

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри

_____ Дмитро Татарчук
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2023 р.

**Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за спеціальністю 153 Мікро-та наносистемна техніка**
(код і назва)

на тему: Структура та оптичні властивості плівок NiO.

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ДП-11МН
(шифр групи)

_____ Ярмоленко Олександр Андрійович _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Керівник д.т.н., проф. Юрій Іванович Якименко _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.-м.н., с.н.с.
Георгій СВЄЧНІКОВ _____

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н., Юрій ДІДЕНКО _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2023 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет _____ факультет електроніки
(повна назва)

Кафедра _____ кафедра мікроелектроніки
(повна назва)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація) _____ 153 Мікро- і наносистемна техніка
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о.завідувача кафедри
_____ Дмитро Татарчук
(підпис) (ініціали, прізвище)
«__» _____ 2023 р

**ЗАВДАННЯ
на дипломний проект (роботу) студенту**

_____ Ярмоленко Олександр Андрійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Структура та оптичні властивості плівок NiO.
керівник проекту (роботи) _____ д.т.н., проф. Юрій Іванович Якименко,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання студентом проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проекту (роботи):

Результати дослідження впливу параметрів осадження плівок оксиду нікелю на:

- Структуру плівок;
- Морфологію плівок;
- Спектри оптичного пропускання.

4. Зміст (дипломної роботи) пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити): 1) Огляд інформації про властивості плівок оксиду нікелю; 2) Огляд методів осадження плівок оксиду нікелю; 3) Дослідження впливу параметрів

осадження на плівки NiO осаджені методом магнетронного розпилення; 4) Аналіз отриманих даних

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) _____

6. Консультанти розділів проекту (роботи)*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1,2,3,4	доц. каф. МЕ, к.ф-м.н., с.д. Євтушенко А.І.		

7. Дата видачі завдання 18.01.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Підпис керівника
1.	Огляд літератури	17.02.2023	
2.	Ознайомлення з обладнанням та методами синтезу плівок NiO	24.02.2023	
3.	Ознайомлення з методами досліджень плівок NiO	17.03.2023	
4.	Проведення досліджень плівок NiO	07.04.2023	
7.	Оформлення дипломної роботи	30.04.2023	

Студент

_____ (підпис)

Ярмоленко О.А.

(ініціали, прізвище)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Якименко Ю.І.

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 71 сторінці, вона містить 4 розділи, 36 ілюстрацій, 7 таблиць і 40 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є плівки оксиду нікелю.

Предмет роботи – дослідження впливу параметрів вирощування плівок оксиду нікелю на їх характеристики.

Мета роботи – дослідження впливу параметрів вирощування плівок оксиду нікелю на їх характеристики.

В першому розділі подано огляд літератури, в якому наведена інформація про методи осадження плівок оксиду нікелю. Зосереджено увагу на методі магнетронного розпилення, його види та переваги використання.

В другому розділі роботи представлено аналіз результатів досліджень впливу параметрів осадження на властивості плівок оксиду нікелю, наведені графіки залежностей та таблиці з даними.

В третьому розділі описано технологію синтезу та методи дослідження зразків тонких плівок NiO.

У четвертому розділі представлено аналіз результатів дослідження впливу параметрів вирощування (тиску кисню в камері осадження та потужності магнетрону) на структуру та оптичні властивості тонких плівок NiO. Проведено дослідження властивостей зразків методами рентгеноструктурного (XRD) та елементного (EDX) аналізів, атомно-силової мікроскопії (АСМ), досліджено спектри пропускання, розраховано оптичну ширину забороненої зони.

Ключові слова: NiO, магнетронне розпилення, структура, оптичне пропускання.

ABSTRACT

The work is laid out on 69 pages, contains 4 sections, 37 illustrations, 7 a table and 39 a source in the list of references.

The object of research is nickel oxide films.

The subject of the work is the study of the influence of the growth parameters of nickel oxide films on their characteristics.

The purpose of the work is to study the influence of the growth parameters of nickel oxide films on their characteristics.

The first chapter presents a review of the literature, which provides information on methods of deposition of nickel oxide films. Attention is focused on the method of magnetron sputtering, its types and advantages.

Another section of the work presents an analysis of the results of research on the influence of deposition parameters on the properties of nickel oxide films, graphs of dependencies and tables with data are given.

The third chapter describes the technology of synthesis and methods of research of NiO thin film samples.

The fourth chapter presents the analysis of the results of the study of the influence of growth parameters (oxygen pressure in the deposition chamber and magnetron power) on the structure and optical properties of NiO thin films. The properties of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD) and elemental (EDX) analysis, atomic force microscopy (AFM), transmission spectra were investigated, and the optical band gap was calculated.

Key words: NiO, magnetron sputtering, structure, optical transmission

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ГЦК – Гранецентрована кубічна ґратка;

МР – Магнетронне розпилення;

PLD (pulsed laser deposition) – Імпульсне лазерне осадження;

CVD (chemical vapor deposition) - Хімічне осадження з парової фази;

RF (radio frequency) – Радіочастотний;

SEM – Скануюча електронна мікроскопія;

SCCM - Стандартний кубічний сантиметр на хвилину;

АСМ – Атомно-силова мікроскопія;

XRD (X-ray diffraction) – Рентгеноструктурний аналіз;

OES (optical emission spectroscopy) – Оптико-емісійна спектроскопія;

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) - Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) - Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії;

FWHM (full width at half maximum) - Повна ширина на половині максимуму.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1. МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ ОКСИДУ НІКЕЛЮ	10
1.1. Імпульсне лазерне нанесення	11
1.2. Хімічне осадження з парової фази.....	14
1.3. Метод спреї – піролізу	15
1.4. Магнетронне розпилення.....	17
1.4.1. Магнетронне розпилення при постійному струмі.	18
1.4.2. Радіочастотне магнетронне напилення.....	19
1.5. Висновки до розділу	20
2. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВИРОЩУВАННЯ ПРИ ОСАДЖЕННІ ПЛІВОК NIO МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ.....	22
2.1. Вплив парціального тиску кисню.....	22
2.2. Вплив швидкості потоку кисню	29
2.2.1. Вплив на структуру плівки	29
2.2.2. Вплив на заборонену зону.....	31
2.2.3. Вплив на оптичне пропускання.....	32
2.2.4. Вплив на електричні характеристики	34
2.3. Вплив температури підкладки	37
2.3. Вплив потужності магнетрона та товщини плівки.....	38
2.3.1. Вплив на морфологію плівок.....	39
2.3.2. Вплив на структуру.....	41
2.3.3. Вплив на спектри оптичного пропускання	42
2.4. Вплив напруги зміщення.....	44
2.4.1. Вплив на структуру плівок	44

2.4.2. Вплив на морфологію поверхні.....	45
2.4.3. Вплив на оптичні властивості.....	48
2.4.4. Вплив на електричні властивості	49
2.5. Висновки до розділу	52
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	53
3.1 Технологія синтезу зразків.....	53
3.2 Методи дослідження зразків.....	54
4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	57
ВИСНОВКИ.....	66
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	67

ВСТУП

Оксид нікелю (NiO) є важливим антиферомагнітним напівпровідником р-типу з шириною забороненої зони 3,15–4,0 еВ (при кімнатній температурі) і кубічною структурою [1]. NiO привернув велику увагу завдяки своїм фізичним і хімічним властивостям, низькій вартості виробництва, відсутності токсичності, що робить його привабливим матеріалом для широкого спектру застосувань, таких як антиферомагнітні матеріали, електрохромні пристрої відображення, сонячні панелі та функціональні хімічні сенсори. Останнім часом спостерігається великий інтерес до оптичних і електрохромних властивостей оксиду нікелю, пов'язаних з його можливим застосуванням в дисплеях і «розумних вікнах»[2,3]. NiO можна використовувати як матеріал р-типу провідності в сонячних елементах.

Плівки NiO отримують за допомогою різних методів, включаючи магнетронне розпилення, хімічне осадження з парової фази [4], електроосадження [5], імпульсне лазерне осадження, епітаксійне осадження, синтез при низькотемпературному горінні, золь-гель осадження, піроліз і термічним випаровуванням[6]. Серед них магнетронне розпилення, особливо магнетронне розпилення при постійного струмі, має багато переваг, таких як низька вартість, висока швидкість осадження та можливість виробництва однорідних плівок великої площі.

Проблема полягає у виготовленні плівок NiO високої якості структури з високою рухливістю дірок і низьким питомим електричним опором. Плівки NiO мають або низьку рухливість дірок, або високий питомий електричний опір, тому вони є малоприсадними для практичного використання.

Таким чином, метою роботи є дослідження впливу тиску кисню та потужності магнетрону на структуру, морфологію та спектри пропускання плівок NiO, вирощених на скляних та кремнієвих підкладках методом магнетронного розпилення.

1. МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ ОКСИДУ НІКЕЛЮ

На сьогоднішній день опубліковано багато статей про дослідження плівок NiO, методи їх створення. До основних методів можна віднести магнетронне розпилення, хімічне осадження з парової фази, електроосадження, імпульсне лазерне осадження, епітаксію, синтез при низькотемпературному горінні, золь-гель осадження, піроліз і термічним випаровування [8]. Нижче будуть наведені деякі з цих методів. На рис. 1.1 представлено класифікацію методів вирощування плівок [6].

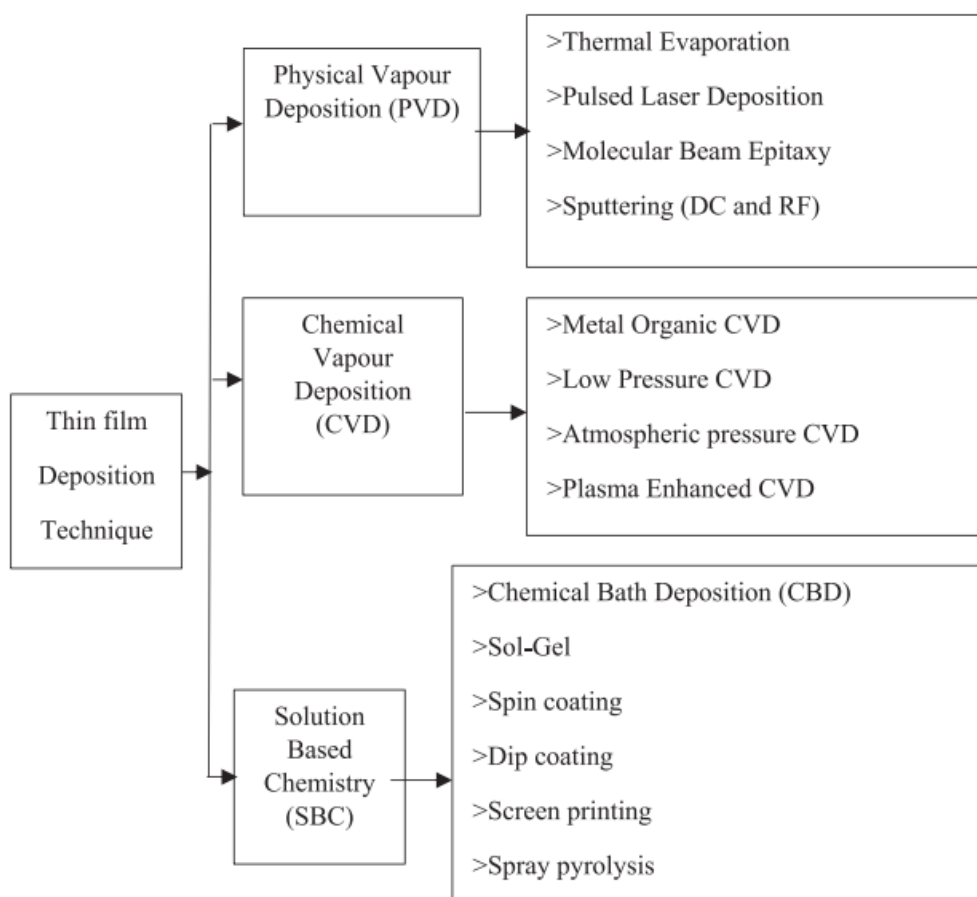


Рис. 1.1 - Класифікація методів осадження плівок [6]

На рис.1.2 показана принципова схема створення плівок методом обертання [7].

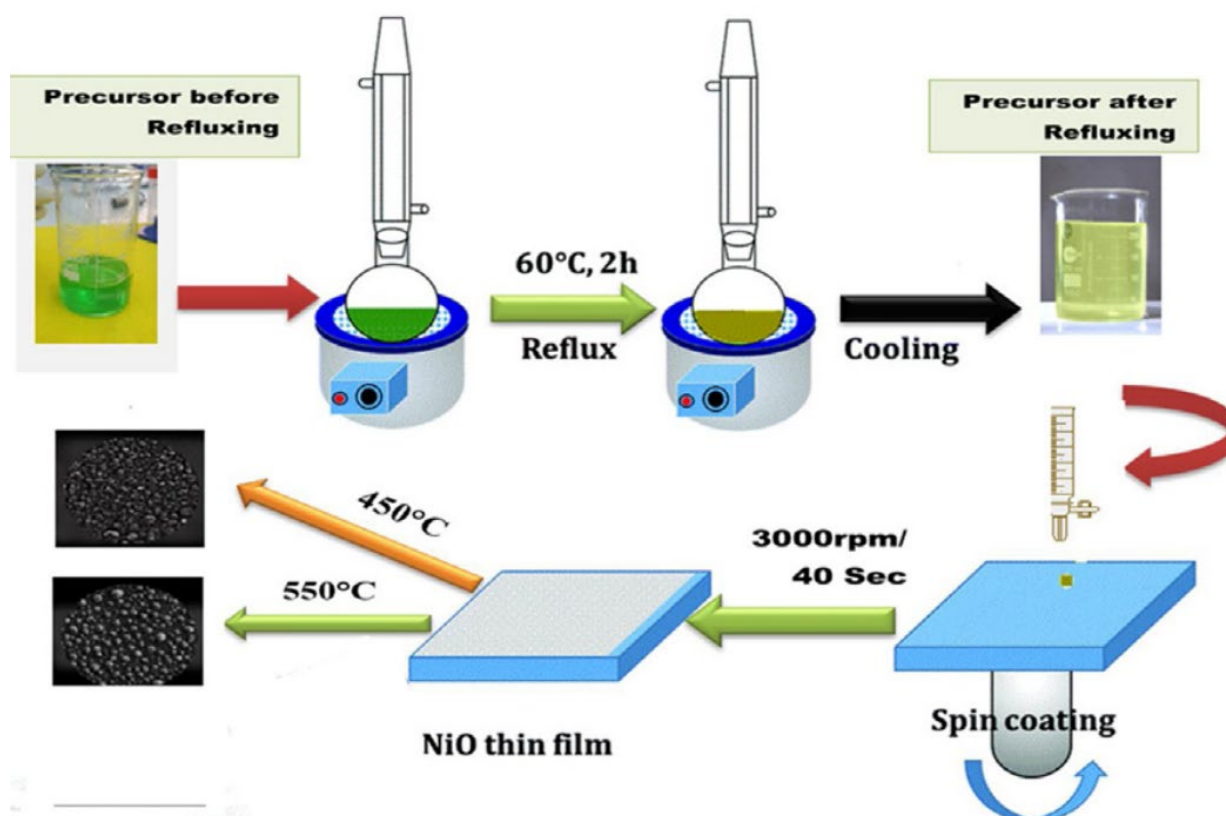


Рис. 1.2 - Створення плівок NiO методом обертання[7]

1.1. Імпульсне лазерне нанесення

У типовому процесі імпульсного лазерного осадження (анг. PLD) конденсація плівки відбувається в три різні стадії: (1) по-перше, лазерний промінь потрапляє на тверду мішень відомого складу та створює спрямований струмінь матеріалу газової фази, (2) по-друге, струмінь взаємодіє (як хімічно, так і фізично) з середовищем, і (3) нарешті абляційний матеріал конденсується на відповідній підкладці, де тонка плівка зароджується та росте. Експериментальними параметрами, що регулюються, є світловий потік лазера, відстань від підкладки до мішені, тиск кисню та температура підкладки. Якість плівки визначається вибраною довжиною хвилі лазера, складом мішені, її структурою та щільністю, а також ідентичністю підкладки (аморфна або кристалічна ґратка). Розуміння того,

як ці експериментальні умови впливають на зародження та ріст плівки, нанесеної PLD методом, є областю інтенсивної дослідницької діяльності.

Схема типової системи імпульсного лазерного осадження, яка використовується для вирощування тонких плівок, показана на рис. 1.3 і складається з наступних основних частин:

а) Сферична або циліндрична камера з електрополірованої нержавіючої сталі. Карусель мішені, яка може вмістити кілька мішеней, корисна для багат шарового осадження.

б) Обертання мішені під час абляції необхідне. Засіб для зміни мішеней дозволяє багат шарове осадження, яке може бути досягнуто вручну або за допомогою приводу крокового двигуна. Після лазерної абляції формуються глибокі борозенки (v-подібні або прямокутні) в залежності від діаметра лазерної плями. Утворення таких канавок впливає на якість плівки під час наступних циклів осадження, тому стає необхідним видалити мішені, зішкребти їх до гладкості та повторно встановити для наступного осадження. Альтернативно, цільова збірка також може містити етап трансляції (x, y). Можна використовувати кроковий двигун, щоб мішень рухалася в обох напрямках x і y, тоді як пляма взаємодії лазера залишається нерухомою. Таке розташування має кілька переваг; (i) площу поверхні мішені можна використовувати більш ефективно протягом тривалого часу без утворення канавок, і (ii) поверхню мішені можна обертати (навколо вертикальної осі) відносно вхідного лазерного променя.

в) Стабільний нагрівач підкладки та тримач підкладки з можливістю нагрівати підкладку до (800 °C) у середовищі кисню (від 50 до 300 мТорр). Композицію розміщують паралельно поверхні мішені на відповідній відстані.

г) Насосна станція (бажано безмасляна) для вакуумування камери, канали для потоку газу та манометри для контролю тиску.

д) монокристалічні підкладки (до 1 см × 1 см) можна легко закріпити на столі для підкладок за допомогою електропровідної епоксидної смоли срібла з невеликою термічною обробкою (150 °С протягом 30 хв на повітрі), а для більш важких підкладок столик для підкладок можна розробити з відповідним тримачем і затискачами, і слід стежити, щоб підкладки не впали при вищих температурах підкладки. Бажано встановлювати підкладки в належному місці на столі для підкладок, щоб спрямований вперед потік від мішені знаходився прямо перед підкладкою та взаємодіяв з нанесеною плівкою.

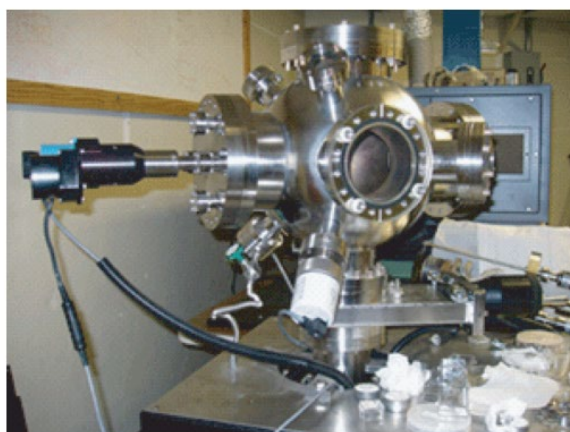
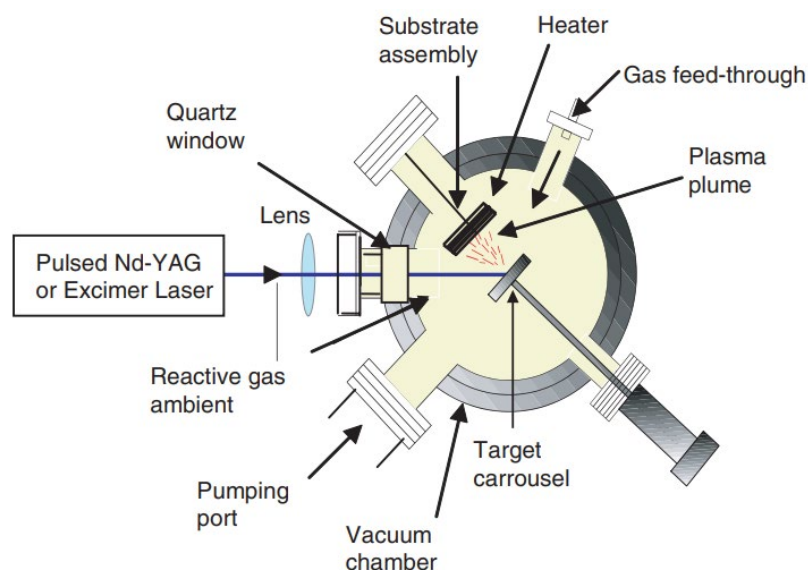


Рис. 1.3 - Схема системи імпульсного лазерного осадження[8]

1.2. Хімічне осадження з парової фази

Хімічне осадження з парової фази (анг. CVD), зазвичай, складається з трьох етапів — хімічного випаровування (де необхідні елементи продукту присутні у твердих або газоподібних прекурсорах), транспортування матеріалу у формі пари (зазвичай потрібні гази-носії), і, нарешті, реакції та осадження на поверхні підкладки. Показано схему установки (рис. 1.4), де зазвичай у цих установках для вирощування використовується трубчаста піч, що складається з кварцової трубки, укладеної в нагрівальні змійовики. Для контролю температури в різних частинах трубки може бути присутнім більше одного набору нагрівальних спіралей (зауважте, що на рис. 1.4 показано лише один набір). У верхній частині, де газ-носії вперше потрапляє в трубку, тверді хімічні прекурсоры, що містять бажані атомні елементи бажаного 2D-напівпровідника, зазвичай розміщуються на декілька відстаней від цільової підкладки. Нагрівальні елементи, розташовані навколо трубки, постачають теплову енергію для випаровування прекурсорів (1), щоб між ними відбувалися хімічні реакції на поверхні підкладки. Утворені хімічні пари потім переносяться в потрібну область газами-носіями (2). Зазвичай ці гази є інертними, як-от Ar і N₂, хоча є випадки, коли додатковий газ, наприклад H₂ або O₂, може бути включений для сприяння процесу осадження. Після того, як хімічні пари досягають поверхні підкладки, відбувається адсорбція молекул/атомів, після чого відбувається зародження та зростання на основі присутньої поверхневої та міжфазної енергії (3). Нарешті, надлишок/непрореаговані матеріали потім транспортуються із системи до загального випуску, який може бути підключений до насоса.

