

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кідалов

ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ ZnO:Al/por-Si/Si

Таврійський державний агротехнологічний університет імені Дмитра Моторного
пр. Б. Хмельницького, 18, Мелітополь, Запорізька обл., 72312, Україна, E-mail: alena.dyadenchuk@tsatu.edu.ua
Бердянський державний педагогічний університет
вул. Шмідта, 4, Бердянськ, Запорізька обл., 71100, Україна, E-mail: KidalovV.V@gmail.com

Методом золь-гель з наступним центрифугуванням одержано плівки ZnO:Al на поруватих підкладках Si (1 1 1). Розглянуто вплив температури відпалу та кількості нанесення і сушіння шарів золю на шорсткість поверхні, структурну стійкість плівки ZnO:Al, усадку й ущільнення плівки, фізичну стабільність і відшаровування.

Розмір пор підкладки становить 500 нм. Глибина поруватого шару 6 мкм. Прекурсор містить 0.3 М ацетат цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$, абсолютний ізопропіловий спирт, диметилформамід, 2-метоксіетанол та $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Суміш поміщається в ультразвукову ванну. Процес перемішування триває 30 хв. Одержаний розчин витримується 52 год при 22 ± 2 °C. Золь наноситься за допомогою відпалу (3000 об/хв, 30 с). Далі процес відпалу проводиться з кроком 10 хв і температурним інтервалом 20 °C. Температура обробки досягає 350 °C. Потім зразки охолоджуються до кімнатної температури. Процес нанесення та сушіння повторюється до одержання необхідної товщини. На останньому етапі діапазон температур становить 20 °C; кінцева температура відпалу доводиться до 500 і 550 °C.

Морфологію поверхні і поперечного перерізу одержаної структури охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Хімічний склад поверхні вивчено за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий аналіз визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М.

Було встановлено, що при багаторазовому нанесенні шарів золю (8 і більше) відбувається заліковування тріщин у нижніх шарах отриманих покриттів. Доведено, що при температурі відпалу 550 °C поверхня плівки є гладенькою, однорідною, менш шорсткою та має більшу адгезію до кремнієвої підкладки. Одержані в результаті плівки ZnO:Al мають товщину ~1 мкм. Плівки мають шестигранну будову вюрциту. EDAX-спектри демонструють стехіометричний склад поверхні гетероструктури ZnO:Al/porous-Si/Si.

Ключові слова: метод золь-гель, центрифугування, поруватий Si, плівка ZnO:Al

ВСТУП

Для виробництва компонентів напівпровідникових приладів, датчиків, УФ-фільтрів, сонячних батарей останнім часом широкого застосування набувають напівпровідники з широкою забороненою зоною, так звані прозорі провідні оксиди, до яких належить оксид цинку ZnO, який, на відміну від багатьох своїх конкурентів, є недорогим, хімічно стабільним, нетоксичним і більшість легуючих матеріалів, які використовуються разом з ним, також легко доступні.

Тонкі плівки ZnO були виготовлені за допомогою різних методик, серед яких спрей-піроліз [1], молекулярно-променево випаровування [2], хімічне парофазне осадження (CVD) [3], металоорганічне осадження (MOCVD) [4] тощо.

Покриття високої оптичної якості, одночасно контролюючи властивості одержуваних плівок, дозволяє одержувати золь-гель метод. Даний метод одержання плівок ZnO має низку переваг: простота обладнання, низька вартість, гнучкість технології, екологічна безпека. Для прискорення процесу поділу фаз застосовується центрифугування.

Нами вже одержано плівки ZnO методом магнетронного розпилення на поруватих підкладках Si (100) [5], методом золь-гель на поруватому CdTe (100) [6], методом спрей-піролізу на porous-Si (100) [7].

Метою даної роботи є отримання та дослідження структурних і морфологічних властивостей плівок ZnO:Al методом центрифугування на поруватій підкладці Si (1 1 1).

