

УДК 543.271:621.382

*Д. М. МУХАМЕДШИНА, Е. В. ГРИЦКОВА, Е. А. ДМИТРИЕВА,
К. А. МИТЬ, Н. Б. БЕЙСЕНХАНОВ*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Изучено влияние растворителей пленкообразующих растворов оксида цинка на характеристики синтезированных золь-гель технологией тонких пленок ZnO. Пленки толщиной ~100-150 нм были осаждены методом центрифугирования на подложки из стекла. Показано, что на спектрах фотолюминесценции ZnO пленок наблюдается ультрафиолетовая (УФ) эмиссия для всех использованных растворителей, однако, на пленках с использованием метанола кроме УФ эмиссии, имеется зелено-желтая область фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 490-600 нм. Исследованы структурные и оптические свойства пленок оксида цинка. Прозрачность всех исследуемых пленок составляет ~85% в видимой области длин волн. Обнаружено, что наибольшей чувствительностью к парам этанола обладают пленки ZnO, для осаждения которых использовался изопропанол с добавлением гидроксида аммония (50% для концентрации паров этанола 500 ppm).

1. Введение

В последнее время созданию и исследованию материалов на основе оксида цинка уделяется значительное внимание. Высокий интерес к оксиду цинка связан с его уникальными электрофизическими свойствами и широкой областью их возможного применения. Оксид цинка нашел применение в устройствах на поверхностно-акустических волнах [1], в солнечных батареях [2], газочувствительных датчиках [3], а также в пьезо-электрических преобразователях и варисторах [4].

ZnO – широкозонный полупроводник типа A_2B_6 с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ и с рекордной среди бинарных соединений энергией связи экситона (60 мэВ при комнатной температуре). ZnO имеет гексагональную структуру типа вюрцита ($c = 0,521$ нм, $a = 0,325$ нм) с гексагональным расположением атомов кислорода и тетраэдрическим расположением атомов цинка [6].

Тонкие пленки ZnO изготавливают различными способами, такими как магнетронное распыление, ионно-лучевое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель метод и другие [7]. В настоящее время особый интерес уделяется золь-гель методу как одному из наиболее многообещающих методов, особенностью которого является возможность контролируемого введения примеси для получения проводящих и прозрачных пленок оксидов металлов. В данной работе представлены результаты исследований характеристик многослойных пленок оксида цинка, синтезированных золь-гель методом с исполь-

зованием различных органических растворителей.

2. Эксперимент

Тонкие пленки оксида цинка были получены осаждением из дигидрата ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, растворенного в различных органических растворителях. В роли растворителей использовались спирты с разной длиной углеводородного радикала: изопропанол с добавлением концентрированного гидроксида аммония ($C_3H_7OH + NH_4OH$), этанол высокой очистки (C_2H_5OH), этанол с добавлением концентрированного гидроксида аммония ($C_2H_5OH + NH_4OH$) и метанол (CH_3OH).

Используемые растворы готовились на шейкере орбитального вращения ЛАБ-ПУ-01 (скорость вращения 150 об/мин). Растворение проводилось, как при комнатной температуре, так и при нагреве до 50°C, что в некоторых случаях являлось наиболее значимым условием гомогенизации получаемых растворов. Время приготовления растворов варьировалось от 20 минут до 1 часа.

Осаждение пленок ZnO на подложку начиналось не позже 1 часа после приготовления растворов. В качестве подложек были выбраны нормальные микроскопные слайды с размерами 75x25x1 мм. Раствор наносили на подложку, расположенную на специально разработанном столике ротора стандартной центрифуги. Скорость вращения центрифуги составляла 3800 об/мин, время вращения варьировалось от 3 до 5 секунд. После осаждения проводилась предварительная

сушка пленок инфракрасным излучателем при температуре 80°C в течение 2 минут, затем полученные образцы помещались в муфельную печь на 10-15 минут при температуре 300°C для устранения остатков органических соединений, спиртов и воды. Увеличение толщины пленок ZnO проводилось последовательным циклическим осаждением. Количество осажденных слоев составляло 7-11 для толщины пленок 100-150 нм. Этапом окончательной обработки синтезируемых пленок ZnO являлся отжиг в печи при температуре 400°C в течение 1 часа с последующим медленным охлаждением.

