

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ ZnO

А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, А.А.-К.М. Мухаммед<sup>1</sup>, Ю.С. Букальцева<sup>2</sup><sup>1</sup>Сумский государственный университет

Украина

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

Поступила в редакцию 25.12.2010

В работе представлен небольшой обзор результатов по исследованию покрытий из ZnO. С помощью метода рентгено-фазового анализа (дифрактометра ДРОН-2,0 в Cu- $k_{\alpha}$  излучении), измерений оптической прозрачности, оптического поглощения (спектрофотометр ENGLAND (1000SERIES=CECIL 1021), оптической плотности с помощью лазерного стенда, и измерений световых вольтамперных характеристик, было установлено, что покрытия, полученные при  $T = 300 - 500$  °С, имеют преимущественную ориентацию в направлении (002). Все покрытия имеют нанокристаллическую структуру с размерами кристаллитов от 20 до 10 нм. Измерение оптических параметров показало, что покрытия имеют коэффициент пропускания в пределах 50 – 70% в области видимой и инфракрасной части спектра.

Полученные покрытия можно применять в фотоэлектрических преобразователях в качестве поверхностных окон, а так же для создания антиотражающих проводящих электродов.

**Ключевые слова:** нанокристаллиты, оксид цинка, покрытия, фотоэлектрические преобразователи.

В роботі представлений невеликий огляд результатів з дослідження покриттів з ZnO. За допомогою методу рентгено-фазового аналізу (дифрактометрі ДРОН-2, 0 в Cu- $k_{\alpha}$  випромінюванні), вимірювань оптичної проникності, оптичного поглинання (спектрофотометр ENGLAND (1000SERIES=CECIL 1021), оптичної щільності за допомогою лазерного стенду, і вимірювань світлових вольтамперних характеристик, було встановлено, що покриття, отримані при  $T = 300 - 500$  °С, мають переважно орієнтацію в напрямку (002). Всі покриття мають нанокристалічну структуру з розмірами кристалітів від 20 до 10 нм. Вимірювання оптичних параметрів показало, що покриття мають коефіцієнт пропускання в межах 50 – 70% в області видимій та інфрачервої частині спектру.

Отримані покриття можна застосовувати в фотоелектричних перетворювачах в якості поверхневих вікон, а також для створення антивідбиваючих провідникових електродів.

**Ключові слова:** нанокристаліти, оксид цинку, покриття, фотоелектричні перетворювачі.

The paper presents a short review of studies of ZnO coatings. Using a method of X-ray phase analysis (DRON-2.0 device in Cu-k emission), measurements of optical transmission, optical absorption (the Spectrophotometer ENGLAND (1000SERIES=CECIL 1021), optical density using a laser stand, and measurements of volt-ampere characteristics, it was revealed that coatings, which were fabricated at  $T = 300^{\circ}\text{C}$  to  $500^{\circ}\text{C}$ , featured a dominating orientation of (002) direction. All coatings had a nanocrystalline structure and crystallite sizes of 20 to 10nm. Measurements of optical parameters demonstrated that the coatings had a transmission coefficient ranging within 50% to 70% in a region of visible and infrared spectrum part.

The coatings could be successfully applied for photoelectrical transformers as surface windows as well as for antireflection conducting electrodes.

**Keywords:** nanocrystallite, oxide zinc, coverage, photoelectrical transformers.

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO – это многофункциональный кристаллический материал, являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа класса  $A_2B_6$  с шириной запрещенной зоны ~3,3 эВ при 300 К и обладающий уникальными электрофизическими свойствами и, в свя-

зи с этим, имеющий большой потенциал применения для оптико-электронных устройств (солнечные батареи и жидкие кристаллы дисплеев, фотодиоды и др. электронные устройства) в связи с их высокой проводимостью и высокой прозрачностью в видимой области спектра.