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як підкладки для вирощування плівок оксиду цинку використано пластини мезопоруватого Si орієнтації (1 1 1), одержані методом електрохімічного травлення. Методика одержання поруватих напівпровідників описана в роботі [8]. Розмір пор підкладки становив 500 нм, глибина поруватого шару досягала 6 мкм.

Процес нанесення плівок ZnO на підкладку Si за допомогою золь-гель методу проведено в кілька стадій.

На першій стадії готується прекурсор: 0.3 М ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$ заливається абсолютним ізопропіловим спиртом, диметилформамідом, 2-метоксіетанолом і перемішується. З метою легування золю в розчин додавали $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Легування плівки ZnO іонами алюмінію дозволяє зменшити ширину забороненої зони

напівпровідника і, відповідно, збільшити його провідні властивості.

Далі розчин переводили в золь (колоїдний розчин) та перетворювали на гелеподібну форму – суміш поміщали в ультразвукову ванну, де перемішували протягом 30 хв, одержаний розчин витримували 52 год за температури 22 ± 2 °С.

Одержаний золь наносився на підготовлені підкладки porous-Si (1 1 1). Нанесення золю відбувалося методом центрифугування (spin-coating) покриття: підкладки з нанесеним на їхню поверхню розчином оберталися зі швидкістю 3000 об/хв. Час взаємодії становив 30 с. При синтезі плівок методом центрифугування товщина плівки визначається швидкістю віджиму, поверхневим натягом та в'язкістю розчину. На рис. 1 приведено схему приготування плівок оксиду цинку на поруватих підкладках за допомогою золь-гель методу.

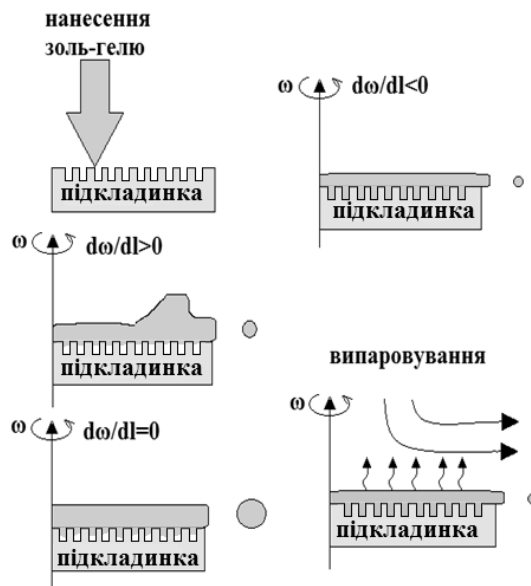


Рис. 1. Схема нанесення золь-гель на поверхню поруватих напівпровідників

Розчинник видаляється частково під час процесу центрифугування за рахунок випаровування та частково шляхом подальшого випікання в печі при підвищеній температурі. Процес випікання проводився від кімнатної температури з кроком 10 хв та температурним інтервалом 20° С. Таким чином температуру обробки було доведено до 350 °С, після чого зразки охолоджувались до кімнатної температури. Процес нанесення

і сушка повторювалися до одержання необхідної товщини.

На останній стадії температурний інтервал становив 20° С, кінцева температура відпалу – 500 та 550° С.

З метою встановлення впливу режимів одержання плівок на їхню морфологію було виготовлено дві серії зразків, процеси одержання яких різнилися кількістю процесів нанесення і сушки золю на поверхню

поруваatih підкладинок і температурою відпалу наприкінці технологічного маршруту (таблиця 1).

Задля спостереження за морфологією поверхні і поперечних перерізів одержаної структури ZnO:Al/porous-Si/Si було використано скануючу електронну

мікроскопію (скануючий електронний мікроскоп JSM-6490). Хімічний склад поверхні охарактеризовано за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу. Фазовий аналіз одержаних гетероструктур визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М.

