

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Заїки Володимира Володимировича

УДК [538.915+538.975]:

538.958 539.216.2

ДИСЕРТАЦІЙНА РОБОТА


СИНТЕЗ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ZnO ТА КАЛЬЦІЄВОГО АПАТИТУ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 В. В. Заїка

Науковий керівник: д-р. фіз.-мат. наук, проф. Володимир Леонідович Карбівський

Київ-2024

Анотація

Заїка В.В. Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена встановленню впливу алюмінію, галію, вісмуту та гідроксіапатиту кальцію (ГАП) на морфологічні, оптичні та електронні властивості тонких плівок оксиду цинку (ZnO), зокрема, встановленню зв'язку між кількістю допованого елемента та електронною будовою тонких плівок ZnO.

Актуальність досліджень тонких плівок ZnO обумовлена як комплексом їхніх унікальних фізико-хімічних властивостей, так і широким спектром потенційних застосувань у якості: прозорих провідних електродів, електронного транспортного шару в сонячних комірках, активного елемента сенсорів газів та у п'єзоелектричних пристроях.

Однак, для того щоб потенційні застосування стали прикладними, все ще треба вирішити певний ряд задач, а саме: досягти покращення ряду оптичних, електронних та морфологічних властивостей і зменшення вартості процесу синтезу. Покращення властивостей можна досягти шляхом допування різними хімічними елементами та підбором умов синтезу, за яких отримані фізичні властивості задовольняли б ті, які потрібні для тих чи інших прикладних застосувань. Для радіочастотного магнетронного осадження зменшення вартості синтезу можна досягти виключенням стадії енергозатратного процесу запікання керамічної мішені шляхом отримання мішені за рахунок пресування порошків, що й було зроблено у цій роботі.

В даній роботі показано, що при допуванні алюмінієм тонких плівок ZnO у кількості 0.2 ат. % починає спостерігатися злиття нанозерен на поверхні плівки, при збільшенні концентрації алюмінію до 0.5 ат. % відзначається значне збільшення розміру зерен на поверхні плівки до 100 нм. При збільшенні концентрації алюмінію до 0.8 ат. % на поверхні плівок починає з'являтися значна

кількість дрібних зерен. При збільшенні потоку частинок під час магнетронного нанесення, злиття зерен починає спостерігатися вже для недопованих плівок, а найбільший розмір зерен спостерігається при допуванні у 0.5 ат. % алюмінію.

Після допування тонких плівок ZnO галієм відмічається збільшення розміру зерен, також змінюється форма зерен з переважно круглої, що характерно для недопованих плівок ZnO, до переважно витягнутої овальної форми. При збільшенні потужності магнетронного осадження зростає швидкість нанесення плівок та зменшується розмір зерен, оптичне пропускання та значення забороненої зони.

Завдяки селективному росту вздовж певної кристалічної осі, що спостерігається у вигляді стовпців у поперечному перерізі плівок, можна стверджувати про формування морфологічних особливостей тонких плівок ще на етапах нуклеації. Завдяки зазначеному росту у вигляді стовпців, зі збільшенням товщини плівок збільшується ширина стовпців та розмір нанозерен, які спостерігаються на поверхні плівки. За допомогою над-високовакуумного сканувального тунельного мікроскопа з атомарно роздільною здатністю було показано, що нанозерна на поверхні плівок складаються з більш дрібних утворень розмірами 4-6 нм.

У випадку отримання композитних плівок ZnO з гідроксиапатитом виходять аморфні плівки, однак, плівкам все ще притаманна певна текстурованість. Морфологія поверхні цих плівок характеризується нанозернами з формою, близькою до круглої, а показники шорсткості поверхні менші, ніж у плівок ZnO, допованих алюмінієм.

При отриманні тонких плівок ZnO методом радіочастотного магнетронного нанесення утворюються нестехіометричні плівки з дефіцитом кисню. Завдяки нестабільності міжвузлового цинку дефіцит кисню може бути пояснений значною кількістю кисневих вакансій. При порівнянні даних кількісного аналізу, проведеного методами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, можна помітити більшу кількість кисневих вакансій на поверхні плівки, ніж в її об'ємі.

З модельних теоретичних розрахунків випливає, що чистий ZnO має два типи зв'язків: у площині (1.962 \AA) та вздовж вісі c (1.973 \AA). Допування плівок призводить до чисельних структурних зсувів, що поширюються по структурі. Спостерігається укорочення довжини зв'язків (порядка 1.75 \AA для «алюмінієвих» зразків та 1.84 \AA для «галієвих») – це безпосередньо зв'язки Al-O та Ga-O відповідно. Поздовжні зв'язки (більше ніж 2 \AA) є зв'язками з киснем атомів цинку, які є найближчими до атомів домішки. Видовження зв'язків відбувається за рахунок того, що атоми кисню, які знаходяться біля домішки, зміщуються ближче до домішкового атома. Зазначені викривлення ґратки є більш суттєвими при допуванні алюмінієм, ніж галієм, що пояснюється більшою різницею іонних радіусів між Zn та Al, ніж Zn та Ga.

При допуванні тонких плівок ZnO алюмінієм, галієм та отриманні композитних плівок на основі ZnO з ГАП не спостерігається змін у значеннях енергії зв'язку та спин-орбітального розщеплення основних рівнів Zn $2p$, що вказує на еквівалентне положення атомів Zn до та після їх допування. Після допування плівок ZnO вісмутом спостерігається зменшення енергії зв'язку $2p$ -рівнів цинку, що пов'язане зі зростанням електронної густини на атомах цинку, та може бути пояснене значними викривленнями ґратки за рахунок більшого атомного радіусу вісмуту.

Після допування тонких плівок ZnO галієм і алюмінієм спостерігається зменшення інтенсивності частини кривої на РФС-спектрі O $1s$ зі сторони більших енергій зв'язку, що пов'язано зі зменшенням кількості адсорбованих видів кисню на поверхні плівки. Цей ефект більш виражений при допуванні алюмінієм, ніж галієм. При додаванні до плівок ZnO алюмінію у значних кількостях, аж до 22.6 ат. %, спостерігається зсув піку O $1s$ в напрямку менших енергій зв'язку, що свідчить про притік електронної густини до атомів кисню від алюмінію та пояснюється більшою кількістю валентних електронів у випадку алюмінію в порівнянні з цинком.

В результаті допування плівок ZnO вісмутом, вісмут знаходиться у двох хімічних станах: металевому та у вигляді оксиду вісмуту. Цікаво, що кількість

металевого вісмуту у плівках є обмеженою, а весь надлишковий вісмут утворюється у вигляді оксиду вісмуту. Також, коли атомна кількість вісмуту сягає 6.00 %, то весь вісмут у плівці знаходиться у фазі оксиду вісмуту, а металевий стан не утворюється.

Стеля валентної смуги майже повністю складається з $2p$ -станів кисню; також вклад вносять $4s$ стани цинку. Враховуючи їхню однакову енергію, можна припустити часткову гібридизацію. Середина валентної смуги майже повністю складається з чітко виражених $3d$ станів цинку, з максимумом інтенсивності в околі 9.3 еВ. Зона провідності складається з $4s$ станів цинку та частково гібридизованих станів O $2p$ і Zn $4s$, також спостерігається вклад від $4p$ -станів цинку. З теоретичних розрахунків чітко видно, що для ZnO притаманна пряма заборонена зона (E_g) біля точки Γ в оберненому просторі.

При допуванні алюмінієм спостерігається зменшення щільності зайнятих станів у валентній зоні, в діапазоні з 2.0 еВ до 5.0 еВ, що корелює з теоретичними розрахунками. Однак, в теоретичних розрахунках цей ефект менший, оскільки не враховувалася наявність кисневих вакансій, на які вказують експериментальні дані. Також отримані теоретичні дані вказують на зменшення значення забороненої зони в плівках ZnO після їх допування алюмінієм або галієм. Однак спостерігається підняття рівня Фермі зі стелі валентної зони у зону провідності, що вказує на заселення зони провідності за рахунок додаткових електронів від алюмінію або галію. В результаті даного ефекту спостерігається експериментальне збільшення значення оптичної забороненої зони при її вимірах за допомогою оптичних спектрів з використанням методу Таука.

В результаті допування плівок ZnO алюмінієм та галієм спостерігається зростання прозорості плівок у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні спектру, а при допуванні вісмутом прозорість плівок зменшується. При визначенні значення забороненої зони цих плівок допування алюмінієм та галієм призводить до збільшення значення забороненої зони, тоді як вісмут, навпаки, зменшує її. Для всіх плівок товщиною понад 250 нм спостерігаються осциляції в оптичних

спектрах пропускання, які виникають через інтерференційні ефекти та залежать від товщини плівок, підтверджуючи їх однорідність та гладку поверхню.

Ключові слова: тонкі плівки ZnO; допування алюмінієм, галієм, вісмутом; гідроксиапатит; морфологічні особливості; оптична прозорість; електронна будова; заборонена зона; радіочастотне магнетронне нанесення.

Abstract

Zaika V.V. Synthesis and physical properties of modified thin films and composites based on ZnO and calcium apatite - Qualifying scientific work as manuscript. Dissertation for the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 – Applied physics and nanomaterials, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2024.

The dissertation is devoted to the investigation of the influence of aluminum, gallium, bismuth, and HAP on the morphological, optical, and electronic properties of ZnO thin films, in particular, the establishment of a link between the amount of dopant and the electronic structure of ZnO thin films.

The relevance of ZnO thin films research is due to both the complexity of their unique physical and chemical properties and a wide range of potential applications as transparent conductive electrodes, an electronic transport layer in solar cells, an active element of gas sensors, and in piezoelectric devices.

However, in order for these potential applications to become applied, a number of tasks still need to be solved, namely the achievement of a number of optical, electronic, morphological properties and reducing the cost of the synthesis process. Improvement of the physical properties of films can be achieved by the addition of various chemical elements, as well as by selecting optimal synthesis conditions. For radiofrequency magnetron deposition, the cost of synthesis can be reduced by eliminating the energy-consuming stage of the ceramic target baking process by obtaining the target by pressing powders, which was done in this work.

In this work, it is shown that when aluminum is added to ZnO thin films in the amount of 0.2 at. %, the merging of nano-grains on the film surface begins to be observed with an increase in the aluminum concentration to 0.5 at. %, a significant increase in the grain size on the film surface up to 100 nm is noted. When the aluminum concentration increases to 0.8 at. %, a large number of small grains begin to appear on the surface of the films. With an increase in particle flux during magnetron deposition, grain fusion begins to be observed already for undoped films, and the largest grain size is observed at an addition of 0.5 at. % aluminum.

After doping ZnO thin films with gallium, an increase in grain size is observed, and the shape of the grains changes from predominantly round, which is typical for undoped ZnO films, to a predominantly elongated oval shape. With an increase in the magnetron deposition power, the film deposition rate increases and the grain size, optical transmittance, and band gap decrease.

Due to the selective growth along a certain crystal axis, which is observed in the form of columns in the cross-section of the films, it can be argued that the morphological features of thin films are formed at the nucleation stage. Due to this growth in the form of columns, the width of the columns and the size of the nano-grains observed on the film surface increase with increasing film thickness. Using an ultra-high vacuum scanning tunneling microscope with atomic resolution, it was shown that the nano-grains on the surface of the films consist of smaller formations with dimensions of 4-6 nm.

In the case of composite ZnO films with hydroxyapatite, amorphous films are obtained, however, the films still have a certain texture. The surface morphology of these films is characterized by nano-grains with a shape close to round, and the surface roughness is lower than that of ZnO films doped with aluminum.

When ZnO thin films are produced by radiofrequency magnetron deposition, non-stoichiometric films with oxygen deficiency are formed. Due to the instability of interstitial zinc, the oxygen deficiency can be explained by a significant number of oxygen vacancies. When comparing the data of quantitative analysis performed by energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, a larger number of oxygen vacancies can be observed on the surface of the film than in its volume.

Model theoretical calculations show that pure ZnO has two types of bonds: in-plane (1.962 Å) and along the c-axis (1.973 Å). The doping of the films leads to numerous structural shifts that propagate through the structure. The observed shortening of the bond lengths (about 1.75 Å for aluminum samples and 1.84 Å for gallium samples) is directly related to Al-O and Ga-O bonds, respectively. The longitudinal bonds (more than 2 Å) are oxygen bonds of zinc atoms that are closest to the impurity

atoms. The elongation of the bonds occurs because the oxygen atoms located near the impurity are shifted closer to the impurity atom. These lattice distortions are more significant when aluminum is doped than gallium, which is explained by the greater difference in ionic radii between Zn and Al than between Zn and Ga.

When doping ZnO thin films with aluminum, gallium and obtaining ZnO-based composite films with HAP, no changes in the values of the binding energy and spin-orbit splitting of the Zn 2*p* core levels are observed, indicating the equivalent position of Zn atoms before and after doping. After the addition of bismuth to ZnO films, a decrease in the binding energy of the 2*p* levels of zinc is observed, which is associated with an increase in the electron density at zinc atoms and can be explained by significant lattice distortions due to the larger atomic radius of bismuth.

After the doping of ZnO thin films with gallium and aluminum, a decrease in the intensity of a part of the curve in the XPS spectrum of O 1*s* from the side of higher binding energies is observed, which is associated with a decrease in the amount of adsorbed oxygen species on the film surface. This effect is more pronounced when doped with aluminum than gallium. When aluminum is added to ZnO films in significant amounts, up to 22.6 at. %, a shift of the O 1*s* peak towards lower binding energies is observed, which indicates an influx of electron density to oxygen atoms from aluminum and is explained by a larger number of valence electrons in the case of aluminum compared to zinc.

As a result of bismuth doping of ZnO films, bismuth is in two chemical states: metallic and in the form of bismuth oxide. Interestingly, the amount of metallic bismuth in the films is limited, and all excess bismuth is formed in the form of bismuth oxide. Also, when the atomic amount of bismuth reaches 6.00 %, all the bismuth in the film is in the bismuth oxide phase, and no metallic state is formed.

The ceiling of the valence band is almost entirely composed of 2*p* oxygen states; 4*s* zinc states also contribute. Given their equal energy, we can assume partial hybridization. The middle of the valence band consists almost entirely of distinct 3*d* zinc states, with a maximum intensity in the vicinity of 9.3 eV. The conduction band consists of 4*s* zinc states and partially hybridized O 2*p* and Zn 4*s* states, with a

contribution from $4p$ zinc states also observed. Theoretical calculations clearly show that ZnO is characterized by a straight band gap near the point Γ in the inverse space.

When aluminum is added, there is a decrease in the density of occupied states in the valence band, in the range from 2.0 eV to 5.0 eV, which correlates with theoretical calculations. However, in theoretical calculations, this effect is smaller, since the presence of oxygen vacancies, as indicated by experimental data, was not taken into account. Also, the theoretical data obtained indicate a decrease in the value of the band gap in ZnO films after their doping with aluminum or gallium. However, an increase in the Fermi level from the ceiling of the valence band to the conduction band is observed, indicating that the conduction band is populated by additional electrons from aluminum or gallium. As a result of this effect, an experimental increase in the value of the optical band gap is observed when measured by optical spectra using the Tauck method.

As a result of the doping of ZnO films with aluminum and gallium, an increase in the transparency of the films in the visible and near-infrared spectral range is observed, and when doped with bismuth, the transparency of the films decreases. When determining the band gap of these films, doping with aluminum and gallium increases the band gap, while bismuth, on the contrary, decreases it. For all films with thicknesses over 250 nm, oscillations in the optical transmission spectra are observed, which arise due to interference effects and depend on the thickness of the films, confirming their homogeneity and smooth surface.

Key words: ZnO thin films; doping with aluminum, gallium, bismuth; hydroxyapatite; morphological features; optical transparency; electronic structure; band gap; radiofrequency magnetron deposition.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗАКИ ВОЛОДИМИРА

1. V. Karbivsky, N. Kurgan, M. Huntush, A. Romansky, L. Karbivska, **V. Zaika**, Spectral and quantum mechanical investigation of calcium apatites isomorphically substituted in the anionic sublattice, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **264**: 147316 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147316>
2. **V.V. Zaika**, V.L. Karbivskii, E.V. Sachuk, L.I. Karbivska, N.A. Zueva, V.H. Kasiyanenko, A.I. Sobolev, S.I. Shulyma, N.K. Shvachko, V.O. Zazhigalov, Influence of ultrasonic and mechanochemical treatment on the electronics structure of functional composite TiO₂ and ZrO₂, *Functional Material.*, **30**, No. 1: p. 55-59. (2023). <https://doi.org/10.15407/fm30.01.55>
3. **B.B. Zaika**, H.K. Швачко, Морфологічні, оптичні властивості та електронна будова тонких плівок ZnO допованих алюмінієм, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.*, **21**, No. 1: p. 11-20. (2024). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300942>
4. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.H. Kasiyanenko, V.L. Karbivsky, V.O. Moskaliuk, I.V. Sukhenko, A.P. Soroka, The influence of aluminium on the morphological, optical properties and electronic structure of ZnO thin films, *Functional materials.*, **31**, No. 2: p. 185-198. (2024). <https://doi.org/10.15407/fm31.02.185>
5. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.L. Karbivsky, V.H. Kasiyanenko, I.V. Suhenko, and A.P. Soroka. Nanostructured ZnO thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering, *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologiyi.*, **22**, No. 2: p. 229-238. (2024). <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.229>

Основні результати дисертаційної роботи було представлено на наступних конференціях

1. **Zaika V.V.**, Sachuk O.V., Karbivskii V.L. Effect of alternative treatments methods on the electronic structure of ZrO₂-TiO₂. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2022), с. 71.
2. **Zaika V.V.**, Shvachko N.K., Karbivsky V.L. Electronic structure of zinc oxide thin films doped with nitrogen and fluorine. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2023). с. 488-489.

3. **Заїка В.В.**, Швачко Н.К., Карбівський В.Л. Радіочастотне нанесення наноструктурованих тонких плівок цинк оксиду. Конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (СММТ-2023). с. 36.
4. **V.V.Zaika**, N.K. Shvachko, I.V. Sukhenko, V.L. Karbivskyu, Aluminium doped ZnO thin films. IV International Conference «Condensed matter & low temperature physics 2024» с.143.
5. **V.V. Zaika**, N.K. Shvachko, V.L. Karbivskyu, I.V. Sukhenko, Electronic structure of nanostructured ZnO thin films doped with aluminum. Ukraine conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface 2024». с. 175.
6. **В.В. Заїка**, Н.К. Швачко, В.Л. Карбівський, І.В. Сухенко, В.О. Москалюк, Морфологічні та оптичні властивості тонких плівок ZnO допованих алюмінієм. Конференція молодих вчених «Лашкарьовські читання — 2024». с. 53
7. **Zaika V.V.**, Shvachko N.K., Karbivskyu V.L., Sukhenko I.V., Morphological features of gallium-doped nanostructured ZnO thin films. International research and practice conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2024). с. 438.

ЗМІСТ

Вступ	15
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	21
1.1 Структура тонких плівок оксиду цинку	21
1.2 Методи синтезу тонких плівок оксиду цинку	22
1.3 Електронна будова тонких плівок оксиду цинку	25
1.4 Оптичні властивості	33
1.5 Електрофізичні властивості	37
1.6 Композитні тонкі плівки на основі ZnO	41
1.7 Застосування тонких плівок ZnO	43
1.8 Висновки	46
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ	48
2.1 Рентгенівська дифракція	48
2.2 Сканувальна електронна мікроскопія	49
2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія	52
2.4 Сканувальна тунельна мікроскопія	53
2.5 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	54
2.6 UV-VIS спектроскопія	58
2.7 Теорія функціоналу густини	59
2.7.1 Процедура розрахунків модельних кристалів в рамках теорії функціоналу густини	63
2.8 Метод синтезу тонких плівок ZnO	64
2.9 Електрофізичні методи вимірювань	66
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ДОПУВАННЯ АЛЮМІНІЄМ, ГАЛІЄМ ТА ПОТУЖНОСТІ МАГНЕТРОННОГО НАНЕСЕННЯ НА МОРФОЛОГІЧНІ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННУ БУДОВУ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO	68
3.1 Тонкі плівки ZnO	68
3.2 Вплив допування алюмінієм та потужності магнетронного нанесення на морфологічні, оптичні властивості та електронну будову ZnO.	78
3.3 Модифікація алюмінієм морфологічних, оптичних властивостей та електронної будови тонких плівок ZnO	93
3.4 Вплив галію та потужності магнетронного нанесення на морфологічні, оптичні властивості та електронну будову тонких плівок ZnO.	103
3.5 Міжатомні відстані у модельних кристалах	112
Висновки до 3 розділу	114
РОЗДІЛ 4. ПЕРСПЕКТИВНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ	116
4.1 Композитні тонкі плівки на основі ZnO та гідроксиапатиту	116

4.2 Тонкі плівки на основі ZnO з вісмутом.....	125
4.3. Композит на основі TiO₂/ZrO₂.....	135
Висновки до розділу 4	140
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	142
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145

Вступ

Актуальність теми. Актуальність дослідження плівок на основі ZnO визначається, в першу чергу, їх широким колом потенційних застосувань, зокрема, в тонкоплівкових транзисторах, сенсорах хімічних газів, у якості провідних прозорих покриттів, антибактеріальних покриттів, п'єзоелектричних пристроїв та у фотокаталізі. Обсяги світового ринку ZnO на момент 2023 року оцінювались у 5.51 мільярда доларів США та прогнозується збільшення об'ємів ринку ZnO до 8.51 мільярда доларів США в 2032 році. На даному етапі гумава промисловість відіграє ключову роль та становить більше 40 % ринку ZnO, завдяки його незмінній та універсальній ролі. За умови вирішення ряду наукових та промислових задач по створенню тонких плівок ZnO з необхідними параметрами, коло застосувань ZnO може бути розширене.

Розширення фізичних властивостей тонких плівок ZnO може здійснюватися як за рахунок допування різними хімічними елементами, так і за рахунок створення композитних плівок на його основі. Широкий спектр елементів для допування обумовлює їх значне коло прикладних застосувань. За рахунок допування різними хімічними елементами можна отримати бажані фізичні властивості та покращувати їх. При допуванні різними хімічними елементами стає можливим модифікувати електронну будову та збільшити кількість вільних носіїв зарядів, що дозволяє отримувати плівки з унікальними фізичними властивостями. Все це робить тонкі плівки ZnO не тільки цікавим об'єктом для досліджень, а і перспективним матеріалом для прикладних застосувань.

Відомо, що властивості наноматеріалів значною мірою відрізняються від своїх аналогів у масивному твердому тілі. Тому плівки, яким притаманні нанорозмірні кластери і, тим більше, плівки нанорозмірної товщини, можуть розширити коло прикладних застосувань даного матеріалу. Створення новітніх матеріалів з бажаними властивостями потребує комплексного експериментального та теоретичного підходу для повноцінного розуміння факторів, які впливають на фізичні властивості.

Згадане різноманіття властивостей тонких плівок ZnO у значній мірі детермінується їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей впливу допованих елементів на електронну будову являє собою необхідний базис для чіткого розуміння модифікації їх властивостей.

Проведений аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок, що проблема допування тонких плівок ZnO не в повній мірі досліджена спектральними методами, що дозволило би покращити розуміння впливу допування на електронну будову та, як наслідок, мати змогу більш свідомо модифікувати фізичні властивості. Створення нових композитів на основі ZnO, а також дослідження їх електронної будови є необхідною задачею для розширення їх прикладних застосувань та отримання сполук з унікальними властивостями.

Мета і завдання дослідження. Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлює цілі та задачі поточного дослідження. Основна ціль даної роботи полягала у з'ясуванні впливу допування Al, Ga на електронну будову, морфологічні особливості та оптичні властивості, а також синтез композитних плівок з гідроксиапатитом, або вісмутом та дослідженні їх електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей з метою розширення їх функціональних застосувань.

На базі цього вирішувалися наступні основні задачі:

1. Дослідження електронної будови плівок ZnO в залежності від кількості допованих елементів Al та Ga та встановлення характеру хімічних зв'язків допованих та композитних плівок на основі ZnO.
2. Виявлення впливу допування на оптичні властивості плівок та з'ясування змін у значенні ширини забороненої зони.
3. Дослідження змін в морфологічних особливостях в залежності від кількості допуючого елементу, а також величини потоку осадження.
4. Синтез композитів на основі ZnO з гідроксиапатитом та вісмутом, та дослідження їх електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей.

5. Пошук перспективних композитів та з'ясування впливу методів обробки на їх електронну будову.

Методи дослідження. Для дослідження електронної будови та хімічного складу використовувався метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, також хімічний склад визначався методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Також були проведені модельні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини. Дослідження структури проводилися методами рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії та сканувальної тунельної мікроскопії з атомарною роздільною здатністю. Оптичні властивості були отримані на оптичному спектрометрі в діапазоні хвиль 190-1100 нм. Електрофізичні виміри проводились чотирьох точковим методом в конфігурації ван дер Пау.

Об'єктом дослідження є тонкі плівки ZnO доповані алюмінієм та галієм, композитні плівки на основі ZnO з гідроксиапатитом та вісмутом, композити $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Предметом дослідження є електронна будова, оптичні властивості та морфологічні особливості тонких плівок на основі ZnO, а також електронна будову композиту $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Достовірність отриманих результатів у роботі досягається за рахунок використання високочутливих експериментальних методів дослідження та застосування комплексу незалежних експериментальних та теоретичних методів, результати яких погоджуються між собою. Досліди проводилися на сучасному обладнанні у Центрі SPM&RS НАН України на базі інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Наукова новизна. Отримані нові експериментальні та теоретичні дані стосовно електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей плівок ZnO, допованих алюмінієм та галієм. Вперше синтезовані композитні плівки на основі ZnO з гідроксиапатитом або вісмутом та проведені систематичні дослідження їх електронної будови, також отримані дані стосовно їх оптичних та морфологічних властивостей.

- ✓ В системі досліджуваних плівок ZnO, допованих алюмінієм та галієм описані зміни у валентній смузі, які узгоджуються з теоретичними розрахунками в рамках теорії функціоналу густини.
- ✓ Встановлено, що допування алюмінієм та галієм ніяк не впливає на положення основних електронних рівнів цинку, водночас при значних концентраціях алюмінію спостерігається зменшення енергії зв'язку основного 1s рівня кисню, що вказує на збільшення електронної густини біля атомів кисню.
- ✓ При допуванні алюмінієм спостерігається зменшення інтенсивності в спектрі O 1s зі сторони більших енергій зв'язку, яке пояснюється зменшенням кількості адсорбованих видів кисню на поверхні плівки та пов'язане зі збільшенням розмірів нанокластерів на поверхні плівки.
- ✓ При синтезі методом радіочастотного магнетронного осадження композитних плівок ZnO з гідроксиапатитом, гідроксиапатит в процесі синтезу руйнується, в результаті чого утворюються аморфні плівки. Однак, зберігаються хімічні зв'язки Ca-O, Zn-O та PO₄ тетраедри.
- ✓ Як при механохімічній, так і при ультразвуковій обробці композиту TiO₂/ZrO₂ збільшується однорідність суміші вихідних порошків, а також спостерігається збільшення кількості кисню після обробки вихідних композитів.

Наукова та практична цінність. Результати отримані в поточній роботі, розширюють уявлення про вплив допантів алюмінію та галію на електронну будову, морфологічні та оптичні властивості тонких плівок ZnO. Також вперше отримані композитні аморфні плівки на основі ZnO та апатиту кальцію, досліджена їх електронна будова, оптичні властивості та морфологічні особливості. Доповані плівки ZnO, можна рекомендувати використовувати в якості захисних покриттів від ультрафіолетового випромінювання, а також в якості електронного транспортного шару в сонячних комірках.

Отриманні данні стосовно електронної будови та морфологічних особливостях допованих плівок ZnO, дозволяють спостерігати кореляції між

інтенсивністю O 1s спектру зі сторони білиших енергій зв'язку та розмірами нанозерен на поверхні, що дозволяє рентгеноспектральними методами визначати здатність плівок до адсорбції різних видів кисню.

Проведені досліді дозволяють розширити сферу застосувань тонких плівок ZnO, зокрема в фотоелектроніці, за рахунок можливості варіювати значення забороненої зони у широкому діапазоні значень.

Особистий вклад автора. Дисертантом самостійно проведений аналіз літературних даних. Автор дисертаційної роботи безпосередньо приймав участь у синтезі плівок, дослідженні електронної будови, оптичних властивостей та морфологічних особливостей. Вклад автора в спільно-опубліковані матеріали дисертаційної роботи складається з планування експерименту, виконанні більшої частини експериментальної роботи, узагальненні та обґрунтуванні отриманих результатів та підготовки публікацій, за виключенням публікації, яка стосується ізоморфних заміщень в апатитних сполуках, де автор проводив спектрофотометричні дослідження.

Формулювання ідеї роботи, постановка задач дослідження та методи їх вирішення, підбірка об'єктів та методів дослідження, обговорення результатів досліджень, формування структури дисертації, а також формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. В.Л. Карбівським. В проведенні експериментальних та теоретичних дослідженнях та синтезі зразків, а також в оформленні деяких наукових публікацій приймали участь аспірант Н.К. Швачко, аспірант І.В. Сухенко, к.ф.-м.н. С.І. Шулима, к.ф.-м.н. Н.А. Курган, м.н.с. В.О. Москалюк, к.ф.-м.н. О.А. Каленюк.

Апробація результатів дисертації

За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 12 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових виданнях (з них 1 стаття у виданнях іноземних держав та 3 у виданнях України, включених до міжнародної наукометричної бази Scopus), 7 тез доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку умовних позначень та скорочень та переліку посилань. Її обсяг становить 161 сторінку.

РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

У першому розділі наведений огляд останніх досягнень в дослідженні структури, електронної будови і деяких фізико-хімічних властивостей тонких плівок оксиду цинку. Головна увага приділяється електронній будові, структурі, оптичним властивостям та параметрам, які на них впливають. Наведені відомості про різні методи синтезу та застосування тонких плівок ZnO.

Проаналізовані літературні данні про структуру та електронну будову тонких плівок ZnO дозволили обґрунтувати список задач, які вирішувалися в даній дисертаційній роботі.

1.1 Структура тонких плівок оксиду цинку

ZnO – білий кристалічний порошок з комплексом унікальних властивостей, а саме: пряма широка заборонена зона зі значенням у 3.3 eV, гарна прозорість у видимій області спектру, значна енергія зв'язку екситонів (60 meV) та екологічна безпечність. Саме ці властивості роблять ZnO об'єктом багатьох досліджень та пояснюють його широке коло потенційних застосувань, починаючи від пігменту для фарб і закінчуючи тонкоплівковими транзисторами та лазерами.

ZnO в залежності від різних термодинамічних параметрів може існувати у декількох кристалічних модифікаціях. При звичайних умовах найбільш термодинамічно стабільною фазою є вюрцит, з кристалічною структурою, що належить до просторової групи $R\bar{6}_3mc$ гексагональної сингонії, з параметрами решітки $a=b=3.2495 \text{ \AA}$, $c=5.2069 \text{ \AA}$ [1]. В даній структурі атоми цинку оточені атомами кисню майже в тетрагональній конфігурації. В напрямку c -осі відстань між атомами Zn та O є трохи меншою ніж 1.9 \AA , а для інших трьох сусідніх атомів кисню ця відстань становить 1.98 \AA .

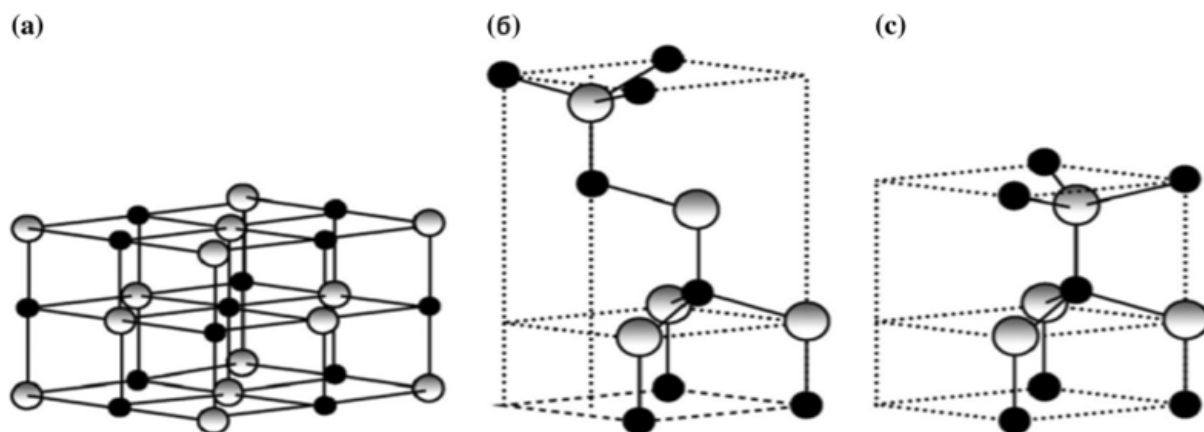


Рис. 1.1 Різні структурні фази ZnO: а) кубічна типу кам'яної солі (rocksalt). б) кубічна типу цинкової суміші (zinc blende) с) Гексагональна-вюрцит (hexagonal-wurtzite).[2]. Сірі та чорні сфери позначають Zn та O відповідно.

Окрім гексагональної фази вюрциту, метастабільну кубічну фазу типу кам'яної солі можна отримати при відносно високому тиску 10 ГПа [2], що супроводжується зменшенням об'єму приблизно на 17 %. Структура типу цинкової суміші є метастабільною, і може бути отриманою лише при гетероепітексіальному рості на кубічних підкладках, таких як ZnS, GaAs [3]. Дана структура складається з двох взаємопроникних гранецентрованих підрешіток, здвинутих вздовж просторової діагоналі на одну четверту довжини цієї діагоналі. На елементарну комірку припадає чотири атоми, де атоми цинку тетраедрично координовані чотирма атомами кисню і навпаки.

1.2 Методи синтезу тонких плівок оксиду цинку

Одним із методів синтезу тонких плівок ZnO є хімічне осадження з розчину. Цей метод включає імерсію підкладки у розчин, який містить іони цинку та гідроксидні іони. В результаті даного процесу відбувається ріст плівки ZnO на підкладці. До плюсів цього методу відносять простоту процесу синтезу, легке масштабування, та дешевизну, однак є і мінуси, а саме: відносно довгий час росту плівок, чутливість до температури розчину та залишки деяких небажаних домішок [4, 5].

Також поширений метод атомно-шарового осадження (Atomic Layer Deposition, ALD). Він дозволяє точно контролювати товщину тонкої плівки шляхом послідовного відкладення атомарного шару за атомарним шаром. Метод ALD характеризується послідовним у часі введенням прекурсорів в зону осадження, де на підкладці відбуваються селективні та самообмежувальні напівреакції, що дозволяє уникнути домішок із газової фази. За даних умов ріст плівки повністю визначається кінетикою поверхневих процесів. З цієї причини ALD дозволяє точно контролювати товщину плівки та кількість домішкових дефектів. Однак, зараз ALD є безумовно складнішим методом, ніж інші методи синтезу тонких плівок, які використовуються сьогодні. Також існує проблема з нанесенням плівок на деякі підкладки через відсутність хімічної реакції на початкових етапах росту на поверхні підкладки [6].

Метод фізичного відкладання з парової фази (Physical Vapor Deposition, PVD) – це процес, в якому речовина випаровується з твердого або рідкого джерела і транспортується у вигляді пари через вакуум або газове середовище низького тиску і конденсується на підкладці. У методі PVD твердий матеріал покриття випаровується за допомогою нагрівання або бомбардування іонами (розпилення). Зараз є декілька різновидів PVD: осадження за допомогою катодної дуги, електронно променеве осадження з газової фази, осадження з випаровуванням, нанесення за допомогою імпульсного лазера. Детальніше про данні види нанесення можна прочитати у огляді [7].

Також тонкі плівки можна отримати за допомогою хімічного осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition, CVD). У CVD зазвичай підкладка, на яку буде наноситися плівка, піддається впливу одного або декількох прекурсорів, які вступають в реакцію з підкладкою, тим самим утворюючи бажану плівку. Однак CVD має деякі обмеження, а саме: іноді складно контролювати кількість домішок, контроль товщини отриманих плівок є обмеженим, існують температурні обмеження, ускладненим є контроль стехіометрії багатокомпонентних матеріалів [8]. Плівки ZnO, які були вирощені за допомогою CVD при температурі 250 °C, були переважно аморфними, та трансформувались в гексагональну структуру типу

вюрциту при температурі відпалу в 400-450 °C [9]. Таким, чином для синтезу плівок ZnO за допомогою даного методу потрібні відносно високі температури, що накладає обмеження, коли є жорсткі вимоги до ціни кінцевого продукту.

Метод нанесення в реактивних газах (Sputter Deposition in Reactive Gases). Для отримання плівки ZnO за допомогою цього методу наносять цинк з металевої мішені в атмосфері реактивного газу, в даному випадку кисню. Даний метод можна умовно поділити на декілька: осадження за допомогою випаровування, нанесення за допомогою постійного струму та радіочастотне магнетронне нанесення. При осадженні за допомогою випаровування, металічна мішень у вакуумі нагрівається за допомогою електричного струму або електронного пучку, після чого пара конденсується на підкладці. Під час нанесення за допомогою постійного поля та радіочастотного магнетронного методів – це методи, при яких іони інертного газу прискорюються радіочастотним або постійним електромагнітним полем, щоб уразити мішень, яка виготовлена з матеріалу для нанесення. Варто відзначити, що під час нанесення з інертним газом також подається реактивний газ (у випадку плівок ZnO це кисень). Детальний опис та різницю між реактивними методами нанесення наведено у [10].

Золь-гель процес (Sol-Gel Process) – це метод синтезу матеріалів, який використовує розчини (золю і гелю) для отримання тонких плівок. Перший крок полягає в підготовці прекурсорів, які будуть використовуватися для отримання бажаного матеріалу. Важливо, щоб ці сполуки були розчинними у відповідних розчинах. Далі прекурсори розчиняються у воді або інших розчинниках, що відповідають хімічним властивостям матеріалу. Цей розчин називається золем. Після чого настає стадія гелювання: додається гелеутворювальний агент, який сприяє утворенню гелю з розчину. Після нанесення гелю на підкладку гель піддається процесу сушки, де вода або інші розчинники видаляються, залишаючи лише гель. Фінальний етап включає кальцинування, що передбачає нагрівання гелю при високих температурах. Під час цього процесу відбувається видалення залишкових органічних речовин та створення кінцевого матеріалу з бажаними властивостями. Плівки ZnO, отримані за допомогою даного методу, мали зернисту

морфологію з невеликою варіацією розміру зерен та шорсткості [11]. Методом сканувальної тунельної мікроскопії було встановлено зменшення розмірів зерна з 53 нм до 42 нм та 25 нм як для недопованих плівок, так і плівок з атомним вмістом алюмінію 1 % та 2 %.

Електроосадження або гальванопластика – це технологія, у якій електричний струм використовується для збирання катіонів металу, занурених у розчин, задля подальшого осадження на інших провідних об'єктах. Однак, до мінусів даного процесу можна віднести обмежене коло підкладок, на які можна нанести плівки. Даним методом синтезовані полікристалічні плівки ZnO з гексагональною структурою, з переважною орієнтацією вздовж напрямку (002), були отримані на підкладці оксиду олова, легованого фтором [12]. Розмір зерна в осаджених та відпалених плівках становив 42.7 та 55.0 нм, відповідно. також плівки володіли n-типом провідності та забороненою зоною в 3.2 еВ.

Отже, були коротко розглянуті деякі методи синтезу тонких плівок ZnO. Деякі методи залишилися без уваги, такі як нанесення за допомогою лазерної абляції або молекулярна променева епітаксія – вони не розглядалися через високу собівартість плівок, отриманих даними методами. Вибір методу залежить від конкретних вимог до плівки, таких як товщина, чистота і температурні умови, а також від наявності в лабораторії певного обладнання. Виходячи з міркувань, наведених вище, існує потреба у розумінні конкретних вимог, що ставляться перед дослідниками до якості та ціни отриманих плівок.

1.3 Електронна будова тонких плівок оксиду цинку

ZnO зі структурую вюрциту являється прямозонним напівпровідником із найменшим значенням енергетичної щільності у точці Γ зони Бріллюена. Довгий час зонна будова тонких плівок ZnO була незрозумілою для багатьох дослідників. Дана особливість пов'язана з тим фактом, що при наявності забороненої зони в 3.2-3.3 еВ [13, 14], при допуванні донорними домішками плівки ZnO володіли електричним питомим опором $4 \cdot 10^{-4}$ ом*см [15]. Відомо, що при термічній

рівновазі концентрація електронів в зоні провідності напівпровідників пов'язана із термічно активованими електронами з валентної зони у зону провідності і описується формулою 1.1 [16]. Отже, при кімнатній температурі не вистачало кількості термічно активованих електронів для пояснення спостережуваних значень провідності.

$$n_i^2 \propto \exp[-E_g/k_B T], \quad (1.1)$$

де n_i – концентрація електронів у зоні провідності, E_g – ширина забороненої зони напівпровідника, k_B – стала Больцмана, T – термодинамічна температура.

Цю проблему вирішили Мосс та Берштейн у 1954 році [17,18], пояснивши це тим, що додатковий електрон з донорної домішки займає вільні стани на дні зони провідності, за рахунок чого і зростають значення провідності. Враховуючи принцип заборони Паулі, внаслідок ефекту Берштейна-Мосса також повинно спостерігатися збільшення значення оптичної забороненої зони, що і було показано у пізніших експериментах.

На рисунку 1.2 зображено повну густину станів плівки ZnO та парціальні вклади від орбіталей цинку та кисню [19]. Умовно валентну зону можна поділити на дві частини, перша з яких лежить в діапазоні від -6.5 еВ до -4 еВ, в яку переважно дають вклад $3d$ -орбіталі атомів Zn. В частину від -4 еВ до 0 еВ більш вагомий вклад дають різні p -орбіталі кисню. Таким чином вважається, що стега валентної зони майже повністю складається з аніонних p -станів кисню, та частково з $4s$ станів цинку, а зона провідності – з незайнятих $4s$ -станів цинку. Враховуючи їх майже однакову енергію, припускається їх часткова гібридизація. Дана гіпотеза підтверджена експериментально методом рентгенівської адсорбційної спектроскопії: було показано часткову гібридизацію електронних $2p$ -станів кисню з $4s$ -станами цинку [20].

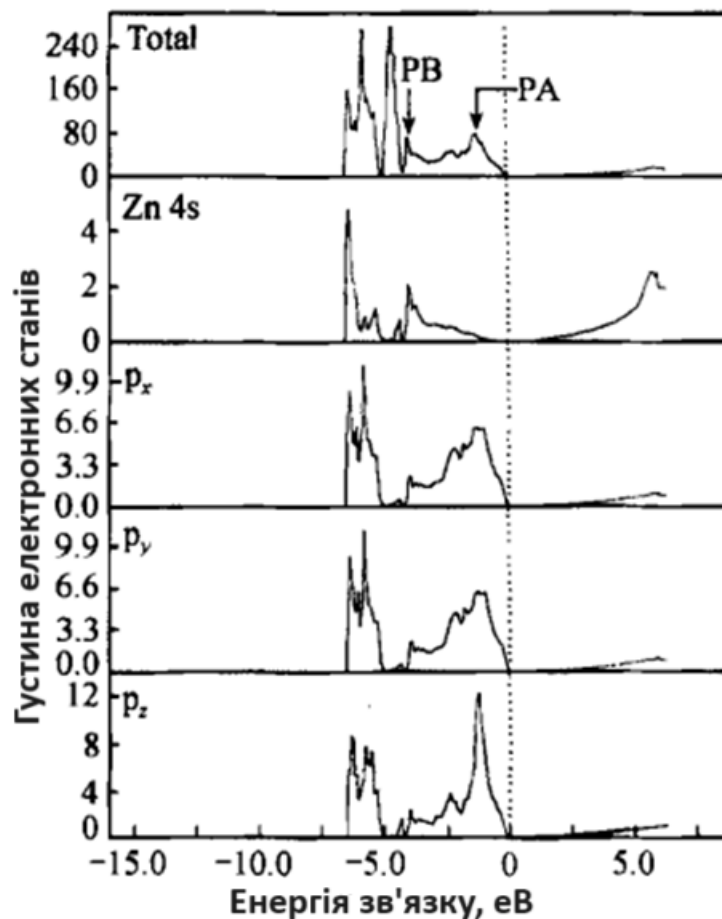


Рис 1.2 Повна густина станів плівок ZnO, та парціальні вклади від 4s-станів цинку, та p_x, p_y, p_z орбіталей кисню [19].

Детальні дослідження монокристалічної тонкої плівки ZnO товщиною 100 нм методами фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням та розрахунками з перших принципів були проведені у роботі [21]. На рисунку 1.3 а зображена зонна дисперсія вздовж ліній високої симетрії зони Бріллюена. Усі зони плавно з'єднуються одна з одною на межах зон, що свідчить про високу точність вимірювань. На рисунку 1.3 б зображено розрахунки зонної будови з перших принципів у рамках апроксимації локальної густини вздовж ліній високої симетрії, а початком координат слугує дно зони провідності. Розрахунки добре відтворюють експериментальні дисперсійні особливості, хоча існують деякі відмінності в ширині валентної смуги (bandwidth) між експериментальними та розрахунковими даними. Експериментальна ширина валентної смуги становить 5.3 eV, в той час як теоретично отримана ширина смуги дорівнює 3.9 eV.

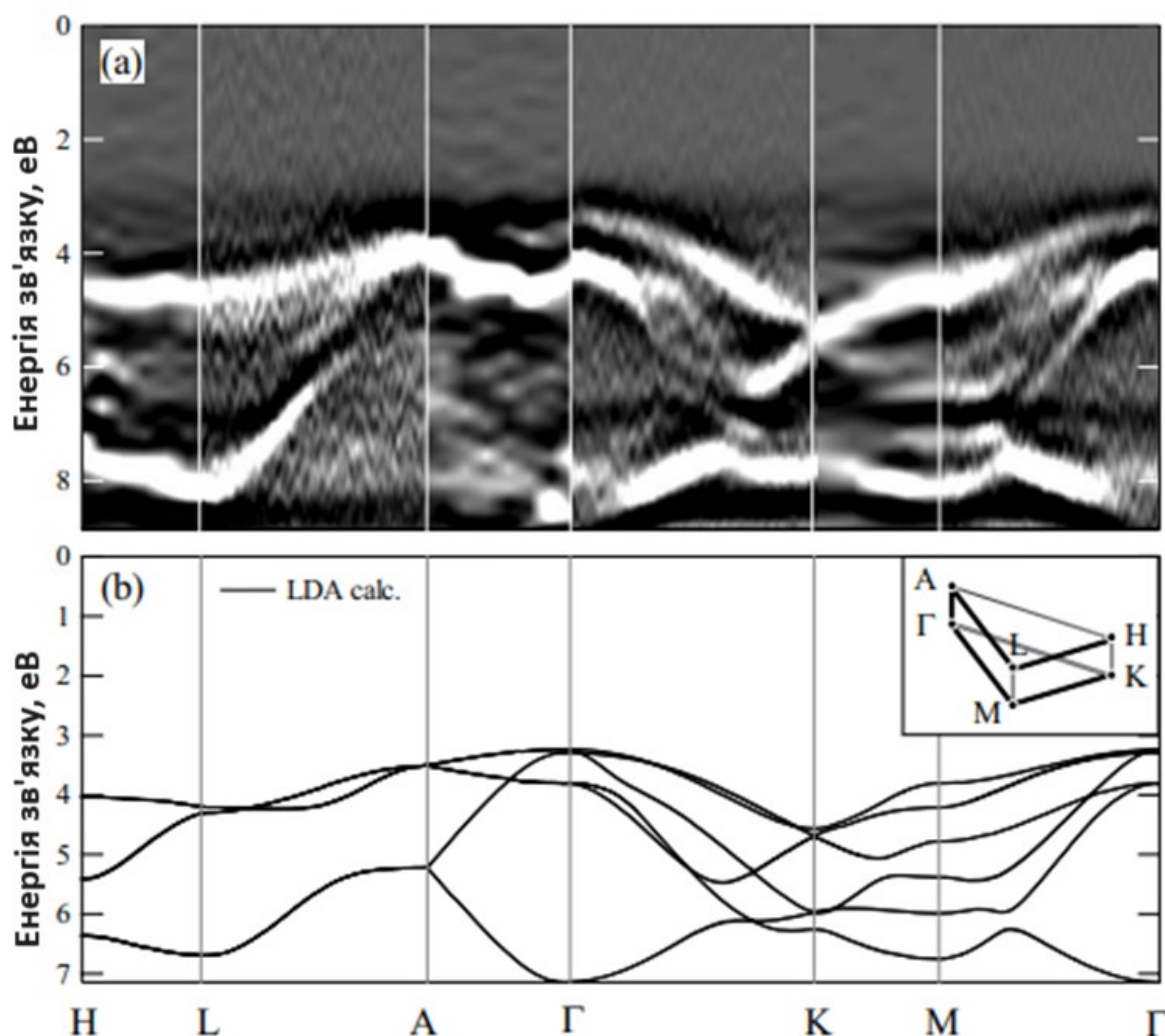


Рис. 1.3 Зонна дисперсія плівок ZnO, товщиною 100 нм, вздовж ліній високої симетрії зони Бріллюена (показана жирними лініями на вставці). а) Експеримент. б) Розрахунок зонної будови. Початок енергії вибрано на рівні дна зони провідності [21].

Дослідження дефектів у тонких плівках напівпровідників є надзвичайно важливим для розуміння та оптимізації їхніх властивостей та прикладних застосувань. Дефекти в напівпровідникових структурах можуть суттєво впливати на ряд їх властивостей, а саме електронних, оптичних, структурних та емісійних. Отже, дослідження та опис дефектів у тонких плівках оксиду цинку є ключовим для подальшого розвитку та вдосконалення їх властивостей.

Вплив власних дефектів на електронну будову тонких плівок ZnO. В тонких плівках оксиду цинку можуть існувати різноманітні власні дефекти, які

впливають на їхні фізичні та електронні властивості. До типових власних дефектів належать: вакансії цинку (V_{zn}), вакансії кисню (V_o), міжвузловий цинк (Zn_i), міжвузловий кисень (O_i). До менш типових дефектів відносять комплексні дефекти, що являють собою комбінації взаємодіючих вищеперерахованих дефектів, дефектів по Френкелю [22] та анти-сайтових дефектів. На рисунку 1.4 зображено положення енергетичних рівнів, що створюються за рахунок власних дефектів, отриманих в рамках теоретичних розрахунків (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital, FP-LMTO).

