

УДК 621.315.592; 544.653

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО И ПОСЛОЙНОГО АТОМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Е.Б. ЧУБЕНКО¹, В.П. БОНДАРЕНКО¹, В.А. ПИЛИПЕНКО², К. ТОПАЛЛИ³, А.К. ОКЯЙ³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²НПЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»
Корженевского, 12, Минск, 220108, Беларусь

³Department of Electrical and Electronics Engineering, Bilkent University
06800, Bilkent, Ankara, Turkey

Поступила в редакцию 5 мая 2016

Исследованы свойства и показана возможность получения тонких сплошных пленок оксида цинка химическим гидротермальным методом на поверхности подложек монокристаллического кремния с затравочным слоем оксида цинка, сформированным методом послойного атомного осаждения. Полученные гибридные структуры из оксида цинка состоят из вертикально ориентированных кристаллитов оксида цинка, образующих компактную сплошную пленку. Проведены измерения оптических и электрических свойств полученных пленок. Показано, что пленки оксида цинка демонстрируют фотолюминесценцию в видимом диапазоне электромагнитного спектра с максимумом на длине волны 600–700 нм, связанную с наличием структурных дефектов, и в ближнем УФ-диапазоне с максимумом около 380 нм, связанную с излучательной межзонной рекомбинацией. Удельное сопротивление полученных пленок составляет 0,7 Ом·см.

Ключевые слова: оксид цинка, гидротермальное осаждение, послойное атомное осаждение, фотолюминесценция, рентгеновская дифрактометрия.

Введение

Оксид цинка (ZnO) является перспективным материалом для оптоэлектронных, фотовольтаических устройств и сенсоров [1, 2]. Интерес научного сообщества к этому полупроводниковому материалу определяется уникальным сочетанием физико-химических свойств: большая ширина запрещенной зоны (3,37 эВ при комнатной температуре), большая энергия связи экситона (60 мэВ), высокий коэффициент пропускания в оптическом и ближнем инфракрасном диапазоне, достигающий 80–90 % [1–3]. Кроме того, оксид цинка демонстрирует выраженные фотокаталитические и пьезоэлектрические свойства [4, 5]. Одним из ключевых преимуществ оксида цинка является то, что этот материал может быть легко получен в форме как сплошных пленок, так и массивов наноструктур широким набором различных методов [1, 4]. Вакуумные методы осаждения (эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы, послойное атомное осаждение) позволяют формировать полупроводниковые пленки оксида цинка высокого качества, но являются дорогостоящими и трудоемкими [1]. Осаждение из жидкой фазы, например, электрохимическим или химическим методом, технологически проще, но полученные таким образом пленки оксида цинка могут содержать большее количество дефектов кристаллической решетки и случайных примесей [6, 7]. Комбинация различных методов

формирования (вакуумных и жидкостных) должна позволить сформировать пленки оксида цинка с новыми структурными и физическими свойствами.

Целью данной работы являлось исследование альтернативных подходов к формированию тонких пленок оксида цинка путем комбинирования возможностей вакуумных и жидкостных методов осаждения для формирования структур, которые могут быть использованы в оптоэлектронных приборах и датчиках.

Методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния дырочного и электронного типов проводимости с кристаллографической ориентацией (100). На поверхности пластин дырочного типа проводимости марки КДБ-12 методом термического окисления формировался слой диоксида кремния толщиной около 100 нм. Пластины электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 не подвергались окислению. На поверхности подложек обоих типов методом послойного атомного осаждения формировался затравочный слой оксида цинка толщиной около 20 нм. Далее на поверхности затравочного слоя методом химического гидротермального осаждения формировался более толстый слой оксида цинка по методике, описанной в [8]. Осаждение оксида цинка гидротермальным методом осуществлялось в водном 0,1 М растворе нитрата цинка с добавлением гексаметилентетрамина в той же концентрации. Показатель pH раствора нормировался при температуре 20 °С на уровне 5,2 добавлением азотной кислоты. Процесс осаждения оксида цинка проводился в стеклянном термостатируемом автоклаве объемом около 50 мл, для нагрева которого использовался электрический нагреватель с термодатчиком. Термодатчик погружался в раствор и располагался в непосредственной близости от подложек для точного контроля их температуры. Подложки размещались горизонтально лицевой стороной вниз на специальном фторопластовом держателе. Перед проведением процесса гидротермального осаждения поверхность подложек не подвергалась никаким дополнительным обработкам. Подложки погружались в раствор при температуре 65 °С, после чего автоклав нагревался до целевой температуры 85 °С. Продолжительность гидротермальной обработки составляла 60–240 мин. Извлечение подложек осуществлялось из нагретого раствора, далее они промывались в деионизованной воде и сушились в потоке теплого воздуха.

