

Мукаш Ж.О., Сaitова Н.К.,
Гриценко Л.В., Калкозова Ж.К.,
Кумеков С.Е., Абдуллин Х.А.

**Влияние продолжительности
гидротермального синтеза
на свойства прозрачных
проводящих слоёв на основе
оксида цинка**

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

**Effect of hydrothermal synthesis
duration on the properties
of transparent conductive
coatings based on zinc oxide**

Мұқаш Ж.О., Сaitова Н.К.,
Гриценко Л.В., Калкозова Ж.К.,
Кумеков С.Е., Абдуллин Х.А.

**Гидротермалды синтез
ұзақтығының цинк оксиді
негізіндегі өткізгіш мөлдір
қабаттардың қасиетіне әсері**

Определены параметры гидротермального синтеза для направленного получения как слоёв, содержащих массивы наностержней, так и сплошных однородных плёнок оксида цинка, легированного бором (BZO) и алюминием (AZO). Исследованы морфология, оптические, электрические и фотолюминесцентные свойства тонких плёнок на основе оксида цинка, полученных низкочастотным гидротермальным методом, в зависимости от условий гидротермального синтеза и последующих термических обработок. Результаты исследований показали, что полученные образцы представляют собой сплошные плёнки из плотно упакованных стержней, сросшихся у основания, гексагональной структуры, ориентированных перпендикулярно поверхности роста. Электрические характеристики, такие как концентрация, подвижность и удельное сопротивление полученных образцов, были исследованы методом измерения эффекта Холла в конфигурации контактов Ван-дер-Пау. Термическая обработка в вакууме при температуре 450 °С в течение 1 часа способствовала улучшению проводимости синтезированных тонких плёнок.

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

The parameters of the hydrothermal synthesis to obtain a ordered growth of layers containing nanorods arrays, and solid homogeneous films of boron (BZO) or aluminium (AZO) doped zinc oxide were determined. The morphology, optical, electrical and photoluminescent properties of thin films based on zinc oxide, synthesized by low cost hydrothermal method, in dependence on conditions of hydrothermal route and subsequent thermal treatments were investigated. Research results showed that obtained samples are continuous films of closely packed rods, fused at the bottom with the hexagonal structure, oriented perpendicular to the growth surface. The electrical characteristics, such as concentration, mobility and resistivity of these samples were investigated by Hall effect measurement van der Pauw configuration contacts. Heat treatment in a vacuum at a temperature of 450 °C for 1 hour improved the conductivity of the synthesized thin films.

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

Бормен (BZO) және алюминиймен (AZO) легирленген цинк оксидінің бағытталған тұтас біртекті пленкаларын, сондай ақ, наностержендер массивінен тұратын қабаттарын алу үшін гидротермалды синтездің параметрлері анықталды. Гидротермалды синтездің және одан кейінгі термиялық өңдеулердің шарттарына тәуелді, төмен шығынды гидротермалды әдіспен алынған цинк оксиді негізіндегі жұқа пленкалардың морфологиясы, оптикалық, электрлік және фотолюминесценттік қасиеттері зерттелді. Зерттеу нәтижелері, алынған үлгілердің өсу бетіне перпендикуляр бағытталған, гексагональды құрылымды негізде өскен, тығыз орналасқан стержендерден құралған тұтас пленкалардан тұратындығын көрсетті. Алынған үлгілердің электрлік сипаттамалары, яғни концентрациясы, қозғалғыштығы және меншікті кедергісі Ван-дер-Пау контактісінің конфигурациясында Холл эффектсінің өлшеу әдісімен зерттелді. Вакуумдағы 450 °С температурада 1 сағат ішінде термиялық өңдеу жүргізу синтезделген жұқа пленкалардың өткізгіштігінің жақсаруына себепін тигізді.

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

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИ- ТЕЛЬНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Введение

Сочетание оптических и электрических свойств ZnO делает его перспективным материалом для использования в оптико-электронных и фотоэлектрических устройствах, таких как ультрафиолетовые излучатели, прозрачные электроды, газовые сенсоры, солнечные элементы, пьезоэлектрические наногенераторы и др. Легирование элементами III группы, такими как В (BZO), Al (AZO) и Ga, выступающими в качестве доноров, позволяет значительно улучшить и контролировать электрические свойства ZnO [1].

