

УДК 621.315:548.52:541.123:544.023.26

*П.П. Москвін^а, Г.В. Скиба^а, В.Л. Добряков^а, М.А. Колодій^а, Л.В. Рашковецький^б,
О.Ф. Коломис^б, С.В. Парата^б*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ZnO НА МОНОКРИСТАЛІ КРЕМНІЮ

^а Житомирський державний технологічний університет, м. Житомир

^б Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

Методом золь-гель технологій одержано якісні надтонкі плівки ZnO, що потрібні для формування прозорих електродів сучасних оптоелектронних приладів різноманітного призначення. Знайдено діапазони параметрів технологічного процесу, що дозволяють вирощувати шари цинк оксиду на підкладках із кремнію та скла. Знайдено технологічні умови модифікованої методики одержання плівок ZnO з використанням високомолекулярної речовини полівінілпіролідону. Надані результати дослідження морфології поверхні синтезованих шарів. Рентгенівські вимірювання кристалографічних параметрів синтезованих шарів довели гексагональну, вюрцитну структуру одержаних плівок. Кількісний опис стану поверхні плівок здійснено методами фрактального аналізу. Доведено можливість отримання плівок з високою структурною досконалістю поверхні модифікованим методом золь-гель технології.

Ключові слова: золь-гель технологія, надтонкі плівки, оптоелектронні прилади, фрактальний аналіз, морфологія поверхні.

Вступ

Розробка технології формування прозорих електродів є складовою частиною фізико-технологічної проблеми створення ефективних напівпровідникових гетероструктур для оптоелектронних приладів сучасної ІЧ-фотоелектроніки та сонячної енергетики. В наш час в якості прозорого електрода таких приладів все частіше використовується надтонкий шар оксиду цинку [1]. Оксид цинку – широкозонний напівпровідник ($E_g=3,32$ еВ), прозорий матеріал у видимому та ІЧ-діапазоні довжин електромагнітних хвиль [1]. Не дивлячись на дуже значну величину забороненої зони, яка є типовою для діелектричних матеріалів, для цього матеріалу характерний досить низький питомий електричний опір. Його величина в залежності від дефектного стану плівки знаходиться в межах 10^{-2} – 10^{-4} Ом·см. Останнє означає, що матеріал може бути використаний як провідний оптично прозорий електрод. До сказаного слід додати досить високу хімічну стабільність сполуки, в цілому, її незначну токсичність. Сукупність таких електрооптичних властивостей оксиду цинку робить цей ма-

теріал актуальним при створенні напівпровідникових оптоелектронних гетероструктур [1].

На сьогодні найбільш поширеними методами одержання плівок оксиду цинку є вакуумні методи напилення, трафаретний друк, анодування, хімічне осадження і золь-гель-технології. Технологічні процеси синтезу оксиду цинку, в яких формування потоків речовини до фронту кристалізації відбувається в вакуумі, слід вважати складними в технічному відношенні та дорогими. З таких техніко-економічних позицій золь-гель технологія, як метод синтезу шарів, що здійснюється за рахунок керування хімічними реакціями, бачиться перспективним технологічним процесом. Дійсно, порівняно з іншими методами синтезу неорганічних оксидних матеріалів, золь-гель-технології володіють цілим набором технічних переваг [2]. Слід відмітити досить низькі температури формування як зольових і гелевих фаз, так і самого синтезу шару. Останнє забезпечує умови одержання високочистого матеріалу при незначній концентрації власних дефектів кристалічної решітки ZnO вюрцитної структури. Це відкриває можливість ке-

руванням концентрацією носіїв заряду та електричним опором матеріалу.

Золь-гель технологічний процес синтезу ZnO є достатньо складним і складається з декількох етапів. Це дозволяє контролювати якість поверхні ZnO плівки на кожній стадії її формування.

Золь-гель технологічний процес є досить варіативним процесом, в якому існує можливість за рахунок зміни термодинамічних умов протікання хімічних реакцій отримувати нові кристалічні або аморфні фази, змінювати ступінь окиснення катіонів та аніонів і отримувати особливі іонні стани, які нетипові, які отримати іншими методами неможливо. Наведені переваги стимулювали в даній роботі здійснення циклу досліджень процесу синтезу оксиду цинку методами золь-гель технологіями на підкладках із монокристалічного кремнію.

