

PACS numbers: 61.05.cm, 61.46.Nk, 68.37.Nk, 81.15. – z

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ ZnO

О.П. Кульментьева, А.А.-К.М. Мухаммед¹, А.И. Кульментьев²

¹ Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина
E-mail: opkulm@mail.ru

² Институт прикладной физики НАНУ,
ул. Петропавловская, 58, 40030, Сумы, Украина

В работе представлены результаты экспериментальных исследований структуры, фазового состава и оптических свойств покрытий из оксида цинка, полученных при различных температурах методом химического осаждения из паровой фазы.

Ключевые слова: НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПОКРЫТИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ.

(Получено 12.10.2010, в отредактированной форме – 22.12.2010)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO – это многофункциональный материал, являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа класса A_2B_6 с шириной запрещенной зоны ~ 3,3 эВ при 300 К [1]. Он обладает уникальными электрофизическими свойствами – высокой проводимостью и высокой прозрачностью в видимой области спектра – и имеет в связи с этим большой потенциал применения для оптико-электронных устройств (солнечные батареи, жидкокристаллические дисплеи, фотодиоды и другие электронные устройства).

Свойства оксида цинка сильно зависят от метода и условий его 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 металлорганических соединений (метод CVD) [2-5]. Следует подчеркнуть, что даже в пределах одного метода характеристики получаемых покрытий могут изменяться в зависимости от таких технологических параметров процесса как давление и температура в рабочей камере, скорость осаждения, а также от типа и параметров подложки: ее шероховатости, кристалличности, размеров зерен поликристаллических подложек, преимущественной ориентации зерен и т.д.

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

2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе экспериментально изучались покрытия из ZnO, полученные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) при температурах в зоне реакции 300, 350, 400, 450 и 500 °С на установке Технологического университета (г. Мосул, Ирак). В качестве подложек использовались прямоугольные стеклянные пластинки размером 9 × 22 мм и толщиной 1 мм. Основные параметры процесса были следующие: скорость потока транспортного газа составляла 2 л/мин., продолжительность процесса осаждения варьировалась от 30 до 60 мин при атмосферном давлении. Стабильность температуры в зоне реакции поддерживалась автоматически с помощью специального контроллера и была не хуже ± 5 %. Для получения покрытия из ZnO применялся 0,15 М раствор ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ в смеси изопропилового спирта с дистиллированной водой.

Толщина покрытия и состояние границы между покрытием и подложкой 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.

Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием $Cu-K_{\alpha}$ излучения.

Спектры пропускания покрытий регистрировались с помощью спектрофотометра ENGLAND (1000SERIES = CECIL 1021). Проведены измерения оптической проницаемости, оптического поглощения и рассчитаны коэффициенты поглощения покрытий ZnO для различных длин волн. Оптическая плотность покрытий определялась с помощью лазерного стенда. Измерения оптических характеристик служили основой для определения ширины запрещенной зоны покрытий из оксида цинка.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Кинетика процесса осаждения и физические свойства покрытий

В CVD-методе можно выделить следующую последовательность шагов получения покрытия. В начале в автономном нагревателе происходит процесс превращения твердого $Zn(CH_3COO)_2$ в смесь газов $4Zn(CH_3COO) + 2H_2O$, которая попадает в поток транспортного газа и переносится им в реактор. Процесс непосредственного осаждения ZnO начинается тогда, когда капли аэрозоля достигают нагретой поверхности подложки. При этом последовательно происходят такие химические реакции: 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).

Следует отметить, что покрытия, полученные при максимальной температуре 500 °С, отличаются от покрытий, полученных при температурах, меньших 450 °С. Причем эти различия касаются как внешнего вида покрытий, так и их свойств. Так, все покрытия, полученные в диапазоне температур $t = 300 \div 450$ °С, матовые, белого цвета, и обладают относительно высокой электропроводностью. Покрытия же, полученные при

$t = 500$ °С, представляют собой блестящие пленки коричневого цвета и проявляют диэлектрические свойства. Как показали дальнейшие исследования, выявленные закономерности являются результатом различий в структурно-фазовом состоянии покрытий, что ярко проявляется на рентгенограммах соответствующих образцов.

В таблице 1 приведены основные параметры покрытий из ZnO. Видно, что с увеличением температуры t осаждения скорость V роста покрытия уменьшается. В результате при фиксированном времени осаждения получают более тонкие покрытия.

