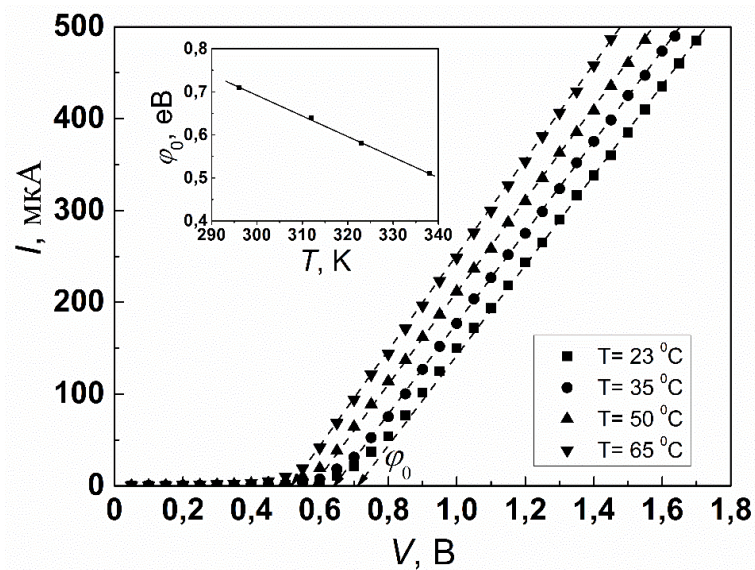


Рис. 3.18. Прямі гілки ВАХ структури графіт/p-InP. На вставці наведено графік залежності висоти потенціального бар'єра  $\varphi_0$  гетеропереходу при різних температурах

Для них характерне зменшення напруги, при якій спостерігається швидке зростання струму з підвищенням температури внаслідок зниження потенціального бар'єру, зумовленого контактною різницею потенціалів.

Шляхом екстраполяції лінійних ділянок ВАХ (рис. 3.18) до перетину з віссю напруг, визначили значення висоти потенціального бар'єра гетеропереходу при різних температурах та побудували їх залежність (вставка до рис. 3.18).

Встановили, що температурна залежність величини  $\varphi_0$  структури графіт/p-InP добре описується рівнянням

$$\varphi_0(T) = \varphi_0(0) - \beta_\varphi \cdot T, \quad (3.8)$$

де  $\beta_\varphi = 4.81 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  – температурний коефіцієнт висоти потенціального бар'єра, а  $\varphi_0(0) = 2,13 \text{ eV}$  – значення висоти потенціального бар'єра досліджуваної структури при абсолютному нулі температури. Велике значення  $\beta_\varphi$  у порівнянні з температурним коефіцієнтом ширини забороненої

зони для InP ( $\beta_{Eg} = 4.6 \cdot 10^{-4}$  eB/K) може бути зумовлене значною концентрацією поверхневих дефектів  $N_s$  на межі поділу графіт/p-InP.

На рис. 3.19 показано залежність диференційного опору  $R_{dif}$  від напруги  $V$ , із чого ми визначили величину послідовного опору  $R_s$  структури.

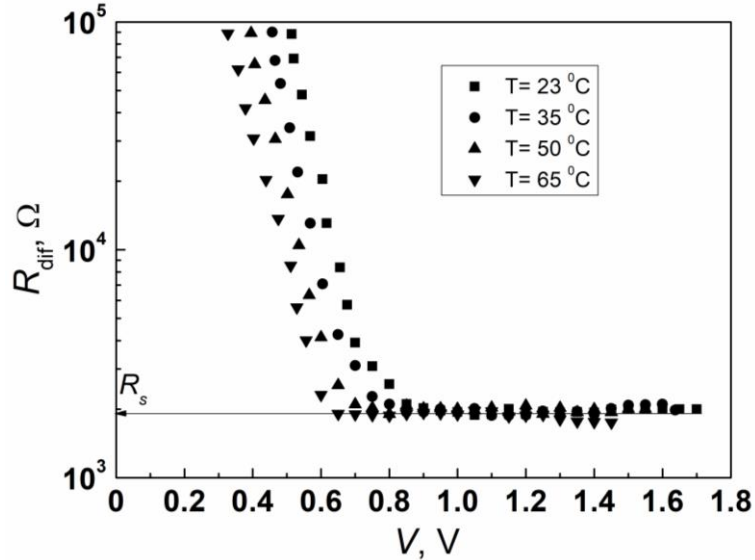


Рис. 3.19. Залежність диференційного опору структури графіт/p-InP від напруги при різних температурах

З рисунка видно, що в області напруг більше висоти потенціального бар'єра криві  $R_{dif}(V)$  виходять на насичення. Це свідчить про те, що напруга на бар'єрній області діода перестає змінюватися, тобто бар'єр практично відкритий, а струм через гетероперехід обмежується його послідовним опором  $R_s$ , який визначається екстраполяцією області насичення до перетину з віссю диференційного опору. Як бачимо, послідовний опір не залежить від температури і складає приблизно 2 кОм.

На рис. 3.20 зображено прямі гілки вольт-амперних характеристик структури у напівлогарифмічних координатах при різних температурах. Як демонструє рисунок, в області прямих зміщень  $V > 3kT/e$  спостерігаються прямолінійні ділянки, що свідчить про експоненційну залежність струму від напруги.

Оскільки нахил прямолінійних ділянок ( $3kT/e < V < 0.7$  В)  $\Delta \ln(I)/\Delta V$  не залежить від температури, а визначений коефіцієнт неідеальності  $n$  дорівнює

7, це виключає можливість аналізу струмопереносу, базуючись на генераційно-рекомбінаційних процесах в області просторового заряду. Адже для цього випадку повинна спостерігатися температурна залежність нахилу прямолінійних ділянок вольт-амперних характеристик у напівлогарифмічних координатах  $\Delta \ln(I)/\Delta V = e/nkT$ , де  $n$  – коефіцієнт неідеальності. Постійний нахил залежностей  $\ln(I) = f(V)$  при різних температурах є свідченням тунельної природи механізму струмопереносу [142]. При малих зміщеннях область просторового заряду ще не достатньо тонка для прямого тунелювання, яке описується формулою Ньюмена. Тому, враховуючи високу концентрацію дислокацій невідповідності  $N_s$ , можна вважати єдиним механізмом струмопереносу багатоступінчаті тунельно-рекомбінаційні процеси за участю поверхневих станів на межі поділу графіт/p-InP. Струм при прямому зміщенні визначається таким виразом [143]:

$$I = B \exp(-\alpha(\varphi_0(T) - eV)), \quad (3.9)$$

де  $B$  – величина, яка слабо залежить від температури і напруги;  $\varphi_0$  – висота потенціального бар'єра.

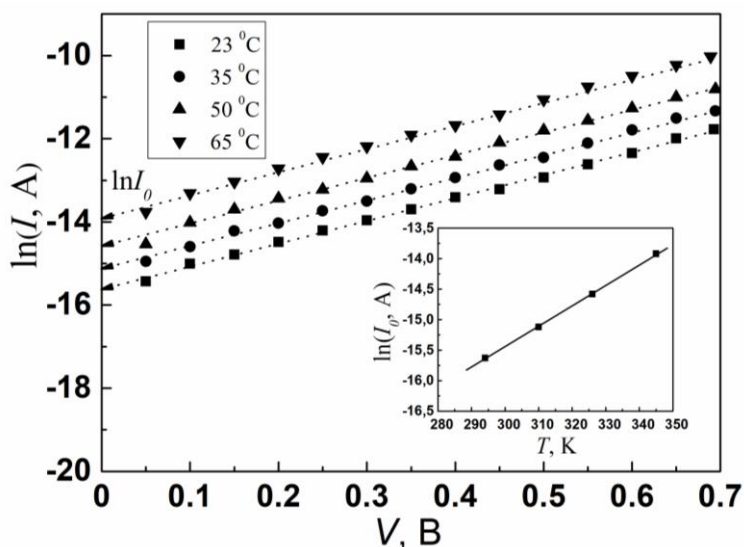


Рис. 3.20. Прямі гілки ВАХ структури у напівлогарифмічних координатах ( $3kT/e < V < 0.7$  В). На вставці зображено температурну залежність  $\ln(I_0) = f(T)$  у напівлогарифмічних координатах



Температурну залежність  $\ln(I_0) = f(T)$  у напівлогарифмічних координатах зображено на вставці до рис. 3.20. Коефіцієнт  $\alpha$  можна визначити з нахилу прямолінійної залежності  $\ln(I_0) = f(T)$ :  $\alpha = \beta_\phi^{-1}(\Delta \ln(I_c)/\Delta T) = 4.8 \text{ eV}^{-1}$ . Таке значення коефіцієнта  $\alpha$  підтверджує достовірність аналізу початкових ділянок вольт-амперних характеристик гетеропереходу графіт/p-InP у рамках багаступінчатого тунельно-рекомбінаційного механізму струмопереносу за участю поверхневих станів на межі поділу графіт/p-InP.

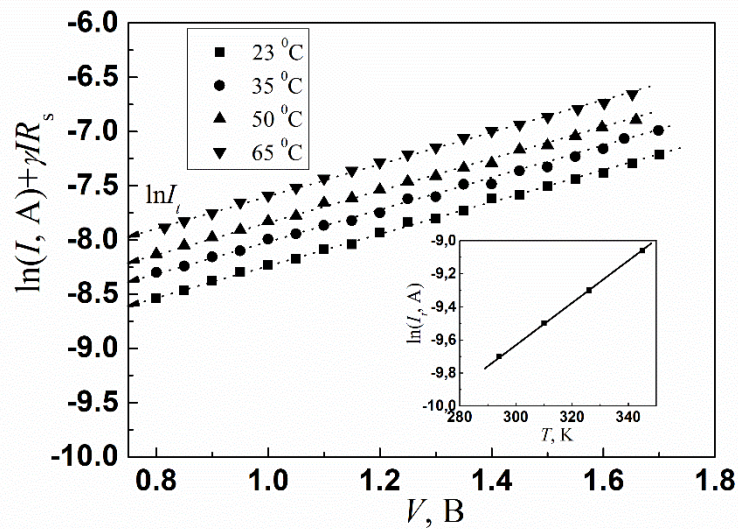


Рис. 3.21. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу у напівлогарифмічному масштабі ( $V > 0.8 \text{ В}$ ). На вставці наведено графік залежності  $\ln(I_t) = f(T)$  у напівлогарифмічних координатах

На рис. 3.21 зображена залежність  $\ln I(V)$  в області напруг  $V > 0.8 \text{ В}$ , яка добре описується формулою Ньюмена для тунельного струму з врахуванням впливу послідовного опору [144]:

$$I = I_t^0 \exp(\beta T) \exp(\gamma(V - IR_s)) = I_t \exp(\gamma(V - IR_s)), \quad (3.10)$$

де  $I_t = I_t^0 \exp(\beta T)$  – струм відсічки;  $\gamma, \beta$  – константи.

З рис. 3.21 видно, що нахил  $\Delta \ln(I)/\Delta(V - IR_s)$  початкових ділянок прямих гілок вольт-амперних характеристик визначає коефіцієнт  $\gamma$  (вираз (3.10)), який набуває значення  $1.6 \text{ В}^{-1}$ .

На вставці до рис. 3.21 зображено температурну залежність  $\ln(I_t) = f(T)$  у напівлогарифмічних координатах. Шляхом екстраполяції лінії на вісь  $\ln(I_t)$  визначено  $I_t^0$ , який складає  $1.3 \cdot 10^{-7}$  А. Нахил даної лінії дає коефіцієнт  $\beta$ , який дорівнює  $1.5 \cdot 10^{-2}$  К<sup>-1</sup>.

При зворотному зміщенні у випадку різкого переходу вираз для тунельного струму набуває вигляду:

$$I_{rev}^t \approx a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0(T)} - eV}\right), \quad (3.11)$$

де  $a_0$  і  $b_0$  – параметри, які не залежать від напруги.

Зображення зворотних гілок ВАХ на рис. 3.22 прямими лініями в координатах  $\ln(I_{rev}^t) = f((\varphi_0 - eV)^{-1/2})$ , відповідно до рівняння (3.11), підтверджує домінування тунельного механізму струмопереносу в області зворотних зміщень  $|V| > 3kT/e$ .

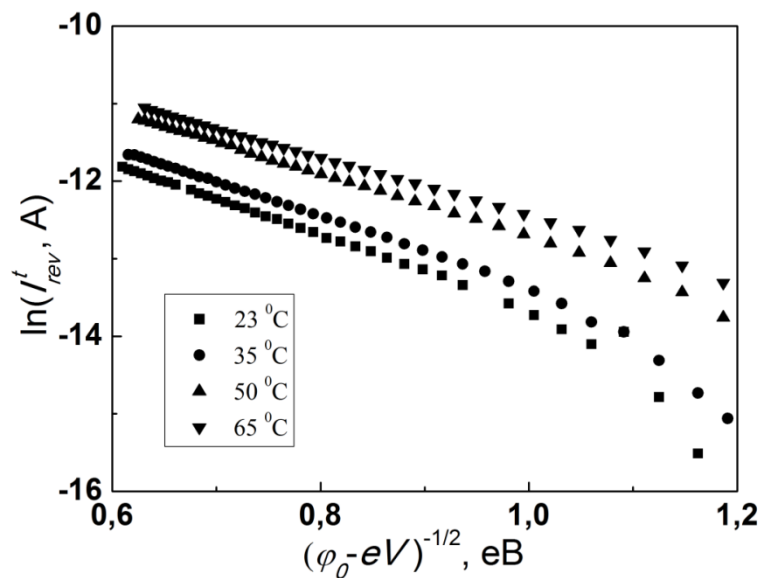


Рис. 3.22. Залежність  $\ln(I_{rev}^t) = f((\varphi_0 - eV)^{-1/2})$  у напівлогарифмічному масштабі

Зменшення нахилу прямолінійних ділянок на рис. 3.22 при збільшенні температури пов'язане зі зменшенням значення параметра  $b_0$ , який визначається з такого виразу:

$$b_0 = CW_1(T)\varphi_0(T)^{3/2}, \quad (3.12)$$

де  $C$  – константа,  $W_1$  – ширина області просторового заряду при  $\varphi_0 - eV = 1\text{eV}$ .

### **3.5. Виготовлення та дослідження фоточутливих органічно-неорганічних гетеропереходів графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe**

Гібридні сонячні елементи, які включають в себе неорганічні та органічні функціональні матеріали, привертають дедалі більшу увагу завдяки їх привабливим властивостям, таким як невисока вартість, легкість обробки та висока ефективність [145–148].

PEDOT:PSS – це провідний прозорий полімер, який широко використовується в тонкоплівкових органічних оптоелектронних приладах як шар для транспорту дірок (HTL) і навіть як прозорий електрод. PEDOT:PSS може легко оброблятися в розчині та наноситися на гнучкі провідні поверхні (наприклад, оксид індію і олова) як згладжуючий і захисний шар. PEDOT – це провідний полімер, тоді як PSS непровідний і використовується для поліпшення диспергування PEDOT у водному розчині. Водний розчин PEDOT:PSS являє собою суспензію, яка складаються з ядер або ланцюгів, багатих PEDOT, зазвичай оточених оболонками або покриттями, багатими PSS. Після нанесення і висихання суспензія перетворюється в взаємопов'язані зерна або ланцюги провідного PEDOT, заплутані в безперервній матриці PSS. Оптоелектронні властивості тонких плівок PEDOT:PSS, такі як електропровідність і робоча функція, залежать від розміру, морфології, наноструктури, розташування і взаємодії сегментів PEDOT і PSS [149; 150].

Тверді розчини CdTe і  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , що базуються на них, є перспективними матеріалами для виробництва напівпровідникових мікроелектронних пристроїв. Ці матеріали мають близькі до оптимальної значення ширини забороненої зони для фотовольтаїчного перетворення -  $E_g = 1.5\text{ eV}$  (CdTe) і  $E_g = 1.5\text{--}1.55\text{ eV}$  ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ), а також високий коефіцієнт

поглинання світла ( $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$ , коли енергія фотона  $h\nu \geq E_g$ ). Вищезазначені характеристики цих напівпровідників сприяють їхньому використанню у виробництві сонячних елементів.

У цьому параграфі ми представляємо результати докладного аналізу електричних і фотоелектричних властивостей фоточутливого органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe.

