

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І.  
МЕЧНИКОВА

(повне найменування закладу вищої освіти)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

**Кваліфікаційна робота**

на здобуття ступеня вищої освіти «бакалавр»

**«Оптичні та фотоелектричні властивості  
нанокристалів оксиду цинку»**

**«Optical and Photovoltaic properties of Zinc Oxide Nanocrystals»**

Виконав: здобувач денної форми навчання  
спеціальності 104- Фізика та астрономія  
(код, назва спеціальності)

Освітня програма Фізика та астрономія  
(назва)

Каунов Валерій Вячеславович  
(прізвище, ім'я, по-батькові здобувача)

Керівник д.ф.-м.н., професор Ніцук Ю.А. \_\_\_\_\_  
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент д.ф.-м.н., с.н.с. Борщак В.А.  
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

Рекомендовано до захисту:  
Протокол засідання кафедри  
Фізики та астрономії  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_  
(підпис) Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ  
(прізвище, ім'я)

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК  
\_\_\_\_\_  
(підпис) Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ  
(прізвище, ім'я)

Одеса 2025р.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1.ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ТА НАНОСТРУКТУР ZnO.....	5
1.1. Методи отримання плівок плівок ZnO .....	5
1.2. Методи одержання наноструктур ZnO.....	7
1.2.1 Магнетронне розпилення.....	7
1.2.2 Піроліз.....	8
1.2.3. Гідротермальний синтез.....	11
1.2.4. Хімічне осадження.....	11
1.3. Визначення впливу підкладки на якість отриманих зразків .....	15
ОТРИМАННЯ, ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	16
2.1 Аналіз плівок ZnO.....	16
2.2 Огляд зразків які були отримані та надані для дослідження.....	17
2.3 Опис зразків.....	18
ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ .....	21
3.1 Аналіз шорсткості зразків при різних температурах відпалу.....	21
3.2. Вплив температури та швидкості потоку на структурні властивості плівок IZO, досліджених методом рентгенівської дифракції.....	22
3.3. Дослідження оптичних властивостей підкладки.....	23
3.4 Порівняння кінетики фото-ЕРС для отриманих зразків.....	24
3.5 Аналіз електричних властивостей багат шарової структури.....	26
ВИСНОВКИ.....	29
ЛІТЕРАТУРА.....	30

## ВСТУП

В останні десятиліття нанотехнології здобули широке визнання через свої потенційні можливості у багатьох галузях науки та техніки. Одним із найбільш важливих матеріалів у цьому контексті є оксид цинку (ZnO), який привертає увагу науковців та інженерів через свої унікальні фізичні та хімічні властивості.

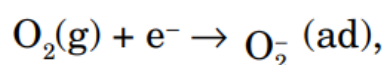
Активне дослідження фотоелектричних властивостей наноструктурованого ZnO є об'єктом значного інтересу у зв'язку зі значним потенціалом застосування цього матеріалу у сучасних електронних та фотонних пристроях. Відкриття та розвиток нових методів синтезу ZnO наноструктур відкриває нові перспективи для дослідження їх фотоелектричних властивостей та застосування в практиці.

У цьому вступі ми розглянемо актуальність вивчення фотоелектричних властивостей наноструктурованого ZnO, а також розглянемо для чого він може бути корисний.

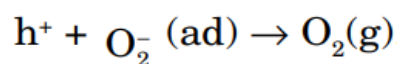
ZnO, який має кристалічну структуру вюрциту, є широкозонним напівпровідником. Завдяки своїм електричним, оптичним і п'єзоелектричним властивостям ZnO використовується в широкому діапазоні застосувань. Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до високих якісних плівок ZnO, щоб використовувати їх оптичні властивості, що є результатом прямої та широкої забороненої зони ZnO. З його допомогою було виготовлено зелено-блакитні та ультрафіолетові (УФ) світловипромінювальні діоди, а також повідомлялося про генерацію з оптичною накачкою в УФ-діапазоні. Було продемонстровано модулятор УФ-світла з оптичною адресацією, який використовує анізотропні характеристики поглинання ZnO, вирощеного на  $Al_2O_3$ . Був багатообіцяючий прогрес у розробці забороненої зони ZnO. Ширина забороненої зони регулюється від 2,8 еВ до 3,3 еВ і від 3,3 еВ до 4 еВ шляхом сплавлення ZnO

з CdO та MgO відповідно. Це додатково розширює діапазон роботи оптоелектронних пристроїв на основі ZnO.

ZnO можна використовувати як фотопровідник в УФ діапазоні через його велику заборонену зону та велику фотопровідність. Ранні дослідження показали це фотовідповідь ZnO складалася з двох частин: швидкий і відтворюваний твердотільний процес, де  $e^-$  і  $h^+$  представляють електрон і дірку відповідно, і повільний процес із великим відгуком. Останнє відбувається в основному через двоетапний процес: (а) адсорбція кисню в темних умовах шляхом захоплення електрону,



та (b) фотодесорбція  $O_2$  шляхом захоплення фотогенерованої дірки,



# 1. ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ТА НАНОСТРУКТУР

## 1.1. Методи отримання плівок плівок ZnO

Фотогенеровані електрони призводять до збільшення провідності. Спостерігалось, що повільний процес (адсорбція  $O_2$ , фотодесорбція) є домінуючим процесом у полікристалічних плівках ZnO, нанесених на скляні підкладки. Щоб домінувати швидкий процес (утворення пари e-h), важливо покращити якість плівок ZnO, щоб зменшити щільність пасток і мінімізувати рекомбінацію носіїв. Подальше покращення швидкості фотовідповіді може бути досягнуто шляхом пригнічення ефектів адсорбції  $O_2$ -фотодесорбції, шляхом зменшення концентрації електронів. Н. Fabricius та інші створили чутливі до ультрафіолету фотодіоди типу бар'єру Шоттки з використанням Au на тонкому напиленому шарі ZnO. Спостерігався час наростання 20 мкс і час спаду 30 мкс. Квантова ефективність цих пристроїв була низькою (порядку 1%), а фоточутливість мала (порядку 3 мА/Вт) через рекомбінація в полікристалічних шарах ZnO. Для подальшого покращення продуктивності пристрою потрібні високоякісні епітаксійні плівки. Для осадження плівки ZnO застосовувалося багато методів осадження та вирощування, таких як радіочастотне напилення, лазерна абляція, молекулярно-променева епітаксія (MBE) та металоорганічне хімічне осадження з парової фази (MOCVD)<sup>24</sup>. Серед цих методів MOCVD пропонує найбільший потенціал для виробництва високоякісних епітаксимальних або полікристалічних плівок ZnO, оскільки він має універсальність у управлінні різними термодинамічними взаємодіями. MOCVD також забезпечує високу швидкість росту та ефективність росту, однорідність на великій площі та різні процеси легування на місці. У цій статті повідомляється про виготовлення та характеристику фотодетектора метал-напівпровідник-метал (MSM) на основі ZnO з фоточутливістю 400 А/Вт при 5 В. Фотодетектор має довжину хвилі відсіку 373 нм. Високоякісні епітаксійні плівки ZnO були вирощені на R-площині  $Al_2O_3$  методом MOCVD. У порівнянні зі своїми полікристалічними

аналогами, епітаксіальні детектори на основі ZnO значно покращують час фотовідповіді з часом наростання та спаду 1 мкс та 1,5 мкс відповідно.

Тонкі прозорі оксидні плівки ZnO:Al, одержані реактивним магнетронним розпиленням, представляють інтерес як широкозонні напівпровідникові “вікна” у плівкових фронтально-бар'єрних фотоелектричних перетворювачах (ФЕП) сонячної енергії. В даний час ФЕП на основі плівок системи Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) мають К.К.Д. 17%. Однак для широкомасштабного наземного застосування економічно більш привабливими є плівкові тильно-бар'єрні ФЕП, які складаються з меншої кількості шарів. У тильно-бар'єрних перетворювачах перспективно застосовувати гомопереходи які формуються у результаті дифузії легуючої домішки з нижнього плівкового шару ZnO у процесі високотемпературного синтезу базового шару. Стосовно до ФЕП на основі CIGS у якості такої домішки доцільно використовувати In. Можливим дифузійним джерелом індію, що володіє досить високою прозорістю і провідністю є плівки ZnO:In. Таким чином, дослідження структури, оптичних і електричних властивостей шарів ZnO:In, отриманих методом реактивного магнетронного розпилення є актуальною задачею при створенні високоефективних тильно-бар'єрних плівкових ФЕП наземного застосування.

