

Мукаш Ж.О., Даутбекова Н.К.,
Саитова Н.К., Гриценко Л.В.,
Гусейнов Н.Р., Кумеков С.Е.,
Абдуллин Х.А.

**Зависимость оптических и
электрических свойств слоёв
ZnO:B от температуры
гидротермального синтеза**

Определены технологические параметры гидротермального метода синтеза тонких плёнок оксида цинка, разработаны методы синтеза слоёв ZnO, легированных бором. Были изучены кристаллическая структура и морфология плёнок ZnO:B, выращенных гидротермальным методом. Полученные плёнки ZnO:B были исследованы методами оптической и электронной микроскопии. По результатам проведённых экспериментальных работ обнаружено, что основные параметры гидротермального синтеза, такие как длительность и температура синтеза определяют оптические и электрические свойства полученных образцов ZnO:B. В статье представлены спектры оптической плотности и коэффициент пропускания плёнок ZnO:B, полученных гидротермальным методом при различных температурах. Анализ полученных снимков позволяет сделать вывод, что снижение температуры роста влечёт увеличение диаметра и сокращение высоты стержней ZnO. Исследованы фотолюминесценция и электрические свойства (концентрация и подвижность носителей заряда, удельное сопротивление) полученных плёнок ZnO:B.

Ключевые слова: тонкие плёнки оксида цинка, легирование бором, гидротермальный метод, спектры пропускания и поглощения, электрические свойства, фотолюминесценция.

Mukash Zh.O., Dautbekova N.K.,
Saitova N.K., Gritsenko L.V.,
Guseinov N.R., Kumekov S.E.,
Abdullin Kh.A.

**Dependence of optical and
electrical properties of ZnO:B
thin layers on the hydrothermal
synthesis temperature**

The technological parameters of the hydrothermal synthesis of zinc oxide thin film were defined. The synthesis methods of ZnO boron doped layers were developed. The morphology and structural properties of ZnO:B films, grown by the hydrothermal method, were researched. The synthesized ZnO:B films were investigated by optical and electron microscopy. The experimental results shown that the major parameters of the hydrothermal synthesis, such as synthesis temperature and duration determine the optical and electrical properties of the obtained ZnO:B samples. The absorbance and transmittance spectra of ZnO:B films, prepared by the hydrothermal method at various temperatures, are presented in this paper. Analysis of the images allows us to conclude that the decreasing of growth temperature causes ZnO rods diameter increasing and reducing of their height. The photoluminescence, optical and electrical properties (concentration and mobility of charge carriers, the resistivity) of synthesized ZnO:B films were studied.

Key words: zinc oxide thin films, boron doping, hydrothermal synthesis, absorption and transmission spectra, electrical properties.

Мұқаш Ж.О., Дәутбекова Н.К.,
Саитова Н.К., Гриценко Л.В.,
Гусейнов Н.Р., Күмеков С.Е.,
Абдуллин Х.А.

**ZNO:B қабаттарының
оптикалық және электрлік
қасиеттерінің гидротермалды
синтездеудің температурасына
тәуелділігі**

Цинк оксидінің жұқа пленкаларын синтездеудің гидротермалды әдісінің технологиялық параметрлері анықталды, бормен легирленген ZnO қабаттарын синтездеу әдісі өңделді. Гидротермалды әдіспен өсірілген ZnO:B пленкаларының морфологиясы және құрылымдық қасиеттері зерттелді. Сонымен қатар ZnO:B жұқа пленкалары оптикалық және электрондық микроскопия әдістерімен зерттелді. Жүргізілген тәжірибе жұмыстарының нәтижесінде, гидротермалды әдістің негізгі параметрлері болып табылатын синтез температурасы мен ұзақтығы, алынған ZnO:B жұқа пленкаларының электрлік және оптикалық қасиеттеріне әсер ететіні анықталды. Мақалада, әртүрлі температурадағы гидротермалды әдіспен алынған ZnO:B жұқа пленкаларының оптикалық тығыздығының спектрлері және өткізу коэффициенттері келтірілген. Зерттеу нәтижелерін талдай келе, егер өсіру температурасы төмендетілсе ZnO бағаналарының биіктігі қысқарады, ал диаметрлері үлкейеді деген қорытындыға келуге болады. Алынған ZnO:B пленкалардың фотолюминесценттік, оптикалық және электрлік қасиеттері (заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен концентрациясы, меншікті кедергісі) зерттелді.

Түйін сөздер: цинк оксидінің жұқа пленкалары, бормен легирлеу, гидротермалды әдіс, жұту және өткізу спектрлері, электрлік қасиеті.