Высокосовершенные кристаллические плёнки ZnO можно синтезировать методом молекулярно-лучевой эпитаксии [2], осаждением из газовой фазы при термическом [3], лазерном [4] или магнетронном [5] распылении, в результате распыления материала электродов при электрических разрядах в жидкости и другими методами. Возможность управления физическими, оптическими и электрическими свойствами синтезируемой плёнки, простота в аппаратурном исполнении и низкие затраты являются неоспоримыми преимуществами гидротермального метода синтеза [6]. Поэтому развитие гидротермального метода для синтеза плёнок ZnO является актуальным.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Отработка гидротермального синтеза TCO на основе оксида цинка с целью определения оптимальных параметров роста осуществлялась в два этапа. На первом этапе на очищенные подложки золь-гель методом наносился затравочный слой для дальнейшего равномерного ориентированного роста плёнок при гидротермальном синтезе. Раствор золь 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. В качестве подложек были использованы стеклянные слайды. Равномерное распределение золь на поверхности подложек достигалось путём нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую на горизонтальном столике, с

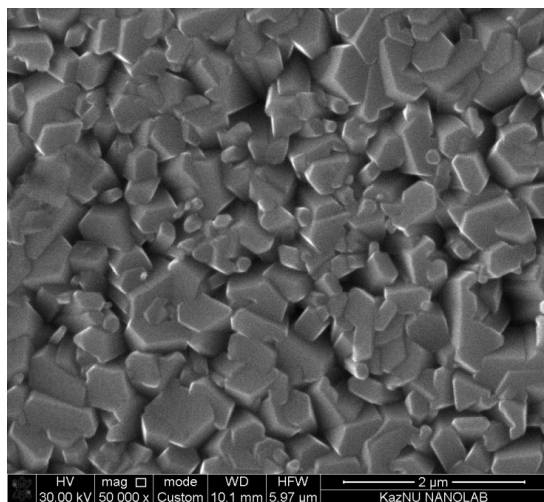
последующим вращением столика со скоростью ~2000 об/мин в течение 5 минут. Сушка при 110 °С и финишный отжиг при температуре 450 °С в течение 60 минут в муфельной печи приводил к формированию равномерного по всей поверхности подложек затравочного слоя.

Последующий этап заключался в формировании плёнок ZnO, легированных бором или алюминием, на подготовленных подложках методом низкотемпературной техники роста. Рабочий раствор содержал 0.3М уротропина $C_6H_{12}N_4$ (НМТА), 0.3М нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и дистиллированную воду. Легирование осуществлялось путём добавления в раствор борной кислоты H_3BO_3 или хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Начальный уровень pH раствора был равен 6. Массовая доля борной кислоты составляла 10 ат.%, хлорида алюминия – 1 ат. %.

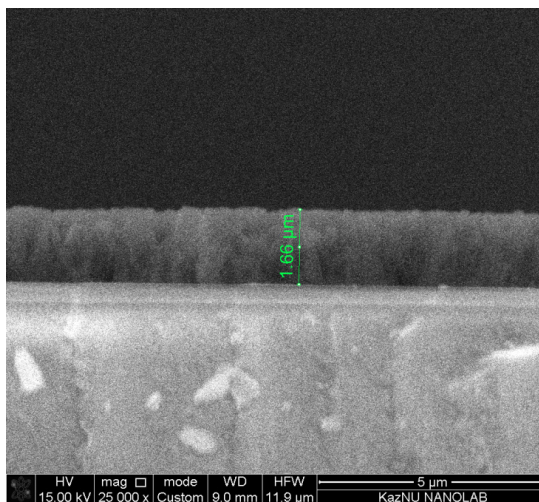
Гидротермальный синтез проводился при температуре 90 °С на магнитной мешалке с подогревом, во фторопластовом стакане с плотно закручивающейся крышкой. Подготовленные подложки с затравочным слоем располагались вертикально, обращённые лицевой стороной к стенкам стакана. Продолжительность синтеза варьировалась от 2-х до 6 часов. По окончании