Измерение спектров пропускания проводилось на двулучевых спектрофотометрах СФ-256 УВИ (190-1200) нм и СФ-256 БИК (1100-2500) нм (ЛОМО, Россия).

Спектры люминесценции снимались при комнатной температуре на установке для изучения спектров люминесценции СДЛ-2 (ЛОМО, Россия). Источником возбуждения служил гелий-кадмиевый (HeCd) лазер непрерывного действия с длиной волны 325 нм.

Структура осажденных пленок изучалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного (0,05 θ 1,5) мм² монохроматического (CuKa) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаеграммы измерялась через каждые 2 θ =0,05° на микроденситометре MD-100. Средний размер кристаллитов рассчитывался из полуширины рентгеновских линий по методу Джонса [5].

Исследование топографии пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе JSPM-5200, JEOL (Япония) полуконтактным методом.

Изменение поверхностного сопротивления контролировалось на четырех-зондовой установке.

Чувствительность синтезированных пленок к присутствию молекул токсичных и взрывоопасных газов определялось измерением сопротивления пленок ZnO при различных концентрациях газов на постоянном токе в диапазоне температур 70-450°C.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование структуры пленок ZnO. Рентгеновские исследования тонких пленок ZnO, полученных путем растворения ацета-

та цинка в различных растворителях и отожженных при 400°C, показывают наличие линий поликристаллической фазы ZnO. Однако тип растворителя влияет на качество и размер сформированных кристаллитов.

Использование растворителей с добавлением гидроксида аммония, приводит к хорошо сформированным кристаллитам ZnO, дающих 7 линий отражений от плоскостей с индексами Миллера (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112). Пленки, синтезированные без добавления гидроксида аммония, дают значительно меньшее число дебаевских линий ($n=3$), характеризующих число сформированных плоскостей. Значения средних размеров кристаллитов ZnO в пленках, полученных из растворов с различными растворителями, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, средний размер кристаллитов в пленках, полученных с использованием в качестве растворителя метанола, значительно отличается от размеров кристаллитов в пленках, полученных с применением других растворителей.

Таблица 1. Средний размер кристаллитов ZnO в пленках, полученных золь-гель технологией			
Образцы	Средний размер кристаллитов в плоскости, нм		
	ZnO (100)	ZnO (002)	ZnO (101)
Изопропанол + + гидроксид аммония	15,4	14,6	13,1
Этанол	7,8	8,2	7,9
Этанол + + гидроксид аммония	–	10,0	11,5
Метанол	11,2	–	>100

3.2. Оптические свойства. На рис. 1 приведены оптические спектры пропускания пленок оксида цинка, полученных путем растворения $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в различных растворителях, осажденных методом центрифугирования и отожженных на воздухе при $T = 400^\circ C$.

Как видно на рис. 1, все пленки имеют прозрачность ~85%. Резкое уменьшение коэффициента пропускания на длине волны 360 нм связано с краем собственного поглощения, соответствующего ширине запрещенной зоны оксида цинка [7]. Следует отметить, что в области фундаментального поглощения наблюдается некоторое плато коэффициента пропускания в областях от 320 до 360 нм, что, возможно связано с расщеплением уровня валентной зоны.