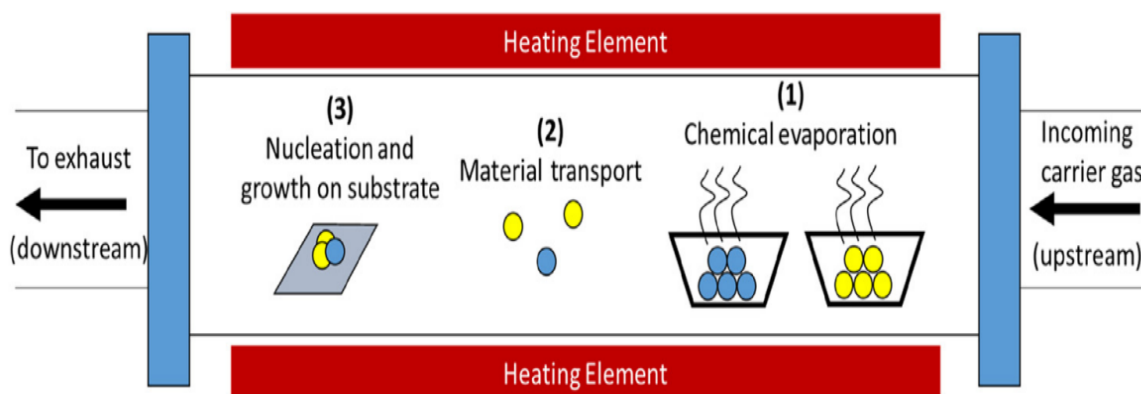


Рис. 1.4 - Типове налаштування та процеси, задіяні в установці CVD для вирощування плівок напівпровідників[9]

1.3. Метод спреї – піролізу

Піролітичне осадження використовують для отримання плівок при низьких температурах. Піролітичне осадження забезпечує більшу продуктивність, високу рівномірність шарів і дозволяє створювати ізолюючі і пасивуючі шари. Удосконалення методів і засобів отримання тонких плівок з різних матеріалів має істотне значення для розвитку технології виробництва приладів і структур нано- і мікроелектроніки. Метод спреї - піролізу має ряд переваг в порівнянні з іншими методами отримання тонких плівок, які полягають в наступному: просте обладнання, низькі експлуатаційні витрати, потенціал для масового виробництва, відтворюваність властивостей, висока швидкість зростання плівки, велика поверхня зони покриття, простий спосіб легування речовин. Осадження з використанням технології спреї - піролізу є розпилення розчину, як правило, водного, що містить солі металу, на нагріту підкладку. Плівка зазвичай складається з структур солей металу, які перетворюються в оксиди на підкладці. Основними елементами технологічної установки для спреї - піролізу є камера для розпилення аерозолу, в якій підкладки встановлюються на тримач з нагрівальним елементом, і розпилювальна система. Для отримання аерозолу можуть

використовуватися методи повітряного, ультразвукового або електростатичного розпилення. Використання того чи іншого методу визначається властивостями розпилення розчину, вимогами до швидкості потоку, розмірами крапель аерозолю, можливістю технічної реалізації в конкретних умовах.

Спреї відрізняються за трьома основними параметрами: а) розмір часток (від 1 мікрметра до десятків мікрметрів); б) мікроструктура (порожністі, щільні, композитні, з різним композиційним розподілом). Важливим аспектом якісної реалізації технології спреї - піролізу з точки зору відтворюваності параметрів одержуваних плівок є автоматизація установки з метою управління та контролю такими параметрами технологічного процесу, як температура підкладки і час розпилення. Автоматизація процесу з використанням персонального комп'ютера і засобів аналогового і цифрового введення / виводу інформації дозволяє вирішити цю задачу. Структурна схема розглянутої установки представлена на рис.1.5. Реактор установки виконаний з кварцової трубки, з одного боку якої встановлюється система напуску реагентів на основі повітряного розпилювача, а з іншого проводиться видалення реагентів із зони реакції. На стрижні, закріпленому з боку розпилювача, в центральній частині труби встановлений підкладкотримач із закріпленою на ньому термопарою. Центральна частина труби нагрівається за допомогою резистивного нагрівача, забезпечуючи задану температуру в зоні реакції [10].

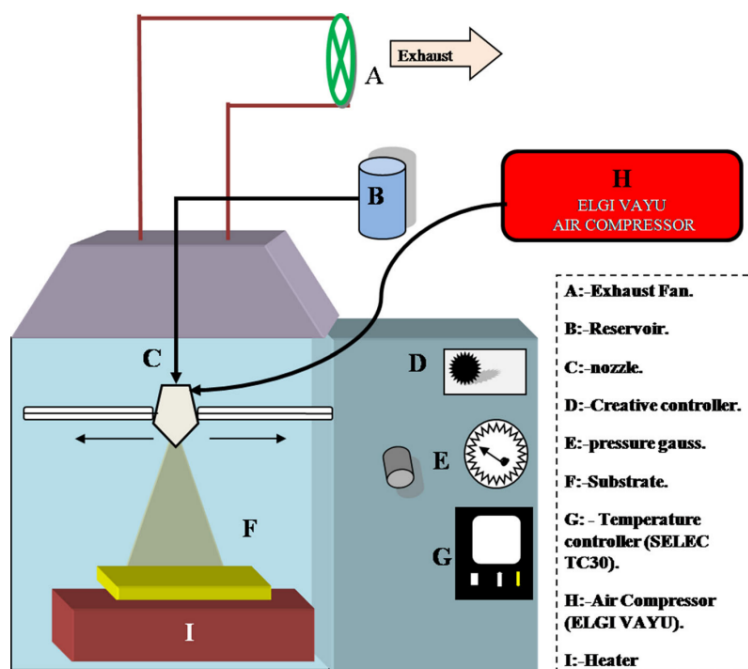


Рис. 1.5 - Система розпилювального піролізу в 3D-схемі [11]

1.4. Магнетронне розпилення

При магнетронному розпиленні (MP) в магнетроні за допомогою електричного і магнітного полів плазма локалізується поблизу поверхні катод-мішені, що підвищує ефективність розпилення. Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються у напрямку катода, бомбардують його поверхню, вибиваючи частинки матеріалу. Розпилені частинки мішені осаджуються у вигляді плівки на підкладці, а також частково розсіюються на молекулах залишкових газів і осідають на стінках вакуумної камери. Локалізація плазми поблизу катода дозволяє досягати великої густини іонного струму при менших робочих тисках і, відповідно, забезпечувати високі швидкості розпилення катода.

Магнетронне і катодне розпилення проводять як на постійному (DC Sputtering), так і на змінному струмі (RF Sputtering). Розпилення на постійному струмі застосовують в разі провідних мішеней. У разі мішеней з непровідних

матеріалів використовується розпилення на змінному струмі, при якому знак заряду анода і катода змінюється з великою частотою, зазвичай 13,56 МГц, щоб уникнути поляризації мішені [12].

1.4.1. Магнетронне розпилення при постійному струмі.

У статті [13] описано створення плівок оксиду нікелю (NiO) шляхом реактивного магнетронного напилення при постійному струмі. Цей метод полягає в тому що матеріал, який буде використовуватися як покриття, поміщається у вакуумну камеру паралельно підкладці, на яку наноситься покриття. Вакуумну камеру відкачують до базового тиску, видаляючи H_2O , повітря, H_2 , а потім заповнюють інертним технологічним газом високої чистоти – зазвичай аргоном (Ar) через його відносну малу масу та здатність передавати кінетичну енергію під час удару під час високоенергетичних молекулярних зіткнень у плазмі, яка створює іони газу, які є основною рушійною силою осадження тонкої плівки методом розпилення.

Приклад схеми системи магнетронного розпилення постійного струму показано на рис. 1.6.

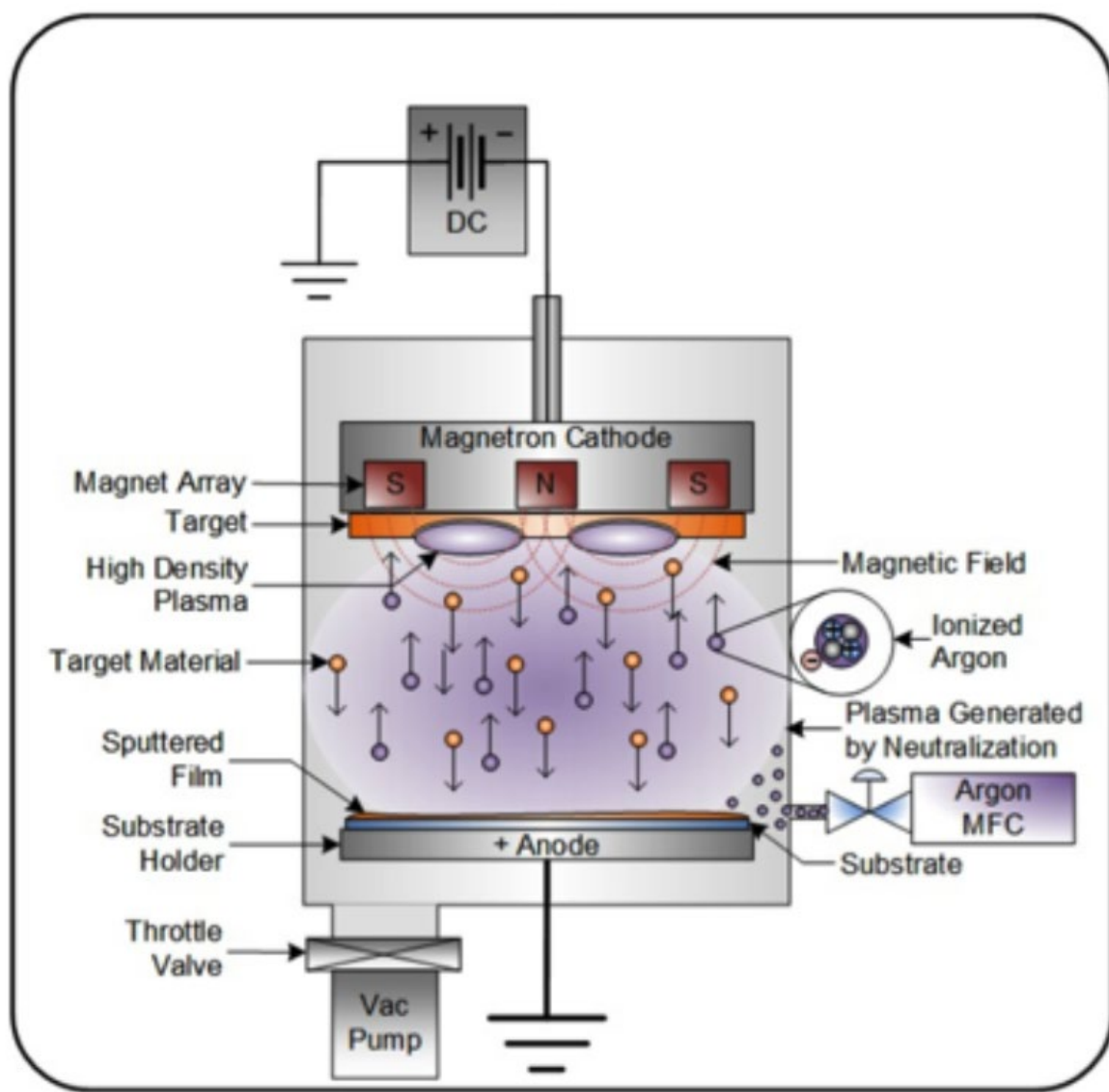


Рис. 1.6 - Ілюстрація системи магнетронного розпилення постійного струму[14]

1.4.2. Радіочастотне магнетронне напилення

У статтях [15] та [16] описано створення плівок оксиду нікелю шляхом радіочастотного (RF) магнетронного розпилення. Схематичну ілюстрацію процесу радіочастотного магнетронного розпилення показано на рис.1.7. Як і розпилення при постійного струму, радіочастотне розпиленні пропускає енергетичну хвилю через інертний газ у вакуумній камері, який іонізується.

Матеріал мішені або катод, який має стати тонкоплівковим покриттям, бомбардується цими високоенергетичними іонами, що розпилюються з атомів у вигляді дрібного спрею, що покриває підкладку, на яку буде нанесено покриття. Радіочастотне магнетронне розпилення використовує магніти за негативним катодом для захоплення електронів над негативно зарядженим матеріалом мішені, щоб вони не могли вільно бомбардувати підкладку, що забезпечує більшу швидкість осадження.

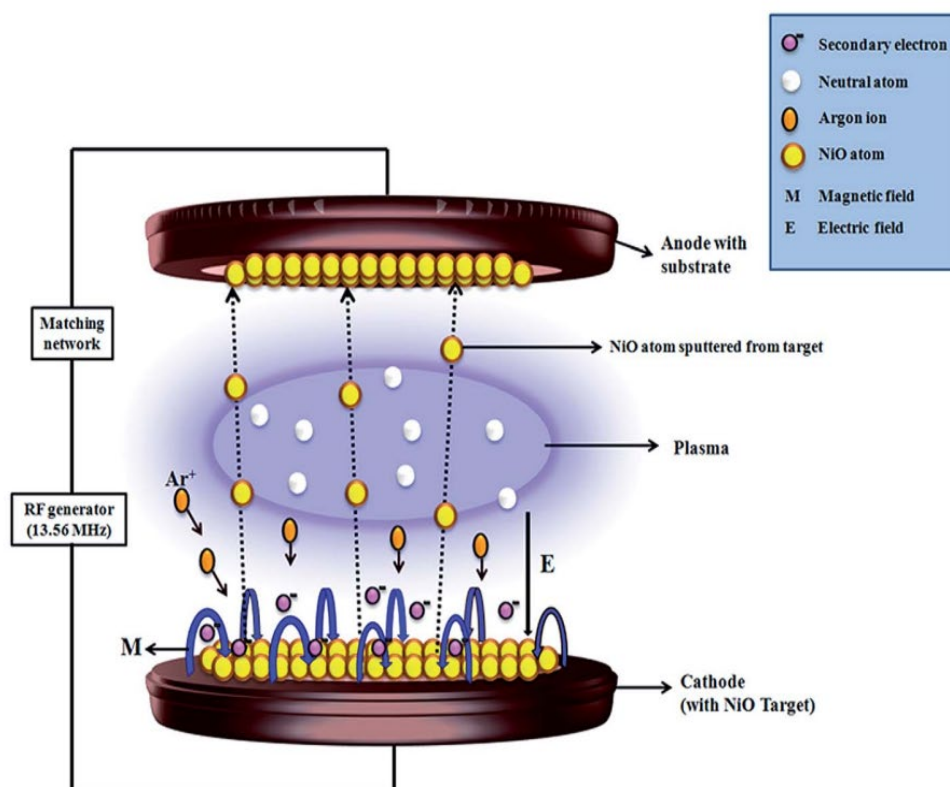


Рис. 1.7 - Схематична ілюстрація процесу радіочастотного магнетронного розпилення[15]

1.5. Висновки до розділу

В цьому розділі були розглянуті методи осадження плівок оксиду нікелю. Можемо побачити що методів осадження є велика кількість. Але, можна зробити висновок, що для промислового вирощування плівок оксиду нікелю, найбільш

привабливим методом є магнетронне розпилення. Цей метод має багато переваг, таких як низька вартість вирощування плівок, можливість виробництва однорідних плівок великої площі, що робить його більш перспективним для промислового використання порівняно з іншими методами.

2. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВИРОЩУВАННЯ ПРИ ОСАДЖЕННІ ПЛІВОК НІО МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ

2.1. Вплив парціального тиску кисню

У статті [17] вирощували тонкі плівки оксиду нікелю шляхом реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі. Плівки були вирощені при різних парціальних тисках кисню. Тиск кисню змінювався від 2×10^{-2} до 10×10^{-2} Па. Зображення скануючої електронної мікроскопії (SEM) цих плівок можемо побачити на рис. 2.1.

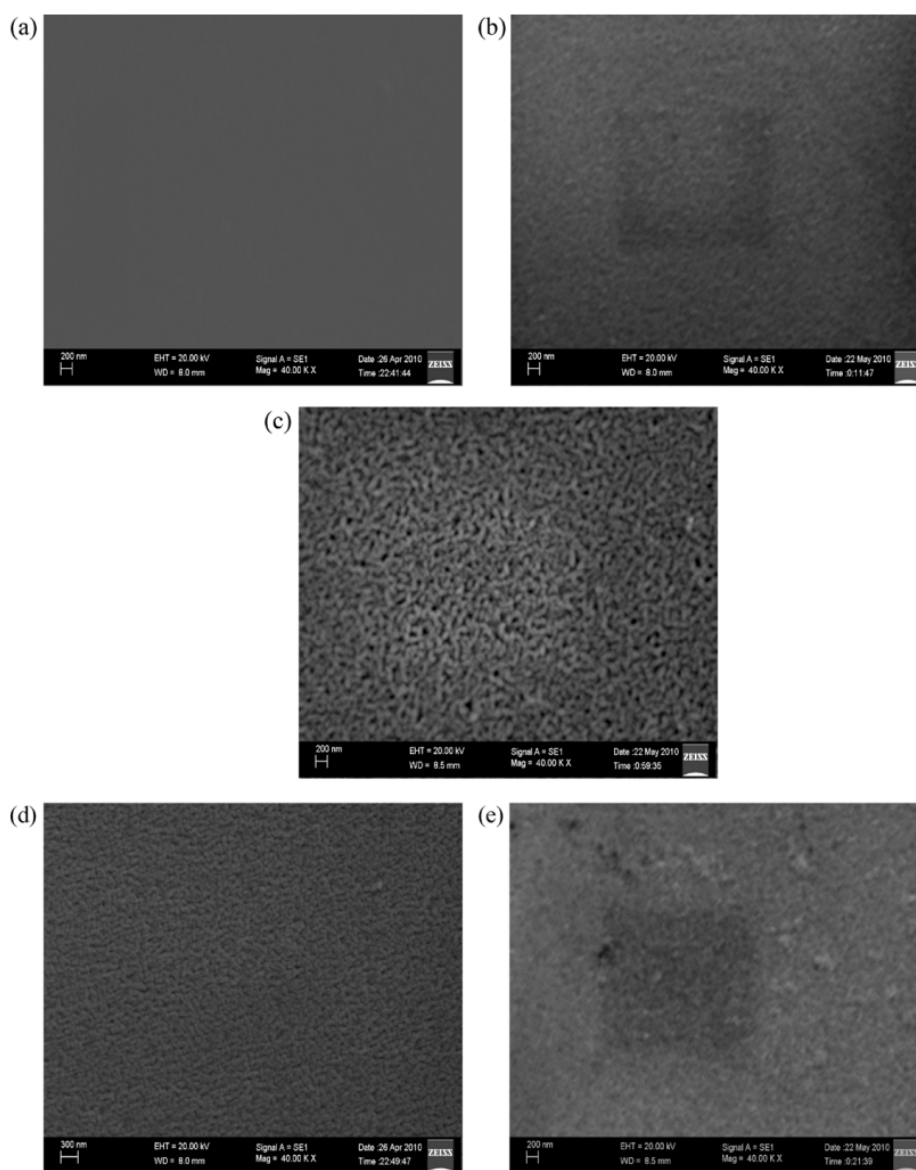


Рис. 2.1 - SEM зображення плівок NiO в залежності від парціального тиску кисню. (a) 2×10^{-2} Па, (b) 4×10^{-2} Па, (c) 6×10^{-2} Па, (d) 8×10^{-2} Па, (e) 10×10^{-2} Па.[17]

На зразку з Рис. 2.1.а, що вирощувався при тиску кисню 2×10^{-2} Па можна побачити дуже гладку і однорідну поверхню. Дрібні однорідні зерна з'являються лише при тиску 6×10^{-2} Па (Рис.2.1 с) і розмір зерен зменшувався за межами цього парціального тиску.

Рентгенівські дифрактограми плівок NiO, сформованих при різних парціальних тисках кисню, показані на рис. 2.2.

