

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ЄВТУШЕНКО Арсеній Іванович



УДК 538.9; 539.216; 538.958

**ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА
ОСНОВІ ZnO ТА NiO**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ-2025

Дисертацією є сукупність наукових статей.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор **Лашкар'юв Георгій Вадимович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, завідувач відділу фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Карбівський Володимир Леонідович**, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу фізики наноструктур

доктор фізико-математичних наук, старший дослідник **Владимирський Ігор Анатолійович**, Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, директор Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона

доктор фізико-математичних наук, старший дослідник **Насека Юрій Миколайович**, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкар'юва НАН України, заступник завідувача відділу кінетичних явищ та поляритоніки

Захист відбудеться “09” вересня 2025 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3.

Автореферат розісланий “06” серпня 2025 року .

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
Кандидат фізико-математичних наук



Світлана ПЕТРОВСЬКА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. “Прозора” електроніка — це сучасний технологічний напрямок, де використовуються напівпровідники з широкою забороненою зоною ($E_g > 3$ eV). Прозора електроніка останніми роками привертає до себе значну увагу розробників, оскільки пропонує багато нових і корисних застосувань у автомобільній, аерокосмічній, побутовій, екологічній галузях. З отриманням прозорих провідних оксидів (ППО) діркового типу провідності, на додаток до таких традиційних оксидів *n*-типу провідності, як оксид індію-олова (англ. ІТО), оксид олова (SnO) та оксид цинку (ZnO), стало можливим виготовлення прозорих діодів та транзисторів як необхідних елементів для створення пристроїв, схем та систем прозорої електроніки. Перспективи розвитку прозорої електроніки ґрунтуються на одночасній розробці як ефективних матеріалів, так і процесів, пристроїв, схем та систем.

Для сталого розвитку людства вкрай важливим є пошук, розробка та впровадження нових матеріалів та ресурсозберігаючих технологій. Такі матеріали мають бути технологічними, їх компоненти мають бути широко розповсюдженими в природі, бути нетоксичними. Саме тому упродовж останніх років не згасає інтерес до дослідження ZnO — перспективного прямозонного широкозонного матеріалу ($E_g=3,37$ eV за кімнатної температури) для застосування у прозорій електроніці у якості прозорих електропровідних контактів (пасивних елементів прозорої електроніки) та для конденсації матеріалів *n*- і *p*-типу провідності у формі плівок та наноструктур (НС) ZnO для створення на його основі *p* - *n* - переходу — основи сучасної електроніки.

Актуальним завданням для створення прозорої електроніки на основі ZnO є визначення умов конденсації прозорих електропровідних плівок n^+ -ZnO. Науковці різних країн вже тривалий час активно вивчають вплив легування донорними домішками (Ga, In, Al та ін.) на електричні та оптичні властивості, в комбінації з дослідженнями мікроструктури та морфології поверхні плівок ZnO (Девід Нортон, Тадацугу Мінамі, Клаус Елмер). Всі ці зусилля направлені на вирішення проблеми заміни матеріалу ІТО, який містить індій - рідкісний, розсіяний в земній корі елемент з високою ціною. З економічної точки зору найбільш привабливою донорною домішкою є широко розповсюджений у природі Al. Не зважаючи на значний обсяг проведених досліджень, залишаються недостатньо вивченими умови легування Al плівок n^+ -ZnO, вироблених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту, зокрема оптимальний вміст донорної домішки, вплив умов осадження на мікроструктуру, оптичні та електричні властивості, радіаційну стійкість, схильність атомів домішки в плівках ZnO до кластеризації (Лашкар'ов Г.В.).

Пошук закономірностей формування нелегованих та легованих плівок та НС ZnO *n*-типу провідності з наперед заданими властивостями є важливим завданням фізики твердого тіла і сучасного матеріалознавства, зокрема, прозорої електроніки. Перспективним для конденсації епітаксійних плівок ZnO є визначення кута зрізу підкладки SiC (0001) (Маохай Се), а для вирощування НС ZnO з необхідною структурою, морфологією та фотолюмінесценцією (ФЛ) - застосування підкладок з напиленням благородних металів (Au, Ag)

(В.Д. Храновський, Курт Коласінський) і легування ZnO домішками Mg та Co (Джей Нараян, Брейфні Фіцджеральд), що є важливим для прозорості електроніки та оптоелектроніки.

Важливим для розробки матеріалів прозорості електроніки є досягнення *p*-типу провідності в ZnO, що може бути вирішено оптимізацією умов конденсації ZnO з власними дефектами акцепторного типу чи через легування ZnO акцепторними домішками N, As, P тощо. Однак процеси самокомпенсації введених акцепторних домішок генерованими власними мілкими дефектами донорного типу (Zn_i та V_O) та/чи неконтрольована мілка домішка Н, виступають на заваді отримання стабільної діркової провідності в ZnO (Девід Лук, Бруно Мейер). З огляду на викладене, актуальним є застосування нових підходів до осадження плівок та НС ZnO: дослідження властивостей нелегованих плівок ZnO, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню (Андерсон Янотті, Кріс Г. Ван де Валле); одночасне легування ZnO акцепторною домішкою N та донорною домішкою Al в умовах високого парціального тиску кисню, що дозволяє підвищити розчинність акцепторної домішки і зменшити її енергію іонізації (Тацуя Ямамото); встановлення впливу температури підкладки та рівня легування домішкою Ag на тип провідності та ФЛ НС ZnO (Бюнг Ду Ан, Сюецзин Ван). Також недостатньо вивчено вплив включення Ag в НС ZnO на їх мікроструктуру, електронні, оптичні та електричні властивості, що і визначає актуальність та новизну проведення досліджень.

Вирішенням проблеми створення приладів прозорості електроніки може стати створення на основі ZnO ефективних гетеропереходів, використовуючи такі широкозонні оксидні матеріали як *p*-NiO ($E_g=3,4$ eV), *p*-CuAlO₂ ($E_g=3,5$ eV) та *n*-MoO₃ ($E_g=3,3$ eV). У цьому напрямку досліджень важливим є визначення впливу умов конденсації та відпалу на структуру і властивості плівок *p*-NiO (Хіротоші Сато), однофазних плівок *p*-CuAlO₂ (Хіроші Кавазое) та плівок *n*-MoO₃ (Арун Прасад).

Дисертаційне дослідження є комплексною експериментальною роботою, спрямованою на вирощування та детальний комплексний аналіз фізичних властивостей плівок і НС на основі ZnO, NiO, CuAlO₂, MoO₃ *n*- та *p*-типу провідності. Встановлення умов осадження широкозонних оксидних матеріалів *n*- та *p*-типу провідності з різною морфологією поверхні та необхідними властивостями має визначне фундаментальне і практичне значення в розрізі сталого поступу світової спільноти та є пріоритетним напрямком розвитку науки і техніки України.

Отже, **актуальність дисертаційного дослідження** визначається необхідністю застосування комплексного підходу до розв'язування визначених вище проблем фізики твердого тіла та матеріалознавства, які характерні для широкозонних напівпровідників *n*- та *p*-типу провідності з метою ефективного розвитку приладів прозорості електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: №0113U000312 “Прозорі електропровідні плівки на основі легованого ZnO з підвищеною радіаційною стійкістю для фотоелектронних пристроїв” (2013 – 2015 рр.), №0116U003504 “Тонкоплівкові оксидні матеріали *n*- і *p*-типу провідності для фотовольтаїчних перетворювачів” (2016 – 2018 рр.), №0119U100133 “Матеріалознавчі аспекти синтезу нанорозмірних плівкових матеріалів для фотовольтаїки і магнітосенсорики” (2019 – 2021 рр.) та №0122U000388 “Оптичні, магнітні та термоелектричні властивості новітніх нанокомпозитів на основі оксидних матеріалів” (2022 – 2024 рр.) і в рамках теми № 0120U101183 “Формування інноваційних фотокаталітичних наноструктурних матеріалів на основі ZnO та TiO₂” (2020 – 2021 рр.) програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України і теми №0120U102260 “Розробка фотокаталітичних нанокомпозитів для інактивації вірусів у повітрі” (2020 – 2021 рр.) цільової програми фундаментальних досліджень НАН України.

Мета і завдання дослідження. *Метою дисертаційної роботи* є з’ясування фізичних процесів, які визначають вплив структури та елементного складу на оптичні та електрофізичні властивості плівок і наноструктур *n*- та *p*-типу провідності на основі ZnO, NiO, CuAlO₂ і MoO₃ в залежності від технологічних умов вирощування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- 1) вивчити вплив умов осадження і вмісту домішки Al на мікроструктуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості, радіаційну стійкість до опромінення високоенергетичними електронами плівок *n*⁺-ZnO:Al, осаджених методом магнетронного розпилення в режимі поширового росту;
- 2) встановити умови росту квазіепітаксійних плівок ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, залежно від кута зрізу підкладки SiC (0001);
- 3) дослідити можливості зміни морфології та фотолюмінесценції наноструктур *n*-ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, шляхом застосування підкладок з напиленням благородних металів (Au, Ag) і легування домішками Mg і Co HC ZnO;
- 4) встановити вплив вмісту акцепторної домішки N (при співлегуванні з Al) і концентрації амфотерної домішки Ag на структуру, морфологію поверхні, електронні, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al,N, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню, та наноструктур ZnO:Ag;
- 5) вивчити вплив умов конденсації на мікроструктуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості плівок *p*-NiO, вирощених методом магнетронного розпилення в режимі поширового росту;
- 6) визначити вплив умов осадження в методі реактивного іонно-променевого розпилення та відпалу на структуру, морфологію поверхні і оптичні властивості плівок *p*-CuAlO₂ та *n*-MoO₃.

Об'єкт дослідження: процеси та механізми, що визначають структуру, оптичні і електрофізичні властивості плівок та наноструктур на основі ZnO, NiO, CuAlO₂ і MoO₃.

Предмет дослідження: мікроструктура, морфологія поверхні, електронна структура, оптичні та електрофізичні властивості плівок і наноструктур на основі ZnO, NiO, CuAlO₂ і MoO₃.

Методи дослідження. Плівкові об'єкти отримано методами високочастотного магнетронного розпилення (ВЧ МР), реактивного іонно-променевого розпилення (РІПР) чи атомно-пошарового осадження (АПО, *англ.* ALD – atomic layer deposition), наноструктури – методом осадження з хімічних парів металоорганічних сполук за атмосферного тиску (*англ.* – atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition, МОСVD за атмосферного тиску (в атмосфері повітря)) чи оригінальним методом вирощування, в якому для сублімації реагентів використовується концентроване сонячне випромінювання. Зразки опромінювали високоенергетичними електронами з енергією 10 чи 12,6 МеВ на мікротроні М-30 (Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород). Для характеристизації зразків використали рентгеноструктурний аналіз (РСА); сканувальну і трансмісійну електронну мікроскопію (СЕМ та ТЕМ); атомно-, магнітно-силову та Кельвін-зонд мікроскопію (АСМ, МСМ та КЗМ); рентгенівську фотоелектронну та емісійну спектроскопію (РФС та РЕС); енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз (ЕДРА); багатокутову еліпсометрію; нерезонансну і резонансну мікроскопію комбінаційного розсіювання світла (КРС); інфрачервону Фур'є-спектроскопію; вторинно-іонну мас-спектроскопію (ВІМС); вимірювання електричних, фотоелектричних, оптичних і фотолюмінісцентних властивостей; комп'ютерну обробку експериментальних даних та моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що автором уперше:

1. Встановлено закономірності формування електрофізичних та оптичних властивостей плівок n^+ -ZnO:Al, що вирощені методом високочастотного магнетронного розпилення в режимі пошарового росту, від складу плівок, температури та умов конденсації. Легування ZnO алюмінієм з вмістом 0,2..1,2 ат. % призводить до генерації власних акцепторних дефектів O_i та електрично-нейтральних комплексів, у результаті чого електрична активність алюмінію зменшується на 20...40 %. Оптичне пропускання у видимому діапазоні випромінювання та електроопір тонких плівок n^+ -ZnO:Al змінювалися на 83...96 % та $6 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^1$ Ом·см, відповідно. Зокрема, отримано плівки n^+ -ZnO:Al, вирощені в умовах низького парціального тиску кисню, з електроопором $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см і оптичним пропусканням 95 % у видимому діапазоні випромінювання, що достатньо для їх практичного використання в прозорій електроніці, оптоелектроніці тощо, як альтернативу плівкам ІТО.

2. Показано, що з ростом вмісту Al (0,5...7 ат. %) в плівках ZnO, вирощених методом атомно-пошарового осадження, концентрація та рухливість електронів, питомий опір змінюються в діапазонах $(0,9 \dots 4) \cdot 10^{20}$ см⁻³,

16...6 см²/(В·с), (4,2...2,5)·10⁻³ Ом·см, відповідно. Збільшення концентрації Al в плівках ZnO приводить до збільшення ефективної маси електронів з 0,37 до 0,49 m_0 . Основними механізмами розсіювання в плівках є розсіювання на границях зерен та на іонізованих домішках Al при їх високому вмісті.

3. Встановлено закономірності зміни випромінювальної рекомбінації від температури для плівок ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску на підкладках SiC (0001), зрізаних при різних кутах (0...8°) до базисної площини підкладки. Аналіз спектрів фотолюмінесценції від температури показав домінуючий пік випромінювання екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах (D^0X) при низькій температурі (4 К) та переважне випромінювання вільних екситонів (FX) при високих температурах. Показано, що кут зрізу підкладки SiC 8° є оптимальним для квазіепітаксійного росту плівок ZnO з покращеними оптичними властивостями.

4. На основі аналізу спектрів фотолюмінесценції виявлено, що збільшення концентрації Mg у вихідному реагенті та збільшення температури осадження приводять до зростання інтенсивності крайової фотолюмінесценції в УФ частині спектра і до гасіння емісії з глибоких рівнів у видимій області спектра випромінювання наноструктур ZnO:Mg, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, за рахунок зміни умов конденсації та морфології наноструктур. За температур осадження (250...315 °С) формуються полікристалічні чи наноструктуровані плівки ZnO, а збільшення температури осадження до 315 °С та вмісту ацетилацетонату Mg (AAMg) від 5 до 10 мас. % у вихідній суміші з ацетилацетонатом Zn (AAZn) приводить до формування квазівпорядкованих гексагональних стрижнів ZnO.

5. Виявлено високу електропровідність ~ 500 См·см, оптичну прозорість ~ 86 % у видимому діапазоні випромінювання та дірковий тип провідності в нелегованих тонких плівках ZnO, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню методом реактивного іонно-променевого розпилення.

6. Встановлено фізичні закономірності росту в присутності рідкої фази Zn-Ag-O при температурах осадження 380...500 °С методом MOCVD за атмосферного тиску квазівпорядкованих гексагональних нанострижнів та нанодротів ZnO:Ag, а саме: формування наноструктур відбувається за механізмом пар-рідина-тверде тіло, причому Ag входить у міжвузля ґратки наноструктур ZnO і є домішкою донорного типу. У вирощених квазівпорядкованих наноструктурах ZnO:Ag спостерігається суттєве підсилення (на порядок) УФ фотолюмінесценції за рахунок зменшення вмісту невипромінюючих власних дефектів в ґратці ZnO.