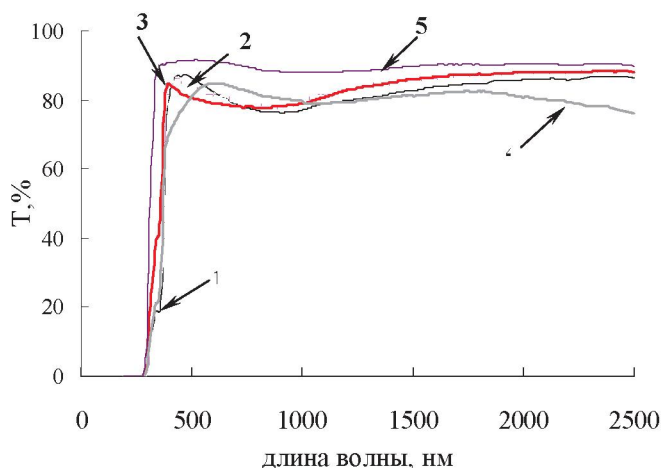


Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок ZnO, синтезированных путем растворения $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в различных растворителях: 1 – изопропанол с добавлением гидроксида аммония; 2 – этанол; 3 – этанол с добавлением гидроксида аммония; 4 – метанол; 5 – стекло

На рис. 1 наблюдается уменьшение коэффициента пропускания (рис. 1, кривая 4) в длинноволновой области, что, возможно, указывает на наличие металлических включений и говорит о нестехиометрии данной пленки ZnO относительно других исследуемых образцов. Следует отметить отличие спектра пленки, полученной с помощью метанола, от пленок, синтезированных из других растворителей. Это может быть также связано с различием коэффициентов поглощения, вызванного большей аморфностью данной пленки.

3.3. Фотолюминесцентные свойства. Изменения спектра фотолюминесценции тонких пленок ZnO в зависимости от используемого растворителя показаны на рис. 2.

На спектре фотолюминесценции для всех образцов видно несколько эмиссионных пиков, которые соответствуют люминесценции в ультрафиолетовой области, зависящей от концентрации кислородных вакансий, которые образуют мелкие донорные уровни. Ближний пик УФ-эмиссии пленок ZnO связан с экситонными уровнями, а именно с переходом экситона с локализованного уровня, находящегося ниже зоны проводимости в валентную зону. Формирование этого уровня связано с нарушением периодичности, которая возникает из-за наличия свободных примесных атомов, дефектов поверхности и межзеренных границ. В спектре фотолюминесценции образца, полученного с использованием метано-

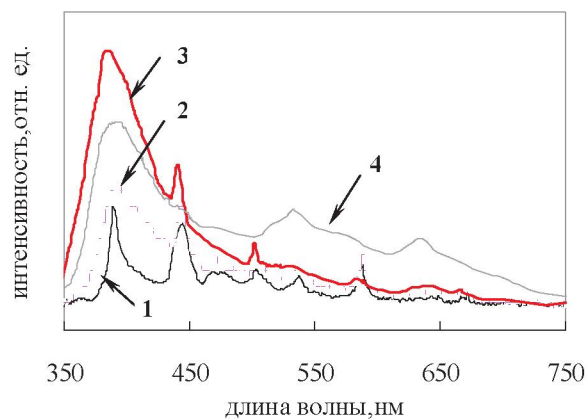


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции для пленок оксида цинка, синтезированных с использованием различных растворителей: 1 – изопропанол с добавлением гидроксида аммония; 2 – этанол; 3 – этанол с добавлением гидроксида аммония; 4 – метанол

ла, видно повышение интенсивности излучения в желто-зеленой области. Появление желто-зеленой люминесценции, вероятно связано с вакансиями цинка (V_{Zn}) и междоузельными атомами цинка (O_{Zn}), являющимися дефектами в объеме [6]. Полученные результаты коррелирует с данными по оптическим измерениям, где наблюдалось уменьшение коэффициента спектра пропускания в длинноволновой области, связанное с образованием металлического цинка.

3.4 Морфология поверхности. Свойства тонких пленок определяются микроструктурой пленки. Исследования морфологии поверхности пленок оксида цинка, были выполнены на атомно-силовом микроскопе (JSPM-5200, JEOL, Япония). На рис. 3 а–г представлены изображения микроструктуры поверхности наноструктурированных пленок оксида цинка, полученных золь-гель методом, с использованием различных растворителей.