Исследование морфологии и структуры полученных образцов пленок оксида цинка проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Для изучения элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Bruker QUANTAX 200. Для исследования фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М. Спектры фотолюминесценции исследовались на лазерном спектроскопическом комплексе, основанном на спектрографе-монокроматоре Solar ТП MS 7504i. Спектры регистрировались цифровой камерой с охлаждаемой кремниевой ПЗС-матрицей. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось при помощи ртутно-ксеноновой лампы мощностью 1 кВт. Для выделения монохроматических линий из широкого спектра лампы использовался двойной монохроматор Solar ТП DM 160. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось монохроматическим светом с длиной волны 340 нм. Измерение удельного сопротивления образцов проводилось четырехзондовым методом с использованием установки на основе потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N. Все измерения проводилось при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии кремниевых подложек с затравочным слоем оксида цинка, сформированным на их поверхности методом послойного атомного осаждения. Толщина сформированной пленки оксида цинка составляет 16 нм. Ее поверхность имеет микрошероховатости, величина которых для образца без подслоя оксида кремния достигает 10–15 нм, что сравнимо с толщиной самой пленки. Подслоя аморфного диоксида кремния способствовал формированию более равномерной пленки оксида цинка. Толщина подслоя диоксида кремния на кремниевой подложке дырочного типа проводимости

соответствует ожидаемым 100 нм. В соответствии с данными рентгеновского микроанализа, сформированные пленки содержат избыточную концентрацию атомов кислорода, достигающую 63 ат. %. То есть их состав не является стехиометрическим. Путем обработки подложек химическим гидротермальным методом в растворе нитрата цинка на поверхности затравочного слоя была получена однородная пленка оксида цинка большей толщины (рис. 2).

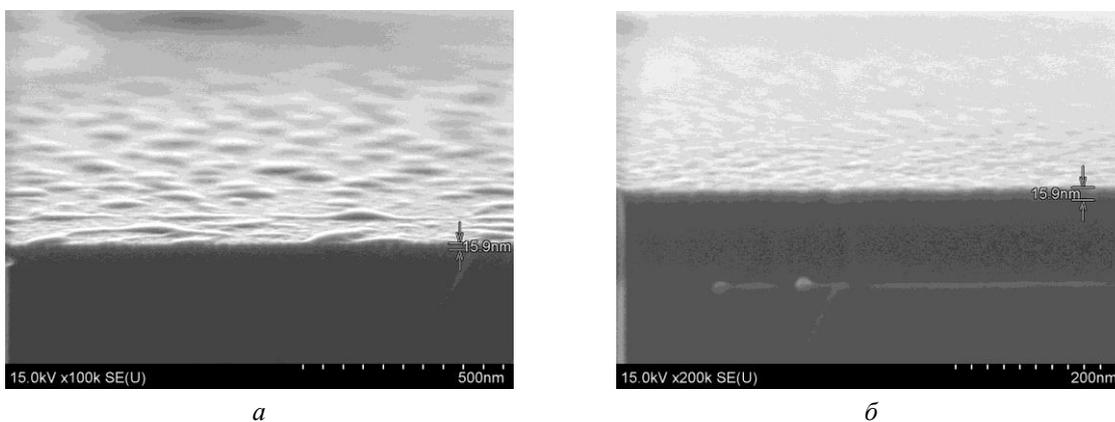


Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола пластин монокристаллического кремния без подслоя (а) и с подслоем оксида кремния (б) с тонким слоем оксида цинка, осажденным методом послойного атомного осаждения