7. Визначено вплив умов конденсації на структуру, оптичні та електричні властивості тонких плівок NiO, осаджених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Показано, що осаджені плівки мають коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні випромінювання на рівні 0,4...0,5, ширину забороненої зони в межах 3,28...3,33 еВ, гладку поверхню з шорсткістю 1,4...4,0 нм та розміром зерен в діапазоні 16...43 нм.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень мають велике практичне значення для створення новітніх оксидних плівок і

наноматеріалів з унікальним комплексом оптичних та електричних властивостей, використання яких в якості робочих елементів приладів прозорої електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки дозволить досягти суттєвого підвищення їх функціональних характеристик. Зокрема встановлено, що вирощування плівок ZnO:Al в умовах низького парціального тиску кисню є ефективним для покращення їх параметрів: питомого опору до $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при оптичному пропусканні 95 % у видимому діапазоні випромінювання, а конденсація нелегованих плівок ZnO в умовах високого парціального тиску кисню є сприятливою для отримання в них діркового типу провідності. Запропоновані здобувачем режим пошарового росту в магнетронному розпиленні для вирощування нелегованих та легованих плівкових оксидних матеріалів та метод, який використовує концентроване сонячне випромінювання для синтезу нелегованих та легованих плівок та наноструктур ZnO, можуть бути використані для отримання ефективних приладів прозорої електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Показано, що легування домішками Ag, Mg та Co наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, дозволяє ефективно впливати на їх спектри фотолюмінесценції, що є важливим для розробки світлодіодів на основі ZnO.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети, вибір об'єктів дослідження та постановку задач проведено дисертантом разом з науковим консультантом д.ф.-м.н., проф. Лашкарьовим Г. В. Пошук та аналіз літературних даних, планування наукового експерименту виконано дисертантом самостійно. Експериментальні роботи по вирощуванню плівок та наноструктур оксидів методами магнетронного та іонно-променевого розпилення, MOCVD за атмосферного тиску були виконані спільно з Карпенком О. Ю. (Інститут фізики, НАН України, Суми), Душейком М. Г. (НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ) та к.ф.-м.н. Карпиною В. А. (ІПМ НАН України, Київ), відповідно. Рентгеноструктурний аналіз зразків виконано спільно з к.т.н. Биковим О. І. (ІПМ НАН України, Київ), рентгенівську фотоелектронну та емісійну спектроскопії – спільно з д.ф.-м.н. Хижунюм О. Ю. (ІПМ НАН України, Київ), комбінаційне розсіювання світла, ІЧ Фур'є-спектроскопію, фотолюмінесценцію, параметри плівок методом багатокутової еліпсометрії – разом з д.ф.-м.н. Стрельчуком В. В., к.ф.-м.н. Коломисом О. Ф., к.ф.-м.н. Романюком В. Р. та к.ф.-м.н. Мамикінім С. В. (ІФН, НАН України, Київ), температурну залежність фотолюмінесценції – спільно з к.ф.-м.н. Штеплюком І. І., моделювання дефектів – разом з к.ф.-м.н. Овсянніковою Л. І., та опромінення високоенергетичними електронами – спільно з к.ф.-м.н. Миронюком Д. В. (ІПМ НАН України, Київ). Здобувач брав участь у проведенні експериментальних досліджень мікроструктури, морфології поверхні, елементного складу, електронних, оптичних і електричних властивостей оксидів в ІПМ НАН України та в центрах колективного користування приладами НАН України. Обробку та аналіз експериментальних результатів, встановлення впливу умов конденсації, концентрації домішок і відпалу на властивості вирощених оксидів виконано дисертантом самостійно та обговорено зі співавторами статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені та обговорені на наступних наукових конференціях: XIV, XVI та XIX International Freik Conference “Physics and technology of thin films and nanosystems” (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, 2017 та 2023); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, Ukraine, 2015, 2018, 2019, 2021, 2023, 2024); Young scientists conference on semiconductor physics with international participation “Lashkaryov’s readings” (Kyiv, Ukraine, 2015, 2017, 2018, 2021); International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017, Chernivtsi, Ukraine, 2017); 6th, 7th International Samsonov Memorial Conference “Material Science of Refractory Compounds” (Kyiv, Ukraine, 2018, 2021); I, III Scientific conference “Functional materials for innovative energy” (FMIE, Kyiv, Ukraine, 2019, 2021); 6th International conference HighMathTech 2019 (Kyiv, Ukraine, 2019); 6th International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM-6, Uzhgorod, Ukraine, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 50 наукових праць, у тому числі 22 статті [1...22] у наукових журналах, індексованих SCOPUS або WoS, 5 статей у наукових фахових виданнях України [23...27], 1 стаття у матеріалах Scopus конференції [28] та 22 тези доповідей на міжнародних і національних конференціях [29...50]. Серед журнальних публікацій – 2 статті в реферованих журналах, віднесених до 1-го квартиля (Q1), 12 статей – 2-го квартиля (Q2), 3 статті – 3-го квартиля (Q3) і 5 статей – 4-го квартиля (Q4) відповідно до класифікації SCImago.

Структура і об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, які представлені публікаціями автора, загального обговорення, висновків та списку цитованої літератури. Огляд літератури по кожному напрямку досліджень, опис експериментальних методик та отримані результати представлені в публікаціях автора. Роботу викладено на 347 сторінках, вона включає 207 рисунків та 32 таблиці. Список використаних літературних джерел містить 1005 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні завдання дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано зв'язок з науковими темами, висвітлено особистий внесок здобувача в роботу, а також наведено відомості про обсяг проведених досліджень і кількість публікацій.

Перший розділ “Прозорі провідні плівки n^+ -ZnO:Al” присвячений встановленню впливу параметрів вирощування (температури підкладки, тисків аргону та кисню, потужності магнетрона та напруги зміщення підкладки) на властивості легованих Al плівок n^+ -ZnO:Al, вирощених методом ВЧ МР в режимі пошарового росту, як перспективного матеріалу для створення ефективних прозорих електропровідних електродів. Представлено результати комп’ютерного моделювання поведінки Al та власних дефектів у ґратці ZnO. Наведено аналіз впливу вмісту домішки Al та опромінення

високоенергетичними електронами на властивості плівок ZnO, вирощених методами ВЧ МР та АПО.

Для осадження ZnO:Al та дослідження впливу параметрів вирощування на їх властивості був використаний режим пошарового росту (чи осадження) в ВЧ МР, який полягає у тому, що осадження плівки проходить в кілька етапів “ріст плівки” – “технологічна зупинка”, коли зупиняється потік речовини з мішені магнетрону, для створення можливості проведення процесу гомоепітаксії для наступного шару плівки. Ефективність такого підходу в ВЧ МР була показана здобувачем у кандидатській дисертації при аналізі структури та комбінаційного розсіювання світла вирощених в такий спосіб нелегованих плівок ZnO.

Тонкі плівки ZnO:Al були вирощені на скляних та Si підкладках методом ВЧ МР у режимі пошарового росту залежно від досліджуваного параметра осадження плівки. Розпилювали мішень Zn з Al вставками в киснево-аргоновому середовищі, змінювали досліджуваний параметр осадження, а інші параметри підтримували постійними. Всі плівки ZnO:Al типу вюрцит були текстурованими в напрямку осі c , перпендикулярної до площини підкладки. Додаткових фаз на дифрактограмах не спостерігалось.

Кристалічну досконалість (кристалічність) плівок оцінювали за величиною лінійного розміру області когерентного розсіювання (ОКР) розраховану за формулою Дебая-Шерера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, 0,1542 нм, β - напівширина рентгенівської лінії на половині висоти піку (англ. FWHM), θ - положення рентгенівського піку.

Для визначення мікронапруження в площині плівки σ була використана формула, справедлива для гексагональної ґратки:

$$\sigma = -233 \cdot 10^9 \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (2)$$

де c - період ґратки плівки ZnO, визначений за формулою Вульфа-Брегга, c_0 - значення періоду ґратки монокристала (0,5206 нм).

Збільшення оптичної ширини забороненої зони E_g , викликане ефектом Бурштейна-Мосса (Б-М), в припущенні постійної ефективної маси визначається як (ΔE_{BM}):

$$\Delta E_{BM} = \left(\frac{h^2}{8m_d^*} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

де m_d^* - ефективна маса густини станів електронів, n – концентрація електронів, h – стала Планка.

Встановлено, що збільшення температури підкладки, зменшення тиску аргону в камері осадження та потужності магнетрона є сприятливими для збільшення електропровідності в плівках ZnO:Al, вирощених методом МР в режимі пошарового росту.

Зокрема, текстуровані плівки ZnO:Al, були вирощені методом МР в режимі пошарового росту на скляних та Si підкладках залежно від напруги зміщення, прикладеної до підкладки, демонстрували яскраво виражені рентгенівські піки (002) і (004). Найнижче значення FWHM піку (002) спостерігалось для плівок ZnO:Al, вирощених при найбільшій від'ємній напрузі зміщення, -30 В. Ці плівки демонстрували найкращу кристалічність з розмірами ОКР близькими до 25 нм. Визначено, що збільшення від'ємної напруги зміщення підкладки до -30 В приводить до зростання співвідношення O/Zn в плівках з 0,98 до 1,18, а також до збільшення в плівці оксиду вмісту донорної домішки Al. Дослідження методами оптичного пропускання та еліпсометрії встановили, що оптична ширина забороненої зони E_g знаходиться в межах 3,35...3,42 еВ. Всі вирощені тонкі плівки ZnO:Al демонстрували широку смугу крайової фотолюмінесценції (КФЛ) в УФ діапазоні спектра та широку інтенсивну смугу ФЛ, пов'язану з емісією з глибоких рівнів власних точкових дефектів чи домішок (ДФЛ) у видимому діапазоні спектра випромінювання (рис. 1). У спектрах ФЛ плівок ZnO:Al домінують червоно-помаранчева смуга (ЧПС) при 2,08 еВ, жовта смуга (ЖС) при 2,25 еВ і зелена смуга (ЗС) випромінювання при 2,55 еВ (див. результати деконволюції спектра ДФЛ на рис. 1), які пов'язують з власними дефектами O_i , V_{Zn} , V_O , а також з

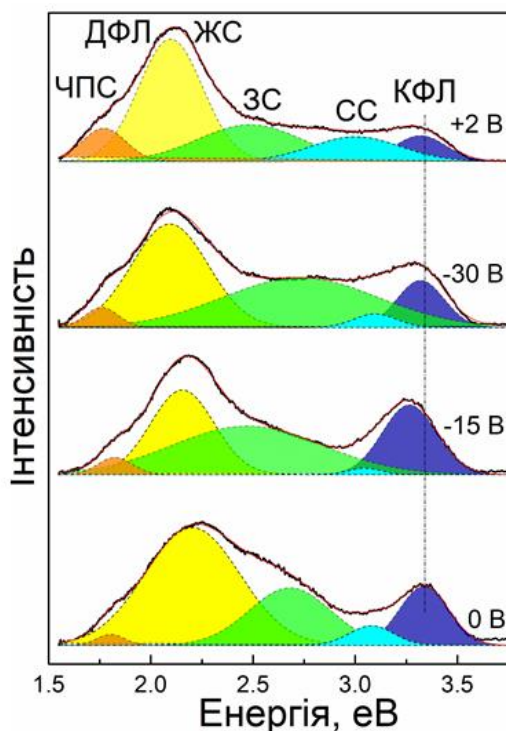


Рис. 1. Спектри ФЛ плівок ZnO:Al, осаджених на підкладки Si методом МР при різних напругах зміщення підкладки.

поверхневими станами. Зі зміною напруги зміщення підкладки спостерігається перерозподіл “дефектних смуг” ФЛ, що може бути спричинено зміною поверхневих станів та перерозподілом власних точкових дефектів у ґратці ZnO. Встановлено, що від'ємна напруга зміщення, прикладена до підкладки під час вирощування плівки, дозволяє збільшити провідність плівок ZnO:Al у чотири рази порівняно з плівками ZnO:Al, осадженими без напруги зміщення. Цей ефект пояснюється більш ефективним вбудовуванням донорної домішки Al^{3+} в кристалічну ґратку ZnO під дією від'ємної напруги зміщення, прикладеної до підкладки. Таким чином, застосування напруги зміщення підкладки, як додаткового параметра при МР плівок, дозволяє ефективно впливати на їх структуру, оптичні та електричні властивості.

Шляхом аналізу результатів РСА, спектрів пропускання та електричних вимірювань встановлено, що при вирощуванні тонких плівок ZnO:Al методом МР в режимі пошарового росту зі зменшенням парціального тиску кисню в камері осадження знижується ймовірність утворення домішки оксиду алюмінію, збільшується ефективність

заміщенням іонів Zn^{2+} на іони Al^{3+} в цинковій підґратці оксиду та збільшується генерація власних дефектів донорного типу: вакансій кисню V_O та міжвузлового цинку Zn_i . На рис. 2 наведено спектри пропускання плівок ZnO:Al залежно від тиску кисню в камері осадження (P_O) та режиму осадження: пошарового

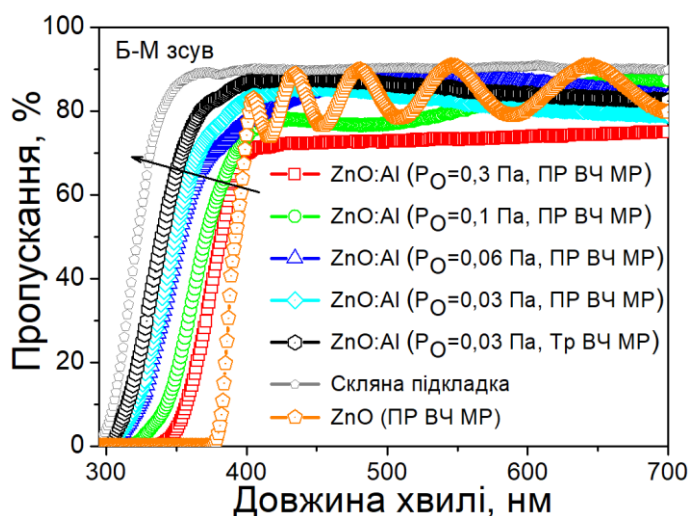


Рис. 2. Оптичне пропускання плівок ZnO:Al залежно від тиску кисню P_O в камері осадження. Для порівняння наведені спектри пропускання скляної підкладки та нелегованої плівки ZnO.

режиму (ПР) осадження та традиційного (Тр) одностадійного МР. Зі зменшенням тиску кисню в камері осадження край оптичного поглинання зсувається в бік коротших довжин хвиль (рис. 2), що зумовлено ефектом Б-М, який викликаний збільшенням концентрації вільних носіїв струму та зсувом рівня Фермі в зону провідності в результаті легування ZnO донорною домішкою Al. Показано, що застосування запропонованого нами режиму пошарового росту в МР дозволило виростити прозорі провідні плівки ZnO:Al з більшою кристалічністю, збільшити їх електропровідність, зменшити шорсткість поверхні та отримати більш однорідний розподіл зерен порівняно з плівками ZnO:Al, осадженими традиційним одностадійним підходом в методі МР.

Електроактивність (ЕА) домішки є важливою характеристикою легованого напівпровідника. Провідність напівпровідника, як відомо, визначається не лише концентрацією вільних носіїв, а і їх рухливістю, а також ЕА донорної домішки. ЕА означає кількість електронів провідності наданих атомом донорної домішки до зони провідності. $ЕА = 100 \%$ означає, що кожен іон Al^{3+} , який заміщує іон Zn^{2+} в катіонній підґратці, постачає один електрон у зону провідності.

Представлено результати комп'ютерного моделювання поведінки домішки Al у ґратці ZnO за допомогою фулереноподібної моделі. В результаті розрахунків енергії утворення акцепторних дефектів (V_{Zn} та O_i) та енергії іонізації домішки Al в ZnO показано, що при формуванні акцепторів V_{Zn} відбувається підвищення енергії іонізації домішки Al, яка, своєю чергою, призводить до зменшення енергії утворення акцепторного дефекту O_i та до зниження ЕА домішки Al. Встановлено, що конденсація плівок оксиду при низькому парціальному тиску кисню сприяє зменшенню компенсації Al власними дефектами акцепторного типу та збільшенню електропровідності плівок ZnO:Al. Результати комп'ютерного моделювання пояснюють отримані вище практичні результати впливу парціального тиску кисню на електропровідність плівок ZnO:Al.

Було досліджено вплив концентрацій Al (0,2...1,2 ат. %) на структуру, морфологію поверхні, електронні, оптичні та транспортні властивості плівок ZnO:Al, вирощених методом МР, та на ЕА донорної домішки Al. Показано, що збільшення вмісту домішки Al знижує кристалічність плівок оксиду. Встановлено, що середній коефіцієнт пропускання у видимому спектрі для всіх плівок перевищував 90 %. Питомий опір (ρ) плівок ZnO:Al з ростом концентрації Al (0,22...0,58 ат. %) знижується, але при подальшому збільшенні

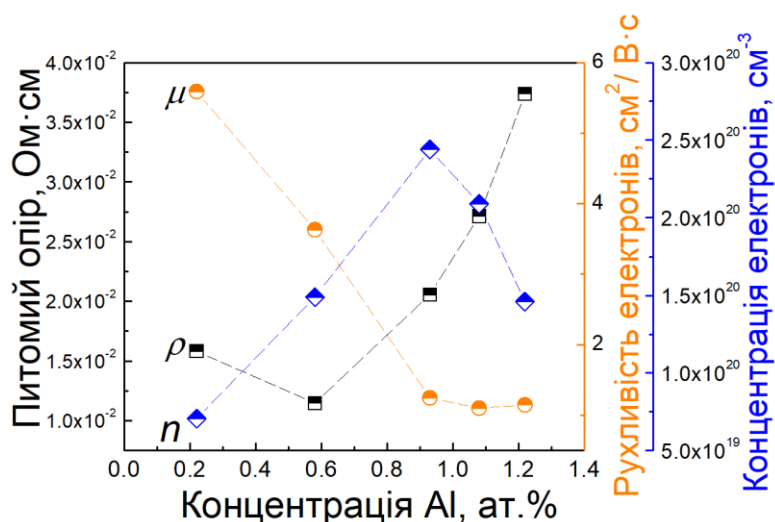


Рис. 3. Транспортні параметри ρ , μ , n залежно від вмісту Al в ZnO при кімнатній температурі.

вмісту Al (0,93...1,2 ат.%) починає зростати (рис. 3), що пов'язано з розсіюванням на границях зерен, оскільки розмір зерна, отриманий з даних АСМ, зменшується зі збільшенням концентрації Al. Встановлено, що введення в ZnO донорної домішки Al в кількості 0,2...0,57 ат. % призводить до зниження її електроактивності на 20...40 %, що ймовірно пов'язано з утворенням електрично нейтральних

комплексів або акцепторного міжвузлового кисню O_i .