Относительно мелкозернистую структуру поверхности имеет пленка, полученная с использованием изопропанола с добавлением гидроксида аммония (рис. 3а), пленка же, синтезированная с использованием метанола (рис. 3г), состоит, в основном, из крупных агломератов. Из сравнения рис. 3б и 3в видно, что дополнительное введение в этанол небольшого количества гидроксида аммония незначительно влияет на параметры поверхности, которая, в основном, состоит из крупных агломератов.

Для пленки ZnO, полученной с использовани-

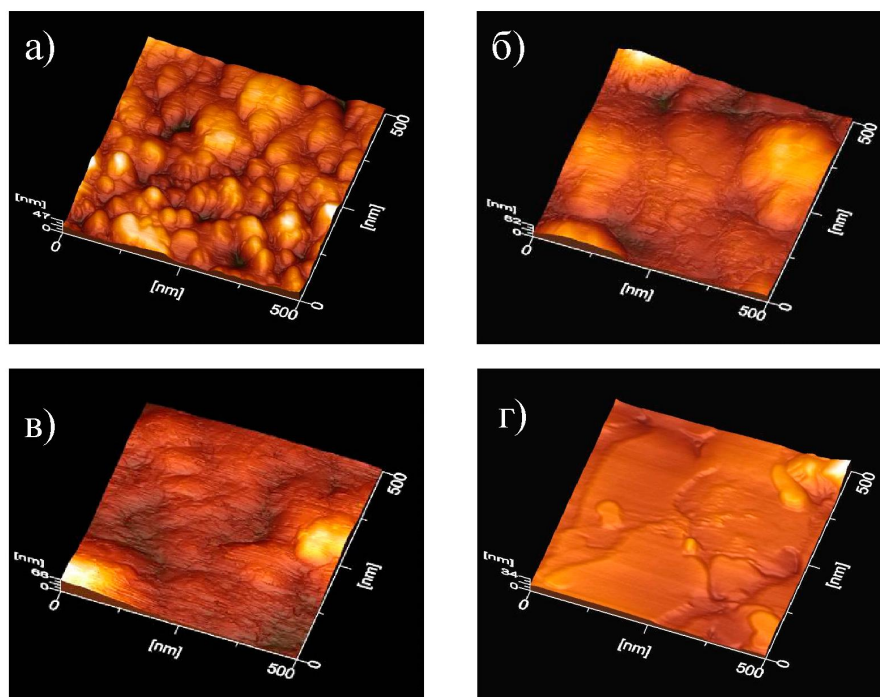


Рис. 3. Топография поверхности пленок оксида цинка с размером 500x500 нм, синтезированных с использованием растворителей: а) изопропанол с добавлением гидроксида аммония; б) этанол; в) этанол с добавлением гидроксида аммония; г) метанол

ем в качестве растворителя изопропанола с добавлением гидроксида аммония, рассчитано, что 80% участков ее поверхности лежит в интервале высот 15,2–31,2 нм, для пленки, синтезированной с применением этанола высокой очистки в интервале высот 17,4–36,7 нм, в этаноле с добавлением NH_4OH в интервале высот 14,3–26,8 нм и метаноле – в интервале высот 7,6–15,8 нм. Отсюда следует, что поверхность пленки ZnO синтезированной с использованием метанола является более ровной, что коррелирует с данными табл. 2. Расчеты проведены с использованием программ к атомно-силовому микроскопу JSPM-5200.

В табл. 2 приведены параметры шероховатости, где R_a – средняя шероховатость; R_{zjis} –

средняя шероховатость по 10 точкам; S – площадь изображения; R_q – среднеквадратичная шероховатость; R_z – разность между максимумом и минимумом высоты анализируемого изображения; S_{ratio} – отношение площади изображения S (net surface area) к площади плоской поверхности S_0 (flat surface).

