

УДК 533.72;532

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2016 г. В. С. Захвалинский¹, *, И. М. Голев², Л. В. Борисенко¹,
Т. В. Прокопова², А. Н. Хмара¹, Е. А. Пилюк¹, Д. А. Колесников¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

²Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил “Военно-воздушная академия”,
имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, Воронеж

*E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Были получены слои пористого кремния (PS), многослойные пленки ZnO и гетероструктуры на их основе. Методами рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа (EDX), рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) была исследована морфология поверхности, химический и фазовый состав слоя PS и пленок ZnO, поперечный скол нанокompозита (ZnO-PS). Проведены исследования вольт-амперных характеристик гетероструктур Al/Ag/p-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al и Al/Ag/p-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al.

DOI: 10.7868/S0367676516090556

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) – это широкозонный полупроводник с широким практическим применением, включающим катализаторы, датчики газов, химические сенсоры, приборы на акустических поверхностных волнах, солнечные элементы [1–3] и оптоэлектронные приборы [4]. Одно из направлений повышения эффективности источников белого света на основе ZnO – применение нанокompозитов. Развитые поверхности слоев пористого кремния (PS) являются хорошими подложками для нанокompозитных источников белого света на основе ZnO. Установлено, что композиты оксид цинка–пористый кремний (ZnO-PS) демонстрируют возрастание эмиссии белого света в диапазоне электромагнитного спектра от 1.4 до 3.3 эВ [5]. Распространенным решением при создании интенсивного источника белого света является смешение излучений красного, зеленого и голубого светодиодов [6]. Эффективность такого источника белого света подтверждается результатами исследования фотolumинесценции (ZnO-PS) нанокompозита при возбуждении (3.81) эВ HeCd-лазером. В интенсивном спектре интервала от 1.4 до 3.3 эВ наблюдается наличие трех пиков красного (1.69 эВ), зеленого (2.34 эВ) и голубого (2.88 эВ) [5]. Гетероструктуры на основе (ZnO-PS) нанокompозита получают влажным золь-гельным методом с использованием центрифугирования [7] и высоко частотным напылением ZnO на подложку PS [8]. Применяются раз-

личные методы получения наноразмерных образцов ZnO, которые направлены на использование электронных, оптических и пьезоэлектрических свойств оксида цинка [9]. Например, при разработке низкoпороговых ультрафиолетовых лазеров, работающих при комнатной температуре [10, 11].

Следовательно, получение диодных структур на основе пористого кремния и оксида цинка является актуальной задачей. Настоящая статья посвящена получению пористого кремния, нанесению слоев ZnO методом многократного центрифугирования (sol-gel spin coating method), исследованию композита (ZnO-PS) и диодных гетероструктур на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Слой PS был получен электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния *p*-типа проводимости марки КДБ-2 с кристаллографической ориентацией (100). Перед травлением на неполированную сторону кремния, предварительно очищенную от слоя SiO₂, последовательно наносили методом термического вакуумного напыления: пленка алюминия и, поверх нее, пленка серебра. Нанесение обратного металлического электрода – это часть процесса получения пористого кремния методом анодирования в растворе. Для создания надежного омического контакта пленки отжигались в вакуумной печи при температуре 450°C в течение 30 минут.

Торцы образцов защищались от подтравливания слоем парафина. Травление было проведено в электролите состава: HF (48%) : C₂H₅OH = 1 : 1, в режиме постоянного тока при перемешивании электролита. Падение напряжения на электрохимической ячейке составляло порядка 1.2–1.8 В. Промывка образцов осуществлялась изопропиловым спиртом, ацетоном и петролевым эфиром.

Далее образцы покрывались оксидом цинка методом центрифугирования по следующей технологии. К 0.3 моль · л⁻¹ раствору ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂ · 12H₂O в этиловом спирте, был добавлен 0.3 моль · л⁻¹ раствор моноэтаноламина (МЭА) в соотношении 1 : 1. Полученный раствор наносился $N = 7$ раз на поверхность PS, после каждого нанесения образец подвергался центрифугированию, затем предварительному отжигу в течение 10 минут при $T = 275^\circ\text{C}$. Процесс получения многослойной пленки ZnO завершался отжигом многослойных образцов в течение 10 минут при $T = 650^\circ\text{C}$.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных пленок ZnO исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku IV, съемка θ – 2θ , в диапазоне углов 10–100 град, фильтр Ni K β , CuK α $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, без монохроматора, в геометрии Брен–Брентано. Было установлено, что полученные пленки состояли из гексагонального оксида цинка пространственная группа P6₃mc ($a = 3.2533 \text{ \AA}$, $c = 5.2073 \text{ \AA}$). Химический состав полученных пленок контролировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Было установлено, что состав пленок соответствовал ZnO. Спектры EDX, поперечное сечение нанокомпозита (ZnO-PS) и морфология поверхности пленки ZnO исследованы на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 3D и Nova Nano 450.