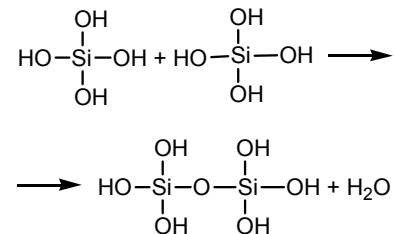
Синтез шарів ZnO

Процес одержання плівок, що реалізовано в роботі, в цілому, відповідав типовому процесу осадження напівпровідникових шарів за цією технологією [2]. В той же час реалізація цього методу синтезу передбачала практично на кожній стадії технологічного процесу врахування особливостей як обраного для осадження матеріалу, так і особливостей стану вихідної сировини. Так, осадження здійснювалося на підкладки із монокристалічного кремнію. Саме вибір такої підкладки передбачає в майбутньому нанесення оптично прозорого електрода на кремнієву пластину, тобто на матеріал, який є основою сучасної мікроелектроніки. Відомо, що поверхня кремнію покрита надтонким та надстійким шаром оксиду кремнію. Для ініціалізації процесу кристалізації оксиду цинку на кремнієві підкладки такий поверхневий шар оксиду кремнію повинен бути усунутий. Це досягалося наступним чином. Для синтезу шарів використовувалися підкладки кремнію (Si) марки КДБ з кристалічною орієнтацією (111). Поверхня підкладок попередньо була оброблена хіміко-механічним способом до 14-го класу шорсткості відповідно до ГОСТ 2789-73. Травлення шару оксиду кремнію з поверхні підкладки здійснювалося безпосередньо перед процесом нанесення золю в розчині суміші кислот HF–HNO₃–CH₃COOH протягом 5 хв. Після травлення підкладку промивали в дистильованій і деіонізованій воді та сушили.

Для формування золей використовувалися наступні хімічні реактиви [3]: тетраетоксисилан (ТЕОС, Si(OC₂H₅)₄), розчинник – розчин ети-

лового спирту у воді. Каталізатором хімічної реакції була обрана хлоридна кислота. В якості прекурсора використовувався нітрат цинку (Zn(NO₃)₂·6H₂O).

Процес приготування золей для синтезу ZnO плівок здійснювався у декілька етапів. Спочатку, протягом 30 хв при кімнатній температурі здійснювалась реакція обмінної взаємодії ТЕОС (ТУ 2435-419-05763441-2003) з етиловим спиртом (ГОСТ 18300-87) в присутності каталізатора. Гідроліз одержаних естерів здійснювався шляхом введення в одержаний розчин дистильованої води в співвідношенні 4:1 та хлоридної кислоти (20–50 мкл) в якості каталізатора. Процес хімічної взаємодії супроводжувався інтенсивним перемішуванням розчину протягом 1 години. Ортосилікатна кислота, що була синтезована, в результаті поліконденсації утворила головний ланцюг полімерної молекули:



Саме отриманий таким чином золь ортосилікатної кислоти, що володіє плівкоутворюючими властивостями, є метою даного етапу синтезу. На цьому ж етапі для створення системи ZnO–SiO₂ в розчин вводили розраховану кількість прекурсору – сіль цинк нітрату. В результаті чого формується неорганічний полімер із структурою ультратонкої сітки за типом «гість–хазяїн». При цьому в результаті перебігу реакції поліконденсації ТЕОС формується ультратонка кремнеземна сітка («хазяїн»), а цинк нітрат є прекурсором («гість»), модифікатором сітки, який надає матриці необхідних властивостей [2]. Природа модифікуючої домішки та її концентрація суттєво впливають на процеси структуроутворення в золях. На даному етапі були здійснені експерименти з одержання золю наступного складу: 50 ZnO–50 SiO₂ мас. %.

Одержаний золь наносився на завчасно підготовлені підкладки, поверхні яких були повторно протравлені в кислоті. Задані властивості шару гелю на поверхні підкладки формувалися методом центрифугування. Контрольованими параметрами цієї стадії технологічного процесу

були наступні: час нанесення золю на підкладку, кількість обертів за хвилину, місце розташування підкладкоутримувача при центрифугуванні. Діапазони варіацій цих параметрів було знайдено при здійсненні попередніх установочних експериментів. Вихідним параметром цієї стадії процесу була вимога одержання суцільних плівок заданої товщини. Знайдені діапазони зміни вказаних параметрів даного процесу були наступні: приготовлений золь витримувався протягом 2 год, на підкладку наносили 50 мкл золю, центрифугували протягом 2 хв при 3600 об./хв при горизонтальному розташуванні підкладкоутримувача.