3.5 Электрические и газочувствительные характеристики. Тонкие пленки ZnO , полученные из этанола с добавлением гидроксида аммония при комнатной температуре, обладают сопротивлением ~ 24 МОм. Использование других исследуемых растворителей приводит к получению пленок с сопротивлением >40 МОм.

На рис. 4 показана температурная зависимость сопротивления пленок ZnO , полученных

Таблица 2. Параметры структуры поверхности тонких пленок ZnO

Параметры	Микроскопные слайды (стекло)	Изопропанол + + гидроксид аммония	Этанол	Этанол + гидроксид аммония	Метанол
R_a , нм	2,31	5,37	8,68	7,73	2,68
R_{zjis} , нм	17,7	40,6	49,7	63,5	22,8
S , нм ²	264632,0	292142,7	298805,9	334448,8	253723,8
R_q , нм	2,92	6,71	10,6	10,9	3,61
R_z , нм	19,0	47,2	61,9	66,5	34,0
S_{ratio}	1,06	1,17	1,20	1,34	1,07

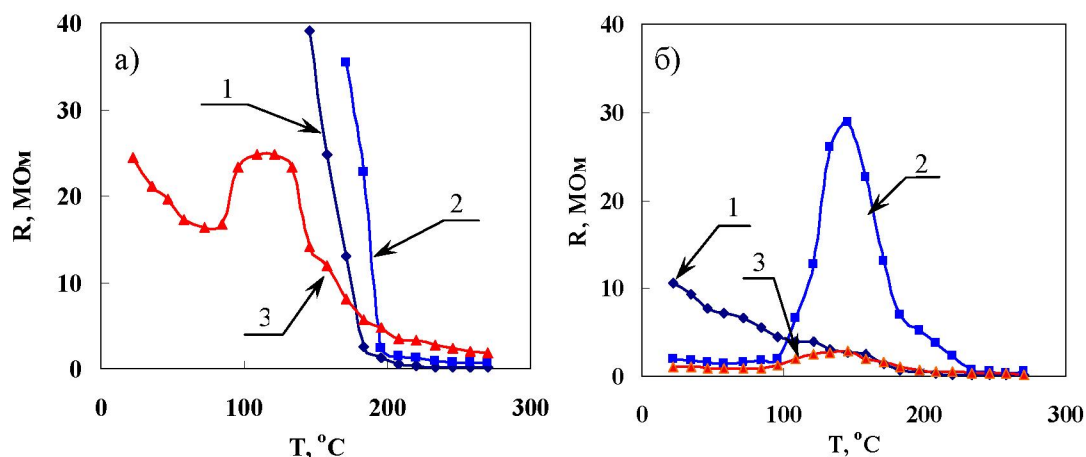


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO, полученных золь-гель технологией с использованием различных растворителей а) сразу после синтеза; б) после выдержки в воздушной атмосфере в течение 6 месяцев: 1 – изопропанол с добавлением гидроксида аммония; 2 – этанол; 3 – этанол с добавлением гидроксида аммония

золь-гель технологией с использованием различных растворителей, непосредственно после синтеза; а также после выдержки в воздушной атмосфере в течение 6 месяцев.

Как видно из рис. 4,а многослойные пленки ZnO синтезированные с использованием в качестве растворителя изопропанола с добавлением гидроксида аммония (кривая 1, рис. 4а) и этанола (кривая 2, рис. 4а) обладают характерной для полупроводников температурной зависимостью сопротивления. В случае использования этанола с добавлением гидроксида аммония (кривая 3, рис. 4а) температурная зависимость сопротивления пленок имеет максимум при температуре ~ 120°C. Сопротивление пленки синтезированной из раствора, содержащего метанол, на всем исследуемом интервале температур более 40 МОм.