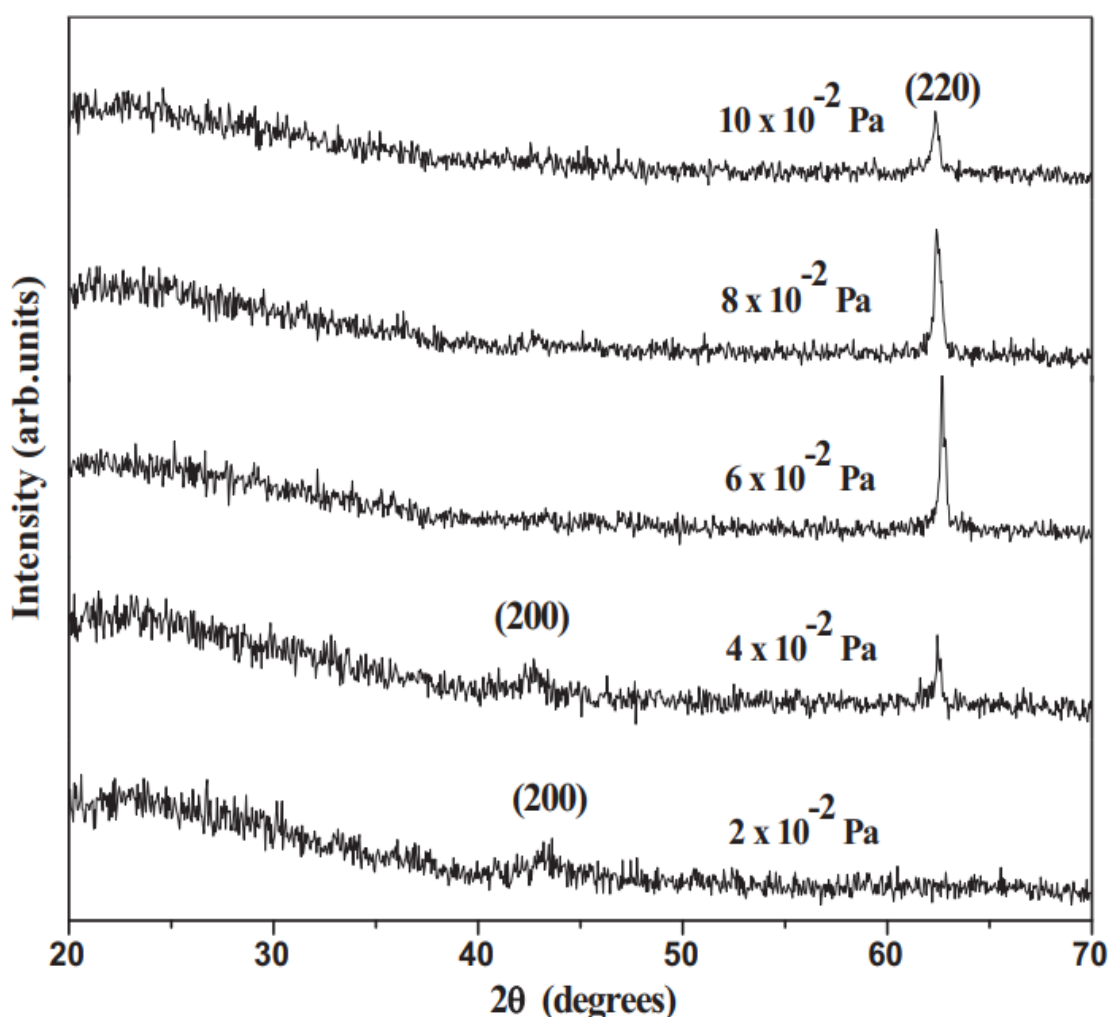


Рис. 2.2 - Рентгенограми плівок NiO при різних парціальних тисках кисню[17]

По Рис.2.2 видно що плівки отримані при парціальному тиску 2×10^{-2} Па демонструють орієнтацію (2 0 0). При збільшенні тиску до 4×10^{-2} Па плівки

почали демонструвати орієнтацію (2 2 0) разом з (2 0 0), при збільшенні тиску кисню до 6×10^{-2} Па збільшилась інтенсивність піку (2 2 0) а пік (2 0 0) повністю зник. За межами парціального тиску кисню 6×10^{-2} Па інтенсивність піку (2 2 0) поступово зменшувалася.

В цій статті припущено, що підвищення інтенсивності піку (2 2 0) зі збільшенням парціального тиску кисню до 6×10^{-2} Па може бути пов'язане зі збільшенням розміру зерен. Це можна побачити порівнюючи рентгеноструктурний аналіз (XRD) і СЕМ.

В статті [18] також досліджували осадження плівок методом реактивного розпилення в залежності від парціального тиску кисню. Осадження плівок NiO методом радіочастотного реактивного розпилення проводилося в атмосфері зі змішаним газом Ar і O₂, який вводили у вакуумну камеру при загальному потоці газу $70 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ (стандартний кубічний сантиметр на хвилину) і підтримували при заданих робочих тисках. Осадження проводили за умов робочого тиску 0,7 Па, потужності розряду 100 Вт і відстані мішень – підкладка 45 мм. Морфологію утворених плівок можна побачити на Рис. 2.3

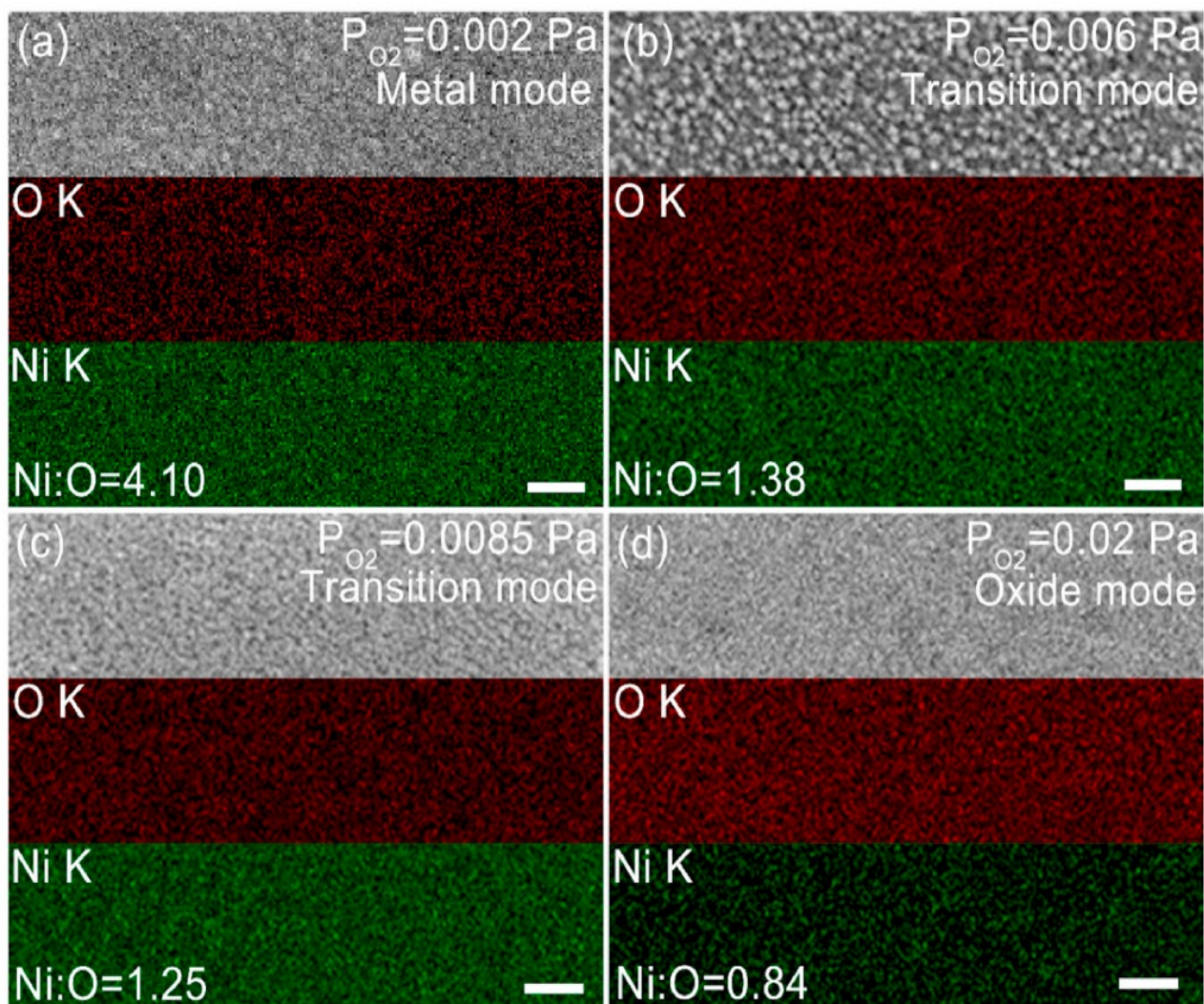


Рис. 2.3 - СЕМ-зображення плівок NiO при різних тисках і відображення елементів за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (анг. EDX) [17]

Кількісний аналіз показав, що співвідношення Ni до O зменшується зі збільшенням P_{O_2} . Як показано на рис. 2.3а, збагачена Ni плівка була отримана в режимі з $P_{O_2} = 0,002$ Па, а співвідношення Ni/O становило 4,1. Після входу в перехідну область (рис. 2.3 b і c) співвідношення Ni/O у плівках NiO різко зменшилося.

Парціальний тиск кисню впливає також і на швидкість осадження. Це можна побачити на Рис 2.4.

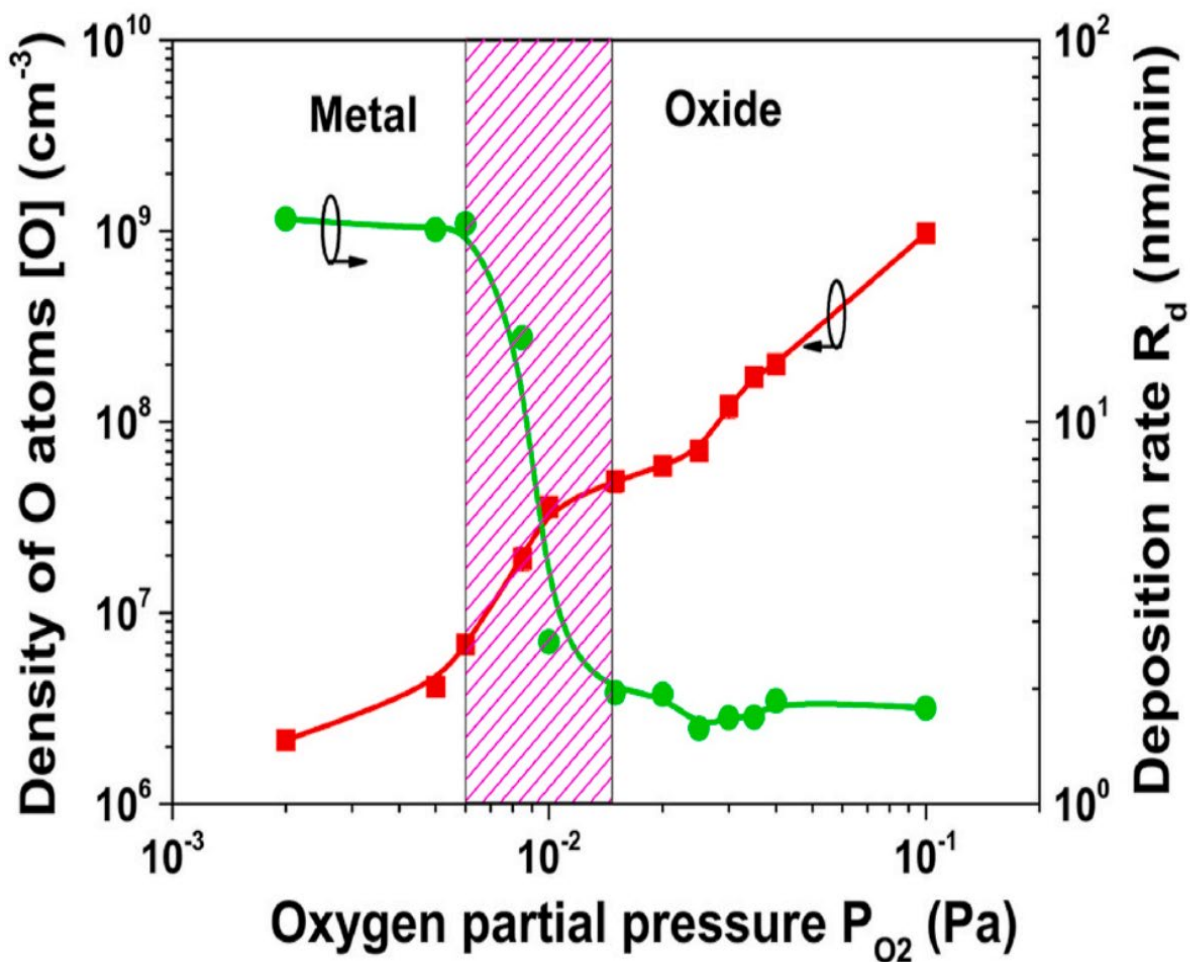


Рис 2.4 - Значення $[O]$ у плазмі та швидкість осадження плівок NiO у вигляді функція від P_{O_2} . [17]

Щоб всебічно зрозуміти вплив значення кисню на ріст плівок NiO, плівки NiO, осаджені при різному P_{O_2} , досліджували за допомогою XRD. Це дослідження можемо побачити на Рис. 2.5.

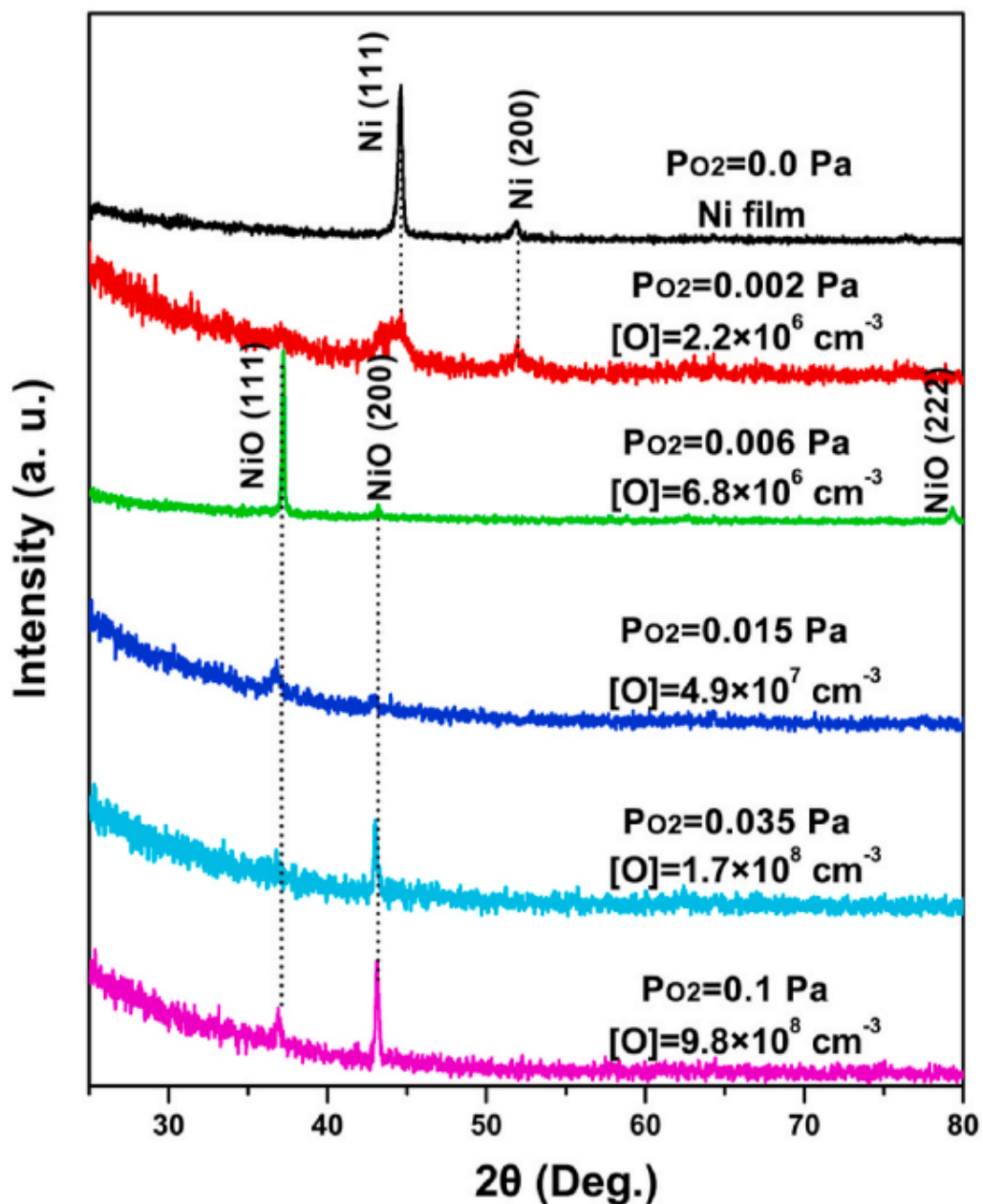


Рис. 2.5 - Рентгенограми плівок при різних парціальних тисках кисню[17]

По Рис. 2.5. можна побачити що металеві плівки були отримані в металевому режимі ($P_{O_2}=0,002$ Па), тоді як при більшому тиску були отримані плівки NiO. Після того, як осадження перейшло у перехідну область ($[O] = 6,8 \times 10^6$ см⁻³), була отримана досить якісна плівка NiO з сильно (1 1 1)-орієнтованим зростанням. Подальше збільшення атомарної густини кисню призвело до

зниження кристалічності плівок NiO до тих пір, поки осадження плівки не здійснювалося в оксидному режимі.

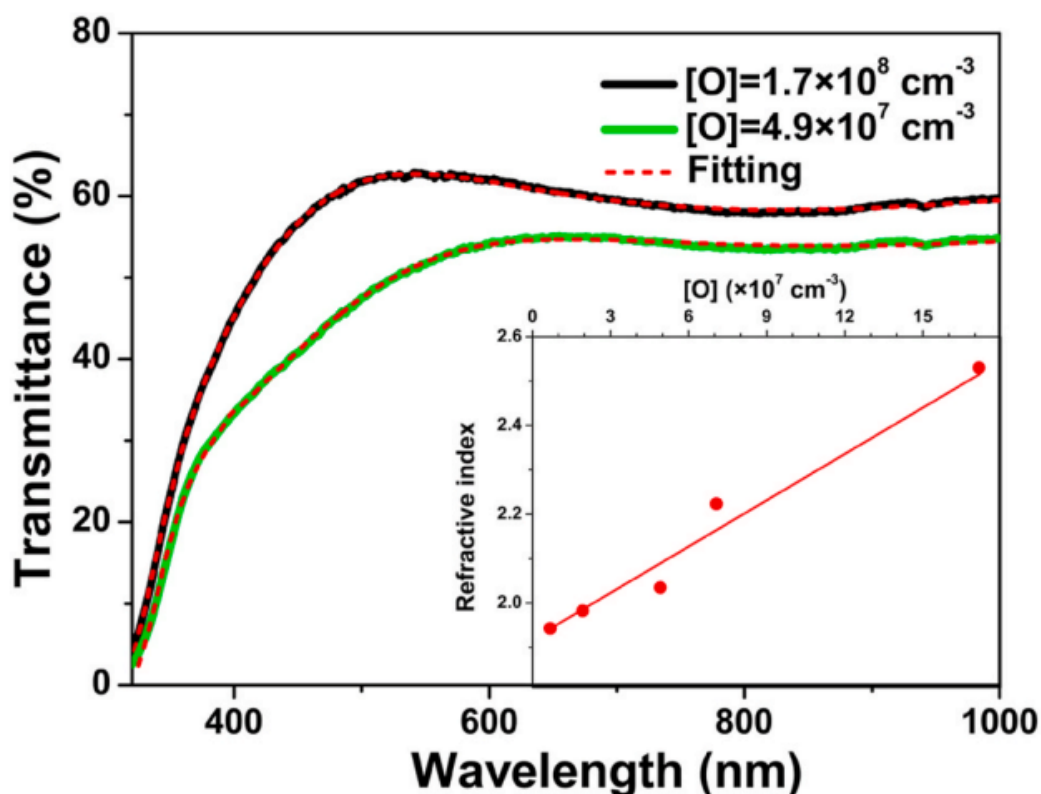


Рис. 2.6 - Спектри пропускання та найкращі підгонки наведених плівок NiO. На вставці показано підігнаний показник заломлення при 633 нм, нанесений на графік як функцію атомарної густини кисню в плазмі[17]

Як у перехідній області, так і в оксидному режимі, нанесені плівки NiO є прозорими, як показано на рис. 2.6. Підбираючи спектри пропускання плівок NiO за допомогою моделі Коші, було виявлено, що атомарна густина кисню впливає на коефіцієнт заломлення (n). Як показано на вставці на рис. 6, значення n , взятє при 633 нм, майже лінійно зростає.

