

УДК 535.37

## ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕЛЕГОВАНИХ ПЛІВОК ZnO, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПУЛЬВЕРИЗАЦІЇ

*Хрипко С.Л., Жолудев Г.К.*

*Гуманітарний університет «ЗІГМУ», Запоріжжя, Україна  
E-mail: serg\_992000@mail.ru*

Вивчалися електричні та оптичні властивості плівок ZnO, виготовлених за методом пульверизації водно-спиртового розчину 0,15М ацетата цинку. Наведені результати впливу температури осадження плівок на поверхневий опір плівок. Отримані значення поверхневого опору знаходяться в межах  $(2,2-10) \cdot 10^5$  Ом/м. Оптичне пропускання плівок досить високе у видимій та інфрачервоній ділянках складає від 90% – 96 %. Показник якості плівки оксиду цинку  $2,22 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>.

**Ключові слова:** плівки оксиду цинку, поверхневий опір, оптичні властивості, метод пульверизації.

### ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник *n* – типу з шириною забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі, має широке використання в електроніці та оптоелектроніці [1, 2]. Тонкі прозорі плівки ZnO застосовуються у сонячних елементах, акустичних приладах, тонкоплівкових транзисторах, мікрорезонаторах, світловипромінюючих приладах, газових сенсорах, ультрафіолетових детекторах, тощо. Властивості плівок оксиду цинку залежать від методів та умов їх синтезу. На даний час розроблені такі методи, як магнетронне розпорощення, хімічне осадження з парової фази металоорганічних сполук, золь-гель технологія, епітаксія, електроосадження, іонно-проміневе випаровування, пульверизація (спрей піроліз). Значна частина публікацій свідчить про переваги методу пульверизації для створення якісних плівок через використання нескладного технічного обладнання, простоту у керуванні технологічним процесом, здатність до обробки підкладок з великою площею, значну швидкість нанесення покриття, застосування безвакуумних технологій [3, 4]. Метод пульверизації реалізується за допомогою розпилення розчину, який містить компоненти осаджуваного з'єднання, на поверхню нагрітої підкладки. Там краплини розчину піддаються піролітичному розкладанню, внаслідок чого утворюється плівкове покриття.

**Мета роботи** полягає у дослідженні електричних та оптичних властивостей плівок ZnO, виготовлених за методом пульверизації.

### 1. ЕКСПЕРИМЕНТ

Виготовлення плівок ZnO здійснювалось за допомогою лабораторного пристрою пульверизації, блок схема якого наведена на рис.1. Пристрій складається

з трьох головних елементів: системи пульверизації, система підігріву і системи вентиляції. До системи пульверизації належать: компресор (7), ротаметр (8), трубопроводи, ємність для подавання розчину (9), розпилювач (6), системи пересування розпилювача. До системи підігріву належать: пластина (5), реакційна камера з кварцу (4), нагрівник (1), термопара хромель-алюмелева (2), цифровий вольтметр (3). Пристрій розташований у шкафу з витяжною вентиляцією.

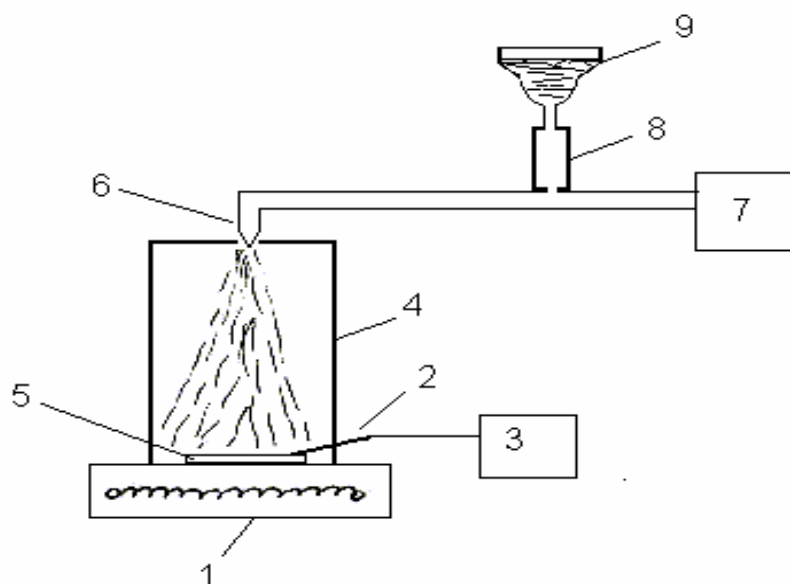


Рис.1. Блок-схема обладнання для утворення плівок широкозонних напівпровідників за методом пульверизації.