Останнім етапом технологічного процесу був відпал синтезованих плівок. На цій стадії відбувалося видалення розчинника як з пор на поверхні, так і з об'єму плівки, проходив синтезис золю та перебіг хімічних реакцій розпаду цинк гідроксиду і ортосилікатної кислоти. Складність фізико-хімічних процесів, що відбуваються на цій стадії синтезу обумовило виконання відпалу в два етапи, що дозволило суттєво покращити морфологічну якість поверхні плівок. Низькотемпературному етапу відповідає температура в муфельній печі 80–90°C. Типова високотемпературна стадія відпалу здійснювалась при температурі 350–400°C протягом 10–30 хв.

Морфологія поверхні, кристалографічні та оптичні властивості синтезованих шарів ZnO

Поверхні шарів синтезованих золь-гель методом у видимому діапазоні спектра досліджувалися на оптичному мікроскопі. Типове зображення поверхні шару надано на рис. 1.

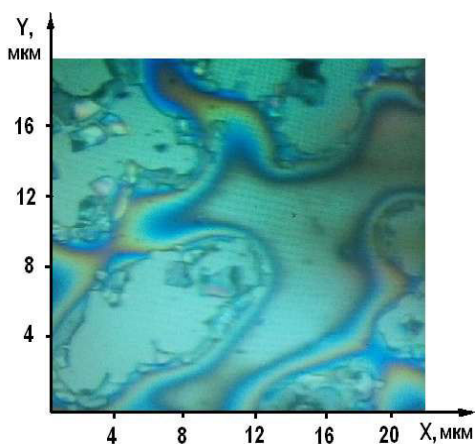


Рис. 1. Типове зображення в оптичному мікроскопі поверхні плівки ZnO, що синтезована методом золь-гель технології на підкладці із монокристалічного кремнію

Кількісний опис стану поверхні плівок здійснювався методами фрактального аналізу [4]. Для цього фотографічне зображення поверхні обраховувалося за методикою, що наведена в [4], коли вхідною інформацією для фрактального аналізу була обрана площа поверхні плівок. Розрахунки Хаусдорфової розмірності для поверхні плівки, на якій нема значних макродефектів, давали значення вказаного параметра на рівні 2,30. Такі результати дуже близькі до параметрів якісних плівок, що одержано нами в [5] для поверхні шарів твердих розчинів ZnCdTe методом вакуумного напилення. Тому можна стверджувати про можливість одержувати плівки з досить високою структурною досконалістю поверхні методом золь-гель технології.

Отримані зображення плівки характеризувалися глибиною поверхневого рельєфу на рівні декількох нанометрів. Такі малі розміри поверхневих об'єктів, що близькі до довжин хвиль оптичного діапазону спектру, давали на фотографічних зображеннях елементи дифракційних картин, що відображалося у появі спектральних ліній та областей з туманними вуаллями. Тому більш інформативні дані за станом поверхні синтезованих плівок отримувалися за допомогою методів атомно-силової мікроскопії (АСМ) спектроскопії.

Дослідження морфології (топографії) одержаних плівок методом АСМ здійснювалося на електронному мікроскопі Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в умовах періодичного контакту. Типове АСМ тривимірне зображення поверхні плівки ZnO надано на рис. 2. Аналіз зображення показує, що одержана плівка на нанорівні все ж не дуже однорідна. На поверхні шару спостерігається значна кількість включень, які мають конічну форму. В роботі здійснювався цикл досліджень з отримання плівок на підкладках різної площі. В більшості випадків за обраними режимами синтезу плівки все ж спостерігається розрив суцільності шарів.

Дослідження впливу умов виконання синтезу на стан поверхні плівок показали, що саме режими центрифугування та відпалу є визначальними параметрами технологічного процесу. Саме ці стадії процесу задають товщину плівки, її суцільність та можливість ефективного проведення висушування і відпалу. Виконані експерименти довели, що при підвищенні температури відпалу відбувається синтез більш досконалих ZnO плівок. При цьому спостерігається зменшення їх товщини внаслідок більш ефе-

ктивного випаровування залишків органіки та її розчинників, в тому числі і води.