После нанесения методом термического напыления омических контактов Al/Ag была получена гетероструктура Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al.

Методом ВЧ-магнетронного неактивного напыления был нанесен дополнительный пассивирующий слой SiC и получена гетероструктура Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al.

Были проведены исследования вольт-амперных характеристик обеих гетероструктур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами был исследован процесс образования пор в *p*-Si (100) при анодировании в электролите на основе этилового спирта. Образцы оказались покрыты углублениями со сферической поверхностью – островками травления, начальной фазы образования

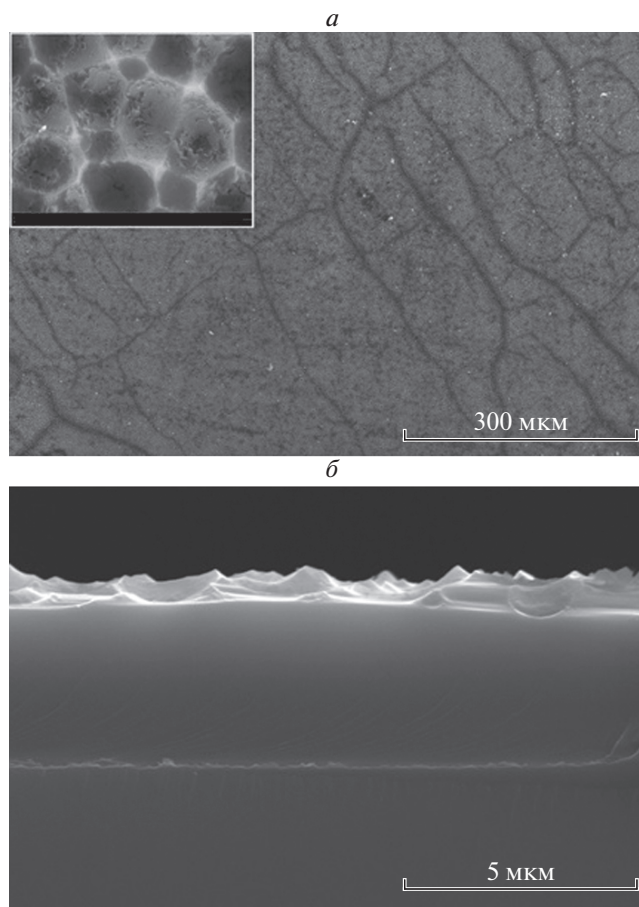


Рис. 1. Морфология поверхности *p*-Si (100) в начале образования PS (а), на вставке с увеличением в 50000 раз и изображение скола образца *p*-Si (100) на начальном этапе анодирования (б).

пор, плотность тока составляла $j = 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, а время травления $t = 15$ мин. Результаты исследования морфологии поверхности и скола образца в электронном сканирующем микроскопе приведены на рис. 1. При дальнейшем травлении на поверхности образца, начинают проступать более светлые квадратные контуры – субячейки. Субячейки образованы кристаллическими плоскостями (001), перпендикулярными поверхности. На рис. 2а видны субячейки слоя макропористого кремния, а на рис. 2б показано изображение скола образца PS/*p*-Si (100), полученного при плотности тока $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ и времени травления $t = 50$ минут. Данные условия анодирования обеспечили образование на поверхности образца слоя макропористого кремния толщиной 9.7 мкм и средним диаметром пор 1.92 мкм.

После получения слоев пористого кремния на образцы наносился слой раствора ацетата цинка

