

Реверсивный рост пиролитических пленок ZnO

Д. Пермяков¹, А. Строгонов, д.т.н.², В. Небольсин, д.т.н.³, М. Белых⁴

УДК 539.234 | ВАК 2.2.2

Повышенный интерес к тонкопленочным слоям оксида цинка вызван уникальным сочетанием оптических и электрофизических свойств этого материала. Пленки ZnO применяются в качестве прозрачных электродов солнечных элементов, в приборах на поверхностных акустических волнах, источниках и детекторах УФ- и ИК-излучения, оптических затворах, элементах нелинейной оптики и других сферах. Особое внимание в последние годы уделяется изучению процессов синтеза ZnO с заданными характеристиками. Одним из широко используемых методов синтеза оксида цинка является спрей-пиролиз, который отличается низкой стоимостью, относительной простотой и высокой скоростью процесса. Статья посвящена исследованию явлений в процессе роста пленки ZnO при синтезе методом пневматического спрей-пиролиза из раствора ацетата цинка.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка представляет собой широкозонный оксидный полупроводник с прямой запрещенной зоной около 3,37 эВ. Полупроводник имеет естественный n-тип проводимости из-за вакансий кислорода и междоузлий цинка. Характеризуется высоким оптическим пропусканием, высокой подвижностью электронов и люминесценцией при комнатной температуре. ZnO используется в различных материалах и продуктах, включая каучуки, пластмассы, керамику, стекло, цемент, смазочные материалы, краски, мази, клеи, герметики, пигменты, продукты питания, аккумуляторные батареи [1, 2]. В виде тонких пленок ZnO может применяться в солнечных элементах, батареях, суперконденсаторах, фотокатализаторах, биомедицине, пьезоэлектрике, биосенсорике, оптоэлектронике, газовой сенсорике, а также

как люминесцентный материал [3]. При нормальных условиях ZnO имеет кристаллическую структуру типа вюртцит. Синтезировать оксид цинка можно магнетронным распылением [4], импульсно-лазерным испарением [5], осаждением из газовой фазы [6], золь-гелем [7], спрей-пиролизом [8] и другими методами.

Наиболее распространенным методом синтеза металлооксидных материалов является спрей-пиролиз. Это метод, при котором происходит образование аэрозоля из раствора прекурсора, который затем распыляется на нагретую подложку. Под воздействием высокой температуры аэрозоль прекурсора разлагается, образуя на поверхности подложки тонкие пленки или порошки. К преимуществам спрей-пиролиза относятся его низкая стоимость, высокая скорость осаждения и возможность синтеза высококачественных пленок с хорошей однородностью и воспроизводимостью. К недостаткам можно отнести большой расход вещества и образование вредного аэрозоля, который вынуждает принимать защитные меры. Несмотря на кажущуюся простоту метода, синтез с его помощью некоторых материалов (таких как ZnO) осложнен взаимодействием поверхности пленки с непрореагировавшими продуктами реакции, в некоторых случаях приводящими к реверсивному росту – «самотравлению». Исследованию особенностей реверсивного роста пленки ZnO в процессе спрей-пиролиза посвящена данная работа.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анализа параметров процесса синтеза и исследования химического состава пленок оксида цинка был

¹ Воронежский государственный технический университет, аспирант кафедры твердотельной электроники, тел. +79155697025, Dima.P.S@yandex.ru.

² Воронежский государственный технический университет, профессор кафедры твердотельной электроники, тел. +79102471470, andreistrogonov@mail.ru.

³ Воронежский государственный технический университет, профессор, заведующий кафедрой твердотельной электроники, тел. +79529560465, vcmsao13@mail.ru.

⁴ Воронежский государственный технический университет, аспирант кафедры твердотельной электроники, тел. +79205245890, belykh.maks@yandex.ru.

