



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118645** (13) **U**
(51) МПК (2017.01)
H01L 21/00
H01L 31/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 09697	(72) Винахідник(и): Хрипко Сергій Леонідович (UA), Кідалов Валерій Віталійович (UA), Дяденчук Альона Федорівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 20.09.2016	(73) Власник(и): БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, 71100 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 28.08.2017	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 28.08.2017, Бюл.№ 16	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПРОЗОРОЇ ПЛІВКИ ZnO, ЛЕГОВАНОЇ АЛЮМІНІЄМ

(57) Реферат:

Спосіб отримання плівки ZnO, легованої алюмінієм, в якому плівка отримується за допомогою методу спреї-піролізу: для утворення плівок ZnO використовується розчин 0,15 М ацетату цинку $Zn(CH_3CO_2)_2$ з сумішшю ізопропілового спирту та дистильованої води.

UA 118645 U

Корисна модель належить до способів виготовлення тонких прозорих оксидних плівок з використанням технології спреї-піролізу спиртово-водного розчину на основі SnCl₄ і може знайти застосування при створенні напівпровідникових лазерів, діодів оптоелектронних та сонячних елементів. Оксид цинку знаходить широке застосування в сучасній техніці. Будучи оптично прозорим широкозонним напівпровідником, оксид цинку використовується для виробництва компонентів високопотужних напівпровідникових приладів (тиристри, варістри), УФ-фільтрів, сонячних батарей. Відносна хімічна і біологічна інертність дозволяють використовувати ZnO як компонент лікарських препаратів.

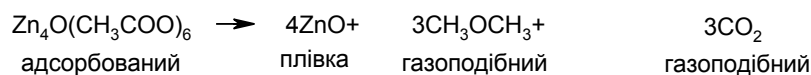
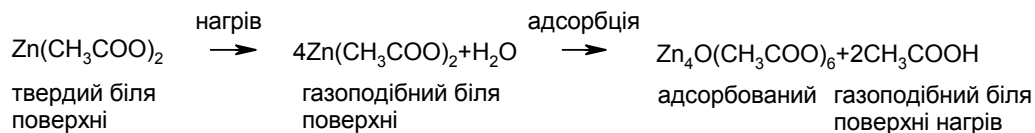
Автори роботи [Srinivasan G., Kumar J. Optical and structural characterisation of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process // Cryst Res Techn. - 2006. - V. 41. - № 9. - P. 893-896] досліджували структурні та оптичні характеристики плівок ZnO, виготовлених на скляних, кварцових й сапфірових підкладках за методом золь-гель з використанням 2-метоксіетанолу і моноетаноламіну як розчинника і стабілізуючого компонента, відповідно.

У роботі [Ch.-Ph. Fah, J.Xu, J Wang, II]. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 273-275] повідомляється про синтез нанорозмірних частинок оксиду цинку (близько 20 нм) з гідроксонітрату цинку, після сумісного 15 годинного помелу з NaCl і подальшим сушінням при 80 °С протягом 2 годин. Zn₅(NO₃)₂(OH)₈2H₂O було отримано сушінням сублімації осаду, отриманого осадженням нітрату цинку водним розчином аміаку. Помел сольових сумішей відбувся у ваговому співвідношенні Zn₅(NO₃)₂(OH)₈2H₂O до NaCl, рівному 1:4.

У роботі [J.Y. Li, H, M. Li, et al //Journal of crystal growth. 2001. V. 233. P. 5-7] синтез одновимірних наноструктур ZnO проводиться без використання підкладок. Повідомляється про можливість отримання квазіодновимірних структур оксиду цинку з металевого цинку і водяної пари. Як недолік даного методу слід вказати складність отримання допированих наноструктур оксиду цинку в порівнянні з наступними групами методів.

Отримані тонкі прозорі плівки ZnO відрізнялися відносною простотою і високою відтворюваністю виготовлення в умовах технологічного контролю параметрів питомого опору в межах $\rho = 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7$ Ом·см. Вивчення взаємозв'язку електричних характеристик шарів ZnO з параметрами процесу їх нанесення проводилося методами безпосереднього вимірювання величини питомого опору при кімнатній температурі (300 K), шляхом формування низькоомних "точкових" контактів у площині плівки.

Плівка ZnO утворюється за наступними хімічними реакціями:



Для утворення плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетату цинку Zn(CH₃CO₂)₂ з сумішшю ізопропілового спирту та дистильованої води.