Свойства оксида цинка зависят от метода и условий получения. В настоящее время разработаны такие методы получения ZnO как магнетронное распыление, ионно-плазменное испарение, электроосаждение, эпитаксия, золь-гель технология, спрей-пиролиз (пульверизация), химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (метод CVD) [1 – 4]. Кроме того, даже в пределах одного метода характеристики получаемых покрытий могут изменяться в зависимости от таких технологических параметров как температура подложки, ее шероховатость, размеры зерен поликристаллических подложек, преимущественная ориентация зерен и т.д., давление и температура в рабочей камере,

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структурно-фазового состава, морфологии поверхности, оптических и фотовольтаических свойств покрытий ZnO, полученных при различных температурах методом CVD.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе экспериментально изучены покрытия из ZnO, полученные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) при температурах 300, 350, 400, 450 и 500 °С. В качестве подложек использовались стекло, ситалл и оргстекло толщиной 1 мм. Основные параметры процесса были следующие: точность измерения температуры была не хуже  $\pm 5\%$ ; скорость потока газа составляла 2 л/мин.; процесс осаждения продолжался 30 – 60 мин. Для получения покрытия из ZnO применялся 0,15 М раствор ацетата цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  со смесью изопропилового спирта и дистиллированной воды.

Толщина покрытий, состояние границы между основой и покрытием определялись с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 по фрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности покрытий.

Методом рентгеноструктурного анализа изучен фазовый состав покрытий. Рентгено-

структурные исследования образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0 в  $Cu-k_\alpha$  излучении.

Спектры пропускания покрытий регистрировались с помощью спектрофотометра ENGLAND (1000SERIES=CECIL 1021). Проведены измерения оптической проницаемости, оптического поглощения и определены коэффициенты поглощения покрытий ZnO для различных длин волн. Оптическая плотность покрытий определялась с помощью лазерного стенда. По результатам измерений оптических характеристик определена ширина запрещенной зоны покрытий из оксида цинка.

С помощью специально разработанного стенда экспериментально измерены световые вольтамперные характеристики: напряжение холостого хода  $U_{xx}$ , ток короткого замыкания  $I_{кз}$ , фактор заполнения  $FF$  и определен коэффициент полезного действия  $\eta$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс осаждения ZnO происходит, когда капли аэрозоля достигают нагретой поверхности подложек. При этом осуществляются следующие химические реакции. Твердый вблизи поверхности  $Zn(CH_3COO)_2$  при нагреве превращается в газообразный  $4Zn(CH_3COO) + 2H_2O$ . Затем имеет место адсорбция  $Zn_4O(CH_3COO)_6 + 2CH_3COOH$ . Последний газоподобен вблизи поверхности подложки. Из адсорбированного  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  при нагреве формируется ZnO (твердая фаза на поверхности подложки) +  $3CH_3COH_3$  (газообразный) +  $3CO_2$  (газообразный).

В табл. 1 приведены основные параметры покрытий из ZnO. Видно, что с увеличением температуры получения скорость роста и толщина покрытия уменьшаются.

Таблица 1

Характеристики покрытий из оксида цинка

$t, ^\circ C$	$V, \text{ нм/мин}$	$d, \text{ мкм}$	$\Delta E, \text{ эВ}$	Элементы поверхности
300	22,75	910	2,5	Гранулы в виде тетраэдров
350	21,67	650	2,65	Гранулы в виде трапеций
400	10,64	532	2,79	Округлые гранулы
450	8,618	495	3,12	Округлые гранулы
500	8,25	474	3,45	Сплошная пленка со следами округлых гранул

На рис. 1 приведены диффрактограммы покрытий из ZnO, полученные при 300 °С и 500 °С. Рентгенографические исследования кристаллической структуры покрытий из ZnO показали (рис. 1), что она имеет поликристаллическую природу с гексагональной решеткой типа вюрцита. Рентгенограммы имеют основной дифракционный пик (002), который наблюдается на углах  $2\theta = 34,34 - 34,9^\circ$  (в зависимости от температуры получения покрытия). Этот пик связан с преимущественным ростом кристаллитов ZnO в направлении оси *c*. Дифракционные пики (101), (102), (103) имеют значительно меньшую интенсивность и наблюдаются на углах  $2\theta = 35,92 - 36,16; 46,68 - 47,54; 61,64 - 62,12^\circ$ , соответственно.

