

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ПРИБОРОВ ИК-ФОТОЭЛЕКТРОНИКИ И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Д. ф.-м. н. П. П. Москвин¹, д. т. н. А. И. Казаков²,
к. т. н. Г. В. Скиба¹, Г. В. Шаповалов²

¹Житомирский государственный технологический университет,

²Одесский государственный политехнический университет

Украина

skybagalyna26@gmail.com; shapovalovhennady@gmail.com

Рассматриваются технологические особенности проведения процессов синтеза сверхтонких пленок ZnO на кремниевых подложках золь-гель технологией. Такого рода структуры предназначены для создания прозрачных электродов современных оптоэлектронных приборов ИК-фотоэлектроники и солнечной энергетики. Найдены диапазоны параметров золь-гель технологического процесса, позволяющие воспроизводимо получать слои материала на подложках как из кремния, так и из стекла. Представлены результаты исследования морфологии поверхности и кристаллографического совершенства синтезированных слоев. Проведено количественное описание состояния поверхности пленок методом мультифрактального анализа. Показана возможность получения пленок с высоким структурным совершенством поверхности за счет модификации золь-гель технологии.

Ключевые слова: технология тонких полупроводниковых пленок, золь-гель процессы, оптические и кристаллографические параметры пленок, морфология поверхности, AFM исследования поверхности пленок.

Разработка технологии формирования прозрачных электродов является частью физической и технологической задачи создания эффективной полупроводниковой гетероструктуры для оптоэлектронных приборов современной ИК-фотоэлектроники и солнечной энергетики. В настоящее время в качестве прозрачного электрода в таких устройствах все чаще рассматривается сверхтонкий слой оксида цинка. Оксид цинка является широкозонным полупроводником ($E_g = 3,32$ эВ), что позволяет ему быть прозрачным материалом в видимом и инфракрасном диапазоне длины электромагнитных волн. Несмотря на очень значительную величину запрещенной зоны, которая характерна для диэлектрических материалов, для этого материала характерно сравнительно низкое удельное электрическое сопротивление, которое в зависимости от дефектного состояния пленки находится в пределах $10^{-2} — 10^{-4}$ Ом·см. Последнее означает, что материал может быть использован как проводящий оптически прозрачный электрод. Не менее важным достоинством материала является довольно высокая химическая устойчивость соединения и его небольшая токсичность.

В работе представлены результаты исследований кристаллографических и оптоэлектронных характеристик сверхтонких пленок оксида цинка, полученных с помощью как стандартной золь-гель технологии, так и с использованием модифицированного технологического процесса [1]. Такая многостадийность и относительная независимость этапов проведения процесса золь-гель синтеза материала открывает возможность его поэтапной модернизации. Этот подход для анализа ключевых этапов процесса использовался в работе для поиска наиболее благоприятных условий синтеза слоев с заданными параметрами его поверхности.

Выполнен сравнительный анализ результатов использования двух режимов реализации золь-гель синтеза слоев оксида цинка на подложках монокристаллического кремния с использованием разных соединений в процессе гелеобразования. Для формирования золь по первой технологии использовались следующие химические реактивы: тетраэтоксисилан — $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, растворитель — раствор этилового спирта в воде. Химическая реакция катализировалась соляной кислотой. В качестве прекурсора использовался нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Процесс приготовления золь-гель происходит в соответствии с типичными технологическими этапами. Акцент смещался на изучение этапа формирования геля, который далеко не всегда протекает стабильно.

Для удаления из процесса синтеза стадии формирования геля был испытан модифицированный метод получения пленок ZnO с использованием высокомолекулярных веществ. В качестве высокомолекулярного соединения был выбран поливинилпирролидон (ПВП) марки К-17. Применение нового соединения вызвало изменения в технологическом процессе синтеза. Основным модифицированным этапом синтеза сверхтонких пленок в таких экспериментах состоял в формировании однородного раствора ПВП в изопропиловом спирте. К полученному раствору при интенсивном перемешивании добавляли кристаллогидрат нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Полученная таким образом пленка наносилась на кремниевую подложку. Технологические условия других стадий золь-гель процесса такие же, как и в предыдущей методике.

Согласно проведенным рентгено-дифрактометрическим исследованиям, пленки, синтезированные в работе золь-гель методом, формируют кристаллическую фазу оксида цинка со структурой вюрцита. Весомым подтверждением сказанного служили четкие дифракционные пики на дифрактограммах, которые отвечали отражению рентгеновского излучения от плоскостей с кристаллографической ориентацией (100), (002), (101).

Влияние новой стадии технологического процесса на морфологию поверхности пленки исследовалось методами АФМ-спектроскопии. Качественное сравнение изображений АФМ показывает значительное влияние использования высокомолекулярного вещества в процессе синтеза. В этом случае планарность поверхности таких пленок была намного лучше, чем при использовании классической золь-гель технологии [1]. Такие субъективные наблюдения подтверждаются результатами использования количественного математического описания поверхности фрактального анализа. Типичное значение Хаусдорфа размера пленки, полученной по модифицированной технологии, находится на уровне 2,14 — 2,18. При этом отметим, что размеры идеальной плоской поверхности оцениваются величиной 2,00. Сравнение расчетных размеров поверхности пленки, синтезированной разными технологиями, доказывает преимущество модифицированного технологического процесса.

В то же время, необходимо отметить, что амплитуда поверхностного рельефа пленок, полученных новым методом, все-таки находится на том же уровне, что и в пленках полученных классической золь-гель технологией, то есть значение этого параметра находится в интервале 3—5 нм. Этот факт позволяет утверждать, что химический состав компонентов системы синтеза существенно влияет на общую однородность поверхности слоя, в то же время амплитуда поверхностного рельефа практически не меняется.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Moskvina P.P., Kryzhanivskyy V., Rashkovetskiy L., Lytvyn Multifractal spectrums for volumes of spatial forms on surface of $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$ (111) heterostructures and estimation of the fractal surface energy // J. Crystal Growth.— 2016.— Vol. 450.— P. 28—33.

P. P. Moskvina, A. I. Kazakov, G. V. Skiba, G. V. Shapovalov

Technological features of the sol-gel synthesis of ultrathin ZnO films on silicon substrates for IR-photoelectronics and solar energetics

The technological features of the synthesis of ultrathin ZnO films on silicon substrates using the sol-gel technology are considered. Such structures are designed to create transparent electrodes for modern optoelectronic devices of IR-photoelectronics and solar energy. The ranges of sol-gel parameters of the technological process were found, which allow the material layers to be reproduced on substrates of both silicon and glass. The results of the study of the surface morphology and crystallographic perfection of the synthesized layers are presented. A quantitative description of the state of the film surface is carried out by the method of multifractal analysis. The possibility is shown to obtain films with high structural surface perfection due to the modification of sol-gel technology.

Keywords: thin semiconductor films technology, sol-gel processes, optical and crystallographic parameters of films, surface morphology, AFM studies of the film surface.