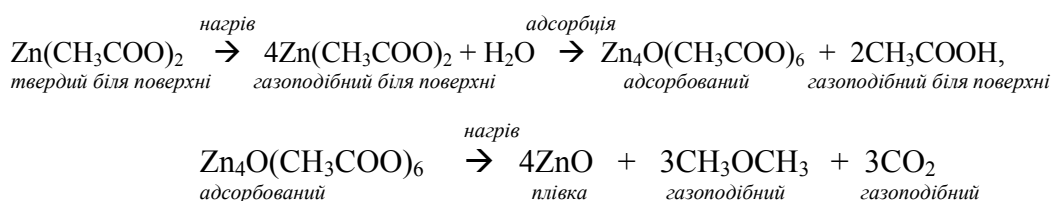
Головні параметри процесу осадження плівок наступні: точність вимірювання температури становила не гірше  $\pm 5\%$ ; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалась на рівні 7-10 мл/хв.; відстань від сопла розпилювача до поверхні пластини була встановлена експериментальним шляхом 23 см; діаметр отвору сопла, з якого розпилюється розчин не перевищував 0,5мм. Повітря використовувалось як газ-носіє і подавалось за допомогою компресора переривчасто 3-4 с для запобігання охолодження поверхні пластини. Процес пульверизації тривав протягом 3-4 хв. при разовому розпиленні протягом 5-7 с. Компресор підтримував тиск повітря близько 5 кПа. Осадження плівок відбувалось на поверхню скляних (4 см × 4 см) та кремнієвих ( $\varnothing$  76 мм) пластин. Для утворення плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетата цинку  $Zn(CH_3CO_2)_2$  з сумішшю ізопропилового спирту та дистильованої води.

Спектри пропускання плівок реєструвались за допомогою спектрофотометра Hitachi U-4100 UV-VIS-NIR. Дослідження структури плівок виконувалось з використанням рентгенівського дифрактометра Bruker D8 Advance при кімнатній

температурі, з монохроматором  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Режим роботи прискорювача був 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір ( $R_s$ ) плівок вимірювали за допомогою чотиризондового метода з використанням приладу ИУС-3. Товщина ( $d$ ) плівок ZnO вимірювалась за допомогою профілографа-профілометра Tencor P-10.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Процес пиролізу має місце, якщо краплини аерозолу досягають нагрітої поверхні підкладки. При цьому на її поверхні утворюється плівка ZnO за наступними хімічними реакціями [5]:



У таблиці наведені результати вимірювання поверхневого опору плівок ZnO, виготовлених за різними температурами підкладки. Можна бачити, що поверхневий опір спочатку зменшується із зростанням температури, потім зростає. Таке зростання пояснюється набуванням значної долі полікристалічної фази у структурі плівки.

Таблиця 1

Змінювання поверхневого опору плівок ZnO товщиною 424 нм, отриманих при температурах від 300<sup>0</sup>С до 450<sup>0</sup>С методом пульверизації.

T, <sup>0</sup> С	300	350	400	450
R <sub>s</sub> , Ом/м	1,8·10 <sup>6</sup>	6,8·10 <sup>5</sup>	2,7·10 <sup>5</sup>	9,6·10 <sup>5</sup>

Рентгенодифрактометричні дослідження кристалічної структури плівки ZnO (рис. 2) показали, що вона має полікристалічну природу з гексагональною ґраткою типу вюрциту. Рентгенограма має головний пік (002). Він спостерігається на куті  $2\theta=34,41^0$  і пов'язаний із переважним зростанням кристалів ZnO вздовж  $c$ -вісі. Піки (101), (102) та (103) мають меншу інтенсивність і спостерігаються на кутах  $2\theta=36,22^0$ ;  $47,49^0$  та  $62,81^0$ . Отже, усі кристаліти високо орієнтовані з їх  $c$ -осями перпендикулярними до площини поверхні підкладки. Стала ґратки вздовж кристалографічній  $c$ -вісі в плівці ZnO складала 0,5173 нм.