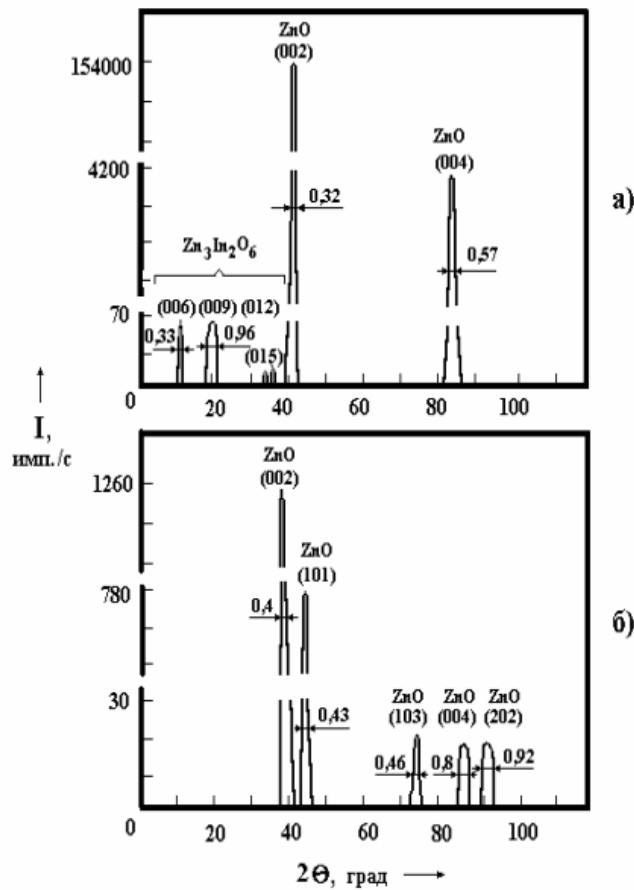


Рис. 1. Рентгенограми плівок ZnO:In: а) – рентгенограма плівки ZnO:In, одержаної при температурі підкладки  $T_s=4000$  C; б) – рентгенограма плівки ZnO:In, одержаної при температурі підкладки  $T_s = 200$  °C.

## 1.2 Методи одержання наноструктур ZnO

### 1.2.1 Магнетронне розпилення

Магнетронне розпилення є одним із сучасних методів вирощування тонких плівок ZnO. У цьому процесі використовується високочастотний розряд, який генерує плазму у вакуумному або контрольованому газовому середовищі. За допомогою магнітного поля атоми або іони цинку зі срібними або алюмінієвими джерелами випаровуються та осідаються на підкладці, утворюючи тонкі плівки ZnO. Магнетронне розпилення дозволяє досягти високої чистоти та однорідності плівок при низьких температурах, що робить його привабливим методом для вирощування наноструктур ZnO.

## 1.2.2 Піроліз

Піроліз - це хімічний процес, який використовується для розкладання органічних сполук за участю високих температур. У випадку отримання наноструктур ZnO, органічні сполуки, що містять цинк (наприклад, ацетат цинку або етанолат цинку), використовуються як прекурсори. Під дією високої температури, що зазвичай перевищує 500°C, ці органічні сполуки

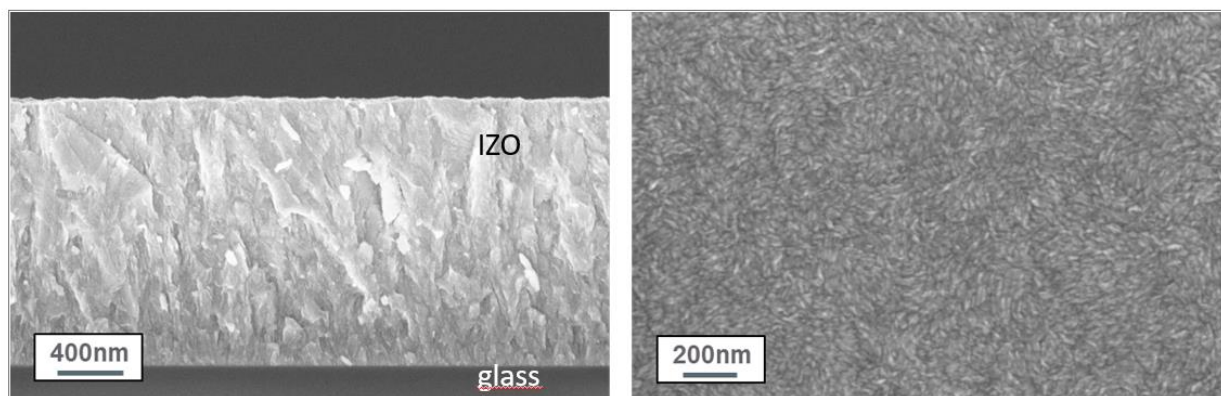


Рис.2. Структури отримані піролізом

розкладаються, звільнюючи цинкові іони та органічні гази. Після розкладання цинкові іони реагують з киснем у середовищі, утворюючи чистий ZnO.

Прозорі провідні оксиди (TCO) є важливими матеріалами для різних застосувань, наприклад як плоскі дисплеї, функціональні вікна, світлодіоди та фотоелектричні пристрої.

Встановлені TCO - це широкозонні ( $>3$  eV), напівпровідники n-типу на основі оксиду індію ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), оксид олова ( $\text{SnO}_2$ ) або оксид цинку ( $\text{ZnO}$ ), які були леговані донорами для збільшення носія заряду концентрація. TCO на основі ZnO особливо привабливі завдяки своїй низькій вартості та простоті виготовлення за допомогою методів осадження на основі розчину. Для досягнення високої концентрації носія та покращення провідності плівки ZnO можна легувати елементами III групи Al, Ga або In. Залежно від методів й умов осадження, різні легуючі добавки призводять до відмінних

властивостей плівки. Для спреї піролізу — універсальний і недорогий метод осадження на основі розчину — було показано, що легування з In сприяє зниженню питомого опору плівки порівняно з Al або Ga, навіть при низьких концентраціях In.

Раніше ми повідомляли про розпилювальний піроліз плівок ZnO (IZO) з ацетатом Zn та In-ацетилацетонат ( $\text{In}(\text{acac})_3$ ) як прекурсори. Хоча плівки були високопрозорими і провідність, швидкість росту плівки була обмежена  $\sim 10$  нм/хв. Для отримання плівок з достатньо низьким питомим опором для пристроїв, час осадження довелося збільшити до кількох годин. Далі, через низьку розчинність  $\text{In}(\text{acac})_3$  у воді необхідно було перемішувати розчин при  $80^\circ\text{C}$  не менше 2 год. Це призвело до збільшеного часу виготовлення, що було не вигідним щодо масштабування. Швидке осадження також зменшило б кількість іонів лугу, що дифундують зі скляної підкладки під час розпилення, які можуть діяти як акцептори в ZnO і зменшувати провідність. Літературні звіти про розпилювальний піроліз плівок IZO показали, що це складно одночасно отримати високі темпи росту та високоякісні плівки. Наразі швидко опрацьовується плівки мають або погані електронні властивості, або низьку прозорість ( $\sim 60\%$ ). Враховуючи це, основною метою цього дослідження було збільшення швидкості росту плівок IZO на скляних підкладках збереження високої прозорості плівки та низького питомого опору. Це було досягнуто за допомогою In-ацетату ( $\text{InAc}_3$ ) як прекурсор з вищою розчинністю порівняно з  $\text{In}(\text{acac})_3$  у водних розчинах. Далі, досліджено вплив основних параметрів напилення на швидкість росту та властивості плівки.

Примітно, що  $\text{InAc}_3$  також має менший вплив на навколишнє середовище та здоров'я порівняно з  $\text{In}(\text{acac})_3$ .

Для отримання структур, отриманих піролізом, підкладки з боросилікатного скла (Schott Nexterion®D, Майнц, Німеччина.  $7,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>) були підготовлені як повідомлялося раніше. Таким чином, вони були очищені ультразвуком в Hellmanex®III (Мюнхен, Німеччина) промивний

розчин, промитий деіонізованою водою (DI,  $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ ) і ізопропанол, і сушать в струмі азоту. Приготований оптимізований розчин прекурсора містив 0,2 М ацетату цинку дигідрат ( $\text{ZnAc}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 96459 (Мюнхен, Німеччина)), 4 мол. % ацетату індію ( $\text{InAc}_3$ , Sigma-Aldrich 510270), розчиненої у DI воді з 8 об.% оцтової кислоти ( $\text{HAc}$ , Sigma-Aldrich A6283). Ультразвуковий розпилювальний піроліз проводили на системі Sono-Tek ExactaCoat® (Мілтон, Нью-Йорк, США), оснащений ультразвуковою насадкою Sono-Tek Impact® з горизонтальною геометрією 120 кГц. Крапельний туман був спрямований на гарячу плиту, яка була покрита тримачем підкладки з оксиду алюмінію за допомогою стисненого повітря (0,5 бар). Завдяки внеску туману температура змінювалася між 360 і 400 °C легкого основного ацетатного комплексу цинку до утворення плівки IZO за такого температурного режиму.