Плівки ZnO:Al з вмістом Al від 0,5 до 7,0 ат. %, вирощені на Si підкладках методом АПО, мали інтенсивні рентгенівські піки (100) та (110), що свідчить про орієнтацію кристалітів в площині плівки. Проведено дослідження

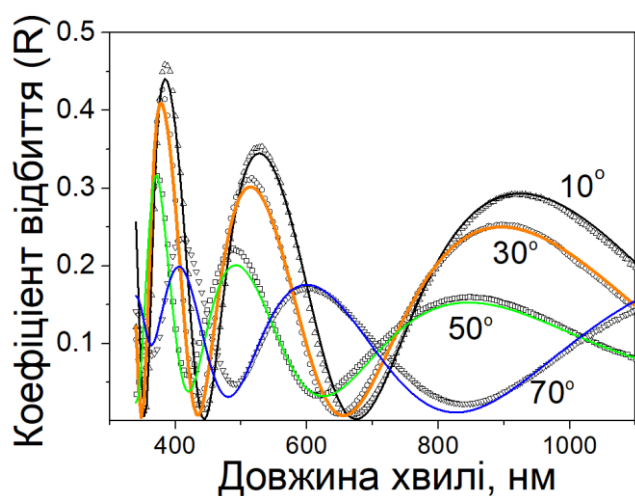


Рис. 4. Спектри відбиття плівки ZnO:Al (7 ат. %) при різних кутах падіння. Експериментальні результати та теоретичні криві.

впливу вмісту домішки Al на структуру, оптичні властивості у видимому (380...1100 нм) та ІЧ (2,0...25,0 мкм) діапазонах (за допомогою Фур'є спектрофотометра), та на транспортні властивості плівок, виміряні методом Холла при кімнатній температурі. На рис. 4 зображено спектри відбиття плівок ZnO:Al (7 ат. % Al), досліджені при різних кутах падіння світла. Комплексна діелектрична проникність $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ ($\epsilon' = \text{Re}(\epsilon) = n^2 - k^2$, $\epsilon'' = \text{Im}(\epsilon) = 2 \cdot n \cdot k$, де n – показник заломлення та k – коефіцієнт екстинкції) плівок

ZnO:Al була отримана шляхом підгонки вимірних спектрів відбиття з розрахованими з використанням 2x2 матричного формалізму для “однорідної ізотропної плівки”. Залежність комплексної діелектричної проникності від довжини хвилі було апроксимовано за допомогою моделі Лоренца–Друде (підгоночні криві на рис. 4). В результаті апроксимації спектрів відбиття були визначені два важливі параметри моделі – плазмова частота ω_{pl} , яка пов’язує концентрацію носіїв, їх ефективну масу та діелектричну проникність ґратки ZnO та константа затухання γ , яка характеризує розсіювання електронів, $\gamma=1/\tau$. Константа затухання γ визначає так звану оптичну рухливість електронів (рухливість електронів в межах зерен або ОКР). З ростом вмісту домішки Al в плівках ZnO концентрація та рухливість електронів, їх питомий опір змінювалися в діапазонах $(0,9...4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $16...6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $(4,2...2,5) 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, відповідно. Встановлено, що збільшення концентрації Al (електронів) в плівках ZnO приводить до: (i) росту плазмової частоти ω_{pl} від 2380 см^{-1} для ZnO (0,5 ат. % Al) до 4985 см^{-1} для ZnO (7 ат. % Al); (ii) збільшення ефективної маси електронів з 0,37 до 0,49 m_0 . Порівняння оптичної та холлівської рухливостей свідчить про те, що внесок розсіювання на границях зерен становить близько 60 %. Беручи до уваги велику кількість неелектроактивного Al у плівках, а також залежність оптичної рухливості від рівня легування, можна припустити, що розсіювання в ZnO:Al при такому легуванні Al відбувається також на іонізованих домішках.

Проведено дослідження впливу опромінення високоенергетичними електронами на мікротроні М-30 на структуру та електричні властивості плівок ZnO:Al, вирощених методами МР та АПО. Встановлено, що опромінення електронами плівок ZnO:Al, вирощених методом МР, приводить до збільшення їх кристалічності, до зменшення концентрації дефектів донорного типу (V_O) та до незначного зниження їх електропровідності. Виявлено, що опромінення електронами плівок ZnO:Al (0,5 ат. % Al), вирощених методом АПО, спричиняє збільшення їх електропровідності, що зумовлено ефектом радіаційного відпалу дефектів. Ці дослідження важливі для практичного використання провідних плівок ZnO:Al в умовах високої радіації.

У другому розділі “Плівки та наноструктури *n*-ZnO” наведено нові підходи та методи осадження для збільшення досконалості структури та оптимізації оптичних властивостей плівок та НС ZnO *n*-типу провідності, вирощених методом МOCVD за атмосферного тиску чи запропонованим здобувачем методом вибухового випаровування реагентів за допомогою концентрованого сонячного випромінювання.

З метою забезпечення умов для росту епітаксійних плівок *n*-ZnO, плівки останнього були вирощені методом МOCVD за атмосферного тиску на плоских, зрізаних під різними кутами (до 8°) підкладках SiC (0001). Змінюючи кут зрізу підкладки від 0° до 8°, була показана принципова можливість зміни структури плівок ZnO: зі стовпчастої структурованої плівки до високоякісного квазіепітаксійного шару ZnO (рис. 5). Результати аналізу методом високороздільної рентгенівської дифракції плівок ZnO показали, що всі вирощені плівки мають гексагональну структуру типу вюрцит з орієнтацією

кристалітів у напрямку осі c , перпендикулярної до площини підкладки. Кут зрізу підкладки SiC 8° було визначено оптимальним для квазіепітаксійного росту плівок ZnO. Аналіз залежних від температури спектрів ФЛ показав домінуючий пік випромінювання екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах (D^0X) при низькій температурі (4 K) з наступним переважним випромінюванням вільних екситонів (англ. *FX*) при високих температурах. Для плівок ZnO, вирощених на підкладках SiC без кутового відхилення, додатково до емісії D^0X та *FX* спостерігалися спектральні особливості при 3,3116 та 3,3374 еВ, які можна віднести до двоелектронного сателітного переходу (англ. *TES*) та до випромінювання, пов'язаного з екситонами, локалізованими на структурних дефектах (англ. *DBX*), відповідно. Модель Варшні, що була застосована для опису температурної залежності енергії вільних екситонів (*FX*), дозволила визначити параметри, що відповідають екситон-фононній взаємодії та температурі Дебая. Показано, що параметри моделі для плівки ZnO, осаджених на підкладці SiC з кутом зрізу 8° , добре узгоджуються з параметрами для монокристала ZnO. Дослідження дають цілісне розуміння характеру випромінювальної рекомбінації в плівках ZnO, вирощених на підкладках SiC із різним кутом зрізу, перспективних для застосування у прозорій електроніці та оптоелектронних приладах.

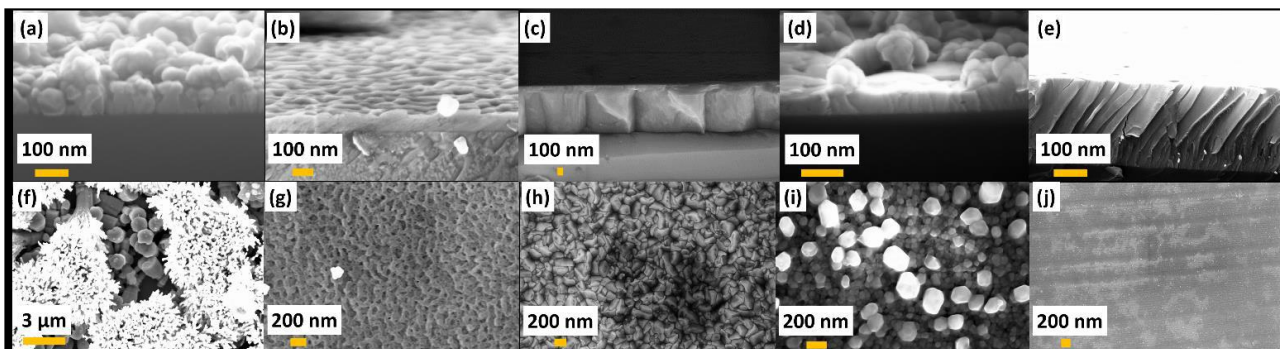


Рис. 5. СЕМ-зображення поперечних перерізів (а–е) та видів згори (f–j) вирощених плівок ZnO на підкладках SiC з кутом зрізу підкладки: 0° (a, f), $1,4^\circ$ (b, g), 2° (c, h), $3,5^\circ$ (d, i), 8° (e, j).

Для вирощування НС ZnO здобувачем було запропоновано використовувати концентроване сонячне випромінювання для швидкого вибухового випаровування реагентів: ацетилацетонату цинку AAZn (чи суміші металоорганічних сполук для проведення легування ZnO) в методі MOCVD за атмосферного тиску та суміші порошків ZnO/C в методі карботермічного відновлення. Показано, що миттєвий нагрів реагентів до температури сублімації перешкоджає їх спіканню, яке відбувається при поступовому традиційному нагріві в печі. Сонячне випромінювання своєю УФ частиною спектра активує адатоми для конденсації стехіометричного ZnO різної морфології з покращеною кристалічною структурою та УФ фотолюмінесценцією. Також, перспективним для вирощування впорядкованих масивів НС ZnO різної морфології є використання підкладок, покритих тонкими плівками благородних металів (Au, Ag), як каталізаторів росту.

Встановлено, що запропонований метод вибухового випаровування (MBV) реагентів з використанням концентрованого сонячного випромінювання дозволяє вирощувати НС ZnO, осажені на підкладки неpolірованого Si, Au/Si та Ag/Si, з інтенсивною ФЛ та різною морфологією поверхні: гексагони, сфери, голки (рис. 6). Метод MBV з використанням концентрованого сонячного випромінювання є перспективним для застосування в напівпровідниковій промисловості як економічно ефективний екологічно чистий метод вирощування плівок та НС для опто- та прозорії електроніки.

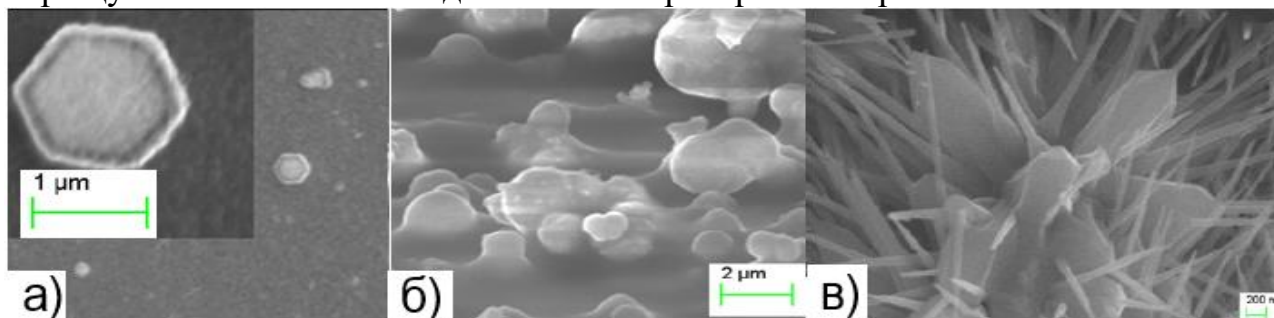


Рис. 6. Зображення СЕМ гексагонів (а), сфер (б) та голок (в) ZnO, вирощених методом вибухового випаровування на підкладках Au/Si, Ag/Si та неpolірованого Si, відповідно.

Проведено порівняльний аналіз впливу товщини шару благородних металів Au (2 нм, 4 нм) та Ag (5 нм, 10 нм), нанесених на Si підкладки методом термічного напилення, на структуру та оптичні властивості НС ZnO, осаджених в трубчастій печі методом MOCVD за атмосферного тиску. Методом РСА показано, що вирощені структури є оксидом цинку гексагональної сингонії. Встановлено, що застосування тонких плівок благородних металів на Si підкладках дозволяє отримати більш щільний однорідний ріст НС ZnO на поверхні підкладки, порівняно з НС ZnO, вирощеними на непокритих

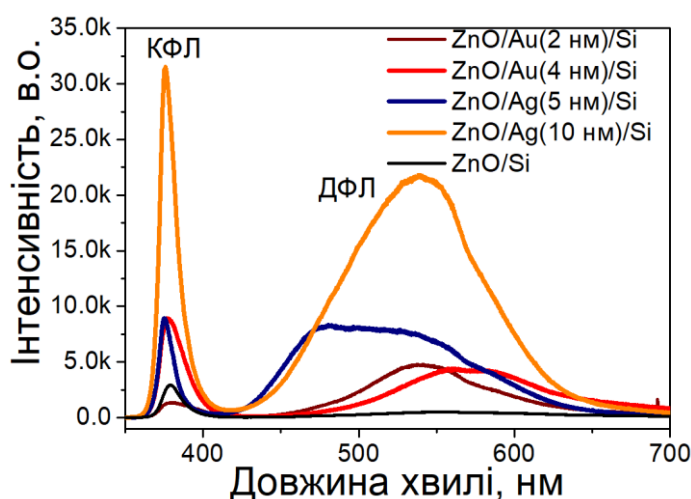


Рис. 7. Спектри ФЛ НС ZnO на підкладках Si, Ag/Si та Au/Si.

оптичного спектра випромінювання.

підкладках Si. На рис. 7 наведено спектри ФЛ НС ZnO, вирощених на підкладках Si, Ag/Si та Au/Si. Спектри ФЛ складаються з двох енергетично розділених смуг: КФЛ близько 380 нм та широкої видимої смуги ФЛ в діапазоні 470...640 нм (ДФЛ), яка є випромінюванням з глибоких рівнів власних точкових дефектів чи домішок. Показано, що застосування підкладок Si, покритих тонкою плівкою Ag, дозволяє підсилити ФЛ НС ZnO в УФ та видимому діапазонах

Досліджено вплив відпалу на оптичні властивості НС ZnO, вирощених методом АРМОСVD за атмосферного тиску на Si підкладках, покритих тонкою плівкою срібла. Плівка Ag була сформована на Si підкладці за допомогою реакції срібного дзеркала з використанням реактиву Толленса та глюкози. Щойно осаджені НС ZnO послідовно відпалювали на повітрі протягом 3 годин при температурах 600 °C та 900 °C. Показано, що відпал при температурах понад 600 °C суттєво зменшує концентрацію кисневих вакансій, і, як наслідок, відношення інтегральних інтенсивностей крайової УФ ФЛ до ДФЛ

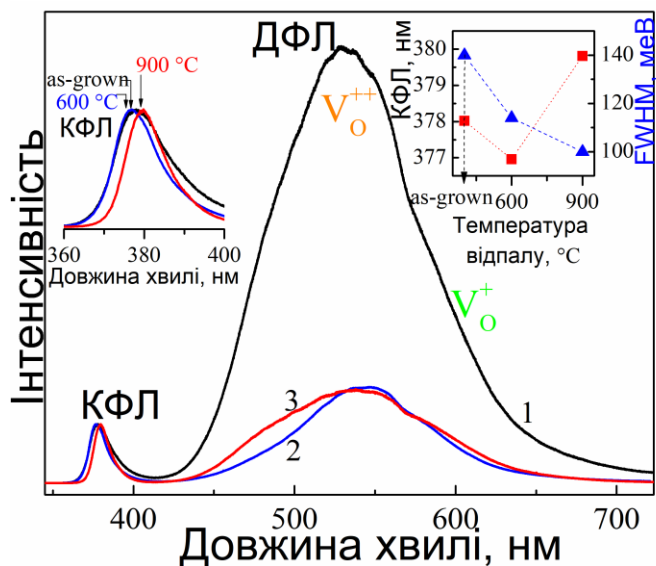


Рис. 8. Нормалізовані спектри ФЛ щойно вирощених (крива 1) та відпалених (криві 2, 3) НС ZnO/Ag/Si. На вставках: область смуги КФЛ, її положення та значення напівширини FWHM від температури відпалу.

покарачується в 4,3 раза (рис. 8). В результаті наступного високотемпературного відпалу при 900 °C спостерігається зміщення піку екситонної емісії при 378 нм у спектрах ФЛ до 380 нм та зменшення напівширини піку УФ ФЛ від 140 до 100 нм, що свідчить про підвищення кристалічності НС ZnO/Ag/Si. При цьому з'являється додаткова смуга в спектрі ФЛ поблизу 475 нм (~2,61 eV), що, як ми припускаємо, пов'язано з оптичними переходами з рівнів мілких донорів на рівні акцепторів, які виникають при дифузії Ag з підкладки в ґратку ZnO. Встановлено, що відпал НС ZnO, вирощених на Si підкладках, а також на Si підкладках з плівкою

Ag, збільшує кристалічність НС оксиду та покращує їх оптичні властивості.

