

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

УДК: 539.23 + 544.6

ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОДЕРЖАНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко, О.О. Чуйко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Досліджено процеси низькотемпературного формування тонких плівок ZnO електрохімічним методом на провідних оксидних поверхнях довільної форми в залежності від концентрації нітрату цинку, температури, густини струму. Вивчено структуру, морфологію, фазовий і елементний склад, а також фізичні характеристики плівок.

The processes have been studied of low-temperature electrochemical formation of thin ZnO films on conductive oxide surfaces of different form as dependent on zinc nitrate concentration, temperature, and current density. Films structure, morphology, phase and element composition as well their physical characteristics are determined.

Вступ

Для подальшого розвитку елементної бази мікро- та наноелектроніки виникає необхідність розробки нових методик синтезу напівпровідникових нанокристалічних плівок, які мають задані структуру та властивості. Інтерес до вказаних покриттів обумовлений можливістю їхнього використання як ефективних п'єзо- і фотоелектричних перетворювачів, активних елементів лазерів та різних приладів мікро- і наноелектроніки [1, 2]. Широко застосовують на практиці іонно-ковалентні напівпровідники типу $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, наприклад, оксид цинку [3, 4]. Крім цього, оксид цинку є перспективним компонентом для виготовлення атмосферостійких покриттів із бактерицидними властивостями [4].

На сьогодні для одержання плівок оксиду цинку найчастіше використовують методи золь-гель синтезу [5], магнетронного розпорошення [6], розкладання металоорганічних сполук [7] тощо. Традиційні технології епітаксії і літографії неможна застосувати для створення нанорозмірних елементів електронних схем. Зокрема, висока температура процесів заважає формуванню локальних областей. Використання високовакуумних установок призводить до збільшення дефектності плівок. "Холодні" технології осадження, типу золь-гель, через одночасність осадження матеріалу на всю підкладку і ріст зерен осаджуваного матеріалу в різних місцях підкладки призводить до утворення дефектів і виникнення мікротріщин при сушінні. Формування плівок і складних елементів електронних схем нанометрового діапазону при досить низьких температурах можна здійснювати за допомогою електролізу. Важливою перевагою цього методу є можливість контролю товщини оксидної плівки в процесі формування.

Для фотоелектроніки часто потрібне створення структур, у яких підкладка є прозорим у видимій області спектру електропровідним електродом. Метою цієї роботи є вивчення впливу фізико-хімічних факторів (концентрації нітрату цинку, температури,

густини струму) на низькотемпературне формування плівок ZnO електрохімічним методом на поверхні прозорих електропровідних оксидних покриттів, зокрема, плівок на основі оксиду олова.

Експериментальна частина

Для катодного осадження використовували електрохімічну комірку з можливістю безперервного контролю маси зразка, напруги та струму. Як анод використовували пластину з металевого цинку (ос. ч.). Катодом слугувала скляна пластина ($20 \times 30 \text{ мм}^2$), вкрита з одного боку аморфною плівкою оксиду олова з питомим опором $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом см}$, завтовшки $\sim 1 \text{ мкм}$. Перед осадженням електроди промивали етиловим спиртом, кип'ятили в $0,1 \text{ М}$ розчині NaOH та промивали дистильованою водою. Електроліт являв собою водний $0,01\text{--}1 \text{ М}$ розчин нітрату цинку. Для одержання плівок із заданою морфологією, електроосадження проводили при постійній температурі 80°C .