Таблиця 1. Умови одержання плівок ZnO на поруватій поверхні Si

Параметр	Зразки серії 1	Зразки серії 2
Кількість етапів нанесення золю на підкладку	8	10
Температура відпалу, °C	500	550

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ДИСКУСІЇ

Після процесу центрифугування поруваті підкладки були повністю покриті суцільною плівкою білого матового кольору. SEM-знімки поверхні зразків обох серій (рис. 2 *а, з*) демонструють, незважаючи на щільність шарів, стовпчасту структуру

плівки, що є характерним для плівок ZnO. Висока щільність упаковки призводить до зрощування кристалів, через що поверхня плівки практично гладенька й однорідна, однак зразки серії 2 (рис. 2 *б*) відрізняються меншою шорсткістю поверхні.

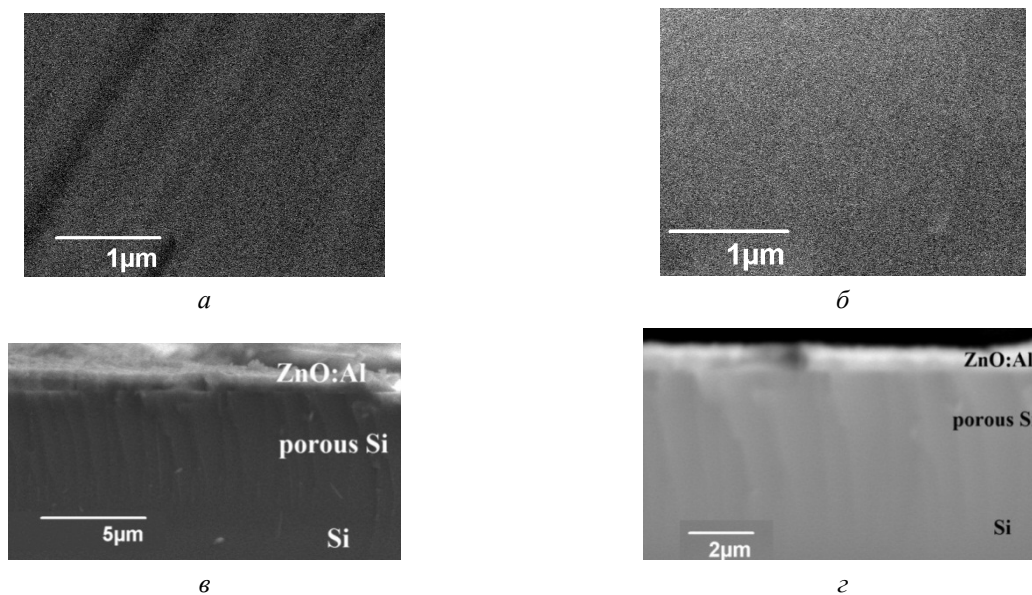


Рис. 2. SEM-микрофотографії поверхні та поперечних перерізів гетероструктури ZnO:Al/porous-Si/p-Si: *а, в* – зразків серії 1; *б, з* – зразків серії 2

Товщина поруватого шару під плівкою також зазнає змін: із вихідних 6 мкм зменшується до 5 мкм, що, імовірно, пов'язано з проникненням частинок ZnO в пори підкладки. Зростання плівки стає можливим, якщо на початку епітаксії має місце заростання як дрібного рельєфу, так і глибоких вхідних отворів пор.

Товщина утворених плівок для обох серій експериментів, незважаючи на різні умови одержання, майже однакова і складає ~1 мкм.

Однакові товщини плівок свідчать про те, що багаторазове нанесення шарів оксиду цинку дозволяє заліковувати тріщини на нижніх шарах і уникати несцільності плівки. Для зразків, що утворювалися протягом

шести і менше етапів нанесення та сушіння золю, демонстрували значні тріщини по всій робочій поверхні зразка. Окрім цього, значна усадка й ущільнення плівки відбувалися в процесі сушіння внаслідок виведення залишків розчинника з поверхні.

Зауважимо, що шари щільно прилягають до підкладки – видимі отвори відсутні. Однак зразки серії 2 мали вищу адгезію до кремнієвої підкладки, були фізично стабільними і не відшаровувалися при нагріванні понад 550 °С.