синтеза образцы вынимались, промывались дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут и затем высушивались в духовом шкафу при температуре 115 °С. Полученные BZO и AZO образцы были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Для изучения изменения морфологии образцов BZO в зависимости от продолжительности синтеза были приготовлены образцы трёх видов (2, 3 и 6 часов). Как показали результаты исследования, после 2-х часов синтеза рост плёнки практически прекращается ввиду истощения раствора, значительная часть ZnO при этом формируется в объёме и оседает на дно стакана. В связи с этим 3-х и 6-ти часовой синтезы проводились путём помещения образца в свежеприготовленный раствор.

На рисунках 1-3 представлена типичная морфология образцов BZO после двух, трёх и шести часового синтеза. Стоит отметить, что образцы оксида цинка, легированные алюминием, обладали меньшей толщиной (рисунок 4) по сравнению с образцами BZO, что, по-видимому, обусловлено снижением уровня pH данного раствора до 4 по окончании синтеза.



a



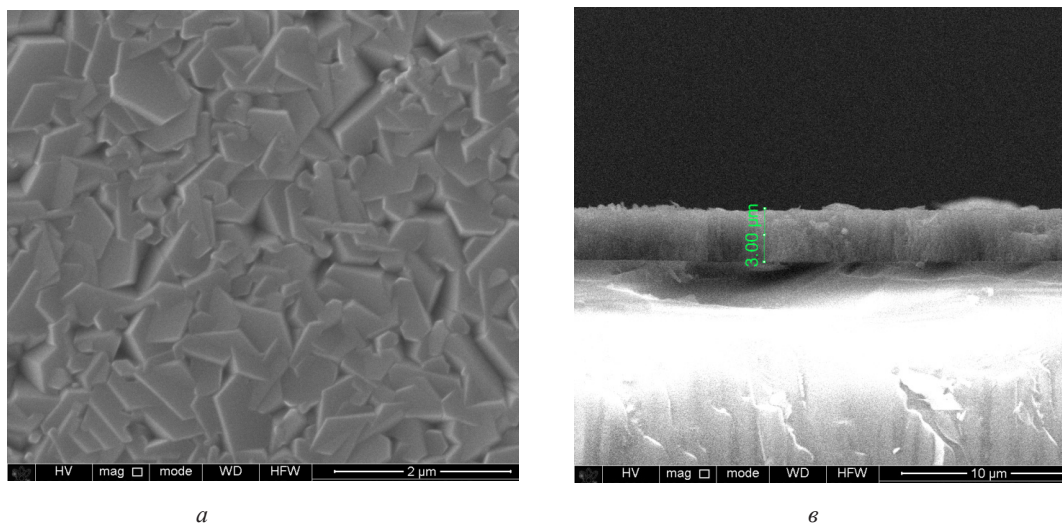
b

а – вид сверху, б – вид сбоку

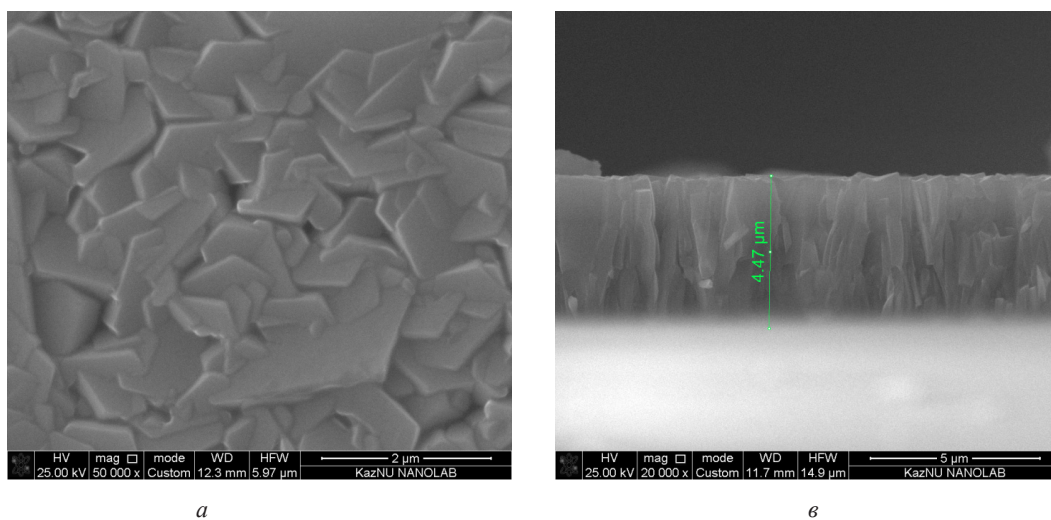
Рисунок 1 – Морфология плёнки BZO, полученной гидротермальным методом, продолжительность синтеза 2 часа