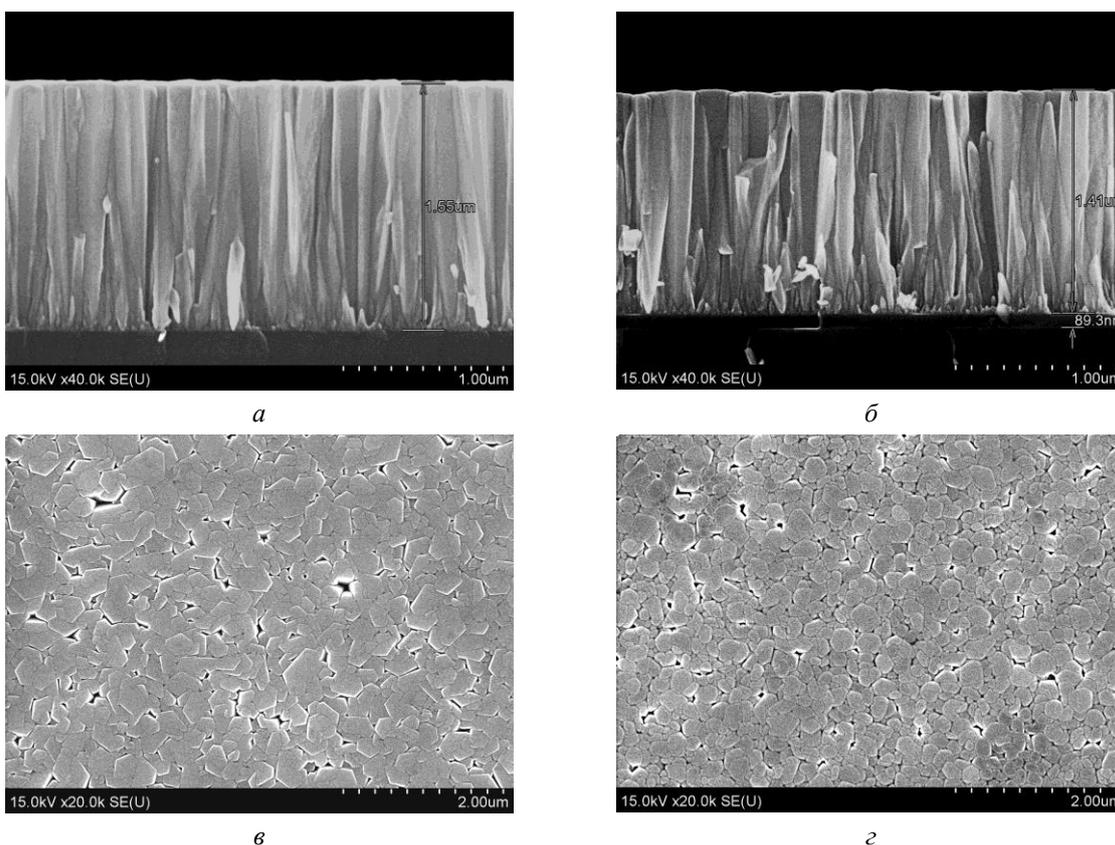


Рис. 2. Микрофотографии поперечного скола и поверхности подложек из монокристаллического кремния без подслоя (а, в) и с подслоем оксида кремния (б, г) с осажденным гидротермальным методом слоем оксида цинка

Полученные пленки состоят из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов оксида цинка. Пленка не сплошная, а содержит проходящие через все толщину пленки пороподобные дефекты, являющиеся промежутками между не плотно прилегающими кристаллитами оксида цинка. Толщина сформированной гидротермальным методом в течение 120 мин пленки составляет около 1,5 мкм. На микрофотографиях поверхности пленки отчетливо видна

геометрическая форма кристаллитов, имеющих вид шестигранников. Гексагональная форма связана с наиболее распространенной структурой кристаллической решетки оксида цинка типа вюрцита [1].