проведен эксперимент. Для синтеза пленок ZnO нужно было приготовить 100 мл водного раствора 0,1 М ацетата цинка ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$). Перемешивание раствора проводилось до полного растворения соли в течение пяти минут на магнитной мешалке. Раствор заправляли в бак автоматизированной установки спрей-пиролиза УСП-3 [9], оснащенной пневматическим распылителем с диаметром сопла 0,3 мм. Давление компрессора составляло 3 бар, высота от распылительной головки до подложки – 400 мм. Оксид цинка напылялся на стеклянную подложку размером 76×26×2 мм. Для равномерного напыления пучок аэрозоля перемещался вдоль длины подложки. Температура нагревателя с подложкой варьировалась от 300 до 500 °С. Основным режимом напыления было распыление в 10 быстрых (каждый по 1 с) проходов пучка аэрозоля вдоль нагревателя с последующей паузой для восстановления температуры (всего 10 с). Без паузы температура нагревателя падала до слишком малых значений, что приводило к нарушению процесса синтеза. Каждый пролет пучка аэрозоля над подложкой считался одним слоем, напыленным за 1 с. Всего напылялось от 10 до 100 слоев за время от 10 до 100 с с девятью паузами каждые 10 слоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения состава пленок был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1). Для пленок ZnO, синтезированных спрей-пиролизом, была исследована зависимость толщины одного слоя в зависимости от суммарного времени напыления (рис. 2).

На графике рис. 2 видно замедление роста пленки с увеличением суммарного времени напыления. Перемещения пучка аэрозоля и паузы для восстановления температуры привели к тому, что процесс нанесения пленки не был непрерывным. Как итог, пленка стравливалась аэрозолем в начале каждой итерации нанесения. Не все пленки стравливаются при возобновлении нанесения спрей-пиролизом, но в случае ZnO после прерывания напыления на поверхности пленки остаются вещества из аэрозоля, которые не прореагировали под действием

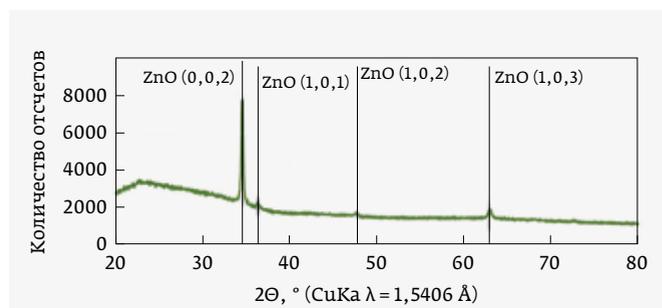


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки ZnO

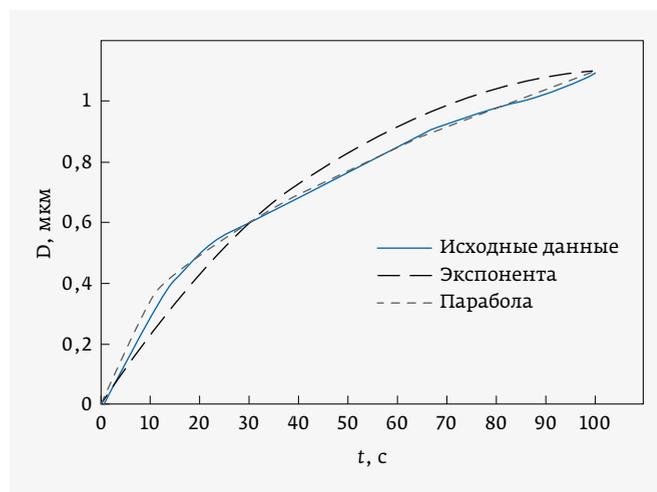


Рис. 2. Зависимость толщина пленки от времени напыления

температуры или прореагировали не до конца. Основная реакция, происходящая в процессе спрей-пиролиза ZnO, выглядит следующим образом:



Как видно из уравнения реакции, происходит разложение ацетата цинка на оксид цинка, органику и воду. На рис. 3. показан идеальный процесс спрей-пиролиза пленки ZnO. Идеальный процесс подразумевает 100%-ное разложение продуктов реакции на поверхности нагревателя. На практике не все капли аэрозоля достигают поверхности и вступают в реакцию, и сами реакции протекают не полностью, загрязняя поверхность пленки остаточными веществами. Это приводит к постепенному загрязнению поверхности пленки с каждым новым циклом нанесения и взаимодействию аэрозоля с загрязнениями (рис. 4).

По завершении напыления каждого слоя для восстановления температуры подложки необходимо прервать поток аэрозоля, что замедляет поток капель и газа носителя, которые при попадании на не восстановившую температуру подложку с некоторой вероятностью образуют металл-комплексный ион (лиганд), молекулу не испарившейся уксусной кислоты или иное соединение. При новом этапе напыления (см. рис. 4а) эти остаточные вещества взаимодействуют с растворителем из аэрозоля (см. рис. 4б) и частично растворяют верхний слой пленки (см. рис. 4в). Этому дополнительно способствует развиготность и неравномерность поверхности пленки при синтезе спрей-пиролизом.