Как видно из рисунков, увеличение продолжительности синтеза влечёт увеличение диаметра стержней и толщины плёнки, усреднённые

значения которых отображены в таблице 1. Образцы приготовлены путём использования 2-х и 4-х свежих растворов соответственно.



a *b*
а – вид сверху, б – вид сбоку
Рисунок 2 – Морфология плёнки BZO, полученной гидротермальным методом, продолжительность синтеза 3 часа



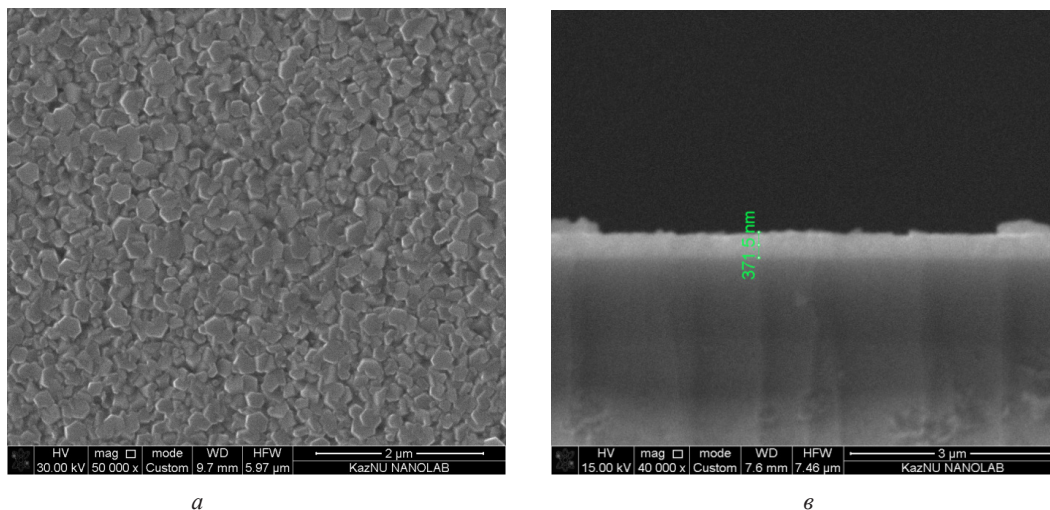
a *b*
а – вид сверху, б – вид сбоку
Рисунок 3 – Морфология плёнки BZO, полученной гидротермальным методом, продолжительность синтеза 6 часов

Последние 2 образца приготовлены путём использования 2-х и 4-х свежих растворов соответственно. Как показали результаты исследований, полученные образцы представляют собой

сплошные плёнки BZO из плотно упакованных стержней, сросшихся у основания, гексагональной структуры, ориентированных перпендикулярно поверхности роста.

