

А.В. Семченко¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹,
В.В. Сидский¹, О.И. Тюленкова¹, В.А. Солодуха²,
Н.С. Ковальчук², А.Н. Петлицкий², Т.В. Петлицкая²,
Д.В. Жигулин²

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь
ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
Гомель, Беларусь

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК И СТОЛБЧАТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Введение

Оптические и электрические характеристики ZnO пленок существенно зависят от способа их получения и легирования. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами наноструктурированных тонких пленок. Дополнительное введение в пленку ZnO ионов алюминия позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны полупроводника и, соответственно, увеличить его проводящие свойства. Использование функциональных слоев на основе пленок ZnO:Al, в частности, в солнечных элементах позволит совместить функцию прозрачнопроводящего электрода с свойством переизлучения для обеспечения улучшения параметров солнечных элементов. Наибольшим преимуществом обладают соединения элементов IV группы и некоторые элементы III и V групп периодической системы элементов [1-2]. Также применяются растворы ряда неорганических солей в спиртоводных и ацетоноводных смесях. Выбор пленкообразующих веществ в первую очередь определяется склонностью их к гидролизу. Легирование металлами будет существенно влиять на свойства и фазовый состав ZnO пленок, улучшив их структуру, оптические проводящие свойства.

В настоящее время активно разрабатывается целый ряд полупроводниковых устройств с использованием наноструктур оксида цинка в виде нанопроводов, наностержней, нанолент и т.д. Эти структуры могут найти применение в качестве компонентов электронных устройств, таких как микроэлектромеханические системы (МЭМС) [3].

Таким образом, остаются актуальными такие проблемы, как разработка физических основ управления структурно чувствительными свойствами слоев фотоактивных приборов микроэлектроники на

основе конденсата ZnO, оптимизация их структурных, электрофизических и оптических характеристик, а также основных характеристик солнечных элементов на основе этих соединений.

В данной работе представлены результаты влияния толщины пленки ZnO (затравочного слоя) на морфологию столбчатых наноструктур ZnO.

1. Методы исследования

Исследования толщины покрытий и показателя преломления ZnO –пленок проводили с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-757 (Россия). Исследования образцов проводились методом растровой (РЭМ) электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия).

2. Экспериментальная часть

Используя золь-гель метод, синтезировали покрытия на основе оксида цинка (затравочный слой). В качестве подложек использовались полированные пластины кремния и стеклянные пластины. Метод включает в себя следующие стадии:

- Приготовление плёнкообразующего раствора (ПОР);
- Введения в золь ацетата цинка, этаноламина и фтора;
- Нанесение ПОР на подложку;
- Термообработка покрытий.

Тонкие плёнки ZnO были получены при использовании золя, полученного путём растворения 1,5 г ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ в 8 мл изопропилового спирта. Созревание золя происходило в течение 2-3 суток при комнатной температуре (22 ± 2) °С. Изопропиловый спирт использовался в качестве жидкой среды для поддержания стабильности раствора и создания необходимой вязкости. Пленки ZnO на кремниевые и стеклянные подложки наносили методом центрифугирования.

Метод центрифугирования широко применяется в биологии, медицине и технике, нередко заменяя процессы фильтрации, отстаивания и отжимания. Качество пленок закладывается на этапе создания золь-гель композиций.

Золь наносится на подложку, вращающуюся со скоростью 2500 об/мин так, чтобы полностью покрыть раствором поверхность подложки. Толщина пленки зависит как от скорости вращения, так и от вязкости золя. Пленки на основе оксида цинка получали послойно. После нанесения (после каждого слоя) подложки помещали в му

фельную печь и выдерживали при температуре 250 °С в течение 5 минут. Финишный отжиг проводили при температуре 350 °С в течение 60 минут в муфельной печи. В результате термического отжига формируется равномерный слой ZnO на поверхности подложки, который хорошо подходит для использования в качестве затравочного слоя для получения столбчатых структур.

Для синтеза столбчатых наноструктур оксида цинка использовали химическое осаждение из растворов солей цинка. Реакционный сосуд в закрытом виде помещали на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 85–110°С. Подложки располагали в реакционных сосудах вертикально. По окончании синтеза образцы осторожно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

3. Результаты и обсуждения

Из полученных данных можно увидеть увеличение толщины покрытий, полученных методом центрифугирования со 100 нм при однослойном покрытии и, увеличивая количество слоёв на 1 – до 600 нм у пятислойного покрытия (рисунок 1).