Швидкість потоку змінювалася від 0,8 до 2,4 мл/хв, щоб отримати постійний конус розпилення та уникнути випадка в осад. Об'єм розпилення був постійним 45 мл у всіх випадках, за винятком використання оптимізованого схема наплення. Нанесені плівки охарактеризовані методом скануючої електронної мікроскопії при прискорювальній напрузі 5 кВ і лінзовий детектор (SEM, Zeiss, Ultra 40, Oberkochen, Баден-Вюртемберг, Німеччина), атомна силова мікроскопія (AFM, Molecular Imaging, Pico Plus, Сан-Дієго, Каліфорнія, США) у режимі постукування, рентген дифракція з використанням випромінювання  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$ ) (XRD, ThermoFisher Scientific, ARL Equinox 100, Waltham, MA, USA), інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR, Bruker Vertex 70, Billerica, MA, США) і 4-точкова установка датчика, підключена до напівпровідникового аналізатора параметрів (зонди Süss MicroTec, Гархінг, Баварія, Німеччина та аналізатор параметрів Agilent 4156 C, Санта-Клара, Каліфорнія, США). Швидкість росту плівок була визначена з поперечних зрізів SEM, взявши середнє значення кількох товщин плівки вимірювань. Оптимізовані плівки

IZO були додатково охарактеризовані вимірюванням ефекту Холла в геометрії Ван дер Пау з магнітним полем 0,27 Тл.

Ультрафіолетова фотоемісійна спектроскопія (UPS) проводилась в системі фотоелектронного спектрометра JEOL JPS-9030 (Japan Electron Optics). Laboratory JEOL, Akishima Tokyo, Japan) з використанням монохроматичного E-LUX (Excitech Ltd., Enfield, Middlesex, Великобританія) джерело світла як джерело збудження (10,2 еВ). Зразки були електрично заземлені під час вимірювань валентної зони, тоді як для визначення застосовувалось зміщення  $-5$  В відсічення вторинних електронів (SECO).

### **1.2.3 Гідротермальний синтез**

Гідротермальний синтез є одним із найпоширеніших методів вирощування наноструктурних матеріалів, включаючи ZnO. У цьому методі реакційна суміш, яка містить прекурсори цинку та реагенти, розчиняється у воді або іншому розчиннику та піддається тепловій обробці при підвищених температурах та тиску. Під впливом цих умов відбувається ріст ZnO у вигляді наноструктур, які можуть мати різні форми та розміри в залежності від умов синтезу.

### **1.2.4 Хімічне осадження**

Хімічне осадження - це метод вирощування тонких плівок ZnO шляхом хімічної реакції між реактивними розчинами цинку та кисню. У процесі осадження іони цинку реагують з іонами гідроксиду у розчині, утворюючи ZnO на поверхні підкладки. Хімічне осадження зазвичай виконується при низьких температурах та не вимагає вакуумного обладнання, що робить його привабливим для вирощування тонких плівок на широкому спектрі підкладок.

Для вирощування тонких плівок ZnO був використаний обертовий дисковий реактор MOCVD з вертикальним потоком, що забезпечує контрольовану та однорідну депозицію матеріалу. Діетилцинк (DEZn) і кисень були використані як металоорганічне джерело Zn і окислювач

відповідно, а  $\text{NH}_3$  використовувалася як присадка на місці для зростання MOCVD. Типові умови зростання включали тиск у камері 6,66612 КПа, від 10 л/хв до 15 л/хв  $\text{N}_2$  (газ носій), 1000 sccm  $\text{O}_2$ , температуру барботера DEZn  $10^\circ\text{C}$ , потік Ar 100 sccm через барботер DEZn, температуру росту в діапазоні від  $350^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ . Ці умови сприяли отриманню швидкостей росту від 1 мкм/год до 2 мкм/год, що відображає важливість правильної підбору параметрів процесу для досягнення високоякісних наноструктур ZnO.

Обертвий дисковий реактор MOCVD з вертикальним потоком використовується для осадження плівок ZnO. Діетилцинк (DEZn) і кисень використовували як металоорганічне джерело Zn і окислювач, а  $\text{NH}_3$  використовується як присадка на місці для зростання MOCVD. Типовими умовами зростання були тиск у камері 6,66612 КПа, від 10 л/хв до 15 л/хв  $\text{N}_2$  (газ носій), 1000 sccm  $\text{O}_2$ , температура барботера DEZn  $10^\circ\text{C}$ , потік Ar 100 sccm через барботер DEZn, температура росту в діапазоні від  $350^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ . Були отримані швидкості росту від 1 мкм/год до 2 мкм/год.

Нелегований ZnO зазвичай демонструє поведінку n-типу через наявність вакансій кисню або цинку міжсторінкові елементи. Щоб зменшити концентрацію електронів, необхідний процес компенсаційного легування здійснюється, наприклад, легування азотом на місці або пост дифузія, або імплантація літію.

Типовий діапазон спостережуваних питомих опорів становить від 1 до 100 Ом-см для нелегованого ZnO n-типу, 106 Ом-см для легovanого літієм ZnO в атмосфері кисню та 1011 Ом-см для імплантованого іонами O ZnO. Для дифузії або імплантації після росту досягається високий питомий опір; проте структурні наноситься пошкодження, яке є шкідливим для оптичних властивостей. Крім того, Li є швидким дифуззором у напівпровідниках. Для пристроїв на основі ZnO, виготовлених на Si або інших напівпровідникових підкладках, Li може дифундувати крізь неї та змінювати характеристики підкладки. Процес легування літієм також додає додатковий етап обробки, а отже, збільшує складність виготовлення. Азот був введений в ZnO шляхом

додавання  $\text{NH}_3$  під час росту MOCVD для отримання плівок р-типу з питомим опором в діапазоні 100 Ом-см. У поточному проєкті ми провели *in situ* компенсаційне легування азотом з  $\text{NH}_3$  у MOCVD зростанні  $\text{ZnO}$ . Досліджено вплив N-легування  $\text{NH}_3$  на властивості плівок  $\text{ZnO}$ . Зміна швидкості росту залежно від температури показано на рисунку 3.

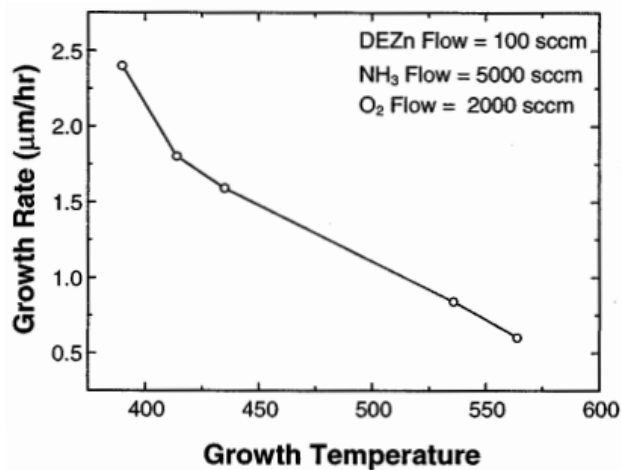


Рис. 3. Вплив температури росту MOCVD на швидкість росту плівок  $\text{ZnO}$ .

Як видно тут, відбувається зменшення швидкості росту з підвищенням температури. У нашій системі вирощування реагенти вводяться через інжектори поблизу поверхні пластини, що призводить до дуже малого часу перебування біля поверхні вирощування. За цих умов швидкість росту переважно визначається конкуруючими процесами адсорбція та десорбція реагентів. Спостережуване зниження швидкості росту з підвищенням температури пояснюється збільшенням швидкості десорбції.

Плівки  $\text{ZnO}$  на R-сапфірі дуже гладкі та щільні, як видно на SEM-зображенні, показаному на рис. 4а. Морфологія плівок змінюється зі збільшенням температури росту, від гладкої плівки (рис. 4а — вирощена при 390 °C) до плівки з пірамідальними зернами (рис. 4b — вирощена при 530 °C). Подібні ефекти спостерігалися в плівках  $\text{GaN}$ , вирощених на  $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ .

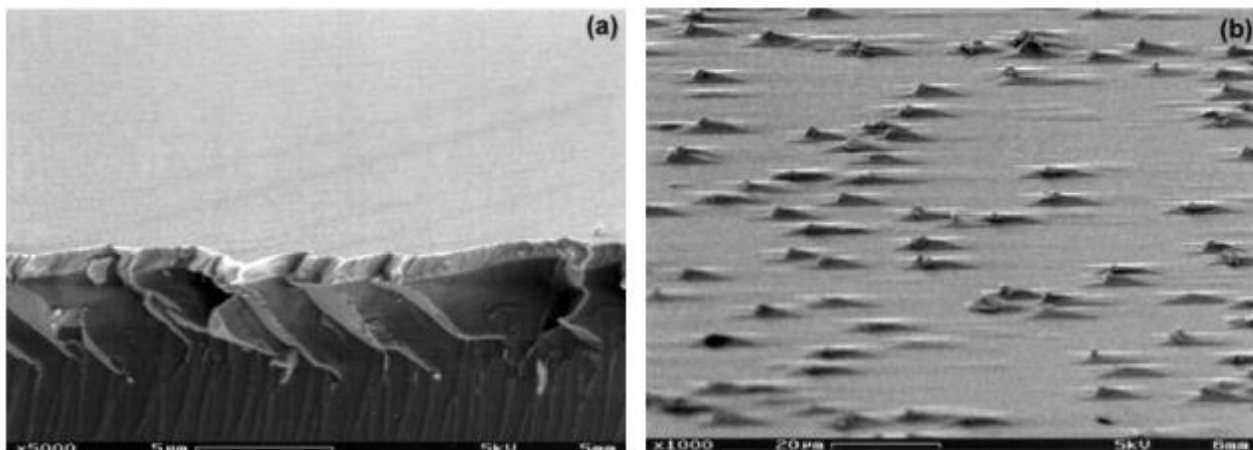


Рис. 4. SEM зображення морфології поверхні плівок ZnO, вирощених в наявність NH<sub>3</sub>. Температури росту становили (а) 390°C і (б) 530°C

Вплив температури росту на питомий електричний опір, виміряний методом лінії передачі (TLM), показано на рис. 5.

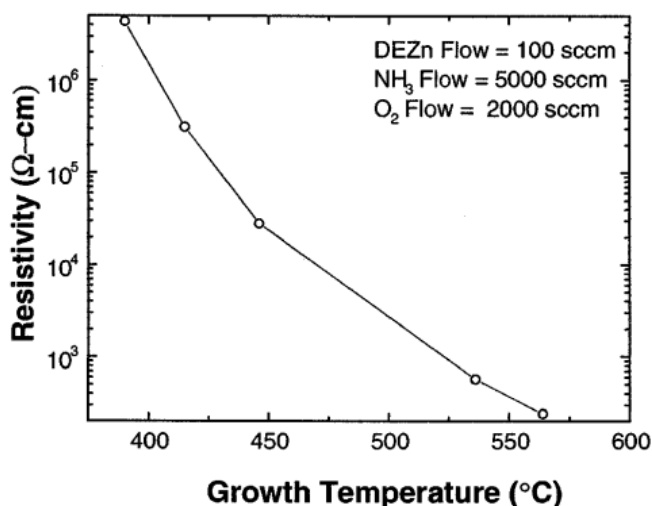


Рис. 5. Вплив температури росту MOCVD на питомий електричний опір плівок ZnO, легованих N.

Для всіх зразків використовувався постійний потік NH<sub>3</sub> 5000 sccm. Як видно з цього малюнку питомий опір зменшувався зі збільшенням температури росту. Високорезистивну плівку n-типу було отримано при 390°C. Щоб збільшити включення азоту, краща вища температура росту для крекінгу NH<sub>3</sub>. Однак, як показано на рис. 5, більш високі температури росту фактично призводять до нижчих питомих опорів. Це пов'язано з одночасним збільшенням нестехіометрії ZnO (міжвузл Zn або вакансії O) при вищих температурах росту. Цей ефект значно посилюється при відпалі плівок при високих температурах (800°C протягом 30 хв).

Спектри пропускання епітаксiальної плiвки ZnO, вимiрянi за допомогою спектрофотометра Бекмана, показанi на рис. 6. Внесок пiдкладки (двосторонньо полiрованого сафiра R-площини) виключено. Пропускання на довжинi хвилi 400 нм становить понад 71%. Ширина забороненої зони, отримана зi спектрiв пропускання, становить приблизно 3,32 eV.

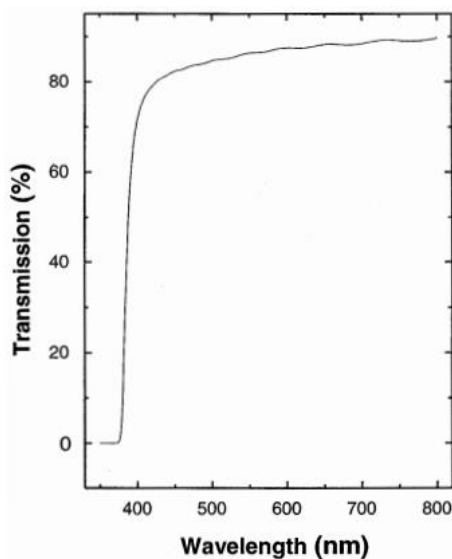


Рис. 6.  
Спектр оптичного пропускання плiвки ZnO.

### 1.3. Визначення впливу пiдкладки на якість отриманих зразкiв

Пiдкладка, на якiй вирощується ZnO, вiдiграє ключову роль у визначеннi фiзичних та хiмiчних властивостей отриманих наноструктур. Вибiр пiдкладки може впливати на кристалiчну структуру, морфологiю та електроннi властивостi ZnO. Наприклад, полiмернi пiдкладки, такi як полiмiди або полiкарбонати, мають тенденцiю до поглинання розчинникiв або вологи з оточуючого середовища, що може призводити до змiн в адгезiї мiж плiвкою ZnO та пiдкладкою. Однак, за допомогою покриття пiдкладки тонким шаром полiмеру або оксиду кремнiю можна зменшити цi ефекти.

З iншого боку, склянi пiдкладки, завдяки своїй стабiльностi та гладкiй поверхнi, можуть забезпечити кращу кристалiчну орієнтацiю та однорiднiсть плiвок ZnO. Наприклад, покриття пiдкладки тонким шаром оксиду кремнiю може допомогти у спрощеннi процесу росту та полiпшеннi якостi плiвок ZnO шляхом стимулювання однорiдного росту кристалiв.

Обраний метод отримання ZnO разом із вибором підкладки має велике значення для подальших досліджень фотоелектричних та оптичних властивостей наноструктур. Відповідно, в цьому дослідженні використовувалися як полімерні, так і скляні підкладки для отримання та аналізу наноструктур ZnO.

## 2. ОТРИМАННЯ, ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Аналіз плівок ZnO

Коефіцієнт посилення фотопровідника можна виразити як:

$$G_{ph} = \frac{\tau_p}{t_{tr}} \left( 1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right)$$

де  $\tau_p$  — ефективний час рекомбінації для надлишкових неосновних носіїв,  $t_{tr}$  — час проходження електронів у пристрої,  $\mu_n$  і  $\mu_p$  — рухливість електронів і дірок відповідно.  $\tau_p$  може бути набагато більше, ніж  $t_{tr}$ , якщо пристрій правильно спроектовано.

Як показано на рис. 7, фотопровідники демонструють лінійну фотовідповідь у залежності від напруги зміщення від 1 мВ до 5 В, що можна порівняти з результатами фотодетекторів GaN MSM. Таке лінійне співвідношення вказує на те, що пристрій працює в умовах постійної рухливості і може бути засотосован виріз:

$$t_r \cong \frac{d}{\mu_n E} \cong \frac{d}{\mu_n V_b}$$

де  $E$  прикладене електричне поле при низькій напрузі зміщення  $V_b$ .