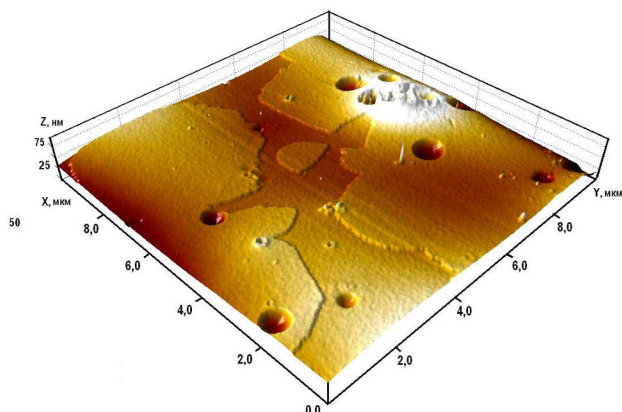


Рис. 2. Типове тривимірне АСМ (атомно-силова мікроскопія) зображення поверхні плівки ZnO, що синтезовано золь-гель методом

На рис. 3 зображено профілограму поверхні цієї плівки. Встановлено, що величина (амплітуда) поверхневого рельєфу не перевищує 5 нм.

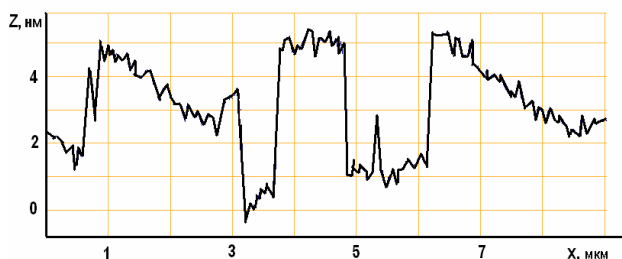


Рис. 3. Профілограма поверхні плівки ZnO/Si (111), тривимірне зображення якої надано на рис. 2

Вагомим доказом, що в результаті золь-гель процесу була одержана саме монокристалічна плівка ZnO, слід вважати дані здійснених рентгенівських досліджень структури матеріалу. В результаті рентгеноструктурних досліджень встановлено, що результатом синтезу є утворення полікристалічної фази оксиду цинку, яка має структуру вюрциту. Підтвердженням цього слугувала наявність на дифрактограмах чітких дифракційних піків, які відповідали відбиттю рентгенівського випромінювання від (100), (002), (101) площин. Додаткових дифракційних піків будь-якої іншої структурної фази ZnO не виявлено.

Раманівська спектроскопія була використана для вивчення коливних властивостей і структурної досконалості плівок ZnO вюрцитної структури. Вимірювання мікроскопічних

спектрів виконувалися при кімнатній температурі за допомогою потрібного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного охолоджуваним CCD детектором. Для збудження використовувалось випромінювання Ag-Kr лазера з довжиною хвилі 488,0 нм.

На рис. 4 надано мікроскопічні спектри ZnO вирощених на кремнієвій та скляній підкладках золь-гель методом зростання. В спектрах ZnO плівки вирощеної на кремнієвій підкладці (рис. 4, крива 1) реєструються дозволені в геометрії зворотного розсіяння E_2^{low} і E_2^{high} фононні смуги при $\sim 99,2$ і $436,5$ cm^{-1} , відповідно. Велика напівширина та мала інтенсивність вказаних смуг свідчить про наявність значної кількості структурних розупорядкувань плівок. Різниця двофононна $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ коливна мода реєструється при $\sim 333,0$ cm^{-1} . Додаткові фононні смуги при $\sim 302,3$; $520,0$ cm^{-1} і $610,0$ cm^{-1} відповідають коливанням Si підкладки. Низькочастотний зсув E_2^{high} (ZnO) смуги ($\Delta\omega=0,5$ cm^{-1}) у порівнянні з частотою об'ємного ZnO ($\omega_{\text{об'єм}}=437,0$ cm^{-1} [6]), обумовлений пружними деформаціями стиску у напрямку, перпендикулярному зростання плівки, через значну неузгодженість постійних ґраток ZnO та Si.

