

Міністерство освіти і науки України  
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук  
Кафедра електроніки і енергетики

## Фотоелектричні властивості гетероструктури Si/ZnO

### Дипломна робота

### Освітній рівень – перший (бакалаврський)

Виконав: студент 4 курсу, групи 432  
спеціальності 153 – мікро-  
та наносистемна техніка  
(шифр і назва спеціальності)

Парасків Д.В.  
(прізвище та ініціали)

Керівники: Козярьський І.П.  
(прізвище та ініціали)

До захисту допущено  
Протокол засідання кафедри №  
від „\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.  
Завідувач кафедри \_\_\_\_\_ Е.В. Майструк

Чернівці – 2021

## Анотація

Плівки ZnO наносились на підкладку p-Si, щоб показати, що співвідношення стехіометричних коефіцієнтів Zn і O більше 1: 1, що вказує на існування вакансій кисню в плівках ZnO, крім того, ступінь окиснення Si<sub>2p</sub> показує утворення оксиду кремнію поблизу поверхні розділу Si / ZnO, що є результатом дифузії Si у плівку ZnO. На основі експериментальних результатів для вивчення його фотоелектричних властивостей були побудовані різні моделі опіку з ZnO на основі Si, чисельні дослідження показують, що рівень Фермі для ZnO: Si, ZnO: Si-int і ZnO-V всі переходять до мінімальної зони провідності, а це означає, що вони вигідні напівпровіднику n-типу. Діелектрична функція ZnO – Si-int переміщується в нижній енергетичний напрямок, провідність якого вища в діапазоні 3eV~7eV, а його поглинання та відбивна здатність вищі при довжині хвилі більше 300 нм; однак оптичні властивості ZnO: Si погані, що означає, що деградація фотоелектричних властивостей гетеропереходу Si / ZnO є результатом дифузії Si у плівках ZnO.

# Зміст

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	5
1.1 Кристалічна структура монокристалів ZnO.....	5
1.2 Фізичні властивості монокристалів ZnO.....	6
1.3 Технології вирощування і особливості наноструктур на основі ZnO .....	9
1.4 Люмінесцентні властивості наноструктур ZnO та перспективи їхнього застосування.....	11
1.5 Оптико-електронні пристрої з високими НЛЮ коефіцієнтами .....	12
1.6 Сенсори на основі наноструктур оксиду цинку .....	12
1.7 Світловипромінювальні пристрої на основі ZnO .....	13
1.8 Випадкова лазерна генерація у наноструктурах оксиду цинку .....	15
1.9 Морфологічний та композиційний аналіз нанородних плівок ZnO .....	18
1.10 Вивчення впливу умов виготовлення ZnO.....	22
РОЗДІЛ 2. ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР .....	28
2.1 Цифровий мультиметр Agilentn 34410A.....	28
2.2 Siglent SPD3303X-E програмоване джерело живлення.....	30
2.3 Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench.....	33
2.4 Ознайомлення з роботою вакуумної установки УВН-70.....	37
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	40
3.1 Фотоелектричні властивості гетероструктури ZnO;Al/Si .....	40
ВИСНОВОК .....	47
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	48
ДОДАТОК 1. ....	51
ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	51
Характеристика умов застосування і розробки .....	51
Оцінка ризику при розробці технології .....	52
Основні вимоги безпеки до технологічного процесу .....	55

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

МОСVD – метал-органічне хімічне парове осадження

НЛО – нелінійно-оптичний

НЧ – наночастинка

ВЧ – високочастотний

LED – light-emitting diode (світловипромінювальний діод)

ВАХ – вольт-амперна характеристика

УФ – ультрафіолетовий

ФЛ – фотолюмінесценція

## ВСТУП

В останні роки науковці приділяють значну увагу дослідженню різного типу структур на основі оксиду цинку. Оксид цинку має цілу низку важливих властивостей, таких як: велика енергія зв'язку екситона (близько 60 меВ), що робить можливим спостереження УФ екситонної люмінесценції аж до температур  $T \sim 550$  К; є висока радіаційна стійкість та значні п'єзо- і піроефекти; також прозорість у видимій області спектра та практично повне поглинання ультрафіолетового випромінювання. Область застосування ZnO використовується в металургії, космічній техніці, медицині, акусто-, мікро-, оптоелектроніці, виробництві фотоелементів, акумуляторних батарей, детекторів газів тощо.

Дослідження фотоелектричних властивостей гетероструктур ZnO/Si, отримані методом ВЧмагнетронного напилення плівок оксиду цинку. В роботі досліджували фотодіоди на основі n-ZnO/p-Si, чутливі як в області ультрафіолету, так і у видимій ділянці спектра. На жаль, в проведених досліджень спектральний діапазон не охоплював ближню інфрачервону область, яка також є важливою для прикладних застосувань гетероструктур такого типу. У зв'язку з цим у цій роботі були отримані гетероструктури ZnO/Si із застосуванням методу ВЧмагнетронного напилення полікристалічних плівок оксиду цинку.

Основною задачею було вивчення їхніх електрофізичних характеристик і спектрів fotocутливості. Вимірювання fotocутливості гетероструктур ZnO/Si вперше проведені в широкому діапазоні довжин хвиль - від 500 до 2000 нм.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Кристалічна структура монокристалів ZnO

Оксид цинку, як і більшість бінарних напівпровідників групи АІІ-ВІ, може кристалізуватись як у кубічній, так і в гексагональній структурі, де кожен аніон оточений чотирма катіонами у вершинах тетраедра. Таке тетраедричне оточення є типовим для ковалентного зв'язку  $sp^3$

Водночас хімічні зв'язки в таких матеріалах значною мірою також мають йонний характер. Оксид цинку є напівпровідником, ступінь йонності якого набуває проміжного значення порівняно з ковалентними та йонними напівпровідниками [1].

При нормальних умовах термодинамічно стабільною кристалічною фазою є вюрцит, кристалічна структура якого зображена на рис. 1.1.

Окрім вюрциту можливі структури цинкової обманки, котра може бути отримана шляхом вирощування ZnO на підкладках кубічної симетрії та кам'яної солі, яка реалізується при відносно високих тисках [1].

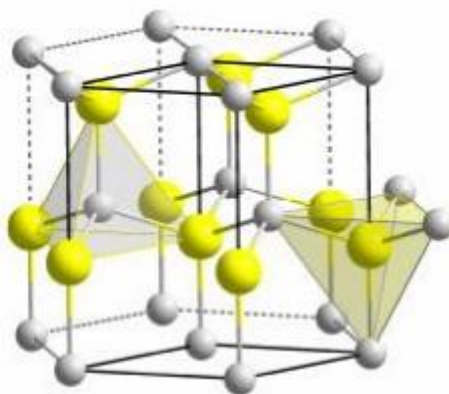


Рис. 1.1. Гексагональна структура вюрциту ZnO. Атоми кисню зображені кулями більшого розміру

Структура вюрциту характеризується гексагональною елементарною коміркою і двома параметрами ґратки —  $a$  і  $c$  у співвідношенні  $c/a=1,633$ , і належить до просторової групи  $C_4 6v$  або  $P63mc$ . Структура складається з двох взаємопроникаючих, гексагональних, щільно упакованих підґраток, кожна з яких складається з одного типу атомів. Підґратки зміщені одна відносно одної в напрямі осі  $c$  на величину  $u=3/8=0,375$  (в ідеальній структурі вюрциту), де параметр  $u$  визначає довжину зв'язку у напрямі, паралельному до осі  $c$ , в одиницях  $c$ . Кожна підґратка містить чотири атоми в елементарній комірці, і атом одного типу (ІІ-ї групи), оточений чотирма атомами другого типу (ІV-ї групи), розташованими у вершинах тетраедра, і навпаки. Це тетраедричне оточення є причиною полярної симетрії вздовж гексагональної осі. Ця полярність відповідає за низку властивостей ZnO, в тім числі, ріст,

травлення, генерацію дефектів, наявність п'єзоелектричного ефекту, спонтанну поляризацію, нелінійну поляризацію другого порядку тощо. Слід відзначити, що у реальному кристалі ZnO структура вюрциту може бути дещо відмінною від ідеального тетраедричного оточення — зміною співвідношення  $c/a$  або параметра  $u$  [1]. Параметри ґратки напівпровідника переважно залежать від таких чинників: концентрації вільних електронів, концентрації чужорідних атомів і дефектів і різниці їхніх йонних радіусів по відношенню до заміщеного атома, зовнішніх напружень (наприклад, зумовлених підкладкою), температури. Для структури вюрциту ZnO параметри ґратки при кімнатній температурі були визначені експериментально та шляхом теоретичних розрахунків, що добре корелюють між собою. Параметр ґратки  $a$  знаходиться в межах 3,2475- 3,2501 Å, а параметр  $c$  в межах 5,2042-5,2075 Å. Ці дані були одержані в ранніх дослідженнях і проаналізовані у [2]. Відношення  $c/a$  та параметр  $u$  змінюються в дещо ширшому діапазоні — з 1,593 до 1,6035 Å та з 0,383 до 0,3856 Å, відповідно. Таке відхилення від структури ідеального кристалу вюрциту може бути зумовлене стабільністю ґратки і ступенем йонності. 27 Точкові дефекти, такі як атоми цинку у міжвузлях і кисневі вакансії, дислокації також збільшують параметри ґратки [2] .

## 1.2 Фізичні властивості монокристалів ZnO

Монокристал ZnO зі структурою вюрциту характеризується температурою плавлення 1975°C [1] та густиною 5,606 г/см<sup>3</sup> . На елементарну комірку в цій структурі припадає чотири атоми, які можуть дати 12 фононних мод. Вивчення цих мод є важливим для розуміння термічних, електричних та оптичних властивостей кристалу. До них відносяться: одна поздовжна акустична (LA), дві поперечні акустичні (TA), три поздовжні оптичні (LO) і шість поперечних оптичних (TO) віток. Вітки A1 і E1 активні як в інфрачервоному спектрі, так і в комбінаційному розсіюванні світла (КРС), в той час як вітки E2 (неполярні) активні лише в КРС. Мода E2 low пов'язана виключно з коливаннями йонів цинку, а мода E2 high — з коливаннями лише йонів кисню. Вітки B1 є завжди неактивними. Фононні моди в ZnO інтенсивно досліджувались та моделювались. В таблиці 1.1 подано перелік експериментальних значень для основних фононних мод, що спостерігаються при 300 К [3].

Таблиця 1.1. Експериментально визначені основні фононні моди кристала ZnO зі структурою вюрциту при 300 К

Фононна мода	Хвильове число, $\text{см}^{-3}$
$E_2^{low}$	101
$E_2^{high}$	437
TO( $A_1$ )	380
LO( $A_1$ )	574
TO( $E_1$ )	591

Електричні властивості ZnO істотно залежать від якості зразків. ZnO є напівпровідником n-типу, в якому концентрація основних носіїв заряду складає  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Схеми застосування ZnO в значній мірі визначаються домішками і дефектами. Як штучно введені донорні домішки застосовують: H, Al, Ga, In; акцепторними домішками слугують: N, P, As, Sb. Власними дефектами виступають міжвузлові атоми цинку, кисневі та цинкові вакансії. Енергія зв'язку екситона (60 меВ) є однією з найважливіших причин, що пояснюють привабливість оксид цинку як матеріалу для оптоелектронних застосувань [1]. Кристалічний ZnO є доволі м'яким матеріалом з твердістю в діапазоні 5 ГПа з пластичною глибиною проникнення 300 нм (для зрізу кристалу ZnO сорієнтації) [4]. Твердість кристала залежить від його орієнтації. Зріз ZnO аорієнтації є значно м'якшим — його твердість складає близько 2 ГПа з пластичною глибиною проникнення 50 нм [5]. Епітаксійно вирощений на сапфірі ZnO є дещо твердішим, ніж відповідний аналог монокристала, і характеризується твердістю  $\sim 5,7$  ГПа для с-орієнтованих епітаксійних шарів [5]. Таке підвищення твердості зумовлене присутністю шару підкладки, який протидіє механізму зсуву вздовж основних площин. Важливою особливістю ZnO є притаманний йому п'єзоелектричний ефект. Компоненти п'єзоелектричного тензора для ZnO за величиною співмірні і навіть більші за відповідні значення для GaN чи AlN. Це означає, що оксид цинку може бути вірогідним кандидатом для застосування у пристроях на основі матеріалів зі значним електромеханічним зв'язком. Низка досліджень, як практичних, так і теоретичних, проведена з метою визначення трьох п'єзоелектричних коефіцієнтів  $e_{ik}$  для структури вюрциту ZnO [6]. Висока стійкість до лазерного випромінювання ( $640\text{-}750 \text{ мДж/см}^2$ ) передбачає широке використання ZnO у лазерній оптиці. Крім цього, радіаційна стійкість ZnO до протонного опромінення порядку МеВ робить його ідеальним кандидатом для застосувань в космічній техніці [7]. Оксид цинку відноситься до напівпровідників з прямим міжзонним переходом з максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності в тій 29 самій точці зони Бриллюена при  $k=0$  (так звана точка  $\Gamma$ ). Зона провідності формується незаселеними 4s-станами йона  $\text{Zn}^{2+}$  або розрихленими sp 3 - гібридними станами. Валентна ж зона формується за рахунок заселених 2p-орбіталей йона  $\text{O}^{2-}$  або зв'язаних sp 3 -орбіталей і розщеплюється під впливом гексагонального кристалічного поля і спин-орбітальної взаємодії на три рівні (A, B та C) [8]. Це розщеплення схематично



зображено на рис. 1.2. Як відомо з [3], підзони А та С володіють симетрією Г7, в той час як В характеризується симетрією Г9.

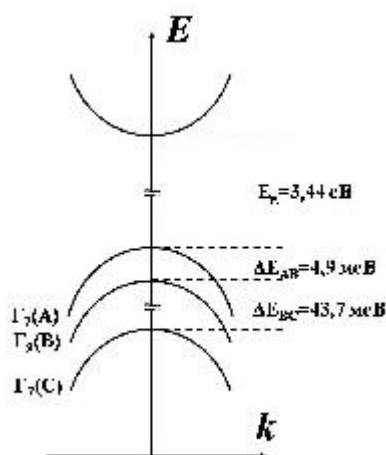


Рис. 1.2. Схематична енергетична діаграма розщеплення валентної зони ZnO на три підзони А, В і С внаслідок дії кристалічного поля та спин-орбітальної взаємодії

Ширина забороненої зони є температурно-залежною і в діапазоні температур 0-300 К описується співвідношенням [6]:

$$E_g(T) = E_g(T=0) \frac{5.05 \times 10^{-4} T^2}{900 - T} \quad (1.1)$$

Оптичні властивості напівпровідника тісно пов'язані зі структурою енергетичної зони і динамікою ґратки. Внутрішні оптичні переходи відбуваються між електронами у зоні провідності і дірками у валентній зоні, включаючи екситонні ефекти внаслідок кулонівської взаємодії. Екситони у свою чергу поділяються на вільні та зв'язані (локалізовані) екситони. У 30 високоякісних кристалічних матеріалах з низькою концентрацією домішок поряд з основними рівнями можуть проявлятися збуджені рівні вільних екситонів. Екситонні властивості тісно пов'язані з домішками чи дефектами, котрі переважно утворюють дискретні електронні стани в енергетичній зоні, впливаючи на процеси оптичного поглинання і випромінювання. Екситони можуть локалізуватись на нейтральних або заряджених донорах чи акцепторах [6]. Оптичні переходи в ZnO досліджувались різними експериментальними методиками, в тому числі, за оптичним поглинанням, пропусканням, відбиванням, рефракцією, а також методами еліпсометрії, фотолюмінесценції, катодолюмінесценції тощо. Спектр пропускання ZnO характеризується широкою областю прозорості у видимій ділянці спектру і краєм поглинання у близькій УФ області (близько 3,3-3,4 eV), зумовленим прямим міжзонним переходом. Дослідження спектрів поглинання епітаксійних плівок ZnO, вирощених на підкладках із сапфіру, дали змогу визначити ширину забороненої зони та енергію зв'язку екситона [9]. Типовий спектр фотолюмінесценції оксиду цинку n-типу, отриманий при низьких температурах, характеризується екситонними смугами, що відповідають донорно-акцепторним парам, локалізованим на донорах чи акцепторах

екситонам, фононними репліками, пов'язаними з поздовжніми оптичними фононами, а також широкою зеленою смугою випромінювання. Природа широкої зеленої смуги фотолюмінесценції досі не є достатньо вивченою. Її природу пов'язують з присутніми у структурі ZnO домішками і власними дефектами [3]