Проведенные измерения сопротивления пленок ZnO, осажденных из раствора с использованием метанола, во всем исследуемом диапазоне температур, не выявили изменений от температуры после выдержки образцов в течение 6 месяцев при комнатной температуре. Однако, на

температурную зависимость сопротивления пленок, полученных с использованием других растворителей, выдержка в атмосфере воздуха при комнатной температуре оказала значительное влияние, что видно на рис. 4б. Выдержка приводит к появлению максимума на температурной зависимости сопротивления пленки ZnO, синтезированной из раствора с использованием этанола с добавлением гидроксида аммония (кривая 2, рис. 4б). Наиболее интересной оказалась зависимость изменения сопротивления от температуры после выдержки на воздухе в течение 6 месяцев, для пленки (кривая 1, рис. 4б), синтезированной из раствора с применением изопропанола с добавлением гидроксида аммония.

В табл. 3 приведены значения сопротивления пленок оксида цинка непосредственно после синтеза и хранения в течение 6 месяцев. Хранение в атмосфере воздуха приводит к уменьшению сопротивления исследуемых пленок, за исключением сопротивления пленок, осажденных из раствора с использованием метанола, что отражено в табл. 3.

Таблица 3. Изменение сопротивления тонких пленок ZnO при выдержке образцов в атмосфере воздуха при комнатной температуре в течение 6 месяцев

Образец	Растворитель			
	изопропанол + + гидроксид аммония	этанол	этанол + + гидроксид аммония	метанол
После синтеза	> 40 МОм	> 40 МОм	24,47 МОм	> 40 МОм
После выдержки	12,5 МОм	2,1 МОм	1,14 МОм	> 40 МОм

Исследования чувствительности осажденных пленок проводилось к парам этанола (500 ppm) и ацетона. Измерялась температурная зависимость сопротивления пленки при заданной концентрации исследуемого газа в атмосфере. Из полученных результатов определялась температура, при которой наблюдалась максимальная чувствительность пленки к исследуемому газу. Следует подчеркнуть, что температурный диапазон чувствительности к различным газам индивидуален, определяемый процессами абсорбции и десорбции.

Газочувствительность определялась как отношение

$$g = (R_0 - R_r) / R_0 \text{ Ч } 100\% = DR/R_0 \text{ Ч } 100\%,$$

где R_0 , R_r – сопротивление чувствительного слоя в чистом воздухе и в смеси воздуха с детектируемым газом, соответственно.

Чувствительность изготовленных нанопленок оксида цинка к этанолу измерялась непосредственно после синтеза и хранения на воздухе при комнатной температуре.

Наиболее значимые результаты температурной зависимости чувствительности к парам этанола, показала пленка оксида цинка, синтезированная из раствора изопропанола с добавлением гидроксида аммония, как после синтеза, так и после хранения на воздухе в течение 6 месяцев при комнатной температуре. Максимальная чувствительность пленки, сразу после синтеза, к парам этанола (500 ppm) порядка 50%, наблюдалась при $T \sim 130^\circ\text{C}$. После хранения, максимальная чувствительность уменьшилась до 30%, и сдвинулась в область более высоких температур. Чувствительность ($\sim 50\%$) к этанолу наблюдалась и для пленки, осажденной из раствора с использованием этанола с добавлением гидроксида аммония, но при температуре $\sim 230^\circ\text{C}$. Пленки, полученные с применением других использованных растворителей, имели относительно слабую чувствительность ($\Theta 20\%$). Чувствительность к парам ацетона для всех пленок не превышала 3%.

4. Заключение

Получены прозрачные и проводящие многослойные пленки оксида цинка золь-гель методом, осажденные на подложку из стекла, с применением различных растворителей. По измерениям

спектра пропускания в диапазоне 0,19 до 2,5 мкм прозрачность полученных пленок составила $\sim 85\%$.

Проведенный рентгеноструктурный анализ тонких пленок оксида цинка, показал наличие только фазы ZnO. Размеры кристаллитов оксида цинка в пленках, синтезированных из этилового и изопропилового растворов ацетата цинка, составили 8–16 нм. Использование же в качестве растворителя метанола приводит к получению пленок с кристаллитами ZnO от 11 до 100 нм.