Таблица 1 – Зависимость средних значения диаметра стержней и толщины плёнки BZO от продолжительности гидротермального синтеза

Продолжительность синтеза	Средний диаметр стержней d, мкм	Толщина плёнки l, мкм	Отношение диаметра к высоте стержней d/l
2 часа	0.4	1.66	0.24
3 часа	0.8	3	0.27



а – вид сверху, б – вид сбоку

Рисунок 4 – Морфология плёнки AZO, полученной гидротермальным методом, продолжительность синтеза 2 часа

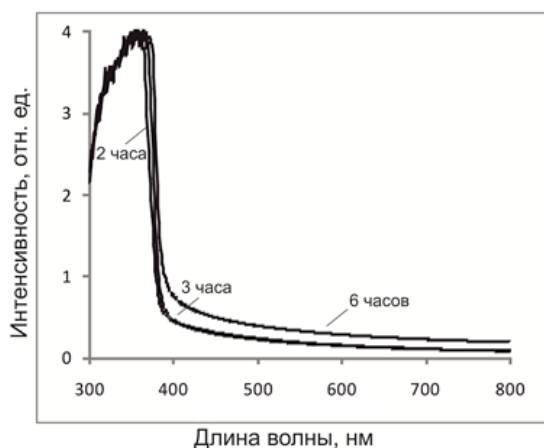


Рисунок 5 – Спектры оптической плотности плёнок BZO, полученных гидротермальным методом

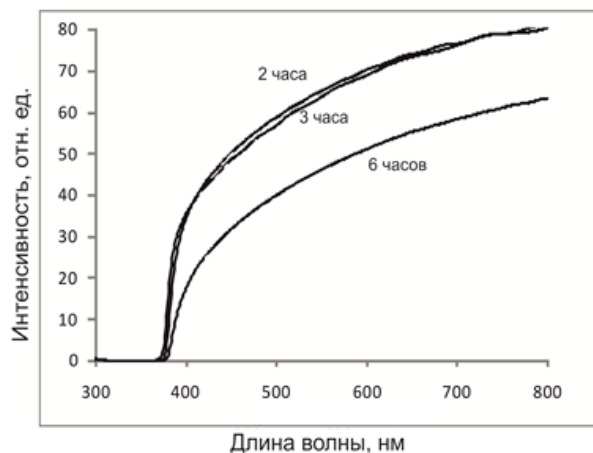


Рисунок 6 – Коэффициент пропускания плёнок BZO, полученных гидротермальным методом

На рисунках 5 и 6 представлены спектры оптической плотности плёнок BZO, полученных гидротермальным методом.

Как видно из рисунка 5, увеличение продолжительности синтеза ведёт к снижению коэффициента прозрачности полученных образцов, что связано как с увеличением толщины плёнки с ростом длительности синтеза, так и с увеличением рассеивающих свет неоднородностей. Электрические характеристики, такие как концентрация, подвижность и удельное сопротивление полученных образцов, были исследованы методом измерения эффекта Холла в конфигурации контактов Ван-дер-Пау.

В таблице 2 приведены результаты измерений электрических характеристик плёнок BZO, полученных гидротермальным методом при различной продолжительности синтеза, после отжига в вакууме при 450 °С в течение 1 часа.

Результаты измерений показали, что отжиг в вакууме при температуре 450 °С в течение 1 часа вызывает улучшение проводимости образцов, синтезированных гидротермальным методом в течение 2-х часов. Однако, более толстые плёнки, полученные при последовательном погружении образцов в свежий раствор через каждые 1.5 часа, теряют это свойство, сопротивление после отжига в вакууме у этих образцов возрастает.

По-видимому, это связано с увеличением рассеяния носителей заряда на примесях и дефектах, созданных в плёнках в процессе дли-

тельного роста. Измерение электрических характеристик образцов AZO не проводилось ввиду малой толщины плёнок.

Таблица 2 – Исходные электрические характеристики образцов, синтезированных в течение 2, 3 и 6 часов, и изменение характеристик после отжига в вакууме при 450 °С в течение 1 часа (BZO)

Характеристики		Время синтеза 2 часа	Время синтеза 3 часа	Время синтеза 6 часов
Концентрация носителей, см ⁻³	Исх.	3.36×10^{15}	1.28×10^{18}	1.44×10^{19}
	Отж.	9.88×10^{17}	7.89×10^{16}	6.49×10^{16}
Подвижность, см ² /В*с	Исх.	3.12	3.87	0.483
	Отж.	23.6	14.2	6.19
Удельное сопротивление, Ом*см	Исх.	41.8	12.7	0.918
	Отж.	0.267	5.57	15.7