2.2. Вплив швидкості потоку кисню

Дослідники J.D. Hwang та Т.Н. Но в статті [19] досліджували вплив концентрації кисню в потоці на плівки NiO при радіо-частотному магнетронному розпиленні. Потік кисню (O_2) змінювався модуляцією вмісту кисню ($O_2/Ar+O_2$) від 0% до 100%. Товщина плівки NiO підтримувалася на рівні близько 90 нм. Структурні, оптичні та електричні властивості NiO були виміряні за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS).

2.2.1. Вплив на структуру плівки

При проведенні XRD з різним вмістом кисню (Рис 2.7) , чітко видно три кристалічні піки (111), (200) і (220) з атмосферою чистого аргону (0% $-O_2$), що свідчить про те, що плівка NiO полікристалічна і не має переважної орієнтації. На відміну від цього, після введення газоподібного кисню під час осадження плівок NiO XRD показує переважну орієнтацію (200), що вказує на сильну (100)-орієнтовану кристалічну структуру та хорошу якість кристалів.

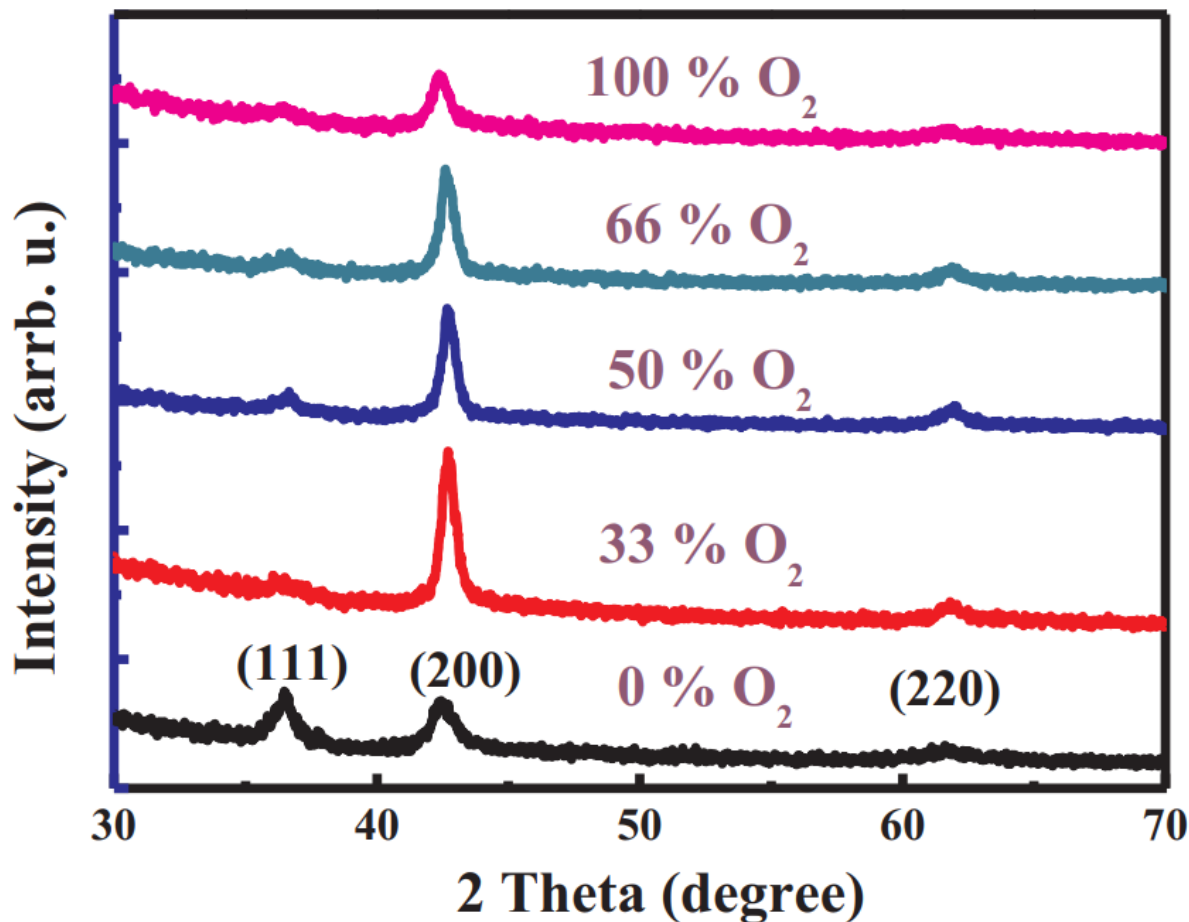


Рис. 2.7 - Рентгенограми плівок NiO, нанесених з різним вмістом кисню [19]

Розмір зерна можна розрахувати за формулою Шеррера:

$$D = \frac{0.94\lambda}{A \cos\theta} \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, A – повна ширина на половині максимуму FWHM(full width at half maximum) піку (200), а θ – кут дифракції Брегга піку (200).

Було виявлено, що плівка NiO, нанесена 0%-O₂, представляє найширшу FWHM, і що сама FWHM різко зменшується при вмісті 33%-O₂. Однак FWHM трохи збільшується зі збільшенням вмісту кисню. Крім того, велике збільшення

FWHM спостерігалось в NiO, нанесеному 100%-O₂. Ці зміни можна спостерігати на рис.2.8.

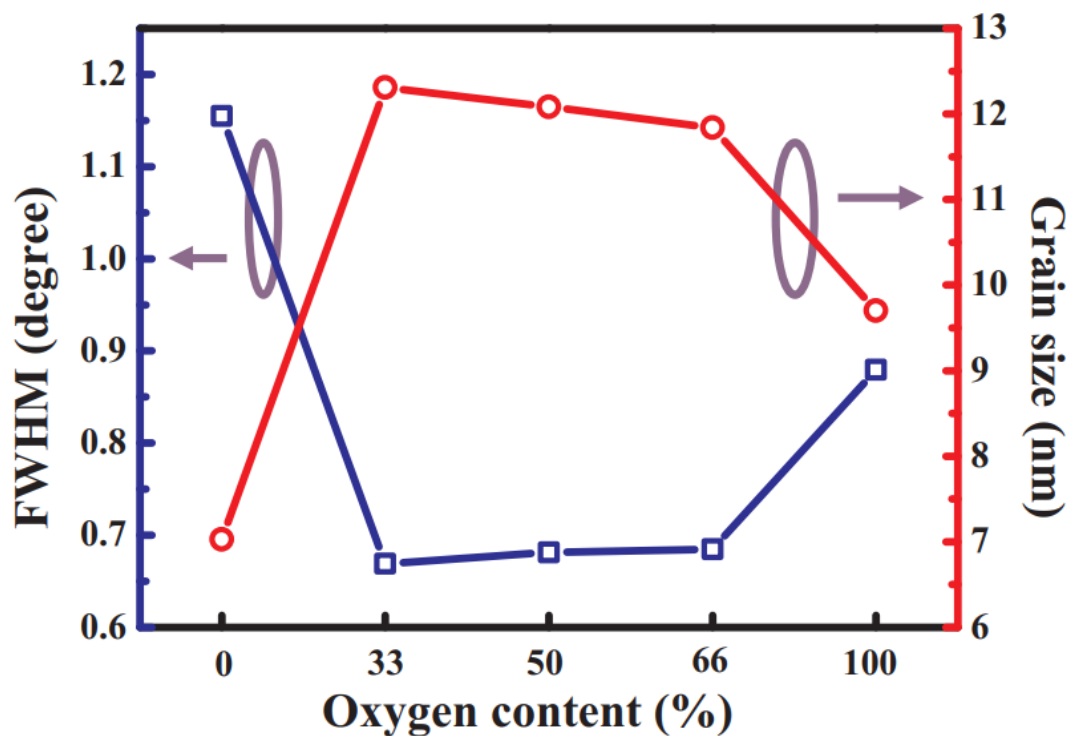


Рис. 2.8 - FWHM піку (200) і розміру зерен плівок як функція від різного вмісту кисню [19]

Така залежність призводить до збільшення розміру зерна плівки NiO приблизно з 7 нм у чистому газі Ar (0%-O₂) до приблизно 12,3 нм із вмістом 33%-O₂.

2.2.2. Вплив на заборонену зону

Плівка NiO, осаджена в чистому газі Ar, має невелику заборонену зону 3,08 еВ. При вмісту 33% O₂ під час осадження плівки NiO плівка демонструє найбільшу заборонену зону 3,18 еВ. Далі зі збільшенням вмісту кисню

зменшується заборонена зона до 3,12 еВ у плівці NiO, нанесеній при 100% O₂ (рис.2.9).

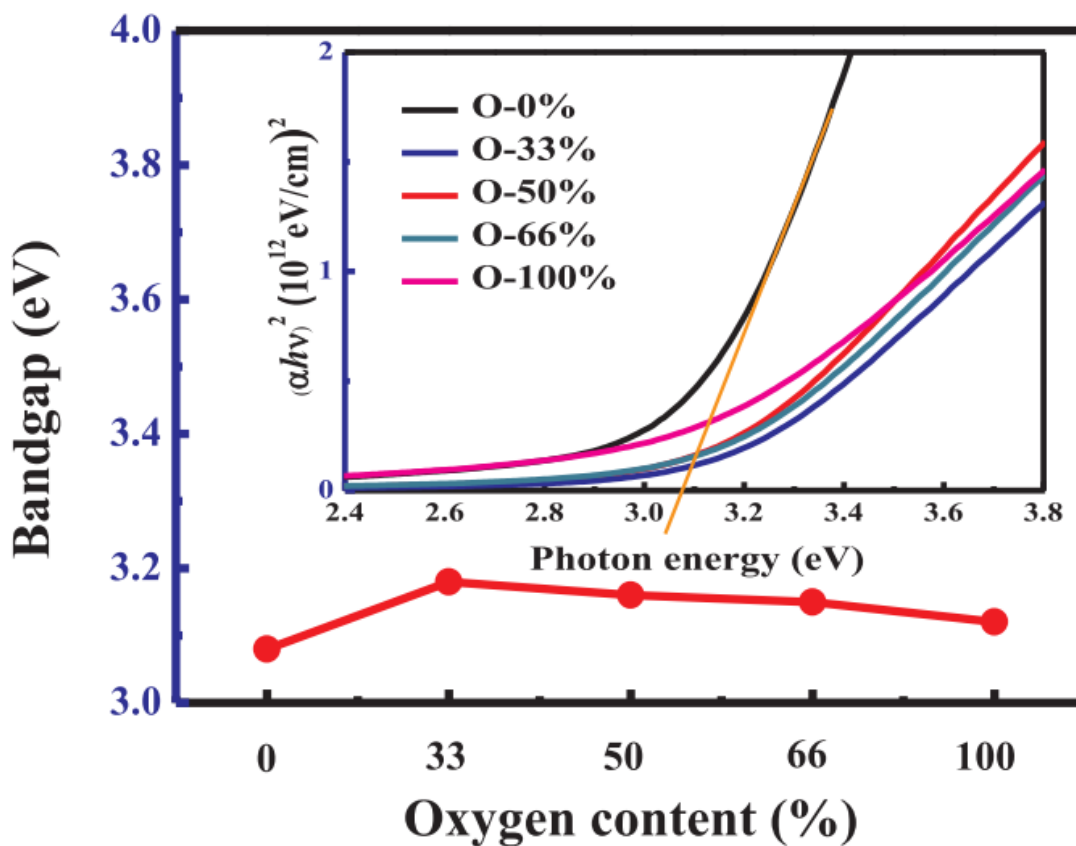


Рис. 2.9 - Ширина забороненої зони плівок NiO як функція різного вмісту кисню.

Вставка це графік залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона[19]

2.2.3. Вплив на оптичне пропускання

Спектри пропускання плівок NiO вирощених при різному вмісті кисню (Рис. 2.10).

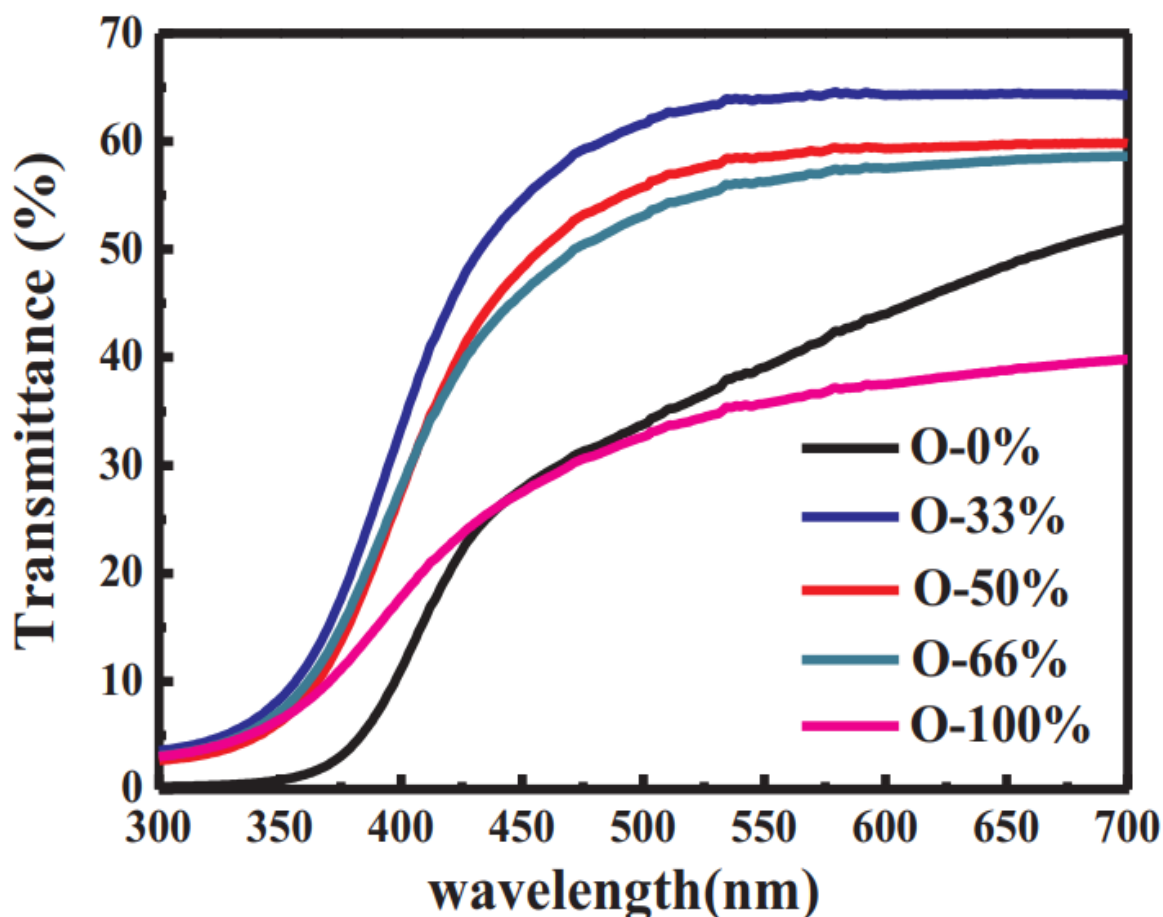


Рис.2.10 - Спектри пропускання плівок NiO, нанесених з різним вмістом кисню[19]

На рис. 2.10 наведено спектри пропускання для плівок NiO, нанесених з різним вмістом кисню. Плівка NiO, нанесена 0%-O₂, має низький коефіцієнт пропускання (< 50%) через випадкову структуру плівки NiO. Навпаки, пропускання здатність перевищує 60% у видимій області (довжина хвилі > 460 nm) для плівки NiO, нанесеної 33%-O₂, оскільки плівка NiO має структуру порядку з (200) переважною орієнтацією, як показано на рис. 2.10. Крім того, зі збільшенням вмісту кисню оптичне пропускання плівок знижується. У результаті, коли вміст кисню збільшується, багатий на кисень NiO_x може викликати більше кисневих інтерстиціальних дефектів, що спричиняє більше розсіювання дефектів і зменшення пропускання.

2.2.4. Вплив на електричні характеристики

Також в статті [20] досліджувався вплив швидкості потоку кисню на характеристики осадженої плівки.

Під час напилення використовували реактивний кисень високої чистоти (99,999%) та інертний аргон (99,999%). Перед осадженням тонких плівок NiO мішень Ni попередньо розпилювали в атмосфері аргону у вакуумній камері протягом 5 хвилин для видалення небажаного забруднення на поверхні мішені. Обидва гази незалежно контролювалися за допомогою контролера масової витрати (Bronkhorst High-Tech, MFC). Потужність розпилення була зафіксована на рівні 50 Вт для нікелевої мішені, а осадження проводилися при постійному тиску 1 Па зі зміною швидкості потоку кисню від 5 до $10 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ (стандартних кубічних сантиметрів на хвилину). Постійну швидкість потоку аргону $27 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ підтримували протягом усього осадження. У цій роботі автори змінювали та контролювали швидкості потоку під час осадження за допомогою контролерів масового потоку, і було проведено оцінку властивостей. Більшість дослідників повідомили швидкості потоку в $\frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$, і є кілька літературних джерел, які показують кисень у відсотках. Перетворення від першого до останнього можна здійснити за допомогою наступного рівняння (2.2)[20]:

$$O_2 \% = \frac{O_2 \text{ потік}}{Ar_{\text{потік}} + O_2 \text{ потік}} \times 100 \quad (2.2)$$

У цій статті автори звернулися до властивостей напилених тонких плівок NiO шляхом зміни швидкості потоку кисню від 5 до $10 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ при постійному аргоні та постійному тиску розпилення. Реакційноздатний газ відіграє життєво важливу роль у формуванні потрібного складу в тонкій плівці оксиду[20].

Електричні дослідження напилених тонких плівок NiO проводили за допомогою приладу для вимірювання ефекту Холла в магнітному полі 0,6 Тл при кімнатній температурі. Такі параметри, як питомий опір, концентрація носіїв, тип провідності та рухливість за Холом, були встановлені з вимірювання. На малюнку 2.10 представлена залежність швидкості потоку кисню ($\frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$) від електричних властивостей нанесених тонких плівок NiO при кімнатній температурі. Збільшення швидкості потоку кисню від 5 до $10 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ призводило до різкого зниження питомого електроопору плівок. Можна побачити, що питомий опір плівки для швидкості потоку кисню $5 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ становить $7,3 \times 10^4 \text{ Ом} \times \text{см}$, а збільшення кисню до $10 \frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$ під час розпилення призвело до питомого опору $\sim 1,4 \times 10^2 \text{ Ом} \times \text{см}$. Спектри XPS підтверджують, що більша швидкість потоку кисню призводить до збільшення іонів Ni⁺³, що призводить до утворення вакансій Ni у плівці NiO, що сприяє зниженню питомого опору. Також спостерігалася зміна порядку величини ($\sim 10^{14}$ до 10^{15} см^{-3}) концентрації носія через збільшення вмісту кисню під час процесу розпилення. Отже, більш того, рухливість носіїв плівок також змінювалася від 0,453 до $20,60 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ як функція парціального тиску кисню. Всі ці зміни показані на рис. 2.11.

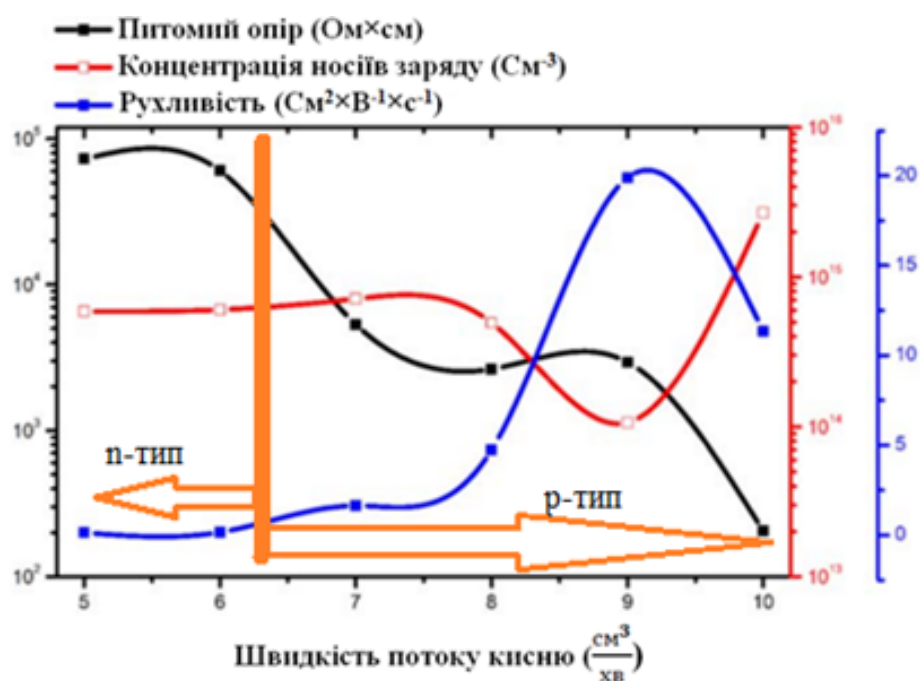


Рис. 2.11 - Електричні властивості плівок NiO в залежності від швидкості потоку кисню [20]

Цікаво, що спостерігалася провідність n-типу, коли плівка NiO осідала при вмісті кисню 5 і 6 $\frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$. Стабільна електропровідність p-типу також спостерігалася для плівок, вирощених при більш високому парціальному тиску кисню від 7 до 10 $\frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$. Іншими словами, автори змогли виростити тонкі плівки NiO p- і n-типу в залежності від швидкості потоку кисню під час осадження. Перетворення типу провідності можна віднести до змін у кристалічній структурі та дефектних станах.