Для створення гетероструктур використовували кристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  з низьким вмістом цинку, які вирощували методом Бріджмена з низьким питомим опірором  $\rho \approx 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Підкладки ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ;  $5 \text{ мм} \times 5 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ ) очищали миючим засобом і деіонізованою водою в ультразвуковій ванні, сушили в вакуумній печі й очищали в ультрафіолетовому очиснику (15 хвилин).

Для виготовлення тонких плівок використовували водний розчин PEDOT:PSS, який складався з 1,3 мас.% комерційного PEDOT:PSS (0,5% PEDOT:0,8% PSS), розчиненого у воді. Нанесення плівок відбувалося методом спіноутінгу при 3000 об/хв, час нанесення 30 с. Після нанесення плівок їх відпалювали при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин.

Для створення омичного тилового контакту до кристала CdZnTe n-типу провідності використовували вплавлення індію, а для створення фронтального контакту до плівки PEDOT:PSS – провідний аерозоль на основі графіту.

Вольт-амперні характеристики гетероструктур вимірювали стандартним методом за допомогою високочутливого фемто-/пікоамперметра Keysight B2985A в поєднанні з вольтметром Agilent 34410A.

*Електричні властивості органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe.*

На рис. 3.23 зображено темнові вольт-амперні характеристики гібридних гетероструктур PEDOT:PSS/n-CdZnTe. Отримані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними властивостями з високим коефіцієнтом випрямлення. Оцінено висоту потенціального бар'єра  $\phi_0$

досліджуваного гетеропереходу при різних температурах (вставка до рис. 3.23).

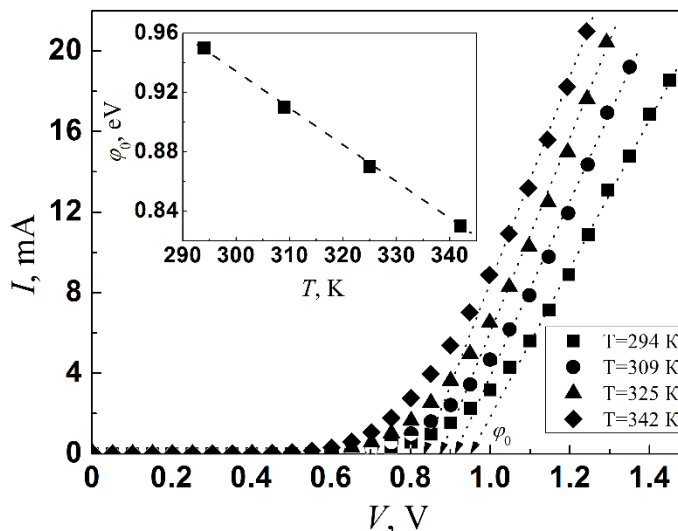


Рис. 3.23. Прямі вольт-амперні характеристики гетеропереходів органічно неорганічних гетероструктур PEDOT:PSS/n-CdZnTe при різних температурах. Вставка – температурна залежність висоти потенціального бар'єра

Встановлено, що температурна залежність висоти потенціального бар'єра органічно-неорганічних гетероструктур PEDOT:PSS/n-CdZnTe добре описується рівнянням 3.8. Температурний коефіцієнт висоти потенціального бар'єру, який визначений із нахилу температурної залежності висоти потенціального бар'єра  $\beta_\phi = 4.42 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ; значення висоти потенціального бар'єра досліджуваного гетеропереходу при абсолютному нулі температури дорівнює  $\phi_0(0) = 2,56 \text{ eV}$ .

Послідовний опір  $R_s$  та шунтуючий опір  $R_{sh}$  органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe визначали із залежності диференційного опору  $R_{dif}$  від прикладеної напруги (рис. 3.24).

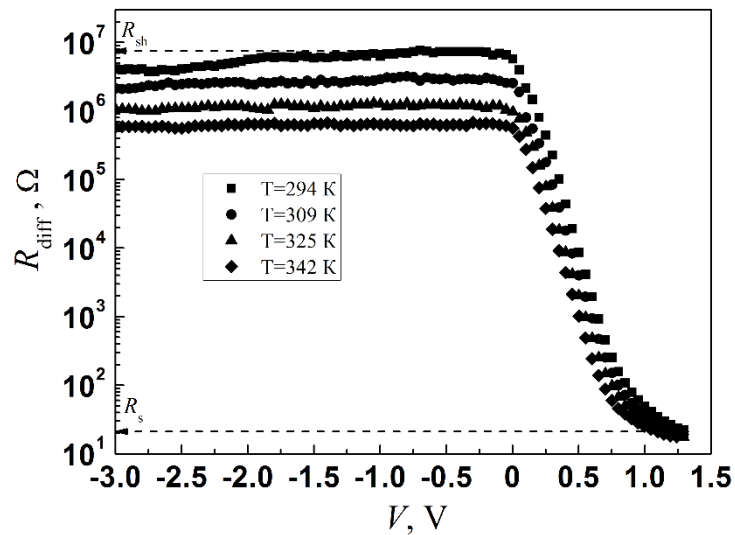


Рис. 3.24. Залежність диференційного опору органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe від прикладеного зміщення при різних температурах

З таблиці 3.2 наведено експериментально визначені параметри з рис. 3.23 та 3.24 для органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe.

Таблиця 3.2.

Основні параметри органічно-неорганічного гетеропереходу  
Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe

| $T, \text{ K}$ | $\varphi_0, \text{ eV}$ | $R_s, \text{ Ом}$ | $R_{sb}, \text{ Ом}$ | $RR_{V=1\text{В}}$ |
|----------------|-------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|
| 294            | 0.95                    | 23                | $6.7 \times 10^6$    | $4.2 \times 10^4$  |
| 309            | 0.91                    | 19                | $2.6 \times 10^6$    | $3.6 \times 10^4$  |
| 325            | 0.87                    | 17                | $1.03 \times 10^6$   | $3.6 \times 10^4$  |
| 342            | 0.83                    | 24                | $5.9 \times 10^5$    | $3.1 \times 10^4$  |

*Механізми струмопереносу органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe.*

Аналіз прямих гілок ВАХ органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe, побудованих у напівлогарифмічному масштабі (рис. 3.25), показав, що залежність  $\ln I = f(V)$  має дві прямі ділянки. Це свідчить про експоненційну залежність між струмом та напругою. Отримане

значення показника неідеальності  $n$  змінюється від 3,4 до 2,4 при збільшенні температури від 295 до 356 К ( $3kT/e < V < 0.4$  В) і  $n > 3$  ( $0,4 < V < 0.8$  В).

Температурна залежність показника неідеальності в діапазоні напруги  $3kT/e < V < 0,4$  В свідчить про те, що домінуючим механізмом струмопереносу є генераційно-рекомбінаційний механізм. Експериментально отримане відхилення коефіцієнта неідеальності від 2 може бути пояснене наявністю електрично активних поверхневих станів, розташованих на металургічному інтерфейсі гетеропереходу.

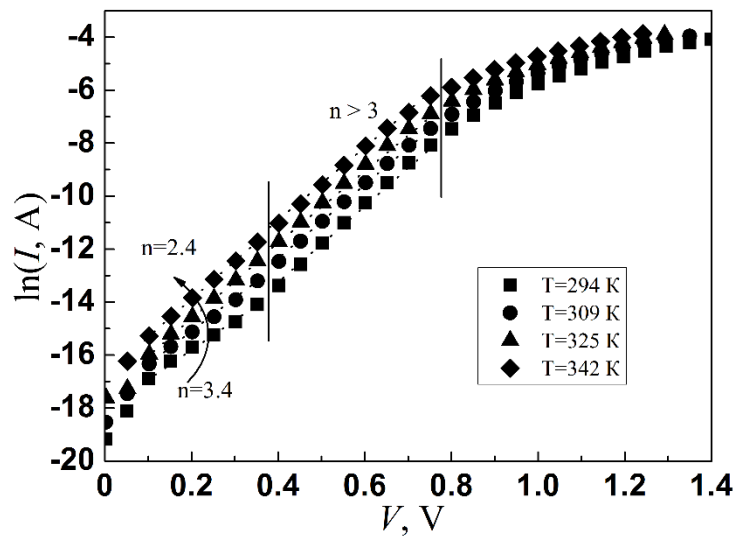


Рис. 3.25. Прямі гілки ВАХ органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe в напівлогарифмічних координатах при різних температурах

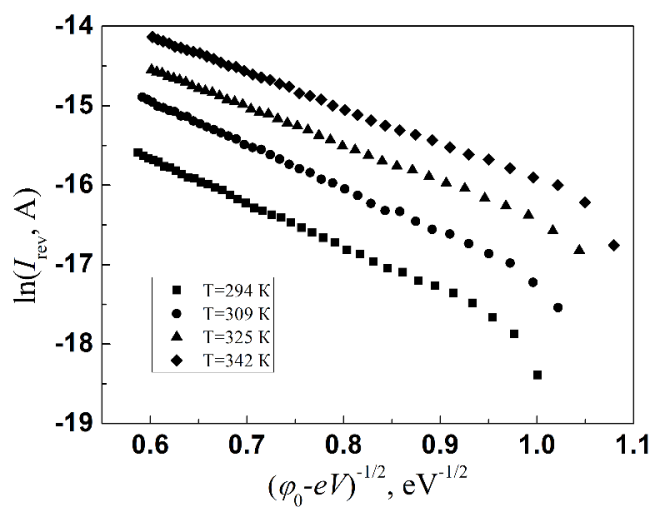


Рис. 3.26. Зворотні гілки ВАХ органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe в напівлогарифмічних координатах при різних температурах

У діапазоні напруги  $0.4 < V < 0.8$  В невеликий постійний нахил (велике значення показника неідеальності  $n > 3$ ) експериментальних залежностей  $\ln(I) = f(V)$  можна розглядати як доказ тунельного характеру механізму струмопереносу, що добре описується формулою Ньюмана для тунельного механізму струмопереносу (3.10).

Можна припустити, що механізми струмопереносу, встановлені під час прямого зміщення, будуть домінуючими також при зворотному зміщенні.

Аналіз механізмів переносу заряду через органічно-неорганічний гетероперехід Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe за зворотного зміщення показав, що залежність  $I_{\text{rev}}(V)$  добре описується в межах тунельної моделі переносу заряду. Зворотний тунельний струм описується рівнянням 3.11. Отже, згідно з рівнянням (3.11), апроксимація зворотних гілок ВАХ прямими лініями у системі координат  $\ln(I_{\text{rev}}) = f(\phi_0 - eV)^{-1/2}$  (рис. 3.26) свідчить про домінування тунельного механізму струмопереносу.

*Фотоелектричні властивості органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe*

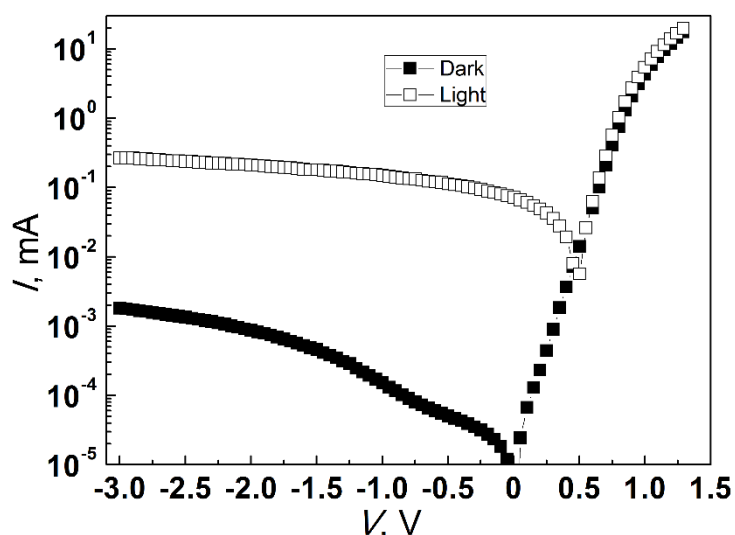


Рис. 3.27. Темнові та світлові ВАХ органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe в напівлогарифмічних координатах

На рис. 3.27 зображено темнові та світлові ВАХ органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe. Можна побачити, що при освітленні з інтенсивністю  $80 \text{ мВт/см}^2$  зворотний струм



збільшується порівняно з темним струмом. Гетероперехід має максимальну напругу холостого ходу  $V_{oc} = 0.5$  В та струм короткого замикання  $I_{sc} = 0.28$ мА/см<sup>2</sup>. Невеликі значення  $V_{oc}$  та  $I_{sc}$  можуть бути пов'язані з електричними диполями на гетероповерхні та рекомбінацією через поверхневі стани [151].

### **3.6. Виготовлення та дослідження фотодіодів на основі гетеропереходів типу діодів Шотткі графіт/n-CdZnTe**

Кадмій-цинк-телур (CdZnTe) широко використовується в детекторах рентгеновського і гамма-випромінювання. Детектори рентгеновського і гамма-випромінювання виготовляються на основі напівізолюючої підкладки CdZnTe з компенсацією хлором [152; 153]. Завдяки великій забороненій зоні (1,46-2,2 еВ), детектори на основі CdZnTe можуть працювати при кімнатних температурах [154–157]. Крім того, CdZnTe проявляє високу стійкість до впливу радіаційного випромінювання порівняно з Si, Ge, навіть CdTe [158–160]. З такими характеристиками CdZnTe може бути використаний не лише для створення детекторів рентгеновського і гамма-випромінювання, а й для фотодіодів із високою стійкістю до впливу високоенергетичного випромінювання для перетворення електромагнітних хвиль в електричні сигнали в ультрафіолетовому–видимому–близькоінфрачервоному спектральному діапазоні [161; 162].

Фотодіоди з високою стійкістю до впливу високоенергетичного випромінювання можуть бути використані в областях і жорстким іонізуючим випромінюванням, такими як космос [163]. У космосі фотодіоди піддаються дії високоенергетичних електронів і протонів, які спричиняють дефекти у функціональних шарах. Ці дефекти, зумовлені випромінюванням, створюють локалізовані стани в забороненій зоні, збільшуючи втрати через захоплення пастками та рекомбінацію [164]. Отже, розвиток фотодіодів, стійких до впливу випромінювання, потребує фотоактивного шару, що має внутрішню

стійкість до іонізуючого випромінювання. CdZnTe відповідає цим вимогам дуже добре.

В залежності від стехіометричного складу, кристали CdZnTe можуть мати р-тип або n-тип провідності зі значенням опору від 10 до  $10^{11}$  Ом·см [154; 157; 165; 166]. Отже, фотодіоди можна виготовляти як на основі підкладок CdZnTe р-типу, так і n-типу провідності [167–169]. Однак краще розробляти фотодіоди на основі CdZnTe n-типу з двох причин. По-перше, електрони, як основні носії заряду в n-CdZnTe, мають значно вищу рухливість, ніж "дірки" в р-CdZnTe, що зумовлює кращу швидкодію [170; 171]. По-друге, для формування омичного контакту з р-CdZnTe потрібний матеріал електрода з великою роботою виходу більше 6 еВ, що робить це завдання інженерно-матеріалознавчим завданням [172].

Тонкі шари графіту останнім часом успішно використовуються як функціональний шар "вікна" у приладах оптоелектроніки. Графіт широко використовується в ядерних реакторах, де він витримує великі дози нейтронного випромінювання [173; 174]. Установлено також, що графіт володіє високою стійкістю до гамма-променів і бомбардування протонами, що робить його відмінним радіаційно-стійким функціональним матеріалом для оптоелектронних пристроїв [26–28]. Тому сполучення графіту з n-CdZnTe в приладі фотодіода з контактом Шотткі дуже перспективне для розробки оптоелектронних пристроїв нового покоління, стійких до впливу високоенергетичного випромінювання.

У цьому дослідженні ми експериментально демонструємо можливість створення високоефективних фотодіодів із контактом Шотткі Графіт/CdZnTe шляхом напилення тонкого напівметалевого шару графіту за допомогою електронно-променевого випаровування на підготовленій підкладці n-CdZnTe і проведення детального дослідження їх фотоелектричних характеристик.

Фотодіоди Graphite/CdZnTe виготовлялися шляхом напилення тонкого плівкового шару графіту на свіжосколені кристалічні підкладки  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$

(розмір  $5 \times 5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>) за допомогою методу електронно-променевого випаровування в установці Leybold-Heraeus L560. Детальний опис процесу виготовлення діодів Шоттки Графіт/CdZnTe разом із параметрами кристалів n-CdZnTe і тонких плівок графіту можна знайти в попередніх працях [175; 176].