Визначено вплив легування Co (0,44...8,57 ат. %) на структуру, морфологію поверхні, спектри КРС та ФЛ НС ZnO, вирощених методом АРМОСVD за атмосферного тиску на Si підкладках. Рентгенограми підтвердили утворення ZnO з вюрцитною структурою кристалічної ґратки, однак однозначної відповіді на питання про утворення фаз оксиду кобальту не дали. Постійна ґратки c ZnO лінійно зростає зі збільшенням концентрації Co в оксиді до 0,74 ат. %, а для вищих концентрацій Co спостерігається незначне зменшення її значень. Легування Co з вмістом 0,44 ат. % дозволяє збільшити розмір ОКР в ZnO, порівняно з нелегованим оксидом, та приводить до "синього" зміщення УФ КФЛ до 3,29 eV (рис. 9), порівняно з положенням КФЛ при 3,27 eV для нелегованих НС ZnO, та до гасіння емісії з глибоких рівнів домішок чи дефектів (ДФЛ) у видимій області спектра випромінювання, яка спричинена кисневими вакансіями. Для НС ZnO:Co спостерігається широка смуга з максимумом при 1,8 eV, яка відсутня в нелегованому оксиді. Ця червона смуга випромінювання віднесена до характерного переходу $^2E(^2G) \rightarrow ^4A_2(^4F)$ в межах іонів Co^{2+} . Методом КРС показано, що за

концентрацій $\text{Co} > 0,74$ ат. % в ZnO відбувається утворення фаз оксиду кобальта.

Розкрито вплив температури підкладки ($250 \dots 420$ °C) та вмісту ізовалентної домішки Mg на еволюцію морфології та ФЛ НС ZnO:Mg , вирощених методом АРМОСVD за атмосферного тиску на Si підкладках. Для вирощування НС ZnO:Mg використали суміші порошків AAZn та ацетилацетонату магнію (AAMg) з 5 та 10 мас. % AAMg в суміші реагентів (AAZn-AAMg), відповідно. Показано, що температура осадження ($250 \dots 420$ °C) та концентрація Mg в суміші реагентів визначають

структуру та морфологію НС ZnO . Встановлено, що за температур підкладки ($250 \dots 315$ °C) формуються полікристалічні чи наноструктуровані плівки ZnO , а збільшення температури підкладки до 315 °C та вмісту AAMg в вихідній суміші від 5 до 10 мас. % приводить до формування квазівпорядкованих гексагональних стрижнів ZnO (вставка на рис. 10). Очевидно, що за нижчих температур підкладки формуються плівки за механізмом росту Франка-Ван дер Мерве: утворені двовимірні кластери ростуть і зливаються один з одним, утворюючи суцільний моношар, а за вищих температур створюються умови для появи, так званого, змочувального шару з подальшим зростанням

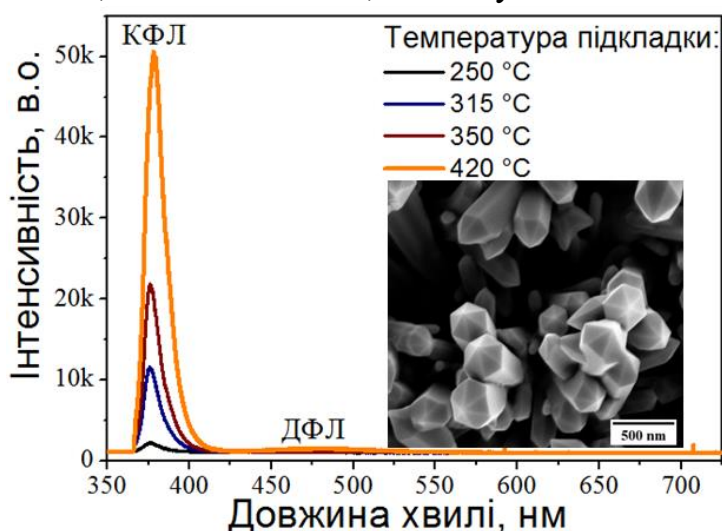


Рис. 10. Спектри ФЛ НС ZnO:Mg (MgAA 10 мас. %), отриманих при температурі підкладки від 250 °C до 420 °C. На вставці: СЕМ зображення гексагональних стрижнів ZnO:Mg , вирощених при температурі підкладки 420 °C (масштаб 500 нм).

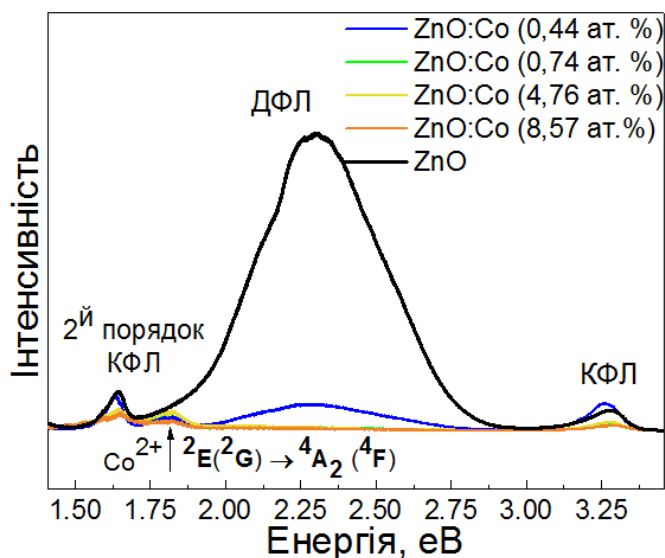


Рис. 9. Спектри ФЛ НС ZnO з різним вмістом Co .

гексагональних структур шляхом зняття пружних деформацій і починає домінувати механізм зародкоутворення Странського-Крастанова. На рис. 10 наведені спектри ФЛ зразків ZnO:Mg (MgAA 10 мас. %), осаджених на Si підкладках при різних температурах осадження. На фоні інтенсивної крайової ФЛ присутня слабка ФЛ у синьо-зеленій області спектра з глибоких рівнів дефектів чи домішок (ДФЛ). Встановлено, що збільшення вмісту Mg в ZnO приводить до збільшення інтенсивності крайової ФЛ та гасіння ДФЛ НС ZnO . Отже,

підвищення температури підкладки до 315 °С та збільшення вмісту Mg в суміші реагентів приводить до формування гексагональних стрижнів ZnO та до підсилення крайової УФ ФЛ шляхом зміни морфології наноструктур.

Досліджено вплив легування Mg (1,0...5,7 ат. %) на структуру, морфологію поверхні, спектри КРС та ФЛ НС ZnO:Mg, вирощених методом АРМОСVD за атмосферного тиску на Si підкладках. На дифрактограмі видно інтенсивні піки (100), (002), (101), (110) і (103) гексагональної кристалічної ґратки ZnO (рис. 11 а), піки від оксиду Mg відсутні. Період ґратки c збільшується майже лінійно від 0,5204 до 0,5212 нм зі збільшенням вмісту Mg від 1,0 до 5,7 ат. % згідно з ЕДРА (рис. 11 б). СЕМ зображення продемонстрували, що поверхня зразків ZnO сформована різними агломерованими мікроструктурами ZnO, котрі складаються з дрібних зерен розміром близько 50...100 нм. Встановлено, що легування Mg з вмістом 1 ат. % ZnO збільшує відношення інтегральних інтенсивностей крайової УФ ФЛ до ДФЛ, тобто ФЛ легованого Mg оксиду цинку покращується в 1,38 раза, порівняно з нелегованим оксидом. Подальше збільшення вмісту Mg в ZnO до 5,7 ат. % суттєво зменшує це співвідношення і свідчить про зниження кристалічності ZnO. Зсув положення КФЛ в синю область до 371 нм (3,35 еВ) зі збільшенням вмісту Mg в ZnO до 2,4 ат. % може вказувати на утворення твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xO$. Однак збільшення вмісту Mg в ZnO з 2,4 ат. % до 5,7 ат. % викликає “червоний” зсув положення КФЛ до 380 нм (3,271 еВ) та збільшення його напівширини. Отже, при високих концентраціях Mg лише невелика частина домішкових іонів Mg^{2+} бере участь в утворенні твердого розчину $ZnMgO$. Надлишок домішки Mg формує в ZnO багато власних та індукованих легуванням структурних дефектів, пов'язаних з безвипромінювальними оптичними переходами, такими як міжвузловий Mg_i та Zn_i . КРС свідчить про зменшення інтенсивності мод E_2^{low} , E_2^{high} та A_1^{LO} зі збільшенням вмісту Mg, що вказує на структурне розупорядкування у ґратці ZnO. Встановлено, що межа розчинності Mg у ґратці ZnO, отриманих методом МОСVD за атмосферного тиску, не перевищує 5,7 ат. %.

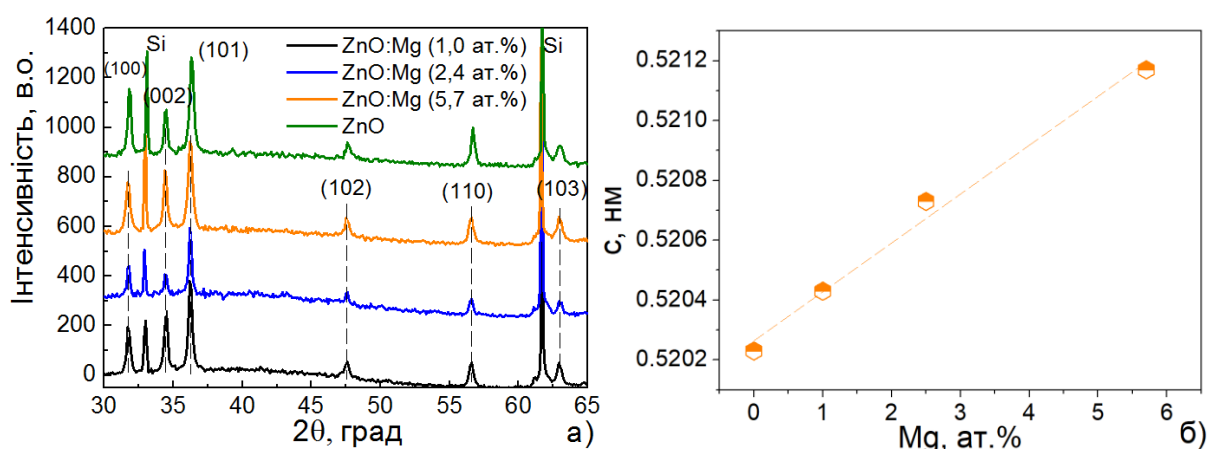


Рис. 11. Рентгенограми нелегованих та легованих Mg НС ZnO, вирощених на підкладках Si (а), та період ґратки c залежно від вмісту Mg у НС ZnO (б).

Третій розділ “Дослідження поведінки акцепторних домішок в ZnO”

присвячений дослідженню умов осадження плівок та НС ZnO *p*-типу провідності. Представлено результати дослідження нелегованих та легованих атомами N та Al плівок ZnO, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню методами РІПР та ВЧ МР, відповідно. Досліджено вплив температури підкладки та рівня легування амфотерною домішкою Ag НС ZnO, вирощених методом МOCVD за атмосферного тиску, на структуру, морфологію, електронні стани, оптичні властивості та на їх тип провідності.

Теоретичні розрахунки свідчать, що для утворення власних дефектів акцепторного типу (вакансій цинку (V_{Zn}) та міжвузлового кисню (O_i)) в ZnO сприятливим є його вирощування в умовах високого парціального тиску кисню (Андерсон Янотті та Кріс Г. Ван де Валле).

Високопрозорі електропровідні нелеговані тонкі плівки ZnO були сконденсовані на скляних та Si підкладках методом РІПР в умовах високого парціального тиску кисню залежно від температури підкладки та прискорюючої напруги. Плівки *p*-типу провідності ZnO виявились полікристалічними з гексагональною структурою типу вюрцит та з орієнтацією кристалітів вздовж осі *c*. Товщини плівок *d* та спектри коефіцієнтів заломлення (*n*) і екстинкції (*k*) плівок ZnO/Si вимірювали методом багатокутової еліпсометрії при різних кутах падіння світла 65, 70, 75 °, а питомий опір плівок, вирощених на скляних підкладках, досліджували чотиризондовим методом. В табл. 1 наведені отримані результати. Встановлено, що найвища кристалічність та провідність плівок *p*-ZnO спостерігається в зразках, осаджених у діапазоні температур 200...250 °C та прискорюючій напрузі 6 кеВ. Ці плівки демонстрували дірковий тип провідності та питомий опір ~ 2 мОм·см (~ 500 См·см) при оптичній прозорості ~ 86 % у видимому діапазоні випромінювання. Показано, що *p*-тип провідності щойно вирощених плівок ZnO не був стабільний у часі. Осаджені нелеговані плівки ZnO мають перспективу застосування як електропровідні оптично прозорі електроди.

Досліджено вплив легування N (2,3...4,3 ат. %) на властивості плівок ZnO:Al,N, вирощених методом ВЧ МР в режимі шарового росту на Si та скляних підкладках в умовах високого парціального тиску кисню. Усі плівки ZnO:Al,N демонстрували дифракційні піки (002) та (004) гексагонального ZnO, що відповідає орієнтації кристалітів вздовж осі *c*. Методами РСА та РЕС підтверджено присутність фази Zn_3N_2 в плівках ZnO:Al,N з вмістом N 4,3 ат. % та вплив фази на особливості спектрів РЕС. За допомогою РФС досліджено електронні стани та зокрема встановлено, що хімічні стани N змінюються зі збільшенням його концентрації в ґратці ZnO (рис. 12), а рівень Фермі зміщується до зони провідності з ростом вмісту N, що свідчить про

Табл. 1. Товщина плівки *d*, питомий опір ρ та ширина забороненої зони E_g плівок ZnO/скло.

T_n , °C	<i>d</i> , нм	ρ , мОм·см	E_g , еВ
150	80	42,4	3,25
200	118	2,2	3,31
250	113	2,9	3,33
300	96	2,2	3,26
350	44	18,2	-
V_{np} , кВ	<i>d</i> , нм	ρ , мОм·см	E_g , еВ
2	47	191,3	3,22
4	52	11,3	3,36
5	40	13,2	3,30

електронний тип провідності в плівках ZnO:Al,N . Встановлено, що причинами недосагнення p -типу провідності в плівках ZnO:Al,N є те що: (i) азот має різні хімічні стани в ZnO , які змінюються на неелектроактивні чи донорні зі збільшенням його концентрації в ґратці оксиду; (ii) має місце ефект самокомпенсації акцепторної домішки N власними генерованими донорними дефектами та (iii) неконтрольована домішка H (за ВІМС) створює нейтральний комплекс з N.

Спектри ФЛ плівок ZnO:Al,N містили крайову ФЛ (3,29 еВ) та емісію ДФЛ, позначену як Д1 (3,08 еВ), Д2 (2,61 еВ) та Д3 (2,16 еВ) (рис. 13). Смути ДФЛ Д1 та Д3 пов'язані з випромінювальними переходами на рівні власних дефектів Zn_i та O_i , відповідно. Синя смуга Д2 (2,61 еВ) може бути віднесена до переходу від поверхневого донорного рівня до глибокого акцепторного рівня N.

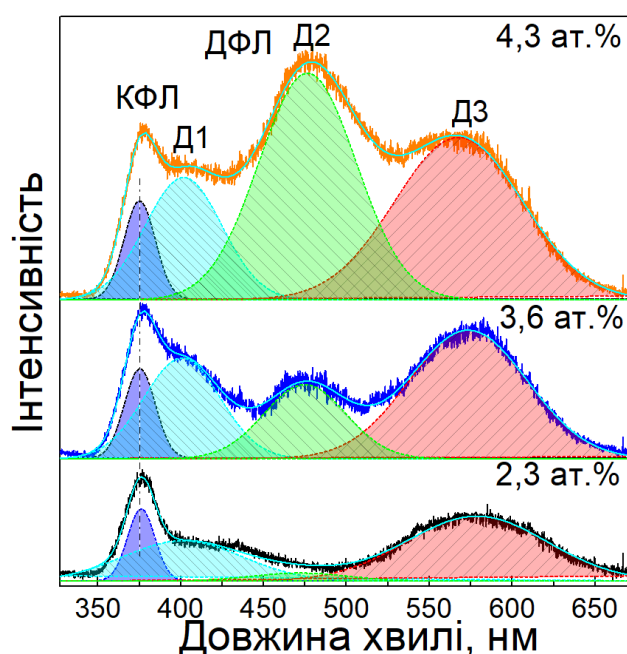


Рис. 13. Спектри ФЛ плівок ZnO:Al,N з різним вмістом N (на рисунку в - ат. %).

з ростом вмісту N у ZnO .

