

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СУБСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ZnO

Т.А. Бересток, Н.Н. Опанасюк, А.П. Манжос

Сумский государственный университет, кафедра электроники и компьютерной техники, Украина, Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2

Аннотация. В работе с помощью метода химического осаждения из водных растворов гексагидрата нитрата цинка и аммиака были получены пленки оксида цинка. Структурные и субструктурные свойства, полученных образцов были исследованы с помощью рентгенодифракционного метода. Проведенные исследования позволили определить зависимость основных структурных параметров пленок ZnO (текстуры, периода кристаллической решетки, размера областей когерентного рассеяния (ОКР), уровня микродеформаций) от физико-химических условий нанесения образцов.

Ключевые слова: оксид цинка, химическое осаждение, структура, субструктура

Возрастающие потребности в альтернативных источниках энергии и детекторах различного вида излучения стимулировали в последние годы интенсивное исследование оксида цинка. Благодаря высокой радиационной, химической и термической устойчивости, оксид цинка нашел широкое применение для изготовления газовых сенсоров, светоизлучающих диодов, фотодетекторов, варисторов и др. [1]. Кроме этого, пленки ZnO, полученные методом химического осаждения, являются перспективным материалом для создания антиотражающих, токопроводящих и оконных слоев солнечных элементов большой площади на базе поглощающих слоев Si, CdTe, CIGS и CZTSe [2]. Однако практическое использование таких приборов определяется оптическими и электрофизическими характеристиками используемых материалов, которые в значительной степени обуславливаются их структурными и субструктурными свойствами.

Среди различных методов нанесения пленок ZnO, химическое осаждение, благодаря своей простоте и экономичности, является одним из перспективных безвакуумных методов получения тонких слоев с управляемыми свойствами. Кроме того, процесс осаждения таких пленок не требует использования высоких температур, давления и т.д. [3-4].

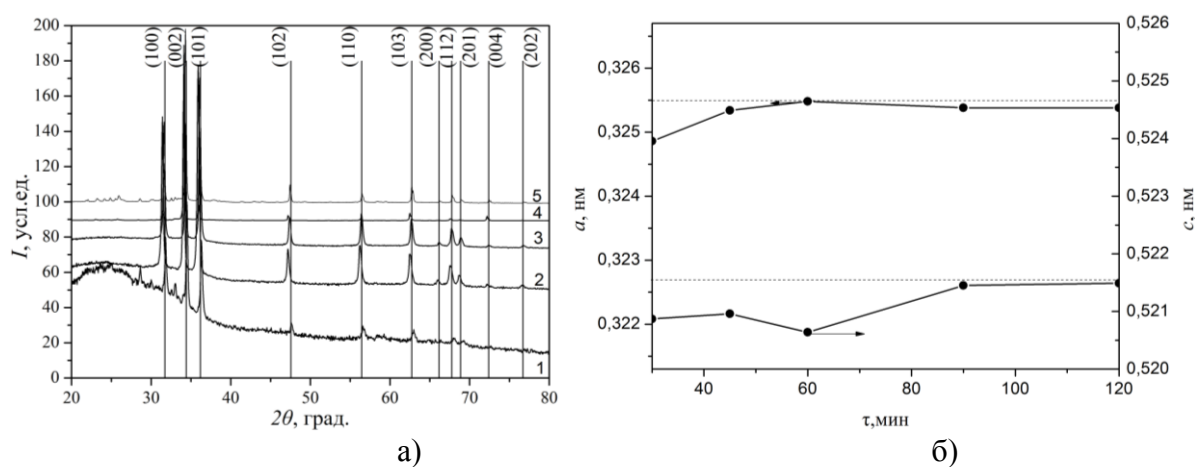
Изложенное выше и определило цель и задачи исследования. В работе проведены комплексные исследования структурных и субструктурных характеристик пленок ZnO, полученных путем химического осаждения из водного раствора гексагидрата нитрата цинка и аммиака при различных физико-химических условиях. Осаждение тонких слоев осуществлялось на предварительно очищенное покровное стекло. Температура химического реактора при этом составляла 368 К. Продолжительность нанесения пленок варьировалась в диапазоне от 30 до 120 минут. После осаждения, слои промывались в дистиллированной воде для очистки образовавшегося конденсата от остаточных продуктов и просушивались на воздухе в течение 20 мин.

