



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **132172** (13) **U**

(51) МПК

**C23C 14/08** (2006.01)

**C01G 9/02** (2006.01)

**G02B 1/10** (2015.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2018 09727</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>28.09.2018</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.02.2019</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.02.2019, Бюл.№ 3</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Рогозін Ігор Вікторович (UA), Кідалов Валерій Віталійович (UA), Дяденчук Альона Федорівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, 71100 (UA)</b></p>
---	--

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ZnO:N МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ПРОМЕНЕВОЇ ГЕТЕРУЮЧОЇ ЕПІТАКСІЇ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання плівки ZnO легованої азотом, за яким дана плівка отримана методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії на підкладках ZnSe з використанням газу NO.

UA 132172 U

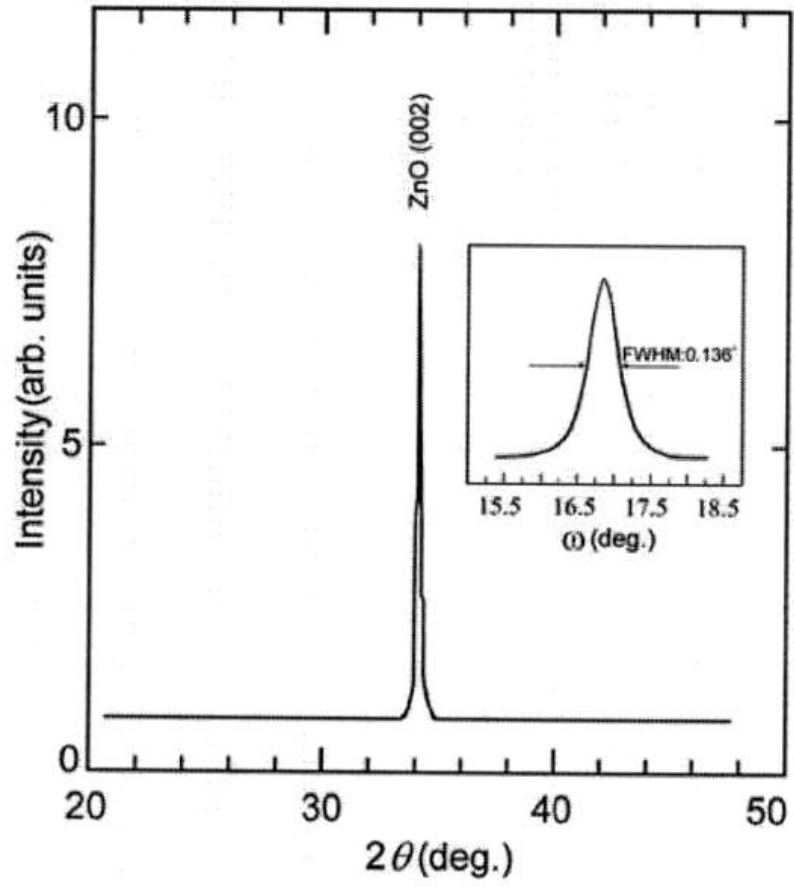


Fig. 1

Корисна модель належить до способів виготовлення тонких плівок ZnO:N р-типу провідності методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії на підкладках ZnSe з використанням газу NO. Оксид цинку знаходить широке застосування в сучасній техніці. Будучи оптично прозорим широкозонним напівпровідником, оксид цинку використовується для виробництва компонентів високопотужних напівпровідникових приладів (тиристри, варистори), УФ-фільтрів, сонячних батарей.

Автори роботи [Reproducible growth of p-type ZnO:N using a modified atomic layer deposition process combined with dark annealing / L. Dunlop, A. Kursumovic, J. L. MacManus-Driscoll // Appl. Phys. Lett. - 2008. - V. 93. - P. 172111] отримували плівки ZnO, леговані азотом, осадженням атмосферного атомного шару (ALD) при температурах 100 і 300 °C. Плівки, депоновані при низьких температурах (150 °C), мали малу рухливість дірок ( $\mu$ ) 0,2-0,4  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  помірні концентрації дірок (np) близько  $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ . Більш високотемпературне осадження плівки (?200°C) надає плівкам більш високі значення  $\mu$  (6  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), але значення  $\text{pr} < 1 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$ .

У роботі [The photoluminescence properties of ZnO:N films fabricated by thermally oxidizing Zn3N2 films using plasma-assisted metal-organic chemical vapour deposition / D. Wang, Y.C Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. - V. 16. - P. 4635] плівки ZnO, леговані азотом, виготовляються шляхом термічного окислення плівок Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Щоб продемонструвати якість тонких плівок ZnO:N р-типу, була виготовлена структура гетеропереходу Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>/n-Si.