Найкраще значення показника якості плівки оксиду цинку завтовшки 424 нм, виготовленої при температурі підкладки 400 °С становить $2,217 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹.

Наноструктури на поверхні підкладок наносилися рівномірно для отримання ZnO шару.

Підготовлені підкладки з кремнію, на які були нанесені шари, досліджувались методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). На фіг. 1 показано морфологію отриманих нанокристалітів оксиду цинку, які рівномірно розподілені по поверхні. З виміряного опору розтікання було встановлено, що нанесені частинки з ZnO шару погано проводять електричний струм і мають напівпровідникову ВАХ (вольт-амперну характеристику). З цього факту можна зробити висновок, що на ділянках між частинками шар оксиду цинку або дуже тонкий, або відсутній.

Рентгенодифрактометричні дослідження кристалічної структури плівки ZnO (фіг. 2) показали, що вона має полікристалічну природу з гексагональною ґраткою типу вюрциту. Рентгенограма має головний пік (002). Він спостерігається на куті $2\theta = 34,41^\circ$ і пов'язаний із переважним зростанням кристалів ZnO вздовж с-осі. Піки (101), (102) та (103) мають меншу інтенсивність і спостерігаються на кутах $2\theta = 36,22^\circ$; $47,49^\circ$ та $62,81^\circ$. Отже, усі кристаліти високо

орієнтовані з їх с-осями, перпендикулярними до площини поверхні підкладки. Стала ґратки вздовж кристалографічної с-осі в плівці ZnO складала 0,5173 нм.

Щоб змістити положення максимуму фоточутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували Al (зсув Бурштейна-Мосса).

5 Аналіз дифрактограм зразків легуваних алюмінієм плівок ZnO (фіг. 3) свідчить про зростання інтенсивностей орієнтацій (002) та (101) і зниження інтенсивності орієнтації (100) при концентраціях від 1.5 ат. % до 4.5 ат. % При досягненні концентрації алюмінію 4.5 ат. %, інтенсивності піків (100), (002) та (101) практично вирівнюються, що свідчить про зниження рівня кристалічності плівок ZnO із збільшенням концентрації алюмінію.

10 Спектри оптичного пропускання плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1 %, як функція температури підкладки у діапазоні довжин хвиль від 350 нм до 1000 нм зображені на фіг. 4. Можна бачити, що пропускання зростає із збільшенням температури.

15 Пропускання зменшується у випадку зростання концентрації алюмінію у плівках. Це пояснюється розсіянням фотонів на дефектах утвореними легуючими домішками, а також поглинанням фотонів вільними носіями.

20 За допомогою виразу $(\alpha h\nu)^{2/n} = C[h\nu - E_g]$, де C - функція, яка залежить від показника заломлення матеріалу, ефективної маси електрона та швидкості променя у вакуумі, можна визначити величину оптичної забороненої зони плівки ZnO:Al. Для плівок ZnO характерні переходи безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності, тому $n=1$. На фіг. 5 та фіг. 6 подані залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для плівок ZnO:Al, виготовлених при температурах підкладки 400 °C, 500 °C і 600 °C з концентрацією алюмінію 1 % та при температурі підкладки 450 °C з концентрацією алюмінію 1.5 %, 3.0 % і 4.5 %, відповідно.

Перелік фігур креслення

Фіг. 1. Структура нанокристалітів ZnO.

25 Фіг. 2. Рентгенограма плівки ZnO, яка була отримана за температурою 400 °C.

Фіг. 3. Рентгенівські дифрактограми тонких плівок ZnO:Al отриманих при температурі підкладок 450 °C: 1 - [Al]/[Zn] = 4.5 ат. %, 2 - [Al]/[Zn] = 3.0 ат. %, 3 - [Al]/[Zn] = 1.5 ат. %, 4 - [Al]/[Zn] - 0 ат. %.

30 Фіг. 4. Залежності оптичного пропускання плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1 % від концентрації алюмінію при різних температурах: 1-400 °C, 2-450 °C, 3-500 °C, 4-550 °C, 5-600 °C.

Фіг. 5. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1 %, виготовлених при температурах: 1-400 °C, 2-500 °C, 3-600 °C.

35 Фіг. 6. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al, виготовлених при температурі підкладки 450 °C з концентрацією алюмінію: 1-1.5 %, 2-3.0 %, 3-4.5 %.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40 1. Спосіб отримання плівки ZnO, легуваної алюмінієм, який **відрізняється** тим, що дана плівка отримується за допомогою методу спреї-піролізу: для утворення плівок ZnO використовується розчин 0,15 М ацетату цинку $Zn(CH_3CO_2)_2$ з сумішшю ізопропілового спирту та дистильованої води.