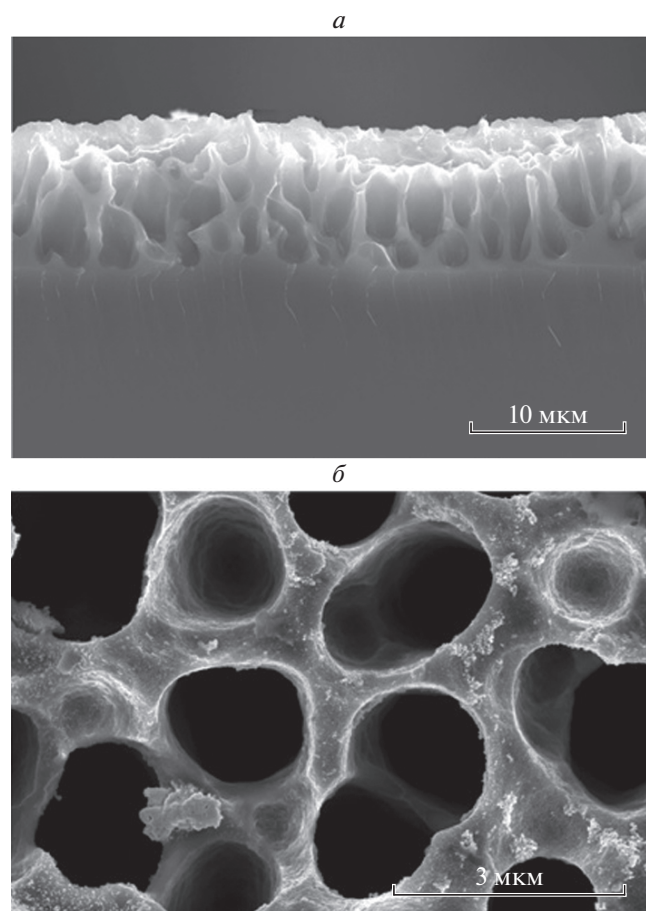


Рис. 2. Изображение поверхности PS (*а*) и скола образца PS/*p*-Si (100) (*б*), полученного при плотности тока $j = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и времени травления $t = 50$ мин.

и моноэтаноламина в этиловом спирте, предварительно выдержанного до образования золь-геля. Методом центрифугирования в сочетании с сушкой и отжигом была получена пленка ZnO.

Морфология поверхности пленки ZnO, нанесенной на слой пористого кремния, была исследована на сканирующих электронных микроскопах Quanta 600 3D и Nova Nano 450. На рис. 3*а* представлено поперечное сечение гетероструктуры ZnO/PS, полученное на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 3D. На сколе хорошо видна ячеистая структура пористого кремния. На рис. 3*б* приведен результат исследования морфологии поверхности многослойного покрытия ZnO. Как видно из рис. 3*б*, пленки ZnO обладают развитой поверхностью и покрыты трещинами. Используемая технология нанесения золь-геля методом центрифугирования с последующими

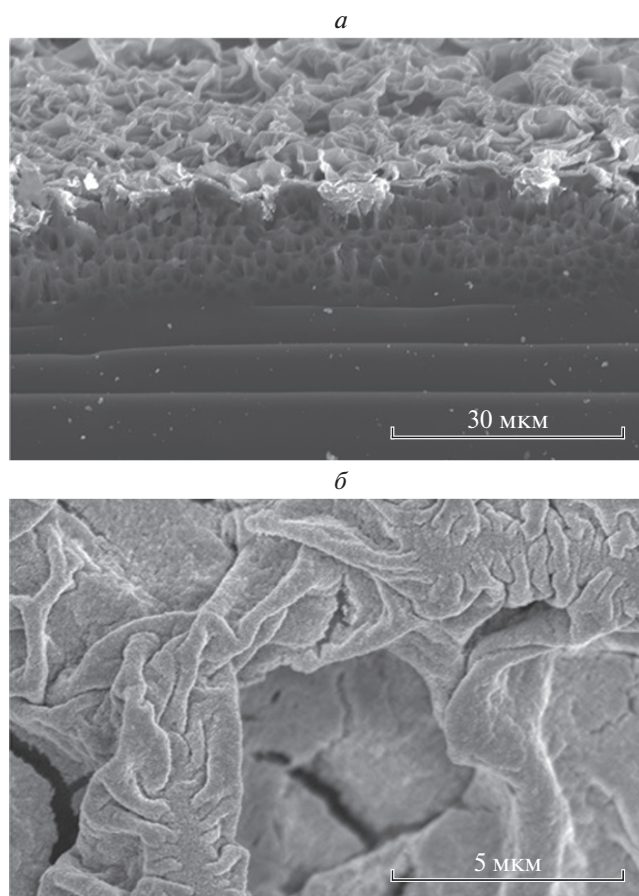


Рис. 3. Поверхность пленки ZnO: *а* – поперечное сечение гетероструктуры ZnO/PS, полученное на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 3D; *б* – поверхность внешнего слоя пленки ZnO.

ми отжигами обеспечивает сплошное покрытие только в случае многослойной пленки ZnO.

Было проведено исследование вольт-амперных характеристик гетероструктур Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al и Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al при комнатной температуре. Как видно из рис. 4*а* использованная технология центрифугирования с последующими отжигами позволила создать диодную гетероструктуру на основе пористого кремния и ZnO.