Енергодисперсійний рентгенівський (EDAX) спектр поверхні підкладки Si та плівки ZnO:Al (рис. 3) для обох серій зразків мав ідентичні значення. Наведені дані демонструють на поверхні структури наявність атомів Zn, O. Також присутні й елементи левоганої домішки Al та сигнал від кремнієвої підкладки. Окрім основних

сполук, на поверхні присутні й інші хімічні елементи в незначній кількості. Джерелом вуглецю та азоту можуть бути проміжні сполуки, які виникають в ході хімічної реакції при виготовленні золю.

Вагові відсотки елементів Zn, O, Al, Si, одержані з EDAX, наведено в таблиці 2.

Дифрактометричні дослідження поверхні гетероструктур ZnO:Al/porous-Si/Si демонструють домінуючий рефлекс від площини (002) ZnO при 34.38°, що відповідає гексагональній (вюрцитовій) кристалічній структурі ZnO. При цьому іони алюмінію не порушують гексагональну структуру вюрциту ZnO (сторонні фази у плівках не виявлені). Також спостерігаються рефлекси незначної інтенсивності від площин (100), (101) і (004), проте всі кутові положення піків узгоджуються з JCPDS-даними для номінально чистого оксиду цинку.

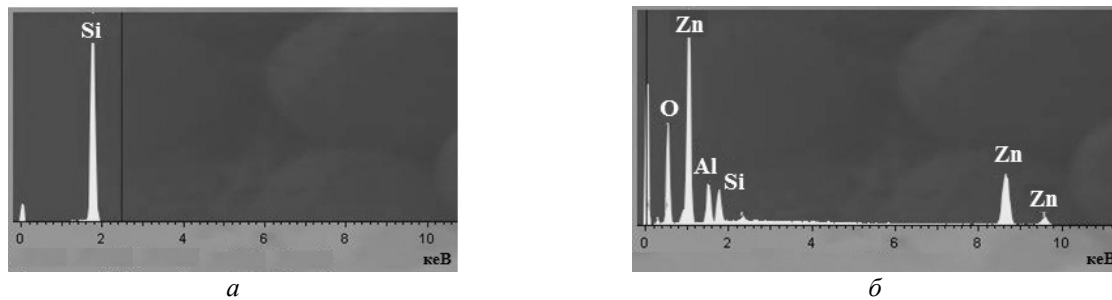


Рис. 3. Енергодисперсійний рентгенівський (EDAX) спектр поверхонь: підкладки Si (а) та плівки ZnO:Al (б)

Таблиця 2. Елементний склад поверхні плівок ZnO:Al

Спектр	O	Al	Si	Zn
Середнє значення	36.05	4.75	13.16	45.37
Стандартне відхилення	1.53	0.83	4.05	2.52
Максимальне значення	38.50	5.79	18.80	48.70
Мінімальне значення	26.02	5.42	14.19	42.38

ВИСНОВКИ

Таким чином, у результаті проведених досліджень було відпрацьовано режими нанесення плівок золь-гель методом з наступним центрифугуванням. Виявлено, що при багаторазовому нанесенні шарів золю (8 і більше) відбувається заліковування тріщин на нижніх шарах одержаних покриттів. Доведено, що за температури відпалу 550° С поверхня плівки практично гладенька й однорідна й відрізняється меншою

шорсткістю поверхні та вищою адгезією до кремнієвої підкладки, ніж покриття, відпалені за температури 500 °С.

Встановлено, що одержані плівки ZnO:Al мають товщину близько 1 мкм. Дифрактометричні дослідження поверхні гетероструктур свідчать про гексагональну структуру вюрциту утвореної плівки. Енергодисперсійні рентгенівські (EDAX) спектри демонструють майже стехіометричний склад поверхні гетероструктури ZnO:Al/porous-Si/Si.

Obtaining and examination of heterostructure ZnO:Al/por-Si/Si

A.F. Dyadenchuk, V.V. Kidalov

*Dmytro Motorny Tavria State Agrotechnological University
18 B. Khmelnytsky Ave., Melitopol, Zaporizhzhya Region, 72312, Ukraine, alena.dyadenchuk@tsatu.edu.ua
Berdyansk State Pedagogical University
4 Schmidt Str., Berdyansk, Zaporizhzhya Region, 71100, Ukraine, KidalovV.V@gmail.com*

Sol-gel method followed by centrifugation obtained film ZnO: Al porous substrates on Si (1 1 1). The influence of annealing temperature and the amount of application and drying of sol layers on the surface roughness, structural stability of ZnO:Al film, shrinkage and compaction of the film, physical stability and exfoliation are considered.