Также определили коэффициент преломления всех золь-гель пленок, полученных методами центрифугирования. Их средние значения практически равны и составляют 1,5.

Наиболее однородной поверхностной структурой обладали однослойные и двухслойные ZnO пленки. Трехслойные покрытия характеризуются неравномерностью и неоднородностью структуры.

На рисунке 2 представлены изображения столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на затравочных слоях толщиной 60 и 150 нм.

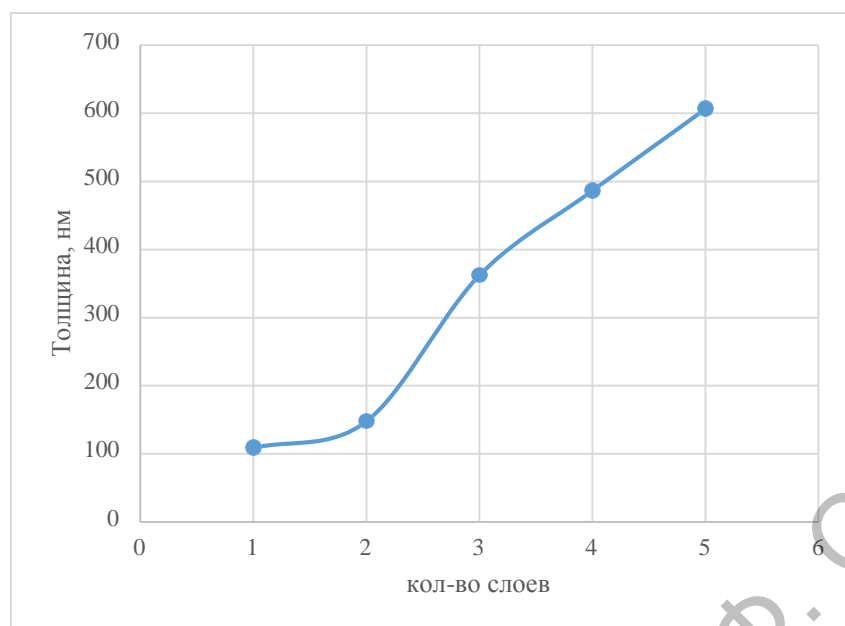


Рисунок 1 – Зависимость толщины золь-гель пленки оксида цинка, полученной методом центрифугирования, от количества слоев

Как видно из рисунка 2 увеличение толщины затравочного слоя вызывает снижение однородности столбчатых структур.

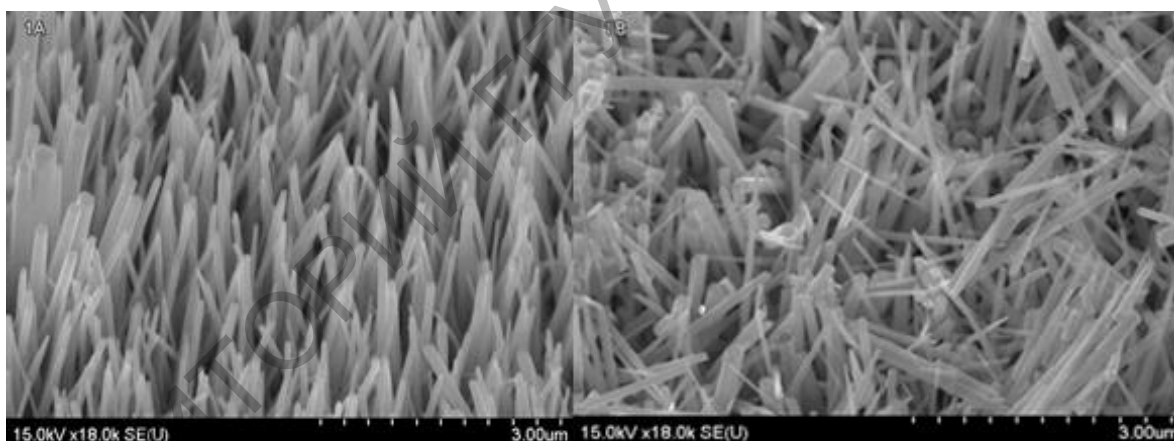


Рисунок 2 – СЭМ изображение столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на подложках с затравочным слоем ZnO различной толщины: а – 60 нм, б – 150 нм

По сравнению с объемным ZnO, наноструктуры ZnO, особенно одномерные (наностержни, нанотрубки, нанопроволоки т. д.) с высокой удельной поверхностью, как правило, показывают уникальные свойства при использовании в коротковолновых оптоэлектронных устройствах, преобразователях солнечной энергии, прозрачных проводящих материалах для покрытий, датчиках и т. д.