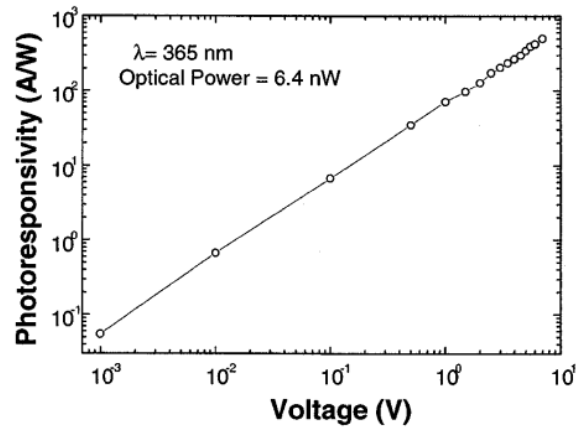


Рис. 7. Фоточутливість проти напруги зсуву фотодетектора ZnO MSM

## 2.2 Огляд зразків які були отримані та надані для дослідження

В роботі досліджувались три зразки, вирощені в Інституті технології АІТ, Австрія:

- PET/Al:ZnO(50nm)/Ag(12nm)/Al:ZnO(50nm)- (118 to 59  $\Omega$ )
- Glass/ZnOS100/Cu10/AZO(50nm)- >1 M $\Omega$ /Sq
- Glass/In:ZnO(~500nm)- 21.2  $\Omega$ /sq

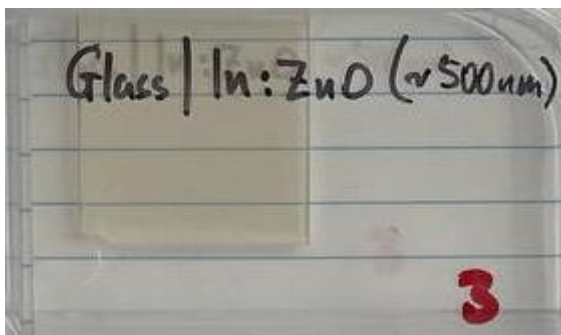
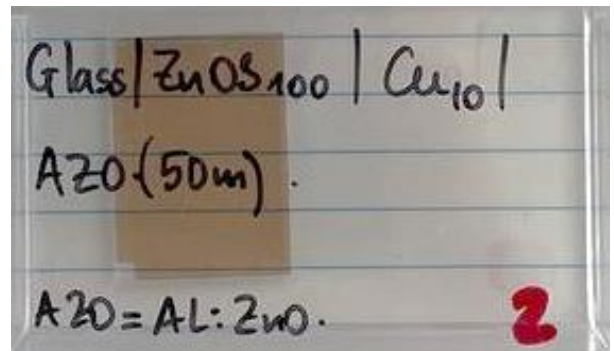
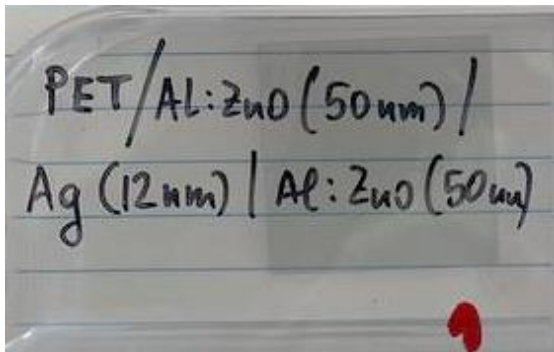


Рис. 9.1,9.2,9.3. Зображення отриманих для дослідження зразків

В отриманих зразках використовувались такі основні методи одержання як магнетронне розпилення, тут цей тип отримання використовувався в отриманні багатошарових структур, та піроліз, їм отримали одношарову структуру.

### 2.3 Опис зразків

#### ЗРАЗОК ЗІ СРІБЛОМ

AZO було розпилено з ZnO мішені з 2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прикладний щільність потужності становила 1,48 Вт/см<sup>2</sup>, а тиск осадження Ar 1 бар. Au було нанесено з щільністю потужності 0,44 Вт/см<sup>2</sup> і тиску Ar 2 бар. ITO був розпилений з In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мішені з 10 мас.% SnO<sub>2</sub> при 0,49 Вт/см<sup>2</sup> і тиску Ar 2 бар. AZO, Au і швидкості розпилення ITO становили 0,67, 0,52 і 0,24 нм/с відповідно. Товщина шару була відкалібрована вимірюванням висоти кроку за допомогою профілометра поверхні. Далі товщина шару позначається нижнім індексом. Наприклад, AZO50 означає AZO шар 50 нм. OLED-пристрої були виготовлені на PET/AZO/Au/AZO такомерційні підкладки PET/ITO (Solutia Technology). Поліетеленова гнучка підкладка.

Отримана структура має вигляд вертикальних стовпчиків.

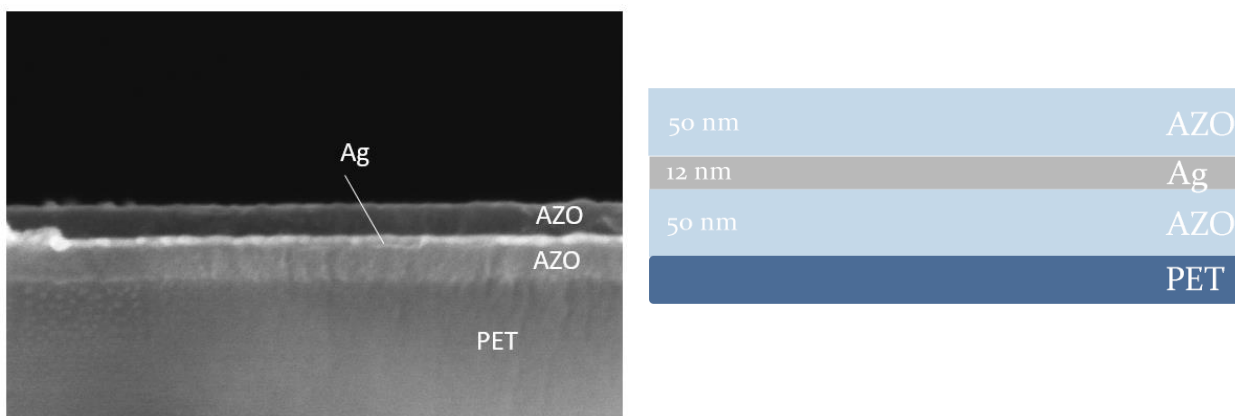


Рис. 10. SEM зображення зразку та схема будови структури

## ЗРАЗОК З МІДЮ

Зразок, позначений як Glass/ZnOS100/Cu10/AZO(50nm), отримано шляхом використання методу магнетронного розпилення для нанесення багатошарової структури, що складається з цинку (ZnO), міді (Cu) та алюміній-легованого оксиду цинку (AZO). Підкладкою для цього зразка виступає скло, що забезпечує механічну стабільність та рівну поверхню для нанесення інших шарів.

Отримання цього зразка дуже схоже до процесу виготовлення зразка зі сріблом. Основними методами були магнетронне розпилення та піроліз. AZO було розпилено з мішені ZnO, легованої 2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при потужності 1,48 Вт/см<sup>2</sup> і тиску осадження 1 бар. Мідь була нанесена при щільності потужності 0,44 Вт/см<sup>2</sup> та тиску 2 бар. Таким чином, швидкість розпилення складала 0,52 нм/с, а товщина шару була відкалібрована за допомогою профілометра поверхні.

Скляна підкладка забезпечує високу термічну та механічну стабільність, що є важливим для створення багатошарових структур з високою точністю. Використання скла як підкладки також дозволяє зменшити ризик механічних пошкоджень під час нанесення шарів та експлуатації готового зразка.

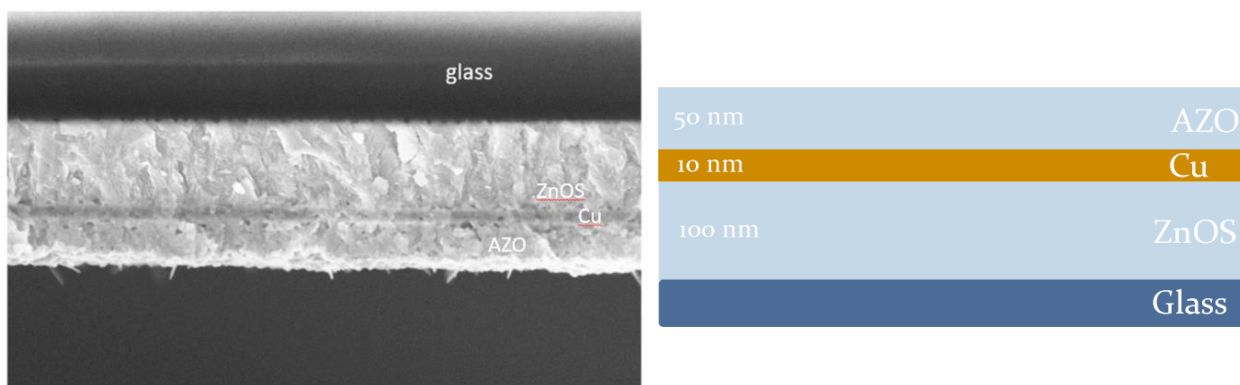


Рис. 11. SEM зображення зразку та схема будови структури

### ЗРАЗОК З ІНДІЄМ

Підкладки з боросилікатного скла (Schott Nexterion®D, Майнц, Німеччина.  $7,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>). Вони були очищені ультразвуком в Hellmanex®III (Мюнхен, Німеччина) промивний розчин, промитий деіонізованою водою (DI,  $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ ) і ізопропанол, і сушать в струмі азоту. Приготований оптимізований розчин прекурсора містив 0,2 М ацетату цинку дигідрат ( $\text{ZnAc}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 96459 (Мюнхен, Німеччина)), 4 мол. % ацетату індію ( $\text{InAc}_3$ , Sigma-Aldrich 510270), розчиненої у DI воді з 8 об.% оцтової кислоти ( $\text{HAc}$ , Sigma-Aldrich A6283). Для повного розчинення солей попередників розчин поміщали на 10 хв в ультразвукову ванну при 25 °С. Крапельний туман був спрямований на гарячу плиту, яка була покрита тримачем підкладки з оксиду алюмінію за допомогою стисненого повітря (0,5 бар). Завдяки внеску туману температура змінювалася між 360 і 400 °С з легкого основного ацетатного комплексу цинку до утворення плівки IZO за такого температурного режиму. Структура виглядає однорідною і зв'язаною, проте можна відрізнити окремі кристали.