The aim of this work is to obtain and study the structural properties of the film ZnO:Al on porous Si (1 1 1) substrate. The pore size of the substrate is 500 nm. The depth of the porous layer is 6 μm . The precursor contains 0.3 M zinc acetate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, absolute isopropyl alcohol, dimethylformamide, 2-methoxyethanol and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The mixture is placed in an ultrasonic bath. The mixing process lasts 30 min. The resulting solution is aged for 52 h at the temperature of 22 ± 2 °C. The sol is applied by spin-coating (3000 rpm, 30 s). Next, the baking process is carried out with a step of 10 min and a temperature interval of 20 °C. The processing temperature reaches 350 °C. Then the samples are cooled to room temperature. The application process and drying are repeated until the required thickness is obtained. At the last stage, the temperature range was 20 °C; the final annealing temperature was 500 and 550 °C.

The surface morphology and cross section of the obtained structure were characterized by scanning electron microscopy. The chemical composition of the surface was studied using X-ray spectral microanalysis. Phase analysis was determined using an X-ray machine DRON-3M.

It has been found that with multiple deposition of sol layers (8 or more), healing of cracks in the lower layers of the resulting coatings occurs. It has been proven that at an annealing temperature of 550 °C the film surface is smooth, homogeneous, less rough, and has higher adhesion to the silicon substrate. The resulting ZnO:Al films have a thickness of ~ 1 μm . The films have a hexagonal wurtzite structure. EDAX-spectra demonstrate the stoichiometric composition of the surface of the heterostructure ZnO:Al/porous-Si/Si.

Keywords: *sol-gel method, centrifugation, porous Si, film ZnO:Al*

Получение и исследование гетероструктуры ZnO:Al/por-Si/Si

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кидалов

*Таврический государственный агротехнологический университет имени Дмитрия Моторного
пр. Б. Хмельницкого, 18, Мелитополь, Запорожская обл., 72312, Украина, alena.dyadenchuk@tsatu.edu.ua
Бердянский государственный педагогический университет
ул. Шмидта, 4, Бердянск, Запорожская обл., 71100, Украина, KidalovV.V@gmail.com*

Методом золь-гель с последующим центрифугированием получены пленки ZnO:Al на пористых подложках Si (1 1 1). Рассмотрено влияние температуры отжига и количества нанесения и сушки слоев золь на шероховатость поверхности, структурную устойчивость пленки ZnO:Al, усадку и уплотнение пленки, физическую стабильность и отслаивание.

Размер пор подложки составляет 500 нм. Глубина пористого слоя 6 мкм. Прекурсор содержит 0.3 M ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, абсолютный изопропиловый спирт, диметилформамид, 2-метоксиэтанол и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Смесь помещается в ультразвуковую ванну. Процесс перемешивания длится 30 мин. Полученный раствор выдерживается 52 ч при температуре 22 ± 2 °C. Золь наносится spin-coating методом (3000 об/мин, 30 с). Далее процесс отжига проводится с шагом 10 мин и температурным интервалом 20 °C. Температура обработки достигает 350 °C. Затем образцы охлаждаются до комнатной температуры. Процесс нанесения и сушки повторяется до получения необходимой толщины. На последнем этапе диапазон температур составляет 20 °C; конечная температура отжига доводится до 500 и 550 °C.

Морфология поверхности и поперечного сечения полученной структуры охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Химический состав поверхности изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый анализ определялся с помощью рентгеновской установки ДРОН-3М.

