

Фазовий склад та структурні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу

О.А. Доброжан, А.С. Опанасюк, Я.Г. Вазієв

Сумський державний університет, Україна, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2
e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

Оксид цинку (ZnO) одна з найбільш перспективних напівпровідникових сполук для створення різноманітних приладів мікро- та оптоелектроніки [1]. Завдяки широкій забороненій зоні ($E_g = 3,37$ eV), хімічній та термічній стабільності в атмосфері оксид цинку розглядається як альтернативний традиційним шарам ІТО ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}+(\text{SnO}_2)_{0,1}$) та FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) матеріал для використання як прозорий струмопровідний та антивідбивний шар фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії [2]. Ця сполука не містить в своєму складі малопоширених хімічних елементів (таких як In), має найбільшу серед бінарних сполук енергію утворення екситонів (60 меВ) та високу електричну провідність. Перераховані переваги дають можливість використовувати оксид цинку як функціональний матеріал ультрафіолетових лазерів, детекторів, газових сенсорів, світлоемісійних діодів та ін. [3].

Для синтезу плівок оксиду цинку використовується широкий спектр методів: магнетронне розпилення, хімічне осадження з газової фази та розчину, термічне випаровування, спреї-піроліз. В порівнянні з цими методами, спреї-піроліз є досить простим, відносно дешевим, безвакуумним методом нанесення суцільних, пористих та наноструктурованих плівок заданої площі на підкладках різних типів. При використанні цього методу, властивості тонких шарів залежать від вибору прекурсорів та фізико-технологічних умов нанесення плівок. Найбільший вплив на властивості таких шарів чинить температура підкладки [4]. У зв'язку з цим метою даної роботи стало дослідження впливу температури підкладки на фазовий склад та структурні властивості (текстуру росту, орієнтаційний фактор, періоди кристалічної ґратки матеріалу) плівок оксиду цинку, нанесених методом спреї-піролізу.

Для отримання плівок оксиду цинку була використана лабораторна установка, яка описана в [5]. Як прекурсор було взято розчин дигідрат ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та дистильованої води з концентрацією 0,2 М. Для збільшення ступеня розчинності прекурсору до вихідного розчину додавався HCl. Нанесення плівок проводилось на скляні підкладки з розмірами 2,5x2,5x1 мм, які були попередньо очищені за допомогою етанолу. Температура підкладки (T_s) змінювалась в діапазоні 473-673 К з $\Delta T = 50$ К. Відстань між соплом до поверхні підкладки складала 20 см. Для транспорту диспергованих частинок використовувався потік повітря під тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення плівок складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл.

Для визначення структурних властивостей та фазового складу плівок був використаний метод рентгеноструктурного аналізу з застосуванням рентгенодифрактометра Bruker D8 у K_α випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 0,15406$ нм). Вимірювання здійснювалось у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – кут Вульфа-Брегга. Дифрактометричні дані нормувались на інтенсивність відбиття від кристалографічної площини (002). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей від досліджених зразків та еталона за даними JCPDS № 01-089-1397.

На рис. 1а представлені дифрактограми від плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки. Як видно з рисунку, на дифрактограмах від плівок отриманих при температурах 473 К, 523 К, 673 К домінує лінія на кутах $35,60^\circ$ - $36,10^\circ$, яка відповідає відбиванню від кристалографічної площини (101) гексагональної фази ZnO. Для плівок, нанесених при $T_s = 573$ К та 623 К, максимальну інтенсивність мають піки на кутах $31,80^\circ$ та $34,80^\circ$ отримані відбиттям від площин (100) та (002), відповідно.