Сформированные гидротермальным методом пленки оксида цинка включают приблизительно 50 ат. % кислорода и 50 ат. % цинка, то есть имеют состав, близкий к стехиометрическому. Избыточное содержание кислорода не превышает 0,1–0,2 ат. %. Формирование оксида цинка стехиометрического состава характерно для гидротермального осаждения оксида цинка и определяется особенностями химических реакций, протекающих во время процесса синтеза [7, 8]. По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 3), независимо от типа использованной подложки – с подслоем оксида кремния или без – полученные пленки оксида цинка являются поликристаллическими и состоят из кристаллитов с гексагональной кристаллической решеткой и ориентацией (0002) и (1013).

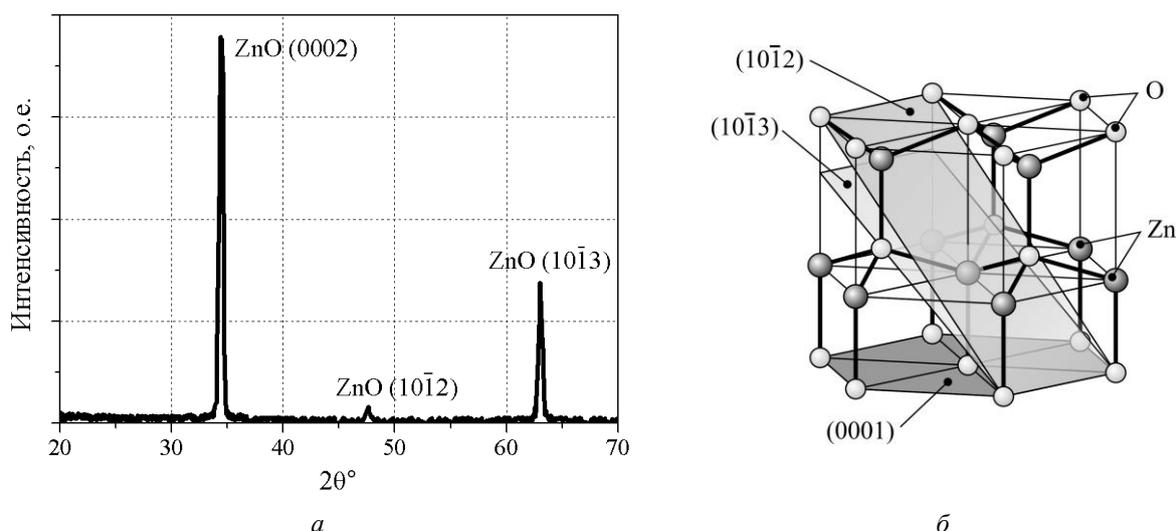


Рис. 3. Рентгеноструктурный спектр пленки оксида цинка, сформированной гидротермальным методом на затравочном слое оксида цинка, полученном методом послойного атомного осаждения (а) и схематическое изображение кристаллической решетки оксида цинка с указанием плоскостей, соответствующих рефлексам на рентгенограмме (б)

При формировании пленок оксида цинка химическим гидротермальным методом преимущественный рост кристаллов оксида цинка происходит в кристаллографическом направлении [0002], что обусловлено наличием в растворе гексаметилентетрамина [8]. При этом ориентация кристаллов относительно поверхности подложки может быть различной. По данным рентгеновской дифрактометрии затравочный слой оксида цинка, полученный методом послойного атомного осаждения, включал только фазу (0002). Появление дополнительных фаз в пленке оксида цинка, сформированной методом гидротермального осаждения, может быть обусловлено высокой концентрацией дефектов в затравочном слое оксида цинка.

Пленки оксида цинка часто содержат структурные дефекты, связанные с вакансиями и междоузельными атомами кислорода в кристаллической решетке [1]. На полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии энергетических спектрах, соответствующих осажденным гидротермальным методом пленкам оксида цинка, полоса, соответствующая 1s электронной оболочке атомов кислорода, содержит несколько компонент, которые связаны с присутствием в пленках междоузельных атомов и хемосорбированных атомов кислорода (рис. 4). Увеличение продолжительности процесса гидротермального осаждения от 60 до 240 мин приводило к возрастанию концентрации хемосорбированного кислорода в пленках оксида цинка и уменьшению вклада компоненты, соответствующей междоузельным атомам кислорода, в общий спектр O 1s.