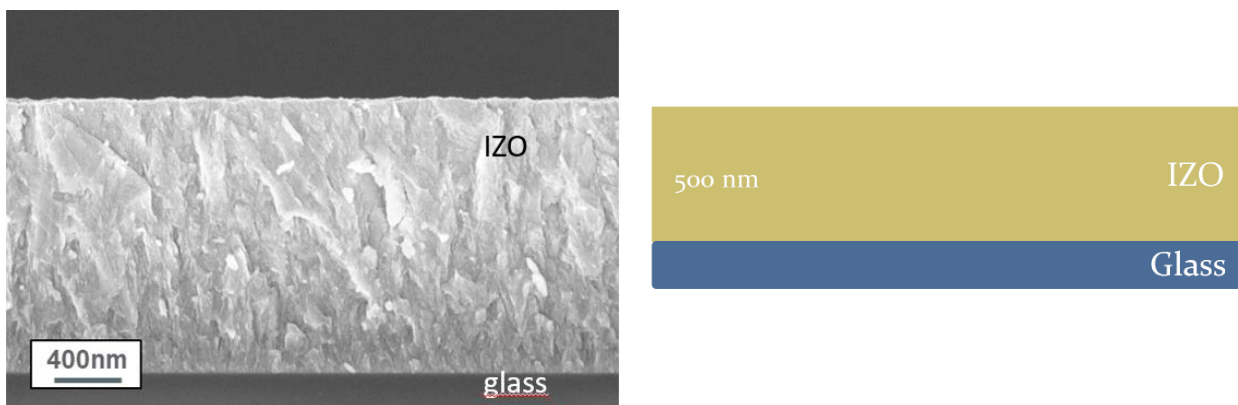


Рис. 12. SEM зображення зразку та схема будови структури

### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 3.1 Аналіз шорсткості зразків при різних температурах відпалу

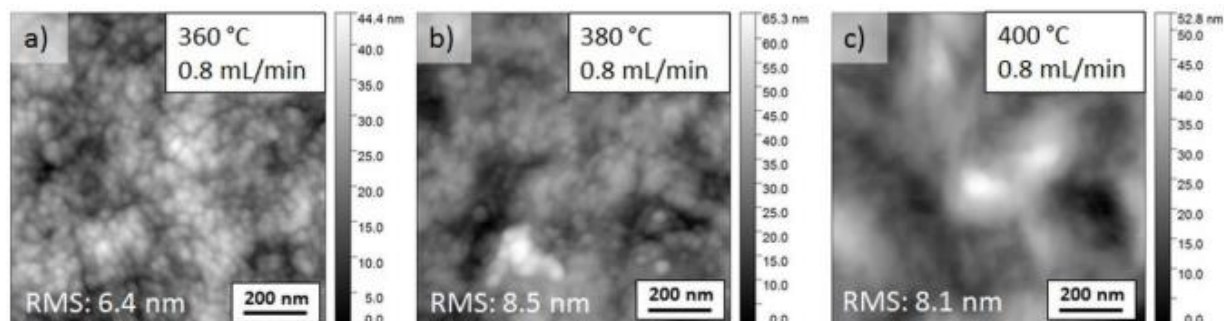


Рис. 13. АСМ зображення зразка IZO при різних температурах відпалу

Шорсткість плівок також вивчалася за допомогою АСМ, як показано на малюнку. Відповідно до спостережень за зображеннями SEM, плівка, нанесена при низькій температурі та швидкості потоку, показала найнижчу шорсткість плівки із середнім квадратичним значенням. Підвищення температури осадження та швидкості потоку призводило до збільшення шорсткості поверхні.

Підвищення температури відпалу сприяє кристалізації плівок, збільшенню розмірів зерен та зменшенню дефектів, що позитивно впливає на електричну провідність. Проте надмірне підвищення температури може призвести до небажаного зростання шорсткості, що знижує оптичні характеристики плівок.

Шорсткість поверхні впливає на оптичні та електричні властивості плівок. Вища шорсткість може призводити до збільшення розсіювання світла та зменшення оптичної прозорості, що є небажаним для застосувань у фотоніці та оптоелектроніці. З іншого боку, помірне збільшення шорсткості може покращити адгезію плівки до підкладки, що є важливим для механічної стабільності.

### 3.2. Вплив температури та швидкості потоку на структурні властивості плівок IZO, досліджених методом рентгенівської дифракції

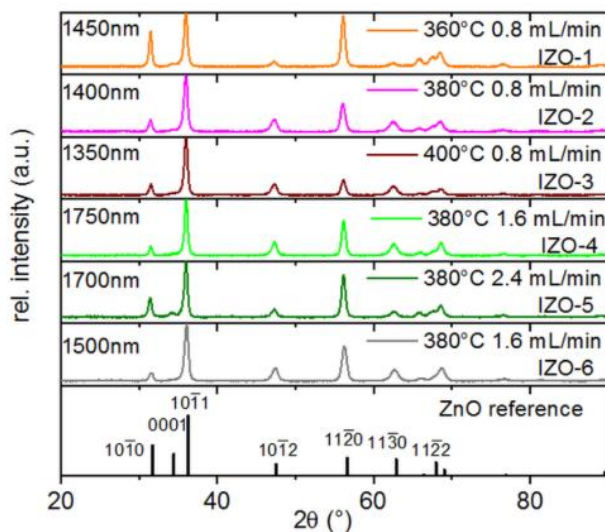


Рис. 14. Рентгенівські дифрактограми для плівок IZO, нанесених з різними температурами/швидкостями потоку

Рентгенівські дифрактограми, як показано на рисунку, показали, що всі плівки мають полікристалічний ZnO кристалічна структура вюрциту, що демонструє відбиття високої інтенсивності (10 $\bar{1}$ 1) і відбиття нижчої інтенсивності (11 $\bar{2}$ 0) незалежно від товщини плівки (порівняйте IZO-4 та IZO-6).

Розміри кристалітів були розраховані за допомогою рівняння Шеррера  $B = K\lambda / (L \cos \chi/2)$ . де  $\lambda$  — довжина хвилі падаючого рентгенівського випромінювання,  $L$  — лінійний розмір частинки,  $\chi/2$  — кут Брегга та  $K$  — числова стала, за якою він отримав значення  $2(\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.93$ .

Було помічено незначне збільшення розміру кристалітів від 12,1 до 16,1 нм при вищій температурі, хоча товщина плівки зменшувалася з температурою. Це відповідало спостереженням із SEM-зображень. Товсті плівки, нанесені з високою швидкістю потоку (IZO-4 та IZO-5), показали найбільші розміри кристалітів 17,4 та 16,7 нм. Плівки IZO-6 демонстрували менший розмір кристалітів (14,4 нм), що було подібно до плівок, нанесених при меншій

швидкості потоку. Це вказує на те, що збільшення швидкості потоку сприяє утворенню більших кристалів, що підтверджується також даними скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Ці результати дозволяють зробити висновок, що контроль температури та швидкості потоку є критичними параметрами, які впливають на мікроструктуру і, відповідно, на властивості плівок IZO. Оптимізація цих параметрів дозволяє досягти бажаних характеристик для конкретних застосувань, таких як у фотокаталізі, сонячних елементах, або інших оптоелектронних пристроях.