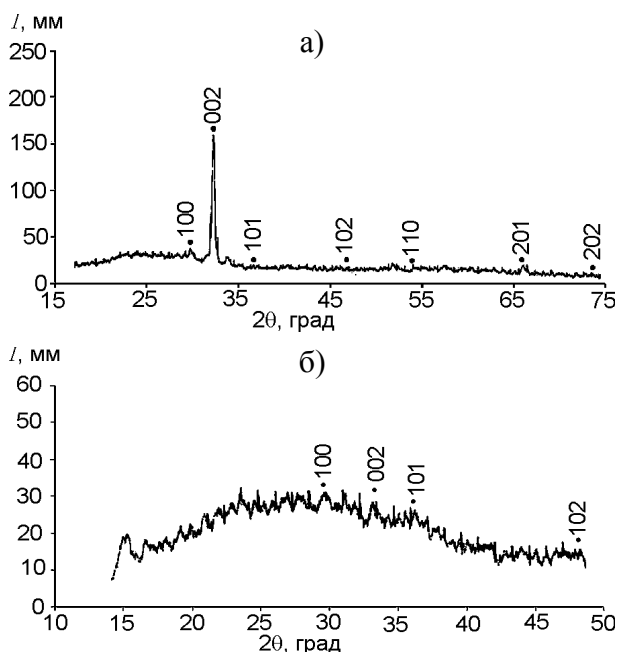


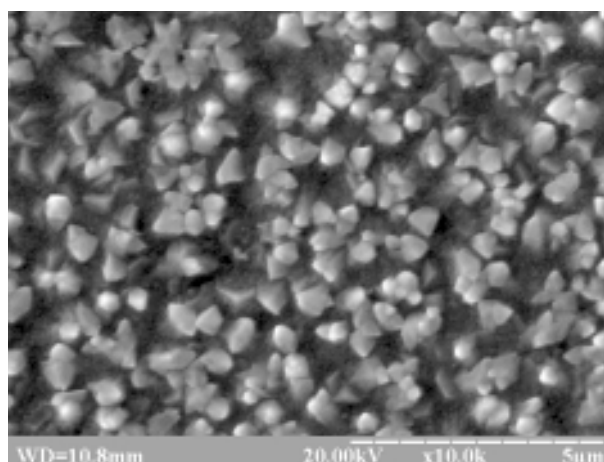
Рис. 1. Диффрактограммы покрытий из ZnO, полученные при: а) – 300 °С и б) – 500 °С.

Таким образом, все кристаллиты в покрытиях ZnO, полученных при температурах 300 – 450 °С, высоко ориентированы по осям *c*, перпендикулярным к поверхности подложки. Постоянная решетки вдоль кристаллографической оси *c* покрытий ZnO, составила от 5,1516 (при 350 °С) до 5,277 Å (при 450 °С). Эти покрытия имеют наноразмерную структуру. Средние размеры кристаллитов, определенных по области когерентного рассеяния, изменяются от 15,2 до 19,2 нм. Параметры решетки покрытия  $a = 0,3235$  нм,  $c = 0,5177$  нм,  $a/c = 1,58$ .