Было установлено, что при многократном нанесении слоев золя (8 и более) происходит залечивание трещин в нижних слоях полученных покрытий. Доказано, что при температуре отжига 550 °С поверхность пленки является гладкой, однородной, менее шероховатой и имеет большую адгезию к кремниевой подложке. Полученные в результате пленки ZnO:Al имеют толщину ~ 1 мкм. Пленки имеют шестигранную структуру вюрцита. EDAX-спектры демонстрируют стехиометрический состав поверхности гетероструктуры ZnO:Al/porous-Si/Si.

Ключевые слова: метод золь-гель, центрифугирование, пористый Si, пленка ZnO:Al

ЛІТЕРАТУРА

1. Ismail R.A., Al-Naimi A., Al-Ani A.A. Preparation and characteristics study of ZnO: (Al, Cu, I) thin films by chemical spray pyrolysis // *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* – 2006. – V. 4 – P. 636–639.
2. Ma J.G., Liu Y.C., Mu R. et al. Method of control of nitrogen content in ZnO films: structural and photoluminescence properties // *J. Vac. Sci. Technol. B.* –2003. –V. 22, N 1. – P. 94–98.
3. Yusta F.J., Hitsman M.L., Shamlian S.H. CVD preparation and characterization on thin dioxide films for electrochemical application // *J. Mater. Chem.* –1997. –V. 7, N 8. – P. 1421–1427.
4. Ye J.D., Gu S.L., Qin F. et al. MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen // *Appl. Phys. A.* – 2005. – V. 81. – P. 809–812.
5. Kidalov V., Dyadenchuk A., Bacherikov Yu. et al. Structural and optical properties of ZnO films obtained on mesoporous Si substrates by the method of HF magnetron sputtering // *Turkish J. Phys.* – 2020. – V. 44. – P. 57–66.
6. Дяденчук А.Ф., Кідалов В.В. Гетероструктури n-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe в якості фотоелектричних перетворювачів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2017. – Т. 15, № 3. – С. 487–494.
7. Kidalov V.V., Dyadenchuk A.F., Khrypko S.L., Khrypko O.S. Investigation the Structures ZnO:Al/SiO_x/PorSi/p-Si/Al // *Phys. Chem. Solid State.* – 2017. – V. 18, N 2. – P. 180–183.
8. Дяденчук А.Ф., Кідалов В.В. Отримання поруватих напівпровідників методом електрохімічного травлення. Монографія. – Бердянськ: БДПУ, 2017. – 111 с.

REFERENCES

1. Ismail R.A., Al-Naimi A., Al-Ani A.A. Preparation and characteristics study of ZnO: (Al, Cu, I) thin films by chemical spray pyrolysis. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 2006. **4**: 636.
2. Ma J.G., Liu Y.C., Mu R., Zhang J.Y., Lu Y.M., Shen D.Z., Fan X.W. Method of control of nitrogen content in ZnO films: structural and photoluminescence properties. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2003. **22**(1): 94.
3. Yusta F.J., Hitsman M.L., Shamlian S.H. CVD preparation and characterization on thin dioxide films for electrochemical application. *J. Mater. Chem.* 1997. **7**(8): 1421.
4. 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., Ye Y.D. MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen. *Appl. Phys. A.* 2005. **81**: 809.
5. Kidalov V., Dyadenchuk A., Bacherikov Yu., Zhuk A., Gorbaniuk T., Rogozin I., Kidalov V. Structural and optical properties of ZnO films obtained on mesoporous Si substrates by the method of HF magnetron sputtering. *Turkish J. Phys.* 2020. **44**: 57.
6. Diadenchuk A.F., Kidalov V.V. n-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe Heterostructures as Photoelectric Converters. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2017. **15**(3): 487. [in Ukrainian].
7. Kidalov V.V., Dyadenchuk A.F., Khrypko S.L., Khrypko O.S. Investigation the Structures ZnO:Al/SiO_x/PorSi/p-Si/Al. *Phys. Chem. Solid State.* 2017. **18**(2): 180.
8. Dyadenchuk A.F., Kidalov V.V. Obtaining porous semiconductors by electrochemical etching. Monograph. (Berdyansk: BSPU, 2017). [in Ukrainian].

Надійшла 09.06.2020, прийнята 27.08.2020