### 3.3. Дослідження оптичних властивостей підкладки

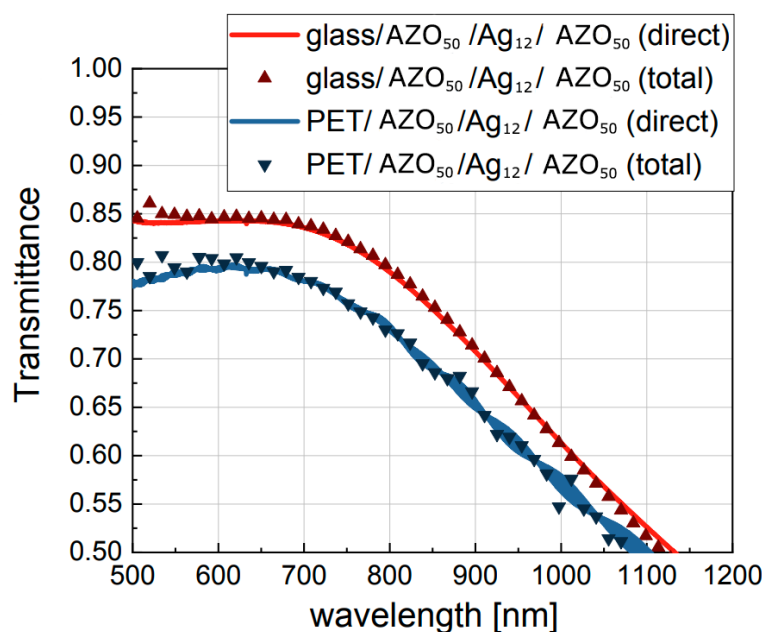


Рис. 15. Спектри пропускання, виміряні за допомогою сфери інтеграції (загальний коефіцієнт пропускання, відображений у вигляді трикутників) у порівнянні з відповідним прямим коефіцієнтом пропускання обговорюваних DMD

Як видно з графіку спектрів пропускання однакових структур на різних підкладках, плівки на гнучких підкладках PET виявляють співставну із плівками на склі оптичну пропускну здатність, що сягає 80-85% у діапазоні довжин хвиль 500-700 нм.

Полімерні підкладки, такі як PET, є гнучкими і легкими, що робить їх привабливими для використання в гнучкій електроніці. Проте, вони можуть поглинати вологу і розчинники, що може вплинути на адгезію плівок ZnO. З метою зменшення цих ефектів підкладки можуть бути покриті тонким шаром полімеру або оксиду кремнію, що забезпечує кращу адгезію і стабільність плівок.

Скляні підкладки, завдяки своїй стабільності та гладкій поверхні, забезпечують кращу кристалічну орієнтацію і однорідність плівок ZnO. Наприклад, покриття підкладки тонким шаром оксиду кремнію може спростити процес росту і поліпшити якість плівок, стимулюючи однорідний ріст кристалів.

### 3.4 Порівняння кінетики фото-ЕРС для отриманих зразків

Нижче зображені схеми що описують принцип отримання фото-ЕРС, використовувався конденсаторний метод, плівка ZnO заряджалася потім сигнал йшов на підсилювач і знімався, при цьому було використано світло з довжиною імпульсу 12 мкс та довжиною хвилі 365нм.

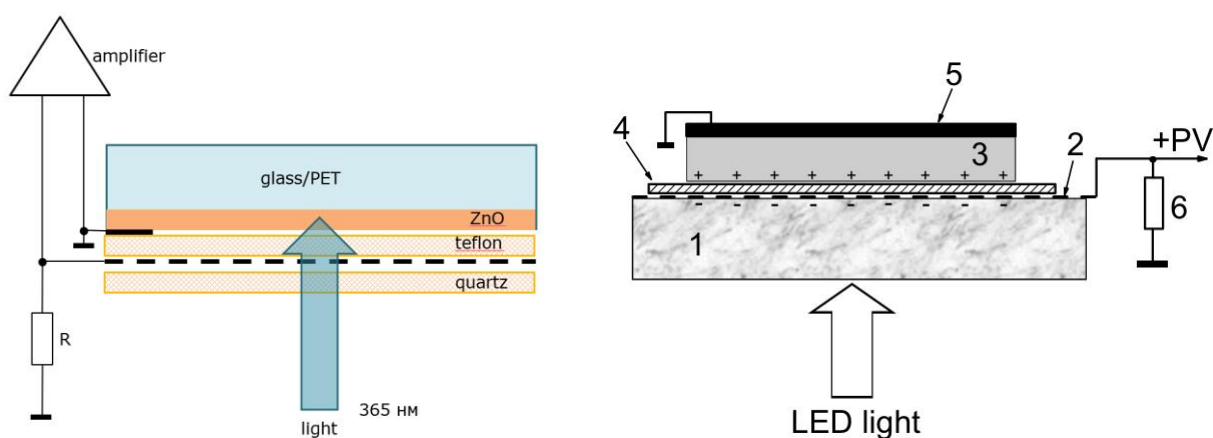


Рис. 16. Схема установки для вимірювання кінетики фото-ЕРС

Принципова схема експериментальної установки для вимірювання перехідних процесів PV:

- 1—прозора кварцова пластина,
- 2—металевий сітчастий електрод,
- 3—зразок,
- 4—20 м слюдяна ізоляційна фольга,
- 5—Al електрод,
- 6—вихідний опір.

Прикладом є поява позитивного PV сигналу +PV через позитивний заряд, що розвивається в шарі зразку, і відповідний негативний заряд, що виникає в мережевому електроді.

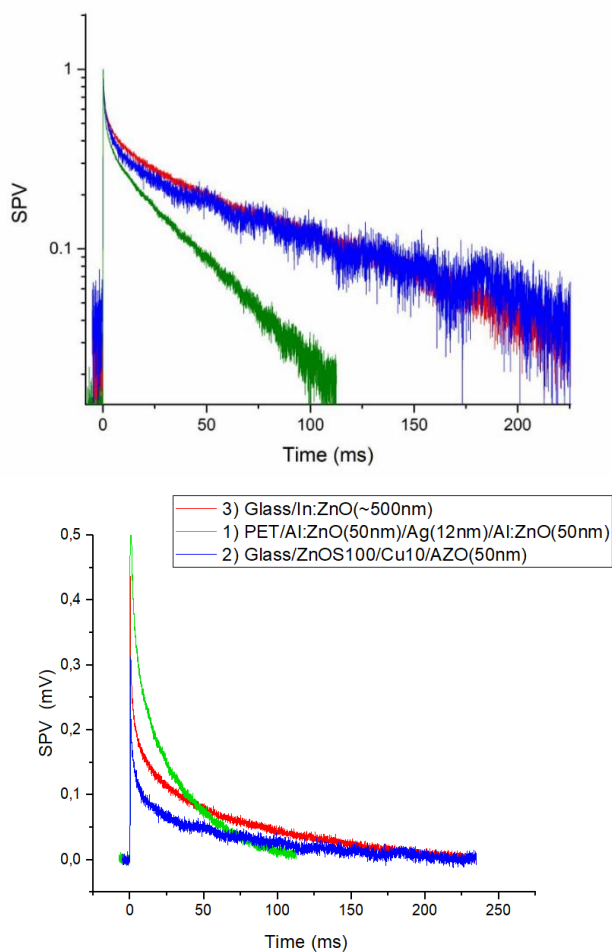


Рис. 17. Виміряні кинетики фото ЕРС зразків у вигляді графіків побудованих в Origin

- **AZO/Ag/AZO:** Ці зразки показують найбільшу величину фото-ЕРС, що свідчить про їх високу ефективність у фотодетекторах. Кінетика релаксації сигналу фото-ЕРС є найшвидшою серед трьох зразків, що вказує на їх потенціал для швидкодіючих пристроїв.
- **ZnOS/Cu/AZO:** Ці зразки демонструють проміжну величину фото-ЕРС та середню швидкість релаксації сигналу. Їх можна використовувати у пристроях, де необхідний баланс між швидкістю реакції та чутливістю.
- **IZO:** Ці зразки мають найменшу величину фото-ЕРС, але демонструють стабільну та довгу кінетику спаду. Це робить їх придатними для застосувань, де важлива довготривала стабільність сигналу.

Дослідження показали, що кожен тип зразків має свої переваги та недоліки, що дозволяє їх використовувати у різних сферах. Плівки AZO/Ag/AZO є найперспективнішими для швидкодіючих фотодетекторів, плівки ZnOS/Cu/AZO – для збалансованих пристроїв, а плівки IZO – для стабільних довготривалих застосувань.