### 1.3 Технології вирощування і особливості наноструктур на основі ZnO

Матеріали на основі наноструктурованого ZnO викликають значне зацікавлення завдяки їхнім унікальним властивостям, які знаходять 31 використання в електроніці, оптиці та фотоніці. Зі зменшенням характерних розмірів структурних елементів матеріалу з'являються нові електричні, механічні, хімічні та оптичні властивості внаслідок поверхневих чи квантових розмірних ефектів. ZnO є універсальним матеріалом для отримання різних типів наноструктур: наностержнів [12], нанотрубок [13], нанострічок [14], тетраподів [15] тощо. Вирощування шаблонних наноструктур з певною орієнтацією є важливим для прикладних застосувань. Методом вирощування з парової фази з використанням каталізаторів, які ініціювали і супроводжували ріст, успішно отримано орієнтовані нанодропи ZnO на твердих підкладках [16]. Існують й інші техніки вирощування вертикально орієнтованих наностовпчиків ZnO без використання каталізаторів [17]. У методі вирощування з парової фази, зазвичай, використовують горизонтальну муфельну піч, у яку поміщається алюмінієва або кварцова трубка [18]. Газ-носії вводять з одного боку трубки і відпомповують назовні з іншого кінця трубки, поблизу якого розміщують підкладку. Вихідний матеріал розміщують в алюмінієвому човнику, який розташовують в центральній зоні трубки, де температура є найвищою. Існує залежність типу експериментальних зразків від температур підкладки та човника з вихідним матеріалом. В методі вирощування нанодротів оксиду цинку з парової фази як каталізатори використовують Au, Fe і Sn. Просторовий розподіл каталітичних частинок на поверхні підкладки і їхні розміри визначають густину і діаметр наностовпчиків. Ріст наностовпчиків у напрямі, нормальному до підкладки, можна задати шляхом вибору оптимального співвідношення сталих ґратки підкладки і ZnO. Регулюючи час росту у методі вирощування з парової фази, автори статті [19] при використанні як каталізатора острівкової плівки золота отримали нанодропи ZnO завдовжки до 10 мкм. Діаметр цих нанодротів був у діапазоні від 20 нм до 150 нм, при цьому 95 % нанодротів мали діаметр у межах 70- 100 нм. Дисперсія діаметра була зумовлена неоднаковим розміром нанокластерів Au. 32 В роботі [17] описаний метод метал-органічної парофазної епітаксії для отримання нанодротів ZnO. Їх вирощували на сапфірових підкладках за  $T=400$  0C без металічних каталізаторів, які, зазвичай, потрібні в інших методах синтезу. Середній діаметр наностовпчиків, отриманих методом MOCVD, не перевищував 25 нм, і був значно меншим від середнього значення діаметра наностовпчиків (50-100 нм), вирощених іншими методами [19]. Окрім цього, нанодропи мали дуже добру вертикальну спрямованість, а у спектрі їхньої фотолюмінесценції була високоінтенсивна вузька екситонна смуга при 3,29 eV і надзвичайно слабка —

при 2,5 еВ. В роботі [20] повідомлялося про вирощування наноголок ZnO на кремнієвих підкладках методом хімічного парового осадження. Діаметри вершин голок були в межах 20-50 нм. Методом електронної мікроскопії встановлено, що наноголки є однорідними кристалами, вирощеними вздовж кристалографічного напрямку [0001]. Висока густина струму емісії і висока стабільність роблять такі наноголки багатобічним матеріалом для польовоemisійних електронних пристроїв, зокрема, плоскопанельних дисплеїв. В роботі [21] виготовили світлодіод на основі вертикальних нанодротів ZnO, вирощених електроосадженням з водного розчину на скляних підкладках, вкритих шаром SnO<sub>2</sub> і легованих фосфором. Перед електроосадженням ріст нанодротів (100-200 нм в діаметрі і 2 мкм завдовжки) протікає при електронній інжекції з верхнього шару SnO<sub>2</sub> півки, що забезпечує добрий електронний контакт між SnO<sub>2</sub> і ZnO. Проміжок між нанодротоми було заповнено полістирином і вкрито шаром полі-3,4-етилendioксидіофену (PEDOTy) товщиною 0,5-1,5 мкм, який слугував контактом ртипу до вершин нанодротів. Наприкінці осаджувався вакуумним випаровуванням шар золота товщиною 100 нм, який забезпечував контакт типу бар'єра Шоткі для інжекції дірок. Електролюмінесценція зразка спостерігалась при порозі напруги 10 В і густині струму з вершин нанодротів приблизно 100 мА/см<sup>2</sup>. Як у спектрі фотоліумінесценції з непокритих нанодротів, так і в спектрі електролюмінесценції спостерігалась широка смуга 33 дефектної природи при 620 нм. Окрім цього, спостерігалось слабке прикрайове ультрафіолетове свічення при 384 нм. Світлодіод з ZnO нанодротів стабільно працював на протязі години. Нанопояси ZnO ростуть вздовж кристалографічного напрямку [0110] з передньою і задньою плоскими поверхнями  $\pm(2110)$  і боковою поверхнею  $\pm(0001)$  [22]. В роботі [22] виростили нанопояси завдовжки від 50 нм до 300 нм і шириною від 10 нм до 30 нм. Для досліджень квантового розмірного ефекту використали ультрамалі нанопояси з середньою шириною 5,5 нм, вирощені при наявності каталізатора. При порівнянні спектрів фотоліумінесценції нанопоясів з середньою шириною 200 нм та нанопоясів з середньою шириною 5,5 нм, було виявлено зсув смуги свічення на 14 нм (з 387 нм до 373 нм), що є проявом квантового розмірного ефекту. Нанопояси ZnO можуть також рости при легуванні In чи Li [23]. Наностовпчики і нанопояси ZnO можна успішно використовувати у польових транзисторах [24]. Автори статті [25] методом вирощування з парової фази отримали нанокільця ZnO. Вихідний матеріал, який складався з порошоків ZnO, оксиду індію і карбонату літію, змішували у пропорції 20:1:1 і поміщали в зону високої температури (1400 °C) горизонтальної трубчастої печі. Після декількох хвилин випаровування і розкладу, у трубку вводився газ-носії Ag зі швидкістю 50 см<sup>3</sup>/хв. Процес синтезу відбувався за температури 1400 °C протягом 30 хв. Продукти конденсації осаджувались на кварцову підкладку в зоні температур від 200 °C до 400 °C за тиску газу аргону 500 мм.рт.ст. Проведені електронномікроскопічні дослідження, засвідчили наявність нанокілець з середнім діаметром від 1 мкм до 4 мкм, товщиною стінок від 10 нм до 30 нм і

шириною від 0,2 мкм до 1 мкм. В роботі [26] повідомлялося, що поверхня (0001) нанопояса ZnO, завершена атомами цинку, є хімічно активною, а поверхня, завершена атомами кисню, є інертною. Це й визначає ріст наногребінців тільки з хімічно активних граней нанопояса. 34 В праці [27] повідомлялось про формування методом MOCVD за температури 350-450 °C нанотрубок. Трубки епітаксійно вирощували на сапфірових підкладках з кристалографічною орієнтацією (0001). Усі трубки мали гексагональний поперечний переріз і орієнтацію таку ж, як у підкладки. Характеристики трубок істотно залежали від температури росту і тиску в реакторі. Густина гексагональних трубок ZnO зменшувалась від 4 мкм<sup>-2</sup> до 0,6 мкм<sup>-2</sup> при зростанні тиску від 0,3 мм.рт.ст до 3 мм.рт.ст. Температура росту також має великий вплив на формування трубок. В температурному діапазоні 350-450 °C густина трубок зростає від 0,04 мкм<sup>-2</sup> до 1 мкм<sup>-2</sup> і розмір трубок зменшується від 1,0 мкм до 0,4 мкм зі зростанням температури. При T=500 °C трубок отримано не було. Нанопропелери ZnO синтезували двокроковим високотемпературним методом осадження з парової фази [28]. Першим кроком було вирощування осі нанопропелера — прямого нанодроту вздовж осі c, який завершується поверхнею. У другому кроці формувалося шість, симетрично розміщених вздовж кристалографічної осі a, нанолистків. Вони епітаксійно росли на нанодроту у напрямі, перпендикулярному до його осі. Перший етап двокрокового росту нанопропелерів на полікристалічній підкладці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тривав 60 хв. при T=600-700 °C, а другий — ще 30 хв. при 800-900 °C і тиску 20 кПа. Морфологія і форма нанопропелерів залежать від локальної температури, ступеня поверхневої дифузії та кількості вихідного матеріалу. Авторами статті [29] було вирощено тетраподи ZnO окисненням цинку на повітрі та відпалом суміші ZnO і графіту (1:1) у трубчастій печі при T=1100 °C. Також тетраподи отримували при поєднанні металічного цинку з сумішшю порошоків ZnO:C. При додаванні порошку GeO<sub>2</sub> до вихідного матеріалу (ZnO:C) отримували мультиподні структури.

#### **1.4 Люмінесцентні властивості наноструктур ZnO та перспективи їхнього застосування**

Вивчення і аналіз спектрів фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку має не тільки важливе прикладне значення для створення таких пристроїв як сцинтилятори, світлодіоди, польові емітери, та інші, але й водночас є ефективним інструментом для вивчення квантових розмірних ефектів. Авторами роботи була проведена ідентифікація спектру УФ люмінесценції, виміряного за температури рідкого гелію, для наноструктур ZnO, отриманих за допомогою термічного окиснення на повітрі полікристалічної плівки цинку. Встановлено, що УФ спектр фотолюмінесценції за низьких температур сформований, переважно, смугами випромінювання вільних і локалізованих на нейтральному акцепторі екситонів, а також з LO-фононних реплік смуги випромінювання вільного екситона. Також виявлене невелике зміщення в короткохвильову ділянку спектру

прикраєвої смуги фотолюмінесценції у випадку зразка з нанопорами віднесено до прояву квантового розмірного ефекту.

### **1.5 Оптико-електронні пристрої з високими НЛО коефіцієнтами**

На сьогоднішній день ведуться пошуки нових оптичних матеріалів з високими нелінійно-оптичними (НЛО) коефіцієнтами, надвисокою швидкістю та стійкістю до лазерного випромінювання, котрі можуть бути використані у НЛО перемикачах, перетворювачах частоти, оптичних процесорах, що працюють в режимі реального часу тощо. Вивчення ефектів нелінійної оптики у наноструктурах ZnO викликає особливе зацікавлення, оскільки поверхня, яка у наноб'єктах домінує над об'ємом, дає суттєвий внесок у НЛО параметри. Внесення ж нанорозмірного ZnO у діелектричну 36 матрицю дозволяє отримати зручний та стійкий до впливу оточуючого середовища та дії лазерного випромінювання композит. Як було досліджено під час виконання роботи [31], умови синтезу та оброблення є визначальними при отриманні наноструктур на основі ZnO з оптимальними нелінійно-оптичними властивостями. Наностержні ZnO, отримані методом термічного окиснення металічного цинку, володіють достатньо високими квадратичними та кубічними НЛО сприйнятливостями, однак внаслідок своїх характерних розмірів сильно розсіюють світло. Квадратична нелінійна сприйнятливість наноструктурованих плівок ZnO підвищується внаслідок УФ фотоіндукування за умови одночасного прикладення до них електричного поля, що пов'язано з локальним нагріванням, який формує локальну нецентросиметричність. Також зазначено, що нанокompозити на основі наночастинок (НЧ) ZnO, впроваджених у полімерну матрицю РММА, володіють хорошою кристалічною і оптичною якістю, і відповідно, характеризуються присутністю чітких екситонних піків в області краю поглинання.

У спектрах фотолюмінесценції НЧ ZnO домінує УФ свічення, притаманне екситонам, локалізованим на донорах. Нетривіальна температурна поведінка зеленого свічення пов'язана з електретними властивостями матриці РММА. Нелінійно-оптичні параметри НЧ ZnO набувають досить високих значень при їхньому низькому процентному вмісті у полімері РММА (5% і менше) внаслідок значного відношення поверхні до об'єму у цих об'єктах і внеску поверхневих ефектів у нелінійно-оптичні властивості. Підвищення концентрації НЧ ZnO супроводжується утворенням агломератів і відповідним потужним розсіюванням світла.

### **1.6 Сенсори на основі наноструктур оксиду цинку**

В роботі [30] вперше отримано методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря різнотипні наноструктури оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи. Отримані наноструктури 37 володіють дуже розвинутою поверхнею, яка може ефективно поглинати різні гази, що передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах. Було створено зразки з різними типами наноструктур і

досліджено їхні властивості. Зокрема, досліджено вплив домішки міді на електропровідність та відповідні сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку, отриманих ВЧ магнетронним розпиленням, при використанні для аналізу пари етилового спирту, аміаку та ацетону. Експериментально встановлено, що оптимальними сенсорними характеристиками володіють плівки ZnO:Cu з 1 ат.% міді. Це викликано тим, що при вищих концентраціях домішки міді, вона починає компенсувати саму себе, утворюючи точкові дефекти донорного і акцепторного типу, зумовлюючи зростання електроопору тонкоплівкового зразка. Найефективнішими отримані плівки виявились для детектування етилового спирту. Також вивчався вплив адсорбції молекулярного кисню на інтенсивність фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку. Виявлена величина ефекту є меншою, ніж при використанні нанопорошку ZnO з середнім розміром зерна, меншим за 40 нм. Водночас отримані в цій роботі наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку є набагато стійкішими і стабільнішими порівняно з нанопорошками, і тому — більш привабливі для застосування в газових сенсорах.

### 1.7 Світловипромінювальні пристрої на основі ZnO

В наш час передових технологій дуже важливою задачею є конструювання енергоощадних, високоефективних та недорогих світлодіодів (LED). В останні кілька років, значного прогресу було досягнуто в дослідженні можливостей створення композитів наноструктур оксиду цинку з гомопереходом і створення на їхній основі LED. Liang та ін. [32] створили LED на гомопереході n-ZnO/p-ZnO:P. У цій роботі тонка плівка ZnO була вирошена методом MOCVD на легованій 38 фосфором підкладці n + -Si. При цьому дифундуючий фосфор був зосереджений на інтерфейсі плівки ZnO і Si. Схема і вольт-амперна характеристика цього світлодіода показані на рис.1.3.

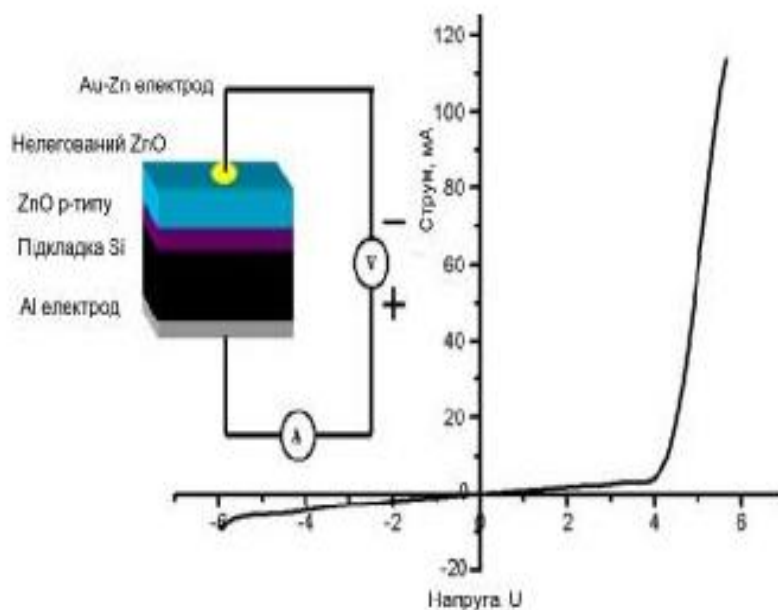


Рис. 1.3. Схема та вольт-амперна характеристика світловипромінювального пристрою на основі ZnO

При дослідженні спостерігалася характерна для гомопереходу випрямляюча вольт-амперна характеристика (ВАХ), увімкнення діода відбувалося при прямій напрузі зміщення 4,2 В і зворотній напрузі зміщення, дещо вищій, ніж 6 В. Вимірювання електролюмінесценції проводилося при кімнатній температурі.

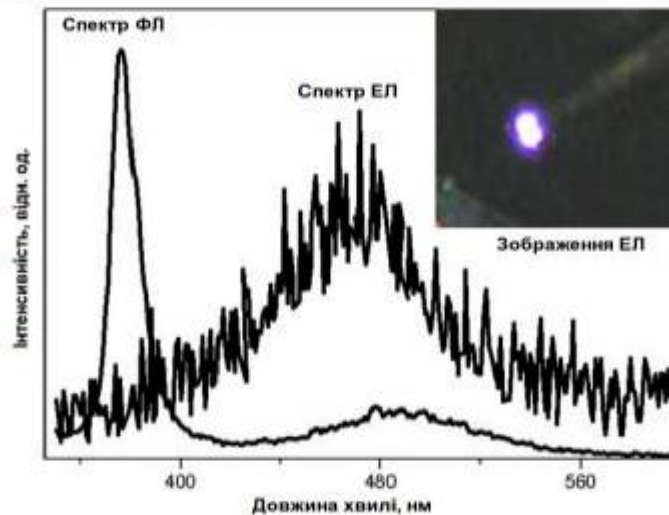


Рис. 1.4. Спектри фотолюмінесценції, електролюмінесценції і зображення свічення світловипромінювального пристрою на основі ZnO.

Спостерігалася синьо-біла яскрава “дефектна” електролюмінесценція при прямому зміщенні (рис. 1.4). Зі спектру фотолюмінесценції плівки ZnO (рис. 1.4) видно що сильна крайова емісія (NBE) при 376 нм супроводжується слабкою емісією з глибоких рівнів (DLE) при 480 нм. NBE емісія звичайно пов’язана з емісією зв’язаних екситонів, а DLE емісія спричинена кисневими вакансіями або міжвузлями цинку. При цьому, порівнюючи пік електролюмінесценції, розташований при 470 нм, зі спектром фотолюмінесценції, можна зробити висновок, що цей пік зумовлений рекомбінацією, пов’язаною з дефектами. Іншою можливою причиною, відповідальною за електролюмінесценцію, може бути формування переходу метал-діелектрик-напівпровідник, оскільки кремнієва підкладка легко окиснюється під час процесу росту, утворюючи перехід ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si.

### 1.8 Випадкова лазерна генерація у наноструктурах оксиду цинку

Як було сказано в попередніх пунктах, вільні екситони в ZnO є стабільними навіть за кімнатної температури внаслідок великої енергії їхнього зв’язку (60 меВ). Тому перспективною є ідея реалізації лазерного ефекту на основі явища рекомбінації екситонів. Випадкова лазерна генерація спостерігалася в мікропорошках ZnO, в тонких плівках і в масивах наностержнів [35-37].