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЁВ ZnO:V ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Введение

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником с исключительными электрическими и оптическими свойствами, а также высоким окислительным сопротивлением и термической стабильностью. Последние разработки в области синтеза наноструктур ZnO позволили значительно улучшить его свойства, что отразилось на возможности использования во многих приложениях. Например, слои ZnO могут быть использованы в качестве потенциального материала в синих УФ излучателях света, фотодетекторах, органических светоизлучающих диодах (OLED) [1], солнечных элементах на красителях [2, 3] и др. В последние годы активно изучаются тонкие плёнки ZnO с примесью различных металлов для управления оптическими и электрическими свойствами. Тонкие плёнки ZnO, легированные алюминием, бором, галлием, полученные гидротермальным методом синтеза, являются привлекательными полупроводниковыми материалами ввиду их хорошей проводимости, высокой прозрачности и относительно низкой стоимости.

В связи с этим актуальной является задача получения прозрачных в видимой области тонких плёнок оксида цинка с высокой электрической проводимостью и исследование оптических и электрических свойств полученных образцов с целью создания гетеропереходов на их основе.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Низкозатратный гидротермальный синтез образцов ZnO, легированных бором, осуществлялся в два этапа. При отработке синтеза в качестве подложек использовались стеклянные слайды размером 76x26 мм. Подложки тщательно очищались в этаноле с использованием ультразвуковой ванны в течение 10 минут и в моющем растворе, содержащем бидистиллированную воду, пероксид водорода (H₂O₂, 35%) и водный раствор гидроксида аммония (NH₄OH, 25%) в соотношении 4:1:1. На первом этапе золь-гель методом наносился затравочный слой. Раствор золя был приготовлен путём растворения 0.4 г

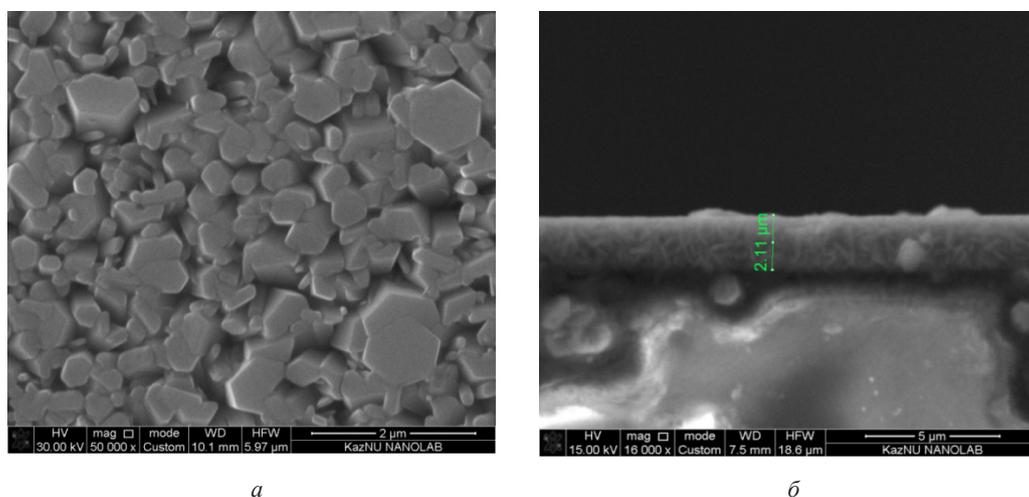
ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) в 10 мл этилового спирта при тщательном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2-х часов. После чего несколько капель данного раствора наносилось на прикреплённую к горизонтальному столику подложку и равномерно распределялось по всей поверхности образца при вращении столика с частотой ~2000 об/мин в течение 5–6 минут. Затем подложки помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре 130 °С в течение 20 минут. Финишный отжиг при температуре 450 °С в течение 60 минут в муфельной печи приводил к формированию затравочного слоя ZnO для дальнейшего равномерного ориентированного роста плёнок при гидротермальном синтезе.

Второй этап заключался в формировании плёнок ZnO, легированных бором, на основе полученного затравочного слоя. Растовый раствор был приготовлен путём растворения 0.3М нитрата цинка гексагидрата $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$, 0.3М гексаметилентетрамина (НМТА) и борной кислоты H_3BO_3 (10 ат.%) в бидистиллированной воде.

