



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120280** (13) **U**
(51) МПК
H01L 31/073 (2012.01)
C23C 14/02 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2017 04685	(72) Винахідник(и): Кідалов Валерій Віталійович (UA), Дяденчук Альона Федорівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.05.2017	(73) Власник(и): БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, 71100 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2017	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2017, Бюл.№ 20	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ZnO:Al НА ПОРУВАТИХ ПІДКЛАДКАХ CdTe

(57) Реферат:

Спосіб отримання плівки ZnO:Al на поруватих підкладках CdTe, за яким дана плівка отримана методом золь-гель з наступним центрифугуванням на поверхні поруватих зразків CdTe, отриманих методом електрохімічного травлення. Як легуючий реактив використовують хлорид алюмінію $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

UA 120280 U

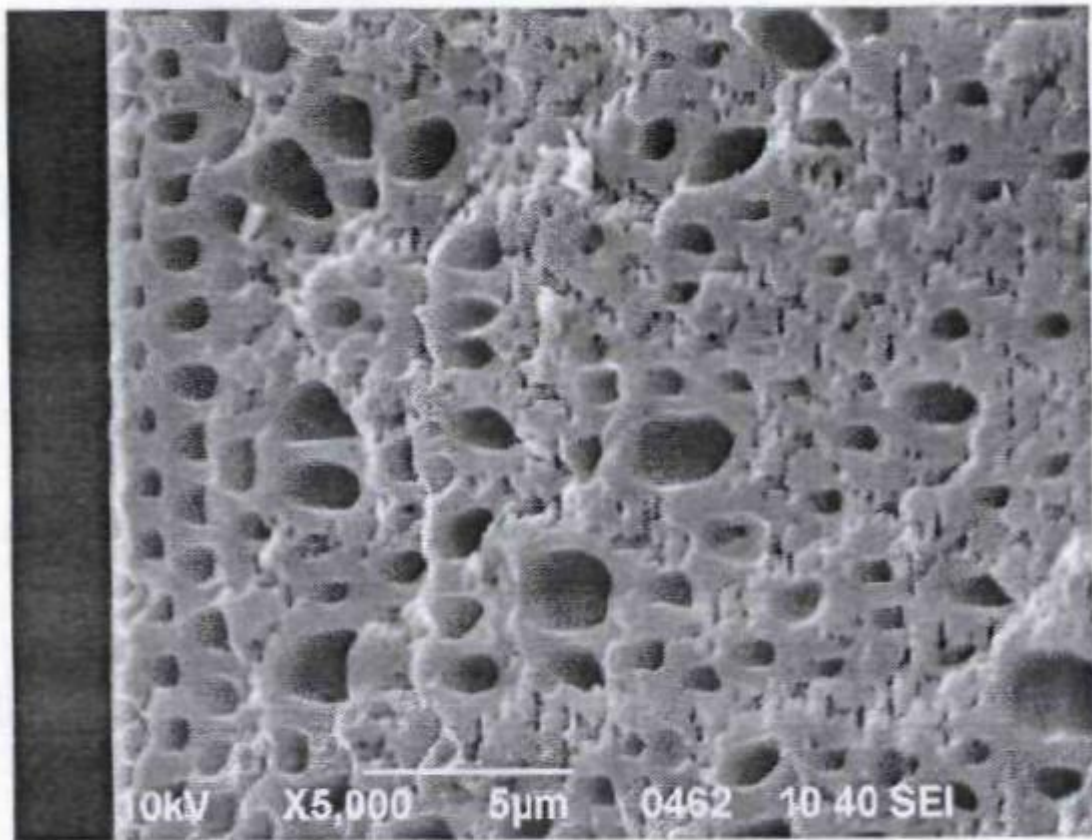


Fig. 1

Корисна модель належить до способів отримання плівок ZnO, легованих Al, на поруватій поверхні CdTe методом золь-гель з наступним центрифугуванням. Дані структури можуть знайти застосування в сонячній енергетиці (ZnO виконує функцію "вікна", крізь яке випромінювання вводиться в фотоелектрично активний поглинаючий шар CdTe, таким чином збільшуючи як основні параметри сонячних елементів так і їх екологічність), опто- та акустоелектроніці.