На рис. 4 (крива 2) для порівняння надано мікроскопічний спектр плівки ZnO, осадженої на скляну підкладку при тих самих технологічних умовах, що й на монокристалічному кремнії. У порівнянні з плівкою ZnO вирощеної на кремнієвій підкладці у випадку скляної підкладки спостерігається менший ($\Delta\omega=0,3$ cm^{-1}) зсув E_2^{high} смуги, що обумовлене меншою величиною пружних деформацій, оскільки $a(\text{Si}) > a(\text{SiO}_2) > a(\text{ZnO})$ [6]. Крім того, в мікроскопічному спектрі плівки ZnO, вирощеної на скляній підкладці, реєструється широка асиметрична смуга з максимумом при $579,0$ cm^{-1} . Оскільки частота цієї смуги знаходиться між частотами A_1^{LO} ($574,0$ cm^{-1}) і E_1^{LO} ($583,0$ cm^{-1}) фононних мод монокристалу ZnO [7], тому її можна інтерпретувати як квазі-ЛО моду із змішаною A_1 і E_1 симетрією коливань, яка проявляється в результаті розупорядкування кристалічної структури, а також відхилення колоноподібної вюрцитної структури полікристалів ZnO відносно головної осі с. Значне підсилення інтенсивності цієї квазі-ЛО моди в нерезонансних спектрах КРС ZnO можна пояснити як результат індукованого дефектами непружного розсіяння. В якості таких дефектів можуть виступати вакансії або міжвузля кисню [8,9].

Оптичні властивості об'ємних кристалів і

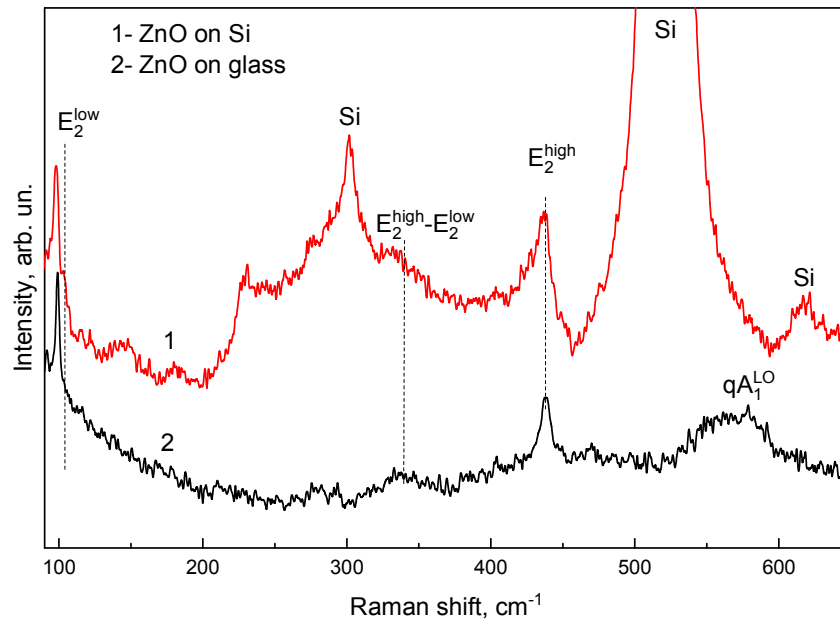


Рис. 4. Мікрораманівський спектр плівок ZnO: крива 1 – плівка синтезована на скляній підкладці; крива 2 – на монокристалічному кремнії

плівок ZnO істотно залежать від дизайну структур (кількість шарів, їх товщини, тощо) і технологічних умов вирощування. Оптимізують випромінювальні характеристики ZnO структур шляхом вибору матеріалу і параметрів їх зростання. На рис. 5 показано спектри фотолюмінесценції, отримані при кімнатній температурі, плівок ZnO, осаджених на склі (1) та на монокристалічному кремнії (2). В спектрах ФЛ присутні інтенсивні смуги випромінювання як в ультрафіолетовій, так і у видимій області спектра. Так, в ультрафіолетовій області спектра присутня інтенсивна смуга крайового випромінювання з максимумом при $\approx 3,28$ еВ для ZnO/Si плівки (рис. 5, крива 1) та ZnO/скло плівки (рис. 5, крива 2) при $\approx 3,26$ еВ, яка обумовлена випромінювальною рекомбінацією локалізованих екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах і(або) акцепторах [10]. Відмінність енергії максимумів смуги крайової ФЛ плівок ZnO/скло та ZnO/Si в порівнянні з об'ємним ZnO (3,37 еВ) зумовлена різною величиною деформацій невідповідності і коефіцієнтів термічного розширення плівки та підкладки.