Найбільш близьким технічним рішенням (найближчим аналогом) є [K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki. Nitrogen-induced defects in ZnO: N grown on sapphire substrate by gas source MBE // Journal of Crystal Growth. -2006. - V. 209. - № 2-3. - P. 526-531]. Автори роботи досліджували структурні та оптичні характеристики плівок ZnO легованих N, виготовлених на сапфірових підкладках радикальним джерелом молекулярно-променевої епітаксії, одночасно вводючи O<sub>2</sub> і N<sub>2</sub> через джерело радикалів. Проте перетворення типів з n-типу на р-тип не відбулося, коли спостерігалось велике введення азоту.

Тонкі плівки Zn:N, отримані оригінальним методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії при температурі росту 500-700 °C, відрізнялися відносною простотою і високою відтворюваністю виготовлення. Відмінною особливістю методу є те, що в процесі відпалу відбувається нарощування поверхневих шарів на кристалічній матриці, причому один з компонентів (кисень) надходить з газової фази, атоми цинку дифундують на поверхню з об'єму підкладки.

Оксид азоту NO використано як джерело атомарного кисню та азоту як домішки для отримання плівок ZnO:N. Концентрація азоту становила  $\sim 3 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Всі плівки ZnO леговані азотом вирощували на напівізоляційних підкладках ZnSe (220). Підкладки дегазували шляхом нагрівання у вакуумі ( $5 \times 10^{-3}$  Па) при 500 °C протягом 30 с. Газ NO був використаний як джерело кисню та N-домішки. Атомарний кисень і азот отримували у ВЧ-розряді потужністю 100 Вт при тиску 0,1-10 Па. Сепарацію заряджених частинок здійснювали за допомогою сильного постійного магнітного поля. З метою визначення впливу термічного відпалу на стехіометрію плівки ZnO:N відпалювали в атомарному кисні при 600 °C протягом 30 хвилин.

Товщина плівок ZnO:N складала  $\sim 0,5$  мкм.

На Фіг. 1 показаний типовий профіль XRD тонких плівок ZnO:N, вирощених при температурі 600 °C. В спектрі спостерігається пік (002) в області кутів  $2\theta \approx 34,45^\circ$ . Це вказує на те, що плівки переважно орієнтовані вздовж с-осі, перпендикулярній площині підкладки. Оскільки NO газоподібний, він вивільняє атоми кисню і стає сильним окислювачем протягом утворення оксидної плівки. Повна ширина на половині висоти піку (002) плівок ZnO:N становить  $0,136^\circ$ .

Двомірне зображення АСМ підтверджує, що плівки ZnO:N ростуть вздовж с-осі з високою щільністю (Фіг. 2). Значення шорсткості середньочастотного квадрата становить близько 18 нм для області сканування  $1 \times 1$  мкм. Розміри розмірів зерен вказують на нанокристалічну природу вирощених плівок.

При температурах зростання нижче 500 °C плівки ZnO:N були n-типу провідності, у діапазоні 500-600 °C-р-типу.

На Фіг. 3 показана концентрація отвору як функція температури для рZnO:N плівок, вирощених при 600 °C. Тверда лінія на Фіг. 3 являє собою криволінійні лінії в області лінійної іонізації. За допомогою цих ліній обчислено енергію активації акцептора, яка становить близько 145 меВ.

Фіг. 4 демонструє низькотемпературний спектр фотолюмінесценції плівок ZnO:N, вирощених при температурі 600° C. Пік з максимумом 3,312 еВ у спектрах ФЛ та спостережуваний р-тип провідності плівок ZnO:N обумовлені присутністю азоту в якості акцептора - NO.

Залежність від повної ширини на пік максимуму (FWHM) пік (002) та інтенсивності фотолюмінесценції ( $A^0, X$ ) при 4,2 К використано при побудові функції температури росту (Фіг.

5). Графік показує, що коли температура росту зростає, пік (002) зменшується, потім збільшується і досягає мінімуму при 600 °C- півки ZnO:N мають кращу кристалічність.

Перелік фігур креслення

Фіг. 1. Рентгенівські дифракційні профілі півок ZnO:N, вирощених при температурі 600 °C.

5 Фіг. 2. Двовимірні АСМ-зображення поверхні півок ZnO:N, вирощених при температурі 600 °C.