В роботі [Залесский В.Б. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик / В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова, О.В. Гончарова, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая // Фізика і хімія твердого тіла, 2005. - Т. 6, № 1. - С. 44-49] вивчено умови формування методами реактивного магнетронного розпилення високо прозорих спеціально нелегованих високо- та низькоомних плівок ZnO для сонячних елементів. Розглянуто технологію отримання нелегованих кристалічних плівок оксиду цинку, що забезпечує можливість зміни їх електричного опору в межах $\rho=3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7$ Ом•см.

Автори роботи [Алексанян А.Ю. Получение диодных гетероструктур p-Si/n-ZnO и исследование их вольтамперных характеристик / А.Ю. Алексанян, В.А. Геворкян, М.А. Казарян // Альтернативная энергетика и экология, 2013. - № 06 (128). - С. 23-27] розглядають методику формування діодних гетероструктур p-Si/n-ZnO шляхом осадження на монокристалічну кремнієву підкладку плівки ZnO, легованої алюмінієм. Для осадження плівок ZnO застосовували методи золь-гелю і спреї-піролізу.

Найбільш близьким технічним рішенням (найближчим аналогом) є [Захвалинский В.С. Исследование свойств тонких пленок ZnO, выращенных на подложках пористого Si / В.С. Захвалинский, Л.В. Борисенко, А.Н. Хмара, Д.А. Колесников, Е.А. Пилюк // Вестник ТГУ, 2015. - Т. 20, вып. 1. - С. 102-104]. На отриманих методом анодування в розчині підкладках поруватого кремнію, методом багаторазового центрифугування, розкладення, сушки та відпалу зразків були отримані плівки ZnO. Технологія отримання плівок була заснована на багаторазовому нанесенні шарів розчинів ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$ в ізопропіловому спирті і моноетаноламіні та їх термічному розкладанні. Однак гетероструктури ZnO:Al/porous-CdTe/CdTe можуть стати більш вигідними для виготовлення сонячних елементів на їх основі.

В основу корисної моделі поставлено задачу впровадження технології отримання тонких плівок ZnO легованих алюмінієм на поверхні porous CdTe методом золь-гель з наступним центрифугуванням.

Як підкладки для вирощування плівки ZnO використовувалися пластини нанопоруватого телуриду кадмію, виготовлені за стандартною технологією методом електрохімічного травлення. На Фіг. 1 наведено СЕМ-мікрофотографію поперечного перерізу поруватого CdTe, отриману за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490. Діаметр пор варіює в межах 0,2-2 мкм.

Плівкоутворюючий розчин було виготовлено наступним чином. Розчин 0,3 М ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$ заливали абсолютним ізопропіловим спиртом (C_3H_8O), деметилформамідом $(CH_3)_2NCH$, 2-метоксіетанолом $C_3H_8O_2$ і перемішували.

Щоб змістити положення максимуму fotocутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували Al (зсув Бурштейна-Мосса). Як легуючий реактив використовувався хлорид алюмінію $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Потім розчин поміщали в ультразвукову ванну. Отриману суміш перемішували 30 хвилин. Для дозрівання розчину його витримували за температури навколишнього середовища $(22 \pm 2)^\circ C$ 2-3 дні.

З метою прискорення процесу розділу фаз розчин було осаджено на поруваті підкладки CdTe методом центрифугування (spin-coating) покриття (3000 обертів за хвилину, 30 секунд).

Після нанесення золю на поверхню пластини, вони були поміщені в пічку, де були нагріті 10 хвилин покровою з інтервалом $20^\circ C$ до температури $350^\circ C$. Процес нанесення і сушки повторювався до отримання необхідної товщини. На останній стадії підкладки поміщали в пічку і нагрівали покровою з інтервалом $20^\circ C$ до $550^\circ C$

Виведення розчинника, що залишається, з поверхні відбувався в процесі сушки, який супроводжується значною усадкою й ущільненням плівки. Мікроструктура кінцевого компонента, в результаті сушки, піддається значним змінам.

Термічна обробка була проведена для забезпечення наступної поліконденсації і покращення механічних властивостей і структурної стійкості плівки, шляхом запечення, ущільнення і росту зерен.