Кроме того, высокая удельная площадь поверхности наноструктур ZnO обеспечивает преимущество для эффективного декорирования поверхности наноструктур ZnO для модификация свойств.

Таким образом, направленный рост высокого качества одномерных наноструктур ZnO на твердых подложках и контроль размера является перспективным направлением. Существует много методов получения одномерных наноструктур ZnO. По сравнению с методами газовой фазы, которые обычно выполняются при высоких температурах, получение столбчатых структур ZnO с использованием жидко- фазных методов обладает преимуществом низкотемпературного изготовления. Нами был использован двухэтапный процесс для выращивания наноструктур ZnO на подложках из кремния и стекла. Этот процесс включает формирование нанокристаллической тонкой пленки ZnO на подложке золь-гель методом в качестве затравочного слоя и рост столбчатых структур ZnO на этом затравочном слое с помощью гидротермальных реакций. В этом процессе кристаллические зерна в затравочном слое работают как центры зародышеобразования для последующего роста столбчатых структур ZnO. Длина и диаметр столбчатых структур зависят от качества кристаллов затравочного слоя ZnO, толщины затравочного слоя, температуры синтеза, модифицирующих добавок.

На рисунке 3 представлено СЭМ изображение наностержней оксида цинка, сформированных на кремниевой подложке с предварительно нанесенным зародышевым слоем оксида цинка, толщиной 60 нм.

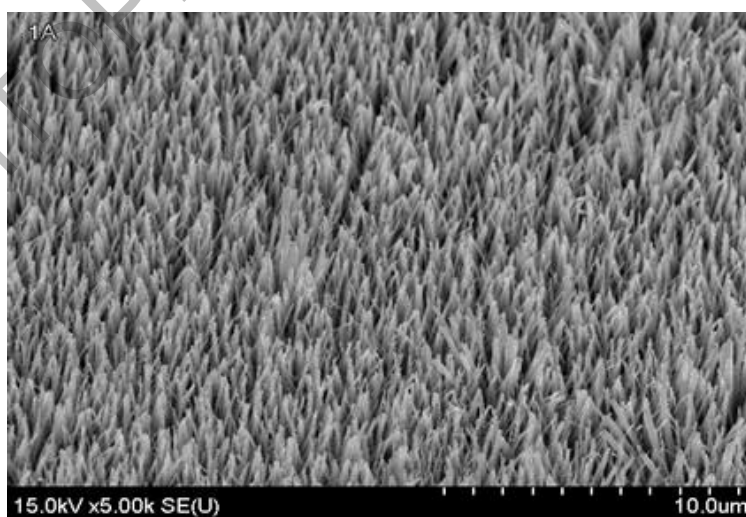


Рисунок 3 – СЭМ изображение упорядоченного массива наностержней ZnO, выращенного на подложке с затравочным слоем ZnO

Как видно из рисунка 3, нанесение зародышевого слоя толщиной 60 нм позволяет получить однородно распределенные массивы наностержней. Качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависит от толщины зародышевого подслоя (наилучшие результаты получены при толщине подслоя 60 нм (рисунок 2). Таким образом, увеличение толщины затравочного слоя вызывает ухудшение однородности столбчатых структур. Эти явления хорошо изучены в физике эпитаксиальных слоев и отражают переход от псевдоморфной структуры покрытия к слою с собственными зародышами кристаллической фазы.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Т17ИНДГ-007).

Литература

1. Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок // Л.: Химия. – 1971. – 200 с.
2. Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications / C.F. Klingshirn [et al.]. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 359 p.
3. Jing, L. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles / L. Jing, Z. Xu // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 332. – P. 356–361.