Виявлено, що відпал на повітрі при температурі 600 °C протягом 3 годин плівки ZnO:Al,N (4,3 ат. % N) приводить до зникнення фази Zn_3N_2 , значного збільшення кристалічності плівки ZnO:Al,N (згідно РСА, КРС, ФЛ, РФС та РЕС), зменшення відношення O/Zn з 1,25 до 0,97 та зниження вмісту N в ZnO з 4,3 до 0,28 ат. % (згідно ЕДРА). Відпал зразків викликає зниження вмісту

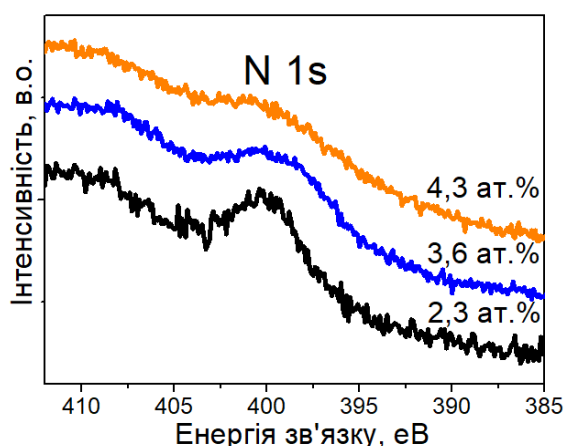


Рис. 12. Спектри РФС станів $N 1s$ плівок ZnO:Al,N з різним вмістом N (на рисунку в - ат. %).

Видно, що збільшення вмісту домішки N в ZnO:Al,N призводить до збільшення інтенсивності смуг ДФЛ, та відповідних концентрацій власних дефектів чи їх комплексів. Не спостерігалось гасіння крайової УФ ФЛ при збільшенні вмісту N у плівках ZnO:Al,N (рис. 13), оскільки випромінювання КФЛ було стабілізоване введеною домішкою Al, яка забезпечує утворення кристалічної ґратки ZnO з мінімальним розупорядкуванням, компенсуючи спотворення ґратки, викликані входженням N в підґратку кисню. Показано, що інтенсивність раманівської моди B_1 , пов'язаної із ймовірними коливаннями власних дефектів, домішок чи комплексних дефектів $\text{Zn}_i\text{-N}_o$, лінійно збільшується

надлишкового O та N в плівках ZnO:Al,N через їх градієнт концентрації, який приводить до їх дифузії із плівки, та до генерації донорних дефектів - вакансій кисню V_O (згідно ФЛ). Відпал плівки спричинив появу чітко визначеної лінії $N1s$ в спектрі РФС (крива 2 на рис. 14) з максимумом при $398,1 \pm 0,1$ eV, що відповідає енергії зв'язку, характерної для комбінації хімічних зв'язків C – N та Zn – N, та особливостей, що відносяться до зв'язків N – O та N – H. Отже, відпал приводить до росту кристалічності плівки ZnO:Al,N, до збільшення концентрації донорних вакансій кисню V_O через дифузію надлишкового O з плівки та до зменшення вмісту N і таких його хімічних станів, які визначають n-тип провідності у відпаленій плівці ZnO:Al,N.

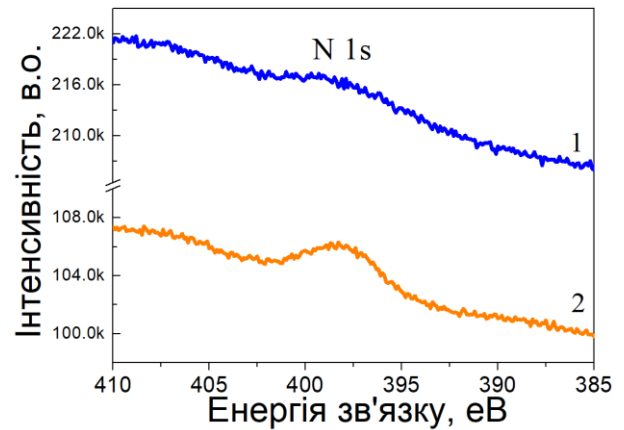


Рис. 14. Спектри РФС станів $N1s$ вирощених (1) та відпалених (2) плівок ZnO:Al,N.

Встановлено вплив температури підкладки ($220 \dots 550$ °C) та концентрації Ag на морфологію поверхні, електропровідність, роботу виходу (рис. 15 а) та ФЛ зразків ZnO та ZnO:Ag, вирощених методом APMOCVD за атмосферного тиску на Si підкладках. Для вирощування НС ZnO та ZnO:Ag використали AAZn та суміші порошків AAZn та ацетилацетонату Ag (AAAg) з 1 та 10 мас. % AAg в суміші вихідних реагентів, відповідно.

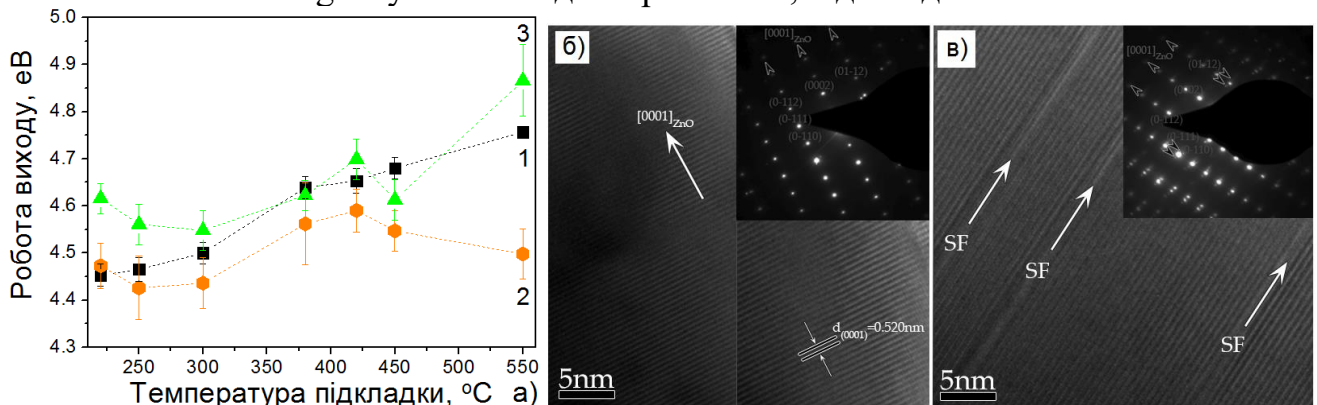


Рис. 15. Залежність роботи виходу плівок ZnO (1), НС ZnO:Ag (1 мас. %) (2), НС ZnO:Ag (10 мас. %) (3) від температури підкладки (а) та високороздільне TEM зображення НС ZnO:Ag (1 мас. %) (б), ZnO:Ag (10 мас. %) (в), осаджених при температурах підкладки $380 \dots 420$ °C. На вставках TEM представлено зображення дифракції електронів, яке характеризує гексагональну кристалічну ґратку ZnO.

Показано, що за температур осадження ($220 \dots 550$ °C) шляхом сублімації AAZn формуються наноструктуровані плівки ZnO, а збільшення температури підкладки до 380 °C та додавання AAg до суміші реагентів (AAZn-AAAg) приводить до росту квазівпорядкованих гексагональних нанострижнів та нанодротів ZnO:Ag. Встановлено, що легування Ag веде до збільшення

провідності НС ZnO. Отримані значення роботи виходу електрона в плівках ZnO та НС ZnO:Ag (рис. 15 а) визначають положення рівня Фермі біля дна зони провідності, тобто всі зразки мають електронний тип провідності, а домішка Ag є донорною, яка входить переважно в міжвузлові позиції ґратки ZnO - Ag_i . Високороздільні ТЕМ зображення зі вставками зображення дифракції електронів демонструють кристалічність НС ZnO:Ag (рис. 15 б, в). Збільшення вмісту Ag в НС ZnO:Ag (10 мас. %) призводить до появи дефектів пакування (*англ.* SF) в площинах [0001], які розповсюджуються перпендикулярно до осі *c* ZnO (рис. 15 в).

Високий рівень легування Ag (7,1 ат. % згідно ЕДРА) НС ZnO сприяє появі локальних напруг, що призводять до появи дефектів пакування (SF) у ґратці оксиду, та появи областей, в яких концентрується Ag. На спектрах ФЛ НС ZnO:Ag (7,1 ат. %) спостерігалися додаткові піки ФЛ при 383 нм (3,24 еВ) та 477 нм (2,6 еВ), які пояснюються наявністю дефектів пакування та присутністю металевих частинок Ag в ZnO, відповідно. Вплив включення Ag в кристалічну ґратку ZnO на хімічний зв'язок та електронну структуру було вивчено шляхом аналізу спектрів РФС внутрішніх електронів та валентної зони. Зокрема проаналізовано спектри РФС (рис. 16) в діапазоні енергій валентних Ag 3*d*-електронів НС ZnO:Ag з різною морфологією. Для зразків з 10 мас. % Ag спостерігається характерний спин-орбітальний дублет Ag 3*d*_{3/2} та Ag 3*d*_{5/2}. Енергія зв'язку Ag 3*d*_{5/2} становить $367,1 \pm 0,1$ еВ для нанодротів та $366,8 \pm 0,1$ еВ для нанострижнів ZnO:Ag (10 мас. %), відповідно. Їх положення підтверджує входження Ag в ґратку ZnO та формування зв'язків Ag-O. Встановлено, що легування Ag НС ZnO при температурах осадження більших за 380 °C сприяє росту квазівпорядкованих НС, в яких спостерігається суттєве підсилення (на порядок) УФ фотолюмінесценції шляхом зменшення вмісту невипромінюючих власних дефектів в ґратці ZnO, що може бути використано для створення ефективних світловипромінюючих діодів.

У четвертому розділі “Плівки NiO, Cu-Al-O та MoO_x” представлено експериментальні результати дослідження впливу параметрів осадження (потужності магнетрона, температури підкладки, тисків аргону та кисню) на структуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості плівок *p*-NiO, вирощених методом ВЧ МР у режимі пошарового росту на скляних та Si підкладках. Встановлено вплив температури підкладки та відпалу на властивості тонких плівок *p*-Cu-Al-O і *n*-MoO_x, напилених на скляних та Si

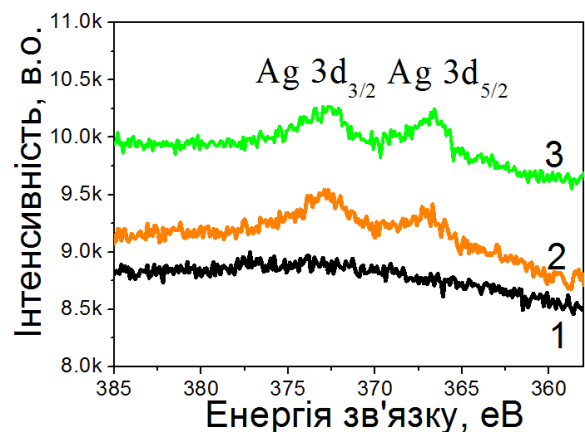


Рис. 16. РФС-стани Ag 3*d*-електронів нанострижнів ZnO:Ag (1 мас. % Ag) (1), нанодротів ZnO:Ag (10 мас. % Ag) (2) та нанострижнів ZnO:Ag (10 мас. % Ag) (3).

підкладках методом РІПР. Досліджено властивості ізотипних $n\text{-MoO}_x/n\text{-Si}$ та анізотипних $n\text{-MoO}_x/p\text{-Si}$ гетеропереходів.

Визначено вплив потужності магнетрона (200...250 Вт) та парціального тиску кисню (0,3...0,7 Па) на структуру, морфологію, електронні, оптичні та електричні властивості плівок NiO, вирощених на скляних та Si підкладках методом ВЧ МР у режимі пошарового росту. Рентгенівські дифрактограми засвідчили відбиття від площин кубічного NiO. АСМ-вимірювання показали, що розмір зерен і шорсткість поверхні змінювалися в діапазоні 16...43 нм і 1,3...4,0 нм, відповідно (рис. 17 а). Дані АСМ-мікроскопії вказують на збільшення розміру зерен зі збільшенням потужності магнетрона та на зменшення їх середньоквадратичного розміру зі збільшенням парціального тиску кисню. Зокрема, вимірювання методом МСМ не показали жодних змін у контрастності (не виявлено градієнтів) магнітного поля. Показано, що границі зерен містять дефекти кристалічної структури, які призводять до локальних збурень магнітного моменту (рис. 17 б). Встановлено, що неоднорідність ступеня окиснення Ni в окремих зернах може призвести до цих незначних локальних варіацій магнітних властивостей. Показано, що формування фази NiO₂ у плівках NiO є більш сприятливим при потужності магнетрона 200 Вт.

Встановлено, що фаза NiO₂ за нормальних умов з часом трансформується у фазу NiO. Середній коефіцієнт пропускання осаджених плівок NiO становив від 43 до 53 % у видимому діапазоні довжин хвиль, а оптична ширина забороненої зони E_g змінювалася від 3,28 до 3,33 еВ.

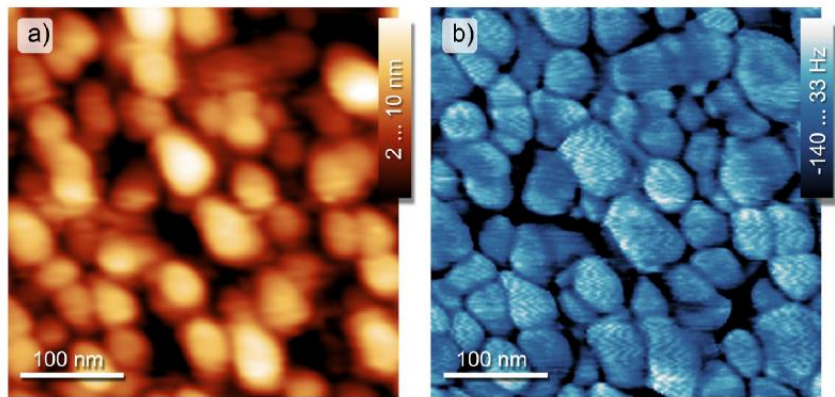


Рис. 17. АСМ зображення поверхні плівки NiO (а) та відповідне МСМ зображення градієнта магнітного поля над поверхнею плівки (б).

Встановлено вплив температури підкладки (150...350 °С) на властивості плівок $p\text{-NiO}$, осаджених методом ВЧ МР у режимі пошарового росту на скляних та Si підкладках. Рентгенограми зразків демонструють піки від (111), (200) та (220) площин кубічного NiO. Показано, що співвідношення O/Ni (згідно ЕДРА) наближається до 1 з підвищенням температури підкладки. Оптичний коефіцієнт пропускання плівок NiO знаходиться в межах від 20 до 35 % у видимому діапазоні випромінювання, а оптична ширина забороненої зони E_g змінюється від 2,76 до 2,98 еВ. АСМ аналіз морфології поверхні показав, що середній розмір зерен плівок NiO варіюється від 25 до 30 нм, а шорсткість поверхні - від 1,1 до 1,5 нм, відповідно. Вирощені плівки NiO є однорідними і полікристалічними, спостерігається колоноподібний ріст зерен NiO на Si підкладці (рис. 18а). Об'ємні дефекти (тріщини або пори) не

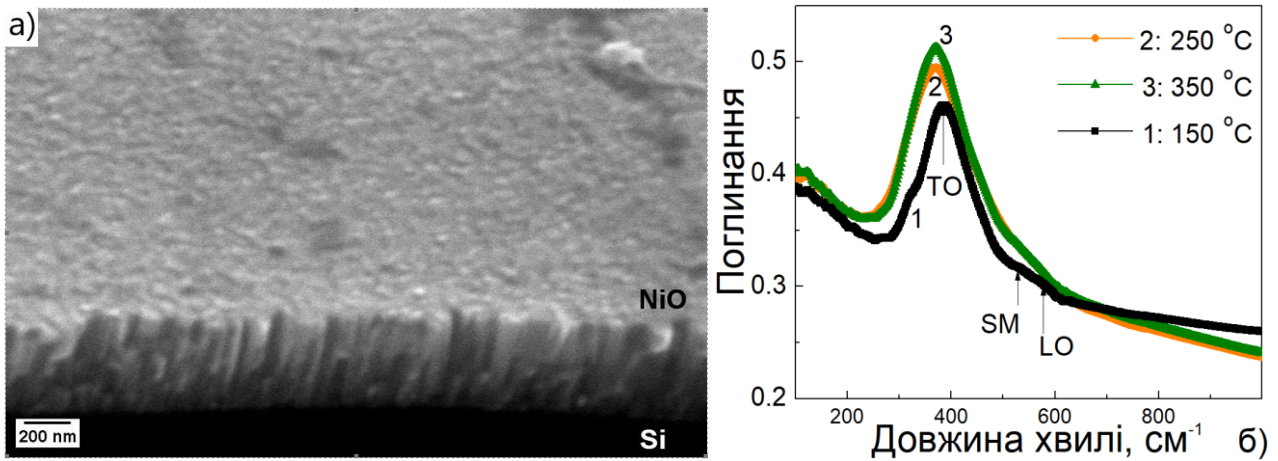


Рис. 18. СЕМ-зображення профілю плівки NiO/Si (а) та спектри ІЧ поглинання плівок NiO залежно від температури підкладки (б).