Виміри рентгенівської дифракції (XRD) монокристала CdZnTe проводилися за допомогою дифрактометра PANalytical X'Pert PRO з використанням коаксіальної трубки з кобальту ( $K_{\alpha 1} = 0,178901$  нм,  $K_{\alpha 2} = 0,179290$  нм) у геометрії Бреґга–Брентано та паралельного променя. Вольтамперні характеристики (ВАХ) пристроїв виміряли за допомогою напівпровідникового аналізатора параметрів (B1500A, Keysight) і сонячного симулятора (ORIEL Sol3A, Newport) зі стандартним спектром АМ 1,5 та інтенсивністю опромінення  $100$  мВт/см<sup>2</sup>. Криві ВАХ фотодіодів вимірювалися при різних інтенсивностях опромінення за допомогою набору нейтральних оптичних фільтрів (NEK01S, Thorlabs). Спектральний відгук вимірювали за допомогою системи вимірювання зовнішньої квантової ефективності (EQE) (ORIEL IQE 200, Newport). Швидкість відгуку вимірювали за допомогою швидкоперемикаючого світлодіода, функціонального генератора прямокутних сигналів (SDG6032X, Siglent) та осцилографа (SDS5032X, Siglent).

Вимірювання рентгенівської дифракції були проведені для оцінки якості фотоактивного напівпровідникового матеріалу. CdZnTe має кристалічну структуру типу цинкової обманки, яку можна описати як пару взаємопроникаючих гранцентованих кубічних підрешіток уздовж діагоналі куба, де атоми Cd (або Zn) займають одну підрешітку, а атоми Te – іншу [29].

Діаграма дифракції, отримана зі свіжорозділеної поверхні, показана на рис. 3.28 в лінійній шкалі інтенсивності. Виміри рентгенівської дифракції підтверджують, що зразок був орієнтований так, щоб напрямок (110) був нормальним до поверхні зразка. Не було виявлено слідів полікристалічних

структур. Із використанням закону Брегга визначена постійна решітки:  $a = 6,4851(3) \text{ \AA}$ .

Якість кристала додатково оцінена шляхом визначення мозаїчності кристала. У високороздільній діаграмі 2Theta-Omega відносно відхилення Omega одного кристала CdZnTe при кімнатній температурі показана на рис. 3.28, б. У вибраному діапазоні 2θ виявлено один вузький пік, який відповідає відбиванням (220). Для кращого аналізу мозаїчності ми використовували проєкцію на вісь Omega (вставка на рис. 3.28, а). У результаті отримано вузький пік із повною шириною на половину висоти (FWHM)  $0,3^\circ$  по відношенню до відхилення Omega (кут обертання), що свідчить про високу якість досліджуваних кристалів.

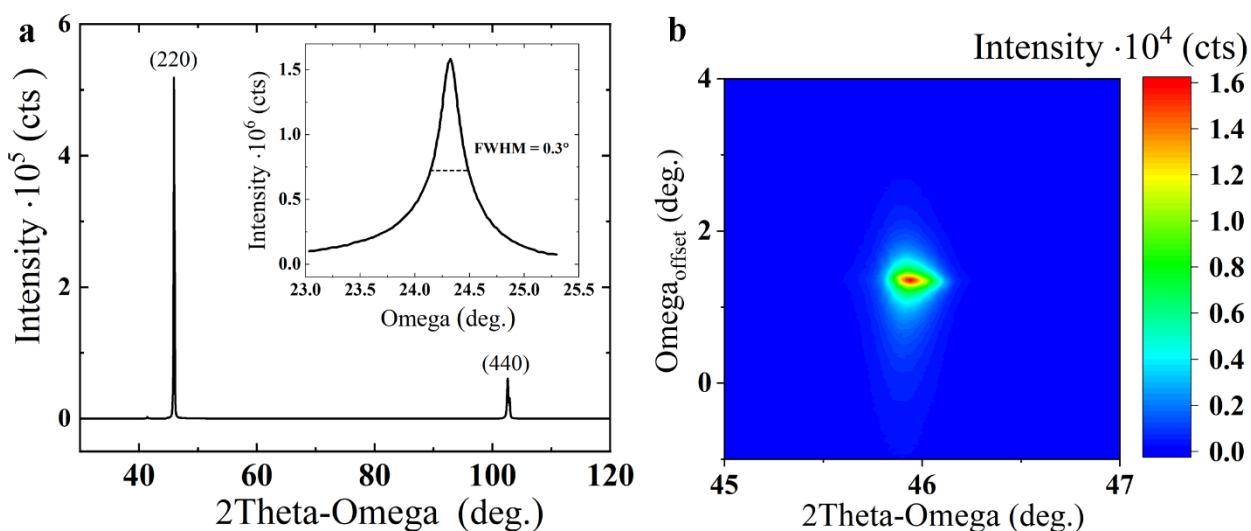


Рис.3.28. а) Діаграма дифракції рентгенівських променів монокристала CdZnTe, отримана зі свіжорозділеної поверхні; вставлений графік інтегральної інтенсивності в залежності від кута Omega (аналог вимірювання кривої обертання). б) Діаграма дифракції рентгенівських променів 2Theta-Omega проти зміщення Omega (карта) для піка (220), представлена у відносних одиницях відносно центру скану

Структура виготовлених фотодіодів зображена на рис. 3.29, а. На рис. 2.29, б показані темнові вольт-амперні характеристики фотодіодів, які демонструють яскраво виражені випрямні властивості з коефіцієнтом випрямлення RR приблизно  $10^4$  при  $V = \pm 0,7 \text{ В}$ . Значення шунтового опору ( $R_{sh} > 10^6 \text{ Ом}$ ) і послідовного опору ( $R_s < 5 \text{ Ом}$ ) визначаються з вольт-амперних

характеристик, які залежать від прикладеної напруги [177] (вставка на рис.3.29, б). Вольт-амперні характеристики фотодіодів при освітленні виміряні за різної інтенсивності світла від  $10^{-2}$  до  $100 \text{ мВт/см}^2$  (рис. 3.29, с). Лінійний динамічний діапазон (LDR), важлива характеристика фотодіода, визначається з вольт-амперних характеристик при освітленні, де фотострум лінійно залежить від інтенсивності світла. LDR кількісно визначає можливість фотодіодів адекватно реєструвати зміни інтенсивності світла й обчислюється за рівнянням [178]

$$\text{LDR} = 20 \log \frac{J_{max}}{J_{min}} \text{ (dB)} \quad (3.13)$$

де  $J_{max}$  і  $J_{min}$  – густина фотоструму, виміряна при максимальній і мінімальній інтенсивності світла, коли фотострум змінюється лінійно. LDR виготовлених фотодіодів дорівнює 77 дБ (рис. 3.29d), що більше, ніж у аналогічних фотодіодів на основі різних складних напівпровідників (див. табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Порівняння лінійного динамічного діапазону LDR, з різними фотодіодами та фотодетекторами на основі складних напівпровідників.

| Матеріал            | LDR, dB | Посилання |
|---------------------|---------|-----------|
| Графіт/CdZnTe       | 77      | Ця робота |
| InGaAs              | 66      | [179]     |
| GaN                 | 50      | [180]     |
| GaS:WS <sub>2</sub> | 73      | [181]     |
| PbS                 | 65      | [182]     |
| GeSn                | 78      | [183]     |

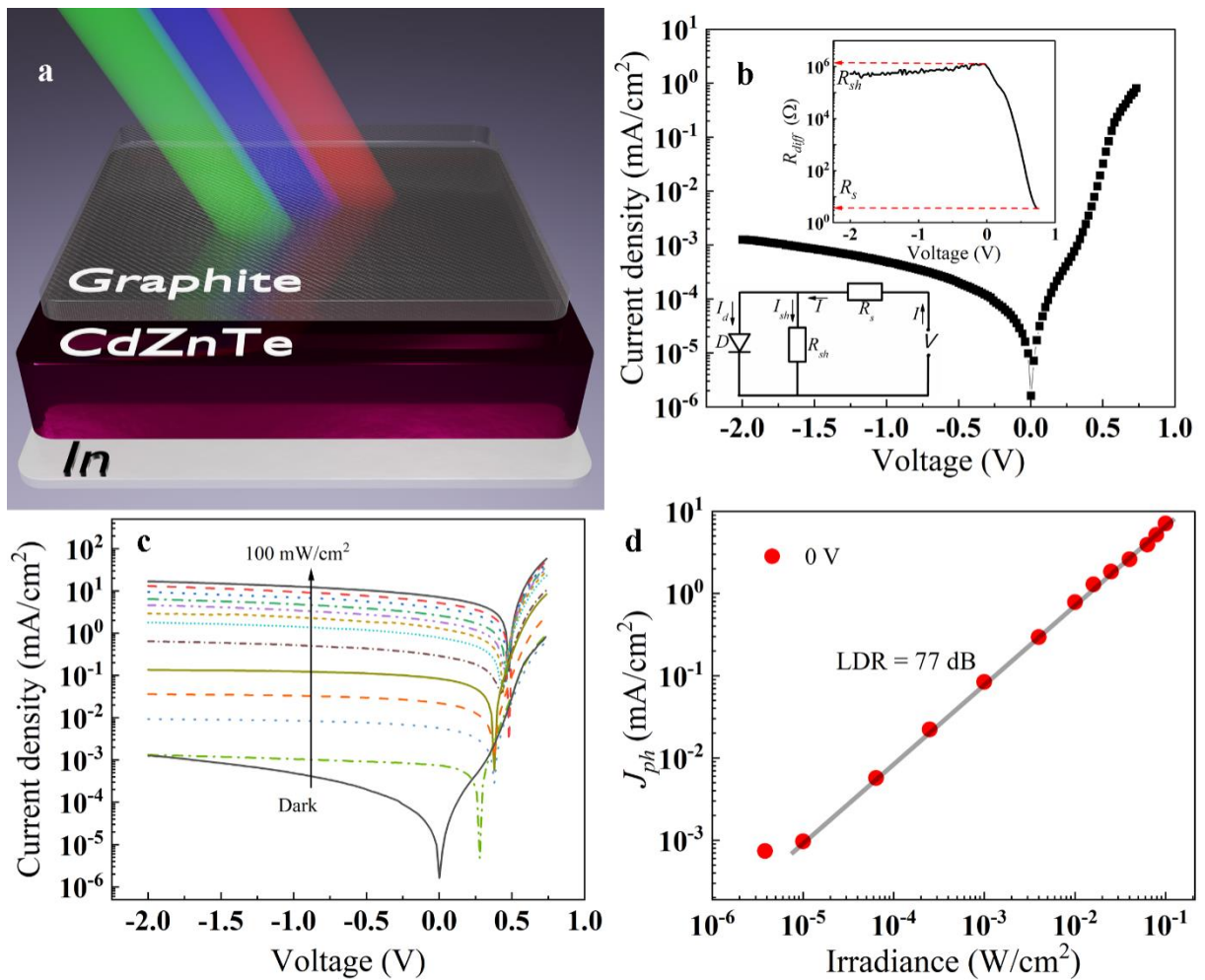


Рис.3.29. а – схематичне зображення фотодіода Графіт/CdZnTe; б – темнові вольт-амперні характеристики фотодіода Графіт/CdZnTe (вставка показує диференційний опір фотодіода від прикладеної напруги та еквівалентну електричну схему); с – світлові вольт-амперні характеристики; д – лінійний динамічний діапазон фотодіодів Графіт/CdZnTe

Енергетична структура фотодіода Шотткі Графіт/CdZnTe наведена на рис. 3.30. Енергетичну діаграму фотодіода Шотткі Графіт/CdZnTe побудовано на основі експериментально визначеної висоти потенційного бар'єра та значень енергетичних параметрів, узятих із літературних джерел [184].

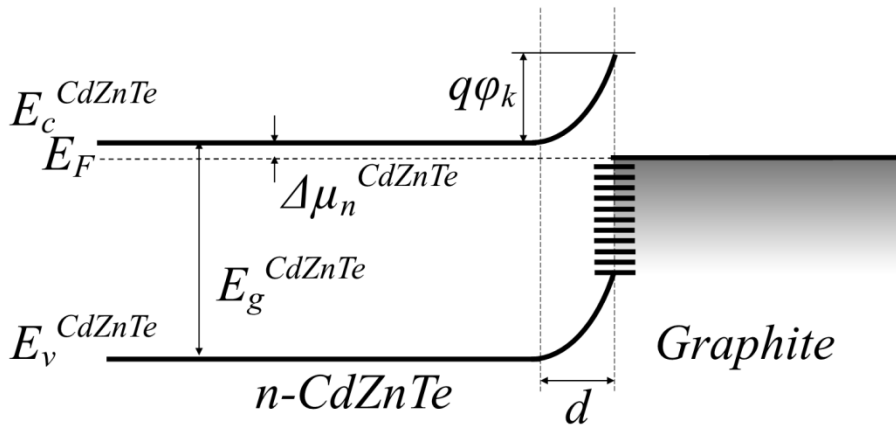


Рис. 3.30. Енергетична діаграма фотодіода Шоттки Графіт/CdZnTe:  $E_g^{CdZnTe} = 1.53$  eВ,

$$\Delta\mu_n \approx 0.14 \text{ eВ}, q\phi_k = 0.65 \text{ eВ}$$

Числове моделювання розподілу оптичного поля всередині функціональних шарів (графіт/CdZnTe/In) було виконано з урахуванням оптичних властивостей всіх шарів, таких як показник заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$  (рис. 3.31) та товщини всіх функціональних шарів [185; 186].

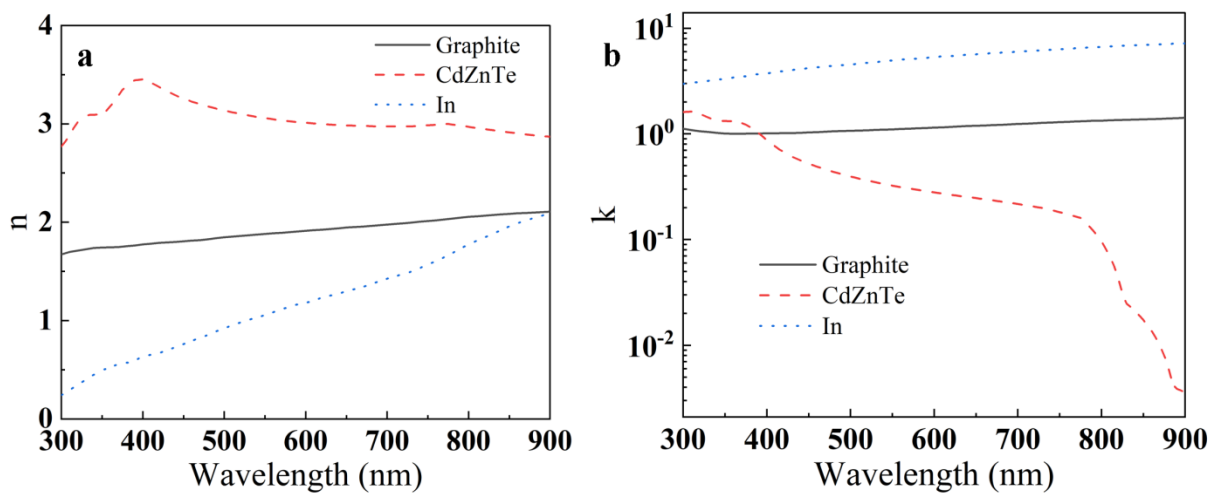


Рис. 3.31. Спектральні залежності показників заломлення  $n$  та коефіцієнтів поглинання  $k$  для всіх функціональних матеріалів у структурі фотодіода Графіт/CdZnTe [185; 186]

Швидкість генерації вільних носіїв заряду  $G(x, \lambda)$  кількісно визначає фотогенерацію вільних електронно-діркових пар в активному шарі під час

освітлення [187]. Моделювання показує, що більша частина електронно-діркових пар генерується в приповерхневому шарі CdZnTe товщиною до 0,5мкм (див. рис. 3.32, а), що добре корелює з товщиною ОПЗ ( $W = 0.44$  мкм), яка визначалася з аналізу вольт-фарадних характеристик фотодіода. Оскільки більшість електронно-діркових пар генерується в області ОПЗ, то немає необхідності її розширювати за рахунок зворотного зовнішнього зміщення. Тому найкращим режимом роботи таких фотодіодів є фотогальванічний режим (без прикладеного зовнішнього зміщення). Більше того, фотодіоди, які працюють у фотогальванічному режимі можуть бути використані для довготривалих процесів із низьким споживанням енергії на відстані [188–191]. Отже далібудемо аналізувати більш детально роботу запропонованих фотодіодів Графіт/CdZnTe з контактом Шотткі в фотогальванічному режимі роботи.