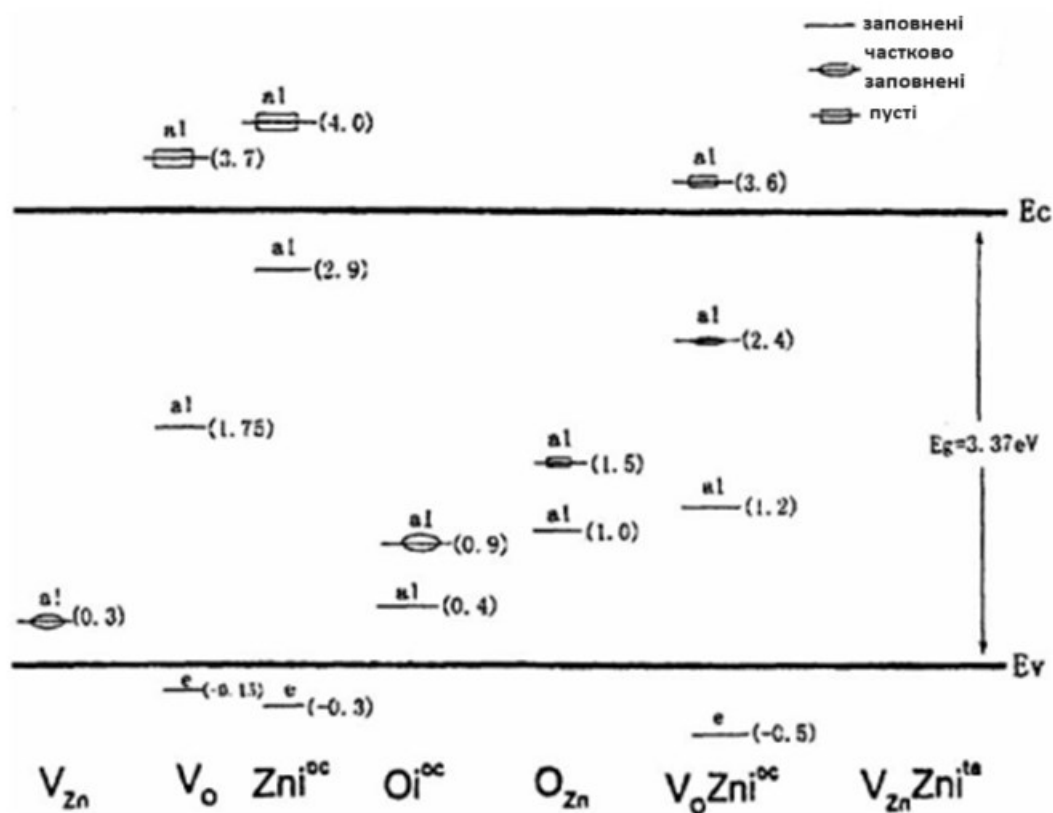


Рис. 1.4 Положення рівнів власних точкових дефектних станів у забороненій зоні ZnO, отримані за допомогою FP-LMTO розрахунку[22].

В роботі [23] вивчалася механізми дифузії в тонких плівках ZnO. За допомогою теоретичних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини, автори даної роботи показали, що міжвузловий цинк при температурі 90-130 K починає дифундувати до найближчих сусідів. В результаті це дозволяє швидко усунути

даний дефект за допомогою відпалу. Таким чином, міжвузловий цинк не є стабільним при кімнатній температурі.

Розрахунки із перших принципів переважно демонструють, що вакансії кисню є глибокими донорними дефектами. З експериментів по електронному парамагнітному резонансу з лазерним опроміненням встановили, що основний стан нейтральної вакансії кисню знаходиться вище валентної зони приблизно на 1.3 eV [24]. Порівнюючи дане значення з рисунком 1.3, легко помітити розбіжність у 0.4 eV. Вакансії кисню вважаються стабільними приблизно до 400 °C [25]. Шляхом порівняння сигналів від електронного парамагнітного спектрометра та сигналу від фотолюмінесцентної емісії були встановлені кореляції між інтенсивністю зеленого випромінювання та сигналом від вакансій кисню [26]. На основі даних спостережень припускається, що зелена фотолюмінесценція обумовлена рекомбінацією електронів в одно-зайнятих кисневих вакансіях з фотозбудженими дірками у валентній зоні.

Зміни ширини забороненої зони в тонких плівках ZnO корелювали з кількістю вакансій кисню, яку можна було регулювати зміною парціального тиску кисню при синтезі даних плівок за допомогою радіочастотного реактивного магнетронного нанесення [27]. Ширина забороненої зони зменшувалась з підвищенням концентрації вакансій кисню. Автори пояснюють це перекриванням нелокалізованих станів від вакансій кисню з станами у валентній зоні, що призводить до підняття стелі валентної зони і, як результат, до звуження щілини.

В теоретичних розрахунках також було показано, що вакансії кисню причетні до зеленої фотолюмінесценції [28]. За допомогою розрахунків в рамках теорії функціоналу густини автори роботи [28] розглянули перехід від неглибокого донорного рівня до акцепторного рівня: даний перехід може призвести до фотолюмінесценції з енергією 2.5 eV.

Вплив допантів на електронну будову тонких плівок ZnO. Модифікація тонких плівок ZnO за рахунок допування різними хімічними елементами дозволяє модифікувати їх електронну будову, від якої залежать більшість фізичних властивостей, таких як: провідність, прозорість, значення ширини забороненої

зони, теплопровідність та стабільність. Саме тому з'ясування впливу допування на електронну будову є першочерговою задачею.

Найбільш часто використовуваними є домішки з елементів III групи, такі як Al, Ga та In. У випадку ZnO всі ці домішки в невеликих кількостях покращують провідність, а алюміній та галій призводять до збільшення значення забороненої зони, на відміну від індію. Так, значення забороненої зони становило 3.33 еВ, 3.43 еВ, 3.68 еВ для плівок ZnO, $\text{Zn}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}$ та $\text{Zn}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{O}$ відповідно [29], що також спостерігалось і в інших дослідженнях [30]. Збільшення забороненої зони з 3.25 еВ до 3.66 еВ та 3.89 еВ спостерігалось для плівок ZnO після їх допування галієм з 3% та 6% ваговими відсотками [31]. При допуванні індієм значення забороненої зони зменшувалося з 3.28 еВ до 3.26 еВ при 1 ат. % [32].

Експериментальні дослідження основних рівнів тонких плівок ZnO.

Дослідження електронної будови є надзвичайно важливим для кращого розуміння фізико-хімічних властивостей, ступеню окиснення, кількісного аналізу та контролю якості отриманих зразків. Враховуючи ці особливості, метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії є незамінним для всіх перелічених застосувань.

Рентгеноспектральні дослідження тонких плівок ZnO отриманих методом реактивного радіочастотного магнетронного нанесення були досліджені у роботі [33]. В даному дослідженні пік кисню був розкладений на 3 компоненти з переважно Гауссівською формою. Низькоенергетичний пік відповідає іонам O^{2-} в матриці ZnO зі структурою вюрциту і з переважно іонними хімічними зв'язками Zn-O [34]. Середній пік відноситься до іонів O^{2-} в регіонах з дефіцитом кисню в матриці ZnO [35], або до кисню, розташованого у верхніх шарах плівки. Високоенергетичний пік асоціюється з різними видами адсорбованого кисню на поверхні плівки ZnO [36]. Отже, даний розподіл інтенсивностей може свідчити як про кількість вакансій кисню, так і про кількість адсорбованого кисню на поверхні. Також автори роботи [33] спостерігали кореляції між інтенсивністю фотолюмінесцентного піку з центром на довжині хвилі 523 нм, який пов'язаний з кисневими вакансіями, та середнім піком O 1s. При аналізі літератури не було

виявлено робіт, де би застосовувалося розкладання піку цинку $2p$ на декілька компонент: вважається, що цинк знаходиться в матриці ZnO лише в одному стані [34].

За допомогою імпульсного лазерного осадження, після нагрівання підкладки до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, вакуумну камеру заповнювали киснем із різними значеннями тиску $0.13\text{--}13\text{ Па}$, та синтезували плівки ZnO на підкладці Si(111) [38]. Автори показали, що незважаючи на додатковий кисень у вакуумній камері, при синтезі виходять нестехіометричні плівки з дефіцитом кисню. Також, при збільшенні кількості кисню при синтезі вони спостерігали енергетичний зсув піків Zn $2p$ у напрямку більших енергій зв'язку, а O $1s$ – у напрямку менших. Зміну значень енергії зв'язку вони пояснили збільшенням кількості хімічних зв'язків між атомами цинку та кисню. Отже, при розкладанні РФС-спектру кисню є фізично доцільним розкласти спектр на 3 компоненти.

Багато робіт присвячено впливу алюмінію на електронну будову плівок ZnO. Так, у дослідженні [39] плівки ZnO, доповані алюмінієм, були отримані за допомогою електрохімічної ванни. Автори продемонстрували, що при електрохімічному осадженні, коли концентрації алюмінію є більшими за 10 ат. %, починають формуватися змішані плівки з фазами ZnO та Al_2O_3 . В іншому дослідженні [40] за допомогою методу РФС було показано, що після відпалу енергія зв'язку рівнів Zn $2p$ не змінюється, а високоенергетичне крило на спектрі O $1s$ зменшується, з чого випливає висновок про зменшення кількості адсорбованих видів кисню на поверхні плівки після відпалу.

З підвищенням концентрації алюмінію спостерігали зменшення інтенсивності рівнів Zn $3p$ з одночасним збільшенням інтенсивності Al $2p$ [41], що вказує на зменшення кількості цинку. В іншій роботі методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановили, що на поверхні спостерігається більша кількість кисневих вакансій, ніж в об'ємі [42]. Пояснення даній особливості полягало в тому, що для вакансій кисню енергетично вигідно рухатись в напрямку від об'єму до поверхні. Однак, не дивлячись на детальні дослідження електронної будови в цих роботах та багатьох інших, вплив

допування на зміни електронної будови все ще не є достатньо висвітленим. Наприклад, залишається відкритим питання, куди рухається електронна густина після допування певними елементами? Або, як допування впливає на перерозподіл електронної густини у валентній зоні?

1.4 Оптичні властивості

Оптичні властивості охоплюють широкий спектр явищ, пов'язаних зі поведінкою світла при проходженні через фізичне середовище. До оптичних властивостей відносять: заломлення світла, відбиття, дисперсію, поляризацію, прозорість, розсіювання та інші властивості. Так, в роботі [43] за допомогою комп'ютерного моделювання досліджували показник заломлення, коефіцієнт екстинкції, прозорість та оптичну заборонену зону. Автори показали, що плівки володіли гарною прозорістю (75-95%), низьким коефіцієнтом поглинання та відбивання у видимому та ближній інфрачервоній області до 1000 нм. Однак, автори відмічають, що плівкам притаманне гарне поглинання в ультрафіолетовій області з піком, близьким до 380 нм. Цікаво, що при пропусканні світла для плівок з товщиною > 200 нм спостерігається інтерференційна картина. Ця інтерференційна картина обумовлена багаторазовим відбиттям світла, що виникає між підкладкою та нижньою межею плівки ZnO.

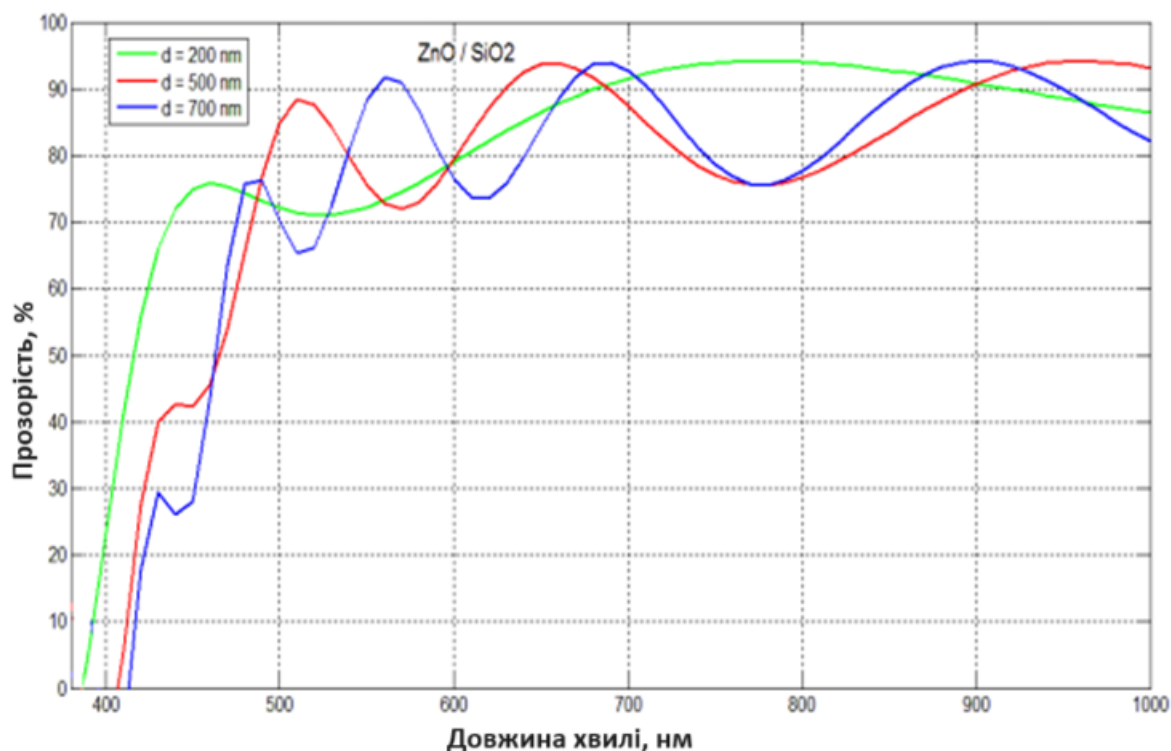


Рис. 1.5 Спектр оптичного пропускання, отриманий за допомогою комп'ютерного моделювання тонкої плівки ZnO, нанесеної на скло (SiO₂) різної товщини [43].

Схожа інтерференційна картина була отримана для плівок ZnO вирощених методом золь-гелю та радіочастотного магнетронного нанесення [13, 44]. Так, плівки, отримані за допомогою радіочастотного магнетронного осадження, володіли гарною прозорістю >70 % у видимій області спектру. Автори спостерігали різні інтерференційні картини в залежності від потужності магнетрону при нанесенні. Плівки, отримані методом золь-гелю, володіли гарною прозорістю у видимій області з середнім значенням 83 %. Товщина таких плівок була від 90 nm до 360 nm – таким чином автори роботи [44] роблять висновок, що товщина плівки майже не впливає на прозорість. Дане твердження узгоджується з теоретичним описом, наведеним вище. Однак, вони відмічають, що плівки з товщиною 360 nm володіють більш рівномірним коефіцієнтом пропускання, що пов'язане зі зменшенням розсіювання через збільшення розміру зерен.

В дослідженні [45] плівки ZnO були отримані трьома методами, а саме: за допомогою термічного окиснення металевого цинку, методом золь-гелю, та за допомогою методу радіочастотного магнетронного нанесення. Автори спостерігали сильну абсорбцію світла в ультрафіолетовому діапазоні хвиль 350-375 нм для всіх тонких плівок ZnO. Однак, варто відмітити, що максимум поглинання спостерігався на різних довжинах хвилі. Дана особливість може буде пов'язана як з різною кристалічною орієнтацією для плівок, отриманих різними методами, так і відмінною морфологією поверхні. Отже, кристалічність та морфологія поверхні ZnO є важливими характеристиками, які впливають на їх оптичні властивості.

У дослідженні [46] були отримані три плівки ZnO з товщинами 139 нм, 227 нм та 427 нм, та були досліджені їх оптичні властивості. Для всіх зразків автори спостерігали зменшення коефіцієнту заломлення зі збільшенням довжини хвилі у видимій області спектру. Однак, коефіцієнт заломлення збільшувався для всіх плівок в УФ-діапазоні від 300 нм до 368 нм, 366 нм, 364 нм, зі збільшенням товщини плівки. Автори спостерігали збільшення ширини забороненої зони зі зменшенням товщини плівки з 3.19 еВ до 3.21 еВ, та вважають, що це може бути пов'язано зі змінами у розмірах зерен, деформацією ґратки або з дефектними станами.

У роботі [47] показник заломлення становив 2.18, 2.14 та 1.92 для плівок ZnO, отриманих на різних підкладках, а саме: скляній, з оксиду індію-олова та на склі, покритому алюмінієм. Автори даної роботи також спостерігали зменшення показника заломлення зі збільшенням довжини хвилі. Також автори порівняли експериментально визначений показник заломлення з теоретично отриманими в рамках моделей, запропонованих Моссом (Moss), Равіндрою (Ravindra) та Ерве-Вандаммом (Hervé-Vandamme). Розрахункові значення показника заломлення в моделі Равіндри гарно узгоджуються з експериментально отриманими значеннями, та описуються формулою 1.2: [48].

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2, \quad (1.2)$$

де n – показник заломлення, A та B – сталі, $A=13.6$ еВ, $B=3.4$ еВ, E_g – експериментально виміряна ширина забороненої зони.

Не менш важливими є фотолюмінесцентні спектри тонких плівок ZnO, оскільки вони можуть характеризувати домішкові чи дефектні стани всередині забороненої зони, а також є необхідними при створенні різних оптичних пристроїв, таких як білі діоди. Наноструктуровані тонкі плівки ZnO були отримані за допомогою молекулярної променевої епітаксії на підкладці Si(100) [49]. Автори дослідження спостерігали дві основні смуги випромінювання, з максимумами інтенсивності приблизно на 330 нм та 430 нм. Враховуючи, що ширина забороненої зони для плівок ZnO дорівнює 3.2-3.3 еВ [13, 14], а енергія фотонів з довжиною хвилі 330 нм приблизно дорівнює 3.76 еВ, даний емісійний пік не можна віднести до рекомбінації екситонів поблизу енергетичної щілини. Автори вважають, що фотолюмінесценція з піком на 330 нм пов'язана з ненасиченими зв'язками $2p$ -станів кисню на поверхні зразку, однак вони не пояснюють сам процес рекомбінації, та чому зв'язки $2p$ -станів кисню залишаються ненасиченими. Пік з енергією 430 нм вони відносять до глибоких рівнів, які виникають завдяки кисневим вакансіям.

Вплив середовища відпалу на люмінесцентні характеристики тонких плівок ZnO, отриманих методом радіочастотного магнетронного нанесення на підкладці SiO₂/Si, було досліджено в роботі [33]. Автори спостерігали два фотолюмінесцентних піки з центрами на довжинах хвиль 375 нм та 523 нм. Люмінесценція з довжиною хвилі 375 нм пояснюється міжзонними переходами та вільною екситонною рекомбінацією. Пік з центром в околі 523 нм відповідає зеленому світлу, та асоціюється з випромінюванням від дефектів всередині плівки ZnO. Порівнюючи інтенсивності фотолюмінесцентного випромінювання, автори прийшли до висновку, що кількість дефектів збільшується з підвищенням температури відпалу. Також спостерігалось збільшення кількості кисневих вакансій у плівці, відпаленій на повітрі, в порівнянні з плівками, відпаленими в вакуумі та кисневій атмосфері. Додатково, виходячи з фотолюмінесцентних

спектрів, спостерігалася незначна різниця між плівками, відпаленими у вакуумі та у кисневій атмосфері.

Плівки, синтезовані за допомогою імпульсної лазерної абляції в кисневій атмосфері на підкладці Si(111), володіли двома фотолюмінесцентними піками з довжиною хвилі 368 нм та 462 нм [50]. Пік з довжиною хвилі 368 нм асоціюється з електронними переходами з зони провідності у валентну зону. Другий фотолюмінесцентний пік пов'язаний з електронними переходами між неглибокими донорними рівнями, які лежать нижче зони провідності на 0.3-0.5 eV, та стелею валентної зони. Також автори дослідили вплив температури відпалу на інтенсивність фотолюмінесцентних піків, та показали, що інтенсивність піку з довжиною хвилі 462 нм зменшується з підвищенням температури відпалу. Дана особливість може свідчити про зменшення кількості дефектів з підвищенням температури відпалу, і як наслідок, покращення оптичних властивостей отриманих плівок.

В ще одному дослідженні спостерігали два піки фотолюмінесценції з довжинами хвиль 379 нм та 760 нм [51]. Пік з довжиною хвилі 379 нм автори пов'язують з рекомбінацією вільних та неглибоких зв'язаних екситонів. Для визначення тонкої структури фотолюмінесцентних піків автори отримали спектри при температурі 6 К. Це дало змогу встановити наявність декількох типів екситонів, а саме: вільних екситонів та екситонів, зв'язаних з донорними рівнями. Автори також розглянули зміну фотолюмінесцентного спектру в залежності від температури. Приблизно до температури 130 К автори спостерігали «блакитний зсув», після чого заборонена зона ZnO почала зменшуватися до нижчих енергій та описувалася рівнянням Варшні [52].

1.5 Електрофізичні властивості

У поточному розділі наведені деякі електричні властивості тонких плівок ZnO. Зазвичай чистий ZnO володіє n-типом провідності, але багато складнощів виникає у дослідників при створенні плівок ZnO з p-типом провідності. Ця

особливість може з'являтися як завдяки власним дефектам у ZnO, так і завдяки атомам водню, який в свою чергу виступає у ролі донора в тонких плівках ZnO. На сьогоднішній день не існує надійного методу, за допомогою якого можна було би прогнозовано отримувати стабільні плівки ZnO з р-типом провідності, що було б дуже корисно при створенні дешевих білих діодів та інших оптоелектронних пристроїв.

Так в роботі [28] за допомогою розрахунків з перших принципів, всупереч загальноприйнятій думці, автори показали, що ізольовані точкові дефекти навряд чи є причиною часто спостережуваної провідності n-типу в ZnO. Результати їх дослідження показали, що кисневі вакансії спричиняють глибокі донорні рівні, та можуть компенсувати р-тип провідності. Отже, припускається, що кисневі вакансії не можуть слугувати для покращення провідності n-типу, хоча і можуть компенсувати р-тип провідності. Альтернативним поясненням n-типу провідності в ZnO може бути ненавмисне включення донорних домішок, наприклад водню [28]. Зазвичай міжвузловий атом водню створює домішковий рівень, який лежить в забороненій зоні, таким чином обумовлюючи амфотерну поведінку водню. Це, в свою чергу, призводить до компенсації як донорів, так і акцепторів. Однак, в ZnO, завдяки його електронній будові, домішковий рівень водню знаходиться у зоні провідності, а отже завжди виступає у ролі донору електронів незалежно від типу провідності.

Також дана група порахувала, що міжвузловий цинк є не глибоким донором та легко дифундує, і в наслідку не є стабільним дефектом [28]. Вони встановили, що вакансії цинку є глибоким акцептором та можуть компенсувати домішки n-типу в ZnO.

З іншого боку, при високій концентрації дефектів їхня взаємодія стає неминучою, а відтак їх потрібно враховувати. Відомо, що дефекти донорного та акцепторного типів можуть притягуватися одне до одного внаслідок кулонівської взаємодії [53]. Таким чином, в роботі [54] взаємодія між акцепторними і донорними дефектами розглядалася з теоретичної точки зору. Автори показали, що існує сильна притягувальна взаємодія між глибоким донором V_o та

неглибоким донором I_{zn} , завдяки квантово-механічній гібридизації між їх електронними орбіталями. Дана взаємодія значно знижує енергію формування електронних донорних орбіталей V_o , оскільки зменшується відстань між двома цими дефектами. Загальний ефект полягає у значному зменшенні повної енергії системи, що в результаті може привести до високої концентрації I_{zn} та пояснити n-тип провідності у ZnO з дефіцитом кисню.

Вплив донорних домішок на електрофізичні властивості тонких плівок ZnO. Контроль легування n-типу є доволі важливою задачею для багатьох прикладних застосувань, особливо при використанні ZnO в якості прозорих провідного оксиду та в оптоелектронних пристроях. Найбільш застосовуваними допантами n-типу є метали III групи такі як: Al, Ga, In, та елементи VII групи такі як Cl та I [55]. Враховуючи довжини ковалентних радіусів Ga-O та Zn-O, що становлять 1.92 та 1.97 Å відповідно [56], та порівнюючи з довжинами In-O (2.1 Å) та Zn-Cl (2.3 Å), можна очікувати, що Ga є найбільш оптимальним допантом для покращення провідності ZnO. Так, було продемонстровано можливість контролю концентрації носіїв заряду n-типу в ZnO за допомогою допування Ga, в межах від $1.33 \cdot 10^{18}/\text{см}^3$ до $1.13 \cdot 10^{20}/\text{см}^3$ [55]. Вже через декілька років за допомогою лазерної молекулярної-променевої епітаксії були отримані плівки ZnO доповані Ga з більшою концентрацією, яка дорівнювала $6 \cdot 10^{20}/\text{см}^3$ [57].

Однак, враховуючи високу ціну галію, багато дослідників фокусують увагу на алюмінії для покращення провідності. Наприклад, у досліді [58] було з'ясовано залежності поверхневого опору від потужності, тиску, та товщини отримуваних плівок при радіочастотному магнетронному осадженні. Поверхневий опір різко падав при збільшенні товщини плівки від 200 нм до 400 нм., після чого опір спадав незначно, та при збільшенні товщині плівки від 600 нм до 800 нм вже майже не змінювався. Також автори роботи показали зменшення поверхневого опору при збільшенні потужності магнетронного нанесення від 100 Вт до 200 Вт. Однак, при збільшенні тиску під час нанесення опір збільшувався. Отже, оптимальною товщиною тонких плівок ZnO, допованих алюмінієм, можна вважати 400-600 нм.

В 2010 році корейськими вченими були проведені системні дослідження впливу допування Al, Ga та In на електричні властивості тонких плівок ZnO [59]. Після допування будь-яким з даних елементів електричні властивості покращувались. Автори пояснили це явище частковою заміною іонів Zn^{2+} на тривалентні іони Al, Ga, In, що приводило до того, що кожний заміщений атом генерував додатковий електрон у зоні провідності, і, як результат, спостерігалось збільшення концентрації носіїв заряду. Найкраща провідність спостерігалась для плівок, допованих Ga; трохи гірша провідність була для Al, і ще гірша – для In. Різниця в провідності пояснюється кращою якістю кристалів у випадку Ga, що співвідноситься з міркуваннями про довжини міжатомних зв'язків, наведеними вище.

Вплив акцепторних домішок на електрофізичні властивості тонких плівок ZnO. Допування акцепторними домішками є надзвичайно важливою задачею заради створення різноманітних оптоелектронних пристроїв на основі ZnO. Найбільше праць у даному напрямку зустрічається з допуванням елементів V групи, а саме: N, P, As, Sb та Bi. Серед усіх найбільш вдалим акцептором вважається N, завдяки близькості його атомного радіусу до O, а також завдяки особливостям його електронної будови. Серед елементів V групи найбільша кількість досліджень присвячена допуванню атомами азоту, та набагато рідше – іншими елементами V групи.

В роботі [60] отримували тонкі плівки ZnO методом імпульсного фільтрованого катодного вакуумно-дугового осадження з мішені цинку, та подавали в якості газів кисень та азот. Недоповані плівки ZnO продемонстрували n-тип провідності. При збільшенні кількості азоту з 0.0 до 9.7 кубічних сантиметрів на хвилину (кснх), в синтезованих плівках тип провідності не змінювався. Однак, при подальшому збільшенні кснх з 9.7 до 15.6 отримані плівки демонстрували р-тип провідності. Найбільшу концентрацію зарядів зі значенням 3.7×10^{17} показали плівки, отримані при 12.27 кснх, далі зі збільшенням концентрації азоту кількість носіїв заряду зменшувалась. Найкраще значення

провідності продемонстрували плівки, отримані при 15.6 кснх – дана особливість пов’язана з кращою мобільністю зарядів.

Також дослідникам вдалося отримати тонкі плівки ZnO з р-типом провідності за допомогою методу золь-гелю [61]. Плівки демонстрували р-тип провідності при атомних концентраціях азоту в межах 5-30 %. Найбільша концентрація зарядів спостерігалась при 15 % азоту, а рухливість – при 30 %. В даному дослідженні також за рахунок кращої рухливості, найкраще значення провідності спостерігалось при 15 % азоту.

За допомогою радіочастотного магнетронного нанесення у 2020 році вдалося отримати тонкі плівки ZnO з р-типом провідності [62]. В якості реактивних газів при синтезі використовували Ar (95 кснх), O₂ (2.4 кснх) та N₂ (0-8 кснх). Переважно всі отримані плівки демонстрували n-тип провідності, і тільки у дуже вузькому діапазоні N₂ (6-7 кснх) плівки демонстрували р-тип провідності. Дану особливість автори пояснили так, що при збільшенні частки допування азотом, який заміщує атоми кисню, концентрація дірок збільшується, допоки не компенсує концентрацію донорних електронів. Що цікаво, автори даної роботи стверджують, що їхні плівки зберігали р-тип провідності протягом 259 днів з моменту їх синтезу. Дане твердження є доволі оптимістичним, враховуючи попередні роботи, в яких р-тип провідності зберігався лише протягом короткого періоду часу [63, 64].

1.6 Композитні тонкі плівки на основі ZnO

Значного прогресу було досягнуто в попередніх дослідженнях шляхом допування тонких плівок ZnO різними хімічними елементами, що покращувало електричну провідність, прозорість та інші фізичні характеристики тонких плівок ZnO. Однак, для подолання викликів, які стоять перед дослідниками у наступних галузях: розробки сенсорів, виробництва дешевих світлодіодів та антибактеріальних покриттів на основі ZnO, фотовольтаїки тощо, цього не

достатньо. Тому останнім часом все більше уваги приділяється композитним плівкам на основі ZnO для вирішення задач, які мають прикладне значення.

Композитні плівки на основі ZnMgO, отримані методом золь-гелю володіли прозорістю у видимому діапазоні спектру, більшою за 90 % – для порівняння, плівки ZnO, доповані магнієм, володіли прозорістю, більшою за 80 % [65]. Така значна різниця у прозорості пояснюється більшим розміром зерен на поверхні композитної плівки і, як наслідок, меншим розсіянням світла на границях зерен. Окрім того, автори спостерігали підвищення ультрафіолетової емісії для композитних зразків, що може сприяти їх використанню в якості ультрафіолетових випромінювачів.

Також, тонкі композитні плівки на основі ZnO–CuO дозволили створити сенсор газу CO₂ за кімнатної температури [66]. Для порівняння, наноструктуровані тонкі плівки ZnO при кімнатній температурі володіли поганою чутливістю, а оптимальна температура їх роботи становила 300 °C [67]. Підвищення чутливості вдалося досягти за рахунок пористої морфології композитних плівок [66].

Композитні тонкі плівки ZnO з окисдованим графітом були отримані у дослідженні [68]. Завдяки даному композиту вдалось не тільки отримати плівки з бажаними характеристиками чутливості до ультрафіолетового випромінювання, а також зменшити час відгуку приблизно у 2 рази.

Відомо, що срібло володіє антибактеріальними властивостями, однак, враховуючи його дорогу вартість, використання його у чистому вигляді не є доцільним. Одним із шляхів подолання такої проблеми є створення композитних плівок на основі ZnO/Ag₂O [69]. В даній роботі було показано, що композитні плівки з 45 % ZnO володіють аналогічними до срібла антибактеріальними властивостями. Підвищення антибактеріальної активності пояснюється збільшенням шорсткості поверхні композитних плівок, за рахунок чого полегшується переніс заряду від поверхні каталізатору до стінок мембран клітин.

Проведені дослідження показали, що тонкі композитні плівки ZnO/SnO₂, можуть використовуватись в якості електроду для сонячних комірок з надзвичайно тонким

поглинальним шаром [70]. Також, дані композитні плівки можуть бути використані в якості анодного матеріалу для літій-іонних батарей [71, 72]. Таке застосування обумовлено більшою теоретичною електроємністю в порівнянні з традиційними анодними матеріалами, що в майбутньому дозволить розширити сферу їх застосувань.

Отже, композитні плівки на основі ZnO мають значний потенціал завдяки комплексу своїх унікальних властивостей. Тому необхідні подальші дослідження у даному напрямку, спрямовані на покращення вже наявних властивостей, а також пошук нових композитних матеріалів на основі ZnO.

1.7 Застосування тонких плівок ZnO

Як зазначалося вище, цікавість дослідників до ZnO обумовлена не тільки його унікальними властивостями, а і широкою сферою його прикладних застосувань.

Прозорі провідні оксиди. До прозорих провідних оксидів відносять матеріали, які одночасно поєднують у собі здатність пропускати світло та гарну електричну провідність. Вони зазвичай складаються з оксидів металів, найбільш поширеним представником серед яких є оксид індію-олова. Дані матеріали застосовуються у різного роду електронних пристроях, до яких належать сонячні батареї, рідиннокристалічні дисплеї, світлодіоди та інші пристрої. Однак, прозорі провідні оксиди на основі ZnO є привабливою альтернативою промислово розповсюдженим оксидам на основі оксиду індію-олова завдяки тому, що провідні оксиди на основі ZnO володіють низькою собівартістю, екологічною безпечністю, а також гарною прозорістю у видимому діапазоні в поєднанні з високою електропровідністю.

Так, наприклад, тонкі плівки ZnO були використані у високоякісних гібридних плівках в інвенторних полімерних сонячних елементах [73]. Результати цього дослідження показали підвищену концентрацію носіїв заряду, низький опір пристрою, кращу рухливість зарядів в порівнянні з негібридним ZnO.

Ще одним прикладом застосувань у даній галузі може служити прозорий провідний електрод для a-Si:H сонячних перетворювачів [74]. Автори даної роботи зазначають, що в подальшому дослідження мають зосередитися на збільшенні провідності даного шару з розширенням забороненої зони, та покращенні текстурованих властивостей. Ще в одній роботі було показано, що за рахунок оптимізації шарів AZO/Ag/AZO (де AZO – плівки ZnO, доповані алюмінієм) можна зменшити товщину провідного прозорого оксиду до 50 нм замість загальноприйнятого 1 мкм [75].

Сенсори газів. Завдяки високій поверхневій провідності, тонкі плівки ZnO можуть бути використані в якості сенсорів газів, використовуючи той факт, що поверхнева провідність змінюється при адсорбції газів на поверхні. Не менш важливим для використання у якості сенсорів газів є велике відношення поверхні до об'єму у наноструктурованих тонких плівках ZnO. Сенсори на основі ZnO отримують великою кількістю методів, такими як радіочастотне магнетронне нанесення, золь-гель та інші.

Так, наприклад, нанокристалічні тонкі плівки, доповані міддю, показали високу ефективність при детектуванні газу монооксиду вуглецю [76]. Тонкі плівки, доповані оловом, можуть бути використані в якості сенсорів газу NO₂ [77]. Звичайні плівки ZnO можуть бути використані для детектування водню (H₂) [78].

Варистори. Варистор – це електронний пристрій, принцип роботи якого базується на різкому зменшенні електроопору при досягненні певного порогового значення напруги. Дана особливість є надзвичайно корисною, оскільки дозволяє захищати електроприлади від непередбачуваних стрибків напруги, що дозволяє зберегти електросхему та суттєво зменшити час ремонту електронної схеми. Варистори на основі ZnO виділяються завдяки великій чутливості до перепаду напруги [79], стабільності [80], та здатності миттєво реагувати на високі значення напруги, що перевищують допустимі значення. Особливістю даного типу варисторів є стабільність при їх використанні в умовах високих температур.

Тонкоплівкові транзистори. Тонкоплівкові транзистори (TFT) — це один із типів польових транзисторів, особливість яких полягає в тому, що як металеві контакти,

так і напівпровідниковий канал отримується у вигляді тонкого шару товщиною від 100 нм до 10 нм. Тобто основною відмінністю від звичайних транзисторів є товщина шару, яка дозволяє зменшити розмір самого транзистора, а також зменшити витрати напівпровідникового матеріалу, що робить використання даного типу транзисторів економічно привабливим у промислових масштабах.

TFT на основі ZnO володіють високою частотою перемикачів, а також є одним з найперспективніших типів транзисторів у сучасній електроніці. Завдяки цьому вони знаходять своє використання у великому спектрі пристроїв, до яких можна віднести рідиннокристалічні дисплеї [81] та дисплеї на основі органічних світлодіодів [82], а також сенсорні панелі. Також до переваг TFT транзисторів на основі ZnO відносять можливість нанесення на невеликі підкладки, та навіть можливе їх використання у гнучкій електроніці, що відкриває широкі можливості для цієї новітньої сфери [83]. Однак, існують наукові виклики, пов'язані з процесами синтезу ZnO в якості TFT, такі як стабільність та однорідність отриманого шару, а також отримання тонкого шару з прогнозованою кількістю дефектів, адже відомо, що дефекти суттєво впливають на електронні та електричні властивості.

Світлодіоди. Світлодіоди (LED) на основі ZnO також є одним з перспективних типів світлодіодів, які можуть випромінювати світло як у видимій, так і в ультрафіолетовій області спектру [84]. Явище випромінювання світла у світлодіодах базується на р-n переході. Електрони рекомбінують з дірками на границі розділу між даними матеріалами, в результаті чого випромінюється світло. Однак, на сучасному етапі існують певні наукові проблеми стосовно створення стабільних тонких плівок ZnO з р-типом, про які вже було написано вище. Саме тому використовують інші матеріали для напівпровідників з р-типом провідності, такі як GaN [85]. Враховуючи низьку собівартість та екологічну безпечність ZnO, створення LED пристроїв на основі гомопереходу з використанням ZnO дало б значний поштовх для їх використання у різних галузях, таких як, дисплеї, LED діоди, ультрафіолетові діоди тощо.

Польові випромінювачі. Ще одним типом пристроїв на базі тонких плівок ZnO можуть слугувати польові випромінювачі. Принцип роботи польових випромінювачів базується на явищі електронної емісії під дією електричного поля. До основних переваг польових випромінювачів на основі ZnO відносять високу яскравість, низьке споживання енергії, прозорість та низькі флуктуації струму [86]. Однак, у випадку польового випромінювача значним недоліком ZnO є недостатня стабільність, тому все ще необхідні дослідження в напрямку оптимізації параметрів отримання плівок ZnO заради підвищення їх стабільності.

Спінтроніка. За останні декілька років все більше уваги дослідників приділяється тонким плівкам ZnO для застосувань у спінтроніці [87-89]. Дана цікавість обумовлена появою магнітного моменту у тонких плівках при їх допуванні певними хімічними елементами, такими як Cr та Ni [87, 88]. Завдяки цьому з'являється змога за допомогою зовнішнього магнітного поля контролювати спін-залежний транспорт у тонких плівках ZnO, що може стати в нагоді при створенні електронних пристроїв нового покоління. Одним з прикладів таких пристроїв можуть слугувати спінові фільтри, суть яких полягає у вибіркового пропусканні чи блокуванні електронів на основі їхньої спінової поляризації. Ця властивість має вирішальне значення для створення спінтронних пристроїв, таких як спінові клапани або спінові діоди.

1.8 Висновки

Проведений аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок, що проблема отримання текстурованих тонких плівок ZnO з заданою морфологією поверхні все ще залишаються актуальною. Відкритими є питання як, варіюючи умови отримання тонких плівок при заданому методі синтезу, можна отримувати різну морфологію поверхні, яка була би оптимальною для застосувань, наприклад, в якості хімічних сенсорів газів.

Наступним важливим питанням є отримання тонких плівок ZnO із заданою шириною забороненої зони, що дозволяє розширити їх функціональні застосування.

Окрім цього, літературні дані вказують на суттєву нестачу систематичних дослідів стосовно зміни електронної будови тонких плівок ZnO при їх допуванні різними хімічними елементами, зокрема, алюмінієм, галієм та інш. Дані дослідження є основою для спектральнонаправленого синтезу зразків.

Перелічені проблеми є основною складовою частиною даного дослідження.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Рентгенівська дифракція

Рентгенівська дифракція — аналітичний метод дослідження структури речовини, який базується на явищі пружного розсіяння рентгенівського випромінювання внаслідок взаємодії з електронами речовини. Метод заснований на аналізі дифракційної картини від розсіяних рентгенівських променів. Основний закон для опису умов дифракції рентгенівських променів — закон Вульфа-Брегга [90]:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

де d — міжплощинна відстань, θ — кут розсіяння, n — номер інтерференційного максимуму, λ — довжина хвилі.

Основні етапи експерименту з рентгенівського дифракційного аналізу є наступними: підготовка зразку, проведення вимірювань, аналіз дифракційної картини та інтерпретація отриманих даних. Метод рентгенівської дифракції є надзвичайно корисним при визначенні фазового складу, аналізі кристалічної структури та міжатомних відстаней, дослідженні мікроструктурних дефектів, визначенні напруг на границі інтерфейсів та аналізі текстурованості зразків.

За допомогою формули Шерера [91], можна визначити розмір нанокластерів, утворених на поверхні плівки. Формула Шерера може бути записана у наступному вигляді:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

де D — середній розмір кристалітів, K — коефіцієнт Шерера, який зазвичай рівний 0.9, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β — повна ширина на половині висоти дифракційного піку (у радіанах), θ — кут дифракції (у радіанах).

2.2 Сканувальна електронна мікроскопія

Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) – тип електронної мікроскопії, який використовує сфокусований пучок електронів з енергією від 0.2 до 40 кеВ. Спочатку термічні електрони генеруються за допомогою електронної гармати (рис. 2.1), зазвичай оснащеної вольфрамовим катодом. Після чого, термічно згенеровані електрони прискорюються та фокусуються однією або декількома збиральними лінзами в пучок з діаметром до 5 нм. Потім сфокусований промінь відхиляється за допомогою сканувальної котушки або дефлекторної пластини та спрямовується на зразок.

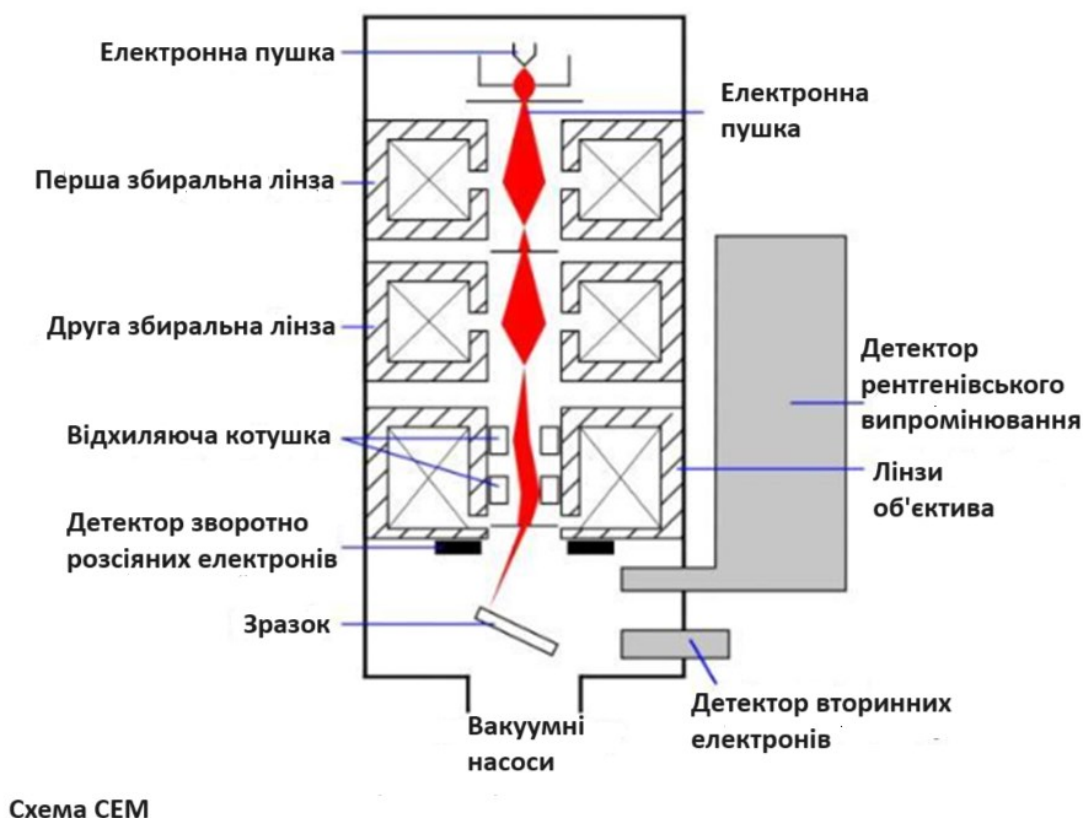


Рис. 2.1 Схематичне зображення СЕМ [92].

Коли пучок первинних електронів прибуває на зразок, вони починають взаємодіяти із зразком, що призводить до різних видів розсіяння. В одному випадку можна спостерігати пружне розсіяння, яке проявляється лише в зміні імпульсу, тобто напрямку руху електронів. Іншим різновидом розсіяння є

непружне розсіяння, що поєднує в себе розсіяння на фононах, плазмонах, збудження валентних електронів, а також збудження електронів з основних рівнів.

У СЕМ отримують растрові зображення. Знімок формується шляхом сканування сфокусованого електронного пучка вздовж певного напрямку. Після взаємодії електронного пучка зі зразком сигнал від відбитого пучка детектується, посилюється та відображається. Сканування по растру здійснюється двома парами сканувальних котушок, які відхиляють електронний пучок уздовж лінії; потім котушки переміщують промінь на початок наступної лінії, де він знову відхиляється. Повторюючи цей процес, можна відсканувати всю растрову область. Одночасно на екрані перегляду сканується пляма та відображається виявлений сигнал у кожній точці.

Як було описано вище, взаємодія електронів з речовиною може призводити як до емісії як вторинних електронів, так і до появи пружно розсіяних електронів. Основна відмінність полягає у різних енергіях електронів: електрони з енергією < 50 еВ вважаються вторинними, в той час як електрони з енергіями, близькими до енергії падаючого електронного пучка, називають пружно розсіяними електронами. Обидва типи електронів можуть бути використані для отримання зображень у сканувальному електронному мікроскопі, однак треба враховувати різницю між цими електронами при створенні детектору.

Найчастіше використовують детектор Еверхарта-Торнлі (ЕТ) [93], який може застосовуватися для детектування обох типів електронів. Основні компоненти детектора ЕТ (рис. 2.2) включають: сцинтилятор, який оточений металевією колекторною решіткою, світловод та фотопідсилювальну систему. Електрони з достатньою енергією, які потрапляють в детектор, генерують фотони у сцинтиляторі, після чого фотони через світловод потрапляють в систему фотопідсилювача, де фотон вибиває електрони з фотоанода, після чого електрони прискорюються до першого з серії динодів у системі фотопомножувача, де відбувається викид додаткових електронів. Потім всі ці електрони прямують до наступних динодів, і процес повторюється. В результаті цих процесів вхідний сигнал підсилюється, аж до останнього диноду, який слугує в якості аноду. На

наступному етапі весь електричний імпульс перетворюється на імпульс напруги за допомогою резистора. Далі імпульс напруги підсилюється за допомогою електронної системи та конвертується у цифровий сигнал, який відповідає за яскравість кожної точки (пікселя) у отриманому зображенні.

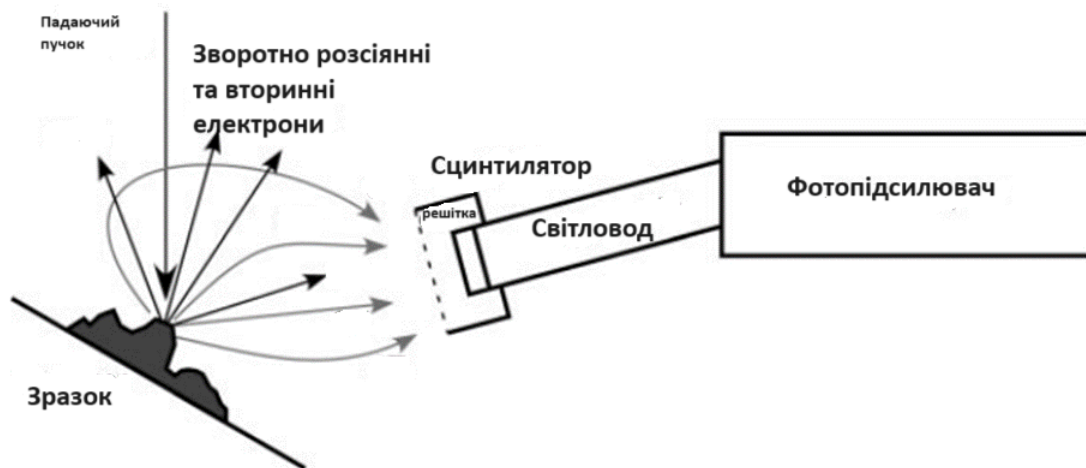


Рис 2.2 Схематичний малюнок детектора Еверхарта-Торнлі [94].

Роздільна здатність СЕМ визначається набором з декількох параметрів, таких як: енергія електронів, довжина хвилі Де Бройля електронів, властивості матеріалу, який досліджують. Роздільна здатність СЕМ може варіюватися у діапазоні від декількох нанометрів до десятків або навіть сотень нанометрів, в залежності від параметрів системи та її режиму роботи.

У сучасних СЕМ можна досягнути дуже високої роздільної здатності за рахунок різноманітних технік, таких як використання поляризованих електронів [95] або високочастотне сканування. За допомогою даних технік стає можливим досягнути роздільної здатності всього в декілька нанометрів або навіть менше.

Однак варто зауважити, що роздільна здатність СЕМ може обмежуватися таким явищем, як дифракція електронів на кристалічній ґратці зразку, або за рахунок інших фізичних явищ, які виникають при взаємодії електронів з об'єктом досліджень. Також варто враховувати, що ширина електронного пучка є великою у порівнянні з відстанями між атомами, тому роздільна здатність СЕМ є недостатньою для формування зображень з атомарною роздільною здатністю.

Зразки для СЕМ повинні бути достатньо малими (приблизно $1 \times 1 \text{ см}^2$), щоб вміститися на предметний столик. Враховуючи, що під час реєстрації зображень використовуються електрони, то зразки повинні володіти гарною провідністю. У протилежному випадку зразок може розплавитися, або поверхня буде спотворена внаслідок нагрівання. Таким чином, непровідні зразки перед початком отримання зображення потрібно покрити ультратонким шаром провідного матеріалу.

2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС) — аналітичний метод, який використовується для елементного аналізу або хімічного складу речовини [96]. Завдяки тому, що кожен атом володіє особливою електронною конфігурацією, при опроміненні речовини виникають патерни характерного рентгенівського випромінювання, які є унікальними для кожного атому.

Задля отримання характеристичного рентгенівського випромінювання досліджуваній зразок опромінюється рентгенівськими променями або електронним пучком. Внаслідок цього з основних електронних рівнів вибиваються електрони, і на відповідному рівні утворюється дірка, після чого атоми переходять у збуджений стан. Враховуючи, що атому енергетично не вигідно знаходитися у збудженому стані, він намагається повернутися в основний стан. Цей процес може відбуватись декількома шляхами. Одним із способів такої релаксації може бути «падіння» електрону з зовнішньої оболонки атома та його рекомбінація з основною діркою, в результаті чого і утворюється характеристичне рентгенівське випромінювання.

Це характеристичне рентгенівське випромінювання може бути детектоване за допомогою ЕДРС детектора. В результаті отримується спектр, на якому зображено залежність інтенсивності рентгенівського випромінювання від його енергії. На подальшому етапі, аналізуючи інтенсивність піків характеристичного рентгенівського випромінювання, можна отримати елементний склад досліджуваного матеріалу [97].