Крім того, в спектрах ФЛ плівок ZnO/Si та ZnO/скло в діапазоні 1,9–2,7 еВ реєструється широка асиметрична дефектна смуга випромінювання зумовлена випромінювальною рекомбінацією з участю різних дефектів. Зокрема, смуги випромінювання з максимумом 2,34 еВ та 2,52 еВ обумовлені одно- та двічі зарядженим

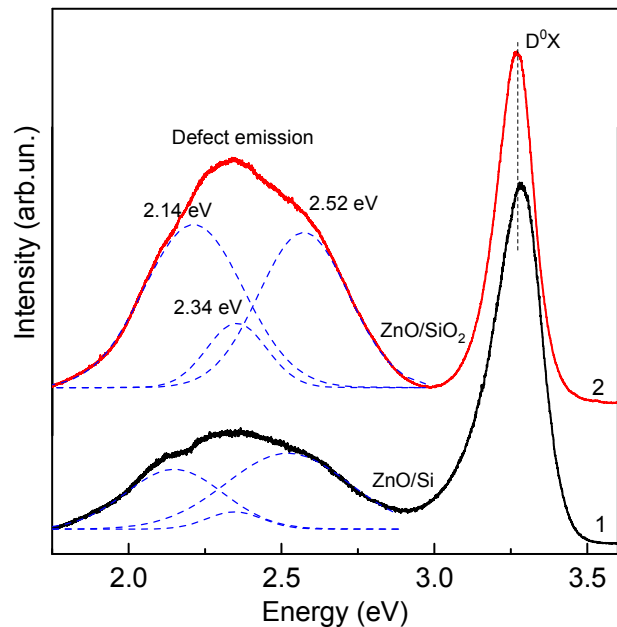


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції плівок ZnO, осаджених на кремнії (крива 1) та на склі (крива 2)

вакансіям кисню $V_0^{+(++)}$ [11,12], смуга з максимумом 2,14 еВ, пов'язана з наявністю атомів цинку у міжвузлях (O_i) [13].

Здійснені дослідження показали, що практичні електрофізичні властивості одержаних шарів, істотно залежать від умов виконання їх синтезу. Тому значна частина виконаних робіт була присвячена вдосконаленню технологічно-

го процесу. Так, однією з головних вимог в створенні відновлювальних технологій золь-гель синтезу слід вважати проблему створення стабільного в часі розчину для нанесення плівок. Складність такої проблеми стає зрозумілою, коли взяти до уваги, що перед технологом стає проблема створення стабільної «метастабільної» фази. В роботі для рішення вказаної проблеми та вилучення стадії гелеутворення була апробована методика отримання плівок ZnO з використанням високомолекулярних речовин. В якості такої високомолекулярної сполуки було обрано полівінілпіролідон (ПВП) марки К-17. Застосування нової сполуки обумовило внесення змін в технологічних процес синтезу. Основні відкриті етапи синтезу матеріалу в таких експериментах включали формування однорідного розчину ПВП в ізопропіловому спирті. До одержаного розчину при інтенсивному перемішуванні добавляли кристалогідрат цинк нітрату ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Отриманий модифікований розчин (світло-рожевого кольору) наносили на попередньо підготовлені за описаною раніше методикою підкладки кремнію. Технологічні умови інших етапів процесу були ідентичні попередній методиці. Вплив нової стадії технологічного процесу на морфологію поверхні плівки, що синтезована досліджувався методами АСМ спектроскопії. Так, на рис. 6 наведено АСМ зображення поверхні плівки ZnO, що осаджена на кремнії за модифікованою методикою.

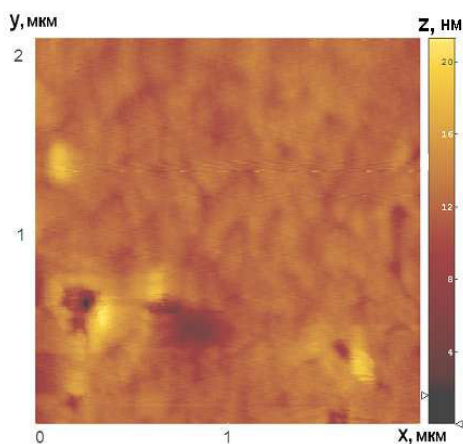


Рис. 6. АСМ зображення поверхні плівки ZnO, що синтезована за модифікованим технологічним процесом. Розмірність Хаусдорфу для площини поверхні $D_0=2,12$