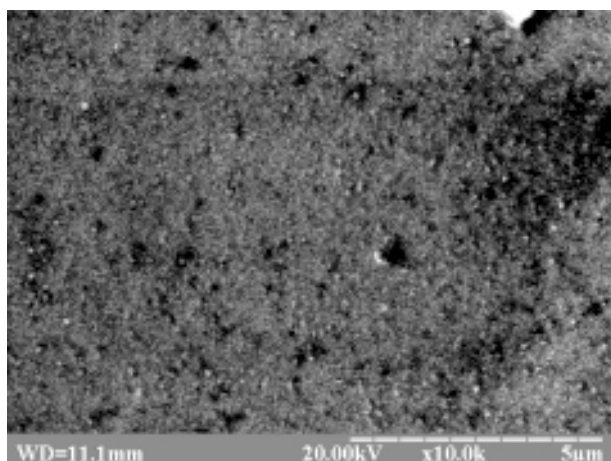
Следует отметить, что покрытия, полученные при максимальной температуре, отличаются от покрытий, полученных при температуре, меньшей 450 °С. Они различаются и по внешнему виду, и по свойствам. Так, все покрытия, полученные в диапазоне температур  $T = 300 - 450$  °С, матовые, белого цвета, и проводят электрический ток. Покрытия же, полученные при  $T = 500$  °С, имеют вид блестящей пленки коричневого цвета и проявляют диэлектрические свойства. Как показали дальнейшие исследования, отличаются они и по своей структуре и по виду рентгенограмм.

На рентгенограмме образца ZnO, полученном при температуре 500 °С (рис. 1б), присутствует гало на углах  $2\theta = 20 - 25^\circ$ . Кроме того на гало имеются слабые дифракционные пики (002), (101), (102). Такой характер диффрактограмм свидетельствует о так называемой “рентгеноаморфности” покрытия. Другими словами кристаллиты в нем не имеют явно выраженного направления роста, а растут хаотически. Средний размер кристаллитов уменьшается почти в два раза до 10,2 нм. Параметры решетки покрытия  $a = 0,3219$  нм,  $c = 0,515$  нм,  $a/c = 1,6$ .

Электронно-микроскопическое изучение морфологии поверхности покрытий показали следующее. Покрытия, полученные при температурах до 450 °С имеют гранулоподобный вид, тогда как покрытия, которые были получены при 500 °С, представляют собой сплошную поверхность, на которой видны лишь следы отдельных гранул. Сказанное иллюстрирует рис. 2, на котором приведены микрофотографии при одном и том же увеличении.



а)



б)

Рис. 2. Морфология поверхности покрытий ZnO, полученных при температурах: а) – 350 °С и б) – 550 °С.

У полученных покрытий были измерены оптические характеристики. Измеренные спектры пропускания показали, что в диапазоне 500 – 900 нм коэффициент пропускания света ( $T$ ) больше 60% и слабо изменяется с ростом длины волны  $\lambda$  падающего света, достигая 68%. При  $\lambda < 500$  нм  $T$  резко уменьшается, что связано с собственным поглощением света.

На рис. 3 представлены характерные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha^2$  от энергии падающих фотонов  $h\nu$ . Экстраполя-

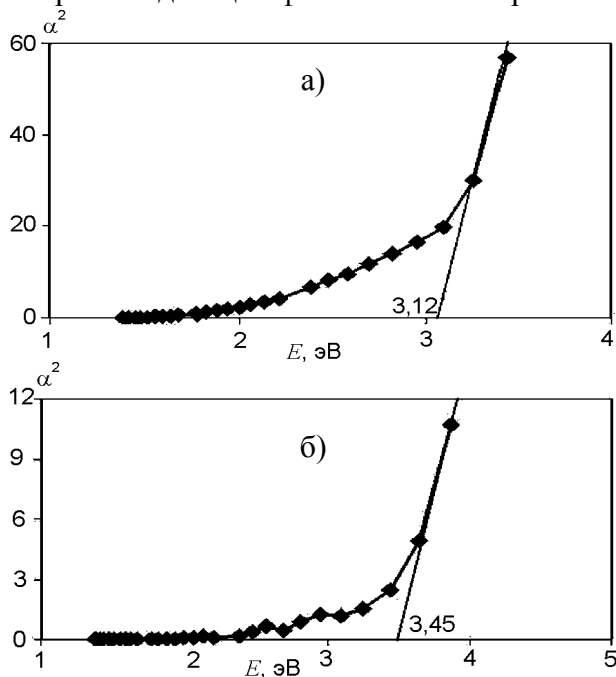


Рис. 3. Графики зависимости коэффициента поглощения  $\alpha^2$  от энергии фотона в покрытиях из ZnO, полученных при температурах: а) – 450 °С и б) – 500 °С. Линейная экстраполяция показывает величину ширины запрещенной зоны.