Враховуючи, що глибина виходу характеристичного рентгенівського випромінювання під дією пучка електронів з енергією 10 кеВ становить приблизно 4 мкм, для більш точного елементного аналізу плівки були здряпані та покладені на провідний вуглецевий скотч. Приймаючи до уваги елементний склад скотчу, вуглець був виключений з елементного аналізу.

2.4 Сканувальна тунельна мікроскопія

Сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ) – один із видів мікроскопії, який базується на явищі протікання тунельного струму між зондом та поверхнею досліджуваного провідного зразку. Метод використовується для візуалізації поверхні на атомарному рівні. За його розробку Герд Бінніг та Генріх Рорер були нагороджені нобелівською премією з фізики у 1986 році [98]. Завдяки експоненційній залежності тунельного струму від відстані між зондом та зразком, роздільна здатність по висоті становить 0.01 нм, а в площині зразка роздільна здатність досягає 0.1 нм.

Для отримання зображення методом СТМ рельєф поверхні відтворюється за допомогою залежності тунельного струму від відстані між зондом та зразком. Тому метод розділяється на дві основні методики: метод постійної висоти та метод постійного струму.

Для отримання зображення при постійному струмі, струм підтримується при постійному значенні за рахунок безперервного підлаштування вертикального положення зонду під час сканування. Перевагою даного методу є універсальність, що дозволяє отримувати зображення поверхні із значними перепадами висот до 40 нм. Однак, недоліком даного методу є збільшення часу отримання зображення в порівнянні з методом постійної висоти.

В режимі постійної висоти зонд підтримується на однаковій відстані від зразку. До переваг даного методу можна віднести швидкість отримання зображення, а до недоліків – вимога до зразка мати атомарно-гладку поверхню.

На відміну від методу СЕМ, СТМ дозволяє не тільки отримати зображення поверхні, а також досліджувати параметри шорсткості поверхні та отримувати профілі поверхні. В дисертаційній роботі оцінювалися наступні параметри шорсткості поверхні: R_a , R_{zjis} , R_q та R_z .

R_a – середнє арифметичне відхилення профілю, R_{zjis} – коефіцієнт, що дорівнює середньому арифметичному між різницею п'яти найвищих вершин та п'яти найнижчих долин по всій довжині, R_q – середнє квадратичне відхилення вздовж лінії, R_z – різниця між найвищою і найнижчою точкою. Дані величини обчислюються за наступними формулами:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_l^0 |y_i| dx \quad (2.3)$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2.4)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z(x)^2 dx} \quad (2.5)$$

$$R_z = R_p - R_i \quad (2.6)$$

$$R_{zJIS} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 R_{p_i} - R_{v_i} \quad (2.7)$$

R_p – найбільше значення висоти серед профілю зразка.

R_i – найнижче значення висоти серед профілю зразка.

2.5 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) – ефективний метод дослідження поверхні матеріалів, а також їх електронної будови (рис. 2.3). Даний метод дозволяє отримати надійну інформацію про енергетичну структуру як металів, так і напівпровідників та діелектриків. За допомогою методу РФС можна встановити як зарядовий стан атомів, так і хімічний стан даного атому, виходячи із значення хімічного зсуву. Дослідження факторів, які детермінують інтенсивність

розподілу фотоелектронів по енергіям та фізичних процесів, що супроводжують вихід електронів із речовини, дозволяє дослідити не лише явище рентгенівської фотоemisії, а й отримати інформацію про електронну будову речовини та характер хімічної взаємодії [99].

При дослідженні тонких плівок оксиду цинку нами проводилося опромінення зразку монохроматичними рентгенівськими променями emisійної лінії Mg K_α, що призводило до випромінювання електронів атомами, збудженими за допомогою рентгенівських квантів. В найпростішому випадку закон збереження для такого процесу може бути записаний у наступному вигляді:

$$E_{\text{кін}} = h\nu - E_{\text{зв}} \quad (2.8)$$

де $E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія фотоелектрона, що був вилучений з атома під дією рентгенівського кванту з енергією $h\nu$, $E_{\text{зв}}$ – енергія зв'язку електрона в речовині. Знаючи енергію первинного опромінення $h\nu$, і визначаючи експериментально енергію фотоелектронів $E_{\text{кін}}$, можна знайти енергію зв'язку даного фотоелектрона. Для кожного хімічного елементу в періодичній таблиці елементів енергія зв'язку фотоелектронів є унікальною. Таким чином можна визначити хімічний склад речовини. Роздільна здатність методу обмежена наявністю апаратурних спотворень, шириною рентгенівського пучку, власною шириною збуджуваного рівня, а також електрон-фононою взаємодією.

Енергія зв'язку може змінюватися в залежності від хімічного оточення атому. Таким чином, порівнюючи значення з літературними даними, можна дізнатися про характер хімічного зв'язку і про наявність хімічного зв'язку з певними елементами.

Не менш важливим параметром при рентгенівських дослідженнях є повна ширина на половині висоти (ПШПВ) та форма лінії. Виходячи з принципу невизначеності Гейзенберга, форма рентгенівської лінії може описуватися за допомогою функції Лоренца. Однак, при реєстрації лінії за допомогою спектрометра, її форма змінюється внаслідок інструментальних чинників, і

додається гаусів внесок. Окрім того, гауссів внесок може додаватися завдяки електронно-фононній взаємодії, багатеелектронним ефектам та в результаті деяких інших взаємодій. Таким чином, при розкладанні спектрів на практиці доцільніше застосовувати суму, добуток або згортку розподілів Гауса та Лоренца [100]. ПШПВ залежить від декількох параметрів, а саме: часу життя збудженого стану з діркою на основному рівні, ширини збуджуваного рентгенівського пучка, спектрального уширення спектрометру, енергетичної роздільної здатності спектрометру, хімічного стану та ряду інших факторів. В залежності від вищенаведених параметрів, ПШПВ має під собою фізично обґрунтовані межі та може приймати лише певний діапазон значень.

При розкладанні спектрів для p -, d - та f - електронних рівнів потрібно враховувати співвідношення інтенсивностей для них, яке, наприклад, дорівнює 2:1 для $p_{3/2}:p_{1/2}$, що підвищує ступінь коректного розкладання спектрів. Також важливим параметром є спін-орбітальне розщеплення, яке в деяких випадках істотно змінюється при фазовому переході або зміні хімічного оточення [102].

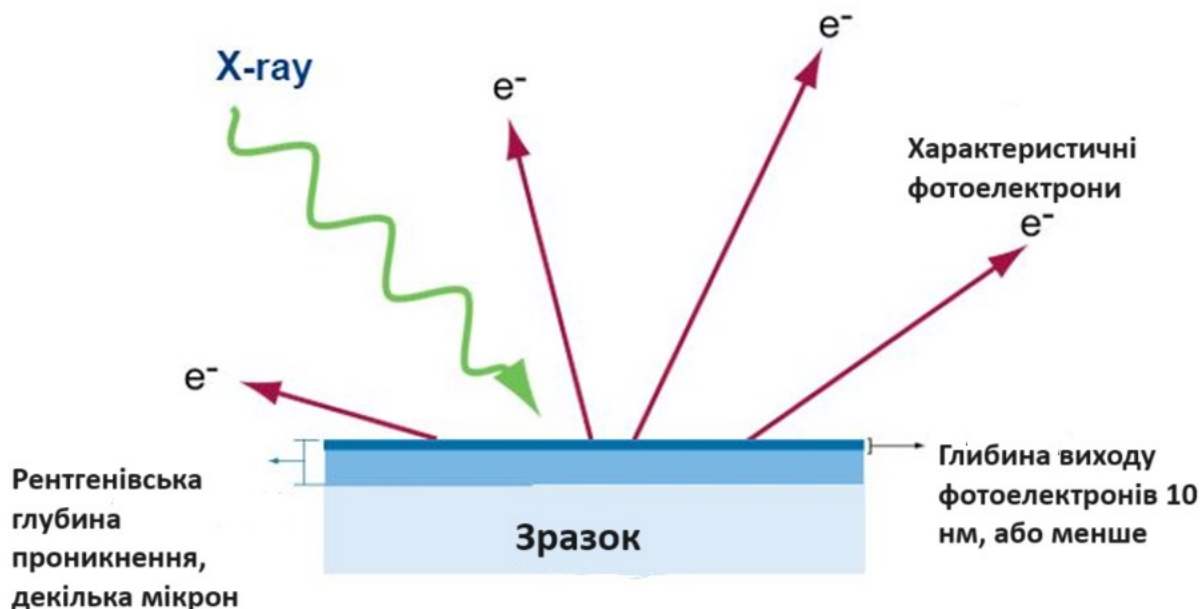


Рис 2.3 Процес, характерний для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Також під час РФС-досліджень відбувається збудження Оже-електронів, що дає додаткову інформацію про хімічний стан атомів та їх оточення. З цих міркувань особливо цікавим являється приведений Оже-параметр, оскільки він не

залежить від енергії збуджуючих рентгенівських квантів – єдиною вимогою залишається умова, що енергія рентгенівського кванту має бути більшою за енергію зв'язку найглибшого електрону, що бере участь в Оже процесі. Знизу наведена формула приведенного Оже параметру [102], де α' - значення приведенного Оже параметру, $E_k(C_1C_2C_3)$ – кінетична енергія Оже-піку, $E_b(C)$ - енергія зв'язку основного рівня, який бере участь в Оже-процесі.

$$\alpha' = E_k(C_1C_2C_3) + E_b(C) \quad (2.9)$$

Під час отримання фотоелектронного спектру можна також спостерігати сателіти типу “shake-up” та “shake-down”, плазмонні збудження, ефекти мультиплетного розщеплення тощо [103].

Появу всіх цих додаткових ефектів можна зрозуміти якщо розглянути так звану триступеневу модель фотоемісії [103]. На першому етапі електрон збуджується за допомогою поглинання рентгенівського кванту, на другому етапі електрон транспортується до поверхні матеріалу, а на третьому етапі електрон вилітає з поверхні матеріалу у вакуум. Таким чином, під час другого та третього етапу електрон може непружно розсіюватись, втрачаючи частини своєї кінетичної енергії. Дана енергія може витрачатися на перехід електрону з валентної зони в зону провідності (таким чином в деяких матеріалах можна визначити ширину забороненої зони), а також на збудження, які згадувались вище.

В даній роботі рентгенівська фотоелектронна спектроскопія використовувалася для отримання значення енергії зв'язку основних електронних рівнів з метою вивчення перерозподілу електронної густини між атомами різних хімічних елементів в досліджуваних сполуках. Також були отримані спектри зайнятої частини валентної смуги, заради з'ясування впливу допантів на електронну будову.

Рентгенівські фотоелектронні спектри досліджуваних сполук були отримані на фотоелектронному спектрометрі “JEOL” – “JSPM-4610” з використанням монохроматичного $Mg\ K_{\alpha}$ (1253.6 eV) джерела випромінювання. Під час проведення експерименту вакуум в аналітичній камері був не гірше ніж $3 \cdot 10^{-7}$ Па, точність вимірюваної енергії зв'язку електронів становила 0.1 eV. Досліджувані

зразки були у вигляді тонких плівок оксиду цинку, та були отримані за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення на скляній підкладці. Враховуючи, що під час отримання спектрів деякі зразки накопичували заряд, в результаті чого спостерігався зсув фотоелектронних рівнів, корекція заряду робилася по центру мас лінії $C\ 1s = 284.0\text{ eV}$, яка присутня на всіх зразках, що контактували з атмосферою.

2.6 UV-VIS спектроскопія

Ультрафіолетова-видима-інфрачервона (УФ-ВІС-ІЧ) спектроскопія – це аналітичний метод, який використовується для вивчення поглинання та розсіювання світла матеріалами у відповідних діапазонах (приблизно від 190 нм до 1100 нм). Даний метод є надзвичайно корисним для визначення значень забороненої зони, спектрів пропускання, концентрації речовини, коефіцієнту заломлення та відбиття.

Принцип роботи даного методу може бути описаний наступним чином: зразок для досліджень розміщується на шляху світла з відомим спектром випромінювання. Після проходження крізь зразок інтенсивність світлового пучку знижується. Даний пучок потрапляє на моно-коліматор, який використовується для розділення світла по окремим довжинам хвиль. Після цього світло потрапляє на фотодіод або фотодетектор. В результаті будується графік залежності фотоінтенсивності від довжини хвилі.

В 1966 році Таук займався дослідженням спектрів поглинання аморфного кремнію та германію. З напівемпіричних міркувань він представив альтернативний спосіб зображення енергетичної залежності спектрів поглинання. У своїй оригінальній роботі [104] Таук показав, що спектр оптичного поглинання аморфного германію схожий на спектр поглинання кристалічного германію з непрямыми переходами, і запропонував екстраполяцію для знаходження ширини забороненої зони. Його ідея полягала в тому, щоб показати, що існують ділянки, в яких $\hbar\omega \sqrt{\alpha}$ лінійно залежить від $\hbar\omega$ [104], де α - коефіцієнт поглинання досліджуваного матеріалу. Таким чином, екстраполяція цієї лінійної ділянки на

ось абсцис дає значення енергії ширини оптичної забороненої зони. Пізніше цей підхід був розвинений Девісом і Моттом, та було отримане рівняння, яке описує спектри поглинання для прямих та непрямих переходів [105].

$$\alpha E = A(E - E_g)^{1/n} \quad (2.10)$$

α -коефіцієнт поглинання, A -стала, E_g -енергія забороненої зони, E -енергія падаючого випромінення, n визначає характер переходу.

$n = 1/2$ для прямих дозволених переходів.

$n = 3/2$ для прямих заборонених переходів.

$n = 2$ для непрямих дозволених переходів.

$n = 3$ для непрямих заборонених переходів.

На поточному етапі досліджень метод Таука успішно зарекомендував себе для визначення забороненої зони тонких плівок ZnO [106]. У дослідженні [107] автори провели оцінку точності та згладжуваності, та оцінювали потенційні ризики щодо застосувань методу Таука для визначення ширини забороненої зони. Автори перевірили понад 120 дослідів, та показали, що метод є досить точним, і більшість повторних аналізів дали результат у межах 0.01 eV від початкових значень забороненої зони. Крім того, вони продемонстрували, що точність методу Таука становить приблизно 1 % від абсолютного значення забороненої зони. Ця варіація включала в себе будь-які види непередбачуваних спотворень. Також вони дослідили застосування цього методу до полікристалічних плівок ZnO. Виявилося, що метод Таука є точним і релевантним для цього полікристалічного напівпровідника, отже він може бути застосований не лише для аморфних матеріалів, як у оригінальних дослідженнях Таука [104], але й до полікристалічних напівпровідників.

2.7 Теорія функціоналу густини

В сучасних дослідженнях у галузі фізики твердого тіла важко собі уявити окремий експеримент без застосувань обчислювальних методів. Теоретичні розрахунки сприяють кращому розумінню експериментальних даних, а також

іноді навіть вказують оптимальний напрямок для проведення експерименту. На сьогодні одним із таких теоретичних методів є теорія функціоналу густини (ТФГ).

ТФГ зародилась у 1964 році у надзвичайній роботі Гоенберга-Кона [108], а її основні метод у іншій роботі датованій 1965 роком в співавторстві Кона та Шема [109].

Для системи атомів гамільтоніан можна записати у вигляді наступної формули.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 r_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla^2 R_J + \sum_{J < K} \frac{Z_J Z_K e^2}{R_{JK}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{iJ} \frac{Z_J e^2}{r_{iJ}} \quad (2.11)$$

У даній формул перший та другий член — це оператори кінетичної енергії для електронів та ядер відповідно. Третій член описує взаємодію ядер між собою, четвертий член описує електрон-електронну взаємодію, а п'ятий взаємодію між електронами та ядрами. Враховуючи, що маса ядра набагато більше за масу електрону, швидкість руху електронів є набагато швидшою від швидкості руху ядер. В результаті стає можливим спростити дану задачу та розглядати рух електронів у полі нерухомих ядер, а отже гамільтоніан можна розділити на дві частини: електронну та ядерну. Дане наближення має назву Борна-Опенгеймера, або адіабатичне наближення [110]. В результаті гамільтоніан можна записати у наступному вигляді

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 r_i + V(r, R) \right\} \varphi = \varepsilon \varphi \quad (2.12)$$

У даному виразі хвильова функція електронів φ є лише функцією радіус-векторів електронів, а позиції атомних ядер R входять у рівняння тільки в якості параметру, та визначають електрон-ядерну взаємодію. Отже, гамільтоніан багатоелектронної системи може бути записаний у наступному вигляді:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.13)$$

Де \hat{T} – оператор кінетичної енергії електронів, \hat{V} – оператор, що описує взаємодію електронів між собою та \hat{V}_{ext} – оператор, який описує взаємодію електронів із зовнішнім полем, яке створюється за рахунок ядер.

Теорія функціоналу густини базується на двох теоремах [108, 109]:

Перша теорема Гоенберга-Кона, яка стверджує, що існує взаємно однозначна відповідність між електронною густиною основного стану багатоелектронної системи та зовнішнім потенціалом, який створюється нерухомими ядрами.

Друга теорема Гоенберга-Кона являє собою варіаційний принцип квантової механіки та стверджує, що енергія електронної підсистеми, записана у вигляді електронної густини, має мінімум, що дорівнює енергії основного стану системи.

Однак, незважаючи на універсальність функціоналу для всіх електронних підсистем, явний його вигляд залишається невідомим. Враховуючи даний недолік багато досліджень проводиться у напрямку знаходження адекватних та фізично обґрунтованих апроксимацій.

Наближення локальної густини (НЛГ) [111] є одним з найбільш поширених та простих у ТФГ. Основна ідея НЛГ полягає у тому, щоб приблизно визначити енергію електронів у певній точці простору. До основних наближень локальної густини включають:

Локальність: НЛГ припускає, що вплив зовнішнього потенціалу на густину електронів залежить від густини електронів у кожній точці простору.

Приблизний обмінно-кореляційний функціонал: в НЛГ використовується приблизний функціонал для визначення обмінно-кореляційної енергії електронів. Простота та ефективність НЛГ є досить простим та ефективним методом для обчислень, що робить його популярним для систем з великою кількістю частинок.

Незважаючи на широке використання НЛГ в дослідженнях електронної структури та властивостей матеріалів, метод має свої недоліки, зокрема недостатню точність у випадку значних електронних кореляцій.

Так одним із способів усунення цієї проблеми була узагальнена градієнтна апроксимація (УГА) [112]. УГА є покращеним наближенням НЛГ у рамках ТФГ.

Основна ідея УГА полягає у варіюванні градієнтів густин електронів, а не тільки самої електронної густини, для отримання більш точних значень енергії, і як наслідок, інших властивостей системи. До основних рис УГА включають:

Врахування градієнтів густини: УГА враховує просторові зміни електронної густини, що дозволяє більш точно визначити енергію. Покращену точність у порівнянні з НЛГ: зазвичай УГА дає кращу точність у визначенні енергії зв'язку, а також оптичних та електронних властивостей матеріалів. Однак, беручи до уваги, що УГА враховує градієнти густини, це призводить до більш складних розрахунків і, як наслідок, тривалішого часу самих розрахунків та більших вимог до обчислювального ресурсу.

УГА є одним з найбільш використовуваних підходів у рамках теорії ТФГ. Надзвичайно корисними є деякі узагальнення методу УГА: Perdew-Burke-Ernzerhof [112], Revised Perdew-Burke-Ernzerhof [113, 114], та Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria[115].

У роботі [116] вперше презентовано метод гібридного ТФГ для квантовомеханічних розрахунків. Головна ідея даного методу полягає в тому, щоб врахувати додатковий параметр, який контролює вклад обмінного доданку в енергію, що дозволяє підвищити точність отриманих результатів. Також цей метод поєднує в собі переваги УГА та НЛГ, забезпечуючи кращу точність у визначенні енергії зв'язку, точнішого визначення міжатомних відстаней та інших фізичних властивостей матеріалів порівняно із іншими обміно-кореляційними потенціалами.

У дослідженні [116] представлено детальні результати розрахунків за допомогою даного методу для металів, напівпровідників, перехідних металів, що підтверджують його високу точність та ефективність. Цей метод став важливим інструментом у квантовомеханічних розрахунках для дослідження електронної структури та властивостей різних матеріалів.

Наведені результати у роботі [117] для розрахунків за допомогою наближення локальної спінової густини одночастинкових густин станів та повної енергії кристалічного поля. Автори виявили, що методом, наведеним вище, можна досягти кращого узгодження між експериментально отриманими даними та

теорією, а також оцінити параметри, які характеризують структурну стабільність матеріалу. Таким чином, опубліковані ними дані відкривають шлях для точнішого опису поверхонь та дефектів оксидів перехідних металів.

В подальшому розгляді варто було би згадати роботу [118], яка виправила найсуттєвіші наближення, зроблені у попередніх роботах, які стосуються ZnO. Тому автори застосували наближення УГА+U (GGA+U) для корекції зонної структури та провели переоцінку ковалентної складової у ZnO. В результаті вони отримали значення забороненої зони вдвічі більше за попередні, що наближає теоретично отримані значення до експериментальних, хоча ці значення все ще є меншими, ніж в експерименті. Їх результати підтверджують розрахункові дані, отримані раніше іншими групами, але передбачають більшу кількість енергетичних рівнів в забороненій зоні, створених за рахунок власних дефектів у ZnO. Виявлено, що кисневі вакансії та міжвузловий цинк створюють рівні, близькі до дна зони провідності. Цинкова вакансія створює енергетичні рівні близькі, до максимуму валентної зони, і ще один енергетичний рівень посередині забороненої зони. Як і показували попередні результати, міжвузловий кисень володіє “амфотерною” поведінкою, створюючи енергетичні рівні поблизу максимуму валентної зони та мінімуму зони провідності.

2.7.1 Процедура розрахунків модельних кристалів в рамках теорії функціоналу густини

Квантовомеханічні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини були проведені з метою дослідити зонну структуру та густину станів ZnO як у чистому вигляді, так і при допуванні алюмінієм та галієм у різних концентраціях. Розглядалися наступні модельні кристали: ZnO, $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Al}$, $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Ga}$ (атомна концентрація допанта – 1 %), $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Al}$, $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Ga}$ (атомна концентрація допанта – 2.8 %). Для моделювання допованих кристалів були побудовані суперкомірки ZnO: 5x5x1 та 3x3x1 для концентрацій домішки у 1 % та 2.8 %, відповідно; після чого один з атомів цинку був замінений на атом-допant. Розрахунки були

проведені з використанням пакету Quantum ESPRESSO [119-121]. Було застосовано GGA-PBEsol [116] у якості обмінно-кореляційного псевдопотенціалу. До $3d$ -станів цинку, $2p$ -станів кисню та $3d$ -станів галію були застосовані поправки Хаббарда в рамках підходу DFT+U [117] з метою кращого опису локалізованих станів та запобігання надмірної гібридизації. Значення поправок становили 9.5 eV, 7.5 eV та 7.0 eV, відповідно. Такі значення було адаптовано з робіт [122, 123], де було встановлено, що вони найкраще відтворюють експериментальні результати. Густина k -точок зони Брілюена була обрана наступною (послідовно – для структурної релаксації, самоузгодженого обрахунку електронної густини та обрахунку густини станів): $8 \times 8 \times 6$, $8 \times 8 \times 6$, $16 \times 16 \times 12$ для ZnO; $1 \times 1 \times 3$, $3 \times 3 \times 9$, $5 \times 5 \times 15$ для $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Al}$ та $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Ga}$; $1 \times 1 \times 2$, $3 \times 3 \times 6$ та $5 \times 5 \times 10$ для $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Al}$ та $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Ga}$. Параметр обрізки плоских хвиль по енергії дорівнював 90 Ry (1224 eV) для чистого ZnO та 70 Ry (952 eV) для суперкомірок.

2.8 Метод синтезу тонких плівок ZnO

Як зазначалося у розділі 1, для отримання тонких плівок ZnO нами був вибраний метод радіочастотного магнетронного нанесення, завдяки простоті, високій чистоті отриманих плівок, та легкості масштабування. Заради спрощення процесу синтезу, було вирішено виключити енергоємну стадію запікання керамічної мішені та отримувати тонкі плівки з мішені з пресованого порошку. Допування тонких плівок алюмінієм ZnO (AZO) здійснювалось двома методами.

У першому методі порошки ZnO (99,9 %) та Al_2O_3 змішувалися у ваговому співвідношенні 99:1 (AZO(ваг 1%Al)), 98:2 (AZO(ваг 2%Al)) та 97:3 (AZO(ваг 3%Al)), після чого ретельно перемішувалися протягом години. Отриманий порошок висипався на круглий мідний диск діаметром 4.0 см так, щоби порошок покривав всю площу мідного диску. Після цього порошок впресовувався у мідну пластину за допомогою гідравлічного пресу під навантаженням 10 тонн. Враховуючи, що під час пресування тиск періодично зменшувався, його постійно збільшували до 10 тон. Пресування відбувалося до того моменту поки, протягом 1

години не спостерігалось зменшення тиску, та залишилося постійним на позначці у 10 тон. Одразу після пресування мішені, вона транспортувалася у камеру вакуумного універсального посту (ВУП-5М), де і здійснювався синтез тонких плівок ZnO.

У другому методі синтезу мішень була виготовлена з пресованого порошку ZnO методом, описаним вище, однак без домішування порошку Al_2O_3 . Після цього на мішені з пресованого порошку розкладалася різна кількість алюмінієвих (Al 99,5 %) пластинок, а саме: 2 (AZO2), 4 (AZO4) та 9 (AZO9), розмірами 0.5x0.5 см (рис. 2.4).

Мішень для допування галієм, була отримана із суміші порошків у ваговому співвідношенні ZnO:Ga 97:3 аналогічно до опису наведеного вище. У випадку ZnO допованого галієм (GZO) зразки синтезувались з різною потужністю магнетронного нанесення, а саме 120 (GZO120w), 150 (GZO150w) та 200 (GZO200w) Вт.

Для плівок ZnO, модифікованих вісмутом (BZO), була отримана суміш порошків з ваговим співвідношенням ZnO:Bi₂O₃ 95:5 (BZO(ваг 5% Bi)), 90:10 (BZO(ваг 10% Bi)), 85:15 (BZO(ваг 15% Bi)), 80:20 (BZO(ваг 20% Bi)), за процедурою, описаною вище. Мішень для композитних плівок ZnO+гідроксиапатит була отримана із суміші порошків ZnO:гідроксиапатит у ваговому співвідношенні 75:25 (Zn_{37.7}O_{53.4}P_{4.3}Ca_{4.6}), 50:50 (Zn_{25.2}O_{56.9}P_{8.3}Ca_{9.6}).

Плівки наносилися на мікроскопічне скло розмірами 1x1 см, що було попередньо промите в ультразвуковій ванні в ацетоні, ізопропіловому спирті протягом 30 хвилин, після чого промите деіонізованою водою, а залишки води були продуті сухим азотом N₂ (99,9%). Відстань від мішені до підкладки становила 4.5 см, тиск під час синтезу у вакуумній камері становив 1×10^{-2} Па.

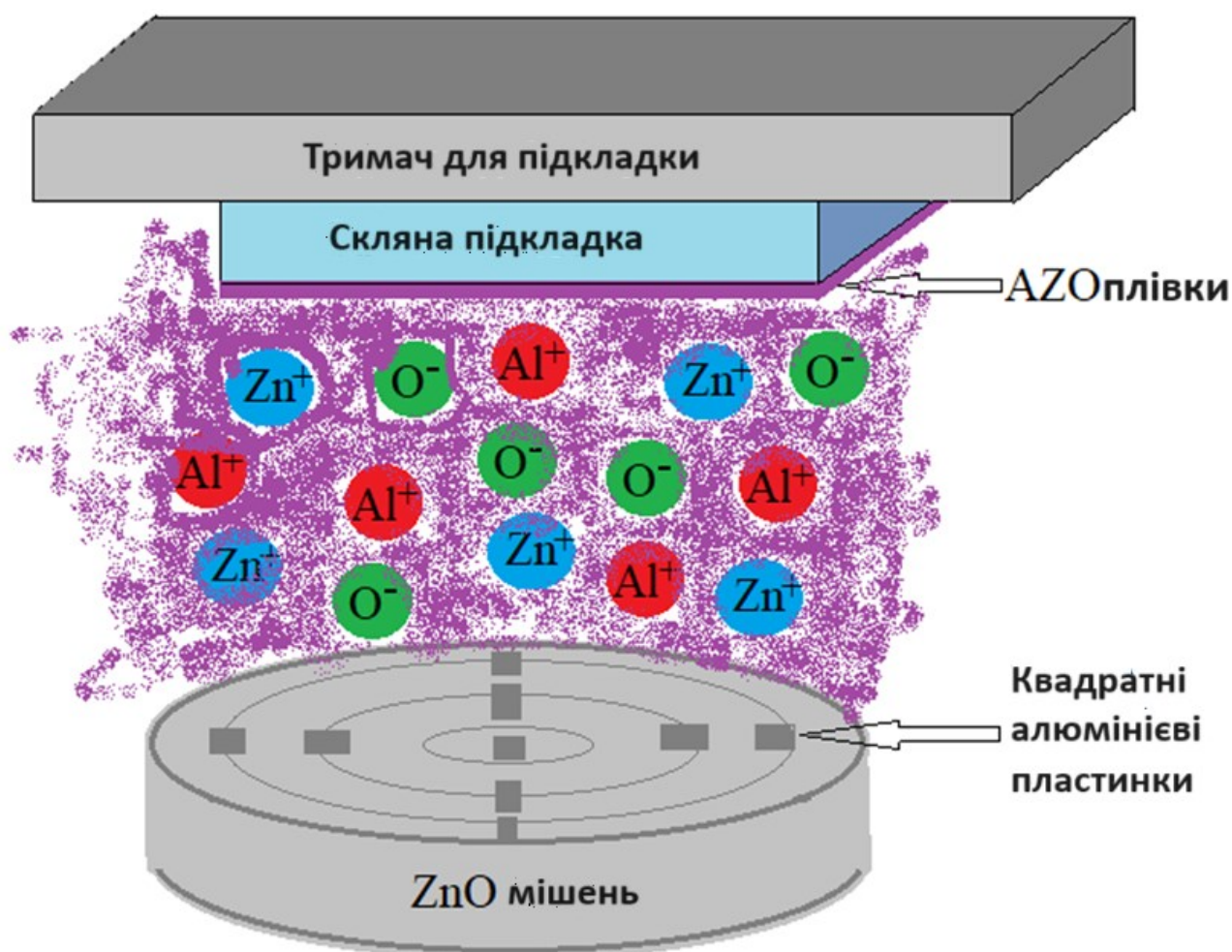


Рис. 2.4 Ілюстрація процесу синтезу тонких плівок AZO, отриманих методом радіочастотного магнетронного нанесення.

2.9 Електрофізичні методи вимірювань

Чотирьох точковий або чотирьох-зондовий метод вимірювань електроопору є загальновідомим завдяки своїй надійності і точності за рахунок нівелювання опору контактів, що підвищує точність і достовірність отриманих результатів з похибкою в межах 0.5 % від абсолютного значення [124]. У даному методі чотири контакти розташовуються лінійно на поверхні зразку, після чого на два крайні контакти подається струм, а падіння напруги вимірюється на двох внутрішніх контактах, а значення опору вираховується з закону Ома. Не дивлячись на простоту даного методу, існують жорсткі вимоги для проведення надійних вимірювань: чотири електроди повинні бути розташовані на однаковий

відстані один від одного і мати гарний контакт зі зразком. Поверхня зразка повинна бути чистою, а зразок має бути рівномірним за товщиною. Якщо відома товщина тонкої плівки, питомий опір легко порахувати, помноживши опір, виміряний даним методом, на значення товщини тонкої плівки [125].

Метод ван дер Пау (ВДП) використовується в тонкоплівковій та напівпровідниковій індустрії для визначення питомого опору зразків. Метод ВДП базується на вимірюванні напруги при протіканні струму через різні пари маленьких омичних контактів, розміщених по кутах зразку, який досліджується. Зразок має бути тонким, пласким та однорідним за товщиною, а контакт з електродами – надійним. Як і в попередньому випадку, питомий опір може бути розрахований за допомогою добутку опору на товщину плівки [125]. Метод ВДП також може бути використаний для визначення коефіцієнта Холла.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ДОПУВАННЯ АЛЮМІНІЄМ, ГАЛІЄМ ТА ПОТУЖНОСТІ МАГНЕТРОННОГО НАНЕСЕННЯ НА МОРФОЛОГІЧНІ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННУ БУДОВУ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO

3.1 Тонкі плівки ZnO

Морфологічні особливості тонких плівок ZnO. На рисунку 3.1 зображені спектри рентгенівської дифракції для тонкої плівки ZnO. Дифракційний максимум спостерігається при значенні кута 34.1° , а значення параметру ПШПВ було рівне 0.0087 рад. За допомогою формули Шерера [91] був розрахований розмір кристалів, який становив 19.5 нм.

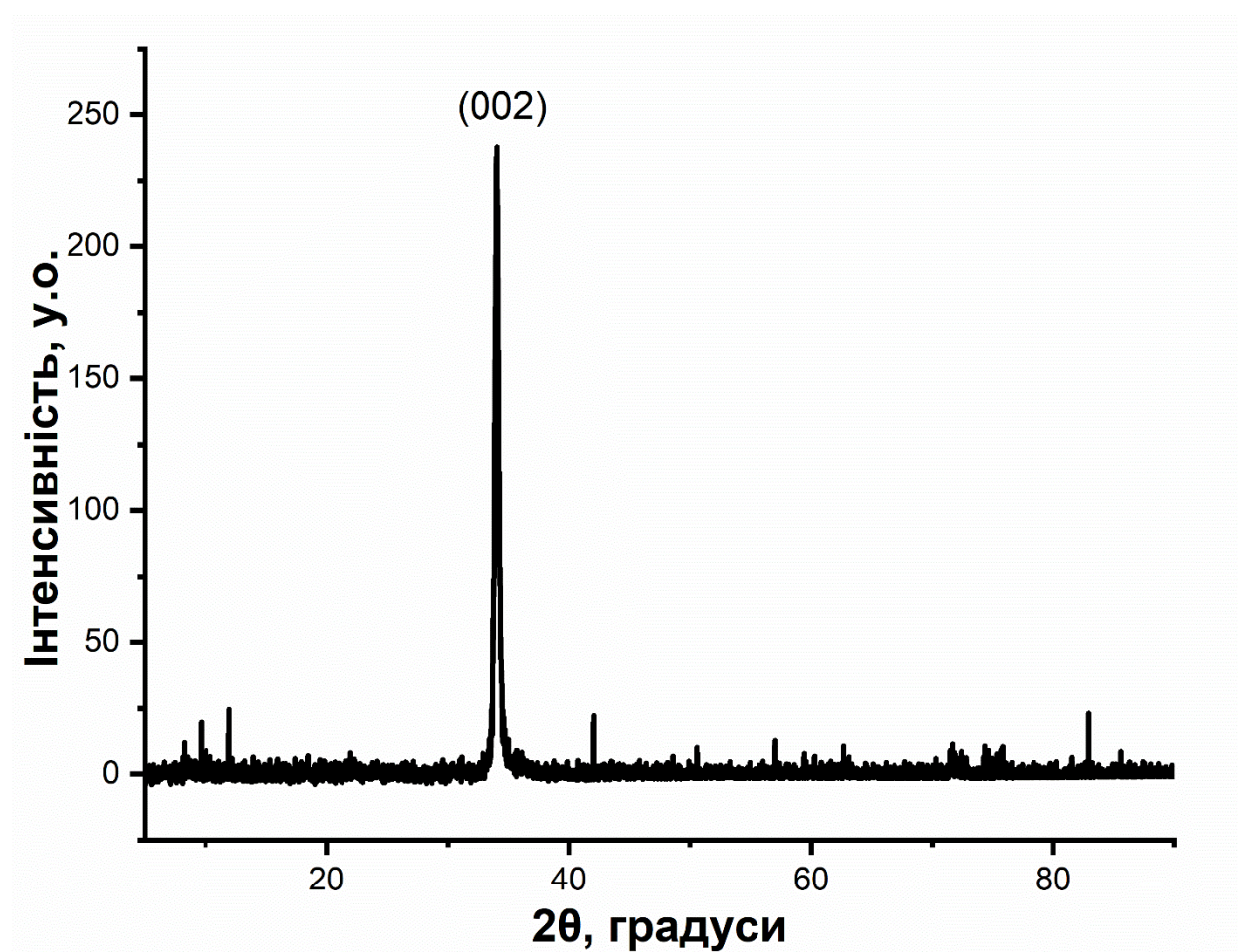


Рис. 3.1 Дифрактограма плівки ZnO.

За допомогою СЕМ були отримані зображення поверхні тонких плівок ZnO. На рисунку 3.2 зображено типову морфологію плівки, яка складається з утворень різної форми, які прагнуть до круглої, із середнім діаметром близьким до 34.0 ± 8.3 нм. При порівнянні розмірів зерен, отриманих методами СЕМ та за допомогою рентгенівської дифракції, можна помітити розбіжність. Однак, це пов'язано з заниженням значення розміру зерен при використанні формули Шерера. Данні плівки є доволі гомогенними без явних сторонніх включень на достатньо великій досліджуваній поверхні. Також не спостерігається будь-яких порожнин між зернами та тріщин, що свідчить про квазіоднорідний ріст плівок.

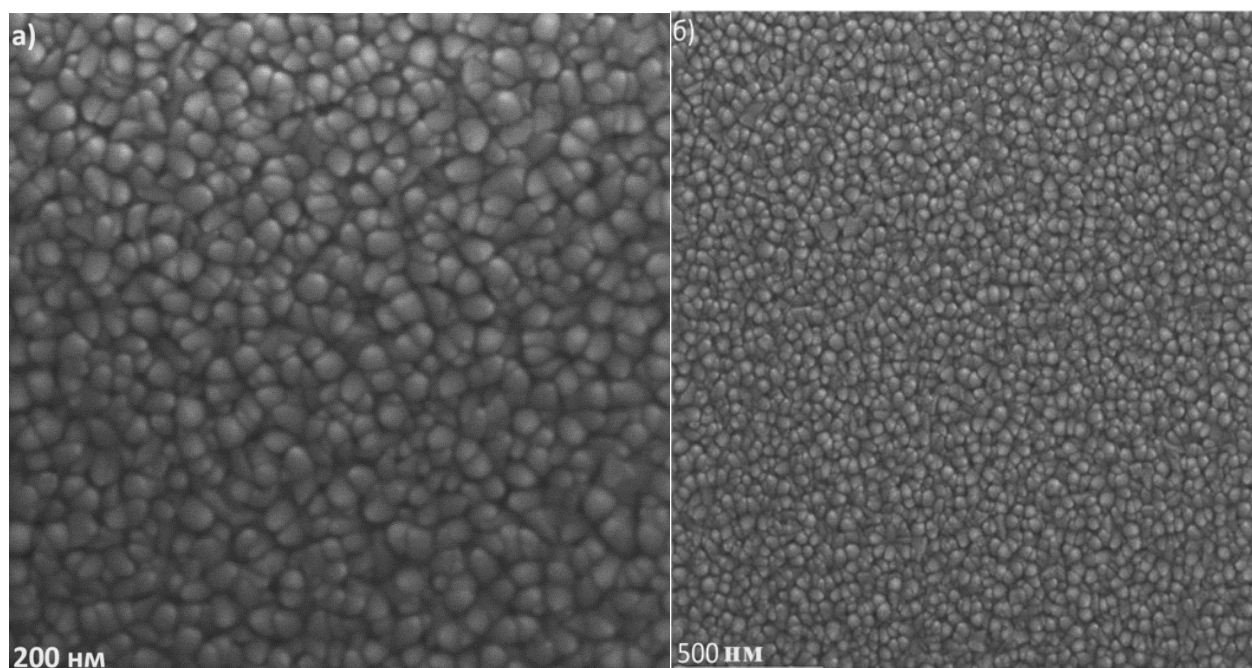


Рис. 3.2 СЕМ зображення поверхні тонкої плівки ZnO, отриманих при потужності 100 Вт. а) 1×1 мкм б) 2×2 мкм.

При збільшенні потужності магнетронного осадження до 120 Вт спостерігається поява зерен з більшими розмірами 77.6 ± 19.7 нм. (рис. 3.3). Однак, більшість зерен все ще мають розмір 33.9 ± 8.0 нм. Зі збільшенням потужності магнетронного нанесення зростає енергія іонів, що прибувають на підкладку [126], внаслідок чого зростає поверхнева дифузія, а також нецілеспрямоване нагрівання підкладки. В наслідку даних процесів збільшується рухливість адатомів, і в результаті стає можливим формування зерен більших розмірів.

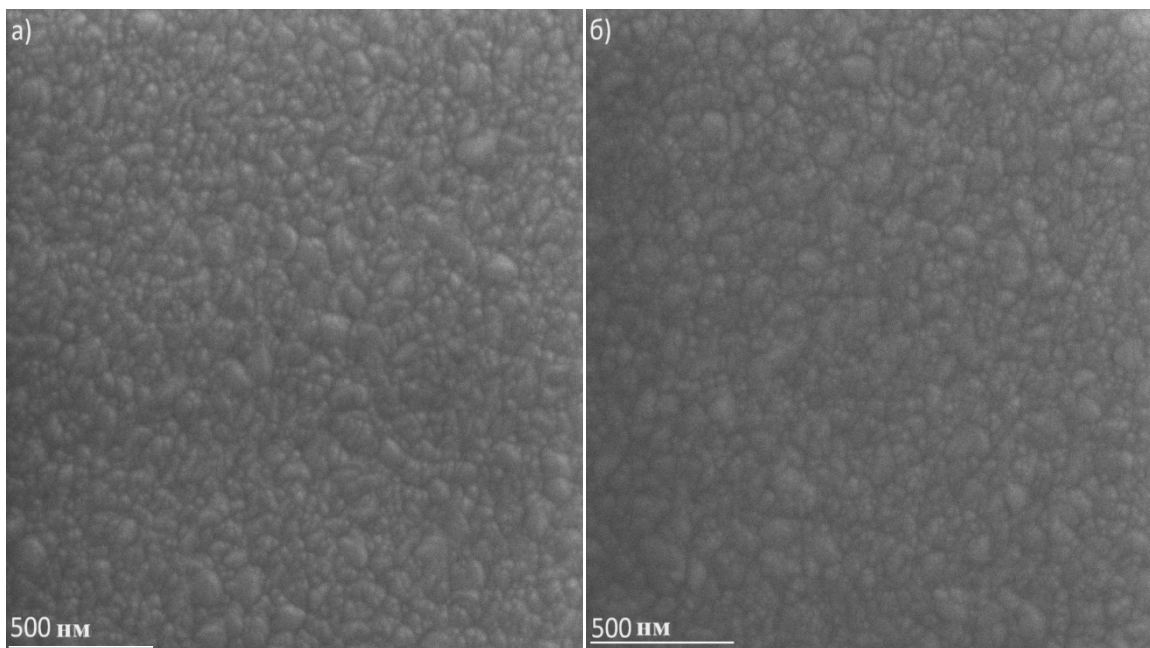


Рис. 3.3 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки ZnO, отриманої при потужності у 120 Вт.

На деяких ділянках поверхні плівки спостерігається вторинна гомогенна нуклеація (рис 3.4). Зародки утворюються у формі, подібній на квітку, з щільно упакованим нанозернами. Після чого ростуть незалежно одна від одної, поки їх бокові зерна не починають стикатися з зернами сусіднього зародку. В результаті стикання з рисунку 3.4 можна помітити різні результати такого росту. В першому випадку між даними „квітками“ спостерігаються невеликі пустоти, проміжки. В другому випадку спостерігається майже однорідне їх злиття, однак нанозерна стають менш чіткої форми, без проміжків між ними. Однак, скупчення центрів вторинної гомогенної нуклеації не є розповсюдженим на поверхні плівки. Переважно зустрічаються поодинокі центри (рис 3.4 в), а отже їх вплив на властивості досліджуваних плівок не є суттєвим.

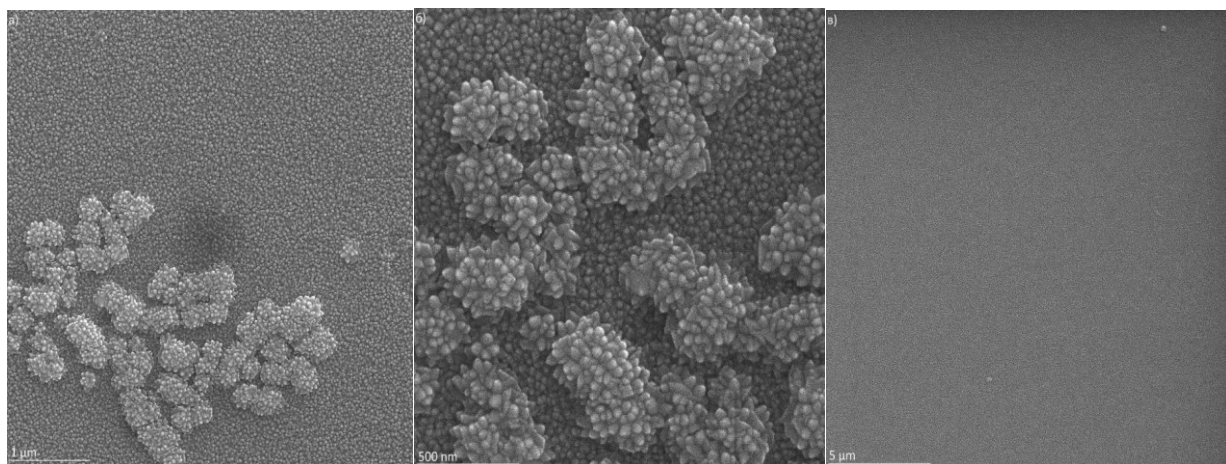


Рис. 3.4 СЕМ-зображення ділянок поверхні ZnO, де спостерігається вторинна гомогенна нуклеація. а) 5*5 мкм б) 2*2 мкм в) 20*20 мкм.

З СЕМ-зображень поперечного перерізу попередньо зруйнованих плівок (рис. 3.5) видно, що товщина плівки ZnO, отриманої при потужності в 100 Вт, становить 270.0 ± 5.0 нм, а при потужності у 120 Вт становить 555.0 ± 3.2 нм.

В обох випадках можна спостерігати протяжний ріст зерен від початку підкладки до верхньої частини плівки. Отже, порівнюючи дані з літературою [127, 128], а також з дифракцією, наведеною вище, можна встановити їх вибіркового ріст вздовж c -осі, а також їх текстурованість переважно вздовж площини (002). Загальний механізм такого росту описаний у роботі [129]. Збільшення різкості орієнтації під час нанесення плівок автори пояснюють як еволюцію селективного процесу сприятливих орієнтацій росту полікристалу. У даному процесі вибираються кристали з найшвидшими темпами росту перпендикулярно до підкладки, тобто керуються принципом „виживання найшвидшого“.

За допомогою статистичного аналізу, було визначено середню ширину стовпців, яка дорівнювала 29.9 ± 5.3 нм та 35.0 ± 6.3 нм для плівок ZnO отриманих за 100 Вт та 120 Вт відповідно. Порівнюючи дані значення з середніми розмірами нанозерен (рис 3.2, 3.3), та беручи до уваги стовпчастий ріст плівок, можна стверджувати, що морфологічні особливості плівок формуються на початкових етапах нанесення за рахунок нуклеації, а за рахунок подальшого росту (збільшення товщини плівки) збільшується розмір зерен на поверхні.

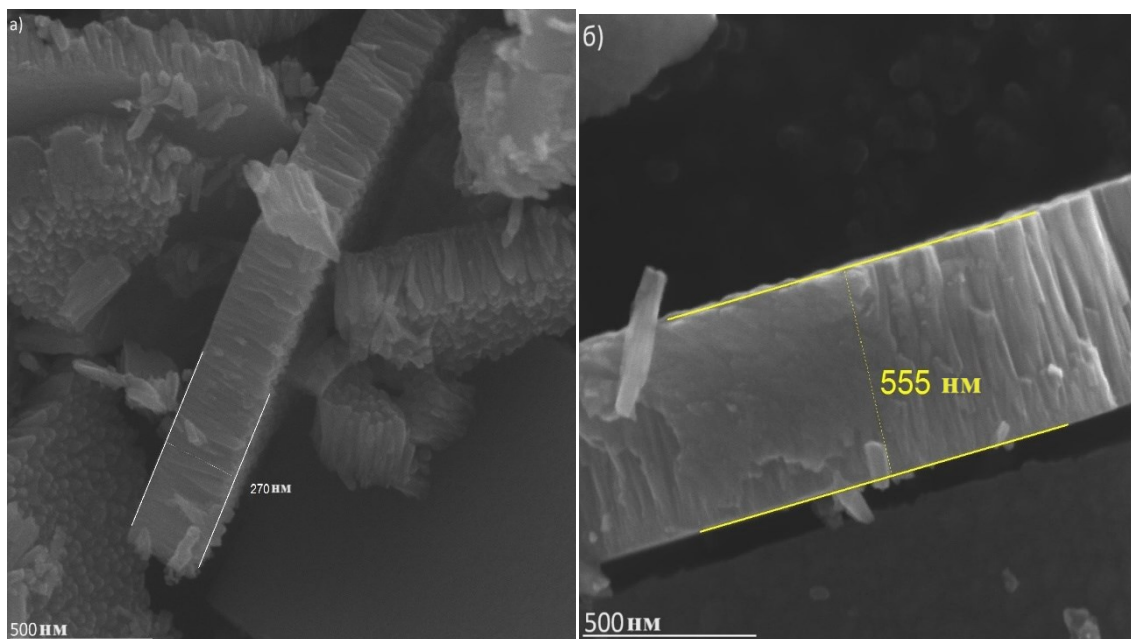


Рис. 3.5 СЕМ зображення поперечного перерізу плівок, та її виміри товщини. а) ZnO б) ZnO, нанесеної при потужності в 120 Вт.

Хімічний склад та електронна будова тонких плівок ZnO. За допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії були отримані спектри порошку ZnO та плівок, нанесених за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення. Спочатку був проведений кількісний хімічний аналіз поверхні наведений у таблиці 3.1. Кількісний аналіз проводився з “wide” спектру по інтенсивності піків Zn $2p_{3/2}$, O $1s$, з урахуванням перерізу фотоіонізації, за допомогою програмного пакету SpecSurf.

Таблиця 3.1. Кількісний хімічний аналіз методом РФС.

Зразок	Zn (ат. %)	O (ат. %)
Порошок ZnO	48.2±2.3	51.8±2.6
Плівка ZnO	47.5±2.4	52.5±2.6
Плівка ZnO після травлення аргоном	56.9±2.8	43.0±2.15

Переважаю при синтезі плівок цинку оксиду за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення отримують нестехіометричні плівки з більшим вмістом

цинку [130]. В нашому випадку це характерно лише для плівки після травлення, а для порошку та плівки до травлення аргонем спостерігається більша кількість кисню, яка може бути пояснена адсорбованими видами кисню на поверхні [131]. Враховуючи незначну енергію міграційного бар'єру для міжвузлового атома цинку в 0.57 eV [28], дефіцит кисню може бути пояснений великою кількістю кисневих вакансій.