спостерігаються на СЕМ зображенні поперечного перерізу плівки. Досліджені в діапазоні $100\ldots1000\text{ см}^{-1}$ ІЧ-спектри поглинання плівок NiO (рис. 18 б) містять два асиметричні широкі максимуми поглинання: при $\sim 386\text{ см}^{-1}$, який відповідає поперечному оптичному фонону (TO), та при 570 см^{-1} , котрий може бути віднесений до поздовжнього оптичного фонону (LO) NiO, що пов'язано з коливаннями підґратки іонів Ni^{2+} під кутом 180° , протилежним до підґратки іонів O^{2-} . Незначне поглинання близько 540 см^{-1} було ідентифіковано як поверхнева мода (англ. SM). З підвищенням температури осадження ІЧ-смуга коливань Ni-O розширюється і зміщується в короткохвильову область через квантово-розмірний ефект. Сильне поглинання спостерігається для плівок NiO, вирощених при більших температурах осадження, що свідчить про вищу кристалічність плівок (більші значення розмірів ОКР у плівках NiO) порівняно з плівками, осадженими при низьких температурах підкладки. Встановлено, що збільшення температури підкладки приводить до збільшення кристалічності однорідних однофазних плівок NiO, вирощених методом ВЧ МР у режимі пошарового росту.

Досліджено вплив парціального тиску аргону ($0,8\ldots4\text{ Па}$) та парціального тиску кисню ($0,4\ldots3\text{ Па}$) на властивості плівок NiO, вирощених на скляних та Si підкладках, методом ВЧ МР у режимі пошарового росту. Рентгеноструктурні дослідження виявили формування плівок NiO, вирощених на скляних підкладках, зі структурою кам'яної солі без певної орієнтації кристалітів. Питомий електричний опір (ρ) плівок NiO, виміряний чотирьохзондовим методом, змінювався від $2,4$ до $88\text{ Ом}\cdot\text{см}$ залежно від парціального тиску кисню та аргону (рис. 19). Збільшення тиску кисню призводить до зменшення питомого опору плівок NiO шляхом утворення більшої кількості вакансій V_{Ni} . Протилежний ефект відбувається зі збільшенням парціального тиску аргону: питомий опір ρ сильно зростає, коли тиск аргону досягає $2\ldots4\text{ Па}$. Результати досліджень поведінки питомого опору ρ добре узгоджуються зі зміною розмірів ОКР, розрахованих з даних РСА. Показано, що середній коефіцієнт пропускання осаджених плівок NiO в видимій області спектра випромінювання

знаходиться в межах 33...73 %, а оптична ширина забороненої зони E_g змінювалася від 2,9 до 3,3 еВ. АСМ дослідження встановили, що розмір зерен і шорсткість поверхні змінювалися в діапазоні 24...55 нм і 1,4...4,3 нм, відповідно. Плівки NiO, осаджені методом ВЧ МР у режимі пошарового росту мають необхідну структуру і належні оптичні та електричні властивості, що є важливим для різних галузей застосування.

Показано вплив температури підкладки (80...380 °С) на структуру, елементний склад, оптичні та електричні властивості тонких плівок Cu-Al-O, вирощених на Si (111) та скляних підкладках методом РІПР сплавної мішені CuAl. За допомогою РСА, ЕДРА та ІЧ Фур'є-спектроскопії продемонстровано, що вирощені плівки містили фази CuO, Cu₂O, CuAlO₂ та CuAl₂O₄. Встановлено, що збільшення температури підкладки до 280 °С приводить до утворення фази *p*-CuAlO₂ з гексагональною кристалічною ґраткою, що має найбільш інтенсивну дифракційну лінію (101) з міжплощинною відстанню 0,243 нм. При цьому відношення елементів Al/Cu в зразках прямує до 1, а значення ширини забороненої зони E_g – до 4 еВ, однак все ще присутні інші фази оксидів. Плівки Cu-Al-O мали діркову провідність, а їх питомий опір (понад $3 \cdot 10^4$ Ом·см) був зумовлений їх багатофазністю. Отже, високотемпературні плівки Cu-Al-O мають хорошу оптичну якість (коефіцієнт пропускання понад 80 % у видимому діапазоні випромінювання і різкий край поглинання) та дірковий тип провідності, що важливо для їх застосування в якості прозорих елементів та в оптоелектроніці. Необхідними є подальші дослідження з метою вирощування однофазних плівок CuAlO₂ методом РІПР.

Щойно осаджені плівки Cu-Al-O, які проаналізовані вище, були відпалені при 900 °С протягом 3 годин на повітрі. Встановлено вплив відпалу та режиму (повільного та швидкого) охолодження на мікроструктуру, морфологію та оптичні властивості плівок Cu-Al-O. Показано, що метод РІПР дозволяє отримати гладку поверхню плівок Cu-Al-O з шорсткістю 0,37...1,39 нм (за АСМ), а відпал призводить до її збільшення з 2,81...6,67 нм та до 3,29...14,73 нм для повільно охолоджених і для швидко охолоджених зразків, відповідно. За допомогою РСА встановлено, що відпал приводить до формування плівок *p*-CuAl₂O₄ ($E_g = 1,77...2,3$ еВ). Спектри КРС плівок підтвердили також наявність фаз CuO у відпалених зразках *p*-CuAl₂O₄ (рис. 20). Для плівок Cu-Al-O спостерігаються моди при 232, 288, 343, 361, 484, 593, 624, 708 і 761 см⁻¹. Широкі моди КРС, що спостерігаються при 361, 593 і 708 см⁻¹,

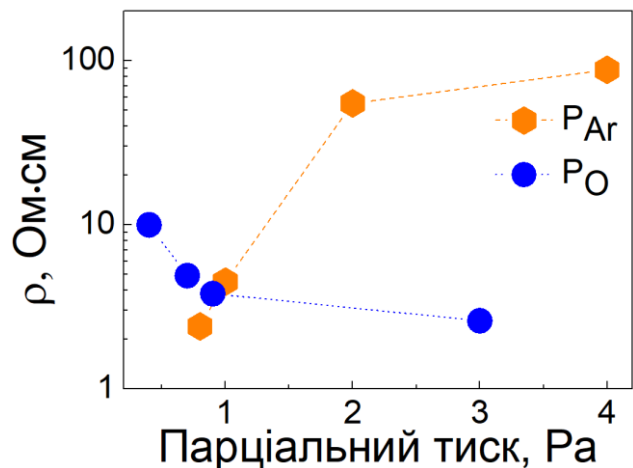


Рис. 19. Питомий опір плівок NiO залежно від парціального тиску кисню при постійному $P_{Ar} = 1$ Па та парціального тиску аргону при постійному $P_O = 0,7$ Па.

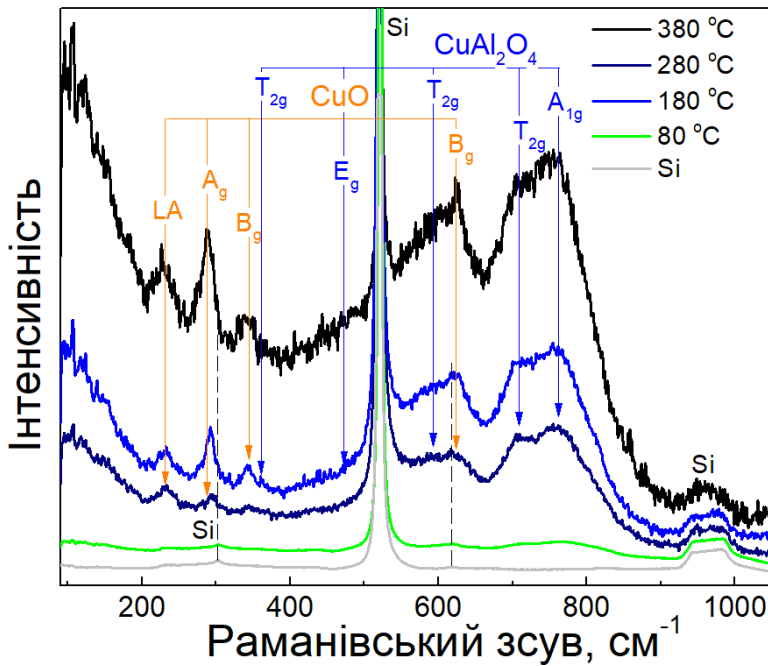


Рис. 20. Спектри КРС відпалених плівок Cu-Al-O, осаджених при 80 °C, 180 °C, 280 °C і 380 °C.

температур підкладки.

Тонкі плівки MoO_x були вирощені методом РІПР на кремнієвих та скляних підкладках. Визначено вплив температури підкладки (50...300 °C) та відпалу (300 °C, 1 година на повітрі) на структуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні параметри тонких плівок оксиду молібдену і гетеропереходів на їх основі. Встановлено, що температура осадження 300 °C приводить до утворення високопровідних і малопрозорих тонких плівок (близьких за складом до MoO₂), осадження при температурі 200 °C дозволяє отримати високорезистивні та високопрозорі тонкі плівки (близькі за складом до MoO₃), а при температурах осадження 50 і 100 °C отримують тонкі плівки MoO_x, де *x* змінюється з 2 до 3, з проміжними значеннями електричного опору та оптичного коефіцієнта пропускання. Відпал плівок приводить до збільшення їх оптичного пропускання у видимому діапазоні випромінювання та питомого опору. Чутливість тонких плівок оксиду молібдену до видимого випромінювання оцінювали за люкс-амперними характеристиками та коефіцієнтами фоточутливості (рис. 21). Встановлено, що тонкі плівки оксиду молібдену, отримані при високих температурах осадження, характеризуються набагато вищими значеннями фотоструму та коефіцієнта світлочутливості, ніж плівки, отримані при низьких температурах. Зокрема, коефіцієнт фоточутливості тонкої плівки MoO_x, вирощеної при 100 °C, становив 50 мкА/лмВ, а при 300 °C він зростає більш ніж утричі - 177 мкА/лмВ (для MoO₂). Показано, що відпал приводить до збільшення світлочутливості з 50 до 74 мкА/лмВ (на 30 %) при температурі осадження 100 °C та від 177 до 202 мкА/лмВ (на 10 %) при температурі підкладки 300 °C. Таким чином, світлочутливі тонкі плівки оксиду молібдену можуть бути використані для

відповідають T_{2g} фононній моді CuAl₂O₄ і зумовлені коливаннями Cu - O, а мода A_{1g} при 761 см⁻¹, викликана коливанням тетраедра M_t - O₄ (де M_t - тетрадричний катіон).

Інтенсивні раманівські моди при 232, 288, 343 і 624 см⁻¹ відповідають фононним модам LA, A_g, B_{g1} і B_{g2} CuO. Підвищення температури підкладки призводить до збільшення інтенсивності мод CuO. Встановлено, що для отримання однофазних плівок *p*-CuAl₂O₄ шляхом їх відпалу сприятливим є вибір зразків Cu-Al-O, вирощених методом РІПР за низьких

розробки фоторезисторів. Гетеропереходи на їх основі (ізотипні $n\text{-MoO}_x/n\text{-Si}$ та анізотипні $n\text{-MoO}_x/p\text{-Si}$) характеризуються випрямляючими властивостями. Показано, що найбільше значення коефіцієнта випрямлення (295 при напрузі 0,5 В) спостерігалось в анізотипних гетеропереходах на основі плівок MoO_x ,

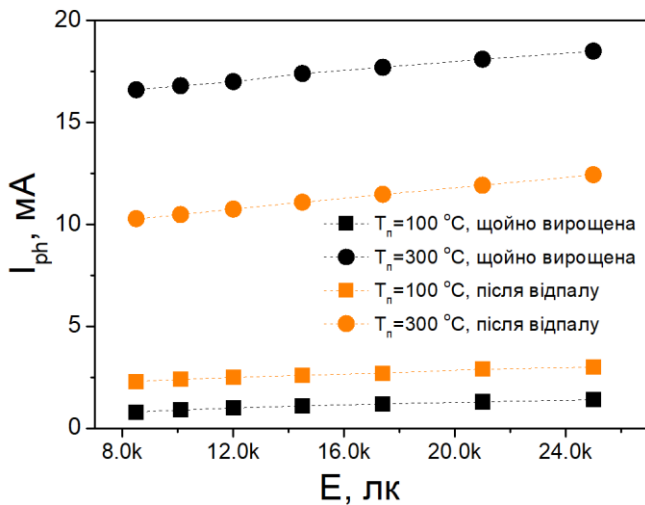


Рис. 21. Люкс-амперні характеристики щойно осаджених та відпалених тонких плівок MoO_x , вирощених при температурах 100 і 300 °С.

осаджених при температурі 100 °С, а найбільш виражений фотовольтаїчний ефект був виявлений в ізотипних гетеропереходах на основі плівок MoO_x , де було отримано максимальні фотоелектричні параметри: напруга холостого ходу 215 мВ і струм короткого замикання 2,4 мА від одного точкового контакту. Спостережені особливості пояснюються тим, що оксид молібдену є ефективним дірково-селективним контактним матеріалом та свідчить про перспективу використання створених гетеропереходів у фотовольтаїці.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Виявлено та пояснено ефект розупорядкування структури плівок оксидів під час їх нерівноважної стаціонарної конденсації методом магнетронного розпилення та при осадженні плівок на підкладки з відмінним від останніх періодом ґратки. Запропоновано механізм підвищення кристалічної досконалості оксидних плівок і режим пошарового росту в магнетронному розпиленні.

2. Вперше встановлено закономірності формування електрофізичних властивостей плівок $n^+\text{-ZnO:Al}$, що вирощені методом височастотного магнетронного розпилення в режимі пошарового росту, від складу плівок, температури та умов конденсації. Показано, що легування ZnO алюмінієм з вмістом 0,2...1,2 ат. % призводить до генерації власних акцепторних дефектів O_i та електрично-нейтральних комплексів, у результаті чого електрична активність алюмінію зменшується на 20...40 %. Вирощено плівки $n^+\text{-ZnO:Al}$ оптоелектронної якості в умовах низького парціального тиску кисню з електроопором $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та оптичним пропусканням 95 % у видимому діапазоні випромінювання.

3. Вперше визначено вплив вмісту домішки Al (0,5...7 ат. %) на структуру, оптичні та електричні властивості плівок $n^+\text{-ZnO:Al}$, отриманих методом атомно-пошарового осадження. Показано, що з ростом вмісту Al в плівках ZnO

їх концентрація електронів, рухливість та питомий опір змінювалися в межах $(0,9...4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $16...6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, $(4,2...2,5) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, відповідно. Шляхом порівняння оптичної та холлівської рухливостей показано, що внесок розсіяння на границях зерен становить близько 60 %, а високе значення неелектроактивного Al у плівках оксиду (поряд з залежністю оптичної рухливості від рівня легування Al) свідчить про розсіяння на іонізованих домішках Al при їх високому вмісті.

4. Шляхом використання фулереноподібної моделі проведено комп'ютерне моделювання поведінки домішки Al та власних дефектів у ґратці ZnO. Аналіз енергій утворення власних дефектів в ZnO при легуванні Al показав зменшення енергії утворення акцепторного міжвузлового кисню O_i , що призводить до зменшення електропровідності плівок, тому конденсація плівок $n^+\text{-ZnO:Al}$ в умовах низького парціального тиску кисню є сприятливою для збільшення їх електропровідності.

5. За результатами дослідження впливу опромінення електронами з енергією 12,6 MeV до флюенсу $5 \cdot 10^{14} \text{ ел/см}^2$ плівок $n^+\text{-ZnO:Al}$ встановлено незначну зміну їх структури та електропровідності, що свідчить про перспективи їх використання в умовах підвищеної фонові радіації.

6. Вперше встановлено та пояснено температурну залежність випромінювальної рекомбінації плівок ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску на підкладках SiC (0001), зрізаних при різних кутах ($0...8^\circ$) до базису підкладки. Визначено, що кут зрізу підкладки SiC 8° є оптимальним для квазіепітаксійного росту плівок ZnO з покращеними оптичними властивостями.

7. Вперше запропоновано оригінальний метод вибухового випаровування реагентів для конденсації нелегованих та легованих плівок та наноструктур ZnO, який полягає у використанні концентрованого сонячного випромінювання для миттєвої сублімації реагентів в методах MOCVD за атмосферного тиску та карботермічного відновлення. Запропонований метод осадження відноситься до “зеленої технології” та може бути використаний для вирощування високотемпературних оксидних матеріалів.

8. Встановлено, що використання підкладок Si, покритих тонкою плівкою Ag, для вирощування наноструктур ZnO методом MOCVD за атмосферного тиску приводить до підсилення їх фотолюмінесценції в УФ та видимому діапазонах спектра, що пов'язано з більш однорідним ростом наноструктур оксиду зі збільшеною кристалічністю на поверхні Ag/Si підкладки.