Таблица 1 – Экспериментальные характеристики покрытий из оксида цинка

t , °С	V , нм/мин	d , мкм	ΔE , эВ	Элементы поверхности
300	22,75	0,910	2,50	Гранулы в виде тетраэдров
350	21,67	0,650	2,65	Гранулы в виде многогранников
400	10,64	0,532	2,79	Округлые гранулы
450	8,62	0,495	3,12	Округлые гранулы
500	8,25	0,474	3,45	Сплошная пленка со следами округлых гранул

3.2 Структурные исследования

На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы покрытий из ZnO, полученные при температурах 300 °С и 500 °С. Рентгенографические исследования структурно-фазового состояния покрытий из ZnO показали, что они имеют поликристаллическую структуру с гексагональной решеткой типа вюрцита [6].

Основной дифракционный пик (002) на рентгенограммах наблюдается на углах $2\theta = 34,34 \div 34,90^\circ$ (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 $2\theta = 35,92 \div 36,16^\circ$; $46,68 \div 47,54^\circ$; $61,64 \div 62,12^\circ$, соответственно. Таким образом, все кристаллиты в покрытиях ZnO, полученных при температурах 300 ÷ 450 °С, высоко ориентированы по оси c , перпендикулярной к поверхности подложки. Постоянная кристаллической решетки вдоль кристалло-графической оси c покрытий ZnO составила от 5,152 Å (при 350°С) до 5,277 Å (при 450 °С). Эти покрытия имеют наноразмерную структуру. Средние размеры кристаллитов, определенные по области когерентного рассеяния, изменяются от 15,2 до 19,2 нм. Параметры решетки покрытия $a = 0,3235$ нм, $c = 0,5177$ нм, $a/c = 1,58$.

На рентгенограмме образца ZnO, полученном при максимальной температуре 500 °С (рис.1 б), присутствует гало на углах $2\theta = 20 \div 25^\circ$. Кроме того на гало имеются очень слабые дифракционные пики (002), (101), (102). Такой характер дифрактограмм свидетельствует о так называемой “рентгеноаморфности” покрытия. На основании этого можно утверждать, что кристаллиты в покрытии растут хаотически и не имеют явно выраженного направления роста. Средний размер кристаллитов в рассматриваемом покрытии уменьшается почти в два раза до 10,2 нм по сравнению с покрытиями, полученными при $t \leq 450$ °С. Параметры решетки этого покрытия $a = 0,3219$ нм, $c = 0,5150$ нм, $a/c = 1,6$.

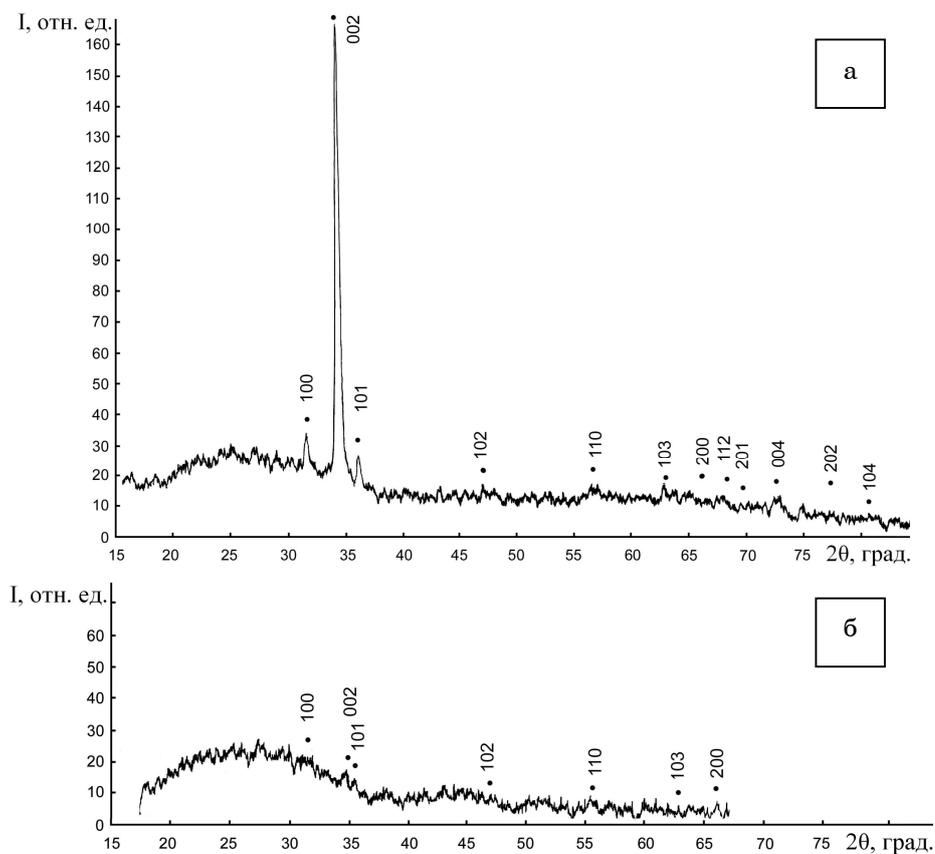


Рис. 1 – Диффрактограммы покрытий из ZnO, полученных при температурах 300°C (а) и 500°C (б).