О 1s-спектр кисню був розкладений на 3 компоненти (рис. 3.6 а). Перший пік з енергією 529.6 eV відповідає іонам O^{2-} в матриці ZnO зі структурою вюрциту з переважно іонними хімічними зв'язками Zn-O [34]. Середній пік відноситься до іонів O^{2-} в регіонах з дефіцитом кисню в матриці ZnO [35], або до кисню, розташованого у верхніх шарах плівки. Пік з енергією 531.8 eV асоціюється з різними видами адсорбованих сполук із киснем на поверхні плівки ZnO [36]. Енергії зв'язку 1021.4 eV та 1044.5 eV належать до $2p_{3/2}$ та $2p_{1/2}$ основних рівнів атомів цинку (рис. 3.6 б). Піки з енергією 1035.9 та 1012.8 з'являються завдяки сателітам Mg $K\alpha_{3,4}$ [132]. Спін-орбітальне розщеплення для Zn $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ рівне 23.1 eV, що є характерним для ZnO.

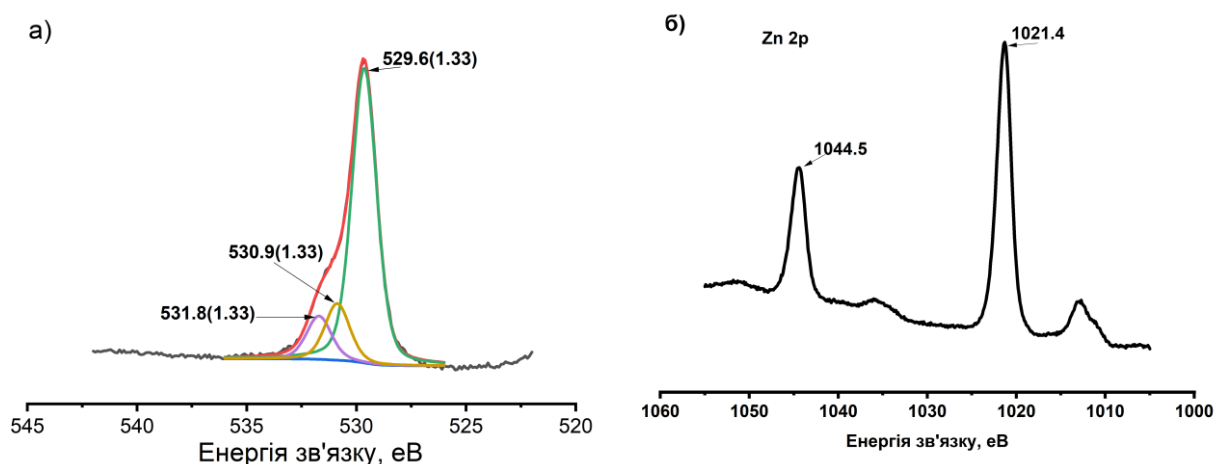


Рис. 3.6 РФС-знімки основних рівнів порошку ZnO: а) O 1s; б) Zn 2p.

РФС-спектри порошку оксиду цинку дуже схожі на аналогічні спектри плівки (рис. 3.6, 3.7). При порівнянні спектрів кисню порошку та плівки легко помітити більшу інтенсивність високоенергетичного крила у спектрі кисню для плівки ZnO. Дана особливість може свідчити про більш активну поверхню плівки ніж у порошку, за рахунок розвиненої наноповерхні, а також про більшу кількість

адсорбованих видів кисню на поверхні. Після травлення аргоном спостерігалось зменшення високоенергетичного крила на $O\ 1s$ спектрі. Враховуючи розкладання спектру $O\ 1s$, та порівнюючи відповідні інтенсивності розкладених спектрів, можна зауважити, що в об'ємі плівки знаходиться менше областей з дефіцитом кисню, ніж на її поверхні.

При порівнянні РФС-спектрів $Zn\ 2p$ порошку та плівки, можна помітити, що енергія зв'язку основних рівнів $Zn\ 2p_{3/2}$, $Zn\ 2p_{1/2}$ та їх спин-орбітальне розщеплення не змінюється. Це вказує на ідентичне кристалічне положення атомів цинку в порошку та плівці.

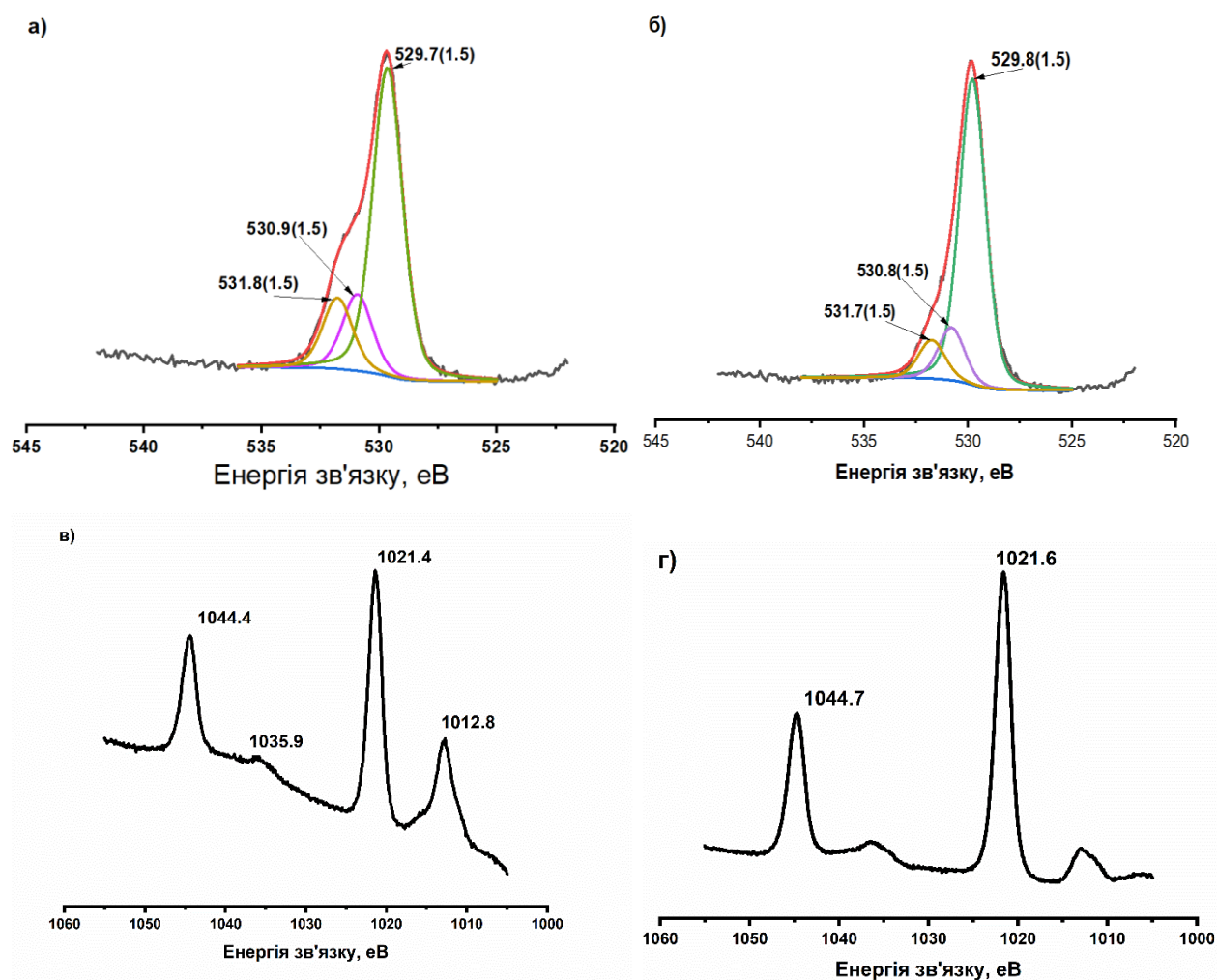


Рис. 3.7 РФС-спектри основних рівнів плівки ZnO до та після травлення: а) $O\ 1s$; б) $O\ 1s$ після травлення аргоном; в) $Zn\ 2p$; г) $Zn\ 2p$ після травлення аргоном.

Також були отримані спектри валентної зони та проведені теоретичні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини для кращої інтерпретації

отриманих результатів (рис. 3.8). Порівнюючи експериментальні дані з теоретично отриманими, можна помітити, що стеля валентної смуги майже повністю складається з $2p$ -станів кисню. Тим часом середина валентної смуги майже повністю складається з чітко виражених $3d$ -станів цинку. Враховуючи однакову енергію для електронних рівнів $2p$ кисню та $4s$ цинку, можна припустити їх часткову гібридизацію. Зона провідності складається з вільних $4p$ станів цинку, а також з гібридизованих орбіталей O $2p$ та Zn $4s$.

Отже, враховуючи, що стеля валентної зони майже цілком складається з $2p$ -станів кисню та малий переріз фотоіонізації для $2p$ електронів кисню під випромінюванням Mg K α = 0.0193 [133], частина інтенсивності спектру до 7.0 eV була домножена на 10 для візуалізації. Після травлення аргоном спостерігається зменшення інтенсивності від 7.0 eV до стелі валентної смуги. Також спостерігається зсув всієї валентної зони у напрямку більших енергій зв'язку для плівки та плівки після травлення у порівнянні з порошком ZnO. Для порівняння, максимум інтенсивності середини валентної смуги, яка майже повністю складається з $3d$ -станів цинку, зсувається з 9.2 eV до 9.3 eV та 9.5 eV, переходячи від порошку до плівки та плівки після травлення аргоном відповідно. З теоретичних розрахунків можна помітити, що ZnO притаманна пряма заборонена зона біля точки Γ в оберненому просторі.

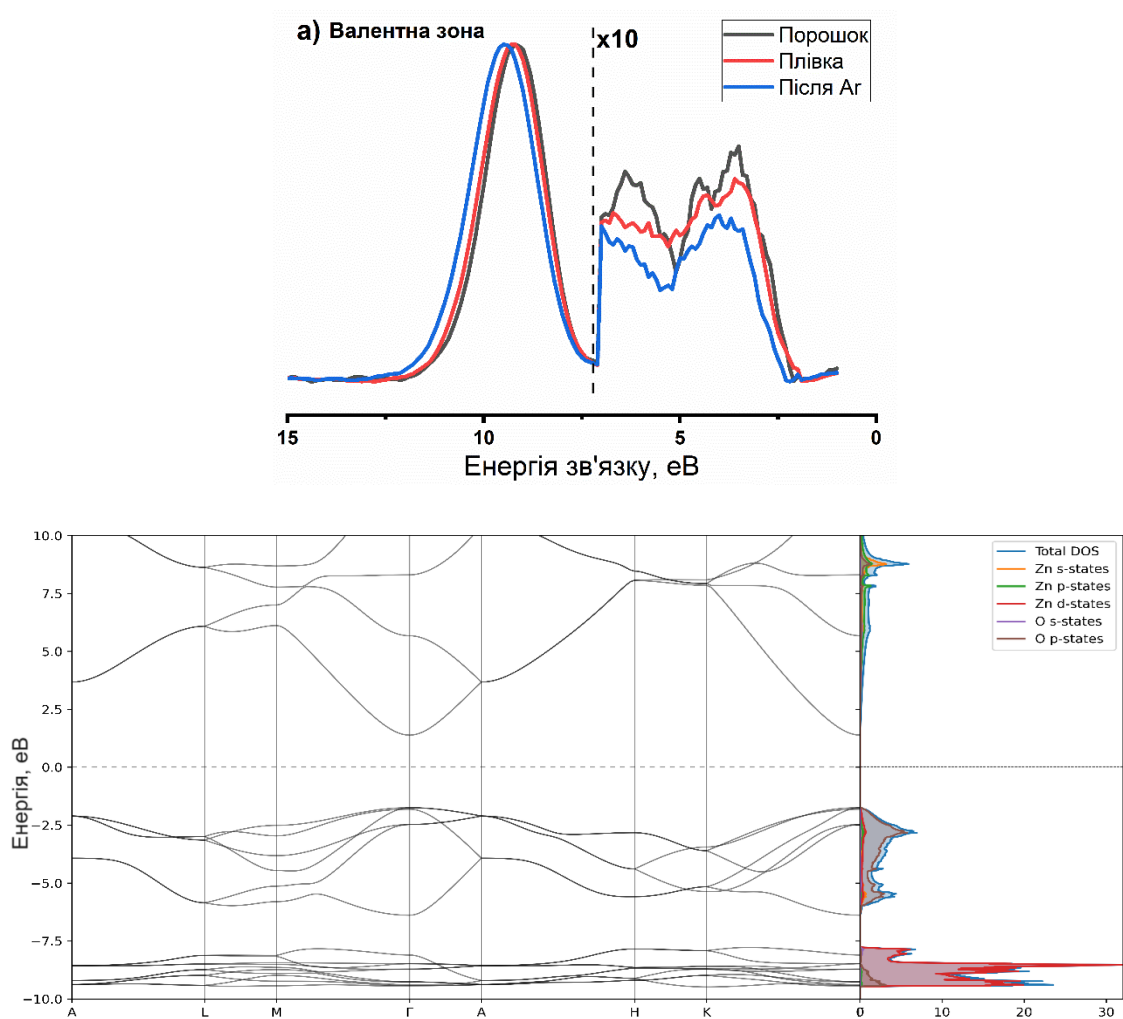


Рис. 3.8 а) Спектри зайнятої смуги валентної зони порошку, плівки та плівки після травлення аргоном. б) Першо-принципові теоретичні розрахунки в рамках теорії DFT+U.

Оптичні властивості тонких плівок ZnO. Тонкі плівки ZnO, нанесені за потужності 100 Вт, володіють гарною прозорістю у видимому діапазоні, що становить 64-85% (рис. 3.9). Максимальна прозорість спостерігається приблизно при 650 ± 2 нм і становить $85.0 \pm 0.5\%$. Різке зменшення прозорості біля 370 ± 2 нм пов'язане з краєм поглинання у плівці ZnO. Коливання прозорості мають інтерференційну природу та підтверджують гладку поверхню плівки [134]. Для плівок ZnO, отриманих за 120 Вт, спостерігається зменшення прозорості, а більш чіткі коливання прозорості свідчать про кращу однорідність та більш рівномірну товщину отриманої плівки. Зменшення прозорості може бути пояснене більшою товщиною плівки, отриманої при 120 Вт, або більшою кількістю оптично

чутливих дефектів. Найбільші значення прозорості рівні $81.6 \pm 0.5\%$ та $79.7 \pm 0.5\%$ на довжинах хвиль 740 ± 2 нм та 567 ± 2 нм відповідно. Також спостерігається зменшення забороненої зони при збільшенні потужності з 3.41 еВ до 3.20 еВ, що може бути пов'язане з більшою кількістю дефектних станів біля стелі валентної зони або біля дна зони провідності, які створюють додаткові електронні рівні.

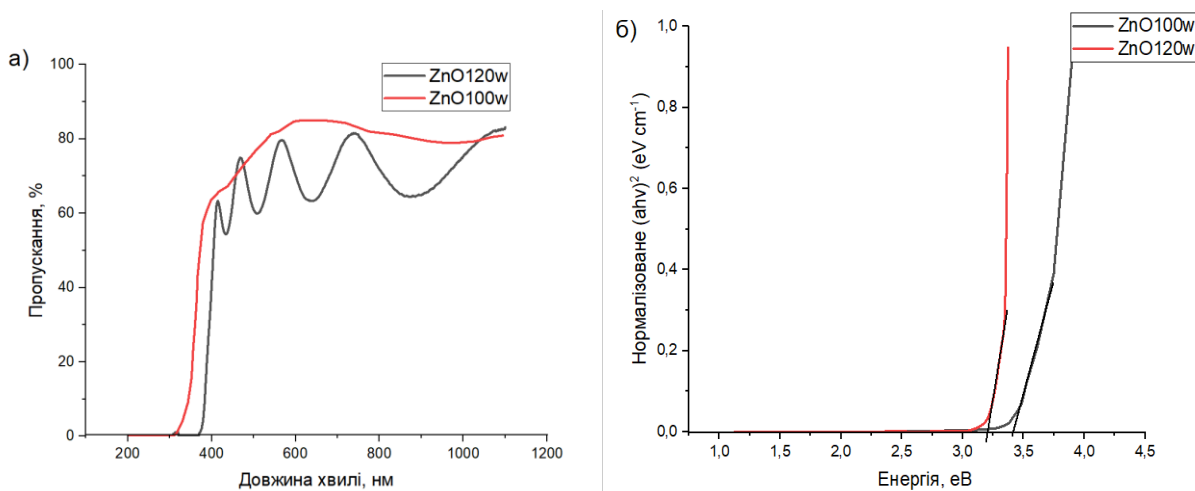


Рис. 3.9 а) Спектри пропускання тонких плівок ZnO; б) Визначення забороненої зони методом Таука.

Також за методикою, описаною у роботі [135], були визначені показник заломлення, який описується формулою 3.1, та товщина плівки, яка описується формулою 3.2. Показник заломлення n рівний 2.31 та 2.25 для довжин хвиль 468 ± 2 нм та 567 ± 2 нм відповідно. Підставляючи значення показників заломлення та відповідні довжини хвиль, на яких спостерігаються максимуми прозорості, отримуємо товщину плівки, рівну 521 нм, що є доволі близьким до значення, отриманого методом СЕМ, яке становить 555 ± 3.2 нм.

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (3.1)$$

Де T_M та T_m – максимум та мінімум пропускання в області слабого поглинання, s - показник заломлення підкладки(в нашому випадку скла), N - показник заломлення плівки.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (3.2)$$

де d - товщина плівки, λ_1, λ_2 - довжина хвиль для двох сусідніх максимумів або мінімумів, n_1, n_2 - показники заломлення на відповідних максимумах або мінімумах.

3.2 Вплив допування алюмінієм та потужності магнетронного нанесення на морфологічні, оптичні властивості та електронну будову ZnO.

Морфологічні особливості тонких плівок ZnO, допованих алюмінієм. При допуванні алюмінієм починає спостерігатися злиття деяких зерен, в результаті якого утворюються поодинокі зерна еліпсоподібної форми [136] (рис. 3.10). За допомогою статистичного аналізу було встановлено, що середній поздовжній розмір кластерів еліпсоподібної форми становить 54.6 ± 9.5 нм, а поперечний – 31.5 ± 5.3 нм. Середній діаметр малих зерен круглої форми рівний 28.2 ± 3.7 нм. Беручи до уваги повздовжні розміри еліпсоподібних зерен та середній діаметр зерен круглої форми, можна припустити, що у формуванні еліпсоподібних зерен беруть участь два малі зерна круглої форми.

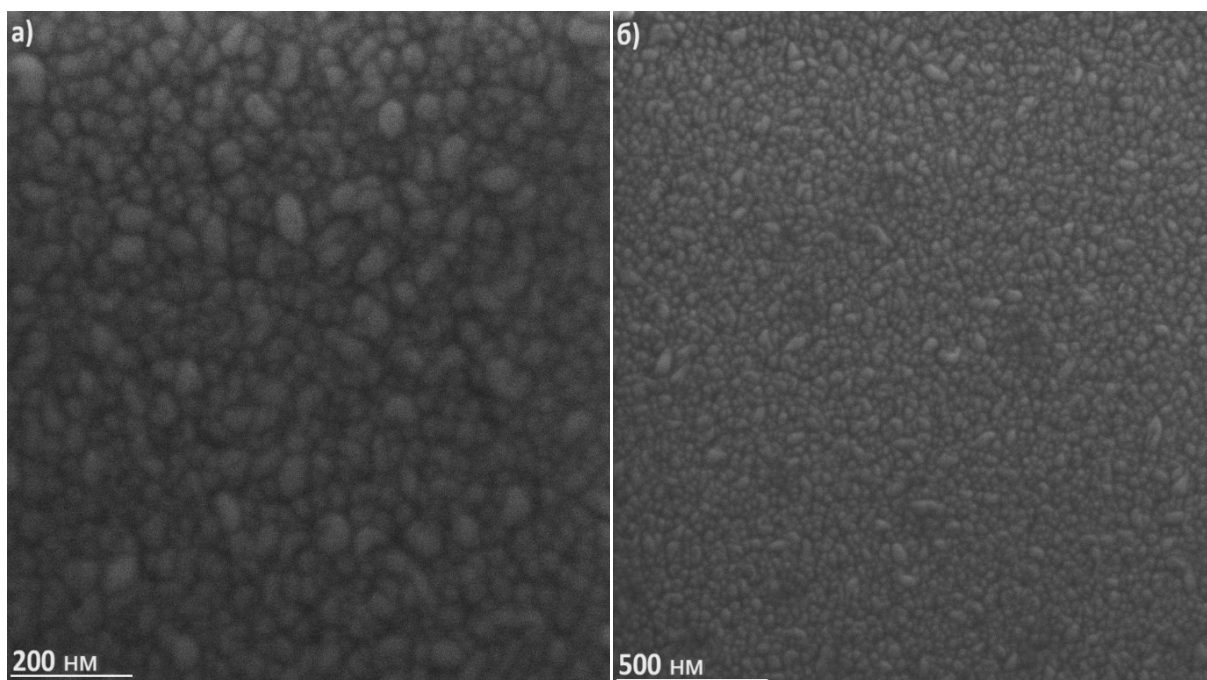


Рис. 3.10 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки AZO(ваг. 1% Al) отриманої за потужності 100 Вт. а) 1*1 мкм б) 2*2 мкм.

При збільшенні концентрації алюмінію спостерігається значне збільшення розміру зерен для зразка AZO(ваг. 2% Al) у порівнянні зі зразком AZO(ваг. 1% Al). Спостерігається велика кількість зерен із поперечними та поздовжніми розмірами, більшими за 100 нм (рис. 3.11). Також форма зерен стає більш близькою до круглої, з середнім діаметром 100.5 ± 17.3 нм, що може свідчити про мінімізацію повної площі поверхні плівки. Завдяки такій значній зміні морфології поверхні можуть спостерігатися й інші зміни у фізичних властивостях отриманих плівок. Так, за рахунок зменшення загальної площі між частинками зерен може зменшуватися розсіювання як світла, так і електричного струму при проходженні через дану плівку. Не менш важливим є фактор підвищення стабільності даних плівок завдяки зменшенню міжзернової площі, що робить плівку стійкішою до впливу таких зовнішніх факторів, як волога або температурні зміни.

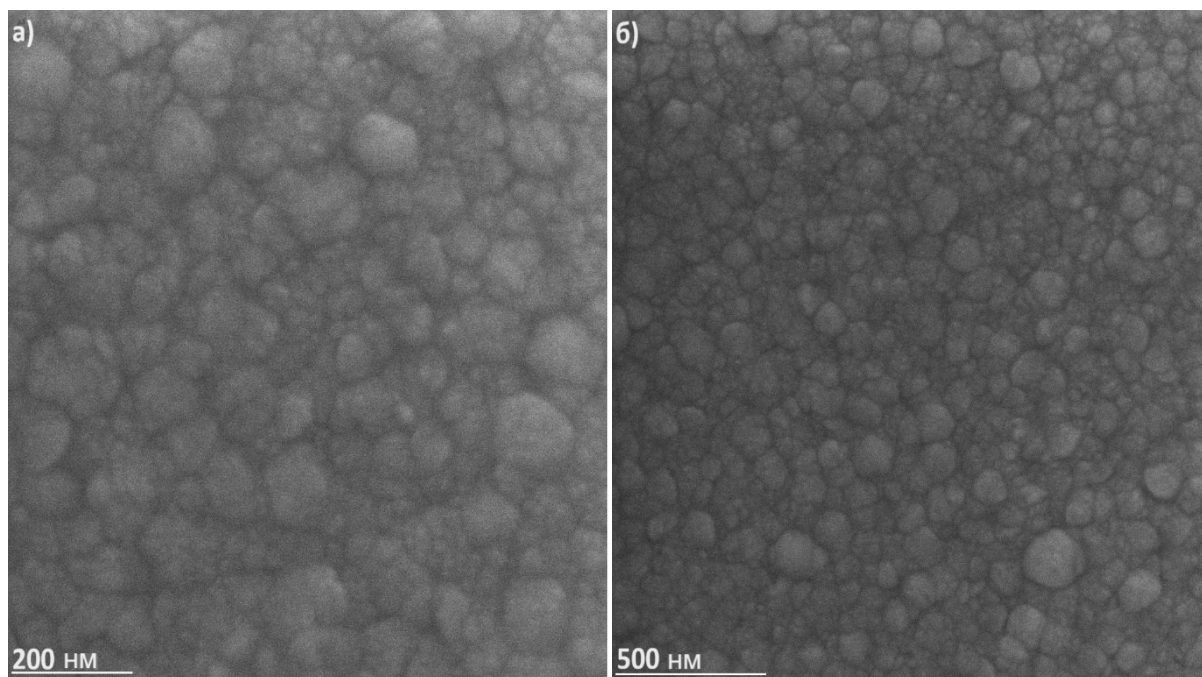


Рис. 3.11 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки AZO(ваг. 2% Al) отриманої за потужності 100 Вт. а) 1 * 1 мкм; б) 2 * 2 мкм.

При подальшому збільшенні концентрації алюмінію спостерігаються як великі зерна із середнім діаметром 96.8 ± 16.7 нм, так і малі зерна з середнім діаметром 33.7 ± 6.3 нм (рис. 3.12). Появу великої кількості зерен різної форми можна пояснити припущенням, що на початкових етапах росту плівки з'являється велика кількість центрів нуклеації за рахунок більшої кількості алюмінію. Ці центри створюють місця зі зниженою енергією для приєднання нових адатомів, що сприяє появі великої кількості малих зерен, які починають рости у вигляді стовпців і конкурувати між собою. Таким чином, внаслідок цієї конкуренції поява багатьох великих зерен стає неможливою, і утворюється велика кількість менших зерен.

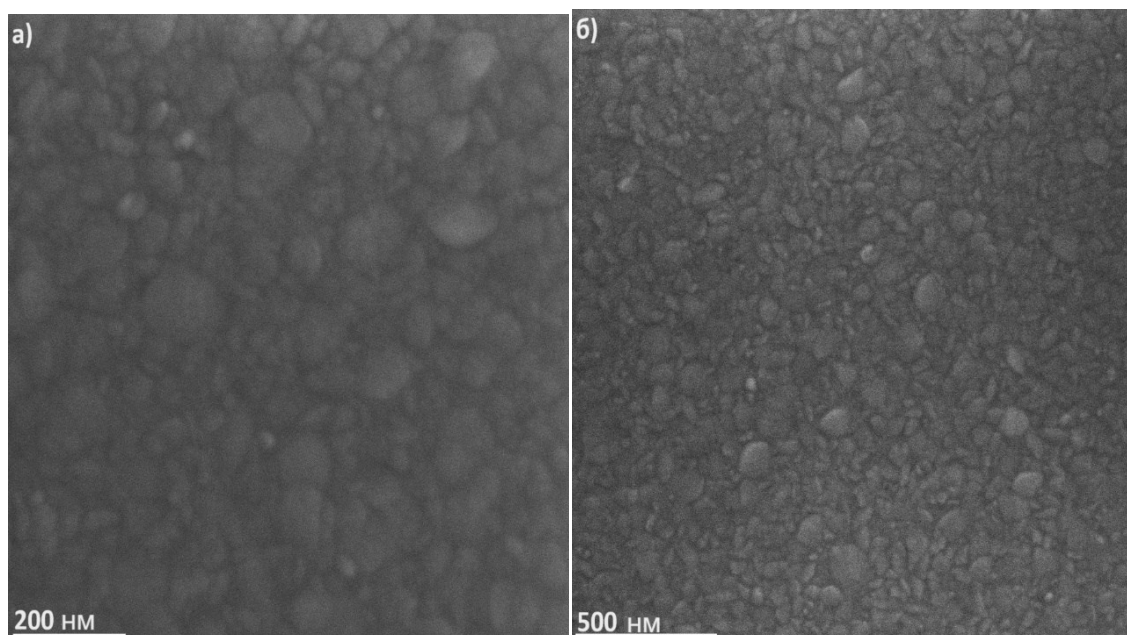


Рис. 3.12 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки AZO(ваг. 3% Al) отриманої за потужності 100 Вт.

На рисунку 3.13 зображені поперечні перерізи зруйнованих плівок AZO(ваг. 1-3% Al), отриманих при потужності 100 Вт. З зображень поперечного перерізу помітно, що, незалежно від кількості доданого алюмінію, зберігається стовпчастий ріст плівок і, як наслідок, їх текстурованість. Також була оцінена товщина плівок, яка становила 257 ± 5.7 нм - 278 ± 4.7 нм для зразка AZO(ваг. 1% Al), з краю та по середині плівки, що вказує на однорідний розподіл плівки по товщині. Для зразка AZO(ваг. 2% Al) товщина становила 410 ± 4.9 нм - 429 ± 2.3 нм, а для зразка AZO(ваг. 3% Al) товщина становила 331 ± 2.5 нм - 353 ± 4.6 нм. Отже, незважаючи на різницю у товщинах отриманих плівок, різниця у товщині для одного зразка не перевищує 25 нм.

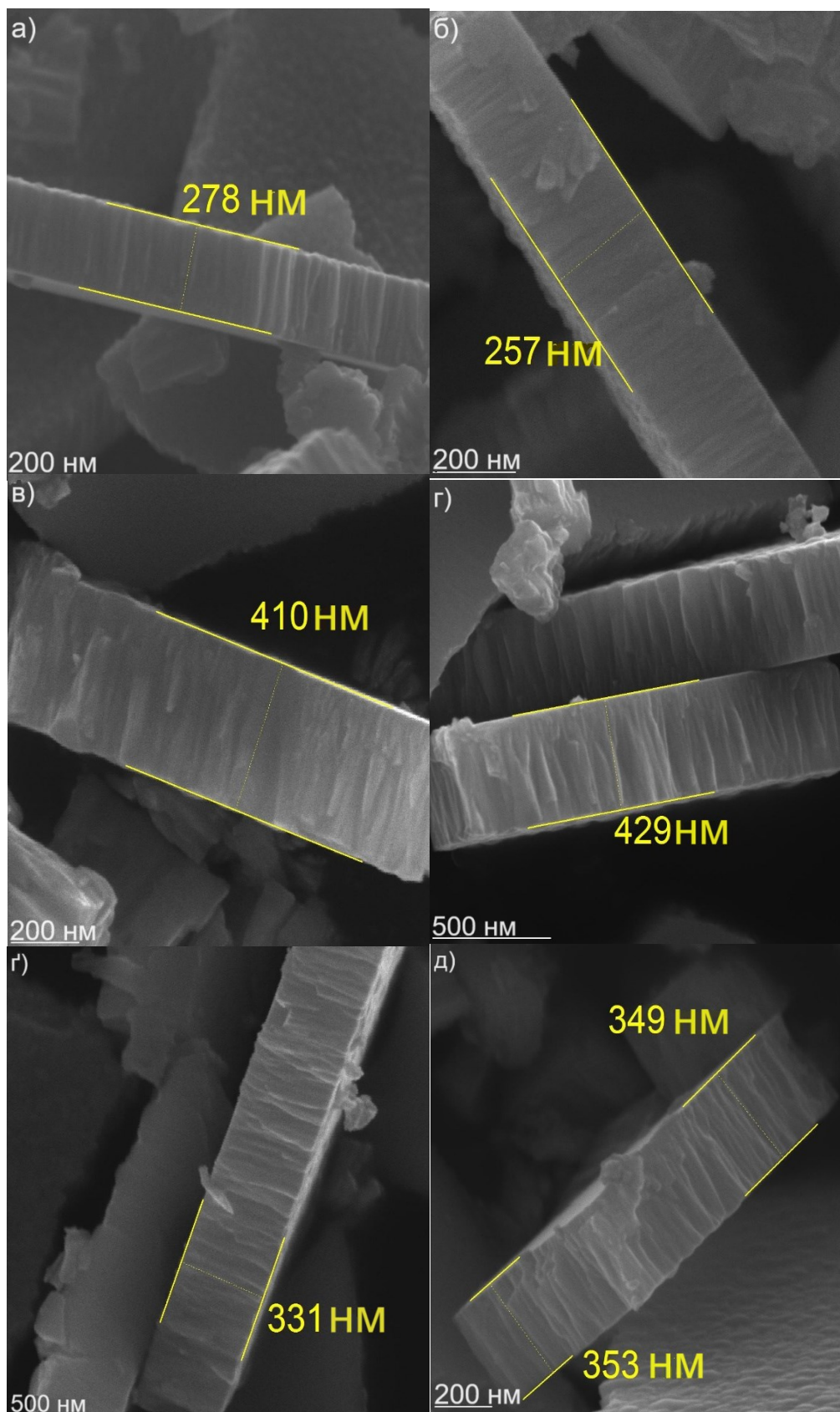


Рис. 3.13 СЕМ-зображення поперечного перерізу зруйнованих плівок: а, б) AZO(ваг. 1% Al); в, г) AZO(ваг. 2% Al); г, д,) AZO(ваг. 3% Al).

На рисунку 3.14 зображено СЕМ-знімки поверхні плівок AZO(ваг. 1% Al) та AZO(ваг. 2% Al), нанесених за потужності 120 Вт. Для зразка AZO(ваг. 1% Al) спостерігаються великі зерна майже круглої форми з середнім діаметром 127.3 ± 23.9 нм. Морфологія плівки складається переважно з великих зерен, на відміну від зразка AZO(ваг. 2% Al). Середній розмір зерен для зразка AZO(ваг. 2% Al) становить 38.4 ± 10.8 нм. Для зразка AZO(ваг. 2% Al) розкид у розмірах зерен варіюється від 20.4 нм до 86.0 нм.

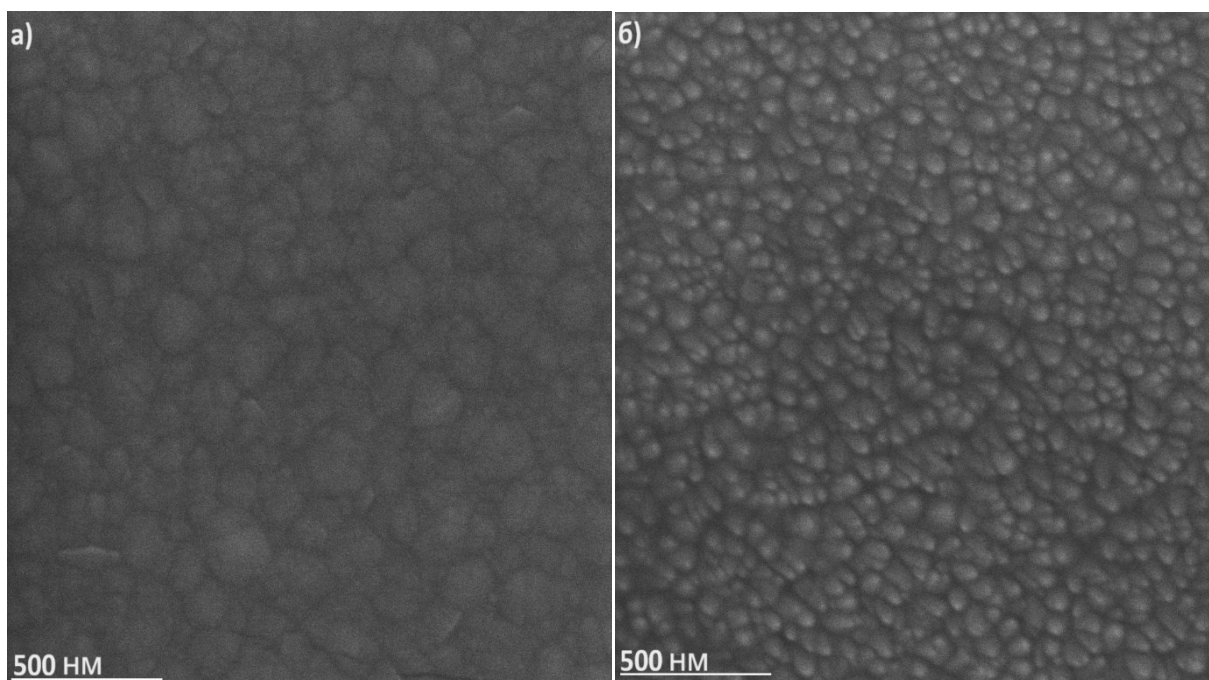


Рис. 3.14 СЕМ-зображення поверхні плівок: а) AZO(ваг. 1% Al); б) AZO(ваг. 2% Al).

З зображень поперечного перерізу зруйнованих плівок була оцінена їх товщина, яка дорівнює 480 ± 6.4 нм та 485 ± 4.7 нм для зразків AZO(ваг. 1% Al) та AZO(ваг. 2% Al), відповідно (рис. 3.15). Також в обох зразках зберігається стовпчастий ріст, що помітно з зображень поперечного перерізу і вказує на збереження текстурованості.

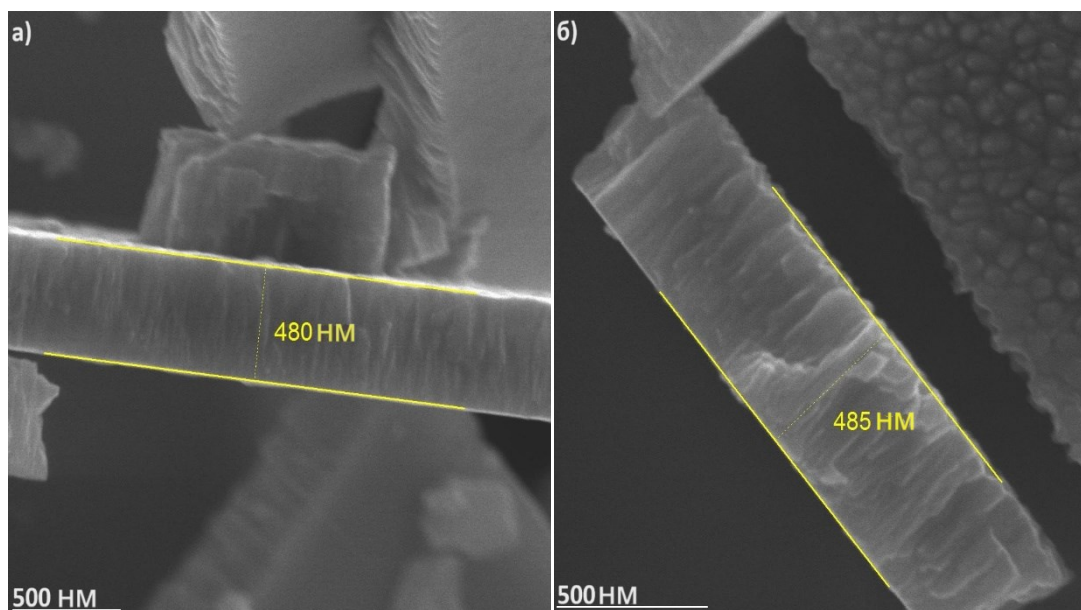


Рис. 3.15 СЕМ-зображення зруйнованих плівок отриманих при потужності 120 Вт:
а) AZO(ваг. 1% Al); б) AZO(ваг. 2% Al).

Враховуючи, що без опису параметрів шорсткості поверхні опис морфологічних особливостей не можна було б вважати повним, додатково для зразка AZO(ваг. 2% Al), синтезованого при потужності 120 Вт, були проведені дослідження на сканувальному тунельному мікроскопі (СТМ). Оцінювались наступні параметри шорсткості: R_a , R_{zjis} , R_q та R_z . R_a – середнє арифметичне відхилення профілю; R_{zjis} – коефіцієнт, який рівний середньому арифметичному між різницею п'яти найвищих вершин та п'яти найнижчих долин по всій довжині; R_q – середнє квадратичне відхилення; R_z – різниця між найвищою і найнижчою точкою. Для рисунку 3.16 значення: $R_a = 3.65$ нм, $R_{zjis} = 25.4$ нм, $R_q = 4.56$ нм, $R_z = 29.50$ нм.

Беручи до уваги атомно роздільну здатність СТМ, вдалося зареєструвати додаткові морфологічні особливості, які не були помітні під час СЕМ-досліджень. При більш детальному збільшенні стає помітним, що нано-зерна складаються з більш дрібних утворень (рис. 3.16). З рисунка стає можливим оцінити розміри цих утворень, які лежать в діапазоні 4–6 нм. Отже, при синтезі плівок за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення, на початкових етапах росту формуються утворення розмірами 4–6 нм. На подальших етапах росту за

допомогою коалесценції ці утворення злипаються, в результаті формуються нанокластери більших розмірів, які спостерігаються під час СЕМ досліджень.

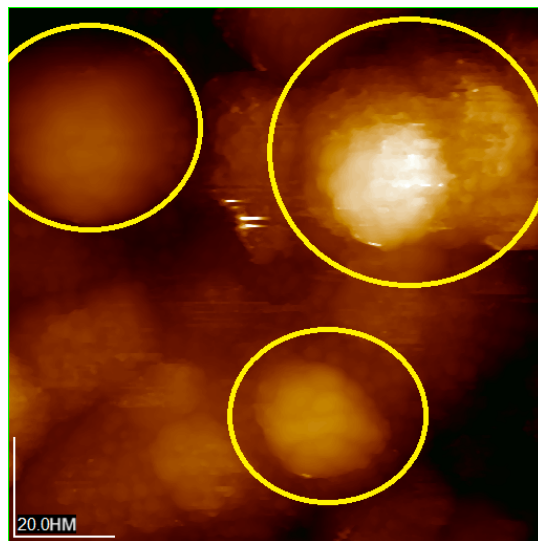


Рис. 3.16 СТМ-зображення поверхні зразку AZO(ваг. 2% Al), нанесеного при потужності 120 Вт.

Однак, є і інші ділянки поверхні з меншими значеннями шорсткості (рис. 3.16). На даному зображенні значення: $R_a = 0.82$ нм, $R_{zjis} = 6.20$ нм, $R_q = 1.03$ нм, $R_z = 6.94$ нм, що свідчить про менші перепади висот, а також про більш гладку поверхню. Такі різні значення шорсткості поверхні (рис. 3.16 та рис. 3.17) для одного зразка можуть бути пояснені різною густиною плазми у різних точках простору [138] під час синтезу плівок.

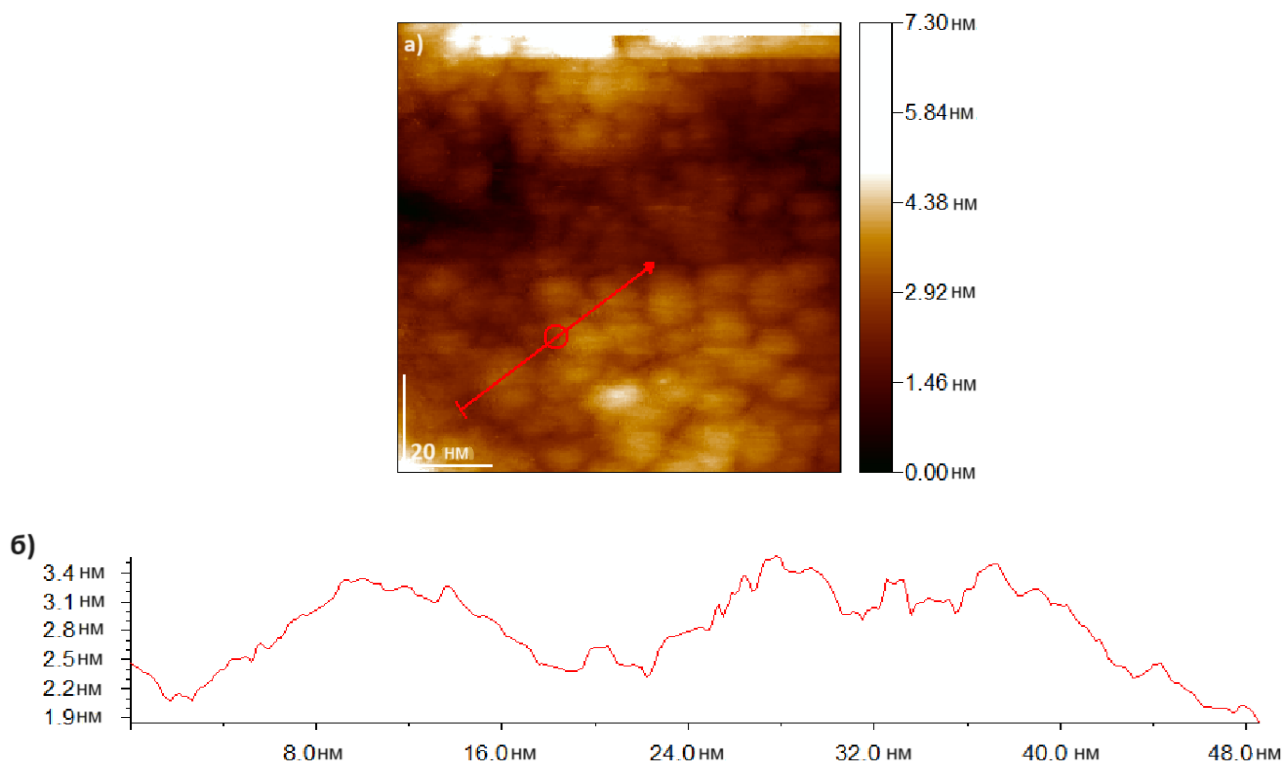


Рис. 3.17 а) СТМ-зображення поверхні плівки AZO(ваг. 2% Al). б) Профіль її поверхні вздовж лінії, зображеної на рисунку а.

Хімічний склад та електронна будова тонких плівок ZnO, допованих алюмінієм. З метою з'ясування успішності допування алюмінієм та проведення кількісного хімічного аналізу був використаний метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. З наведеного хімічного аналізу можна помітити (рис. 3.18), що кількість алюмінію в синтезованих зразках менша, ніж атомне співвідношення у порошкових мішенях при синтезі. Це може бути пов'язане з відсутністю диспергування вихідних порошків. Також можна помітити зменшення кількості кисню з підвищенням кількості алюмінію.

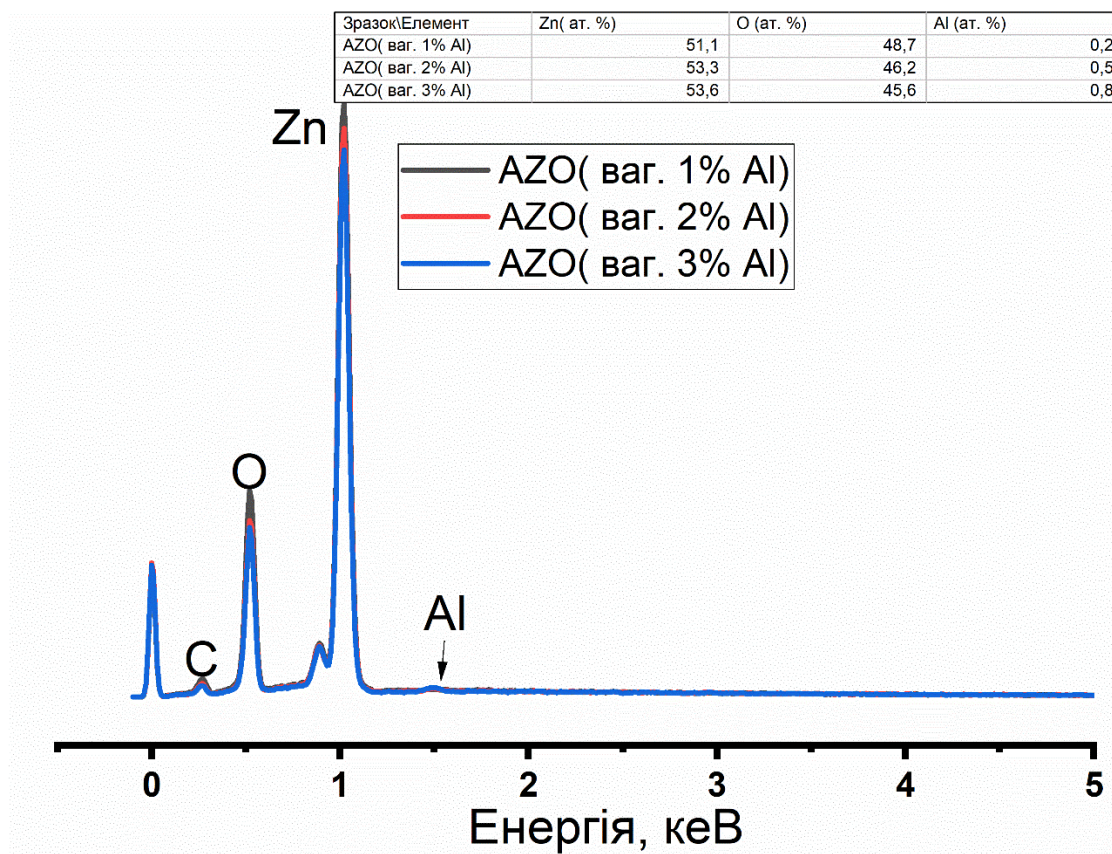


Рис. 3.18 Енергодисперсійний рентгенівський спектр для зразків AZO(ваг. 1-3% Al), отриманих за потужності 100 Вт.

На рисунку 3.19 зображені основні рівні Zn 2*p* та O 1*s* плівок ZnO з різною концентрацією алюмінію. Для отримання спектрів використовувалося немонохроматичне випромінювання від магнієвого аноду, тому через наявність сателітів Mg K_{α3,4} з'являються енергетичні піки з меншою енергією зв'язку на 8.5 еВ та 10 еВ від характеристичних основних енергетичних піків.

На рисунку 3.19 а) пік з енергією 1044.5 еВ належить до рівня Zn 2*p*_{1/2}, а пік з енергією 1021.4 еВ — до Zn 2*p*_{3/2}. Спін-орбітальне розщеплення для піків Zn 2*p*_{1/2}-Zn 2*p*_{3/2} становить 23.1 еВ, що є характерним для ZnO. Враховуючи однакову енергію зв'язку для рівнів Zn 2*p*, а також еквівалентне значення енергії спін-орбітального розщеплення, можна стверджувати, що при допуванні алюмінієм у зазначених пропорціях він не впливає на хімічний стан атомів цинку, а також на електронну густину біля атомів цинку.

Оскільки не спостерігається енергетичного зсуву для піку кисню після допування алюмінієм, можна стверджувати, що алюміній в даних пропорціях не

впливає на іони O^{2-} , які знаходяться в матриці ZnO. Однак після допування алюмінієм спостерігається зменшення інтенсивності високоенергетичного крила на спектрі O $1s$. Враховуючи розклад спектрів O $1s$, описаний у попередніх підрозділах, зменшення інтенсивності високоенергетичного крила на спектрі O $1s$, ймовірно, пов'язане зі зменшенням кількості адсорбованих видів кисню на поверхні плівок. Це твердження корелює зі збільшенням розмірів нанозерен після допування алюмінієм, оскільки з ростом розмірів зерен зменшується загальна площа поверхні.