9. Показано, що легування домішкою Co наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, приводить до підвищення їх кристалічної якості за осадження в умовах сублімації малого вмісту реагенту ацетилацетонату Co (AACo) в суміші з AAZn, що підтверджується гасінням видимої фотолюмінесценції з глибоких дефектних рівнів. Методом комбінаційного розсіювання світла встановлено, що за концентрацій $\text{Co} > 0,74 \text{ ат. \%}$ в наноструктурах ZnO відбувається утворення фаз оксиду Co.

10. Вперше для наноструктур ZnO:Mg, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, виявлено, що збільшення концентрації Mg у вихідному

реагенті та збільшення температури осадження до 315 °С приводять до формування квазівпорядкованих гексагональних стрижнів ZnO та до зростання інтенсивності їх фотолюмінесценції в УФ області та гасіння емісії з глибоких рівнів у видимій області спектра випромінювання. За температур осадження нижчих за 315 °С формуються полікристалічні чи наноструктуровані плівки ZnO.

11. Вперше встановлено, що використання методу реактивного іонно-променевого розпилення для конденсації нелегованих плівок ZnO в умовах високого парціального тиску кисню, в діапазоні температур підкладки 200...250 °С та прискорюючій напрузі 6 кеВ дозволяє отримати в них дірковий тип провідності, високу електропровідність ~ 500 См·см при оптичному пропусканні ~ 86 % у видимому діапазоні випромінювання.

12. Вперше вивчено можливість створення *p*-типу провідності у легованих азотом (до 4,3 ат. %) плівках ZnO:N,Al, вирощених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту в умовах високого парціального тиску кисню. Показано, що з ростом вмісту азоту в ґратці ZnO:N,Al його хімічний стан змінюється на неелектроактивний чи донорний, генеруються такі власні донорні дефекти як Zn_i та V_O для компенсації введеної домішки та неконтрольована домішка водню створює нейтральний комплекс з азотом, що унеможливорює досягнення діркового типу провідності в оксиді при такому легуванні.

13. Вперше встановлено фізичні умови формування квазівпорядкованих гексагональних нанострижнів та нанодротів ZnO:Ag методом МOCVD за атмосферного тиску при температурах осадження вище 380 °С та при додаванні ацетилацетонату Ag (AAAg) до суміші реагентів (AAZn-AAAg). Встановлено, що у діапазоні температур осадження 220...550 °С та концентрації легуючої домішки Ag в межах 0,53...7,1 ат. %, Ag входить в міжвузля ґратки ZnO і є домішкою донорного типу. Зменшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації в квазівпорядкованих наноструктурах ZnO:Ag приводить до суттєвого збільшення (на порядок) їх УФ фотолюмінесценції.

14. Вперше визначено вплив умов конденсації (температури осадження, парціальних тисків кисню та аргону, потужності магнетрона) на структуру та оптичні властивості тонких плівок NiO, осаджених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Показано, що вирощені плівки NiO мають коефіцієнт пропускання у видимому діапазоні випромінювання на рівні 0,4...0,5, оптичну ширину забороненої зони в межах 3,28...3,33 еВ, та гладку поверхню з шорсткістю 1,4...4,0 нм та розміром зерен в діапазоні 16...43 нм.

15. Вперше встановлено вплив температури осадження на структуру, елементний склад, оптичні та електричні властивості тонких плівок Cu-Al-O, вирощених на Si (111) та скляних підкладках методом реактивного іонно-променевого розпилення сплавної мішені CuAl. Показано, що збільшення температури осадження до 280 °С приводить до утворення фази *p*-CuAlO₂ з гексагональною кристалічною ґраткою. Тонкі плівки Cu-Al-O мають оптичне

пропускання понад 80 % у видимому діапазоні випромінювання, демонструють діркову провідність та питомий опір понад $3 \cdot 10^4$ Ом·см.

16. Вперше визначено фізичні умови конденсації тонких плівок MoO_x в методі реактивного іонно-променевого розпилення та встановлено вплив відпалу на їх оптичні та електрофізичні властивості. Показано, що температура осадження плівок MoO_x визначає зміну x від 2 до 3, що суттєво змінює їх властивості та параметри гетеропереходів на їх основі. Відпал приводить до збільшення оптичного пропускання у видимому діапазоні випромінювання та питомого опору плівок оксиду. Визначено, що максимальна світлочутливість фоторезисторів на основі плівок MoO_2 (близько 200 мкА/лмВ) спостерігається при температурі осадження 300 °С. Максимальні значення коефіцієнта випрямлення анізотипних гетеропереходів $n\text{-MoO}_x/p\text{-Si}$ (295 при напрузі 0,5 В) і фотоелектричних параметрів ізотипних гетеропереходів $n\text{-MoO}_x/n\text{-Si}$ (напруга холостого ходу 215 мВ і струм короткого замикання 2,4 мА від одного точкового контакту) спостерігаються при температурі осадження плівок оксиду 100 °С.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в журналах першого квартиля (Q1) за класифікацією SCImago:

1. **Ievtushenko A.** The effect of magnetron power and oxygen pressure on the properties of NiO films deposited by magnetron sputtering in layer-by-layer growth regime / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Khyzhun, O. Bykov, O. Olifan, P. Lytvyn, O. Yarmolenko, V. Tkach, V. Baturin, O. Karpenko // Vacuum. – 2023. – V. 215. – P. 112375. doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112375. (*Особистий внесок здобувача (далі ОВ): пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*).

2. **Ievtushenko A.** X-Ray photoelectron spectroscopy study of highly-doped ZnO:Al,N films grown at O-rich conditions / A. Ievtushenko, O. Khyzhun, I. Shteplyuk, O. Bykov, R. Jakiela, S. Tkach, E. Kuzmenko, V. Baturin, O. Karpenko, O. Olifan, G. Lashkarev // J. Alloys and Compounds. – 2017. – V. 722. – P. 683-689. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.169. (*ОВ: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*).

Статті в журналах другого квартиля (Q2) за класифікацією SCImago:

3. **Ievtushenko A.** Effect of magnesium doping on the structure, optical properties and photocatalytic efficiency of ZnO nanostructures deposited by atmospheric pressure MOCVD / A. Ievtushenko, V. Karpyna, L. Myroniuk, D. Myroniuk, L. Petrosian, O. Olifan, O. Kolomys, V. Strelchuk // Chemical Physics Letters. – 2024. – V. 857. – P. 141720 (6 pp). doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141720. (*ОВ: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*).

4. Karpyna V.A. Argon and oxygen pressure influence on the properties of NiO films deposited by magnetron sputtering in layer-by-layer growth regime / V.A. Karpyna, **A.I. Ievtushenko**, O.I. Bykov, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, S.P. Starik, V.A. Baturin, O.Yu. Karpenko, O.S. Lytvyn // Physica B: Condensed Matter. – 2024. – V. 678. – P. 415740. doi.org/10.1016/j.physb.2024.415740. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

5. Karpyna V. Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures / V. Karpyna, L. Myroniuk, D. Myroniuk, O. Bykov, O. Olifan, O. Kolomys, V. Strelchuk, M. Bugaiova, I. Kovalchuk, **A. Ievtushenko** // Catalysis Letters. – 2024. – V. 154. – P. 2503–2512. doi.org/10.1007/s10562-023-04493-x. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

6. **Ievtushenko A.** The effect of Ag doping on the structure, optical, and electronic properties of ZnO nanostructures deposited by atmospheric pressure MOCVD on Ag/Si substrates / A. Ievtushenko, V. Dzhagan, O. Khyzhun, O. Baibara, O. Bykov, M. Zahornyi, V. Yukhymchuk, M. Valakh, D. R. T. Zahn, K. Naumenko, P. Zaremba and S. Zagorodnya // Semiconductor Science and Technology. – 2023. – 38. – P. 075008 (14pp). doi.org/10.1088/1361-6641/acd6b2. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

7. **Ievtushenko A.** Behavior of Al Impurity in ZnO Films: Influence of Al-Level Doping on Structure, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Transport Properties / A. Ievtushenko, O. Baibara, M. Dranchuk, O. Khyzhun, V. Karpyna, O. Bykov, O. Lytvyn, V. Tkach, V. Baturin, and O. Karpenko // Phys. Status Solidi A. – 2023. – V. 220. – P. 2200523 (1 of 7). doi.org/10.1002/pssa.202200523. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

8. Shtepliuk I. Temperature-Dependent Photoluminescence of ZnO Thin Films Grown on Off-Axis SiC Substrates by APMOCVD / I. Shtepliuk, V. Khranovsky, **A. Ievtushenko**, R. Yakimova // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 1035 (15pp). doi.org/10.3390/ma14041035. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті).

9. Karpyna V. Raman and Photoluminescence Study of Al,N-Codoped ZnO Films Deposited at Oxygen-Rich Conditions by Magnetron Sputtering / V. Karpyna, **A. Ievtushenko**, O. Kolomys, O. Lytvyn, V. Strelchuk, V. Tkach, S. Starik, V. Baturin, O. Karpenko // Phys. Status Solidi B. – 2020. – V. 257. – P. 1900788 (1 of 7). doi.org/10.1002/pssb.201900788. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

10. **Ievtushenko A.** The effect of Zn_3N_2 phase decomposition on the properties of highly-doped $\text{ZnO}:\text{Al},\text{N}$ films / A. Ievtushenko, O. Khyzhun, V. Karpyna, O. Bykov, V. Tkach, V. Strelchuk, O. Kolomys, S. Rarata, V. Baturin, O. Karpenko and G. Lashkarev // *Thin Solid Films.* – 2019. – V. 669. – P. 605-612. doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.052. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

11. Golovynskyi S. High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering / S. Golovynskyi, **A. Ievtushenko**, S. Mamykin, M. Dusheiko, I. Golovynska, O. Bykov, O. Olifan, D. Myroniuk, S. Tkach, J. Qu // *Vacuum.* – 2018. – V. 153. – P. 204-210. doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.019. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

12. **Ievtushenko A.** Effect of Ag doping on the structural, electrical and optical properties of ZnO grown by MOCVD at different substrate temperatures / A. Ievtushenko, V. Karpyna, J. Eriksson, I. Tsiaoussis, I. Shteplyuk, G. Lashkarev, R. Yakimova and V. Khranovsky // *Superlattices and Microstructures.* – 2018. – V. 117. – P. 121-131. doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.029. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

13. **Ievtushenko A.** Solar Explosive Evaporation Growth of ZnO Nanostructures / A. Ievtushenko, V. Tkach, V. Strelchuk, L. Petrosian, O. Kolomys, O. Kutsay, V. Garashchenko, O. Olifan, S. Korichev, G. Lashkarev and V. Khranovsky // *Applied Science.* – 2017. – V.7. – P. 383 (9pp.). doi.org/10.3390/app7040383. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

14. Popovych V.I. Effect of argon deposition pressure on the properties of aluminum-doped ZnO films deposited layer-by-layer using magnetron sputtering / V.I. Popovych, **A.I. Ievtushenko**, O.S. Lytvyn, V.R. Romanjuk, V.M. Tkach, V.A. Baturyn, O.Y. Karpenko, M.V. Dranchuk, L.O. Klochkov, M.G. Dushejko, V.A. Karpyna, G.V. Lashkarov // *Ukr. J. Phys.* – 2016. – V. 61. – P. 334-339. doi.org/10.15407/ujpe61.04.0325. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

Статті в журналах третього квартиля (Q3) за класифікацією SCImago:

15. **Ievtushenko A.I.** The influence of substrate temperature on the structure and optical properties of NiO thin films deposited using the magnetron sputtering in the layer-by-layer growth regime / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, O.I. Bykov, M.V. Dranchuk, O.F. Kolomys, D.M. Maziar, V.V. Strelchuk, S.P. Starik, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, O.S. Lytvyn // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2023. – V. 26. – P. 398-407. doi.org/10.15407/spqeo26.04.398. (**OB:** пошук та аналіз літературних даних;

експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

16. Karpyna V.A. Photocatalysis and optical properties of ZnO nanostructures grown by MOCVD on Si, Au/Si and Ag/Si wafers / V.A. Karpyna, L.A. Myroniuk, D.V. Myroniuk, M.E. Bugaiova, L.I. Petrosian, O.I. Bykov, O.I. Olifan, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys, V.R. Romanyuk, K.S. Naumenko, L.O. Artiukh, O.Y. Povnitsa, S.D. Zahorodnia, **A.I. Ievtushenko** // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* – 2023. – V. 14. – P. 83-92. doi.org/10.15407/hftp14.01.083. (**OB:** *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

17. Myroniuk L. A. Structural, vibrational and photodegradation properties of CuAl₂O₄ films / L. A. Myroniuk, M. G. Dusheyko, V. A. Karpyna, D. V. Myroniuk, O. I. Bykov, O. I. Olifan, O. F. Kolomys, V. V. Strelchuk, A. A. Korchovyi, S. P. Starik, V. M. Tkach, **A. I. Ievtushenko** // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2022. – V. 25. – P. 164-172. doi.org/10.15407/spqeo25.02.164. (**OB:** *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

Статті в журналах четвертого квартиля (Q4) за класифікацією SCImago:

18. **Ievtushenko A.** The effect of substrate bias voltage on the properties of Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, O.F. Kolomys, S.V. Mamykin, P.M. Lytvyn, O.I. Bykov, A.A. Korchovyi, S.P. Starik, V.V. Bilorusets, V.I. Popenko, V.V. Strelchuk, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2024. – V. 27. – P. 418-426. doi.org/10.15407/spqeo27.04.418. (**OB:** *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

19. Karpyna V. Structure, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures Grown on Ag-Coated Si Substrates / V. Karpyna, L. Myroniuk, O. Bykov, D. Myroniuk, O. Kolomys, V. Strelchuk, L. Petrosian, **A. Ievtushenko** // *Acta Physica Polonica A* – 2022. – V. 142. – P. 644-650. doi.org/10.12693/APhysPolA.142.644. (**OB:** *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

20. Myroniuk D.V. Influence of Substrate Temperature and Magnesium Content on Morphology Evolution and Luminescence of Mg-doped ZnO Films / D.V. Myroniuk, L.A. Myroniuk, V.A. Karpyna, L.I. Petrosian, **A. I. Ievtushenko** // *Journal of nano- and electronic physics.* – 2021. – V. 13. – P. 05008(6pp). doi.org/10.21272/jnep.13(5).05008. (**OB:** *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

21. Ovsiannikova L.I. The Study of the Behavior of Al Impurity in ZnO Lattice by a Fullerene Like Model / L.I. Ovsiannikova, G.V. Lashkarev,

V.V. Kartuzov, D.V. Myroniuk, M.V. Dranchuk, **A. I. Ievtushenko** // Physics and Chemistry of Solid state. – 2021. – V.22. – P. 204-208. doi.org/10.15330/pcss.22.2.204-208. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; обговорення результатів моделювання; участь у написанні тексту статті).

22. Romanyuk V. Optical and Electrical Properties of Highly Doped ZnO:Al Films Deposited by Atomic Layer Deposition on Si Substrates in Visible and Near Infrared Region / V. Romanyuk, N. Dmitruk, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Popovych, M. Dranchuk, R. Pietruszka, M. Godlewski, G. Dovbeshko, I. Timofeeva, O. Kondratenko, M. Taborska, **A. Ievtushenko** // Acta Physica Polonica A. - 2016. – V. 129. – P. 36-40. doi.org/10.12693/APhysPolA.129.A-36. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; обговорення результатів; участь у написанні тексту статті).

Публікації, що входять до Переліку фахових видань України:

23. **Ievtushenko A. I.** The influence of substrate temperature on the properties of Cu-Al-O films deposited by reactive ion beam sputtering method / A.I. Ievtushenko, M.G. Dusheyko, V.A. Karpyna, O.I. Bykov, P.M. Lytvyn, O.I. Olifan, V.A. Levchenko, A.A. Korchovyi, S.P. Starik, S.V. Tkach, E.F. Kuzmenko, G.V. Lashkarev // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2017. – V. 20. – P. 314-318. doi.org/10.15407/spqeo20.03.314. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

24. **Євтушенко А. І.** Вплив тиску кисню на властивості тонких плівок ZnO:Al, вирощених методом пошарового росту при магнетронному розпиленні / А.І. Євтушенко, О.І. Биков, Л.О. Клочков, О.С. Литвин, В.М. Ткач, О.М. Куцай, С.П. Старик, В.А. Батурин, О.Ю. Карпенко, М.Г. Душейко, Г.В. Лашкарьов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т.16. – С. 667-674. doi.org/10.15330/pcss.16.4.667-674. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

25. **Ievtushenko A. I.** Effect of magnetron power on properties of ZnO:Al thin films deposited by layer-by-layer method in magnetron sputtering / A. I. Ievtushenko, V. A. Karpyna, V. I. Popovych, O. S. Lytvyn, V. R. Romanyuk, V. M. Tkach, V. A. Baturin, O. Y. Karpenko, V. M. Kuznetsov, M. V. Dranchuk, M. G. Dusheyko and G. V. Lashkarev // Nanostructural Materials Science. – 2015. – V. 1. – P. 43-49. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

26. Myroniuk D.V. Effect of electron irradiation on transparent conductive films ZnO:Al deposited at different power sputtering / D.V. Myroniuk, **A. I. Ievtushenko**, G.V. Lashkarev, V.T. Maslyuk, I.I. Timofeeva, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, V.M. Kuznetsov, M.V. Dranchuk // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2015. – V.18. – P. 286-291. doi.org/10.15407/spqeo18.03.286. (**OB**: пошук та аналіз літературних даних;

експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).