Структурные исследования образцов были выполнены на автоматизированном рентгенодифрактометре Bruker D8 Advance в Ni-фильтрованном K_α излучении медного анода.

Фазовый анализ проводился путем сопоставления межплоскостных расстояний и относительной интенсивности от исследованных образцов и эталона по данным JCPDS. Текстура полученных пленок была исследована по методу Харриса [5]. Кроме того, нами было проведено прецизионное определение постоянных решетки материала с помощью экстраполяционного метода Нельсона-Рили [6]. Рентгенографический метод был также применен для определения среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) L и уровня микродеформаций (ϵ) в пленках по полуширине дифракционных линий. Для разделения дифракционного уширения, обусловленного физическими и инструментальными эффектами, были использованы аппроксимации профиля рентгеновской линии функциями Коши и Гаусса. Дальнейшее разделение вкладов от дисперсности ОКР и микродеформаций проводилось графическим методом Уильямсона - Холла. Кроме этого уровень микродеформаций и размеры ОКР в пленках находились методом аппроксимации с представлением рентгеновской линии с помощью тройной свертки функций.

На рис. 1 а. представлены дифрактограммы от полученных образцов оксида цинка. Как видно из рисунка доминирующим по интенсивности на кривых было отражение от кристаллографической плоскости (002) гексагональной фазы оксида цинка, что свидетельствует о присутствии в пленках текстуры роста [002], зависящей от длительности осаждения слоев.

Рисунок 1 – Дифрактограммы от полученных образцов ZnO в зависимости от продолжительности осаждения (1 – 30 мин, 2 – 45 мин, 3 – 60 мин, 4 – 90 мин, 5 – 120 мин) (а); зависимость постоянных решетки a , c от времени осаждения (б)

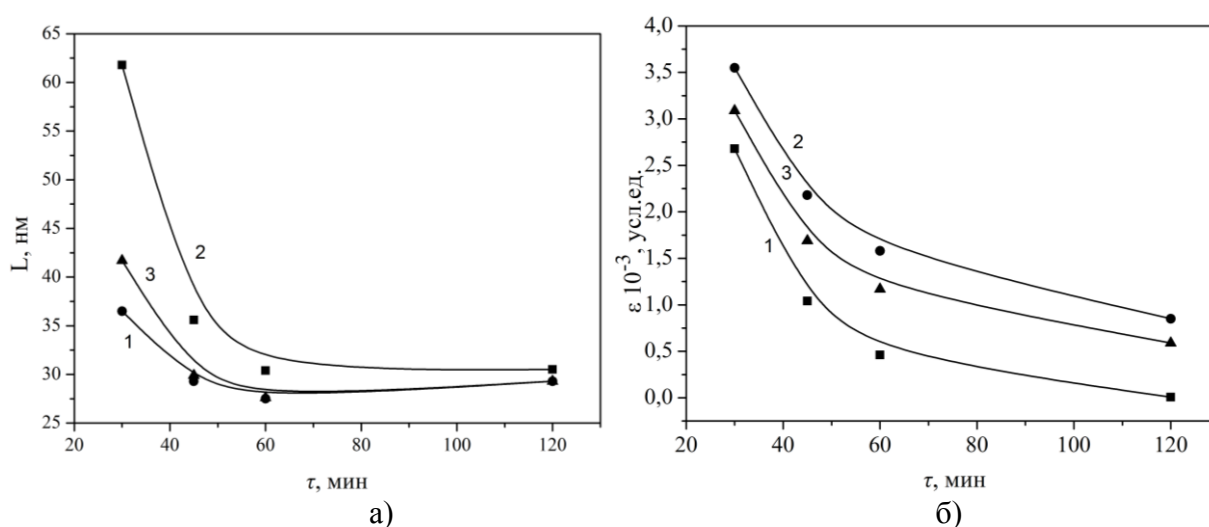


На рис. 1 б. представлены зависимости постоянных решетки материала от продолжительности осаждения пленок. Как видно из рисунка, значения периода решетки слоев ZnO малой толщины ($\tau=30$ мин) составляют $a =$

0,32486 нм, $c = 0,52087$ нм. Эти значения являются меньшими данных приведенных в справочнике ($a=0,3256$ нм, $c=0,5212$ нм) [JCPDS № 79-0207]. В тоже время, по мере увеличения времени осаждения и, соответственно, толщины пленки, значения параметров решетки материала приближались к справочным.