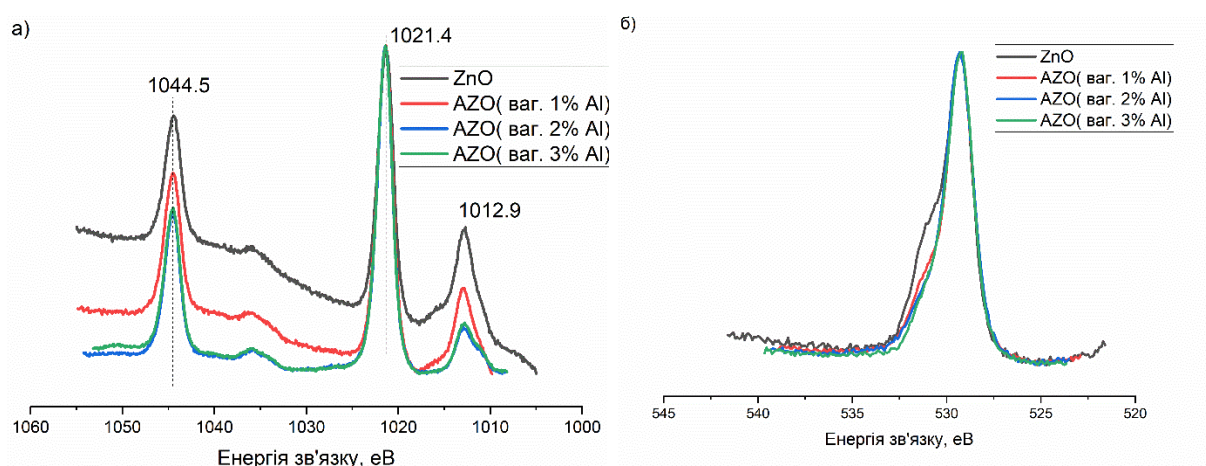


Рис. 3.19 РФС-спектри основних рівнів плівок ZnO, допованих алюмінієм: а) Zn $2p$; б) O $1s$.

При отриманні спектрів валентної зони не спостерігається значних енергетичних зсувів після допування алюмінієм (рис. 3.20 а). Однак, з зображень валентної зони легко помітити зменшення інтенсивності у спектрі з 2.0 до 5.0 еВ, яке частково пояснюється зменшенням кількості кисню після допування алюмінієм. Враховуючи, що глибина виходу фотоелектронів під час отримання РФС спектрів становить не більше 10 нм, а також, що сте́ля валентної зони майже повністю складається з $2p$ станів кисню, можна зробити висновок про зменшення кількості кисню в поверхневих шарах плівки.

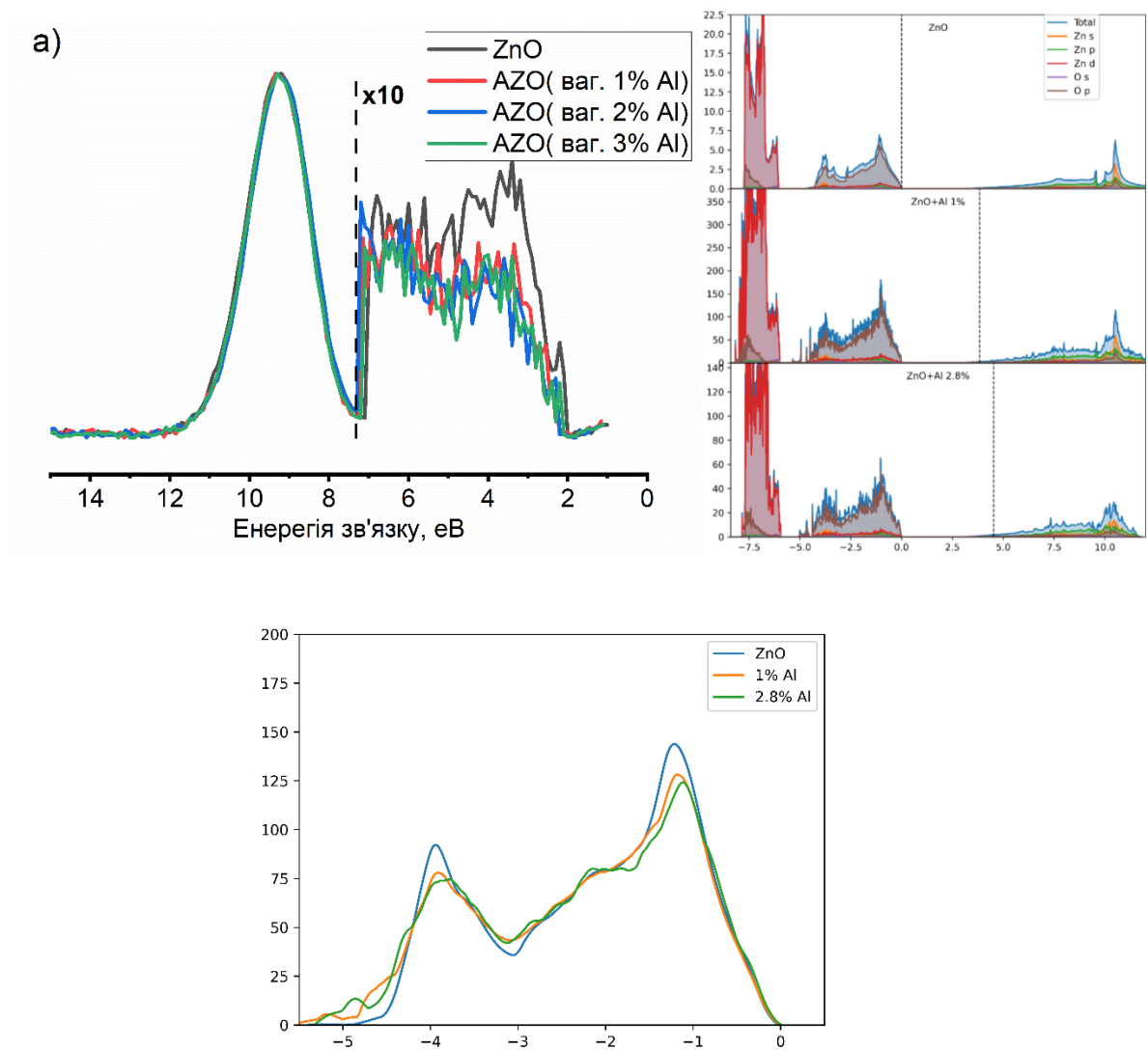


Рис. 3.20 а) РФС-спектри валентної зони для зразків, отриманих при потужності 100 Вт. б) Повна та парціальна густини станів сполук: ZnO , $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Al}$, $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Al}$. Валентна зона та зона провідності; в) Повна густина станів у валентній зоні.

Для кращого розуміння були проведені теоретичні розрахунки (рис. 3.20 б, в). З теоретичних розрахунків спостерігається зменшення повної густини зайнятих станів у валентній зоні, хоча цей ефект менший, ніж той, який спостерігали в експерименті. Дана розбіжність пов'язана з тим, що в теоретичних розрахунках не враховувалася наявність кисневих вакансій. Зі збільшенням відсотка допування ширина забороненої зони зменшується (таблиця 3.2). Однак, збільшується енергетична відстань від стелі валентної зони до рівня Фермі: це,

зокрема, може пояснити збільшення оптичної забороненої зони, оскільки електрони, збуджені з валентної зони, можуть перейти тільки на незайняті енергетичні рівні, що лежать вище E_f . Це явище відоме як ефект Берштейна-Мосса [17, 18]. Окрім того, спостерігається поява додаткових станів у проміжку валентної зони в регіоні -5.0 eV. Ці стани утворені гібридизованими O 2p – Zn 3d орбіталями, і виникають через викривлення кристалічної ґратки при допуванні.

Таблиця 3.2 Заборонені зони та відстань від рівня Фермі до стелі валентної зони.

Супер комірка	E_g , eV	$E_F - E_{\text{НОМО}}$, eV
ZnO	3.06	-
Zn ₄₉ O ₅₀ Al	3.02	3.84
Zn ₁₇ O ₁₈ Al	3.01	4.53

Оптичні властивості плівок ZnO, допованих алюмінієм. Зі спектрів пропускання видно, що всі плівки після допування алюмінієм володіють гарною прозорістю (рис. 3.21). Спостережувані осциляції пов'язані з інтерференційними ефектами та підтверджують гладку поверхню плівок [135]. Найкращі значення прозорості для плівки AZO(ваг. 1% Al) становлять 90.7 ± 0.5 % на довжині хвилі 525 ± 2 нм, для AZO(ваг. 2% Al) — 90.3 ± 0.5 % на довжині хвилі 602 ± 2 нм, для AZO(ваг. 3% Al) — 85.2 ± 0.5 % на довжині хвилі 650 нм. Мінімуми пропускання для областей у видимому світлі спостерігаються на довжинах хвиль 435 ± 2 нм зі значенням 72.5 ± 0.5 % для зразка AZO(ваг. 1% Al), 487 ± 2 нм зі значенням 80.6 ± 0.5 % для зразка AZO(ваг. 2% Al), та 525 ± 2 нм зі значенням 74.6 ± 0.5 % для зразка AZO(ваг. 3% Al).

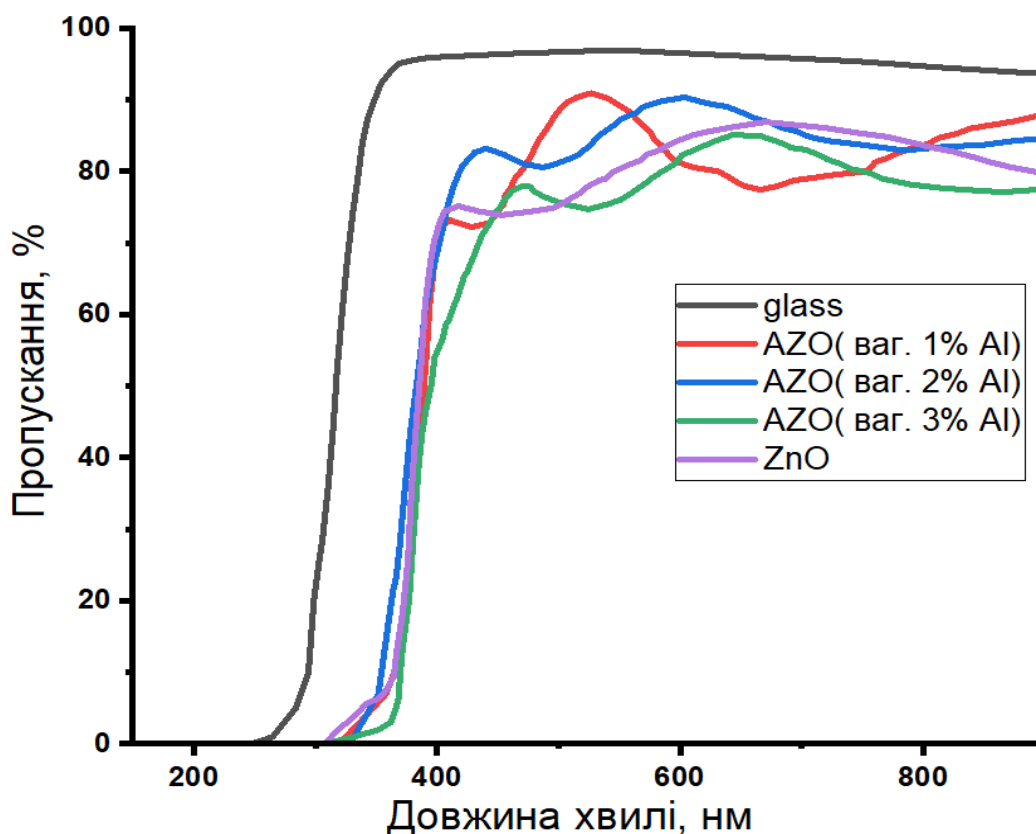


Рис. 3.21 Спектри пропускання плівок ZnO, допованих алюмінієм, отриманих при потужності 100 Вт.

Спектри пропускання для плівок AZO(ваг. 1-2% Al), отриманих за потужності радіочастотного магнетронного нанесення 120 Вт, зображені на рисунку 3.22 а). Після допування алюмінієм спостерігається збільшення прозорості в порівнянні з недопованими плівками ZnO. Найкраще значення прозорості спостерігається для плівки AZO(ваг. 1% Al), зі значеннями 92 %, 90.6 % та 84.7 % на довжинах хвиль 957 нм, 644 нм та 505 нм відповідно. Найбільші значення прозорості для зразка AZO(ваг. 2% Al) становлять 88.4 %, 89.2 % та 83.4 % на довжинах хвиль 883 нм, 601 нм та 494 нм відповідно. Найкраще значення прозорості для зразка AZO(ваг. 1% Al) пов'язане з найбільшим розміром нанокластерів на поверхні плівок у даній серії зразків, що пов'язано зі зменшенням розсіювання світла на межах між стовпцями. Методом Таука було визначене значення забороненої зони, яке становило 3.29 еВ та 3.39 еВ для зразків AZO(ваг. 1% Al) та AZO(ваг. 2% Al) відповідно (рис. 3.22 б).

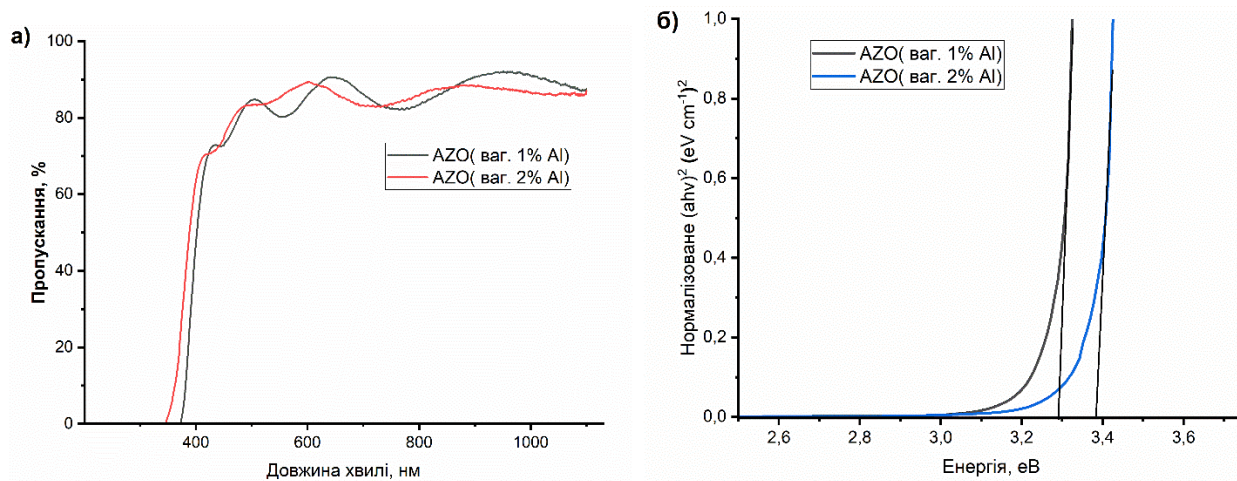


Рис. 3.22 а) спектри пропускання плівок ZnO допованих алюмінієм отриманих при потужності 120 Вт. б) Визначення забороненої зони методом Таука.

Для даних плівок також були визначені коефіцієнти заломлення. Для зразка AZO(ваг. 1% Al) показники заломлення становили 1.832 та 1.787 на довжинах хвиль 450 ± 2 нм та 560 ± 2 нм відповідно. За допомогою формули 3.2 була обрахована товщина плівки, яка становила 568 нм, а товщина плівки, знайдена методом СЕМ, дорівнювала 480 нм. Для зразка AZO(ваг. 2% Al) відповідні значення показника заломлення дорівнювали 1.724 та 1.570 на довжинах хвиль 441 ± 2 нм та 534 ± 2 нм, а обрахована товщина плівки становила 511 нм.

Електрофізичні властивості тонких плівок ZnO, допованих алюмінієм.

Для зразка AZO(ваг. 2% Al) були отримані температурні залежності ρ_s чотирьохточковим методом та в конфігурації ВДП (рис. 3.23). В обох випадках із підвищенням температури спостерігається зменшення електричного опору, що демонструє напівпровідникову поведінку. Враховуючи товщину плівки у 485 нм, стає можливим визначити питомий опір даних плівок. За кімнатної температури питомий опір у чотирьохточковій конфігурації становив $4.46 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, а у конфігурації ван дер Пау $5.87 \cdot 10^{-1}$ Ом·см. Базуючись на даних значеннях питомого опору та враховуючи прозорість даних плівок, можна рекомендувати їх використання в якості електронного транспортного шару у сонячних комірках та в якості прозорих провідних електродів.

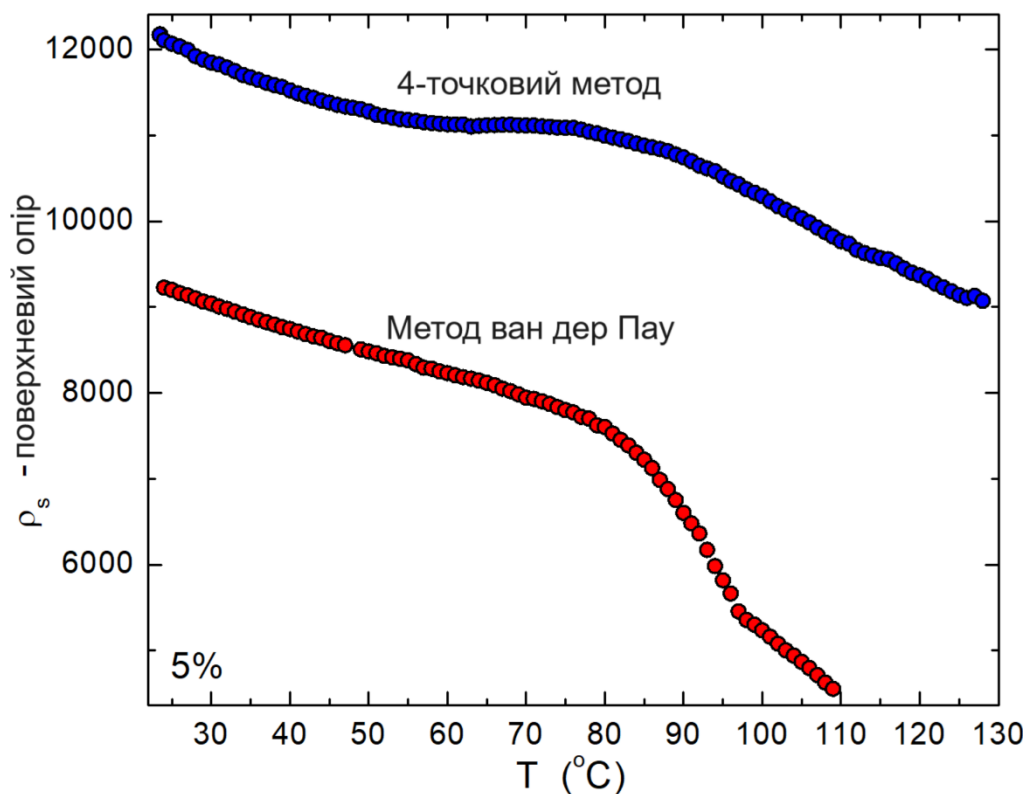


Рис. 3.23 Температурні залежності електроопору зразка AZO(ваг. 2% Al), отриманого при потужності 120 Вт.

3.3 Модифікація алюмінієм морфологічних, оптичних властивостей та електронної будови тонких плівок ZnO

Морфологічні особливості плівок ZnO модифікованих алюмінієм. При порівнянні морфології зразків ZnO та AZO2 можна помітити збільшення дисперсії за розміром частинок для зразка AZO2. Плівкам AZO2 притаманні зерна з довжиною більшою за 50.0 нм (рис. 3.24), виділені ділянки на рисунку), а також значне збільшення кількості дрібних нанозерен із розмірами меншими за 35.0 нм. Незважаючи на те, що спостерігаються поодинокі великі зерна, за рахунок великої кількості дрібних зерен середній розмір нанозерна рівний 29.3 ± 10.2 нм, що менше, ніж для зразка ZnO.

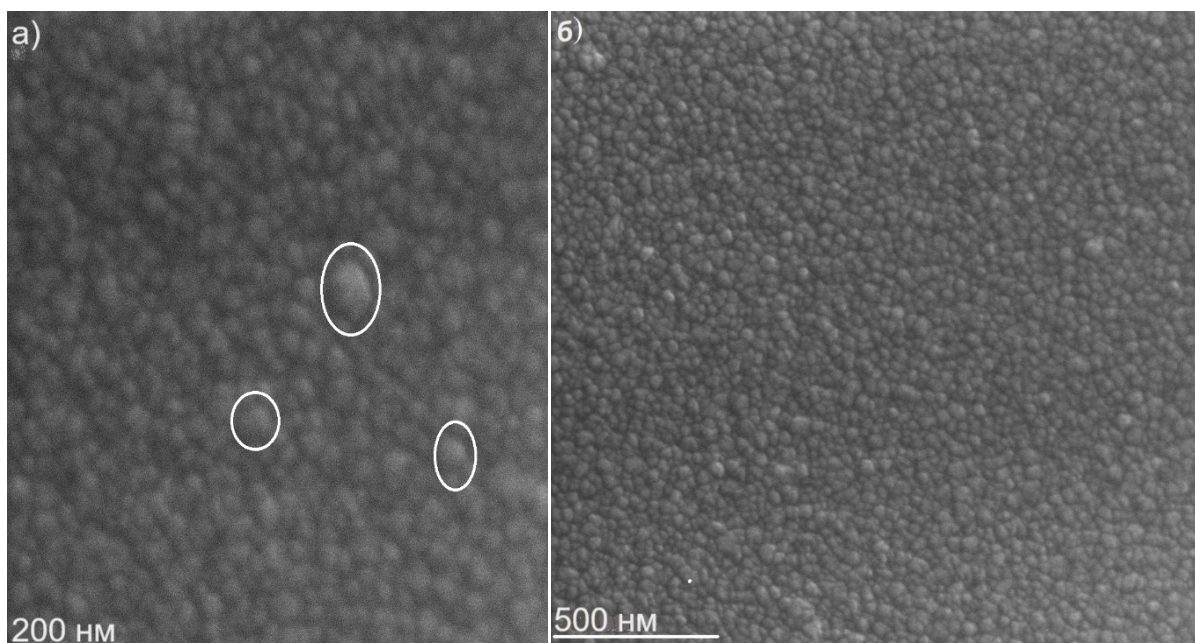


Рис. 3.24 СЕМ-зображення поверхні плівки AZO2.

Цікаве зображення зруйнованої плівки під кутом вдалося отримати за допомогою методу СЕМ (рис. 3.25). З даного зображення чітко видно, як стовпці, в напрямку яких росте плівка, переходять у зерна круглої форми, які спостерігаються на поверхні плівки. Отже, з цього факту випливає, що морфологічні особливості поверхні, які ми спостерігаємо, починають формуватися вже на початкових етапах росту плівки, тобто на стадіях нуклеації. На початкових етапах нанесення плівок іони та атоми, які наносяться за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення, починають збиратися разом на поверхні скляної підкладки та утворюють перші кристалічні або аморфні зерна. В подальшому, в процесі нуклеації, визначається їх розмір та відповідна орієнтація або текстурованість. Після завершення етапу нуклеації ріст плівок відбувається у стовпчастій формі. За рахунок того, що ріст у напрямку певних кристалічних осей є більш вигідним, ніж у напрямку інших, спостерігається саме стовпчастий ріст. Також, враховуючи, що деякі атоми можуть приєднуватися до інших кристалічних осей, при збільшенні товщини плівки може спостерігатися збільшення розміру кластерів на поверхні. Паралельно під час цього процесу може спостерігатися злиття деяких стовпців, за рахунок чого деякі стовпці

зливаються в один і в результаті на поверхні утворюються зерна еліпсоподібної форми.

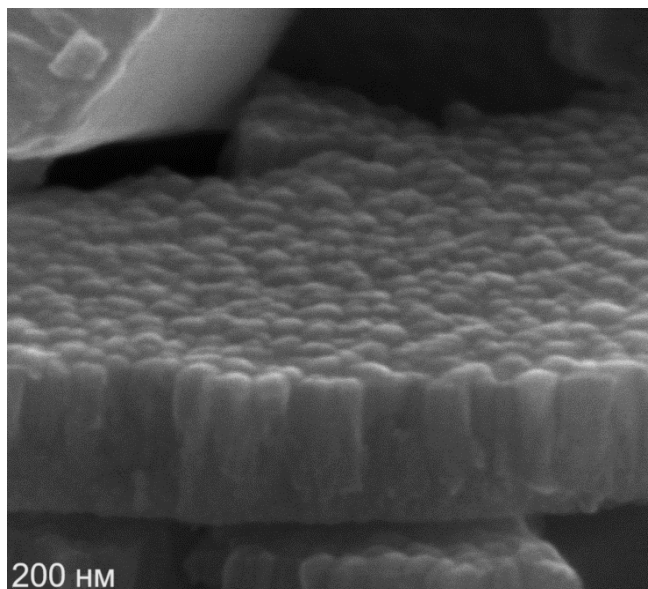


Рис. 3.25 СЕМ-зображення зруйнованої плівки AZO2 під кутом.

При подальшому збільшенні кількості алюмінію при синтезі спостерігається збільшення розміру зерен при порівнянні зразків AZO2 та AZO4 (рис. 3.26). Також спостерігається зменшення дисперсії за розміром зерен, що може свідчити про більш однорідну морфологію поверхні. Середній розмір зерен дорівнює 43.9 ± 7.4 нм.

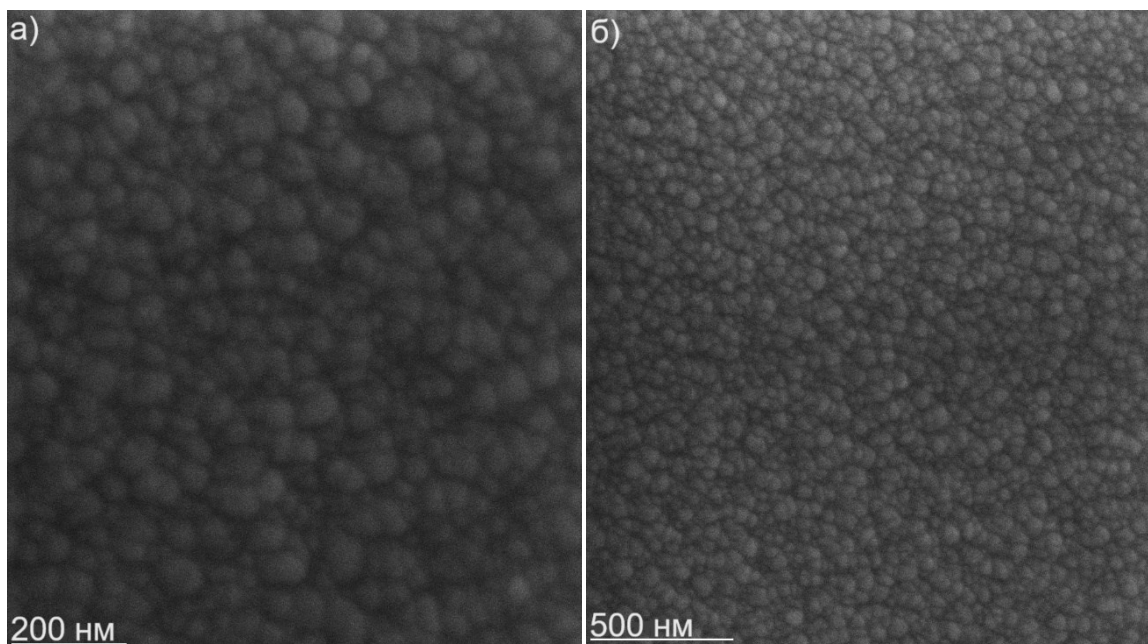


Рис. 3.26 СЕМ-зображення поверхні плівки AZO4: а) 1*1 мкм; б) 2*2 мкм.

У зв'язку з поганою провідністю зразка AZO9, перед початком сканування на поверхню плівки заради покращення провідності було нанесено 15 нм кобальту. Таким чином, важко прослідкувати детальні зміни (рис. 3.27), однак, все ще можна зауважити схожі морфологічні особливості, як у попередніх зразках.

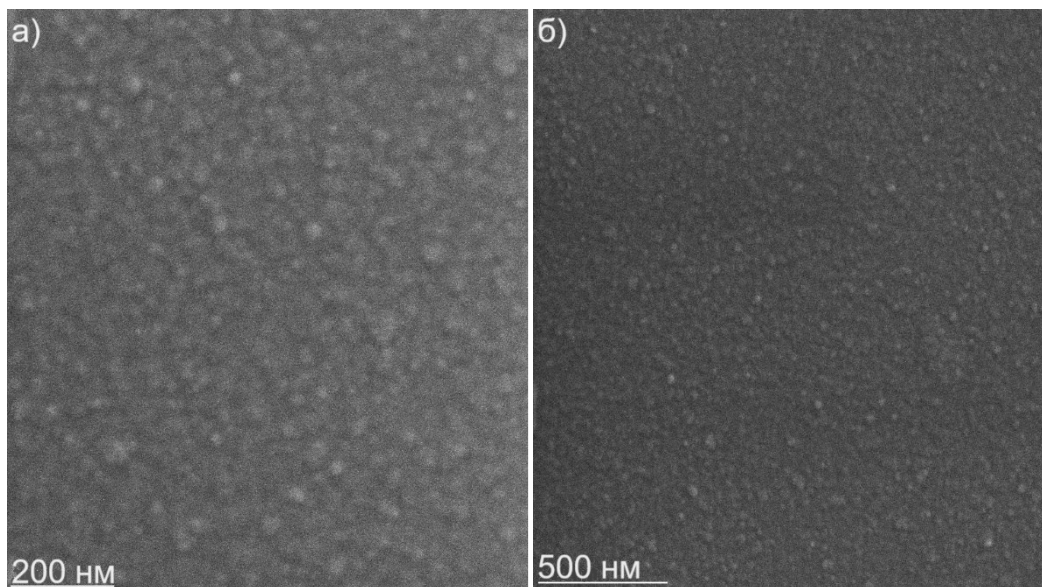


Рис 3.27 СЕМ-зображення поверхні плівки AZO9, після нанесення 15 нм кобальту для покращення провідності: а) 1*1 мкм; б) 2* 2 мкм.

З рисунку 3.28 легко помітити, що товщина синтезованих плівок зменшилась у порівнянні з плівкою ZnO (рис. 3.5). Для всіх зразків

спостерігається збереження стовпчастого росту. У зв'язку з погіршенням провідності для зразку AZO9 чіткість стовпців на рисунку 3.28 розмивається, що ускладнює їх ідентифікацію. З зображень поперечного перерізу товщини плівок становили 202.0 ± 3.2 нм, 211.0 ± 3.8 нм та 213.0 ± 2.9 нм для зразків AZO2, AZO4 та AZO9 відповідно.

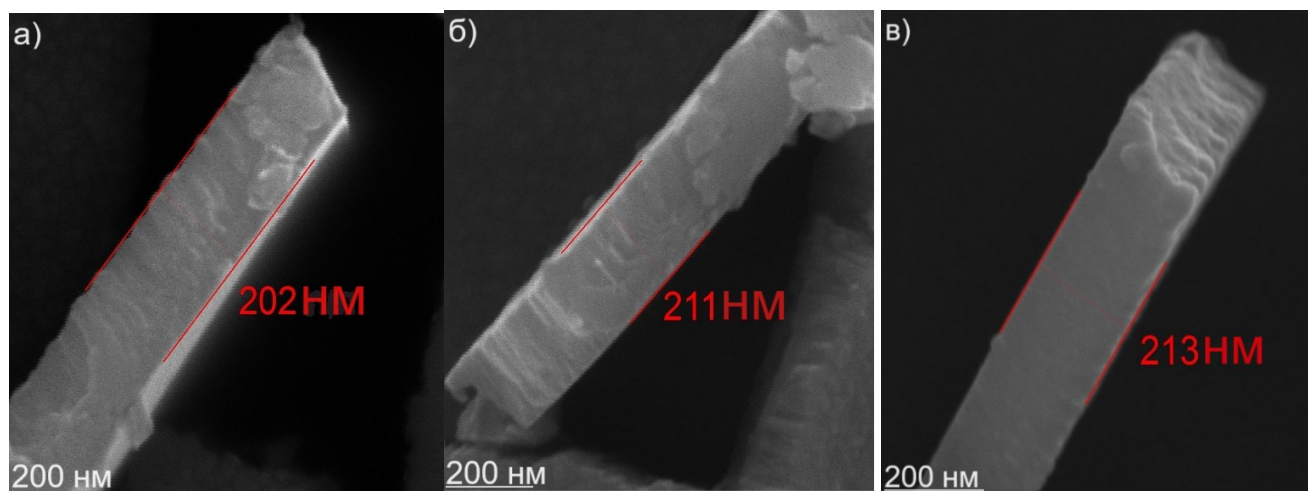


Рис. 3.28. СЕМ-зображення поперечного перерізу плівок. а) AZO2; б) AZO4; в) AZO9.

Хімічний склад та електронна будова плівок ZnO модифікованих алюмінієм. Методом РФС було проведено кількісний хімічний аналіз тонких плівок ZnO, які були модифіковані алюмінієм за допомогою розміщення алюмінієвих пластинок (таблиця 3.4). У зв'язку з малим значенням перерізу фотоіонізації для алюмінію для зразків AZO2 та AZO4 не спостерігалось характеристичних РФС-пиків алюмінію. Однак, з наведених даних для зразку AZO9 можна помітити, що відносний кількісний вміст алюмінію у плівках має більше значення, ніж відносна площа алюмінієвих пластинок при синтезі тонких плівок ZnO.

Таблиця 3.4 Кількісний хімічний аналіз методом РФС.

Зразок	Елемент	Zn(ат,%)	O(ат, %)	Al(ат,%)
	ZnO	47.5±2.3	52.5± 2.7	-
	AZO2	49.0±2.5	51.0±2.6	?
	AZO4	48.2±2.4	51.8±2.6	?
	AZO9	31.6± 1.6	44.8±2.2	22.6±1.1

При модифікаціях алюмінієм у більших концентраціях спостерігається енергетичний зсув спектру $O1s$ у сторону менших енергій зв'язку [138] (рис. 3.29). Так, наприклад, прослідковується зсув піку, який відповідає за іони O^{2-} у матриці ZnO з 529.7 еВ до 528.8 еВ при збільшенні концентрації алюмінію. Враховуючи, що ступінь окиснення алюмінію зазвичай $3+$, а у цинку $2+$, то зсув у бік менших енергій зв'язку може бути пояснений збільшенням електронної густини на атомах кисню після допування алюмінієм (рис 3.44). Також з підвищенням концентрації алюмінію спостерігається збільшення інтенсивності піку, який відповідає за кисневі вакансії в матриці ZnO, що може свідчити про механізм формування кисневих вакансій за допомогою алюмінію. Зменшення високоенергетичного крила після допування алюмінієм в порівнянні зі зразком ZnO відповідає зменшенню кількості адсорбованих видів кисню на поверхні.

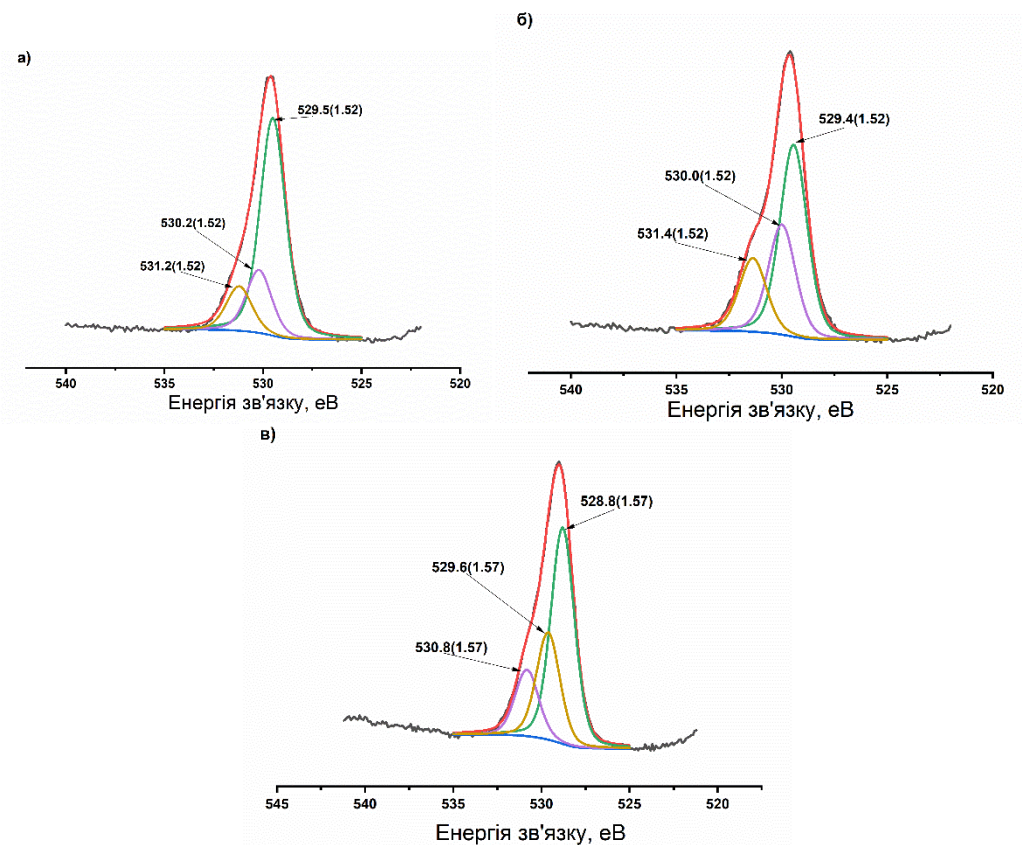


Рис. 3.29 РФС-спектри O1s плівок, модифікованих алюмінієм: а) AZO2; б) AZO4; в) AZO9.

На рис. 3.30 наведено зображення РФС-спектрів основних рівнів Zn $2p_{3/2}$ для тонких плівок ZnO, модифікованих алюмінієм. Враховуючи роздільну здатність рентгенівського спектрометру в 0.1 eV, значення енергетичних зсувів для піків Zn $2p_{3/2}$ лежать у межах похибки та не пов'язані з модифікацією алюмінієм. Симетрична форма піків вказує на те, що після модифікації алюмінієм цинк залишається в повністю окисненому стані. Отже, навіть при значних модифікаціях алюмінієм хімічне оточення цинку залишається незмінним. Цікавим є зменшення ПШПВ (таблиця 3.5) після допудвання алюмінієм. Враховуючи, що всі параметри при отриманні спектрів залишалися аналогічними, то зменшення ПШПВ може бути пояснене збільшенням часу життя збудженого стану з діркою на рівні Zn $2p_{3/2}$ або зменшенням кількості дефектів з цинком.

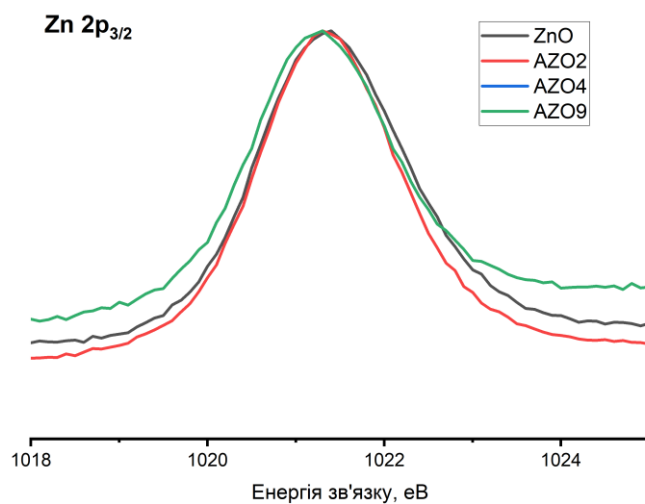


Рис. 3.30 РФС-спектри $\text{Zn } 2p_{3/2}$ тонких плівок, модифікованих алюмінієм.

Таблиця 3.5 Енергія зв'язку та ПШПВ рівня $\text{Zn } 2p_{3/2}$.

Зразок	Енергія зв'язку, еВ	ПШПВ, еВ
ZnO	1021.4	1.96
AZO2	1021.4	1.88
AZO4	1021.3	1.87
AZO9	1021.4	1.88

Цікаво, що після модифікації алюмінієм у більш високих концентраціях спостерігається незначне зменшення інтенсивності спектру у валентній зоні з 2.0 до 5.0 еВ (рис. 3.31). При детальному аналізі можна помітити незначне уширення піку з центром на 9.2 ± 0.1 еВ для зразка AZO2.

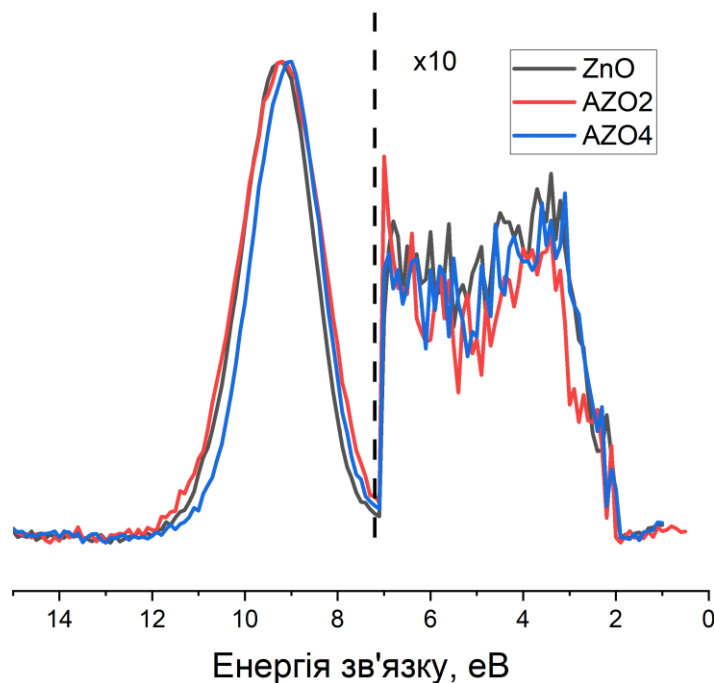


Рис. 3.31 РФС-спектри валентної зони тонких плівок: ZnO, AZO2 та AZO4.

Завдяки багатоелектронним ефектам при отриманні РФС спектру стає можливим визначити ширину забороненої зони [139]. Знаходження значення забороненої зони здійснюється за рахунок визначення різниці між початком непружної втрати енергії електронів, які вилітають з остовних рівнів, та центром піку даного остовного рівня (рис. 3.32). Електронний фон був лінійно екстрапольований. У нашому випадку, враховуючи не повністю гладкий фон, було визначено максимальне та мінімальне значення енергії забороненої зони. Тобто, $E_{gmin} = 1025.0 - 1021.4 = 3.6$ еВ - мінімальне значення забороненої зони, $E_{gmax} = 1026.1 - 1021.4 = 4.7$ еВ - максимальне значення забороненої зони, тобто інтервал з 3.6-4.7 еВ є інтервалом, у якому лежить значення забороненої зони зразка AZO9. Середнє значення в цьому інтервалі рівне $(3.6 + 4.7) / 2 = 4.15$ еВ, що досить близько до значення забороненої зони, визначеної за допомогою методу Таука, яке рівне 4.0 еВ. Відмінність у значенні забороненої зони можна зрозуміти, якщо взяти до уваги, що під час отримання РФС-спектрів атоми знаходяться у збудженому стані з діркою на остовному рівні. Тобто, враховуючи даний ефект, атом знаходиться в нестационарному стані, за рахунок чого його електронна будова дещо відрізняється від тієї, яка йому притаманна у стані спокою. Внаслідок

цього явища і спостерігається відмінність між значеннями забороненої зони, виміряної за допомогою методу РФС і методу Таука.

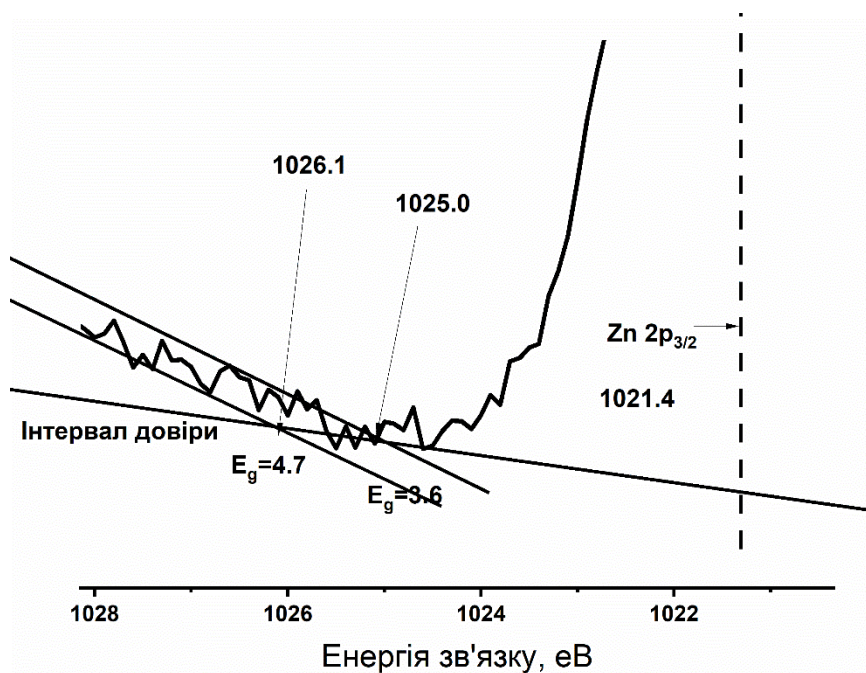


Рис.3.32 Визначення ширини забороненої зони з РФС-спектру $Zn\ 2p_{3/2}$ для зразку AZO9.

Оптичні властивості плівок ZnO , модифікованих алюмінієм. З рисунку 3.33 а) видно значне зростання прозорості плівок ZnO після їх модифікації алюмінієм. Також спостерігається зсув краю поглинання в ультрафіолетову область з підвищенням концентрації алюмінію, що свідчить про зміну ширини забороненої зони. Найкращі значення прозорості для зразку AZO2 становить $93.3 \pm 0.5\%$ на довжині хвилі 612 ± 2 нм. Для зразку AZO4 найбільша прозорість становить $92.8 \pm 0.5\%$ на довжині хвилі 791 ± 2 нм, а для зразку AZO9 — $92.8 \pm 0.5\%$ на довжині хвилі 585 ± 2 нм. Методом Таука (рис. 3.33 б) була визначена заборонена зона, яка збільшується з підвищенням концентрації алюмінію завдяки ефекту Берштейна-Мосса [17, 18]. Модифікація алюмінієм дозволяє ефективно регулювати як прозорість, так і значення забороненої зони, що може бути корисним для використання цих плівок у пристроях, де потрібен захист від ультрафіолетового випромінювання.

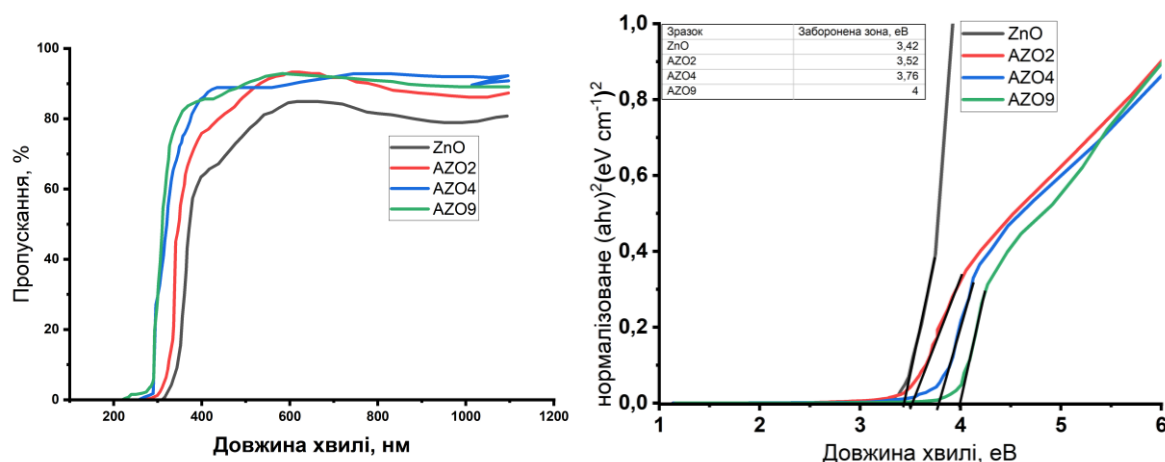


Рис. 3.33 а) Спектри пропускання плівок, модифікованих алюмінієм. б) Визначення ширини забороненої зони методом Таука.

3.4 Вплив галію та потужності магнетронного нанесення на морфологічні, оптичні властивості та електронну будову тонких плівок ZnO.

Морфологічні особливості тонких плівок ZnO, допованих галієм. На рисунку 3.34 зображено морфологію плівки ZnO після її допування галієм. При порівнянні з вихідним зразком ZnO (рис. 3.2) можна помітити збільшення розміру зерен. Також цікаво, що спостерігається зміна форми зерен з майже круглої для ZnO на переважно витягнуту овальну форму, яка нагадує тупу голку для зразку GZO отриманого при потужності 120 Вт. Середні поздовжні розміри зерен становлять 71.6 ± 17.8 нм, а поперечні — 39.0 ± 7.7 нм.

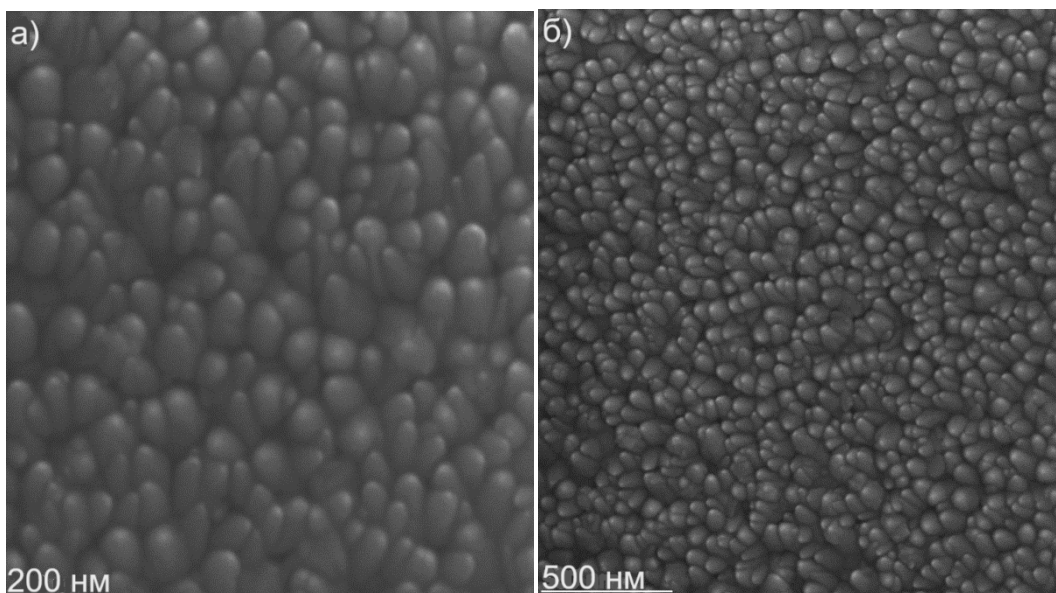


Рис. 3.34 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки GZO120w.