Якісне співставлення АСМ зображень показує істотний вплив використання високомолекулярної речовини ПВП в процесі синтезу

плівок. При цьому планарність поверхні таких плівок була значно краща ніж при використанні першої методики. Такі суб'єктивні спостереження знаходять своє підтвердження результатами використання до кількісного математичного опису стану поверхні фрактального аналізу [3,4]. Так типова величина Хаусдорфоваї розмірності поверхні плівки, що одержано за модифікованою технологією, знаходиться на рівні 2,14–2,18. Нагадаємо, що розмірність ідеальної плоскої поверхні складає величину 2,00. Порівняння розрахованих розмірностей для поверхні плівок, синтезованих різними технологіями, доводить перевагу модифікованого технологічного процесу.

В той же час необхідно вказати, що амплітуда поверхневого рельєфу плівок одержаних за новим методом, все ж знаходилася на тому ж рівні, що і надано на рис. 3, тобто величина цього параметру поверхні знаходилася в інтервалі 3–5 нм. Даний факт дозволяє стверджувати, що хімічний склад реагуючих компонентів (прекурсорів) істотно впливає на загальну однорідність поверхні шару, в той же час амплітуда рельєфу її поверхні практично не змінюється. Досягнутий стан досліджень золь-гель процесу стимулює здійснення експериментів саме в такому напрямі.

Висновки

Методом золь-гель технології одержані плівки ZnO на підкладках кремнію і скла. В якості плівкоутворювачів використано тетраетоксисилан і полівінілпіролідон. Методами рентгенівської дифрактометрії і Раманівської спектроскопії встановлено, що одержані плівки мають гексагональну вюрцитну структуру. Властивості плівок залежать від технологічних умов одержання (реагуючі компоненти, температура відпалу, швидкість і тривалість центрифугування).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Preparation and characterization of nano-zinc oxide* / Liu Y., Zhou J., Larbot A., Persin M. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol.189. – P.379-383.
2. *Основи золь-гель-технологии нанокмозитов* / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – 260 с.
3. *Properties of sol-gel ZnO polycrystalline films* / Skyba G., Moskvina P.P., Rarata S.V., Plyatsko S.V., Rashkovetskiy L.V. // *Proceedings of the 8th International Conference: Materials Science and Condensed Matter Physics*, – Chisinau, – 2016. – P.229.
4. *Multifractals spectrums for volumes of spatial forms on*

surface of $Zn_xCd_{1-x}Te$ -Si (111) heterostructures and estimation of the fractal surface energy / Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Lytvyn P., Rashkovetskiy L. // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol.450. – P.28-33.

5. *Invariance* of multifractal spectrums of spatial forms on the surface of $Zn_xCd_{1-x}Te$ – Si heterocompositions synthesized by electron beam epitaxy and hot wall epitaxy / P.P. Moskvin, V.B. Kryzhanivskyy, L.V. Rashkovetskiy, V.A. Rudnitskiy, A.V. Morozov, P.M. Lytvyn // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – Vol.475. – P.144-149.

6. *Influence* on biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO / Gruber Th., Prinz G.M., Kirchner C., Kling R., Reuss F., Limmer W., Waag A. / *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol.96. – P.289-293.

7. Scott J.F. *uv Resonant Raman scattering* in ZnO // *Physical Review B*. – 1970. – Vol.2. – P.1209-1211.

8. *Characterization* of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy / Zhang Y., Guilbert L., Bourson P., Polgar K., Fontana M.D. // *Journal Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol.18. – P.957-963.

9. *Synthesis* of ordered ZnO nanorods films on zinc-coated Si substrate and their photoluminescence property / Zhao A., Luo T., Chen L., Liu Y., Li X., Tang Q., Cai P., Qian Y. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol.99. – P.50-53.

10. *Donor-acceptor* pair transitions in ZnO substrate material / Thonke K., Gruber Th., Teofilov N., Schonfelder R., Waag A., Sauer R. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – Vol.308-310. – P.945-948.

11. Vempati S., Mitra J., Dawson P. *One-step synthesis* of ZnO nano-sheets: a blue-white fluorophore // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol.7. – P.470.