45 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що отримання структури ZnO:Al здійснюється рівномірним нанесенням шарів на кремнієві підкладки при температурі 400 °C.

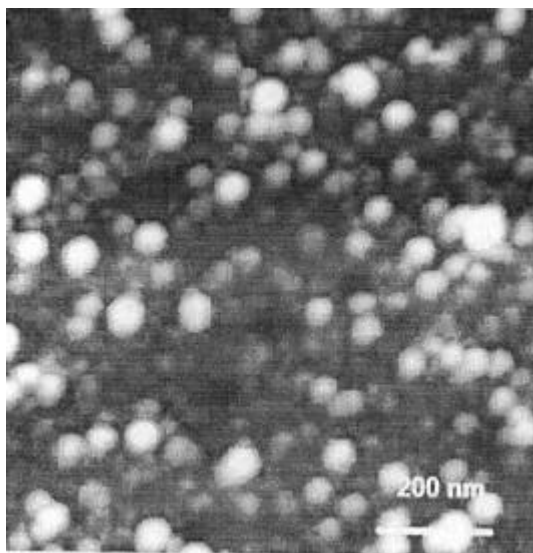


Fig. 1

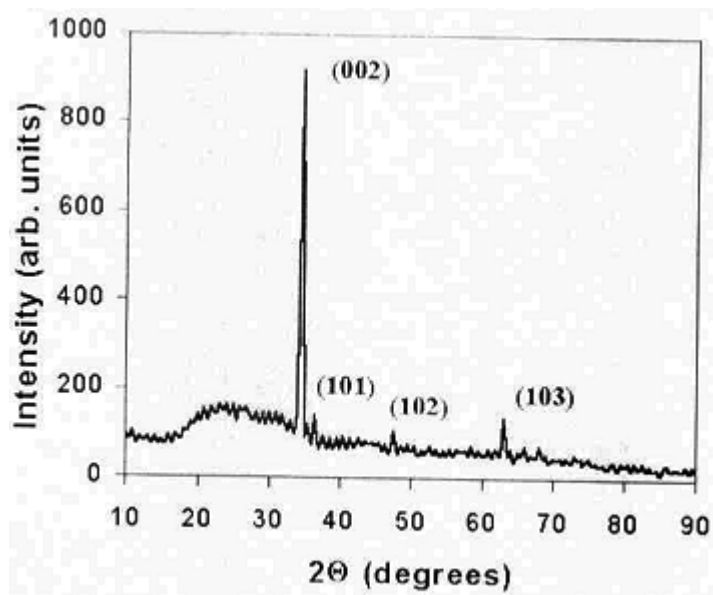
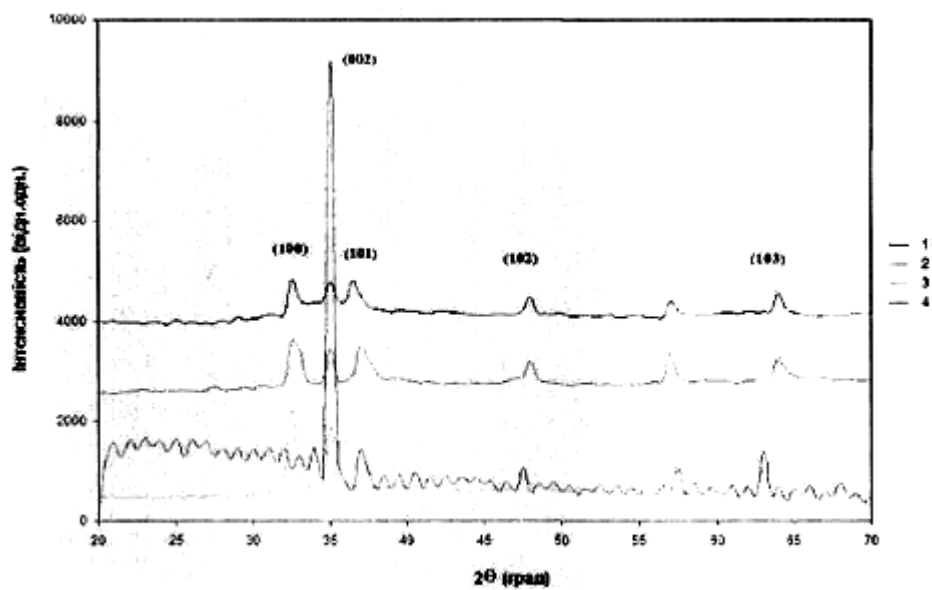
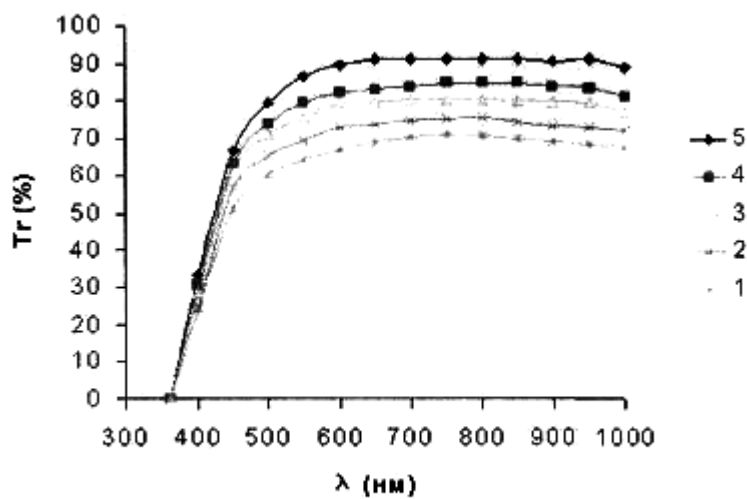