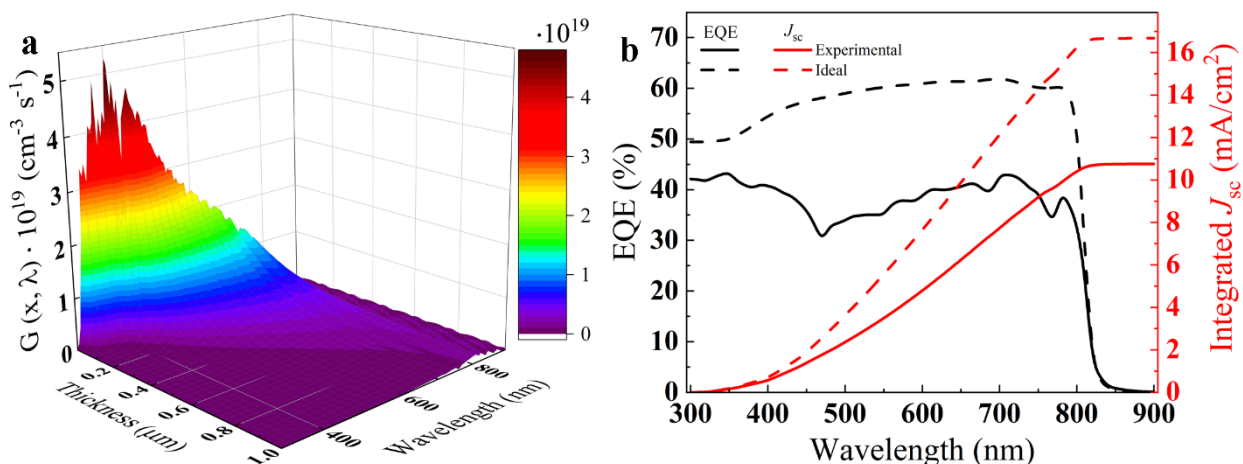


Рис. 3.32. а – швидкість генерації  $G(x, \lambda)$  у шарі CdZnTe в залежності від довжини хвилі та товщини активного шару за умови освітлення спектром AM1.5G; б – спектри зовнішньої квантової ефективності (EQE) та інтегрована густина струму короткого замикання  $J_{sc}$  фотодіодів Графіт/CdZnTe

При аналізі спектральних характеристик фотодіодів у фотогальванічному режимі роботи зовнішню квантову ефективність (EQE)



слід розглядати в умовах короткого замикання [192]. EQE визначається як відношення кількості фотогенерованих носіїв заряду до кількості падаючих фотонів заданої довжини хвилі й обчислюється за таким рівнянням [193]:

$$EQE = \frac{J_{ph}(\lambda) h\nu}{I(\lambda) q}, \quad (3.14)$$

$J_{ph}$  – густина фотоструму;  $I(\lambda)$  – інтенсивність падаючого світла певної довжини хвилі;  $q$  – елементарний заряд,  $h\nu$  – енергія фотону падаючого монохроматичного світла. Ідеальна EQE, припускаючи 100% витягування фотогенерованих носіїв заряду, була розрахована на основі швидкості генерації  $G(x, \lambda)$  (рис. 3.32, а), визначеної за результатами числового моделювання, використовуючи рівняння [185]

$$EQE = \frac{\int_0^L G(x, \lambda) dx}{I(\lambda)} h\nu. \quad (3.15)$$

На рис. 3.32, б показана EQE, розрахована за допомогою рівняння (3.15), та експериментально виміряна EQE без зовнішньої напруги. Можна побачити, що фотодіоди фоточутливі в широкому спектральному діапазоні до 820 нм. Довговальовий край EQE добре корелює з забороненою зоною CdZnTe, а коротковальовий край EQE відсутній, оскільки графіт, як напівметал, не має краю власного поглинання (див. рис. 3.33). Подібно до цього, фотодіоди з контактом Шотткі на основі графену не проявляють коротковальового краю на спектрах їх EQE [190; 194–196]. Зазначимо, що спектральний діапазон фоточутливості стандартних гетеропереходів на основі CdTe або CdZnTe обмежений на діапазоні 300–500 нм унаслідок залежності від "віконних" напівпровідникових матеріалів [197]. Фотодіоди з контактом Шотткі Графіт/CdZnTe залишаються фоточутливими при коротших довжинах хвиль, виходячи за межі спектрального діапазону нашого спектрометра EQE. Максимальне значення EQE (60% - ідеальне та 40% - виміряне) досягається при 720 нм. Була також розрахована інтегрована

густота струму короткого замикання  $J_{sc}$  на основі експериментального спектра EQE для стандартного освітлення АМ 1,5 (див. рис. 3.32, б). Розраховане значення інтегрованого експериментального  $J_{sc}$  добре корелює з вольт-амперними характеристиками при освітленні сонячним симулятором АМ 1,5 з інтенсивністю  $100 \text{ мВт/см}^2$  (рис.3.29, с).

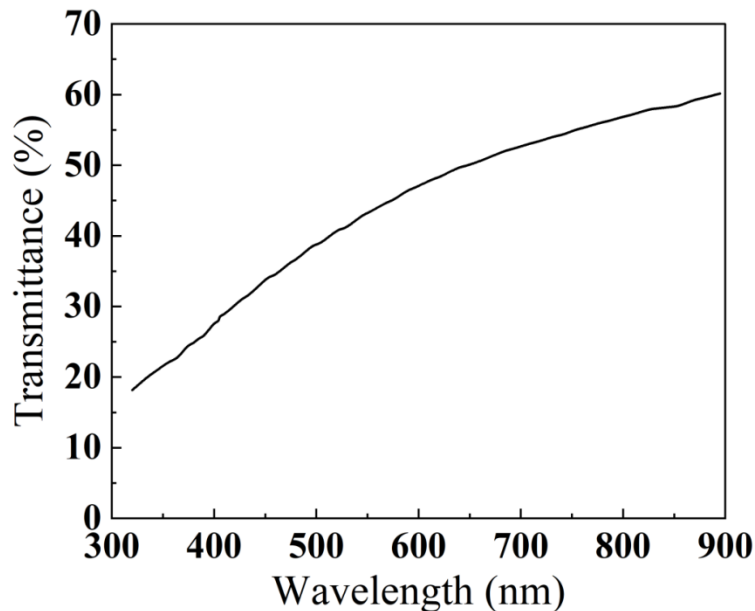


Рис. 3.33. Спектр пропускання тонкого плівкового графіту.

На рис. 3.34 зображені спектральні залежності чутливості та детективності фотодіода у фотогальванічному режимі роботи. Спектральний відгук  $R$ , який показує, скільки фотоструму може бути згенеровано на один ват падаючого монохроматичного світла, обчислюється з рівняння (3.16), а детективність  $D^*$ , яка визначає здатність фотодіода вимірювати слабкі оптичні сигнали на рівні шуму, описується рівнянням (3.17)[198]:

$$R = q \frac{EQE}{h\nu}, \quad (3.16)$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{i_{thermal}} = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{\frac{4kT}{R_{sh}}}}. \quad (3.17)$$

Тут  $A=0.12 \text{ см}^2$  – активна площа фотодіода;  $i_{\text{thermal}} = 9.5 \text{ pA/Hz}^{1/2}$  – струм теплового шуму;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура;  $R_{sh}$  – шунтуючий опір.

Максимальні значення  $R$  і  $D^*$  спостерігаються при довжині хвилі 720 нм і дорівнюють 0,25 А/Вт та  $6,5 \times 10^{11}$  Джонсів відповідно. Одержані значення  $R$  і  $D^*$  знаходяться на рівні з кращими фотодіодами, які були виготовлені на основі гетеропереходів із використанням фотоактивного шару CdZnTe [199–201].

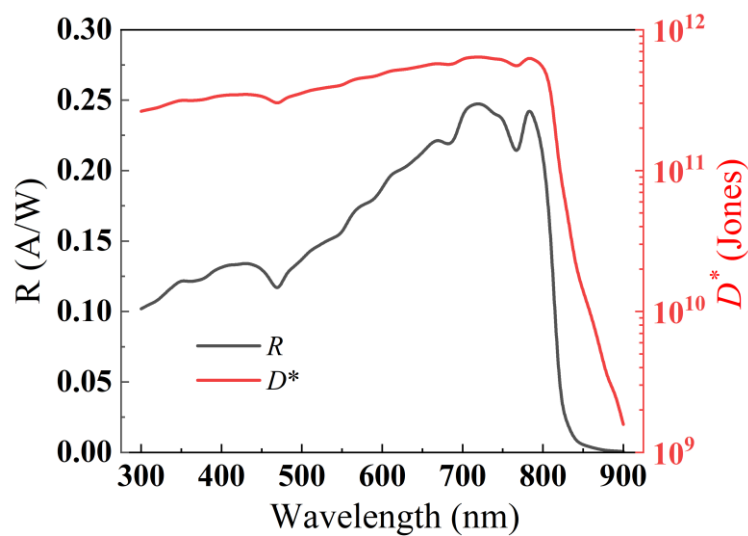


Рис. 3.34. Спектри чутливості та детективності фотодіодів графіт/CdZnTe

Режим роботи фотодіода при зворотній напрузі показано для порівняння на рис. 3.35.

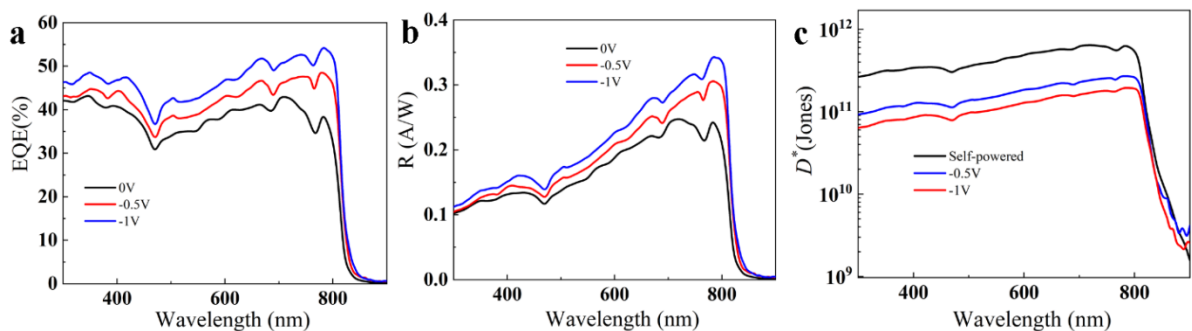


Рис. 3.35. а – спектральні залежності EQE фотодіодів Графіт/CdZnTe; б, с – спектральні залежності чутливості  $R$  та детективності  $D^*$  фотодіодів Графіт/CdZnTe відповідно

Значення EQE фотодіодів Графіт/CdZnTe дещо збільшуються зі зростанням зворотного зміщення (див. рис. 3.35, а). Відгук збільшується разом зі зростанням зворотного зміщення завдяки збільшенню EQE і досягає максимального значення 0,34 А/Вт при довжині хвилі 780 нм та зворотному зміщенні -1 В (див. рис. 3.35, б).

Детективність  $D^*$  фотодіодів Графіт/CdZnTe у фотодіодному режимі роботи, тобто з прикладеним зворотним зміщенням, розраховується за формулою [202]

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2qI_d}} = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}}, \quad (3.18)$$

де  $A$  – активна площа фотодіода, а  $I_d$  – зворотний темновий струм. На рис. 3.35, с наведено залежність  $D^*$  від зворотного зміщення, яка зменшується при зворотному зміщенні через зростання темного струму зі збільшенням величини зворотного зміщення.

Ще одна важлива характеристика фотодіодів – це їх швидкість реакції на швидкозмінні оптичні сигнали, яка визначає можливість використання фотодіодів при високих частотах зміни оптичних сигналів. Швидкість фотовідгуку фотодіодів Графіт/CdZnTe виміряно під час прямокутних імпульсів світла від синього світлодіода (див. рис.3.36, а). Виготовлені фотодіоди Графіт/CdZnTe проявили дуже високу швидкість фотовідповіді [162; 203] з часами наростання  $t_r$  і спадання  $t_f$ , які дорівнюють 1,2 і 7,2 мкс відповідно. Нормалізований фотострумний сигнал у залежності від різних частот модуляції світла показано на рис.3.36, б. Вихідний сигнал фотодіодів приглушується до -3 дБ при частоті 233 кГц. Це означає, що ці фотодіоди правильно функціонуватимуть при частоті імпульсного освітлення до 233кГц [204].

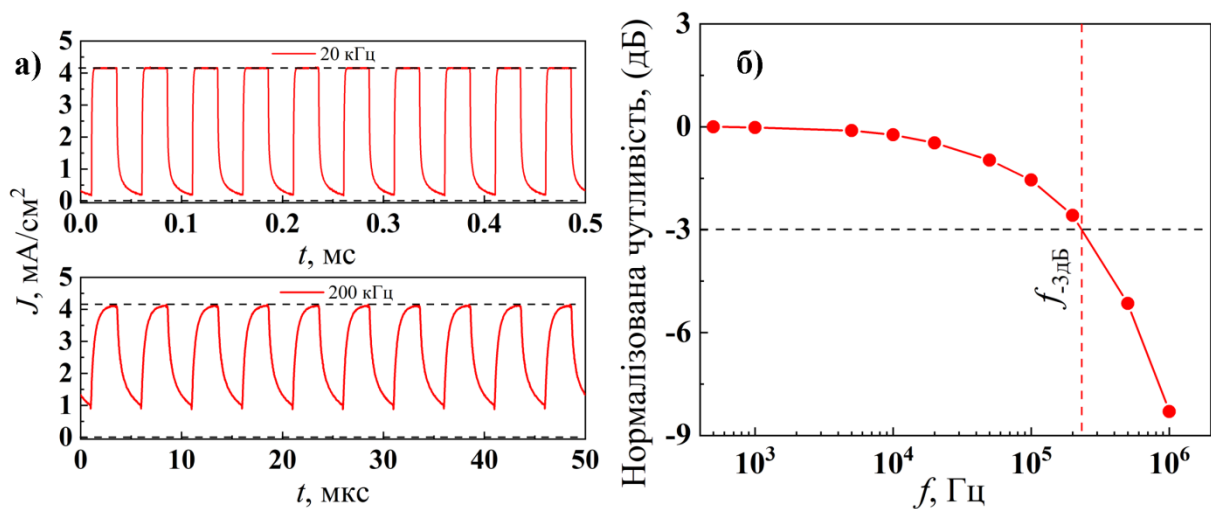


Рис. 3.36. а – фоточутливість фотодіодів Графіт/CdZnTe при різних частотах модуляції світла; б – нормалізована чутливість фотодіодів графіт/CdZnTe як функція від частоти

І на закінчення, для зручності основні параметри фотодіодів Графіт/CdZnTe наведені в табл. 3.4, як це вказано виробниками в технічному паспорті фотодіодів.

Таблиця 3.4.

Параметри фотодіода Графіт/CdZnTe при 293 К

|                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| Діапазон довжин хвиль          | 300 – 820 нм               |
| Пікова довжина хвилі           | 720 нм                     |
| LDR при 0 В                    | 77 dB                      |
| Чутливість при 0 В і 720 нм    | 0.25 А/Вт                  |
| Детективність при 0 В і 720 нм | $6.5 \times 10^{11}$ Jones |
| Площа                          | 0.12 см <sup>2</sup>       |
| Час наростання/спаду при 0 В   | 1.2/7.2 мкс                |
| Струм теплового шуму           | 9,5 pA/Hz <sup>1/2</sup>   |

Усі ці параметри знаходяться на рівні кращих аналогів [199–201; 205–208]. Порівняння вимірних та ідеальних спектрів EQE вказує на великий потенціал подальшого поліпшення характеристик фотодіода шляхом зменшення втрат рекомбінації в області зниження в CdZnTe фотоактивного

шару та на інтерфейсі Graphite/CdZnTe. Оскільки запропоновані фотодіоди складаються лише з радіаційно стійких матеріалів (графіт і CdZnTe), вони перспективні для використання в космосі або інших областях із високим рівнем іонізуючої радіації. Радіаційна стійкість перед різними типами іонізуючої радіації як додаткова характеристика фотодіодів Графіт/CdZnTe потребує детального подальшого дослідження.