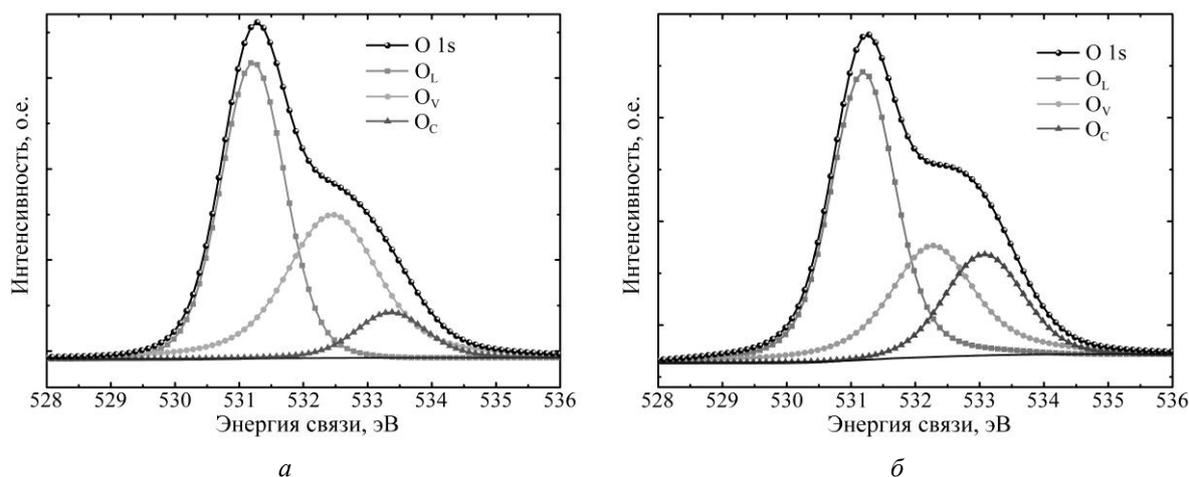


Рис. 4. Полоса O 1s на спектре фотоэлектронной эмиссии пленки оксида цинка, сформированной химическим гидротермальным методом в течение 120 (а) и 240 мин (б)

Наличие кислородных дефектов кристаллической решетки в пленках оксида цинка также подтверждается исследованиями люминесцентных свойств полученных структур. На спектрах фотолюминесценции, представленных на рис. 5, можно выделить широкую полосу фотолюминесценции, соответствующую рекомбинационным процессам через уровни в запрещенной зоне оксида цинка, обусловленные вакансиями и междуузельными атомами кислорода.

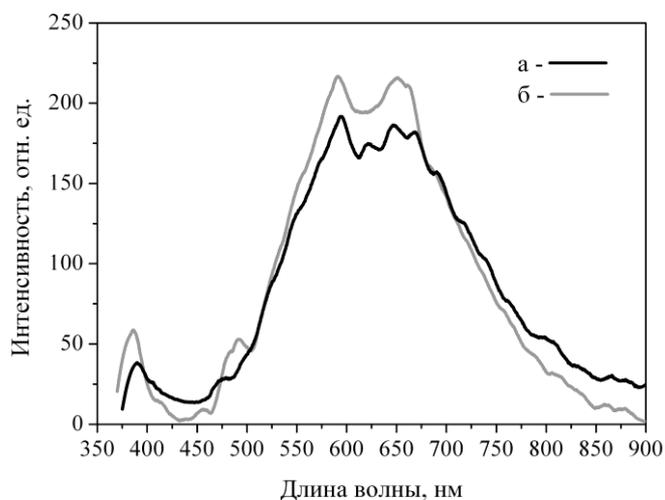


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции пленки оксида цинка, сформированной химическим гидротермальным методом в течение различного промежутка времени: 120 (а) и 240 мин (б)