Загалом n-тип провідності плівок NiO пояснюється наявністю вакансій кисню, а p-тип – вакансій нікелю. У таблиці 2.1 наведено електричні параметри, отримані в результаті вимірювання ефекту Холла для напилених тонких плівок NiO, вирощених при різних швидкостях потоку O₂. Збільшення вмісту кисню під час процесу розпилення призвело до різкого зниження питомого електричного опору, що, як вважають, пов'язане зі зменшенням вакансій кисню та вільних електронів. Крім того, рухливість носія безперервно збільшувалася до 19,89 $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ зі збільшенням швидкості потоку кисню, а згодом значення рухливості зменшувалися до 11,33 $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ з подальшим збільшенням швидкості потоку до 9 $\frac{\text{см}^3}{\text{хв}}$. Зменшення рухливості відбувається через втрату колоїдної енергії частинок з киснем під час процесу розпилення [21]. Регульовані електричні властивості тонких плівок NiO зі швидкістю потоку кисню можуть бути пов'язані з точковими дефектами, мікроструктурою та складом [22]. Крім того, зміна електричних властивостей плівок залежить не тільки від парціального тиску кисню, але й від інших параметрів осадження, таких як потужність розпилення, поверхня мішені, тиск розпилення, також відіграють вирішальну роль. Отже, контролюючи ці параметри, можна отримати бажані властивості плівки [23].

Таблиця 2.1 - Зміна електричних властивостей тонких плівок NiO [20]

Швидкість потоку кисню (sccm)	Питомий опір ($\Omega\text{-cm}$)	Концентрація носія (cm^{-3})	Рухливість ($\text{cm}^2\text{*V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Тип провідності
5	$7,3 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{14}$	0,15	n
6	$6,1 \times 10^4$	$6,0 \times 10^{14}$	0,17	n
7	$5,3 \times 10^3$	$7,1 \times 10^{14}$	1,64	p
8	$2,6 \times 10^3$	$4,9 \times 10^{14}$	4,74	p
9	$2,9 \times 10^3$	$1,1 \times 10^{14}$	19,9	p
10	$2,0 \times 10^2$	$2,7 \times 10^{15}$	11,3	p

2.3. Вплив температури підкладки

Зазвичай температура підкладки розглядається як параметр, який незалежно контролює ріст плівки, мало впливає на плазмовий розряд. Однак вимірювання OES (оптико-емісійна спектроскопія) показало, що значення густини атомів кисню [O] також сильно залежать від температури підкладки, особливо у випадку T_{sub} вище $400\text{ }^\circ\text{C}$.

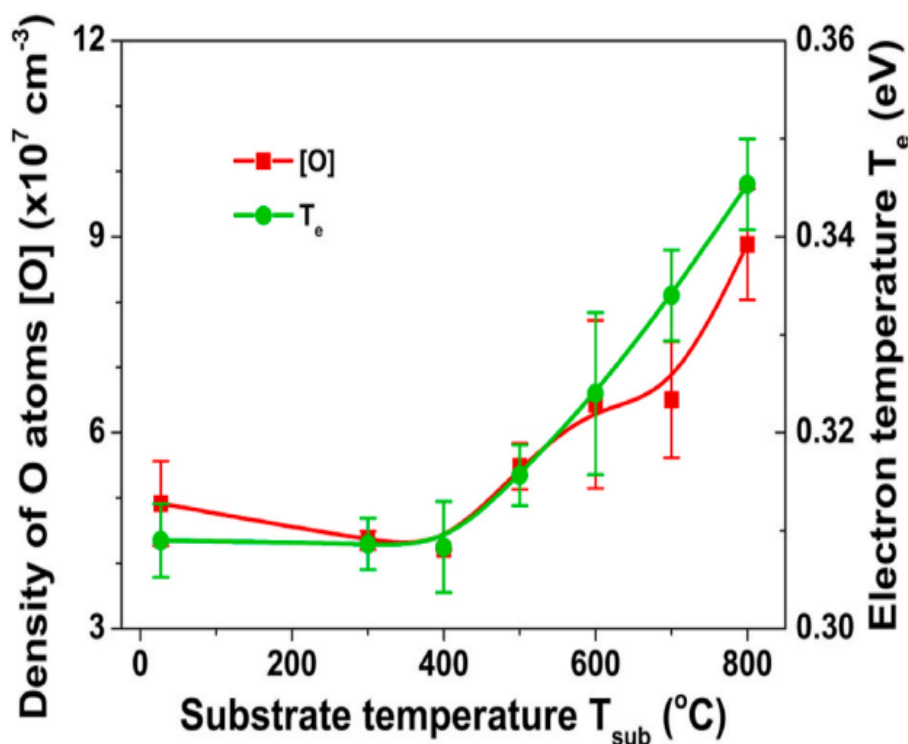


Рис. 2.12 - Значення [O] та температура електронів, нанесені на графік як функція температури підкладки[17]

Як показано на рис. 2.12, значення [O] підтримувалося на майже постійному рівні, нижчому за $4,9 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, доки T_{sub} не досягло 400 °C. В області температур вище 400 °C значення [O] майже лінійно зростає зі збільшенням T_{sub} . Така залежність відбувається через адсорбцію та десорбцію атомів кисню.

При низьких температурах атоми і молекули кисню адсорбуються на поверхні, в тому числі на ділянці поблизу тримача зразка і на внутрішній поверхні вакуумної камери. Коли тримач зразка нагрівається до достатньо високої температури, десорбція форм кисню з поверхні стає домінуючим процесом, що призводить до збільшення значення [O].

2.3. Вплив потужності магнетрона та товщини плівки

В статті [16] було проведено дослідження впливу потужності магнетрону на плівки оксиду нікелю вирощених радіо-частотним магнетронним напиленням. Відстань між підкладкою та мішенню тримали постійною на рівні 7-8 см. Плівки вирощували товщиною 250 нм при різних потужностях магнетрона (170 Вт, 190 Вт, 210 Вт, 230 Вт і 250 Вт). Другий набір плівок був вирощений при потужності магнетрона 210 Вт але при різних товщинах: 150 нм, 200 нм, 250 нм, 300 нм і 350 нм. Для обох груп зразків температура підкладки була 450 °С.

2.3.1. Вплив на морфологію плівок

Морфологію плівок було визначено за допомогою AFM дослідження (рис. 2.13 та рис. 2.14).

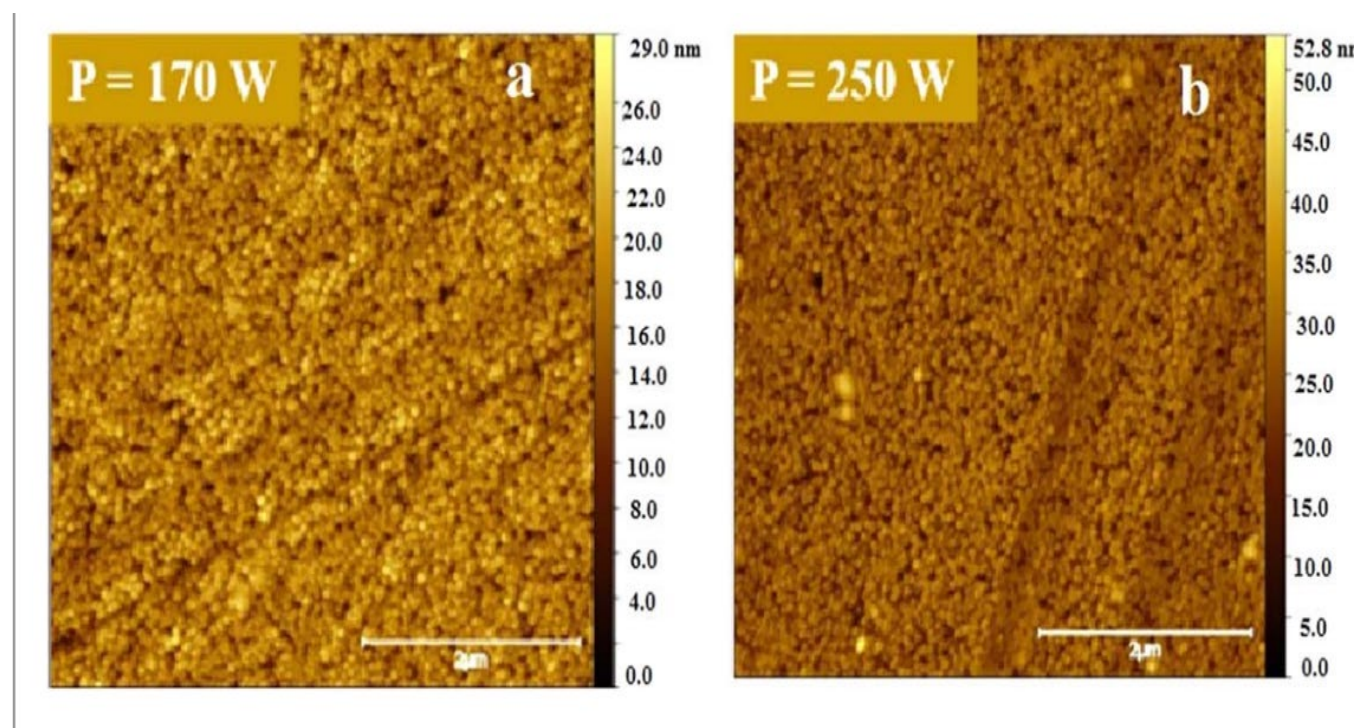


Рис. 2.13 - 2D АСМ -зображення тонких плівок NiO товщиною ($d = 250$ нм) при різних потужностях магнетрона: (a) $P = 170$ Вт і (b) $P = 250$ Вт [16]

Параметри шорсткості поверхонь тонкої NiO плівки при різній потужності магнетрона, товщині ($d = 250$ нм) і різній товщині при потужності магнетрона ($P = 210$ Вт) представлені в таблиці 2.2. Результати з таблиці 2.2 показують, що на параметри шорсткості поверхонь NiO впливають як потужність радіочастотного розпилення так і товщина плівки.

Табл. 2.2 - Параметри шорсткості поверхонь тонких плівок NiO при різних потужностях магнетрона та різної товщини[16]

Тонка плівка NiO ($d = 250$ нм), різні потужності магнетрона	RMS (нм)	R _a (нм)	Тонка плівка NiO ($P=210$ Вт). Різна товщина	RMS (нм)	R _a (нм)
170 Вт	3,10	2,44	150нм	3,35	2,38
190 Вт	1,60	1,27	200нм	5,30	1,25
210 Вт	4,09	3,20	250нм	4,09	3,20
230 Вт	4,20	3,31	300нм	5,43	3,24
250 Вт	4,48	3,51	350нм	8,72	3,06

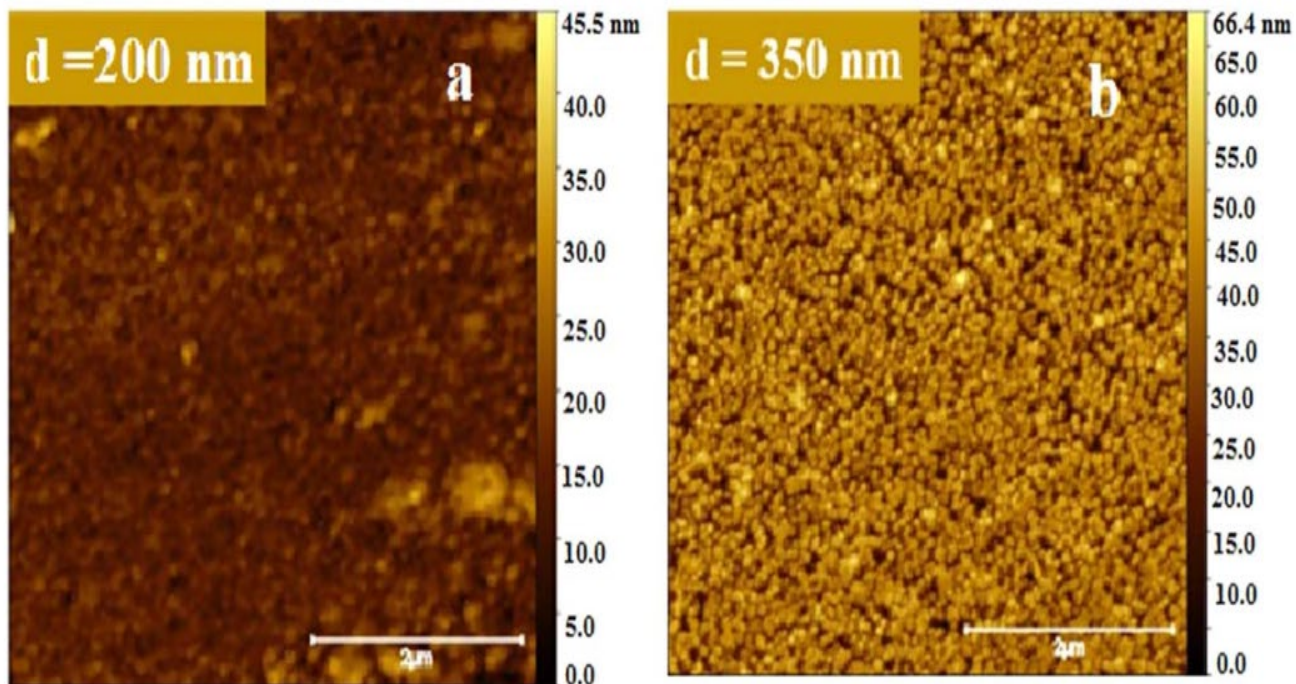


Рис. 2.14 - 2D АСМ -зображення тонких плівок NiO, осаджених при потужності 210 Вт з товщиною: (а) $d=200\text{nm}$ та (б) $d=350\text{nm}$ [16]

2.3.2. Вплив на структуру

Рентгеноструктурний аналіз (англ. XRD) осаджених тонких плівок NiO при різних потужностях розпилення показані на Рис 2.15.

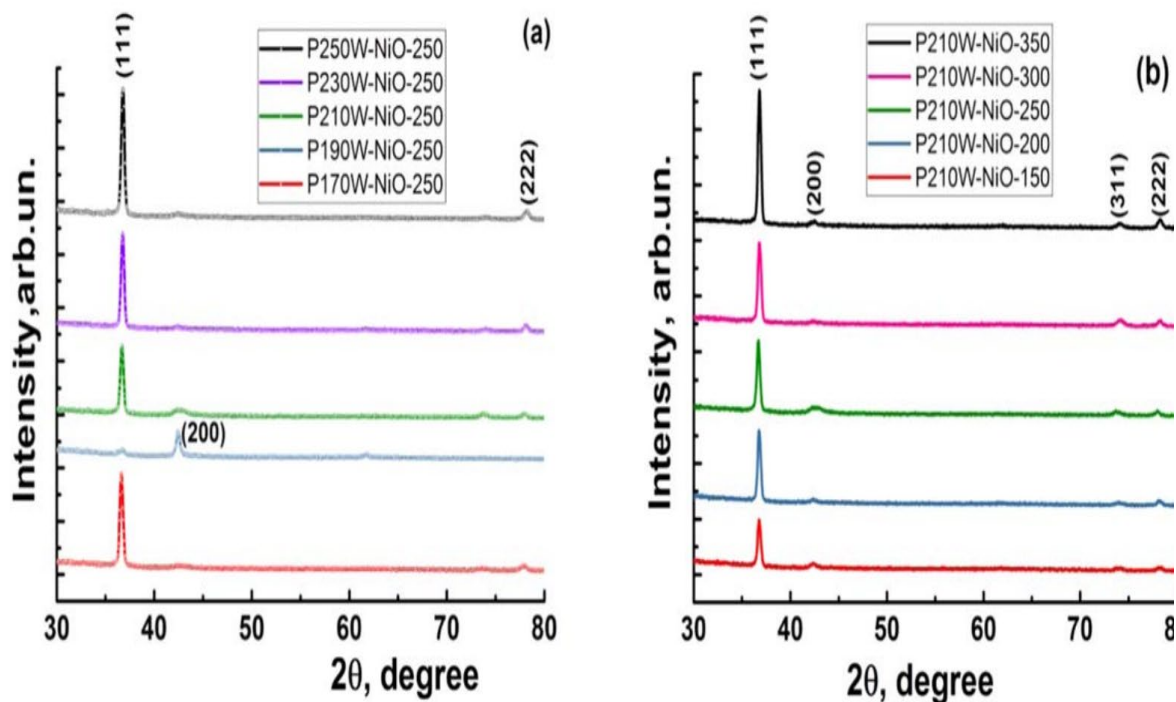


Рис. 2.15 - Рентгенограми плівок NiO товщиною 250 нм при різних потужностях магнетрону (а) та при потужності магнетрона 210 Вт з різною товщиною (б)[16]

Усі рентгенівські піки демонструють невеликий зсув у своєму положенні зі збільшенням потужності радіочастотного розпилення. Результати XRD показують, що всі тонкі плівки NiO мають полікристалічну структуру з відбиттями (111), (200) і (222), що відповідають кубічній ґратці NiO [24,25]. При потужності магнетрону 190 Вт орієнтація змінюється з (111) на (200). Однак при 210 Вт пік (111) з'являється знову, і його інтенсивність зростає з подальшим збільшенням потужності розпилення.

2.3.3. Вплив на спектри оптичного пропускання

Спектри оптичного пропускання тонких плівок NiO з різними потужностями розпилення при товщині 250 нм і при різній товщині (потужність розпилення 210 Вт) показано на Рис 2.16. (а) та (б).

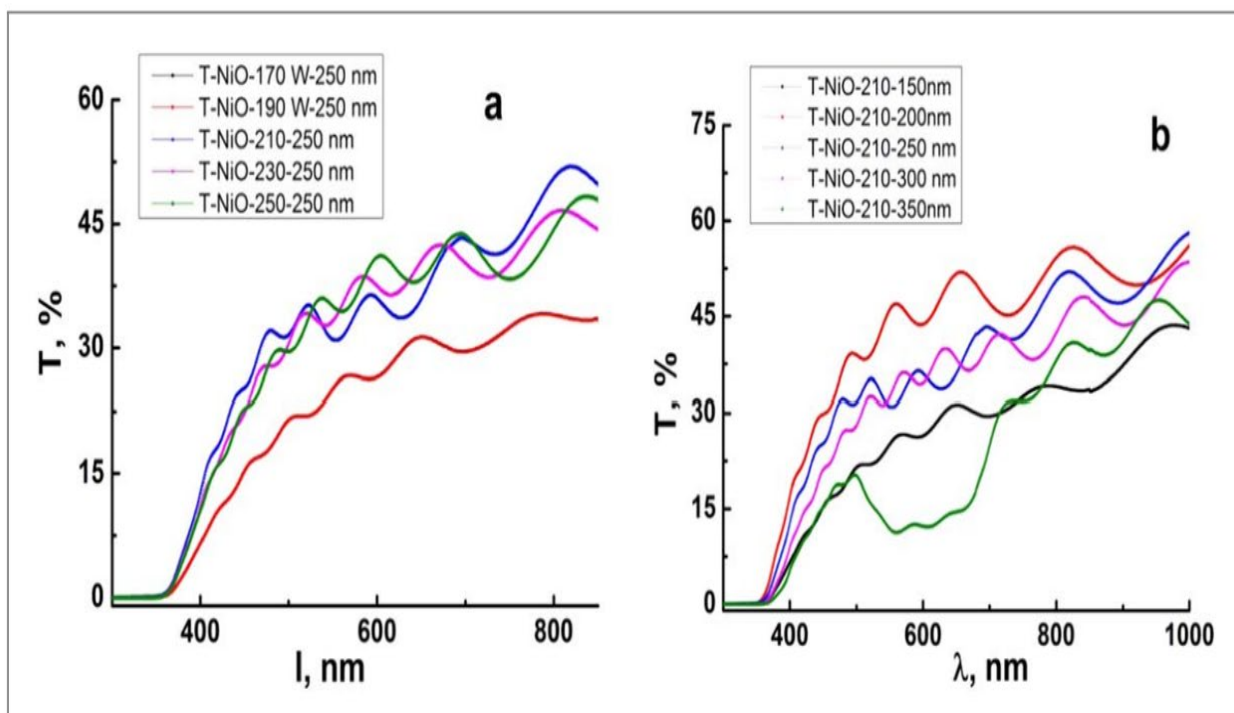


Рис. 2.16 - Спектри пропускання тонких плівок NiO з товщиною 250 нм при різних потужностях магнетрона (а) та при потужності магнетрона 210 Вт з різною товщиною (b)[16]

Зі збільшенням потужності розпилення від 190 Вт до 250 Вт, пропускання плівок збільшується з 20% до 45% у видимій області через поглинання або розсіювання світла. Поглинання світла в основному залежить від товщини плівки, тоді як розсіювання світла пов'язане з дефектами плівки.

Коливання та хвильові візерунки з'явилися на спектрах пропускання через інтерференцію світла, відображеного між інтерфейсами повітря-плівка та плівка-скло, що вказує на низьку шорсткість поверхні плівки та хорошу рівномірність [26].