Розглянемо випадкову лазерну генерацію, реалізовану в масиві наностержнів. Наностержні з оксиду цинку вирощували на підкладці Si

методом газофазного хімічного синтезу (CVD) при зниженому тиску. Як вихідні реагенти використовували металевий цинк високої чистоти (99,999 %) і киснево-аргонову суміш (20 % кисню). Отриманий оксид цинку згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 1.7) являє собою ансамбль майже вертикально зорієнтованих наностержнів однакової довжини 10 мкм і добре вираженого кристалічного гексагонального огранювання [38].

Спектри люмінесценції зразків реєструвалися при опромінюванні азотним лазером з довжиною хвилі 337,1 нм. Збуджуючий промінь падав перпендикулярно до поверхні підкладки. Випромінювання люмінесценції зразка збиралося оптичним хвилеводом, розташованим на відстані 100 мм від підкладки, і аналізувалося за допомогою спектрометра і багатоканального детектора.

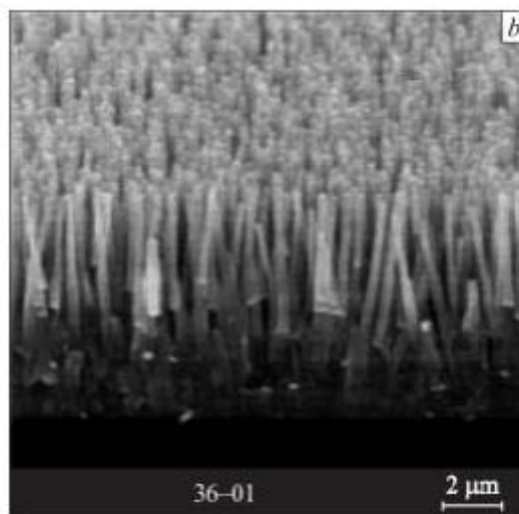


Рис. 1.7. Зображення зразків нанокристалів оксиду цинку на підкладці Si

На рис. 1.8 наведені спектри ФЛ зразків вертикальних наностержнів ZnO, виміряні при кімнатній температурі для різних кутів реєстрації та інтенсивності збудження випромінюванням азотного лазера 70 МВт/см<sup>2</sup>. При малих кутах реєстрації криві крайового свічення складаються з широкої смуги з максимумом при 382 нм [39-41]. У цьому діапазоні потужностей нагнітання збільшення кута реєстрації люмінесценції веде до значного зменшення інтенсивності екситонного свічення без зміни півширини відповідної смуги (14-15 нм). Однак, починаючи з кутів 70° щодо нормалі до поверхні зразка, одночасно зі зменшенням інтенсивності широкої смуги при 382 нм з'являється вузький пік свічення з максимумом при 392,3 нм (рис. 1.8, крива 8).

Інтенсивність цієї вузької смуги ФЛ, напівширина якої становить 2-3 нм, досягає максимальної величини для кутів реєстрації  $\theta = 90^\circ$ . Для наностержнів ZnO (рис. 1.8) відносно широка смуга при 382 нм є результатом спонтанної екситонної люмінесценції, а вузька смуга з максимумом при 392,3 нм — стимульованої ФЛ, що починається з потужностей нагнітання  $\sim 70$  МВт/см<sup>2</sup>.

Щоб виокремити вузькі лінії лазерної генерації, пов'язані з окремими резонаторами, що утворюються для замкнених траєкторій світла в ансамблі



наностержнів ZnO, необхідно зменшувати площу збудження на зразку. На рис. 43 1.9 показані спектри люмінесценції різних місць зразка при зменшенні діаметра “точки” збудження до 100 мкм. Така процедура реалізовувалася за рахунок використання маски з алюмінієвої фольги з круглим отвором, розміщеній на шляху пучка світла.

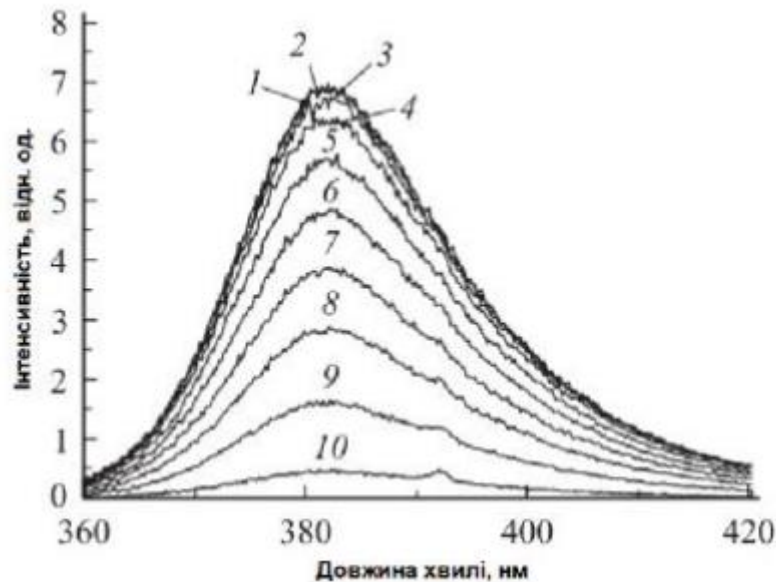


Рис. 1.8. Спектри фотолюмінесценції наностержнів ZnO при різних кутах реєстрації  $\theta$ : 1 —  $0^\circ$ , 2 —  $10^\circ$ , 3 —  $20^\circ$ , 4 —  $30^\circ$ , 5 —  $40^\circ$ , 6 —  $50^\circ$ , 7 —  $70^\circ$ , 8 —  $80^\circ$ , 9 —  $90^\circ$ . Температура вимірювань 300 К

На кривих 1 і 2 добре видно появу вузьких піків стимульованого світіння з напівшириною лінії 0,1-0,2 нм. Саме наявність замкнутих резонаторних траєкторій випромінювання люмінесценції в сильно розсіювальному середовищі вертикальних наностержнів обумовлює виявлений ефект.

Розсіяне світло рухається по замкнутій кривій, а частина його розсіюється в навколишній простір. Чим менше таких втрат в замкнутому контурі, тим вища добротність випадкового резонатора і вужча лінія лазерної генерації. Тому залежно від вибраного місця на зразку реєструвався один (рис. 1.9, крива 1) або кілька (рис. 1.9, крива 2) контурів різної добротності в точці оптичного збудження. Добротність резонатора, випадковим чином 44 сформувалася у першому випадку. Вона виявилася дуже високою, і лазерна лінія мала невелику ширину і високу інтенсивність.

У другому випадку на тлі широкого піка стимульованої люмінесценції при 392,3 нм помітні щонайменше дві лінії лазерної генерації при 392 і 392,5 нм з набагато меншою інтенсивністю і великою напівшириною (0,3 нм), що свідчить про меншу добротність замкнутого резонатора.

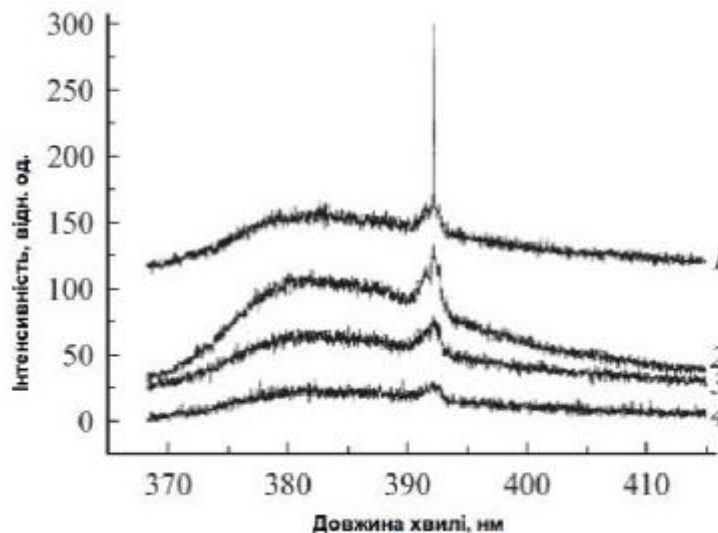


Рис. 1.9. Спектри фотолюмінесценції наностержнів ZnO при діаметрі 100 мкм точки збуджуючого випромінювання азотного лазера в різних місцях (1-4) досліджуваного зразка при куті реєстрації  $\theta = 90^\circ$ . Температура вимірювань — 300 К

Механізмом генерації в зазначеному випадку, судячи по спектральному розміщенню ліній, є випромінювальна рекомбінація електронно-діркової плазми в оксиді цинку. При цьому зі зменшенням площі оптичного збудження на поверхні зразка можливе спостереження окремих вузьких ліній з напівшириною  $\sim 0,1$  нм, що відповідають окремим замкненим контурам випромінювання люмінесценції. Згадане лазерне свічення, як і стимульоване безрезонаторне свічення, має переважаючий напрям в площині, що формується плоскими верхніми торцями досліджуваних наностержнів. При цьому інтенсивність лазерного світла зростає при реєстрації уздовж цієї площини, в той час як інтенсивність спонтанної люмінесценції вільних екситонів зменшується. Випадкову генерацію на ансамблі наностержнів вдалося спостерігати завдяки їхній високій щільності, вертикальності і практично однаковій довжині [38].

## 1.9 Морфологічний та композиційний аналіз нанородних плівок ZnO

На рис. 1.10 представлено SEM-зображення ZnO NW, вирощених на р-кремнію; це наочно демонструє щільніший масив ZnO NW розмірами, що варіюються від 20 до 30 нм, рівномірно покриваючи всю поверхню. На рис. 1.11 показано зображення та малюнок EDAX C33 ZnO, вирощених на р-Si, що підтверджує присутність Zn та O та виключає наявність будь-яких інших домішок [42].

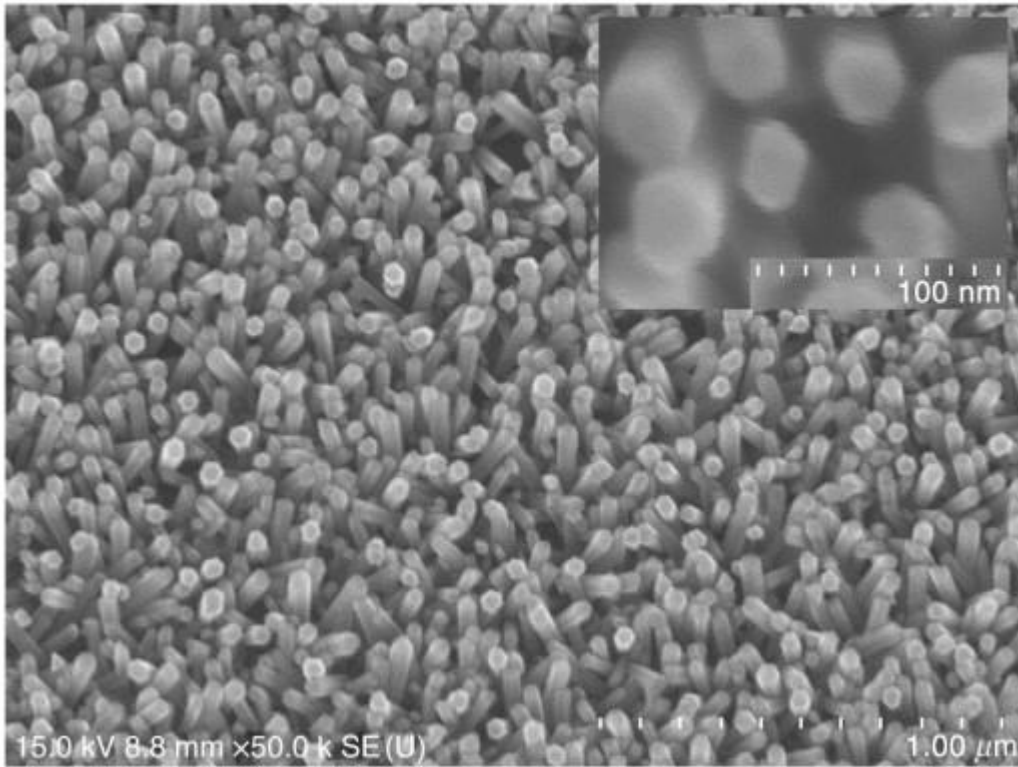


Рис. 1.10 Зображення сканованого електронного мікроскопа (SEM) вирощеної напівпровідності ZnO. Врізка показує збільшений вигляд наностержнів.

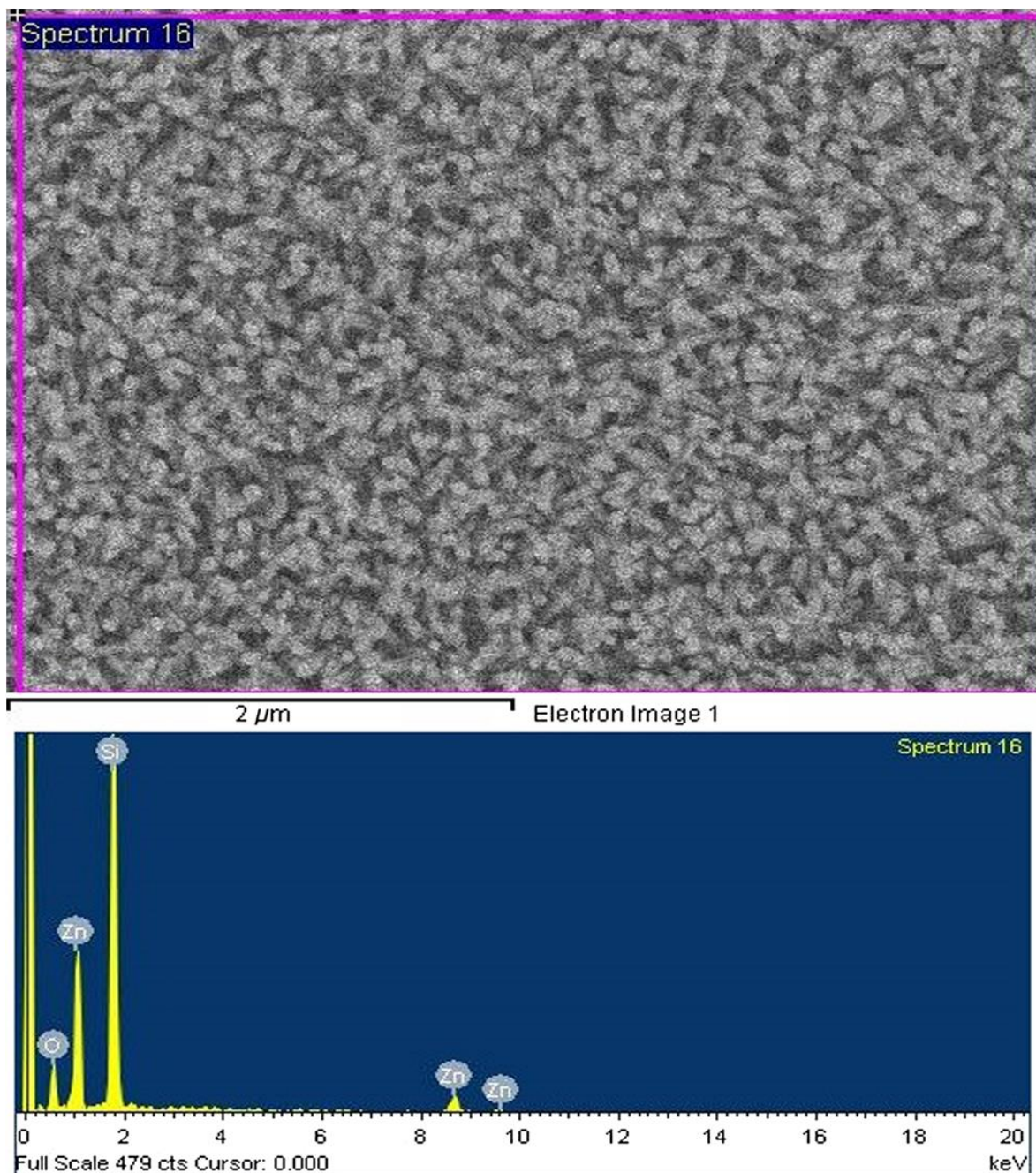


Рис. 1.11 Електронно-дисперсійний рентгенівський аналіз (EDAX) картина нанопроволок ZnO, вирощених на підкладці p-Si.