Отримані плівки ZnO:Al володіли високою адгезією до підкладки поруватого телуриду кадмію і не відшаровуються при нагріванні більш як $550^\circ C$.

На Фіг. 2 зображено СЕМ-мікрофотографію поверхні плівки ZnO:Al.

З проведених експериментів видно, що ріст суцільної плівки стає можливим, якщо на початку епітаксії має місце заростання як дрібного рельєфу, так і глибоких вхідних отворів пор. Плівкоутворюючий розчин проникає в пори за рахунок капілярного ефекту. Пори в підкладці CdTe (100), заповнені оксидом цинку.

5 На Фіг. 3 дані демонструють наявність атомів Zn, O в отриманих структурах. Також присутні й елементи легованої домішки Al та елементи підкладки Cd і Te. Окрім основних з'єднань на поверхні присутні й інші хімічні елементи в незначній кількості. Джерелом вуглецю та азоту можуть бути проміжні сполуки, які виникають в ході хімічної реакції при виготовленні золю.

10 Дослідження елементного складу плівок ZnO:Al показало, що вміст алюмінію в цих шарах складає в середньому 2,4 %.

Товщина утворених плівок складає близько 1 мкм.

15 Фазовий аналіз отриманих гетероструктур ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe визначався за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK α випромінювання, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором у діапазоні $2\theta=10-70^\circ$. Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури шарів показали, що вони мають полікристалічну природу з гексагональною решіткою типу вюрциту. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку.

20 На рентгенограмах при куті дифракції $2\theta=34,37^\circ$ спостерігається інтенсивний дифракційний пік, що відповідає площині (002) ZnO.

При цьому сторонні фази, такі як Al, Al₂O₃, у плівках не виявлені. Це свідчить про те, що іони алюмінію не порушують гексагональну структуру вюрциту ZnO.

25 За результатами досліджень розраховано текстурний параметр TC(hkl). З розрахунків випливає, що більше значення текстурного параметра має площина (002). Отже, плівки мають переважно структуру з (002) орієнтацією.

Перелік фігур креслення

Фіг. 1. СЕМ-зображення поперечного перерізу porous-CdTe.

Фіг. 2. СЕМ-мікрофотографія поверхні плівки ZnO:Al.

30 Фіг. 3. Дослідження хімічного складу за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії гетероструктур ZnO:Al/porous-CdTe.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

35 1. Спосіб отримання плівки ZnO:Al на поруватих підкладках CdTe, який **відрізняється** тим, що дану плівку отримують методом золь-гель з наступним центрифугуванням на поверхні поруватих зразків CdTe, отриманих методом електрохімічного травлення.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як легуючий реактив використовують хлорид алюмінію AlCl₃·6H₂O.