### Висновки до третього розділу

1. Отримано тонкі плівки графіту методом “Олівець-на-напівпровіднику”, досліджено їх структурні, оптичні та електричні властивості. Показано, що нарисовані плівки графіту володіють вищим питомим опором, ніж об’ємні зразки (стержні олівців), з яких вони були виготовлені, що зумовлено розмірними ефектами. Встановлено, що опір плівок зростає при зростанні твердості використаних олівців, що спричинено зростанням кількості домішки в графіті глини, яка є діелектриком. Встановлено, що зростання твердості олівця призводить до зростання пропускання, що викликано збільшенням вмісту оксидних матеріалів у нарисованих плівках (вони мають велику ширину забороненої зони, а отже, і більше пропускання).

2. Запропоновано простий, економічний і безпечний метод отримання високоякісного графену за допомогою кухонного блендера, який підходить для масштабного виробництва. Отримані результати підтвердили, що пластівці графіту успішно відшаровуються протягом 150 хвилин механічного впливу у водному розчині полівінілпіролідону (для утворення графену декількох шарів).

3. За допомогою методу електронно-променевого випаровування виготовлено фоточутливі діоди Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною плівок графіту: структура №1  $d = 25$  нм, структура №2  $d = 40$  нм. Встановлено, що виготовлені діоди Шотткі графіт/n-Si володіють висотою потенціального бар’єра: для структури №1  $\varphi_0 = 0,46$  еВ, для структури №2  $\varphi_0$

= 0,56 eВ. При прямих зміщеннях домінуючі механізми струмопереносу гарно описуються в рамках генераційно-рекомбінаційної моделі. Із досліджень освітлених ВАХ випливає, що такі діоди Шоттки є фоточутливі. При освітленні на зразок білим світлом з інтенсивністю  $80 \text{ мВт/см}^2$ , зворотний струм  $I_{light}$  більший від величини струму в темряві  $I_{dark}$  практично на два порядки для структури з меншою товщиною плівки, а для структури з більшою товщиною плівки – збільшується тільки на один порядок.

4. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe, утвореного нанесенням тонких плівок PEDOT:PSS на підкладках CdZnTe. Вивчено температурні залежності висоти потенціального бар'єру та послідовного опору органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe. Домінуючі механізми струмопереносу через органічно-неорганічні гетеропереходи Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe визначено як генерація-рекомбінація через поверхневі стани та тунельний механізм при прямому зміщенні. Зворотний струм через гетеропереходи підпорядковується тунельним процесам.

5. Запропоновано новий фотодіод Шоттки Графіт/CdZnTe для роботи у фотогальванічному режимі в ультрафіолетовому (UV), видимому (vis) і ближньому інфрачервоному (NIR) діапазонах на основі матеріалів, які відомі своєю високою радіаційною стійкістю. Висвітлено їх фотоелектричні параметри. Для виготовлення фотодіодів Графіт/CdZnTe використано стандартну, недорогу та легко масштабовану методику нанесення функціонального шару графіту методом електронно-променевого напилення на свіжосколені підкладки n-CdZnTe. Показано, що виготовлені фотодіоди Графіт/CdZnTe виявляють добру фоточутливість у широкому спектральному діапазоні від глибокого УФ до ближнього інфрачервоного і мають такі фотоелектричні параметри: LDR 77 дБ; максимальна чутливість  $R = 0,25 \text{ А Вт}^{-1}$ ; детективність  $D^* = 6,5 \times 10^{11}$  Джонсів та дуже короткі часи наростання та спаду струму ( $t_r/t_f = 1,2/7,2 \text{ мкс}$ ).

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Виготовлено тонкі плівки CuO методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі. Визначено елементний склад тонких плівок CuO. Показано розподіл на поверхні елементів, які входять до складу цих плівок, встановлено, що розмір зерен для плівок, отриманих при нижчій температурі підкладки  $D$ , становить  $\sim 16$  нм, а для плівок отриманих при вищій температурі –  $D \sim 26$  нм. На основі незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання визначено оптичну ширину забороненої зони для двох зразків екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  на вісь  $h\nu$ . Для зразка CuO №1  $E_g^{op} = 1,62$  еВ; для зразка CuO №2  $E_g^{op} = 1,65$  еВ. Для тонких плівок CuO № 2 також використано конвертний метод для визначення основних оптичних коефіцієнтів  $E_g^{op} = 1,72$  еВ, отримані значення  $E_g^{op}$ , визначені двома методами, добре корелюють між собою. З дослідження електричних властивостей встановлено, що температурні залежності електричного опору для тонких плівок CuO мають напівпровідниковий характер, тобто опір зменшується при збільшенні  $T$ . Чотиризондовим методом визначено величини поверхневого опору плівок: зразок №1-  $\rho = 18,69$  кОм/□, зразок № 2 -  $\rho = 5,96$  кОм/□.

2. Методом спреї-піролізу при температурі  $T_s = 350$  °С 0.2 М водного розчину солі двохлористої міді  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  отримано тонкі плівки CuO р-типу електропровідності товщиною до 0,3 мкм із близьким до оптимального для фотоперетворювачів оптичним значенням ширини забороненої зони  $E_g = 1,54$  еВ.

3. Розраховано швидкість генерації вільних носіїв заряду  $G(x,\lambda)$  в активному шарі сонячного елемента Графіт/CuO/Ni при освітленні в залежності від довжини хвилі та товщини активного шару з врахуванням запропонованої архітектури сонячних елементів Графіт/CuO/Ni. Встановлено, що в короткохвильовій частині спектра (300-700 nm) найбільша швидкість фотогенерації електронно-діркових пар у приповерхневому шарі CuO товщиною  $\sim 200$  нм. Натомість у довгохвильовій області спектра (700-



850 nm) електронно-діркові пари фотогенеруються по всій товщині CuO, що підтверджує доцільність використання товщини CuO навіть 500 нм. Показано, що запропоновані сонячні елементи Графіт/CuO/Ni можуть мати широкий діапазон високої світлочутливості від 300 до 900 нм, а максимальні значення EQE досягають більше 70 % при довжині хвилі 450 нм. На основі напівемпіричної моделі розраховано світлові ВАХ запропонованих сонячних елементів і з'ясовано, що такі сонячні елементи можуть мати такі максимальні фотоелектричні параметри: густина струму короткого замикання  $J_{sc} = 20,4 \text{ mA/cm}^2$ ; напруга холостого ходу  $V_{oc} = 1,39 \text{ V}$ ; коефіцієнт заповнення ВАХ  $FF = 0,88$ , максимальна ефективність фотоелектричного перетворення  $PCE = 25.5 \%$ . Хоча такий підхід не враховує складні процеси рекомбінації, зокрема втрати через поверхневі та об'ємні механізми рекомбінації за допомогою пасток, проте він засвідчує максимальну ефективність сонячних елементів, виготовлених на основі структури Графіт/CuO/Ni.

4. Доведено, що отримані тонкі плівки графіту методом "Олівець-на-напівпровіднику" володіють вищим питомим опором порівняно з об'ємними зразками (стержнями олівців), з яких вони були виготовлені. Це пояснюється розмірними ефектами. З'ясовано, що опір плівок збільшується зі зростанням твердості використаних олівців через збільшення кількості домішок глини в графіті, яка є діелектриком. Установлено також, що зі збільшенням твердості олівця збільшується пропускання, зумовлене зростанням вмісту оксидних матеріалів у нарисованих плівках, які мають велику ширину забороненої зони, а отже, більше пропускають електричний струм.

5. Запропоновано простий, економічний і безпечний метод отримання високоякісного графену за допомогою кухонного блендера, який підходить для масштабного виробництва. Отримані результати підтвердили, що пластівці графіту можна успішно відшарувувати протягом 150 хвилин механічного впливу у водному розчині полівінілпіролідону, щоб утворити графен кількох шарів.

6. За допомогою методу електронно-променевого випаровування виготовлено фоточутливі діоди Шотткі графіт/n-Si з різною товщиною плівок графіту: структура №1  $d = 25$  нм, структура №2  $d = 40$  нм. Установлено, що виготовлені діоди Шотткі графіт/n-Si володіють такою висотою потенціального бар'єра: для структури № 1  $\varphi_0 = 0,46$  еВ, для структури № 2  $\varphi_0 = 0,56$  еВ. При прямих зміщеннях домінуючі механізми струмопереносу гарно описуються в рамках генераційно-рекомбінаційної моделі. Дослідженнями освітлених ВАХ доведено, що такі діоди Шотткі фоточутливі. При освітленні зразка білим світлом з інтенсивністю  $80 \text{ мВт/см}^2$  зворотний струм  $I_{light}$  більший від величини струму в темряві  $I_{dark}$  практично на два порядки для структури з меншою товщиною плівки, а для структури з більшою товщиною плівки – зростає тільки на один порядок.

7. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe, утвореного нанесенням тонких плівок PEDOT:PSS на підкладки CdZnTe. Були досліджені температурні залежності висоти потенціального бар'єра та послідовного опору органічно-неорганічного гетеропереходу Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe. Домінуючі механізми струмопереносу через органічно-неорганічні гетеропереходи Графіт/PEDOT:PSS/n-CdZnTe визначено як генерація-рекомбінація через поверхневі стани та тунельний механізм при прямому зміщенні. Зворотний струм через гетеропереходи підпорядковується тунельним процесам.

8. Запропоновано новий фотодіод Шотткі Графіт/CdZnTe для роботи у фотогальванічному режимі на ультрафіолетовому (UV), видимому (vis) та ближньому інфрачервоному (NIR) діапазонах на основі матеріалів, відомих своєю високою радіаційною стійкістю. Досліджено їх фотоелектричні параметри. Для виготовлення фотодіодів Графіт/CdZnTe використано стандартну, недорогу та легко масштабовану методику нанесення функціонального шару графіту методом електронно-променевого напилення на свіжосколені підкладки n-CdZnTe. Виготовлені фотодіоди Графіт/CdZnTe

виявили добру фоточутливість у широкому спектральному діапазоні (від глибокого УФ до ближнього ІЧ) і мають такі фотоелектричні параметри: LDR 77 дБ; максимальна чутливість  $R = 0,25 \text{ А Вт}^{-1}$ ; детективність  $D^* = 6,5 \times 10^{11}$  Джонсів; дуже короткі часи наростання та спаду струму ( $t_r/t_f = 1,2/7,2$  мкс).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhao, J., Chi, Z., Yang, Z., Chen, X., Arnold, M.S., Zhang, Y., Xu, J., Chi, Z., Aldred, M.P.: Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devices. *Nanoscale*. 10, 5764–5792 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7NR09472H>
2. Wang, C., Cheng, R., Liao, L., Duan, X.: High performance thin film electronics based on inorganic nanostructures and composites. *Nano Today*. 8, 514–530 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.08.001>
3. Baisnab, D.K., Mukherjee, S., Das, S.: Chapter 7 - A short review on inorganic thin films from device perspective. In: Das, S. and Dhara, S. (eds.) *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*. pp. 231–275. Elsevier (2021)
4. Siciliano, P.: Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 70, 153–164 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00585-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00585-2)
5. Bonifacio, V.D.B., Pires, R.F.: Photodiodes: Principles and recent advances. *Journal of Materials NanoScience*. 6, 38–46 (2019)
6. Alajlani, Y., Alaswad, A., Placido, F., Gibson, D., Diyaf, A.: Inorganic Thin Film Materials for Solar Cell Applications. In: Olabi, A.-G. (ed.) *Encyclopedia of Smart Materials*. pp. 386–399. Elsevier, Oxford (2018)
7. Liang, Z., Liu, M., Shen, L., Lu, L., Ma, C., Lu, X., Lou, X., Jia, C.-L.: All-Inorganic Flexible Embedded Thin-Film Capacitors for Dielectric Energy Storage with High Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11, 5247–5255 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18429>
8. Eslamian, M.: Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. *Nano-Micro Lett*. 9, 3 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0106-4>
9. Dai, M.-K., Lian, J.-T., Lin, T.-Y., Chen, Y.-F.: High-performance transparent and flexible inorganic thin film transistors: a facile integration of graphene

- nanosheets and amorphous InGaZnO. *J. Mater. Chem. C.* 1, 5064–5071 (2013). <https://doi.org/10.1039/C3TC30890A>
10. Al-Kuhaili, M.F.: Characterization of thin films produced by the thermal evaporation of silver oxide. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 2847 (2007). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/9/027>
  11. Ghoshtagore, R.N.: Mechanism of CVD Thin Film SnO<sub>2</sub> Formation. *J. Electrochem. Soc.* 125, 110 (1978). <https://doi.org/10.1149/1.2131373>
  12. Musil, J., Baroch, P., Vlček, J., Nam, K.H., Han, J.G.: Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films.* 475, 208–218 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041>
  13. George, J., Menon, C.S.: Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films. *Surface and Coatings Technology.* 132, 45–48 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00726-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00726-X)
  14. Perednis, D., Gauckler, L.J.: Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *J Electroceram.* 14, 103–111 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
  15. Wolf, S.D., Descoeurdes, A., Holman, Z.C., Ballif, C.: High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green.* 2, 7–24 (2012). <https://doi.org/10.1515/green-2011-0018>
  16. Liu, Y., Li, Y., Wu, Y., Yang, G., Mazzarella, L., Procel-Moya, P., Tamboli, A.C., Weber, K., Boccard, M., Isabella, O., Yang, X., Sun, B.: High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 142, 100579 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100579>
  17. Mitchell, K.W., Fahrenbruch, A.L., Bube, R.H.: Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction solar cell. *Journal of Applied Physics.* 48, 4365–4371 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.323429>
  18. Baturay, Ş.: Conversion from p- to n-Type Conductivity in CuO Thin Films Through Zr Doping. *J. Electron. Mater.* 51, 5644–5654 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09836-9>

19. Živković, A., de Leeuw, N.H.: Exploring the formation of intrinsic  $p$ -type and  $n$ -type defects in CuO. *Phys. Rev. Mater.* 4, 074606 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.074606>
20. Baturay, Ş., Tombak, A., Batibay, D., Ocak, Y.S.:  $n$ -Type conductivity of CuO thin films by metal doping. *Applied Surface Science.* 477, 91–95 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.004>
21. Gupta, D., Meher, S.R., Illyaskutty, N., Alex, Z.C.: Facile synthesis of Cu<sub>2</sub>O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties. *Journal of Alloys and Compounds.* 743, 737–745 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.181>
22. Shibasaki, S., Honishi, Y., Nakagawa, N., Yamazaki, M., Mizuno, Y., Nishida, Y., Sugimoto, K., Yamamoto, K.: Highly transparent Cu<sub>2</sub>O absorbing layer for thin film solar cells. *Applied Physics Letters.* 119, 242102 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0072310>
23. Yatskiv, R., Brus, V.V., Verde, M., Grym, J., Gladkov, P.: Electrical and optical properties of graphite/ZnO nanorods heterojunctions. *Carbon.* 77, 1011–1019 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.017>
24. Brus, V.V., Maryanchuk, P.D., Ilashchuk, M.I., Rappich, J., Babichuk, I.S., Kovalyuk, Z.D.: Graphitic carbon/ $n$ -CdTe Schottky-type heterojunction solar cells prepared by electron-beam evaporation. *Solar Energy.* 112, 78–84 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.11.023>
25. Brus, V.V., Maryanchuk, P.D.: Photosensitive Schottky-type heterojunctions prepared by the drawing of graphite films. *Applied Physics Letters.* 104, 173501 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4872467>
26. Simos, N., Nocera, P., Zhong, Z., Zwaska, R., Mokhov, N., Misek, J., Ammigan, K., Hurh, P., Kotsina, Z.: Proton irradiated graphite grades for a long baseline neutrino facility experiment. *Phys. Rev. Accel. Beams.* 20, 071002 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.20.071002>