На рис. 1.12 показана морфологія поверхні шару Nn, осадженого індієм, і ця мікрофотографія розкриває багатозернову морфологію плівки. На відміну від морфології, представленої на рис. 1.10, поверхня плівки нанопроволоки покрита частинками індію різного розміру з паличкоподібною морфологією індію. Вставка на рис. 1.12 показує результат EDAX покритого індієм ZnO. Це вказує на присутність індію з Zn та O. Рис. 1.13 зображує вигляд поперечного перерізу плівки ZnO NW з покриттям індієм, а на мікрофотографії чітко видно частинки індію, що перебувають над нанопроводами ZnO з різною морфологією. Деякі стрижні більшого розміру мають кварцову аметистоподібну структуру з шестигранною призмою в центрі та

шестигранними пірамідами на обох кінцях, як показано на вставці рис. 1.13 (зелена стрілка). Ми також показуємо індієві нанонитки, вирощені вертикально на вже сформованих нанопроволоках ZnO, як показано стрілковими позначками на рис. 1.13

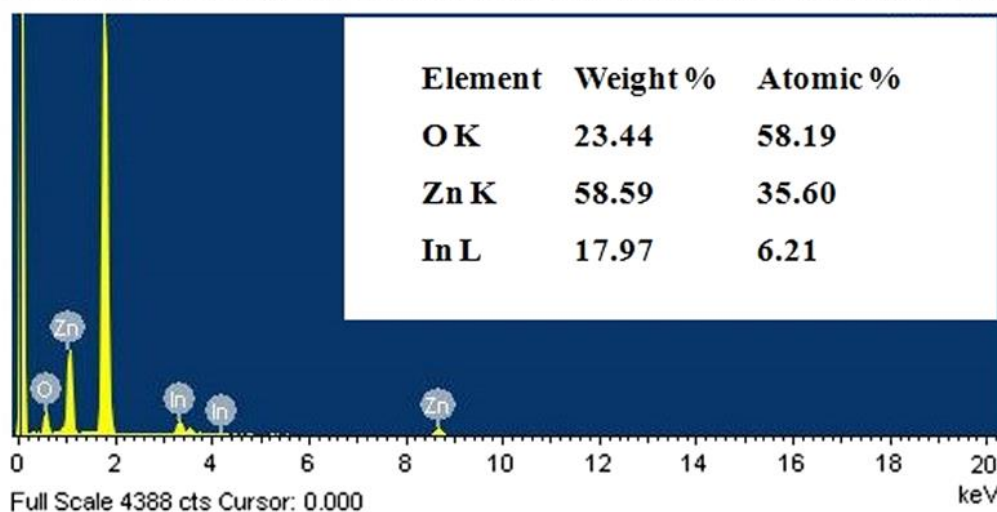
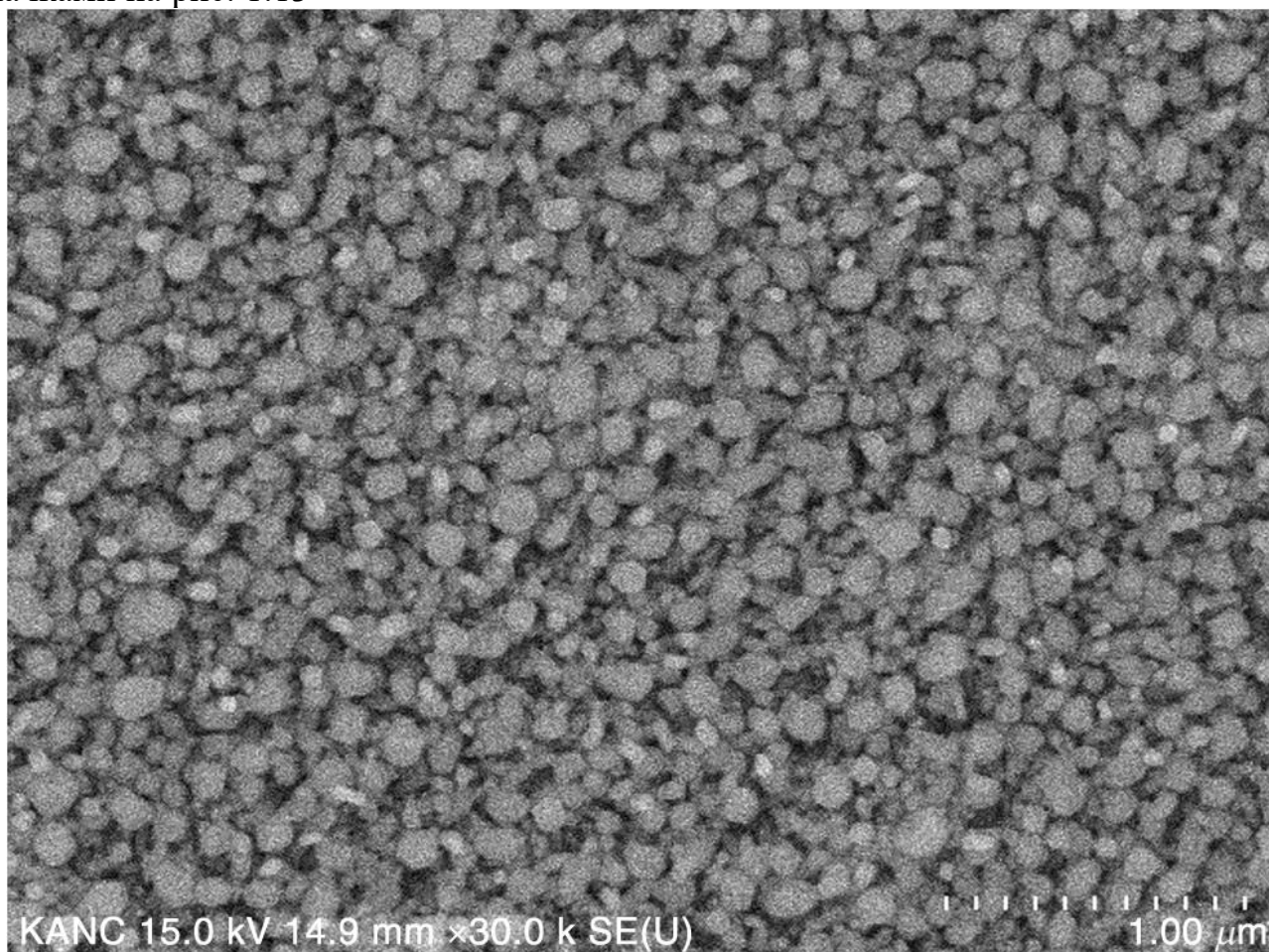


Рис. 1.12 SEM зображення нанопроволоочної плівки ZnO, осадженої індієм. Вставка: візерунок EDAX та елементний склад.

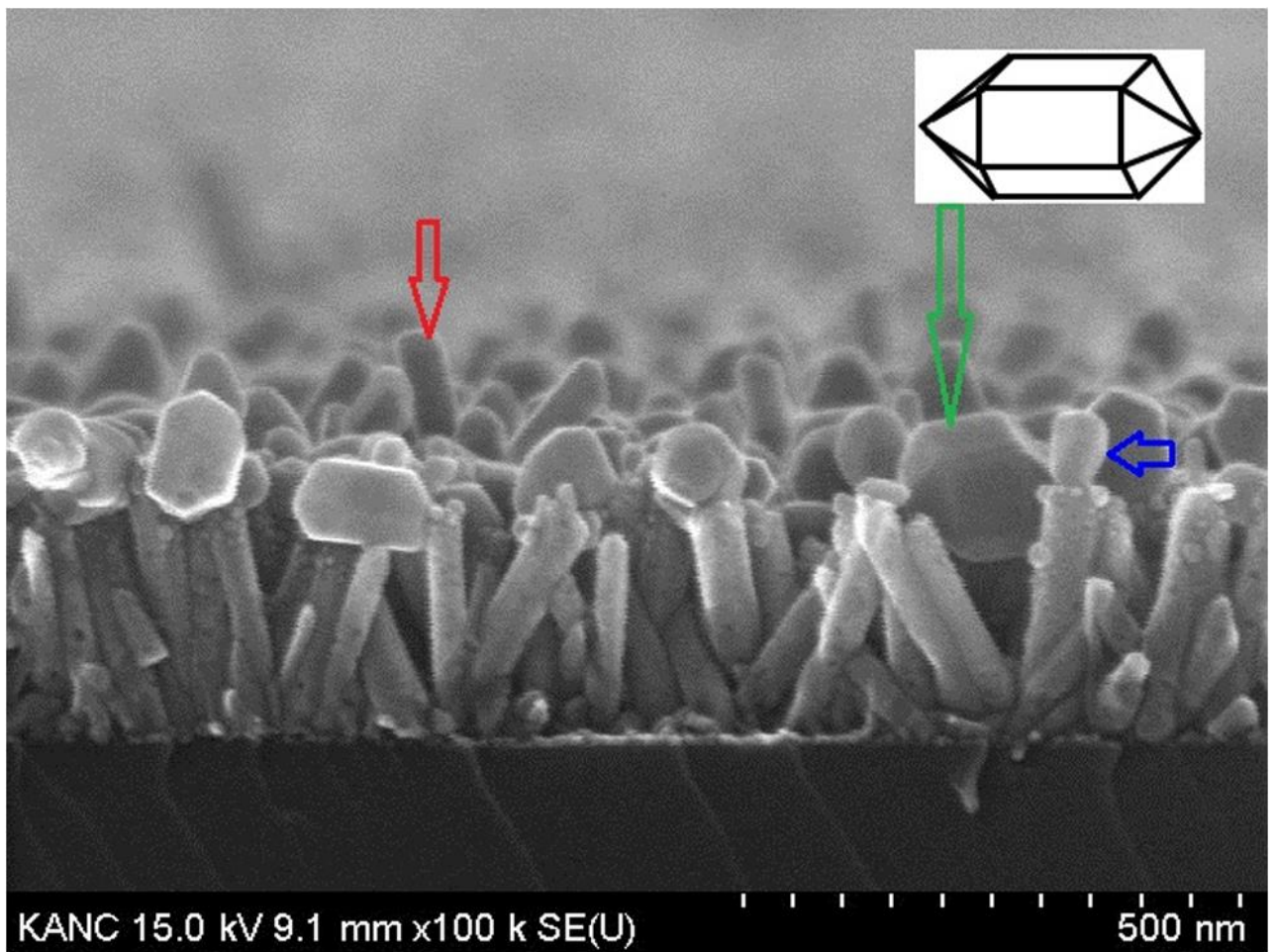


Рис. 1.13 Вид поперечного перерізу нанопроволочної плівки ZnO, осадженої індієм.

### 1.10 Вивчення впливу умов виготовлення ZnO

На рис. 1.14 показані рентгенограми на плівках ZnO, осаджених з використанням концентрацій ацетату цинку 0,1, 0,3, 0,5 та 0,7 моль / л на склі.

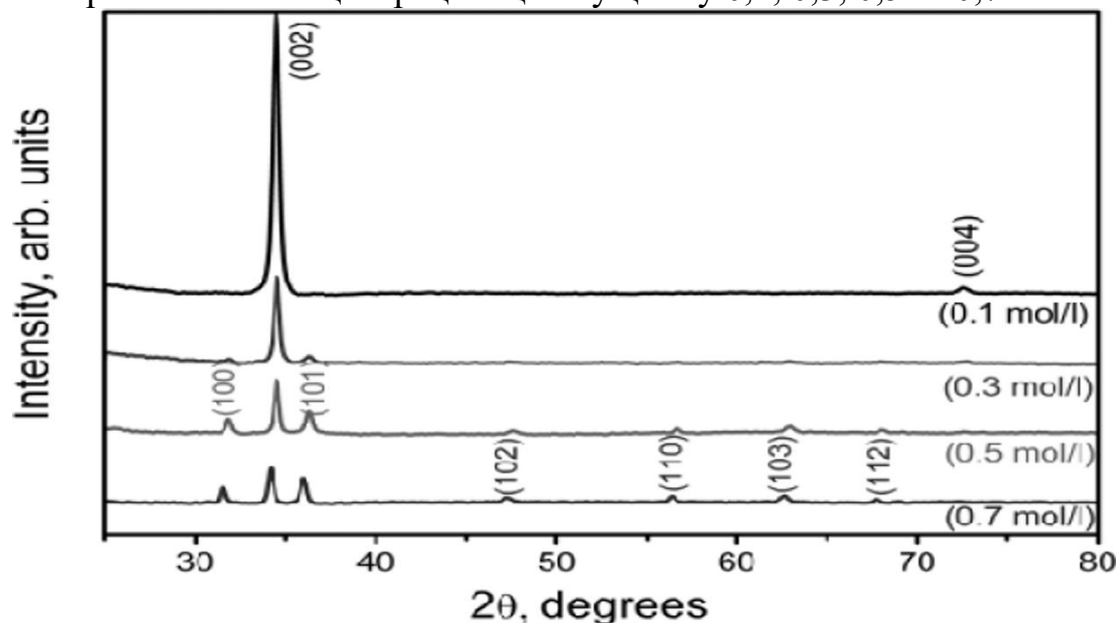


Рис.1.14 . Рентгенограми на плівках ZnO, осаджених з розчинів з різною концентрацією дигідрату ацетату цинку

Рентгенографічна картина зразка, депонованого з розчину з концентрацією (C) 0,7 моль / л, виявляє ряд рефлексів, що відповідають ZnO в (100), (002), (101), (102), (110), (103) та (112). Зразок, що відповідає  $C = 0,5$  моль / л, демонструє подібні результати. Орієнтований на осі с (002) рефлекс плівок ZnO, осаджених від  $C = 0,3$  моль / л та 0,1 моль / л, є дуже глибоким у порівнянні з іншими плівками. Дані XRD демонструють, що плівки, отримані з  $C = 0,7$  моль / л, 0,5 моль / л і, меншою мірою,  $C = 0,3$  моль / л, складаються з неупорядкованих в орієнтації кристалітів, тоді як плівка, осаджена з розчину з  $C = 0,1$  моль / л має глибокий (002) пік, що виявляє бажану (002) орієнтацію [43]. Середні розміри кристалітів, що відповідають плівкам ZnO, осадженим із розчинів з різною концентрацією дегідрату ацетату цинку, наведені в таблиці 1.2

C, моль / л	D, нм							
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(004)
0,1	-	24	-	-	-	-	-	29
0,3	19	29	16	-	-	-	-	-
0,5	31	44	35	17	27	21	22	-
0,7	38	45	37	20	32	18	21	-

Таблиця 1.2 Середній розмір кристалітів ( $D$ , в нм), оцінений на основі рентгенограми для плівок ZnO, осаджених з використанням різних концентрацій ( $C$ , в моль / л) дигідрату ацетату цинку.

В цілому, наявність чітких дифракційних піків у рентгенівських картинах вказує на кристалічну структуру осаджених плівок. Більше того, глибокий пік при  $2\theta = 34,45^\circ$ , що відповідає кристалографічній площині (002), вказує на бажану орієнтацію росту кристалітів. Зниження концентрації іонів цинку в плівкоутворюючому розчині призводить до збільшення інтенсивності піку (002), а також до звуження діапазону розмірів кристалітів. Таким чином, середній розмір кристаліту для зразка 0,1 моль / л коливається від 24 до 29 нм. У разі високої концентрації 0,5–0,7 моль / л спостерігається утворення полікристалічної плівки ZnO із розмірами кристалітів, що коливаються в межах від 18 до 45 нм [44].

На рис. 1.15 показані оптичні спектри пропускання тонких плівок ZnO на склі. Дані оптичної передачі використовувались для оцінки енергії ширини забороненої зони  $E_g$  плівки ZnO.  $E_g$  оцінювали за графіком  $(\alpha h\nu)^2$  проти  $h\nu$ , припускаючи, що  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)^2$ , де  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання, а  $h\nu$  - енергія фотона. Для всіх зразків отримано  $E_g = 3,37 \pm 0,05$  eV, на яке не впливає зміна концентрації розчину.

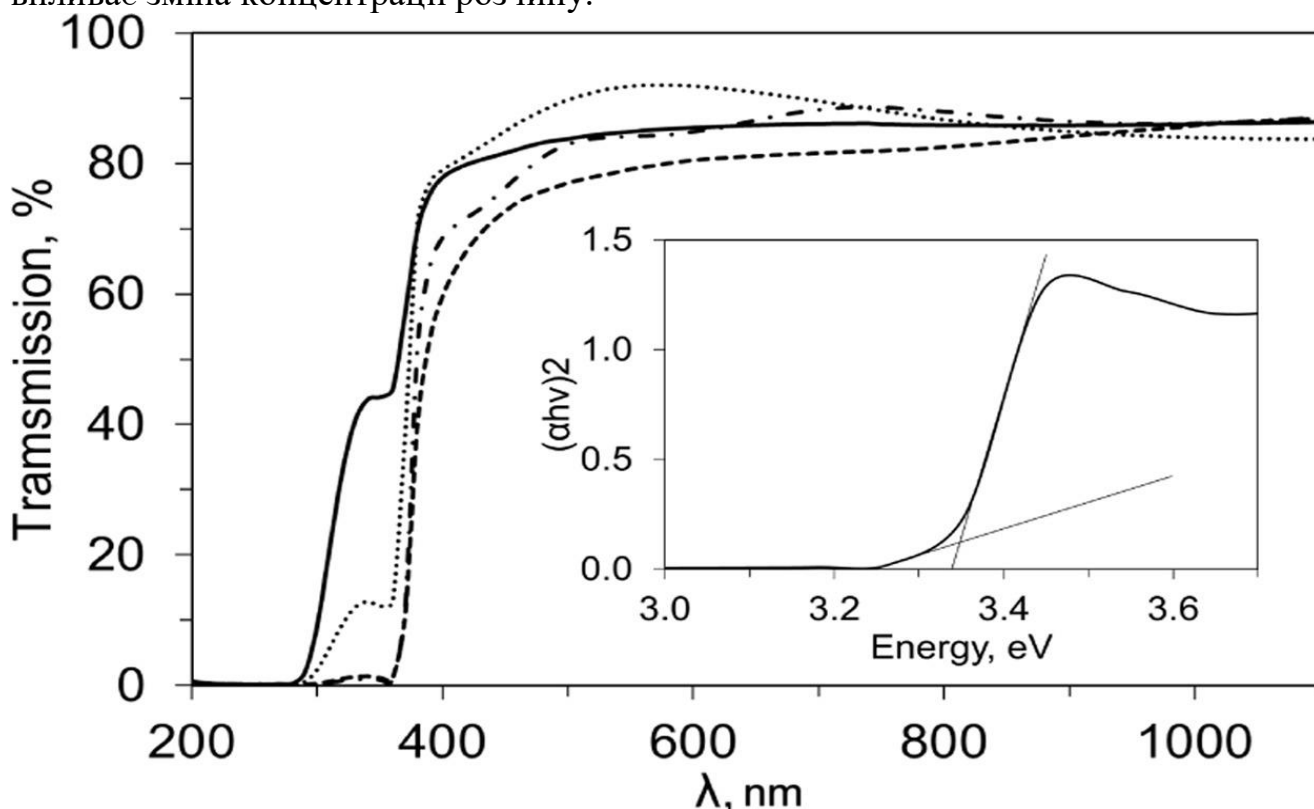


Рис.1.15 . Спектри пропускання тонких плівок ZnO, вирощених на склі з розчинів з різною концентрацією дигідрату ацетату цинку: 0,1 М - суцільна лінія, 0,3 М - пунктирна лінія, 0,5 М - пунктирна лінія, 0,7 М - пунктирна лінія. Спектри реєстрували при кімнатній температурі.