Фіг. 3. Концентрація дірок як функція температури для півок ZnO:N, вирощених при температурі 600 °C

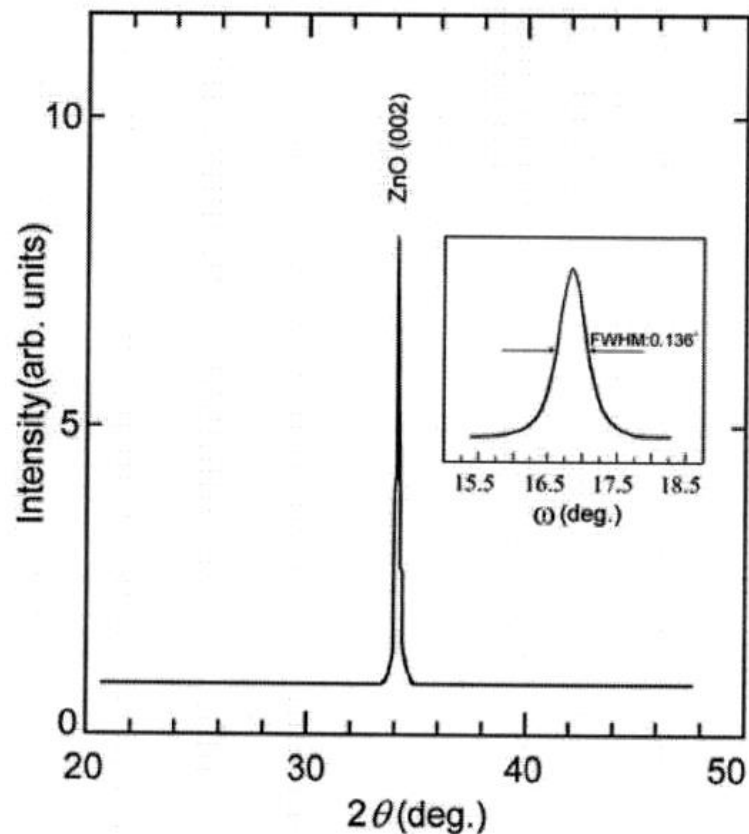
Фіг. 4. Спектри фотолюмінесценції півок ZnO:N, вирощених при температурі 600 °C.

10 Фіг. 5. (a) півширина та (b) ( $A^0$ , X) інтенсивність випромінювання як зміна температури росту.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 1. Спосіб отримання півки ZnO легованої азотом, який **відрізняється** тим, що дана півка отримана методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії на підкладках ZnSe з використанням газу NO.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що підкладки відпалювали в атомарному кисні при температурі 600 °C протягом 30 хвилин.