Зависимости размеров ОКР в направлении перпендикулярном атомным плоскостям (002) и уровня микродеформаций в этом же направлении, полученные с использованием трех различных аппроксимаций, от времени осаждения пленок приведены на рис. 2.

Рисунок 2 - Зависимости размера ОКР L (а) и уровня микродеформаций ε (б) от длительности осаждения пленок



Как видно из рис. 2 а, при увеличении времени осаждения тонких слоев размер ОКР в направлении перпендикулярном плоскостям (002) в пленках ZnO уменьшается от $L \sim 40$ нм до $L \sim 26$ нм. Установлено, что существует оптимальная длительность осаждения ($\tau = 30-45$ мин) при которой размер ОКР в конденсатах является максимальным. Уровень микродеформаций (рис. 2 б) в слоях ZnO в направлении [002] монотонно уменьшается при увеличении времени осаждения τ от $\varepsilon \sim 3,09 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 0,59 \cdot 10^{-3}$.

В результате проведенных исследований была найдена зависимость свойств конденсатов ZnO от времени их осаждения и выбраны физико-технологические условия осаждения пленок с заданными структурными характеристиками.

Список литературы

1. Yevtushenko A. I., Lashkaryov G. V., Lazorenko V. I., Karpina V. A., Khranovskiy V. D. ZnO - UV detectors // Physics and Chemistry of Solids. 2008. № 9. P. 869-882.
2. Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors // Materials Science and Engineering B. 2011. № 176. P. 1409-1421.

3. Wang M., Hahn S. H., Kim J. S., Hong S. H., Koo K.-K., Kim E. J. Chemical bath deposition of textured ZnO thin films in aqueous/ethanolic solution // *Materials Letters* 2008. № 62. P. 4532-4534.
4. Wu Z. Y., Cai J. H., Ni G. ZnO films fabricated by chemical bath deposition from zinc nitrate and ammonium citrate tribasic solution // *Thin Solid Films*. 2008. № 516. P. 7318-7322.
5. Berestok T. O., Kurbatov D. I., Opanasyuk N. M., Pogrebnjak A. D., Manzhos O. P., Danilchenko S. M. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique // *Journal of Nano- and Electron Physics*. 2013. № 5(1). P. 01001-01004.
6. Opanasyuk A. S., Berestok T. O., Fochuk P. M., Bolotnikov A. E., James R. B. Structural and sub-structural features of chemically deposited Zinc-oxide thin films // *Proc. of SPIE*. 2013. №.8823. P.88230Q-1-6.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SUB-STRUCTURAL PROPERTIES OF ZnO FILMS

T.O. Berestok, N.N. Opanasyuk, O.P. Manzhos
Sumy State University, department of electronics and computer technology, Ukraine,
Sumy, Rymskogo-Korsakova st, 2

Abstract. In the work ZnO films were deposited by chemical bath deposition from aqueous solutions of zinc nitrate hexahydrate and ammonia solution. The structural and sub-structural properties of obtained samples were examined using the X-ray analysis. The research allowed to determine the dependence of the main structural parameters of the films ZnO (texture quality, lattice constants, coherent scattering domain size (CSD), microstrain) on the physical and chemical conditions of application of samples.

Key words: zinc oxide, chemical bath deposition, structure, substructure

Бересток, Т.О. Исследование структурных и субструктурных характеристик пленок ZnO / Т.О. Бересток, А.С. Опанасюк, А.П. Манжос // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: XI Международная конференция (13-14 мая 2014 г.). Курск: Юго-западный государственный университет, 2014. - С. 153.)