З рисунка 3.35 видно, що після допування галієм тонких плівок ZnO зберігається стовпчастий ріст, а отже, і текстурованість. Також з наведеного малюнка чітко видно, як ширина стовпів збільшується в процесі росту плівки. Легко помітно, як на верхній межі ці стовпці формують зерна на поверхні, з яких і складається спостережувана морфологія плівки.

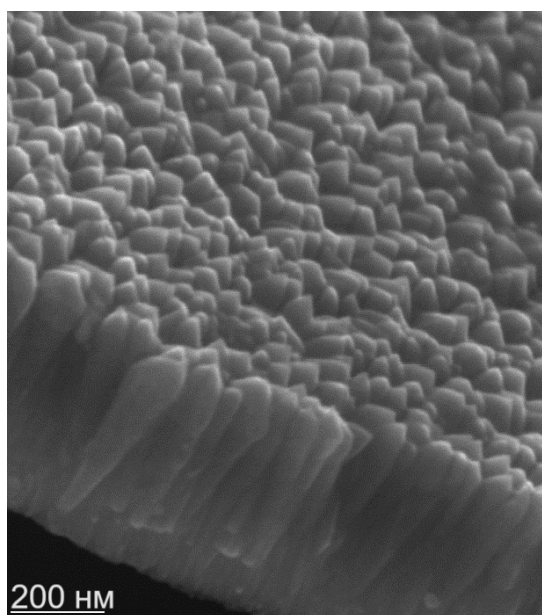


Рис. 3.35 СЕМ-зображення частини зруйнованої поверхні тонкої плівки GZO120w.

При збільшенні потужності магнетронного осадження спостерігається зменшення розміру зерен (рис 3.36). Цей ефект може бути пояснений з огляду на

те, що при збільшенні потужності магнетронного нанесення збільшується енергія адатомів які прибувають на поверхню, а також їх кількість. Після чого вони за рахунок поверхневої дифузії простіше знаходять вже утворені центри нуклеації та хімічно зв'язують з ними. За рахунок даного ефекту повинна збільшуватись швидкість нанесення плівок. Середній поздовжній розмір зерен становив 40.7 ± 5.5 нм, а поперечні 23.0 ± 3.7 нм, що майже у два рази менше ніж для тонкої плівки ZnO, допованої галієм, яка була отримана за потужності у 120 Вт.

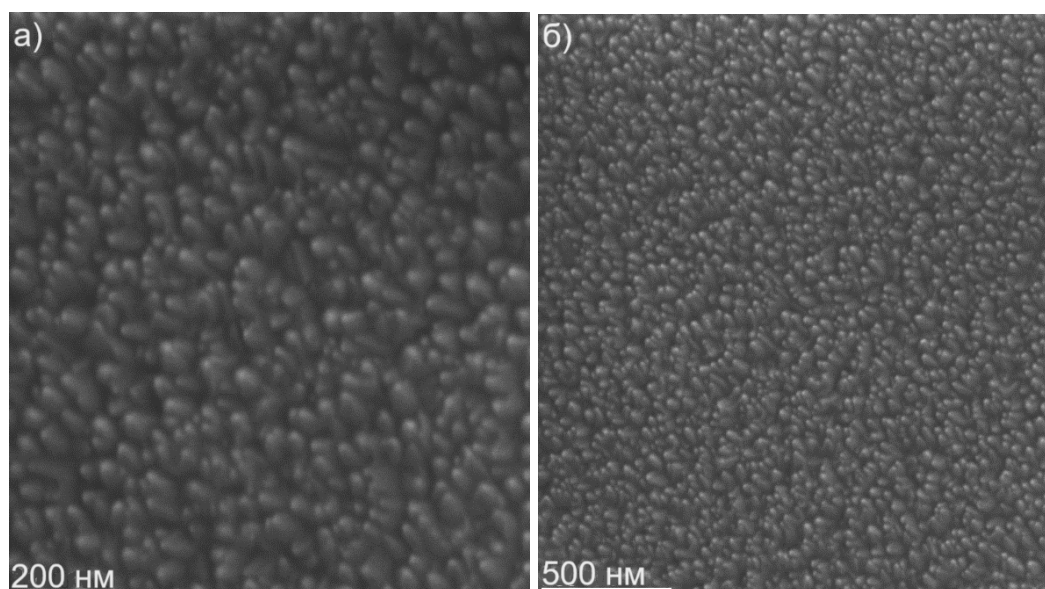


Рис. 3.36 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки GZO150w.

При подальшому збільшенні потужності магнетронного нанесення з 150 Вт до 200 Вт (рис. 3.37) не спостерігається значних змін у морфології плівки. Однак, на відміну від плівок, отриманих при потужності 150 Вт, іноді відзначається злиття деяких зерен. Визначені значення поздовжніх розмірів зерен становлять 47.7 ± 8.2 нм, а поперечних — 21.6 ± 4.9 нм.

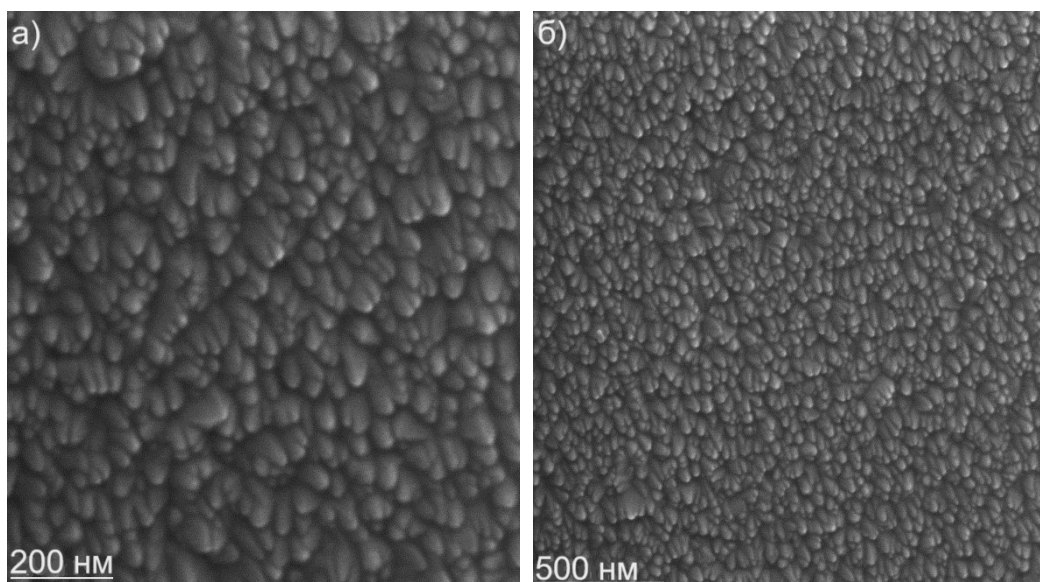


Рис 3.37 СЕМ-зображення поверхні тонкої плівки GZO200w.

Незалежно від потужності магнетронного нанесення стовпчастий ріст зберігається, що свідчить про значну текстурованість отриманих зразків (рис. 3.38). Також спостерігається збільшення висоти нанозерен у всіх плівках, допованих галієм, у порівнянні зі зразком ZnO. Це може вказувати на збільшення шорсткості поверхні. Даний ефект може бути корисним для сенсорів хімічних газів за рахунок збільшення загальної площі поверхні, однак може бути шкідливим для застосувань, де потрібні гладкі поверхні для мінімізації перехідного шару на інтерфейсі між різними матеріалами.

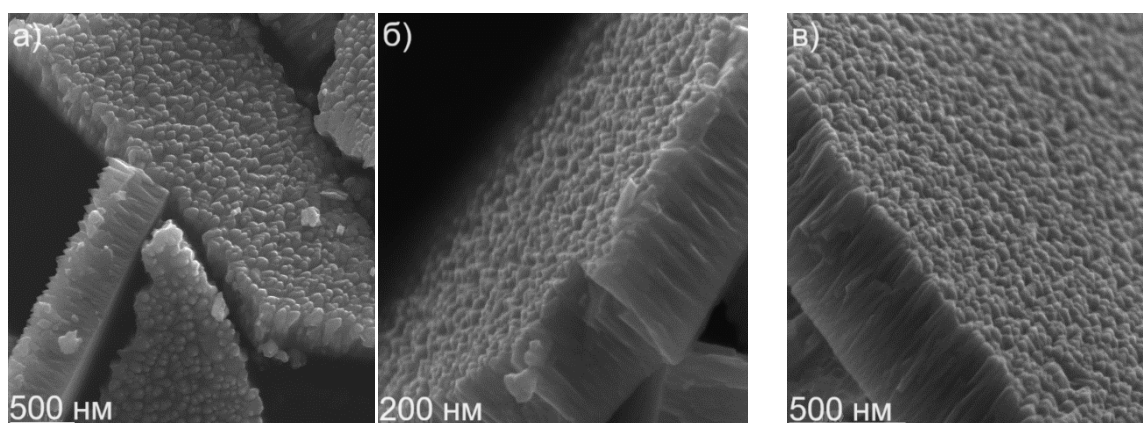


Рис. 3.38 СЕМ-зображення зруйнованих поверхонь тонких плівок: а) GZO120w; б) GZO150w; в) GZO200w.

На рисунку 3.39 зображено виміри товщини методом СЕМ. Якщо врахувати, що зразок GZO120w наносився протягом 60 хв, а зразок GZO200w — протягом 30

хв, і їх товщини становлять 508 нм та 497 нм відповідно, то можна зробити висновок про майже лінійну залежність швидкості напilenня від потужності при магнетронному нанесенні.

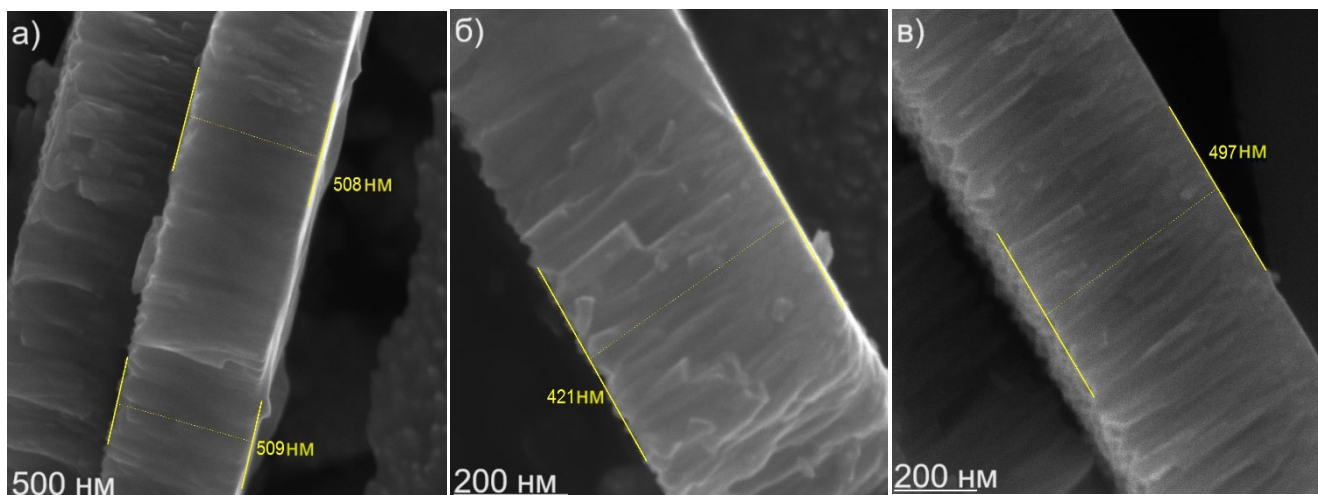


Рис. 3.39 Оцінка товщини плівок за допомогою сканів поперечного перерізу методом CEM: а)GZO100w; б)GZO150w; в) GZO200w.

Хімічний склад та електронна будова тонких плівок ZnO, допованих галієм. За допомогою методу рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії був проведений кількісний атомний хімічний аналіз (рис. 3.40). На рентгенівських енергодисперсійних спектрах присутні характеристичні піки для чотирьох елементів: кисню, вуглецю, цинку та галію. Однак, оскільки кількісний аналіз проводився на вуглецевому скотчі, вуглець був виключений, і кількісний аналіз був перенормований так, щоб сумарна кількість хімічних елементів дорівнювала 100 %. Кількісний атомний вміст галію виявився меншим, ніж у вихідному порошку, і становив 0.84 ат. %. Менший вміст кисню порівняно з цинком вказує на наявність кисневих вакансій.

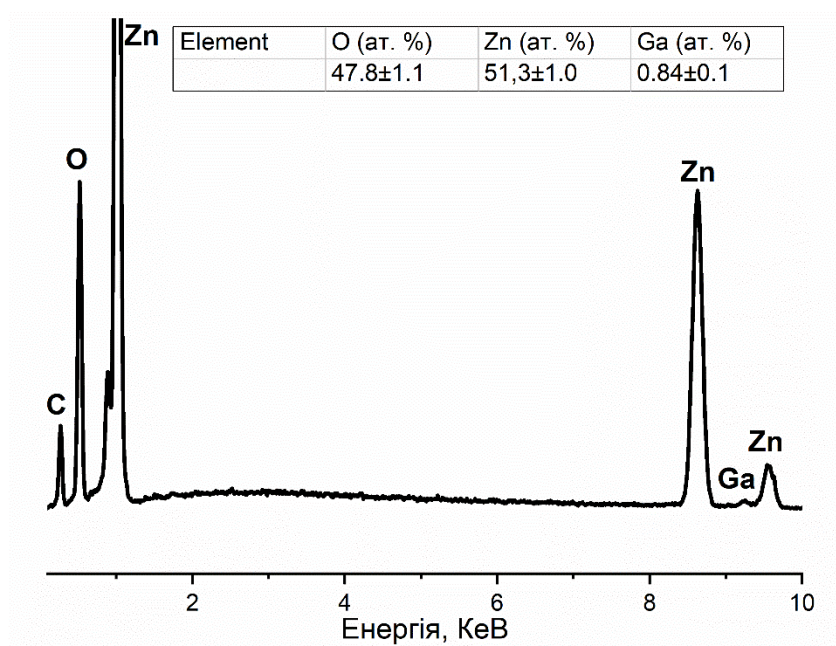


Рис. 3.40 Спектри енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії для зразку GZO120w.

При порівнянні спектру плівки ZnO та GZO, можна помітити незначне зменшення інтенсивності високоенергетичного крила на спектрі O 1s (рис. 3.41 а). Як і в попередніх випадках, це свідчить про зменшення кількості адсорбованих видів кисню на поверхні плівки. Враховуючи, що плівки, доповані галієм, володіють кращою електропровідністю порівняно з недопованими плівками ZnO [140], та беручи до уваги їх розвинену наноповерхню, їх можна було б використовувати як активну поверхню для сенсорів хімічних газів.

Після допування галієм не спостерігається змін у спектрі РФС Zn 2p (рис. 3.41 б). Отже, можна зробити висновок, що як допування алюмінієм, так і допування галієм не впливають ані на електронну густину біля атомів цинку, ані на їх найближче оточення в матриці ZnO.

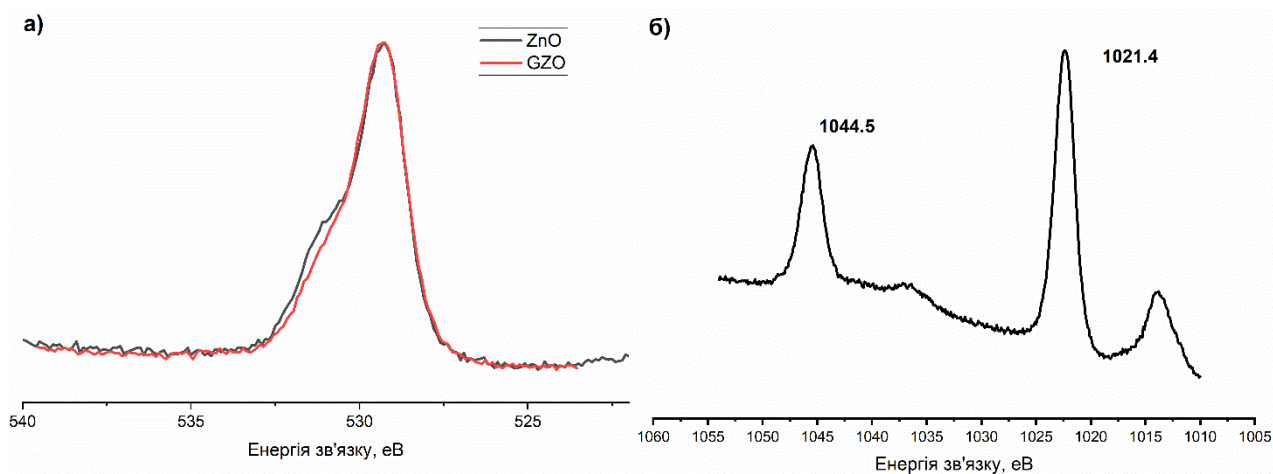


Рис. 3.41 РФС-спектри основних рівнів плівок ZnO та GZO120w: а) O 1s; б) Zn 2p.

Були отримані спектри валентної смуги плівок ZnO після допування галієм (рис. 3.42 а). При порівнянні зайнятої частини валентної смуги плівки ZnO та плівки GZO, не спостерігається значних змін. Після допування галієм спостерігається підняття рівня Фермі зі стелі валентної зони у випадку чистого ZnO до самих нижніх станів у зоні провідності (рис. 3.42 б). Враховуючи, що допування галієм є допуванням донорним типом домішок, зсув рівня Фермі може бути пояснений появою вільних електронів у зоні провідності. Виходячи з теоретичних розрахунків, значення забороненої зони зменшується при збільшенні концентрації галію (таблиця 3.6). Однак, через те, що найнижчі електронні рівні у зоні провідності вже зайняті, спостерігається збільшення значення забороненої зони. Як і у випадку з алюмінієм, спостерігається поява додаткових станів у проміжку валентної зони поблизу -5.0 eV.

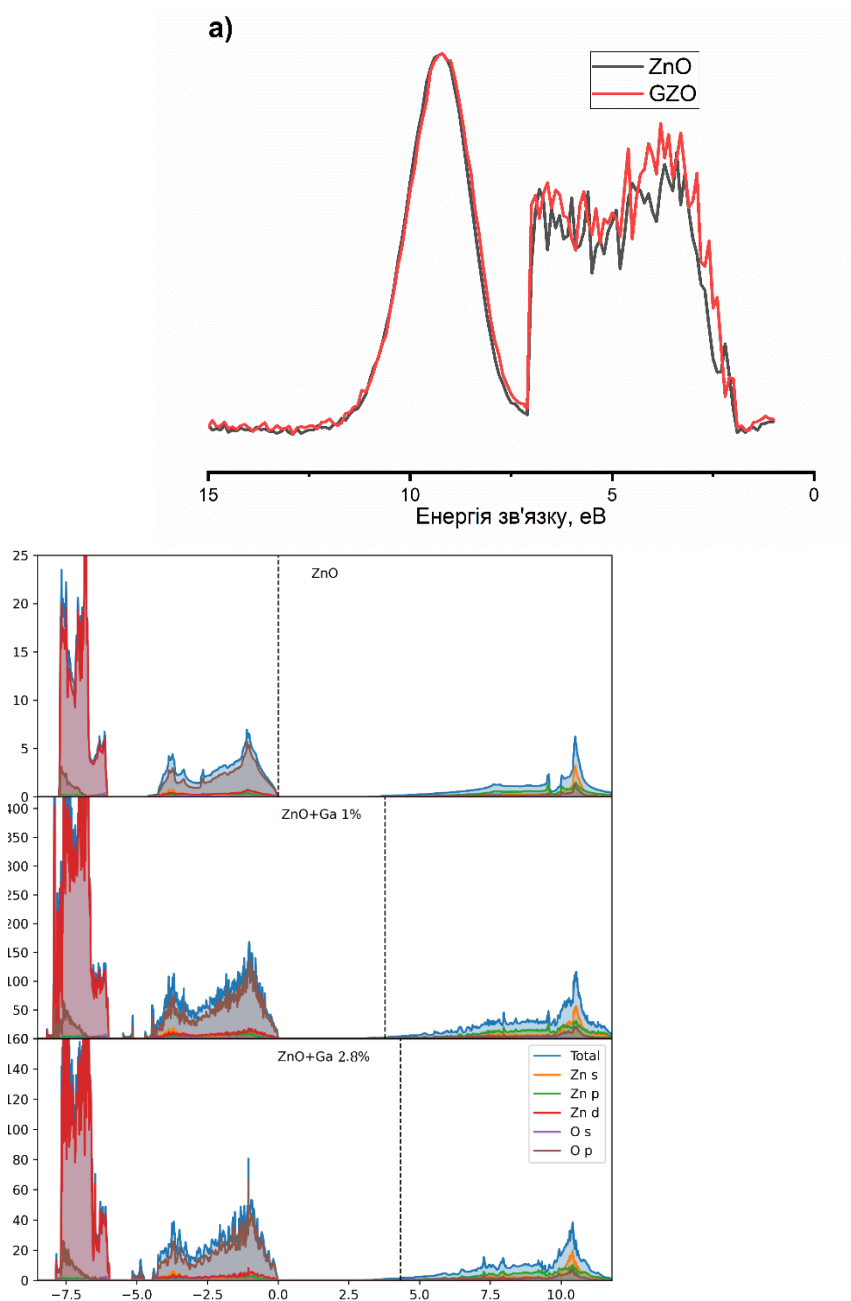


Рис. 3.42 а) РФС-спектр валентної смуги плівки GZO. б) Повна та парціальна густини станів сполук ZnO, $\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Ga}$, $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Ga}$. Валентна зона та зона провідності.

Таблиця 3.6 Заборонені зони та відстань від рівня Фермі до стелі валентної зони.

Суперкомірка	E_g , eV	$E_F - E_{\text{HOMO}}$, eV
ZnO	3.06	-
$\text{Zn}_{49}\text{O}_{50}\text{Ga}$	2.97	3.79
$\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Ga}$	2.9	4.32

Оптичні властивості тонких плівок ZnO, допованих галієм. Враховуючи важливість оптичних властивостей тонких плівок ZnO для прикладних застосувань, були отримані відповідні спектри пропускання (рис. 3.43). Всі плівки володіють гарною прозорістю, однак із підвищенням потужності магнетронного осадження спостерігається зменшення прозорості плівок у всьому видимому та близькому інфрачервоному діапазоні спектру. Найкраще значення прозорості, 92.8 ± 0.5 %, спостерігалось для плівки, отриманої при потужності 120 Вт, на довжині хвилі 665 ± 2 нм. При збільшенні потужності до 150 Вт спостерігалось зменшення максимальної прозорості до 87.0 ± 0.5 % на довжині хвилі 603 ± 2 нм. При нанесенні плівок при потужності 200 Вт спостерігалися найменші значення максимальної прозорості, рівні 83.5 ± 0.5 % на довжині хвилі 701 ± 2 нм. Зменшення прозорості може бути пояснене більшою кількістю оптично-чутливих дефектів при нанесенні плівок за більшої потужності. Ще однією причиною зменшення прозорості може бути збільшення енергії прибуваючих адатомів на підкладку під час синтезу, що призводить до пошкодження вже нанесених шарів і збільшення кількості дефектів. Також при збільшенні потужності нанесення спостерігається зміна значення ширини забороненої зони з 3.20 еВ для ZnO до 3.22, 3.13 та 3.00 еВ для плівок, отриманих при потужностях 120, 150 та 200 Вт відповідно.

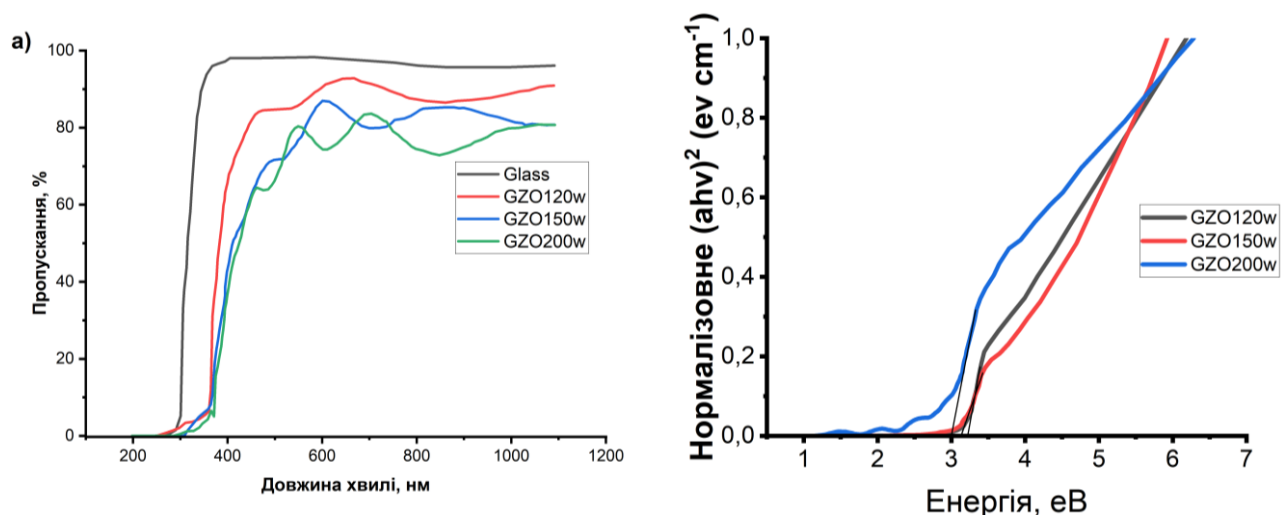


Рис. 3.43 а) Спектри пропускання тонких плівок ZnO, допованих галієм, отриманих за різних потужностей магнетронного нанесення. б) виміри забороненої зони методом Таука.

3.5 Міжатомні відстані у модельних кристалах

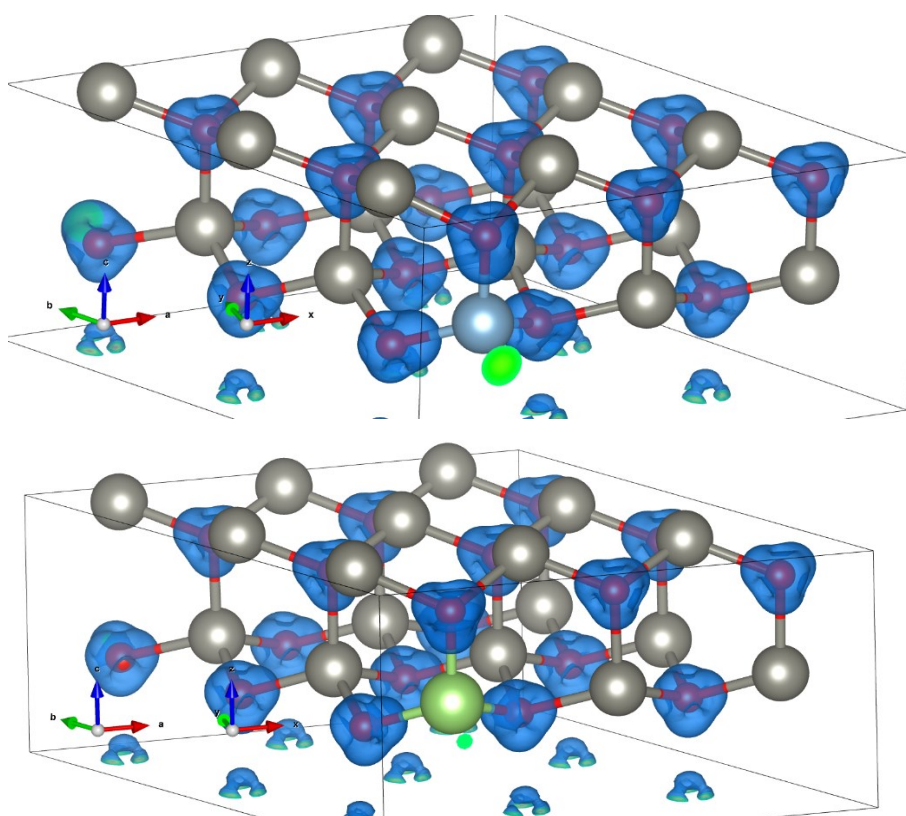


Рис. 3.44 Зображення модельного кристалу: а) $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Al}$; б) $\text{Zn}_{17}\text{O}_{18}\text{Ga}$.

На рис. 3.44 наведено візуалізацію надлишкової електронної густини, визначеної як різниця між густиною заряду в кристалі та на ізольованому атомі. Можна спостерігати, як хмара густини заряду навколо йонів O^{2-} асиметрично видовжена у бік донорної домішки, що демонструє відбирання киснем надлишкового заряду з йонів Al^{3+} та Ga^{3+} у порівнянні з йонами Zn^{2+} .

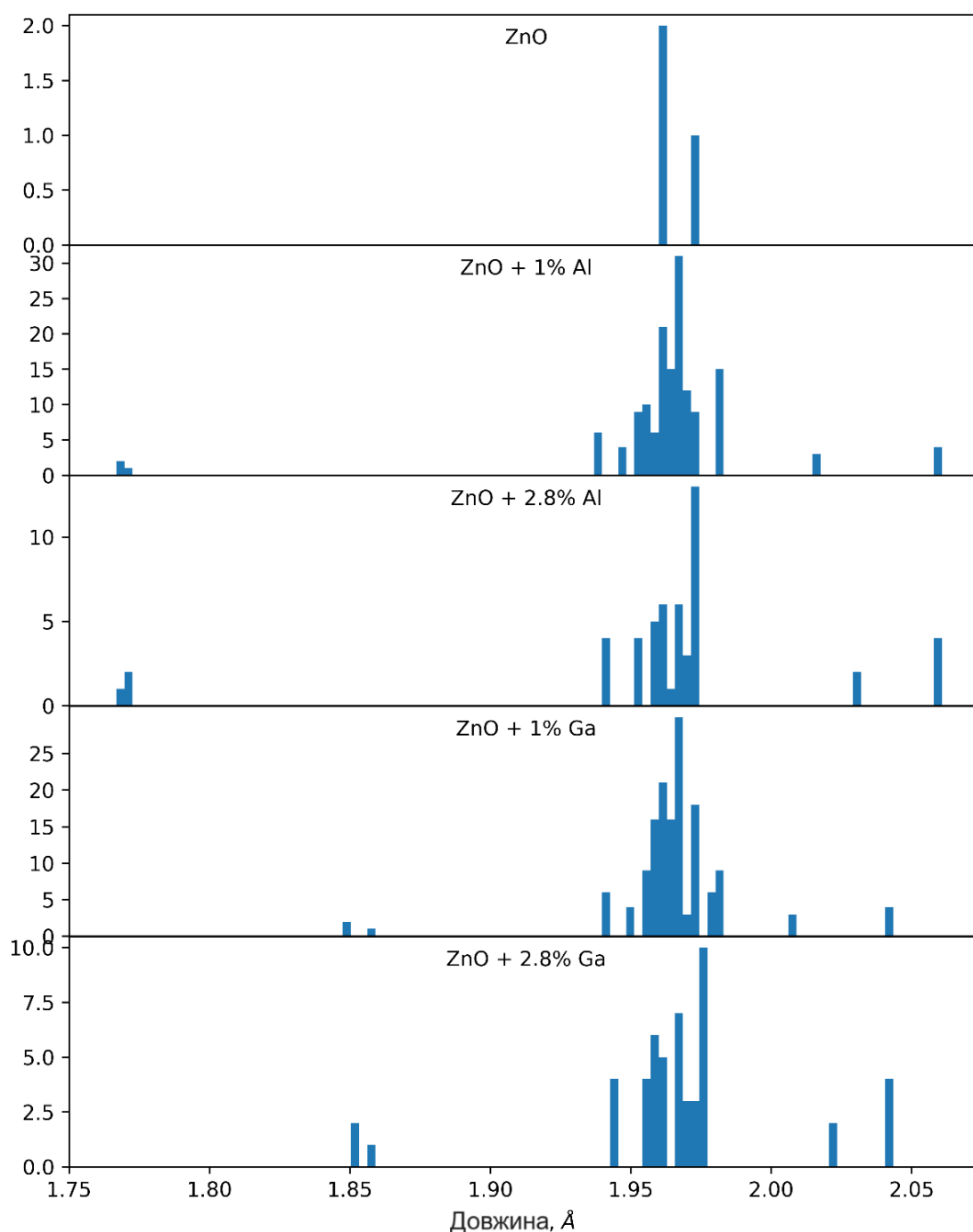


Рис. 3.45 Міжатомні відстані метал-кисень у модельних кристалах.

Гістограма (Рис. 3.45) ілюструє викривлення кристалічної структури ZnO при внесенні домішок. Чистий ZnO має два типи зв'язку Zn-O: у площині (1.962 Å) та вздовж вісі c (1.973 Å). Натомість внесення домішок спричиняє численні структурні зсуви, що поширюються по структурі. Укорочені зв'язки (порядка 1.75 Å для «алюмінієвих» зразків та 1.84 Å для «галієвих») – це безпосередньо зв'язки

Al-O та Ga-O, відповідно. Подовжені зв'язки (більше за 2 Å) є зв'язками з киснем атомів цинку, що є найближчими до домішки. Ці зв'язки подовжуються за рахунок того, що дані атоми кисню зміщуються ближче до атома домішки. Між тим, вищевказані типи викривлень є більш суттєвими для «алюмінієвих» сполук за рахунок більшої різниці у йонних радіусах Zn та Al, з яких Al є суттєво меншим.

Висновки до 3 розділу

1. Встановлено, що морфологічні характеристики поверхні плівок ZnO мають суттєву залежність від концентрації допанта та густини потоку при отриманні плівок. Так при допуванні Al починаючи з ~0.2 ат. % спостерігається коалесценція зерен. При збільшенні концентрації Al до 0.5 ат. % відзначається значне збільшення розміру зерен до ~100 нм. Подальше збільшення концентрації Al до 0.8 ат. % не супроводжується ростом розміру зерен. Збільшення величини потоку частинок підчас осадження для недопованих плівок ZnO призводить до “коалесценції” зерен.
2. Для всіх складів плівок спостерігається текстурований ріст плівок вздовж вісі c з малим відхиленням від нормалі до поверхні плівки. Стовпчастий характер росту нанокристалів однозначно вказує на те, що морфологічні особливості тонких плівок ZnO формуються ще на етапі нуклеації. Методом високо вакуумної зондової тунельної мікроскопії з атомною роздільною здатністю виявлено, що нанозерна плівки в свою чергу складаються з більш дрібних утворень розмірами 4-6 нм.
3. Модифікація плівок ZnO атомами Al та Ga до ~0.8 ат. % не приводить до суттєвої зміни енергетичного балансу атомів цинку. Не спостерігається помітних змін в енергії зв'язку Zn $2p_{3/2}$ та Zn $2p_{1/2}$ електронів, а також у значеннях спин-орбітального розщеплення. Спостерігається зменшення інтенсивності піків РФС-спектру O $1s$ зі сторони більших енергій зв'язку. Таке зменшення інтенсивності пояснюється зменшенням кількості адсорбованих атомів кисню на поверхні. Останній ефект менш виражений для випадку

допування Ga. При модифікації тонких плівок ZnO алюмінієм спостерігається зменшення енергії зв'язку піку O $1s$, що пояснюється збільшенням електронної густини на атомах кисню через більшу кількість валентних електронів у алюмінію порівняно з цинком.

4. Допування Al та Ga супроводжується зсувом рівня Фермі зі стелі валентної зони у зону провідності. (ефект Бурштейна-Мосса). Окрім того, спостерігається поява додаткових станів у валентній зоні в околі -5.0 eV. Ці стани утворені O $2p$ та Zn $3d$ орбіталями і виникають через збільшення гібридизації, що супроводжується зміною параметрів решітки біля домішкового атому.
5. При збільшенні густини потоку при нанесенні шляхом зміни потужності магнетрона спостерігається зменшення оптичної прозорості, що пов'язано зі зменшенням розміру зерен на поверхні. Зменшення розміру зерен корелює зі зменшенням ширини забороненої зони.

РОЗДІЛ 4. ПЕРСПЕКТИВНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

4.1 Композитні тонкі плівки на основі ZnO та гідроксиапатиту

Було досліджено вплив заміщень $(\text{XO}_4)^{3-}$ тетраедричного аніону в структурі апатиту на значення забороненої зони [141], та відповідні значення наведені у таблиці 4.1. Було показано, що за допомогою заміщень у аніонній підґратці можна змінювати значення забороненої зони. На рисунку 4.1 а) наведені відповідні спектри поглинання порошків, а на рисунку 4.1 б) виміри забороненої зони методом Таука.

Таблиця 4.1 значення ширини забороненої зони у досліджуваних сполуках.

Сполука	E_g , eV (Експеримент)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	5.9 [13]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	5.6 [13]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5.2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_5(\text{OH})_2$	4.2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_5\text{F}_2$	4.4
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{VO}_4)_5\text{Cl}_2$	4.2

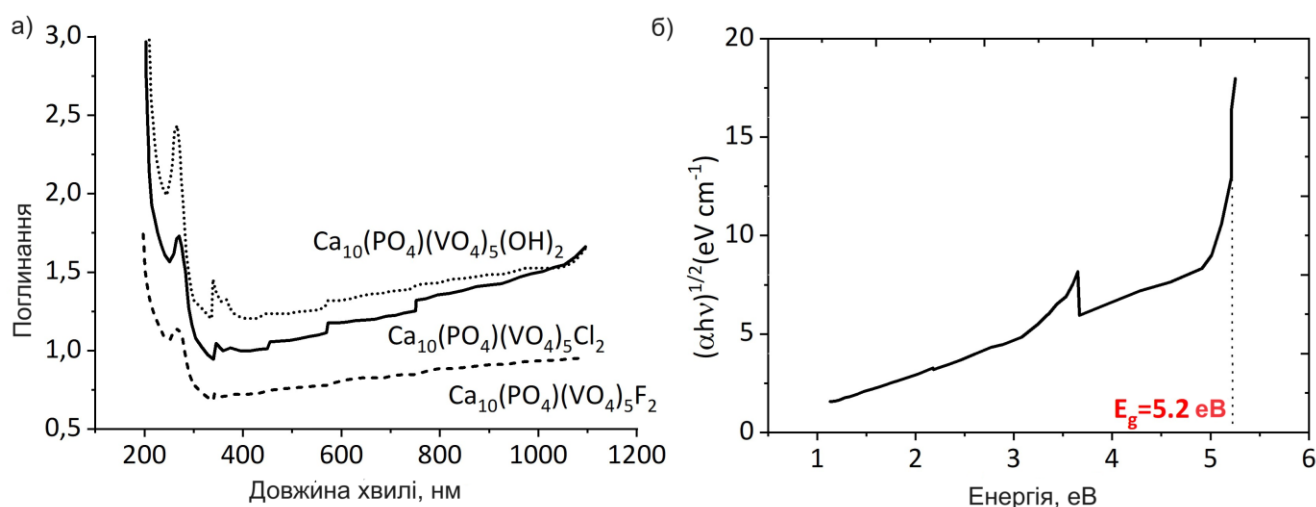


Рис. 4.1 а) Спектри оптичного поглинання зразків б) виміри забороненої зони методом Таука $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

У 2022 було опубліковане дослідження, де було показано, що за рахунок отримання композитного шару на основі TiO_2 та гідроксиапатиту (ГАП) вдалося підвищити КПД сонячної перовскітної комірки, а також частково вирішити проблему потрапляння свинцю в навколишнє середовище внаслідок руйнування сонячної комірки [142]. Враховуючи відсутність літературних даних з цієї тематики, було б доцільно спробувати отримати композит на основі ZnO з ГАП, оскільки роль ZnO у сонячних комірках – електронний транспортний шар - аналогічна ролі TiO_2 .

Структура та морфологічні особливості композитних плівок на основі ZnO та ГАП. На рисунку 4.2 зображені дослідження методом рентгенівської дифракції композитної плівки на основі ZnO . На відміну від чистої плівки ZnO , не спостерігається вузьких та чітких дифракційних піків. Спостережуваному сигналу притаманна низька інтенсивність та широкі дифузійні гало-піки, які характерні для аморфних матеріалів. Однак, на відміну від повністю аморфних зразків, спостерігається низькоінтенсивний дифракційний пік на 33.3° , який вказує на те, що плівці притаманна певна текстурованість.

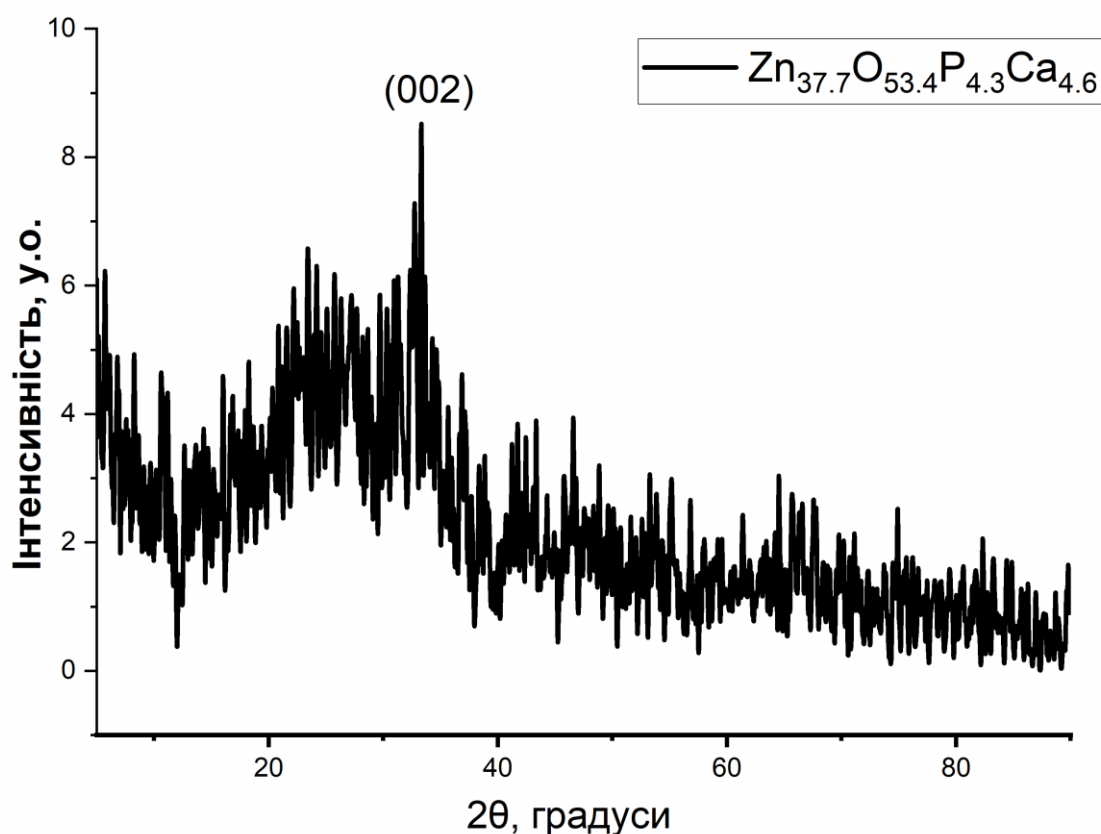


Рис. 4.2. Дифрактограма композитної плівки $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$.

На рисунку 4.3 зображено морфологію плівки $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$. Поверхні плівки має ознаки наноструктури з зернами різної форми, які прагнуть до круглої. Було оцінено середній розмір зерен, який становив 41.8 нм, та стандартне відхилення становило 13.8 нм. Також плівки характеризуються значною дисперсією, так як найменший розмір зерна становив 21.9 нм, а найбільший — 76.4 нм.

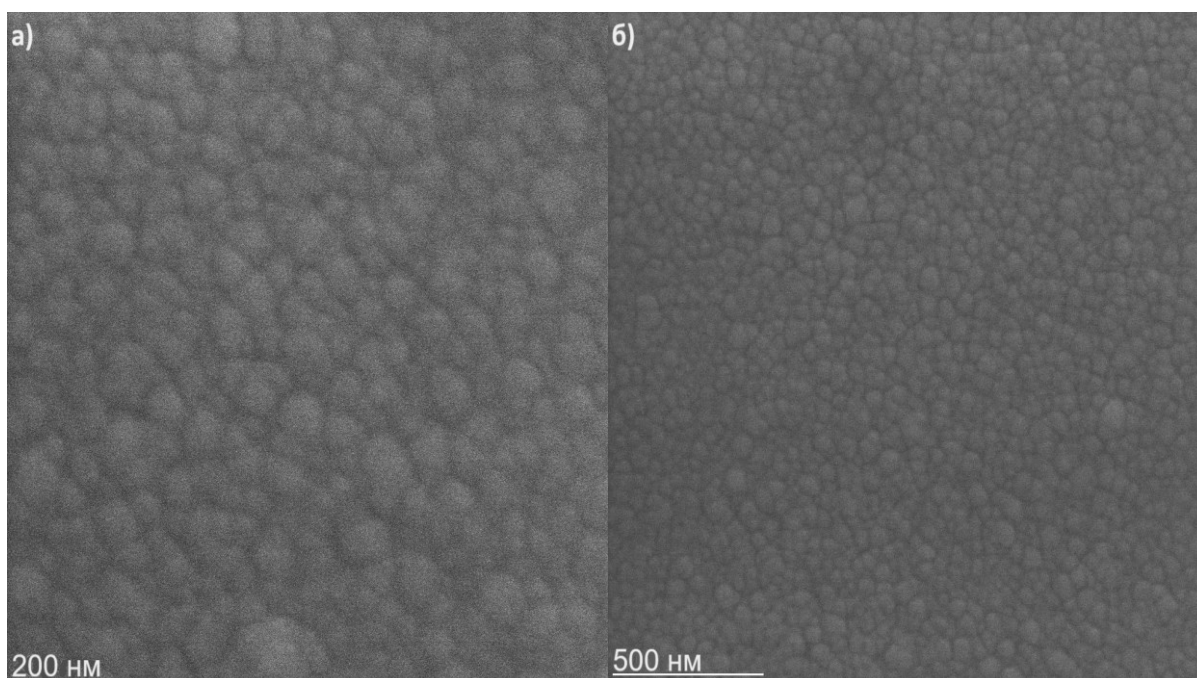


Рис. 4.3 СЕМ-зображення поверхні плівки $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$.

Для оцінки товщини плівки, вона була зруйнована, і методом СЕМ були отримані зображення її поперечного перерізу (рис. 4.4). З наведеного рисунку видно, що товщина отриманої плівки становила 355-363 нм. Також зі зображень поперечного перерізу можна помітити незначну текстурованість, яка корелює з даними рентгенівської дифракції

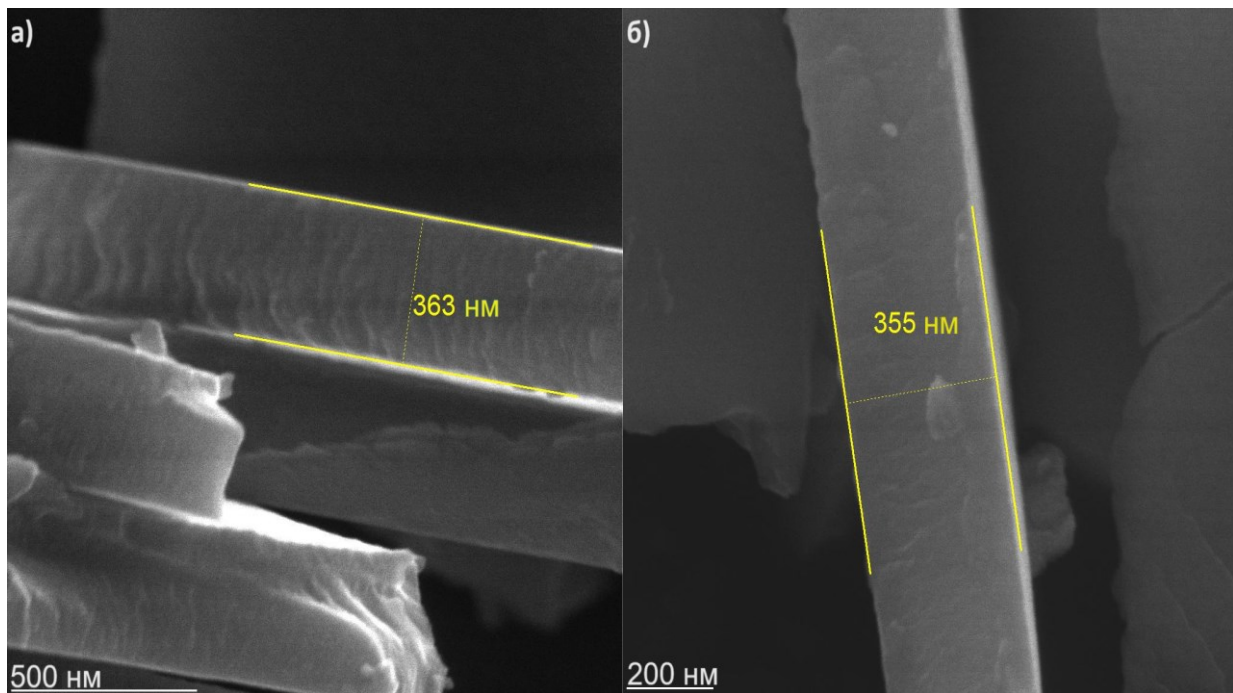


Рис. 4.4 Зображення поперечного перерізу зруйнованої плівки отриманого методом СЕМ.

З СТМ-знімків поверхні видно, що поверхня плівки складається з дрібних утворень розмірами до 10 нм (рис. 4.5). Були оцінені наступні параметри шорсткості: $R_a = 0.59$ нм, $R_q = 0.74$ нм, $R_{zjis} = 4.82$ нм, $R_z = 5.70$ нм для рисунка 4.8а. Для рисунка 4.8б наступні параметри шорсткості дорівнювали: $R_a = 1.03$ нм, $R_q = 1.20$ нм, $R_{zjis} = 7.01$ нм, $R_z = 7.61$ нм, що вказує на досить гладку поверхню на достатньо великій досліджуваній ділянці поверхні. Через малі параметри шорсткості важко відокремити окремі зерна, які спостерігалися методом СЕМ. Однак, виходячи з профілю поверхні, можна оцінити їх висоту, яка становить приблизно 2 нм. Також сама можливість отримати СТМ-зображення поверхні є певним доказом її провідності, що є досить цікавим. Через погану провідність для зразка $Zn_{25.2}O_{56.9}P_{8.3}Ca_{9.6}$ не вдалося отримати ні СЕМ, ні СТМ-зображення плівки.