Данная полоса имеет два максимума, расположенных на длинах волн 590 и 650 нм [1, 9, 10]. Максимум в более коротковолновой области спектра обусловлен вакансиями атомов кислорода в узлах кристаллической решетки. Максимум на длине волны 650 нм соответственно связан с присутствием междуузельных атомов кислорода. Кроме того, на спектрах фотолюминесценции присутствует полоса с максимумом на длине волны 380 нм, связанная с межзонной излучательной рекомбинацией носителей заряда в широкозонном полупроводнике. Энергия этой полосы соответствует ширине запрещенной зоны оксида цинка при нормальных условиях, равной 3,37 эВ. Спектры фотолюминесценции пленок оксида цинка, осажденных в течение 120 и 240 мин, незначительно отличаются по интенсивности. Но при этом интенсивность полосы фотолюминесценции, соответствующей процессам излучательной рекомбинации через обусловленные кислородными дефектами уровни в запрещенной зоне, при возрастании продолжительности процесса в два раза увеличилась только на 10–12 %, в то время как интенсивность связанной с межзонной рекомбинацией полосы фотолюминесценции на длине волны 380 нм увеличилась вдвое. Таким образом, приповерхностные слои пленок оксида

цинка, сформированных в течение большего промежутка времени, содержат меньшую концентрацию структурных дефектов и обладают большим кристаллическим совершенством.

Описанные выше полученные результаты были одинаковыми для пленок оксида цинка, сформированных на кремниевых подложках, как с дополнительным подслоем оксида кремния, так и без него. Это говорит о том, что характеристики осажденных гидротермальным методом пленок оксида цинка в данном случае определяются свойствами затравочного слоя оксида цинка, на котором происходит их непосредственный рост, и не связаны со свойствами нижележащих слоев и подложки.

Измерение удельной проводимости проводилось только для пленок оксида цинка, полученных на подложках монокристаллического кремния дырочного типа проводимости с изолирующим слоем оксида кремния на поверхности. Наличие диэлектрического слоя позволило исключить влияние кремниевой подложки на результаты измерения и упростить вычисление удельного сопротивления пленки оксида цинка. Полученные пленки полупроводникового соединения фактически состояли из двух слоев – затравочного слоя и более толстой пленки оксида цинка на поверхности, которые могли иметь разные электрофизические характеристики, поэтому измерение удельного сопротивления этих слоев осуществлялось последовательно, то есть, сначала только затравочного слоя, а затем всей структуры целиком.

Удельное сопротивление затравочного слоя оксида цинка, полученного методом послойного атомного осаждения, составляло $2 \cdot 10^{-5}$ Ом·см. Сопротивление двухслойной структуры с пленкой оксида цинка, полученной химическим гидротермальным осаждением оксида цинка в течение 120 мин, составляло 0,7 Ом·см. Так как сформированные пленки оксида цинка не были специально легированы, то малое удельное сопротивление затравочного слоя оксида цинка может быть обусловлено только высокой концентрацией структурных дефектов, приводящих к появлению донорных уровней в запрещенной зоне оксида цинка, вносящих вклад в увеличение концентрации основных носителей заряда – электронов – в полупроводнике [1]. Сформированная гидротермальным методом пленка оксида цинка содержит меньше структурных дефектов и поэтому имеет большее удельное сопротивление. Можно предположить, что кристаллиты оксида цинка, формируемые гидротермальным методом, наследуют структурные дефекты затравочного слоя, но концентрация этих дефектов уменьшается с возрастанием толщины пленки оксида цинка, что подтверждается наблюдаемым изменением соотношения полос в видимой и ультрафиолетовой областях на спектрах фотолюминесценции. Таким образом, слои оксида цинка, расположенные на большем расстоянии от содержащего дефекты затравочного слоя, обладают большим структурным совершенством.