ция по краю спектра поглощения дает оптическую ширину запрещенной зоны  $\Delta E$ . Величина  $\Delta E$  для покрытий из ZnO приведена в табл. 1. Видно, с увеличением температуры получения покрытий ширина запрещенной зоны возрастает с 2,5 (при 300 °С) до 3,45 эВ (при 500 °С).

Измеренные фотовольтаические характеристики фотоэлектрических преобразователей с покрытиями из ZnO приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены фотовольтаические характеристики ФЭП с покрытиями из ZnS. Сравнение приведенных данных свидетельствует о том, что эффективность ФЭП с покрытиями из ZnS и ZnO увеличивается на 0,7% и 1,3%, соответственно.

Таблица 2

Характеристики фотоэлектрических преобразователей, измеренные экспериментально

Образцы	$U_{xx}$ , мВ	$J_{kz}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
Без покрытия	385,1	24,2	52,1	4,2
С покрытием из ZnO	409,4	25,0	53,5	5,5

Проведенные исследования показали, что для практического применения покрытий из оксида цинка необходимо их дифференцировать. Покрытия, полученные при 500 °С можно применять с в фотоэлектрических преобразователях в качестве поверхностных окон, через которые проникает солнечное излучение, а покрытия, полученные при температурах ниже 450 °С, хорошо подходят для создания антиотражающих проводящих электродов.

### ВЫВОДЫ

В работе приведены результаты экспериментов по электрическим, оптическим и структурным свойствам покрытий из оксида цинка, полученных методом CVD при различных температурах. Установлено, что покрытия, полученные при  $T = 300 - 450$  °С, имеют преимущественную ориентацию в направлении (002), перпендикулярном плоскости поверхности подложки, и хаотическую ориентацию, если они получены при  $T = 500$  °С. Все покрытия имеют нанокристаллическую структуру с размерами кристаллитов от 20 нм до

10 нм. Измерение оптических параметров показало, что покрытия имеют коэффициент пропускания в пределах 50 – 70% в области видимой и инфракрасной части спектра. Ширина запрещенной зоны, определенная по спектрам поглощения, зависит от температуры и изменяется от 2,5 эВ (при 300 °С) до 3,45 эВ (при 500 °С).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнялась в рамках г/б темы №1007U011432 Министерства образования и науки Украины. Авторы выражают свою благодарность В.С. Кшнякину (г. Сумы) за помощь в проведении рентгеновской съемки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Joseph B., Manoj P.K., Vajdyan V.K. Studies on preparation and characterization of indium doped oxide films by chemical spray deposition//Bull. Mater. Science. – 2005. – Vol. 28, № 5. – P. 487-493.
2. Yusta F.J., Hitsman M.L., Shamlian S.H. CVD preparation and characterization on thin dioxide films for electrochemical application//J. Mat. Chemistry.– 1997.– Vol. 7, № 8. – P. 1421-1427.
3. De Merchant J., Cocivera M. Preparation and doping of zinc oxide using spray pyrolysis// Chemistry of Materials. – 1995. – Vol. 7, № 9. – P. 1742-1749.
4. Sushea M., Christoulakis S., Moschovisk K., et. al. Nanostructured ZnO and ZAO transparen thin filma by sputtering-surface characterization// Rev. Advanced Mat. Scien. – 2005.– Vol. 10. – P. 335-340.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложение. – М.: Металлургия, 1970. – 109 с.