Середній розмір зерна нанокристалів ZnO ( $D$ ) було оцінено за формулою Шерера [6]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta},$$

де  $k$  – стала (0.9),  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $B$  – повна кутова ширина рефлексу на половині вишини максимального з аналізованих піків (002 рефлекс при  $2\theta = 34,41^\circ$ ). Він складав близько 42 нм.

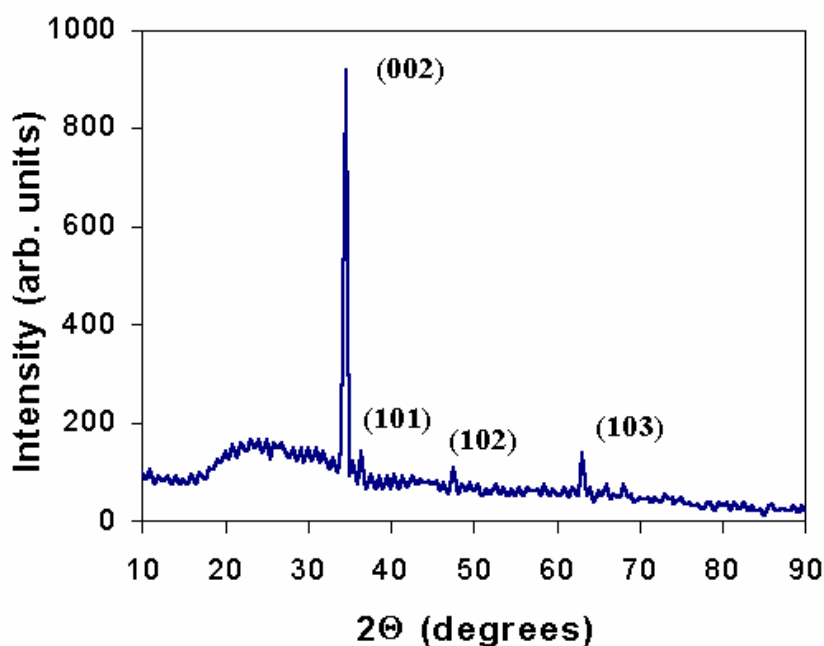


Рис.2. Рентгенограма плівки ZnO, яка була отримана за температурою  $400^\circ\text{C}$ .

Для опису переважної орієнтації розраховують текстурний параметр,  $TC(hkl)$ , за допомогою виразу [7]:

$$TC(hkl) = \left[ \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right] / \left[ \sum_n \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right],$$

де  $I(hkl)$  та  $I^*(hkl)$  позначають інтенсивності рентгенівської дифракції ( $hkl$ )-орієнтації, які були отримані експериментально та за даними таблиць JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards),  $n$  – кількість дифракційних піків. Значення текстурних параметрів для площин ( $hkl$ ) наступні: для (002) – 5.2447, для (101) – 0.1394, для (102) – 0.0367, для (103) – 0.0851. Звідки можна бачити, що більше значення текстурного параметра має площина (002).

На рис.3 наведені спектри пропускання ( $T$ ) та поглинання плівки ZnO. Видно, що поглинання спочатку швидко зменшується в межах 340-510 нм із зростанням довжини хвилі, а потім цей процес відбувається повільно.

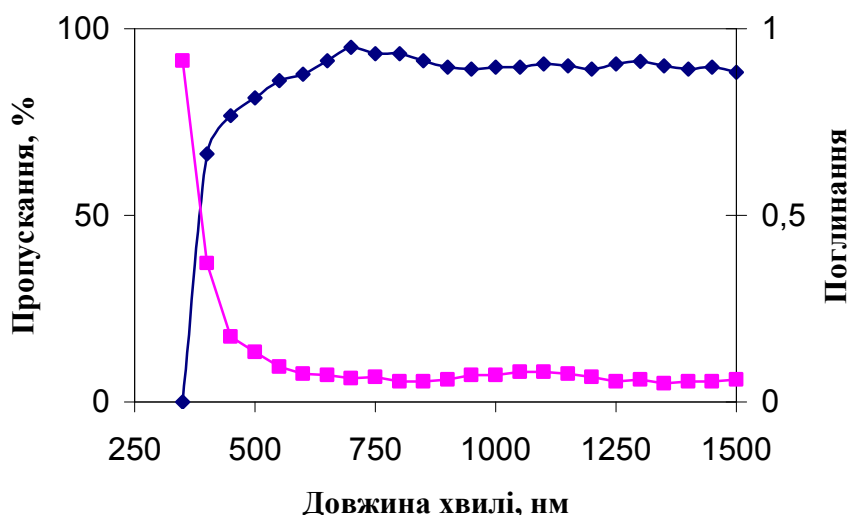


Рис.3. Спектральні залежності пропускання та поглинання плівки ZnO.