Заключение

Комбинацией методов послойного атомного осаждения и химического гидротермального осаждения на кремниевых подложках были получены сплошные пленки оксида цинка. Сформированные гибридные пленки являются структурированными поликристаллическими с несколькими выраженными фазами – (0002) и (10 $\bar{1}$ 3). Тонкий затравочный слой оксида цинка обладает низким удельным сопротивлением $2 \cdot 10^{-5}$ Ом·см, обусловленным высокой концентрацией структурных дефектов кристаллической решетки полупроводника, связанных с вакансиями и междоузельными атомами кислорода. Пленка оксида цинка большей толщины, сформированная гидротермальным методом, наследует структурные дефекты затравочного слоя, но с возрастанием ее толщины концентрация дефектов в ней уменьшается, что косвенно подтверждается возрастанием интенсивности фотолюминесценции, обусловленной межзонной излучательной рекомбинацией носителей заряда, с максимумом на длине волны 380 нм. Кроме того, полученные пленки демонстрировали интенсивную фотолюминесценцию в видимом диапазоне, обусловленную рекомбинационными процессами в запрещенной зоне полупроводника через энергетические уровни, связанными с кислородными дефектами кристаллической решетки. При толщине пленки оксида цинка около 1,5 мкм ее удельное сопротивление составляло 0,7 Ом·см. Установлено, что при использовании комбинированного способа выращивания пленок оксида цинка, структура верхнего слоя, формируемого химическим гидротермальным методом, фактически определяется только параметрами

затравочного слоя, так как не было обнаружено существенных отличий в структурных, электрофизических и оптических свойствах полученных пленок в зависимости от типа кремниевой подложки и наличия или отсутствия на ее поверхности буферного слоя оксида кремния. Благодаря низкому удельному сопротивлению и люминесцентным свойствам полученных сплошных кристаллических пленок оксида цинка, они могут быть использованы в качестве прозрачных проводящих электродов или функциональных слоев в оптоэлектронных устройствах, фотокаталитических покрытиях, а также для изготовления газовых сенсоров и электродов топливных элементов.

Данная работа выполнялась в рамках задания 2.21 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» и задания 2.1.02 ГПНИ Республики Беларусь «Фотоника, опто- и микроэлектроника».

Авторы выражают благодарность Цыбульскому В.В. и Жигулину Д.В. за помощь в проведении исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, а также Янушкевичу К.И. за проведение исследований образцов методом рентгеновской дифрактометрии.

FORMATION OF ZINC OXIDE THIN FILMS BY COMBINED METHOD OF HYDROTHERMAL AND LAYERED ATOM DEPOSITION

**E.B. CHUBENKO, V.P. BONDARENKO, V.A. PILIPENKO,
K. TOPALLI, A.K. OKYAY**

Abstract

Properties and deposition of continuous thin zinc oxide films by chemical on the monocrystalline silicon substrates with zinc oxide seed layer formed by atomic layer deposition are studied. Obtained hybrid zinc oxide structures consist of vertically oriented crystallites packed in uniform continuous film. Optical and electrical properties of the films are measured. It is shown, that deposited zinc oxide films demonstrate photoluminescence in the visible range of electromagnetic spectra with maximum at 600–700 nm. Luminescence band in the near UV region at 380 nm, associated with band-to-band radiative recombination, is also measured. The resistivity of the obtained zinc oxide films is about 0.7 Ohm·cm.

Keywords: zinc oxide, hydrothermal deposition, atomic layer deposition, photoluminescence, X-ray diffraction.

Список литературы

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. *et al.* // Appl. Phys. Rev. 2005. Vol. 98. P. 1–103.
2. Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P. *et al.* // Mater. Today. 2004. Vol. 7. P. 34–40.
3. Ohta H., Hosono H. // Mater. Today. 2004. Vol. 7. P. 42–51.
4. Wang Z.L. // Materials Today. 2004. Vol. 7. P. 26–33.
5. Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S. *et al.* // Water Res. Vol. 88. P. 428–448.
6. Lincot D. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 487. P. 40–48.
7. Baruah S., Dutta J. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 013001.
8. Чубенко Е.Б., Редько С.В., Петрович В.А. *и др.* // Докл. БГУИР. 2016. № 2 (96). С. 18–24.
9. Singh R.G., Singh F., Agarwal V. *et al.* // Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 3090–3093.
10. Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T. *et al.* // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 093718.