27. Dranchuk M.V. Effect of substrate temperature on structural and electrical properties of Al-doped zinc oxide thin films deposited by layer-by-layer method at magnetron sputtering / M.V. Dranchuk, **A. I. Ievtushenko**, V.A. Karpyna, O.S. Lytvyn, V.R. Romanyuk, V.M. Tkach, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, V.M. Kuznetsov, V.I. Popovych, M.G. Dusheyko, G.V. Lashkarev Effect of substrate temperature on structural and electrical properties of Al-doped zinc oxide thin films deposited by layer-by-layer method at magnetron sputtering// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2015. – V. 12. – P. 5-12. (**OB**: *пошук та аналіз літературних даних; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

Публікації у матеріалах міжнародних конференцій:

28. Koval V. Reactive ion beam sputtered molybdenum oxide thin films for optoelectronic application / V. Koval, M. Dusheyko, A. Ivashchuk, S. Mamykin, **A. Ievtushenko**, V. Barbash, M. Koliada, V. Lapshuda, R. Filov // 2020 IEEE 40th International Conference on ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY (ELNANO). – 2020. – Kyiv, Ukraine. – P. 246-250. doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088736. (**OB**: *пошук та аналіз літературних даних; обговорення результатів; участь у написанні тексту статті).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Матеріали та тези конференцій:

29. **Ievtushenko A. I.** Effect of layer by layer growth method in magnetron sputtering on deposition transparent conductive aluminum-doped ZnO thin films / A.I. Ievtushenko, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, L.O. Klochkov, O.I. Bykov, V.M. Tkach, M. Kutsay, S.P. Starik, O.S. Lytvyn, M.G. Dusheyko, V.A. Baturin, A.Y. Karpenko // XIV International Conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. – P. 29 (Пленарна доповідь).

30. **Ievtushenko A. I.** ZnO microstructures grown on coated Si substrates by method of explosive evaporation of precursor / A.I. Ievtushenko, V.M. Tkach, L.O. Klochkov, V.V. Strelchuk, V.V. Garashchenko, O.F. Kolomys, V.I. Popovych, G.V. Lashkarev // Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, simultaneously with Workshop “Nanostructured Biocompatible/Bioactive materials”, Kyiv, Ukraine, 2015. – P. 125 (Пленарна доповідь).

31. Попович В.І. Вплив параметрів магнетронного розпилення на структуру, оптичні та електричні характеристики плівок оксиду цинку, легованих алюмінієм / В.І. Попович, М.В. Дранчук, О.С. Литвин, В.Р. Романюк, В.А. Батурин, О.Ю. Карпенко, В.М. Ткач, Л.О. Клочков, Г.В. Лашкар'єв та **А.І. Євтушенко** // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкар'євські читання – 2015” з міжнародною участю, Київ, Україна, 2015. – С.58 (Усна доповідь).

32. **Ievtushenko A. I.** The structure and optic properties of ZnO thin films deposited by reactive ion beam sputtering / A.I. Ievtushenko, M.G. Dusheyko, O.I. Bykov, S.V. Mamykin, O.I. Olifan, D. O. Putiak, V.O. Ulianova // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), Chernivtci, Ukraine, 2017. – P. 442 (Постер).

33. **Ievtushenko A.** The morphology and Kelvin probe microscopy study of pure and Ag-doped ZnO nanostructures / A. Ievtushenko, V. Khranovskyy, V. Karpyna, J. Ericksson, R. Yakimova // Young scientists conference on semiconductor physics with international participation «Lashkaryov's readings», Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 36-37 (Усна доповідь).

34. **Ievtushenko A. I.** The properties of NiO thin films grown at different magnetron sputtering conditions on Si and glass wafers / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovyi, O.I. Olifan, S.V. Tkach, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, G.V. Lashkarev // XVI International Conference dedicated to memory Professor Dmytro Freik "Physics and technology of thin films and nanosystems", Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017. – P. 11-12 (Пленарна доповідь).

35. **Ievtushenko A.** The development of deposition technologies for n- and p-type oxide films for transparent electronics / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Bykov, O. Olifan, M. Dusheyko, O. Kolomys, A. Korchovyi, P. Lytvyn, S. Mamykin, V. Strelchuk, V. Tkach, S. Starik, V. Baturin, O. Karpenko, G. Lashkarev // Young scientists conference on semiconductor physics with international participation «Lashkaryov's readings», Kyiv, Ukraine, 2018. – P. 8-9 (Пленарна доповідь).

36. **Ievtushenko A.** Properties optimization for *n*-ZnO and *p*-NiO films deposited by magnetron and ion-beam sputtering methods / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Bykov, O. Olifan, M. Dusheyko, S. Mamykin, V. Tkach, G. Lashkarev // 6th International Samsonov Memorial Conference "Material Science of Refractory Compounds", Kyiv, Ukraine, 2018. – P. 16 (Пленарна доповідь).

37. **Ievtushenko A.** The effect of substrate bias on structure, optical and electrical properties of wide bandgap oxides films / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Bykov, O. Kolomys, S. Mamykin, O. Olifan, V. Baturin, O. Karpenko, V. Strelchuk, G. Lashkarev // Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface", Kyiv, Ukraine, 2018. – P. 70 (Пленарна доповідь).

38. **Ievtushenko A.** The characteristics of NiO thin films grown by layer-by-layer method in magnetron sputtering at different technological parameters / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Bykov, O. Olifan, O. Kolomys, S. Mamykin, A. Korchovyi, V. Strelchuk, P. Lytvyn, V. Tkach, V. Baturin, O. Karpenko // Scientific conference "Functional materials for innovative energy" (FMIE 2019), Kyiv, Ukraine, 2019. – P.68 (Усна доповідь).

39. **Ievtushenko A.** The effect of substrate temperature and air annealing on the structure, optical and electrical properties of MoO_x thin films deposited by reactive ion-beam sputtering / A. Ievtushenko, M. Dusheiko, S. Mamykin, V. Koval, O. Olifan, O. Kolomys, S. Korichev, V. Strelchuk, V. Tkach // Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of

Surface” and Workshop “Metal-based Biocompatible Nanoparticles: synthesis and applications”, Kyiv, Ukraine, 2019. – P. 89 (Усна доповідь).

40. **Ievtushenko A.** On the properties of as-grown and annealed MoO_3 thin films deposited by reactive ion-beam sputtering / A. Ievtushenko, V. Koval, S. Mamykin, O. Kolomys, O. Bykov, O. Olifan, V. Strelchuk, V. Tkach, M. Dusheiko // 6th International conference HighMathTech, Kyiv, Ukraine, 2019. – P.60 (Усна доповідь).

41. Ovsianikova L. I. The investigation of the behavior of Al, Ga, In impurities in ZnO lattice by a fullerene-like model / L. I. Ovsianikova, G.V. Lashkarev, V. V. Kartuzov, D. V. Myroniuk, M. V. Dranchuk, **A. I. Ievtushenko** // 6th International conference HighMathTech, Kyiv, Ukraine, 2019. – P. 62 (Постер).

42. **Ievtushenko A.** The morphology, electronic structure, optical properties and cytotoxicity of Ag-doped ZnO nanostructures / A. Ievtushenko, O. Khyzhun, V. Karpyna, O. Bykov, M. Zahornyi, V. Dzhagan, V. Yukhymchuk, M. Valakh, S. Zagorodnya, K. Naumenko, P. Zarembo, V. Khranovsky // The International Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”, Uzhgorod, Ukraine, 2020. – P. 73-75 (Усна доповідь).

43. Myroniuk D. V. Investigation of the morphology and luminescence properties of Mg-doped ZnO nanostructures grown at different substrate temperatures / D. V. Myroniuk, V. A. Karpyna, L. A. Myroniuk, V. D. Khranovsky, **A. I. Ievtushenko** // The International Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”, Uzhgorod, Ukraine, 2020. – P. 120-123 (Усна доповідь).

44. **Ievtushenko A.** The optical properties of annealed ZnO nanostructures grown on Ag-coated Si substrates / A. Ievtushenko, V. Karpyna, L. Myroniuk, O. Bykov, D. Myroniuk, M. Zahornyi, O. Kolomys, V. Strelchuk // Young scientists conference on semiconductor physics «Lashkaryov’s readings», Kyiv, Ukraine 2021. – P. 32-34 (Усна доповідь).

45. **Ievtushenko A.** The properties of pure and Ag-doped ZnO nanocomposites / A. Ievtushenko, V. Karpyna, I. Shtepliuk, J. Ericksson, R. Yakimova, V. Khranovsky // 7th International Samsonov Memorial Conference “Material Science of Refractory Compounds” (MSRC), Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 20 (Усна доповідь).

46. **Ievtushenko A.** On the properties of highly-doped ZnO:Al,N films grown at oxygen-poor and oxygen-rich conditions / A. Ievtushenko, V. Karpyna, O. Khyzhun, O. Bykov, O. Kolomys, V. Strelchuk, V. Tkach, V. Baturin, O. Karpenko // Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructures and nanomaterials in medicine: challenges, tasks and perspectives", Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 88 (Усна доповідь).

47. **Ievtushenko A.** Materials science growth aspects of high-quality oxide thin films for photovoltaics / A. Ievtushenko, V. Karpyna, I. Shtepliuk, O. Khyzhun, O. Bykov, O. Olifan, S. Mamykin, O. Kolomys, V. Strelchuk, P. Lytvyn, V. Tkach,

V. Garashchenko, V. Baturin, O. Karpenko, V. Koval, M. Dusheiko // The IIIth scientific conference “Functional materials for innovative energy” (FMIE 2021), Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 32 (Пленарна доповідь).

48. **Ievtushenko A. I.** Effect of substrate bias on the properties of Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, O.I. Bykov, O.I. Olifan, S.V. Mamykin, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovyi, V.M. Tkach, S.P. Starik, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko // XIX International Freik Conference On Physics and Technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2023. – P. 24 (Усна доповідь).

49. **Ievtushenko A. I.** Co, Mg, and Cd-doped ZnO photocatalytic coatings for water purification / A.I. Ievtushenko, L.A. Myroniuk, V.A. Karpyna, D.V. Myroniuk, R.I. Didus, O.I. Olifan, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, Ya.O. Kolomys, O.Yu. Povnitsa, L.O. Artiukh, K.S. Naumenko, S.D. Zahorodnia // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE”, Kyiv, Ukraine, 2023. – P. 68 (Усна доповідь).

50. **Ievtushenko A. I.** On the photocatalytic activity of pure polycrystalline ZnO coatings grown by atmospheric pressure MOCVD and magnetron sputtering / A. I. Ievtushenko, V. A. Karpyna, L. A. Myroniuk, D. V. Myroniuk, O.I. Olifan, O. F. Kolomys, V. V. Strelchuk, S. P. Starik, V.A. Baturin, O. Y. Karpenko // Ukrainian Conference with International Participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE”, Kyiv, Ukraine, 2024. – P. 111 (Усна доповідь).

АНОТАЦІЯ

Євтушенко А. І. – Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO. – Кваліфікаційна наукова праця за сукупністю статей.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена пошуку технологічних параметрів росту та легування, умов відпалу, вдосконаленню методів вирощування плівок і наноструктур *n*- та *p*-типу провідності на основі ZnO, NiO, CuAlO₂, MoO_x з заданими та відтворюваними характеристиками, комплексному дослідженню їх структури, морфології поверхні, елементного складу, електронних, оптичних та електричних властивостей для прозорості електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки.

Всебічно досліджено вплив технологічних параметрів осадження (тиск аргону та кисню, температура підкладки, потужність магнетрона, напруга зміщення на підкладці), вмісту домішки Al та опромінення електронами на властивості тонких плівок *n*⁺-ZnO:Al, вирощених методом височастотного магнетронного розпилення в режимі поширювального росту. Отримано плівки

ZnO:Al з електроопором на рівні $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та оптичним пропусканням 95 % у видимому діапазоні спектра випромінювання. Запропоновано в методах MOCVD за атмосферного тиску та карботермічного відновлення використовувати концентроване сонячне випромінювання для випаровування вихідних реагентів для синтезу нелегованих та легованих плівок та наноструктур ZnO з різною морфологією поверхні та інтенсивною УФ фотолюмінесценцією. Встановлено, що кут зрізу підкладки SiC в 8° є оптимальним для квазіепітаксійного росту плівок ZnO з покращеними оптичними властивостями. Показано позитивну роль легування домішками Mg та Co наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, на підсилення їх УФ крайової фотолюмінесценції та гасіння емісії з глибоких рівнів у видимому спектрі випромінювання, відповідно. Комплексно досліджено ефекти одночасного легування Al та N в умовах високого парціального тиску кисню та легування Ag ZnO на властивості плівок та наноструктур. Встановлено причини недосягнення *p*-типу провідності в плівках *n*-ZnO:N,Al. Показано, що легування Ag наноструктур *n*-ZnO при температурах осадження більших за 380°C сприяє росту квазівпорядкованих гексагональних нанострижнів, зменшенню вмісту невипромінюючих дефектів в ґратці ZnO, та суттєвого підсилення (на порядок) УФ фотолюмінесценції. Встановлено вплив технологічних параметрів осадження на структуру та оптичні властивості тонких плівок *p*-NiO, осаджених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Методом реактивного іонно-променевого розпилення вирощено тонкі плівки MoO_x , створено гетеропереходи на їх основі. Показано, що осаджені плівки MoO_x і створені ізотипні *n*- MoO_x /*n*-Si і анізотипні *n*- MoO_x /*p*-Si гетеропереходи є перспективними для створення фоторезисторів та сонячних елементів.

Ключові слова: ZnO, NiO, легування, магнетронне розпилення, MOCVD за атмосферного тиску, відпал, мікроструктура, оптичні та електричні властивості.

SUMMARY

Ievtushenko A. I. – Optical and electrophysical properties of ZnO and NiO-based films. – Qualifying scientific work as a collection of scientific manuscripts.

The Doctor of Science thesis by speciality 01.04.07 – Solid state physics. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the search for technological parameters of growth and doping, annealing conditions, improvement of methods for growing films and nanostructures of *n* - and *p* - type conductivity based on ZnO, NiO, CuAlO_2 , MoO_x with defined and reproducible characteristics, a comprehensive study of their structure, surface morphology, elemental composition, electronic, optical and electrical properties for transparent electronics, optoelectronics and photovoltaics.

The effect of technological parameters of growth (argon and oxygen pressure, substrate temperature, magnetron power, substrate bias voltage), Al dopant content,

and electron irradiation on the properties of n^+ -ZnO:Al thin films grown by high-frequency magnetron sputtering in the layer-by-layer growth regime has been comprehensively investigated. ZnO:Al films with an electrical resistance of $6 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm and an optical transmittance of 95 % in the visible radiation range were obtained. It was proposed to use concentrated solar radiation for evaporation of the initial reagents in the methods of MOCVD at atmospheric pressure and carbothermal reduction for the synthesis of pure and doped ZnO films and nanostructures with different surface morphology and intense UV photoluminescence. It was found that the cut angle of the SiC substrate of 8° is optimal for the quasiepitaxial growth of ZnO films with improved optical properties. The positive role of doping with Mg and Co impurities of ZnO nanostructures grown by MOCVD at atmospheric pressure on enhancing their UV edge photoluminescence and suppressing deep-level emission in the visible radiation spectrum, respectively, is shown. The effects of simultaneous Al and N doping under oxygen-rich conditions and Ag doping of ZnO on the properties of films and nanostructures were comprehensively investigated. The reasons for the failure to achieve p -type conductivity in n -ZnO:N,Al films have been determined. It is shown that the Ag doping of n -ZnO nanostructures at deposition temperatures above 380°C promotes the growth of quasi-ordered hexagonal nanorods, reduces the content of non-radiating defects in the ZnO lattice, and significantly enhances the UV photoluminescence (by an order of magnitude). The influence of technological deposition parameters on the structure and optical properties of p -NiO thin films deposited by the magnetron sputtering method in the layer-by-layer growth regime was determined. Thin MoO_x films were grown by reactive ion beam sputtering, and heterojunctions based on them were created. It is shown that the deposited MoO_x films and the created isotypic n - MoO_x/n -Si and anisotypic n - MoO_x/p -Si heterojunctions are promising for creating photoresistors and solar cells.

Keywords: ZnO, NiO, doping, magnetron sputtering, MOCVD at atmospheric pressure, annealing, microstructure, optical and electrical properties.