Усі отримані плівки демонструють високу прозорість  $\sim 85\%$  у діапазоні довжин хвиль  $\sim 350\text{--}2500$  нм. Найвища прозорість  $\sim 90\%$  у діапазоні  $400\text{--}700$  нм спостерігається для плівки, нанесеної з розчину  $0,3$  моль / л.

З демонструє атомно-силові мікроскопічні зображення плівок, вирощених із розчинів з концентрацією дигідрату ацетату цинку  $0,1, 0,3, 0,5$  та  $0,7$  моль / л. Топографію плівки вивчали з використанням режиму AFM з переривчастим контактом. Морфологія поверхні, як видається, тісно пов'язана з механізмом зростання плівки і реальною структурою кристалитів. Дані збирали у повітрі при атмосферному тиску та кімнатній температурі. У таблиці 1.3 наведено параметри шорсткості плівок ZnO порівняно зі скляною підкладкою [45].

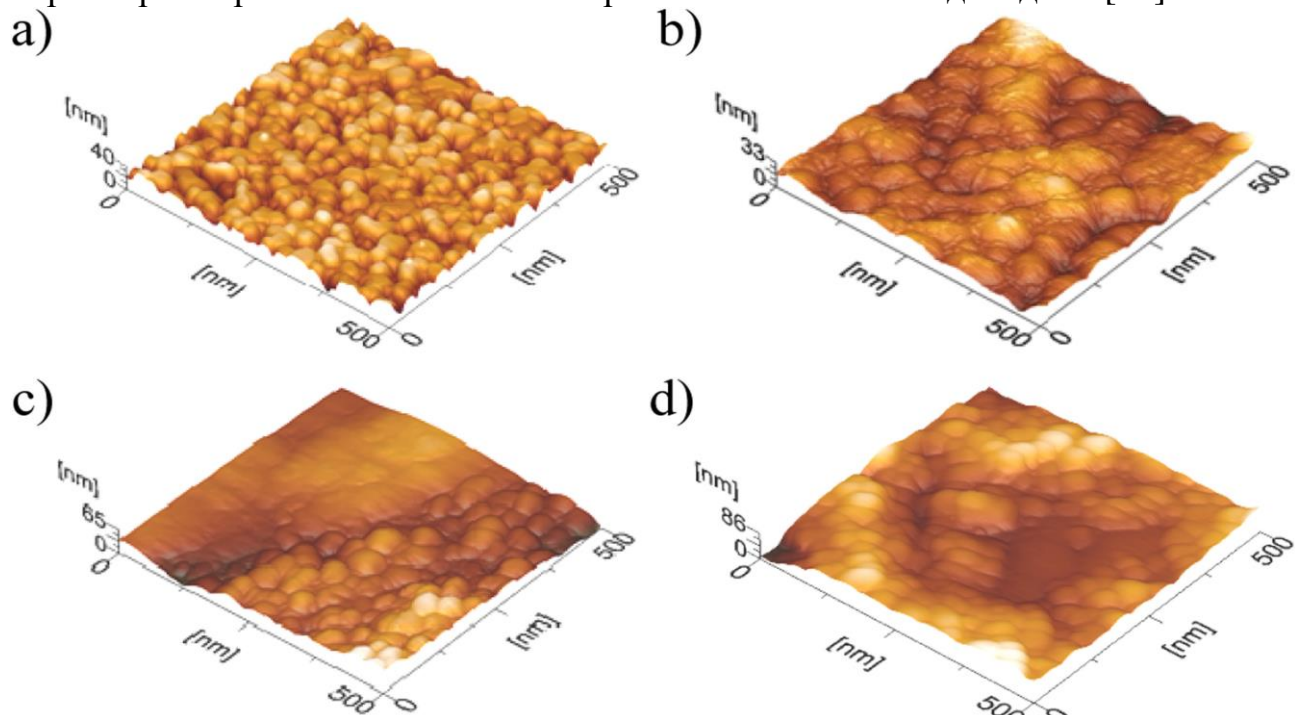


Рис.1.16 . AFM-зображення плівок ZnO, нанесених на скляну підкладку з розчинів з різними концентраціями дигідрату ацетату цинку: а)  $0,1$  моль / л; б)  $0,3$  моль / л; в)  $0,5$  моль / л; г)  $0,7$  моль / л. Для узгодженості в усіх випадках використовується область сканування  $500 \times 500$  нм<sup>2</sup>.

Параметри шорсткості	Мікроскопічні предметні стекла (скло)	Концентрація ацетату цинку в плівкоутворюючих розчинах, моль / л			
		0,1	0,3	0,5	0,7
$R_a$ , нм	2.31	4.28	3.68	9,86	11.10
$R_q$ , нм	2.92	5.46	4.62	12.40	13.60
$R_z$ , нм	19.00	39,80	32,60	77.10	85,50

Таблиця 1.3 Параметри топології поверхні для тонких плівок з ZnO :  $R_{\text{протягом}}$  - середня шорсткості;  $R_q$  - середня квадратна шорсткість кореня;  $R_z$  - максимальна різниця між високою та низькою висотою.

На основі даних AFM вивчали кореляцію між морфологією поверхні та структурними характеристиками тонких плівок золь-гель ZnO. Кластерний аналіз нейромереж та вейвлет-аналіз тонких плівок ZnO продемонстрували, що найменші кластери спостерігаються для тонких плівок, синтезованих з розчинів 0,1 та 0,3 моль / л, що підтверджується дослідженнями XRD. Зростання гладкості ZnO при вищій концентрації ацетату цинку можна пояснити збільшенням розміру зерен, що також підтверджується XRD-вимірами.

Пристрої для гетеропереходу ZnO / Si виготовляли методом осадження ZnO золь-гелем на монокристалічній пластині Si типу p з кристалографічною орієнтацією (111) та питомим опором 10 Ом см. Перед осадженням ZnO нативний шар оксиду кремнію видаляли за допомогою розчину плавикової кислоти (HF). У цьому дослідженні використовували дві концентрації 0,1 та 0,7 моль / л дигідрату ацетату цинку. Тильна сторона кремнієвої пластини покрита суцільним шаром алюмінію (Al) товщиною ~ 0,5 мкм, тоді як контактна сітка титану та золота (Ti + Au) осідала термічним випаровуванням на лицьовій стороні[46].

Рис. 1.17 демонструє темно-вольт-амперні характеристики отриманих гетероструктур ZnO / Si. Обидва пристрої демонструють випрямлення з постійним струмом зміщення, що перевищує струм зворотного зміщення більш ніж на порядок при напрузі ~ 5 В. Зворотні струми при напрузі до 5 В не перевищують  $10^{-2}$  мА / см<sup>2</sup> при кімнатній температурі. У той же час досліджувані діоди демонструють значний послідовний опір (в межах 300–500 Ом), можливо, через малу товщину шарів ZnO.

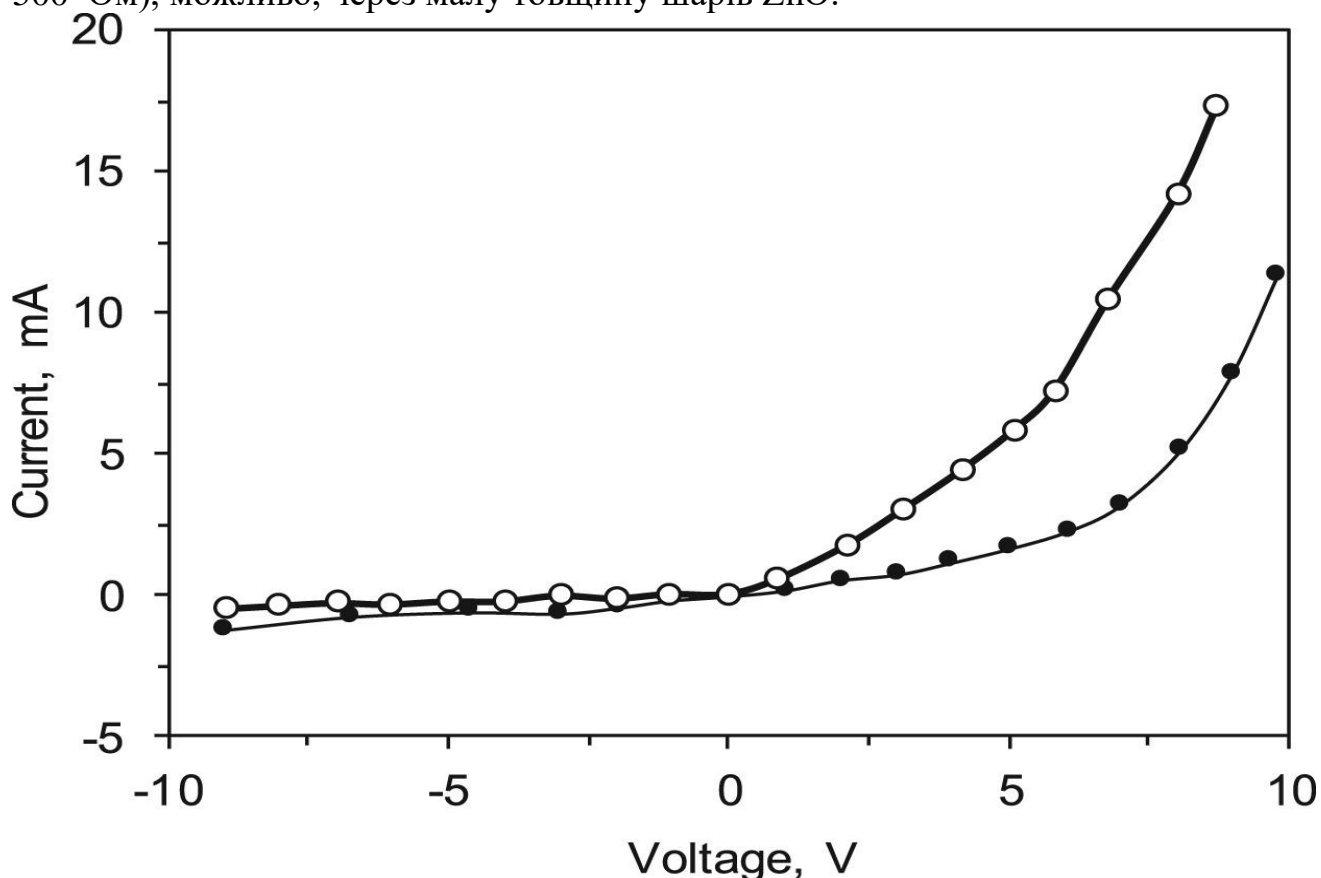


Рис.1.17 . Темні вольт-амперні характеристики гетероструктур ZnO / Si з тонкими плівками ZnO, отриманих з розчинів з концентрацією дигідрату ацетату цинку 0,1 моль / л (заповнені кола) та 0,7 моль / л (відкриті кола).

На рис. 1.18 показані дані спектральної світлочутливості для гетероструктур, виготовлених при концентраціях дигідрату ацетату цинку 0,1 та 0,7 моль / л. Зрозуміло, що пристрій, виготовлений з розчину 0,7 моль / л, має помітну світлочутливість у діапазоні від 600 до 1100 нм. Однак цей діапазон пов'язаний з основним поглинанням кремнію, оскільки діапазон поглинання ZnO лежить на коротших довжинах хвиль. Отже, спостережувана фоточутливість, швидше за все, зумовлена генерацією електронно-дірочних пар в кремнії та їх просторовим розділенням на межі розділу ZnO / Si через вбудоване електричне поле. Оскільки концентрація дигідрату ацетату цинку зменшується до 0,1 моль / л зсув світлочутливості відбувається у напрямку до коротших довжин хвиль [47]. Однак ефективність збору заряду знижується, що можна пояснити зменшенням величини вбудованого електричного поля через меншу товщину плівки ZnO та більший серійний опір. Помітно, що колекція фотогенерованих носіїв у короткохвильовій частині спектра (500–600 нм) збільшується для концентрації 0,1 моль / л. Це можна пояснити меншими втратами на рекомбінацію на рп-переході з поліпшеною якістю інтерфейсу ZnO / Si.

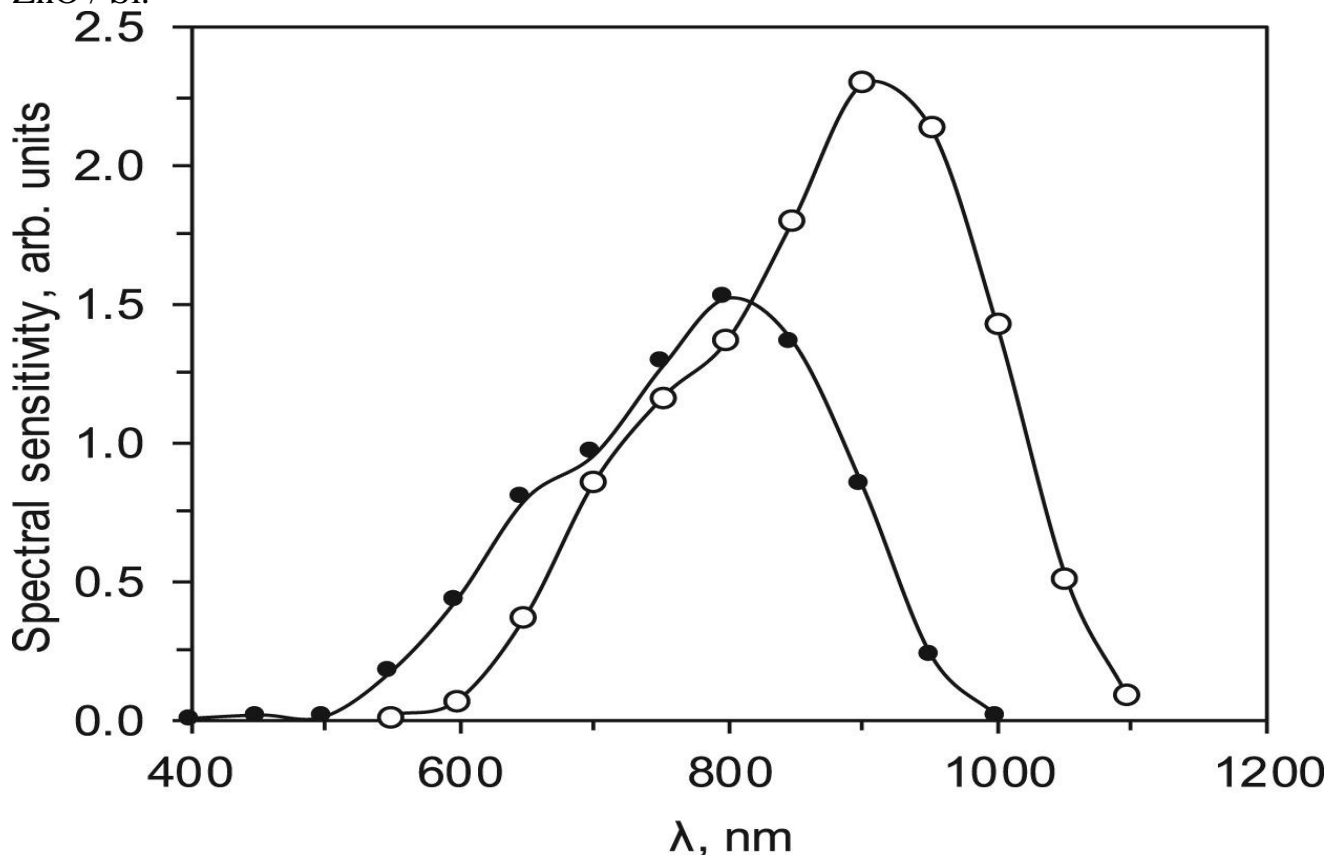


Рис.1.18 . Спектральні характеристики гетероструктур ZnO / Si з тонкими плівками ZnO, отриманих з розчинів з концентрацією дигідрату ацетату цинку 0,1 моль / л (заповнені кола) та 0,7 моль / л (відкриті кола).

## РОЗДІЛ 2. ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

### 2.1 Цифровий мультиметр Agilent 34410A



Цифровий мультиметр Agilent 34410A з дозволом 6.5 розрядів представляє найостаніше покоління мультиметрів компанії Agilent.

Цей мультиметр має більш високу точність, істотно підвищену швидкість вимірювань і продуктивність, розширені вимірювальні можливості, має сучасний комп'ютерний інтерфейс, включаючи LAN і USB. Здвоєний екран індикатора виконує подвійну функцію, забезпечуючи відлік результатів вимірювання, а також полегшуючи установку параметрів і режимів при роботі з приладом.

Мультиметр 34410A встановлює новий рівень швидкісних характеристик. Використовуючи нову технологію аналого-цифрового перетворення, 34410A досягає вражаючих результатів: 10000 відліків в секунду при дозволі 5.5 розрядів з пересилкою потоку цих відліків в комп'ютер на такий же швидкості. Прилад забезпечує швидкий і точний запуск з часом запізнювання і джиттером менше 1 мкс при часу реакції на запит з шини менше 500 мкс.