27. Maruyama, T., Harayama, M.: Neutron irradiation effect on the thermal conductivity and dimensional change of graphite materials. *Journal of Nuclear Materials*. 195, 44–50 (1992). [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90362-O](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90362-O)
28. Wang, Y., Feng, Y., Mo, F., Qian, G., Chen, Y., Yu, D., Wang, Y., Zhang, X.: Influence of irradiation upon few-layered graphene using electron-beams and gamma-rays. *Appl. Phys. Lett.* 105, 023102 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4890379>
29. Kamyabi, M.A., Hajari, N., Moharramnezhad, M.: A promising sensitive electrochemiluminescence hydrogen peroxide sensor based on incorporated CuO nanostructures on 3-D Ni foam. *Chem. Pap.* 75, 5387–5401 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01584-0>
30. Taqi, M.: A Review on Green Synthesis of Cu and CuO Nanomaterials for Multifunctional Applications – Material Science Research India, <http://www.materialsciencejournal.org/vol15no3/a-review-on-green-synthesis-of-cu-and-cuo-nanomaterials-for-multifunctional-applications/>
31. Wu, F., Harper, B.J., Crandon, L.E., Harper, S.L.: Assessment of Cu and CuO nanoparticle ecological responses using laboratory small-scale microcosms. *Environ. Sci.: Nano.* 7, 105–115 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9EN01026B>
32. Su, Y., Liu, T., Zhang, P., Zheng, P.: CuO nanowire arrays synthesized at room temperature as a high-performance anode material for Li/Na-ion batteries. *Thin Solid Films.* 690, 137522 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137522>
33. Deepthi Jayan, K., Sebastian, V.: Modelling and comparative performance analysis of tin based mixed halide perovskite solar cells with IGZO and CuO as charge transport layers. *International Journal of Energy Research.* 45, 16618–16632 (2021). <https://doi.org/10.1002/er.6909>
34. Medina-Valtierra, J., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Rojas, V.M., Ruiz, F.: Cyclohexane oxidation over Cu<sub>2</sub>O–CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fiberglass. *Applied Catalysis A: General.* 238, 1–9 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00074-1)

35. Moumen, A., Hartiti, B., Comini, E., El khalidi, Z., Arachchige, H.M.M.M., Fadili, S., Thevenin, P.: Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*. 127, 2–10 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.06.061>
36. Al-Kuhaili, M.F.: Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O). *Vacuum*. 82, 623–629 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.004>
37. Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K.: Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*. 724, 456–464 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.061>
38. Sreedevi, P.D., Vidya, R., Ravindran, P.: Earth-abundant nontoxic direct band gap semiconductors for photovoltaic applications by ab-initio simulations. *Solar Energy*. 190, 350–360 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.011>
39. Mishra, A.K., Roldan, A., de Leeuw, N.H.: CuO Surfaces and CO<sub>2</sub> Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study. *J. Phys. Chem. C*. 120, 2198–2214 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10431>
40. Kaur, J., Khanna, A., Kumar, R., Chandra, R.: Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*. 33, 16154–16166 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08506-0>
41. Chacko, S., Philip, N.S., Gopchandran, K.G., Koshy, P., Vaidyan, V.K.: Nanostructural and surface morphological evolution of chemically sprayed SnO<sub>2</sub> thin films. *Applied Surface Science*. 254, 2179–2186 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.027>
42. Sawicka-Chudy, P., Sibiński, M., Wisz, G., Rybak-Wilusz, E., Cholewa, M.: Numerical analysis and optimization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, heterojunction solar cells using SCAPS. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1033, 012002 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1033/1/012002>



43. Wang, Y., Miska, P., Pilloud, D., Horwat, D., Mücklich, F., Pierson, J.F.: Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu<sub>2</sub>O thin films after air annealing. *Journal of Applied Physics*. 115, 073505 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4865957>
44. Koffyberg, F.P., Benko, F.A.: A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. *Journal of Applied Physics*. 53, 1173–1177 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.330567>
45. Hu, X., Gao, F., Xiang, Y., Wu, H., Zheng, X., Jiang, J., Li, J., Yang, H., Liu, S.: Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Letters*. 176, 282–284 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.055>
46. Liang, D., Kang, Y., Huo, Y., Chen, Y., Cui, Y., Harris, J.S.: High-efficiency nanostructured window GaAs solar cells. *Nano Lett*. 13, 4850–4856 (2013). <https://doi.org/10.1021/nl402680g>
47. Hirai, Y., Kurokawa, Y., Yamada, A.: Numerical study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell performance toward 23% conversion efficiency. *Jpn. J. Appl. Phys*. 53, 012301 (2013). <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.012301>
48. Wu, X.: High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy*. 77, 803–814 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.06.006>
49. Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y., Mitzi, D.B.: Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*. 4, 1301465 (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
50. Lam, N.D.: Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell using SCAPS. *Eng. Res. Express*. 2, 025033 (2020). <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ab9716>
51. Jayathilaka, C., Kapaklis, V., Siripala, W., Jayanetti, S.: Improved efficiency of electrodeposited p-CuO/n-Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell. *Appl. Phys. Express*. 8, 065503 (2015). <https://doi.org/10.7567/APEX.8.065503>

52. Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T.: High-Efficiency Cu<sub>2</sub>O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film as N-Type Layer. *Appl. Phys. Express.* 6, 044101 (2013). <https://doi.org/10.7567/APEX.6.044101>
53. Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T.: Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum–gallium–oxide thin film and p-type sodium-doped Cu<sub>2</sub>O sheet. *Appl. Phys. Express.* 8, 022301 (2015). <https://doi.org/10.7567/APEX.8.022301>
54. Pierson, H.O.: *Properties, Processing and Applications.*
55. Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A.Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N., de Heer, W.A.: Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B.* 108, 19912–19916 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp040650f>
56. Song, R., Wang, Q., Mao, B., Wang, Z., Tang, D., Zhang, B., Zhang, J., Liu, C., He, D., Wu, Z., Mu, S.: Flexible graphite films with high conductivity for radio-frequency antennas. *Carbon.* 130, 164–169 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.019>
57. Lee, K., Park, J., Lee, M.-S., Kim, J., Hyun, B.G., Kang, D.J., Na, K., Lee, C.Y., Bien, F., Park, J.-U.: In-situ Synthesis of Carbon Nanotube–Graphite Electronic Devices and Their Integrations onto Surfaces of Live Plants and Insects. *Nano Lett.* 14, 2647–2654 (2014). <https://doi.org/10.1021/nl500513n>
58. Deokar, G., Reguig, A., Tripathi, M., Buttner, U., Fina, A., Dalton, A.B., Costa, P.M.F.J.: Flexible, Air-Stable, High-Performance Heaters Based on Nanoscale-Thick Graphite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14, 17899–17910 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23803>
59. Brus, V.V., Gluba, M., Rappich, J., Lang, F., Maryanchuk, P.D., Nickel, N.H.: Fine Art of Thermoelectricity. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10, 4737–4742 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17491>

60. Brus, V.V., Maryanchuk, P.D.: Graphite traces on water surface – A step toward low-cost pencil-on-semiconductor electronics and optoelectronics. *Carbon*. 78, 613–616 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.021>
61. Tongay, S., Schumann, T., Hebard, A.F.: Graphite based Schottky diodes formed on Si, GaAs, and 4H-SiC substrates. *Applied Physics Letters*. 95, 222103 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3268788>
62. Solovan, M.N., Andrushchak, G.O., Mostovyi, A.I., Kovaliuk, T.T., Brus, V.V., Maryanchuk, P.D.: Graphite/p-SiC Schottky Diodes Prepared by Transferring Drawn Graphite Films onto SiC. *Semiconductors*. 52, 236–241 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063782618020185>
63. Brus, V.V., Ilashchuk, M.I., Orletskyi, I.G., Solovan, M.M., Parkhomenko, G.P., Babichuk, I.S., Schopp, N., Andrushchak, G.O., Mostovyi, A.I., Maryanchuk, P.D.: Coupling between structural properties and charge transport in nano-crystalline and amorphous graphitic carbon films, deposited by electron-beam evaporation. *Nanotechnology*. 31, 505706 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb5d4>
64. Orletskyi, I.G., Ilashchuk, M.I., Solovan, M.M., Maistruk, E.V., Koziarskyi, I.P., Koziarskyi, D.P., Mostovyi, A.I., Ulyanytskyi, K.S.: Photosensitive Schottky diodes based on nanostructured thin films of graphitized carbon formed on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystalline substrates. *Semicond. Sci. Technol.* 37, 065027 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ac6add>
65. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes - 1st Edition, <https://shop.elsevier.com/books/handbook-of-carbon-graphite-diamonds-and-fullerenes/pierson/978-0-8155-1339-1>
66. Raiko, V., Spitzl, R., Engemann, J., Borisenko, V., Bondarenko, V.: MPCVD diamond deposition on porous silicon pretreated with the bias method. *Diamond and Related Materials*. 5, 1063–1069 (1996). [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00514-6](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00514-6)

67. Semyonov, A.P., Belyanin, A.F., Semyonova, I.A., Pashenko, P.V., Barnakov, Y.A.: Thin carbon films: II. Structure and properties. *Tech. Phys.* 49, 619–622 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1758339>
68. Shockley, W., Queisser, H.J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics.* 32, 510–519 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
69. Zheng, W., Chen, Y., Peng, X., Zhong, K., Lin, Y., Huang, Z.: The Phase Evolution and Physical Properties of Binary Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Materials.* 11, 1253 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11071253>
70. Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K.: Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds.* 724, 456–464 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.061>
71. Moumen, A., Hartiti, B., Thevenin, P., Siadat, M.: Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis. *Opt Quant Electron.* 49, 70 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11082-017-0910-1>
72. Murali, D.S., Kumar, S., Choudhary, R.J., Wadikar, A.D., Jain, M.K., Subrahmanyam, A.: Synthesis of Cu<sub>2</sub>O from CuO thin films: Optical and electrical properties. *AIP Advances.* 5, 047143 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4919323>
73. Orletskii, I.G., Mar'yanchuk, P.D., Solovan, M.N., Maistruk, E.V., Kozyarskii, D.P.: Peculiarities in electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>SnS<sub>4</sub> films obtained by spray pyrolysis. *Tech. Phys. Lett.* 42, 291–294 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063785016030263>
74. Lapshin, A.E., Karzin, V.V., Shapovalov, V.I., Baikov, P.B.: X-ray phase analysis of copper oxides films obtained by DC reactive magnetron sputtering. *Glass Phys Chem.* 42, 116–117 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1087659616010065>

75. Solovan, M.N., Maryanchuk, P.D., Brus, V.V., Parfenyuk, O.A.: Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:Fe thin films. *Inorg Mater.* 48, 1026–1032 (2012). <https://doi.org/10.1134/S0020168512100123>
76. Saied, E.A., Ismahil, M.M., Hassan, Y.M.: Laser Irradiation and Temperature Annealing of CuO–Cu<sub>2</sub>O Complex Thin Films. *Arab J Sci Eng.* 45, 4921–4927 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04367-z>
77. Dutta, P., Mandal, R., Bhattacharyya, S., Dey, R., Dhar, R.S.: Fabrication and characterization of copper based semiconducting materials for optoelectronic applications. *Microsyst Technol.* 27, 3475–3482 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00542-020-05145-5>
78. Brus, V.V., Pidkamin, L.J., Abashin, S.L., Kovalyuk, Z.D., Maryanchuk, P.D., Chugai, O.M.: Optical constants and polarimetric properties of TiO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub> thin films. *Optical Materials.* 34, 1940–1945 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.007>
79. Daira, R., Kabir, A., Boudjema, B., Sedrati, C.: Structural and optical transmittance analysis of CuO thin films deposited by the spray pyrolysis method. *Solid State Sciences.* 104, 106254 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106254>
80. Faisal, A.D., Khalef, W.K.: Morphology and structure of CuO nanostructures grown via thermal oxidation on glass, silicon, and quartz at different oxidation temperatures. *J Mater Sci: Mater Electron.* 28, 18903–18912 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7844-z>
81. Asl, H.Z., Rozati, S.M.: Spray Deposition of n-type Cobalt-Doped CuO Thin Films: Influence of Cobalt Doping on Structural, Morphological, Electrical, and Optical Properties. *J. Electron. Mater.* 49, 1534–1540 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07858-4>
82. Ukhanov, Iu.I.: Optical properties of semiconductors. Moscow Izdatel Nauka. (1977)
83. Orletsky, I.G., Ilashchuk, M.I., Mastruk, E.V., Parkhomenko, H.P., Marianchuk, P.D., Koziarskyi, I.P., Koziarskyi, D.P.: Electrical properties of

- heterostructures MnS/n-CdZnTe obtained by spray pyrolysis. *Mater. Res. Express.* 8, 015905 (2021). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdbf8>
84. Zeggar, M.L., Bourfaa, F., Adjimi, A., Boutbakh, F., Aida, M.S., Attaf, N.: CuO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties. (2015). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1109772>
  85. Burkhard, G.F., Hoke, E.T., Group, M.: *Transfer Matrix Optical Modeling.* 6 (2011)
  86. Pettersson, L.A.A., Roman, L.S., Inganäs, O.: Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics.* 86, 487–496 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.370757>
  87. Sievers, D.W., Shrotriya, V., Yang, Y.: Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics.* 100, 114509 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2388854>
  88. Cheng, Q., Chai, J., Zhang, Z.: Investigation of double-layer coating pigmented with CuO particles of different concentrations on aesthetic and thermal aspects. *International Journal of Thermal Sciences.* 105, 36–44 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.02.010>
  89. Solovan, M.M., Mostovyi, A.I., Parkhomenko, H.P., Kaikanov, M., Schopp, N., Asare, E.A., Kovaliuk, T., Veřtát, P., Ulyanytsky, K.S., Korbutyak, D.V., Brus, V.V.: A High-Detectivity, Fast-Response, and Radiation-Resistant TiN/CdZnTe Heterojunction Photodiode. *Advanced Optical Materials.* 11, 2202028 (2023). <https://doi.org/10.1002/adom.202202028>
  90. Mostovyi, A.I., Kuryshchuk, S.I., Asanov, N., Parkhomenko, H.P., Kovaliuk, T.T., Orletskyi, I.G., Solovan, M.M., Brus, V.V.: A self-powered UV–vis–NIR graphite/CdZnTe Schottky junction photodiode. *Semicond. Sci. Technol.* 38, 085002 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6641/acd9e4>
  91. Solovan, M.M., Mostovyi, A.I., Aidarkhanov, D., Parkhomenko, H.P., Akhtanova, G., Schopp, N., Asare, E.A., Nauruzbayev, D., Kaikanov, M., Ng, A., Brus, V.V.: Extreme Radiation Resistance of Self-Powered High-Performance Cs<sub>0.04</sub>Rb<sub>0.04</sub>(FA<sub>0.65</sub>MA<sub>0.35</sub>)<sub>0.92</sub>Pb(I<sub>0.85</sub>Br<sub>0.14</sub>Cl<sub>0.01</sub>)<sub>3</sub>

- Perovskite Photodiodes. *Advanced Optical Materials*. 11, 2203001 (2023).  
<https://doi.org/10.1002/adom.202203001>
92. Schopp, N., Brus, V.V., Nguyen, T.-Q.: On Optoelectronic Processes in Organic Solar Cells: From Opaque to Transparent. *Advanced Optical Materials*. 9, 2001484 (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202001484>
93. Schopp, N., Nguyen, T.-Q., Brus, V.V.: Optical Expediency of Back Electrode Materials for Organic Near-Infrared Photodiodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13, 27217–27226 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04036>
94. Brus, V.V., Proctor, C.M., Ran, N.A., Nguyen, T.-Q.: Capacitance Spectroscopy for Quantifying Recombination Losses in Nonfullerene Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 6, 1502250 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201502250>
95. Brus, V.V., Schopp, N., Ko, S.-J., Vollbrecht, J., Lee, J., Karki, A., Bazan, G.C., Nguyen, T.-Q.: Temperature and Light Modulated Open-Circuit Voltage in Nonfullerene Organic Solar Cells with Different Effective Bandgaps. *Advanced Energy Materials*. 11, 2003091 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202003091>
96. Schopp, N., Brus, V.V., Lee, J., Dixon, A., Karki, A., Liu, T., Peng, Z., Graham, K.R., Ade, H., Bazan, G.C., Nguyen, T.-Q.: Effect of Palladium-Tetrakis(Triphenylphosphine) Catalyst Traces on Charge Recombination and Extraction in Non-Fullerene-based Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 31, 2009363 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202009363>
97. Brus, V.V., Gluba, M.A., Zhang, X., Hinrichs, K., Rappich, J., Nickel, N.H.: Temperature and light dependent electrical properties of Graphene/n-Si-CH<sub>3</sub>-terminated solar cells. *Solar Energy*. 107, 74–81 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.05.021>
98. Kostarelos, K., Novoselov, K.S.: Graphene devices for life. *Nature Nanotech.* 9, 744–745 (2014). <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.224>

99. Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K.: The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109–162 (2009). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
100. Miyasaka, Y., Nakamura, A., Temmyo, J.: Graphite Thin Films Consisting of Nanograins of Multilayer Graphene on Sapphire Substrates Directly Grown by Alcohol Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 04DH12 (2011). <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.04DH12>
101. Yankowitz, M., Ma, Q., Jarillo-Herrero, P., LeRoy, B.J.: van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. *Nat Rev Phys.* 1, 112–125 (2019). <https://doi.org/10.1038/s42254-018-0016-0>
102. Chopra, K.L., Das, S.R.: *Thin Film Solar Cells*. Springer Science & Business Media (1983)
103. Seto, J.Y.W.: The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics.* 46, 5247–5254 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.321593>
104. Mott, N.F.: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, Oxford, New York (2012)
105. Bhopal, M.F., Lee, D.W., Rehman, A. ur, Lee, S.H.: Past and future of graphene/silicon heterojunction solar cells: a review. *J. Mater. Chem. C.* 5, 10701–10714 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TC03060F>
106. Nayak, P.K.: Pulsed-grown graphene for flexible transparent conductors. *Nanoscale Adv.* 1, 1215–1223 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8NA00181B>
107. Rouzafzay, F., Shidpour, R., Al-Abri, M.Z.M., Qaderi, F., Ahmadi, A., Myint, M.T.Z.: Graphene@ZnO nanocompound for short-time water treatment under sun-simulated irradiation: Effect of shear exfoliation of graphene using kitchen blender on photocatalytic degradation. *Journal of Alloys and Compounds.* 829, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154614>
108. Yi, M., Shen, Z., Zhang, X., Ma, S.: Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen



- solubility parameters. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 025301 (2012).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/2/025301>
109. Varrla, E., Paton, K.R., Backes, C., Harvey, A., Smith, R.J., McCauley, J., Coleman, J.N.: Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*. 6, 11810–11819 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4NR03560G>
110. Yi, M., Shen, Z.: Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. *Carbon*. 78, 622–626 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.035>
111. Kumar, C.V., Pattammattel, A.: BioGraphene: Direct Exfoliation of Graphite in a Kitchen Blender for Enzymology Applications. *Methods Enzymol.* 571, 225–244 (2016). <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2016.03.009>
112. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., Coleman, J.N.: High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotech.* 3, 563–568 (2008).  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
113. Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K.: Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 320, 1308 (2008).  
<https://doi.org/10.1126/science.1156965>
114. Biswas, R.: Modeling the Liquid Phase Exfoliation of Graphene in Polar and Nonpolar Solvents.
115. O'Connell, M.J., Boul, P., Ericson, L.M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K.D., Smalley, R.E.: Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters*. 342, 265–271 (2001).  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)

116. Mohamed, M., Tripathy, M., Majeed, A.A.: Studies on the thermodynamics and solute–solvent interaction of Polyvinyl pyrrolidone wrapped single walled carbon nanotubes (PVP-SWNTs) in water over temperature range 298.15–313.15K. *Arabian Journal of Chemistry*. 10, S1726–S1730 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.022>
117. Phiri, J., Gane, P., Maloney, T.C.: High-concentration shear-exfoliated colloidal dispersion of surfactant–polymer-stabilized few-layer graphene sheets. *J Mater Sci*. 52, 8321–8337 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1049-y>
118. Ferrari, A.C., Basko, D.M.: Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech*. 8, 235–246 (2013). <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
119. Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K.: Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett*. 97, 187401 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
120. Green, A.A., Hersam, M.C.: Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Lett*. 9, 4031–4036 (2009). <https://doi.org/10.1021/nl902200b>
121. Hao, Y., Wang, Y., Wang, L., Ni, Z., Wang, Z., Wang, R., Koo, C.K., Shen, Z., Thong, J.T.L.: Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Small*. 6, 195–200 (2010). <https://doi.org/10.1002/sml.200901173>
122. Tuinstra, F., Koenig, J.L.: Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*. 53, 1126–1130 (1970). <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
123. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S.: Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 45, 1558–1565 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

124. Guardia, L., Fernández-Merino, M.J., Paredes, J.I., Solís-Fernández, P., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D.: High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon*. 49, 1653–1662 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049>
125. Yukhymchuk, V.O., Valakh, M.Y., Hreshchuk, O.M., Havrylyuk, Y.O., Yanchuk, I.B., Yefanov, A.V., Arif, R.N., Rozhin, A.G., Skoryk, M.A.: Properties of Graphene Flakes Obtained by Treating Graphite with Ultrasound. *Ukrainian Journal of Physics*. 62, 432–432 (2017). <https://doi.org/10.15407/ujpe62.05.0432>
126. Wang, X., Zhi, L., Tsao, N., Tomović, Ž., Li, J., Müllen, K.: Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 47, 2990–2992 (2008). <https://doi.org/10.1002/anie.200704909>
127. Poon, J., Batchelor-McAuley, C., Tschulik, K., Compton, R.G.: Single graphene nanoplatelets: capacitance, potential of zero charge and diffusion coefficient. *Chem. Sci.* 6, 2869–2876 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5SC00623F>
128. Mi, B.: Graphene Oxide Membranes for Ionic and Molecular Sieving. *Science*. 343, 740–742 (2014). <https://doi.org/10.1126/science.1250247>
129. Peng, Y., Wang, Z., Zou, K.: Friction and Wear Properties of Different Types of Graphene Nanosheets as Effective Solid Lubricants. *Langmuir*. 31, 7782–7791 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00422>
130. Liao, L., Peng, H., Liu, Z.: Chemistry Makes Graphene beyond Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 12194–12200 (2014). <https://doi.org/10.1021/ja5048297>
131. Tiwari, S.K., Kumar, V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A.D., Nayak, G.C.: Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 41, 257–317 (2016). <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>

132. Li, X., Zhu, H., Wang, K., Cao, A., Wei, J., Li, C., Jia, Y., Li, Z., Li, X., Wu, D.: Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Advanced Materials*. 22, 2743–2748 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.200904383>
133. Lancellotti, L., Lisi, N., Veneri, P.D., Bobeico, E., Maticena, I., Guerriero, P.: Graphene-on-Silicon solar cells with graphite contacts. In: 2019 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP). pp. 199–203 (2019)
134. Belaidi, A., Bayón, R., Dloczik, L., Ernst, K., Lux-Steiner, M.Ch., Könenkamp, R.: Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells. *Thin Solid Films*. 431–432, 488–491 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00223-2)
135. Moger, S.N., Mahesha, M.: Investigation on ZnTe/CdxZn1-xTe heterostructure for photodetector applications. *Sensors and Actuators A: Physical*. 315, 112294 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112294>
136. Orletskii, I.G., Mar'yanchuk, P.D., Solovan, M.N., Maistruk, E.V., Kozyarskii, D.P.: Peculiarities in electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>SnS<sub>4</sub> films obtained by spray pyrolysis. *Tech. Phys. Lett.* 42, 291–294 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063785016030263>
137. Orletskii, I.G., Maryanchuk, P.D., Maistruk, E.V., Solovan, M.N., Koziarskyi, D.P., Brus, V.V.: Modification of the properties of tin sulfide films grown by spray pyrolysis. *Inorg Mater.* 52, 851–857 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0020168516080148>
138. Orletskii, I.G., Mar'yanchuk, P.D., Maistruk, E.V., Solovan, M.N., Brus, V.V.: Low-temperature spray-pyrolysis of FeS<sub>2</sub> films and their electrical and optical properties. *Phys. Solid State*. 58, 37–41 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063783416010224>
139. Solovan, M.N., Mostovyi, A.I., Brus, V.V., Ilashchuk, M.I., Maryanchuk, P.D.: Effect of surface treatment on the quality of ohmic contacts to single-crystal p-CdTe. *J. Surf. Investig.* 11, 276–279 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1027451017010347>

140. Graphite/n-InSe photosensitive junctions fabricated by transferring dry drawn graphite film onto as-cleaved surface of InSe. *Funct.Mater.* 27, (2020). <https://doi.org/10.15407/fm27.03.473>
141. Dossi, N., Petrazzi, S., Terzi, F., Toniolo, R., Bontempelli, G.: Electroanalytical cells pencil drawn on PVC supports and their use for the detection in flexible microfluidic devices. *Talanta.* 199, 14–20 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.126>
142. Jadoon, T., Ahsin, A., Ullah, F., Mahmood, T., Ayub, K.: Adsorption mechanism of p- aminophenol over silver-graphene composite: A first principles study. *Journal of Molecular Liquids.* 341, 117415 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117415>
143. Semiconductor Heterojunctions - 1st Edition, <https://shop.elsevier.com/books/semiconductor-heterojunctions/sharma/978-0-08-017747-2>
144. Pradhan, P.: Energy formula for Newman-Unti-Tamburino class of black holes. *Gen Relativ Gravit.* 53, 69 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10714-021-02836-w>
145. Wang, K., Shi, Y., Zhang, H., Xing, Y., Dong, Q., Ma, T.: Selenium as a photoabsorber for inorganic–organic hybrid solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 23316–23319 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP02821J>
146. Müller-Buschbaum, P., Thelakkat, M., Fässler, T.F., Stutzmann, M.: Hybrid Photovoltaics – from Fundamentals towards Application. *Advanced Energy Materials.* 7, 1700248 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700248>
147. Moulé, A.J., Chang, L., Thambidurai, C., Vidu, R., Stroeve, P.: Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands. *J. Mater. Chem.* 22, 2351–2368 (2012). <https://doi.org/10.1039/C1JM14829J>
148. Xie, S., Li, X., Jiang, Y., Yang, R., Fu, M., Li, W., Pan, Y., Qin, D., Xu, W., Hou, L.: Recent Progress in Hybrid Solar Cells Based on Solution-Processed Organic and Semiconductor Nanocrystal: Perspectives on Device Design. *Applied Sciences.* 10, 4285 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10124285>

149. Khang, D.-Y.: Recent progress in Si-PEDOT:PSS inorganic–organic hybrid solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52, 503002 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3f64>
150. Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., Isikgor, F., Ouyang, J.: Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *J Mater Sci: Mater Electron.* 26, 1–25 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2895-5>
151. Belaidi, A., Bayón, R., Dloczik, L., Ernst, K., Lux-Steiner, M.Ch., Könenkamp, R.: Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells. *Thin Solid Films.* 431–432, 488–491 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00223-2)
152. Roy, U.N., Camarda, G.S., Cui, Y., Gul, R., Yang, G., Zazvorka, J., Dedic, V., Franc, J., James, R.B.: Evaluation of CdZnTeSe as a high-quality gamma-ray spectroscopic material with better compositional homogeneity and reduced defects. *Sci Rep.* 9, 7303 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43778-3>
153. Alam, M.D., Nasim, S.S., Hasan, S.: Recent progress in CdZnTe based room temperature detectors for nuclear radiation monitoring. *Progress in Nuclear Energy.* 140, 103918 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103918>
154. Kartopu, G., Fan, Q., Oklobia, O., Irvine, S.J.C.: Combinatorial study of the structural, optical, and electrical properties of low temperature deposited Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te ( $0 \leq x \leq 1$ ) thin films by MOCVD. *Applied Surface Science.* 540, 148452 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148452>
155. Dingus, P., Garnett, J., Wang, S., Chong, C.: Low cost single crystal CdZnTe-Silicon tandem PV. *Renewable Energy.* 168, 659–667 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.087>
156. Soundararajan, R., Lynn, K.G.: Effects of excess tellurium and growth parameters on the band gap defect levels in Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te. *Journal of Applied Physics.* 112, 073111 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4757595>
157. Prías-Barragán, J.J., Tirado-Mejía, L., Ariza-Calderón, H., Baños, L., Perez-Bueno, J.J., Rodríguez, M.E.: Band gap energy determination by

- photoacoustic absorption and optical analysis of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te for low zinc concentrations. *Journal of Crystal Growth*. 286, 279–283 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.09.022>
158. Ramsey, B.D., Gaskin, J.A., Elsner, R.F., Chen, W., Carini, G.A., Geronimo, G.D., Keister, J., Li, S., Li, Z., Siddons, D.P., Smith, G.: A low-power, radiation-resistant, Silicon-Drift-Detector array for extraterrestrial element mapping. *J. Inst.* 7, C02013–C02013 (2012). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/02/C02013>
159. Zhang, Q., Zhuang, Y., Aierken, A., Song, Q., Yang, X., Zhang, S., Wang, Q., Dou, Y.: Probing the displacement damage mechanism in Si, Ge, GaAs by defects evolution analysis. *Computational Materials Science*. 203, 111084 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111084>
160. Fraboni, B., Pasquini, L., Castaldini, A., Cavallini, A., Siffert, P.: X-ray irradiation effects on the trapping properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te detectors. *Journal of Applied Physics*. 106, 093713 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3253748>
161. Sudharsanan, R., Parodos, T., Ruzin, A., Nemirovsky, Y., Karam, N.H.: CdZnTe photodiode arrays for medical imaging. *J. Electron. Mater.* 25, 1318–1322 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02655026>
162. Ren, B., Zhang, J., Liao, M., Huang, J., Sang, L., Koide, Y., Wang, L.: High-performance visible to near-infrared photodetectors by using (Cd,Zn)Te single crystal. *Opt. Express*. 27, 8935 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.008935>
163. Tsitsimpelis, I., Taylor, C.J., Lennox, B., Joyce, M.J.: A review of ground-based robotic systems for the characterization of nuclear environments. *Progress in Nuclear Energy*. 111, 109–124 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.10.023>
164. Boscherini, M., Adriani, O., Bongi, M., Bonechi, L., Castellini, G., D'Alessandro, R., Gabbanini, A., Grandi, M., Menn, W., Papini, P., Ricciarini, S.B., Simon, M., Spillantini, P., Straulino, S., Taccetti, F., Tesi, M.,

- Vannuccini, E.: Radiation damage of electronic components in space environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 514, 112–116 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.091>
165. Xu, Y., Jie, W., Sellin, P.J., Wang, T., Fu, L., Zha, G., Veeramani, P.: Characterization of CdZnTe Crystals Grown Using a Seeded Modified Vertical Bridgman Method. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 56, 2808–2813 (2009). <https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2026277>
166. Nemirovsky, Y., Asa, G., Gorelik, J., Peyser, A.: Recent progress in n-type CdZnTe arrays for gamma-ray spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 458, 325–333 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00877-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00877-9)
167. Maistruk, E.V., Ilashchuk, M.I., Orletskyi, I.G., Koziarskyi, I.P., Marianchuk, P.D., Parkhomenko, H.P., Koziarskyi, D.P., Nichyi, S.V.: Electric and photoelectric properties of vacuum-deposited ZnO:Al/CdS/p-Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te heterojunctions. *Optik*. 241, 167246 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167246>
168. Li, L., Xu, Y., Zhang, B., Wang, A., Dong, J., Yu, H., Jie, W.: Preparation of indium tin oxide contact to n-CdZnTe gamma-ray detector. *Appl. Phys. Lett.* 112, 112101 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5023133>
169. Solovan, M.M., Brus, V.V., Maryanchuk, P.D., Ilashchuk, M.I., Abashin, S.L., Kovalyuk, Z.D.: Temperature dependent electrical properties and barrier parameters of photosensitive heterojunctions n-TiN/p-Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te. *Semicond. Sci. Technol.* 30, 075006 (2015). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/7/075006>
170. Yücel, H., Birgül, Ö., Uyar, E., Çubukçu, Ş.: A novel approach in voltage transient technique for the measurement of electron mobility and mobility-lifetime product in CdZnTe detectors. *Nuclear Engineering and Technology*. 51, 731–737 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.net.2018.12.024>