Результати та їхнє обговорення

Визначено залежність швидкості осадження від концентрації нітрату цинку в електроліті. Електроліз проводили при постійній напрузі - $0,7 \text{ В}$. Експериментально встановлено, що зростання швидкості осадження оксиду цинку при збільшенні концентрації нітрату цинку має нелінійний характер. Швидкість процесу досягає максимуму в $0,1 \text{ М}$ розчині. Збільшення концентрації нітрату цинку призводить до зниження швидкості росту оксидної плівки. Можливо, що зменшення швидкості осадження для висококонцентрованого електроліту пов'язане з реакцією утворенням гідрооксиду нітрату цинку $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яка може зменшувати швидкість осадження оксиду цинку, зменшуючи концентрацію $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (реакція 4), якщо основні процеси осадження плівок ZnO на катоді описуються такими реакціями:



Виявлено, що із збільшенням товщини плівки до $\sim 3\text{--}4 \text{ мкм}$ швидкість її росту дещо сповільнюється, що може бути обумовлене зменшенням електропровідності шару оксиду цинку, який утворюється на поверхні SnO_2 . Завдяки цьому збільшується електрохімічна неоднорідність поверхні електрода, що сприяє, можливо, збільшенню різниці швидкостей осадження оксиду цинку на різних структурних складових покриття і призводить до формування більш рівної поверхні. Синтезовані плівки промивали дистильованою водою, сушили та відпалювали при температурі $(150\text{--}400)^\circ\text{C}$. Шорсткість тонких плівок (за даними атомно-силового мікроскопа) була в межах $\sim 20 \text{ нм}$ (рис. 1).

Рентгенофазові дослідження плівок свідчать про утворення на поверхні оксиду олова полікристалічної плівки оксиду цинку. Параметри елементарної комірки, розраховані для гексагональної сингонії, виявились дещо зменшеними: $a = (3,241 \pm 0,002) \text{ \AA}$, $c = (5,172 \pm 0,003) \text{ \AA}$. На дифрактограмах відсутні найбільш інтенсивні рефлекси сторонніх проміжних фаз.

Відсутність сторонніх фаз підтверджено також методом Оже-спектроскопії при дослідженні поверхні й об'єму (травлення іонами Ag^+) плівок. Результати свідчать про досить значне відхилення складу плівки оксиду цинку від стехіометричного в об'ємі плівки і в приповерхній області (рис. 2). Це, можливо, пов'язано з утворенням кисневих

вакансій і узгоджується з даними рентгенофазового аналізу (зменшення параметрів елементарної комірки плівок оксиду цинку). При використанні підкладинок, вкритих плівкою оксиду олова, що легована свинцем, спостерігали інтенсивне вимивання іонів свинцю в розчин електроліту з наступним осадженням елементарного свинцю на поверхні у вигляді сірої плівки. Особливо інтенсивно цей процес відбувався при значних перенапругах на катоді. Збагачення поверхні свинцем досягло 20%. Відпал таких зразків в атмосфері кисню призводив до утворення оранжевої плівки, збагаченої свинцевим суриком.

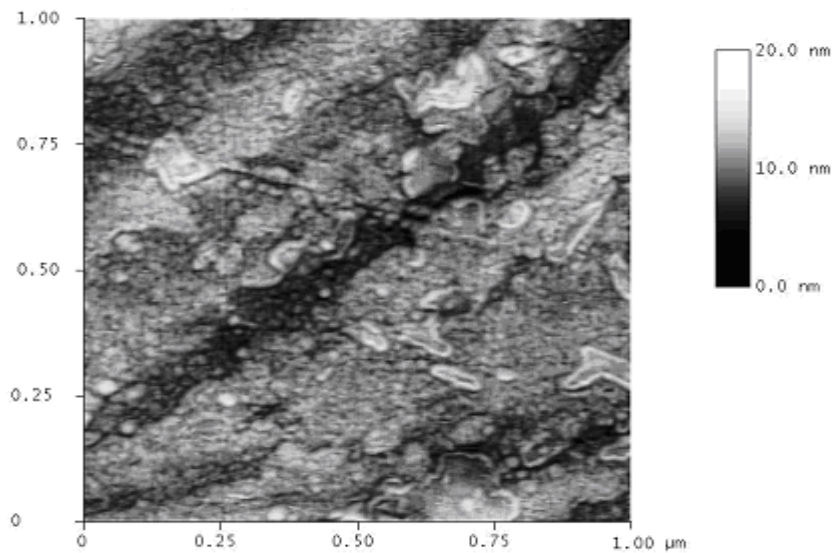


Рис. 1. Морфологія плівки оксиду цинку, одержаної електролітичним осадженням на електропровідному оксидному покритті.