Вимірювання напруги змінного струму виконуються швидше завдяки застосуванню цифрової техніки, яка додатково підвищує точність вимірювання на високих і низьких частотах.

Мультиметр 34410A встановлює новий рівень швидкісних характеристик. Використовуючи нову технологію аналого-цифрового перетворення, 34410A досягає вражаючих результатів: 10000 відліків в секунду при дозволі 5.5

розрядів з пересилкою потоку цих відліків в комп'ютер на такий же швидкості! Прилад забезпечує швидкий і точний запуск з часом запізнювання і джиттером менше 1 мкс при часу реакції на запит з шини менше 500 мкс.

Вимірювання напруги змінного струму виконуються швидше завдяки застосуванню цифрової техніки, яка додатково підвищує точність вимірювання на високих і низьких частотах. Якщо необхідно ще більшу швидкодію, слід використовувати мультиметр 34411A, який забезпечує швидкість до 50000 відліків в секунду з роздільною здатністю 4.5 розряду.

На додаток до тих видів вимірювань, які зазвичай мають універсальні вимірювальні пристрої, таким як вимір напруги постійного і змінного струму, величини постійного і змінного струму, 2- і 4-дротове вимірювання опору, вимірювання частоти, періоду, перевірка на відсутність обриву в електричному ланцюзі і випробування діодів, мультиметр 34410A дозволяє вимірювати температуру і ємність. Мультиметр має також можливість компенсації зсуву при вимірюванні опору, що дозволяє точно виміряти опір в присутності напружень. Розширено також і межі вимірювань. Наприклад, нижня межа вимірювання величини постійного і змінного струму тепер знижений до 100 мкА, в результаті чого отримана роздільна здатність 100 пА. Мультиметр має функції математичної і статистичної обробки даних в реальному часі; здатність виявлення пікових значень дозволяє захоплювати короткі піки тривалістю до 20 мкс.

Функція реєстратора вхідних даних дозволяє встановити прилад з передньої панелі в режим автоматичного виконання покрокових вимірювань в межах заданого інтервалу часу або заданого числа подій з можливістю подальшого виклику результатів вимірювання для перегляду або передачі в комп'ютер для аналізу. Користувач може встановити мультиметр для виконання вимірювань через кожні десять секунд протягом години, піти на обід, а потім, повернувшись, ознайомитись з результатами вимірів. Контекстно-зрозумілі меню полегшують установку режимів і зчитування результатів виміру. Введення другого рядка відображення для конфігурації установок кожного виду вимірювань значно спрощує роботу з цифровим мультиметром. Є новий комплект пробників, розроблений для полегшення дослідження компонентів з малим кроком висновків. І, нарешті, є вбудований графічний web-інтерфейс, що дозволяє інтерактивно керувати мультиметром, не пов'язуючи з програмуванням.

Для підключення до комп'ютера можна використовувати інтерфейси LAN, USB або GPIB; всі ці три типи інтерфейсів є в стандартній комплектації 34410A.

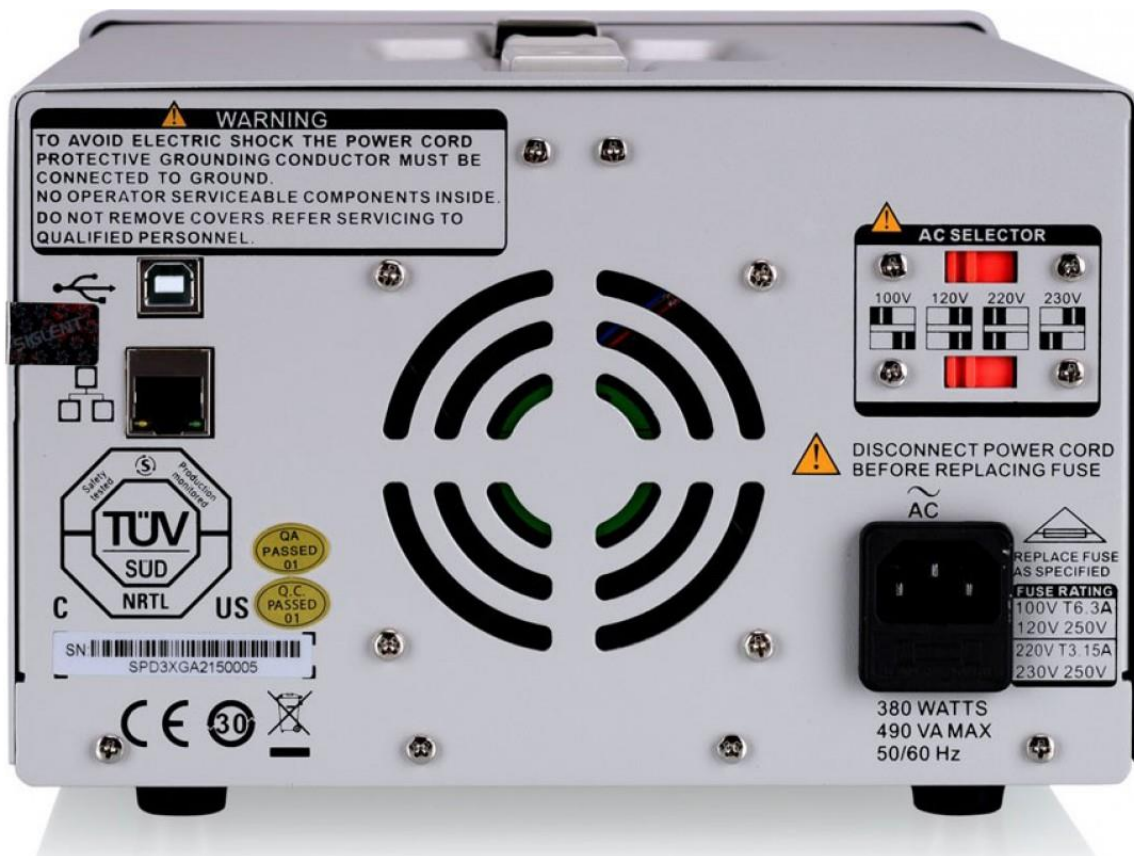
Передбачена можливість перенесення вже напрацьованого програмного забезпечення. Нові мультиметри реагують на команди мови SCPI, а також мають режим емуляції мультиметра 34401A. Набір бібліотек I / O Library Suite, що постачається з мультиметром 34410A, допомагає швидко встановити безпомилкове з'єднання приладу з комп'ютером. Він забезпечує надійне управління приладом і функціонує в середовищі розробки програмного забезпечення, обраної користувачем.

## Можливості

- 10000 відліків в секунду з роздільною здатністю 5.5 розрядів при безпосередній передачі в ПК;
- 1000 відліків в секунду з роздільною здатністю 6.5 розрядів при безпосередній передачі в ПК;
- Основна похибка вимірювання напруги постійного струму  $30 \times 10^{-6}$  за рік;
- Інтерфейси LAN, USB і GPIB в стандартній комплектації;
- Вимірювання напруги постійного струму (DCV), напруги змінного струму (ACV), величини постійного струму (DCI), величини змінного струму (ACI), вимірювання опору по 2-провідній і 4-провідній схемами, вимірювання частоти, періоду, перевірка на відсутність обриву в електричному ланцюзі і випробування діодів;
- Вимірювання ємності конденсаторів і температури;
- Розширені межі вимірювань;
- Реєстратор даних на 50 К відліків в незалежній пам'яті.

## 2.2 Siglent SPD3303X-E програмоване джерело живлення





Програмований джерело живлення SPD3303X-E виробництва компанії Siglent - є трьохканальним, канали незалежні, ізольовані, максимальна сумарна потужність до 220Вт. Особливістю SPD3303X-E є точний контроль за вихідними параметрами, простота програмування, таймінг, великий дисплей, режим осцилографа по кожному каналу, програмування з використанням ПЗ EasyPower.

Два каналу джерела - гальванічно розв'язані, регульовані, забезпечують стабілізацію напруги в діапазоні від 0 до 32 В з дозволом 10 мВ, діапазон обмеження струму від 0 до 3,2 А з дозволом 10 мА, в разі досягнення встановленого значення струму - канал переходить в режим стабілізації по струму.

У режимі стабілізації забезпечує високу якість харчування і прецизійний контроль як за струмом так і напрузі. Високі технічні характеристики SPD3303X-E, а також їх функціональність дозволяють використовувати джерела для прецизійного харчування найвідповідальніших і вимогливих до якості харчування споживачів.

#### **Особливості програмованого джерела живлення SPD3303X-E:**

- Три гальванічно розв'язаних каналу: регульовані 2x32В / 3,2А, фіксований: 2,5 В - 3,3 В - 5,0В / 3,2А
- 5-ти розрядний дисплей по напрузі, дозвіл: 10 мВ (SPD3303X 1мВ)
- 4-х розрядний дисплей по току, дозвіл: 10 мА (SPD3303X 1 мА).
- Три режими роботи: незалежні канали, паралельне і послідовне включення

- Відображення напруги і струму в часі
- Підтримка таймера 5 груп від 0 до 10000 сек.
- Інтерфейси LAN / USB.
- Дисплей: 4,3 "дозвіл: 480 x 272
- Контроль за системою охолодження для зменшення шуму
- Захист від перевантаження, перегріву.
- Збереження / виклик до 5-ти груп попередніх установок.

### Програмований таймер

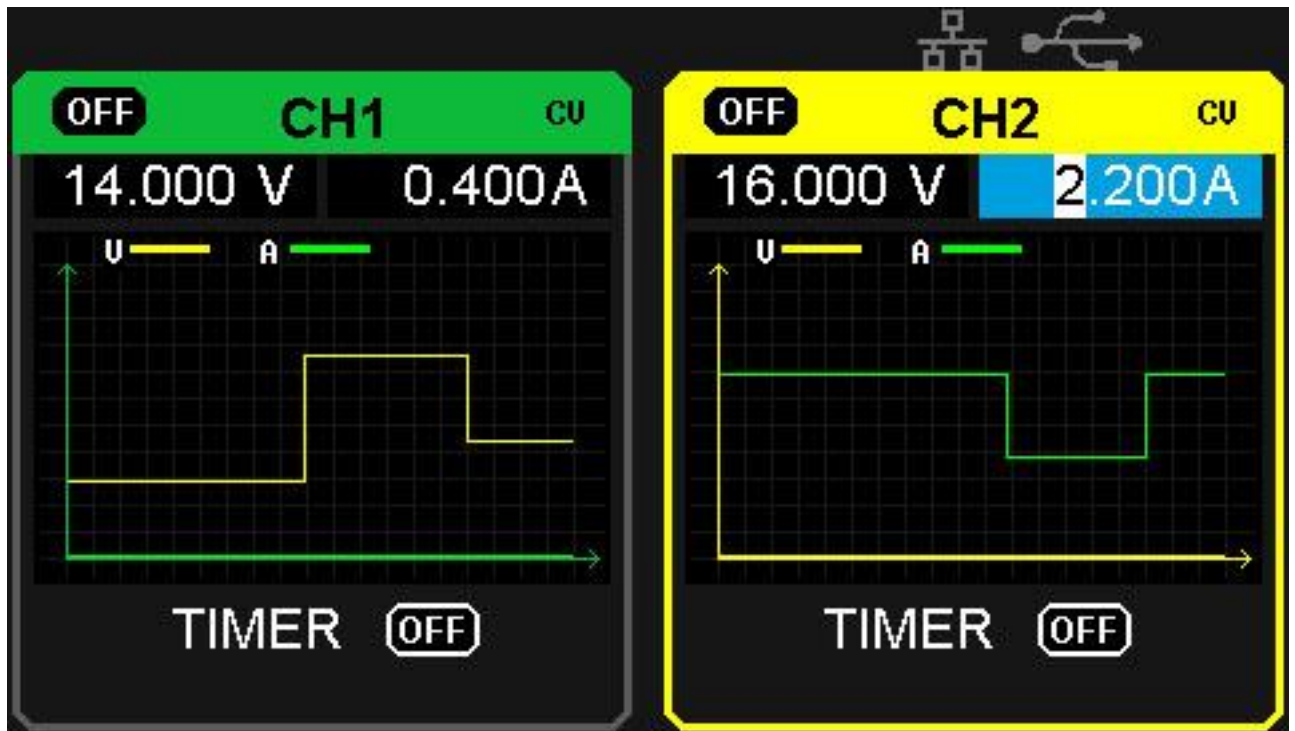
Функція таймера передбачає реалізацію, для кожного каналу незалежно, п'яти груп налаштувань. Великий графічний дисплей забезпечує максимальну простоту і наочність при формуванні груп параметрів (струму, напруги, часу.) Особливістю є великий діапазон тимчасових налаштувань від 0 до 10000 сек. для кожної і п'яти груп.



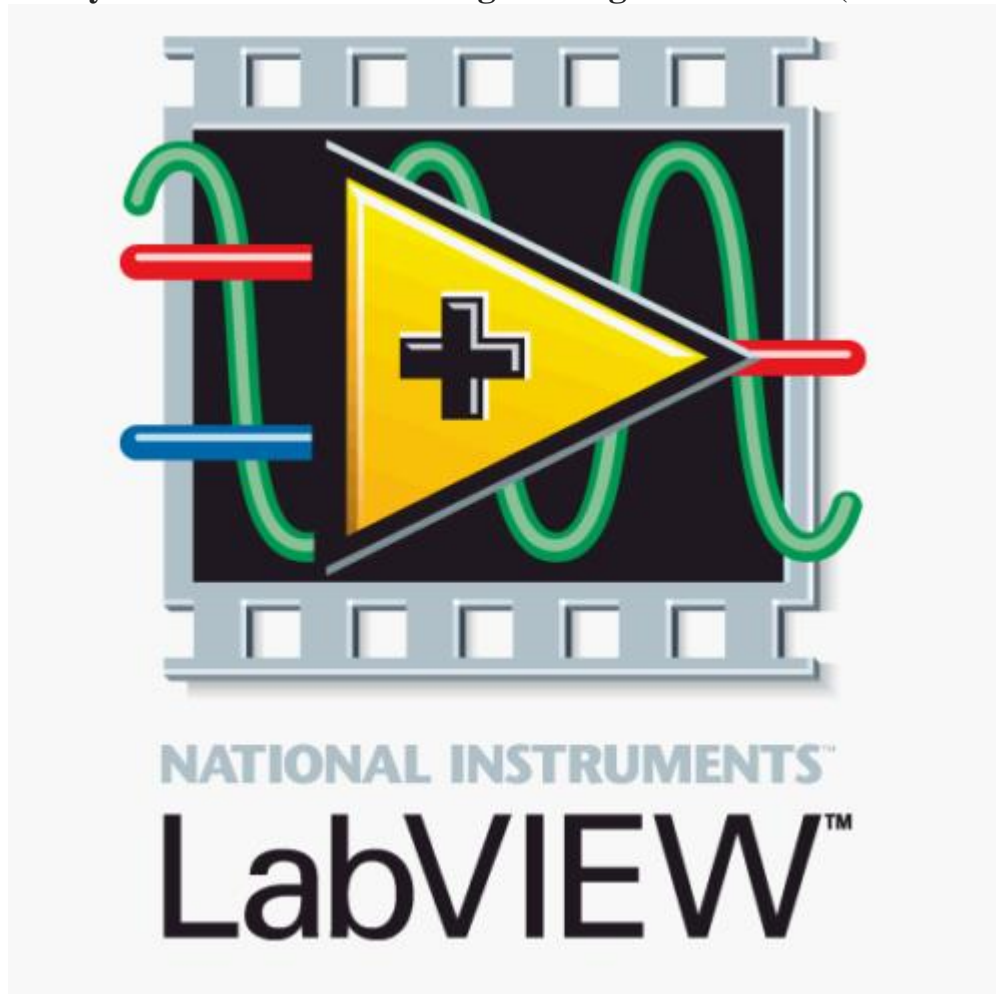
### Візуалізація (функція осцилографа)

У режимі таймера можлива графічна візуалізація значень струму і напруги. Як показано на зображенні функція таймера працює незалежно по кожному каналу (CH1 в режимі стабілізації напруги, CH2 в режимі стабілізації струму).





### 2.3 Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench ( LabVIEW )



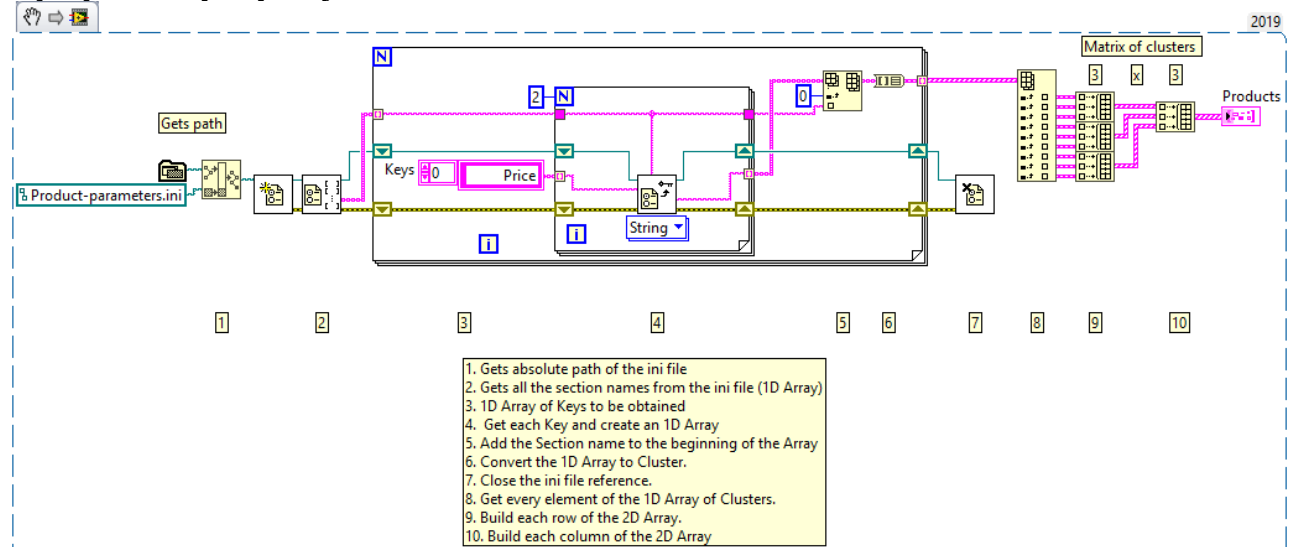
**LabVIEW** - це платформа системного проектування та середовище розробки мови візуального програмування від National Instruments .