Фіг. 1

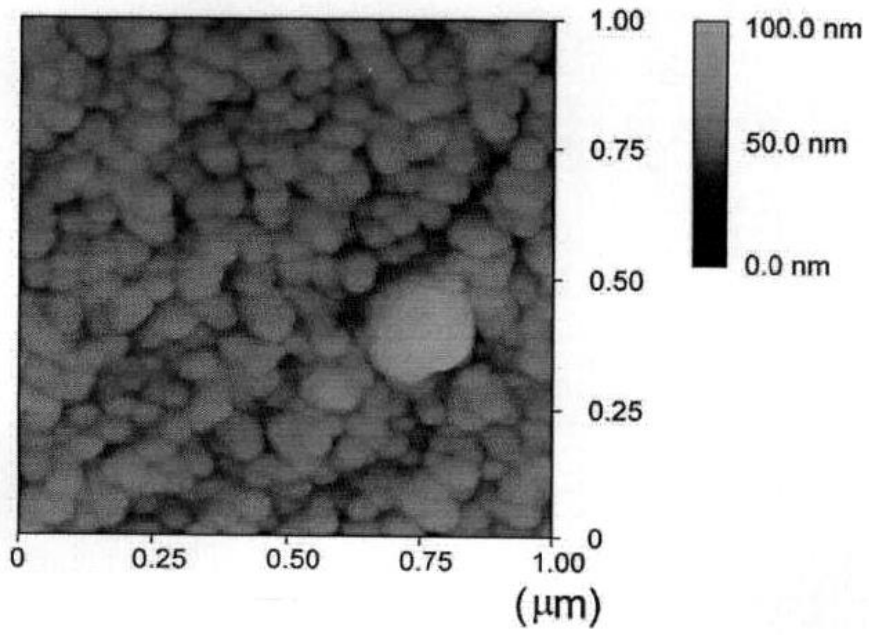


Fig. 2

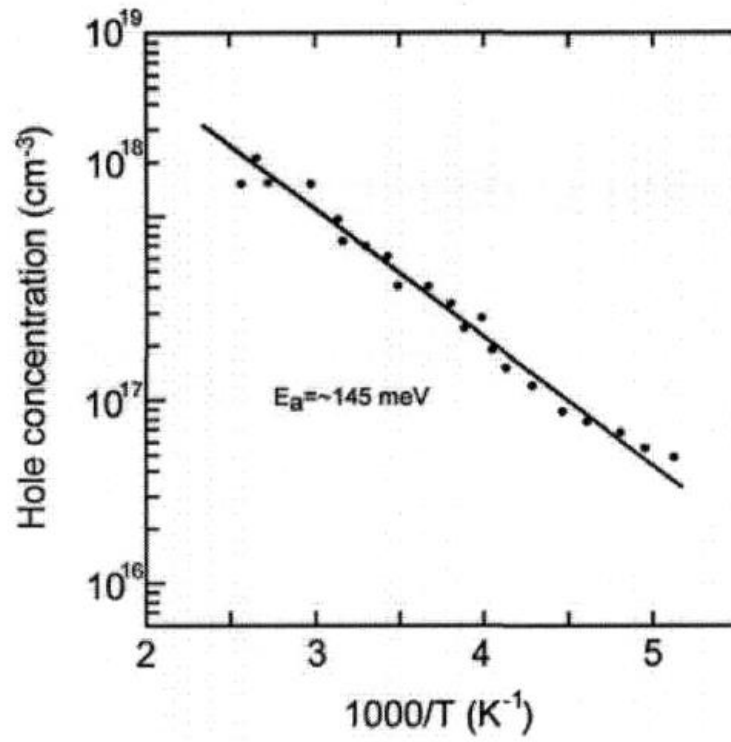
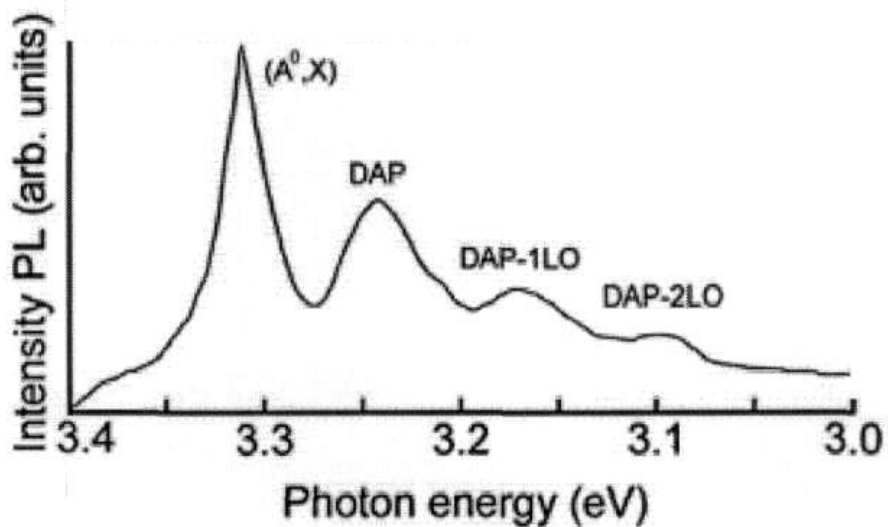
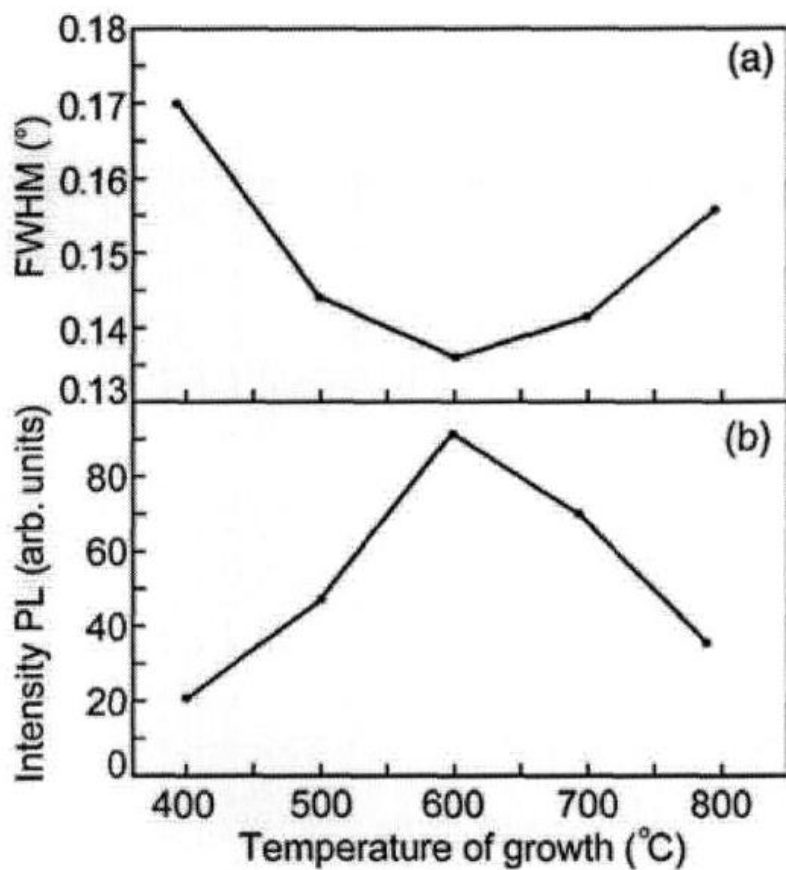


Fig. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка О. Рябко

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