171. Zhao, X.C., Ouyang, X.P., Xu, Y.D., Han, H.T., Zhang, Z.C., Wang, T., Zha, G.Q., Ouyang, X.: Time response of Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te crystals under transient and pulsed irradiation. *AIP Advances*. 2, 012162 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3693970>
172. Li, Q., Jie, W., Fu, L., Zhang, X., Wang, X., Bai, X., Zha, G.: Investigation on the electrical properties of metal–Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te contacts. *Materials Science and Engineering: B*. 135, 15–19 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.07.035>
173. Plukienė, R., Plukis, A., Puzas, A., Gvozdaitė, R., Barkauskas, V., Duškesas, G., Cizdziel, J.V., Bussan, D., Remeikis, V.: Actinides input to the dose in the irradiated graphite of RBMK-1500 reactor. *Nuclear Engineering and Design*. 300, 530–535 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.02.005>
174. Ancius, D., Ridikas, D., Remeikis, V., Plukis, A., Plukiene, R., Cometto, M.: Evaluation of the activity of irradiated graphite in the Ignalina Nuclear Power Plant RBMK-1500 reactor. *Nukleonika*. Vol. 50, 113–120 (2005)
175. Orletsky, I.G., Ilashchuk, M.I., Mastruk, E.V., Parkhomenko, H.P., Marianchuk, P.D., Koziarskyi, I.P., Koziarskyi, D.P.: Electrical properties of heterostructures MnS/n-CdZnTe obtained by spray pyrolysis. *Mater. Res. Express*. 8, 015905 (2021). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdbf8>
176. Orletskyi, I.G., Ilashchuk, M.I., Solovan, M.M., Mastruk, E.V., Koziarskyi, I.P., Koziarskyi, D.P., Mostovyi, A.I., Ulyanytskyi, K.S.: Photosensitive Schottky diodes based on nanostructured thin films of graphitized carbon formed on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystalline substrates. *Semicond. Sci. Technol.* 37, 065027 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ac6add>
177. Solovan, M.M., Brus, V.V., Mostovyi, A.I., Maryanchuk, P.D., Tresso, E., Gavaleshko, N.M.: Molybdenum oxide thin films in CdTe-based electronic and optoelectronic devices. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 10, 346–349 (2016). <https://doi.org/10.1002/pssr.201600010>
178. Ko, H., Park, S., Son, H.J., Chung, D.S.: Wide-Linear-Dynamic-Range Polymer Photodiode with a New Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-Copolymer:

- The Role of Crystalline Orientation. *Chem. Mater.* 32, 3219–3228 (2020).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00347>
179. Gong, X., Tong, M., Xia, Y., Cai, W., Moon, J.S., Cao, Y., Yu, G., Shieh, C.-L., Nilsson, B., Heeger, A.J.: High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm. *Science*. 325, 1665–1667 (2009). <https://doi.org/10.1126/science.1176706>
180. Khan, M.A., Kuznia, J.N., Olson, D.T., Van Hove, J.M., Blasingame, M., Reitz, L.F.: High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 60, 2917–2919 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.106819>
181. Lu, Y., Chen, T., Mkhize, N., Chang, R.-J., Sheng, Y., Holdway, P., Bhaskaran, H., Warner, J.H.: GaS:WS<sub>2</sub> Heterojunctions for Ultrathin Two-Dimensional Photodetectors with Large Linear Dynamic Range across Broad Wavelengths. *ACS Nano*. 15, 19570–19580 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06587>
182. Manders, J.R., Lai, T.-H., An, Y., Xu, W., Lee, J., Kim, D.Y., Bosman, G., So, F.: Low-Noise Multispectral Photodetectors Made from All Solution-Processed Inorganic Semiconductors. *Advanced Functional Materials*. 24, 7205–7210 (2014). <https://doi.org/10.1002/adfm.201402094>
183. Kumar, H., Pandey, A.K.: GeSn-Based Multiple-Quantum-Well Photodetectors for Mid-Infrared Sensing Applications. *IEEE Transactions on NanoBioscience*. 21, 175–183 (2022). <https://doi.org/10.1109/TNB.2021.3136571>
184. Orletsky, I.G., Ilashchuk, M.I., Mastruk, E.V., Parkhomenko, H.P., Marianchuk, P.D., Koziarskyi, I.P., Koziarskyi, D.P.: Electrical properties of heterostructures MnS/n-CdZnTe obtained by spray pyrolysis. *Mater. Res. Express*. 8, 015905 (2021). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdbf8>
185. Brus, V.V., Solovan, M.M., Schopp, N., Kaikanov, M., Mostovyi, A.I.: Visible to Near-Infrared Photodiodes with Advanced Radiation Resistance.

- Advanced Theory and Simulations. 5, 2100436 (2022).  
<https://doi.org/10.1002/adts.202100436>
186. Yao, H.W., Erickson, J.C., Barber, H.B., James, R.B., Hermon, H.: Optical properties of Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te studied by variable angle spectroscopic ellipsometry between 0.75 and 6.24 eV. *J. Electron. Mater.* 28, 760–765 (1999). <https://doi.org/10.1007/s11664-999-0067-1>
187. Schopp, N., Nguyen, T.-Q., Brus, V.V.: Optical Expediency of Back Electrode Materials for Organic Near-Infrared Photodiodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13, 27217–27226 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04036>
188. Basir, A., Alzahrani, H., Sulaiman, K., Muhammadsharif, F.F., Abdullah, S.M., Mahmoud, A.Y., Bahabry, R.R., Alsoufi, M.S., Bawazeer, T.M., Ab Sani, S.F.: A novel self-powered photodiode based on solution-processed organic TPD:Alq<sub>3</sub> active layer. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 131, 105886 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105886>
189. Zhu, Y., Liu, K., Ai, Q., Hou, Q., Chen, X., Zhang, Z., Xie, X., Li, B., Shen, D.: A high performance self-powered ultraviolet photodetector based on a p-GaN/n-ZnMgO heterojunction. *J. Mater. Chem. C.* 8, 2719–2724 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TC06416H>
190. Su, L., Yang, W., Cai, J., Chen, H., Fang, X.: Self-Powered Ultraviolet Photodetectors Driven by Built-In Electric Field. *Small.* 13, 1701687 (2017). <https://doi.org/10.1002/sml.201701687>
191. Wang, M., Zhang, J., Xin, Q., Yi, L., Guo, Z., Wang, Y., Song, A.: Self-powered UV photodetectors and imaging arrays based on NiO/IGZO heterojunctions fabricated at room temperature. *Opt. Express, OE.* 30, 27453–27461 (2022). <https://doi.org/10.1364/OE.463926>
192. Sahare, S., Ghoderao, P., Sharma, M.K., Solovan, M., Aepuru, R., Kumar, M., Chan, Y., Ziólek, M., Lee, S.-L., Lin, Z.-H.: Pyro-phototronic effect: An effective route toward self-powered photodetection. *Nano Energy.* 107, 108172 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108172>

193. Miao, J., Zhang, F., Lin, Y., Wang, W., Gao, M., Li, L., Zhang, J., Zhan, X.: Highly Sensitive Organic Photodetectors with Tunable Spectral Response under Bi-Directional Bias. *Advanced Optical Materials*. 4, 1711–1717 (2016). <https://doi.org/10.1002/adom.201600387>
194. Riazimehr, S., Kataria, S., Gonzalez-Medina, J.M., Wagner, S., Shaygan, M., Suckow, S., Ruiz, F.G., Engström, O., Godoy, A., Lemme, M.C.: High Responsivity and Quantum Efficiency of Graphene/Silicon Photodiodes Achieved by Interdigitating Schottky and Gated Regions. *ACS Photonics*. 6, 107–115 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00951>
195. Ezhilmaran, B., Patra, A., Benny, S., R, S.M., V, A.V., Bhat, S.V., Rout, C.S.: Recent developments in the photodetector applications of Schottky diodes based on 2D materials. *J. Mater. Chem. C*. 9, 6122–6150 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TC00949D>
196. Ji, P., Yang, S., Wang, Y., Li, K., Wang, Y., Suo, H., Woldu, Y.T., Wang, X., Wang, F., Zhang, L., Jiang, Z.: High-performance photodetector based on an interface engineering-assisted graphene/silicon Schottky junction. *Microsyst Nanoeng*. 8, 1–9 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41378-021-00332-4>
197. Solovan, M.M., Mostovyi, A.I., Parkhomenko, H.P., Kaikanov, M., Schopp, N., Asare, E.A., Kovaliuk, T., Veřtát, P., Ulyanytsky, K.S., Korbutyak, D.V., Brus, V.V.: A High-Detectivity, Fast-Response, and Radiation-Resistant TiN/CdZnTe Heterojunction Photodiode. *Advanced Optical Materials*. 11, 2202028 (2023). <https://doi.org/10.1002/adom.202202028>
198. Bao, C., Xu, W., Yang, J., Bai, S., Teng, P., Yang, Y., Wang, J., Zhao, N., Zhang, W., Huang, W., Gao, F.: Bidirectional optical signal transmission between two identical devices using perovskite diodes. *Nat Electron*. 3, 156–164 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41928-020-0382-3>
199. Shkir, M., Khan, M.T., Ashraf, I.M., Almohammed, A., Dieguez, E., AlFaify, S.: High-performance visible light photodetectors based on inorganic

- CZT and InCZT single crystals. *Sci Rep.* 9, 12436 (2019).  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48621-3>
200. Moger, S.N., Mahesha, M.: Investigation on ZnTe/CdxZn1-xTe heterostructure for photodetector applications. *Sensors and Actuators A: Physical.* 315, 112294 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112294>
201. Ren, B., Zhang, J., Liao, M., Huang, J., Sang, L., Koide, Y., Wang, L.: High-performance visible to near-infrared photodetectors by using (Cd,Zn)Te single crystal. *Opt. Express, OE.* 27, 8935–8942 (2019).  
<https://doi.org/10.1364/OE.27.008935>
202. Cao, F., Tian, W., Deng, K., Wang, M., Li, L.: Self-Powered UV–Vis–NIR Photodetector Based on Conjugated-Polymer/CsPbBr<sub>3</sub> Nanowire Array. *Advanced Functional Materials.* 29, 1906756 (2019).  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201906756>
203. Yang, W., Chen, J., Zhang, Y., Zhang, Y., He, J.-H., Fang, X.: Silicon-Compatible Photodetectors: Trends to Monolithically Integrate Photosensors with Chip Technology. *Advanced Functional Materials.* 29, 1808182 (2019).  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201808182>
204. Krebsbach, P., Schliske, S., Strobel, N., Seiberlich, M., Ruiz-Preciado, L.A., Rainer, C., Huang, X., Lemmer, U., Hernandez-Sosa, G.: Inkjet-Printed Tin Oxide Hole-Blocking Layers for Organic Photodiodes. *ACS Appl. Electron. Mater.* 3, 4959–4966 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00760>
205. Shkir, Mohd., Yahia, I.S., Ganesh, V., Bitla, Y., Ashraf, I.M., Kaushik, A., AlFaify, S.: A facile synthesis of Au-nanoparticles decorated PbI<sub>2</sub> single crystalline nanosheets for optoelectronic device applications. *Sci Rep.* 8, 13806 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32038-5>
206. Wang, Y., Huang, X., Wu, D., Zhuo, R., Wu, E., Jia, C., Shi, Z., Xu, T., Tian, Y., Li, X.: A room-temperature near-infrared photodetector based on a MoS<sub>2</sub>/CdTe p–n heterojunction with a broadband response up to 1700 nm. *J. Mater. Chem. C.* 6, 4861–4865 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TC01237G>

207. Xu, Z., Lin, S., Li, X., Zhang, S., Wu, Z., Xu, W., Lu, Y., Xu, S.: Monolayer MoS<sub>2</sub>/GaAs heterostructure self-driven photodetector with extremely high detectivity. *Nano Energy*. 23, 89–96 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.011>
208. Li, M., Xu, J., Zhu, K., Shi, S., Zhang, Q., Bu, Y., Chen, J., Xu, J., Zheng, Q., Su, Y., Zhang, X., Li, L.: The fabrication of a self-powered CuInS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photodetector and its application in visible light communication with ultraviolet light encryption. *J. Mater. Chem. C*. 9, 14613–14622 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TC03930J>

## ДОДАТОК

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### *Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України:*

1. Курищук С. І., Мостовий А.І., Козярський І.П., Солован М.М. Вплив товщини плівки графіту на електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів типу діодів шотткі графіт/n-Si. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2022. Т. 19. № 3. С. 30-37.  
URL: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265294>.

#### *Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:*

2. Kuryshchuk S.I., Kovalyuk T. T., Parkhomenko H. P., Solovan M. M. Structural, electrical and optical properties of CuO thin films obtained by reactive magnetron sputtering. *East European Journal of Physics*. 2021. Vol. 2021, no. 4. P. 76–85. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-08>.

3. Kuryshchuk S. I., Kovaliuk T. T., Koziarsky I. P., Solovan M. M. Structural, electrical and optical properties of Graphite films are drawn with pencils of different hardness. *East European Journal of Physics*. 2022. Vol. 2022, no. 3. P. 91-96. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-3-12>.

4. Myroniuk L.A., Myroniuk D.V., Maistruk E.V., Kuryshchuk S.I., Ievtushenko A.I., Danylenko I.M., Strelchuk V.V., Koziarskyi I.P. Mechanical exfoliation of graphite to graphene in polyvinylpyrrolidone aqueous solution. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2023. Vol. 14, no. 2. P. 230-236.(Scopus). URL: <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.230>.

***Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus:***

5. Kuryshchuk S.I., Orletskii I.G., Shyrokov O.V., Myroniuk D.V., Solovan M.M. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142, no. 5. P. 625-628. (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.625>.

6. Kuryshchuk S. I., Solovan M. M., Mostovyi A. I. Fabrication and investigation of graphite/p-InP Schottky-type heterojunction. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2021. Vol. 12126. ISSN: 0277-786X (Scopus, Web of Science). URL: <https://doi.org/10.1117/12.2615780>.

7. Mostovyi A.I., Kuryshchuk S.I., Asanov N., Parkhomenko H.P., Kovaliuk T.T., Orletskiy I.G., Solovan M.M., Brus V.V. A self-powered UV–vis–NIR graphite/CdZnTe Schottky junction photodiode. *Semiconductor Science and Technology*. 2023. Vol. 38, no. 8. P. 085002. (Scopus, Web of Science) (Q3 – URL: <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=27191&tip=sid&clean=0>).

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

8. Курищук С.І., Ковалюк Т.Т., Солован М.М., Мар'янчук П.Д. Оптичні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем «MEICS-2020»*: тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції: 25-27 листопада, 2020р. Дніпро, 2020. С. 133-134. URL: <http://meics.dnure.dp.ua/files/MEICS-2020.pdf>.

9. Курищук С.І., Мостовий А.І., Солован М.М. Електричні властивості діодів Шоттки графіт/p-InP виготовлених методом перенесення нарисованої плівки графіту на підкладку InP. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2021» з міжнародною участю*: Київ, 5-7 квітня, 2021р. Україна, С. 67-68. URL: [https://talpykla.elaba.lt/elaba-fedora/objects/elaba:146742229/datastreams/ATTACHMENT\\_146759626/content](https://talpykla.elaba.lt/elaba-fedora/objects/elaba:146742229/datastreams/ATTACHMENT_146759626/content)



10. Курищук С.І., Солован М.М., Ковалюк Т.Т. Електричні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *Всеукраїнська наукова конференція «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка: застосування, дослідження, освіта»* : Одеса, 15 квітня, 2021р. С. 66-67. URL: <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.14435156>.

11. Курищук С.І., Ковалюк Т.Т., Пархоменко Г.П., Солован М.М. Структурні властивості тонких плівок оксиду міді (CuO). *VI Всеукраїнська науково-практична конференція «MEICS-2021»*: Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, 24-26 листопада, 2021р. Дніпро, 2021. С. 177-178. URL: <http://meics.dnure.dp.ua/files/MEICS-2021.pdf>.

12. Курищук С.І., Мостовий А.І., Солован М.М. Вплив товщини плівки графіту на електричні властивості діодів Шотткі графіт/n-Si. *«Electrical and Power Engineering and Electromechanics (EPEE 2022)»* : proceedings. Odesa Military Academy, May 12, 2022. P. 57-58. URL: <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.19780351.v1>.

13. Kuryshchuk S.I., Orletskii I.G., Shyrovkov O.V., Myroniuk D.V., Solovan M.M. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method. *Proceedings of the 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors «Jaszowiec 2022»* : June 4–10, 2022. Szczyrk, Poland, 2022. P. 625-628. URL: DOI: [10.12693/APhysPolA.142.625](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.625).

14. Myroniuk L. A., Myroniuk D. V., Koziarskyi I. P., Maistruk E. V., Kuryshchuk S. I., Ievtushenko A. I., Danylenko I. M., Strelchuk V. V., Solovan M. M. Mechanical exfoliation of graphite to graphene in polyvinylpyrrolidone aqueous solution. *Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”*: 19–20 October 2022. Kyiv, Ukraine. P. 125. URL: <https://drive.google.com/file/d/1Oyy3enJrV36nAJ2DyxiOlHuc0wFSaOKk/view>.