12. *Correlation* between green luminescence and morphology evolution of ZnO films / Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D. // *Applied Physics A*. – 2005. – Vol.81. – P.759-762.

13. Cao B., Cai W., Zeng H. *Temperature-dependent shifts* of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol.88. – Article No. 161101.

Надійшла до редакції 14.05.2018

SOL-GEL SYNTHESIS, SURFACE MORPHOLOGY AND SPECTRAL PROPERTIES OF ZnO ULTRATHIN FILMS ON A SILICON SINGLE CRYSTAL

P.P. Moskvin ^a, G.V. Skyba ^a, V.L. Dobryakov ^a, M.A. Kolodii ^a, L.V. Rashkovetskiy ^b, O.F. Kolomys ^b, S.V. Rarata ^b

^a Zhytomyr State Technological University, Zhytomyr, Ukraine

^b V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

High-quality thin ZnO layers are fabricated by means sol-gel technology, they being used to form transparent electrodes in up-to-date optoelectronic devices of various applications. The ranges of parameters of technological process have been found which allow

growing zinc oxide layers on crystal silicon and glass substrates. The technological conditions of the modified method for the growth of ZnO films with the use of polyvinylpyrrolidone have been determined. The results of the study of the surface morphology of the synthesized layers are given. X-ray measurements of the crystallographic parameters of the synthesized layers show hexagonal, wurtzite structure of the obtained films. Quantitative descriptions of the surface of the layers are carried out by methods of fractal analysis. The films with high structural perfection of the surface can be obtained using the modified method of sol-gel technology.

Keywords: sol-gel technology; ultrathin films; optoelectronic devices; fractal analysis; surface morphology.

REFERENCES

1. Liu Y., Zhou J., Larbot A., Persin M. *Preparation and characterization* of nano-zinc oxide. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, vol. 189, pp. 379-383.

2. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Shilova O.A., *Osnovy zol'-gel'-tekhnologii nanokompozitov* [Fundamentals of sol-gel technology nanocomposites]. SPbGETU «LETI» Publishers, St. Petersburg, 2007. 260 p. (in Russian).

3. Skyba G.V., Moskvin P.P., Rarata S.V., Plyatsko S.V., Rashkovetskiy L.V., *Properties of sol-gel ZnO polycrystalline films. Proceedings of the 8th International Conference «Materials Science and Condensed Matter Physics»*, Moldova, Chisinau, 2016, pp. 229.

4. Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Lytvyn P., Rashkovetskiy L. *Multifractals spectrums for volumes of spatial forms on surface of $Zn_xCd_{1-x}Te$ -Si (111) heterostructures and estimation of the fractal surface energy.* *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 450, pp. 28-33.

5. Moskvin P.P., Kryzhanivskyy V.B., Rashkovetskiy L.V., Rudnitskiy V.A., Morozov A.V., Lytvyn P.M. *Invariance of multifractal spectrums of spatial forms on the surface of $Zn_xCd_{1-x}Te$ -Si heterocompositions synthesized by electron beam epitaxy and hot wall epitaxy.* *Journal of Crystal Growth*, 2017, vol. 475, pp. 144-149.

6. Gruber Th., Prinz G.M., Kirchner C., Kling R., Reuss F., Limmer W., Waag A. *Influences of biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO.* *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, pp. 289-293.

7. Scott J.F. *uv Resonant Raman scattering* in ZnO. *Physical Review B*, 1970, vol. 2, pp. 1209-1211.

8. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P., Polgar K., Fontana M.D. *Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy.* *Journal Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, pp. 957-963.

9. Zhao A., Luo T., Chen L., Liu Y., Li X., Tang Q., Cai P., Qian Y. *Synthesis of ordered ZnO nanorods films on zinc-coated Si substrate and their photoluminescence property.* *Materials Chemistry and Physics*, 2006, vol. 99, pp. 50-53.

10. Thonke K., Gruber Th., Teofilov N., Schonfelder R., Waag A., Sauer R. *Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material.* *Physica B: Condensed Matter*, 2001, vol. 308-310, pp. 945-948.

11. Vempati S., Mitra J., Dawson P. *One-step synthesis* of ZnO nano-sheets: a blue-white fluorophore. *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, pp. 470.

12. Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D. *Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films.* *Applied Physics A*, 2005, vol. 81, pp. 759-762.

13. Cao B., Cai W., Zeng H. *Temperature-dependent shifts* of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, article no. 161101.