2.4. Вплив напруги зміщення

У дослідженні [27] тонкі плівки NiO були нанесені за допомогою техніки реактивного магнетронного розпилення постійного струму та досліджено вплив напруги зміщення на структурні, оптичні та електричні властивості.

Тонкі плівки NiO були вирощені на скляних підкладках Corning 7059 за допомогою реактивного магнетронного розпилення постійного струму з саморобної системи кругового планарного магнетронного розпилення. Система розпилення здатна створювати граничний вакуум 5×10^{-4} Па. Тиск у камері розпилення вимірювали за допомогою цифрової комбінації датчиків Пірані та Пеннінга. Як катод магнетрона використовувався круглий плоский магнетрон діаметром 100 мм. Вузол магнетронної мішені був встановлений на верхній частині камери розпилення таким чином, щоб розпилення могло здійснюватися за конфігурацією розпилення вниз. Як джерело живлення для наплення використовувалося джерело живлення постійного струму 1000 В і 1 А. Як мішень для розпилення використовували чистий нікель (99,98%) діаметром 100 мм і товщиною 3 мм. Як газ для розпилення використовувався чистий аргон, а як реактивний газ – кисень. Швидкість потоку як аргону, так і кисню контролювалася індивідуально контролерами масової витрати Tylan. Перед осадженням кожної плівки мішень розпилювали в атмосфері чистого аргону протягом 10 хвилин, щоб видалити оксидний шар, якщо він є на поверхні мішені. Тонкі плівки NiO осаджувалися при різних напругах зміщення підкладки (від 0 до -125 В), зберігаючи інші умови осадження, такі як парціальний тиск кисню, тиск розпилення та потужність розпилення, постійними.

2.4.1. Вплив на структуру плівок

Рентгенівські дифрактограми плівок NiO, осаджених при різних напругах зміщення, показані на рис. 2.17 Кристалічні структури зміщеної та незміщеної

плівки були ідентифіковані як полікристалічні та зберігають структуру NaCl. Незміщена плівка демонструє переважну орієнтацію (2 0 0). Інтенсивність піку (2 0 0) була збільшена та стає гострішою зі збільшенням напруги зміщення до -75 В. Це може бути пов'язано зі збільшенням енергії для атомів/молекул, що збільшує дифузійну рухливість частинок, що призведе до кращої кристалізації плівок[28]. При подальшому збільшенні напруги зміщення до -125 В ширина піку стала ширшою, а інтенсивність піку різко зменшується.

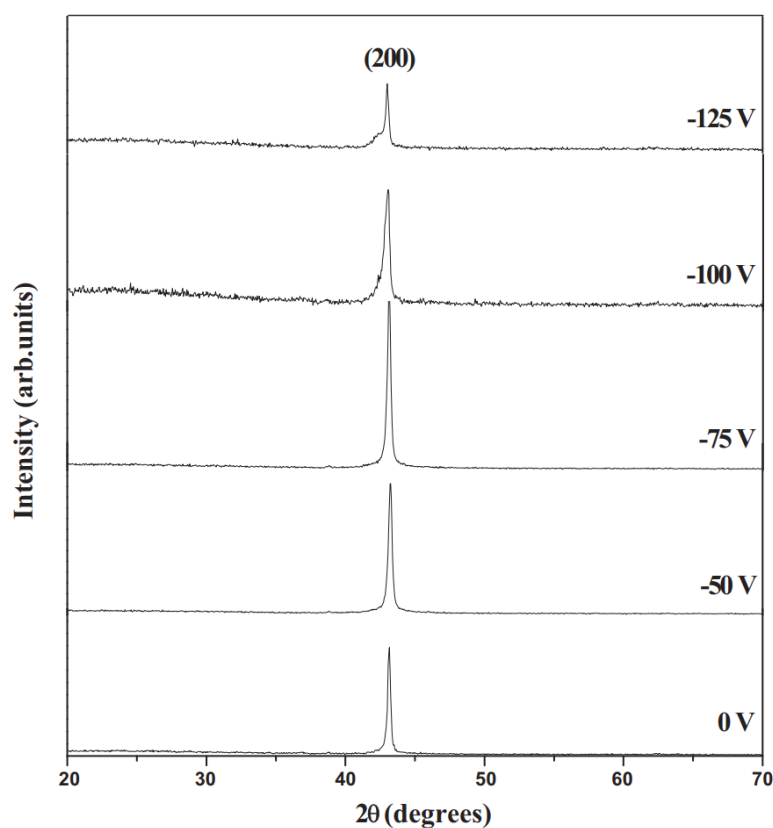


Рис. 2.17 - Рентгенограми плівок NiO, нанесених при різних напругах зміщення підкладки [27]

2.4.2. Вплив на морфологію поверхні

Зображення плівок NiO за допомогою скануючої електронної мікроскопії при різних напругах зміщення підкладки показано на рис. 2.18. Було помічено, що

гладка поверхня плівок спостерігалася до напруги зміщення -50 В, а дрібні зерна з'являлися, коли плівки утворювалися при напруга зміщення підкладки -75 В. Розмір зерен зменшувався, коли плівки осаджувалися за межами цієї напруги зміщення. Для ідентифікації складу осаджених плівок NiO при різних напругах зміщення підкладки використовували енергетичну дисперсійну спектроскопію (EDS). Результати EDS показали, що плівки складаються з нікелю та кисню. Кількісний аналіз тонких плівок NiO, нанесених при різних напругах зміщення підкладки, наведено в таблиці 2.3.

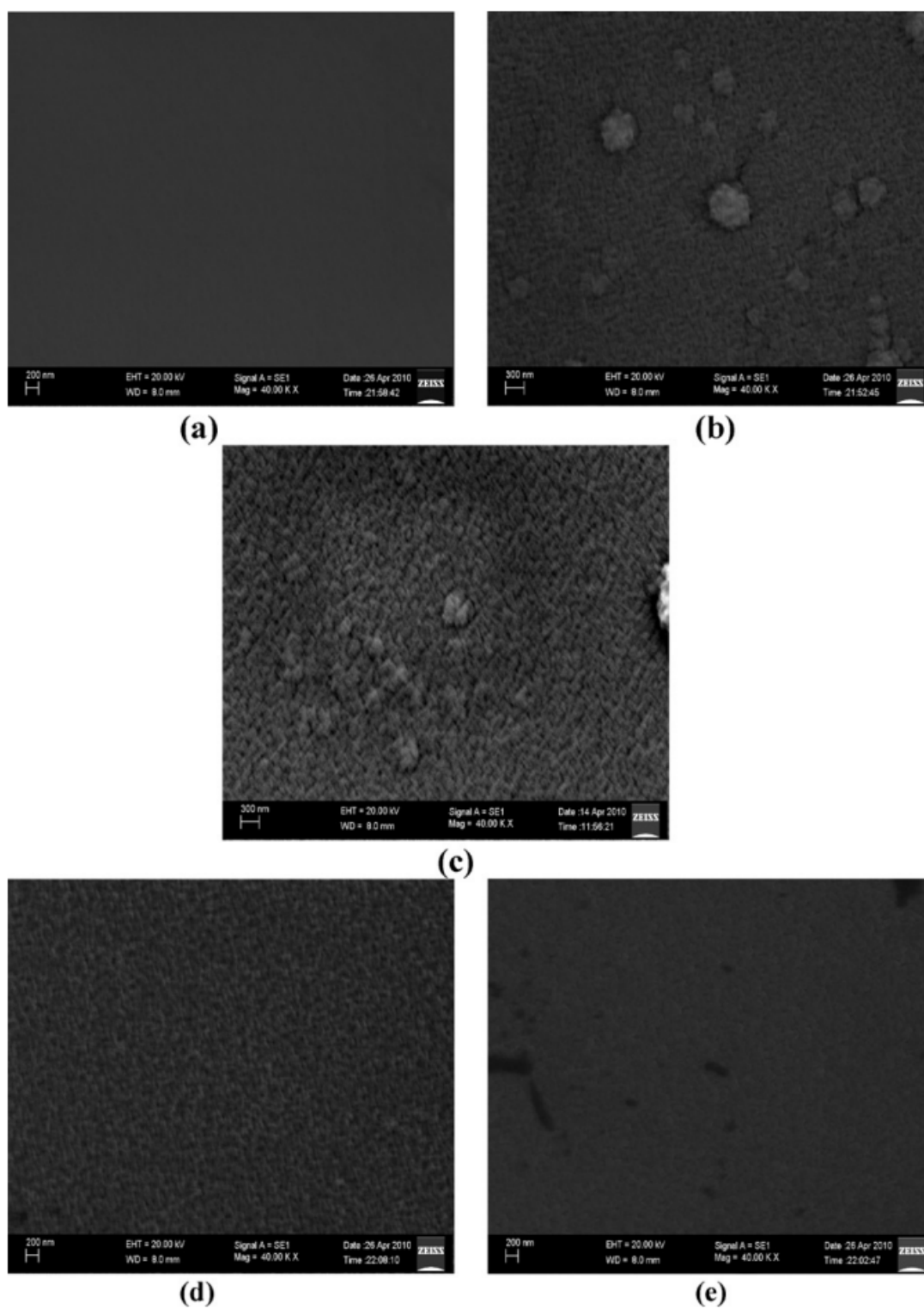


Рис. 2.18 - СЕМ-зображення плівок NiO як функція напруги зміщення підкладки 0 В (a), -50 В (b), -75 В (c), -100 В (d) та -125 В (e)[27]

Таблиця 2.3 - Структурна інформація плівок NiO з реактивним магнетронним розпиленням постійного струму при різних напругах зміщення підкладки[27]

Напруга зміщення підкладки (В)	Орієнтація	Параметр ґратки a (нм)	Розмір зерен (нм)	Напруженість (ГПа)
0	(2 0 0)	0,4191	28	1,1587
-50	(2 0 0)	0,4190	30	1,0781
-75	(2 0 0)	0,4180	43	0,3087
-100	(2 0 0)	0,4201	20	1,9201
-125	(2 0 0)	0,4203	19	2,0729

2.4.3. Вплив на оптичні властивості

На рис. 2.19 показані спектри оптичного пропускання плівок NiO як функція напруги зміщення підкладки. Оптичний коефіцієнт пропускання плівок збільшився від 44 до 55% (при $\lambda = 670$ нм) зі збільшенням напруги зміщення від 0 до -75 В. Подальше збільшення напруги зміщення до -125 В пропускання плівок зменшилося до 31%. Край поглинання був зміщений у бік меншої довжини хвилі зі збільшенням напруги зміщення підкладки до -75 В. Міжвузлові атоми кисню в нестехіометричних плівках NiO, збагачених киснем, призведуть до розсіювання або поглинання падаючого світла, що призводить до зменшення пропускання плівки NiO [29], а також збільшення пропускання плівок пов'язане зі збільшенням розміру зерна плівок. Коефіцієнт оптичного поглинання (α) був розрахований на основі даних оптичного пропускання (T) і відбиття (R) за допомогою співвідношення

$$\alpha = \frac{1}{t} \left(\frac{\ln T}{(1-R)^2} \right) \quad (2.3)$$

де t – товщина плівок.

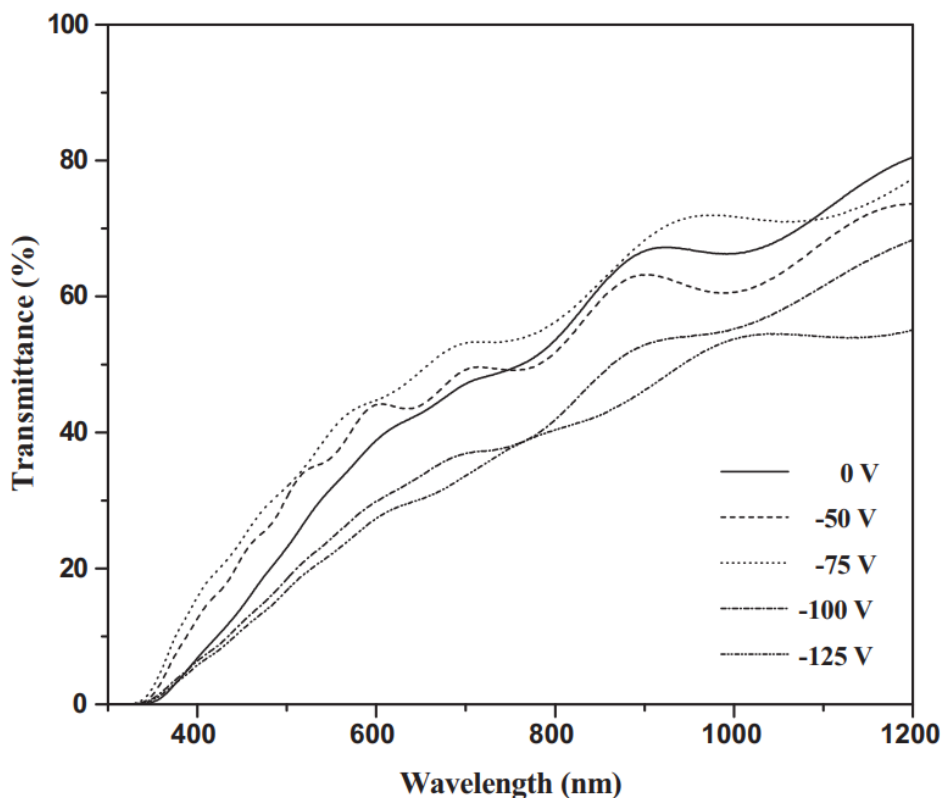


Рис. 2.19 - Спектри оптичного пропускання плівок NiO як функція напруги зміщення підкладки[27]

2.4.4. Вплив на електричні властивості

На електричні властивості плівок сильно впливала напруга зміщення підкладки. На рис. 2.20 показано питомий електричний опір плівок NiO, сформованих при різних напругах зміщення підкладки. Електричні властивості плівок NiO пов'язані з їх структурою, складом і, отже, середовищем осадження. Однак кристалічна плівка NiO з орієнтацією (2 0 0) формується з близьким до стехіометричного співвідношення. Стехіометричний NiO є ізолятором з високим питомим електричним опором ($>10^{13}$ Ом×см) при кімнатній температурі [30]. Плівки показали питомий електричний опір 135,8 Ом×см за незміщених умов. Питомий електричний опір плівок поступово зменшувався до 25,4 Ом×см зі

збільшенням напруги зміщення підкладки до -75 В. Це може бути пов'язано зі збільшенням кристалічності плівок NiO, а також збільшенням співвідношення Ni/O. При подальшому збільшенні напруги зміщення підкладки до -125 В питомий електричний опір плівок зріс до $68,9$ Ом \times см. Збільшення питомого електричного опору при вищих напругах зміщення підкладки може бути пов'язане із захопленням іонів аргону [31], що призводить до надлишку кисню в плівках. Чен і Янг [32] досягли низького питомого електричного опору $14,7$ Ом \times см у плівках NiO з радіочастотним напиленням (2 0 0) з орієнтацією при температурі підкладки 400 °С. Усі плівки показали р-тип провідності. Холлівська рухливість плівок зросла від $1,8$ до $3,3$ см² В⁻¹ с⁻¹ зі збільшенням напруги зміщення підкладки від 0 до -75 В, після чого вона зменшилася до $2,2$ см² В⁻¹ с⁻¹. Концентрація носіїв плівок зросла від $2,6 \times 10^{16}$ до $7,5 \times 10^{16}$ см⁻³ із збільшенням напруги зміщення підкладки від 0 до -75 В, після чого вона зменшилася до $4,1 \times 10^{16}$ см⁻³ при вищих напругах зміщення підкладки. Збільшення холлівської рухливості та концентрації носіїв заряду зі збільшенням напруги зміщення було зумовлено покращенням розміру зерна та вирівнюванням зерен на границях зерен, що мінімізує захоплення та розсіювання носіїв заряду на границях зерен [33]. Зміни рухливості при вищих напругах зміщення підкладки можуть бути наслідком високого питомого опору плівок. Вимірювання ефекту Холла наведено в таблиці 2.4.

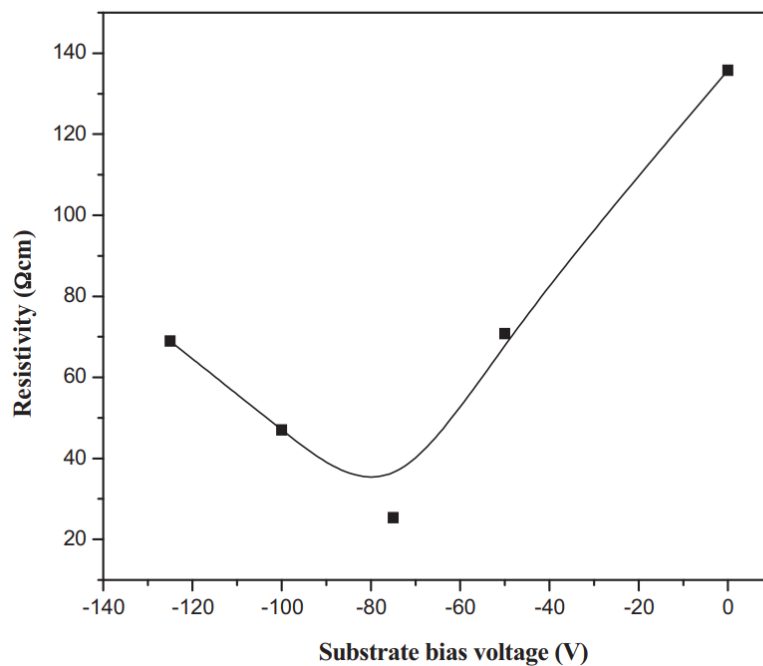


Рис. 2.20 - Зміна питомого електричного опору плівок NiO як функція напруги зміщення підкладки[27]

Таблиця 2.4 - Дані ефекту Холла для плівок NiO з реактивним магнетронним розпиленням постійного струму при різних напругах зміщення підкладки[27]

Напруга зміщення підкладки (В)	Питомий опір (Ом×см)	Концентрація носіїв (см ⁻³)	Рухливість (см ² ×В ⁻¹ ×с ⁻¹)
0	135,8	$2,6 \times 10^{16}$	1,8
-50	70,7	$3,0 \times 10^{16}$	2,9
-75	25,4	$7,5 \times 10^{16}$	3,3
-100	47,1	$5,3 \times 10^{16}$	2,5
-125	68,9	$4,1 \times 10^{16}$	2,2

2.5. Висновки до розділу

Більшість сучасних досліджень показують, що властивості плівок оксиду нікелю, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, залежать від таких параметрів осадження як тиску кисню в камері розпилення, температура підкладки та потужність магнетрона. Ці параметри впливають на спектри пропускання, розмір кристалітів, шорсткість поверхні плівки, тощо.

Видно, що тиск кисню є критичним параметром, який визначає не тільки величину електроопору, а й тип провідності осаджених плівок NiO.

Таким чином, плівки NiO р-типу провідності з питомим електроопором в межах 10^2 - 10^4 Ом×см, концентрацією носіїв 10^{14} - 10^{15} см⁻³ та рухливістю 0,1-20 см²/В/с можуть бути успішно осаджені методом магнетронного розпилення для застосувань в приладах магнітосенсорики, фотовольтаїки, тощо.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Технологія синтезу зразків

Плівки NiO були вирощені в Інституті прикладної фізики НАН України (м. Суми), їх структура та оптичні властивості були досліджені в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ).

Тонкі плівки NiO вирощували на n-Si (111) та скляних підкладках методом пошарового росту [34,35] в магнетронному розпиленні металеві мішені з нікелю чистотою 99,99 % в атмосфері кисню-аргону. Використовувалося вакуумне обладнання VS350 (рис.3.1) з турбомолекулярним насосом і окремими газовими входами. Потужність магнетрона та тиск кисню були в межах 200-250 Вт та 0,3-0,7 Па відповідно, інші технологічні параметри були фіксованими: тиск аргону 1 Па і температура підкладки 250 °С. Пошарове вирощування плівок NiO складається з трьох етапів осадження. Загальний час осадження становив 6 хв. У таблиці 3.1 наведено технологічні параметри виготовлених зразків NiO, позначених літерами від А до D для зручності їх розгляду.