Характеристики диодной структуры были существенно улучшены после нанесения пассивирующего слоя SiC. Как видно из рис. 4*б* прямой максимальный ток в гетероструктуре Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al увеличился почти на два порядка и обратное максимальное напряжение более чем в 4 раза по сравнению с гетероструктурой Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al.

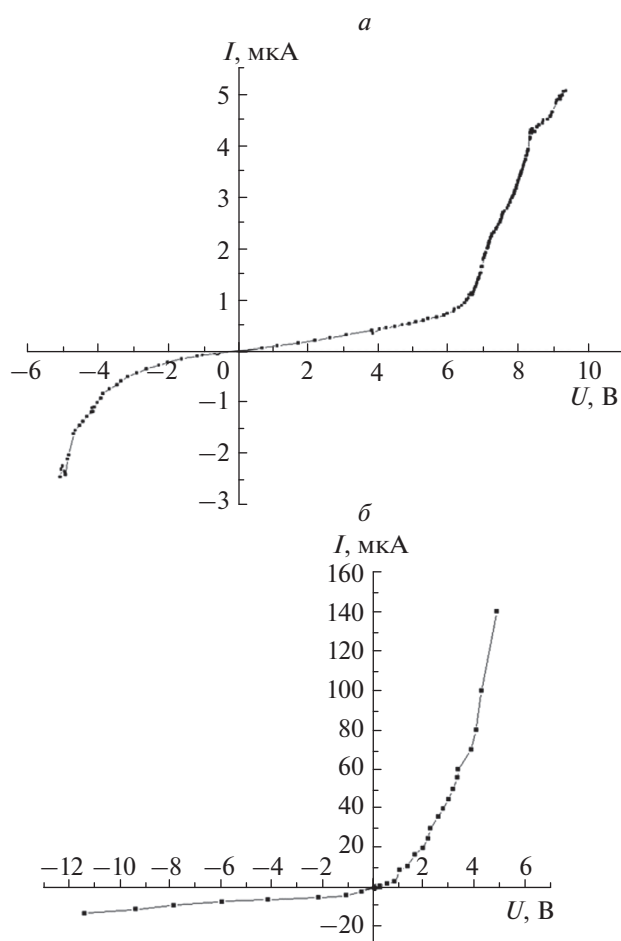


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики гетероструктур: *a* – Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al; *б* – Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al.

ВЫВОДЫ

На подложках монокристаллического *p*-Si(100) были получены слои пористого кремния методом анодирования в растворе. Методом многократного центрифугирования, разложения, сушки и отжига золь-гельных слоев (sol-gel spin coating method) были получены многослойные пленки ZnO. Технология получения пленок основана на многократном нанесении слоев растворов ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте и моноэтаноламине и на их термическом разложении. Методами рентгеноспектрального

энергодисперсионного анализа (EDX), рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) были исследованы морфология поверхности, химический и фазовый состав пленок ZnO. Методом ВЧ-магнетронного напыления на поверхность ZnO был нанесен пассивирующий слой SiC. Было проведено исследование вольт-амперной характеристики полученной гетероструктуры Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/Ag/Al. Показано, что нанесение пассивирующего слоя SiC на многослойную пленку ZnO улучшает свойства диодной гетероструктуры. Полученная в результате гетероструктура Al/Ag/*p*-Si(100)/PS/ZnO/SiC/Ag/Al обладала большим прямым максимальным током и максимальным обратным напряжением.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 15-42-03192. Исследования были проведены на научном оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Белгородского государственного национального исследовательского университета, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта № 14.594.21.0010, уникальный код RFMEFI59414X0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nomura K., Ohta H., Ueda K. et al. // Science. 2003. V. 300. P. 1269.
2. Huang M.H., Mao S., Feick H. et al. // Science. 2001. V. 292. P. 1897.
3. Lee C.T., Su Y.K., Wang H.M. // Thin Solid Films. 1987. V. 150. P. 283.
4. Yamamoto T., Katayama-Yoshida H. // Jap. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L166.
5. Singh R.G., Singh F., Kanjilal D. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 062002.
6. Schubert E.F. // Light Emitting Diodes. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2nd. 2006. P. 431.
7. Kim Y.-S., Taib W.-P., Shu S.-J. // Thin Solid Films. 2005. V. 491. P. 153.
8. Kayahan E. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 1295.
9. Nikoobakht B. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 22. P. 5279.
10. Ли Л.Е., Демьянец Л.Н., Никитин С.И., Лавриков А.С. // Квантовая электрон. 2006. Т. 36. С. 233.
11. Демьянец Л.Н., Ли Л.Е., Уварова Т.Г., Мининзон Ю.М. // Неорган. матер. 2008. Т. 44. С. 45.