3.3 Электронно-микроскопические исследования

На основании данных электронно-микроскопических исследований можно проследить эволюцию структуры покрытий ZnO при росте температуры их осаждения (табл. 1). Электронно-микроскопическое изучение морфологии поверхности покрытий показали следующее. Покрытия, полученные при температурах, меньших 450 °С, имеют гранулоподобный вид, тогда как покрытия, которые были получены при 500 °С, представляют собой сплошную поверхность со следами отдельных гранул. Сказанное иллюстрирует рис. 2, на котором приведены микрофотографии поверхности покрытий, полученных при различных температурах, но при одном и том же увеличении.

Переход от одного вида гранул к другому происходит постепенно. При самой низкой температуре (300 °С) покрытия состоят из отдельных гранул, которые имеют вид правильных тетраэдров, средний размер гранул составляет $0,414 \pm 0,078$ мкм. При повышении температуры до 350 °С гранулы растут и приобретают форму неправильных многогранников (средний размер гранул составляет $0,781 \pm 0,042$ мкм). При дальнейшем

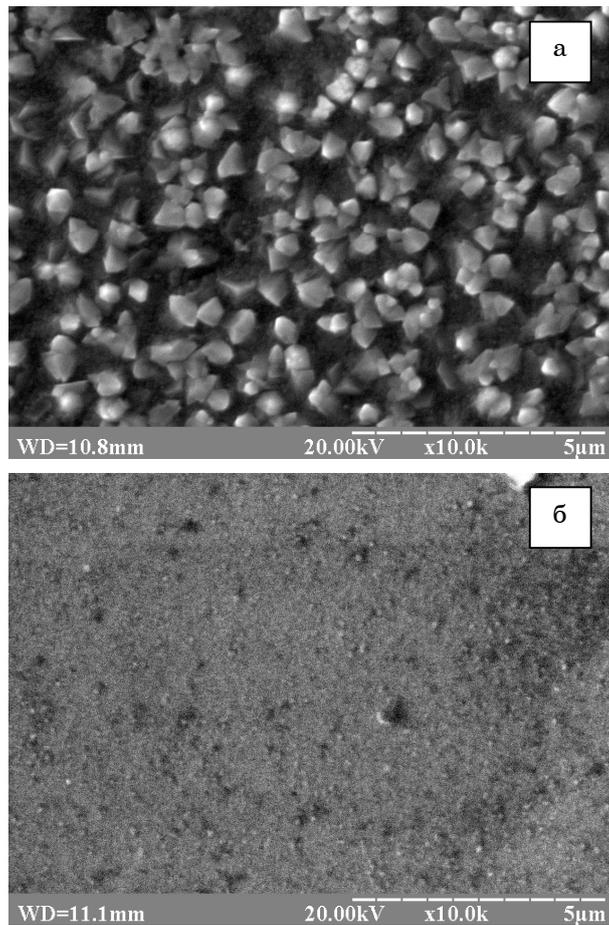


Рис. 2 – Морфология поверхности покрытий ZnO, полученных при температурах 350 (а) и 550 °С (б)

росте температуры до 400 ÷ 450 °С происходит сглаживание ребер гранул, их округление, и они начинают сливаться. Средний размер гранул постепенно уменьшается до $0,549 \pm 0,021$ мкм (при 400 °С), а затем до $0,421 \pm 0,02$ мкм (при 450 °С). Наконец, при температуре 500 °С гранулы сливаются, покрытия приобретают преимущественно сплошной характер, шероховатость их поверхности уменьшается и в них вкраплены лишь отдельные округлые гранулы размером 0,05 мкм.

3.4 Исследования оптических свойств

В соответствии с общим функциональным назначением для оксидных покрытий особенно важны их оптические свойства. Поэтому для полученных покрытий из оксида цинка 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 λ падающего света, достигая

68 % для инфракрасного края спектра. При $\lambda < 500$ нм T резко уменьшается, что связано с собственным поглощением света в ZnO. На рис. 3 представлены характерные зависимости коэффициента поглощения α^2 от энергии падающих фотонов $h\nu$.