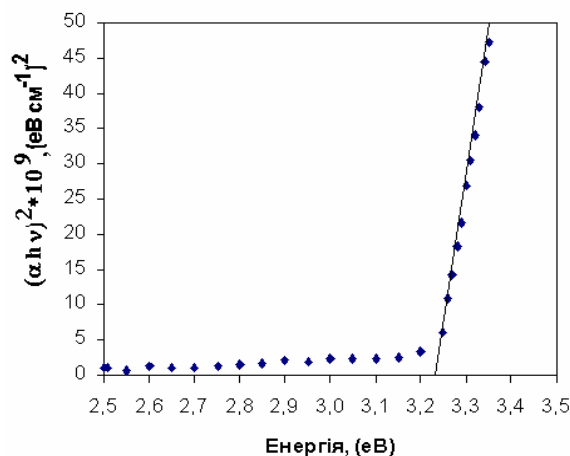
Пропускання плівки досить високе (90-96 %) у видимій та інфрачервоній ділянках. Коефіцієнт оптичного поглинання ( $\alpha$ ), який був використаний для розрахунку ширини забороненої зони ZnO, розраховується за допомогою закону Бюргера-Ламберта  $I = I_0 \exp(-\alpha \cdot d)$ , де  $I$  та  $I_0$  – інтенсивності поглинутого та падаючого світла, відповідно,  $d$  – товщина плівки ZnO [8]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right).$$

Ширина забороненої зони ( $E_g$ ) ZnO для прямих переходів визначається за допомогою наступного співвідношення [9]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g),$$

де  $A^*$  – стала,  $h$  – стала Планка,  $\nu$  – частота падаючого фотона. Значення забороненої зони було отримано за допомогою екстраполяції відрізка прямої до  $\alpha h\nu = 0$  (рис. 4). Для плівки ZnO завтовшки 424 нм ширина забороненої зони становить 3,23 еВ. Ці результати добре збігаються з даними наведеними у роботах [4, 10].

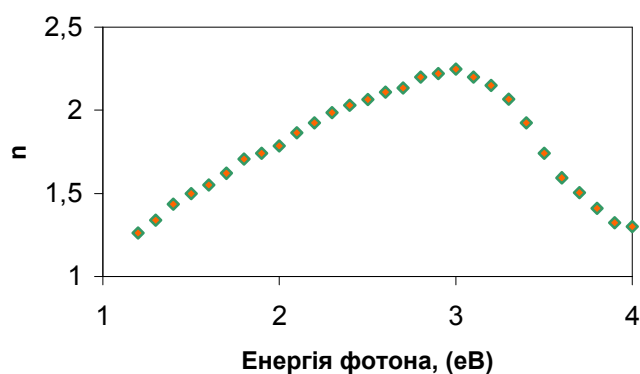
Рис.4. Графік залежності  $(\alpha h\nu)^2$  від енергії фотону для плівки ZnO.

Для розрахунку показника заломлення ( $n$ ) була використана методика побудови дотичних до кривої спектра пропускання [7, 11]:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_s)^{1/2} \right]^{1/2},$$

де  $N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + \frac{2n_s(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}}$ ,  $n_s = 1,52$  – показник заломлення скла,  $T_{\min}$ ,  $T_{\max}$

– мінімальне та максимальне значення пропускання на визначених довжинах хвиль, відповідно. На рис. 5 зображена спектральна залежність показника заломлення плівки ZnO. Максимальне значення показника заломлення 2,25 приходить на енергію фотона 2,9 eV, що підтверджується даними роботи [5].

Рис.5. Залежність показника заломлення ( $n$ ) плівки ZnO від енергії фотона.

Для практичного застосування плівок ZnO потрібно досягати найбільших значень пропускання та електропровідності. Отже, ці параметри корелюють між собою обернено-пропорційно. Тому потрібно встановлювати оптимальну величину для цих параметрів за допомогою критерію якості (figure of merit) [12]:  $\Phi_{TC} = T^0/R_s$ , де  $T$  – пропускання на відповідній довжині хвилі;  $R_s$  – поверхневий опір. Показник  $10$  введений для того, щоб збільшити варіації у величині  $T$  в порівнянні з  $R_s$ , тому що варіації  $T$  значно менші ніж  $R_s$ . Найкраще значення показника якості плівки оксиду цинку завтовшки 424 нм, виготовленої при температурі підкладки 400<sup>0</sup>С складає  $2,217 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ .

### ВИСНОВКИ

В роботі наведені результати експериментів про електричні, оптичні і структурні властивості нелегованих плівок оксиду цинку. Встановлено, що плівки мають переважно структуру з (002) орієнтацією. Діаметр зерен становить близько 42 нм. Ширина забороненої зони за даними розрахунків складає 3,23 еВ. Вимірювання оптичних параметрів виявили, що плівки мають пропускання в межах 90–96 % у видимій та інфрачервоній ділянці, а показник заломлення набуває значення 2,25. Показник якості плівки ZnO складає  $2,217 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ .

### Список літератури

1. Suche M., Christoulakis S., Moschovis K., Katsarakis N., Kiriakis G. Nanostructured ZnO and ZAO transparent thin films by sputtering-surface characterisation // Review on Advanced Materials Science. – 2005. – V.10. – P.335-340.
2. Semiconducting transparent thin films // [H.L.Hartnagel, A.L.Dawar, A.K.Jain, C.Jagadish.]. – Bristol & Philadelphia: Institute of Physics Publishing (UK). 1995. – 358 p.
3. De Merchant J., Cocivera M. Preparation and doping of zinc oxide using spray pyrolysis // Chemistry of Materials. – 1995. – V.7. – №9. – P.1742-1749.
4. Yoshino K., Oyama S., Kato M., Oshima M., Yoneta M., Ikari T. Annealing effect of In-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – V.100. – P.1-4.
5. Paraguay D.F., Estrada L.W., Acosta N.D.R., Andrade A., Yoshida M.M Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // Thin Solid Films. – 1999. – V.350. – №1-2. – P.192-202.
6. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub> // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т.35. - №7. – С.796-800.
7. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов. – М.: Металлургия. – 1984. – 686с.
8. Adachi A., Kudo A., Sakata T. The optical and photoelectrochemical properties of electrodeposited CdS and SnS thin films // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1995. – V.68. – №11. – P.3283-3288.
9. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир. – 1973. – 456с.
10. Joseph B., Manoj P.K., Vaidyan V.K. Studies on preparation and characterization of indium doped oxide films by chemical spray deposition. –Bulletin of Material Science. – 2005. – V.28. – №5. –С.487-493.
11. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1983. – V.16. №12. – P.1214-1222.
12. Yusta F.J., Hitchman M.L., Shamlan S.H. CVD preparation and characterisation of tin dioxide films for electrochemical application // Journal of Materials Chemistry. – 1997. – V.7. – №8. – P.1421-1427.

**Хрипко С.Л., Жолудев Г.К. Электрические и оптические свойства нелегированных пленок ZnO, полученных методом пульверизации** // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. – 2008. – Серия «Физика». – Т.21(60). - №1. – С.139-146.

Изучались электрические и оптические свойства пленок ZnO, изготовленных по методу пульверизации водно-спиртового раствора 0,15 М ацетата цинка. Представлены результаты влияния температуры осаждения пленок на поверхностное сопротивление пленок. Получены значения поверхностного сопротивления, которые находятся в пределах  $(2,2-10) \cdot 10^5$  Ом/м. Ширина запрещенной зоны составляет 3,23 эВ. Оптическое пропускание пленок в видимой и инфракрасной области составляет 90-96 %.

**Ключевые слова:** пленки оксида цинка, поверхностное сопротивление, оптические свойства, метод пульверизации.

**Khrypko S.L. Zholudev G.K. Electrical and optical properties undoped zinc oxide films have been synthesized by using spray pyrolysis** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2008. – Series «Fizika». – V.21(60). - №1 – P.139-146.

Electrical and optical properties undoped zinc oxide films have been synthesized by using 0,15M aqueous solution of zinc acetate using spray pyrolysis technique were studied. The room temperature sheet resistivity is of order of  $(2,2-10) \cdot 10^5$  Ом/м. Estimated band gap energy from optical absorption data is around 3,23 eV. The optical transmission characteristics of the ZnO thin films showed 90-96% in visible and infrared ranges.

**Key words:** zinc oxide films, resistivity, optical properties, spray pyrolysis.

*Поступила в редакцию 20.07.2008 г.*