Графічна мова має назву "G"; не плутати з G-кодом . Мова потоку даних G була спочатку розроблена Labview, LabVIEW зазвичай використовується для збору даних , управління приладами та промислової автоматизації в різних операційних системах (ОС), включаючи Microsoft Windows , а також різні версії Unix , Linux , та macOS .

## Програмування потоку даних

Парадигма програмування, що використовується в LabVIEW, іноді її називають G, базується на доступності даних. Якщо для subVI або функції доступно достатньо даних, ця subVI або функція буде виконана. Потік виконання визначається структурою графічної блок-схеми (вихідний код LabVIEW), на якій програміст з'єднує різні вузли функцій, проводячи дроти. Ці дроти поширюють змінні, і будь-який вузол може виконати, як тільки всі його вхідні дані стануть доступними. Оскільки це може бути для декількох вузлів одночасно, LabVIEW може виконуватись за своєю суттю паралельно. Багатопроцесорне та багатопотокове обладнання використовується автоматично вбудованим планувальником, який мультиплексує кілька потоків ОС над вузлами, готовими до виконання.

## Графічне програмування



LabVIEW інтегрує створення користувальницьких інтерфейсів (їх називають лицьовими панелями) у цикл розробки. Програми-підпрограми LabVIEW називаються віртуальними інструментами (VI). Кожен VI має три компоненти: блок-схему, передню панель та панель роз'ємів. Останній використовується для представлення VI на блок-схемах інших, що викликають VI. Передня панель побудована з використанням елементів керування та індикаторів. Елементи керування - це вхідні дані: вони дозволяють користувачеві подавати інформацію на VI. Індикатори - це результати: вони вказують або відображають результати на основі входів, наданих VI. Задня панель, яка є блок-схемою, містить графічний вихідний код. Усі об'єкти, розміщені на передній панелі, відобразяться на задній панелі як

термінали. Задня панель також містить структури та функції, які виконують операції з органами управління та подають дані до індикаторів. Структури та функції знаходяться на палітрі Функції та можуть бути розміщені на задній панелі. Колективно елементи управління, індикатори, структури та функції називаються вузлами. Вузли з'єднані між собою за допомогою проводів, наприклад, два елементи управління та індикатор можуть бути підключені до функції додавання, так що індикатор відображає суму двох елементів управління. Таким чином, віртуальний інструмент може бути запущений як програма, причому передня панель служить в якості користувальницького інтерфейсу, або, якщо вона потрапляє як вузол на блок-схему, передня панель визначає входи та виходи для вузла через панель роз'ємів. Це означає, що кожен ВІ можна легко перевірити, перш ніж вбудувати її як підпрограму у більшу програму. а функції називаються вузлами. Вузли з'єднані між собою за допомогою проводів, наприклад, два елементи управління та індикатор можуть бути підключені до функції додавання, так що індикатор відображає суму двох елементів управління. Таким чином, віртуальний інструмент може бути запущений як програма, причому передня панель служить в якості користувальницького інтерфейсу, або, якщо вона потрапляє як вузол на блок-схему, передня панель визначає входи та виходи для вузла через панель роз'ємів. Це означає, що кожен ВІ можна легко перевірити, перш ніж вбудувати її як підпрограму у більшу програму. а функції називаються вузлами. Вузли з'єднані між собою за допомогою проводів, наприклад, два елементи управління та індикатор можуть бути підключені до функції додавання, так що індикатор відображає суму двох елементів управління. Таким чином, віртуальний інструмент може бути запущений як програма, причому передня панель служить в якості користувальницького інтерфейсу, або, якщо вона потрапляє як вузол на блок-схему, передня панель визначає входи та виходи для вузла через панель роз'ємів. Це означає, що кожен ВІ можна легко перевірити, перш ніж вбудувати її як підпрограму у більшу програму. а функції називаються вузлами. Вузли з'єднані між собою за допомогою проводів, наприклад, два елементи управління та індикатор можуть бути підключені до функції додавання, так що індикатор відображає суму двох елементів управління. Таким чином, віртуальний інструмент може бути запущений як програма, причому передня панель служить в якості користувальницького інтерфейсу, або, якщо вона потрапляє як вузол на блок-схему, передня панель визначає входи та виходи для вузла через панель роз'ємів. Це означає, що кожен ВІ можна легко перевірити, перш ніж вбудувати її як підпрограму у більшу програму.

Графічний підхід також дозволяє непрограмістам створювати програми, перетягуючи віртуальні подання лабораторного обладнання, з яким вони вже знайомі. Середовище програмування LabVIEW, з включеними прикладами та документацією, спрощує створення невеликих додатків. Це перевага з одного боку, але також існує певна небезпека недооцінки знань, необхідних для якісного програмування G. Для складних алгоритмів або великомасштабного

коду важливо, щоб програміст мав широкі знання про спеціальний синтаксис LabVIEW та топологію управління своєю пам'яттю. Найдосконаліші системи розробки LabVIEW пропонують можливість створювати окремі програми. Крім того, можна створювати розподілені програми, які взаємодіють за моделлю клієнт-сервер, і, отже, їх легше реалізувати через невід'ємну природу G.

### **Взаємодія з пристроями**

LabVIEW включає широку підтримку взаємодії з такими пристроями, як інструменти, камери та інші пристрої. Користувачі взаємодіють з апаратним забезпеченням, або записуючи команди прямої шини (USB, GPIB, послідовний), або використовуючи високорівневі, специфічні для пристрою драйвери, які забезпечують власні вузли функції LabVIEW для управління пристроєм.

LabVIEW включає вбудовану підтримку апаратних платформ NI, таких як CompactDAQ і CompactRIO, з великою кількістю блоків, специфічних для пристроїв, для такого обладнання, наборів інструментів Measurement and Automation eXplorer (MAX) та архітектури віртуального інструментального програмного забезпечення (VISA).

National Instruments робить тисячі драйверів пристроїв доступними для завантаження в мережі NI Instrument Driver Network (IDNet).

### **Компіляція коду**

LabVIEW включає компілятор, який виробляє власний код для платформи CPU. Графічний код перетворюється у проміжне представлення потоку даних, а потім перетворюється на фрагменти виконуваного машинного коду компілятором на основі LLVM. Двигун робочого часу викликає ці фрагменти, забезпечуючи кращу продуктивність. Синтаксис LabVIEW суворо дотримується під час процесу редагування та компілюється у виконуваний машинний код на запит про запуск або при збереженні. В останньому випадку виконуваний файл та вихідний код об'єднуються в один двійковий файл. Виконання контролюється під час виконання LabVIEWengine, який містить деякий попередньо скомпільований код для виконання загальних завдань, які визначаються мовою G. Механізм виконання виконує потоки виконання та забезпечує послідовний інтерфейс для різних операційних систем, графічних систем та апаратних компонентів. Використання середовища виконання робить файли вихідного коду портативними на підтримуваних платформах. Програми LabVIEW працюють повільніше, ніж еквівалентний скомпільований код C, хоча, як і в інших мовах, оптимізація програм часто дозволяє пом'якшити проблеми зі швидкістю виконання.

## **Паралельне програмування**

LabVIEW за своєю суттю є одночасною мовою , тому дуже легко програмувати кілька завдань, які виконуються паралельно за допомогою багатопоточності. Наприклад, це легко зробити, намалювавши два або більше паралельних циклів і підключивши їх до двох окремих вузлів. Це є великою перевагою для автоматизації тестової системи, де загальноприйнятою практикою є паралельний запуск таких процесів, як послідовність тестів, запис даних та апаратне забезпечення.

## **2.4 Ознайомлення з роботою вакуумної установки УВН-70**

Вакуумна система установка УВН-70 призначена для створення та підтримки вакууму, який порівняний для виконання технологічного процесу по нанесенню покриттів в робочій камері установки.

Незважаючи на різноманіття, структурні схеми установок для нанесення покриттів вакуумним конденсаційним методом, складаються з таких систем:

- вакуумна система, до складу якої входять: затвори, клапани, робоча камера, вакуумні насоси та інші елементи;
- розпилюючі або випаровуючі пристрої - генератори потоку частинок, що напилюються;
- системи електроживлення;
- системи підігріву, водяного охолодження і напуску робочого газу;
- оснащення та транспортуючі пристрої;
- системи керування і контролю;
- інші допоміжні пристрої і прилади.

Промислове вакуумне устаткування, в даний час, за допомогою одноступінчатої системи вакуумного відкачування (один насос) не дозволяє досягти необхідного вакуумного рівня, тому приходиться використовувати системи багатьма ступенями, які б забезпечували необхідний рівень залишкового тиску в результаті використання послідовно декількох різних методів створення вакууму.

В установці по створенню вакууму УВН-70 (рис. 2.1) застосовується система відкачування (двохступінчаста), що складається з двох форвакуумних насосів

2НВР-5ДМ та послідовно під'єднаного дифузійного насосу типу Н-2Т.

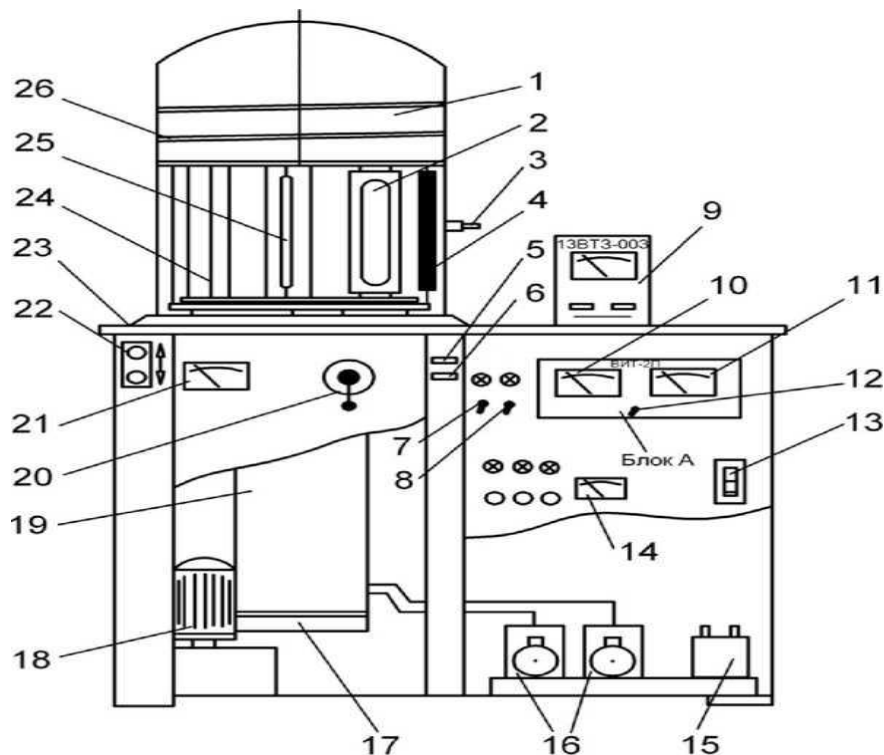


Рис. 2.1. Вакуумна система установки УВН-70

1 - ковпак; 2 - магнетрон; 3 - натікач; 4 - деталь; 5 - клапан форвакуумного насоса; 6 - клапан дифузійного насоса; 7 - вмикач механічного насоса; 8 - вмикач паромасляного насоса; 9 - вакууметр 13ВТЗ-003; 10, 11 - шкали вакуумметра ВІТ-2П; 12 - вмикач приладу "ВІТ -2П"; 13 - вимикач живлення; 14 - контроль параметрів наплення; 15 - трансформатор; 16 - механічний (форвакуумний) насос; 17 - електронагрівач; 18 - масло насосна станція гідроприводу; 19 - паромасляний насос; 20 - високовакуумний затвор; 21 - контроль вакууму; 22 - органи керування гідроприводом; 23 - базова плита; 24 - електроди іонізаційної очистки; 25 - лампа нагріву; 26 - змійовик.

Механічний форвакуумний насос застовується для відкачування магістралі дифузійного насосу, та камери вакуумної установки до тиску  $1,33 \cdot 10^{-1}$  Па.

Цикл роботи форвакуумного насосу:

1. розширення робочої камери насоса і всмоктування газу в неї;
2. стиснення газу, який знаходиться в камері, за рахунок зменшення об'єму робочої камери;
3. видалення в атмосферу стисненого газу з робочої камери.

Пластинчасто-роторний насос конструктивно складається з циліндричного корпусу, з випускним і впускним патрубками, ротору (ексцентрично

розміщеного), в пазах якого розміщені пластини. Під дією відцентрової сили пластини прижимаються до корпусу, що забезпечує зміну об'єму робочої камери насосу. Для зниження втрат на тертя насос працює в масляній ванні, що також забезпечує герметизацію з'єднань насосу. Щоб запобігти заповненню маслом робочої камери там присутній клапан. До поверхні корпусу початкове притиснення пластин здійснюється за допомогою пружини. Процес напилення плівок магнетронним розпиленням.

Прагнення знизити тиск робочого газу в камері і збільшити швидкість розпилення мішеней призвело до створення методу магнетронного розпилення. Відмінною особливістю магнетронного розпилювача є наявність двох схрещених полів - електричного і магнітного.

Якщо з мішені-катода буде випускати електрон (за рахунок вторинної електронної емісії), то траєкторія його руху буде визначатися дією на нього цих полів. Під впливом електричного поля електрон почне рухатися до анода. Дія магнітного поля на рухомий заряд призведе до виникнення сили Лоренца, спрямованої перпендикулярно швидкості. Сумарна дія цих сил призведе до того, що в результаті електрон буде рухатися паралельно поверхні мішені за складною замкнутою траєкторією, близькій до циклоїди.

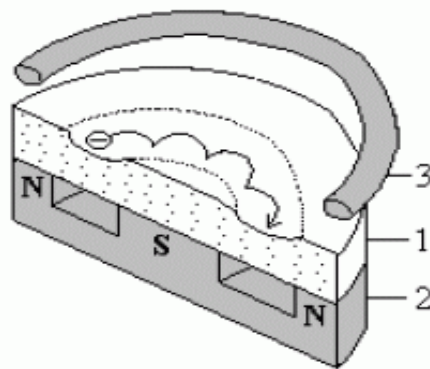


Рис.2.2. Схема установки для магнетронного розпилення.

Цифрами позначені: 1 - мішень, що одночасно є катодом розпилювальної системи, 2 – постійний магніт, який створює магнітне поле, силі лінії якого паралельні поверхні мішені; 3 - кільцевої анода. Вище анода розташовується підкладка (на малюнку не показана), на якій формується плівка з матеріалу мішені.

Важливим тут є те, що траєкторія руху замкнута. Електрон будуть рухатися по ній до тих пір, поки не відбудеться кілька зіткнень його з атомами робочого газу, в результаті яких відбудеться їх іонізація, а сам електрон, втративши швидкість, переміститься за рахунок дифузії до аноду. Таким чином, замкнений характер траєкторії руху електрона різко збільшує ймовірність його зіткнення з атомами робочого газу. Це означає, що газорозрядна плазма може утворюватися при значно більш низькому тиску, ніж у методі катодного розпилення. Значить і плівки, отримані методом магнетронного розпилення, будуть чистішими. Інша важлива перевага магнетронних систем зумовлено тим, що іонізація газу відбувається безпосередньо поблизу поверхні мішені. Газорозрядна плазма локалізована поблизу мішені, а не "розмазана" в між електродному просторі, як у методі катодного розпилення. У результаті різко зростає інтенсивність бомбардування мішені іонами робочого газу, тим самим збільшується швидкість розпилення мішені і, як наслідок, швидкість росту плівки на підкладці (швидкість досягає кілька десятків нм/с). Наявність магнітного поля не дає електронам, що володіє високою швидкістю, долетіти до підкладки, не зіткнувшись з атомами робочого газу. Тому підкладка не нагрівається внаслідок бомбардування її вторинними електронами. Основним джерелом нагріву підкладки є енергія, що виділяється при гальмуванні і конденсації заряджених атомів речовини мішені, в результаті чого температура підкладки не перевищує 100 - 200 °С. Це дає можливість напілюють плівки на підкладки з матеріалів з малою термостійкістю (пластики, полімери, оргскло і так далі).

## **РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

### **3.1 Фотоелектричні властивості гетероструктури ZnO:Al/Si**

Фоточутливі елементи із гетеропереходами на основі монокристалічних кремнієвих підкладок та прозорого струмопровідного оксидного шару



привертають увагу багатьох дослідників, оскільки вони можуть забезпечити широкий діапазон спектральної чутливості. Зокрема оксид цинку, який є прямозонним напівпровідником *n*-типу провідності із шириною забороненої зони більше 3 еВ.

Метою даної роботи було дослідити електричні властивості гетероструктури ZnO:Al/Si та встановити як змінюються ці властивості під дією освітлення.