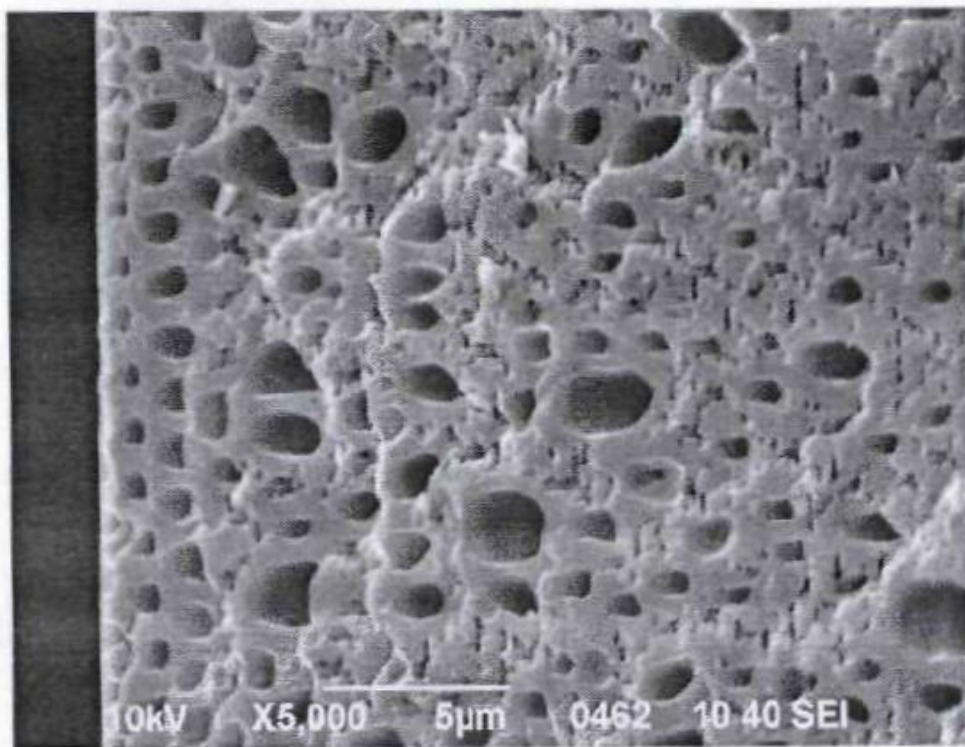


Fig. 1

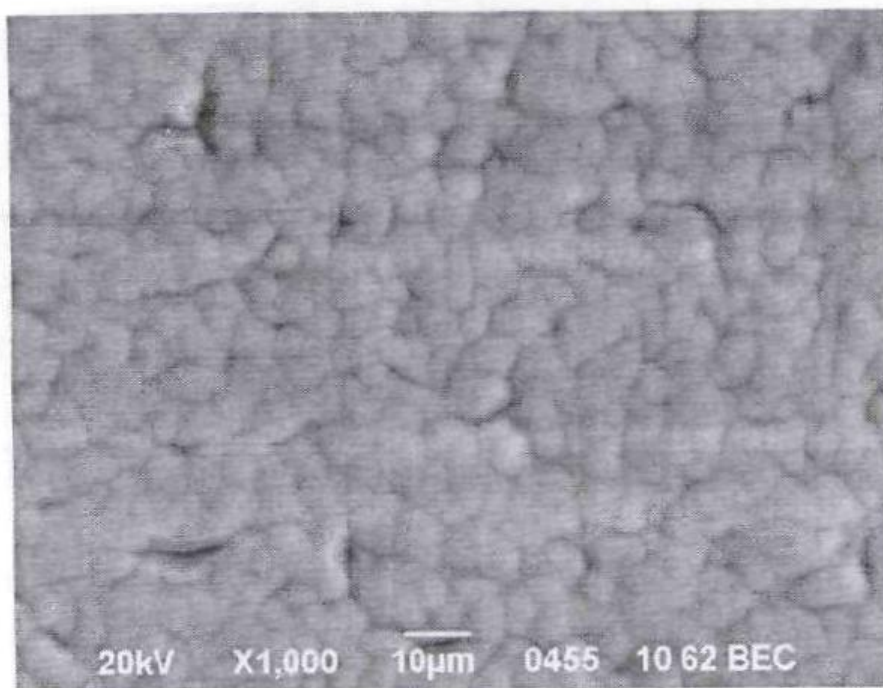
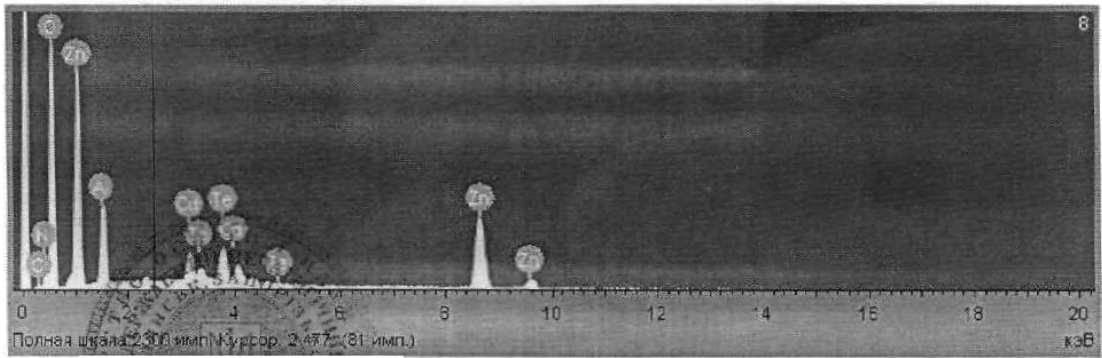


Fig. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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