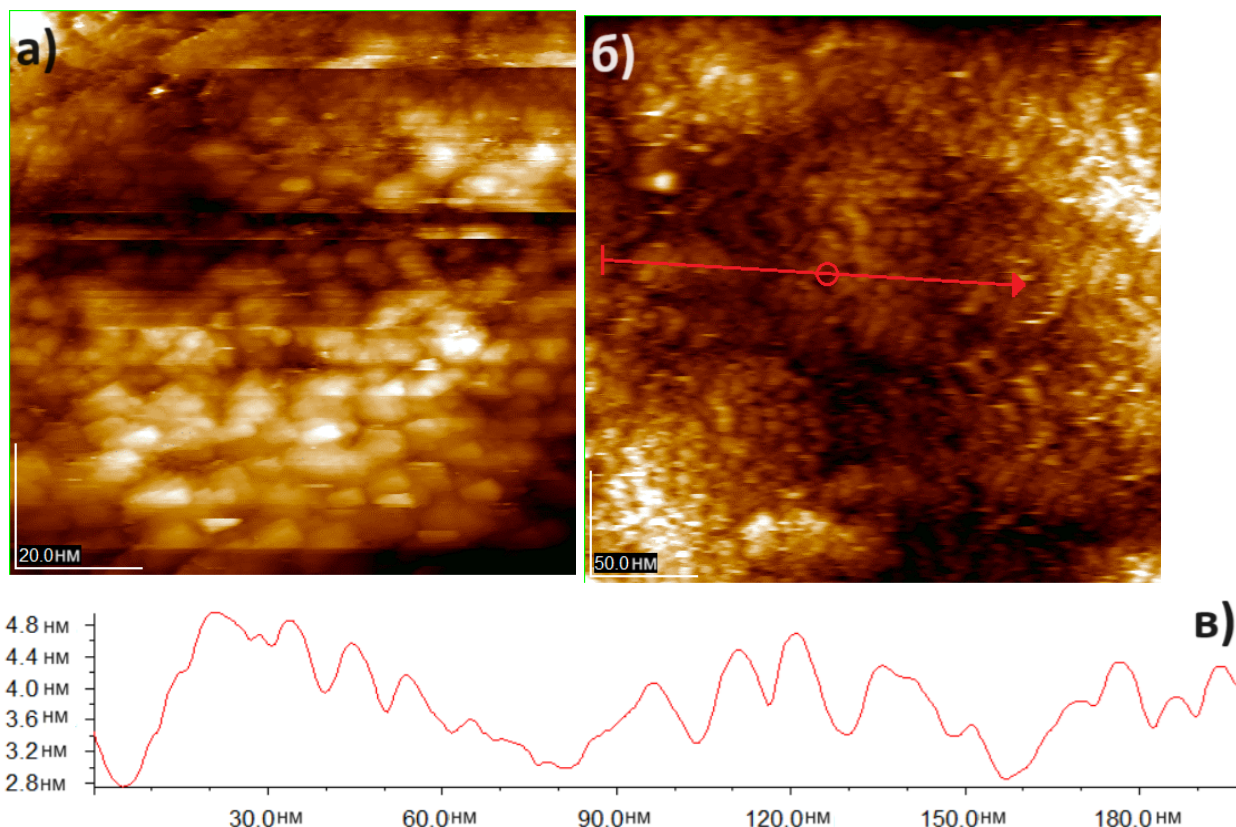


Рис. 4.5 а, б) СТМ-зображення поверхні плівки $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$. в) профіль поверхні вздовж лінії зображеної на рисунку б.

Хімічний склад та електронна будова композитів на основі $\text{ZnO}+\text{HAP}$. За допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу був визначений елементний хімічний склад композитних плівок, отриманих з мішені зі змішаних порошків (таблиця 4.2). Кількість атомів цинку співвідноситься з їх кількістю у вихідній суміші порошків. Для стехіометричного ГАП співвідношення між атомами $\text{Ca/P} = 1.66$, однак у нашому випадку ці значення для зразка $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$ рівне 1.07, а для зразка $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ рівне 1.16. Виходячи з цих значень, можна припустити, що ГАП руйнується в процесі радіочастотного магнетронного нанесення.

Таблиця 4.2 Кількісний хімічний аналіз методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Зразок	O (ат. %)	P (ат. %)	Ca (ат. %)	Zn (ат. %)
$\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$	53.4	4.3	4.6	37.7
$\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$	56.9	8.3	9.6	25.2

В Оже-процесі беруть участь три електронних рівні, і внаслідок цього ефекту спостережуваний енергетичний зсув є більш помітним, ніж для остовних рівнів на РФС-спектрах. Тому спочатку були отримані Оже-спектри кисню для плівки ZnO, НАР та композитних плівок $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$, $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ (рис. 4.6). З наведеного рисунку легко помітити, що Оже-спектр кисню для зразків $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$ та $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ є суперпозицією Оже-спектрів ZnO та НАР. Отже, у зразках $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$ та $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ зв'язки Zn-O, P-O та Ca-O повинні зберігатися.

Однак, враховуючи аморфну структуру цих плівок, можна припустити їх неупорядковане розташування відносно одне одного. Не спостерігається значного енергетичного зсуву для Оже-піку $L_2M_{23}M_{23}$ кальцію, що вказує на збереження зв'язків Ca-O (рис. 4.6). Однак, легко помітити незначне звуження Оже-піку $L_2M_{23}M_{23}$ кальцію для композитних плівок порівняно з ГАП, що вказує на більш симетричне оточення атомів кальцію в композитних плівках.

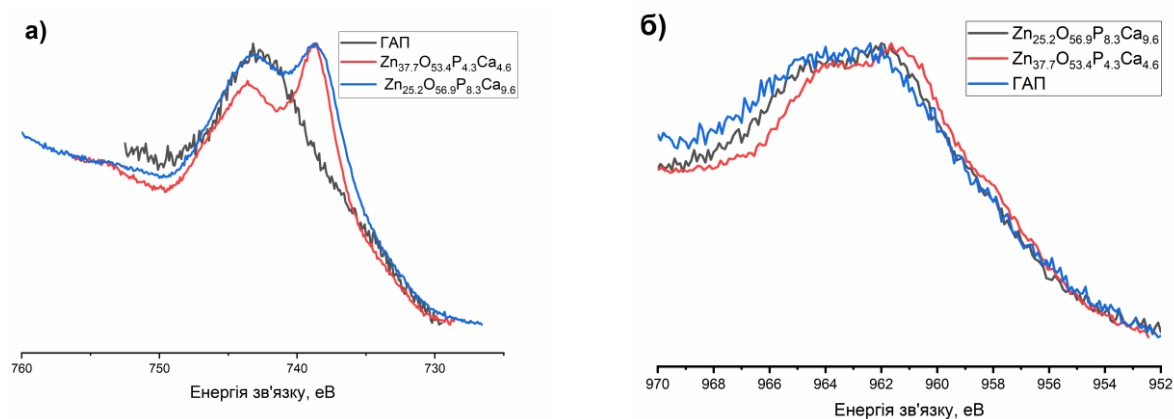
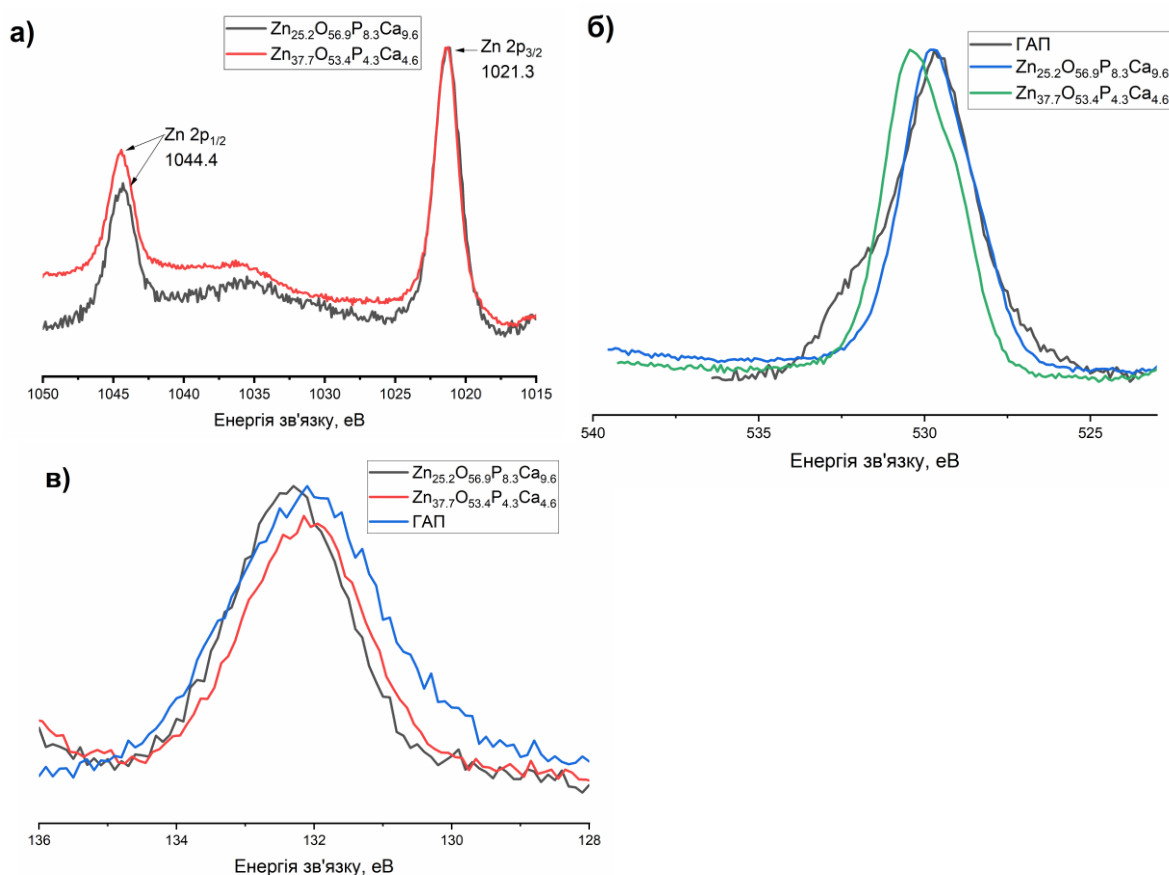


Рис. 4.6 РФС-спектри а) Оже-ліній $KL_{23}L_{23} O1s$. б) Оже-ліній $L_2M_{23}M_{23}$ кальцію.

Для з'ясування змін в електронній будові були отримані РФС-спектри основних рівнів (рис. 4.7). Енергія зв'язку $Zn\ 2p_{3/2}$ для композитних плівок становила 1022.3 еВ, що на 0.1 еВ менше, ніж у недопованій плівці ZnO і лежить у межах похибки. При порівнянні значень ПШПВ піків $Zn\ 2p_{3/2}$ для плівки ZnO та зразка $Zn_{25.2}O_{56.9}P_{8.3}Ca_{9.6}$ спостерігається збільшення даного значення з 1.96 еВ до 2.18 еВ, що вказує на більш різноманітне хімічне оточення атомів цинку або на збільшення кількості дефектів у даній композитній плівці.

Для спектру $O\ 1s$ спостерігається явна асиметрія піку з боку нижчих енергій зв'язку, яка вказує на значну кількість хімічних зв'язків кисню з металевими компонентами у плівці, тобто з атомами цинку та кальцію. Зсув у сторону більших енергій зв'язку для зразка $Zn_{37.7}O_{53.4}P_{4.3}Ca_{4.6}$ вказує на меншу електронну густину біля атомів кисню у даному зразку в порівнянні зі зразком $Zn_{25.2}O_{56.9}P_{8.3}Ca_{9.6}$. З рисунку 4.7 б) можна помітити зменшення значення ПШПВ для $O1s$ композитних плівок в порівнянні з ГАП.

Виходячи зі значень енергії зв'язку для $P\ 2p$ для ГАП та композитної плівки $Zn_{37.7}O_{53.4}P_{4.3}Ca_{4.6}$, структура тетраедрів PO_4 зберігається при магнетронному осадженні. Однак спостерігається зменшення параметра ПШПВ для обох композитних плівок, що може бути пояснене підвищенням симетрії навколо PO_4 тетраедрів. Для зразка $Zn_{25.2}O_{56.9}P_{8.3}Ca_{9.6}$ спостерігається зсув у сторону більших енергій зв'язку для $P\ 2p$ -рівнів (таблиця 4.3) в порівнянні з ГАП.



4.7 РФС-спектри а) Zn 2p зразків $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$, $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ б) O 1s $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$, $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ та ГАП с) P 2p $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$, $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ та ГАП.

Таблиця 4.3 Енергія зв'язку P 2p та параметр ПШПВ P 2p.

Зразок	Енергія зв'язку P 2p, eV	ПШПВ, eV
ГАП	132.1	2.71
$\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$	132.3	1.95
$\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$	132.1	2.08

Оптичні властивості композитних плівок ZnO з ГАП. З рисунку 4.8 можна помітити, що композитним плівкам $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$ та $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ притаманна висока прозорість у всьому видимому діапазоні спектру. Найбільше значення прозорості у видимому діапазоні спектру спостерігалось для плівки $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$: коефіцієнт пропускання становив становив 92.5 ± 0.5 % на довжині хвилі 500 ± 2 нм, а для зразку $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$ — 92.0 ± 0.5 % на довжині

хвилі 777 ± 2 нм. Спостережувані осциляції для зразка $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$ пов'язані з інтерференційними ефектами та підтверджують гладку поверхню плівки.

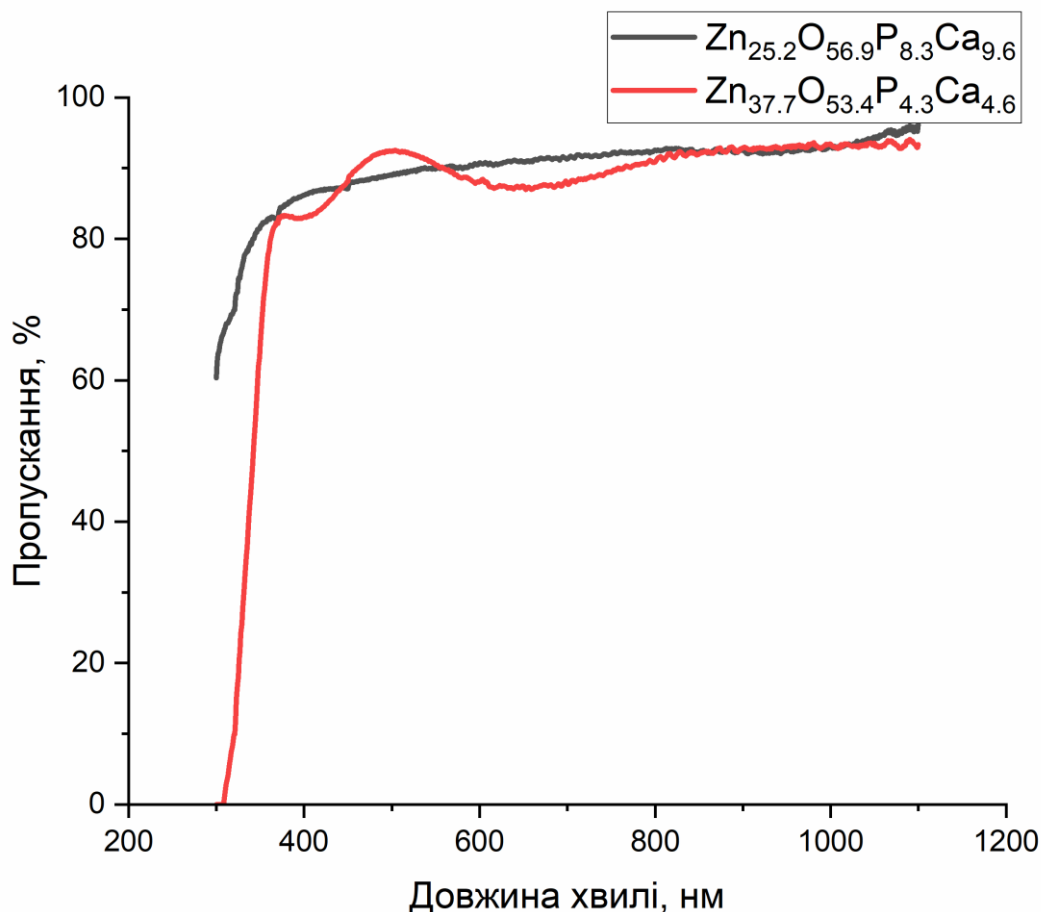


Рис. 4.8 Спектри пропускання композитних плівок $\text{Zn}_{37.7}\text{O}_{53.4}\text{P}_{4.3}\text{Ca}_{4.6}$, $\text{Zn}_{25.2}\text{O}_{56.9}\text{P}_{8.3}\text{Ca}_{9.6}$.

4.2 Тонкі плівки на основі ZnO з вісмутом

Морфологічні особливості плівок на основі ZnO з вісмутом. На рисунку 4.9 зображені СЕМ-знімки плівок ZnO після їх модифікації вісмутом. В порівнянні з недопованими тонкими плівками ZnO, після допущання вісмутом спостерігається кардинальна зміна морфології. Морфологічні особливості можна охарактеризувати як купу дрібних утворень майже круглої форми з середнім розміром 16.4 ± 4.2 нм, які щільно упаковані та майже однакового розміру (рис. 4.9 а).

При подальшому збільшенні концентрації вісмуту спостерігається тенденція до зменшення середнього розміру утворень до 13.0 ± 3.0 нм (рис. 4.9 б). На деяких ділянках поверхні ці зерна організовуються у кластери довільної форми, яка прагне до круглої. В даному випадку атоми вісмуту можуть сприяти формуванню нових зародків кристалів, що призводить до збільшення кількості дрібних зерен і одночасного зменшення їх розміру.

Як і в попередньому зразку, ці утворення організовуються в кластери довільної форми, проте можна відзначити збільшення їх кількості. З рисунка 4.9 (в) видно, що морфологія тонкої плівки складається з нанозерен майже круглої або еліпсоподібної форми. Зерна розподілені по поверхні плівки відносно рівномірно, без міжзернових порожнин чи тріщин, і щільно упаковані. Спостерігаються як дрібні зерна розміром 15.8 ± 0.2 нм, так і великі зерна розміром 84.7 ± 0.2 нм.

При подальшому збільшенні кількості вісмуту, через погіршення провідності, якість зображення СЕМ зменшилася, що ускладнює визначення розмірів наноутворень (рис. 4.9 г). Однак, можна відзначити щільну упаковку зерен без наявності тріщин та пор. Спостерігається також агломерація у кластери більших розмірів, деякі з яких відмічені білими овалами на рисунку.

Значна зміна морфології після допування вісмутом може бути пояснена істотною різницею у міжатомних відстанях Zn-O, Bi-O [143], що призводить до деформації кристалічної решітки і, як наслідок, до зміни локального оточення біля атомів вісмуту.

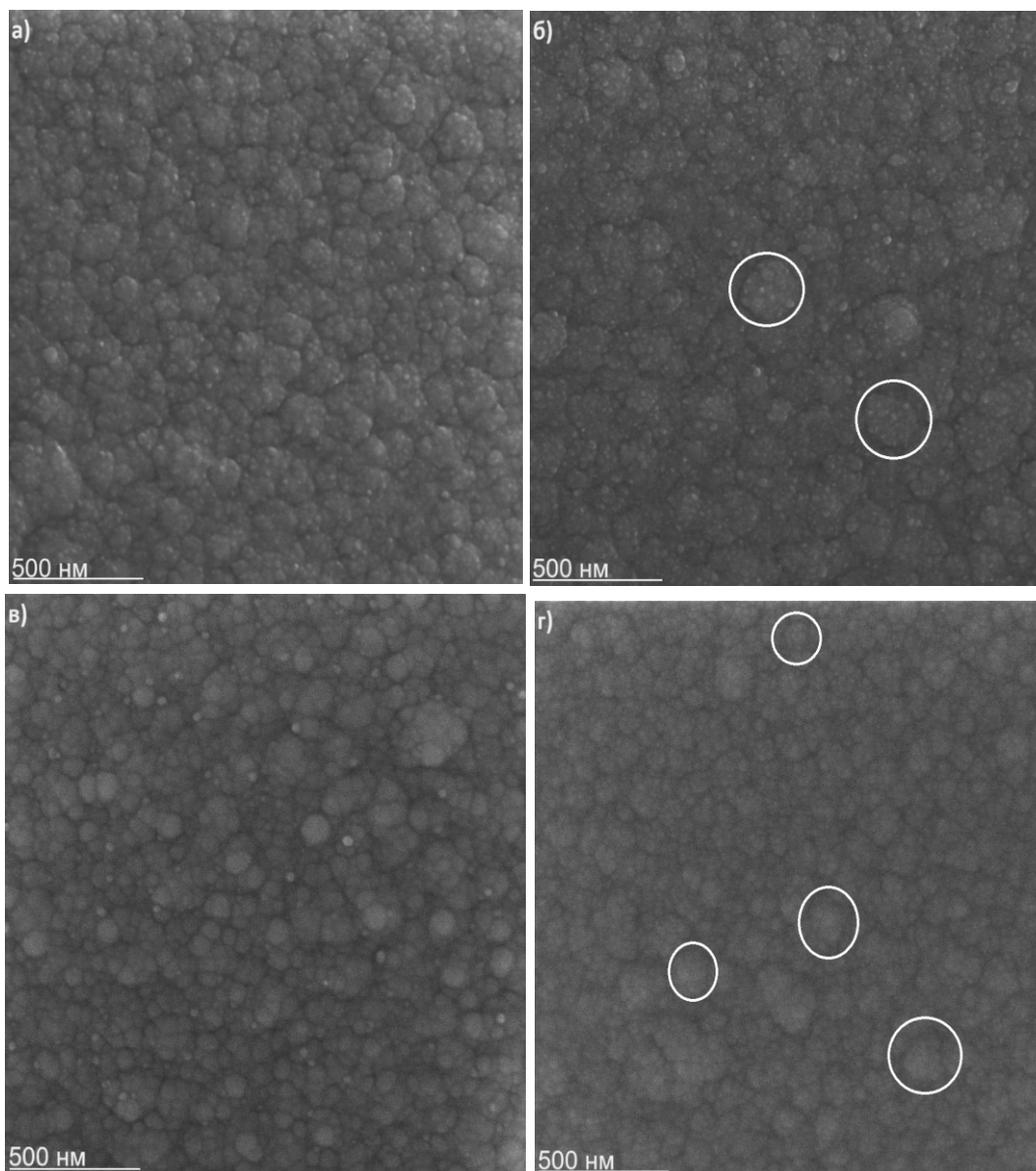


Рис. 4.9 СЕМ-зображення поверхні тонких плівок допованих вісмутом: а) BZO(ваг. 5% Bi) б) BZO(ваг. 10% Bi) , в) BZO(ваг. 15% Bi), г) BZO(ваг. 20% Bi).

З метою визначення товщини плівок їх поверхня була зруйнована, і отримані зображення поперечного перерізу плівок (рис. 4.10). З поперечного перерізу легко помітити стовпчастий ріст усіх плівок, що вказує на їх значну текстурованість. Однак з підвищенням концентрації вісмуту спостерігається розмиття між стовпцями, що вказує на погіршення текстурованості при підвищенні концентрації вісмуту. Це може бути зумовлено збільшенням дефектів або нерегулярним зростанням кристалічної решітки, що пов'язано з допуванням вісмуту.

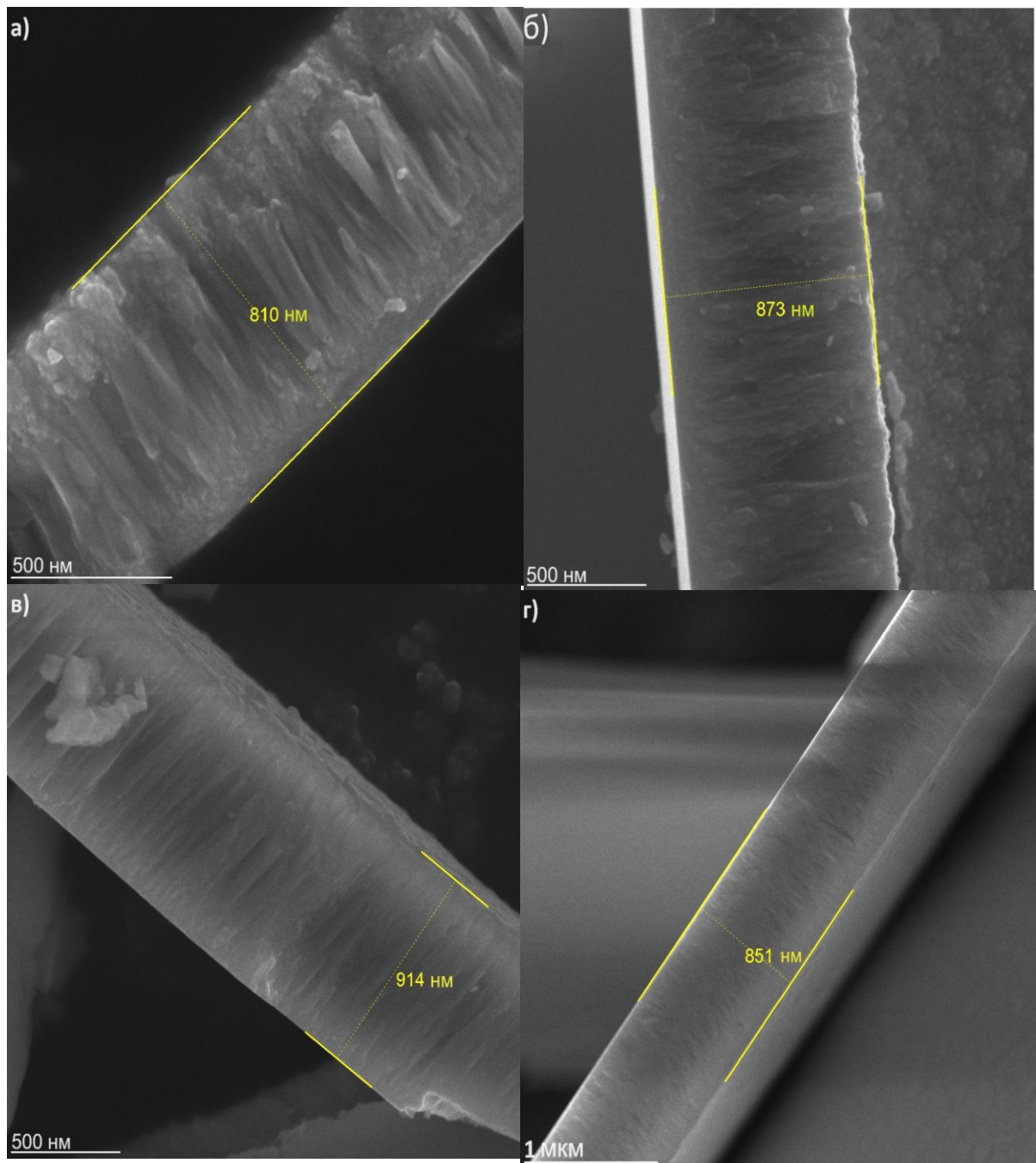


Рис. 4.10 СЕМ-зображення поперечного перерізу зруйнованих плівок ZnO, допованих вісмутом. а) BZO(ваг. 5% Bi) б) BZO(ваг. 10% Bi), в) BZO(ваг. 15% Bi), г) BZO(ваг. 20% Bi).

Хімічний склад та електронна будова композитних тонких плівок на основі ZnO з вісмутом. Для визначення хімічного складу були використані методи рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії та РФС. Результати кількісного хімічного аналізу, отримані методом ЕДРС, наведені в таблиці 4.4. З даної таблиці можна помітити, що всім зразкам притаманний дефіцит кисню

незалежно від кількості допованого вісмуту. Однак для зразків BZO(ваг. 20% Bi) та BZO(ваг. 15% Bi) може здатися, що це не так, але треба врахувати хімічний аналіз, проведений методом РФС. З РФС аналізу було встановлено, що для зразку BZO(ваг. 20% Bi) весь вісмут знаходиться у фазі Bi_2O_3 або дуже близькому до цього субоксиду. Отже, з кількісного аналізу випливає, що близько 6 ат. % кисню припадає на фазу оксиду вісмуту, і тоді легко помітити, що кисень знаходиться у дефіциті.

Таблиця. 4.4. Кількісний хімічний аналіз методом ЕДРС.

Зразок/ Елемент	O (ат. %)	Zn (ат. %)	Bi (ат. %)
BZO (ваг. 5% Bi)	47.2±1.3	51.3±1.1	1.5±0.1
BZO (ваг. 10% Bi)	46.3±1.9	51.9±1.8	1.8±0.2
BZO (ваг. 15% Bi)	47.6±0.4	47.2±0.3	5.2±0.1
BZO (ваг. 20% Bi)	48.4±0.3	45.6±0.4	6.00±0.1

В таблиці 4.5 наведено кількісний хімічний аналіз, проведений методом РФС. На відміну від ЕДРС аналізу, РФС аналіз характеризує кількісний хімічний склад поверхні. При порівнянні значень, наведених у таблицях 4.4 та 4.5, можна помітити, що для поверхні спостерігається більший дефіцит кисню, ніж у об'ємі плівки.

Таблиця 4.5 Кількісний хімічний аналіз методом РФС.

Зразок/ Елемент	O (ат. %)	Zn (ат. %)	Bi (ат. %)
BZO (ваг. 5% Bi)	34.1±1.7	64.8±3.2	1.1±0.1
BZO (ваг. 10% Bi)	44.3±2.2	54.3±2.7	1.4±0.1
BZO (ваг. 15% Bi)	44.6±2.2	52.2±2.6	3.2±0.2
BZO (ваг. 20% Bi)	43.3±2.2	53.5±2.7	3.2±0.2

З метою детального дослідження хімічного стану були отримані РФС-спектри основних рівнів елементів-складових плівок. На рисунку 4.11 зображені РФС-спектри тонких плівок ZnO, допованих вісмутом. Для всіх зразків спін-орбітальне розщеплення $\text{Zn } 2p_{3/2}-2p_{1/2}$ дорівнює 23.1 еВ. Після допування вісмутом спостерігається зменшення енергії зв'язку Zn 2p рівнів у порівнянні з чистими плівками ZnO, що вказує на притік електронної густини до атомів цинку після

допування вісмутом. Суттєве зменшення енергії зв'язку для зразка BZO(ваг. 20% Bi) може вказувати на зменшення ступеня окиснення та появу хімічного зв'язку між цинком та вісмутом. Збільшення параметра ПШПВ для зразків BZO(ваг. 15% Bi) та BZO(ваг. 20% Bi) може вказувати як на збільшення кількості дефектів біля атомів цинку, так і на появу нових хімічних зв'язків Zn-Bi.

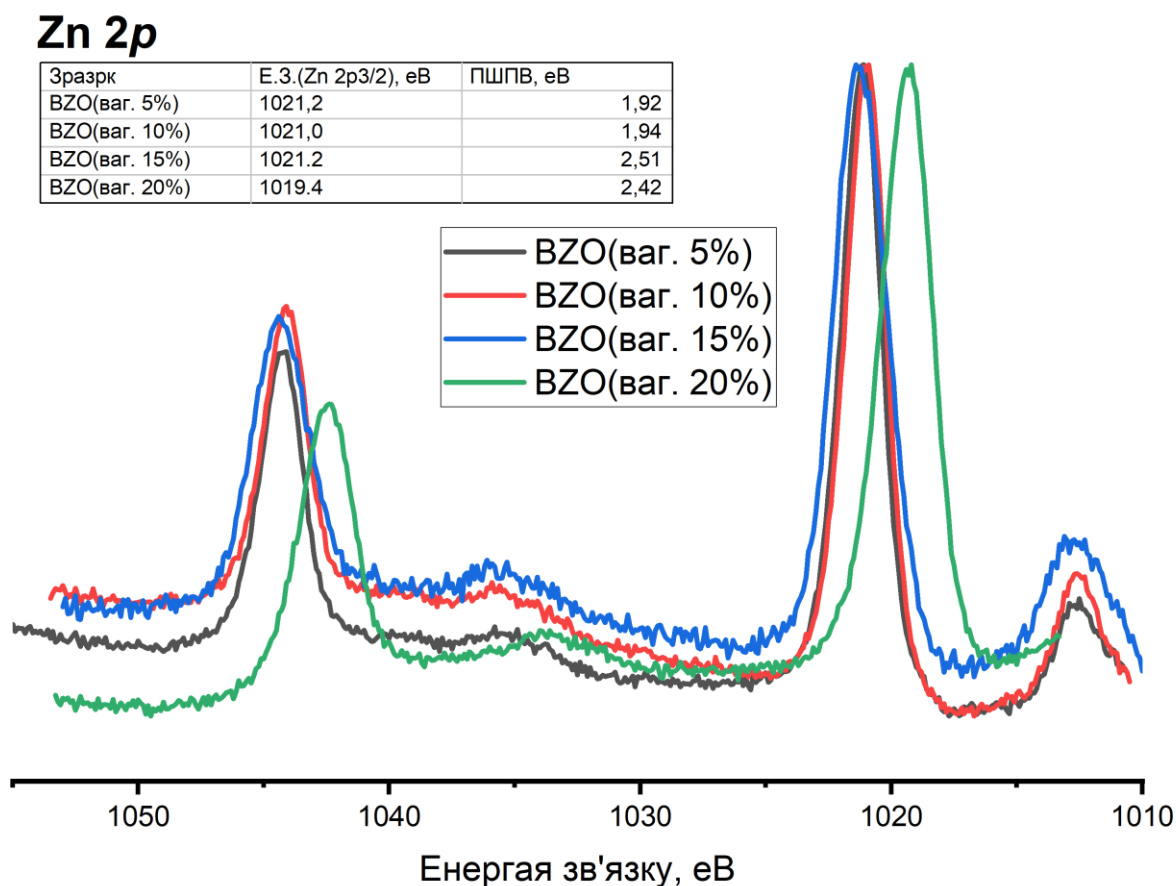


Рис. 4.11 РФС-спектри основних рівнів Zn 2p плівок ZnO, допованих вісмутом.

Зі збільшенням концентрації вісмуту спостерігається зменшення енергії зв'язку O 1s спектру (рис. 4.12), що вказує на притік електронної густини до атомів кисню. Одночасно зі збільшенням концентрації вісмуту спостерігається збільшення ПШПВ для O 1s кисню. Дане явище пов'язане зі збільшенням кількості хімічних станів кисню, оскільки зі збільшенням кількості вісмуту зростає вклад від фази оксиду вісмуту в загальну криву O 1s.

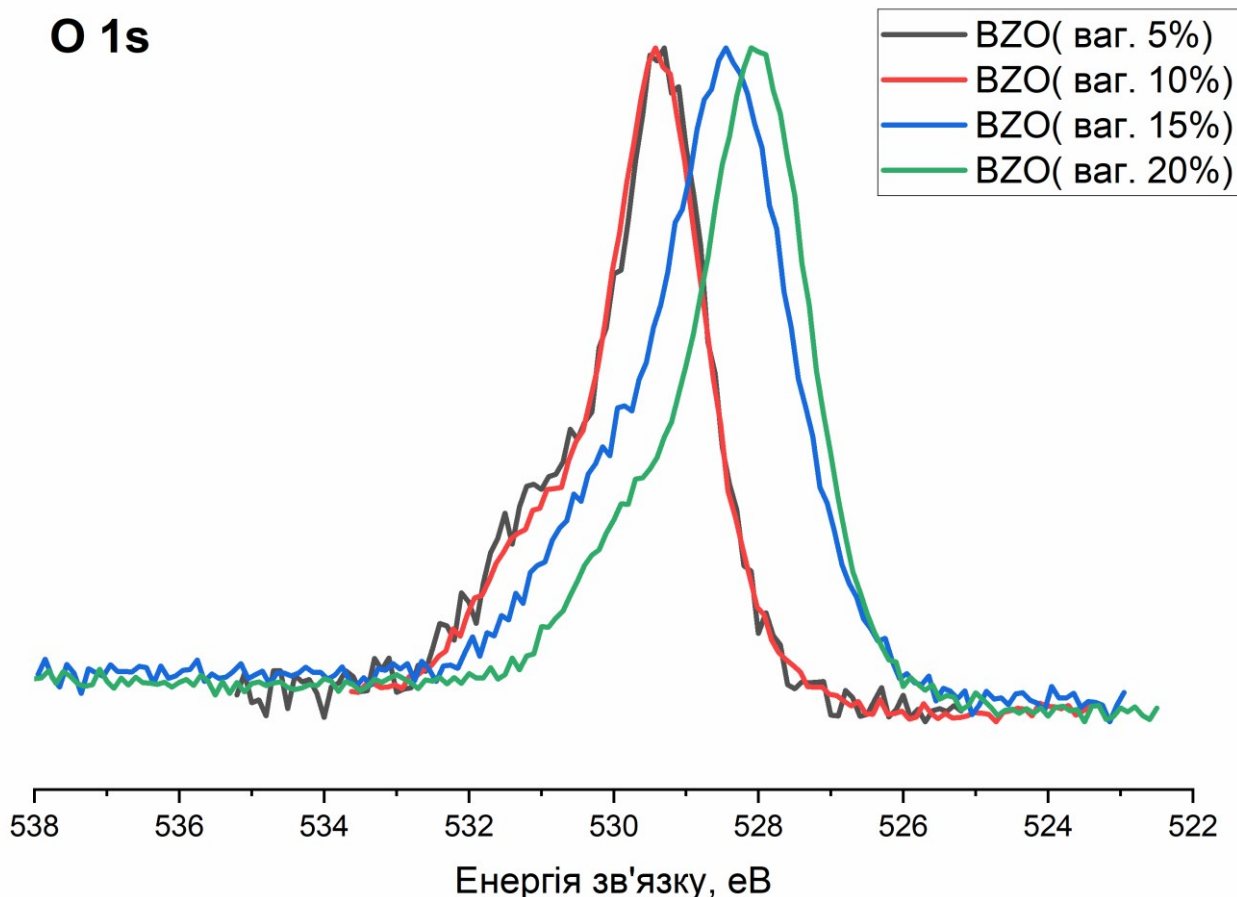


Рис. 4.12 РФС-спектри основного рівня O 1s плівок BZO.

Для комплексного опису РФС-спектрів плівок, допованих вісмутом, спочатку були отримані РФС спектри металевого вісму та оксиду вісму (Bi_2O_3) (рис. 4.13). В обох випадках спін-орбітальне розщеплення $\text{Bi } 4f_{7/2}-4f_{5/2}$ становило 5.3 еВ. Для металевого вісму (рис. 4.13 а) спостерігається два хімічні стани вісму: перший з енергією зв'язку 155.4 еВ відноситься до металевого вісму, а другий — до частково окисненого вісму у поверхневих шарах або до вісму з адсорбованими молекулами O_2 , H_2O , CO_2 [144]. У випадку Bi_2O_3 спостерігається лише один хімічний стан з енергією зв'язку 157.9 еВ і параметром ПШПВ, рівним 1.74 еВ. Збільшення параметру ПШПВ є типовим при переході від металевого стану до окисдованого [133].

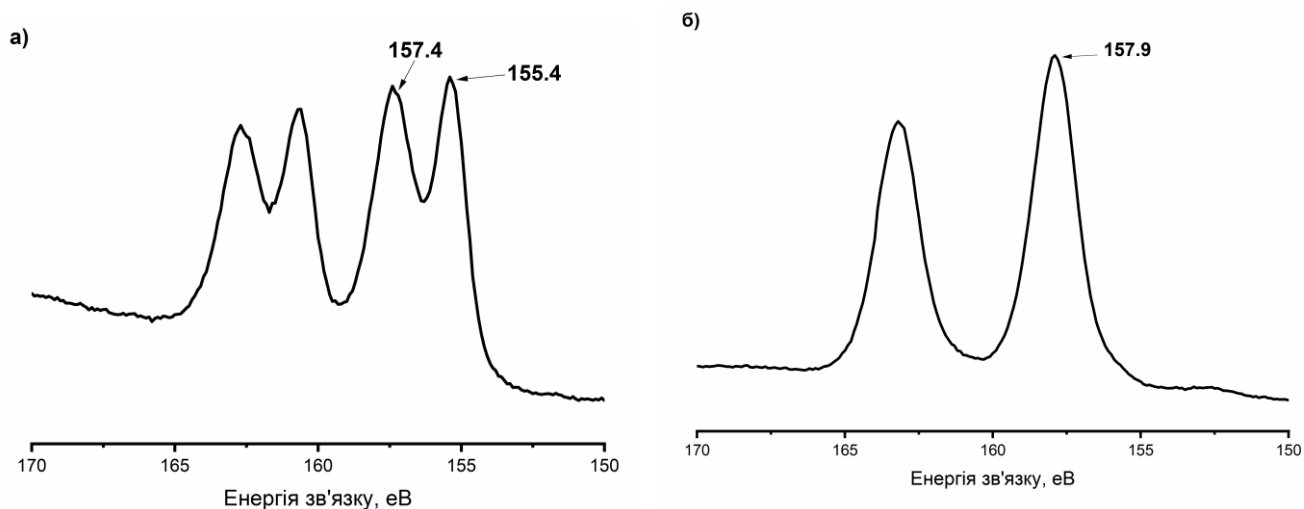


Рис. 4.13 РФС-спектри основних 4f рівнів вісмуту. а) металічний вісмут б) Bi_2O_3 . На рисунку наведені енергії зв'язку.

Попередньо перед аналізом РФС спектрів вісмуту у допованих тонких плівках ZnO були видалені сателіти, пов'язані з випромінюванням від $\text{Mg K}\alpha_{3,4}$ за допомогою програмного пакету SpecSurf. Враховуючи попередні розкладання РФС спектрів металевого вісмуту та Bi_2O_3 , появу чотирьох піків вісмуту на РФС спектрах допованих плівок BZO (ваг. 5% Bi), BZO (ваг. 10% Bi) та BZO (ваг. 15% Bi) (Рис. 4.14 а-в) можна інтерпретувати як наявність вісмуту в щонайменше двох хімічних станах. Низькоенергетичний дуплет $\text{Bi } 4f$ для зразків BZO (ваг. 5% Bi), BZO (ваг. 10% Bi) та BZO (ваг. 15% Bi) відповідає металічному вісмуту, а високоенергетичний дуплет — Bi_2O_3 . Збільшення параметру ПШПВ для 4f-піків вісмуту у плівці в порівнянні з металом та оксидом вісмуту може бути пов'язане з нестачею впорядкування при входженні атомів вісмуту в структуру ZnO або з поганим відношенням сигнал/шум [145]. Для зразку BZO (ваг. 15% Bi) спостерігається зменшення енергії зв'язку для обох 4f-станів вісмуту, що вказує на зміну хімічних оточень поруч з атомами вісмуту. Зокрема, беручи до уваги збільшення параметрів ПШПВ $\text{Zn } 2p$, можна припустити, що частина вісмуту утворює інтерметалічний стан з цинком. Також з літературних даних відомо, що сегрегація фази Bi_2O_3 утворюється між зернами у матричній фазі ZnO [143, 146].

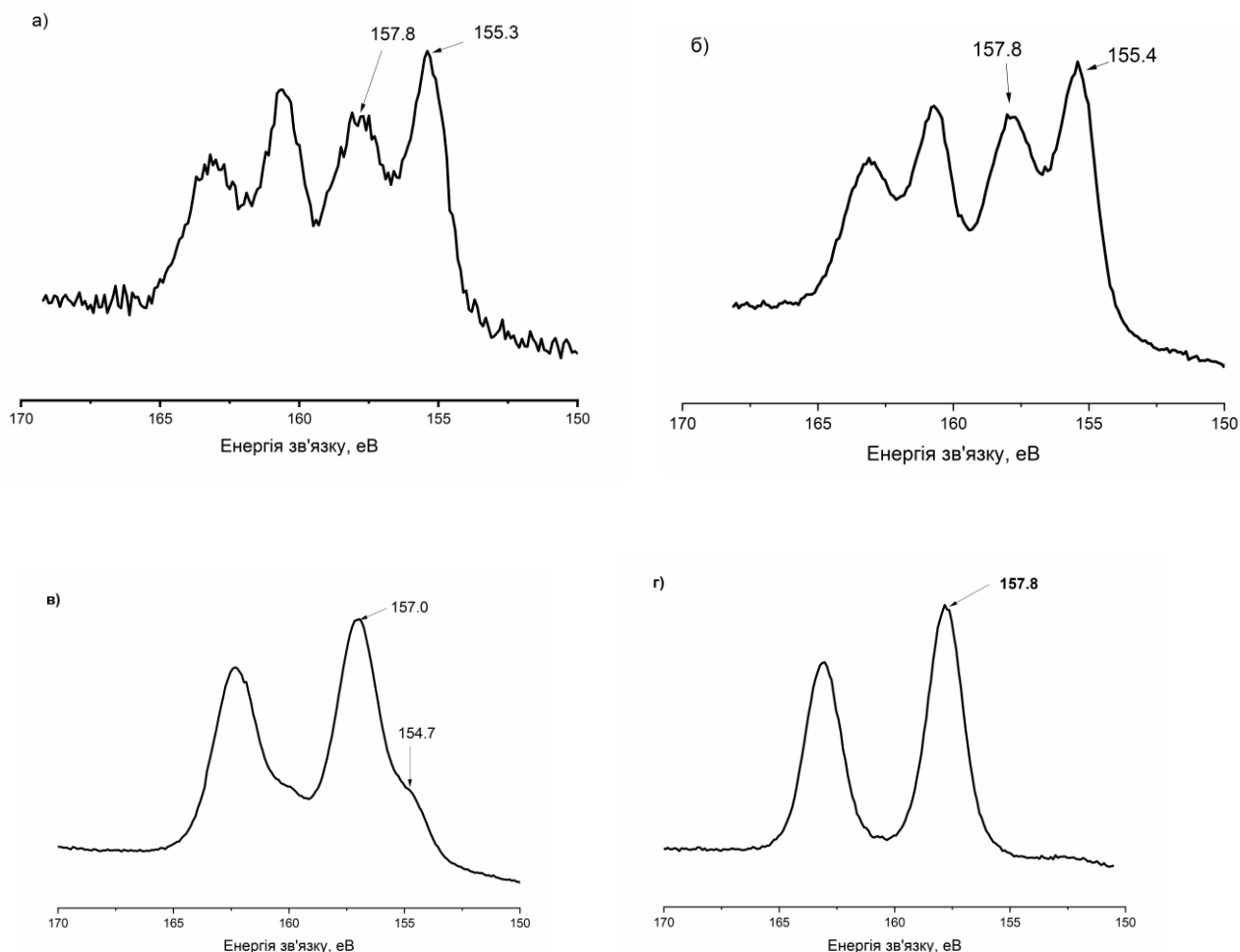


Рис. 4.14 РФС-спектри остовних 4f рівнів вісмуту. а) BZO (ваг. 5% Bi), б) BZO (ваг. 10% Bi), в) BZO (ваг. 15% Bi), г) BZO (ваг. 20% Bi). На рисунку наведені енергія зв'язку.

Порівнюючи інтенсивності РФС піків металевого та окисненого вісмуту, можна встановити їх відношення, яке рівне 1.04, 1.08 та 0.19 для зразків BZO(ваг. 5% Bi), BZO(ваг. 10% Bi) та BZO(ваг. 15% Bi) відповідно. Це вказує на механізм, який обмежує формування металічного вісмуту у тонких плівках ZnO. Враховуючи різницю між іонними радіусами Bi та Zn, перший може займати місця у міжвузлі поруч з атомною вакансією або на місці вакантних атомів у кристалічній ґратці, частково компенсуючи свій більший радіус. Таким чином, можливе формування металевих кластерів із вісмуту, на що вказує його обмежена кількість на РФС спектрах, оскільки кількість дефектів, пов'язаних з вакансіями, є обмеженою.

Для зразку BZO(ваг. 20% Bi) спостерігається лише один хімічний стан вісмуту з енергією зв'язку 157.8 еВ для піку $4f_{7/2}$. Порівнюючи енергії зв'язку РФС піку вісмуту $4f_{7/2}$ з відповідним значенням для оксиду вісмуту, можна стверджувати, що у плівці вісмут знаходиться у стані Bi^{3+} . Однак, значення ПШПВ для цього піку більше, ніж у оксиді вісмуту, що вказує на більш різноманітне хімічне оточення біля атомів вісмуту у плівці. Беручи до уваги зменшення енергії зв'язку для РФС піків Zn 2p та O 1s, а також збільшення значення ПШПВ для цих піків, можлива зміна структурних особливостей, яка залежить від концентрації вісмуту.

Оптичні властивості композитних тонких плівок ZnO з вісмутом.

Після допущення тонких плівок ZnO вісмутом спостерігається зменшення їх оптичного пропускання (рис. 4.15). Оптичні осциляції підтверджують гладку поверхню плівок та їх рівномірну товщину. З цього рисунку легко помітити зростання прозорості зі збільшенням значення довжини хвилі. Найкращі значення прозорості у даній серії зразків притаманні для зразку BZO(ваг. 15% Bi) і становлять $77.2\% \pm 0.5\%$ та $72.4\% \pm 0.5\%$ на довжинах хвиль 1096 ± 2 нм та 897 ± 2 нм відповідно. Методом Таука були визначені значення забороненої зони, які становлять 2.72 еВ., 2.72 еВ., 2.8 еВ. та 2.8 еВ для зразків BZO(ваг. 5% Bi), BZO(ваг. 10% Bi), BZO(ваг. 15% Bi) та BZO(ваг. 20% Bi) відповідно.

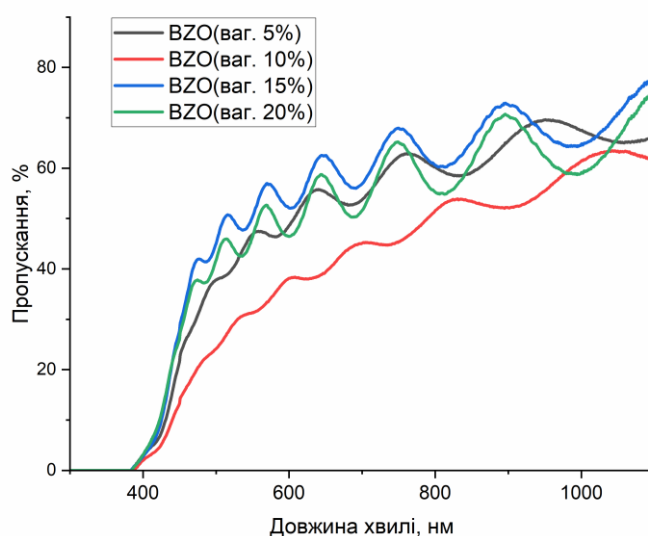


Рис. 4.15 Спектри пропускання плівок, BZO.