У роботі досліджено електричні властивості гетероструктур сформованих шляхом нанесення тонкоплівкового ZnO:Al *n*-типу провідності на монокристалічну підкладку Si *p*-типу провідності методом ВЧ магнетронного розпилення.

Оксид цинку, оксид індію та оксид олова є одними з найбільш розповсюджених TCO (transparent conductive oxide - прозорих провідних оксидів) серед оксидів металів. TCO – це широкозонні напівпровідники ( $E_g \approx 3 - 4$  еВ), які характеризуються високою прозорістю ( $T \approx 70 - 80$  %) та провідністю ( $n \approx 10^{18} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Використання оксиду цинку, легованого алюмінієм для збільшення концентрації електронів, у гетероструктурах має деякі переваги порівняно з оксидами інших металів. Зокрема, це більша прозорість ZnO (понад 85 %) та рухливість електронів.

Плівки ZnO:Al напилювали на підкладки Si в універсальній вакуумній установці УВН-70. Мішень ZnO:Al розпилювали в атмосфері Ar за допомогою магнетронного розпилення при змінній напрузі. Для осадження плівки підкладка Si закріплювалася на пічці, яка підтримувала температуру  $\sim 300$  °С.

Перед початком процесу напилення вакуумну камеру було відкачано до залишкового тиску  $5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. Процес напилення плівки ZnO:Al тривав 30 хв. При потужності магнетрона 200 Вт.

Для дослідження оптичних властивостей ZnO:Al ці тонкі плівки розпилювали на скляну підкладку. В якості підкладки використовували покривне скло стандартного розміру. Для розрахунку коефіцієнта оптичного

поглинання був використаний метод, заснований на незалежному визначенні коефіцієнтів відбивання та пропускання. При нормальному падінні пучка залежність коефіцієнта відбивання ( $R$ ) від показника заломлення ( $n$ ) та поглинання ( $k$ ) описується наступним співвідношенням:

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

Якщо виконується умова  $n^2 \gg k^2$ , коефіцієнт пропускання плівки із відповідною товщиною  $d$  (за відсутності інтерференції) можна представити формулою:

$$t = \frac{(1-R)^2 [1 + (\lambda\alpha / 4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}}$$

Оптичні коефіцієнти досліджували на спектрофотометрі СФ-2000 в діапазоні від 0,2 до 1,1 мкм. Для визначення  $R$  використовували консоль Pike в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 0,4 - 1,1$  мкм. Кут падіння на консолі можна змінювати в межах  $30^\circ - 80^\circ$ .

Рис. 3.1. ілюструє спектр пропускання тонких шарів ZnO:Al. Як ми бачимо з рис. 3.1 пропускання плівки ZnO:Al в широкому спектральному діапазоні знаходиться на рівні 90% та володіє різким краєм власного поглинання, що вказує на високу якість отриманих плівок.

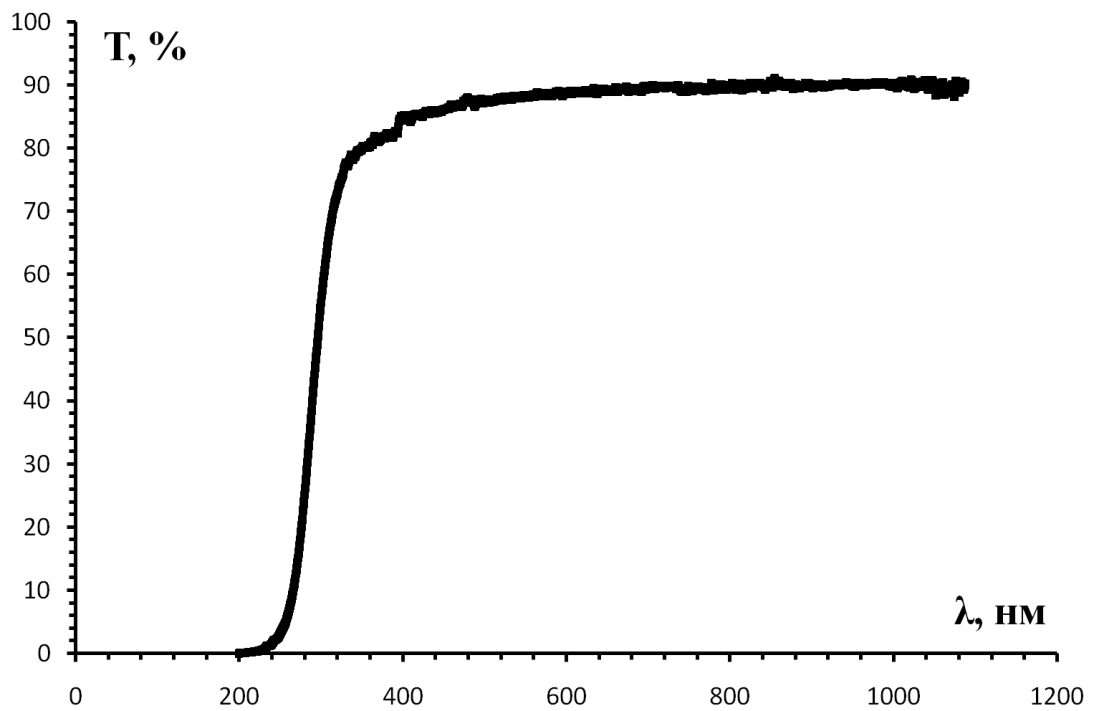


Рис. 3.1. Спектр пропускання плівки ZnO:Al

Отримані залежності  $\alpha = f(h\nu)$  перетворили в залежності  $\alpha^2 = f(h\nu)$  (рис. 3.2). Відповідні залежності ілюструють прямі ділянки, що вказує на існування у досліджуваних плівках прямих дозволених міжзонних оптичних переходів. Екстраполяцією цих прямих ділянок до  $\alpha^2 = 0$  було визначено значення оптичної ширини забороненої зони плівки ZnO:Al ( $E_g^{op} = 4,5$  eV).

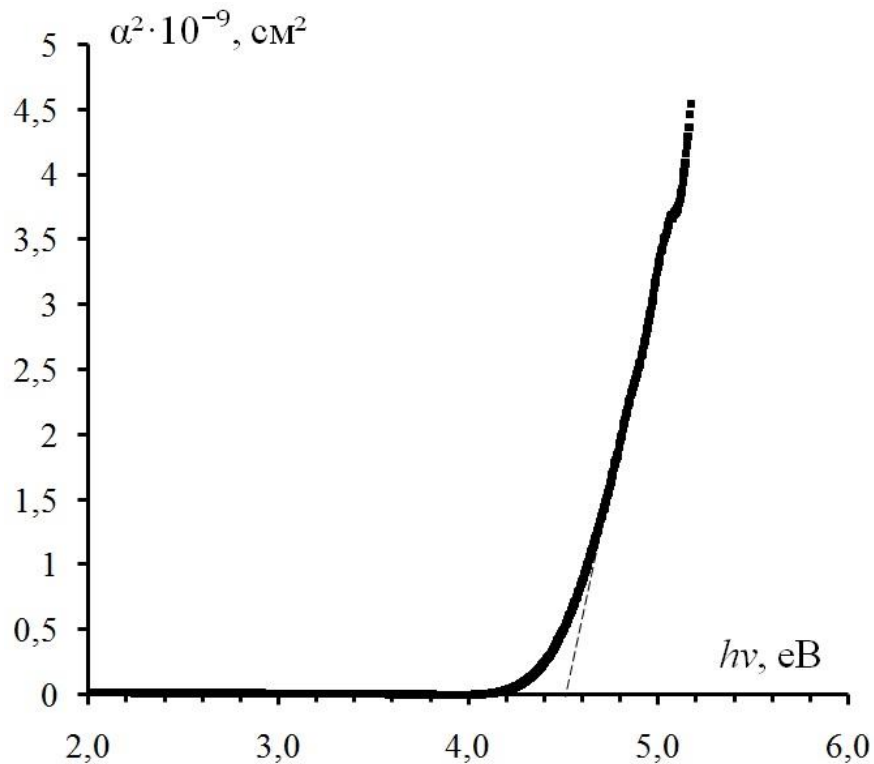


Рис.3.2. Залежність  $\alpha^2$  від енергії падаючого електромагнітного випромінювання при  $T = 300\text{K}$  для тонких шарів ZnO:Al

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетероструктур вимірювали за допомогою апаратно-програмного комплексу реалізованого на базі платформи Arduino, цифрового мультиметра Agilent 34410A та програмованого джерела живлення Siglent SPD3303X, які керувались персональним комп'ютером за допомогою програмного забезпечення у середовищі LabView.

Вольт-амперна характеристика (рис. 3.3) одержаної структури  $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-Si}$  була досліджена при кімнатній температурі  $23\text{ }^\circ\text{C}$ . Освітлена вольт-амперна характеристика вимірювалася при білому освітленні ( $80\text{ мВт/см}^2$ ).

Екстраполяцією прямолінійних ділянок прямих гілок до вісі напруг було визначено висоту потенціального бар'єра гетеропереходу, яка становить  $1,4\text{ eV}$  до та після освітлення.

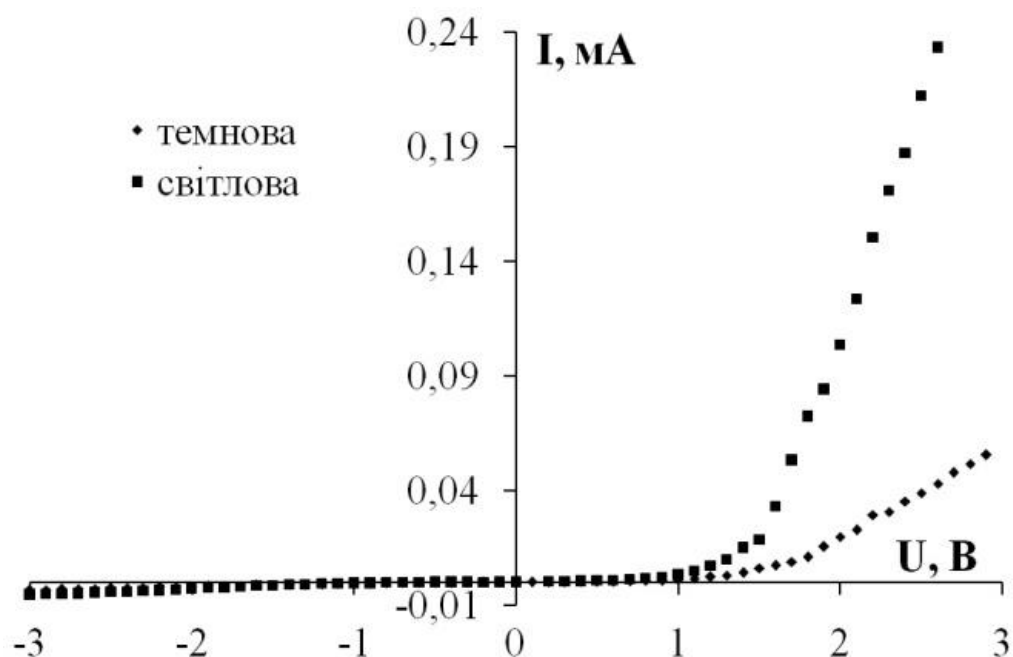


Рис. 3.3. ВАХ гетеропереходу  $n\text{-ZnO:Al/p-Si}$  (до та під час освітлення)

Так як при освітленні гетероструктури  $n\text{-ZnO:Al/p-Si}$  струм при прямому зміщенні зростає, то це вказує на перспективність використання цієї гетероструктури в якості фотодіода.

Коефіцієнт випрямлення  $RR$  визначений із  $I\text{-}V$ -характеристик для  $n\text{-ZnO:Al/p-Si}$  при  $|U| = 3$  В та  $T = 296$  К має значення: для освітленого гетеропереходу  $RR \approx 76$  і для неосвітленого  $RR \approx 16,5$ . Послідовні опори для освітленого та неосвітленого гетеропереходу  $n\text{-ZnO:Al/p-Si}$  становили  $R_S = 2,4$  Ом і  $R_S = 23,8$  Ом відповідно.

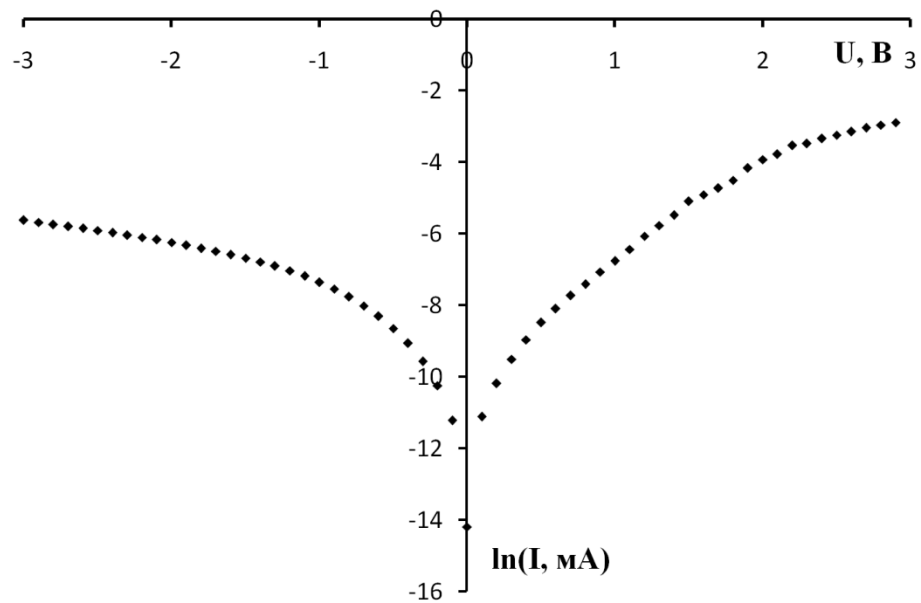


Рис. 3.4. ВАХ неосвітленого гетеропереходу  $n\text{-ZnO:Al/p-Si}$  у напівлогіарифмічному масштабі

$$n = \frac{e\Delta V}{\Delta \ln(I)kT} \quad (1)$$

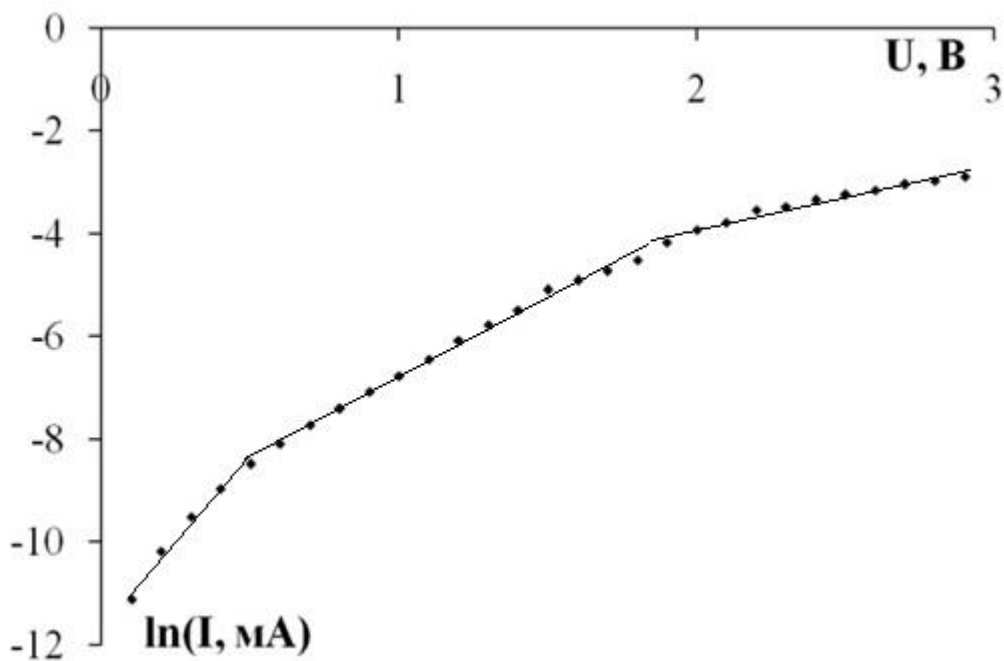


Рис. 3.5. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу у напівлогіарифмічному масштабі

Із рис. 3.5 використовуючи (1) було визначено коефіцієнти неідеальності  $n = 4,1$  ( $0 \text{ В} < V < 0,6 \text{ В}$ ),  $n = 8,3$  ( $0,6 \text{ В} < V < 1,9 \text{ В}$ ) та  $n = 19,6$  ( $1,9 \text{ В} < V < 3 \text{ В}$ ). Отримані значення коефіцієнта неідеальності дозволяють зробити висновок,

що домінуючим механізмом струмопереносу через гетероперехід є тунелювання.

## Висновки

1. Методом ВЧ магнетронного розпилення отримано гетероструктуру  $n$ -ZnO:Al/ $p$ -Si прозорість верхнього шару (ТСО) якої  $T \approx 90\%$ , а оптична ширина забороненої зони  $E_g^{op} = 4,5$  еВ.

2. Із ВАХ встановлено, що висота потенціального бар'єра гетеропереходу  $n$ -ZnO:Al/ $p$ -Si як до так і після освітлення становить 1,4 еВ.

3. Коефіцієнт випрямлення  $RR$  (при  $|U| = 3$  В,  $T = 296$  К) та послідовний опір для освітленого і для неосвітленого гетеропереходу мають значення:  $RR \approx 76$ ,  $RR \approx 16,5$ ;  $R_S = 2,4$  Ом,  $R_S = 23,8$  Ом, відповідно.

4. Величина коефіцієнта неідеальності ( $n \sim 4 - 8$ ) вказує на те, що домінуючим механізмом струмопереносу через гетероперехід є тунелювання.