Таблиця 3.1 - Технологічні параметри осадження плівок NiO

Потужність, Вт	Тиск O ₂ , Па	
	0,3	0,7
200	Зразок А	Зразок В
250	Зразок С	Зразок D

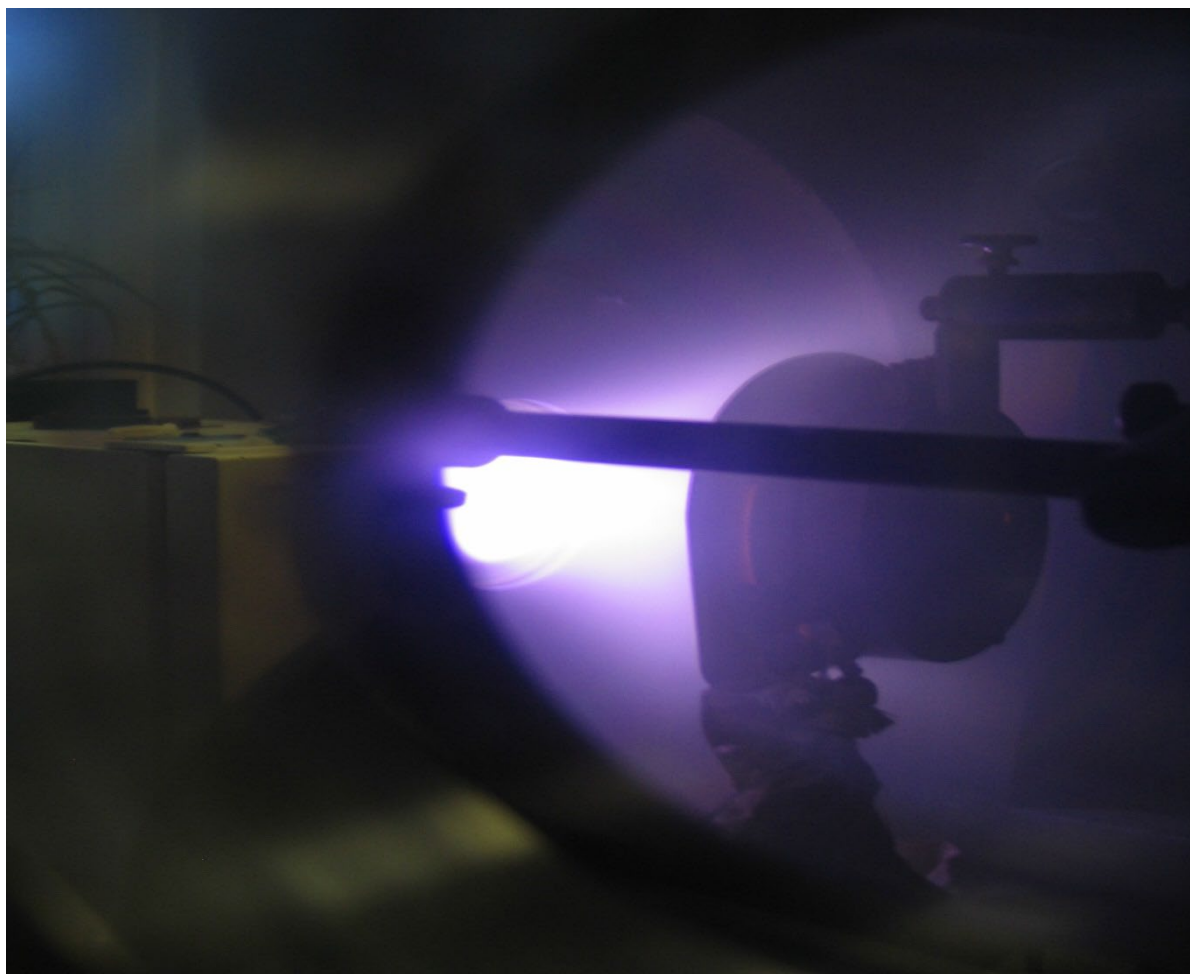


Рис. 3.1 - Фотографія процесу вирощування плівок на вакуумній установці VS350

3.2 Методи дослідження зразків

Кристалічна структура нанесених плівок NiO досліджувалася методом рентгенівської дифракції (XRD) на дифрактометрі ДРОН-3(рис. 3.2) з використанням Cu-K α випромінювання ($\lambda = 0,1542$ нм). Скануючу електронну мікроскопію (SEM) використовували для визначення однорідності плівок і якості розділу плівка/підкладка (ZEISS EVO 50 XVP). Елементний аналіз плівок NiO також проводився за допомогою ZEISS EVO 50 XVP SEM (Рис 3.3) з використанням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), наданої INCA 450 (OXFORD Instruments). Морфологію поверхні нанесених плівок аналізували за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) NanoScope IIIa

Dimension 3000 (Digital Instruments / Bruker, США), який працював у режимі постукування. Вимірювання АСМ проводилися з використанням кремнієвих наконечників з номінальним радіусом вершини наконечника 10 нм.



Рис.3.2 - Дифрактометр ДРОН-3[36]



Рис. 3.3 - Сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 50 XVP[37]

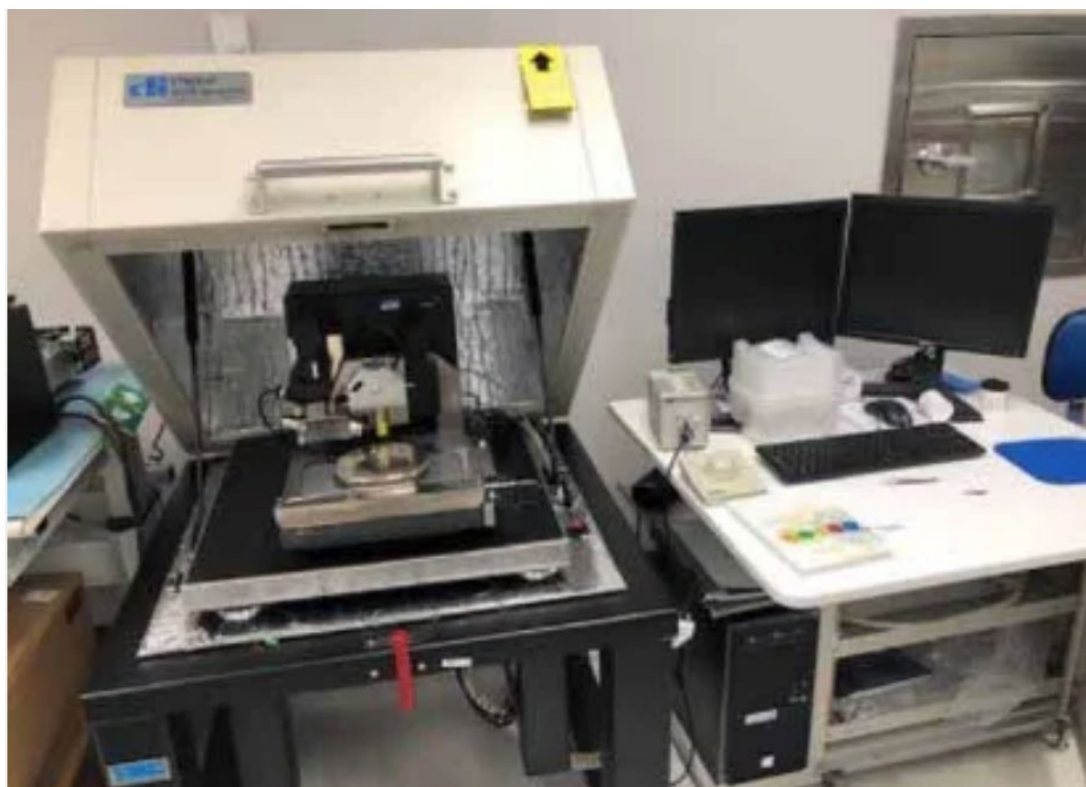


Рис.3.3 - Атомно-силовой микроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000[38]

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

NiO має кубічну ГЦК (Fm-3m) структуру з постійною ґратки $a = 0,4172$ нм. Рентгенограми (рис. 4.1) показують відбиття від площин (111), (200), (220), (311) та (222) кубічного NiO. Таким чином, плівки NiO, нанесені методом МР, були полікристалічними зі структурою кам'яної солі. Проте рентгенограма плівок NiO, розпилених при потужності магнетрона 200 Вт, демонструє чіткий пік, розташований прямо до відбиття NiO (200) з положенням $44,3^\circ$. Цей пік також присутній для зразка D як виступ більш помітного (200) рефлексу, розширюючи значення FWHM до $1,2^\circ$ порівняно зі зразком C, де FWHM дорівнює $0,8^\circ$. Пік може стосуватися відбиття металеві фази Ni (111) ($44,8^\circ$), але іншого відбиття Ni (200) при $52,0^\circ$ не спостерігається на рентгенограмі XRD. Крім того, часу напилення та вмісту кисню в камері було достатньо для окислення металеві фази Ni у робочому газі. Отже, ми вважаємо, що він належить до іншої фази оксиду нікелю. Відповідно до файлу PDF 85-1977, спостережуваний пік міг належати (104) відбиттю ромбоєдричної структури NiO₂. Крім того, наявність такої додаткової фази може значно збільшити інтенсивність відбиття NiO (111), оскільки положення цього піку (розташованого при $37,11^\circ$) збігається з відбиттям (101) NiO₂. До слова, інтенсивність відбиття (111) для зразка C (прозора фаза NiO) значно нижча порівняно з іншими зразками. Коли потужність розпилення збільшується від 200 Вт до 250 Вт, фаза NiO₂ зникає, а відбиття (200) NiO стає помітним (рис. 4.1). Можна зробити висновок, що утворення фази NiO₂ у плівках NiO є більш сприятливим при підвищенні парціального тиску кисню та зменшенні потужності магнетрона. Поява фази NiO₂ пригнічує ріст кристалітів NiO з орієнтацією (200).

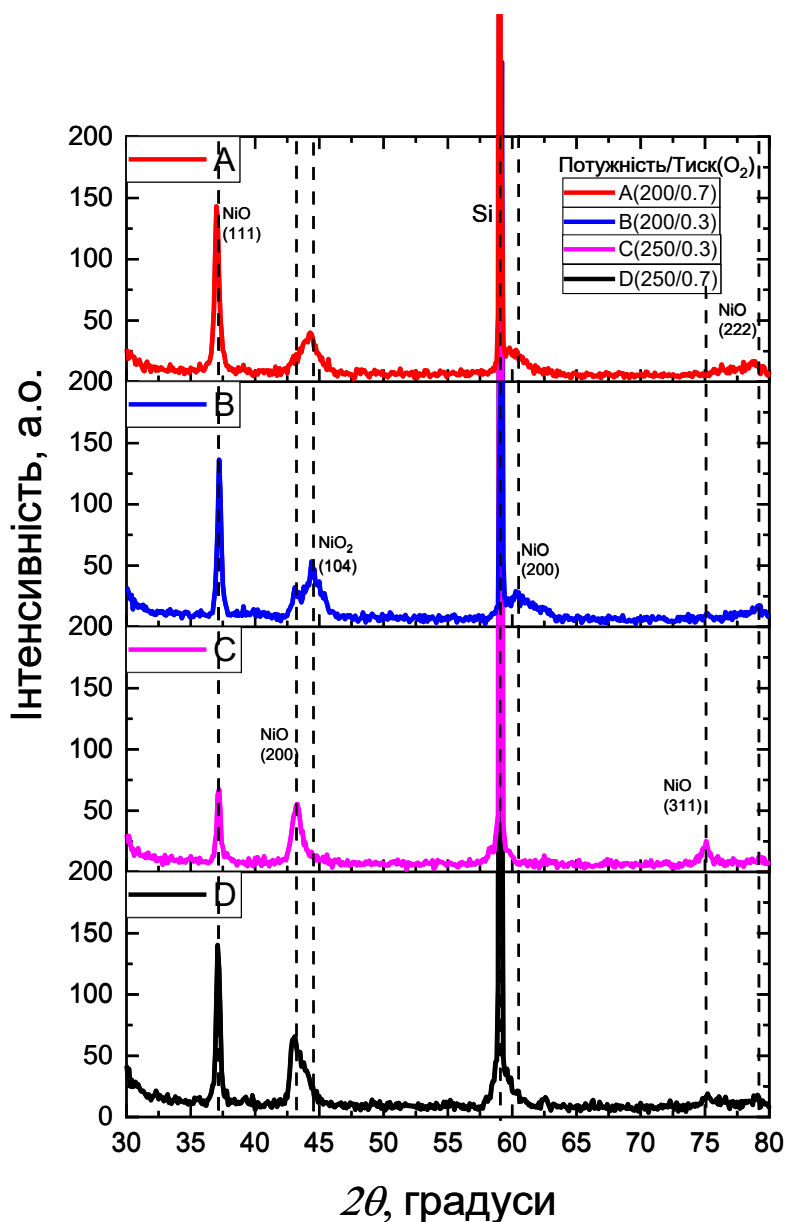


Рис. 4.1 - Рентгенограми плівок NiO, вирощених на Si (111) підкладках при різних потужностях магнетрона та тиску кисню (зразки А-Д)

Параметр ґратки a для кубічної структури NiO можна розрахувати за даними XRD за допомогою стандартного виразу:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}, \quad (4.1)$$

де d_{hkl} — міжплощинна відстань між сусідніми площинами в наборі $(h k l)$, a — параметр решітки, h , k і l — індекси площин. Константи ґратки a , розраховані на основі піку (111), є більшими за еталонне значення для монокристала NiO.

Мінімальне спотворення кристалічної ґратки спостерігалось для зразка А (0,29 %), а максимальне (0,81 %) - для зразка В. Збільшення постійної ґратки може бути пов'язане з утворенням більшої кількості точкових дефектів та/чи появою додаткової фази NiO₂. Напруження, що розвивається в плівках, розраховували за даними рентгенівської дифракції відповідно до наступного співвідношення [39]

$$\sigma = -\frac{E}{2\nu} \left(\frac{a-a_0}{a_0} \right), \quad (3.2)$$

де E – модуль Юнга NiO (200 ГПа), a і a_0 – параметри ґратки плівки та об'ємного матеріалу відповідно, а ν – коефіцієнт Пуассона (0,31). Напруга, що виникла в плівках, була в діапазоні від -0,9 до -2,6 ГПа. Дані XRD та розрахункові значення постійних ґратки та напружень плівки підсумовані в таблиці 4.2

Таблиця 4.2 - Дані XRD і параметри решітки для нанесених плівок NiO

Зразок	Відбиття	2 Θ , градуси	Міжплощинні відстані d, нм	Стала ґратки a, нм	$\frac{a-a_0}{a_0}$, %	Напруженість, ГПа
Зразок А	111	37,20	0,2416	0,4184	0,29	-0,93
Зразок В	111	37,00	0,2428	0,4204	0,81	-2,62
Зразок С	111	37,16	0,2418	0,4188	0,39	-1,27
Зразок D	111	37,10	0,2422	0,4195	0,55	-1,77

СЕМ зображення, показане на рис. 4.2, демонструє однорідність багатошарової плівки NiO. Він також показує стовпчастий ріст плівок NiO. Дефекти, такі як тріщини та пори, які могли бути спричинені перериванням під час осадження плівок NiO, не спостерігалися в поперечному перерізі. Якість інтерфейсу між Si та NiO також хороша. Поверхня плівки рівна.

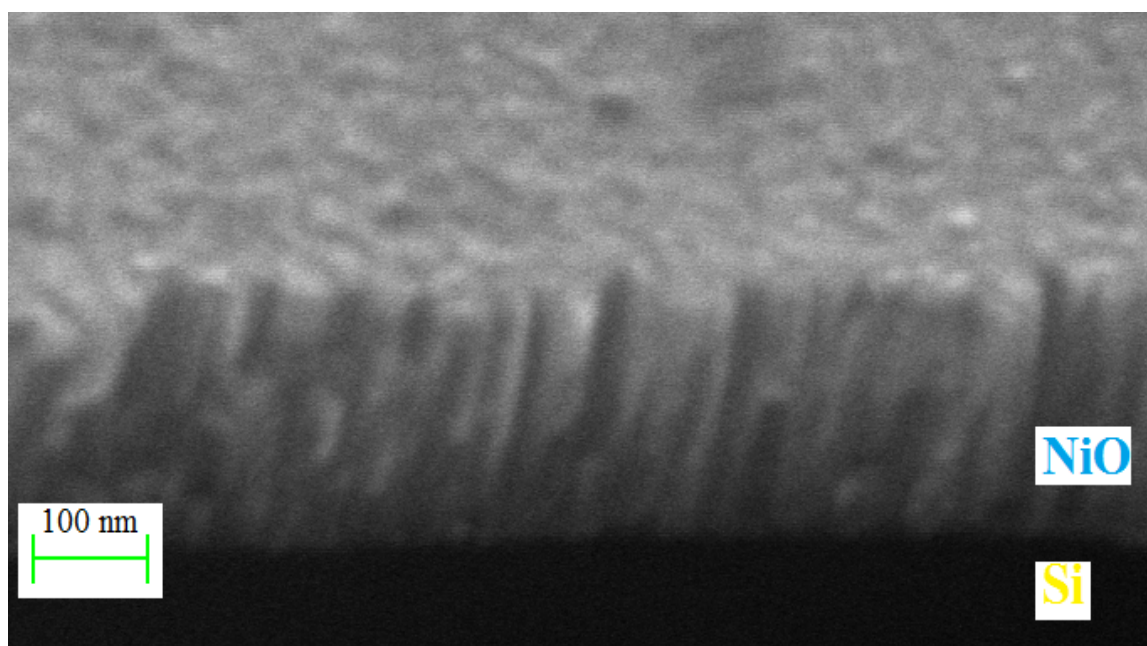


Рис. 4.2 - СЕМ зображення плівки NiO, вирощеної на Si підкладці

На рис. 4.3 показано типовий спектр EDX для плівок NiO, нанесених на Si-підкладку. Пік при 518,0 eV відповідає O-K α [40]. Пік, пов'язаний з Si, також спостерігається через малу товщину плівок. Ніяких піків домішок не виявлено. Вимірювання EDX підтвердили, що зразки плівок NiO не містять інших елементів, крім нікелю та кисню. Незначна кількість знайденого вуглецю, очевидно, є результатом забруднення камери через роботу масляного насосу.

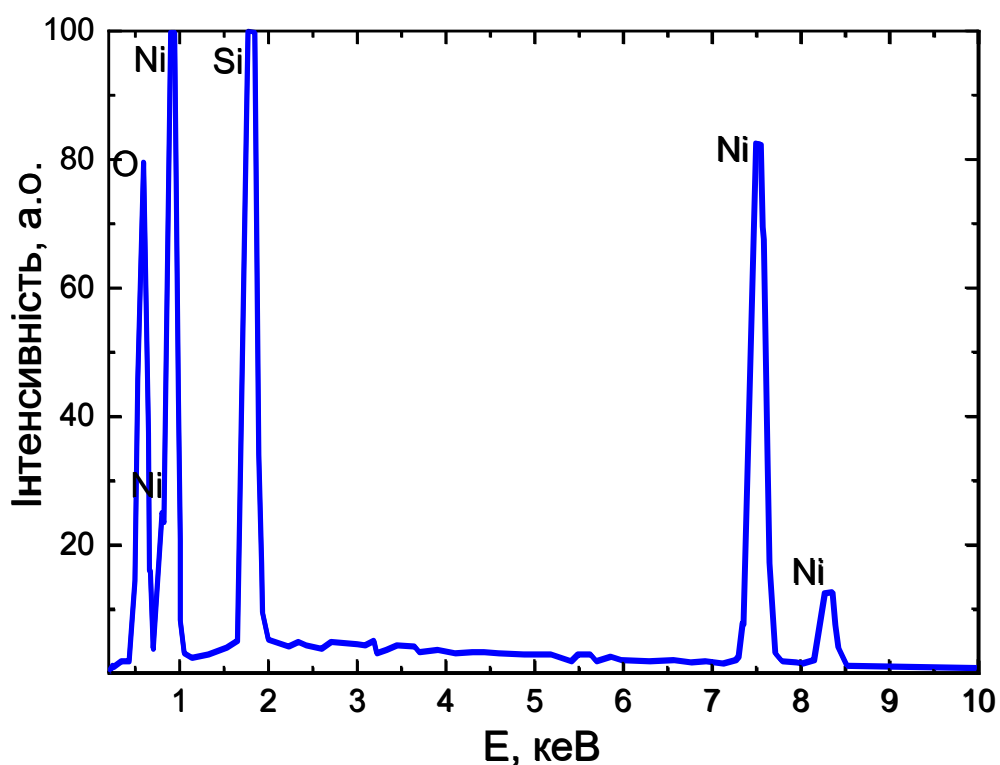


Рис. 4.3 - Типовий спектр EDX плівки NiO, нанесеної на підкладку Si

На рис.4.4 показано тривимірні АСМ-зображення морфології поверхні для нанесених плівок NiO (зразки А-D). Поверхні складаються з щільно упакованих зерен нанометрового масштабу майже однакового розміру, а також деяких великих випадкових горбів неправильної форми. Бічні розміри зерен, швидше за все, визначаються потужністю магнетрона, тоді як середньоквадратична шорсткість (RMS) залежить від тиску кисню, який використовується під час розпилення плівок NiO, як зазначено в таблиці 3.3.