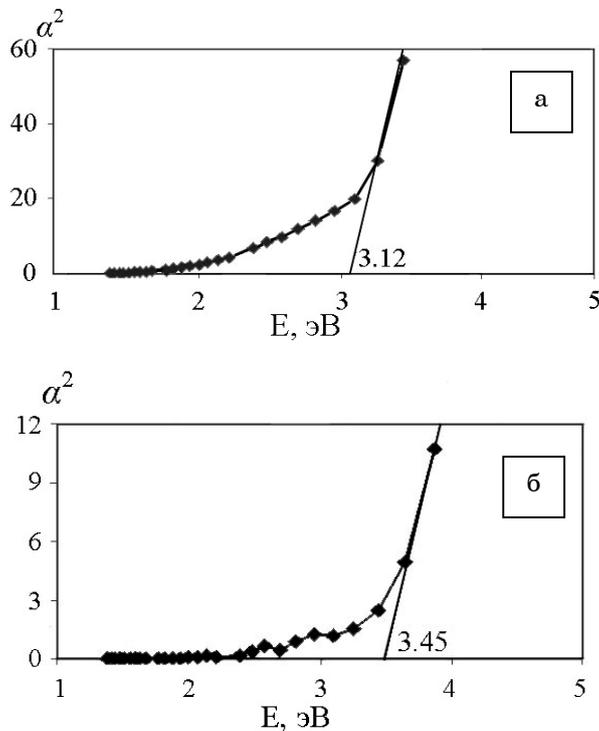


Рис. 3 – Зависимости коэффициента поглощения α^2 от энергии фотона в покрытиях из ZnO, полученных при температурах 450 (а) и 500 °С (б)

Экстраполяция по краю спектра поглощения позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны ΔE . Величина ΔE для покрытий из ZnO, полученных при различных температурах, приведена в табл. 1. Видно, что с увеличением температуры получения покрытий ширина запрещенной зоны возрастает с 2,50 (при 300 °С) до 3,45 эВ (при 500 °С).

Проведенные исследования показали, что для практического применения покрытий из оксида цинка необходимо их дифференцировать, режим получения покрытий следует подбирать на основе их функционального назначения. В частности, покрытия, полученные при 500 °С можно применять 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.

4. ВЫВОДЫ

В работе приведены результаты экспериментов по структурно-фазовым характеристикам и оптическим свойствам покрытий из оксида цинка, полученных методом CVD при различных температурах. Установлено, что покрытия, полученные во всем исследованном температурном диапазоне, имеют нанокристаллическую структуру с размерами кристаллитов от 10 до 20 нм. При этом в покрытиях, осажденных при температурах $t = 300 \div 450$ °С, кристаллиты имеют преимущественную ориентацию в направлении (002), перпендикулярном плоскости поверхности подложки, которые переходят в хаотическую ориентацию, при $t = 500$ °С.

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).

Работа выполнялась в рамках госбюджетной темы № 0107U011432 МОН Украины. Авторы выражают благодарность В.С. Кшпякину за помощь при проведении рентгеновских исследований.

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION AND THE OPTICAL PROPERTIES OF ZnO COATINGS

O.P. Kul'ment'eva, A.A.-K.M. Muhammed¹, A.I. Kul'ment'ev²

¹ Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine
E-mail: opkulm@mail.ru

² Institute of Applied Physics NASU,
58, Petropavlovskaya Str., 40030, Sumy, Ukraine

This paper presents the results of experimental investigation of the structure, phase composition and optical properties of ZnO coatings produced at different temperatures by the chemical deposition method from the vapor phase.

Keywords: NANOCRYSTAL STRUCTURE, COATINGS, PHASE COMPOSITION, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, BAND GAP.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З ZnO

О.П. Кульментьева, А.А.-К.М. Мухаммед¹, О.І. Кульментьев²

¹ Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна
E-mail: opkulm@mail.ru

² Інститут прикладної фізики,
вул. Петропавлівська, 58, 40030, Суми, Україна

У роботі представлені результати експериментальних досліджень структури, фазового складу, оптичних властивостей покриттів з оксиду цинка, отриманих при різних температурах методом хімічного осадження з парової фази.

Ключові слова: НАНОКРИСТАЛИЧНА СТРУКТУРА, ПОКРИТТЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ, ШИРШИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Справочник физических величин (М.: Наука: 2000).
2. В. Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vajdyan, *Bull. Mater. Sci.* **28**, 487 (2005).
3. F.J. Yusta, M.L. Hitsman, S.H. Shamlan, *J. Mater. Chem.* **7**, 1421 (1997).
4. J.De Merchant, M. Cocivera, *Chem. Mater.* **7**, 1742 (1995).
5. M. Sushea, S. Christoulakis, K. Moschovisk, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Rev. Advanced Materials Science* **10**, 335 (2005).
6. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (М.: Металлургия: 1970).