Измерены спектры люминесценции для тонких пленок ZnO, показывающие наличие пиков ФЛ в ультрафиолетовой области, и зелено-желтой ФЛ для пленки полученной растворением дигидрата ацетата цинка в метаноле.

Показано, что пленки оксида цинка, полученные путем растворения в изопропанол с добавлением концентрированного гидроксида аммония имеют наиболее мелкозернистую структуру поверхности.

Синтезированные пленки в зависимости от типа использованного растворителя обладали разной чувствительностью к парам этанола. Наибольшую чувствительность показали пленки ZnO, для осаждения которых использовался изопропанол с добавлением гидроксида аммония ($\sim 50\%$ для концентрации паров этанола 500 ppm).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимкин В.И., Котелянский И.М., Верона Э. Анализ газов и индуцируемых ими поверхностных процессов с помощью поверхностных акустических волн // Журнал технической физики. 1998. Т. 68, № 2. С. 73-81.
2. Cahnan, J. Hupkes, Rech B., Siekmann H., Tiwari A.N. High deposition rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells // Thin Solid Films, 2008. V. 516, Issue 6. P. 1242-1248.
3. Ma Y., Wang W.L., Liao K.J., Kong C.Y. Study on sensitivity of nano-grain ZnO gas sensors // Journal of Wide Bandgap Materials. 2002. V. 10, N 2. P. 113-120.
4. De Sousa V.C., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A., Castro M.S. Electrical properties of ZnO-based varistors prepared by combustion synthesis // Journal of materials science: Materials in electronics. 2002. 13. P. 319-325.
5. Тейлор А. // Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 665 с.
6. Young-Sung Kim, Weon-Pil Tai, Su-Jeong Shu. Effect preheating temperature on the structural and optical properties of ZnO films by sol-gel process // Thin Solid Films. 2005. 491. P. 153-160.
7. Ruijin Hong, Jianbing Huang, Hongbo He, Zhengxiu Fan, Jianda Shao. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films //

Applied Surface Science. 2005. 242. P. 346-352.

Резюме

Мырыш тотығының пленка құрайтын ерітінділерді еріткіштердің тұндырылған ZnO жұқа пленкаларының сипаттамасына әсері зерттелінді. Қалыңдығы ~ 100-150 нм болатын пленкалар центрифугалау әдісімен золь-гель технологиясы арқылы шыны астарында дайындалды. Барлық пайдаланылған ерітінділер үшін фотолюминесценцияның спектрлерінде ультракүлгін эмиссияның бар екендігі көрсетілді, дегенмен метанолды пайдаланған кезде ультракүлгін эмиссиядан басқа сәуле шығарудың 490-600 нм көк-сары аймағы да байқалынады. Барлық зерттелінетін пленкалар үшін ZnO жұқа пленкалардың өткізгіштігі толқын ұзындығының көріну аймағында ~ 85 пайызын құрайды. Мырыш тотығының пленкасының беттік және құрылымдық қасиеттері зерттелінді. Этанол буына ең жоғары

сезгіштікті ZnO пленкасы білдіретіні анықталды, тұндыру үшін аммоний гидротатығы (500 ppm этанол буларының концентрациясы үшін 50%) қосылған изопропанол қолданылды.

Summary

Influence of various solvents of zinc oxide film-forming solutions on properties of synthesized by sol-gel technology thin ZnO films was studied. The films of thickness of ~100 - 150 nm were deposited on glass substrates by spin-coating. It is shown that ZnO films are demonstrate photoluminescence spectra of ultra-violet emission for all used solvents, but besides UV-emission, a green-yellow emission at 490-600 nm were observed only on the films deposited using methanol. The transmittances of ZnO thin films were ~85% in visible range. Structural and optical properties of zinc oxide films were studied. It is found that ZnO films prepared using isopropanol and ammonium hydroxide addition are possessing the highest sensitivity to ethanol vapors (50% at ethanol vapors concentration 500 ppm).

*Физико-технический институт,
г. Алматы*

Поступила 22.02.08г.