Синтез проводился во фторопластовом стакане с плотно закручивающейся крышкой в

течение 2-х часов на магнитной мешалке с подогревом при различных температурах: 75 °С, 80 °С и 90 °С. Образцы располагались под небольшим углом к вертикали, лицевой стороной обращённые ко стенкам стакана. По окончании синтеза образцы вынимались, промывались бидистиллированной водой в ультразвуке в течение 10 минут и затем высушивались в духовом шкафу при температуре 110–115 °С.

Морфология полученных образцов ZnO:В была исследована на электронном растровом микроскопе JSM-6490 LA (JEOL) и Quanta 200i 3D (FEI Company) с вольфрамовым катодом прямого накала. На рисунках 1–3 представлены результаты электронной микроскопии (вид сверху и сбоку) образцов, синтезированных гидротермальным методом при 75 °С, 80 °С и 90 °С. Все полученные плёнки ZnO:В являются равномерными по всей поверхности подложки и состоят из стержней гексагональной структуры вюрцита, сросшихся у основания. Анализ полученных снимков позволяет сделать вывод, что снижение температуры роста влечёт увеличение диаметра и сокращение высоты стержней ZnO.



а

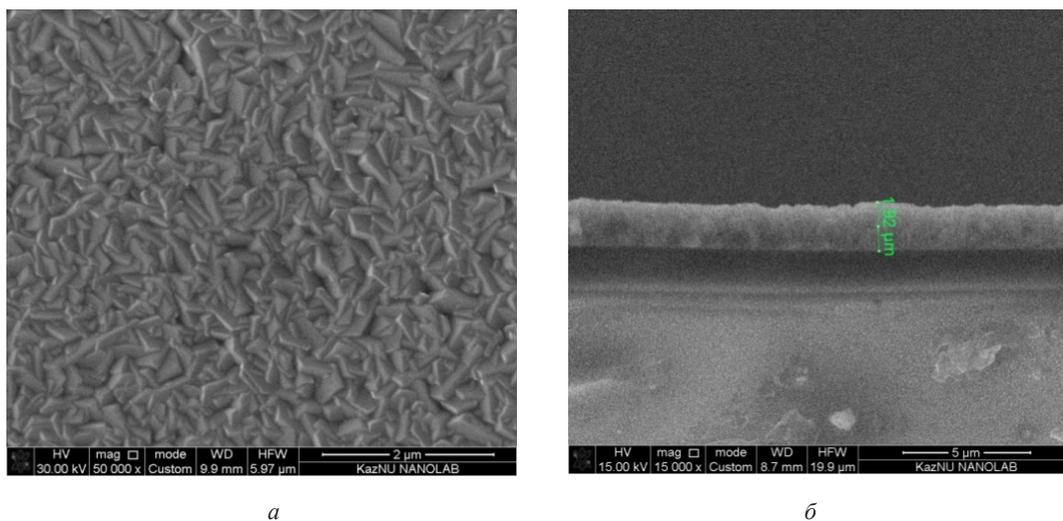
б

а – вид сверху, б – вид сбоку

Рисунок 1 – SEM снимки образца (№ZL 53), полученного гидротермальным методом при температуре 90 °С, продолжительность синтеза 2 часа

Типичная зависимость толщины плёнки от температуры роста представлена в таблице 1. Стоит отметить, что уменьшение температу-

ры синтеза влияло на уровень pH раствора по окончании формирования плёнки с нейтрального уровня 6 при 90°С до 4.5 при 75 °С.