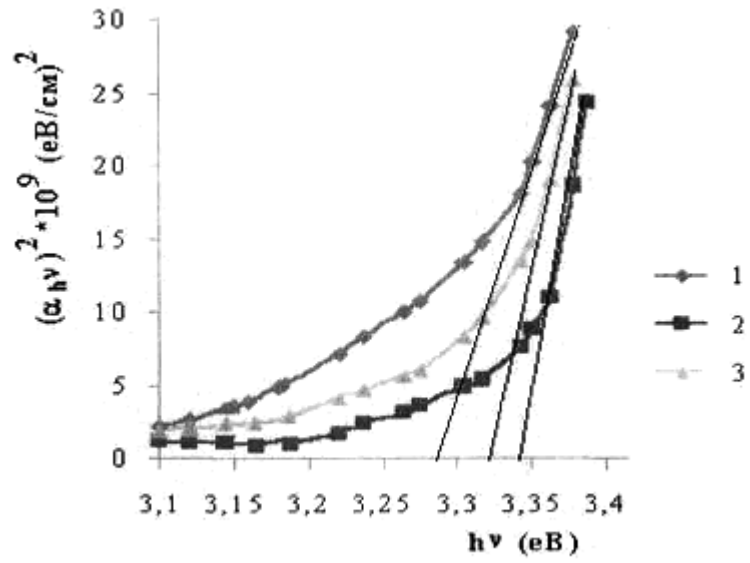
Fig. 2



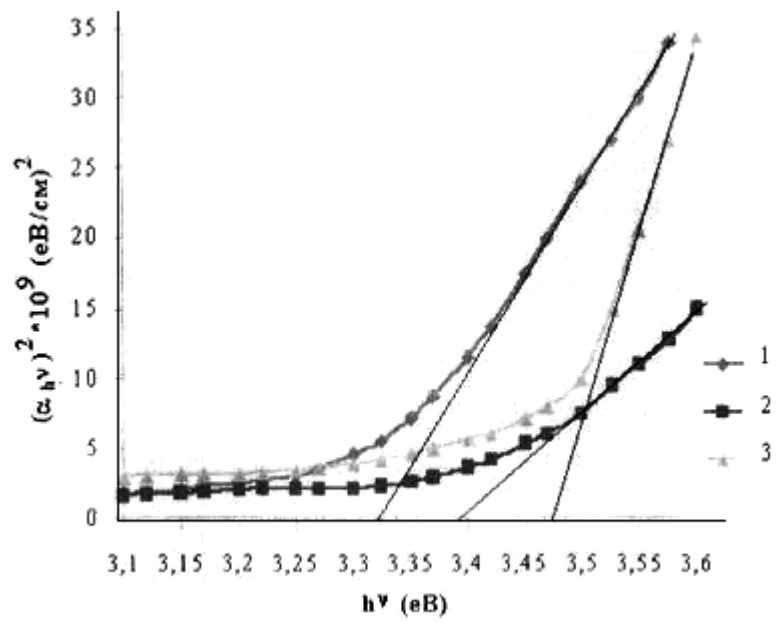
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601