### **3.5 Аналіз електричних властивостей багат шарової структури**

Відмінності у фазових переходах росту Ag спостерігалися між підкладкою PET і PET/AZO50. Буфер AZO сприяє швидшій коалесценції острівців Ag та заповненню пустот. Це призводить до більш швидкого зниження опору для малих товщин Ag. У той час як 50-нм плівка AZO на PET має листовий опір 75 К $\Omega$ , осадження 3 нм Ag зверху відразу знижує листовий опір до 1075  $\Omega$ . Це свідчить про швидшу коалесценцію острівців у випадку осадження Ag на AZO, але також може бути пов'язано з тим фактом, що AZO ефективно підтримує провідність, опосередковуючи транспорт електронів через дискретні острівці Ag. Плівка Ag товщиною 5 нм на AZO вже має високий ступінь однорідності, лише невеликі порожнечі, рівномірно

розподілені на поверхні, на відміну від меандроподібної структури плівки Ag, нанесеної безпосередньо на ПЕТ.

Електричні властивості тришарів значно покращені порівняно з двошаровими структурами. Дійсно, опір падає з 1075 до 118  $\Omega$  у першому випадку, і від 147 до 59  $\Omega$  в останньому. Це відносять до більш ефективного посередництва транспорту електронів між островами Ag з додатковим верхнім шаром AZO.

Осадження Ag зменшує шорсткість підкладки з 3,42 нм до режиму 2,0-2,9 нм, тоді як шорсткість поверхні двошарових зразків знаходиться в межах 3,7-4,5 нм. Тришарова шорсткість знаходиться в межах 3,8-6,1 нм.

Таким чином, у даному дослідженні було проведено всебічний аналіз властивостей та застосувань плівок на основі ZnO з різними домішками і структурами. Основна увага була приділена трьом зразкам:

PET/Al:ZnO(50nm)/Ag(12nm)/Al:ZnO(50nm),

Glass/ZnOS100/Cu10/AZO(50nm) та Glass/In:ZnO(~500nm).

Для **першого зразка**, PET/Al:ZnO(50nm)/Ag(12nm)/Al:ZnO(50nm), плівок на основі ПЕТ підкладок з трьохшаровою структурою AZO/Au/AZO, було встановлено, що ці матеріали демонструють високу прозорість та провідність, а також гарну механічну стабільність. При дослідженні електричних властивостей було виявлено, що опір значно знижується завдяки застосуванню верхнього шару AZO, що сприяє ефективнішому транспорту електронів між острівками Ag. Оптичні властивості зразків також були на висоті: висока прозорість в комбінації з низьким опором дозволяє використовувати ці плівки в різних оптоелектронних та фотонних пристроях, таких як OLED та гнучкі сонячні елементи. Важливим аспектом є також стабільність при згинанні, що робить їх перспективними для гнучких електронних пристроїв.

**Другий зразок**, Glass/ZnOS100/Cu10/AZO(50nm), представляє собою структуру на скляній підкладці з шарами ZnOS100, Cu та AZO. Для його виготовлення методом спреї-піролізу було встановлено, що точний контроль температури та концентрації прекурсорів є необхідним для уникнення небажаних фаз міді (CuO та Cu). Додавання відновлюючих агентів, таких як D-сорбітол, дозволило отримати компактні плівки Cu<sub>2</sub>O з великими розмірами зерен та шириною забороненої зони 2,3 eV. Ці плівки придатні для використання як сонячні абсорбери або транспортні шари дірок у пристроях, що використовуються у сонячній енергетиці та фотокаталізі.

**Третій зразок**, Glass/In:ZnO(~500nm), представляє собою плівки ZnO, леговані індієм (IZO), що також нанесені на скляну підкладку. Використання методу спреї-піролізу дозволило отримати високопрозорі та провідні електроди, виготовлені з екологічно безпечних водних прекурсорів. Швидкість росту плівок значно залежала від типу і концентрації прекурсорів цинку, тоді як додавання оцтової кислоти та ацетату індію мало незначний вплив. Оптимізація процесу напилення дозволила отримати плівки з відмінними електричними, структурними та оптичними властивостями.

## ВИСНОВКИ

Проведені дослідження підтвердили високу перспективність використання різних плівок на основі ZnO в сучасних оптоелектронних пристроях та сонячній енергетиці, що відкриває нові можливості для їх практичного застосування та подальших досліджень.

В ході дослідження були зроблені такі висновки:

1. Зразки з трьохшаровою структурою на ПЕТ підкладках демонструють найнижчий опір, високу прозорість та гарну механічну стабільність, що робить їх перспективними для використання в гнучких електронних пристроях. Зразки на основі  $\text{Cu}_2\text{O}$ , отримані методом спреї-піролізу, мають середні значення провідності, але є перспективними для застосувань в сонячних елементах через їх високу поглинаючу здатність. Плівки  $\text{ZnO:In}$ , отримані методом спреї-піролізу, мають високу прозорість і провідність, що робить їх ідеальними для використання в прозорих електродах для різних фотонних і оптоелектронних пристроїв.

2. Плівки AZO/Ag/AZO на ПЕТ підкладках демонструють високу прозорість та низький опір, що робить їх ідеальними для застосувань в гнучких сонячних елементах та OLED. Виявлено, що плівки  $\text{Cu}_2\text{O}$  мають ширину забороненої зони 2,3 eV, що робить їх придатними для використання в сонячних абсорберах та фотокаталізі.

3. Для всіх зразків характерна висока кристалічна якість, проте структура та розмір зерен сильно залежать від температури та концентрації прекурсорів під час напилення. Вибір підкладки відіграє ключову роль у визначенні кінцевих властивостей плівок. ПЕТ підкладки забезпечують гнучкість, тоді як скляні підкладки забезпечують кращу кристалічну орієнтацію.

4. Отримані тришарові структури AZO/Ag/AZO виявляють суттєво більшу величину фото-ЕРС у порівнянні із IZO та AZO шарами із порівняно пришвидшеною кінетикою релаксації сигналу фото-ЕРС.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Götz, S., Mehanni, D., Bansal, N., Kubicek, B., Wibowo, R. A., Bauch, M., Linke, C., Franzke, E., Winkler, J., Meyer, T., Narbey, S., Stock, D., Valtiner, M., & Dimopoulos, T. Low-temperature-processed transparent electrodes based on compact and mesoporous titanium oxide layers for flexible perovskite solar cells// ACS Applied Energy Materials. - 2022, V.5 № 5, P. 5318–5330. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01129>
2. Winkler, N., Goetz, S., Mehanni, D., & Dimopoulos, T. (2019). Rapid processing of In-doped ZnO by spray pyrolysis from environment-friendly precursor solutions. //Coatings. - 2019 V.9 №.4, P245. <https://doi.org/10.3390/coatings9040245>
3. Fatema Tuz Zohora Toma, Md Sharifur Rahman, Kazi Hanium Maria. A review of recent advances in ZnO nanostructured thin films. //Materials Futures – 2025, V.5, № 60. <https://doi.org/10.1007/s43939-025-00201-1>
4. Rabeel, M., et al. Controlling the wettability of ZnO thin films by spray pyrolysis for photocatalytic applications. //Materials - 2022, V.15 №.9, P.3364. <https://doi.org/10.3390/ma15093364>
5. Patil, N. B., Nimbalkar, A. R., & Patil, M. G. ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO<sub>2</sub> detection. // Materials Science and Engineering - 2018, V.227, P.53–60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.011>
6. Al-Gaashani, R., Radiman, S., & Tabet, N. Optical properties and photonic applications of ZnO thin films. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics - 2020, V.31 №.3, P.2537–2543. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02830-5>
7. Nikzad, S., et al. Recent advances in solution-processed zinc oxide thin films for ultraviolet photodetectors. // ACS Applied Electronic Materials, V.5 №.7, P.1234–1245. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00563ResearchGate+2pubs.acs.org+2pubs.acs.org+2>
8. Frechilla, A., et al. Laser annealing of transparent ZnO thin films: A route to improve electrical conductivity and oxygen sensing capabilities. // arXiv preprint arXiv – 2025, №.2504.01513. <https://arxiv.org/abs/2504.01513arXiv>
9. Garcia-Casas, X., et al. Paper-based ZnO self-powered sensors and nanogenerators by plasma technology. arXiv preprint arXiv – 2023, №.2305.04295. <https://arxiv.org/abs/2305.04295arXiv>
10. Pandey, S., Shukla, A., & Tripathi, A. Highly sensitive and self-powered ultraviolet photodetector based on ZnO nanorods coated with TiO<sub>2</sub>. // arXiv preprint arXiv – 2023, №.2301.00755. <https://arxiv.org/abs/2301.00755arXiv>

11. Kadem, B., Banimuslem, H. A., & Hassan, A. Modification of morphological and optical properties of ZnO thin film. // Karbala International Journal of Modern Science - 2017, V.3, №.2, P.103–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2017.04.003>
12. Mursal, I., Bukhari, S. A., & Jalil, Z. Structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) based thin films deposited by sol-gel spin coating method. // Journal of Physics: Conference Series - 2018, V.1116, №.3.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032020>