Також, за аналогією з попереднім розділом, були розраховані показники заломлення, які становлять 2.0 та 2.1 на довжинах хвиль 638 нм. та 555 нм. для зразка BZO(ваг. 5% Bi). Для зразка BZO(ваг. 10% Bi) показники заломлення становлять 1.95 та 2.1 на довжинах хвиль 696 нм та 604 нм відповідно. У випадку зразка BZO(ваг. 15% Bi) показники заломлення становлять 2.04 та 2.1 на довжинах хвиль 602 нм та 536 нм. Для зразка BZO(ваг. 20% Bi) ці показники заломлення рівні 2.24 та 2.22 на довжинах хвиль 749 нм. та 896 нм. З оптичних спектрів була визначена товщина плівок, яка становить 783 нм., 834 нм., 936 нм. та 936 нм. для зразків BZO(ваг. 5% Bi), BZO(ваг. 10% Bi), BZO(ваг. 15% Bi) та BZO(ваг. 20% Bi) відповідно.

4.3. Композит на основі $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Процес приготування композитів на основі $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Приготування оксидного титан-цирконієвого композиту з мольним співвідношенням $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1:1$ здійснювали шляхом змішування порошків TiO_2 і ZrO_2 (оксиди кваліфікації "ч"). Механохімічну обробку (МХО) зразків проводили в планетарному кульовому млині Fritsch Pulverisette-6 при 550 об/хв протягом 4 годин у повітряній атмосфері. Для синтезу використовували розмелювальну склянку (200 мл) і кулі діаметром 5 мм із ZrO_2 . Співвідношення ваги куль до ваги суміші оксидів (наважка зразка - 10 г) становило 10:1.

Ультразвукову обробку (УЗО) зразків (наважка 10 г) проводили у водному середовищі (80 мл) протягом 1 год за допомогою диспергатора УЗДН-2Т, який працював у режимі акустичної кавітації з частотою 40 кГц. Температура реакційного середовища підтримувалася на рівні 80 °С шляхом циркуляції холодної води навколо реактора. Після ультразвукової обробки отримані зразки висушували при 110 °С на повітрі.

Хімічний склад та електронна будова композитів на основі $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Для оцінки розподілу компонентів у поверхневому шарі композитів був проведений кількісний аналіз з використанням інтегральних інтенсивностей РФС

спектрів - $O1s$, $Ti\ 2p_{3/2}$ і $Zr\ 3p_{3/2}$ з урахуванням ефективних перерізів фотоіонізації (таблиця 4.6). Виходячи з того, що глибина виходу для фотоелектронів лежить у межах до 10 нм, дані в таблиці 1 характеризують тільки склад поверхні. Видно, що кожна з обробок призводить до підвищення концентрації кисню на поверхні частинок [147]. Оскільки після ультразвукової обробки зразки висушували при 110 градусах Цельсія, можна зробити висновок, що в процесі обробки відбувається хімічне зв'язування додаткового кисню. Метод механічної обробки призводить до більшого співвідношення Ti/Zr на поверхні композиту порівняно з ультразвуковою обробкою. Цю особливість можна пояснити більшою атомною вагою цирконію або меншим розміром частинок порошку цирконію. Оскільки механічна обробка показала більшу кількість кисню на поверхні, а також з урахуванням того факту, що в даних кисневих оксидах спостерігається значна ковалентна складова хімічного зв'язку, можна припустити, що відбувається підвищення корозійної стійкості композиту.

Таблиця 4.6 Хімічний склад поверхні по даним РФС.

Елемент Зразок	O, (ат. %)	Ti, (ат. %)	Zr, (ат. %)	Ti/Zr
Вихідний	62.0± 3.1	21.6±1.1	16.4±0.8	1.31
МХО	65.8± 3.3	18.4±0.9	15.8±0.8	1.17
УЗО	63.6± 3.2	19.1±1.0	17.3±0.9	1.11

Для більш детального розуміння впливу МХО та УЗО обробки були отримані детальні спектри для основних рівнів $O\ 1s$, $Zn\ 3d$ та $Ti\ 2p$. На рисунку 4.16 зображено спектри $O\ 1s$, з яких чітко видно звуження лінії в результаті МХО та УЗО обробки, а також зсув центру піку $O\ 1s$. З рисунку 4.16 видно, що зсув центру піку $O\ 1s$ в результаті УЗО і МХО обробок відбувається в межах вихідного зразка. Також енергетичний зсув у бік більших енергій зв'язку може бути пояснений відтоком електронної густини від атомів кисню.

Зменшення ширини лінії в результаті будь-якої з обробок вказує на кращу однорідність композиту в результаті УЗО та МХО обробки (таблиця 4.7). Внаслідок кавітації під час УЗО, за рахунок створення великих тисків, які

призводять до зменшення розміру частинок вихідної суміші, можливе зменшення ПШПВ в результаті утворення більш однорідної суміші.

При МХО обробці спостерігається кардинальне зменшення ПШПВ у порівнянні з вихідною сумішшю з 3.63 еВ до 1.97 еВ. Беручи до уваги значні енергії куль, за допомогою яких здійснювалась обробка, можливі декілька фізико-хімічних наслідків: зменшення розміру частинок, утворення дефектів, дислокацій, тріщин, активація хімічних реакцій, а також аморфізація вихідних кристалічних порошоків. Порівнюючи дані з літературними [148], де досліджувався вплив механохімічної обробки за допомогою шарів карбиду-вольфраму на структурні властивості композиту $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, зменшення ПШПВ може бути пояснене частковою аморфізацією порошоків, а також зменшенням кількості дефектів.

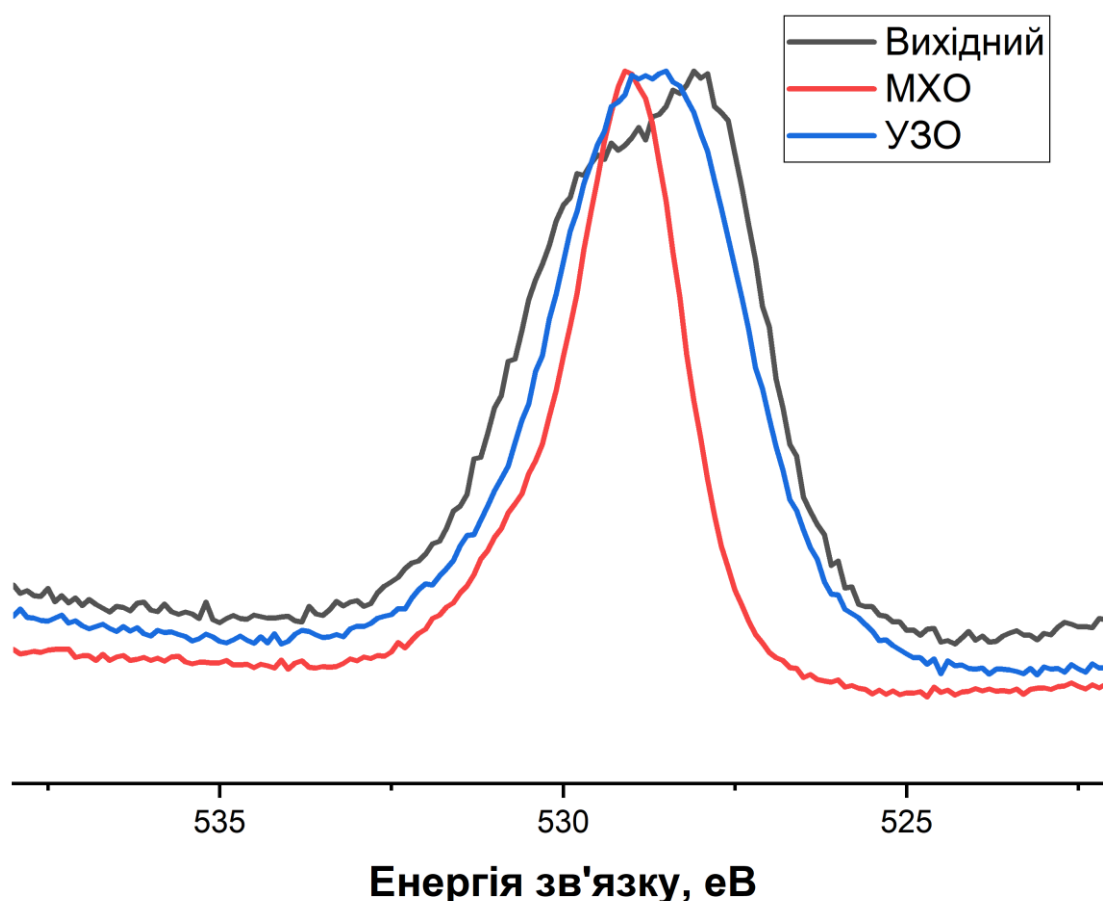


Рис. 4.16 РФС спектри О 1s вихідного порошку, а також після МХО та УЗО обробки.

Таблиця 4.7 Енергія зв'язку та повна ширина на половині висоти $O\ 1s$ рівня.

Зразок	Енергія зв'язку, еВ	ПШПВ, еВ
Вихідний	528.7	3.63
МХО	529.1	1.97
УЗО	528.8	3.16

Як після УЗО, так і після МХО обробок не спостерігається енергетичних зсувів для електронних рівнів $Ti\ 2p$ більших за 0.1 еВ (рис. 4.17), що знаходиться в межах роздільної здатності РФС методу та вказує на незмінну ступінь окиснення титану. На збільшення кількості кристалохімічних положень атомів титану вказує збільшення параметру ПШПВ в результаті УЗО обробки у порівнянні з вихідним зразком (таблиця 4.8). Звуження лінії після МХО обробки може вказувати на більш однорідний розмір частинок в результаті обробки, а також зменшення кількості дефектів.

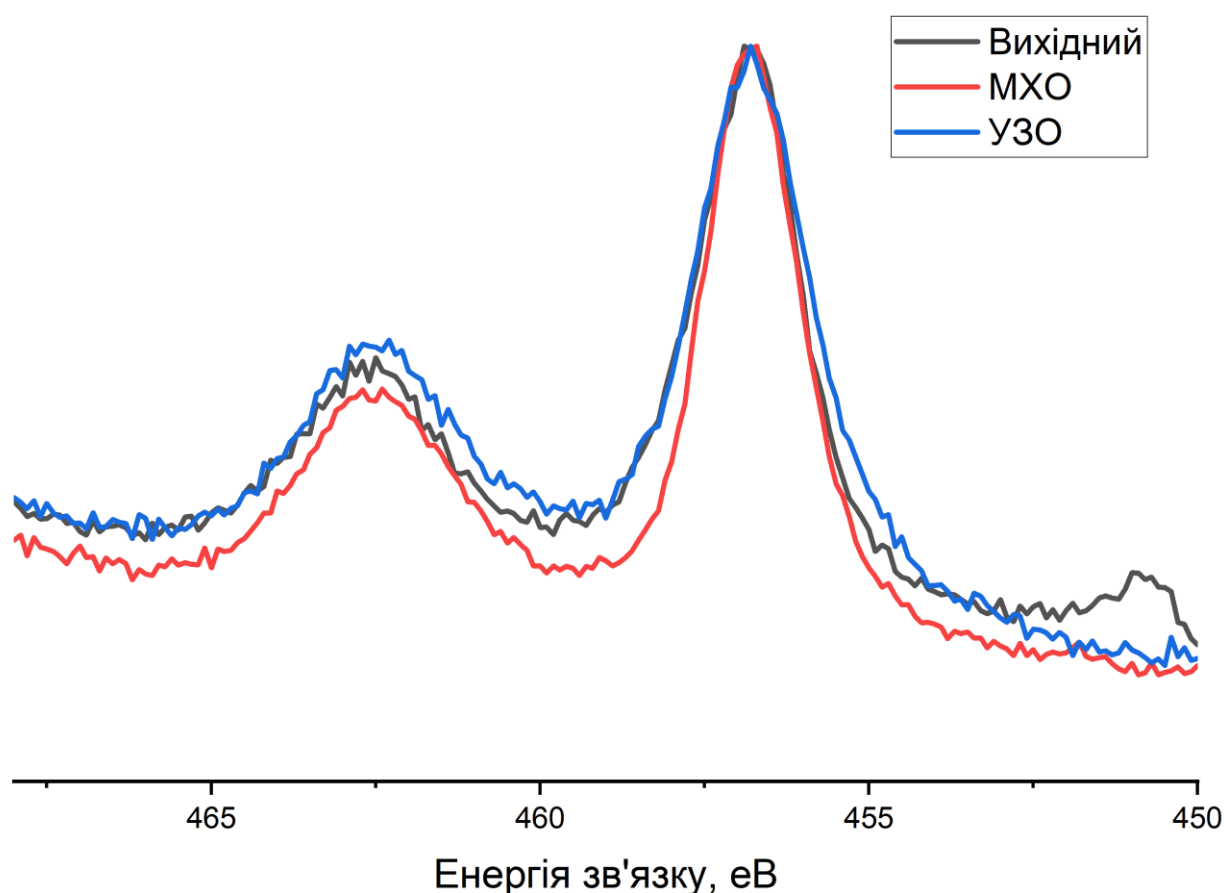


Рис. 4.17 РФС спектри $Ti\ 2p$ вихідного порошку, а також після МХО та УЗО обробки.

Таблиця 4.8 Енергія зв'язку та повна ширина на половині висоти $Ti\ 2p_{3/2}$, $Ti\ 2p_{1/2}$ рівнів.

Зразок	Енергія зв'язку $Ti\ 2p_{3/2}$, eV	ПШПВ($Ti\ 2p_{3/2}$), eV	Енергія зв'язку $Ti\ 2p_{1/2}$, eV	ПШПВ($Ti\ 2p_{1/2}$), eV
Вихідний	456.8	1.82	462.5	2.68
МХО	456.8	1.73	462.5	2.54
УЗО	456.7	2.12	462.4	2.78

У вихідного зразка спостерігається затягнуте низькоенергетичне крило, яке може бути пояснене як різним фазовим складом ZrO_2 , так і наявністю певної кількості субоксидів (рис.4.18). В результаті будь-якого з методів обробки зменшується енергія зв'язку для обох піків $Zr\ 3d$, при цьому механохімічна обробка має більш значний ефект. Цей ефект може бути пояснений зміною електронної будови або хімічного оточення біля атомів цирконію, зокрема збільшенням електронної густини на атомах цирконію.

В результаті будь-якої з обробок спостерігається зменшення ПШПВ $3d$ піків цирконію (таблиця 4.9), що вказує на зменшення кількості дефектів та покращення однорідності хімічного оточення біля атомів цирконію. Однак, в результаті МХО обробки спостерігається значне зменшення параметру ПШПВ з 2.4 eV до 1.58 eV. Цей факт свідчить про більш помітний та суттєвіший вплив МХО обробки, ніж УЗО.

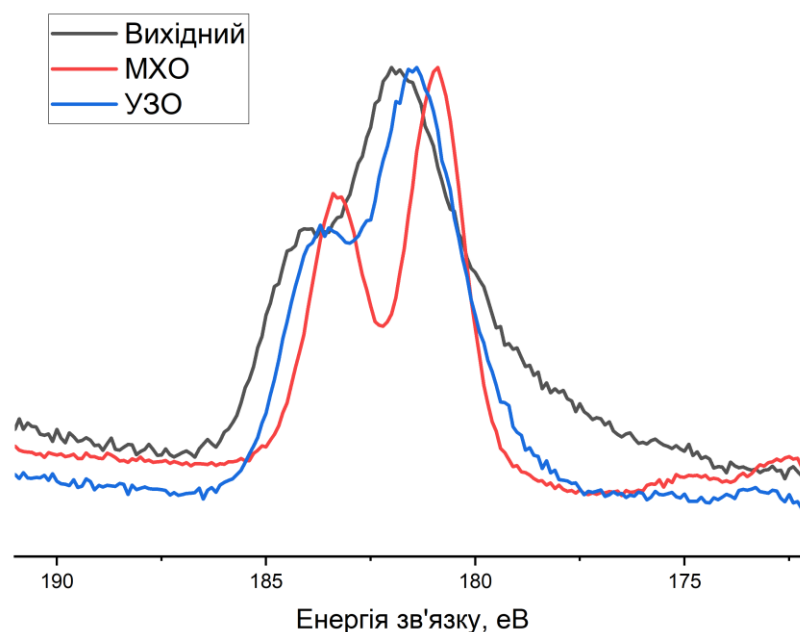


Рис. 4.18 РФС спектри Zr 3d вихідного порошку, а також після МХО та УЗО обробки.

Таблиця 4.9 Енергія зв'язку та повна ширина на половині висоти Zr 3d_{5/2}, Zr 3d_{3/2} рівнів.

Зразок	Енергія зв'язку Zr 3d _{5/2} , eV	ПШПВ(Zr 3d _{5/2}), eV	Енергія зв'язку Zr 3d _{3/2} , eV	ПШПВ(Zr 3d _{3/2}), eV
Вихідний	181.7	2.4	184.1	2.4
МХО	180.9	1.58	183.3	1.58
УЗО	181.3	2.2	183.7	2.3

Висновки до розділу 4

1. Композити на основі ZnO та Ca-ГАП у співвідношенні 3:1 зберігають електропровідність. Утворюються аморфні наноструктури з незначною текстурованістю. Спостерігаються поверхневі нанокластери з характерним розміром ~ 10 нм. Встановлено збереження хімічних зв'язків кальцій-кисень та цинк-кисень.
2. Модифікація тонких плівок ZnO Ві супроводжується зміною морфологічних особливостей плівок. Встановлено знаходження Ві у двох хімічних станах, а

саме – металевому та Bi_2O_3 . При досягненні 6.0 ат. % вісмуту у плівці ZnO , вісмут знаходиться переважно в хімічному стані близькому до Bi_2O_3 .

3. МХО, так і УЗО обробка збільшують однорідність вихідного композиту $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, а також зменшують кількість дефектів у ньому. МХО обробка виявляється більш ефективною у покращенні однорідності та зменшенні кількості дефектів у структурі вихідного матеріалу в порівнянні з УЗО обробкою
4. Після модифікації тонких плівок ZnO вісмутом спостерігається зменшення оптичного пропускання, що пов'язане з утворенням дрібних зерен на поверхні плівки. При додаванні вісмуту спостерігається зменшення забороненої зони.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що морфологічні характеристики поверхні плівок ZnO мають суттєву залежність від концентрації допанта та густини потоку при отриманні плівок. Так при допуванні Al починаючи з ~ 0.2 ат. % спостерігається коалесценція зерен. При збільшенні концентрації Al до 0.5 ат. % відзначається значне збільшення розміру зерен до ~ 100 нм. Подальше збільшення концентрації Al до 0.8 ат. % не супроводжується ростом розміру зерен. Збільшення величини потоку частинок під час осадження для недопованих плівок ZnO призводить до “коалесценції” зерен.
2. Для всіх складів плівок спостерігається текстурований ріст плівок вздовж вісі c з малим відхиленням від нормалі до поверхні плівки. Стовпчастий характер росту нанокристалів однозначно вказує на те, що морфологічні особливості тонких плівок ZnO формуються ще на етапі нуклеації. Методом високо вакуумної зондової тунельної мікроскопії з атомною роздільною здатністю виявлено, що нанозерна плівки в свою чергу складаються з більш дрібних утворень розмірами 4-6 нм.
3. Модифікація плівок ZnO атомами Al та Ga до ~ 0.8 ат.% не приводить до суттєвої зміни енергетичного балансу атомів цинку. Не спостерігається помітних змін в енергії зв'язку Zn $2p_{3/2}$ та Zn $2p_{1/2}$ електронів, а також у значеннях спин-орбітального розщеплення. Спостерігається зменшення інтенсивності піків РФС-спектру O $1s$ зі сторони більших енергій зв'язку. Таке зменшення інтенсивності пояснюється зменшенням кількості адсорбованих атомів кисню на поверхні. Останній ефект менш виражений для випадку допування Ga. При модифікації тонких плівок ZnO алюмінієм спостерігається зменшення енергії зв'язку піку O $1s$, що пояснюється збільшенням електронної густини на атомах кисню через більшу кількість валентних електронів у алюмінію порівняно з цинком.
4. Допування Al та Ga супроводжується зсувом рівня Фермі зі стелі валентної зони у зону провідності. (ефект Бурштейна-Мосса). Окрім того, спостерігається поява додаткових станів у валентній зоні в околі -5.0 еВ. Ці стани утворені O $2p$

та Zn 3d орбіталями і виникають через збільшення гібридизації, що супроводжується зміною параметрів решітки біля домішкового атому.

5. При збільшенні густини потоку при нанесенні шляхом зміни потужності магнетрона спостерігається зменшення оптичної прозорості, що пов'язано зі зменшенням розміру зерен на поверхні. Зменшення розміру зерен корелює зі зменшенням ширини забороненої зони.
6. Композити на основі ZnO та Ca-ГАП у співвідношенні 3:1 зберігають електропровідність. Утворюються аморфні наноструктури з незначною текстурованістю. Спостерігаються поверхневі нанокластери з характерним розміром ~ 10 нм. Встановлено збереження хімічних зв'язків кальцій-кисень та цинк-кисень.
7. Модифікація тонких плівок ZnO Ві супроводжується зміною морфологічних особливостей плівок. Встановлено знаходження Ві у двох хімічних станах, а саме – металевому та Bi_2O_3 . При досягненні 6.0 ат. % вісмуту у плівці ZnO, вісмут знаходиться переважно в хімічному стані близькому до Bi_2O_3 .
8. МХО, так і УЗО обробка збільшують однорідність вихідного композиту $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, а також зменшують кількість дефектів у ньому. МХО обробка виявляється більш ефективною у покращенні однорідності та зменшенні кількості дефектів у структурі вихідного матеріалу в порівнянні з УЗО обробкою
9. Після модифікації тонких плівок ZnO вісмутом спостерігається зменшення оптичного пропускання, що пов'язане з утворенням дрібних зерен на поверхні плівки. При додаванні вісмуту спостерігається зменшення забороненої зони.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ZnO- оксид цинку;

AZO-плівки ZnO доповані алюмінієм;

GZO- плівки ZnO доповані галієм;

BZO- плівки ZnO доповані вісмутом;

ПШПВ-повна ширина на половини висоти;

Bi_2O_3 - оксид вісмуту;

ГАП- Гідроксиапатит кальцію;

РФС-рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

СЕМ- сканувальна електронна мікроскопія;

СТМ — сканувальна тунельна мікроскопія;

ТФГ, DFT -теорія функціоналу густини;

ЕДРС — енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

НЛГ- наближення локальної густини;

УГА-узагальнене градієнтне наближення;

ВДП-метод ван дер Пау;

E_g -заборонена зона;

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Vigué, F., Vennéguès, P., Deparis, C., Vézian, S., Laügt, M., Faurie, J. -p.: Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire. *Journal of Applied Physics*. 90, 5115–5119 (2001).
<https://doi.org/10.1063/1.1412572>
2. Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. -j., Morkoç, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 98, (2005)(c). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Morkoç, H., Özgür, Ü.: *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*. (2009).
4. Saeed, T., O'Brien, P.: Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 271, 35–38 (1995).
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06826-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06826-0)
5. Shaikh, S.K., Inamdar, S.I., Ganbavle, V.V., Rajpure, K.Y.: Chemical bath deposited ZnO thin film based UV photoconductive detector. *Journal of Alloys and Compounds*. 664, 242–249 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.226>
6. Zaera, F.: The surface chemistry of thin film atomic layer deposition (ALD) processes for electronic device manufacturing. *Journal of Materials Chemistry*. 18, 3521 (2008).
<https://doi.org/10.1039/b803832e>
7. Shahidi, S., Moazzenchi, B., Ghoranneviss, M.: A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. *The European Physical Journal Applied Physics*. 71, 31302 (2015).
<https://doi.org/10.1051/epjap/2015140439>
8. Larsson, Larsson, P.K.: *Chemical vapour deposition*. IOP ebooks (2022)
9. Salaün, A., Hamilton, J.A., Iacopino, D., Newcomb, S.B., Nolan, M.G., Padmanabhan, S.C., Povey, I.M., Salaün, M., Pemble, M.E.: The incorporation of preformed metal nanoparticles in zinc oxide thin films using aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 518, 6921–6926 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.051>
10. Thin film processes. In: Elsevier eBooks. pp. 63–103 (1998).

11. Salam, S., Islam, M., Akram, A.: Sol–gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*. 529, 242–247 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.079>
12. Wellings, J.S., Chaure, N.B., Heavens, S.N., Dharmadasa, I.M.: Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*. 516, 3893–3898 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.156>
13. Ismail, A., Abdullah, M.J.: The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. *Journal of King Saud University - Science*. 25, 209–215 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2012.12.004>
14. Seo, S.H., Kang, H.C.: Growth of ZnO/sapphire heteroepitaxial thin films by radio-frequency sputtering with a raw powder target. *Thin Solid Films*. 518, 5164–5168 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.032>
15. Agashe, C., Kluth, O., Schöpe, G., Siekmann, H., Hüpkes, J., Rech, B.: Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications. *Thin Solid Films*. 442, 167–172 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(03\)00966-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(03)00966-0)
16. Yu, P.Y., Cardona, M.: *Fundamentals of semiconductors*. (2010)
17. Moss, T.S.: The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society Section B*. 67, 775–782 (1954). <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>
18. Burstein, E.: Anomalous optical absorption limit in INSB. *Physical Review*. 93, 632–633 (1954). <https://doi.org/10.1103/physrev.93.632>
19. Pengshou, X., Yuming, S., Chaoshu, S., Faqiang, X., Haibin, P.: Electronic structure of ZnO and its defects. *Science in China Series a Mathematics*. 44, 1174–1181 (2001). <https://doi.org/10.1007/bf02877436>
20. Devi, V., Kumar, M., Shukla, D.K., Choudhary, R.J., Phase, D.M., Kumar, R., Joshi, B.C.: Structural, optical and electronic structure studies of Al doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*. 83, 431–438 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.047>

21. Kobayashi, M., Song, G.S., Kataoka, T., Sakamoto, Y., Fujimori, A., Ohkochi, T., Takeda, Y., Okane, T., Saitoh, Y., Yamagami, H., Yamahara, H., Saeki, H., Kawai, T., Tabata, H.: Experimental observation of bulk band dispersions in the oxide semiconductor ZnO using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 105, (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3116223>
22. Xu, P.S., Sun, Y.M., Shi, C.S., Xu, F.Q., Pan, H.B.: The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions With Materials and Atoms*. 199, 286–290 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0168-583x\(02\)01425-8](https://doi.org/10.1016/s0168-583x(02)01425-8)
23. Erhart, P., Albe, K.: Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Applied Physics Letters*. 88, (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2206559>
24. Evans, S.M., Giles, N.C., Halliburton, L.E., Kappers, L.A.: Further characterization of oxygen vacancies and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. *Journal of Applied Physics*. 103, (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2833432>
25. Vlasenko, L.S., Watkins, G.D.: Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. *Physical Review B*. 71, (2005). <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.125210>
26. Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., Tallant, D.R., Voigt, J.A., Gnade, B.E.: Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*. 79, 7983–7990 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.362349>
27. Liu, H., Zeng, F., Lin, Y., Wang, G., Pan, F.: Correlation of oxygen vacancy variations to band gap changes in epitaxial ZnO thin films. *Applied Physics Letters*. 102, (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4804613>
28. Janotti, A., Van De Walle, C.G.: Native point defects in ZnO. *Physical Review B*. 76, (2007). <https://doi.org/10.1103/physrevb.76.165202>
29. Devi, V., Kumar, M., Shukla, D.K., Choudhary, R.J., Phase, D.M., Kumar, R., Joshi, B.C.: Structural, optical and electronic structure studies of Al doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*. 83, 431–438 (2015)(b). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.047>

30. Ennaceri, H., Taleb, A., Boujnah, M., Khaldoun, A., Ebothé, J., Ennaoui, A., Benyoussef, A.: Theoretical and experimental studies of Al-doped ZnO thin films: optical and structural properties. *Journal of Computational Electronics*. 20, 1948–1958 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10825-021-01744-1>
31. Kim, J., Naik, G.V., Gavrilenko, A.V., Dondapati, K., Gavrilenko, V.I., Prokes, S.M., Glembocki, O.J., Shalae, V.M., Boltasseva, A.: Optical Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide—A Low-Loss plasmonic Material: First-Principles Theory and Experiment. *Physical Review X*. 3, (2013). <https://doi.org/10.1103/physrevx.3.041037>
32. Sahoo, B., Behera, D., Pradhan, S.K., Mishra, D.K., Sahoo, S.K., Nayak, R.R., Sekhar, K.P.C.: Analysis of structural, optical and electrical properties of nano-particulate indium doped zinc oxide thin films. *Materials Research Express*. 6, 1150a6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4cbd>
33. Hsieh, P.-t., Chen, Y.-c., Kao, K.-s., Wang, C.-m.: Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. *Applied Physics A*. 90, 317–321 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4275-3>
34. Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A.R., Tabet, N., Al-Douri, Y.: XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*. 39, 2283–2292 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>
35. Kim, D.K., Kim, H.B.: Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron sputtering under different Ar gas pressure. *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 421–425 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.047>
36. Singh, V.P., Rath, C.: Passivation of native defects of ZnO by doping Mg detected through various spectroscopic techniques. *RSC Advances*. 5, 44390–44397 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra04767f>
37. Kwoka, M., Lyson-Sypien, B., Kulis, A., Maslyk, M., Borysiewicz, M., Kaminska, E., Szuber, J.: Surface properties of nanostructured, porous ZNO thin films prepared by direct current reactive magnetron sputtering. *Materials*. 11, 131 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11010131>

38. He, J.T., Tan, B.X., Su, Y.B., Yang, S.L., Wei, Q.Q.: XPS analysis of ZNO thin films obtained by pulsed laser deposition. *Advanced Materials Research*. 383–390, 6293–6296 (2011)(b). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.383-390.6293>
39. Aragonès, A.C., Palacios-Adrós, A., Caballero-Briones, F., Sanz, F.: Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages. *Electrochimica Acta*. 109, 117–124 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.053>
40. Lennon, C., Tapia, R.B., Kodama, R., Chang, Y., Sivananthan, S., Deshpande, M.: Effects of annealing in a partially reducing atmosphere on sputtered Al-Doped ZNO thin films. *Journal of Electronic Materials*. 38, 1568–1573 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0747-x>
41. Baradaran, M., Ghodsi, F.E., Bittencourt, C., Llobet, E.: The role of Al concentration on improving the photocatalytic performance of nanostructured ZnO/ZnO:Al/ZnO multilayer thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 788, 289–301 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.184>
42. Potter, D.B., Powell, M.J., Parkin, I.P., Carmalt, C.J.: Aluminium/gallium, indium/gallium, and aluminium/indium co-doped ZnO thin films deposited via aerosol assisted CVD. *Journal of Materials Chemistry C*. 6, 588–597 (2018). <https://doi.org/10.1039/c7tc04003b>
43. Khelladi, N.B., Sari, N.E.C.: Optical properties of ZNO Thin film. *Advances in Materials Science*. 13, (2013). <https://doi.org/10.2478/adms-2013-0003>
44. Xu, L., Li, X., Chen, Y., Xu, F.: Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. *Applied Surface Science*. 257, 4031–4037 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.170>
45. Singh, S., Chakrabarti, P.: Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications. *Superlattices and Microstructures*. 64, 283–293 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.031>

46. Tüzemen, E.Ş., Eker, S., Kavak, H., Esen, R.: Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science*. 255, 6195–6200 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.078>
47. Mekhnache, M., Drici, A., Hamideche, L.S., Benzarouk, H., Amara, A., Cattin, L., Bernède, J.C., Guerioune, M.: Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates. *Superlattices and Microstructures*. 49, 510–518 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.02.002>
48. Herve, P.J.L., Vandamme, L.K.J.: General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics & Technology*. 35, 609–615 (1994). [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
49. Feng, Y., Zhou, Y., Liu, Y., Zhang, G., Zhang, X.: Photoluminescence spectra of nano-structured ZnO thin films. *Journal of Luminescence*. 119–120, 233–236 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.040>
50. Wei, X.Q., Zhang, Z.G., Liu, M., Chen, C.S., Sun, G., Xue, C.S., Zhuang, H.Z., Man, B.Y.: Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 101, 285–290 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.05.005>
51. Petersen, J., Brimont, C., Gallart, M., Crégut, O., Schmerber, G., Gilliot, P., Hönerlage, B., Ulhaq-Bouillet, C., Rehspringer, J.L., Leuvrey, C., Colis, S., Aubriet, H., Becker, C., Ruch, D., Slaoui, A., Dinia, A.: Structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process. *Journal of Applied Physics*. 104, (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3021358>
52. Varshni, Y.P.: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*. 34, 149–154 (1967). [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)
53. Limpijumnong, S., Zhang, S.B., Wei, S.-H., Park, C.H.: Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The microscopic origin of arsenic- or Antimony-Doped P-Type Zinc oxide. *Physical Review Letters*. 92, (2004). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.155504>

54. Kim, Y.-S., Park, C.H.: Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping. *Physical Review Letters*. 102, (2009). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.086403>
55. Ko, H.J., Chen, Y.F., Hong, S.K., Wenisch, H., Yao, T., Look, D.C.: Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 77, 3761–3763 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.1331089>
56. Kittel, C., McEuen, P.: *Introduction to Solid State Physics*. (2019)
57. Makino, T., Segawa, Y., Yoshida, S., Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Kawasaki, M.: Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in n-type ZnO:Ga. *Applied Physics Letters*. 85, 759–761 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1776630>
58. Wang, Z.A., Chu, J.B., Zhu, H.B., Sun, Z., Chen, Y.W., Huang, S.M.: Growth of ZnO:Al films by RF sputtering at room temperature for solar cell applications. *Solid-State Electronics*. 53, 1149–1153 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.sse.2009.07.006>
59. Sim, K.U., Shin, S.W., Moholkar, A.V., Yun, J.H., Moon, J.H., Kim, J.H.: Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system. *Current Applied Physics*. 10, S463–S467 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.028>
60. Tuzemen, E.S., Kara, K., Elagoz, S., Takci, D.K., Altuntas, I., Esen, R.: Structural and electrical properties of nitrogen-doped ZnO thin films. *Applied Surface Science*. 318, 157–163 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.118>
61. Ng, Z.-N., Chan, K.-Y., Muslimin, S., Knipp, D.: P-Type characteristic of Nitrogen-Doped ZNO films. *Journal of Electronic Materials*. 47, 5607–5613 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6468-2>
62. Chen, J.Y., Zhang, H.T., Chen, Q., Husian, F., Cherng, J.-S.: Stable p-type nitrogen-doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering. *Vacuum*. 180, 109576 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109576>
63. Zhang, H., Kong, C., Li, W., Qin, G., Ruan, H., Tan, M.: The formation mechanism and stability of p-type N-doped Zn-rich ZnO films. *Journal of Materials Science*

- Materials in Electronics. 27, 5251–5258 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4421-9>
64. Dhara, S., Giri, P.K.: Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film. *Thin Solid Films*. 520, 5000–5006 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.081>
65. Xu, L., Su, J., Chen, Y., Zheng, G., Pei, S., Sun, T., Wang, J., Lai, M.: Optical and structural properties of ZnO/ZnMgO composite thin films prepared by sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 548, 7–12 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.011>
66. Musa, A.M.M., Rasadujjaman, M., Gafur, M.A., Jamil, A.T.M.K.: Synthesis and characterization of dip-coated ZnO–CuO composite thin film for room-temperature CO₂ gas sensing. *Thin Solid Films*. 773, 139838 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139838>
67. Kannan, P.K., Saraswathi, R., Rayappan, J.B.B.: CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film. *Ceramics International*. 40, 13115–13122 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.011>
68. Safa, S., Sarraf-Mamoory, R., Azimirad, R.: Investigation of reduced graphene oxide effects on ultra-violet detection of ZnO thin film. *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 57, 155–160 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.029>
69. Chuang, K.-T., Abdullah, H., Leu, S.-J., Cheng, K.-B., Kuo, D.-H., Chen, H.-C., Chien, J.-H., Hu, W.-T.: Metal oxide composite thin films made by magnetron sputtering for bactericidal application. *Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry*. 337, 151–164 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.012>
70. Dharmadasa, R., Wijayantha, K.G.U., Tahir, A.A.: ZnO–SnO₂ composite anodes in extremely thin absorber layer (ETA) solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 646, 124–132 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.05.003>
71. Zhao, B., Mattelaer, F., Kint, J., Werbrouck, A., Henderick, L., Minjauw, M., Dendooven, J., Detavernier, C.: Atomic layer deposition of ZnO–SnO₂ composite thin film: The influence of structure, composition and crystallinity on lithium-ion battery

- performance. *Electrochimica Acta*. 320, 134604 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134604>
72. Huang, Y., Liu, X., Lu, L., Fang, J., Ni, H., Ji, Z.: Preparation and characterization of ZnO/SnO₂ composite thin films as high-capacity anode for lithium-ion batteries. *Applied Physics A*. 120, 519–524 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9209-x>
73. Biswas, C., Ma, Z., Zhu, X., Kawaharamura, T., Wang, K.L.: Atmospheric growth of hybrid ZnO thin films for inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 157, 1048–1056 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.022>
74. Wienke, J., Van Der Zanden, B., Tijssen, M., Zeman, M.: Performance of spray-deposited ZnO:In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92, 884–890 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.023>
75. Crupi, I., Boscarino, S., Strano, V., Mirabella, S., Simone, F., Terrasi, A.: Optimization of ZnO:Al/Ag/ZnO:Al structures for ultra-thin high-performance transparent conductive electrodes. *Thin Solid Films*. 520, 4432–4435 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.080>
76. Gong, H., Hu, J.Q., Wang, J.H., Ong, C.H., Zhu: Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B Chemical*. 115, 247–251 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.008>
77. Shishiyanu, S.T., Shishiyanu, T.S., Lupan, O.I.: Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B Chemical*. 107, 379–386 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030>
78. Al-Hardan, N.H., Abdullah, M.J., Aziz, A.A.: Sensing mechanism of hydrogen gas sensor based on RF-sputtered ZnO thin films. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35, 4428–4434 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.006>
79. Lu, H., Wang, Y., Lin, X.: Structures, varistor properties, and electrical stability of ZnO thin films. *Materials Letters*. 63, 2321–2323 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.08.001>
80. Greuter, F.: ZnOVaristors: From Grain Boundaries to Power Applications. (2021)(b)

81. Hirao, T., Furuta, M., Hiramatsu, T., Matsuda, T., Li, C., Furuta, H., Hokari, H., Yoshida, M., Ishii, H., Kakegawa, M.: Bottom-Gate Zinc Oxide Thin-Film Transistors (ZNO TFTs) for AM-LCDs. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 55, 3136–3142 (2008). <https://doi.org/10.1109/ted.2008.2003330>
82. Park, S.K., Ryu, M., Hwang, C., Yang, S., Byun, C., Lee, J., Shin, J., Yoon, S.M., Chu, H.Y., Cho, K.I., Lee, K., Oh, M.S., Im, S.: 42.3: Transparent ZnO Thin Film Transistor for the Application of High Aperture Ratio Bottom Emission AM-OLED Display. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 39, 629–632 (2008). <https://doi.org/10.1889/1.3069741>
83. Vidor, F., Meyers, T., Hilleringmann, U.: Inverter circuits using ZNO nanoparticle based Thin-Film transistors for flexible electronic applications. *Nanomaterials*. 6, 154 (2016). <https://doi.org/10.3390/nano6090154>
84. Vyas, S.: A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices : ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. *Johnson Matthey Technology Review*. 64, 202–218 (2020). <https://doi.org/10.1595/205651320x15694993568524>
85. ÖZgür, U., Hofstetter, D., Morkoç, H.: ZNO Devices and Applications: A review of current status and future Prospects. *Proceedings of the IEEE*. 98, 1255–1268 (2010). <https://doi.org/10.1109/jproc.2010.2044550>
86. Li, X., Wang, Y., Zhang, Z., Ou, H., She, J., Deng, S., Xu, N., Chen, J.: Highly stable field emission from ZnO nanowire field emitters controlled by an amorphous indium–gallium–zinc-oxide thin film transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 57, 045003 (2018). <https://doi.org/10.7567/jjap.57.045003>
87. Prajapati, R.C., Gautam, S., Surve, S., Shukla, V.N.: Structural, magnetic, electrical and optical studies of Cr doped nanostructured ZnO thin films for spintronics application. *Materials Research Express*. 6, 106412 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3879>
88. Bhardwaj, R., Kaur, B., Singh, J.P., Kumar, M., Lee, H.H., Kumar, P., Meena, R.C., Asokan, K., Chae, K.H., Goyal, N., Gautam, S.: Role of low energy transition metal ions in interface formation in ZnO thin films and their effect on magnetic properties for

- spintronic applications. *Applied Surface Science*. 479, 1021–1028 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.107>
89. Al-Shomar, S.M., Akl, A.A., Mansour, D., Hedhili, F., Aslam, A., Mohamed, E.S., Galal, L., Mahmoud, S.A.: Structural, optical ellipsometry, and magnetic characteristics of iron-doped zinc oxide thin films for spintronic applications. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 34, (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10294-0>
90. Bragg, W.H., Bragg, W.L.: The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London Series a Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 88, 428–438 (1913). <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
91. Patterson, A.L.: The Scherrer formula for X-Ray particle size determination. *Physical Review*. 56, 978–982 (1939). <https://doi.org/10.1103/physrev.56.978>
92. Choudhary, O.P., Ka, P.: Scanning electron microscope: Advantages and disadvantages in imaging components. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 6, 1877–1882 (2017).
<https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207>
93. Everhart, T.E., Thornley, R.F.M.: Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*. 37, 246–248 (1960).
<https://doi.org/10.1088/0950-7671/37/7/307>
94. Dehm, G., Howe, J.M., Zweck, J.: *In-situ electron microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science*. John Wiley & Sons (2012)
95. Scheinfein, M.R., Unguris, J., Kelley, M.H., Pierce, D.T., Celotta, R.J.: Scanning electron microscopy with polarization analysis (SEMPA). *Review of Scientific Instruments*. 61, 2501–2527 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.1141908>
96. Shindo, D., Oikawa, T.: Energy dispersive X-ray spectroscopy. In: Springer eBooks. pp. 81–102 (2002)
97. Hodoroba, V.-D.: Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In: Elsevier eBooks. pp. 397–417 (2020)
98. Binnig, G., Rohrer, H.: Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*. 126, 236–244 (1983). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90716-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90716-1)

99. Moulder, J.F.: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer, Physical Electronics Division (1992)
100. Jain, V., Biesinger, M.C., Linford, M.R.: The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans. *Applied Surface Science*. 447, 548–553 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>
101. Bagus, P.S., Nelin, C.J., Al-Salik, Y., Ilton, E.S., Idriss, H.: Multiplet splitting for the XPS of heavy elements: Dependence on oxidation state. *Surface Science*. 643, 142–149 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.06.002>
102. Gaarenstroom, S.W., Winograd, N.: Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics*. 67, 3500–3506 (1977). <https://doi.org/10.1063/1.435347>
103. Hüfner, S.: Photoelectron spectroscopy: Principles and Applications. Springer Science & Business Media (2013)
104. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A.: Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (B)*. 15, 627–637 (1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
105. Davis, E.A., Mott, N.F.: Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*. 22, 0903–0922 (1970). <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>
106. Gupta, P., Joshi, B.C.: The effect of thickness on structural, optical, and electrical properties deposited ZnO thin films by PLD. *Materials Today Proceedings*. (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.471>
107. Viezbicke, B.D., Patel, S., Davis, B.E., Birnie, D.P.: Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B)*. 252, 1700–1710 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
108. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 136, B864–B871 (1964). <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>

109. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 140, A1133–A1138 (1965).
<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
110. Born, M., Oppenheimer, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*. 389, 457–484 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
111. Negele, J. W.: Structure of Finite Nuclei in the Local-Density Approximation. *Physical Review C*, 1(4), 1260–1321 (1970).). <https://doi:10.1103/physrevc.1.1260>
112. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 77, 3865–3868 (1996).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
113. Zhang, Y., Yang, W.: Comment on “Generalized gradient approximation made simple.” *Physical Review Letters*. 80, 890 (1998).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.890>
114. Adamo, C., Barone, V.: Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*. 110, 6158–6170 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.478522>
115. Tao, J., Perdew, J.P., Staroverov, V.N., Scuseria, G.E.: Climbing the Density Functional ladder: nonempirical Meta–Generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*. 91, (2003).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.91.146401>
116. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the Density-Gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*. 100, (2008).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.136406>
117. Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., Sutton, A.P.: Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review. B, Condensed Matter*. 57, 1505–1509 (1998).
<https://doi.org/10.1103/physrevb.57.1505>

118. Erhart, P., Albe, K., Klein, A.: First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B*. 73, (2006). <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.205203>
119. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A.D., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Schlauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*. 21, 395502 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
120. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M.B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Corso, A.D., De Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R.A., Jr, Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H.Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M., Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N.L., Nguyen, H.V., Otero-De-La-Roza, A., Paulatto, L., Poncé, S., Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf, M., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Timrov, I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X., Baroni, S.: Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics Condensed Matter*. 29, 465901 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>
121. Giannozzi, P., Baseggio, O., Bonfà, P., Brunato, D., Car, R., Carnimeo, I., Cavazzoni, C., De Gironcoli, S., Delugas, P., Ruffino, F.F., Ferretti, A., Marzari, N., Timrov, I., Urru, A., Baroni, S.: Quantum ESPRESSO toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics*. 152, (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
122. Leon, D.A., Elgvin, C., Nguyen, P.D., Prytz, Ø., Hage, F.S., Berland, K.: Unraveling many-body effects in ZnO: Combined study using momentum-resolved electron energy-loss spectroscopy and first-principles calculations. *Physical Review B/Physical Review B*. 109, (2024). <https://doi.org/10.1103/physrevb.109.115153>

123. Dong, L., Jia, R., Xin, B., Peng, B., Zhang, Y.: Effects of oxygen vacancies on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃. *Scientific Reports*. 7, (2017).
<https://doi.org/10.1038/srep40160>
124. Logan, M.A.: An AC bridge for semiconductor resistivity measurements using a Four-Point probe. *Bell System Technical Journal*. 40, 885–919 (1961).
<https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1961.tb03245.x>
125. Gutierrez, M.P., Li, H. and Patton, J.: Thin Film Surface Resistivity. *Mate 210 Experimental Methods in Materials Engineering*, 25 p. (2002).
126. Pflug, A., Siemers, M., Schwanke, C., Kurnia, B.F., Sittinger, V., Szyszka, B.: Simulation of plasma potential and ion energies in magnetron sputtering. *Materials Technology*. 26, 10–14 (2011). <https://doi.org/10.1179/175355511x12941605982028>
127. Gao, W., Li, Z.: ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*. 30, 1155–1159 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.197>
128. Yang, P.-F., Wen, H.-C., Jian, S.-R., Lai, Y.-S., Wu, S., Chen, R.-S.: Characteristics of ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Microelectronics Reliability*. 48, 389–394 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2007.08.010>
129. A. van der DRIFT.: Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. *Philips Res. Repts* 22, 267–288, (1967).
130. Loeza-Poot, M., Mis-Fernández, R., Rimmaudo, I., Camacho-Espinosa, E., Peña, J.L.: Novel sputtering method to obtain wide band gap and low resistivity in as-deposited magnesium doped zinc oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 104, 104646 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104646>
131. Zaika, V.V., Shvachko, N.K., Karbivskyy V. L., Kasiyanenko V. H., Suhenko I. V., Soroka A.P.: Nanostructured ZnO Thin Films Obtained by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologi*. 22, 229–238 (2024). <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.229>
132. Krause, N.M.O., Ferreira, N.J.G.: K X-ray emission spectra of Mg and Al. *Journal of Physics B Atomic and Molecular Physics*. 8, 2007–2014 (1975).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/8/12/013>

133. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy Tokyo: Japan: JEOL Ltd: (1991).
134. Zhao, J., Wang, A., Green, M.A., Ferrazza, F.: 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*. 73, 1991–1993 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.122345>
135. Swanepoel, R.: Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E Scientific Instruments*. 16, 1214–1222 (1983). <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>
136. Заїка, В.В., Швачко, Н.К.: Морфологічні, оптичні властивості та електронна будова тонких плівок ZnO допованих алюмінієм. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 21. 4-10. (2024). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2024.1.300942>
137. Kelly, P.J., Arnell, R.D.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 56, 159–172 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(99\)00189-x](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(99)00189-x)
138. Zaika V.V., Shvachko, N.K., Kasiyanenko, V.H., Karbivskyy, V.L., Moskaliuk, V.O., Sukhenko, I.V., Soroka, A.P.: The influence of aluminum on the morphological, optical properties and electronic structure of ZnO thin films. *Funct. Mater.* 2024; 31 (2): 185-191 (2024). <https://doi.org/10.15407/fm31.02.185>
139. Nichols, M.T., Li, W., Pei, D., Antonelli, G.A., Lin, Q., Banna, S., Nishi, Y., Shohet, J.L.: Measurement of bandgap energies in low-k organosilicates. *Journal of Applied Physics*. 115, (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4867644>
140. Jun, M.-C., Park, S.-U., Koh, J.-H.: Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films. *Nanoscale Research Letters*. 7, (2012). <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-639>
141. Karbivskyy, V., Kurgan, N., Huntush, M., Romansky, A., Karbivska, L., Zaika, V.: Spectral and quantum mechanical investigation of calcium apatites isomorphically substituted in the anionic sublattice. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 264, 147316 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147316>

142. Mokhtar, M.Z., Altujjar, A., Wang, B., Chen, Q., Ke, J.C.-R., Cai, R., Zibouche, N., Spencer, B.F., Jacobs, J., Thomas, A.G., Hall, D., Haigh, S.J., Lewis, D.J., Curry, R., Islam, M.S., Saunders, B.R.: Spherical hydroxyapatite nanoparticle scaffolds for reduced lead release from damaged perovskite solar cells. *Communications Materials*. 3, (2022). <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00299-3>
143. Correia, F.C., Ribeiro, J.M., Kuzmin, A., Pudza, I., Kalinko, A., Welter, E., Mendes, A., Rodrigues, J., Sedrine, N.B., Monteiro, T., Correia, M.R., Tavares, C.J.: The role of Ga and Bi doping on the local structure of transparent zinc oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 870, 159489 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159489>
144. Zhou, G., Unocic, K.A., Wang, C., Shan, Z., Haigh, S.J., Yang, J.C.: Revealing atomic-to-nanoscale oxidation mechanisms of metallic materials. *MRS Bulletin*. 48, 852–863 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43577-023-00595-4>
145. Major, G.H., Fairley, N., Sherwood, P.M.A., Linford, M.R., Terry, J., Fernandez, V., Artyushkova, K.: Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces and Films*. 38, (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000377>
146. Guan, W., Zhang, L., Wang, C., Wang, Y.: Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Al-, Bi- and Sn-doped ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 66, 247–252 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.027>
147. Zaika, V.V., Karbivskii, V.L., Sachuk, E.V., Karbivska, L.I., Zueva, N. A., Kasiyanenko, V.H., Sobolev, A.I., Shulyma, S.I., Shvachko, N.K., Zazhigalov, V.O.: Influence of ultrasonic and mechanochemical treatment on the electronic structure of functional composites of TiO₂ and ZrO₂. *Funct. Mater.* 30 (1): 55-59. (2023). <https://doi.org/10.15407/fm30.01.55>
148. Stubičar, M., Bermanec, V., Stubičar, N., Kudrnovski, D., Krumes, D.: Microstructure evolution of an equimolar powder mixture of ZrO₂–TiO₂ during high-energy ball-milling and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds*. 316, 316–320 (2001). [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)01506-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01506-1)