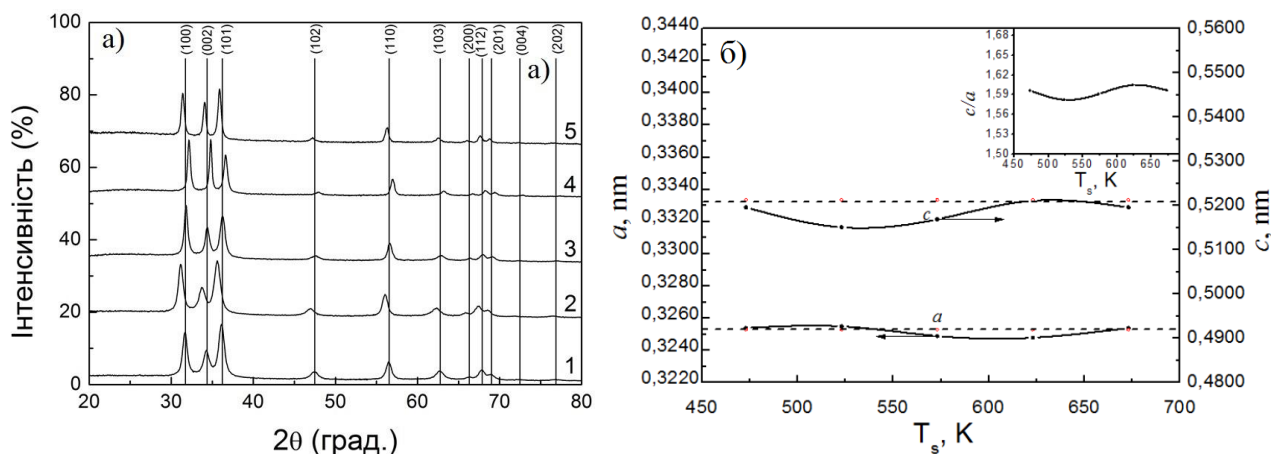


Рис. 1. Дифрактограми (а) та залежності сталих ґратки a , c і їх відношення c/a від плівок оксиду цинку, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (положення вертикальних ліній на дифрактограмах – відповідає довідниковим даним JCPDS, карточка № 01-089-1397)

Таким чином, аналіз дифрактограм свідчить, що зразки є однофазними та мають гексагональну структуру.

Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах ZnO отриманих при $T_s < 573$ К – текстуру росту [100], а при $T_s > 573$ К – [002]. Її якість залежала від температури нанесення шарів.

Нами за методом Нельсона –Рілі здійснювалося рентгендифрактометричне визначення сталих ґратки плівок ZnO, нанесених при різних режимах конденсації. Експериментально розраховані значення сталої ґратки матеріалу лежать у інтервалі: $a = 0,32477-0,32554$ нм, $c = 0,51507-0,52111$ нм, $c/a = 1,5822-1,6046$ (рис 1 б).

Таким чином, в даній роботі були досліджені структурні властивості та проведений фазовий аналіз плівок оксиду цинку, нанесених методом спреї-піролізу. Досліджено вплив температури підкладки на фазовий склад, якість текстури, період кристалічної ґратки матеріалу. Визначено, що в досліджуваних зразках присутні тільки фаза оксиду цинку з гексагональною структурою. Встановлено, що експериментальні значення сталої ґратки матеріалу досить добре корелюють з даними наведеними у JCPDS ($a = 0,3249$, $c = 0,5206$, $c/a = 1,602$). В результаті, визначено режими отримання однофазних текстурованих плівок оксиду цинку з високою кристалічною якістю.

Отримані шари можуть бути використані як вікна тонкоплівкових сонячних елементів.

Література

1. Litton C.W. Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications / C.W. Litton, T.C. Collins, D.C. Reynolds et al. – Wiley, 2011. – 386 p.
2. Kang J. Electrical resistivity and transmittance properties of Al- and Ga- codoped ZnO thin films / J. Kang, H. Woo, Ch. Lee // Journal of the Korean Physical Society. – 2010. – № 2 (56). – P. 576-579.
3. Jagadish Ch. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Processing, properties and applications / Ch. Jagadish, St. Pearton. – Elsevier Ltd., 2006. – 600 p.
4. Zahedi F. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – № 16. – P. 245-249.
5. Dobrozhan O.A. Structural and microstructural investigations of ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique / O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk, S.B. Bolshanina // Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi. – 2013. – in press.

Лашкарьовські читання – 2014

Фазовий склад та структурні властивості плівок ZnO отриманих методом/ Доброжан О.А., Вазієв Я.Г., Опанасюк А.С.// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2014", Київ, 2-4 квітня 2014 р. С.194