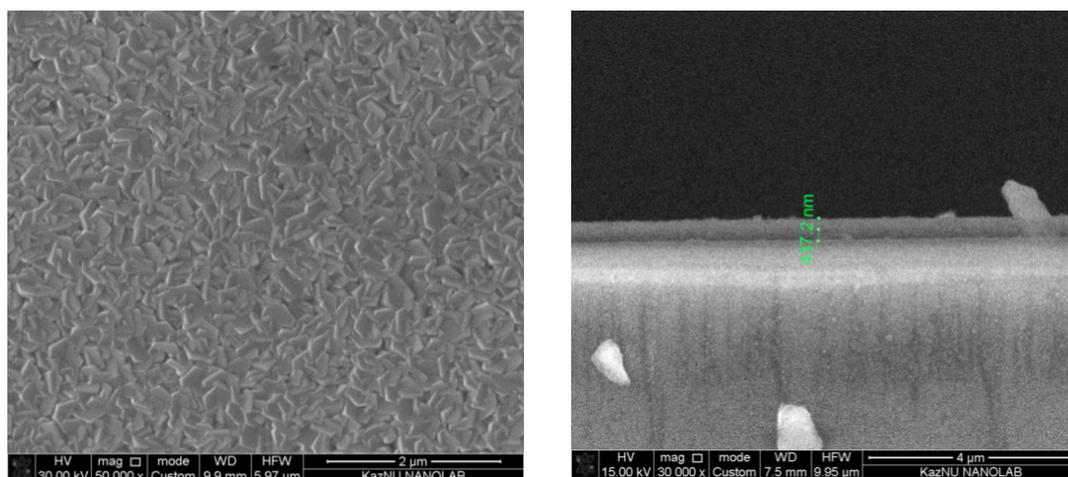


a

б

а – вид сверху, б – вид сбоку

Рисунок 2 – SEM снимки образца (№ZL 58), полученного гидротермальным методом при температуре 80 °С, продолжительность синтеза 2 часа



a

б

а – вид сверху, б – вид сбоку

Рисунок 3 – SEM снимки образца (№ZL 57), полученного гидротермальным методом при температуре 75 °С, продолжительность синтеза 2 часа

Таблица 1 – Зависимость толщины плёнки от температуры роста

| Температура синтеза | 75 °С | 80 °С | 90 °С |
|-----------------------|--------|-------|-------|
| Толщина плёнки d, мкм | 0.4372 | 1.92 | 2.11 |

Кристаллическая структура полученных образцов ZnO:В была изучена с помощью дифракции рентгеновских лучей. На рисунке 4 представлена дифрактограмма образца ZnO:В (10 ат. %), полученного гидротермальным методом при температуре 90 °С.

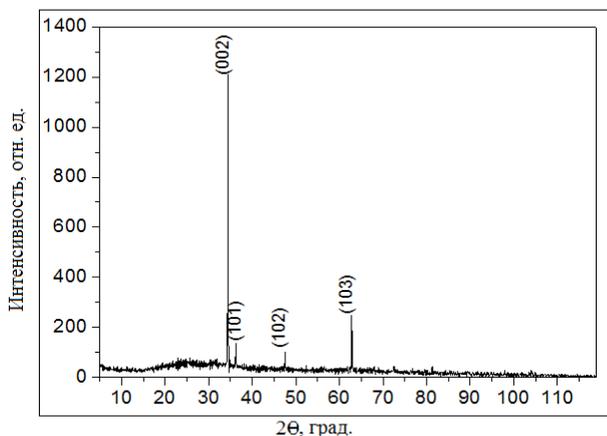


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца ZnO:В (10 ат. %), полученного гидротермальным методом при температуре 90 °С, продолжительность синтеза 2 часа

Рентгенограмма показывает, что образцы имеют преимущественную (002) ориентацию. Из литературы известно, что рост ZnO происходит преимущественно вдоль направления (002). Поэтому доминирование рефлекса (002) указывает на то, что выращенные наностержни ZnO монокристаллические и ориентированы главным образом перпендикулярно поверхности подложки.

Электрические и оптические свойства синтезированных слоёв

Полученные плёнки ZnO:В были исследованы также методами оптической и электронной микроскопии. На рисунках 5, 6 представлены спектры оптической плотности и коэффициент пропускания плёнок ZnO:В (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах. Из полученных спектров следует, что плёнки ZnO:В, синтезированные при 75 °С, являются более прозрачными, что коррелирует с данными исследования посредством электронной микроскопии.

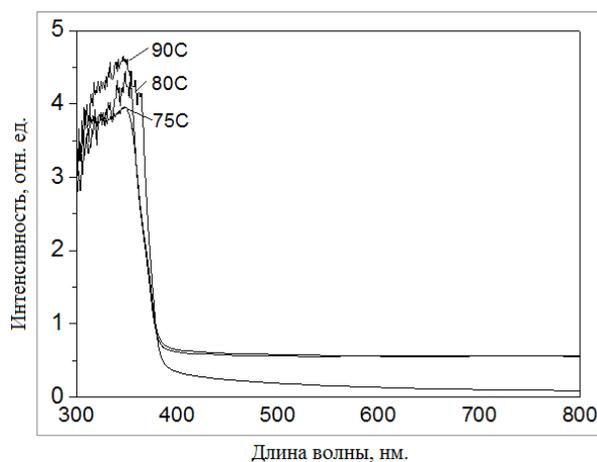


Рисунок 5 – Спектры оптической плотности плёнок ZnO:В (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах

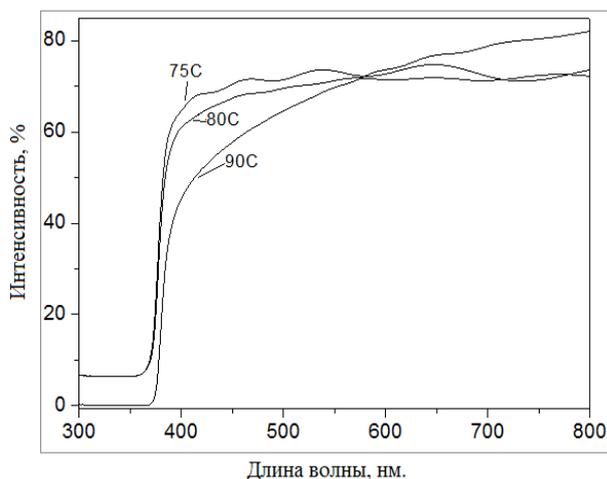


Рисунок 6 – Коэффициент пропускания плёнок ZnO:В (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах

Исследование электрических характеристик (удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда) проводилось при комнатной температуре методом эффекта Холла и электросопротивления в четырёхзондовой конфигурации Ван-дер-Пау.

Исходное удельное сопротивление всех синтезированных образцов ZnO:В сразу после синтеза было велико, ~500 Ом*см и более, а подвижность носителей низкая. С целью улучшения электрических характеристик образцов был произведён их отжиг в вакууме ~2–3 Па

при температуре 450 °С в течение 1 часа. Термическая обработка в вакууме способствовала увеличению концентрации с $\sim 10^{15}$ см⁻³ до $\sim 10^{17}$ см⁻³ и подвижности в 6 и более раз, а также уменьшению удельного сопротивления до 0.4

Ом*см. Изменение электрических характеристик образцов, полученных гидротермальным методом при различных температурах синтеза, после отжига в вакууме при 450 °С в течение 1 часа представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Образец №ZL 58– ZnO:В (10%), синтезированный гидротермальным методом при 80 °С, до и после отжига в вакууме

| Образец | Концентрация носителей, см ⁻³ | Подвижность, см ² /В*с | Удельное сопротивление, Ом*см |
|------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------|
| Исходный | 7.7×10^{15} | 2.3 | 508.0 |
| Отжиг в вакууме 450°С, 1 час | 1.75×10^{17} | 13.1 | 2.7 |

Таблица 3 – Электрические характеристики образцов, полученных гидротермальным методом при 80 °С и 90 °С, после отжига в вакууме

| Характеристики | ZnO:В 10% 90 °С | ZnO:В 10% 80 °С |
|--|----------------------|-----------------------|
| Концентрация носителей, см ⁻³ | 8.0×10^{17} | 1.75×10^{17} |
| Подвижность, см ² /В*с | 18.5 | 13.0 |
| Удельное сопротивление, Ом*см | 0.422 | 2.73 |

Выводы

Обнаружено, что синтезированные плёнки являются сплошными, однородными, состоят из стержней гексагональной структуры вюрцита, сросшихся у основания, ориентированных перпендикулярно поверхности роста. Обнаружено, что послеростовой отжиг в вакууме позволяет значительно улучшить электрические свойства

плёнок: повысить подвижность и концентрацию свободных носителей заряда. При этом электрические параметры плёнок ZnO, легированных примесями бора, являются стабильными и не меняются при длительном хранении в нормальных условиях, в отличие от свойств нелегированных плёнок, в которых удельное сопротивление после вакуумного отжига постепенно растёт при хранении на воздухе.

Литература

- 1 Periyayya U., Kang, J.H. Ryu J.H., Hong C.-H. Synthesis and improved luminescence properties of OLED/ZnO hybrid materials. // Vacuum. – 2011. – V. 86, Issue 3. – P. 254–260.
- 2 Chu S., Li D., Chang P.-C., Lu J. G. Flexible dye – sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays. // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – Vol. 6 – 4 p.
- 3 Cheng H.-M., Chiu W.H., Lee C.H., Tsai S.-Y., and Hsieh W. – F. Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye – sensitized solar cells applications. // J. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 112, Issue 42. – P. 16359–16364.

References

- 1 U. Periyayya, J.H. Kang, J.H. Ryu, C.-H. Hong, Vacuum, 86(3), 254, (2011).
- 2 S. Chu, D. Li, P.-C. Chang, J. G Lu, Nanoscale Res. Lett., 6, 4, (2011).
- 3 H.-M. Cheng, W.H. Chiu, C.H. Lee, S.-Y. Tsai, and W.-F. Hsieh, J. Phys. Chem., 112(42), 16359, (2008).