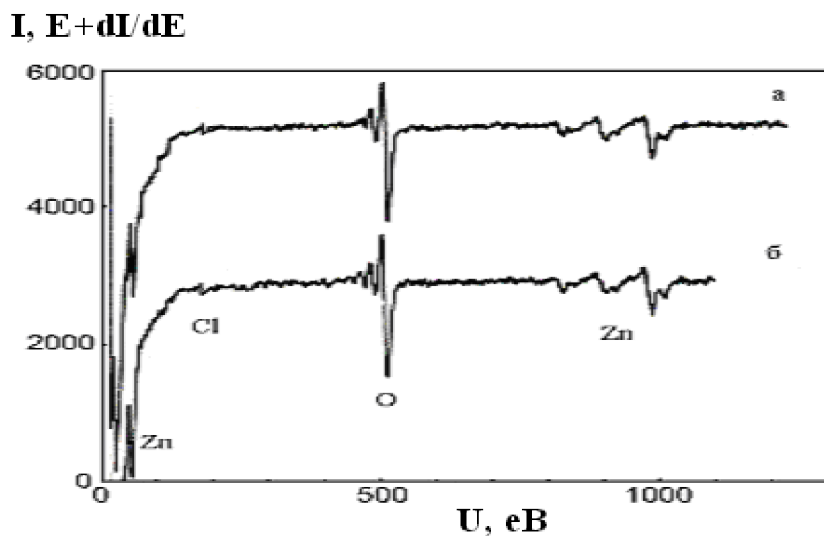


Рис. 2. Оже-спектри тонкої плівки оксиду цинку на підкладинці SnO₂ (а – на поверхні, б – на глибині 60 нм).

Питомий опір одержаних плівок ZnO дорівнював $2 \cdot 10^4$ Ом·см. Ширина забороненої зони (визначена за напівспаданням кривої фундаментального поглинання тонких плівок оксиду цинку) не відрізнялася від оптичної ширини забороненої зони об'ємних зразків і становила 3,2 еВ.

Запропонована методика дозволила одержати плівки оксиду цинку завтовшки від декількох сот нанометрів до 5 мкм.

Висновки

Запропоновано електрохімічну методику синтезу полікристалічних плівок оксиду цинку на прозорих електропровідних покриттях з оксиду олова. Одержані плівки можна застосувати для виготовлення люмінесцентних екранів та холодних низькопольових емітерів електронів.

Робота виконана за часткової підтримки Фонду фундаментальних досліджень України (проект 04.07/00035).

Література

1. Бучаченко А.Л. Нанохімія – прямой путь к высоким технологиям нового века // Усп. химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С.419 – 437.
2. Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б. Полупроводниковые материалы в современном этапе развития твердотельной электроники // Неорган. матер. – 2000. – Т. 36, № 3. – С.360-368.
3. Жуков С.П., Киндяк В.В., Демченко А.И. Получение и свойства высокоориентированных пьезоэлектрических пленок оксида цинка на подложках из плавленного кварца // Неорган. матер. – 1994. – Т. 30, № 5. – С.710 – 712.
4. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 168 с.
5. Schuler T., Aegerter M.A. Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO-Al coatings // Thin Solid Films. – 1999. – V. 351, N 1-2. – P.125-131.
6. Takai O., Futsuhara M., Shimizu G., Lungu C.P., Nozue J. Nanostructure of ZnO thin-films prepared by reactive RF magnetron sputterin. // Thin Solid Films. – 1998. – V. 318, N 1-2. – P.117-119.
7. Liu Y., Gorla C.R., Liang S., Emanetoglu N., Lu Y., Shen H., Wraback M. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD // J. Electronic Mater. – 2000. – V. 29, N 1. – P.69-74.