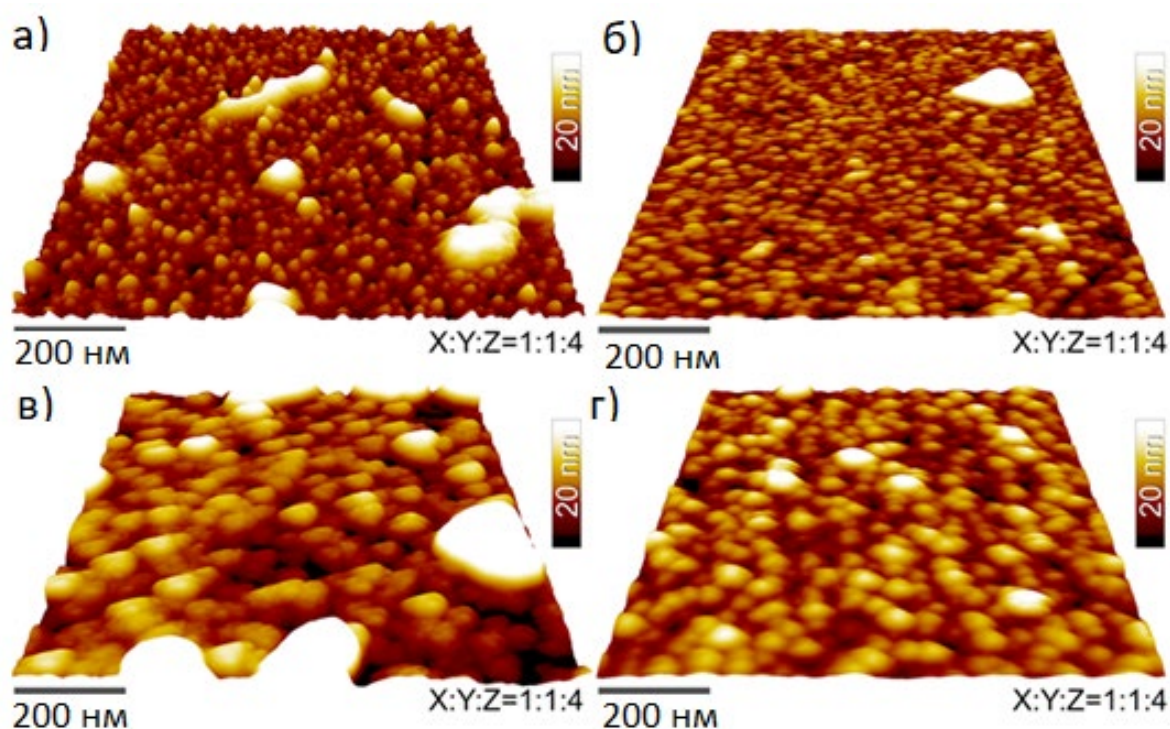


Рис. 4.4 - 3D АСМ-зображення плівок NiO як функція тиску кисню та потужності магнетрона: (а) 0,3 Па та 200 Вт, (б) 0,7 Па та 200 Вт, (в) 0,3 Па та 250 Вт та (г) 0,7 Па і 250 Вт

Таблиця 4.3 - Розміри зерен (D) і середньоквадратична шорсткість (RMS) плівок NiO в залежності від тиску кисню і потужності магнетрона

Зразок	Потужність магнетрону, Вт	Тиск кисню, Па	Розмір зерна D, нм	Шорсткість RMS, нм
Зразок А	200	0,3	16	3,1
Зразок В	200	0,7	18	1,3
Зразок С	250	0,3	43	4,0
Зразок D	250	0,7	39	1,9

АСМ вимірювання показали, що розмір зерен і шорсткість поверхні полікристалічних плівок NiO змінювалися в діапазоні 16-43 нм і 1,3-4,0 нм відповідно (див. рис. 4.4, табл. 4.2). Дані АСМ свідчать про збільшення розміру

зерна зі збільшенням потужності магнетрона та зменшення середньоквадратичного значення зі збільшенням парціального тиску кисню.

Спектри оптичного пропускання, а також спектри поглинання в координатах Таука осаджених плівок NiO показані на рис. 4.5. Для прямого переходу оптична заборонена зона (E_g) може бути отримана за допомогою співвідношення Таука:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (3.3)$$

де α – коефіцієнт поглинання, A – константа, а $h\nu$ – енергія фотона. Ширина забороненої зони, отримана шляхом екстраполяції прямолінійної частини графіків $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ до осі x , зображена на вставках рис. 4.5,б. Середній коефіцієнт пропускання нанесених плівок NiO становив 43-53 % в діапазоні довжин хвиль 400-800 нм, а ширина забороненої зони змінювалася від 3,27 до 3,37 еВ. Шляхом аналізу зміни ширини забороненої зони в залежності від тиску кисню в камері осадження та потужності магнетрону, та порівнянням зі змінами структури плівок, встановлено, що збільшення потужності магнетрону з 200 до 250 Вт дозволяє вирощувати однофазні плівки NiO більшої товщини. Збільшення кисню в камері осадження з 0,3 Па до 0,7 Па приводить до збільшення оптичної ширини забороненої зони, що, вочевидь, є ознакою покращення співвідношення іонів нікелю до цинку в ґратці оксиду. Потрібні більш детальні подальші дослідження для встановлення оптимальних параметрів вирощування структурно досконалих плівок оксиду нікелю, вирощених методом пошарового росту в магнетронному розпиленні.

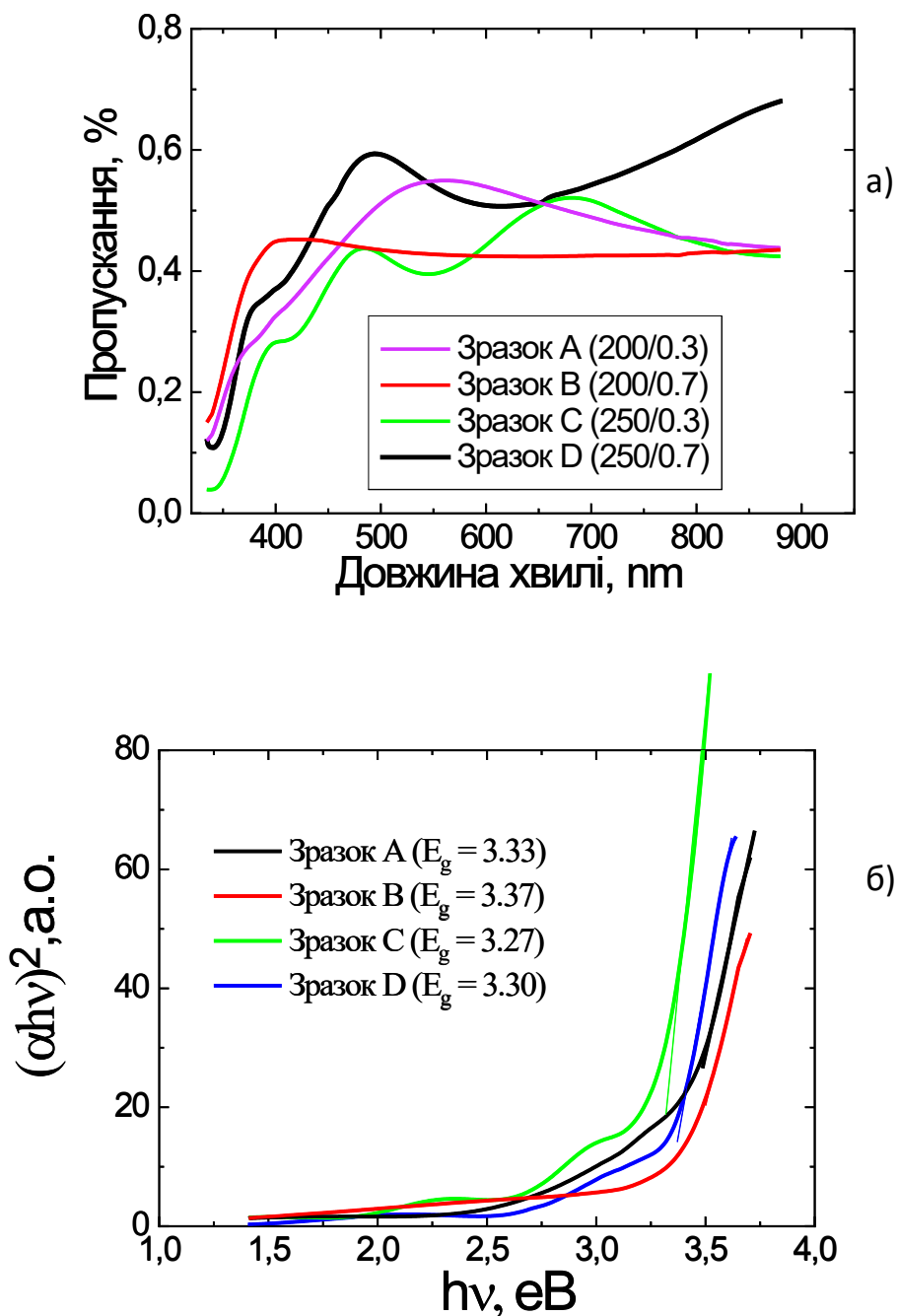


Рис. 4.5 - Спектри оптичного пропускання (а) і поглинання в координатах Тауса (б) нанесених плівок NiO

На рис. 4.6 показано рентгенограми зразка А щойно вирощеного та досліджену через один місяць. Ця картина говорить нам, що нестабільна фаза NiO₂ з часом перетворюється на фазу NiO.

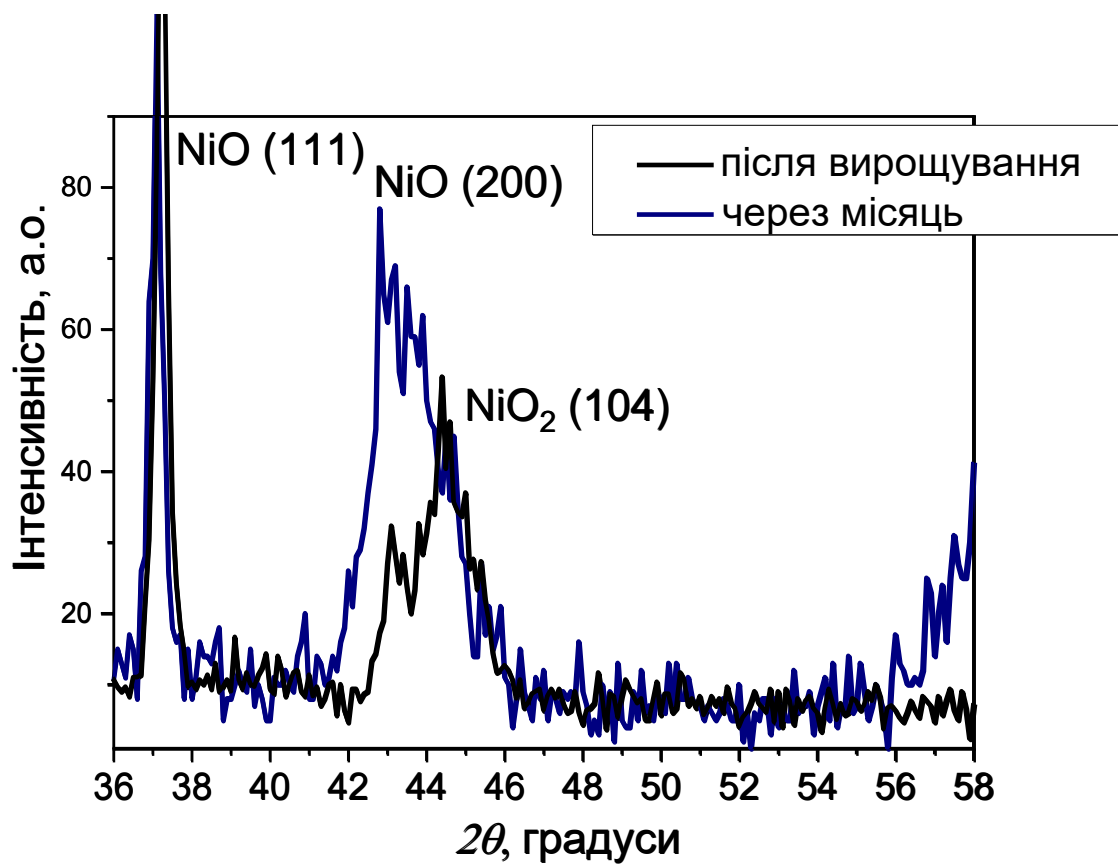


Рис. 4.6 - Рентгенограма плівки NiO, зразок А, щойно вирощеної та дослідженої через місяць

ВИСНОВКИ

В цій роботі було проведено огляд інформації про плівки оксиду нікелю, розглянуто їх актуальність, фізичні властивості, методи їх осадження. Описано метод магнетронного розпилення при змінному та постійному струмі.

В знайденій літературі можемо побачити, що властивості плівок оксиду нікелю, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, залежать від тиску кисню в камері розпилення, температури підкладки, потужності магнетрона, напруги зміщення. Встановлено, що ці параметри впливають на структуру NiO, спектри пропускання, шорсткість поверхні плівки та їх електричні властивості.

В експериментальній частині було досліджено плівки оксиду нікелю, нанесених методом магнетронного розпилення, в залежності від потужності магнетрона та тиску кисню в камері осадження. Було проведено рентгеноструктурний аналіз, EDX. Було отримано зображення морфології поверхні плівок за допомогою атомно-силового мікроскопу. Досліджено спектри пропускання плівок NiO, вирощених на скляних підкладках, визначено їх оптичну ширину забороненої зони.

Коефіцієнт оптичного пропускання нанесених плівок NiO становив 43-53 %, а ширина забороненої зони змінювалася від 3,27 до 3,37 eV. АСМ вимірювання показують, що розмір зерен і шорсткість поверхні змінюються в діапазоні 16-43 нм і 1,3-4,6 нм відповідно. Дані АСМ показують збільшення розміру зерна зі збільшенням потужності магнетрона та зменшення шорсткості поверхні зі збільшенням парціального тиску кисню.

Рентгеноструктурний аналіз показав присутність фази NiO₂ при низькій потужності магнетрона. Встановлено, що з часом ця нестабільна фаза NiO₂ перетворюється на фазу NiO.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kumar M.V. Structural and optical behavior of thermally evaporated p-Type Nickel Oxide thin film for Solar Cell Applications / Kumar M.V., Muthulakshmi S., Paulfrit A.A., Pandiarajan J., Jeyakumaran N., Prithivikumaran N. // Chem. Tech. - 2014. – Vol. 6. –P. 5174–5177.
2. Phan G.T. Fast-switching electrochromic smart windows based on NiO-nanorods counter electrode / G.T. Phan, D. Van Pham, R.A. Patil, C.H. Tsai, C.C. Lai, W.C. Yeh, Y. Liou, Y.R. Ma // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. - 2021. – Vol. 231. – P. 111306.
3. Ярмоленко О.А. Властивості та застосування плівок NiO, вирощених магнетронним розпиленням / О.А. Ярмоленко, В.А Карпина, А.І. Євтушенко/ Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2023» з міжнародною участю, 4 квітня, 2023, Київ, Україна.
4. Maruyama T. The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition / Maruyama T., Arai S. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. - 1993. –Vol. 30. – P. 257–262.
5. Sonavane A.C. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition / A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil // J. Alloys Compd. - 2010. - Vol. 489. – P. 667–673.
6. Chen S.C. Characterization and properties of NiO films produced by rf magnetron sputtering with oxygen ion source assistance/ S.C. Chen, C.K. Wen, T.Y. Kuo, W.C. Peng, H.C. // Thin Solid Films. - 2014. – Vol. 572. – P. 51 – 55.
7. Haider A.J. Photocatalytic Activity of Nickel Oxide / Haider A.J., Al-Anbari R., Sami H.M., Haider M.J. // J. Mater. Res. Technol. - 2019. –Vol. 8. – P. 2802 – 2808.
8. Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing / C. Jagadish, S.J. Pearton // Properties and Applications.- 2006. – P. 85-174.
9. Wong S.L. Chemical vapor deposition growth of 2D semiconductors. In: 2D Semiconductor Materials and Devices / Wong S.L. // Materials Today. - 2020, -P. 81-101.

10. Соловьев В.А. Технологическая установка для получения тонких пленок методом спрей – пиролиза / Соловьев В.А. // Труды международного симпозиума надежность и качество. – 2013. – Т. 2. – С. 227 – 229.
11. Desai J. D. Nickel oxide thin films by spray pyrolysis / Desai J. D. // J. Mater. Sci. Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27. – P. 12329-12334.
12. Lajaunie L. “Quantitative use of electron energy-loss spectroscopy Mo-M_{2,3} edges for the study of molybdenum oxides,” / L. Lajaunie, F. Boucher, R. Dessapt, and P. Moreau // Ultramicroscopy. – 2015. - Vol. 149. - P. 1–8.
13. Wang M. The effect of the oxygen ratio control of DC reactive magnetron sputtering on as-deposited non stoichiometric NiO thin films / Wang M., Thimont Y., Presmanes L., Diao X., Barnabé A. // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 419. – P. 795-801.
14. What is RF Sputtering? – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering>
15. Usha K. S. Improved electrochromic performance of a radio frequency magnetron sputtered NiO thin film with high optical switching speed / K. S. Usha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Vasant Sathe, V. Ganesand and T. Y. Wange // RSC Advances. – 2016. - Vol. 6. – P. 79668 – 79680.
16. Potlog T. Influence of RF sputtering power and thickness on structural and optical properties of NiO thin films / T. Potlog , L. Ghimpu, V. Suman, A. Pantazi , M. Enachescu // Mater. Res. Express. – 2019. – Vol. 6. – P. 096440.
17. Reddy A.M. Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films / Reddy A.M., Reddy, A.S., Lee K.-S., Reddy P.S.// Ceramics International. – 2011. – Vol. 37 – P. 2837-2843.
18. Xu W. Effects of atomic oxygen on the growth of NiO films by reactive magnetron sputtering deposition / Xu W., Mao X., Zhou N., Zhang Q.-Y., Peng B., Shen Y. // Vacuum. – 2022. – Vol. 196. – P. 110785.
19. Hwang J.D. Effects of oxygen content on the structural, optical, and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering / J.D. Hwang, T.H. Ho // Mat. Sci. Semicon. Proc. – 2017. –Vol. 71. – P. 396-400.

20. Salunkhe P. Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering / Salunkhe P., AV M.A., Kekuda, D. // Mater. Res. Express. – 2020. – Vol. 7. – P. 016427.
21. Reddy Y. A. K. Preparation and characterization of NiO thin films by DC reactive magnetron sputtering / Reddy Y. A. K., Reddy A. M., Reddy A. S., Reddy P.S. // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2012. – Vol. 4. – P. 04002.
22. Predanocy M. Structural, optical and electrical properties of sputtered NiO thin films for gas detection / Predanocy M., Hotovy I. Caplovicova M. // Appl. Surf. Sci. - 2017. – Vol. 395. – P. 208–13.
23. Zheng J. P. Preparation of indium tin oxide films at room temperature by pulsed laser deposition / Zheng J. P., Kwok H. S. // Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 232. – P. 99–104.
24. Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card: No. 01-1239.
25. Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card: No. 47-1049.
26. Uplane M. Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide / Kadam A., Uplane M., Mujawar S., Inamdar A., Pravin S., Shinde A., Sonavane P. S. Patil // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253. – P. 9365–71.
27. Reddy A. M. Effect of substrate bias voltage on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered NiO thin films / Reddy A. M., Reddy A. S., Reddy P.S. // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 125. №3. – P. 434-439.
28. Stjerna B. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo / B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, J. // Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76. – P. 3797.
29. Yang J.L. Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering / J.L. Yang, Y.S. Lai, J.S. Chen // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 488. – P. 242.
30. Subramanian B. Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering / B. Subramanian, M.M.

- Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, V.S. Vidhya, C.S. Raja, M. Jayachandran, // *Physica B.* – 2008. – Vol. 403. – P. 4104.
31. Waits R.K. Planar magnetron sputtering / R.K. Waits, *J. Vac. // J. Vac. Sci. Technol. A.* - 1978. – Vol. 15. – P. 179.
32. Chen H.L. Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films / H.L. Chen, Y.S. Yang // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516. – P. 5590.
33. Mohan Babu P. Bias voltage dependence properties of cadmium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering / P. Mohan Babu, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna, J. // *Mater. Sci. Mater. Electron.* - 2004. – Vol. 15. – P. 389.
34. Ievtushenko A.I. High quality ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering using layer by layer growth method / A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev, V.D. Khranovsky, V.A. Baturin, O.Y. Karpenko, M.M. Lunika, K.A. Avramenko, V.V. Strelchuk, O.M. Kutsay // *Thin Solid Films*, Vol. 518, №16, pp. 4529–4532 (2010).
35. Ievtushenko A. Behavior of Al Impurity in ZnO Films: Influence of Al-Level Doping on Structure, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Transport Properties / Ievtushenko A. Baibara O. Dranchuk M. Khyzhun O. Karpyna V. Bykov O. Lytvyn O. Tkach V. Baturin V. Karpenko O. // *Phys. Status Solidi A.* - 2023.– 220 (2). - P. 2200523 (1 of 7).
- 36 . ІНФОРМАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ про підсумки виконання науково"технічної програми "Розробка науково"технічних методів, засобів і автоматизованих систем контролю параметрів напівпровідникових матеріалів, структур і приладів" // *Наука та інновації.* — 2009. — Т. 5, № 1. — С. 91-103. — укр.
37. База даних приладів: Carl Zeiss AG - Серія EVO® 50 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://speciation.net/Database/Instruments/Carl-Zeiss-AG/EVO-50-Series-;i663>

38. CAE. USED VEECO / DIGITAL INSTRUMENTS DIMENSION 3000 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://caeonline.com/buy/microscopes/veeco-digital-instruments-dimension-3000/9300087>
39. Ohring M. The Material Science of Thin Solid Films / Ohring M. // Academic Press, New York. - 1992. – P. 451-506. ISBN 0-12-524990-X
40. Oswald S. XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films / S. Oswald, W. Bruckner // Surf. Interface Anal. – 2004. – Vol. 36. №1. – P. 17–22.