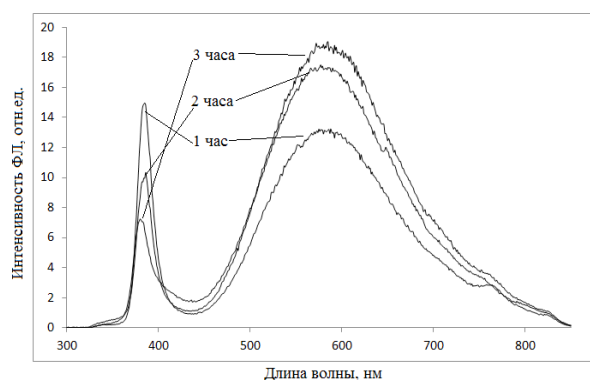


Рисунок 7 – Спектры фотолуминесценции плёнок AZO (Al 1 ат. %), полученных гидротермальным методом

Спектры фотолуминесценции образцов AZO с примесью алюминия 1 ат. %, снятые при возбуждении на длине волны 300 нм и при комнатной температуре, приведены на рисунке

7. Видно, что с ростом продолжительности синтеза наблюдается увеличение интенсивности ФЛ через глубокие уровни, при этом уменьшается межзонная экситонная фотолуминесценция.

Выводы

Получены прозрачные проводящие слои оксида цинка, легированные примесями бора (BZO) и алюминия (AZO), методом гидротермального синтеза. Определены оптимальные параметры гидротермального синтеза для направленного получения как слоёв, содержащих массивы наностержней оксида цинка, так и сплошных однородных плёнок с высокой прозрачностью и низким электрическим сопротивлением. Исследованы оптические, люминесцентные и электрические свойства полученных образцов в зависимости от условий гидротермального синтеза и последующих термических обработок.

Литература

- 1 Park W.J., Shin H.S., Ahn B.D., Kim G.H., Lee S.M., Kim K.H., Kim H.J. Investigation on doping dependency of solution-processed Ga-doped ZnO thin film transistor // *Applied Physics Letters*. – 2008. – No 93. – P. 083508.
- 2 Ko H.-J., Hong S.-K., Chen Y., Yao T. A challenge in molecular beam epitaxy of ZnO: control of material properties by interface engineering. // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 409. – P. 153–160.
- 3 Yao B.D., Chan V.F., Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, Issue 4. – P.757–759.
- 4 Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т., Вилкинсон Д., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В. Лазерное напыление пленок ZnO на кремниевые и сапфировые подложки. // *Квант. Электроника*. –2003. – Т. 33, В. 11. –С. 975–980.
- 5 Jeong S.-H., Kim B.-S. and Lee B.-T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. // *Appl. Phys. Lett.* –2003. – Vol.82, Issue 16. – P. 2625 – 2627.

- 6 Hu X., Masuda Y., Ohji T., Kato K. Effects of polyethylenimine on morphology and property of ZnO films grown in aqueous solutions.// Applied Surface Science. –2009. –Vol. 255. – P. 6823–6826.

References

- 1 W.J. Park, H.S. Shin, B.D. Ahn, G.H. Kim, S.M. Lee, K.H. Kim, H.J. Kim, Applied Physics Letters, 93, 083508, (2008).
- 2 H.-J. Ko, S.-K. Hong, Y. Chen, T. Yao, Thin Solid Films, 409, 153, (2002).
- 3 B.D. Yao, V.F. Chan, N., Appl. Phys. Lett., 81(4), 757, (2002).
- 4 A.N. Zherikhin, A.I. Khudobenko, R.T. Vil'yams, D. Vilkinson, K.B. User, G. Khiong, V.V. Voronov, Kvant. Elektronika, 33(11), 975, (2003) (in russ.).
- 5 S.-H. Jeong, B.-S. Kim and B.-T. Lee, Appl. Phys. Lett., 82(16), 2625, (2003).
- 6 X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato, Applied Surface Science, 255, 6823, (2009).