В подтверждение этой теории было проведено дополнительное исследование по напылению 100 слоев пленки

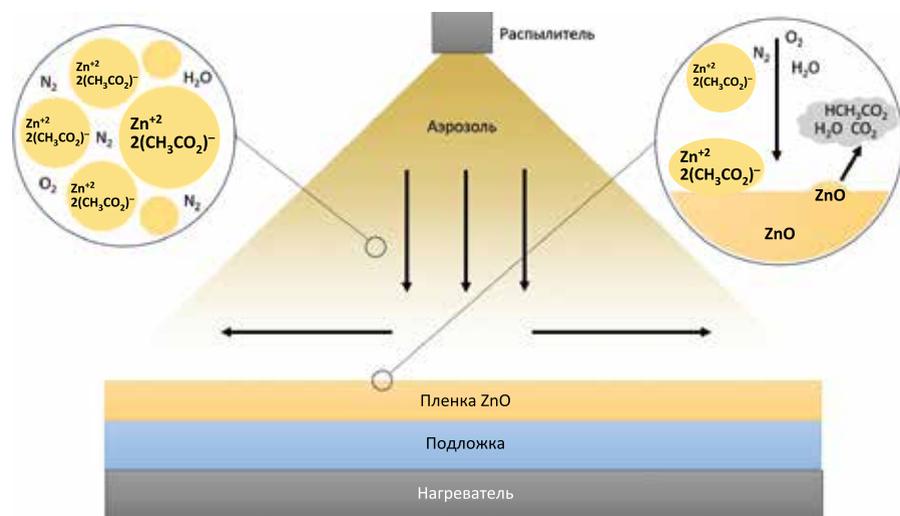


Рис. 3. Идеальный процесс синтеза пленки ZnO

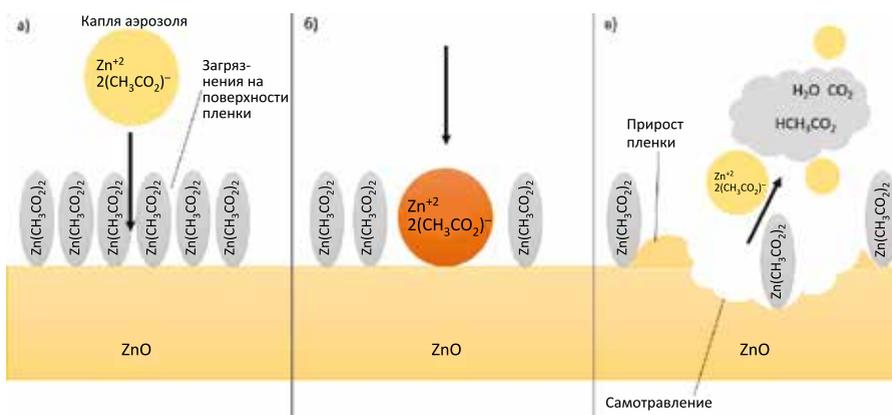


Рис. 4. Взаимодействие аэрозоля с загрязнениями на поверхности пленки

при разной температуре нагревателя. В результате пленка, синтезированная при 300 °С, была наименьшей толщины – 0,95 мкм, при 400 °С толщина составила 1,1 мкм, в то время как температура 500 °С позволила получить пленку в 1 мкм. Можно сделать вывод о том, что снижение температуры пленки снижает скорость химической реакции разложения аэрозоля, а большая температура приводит к замедлению роста пленки из-за веществ загрязнителей, образующихся в результате эндотермической реакции. Поэтому оптимальной температурой нагревателя для синтеза пленки является 400 °С.

Для удаления остаточных веществ применяют отмывание пленок дистиллированной водой или дополнительный нагрев до температуры разложения этих веществ, но эти решения сложно реализуемы в реальном процессе синтеза пленки. Поэтому лучшим способом борьбы с травлением пленки является либо непрерывное напыление, либо учет

травления с контролем толщины в реальном времени. Зависимость толщины пленки от количества слоев показана сплошной линией на рис. 2.

Для прогнозирования толщины пленки в зависимости от режимов нанесения была предложена математическая модель. Толщина пленки в зависимости от времени напыления хорошо описывается эмпирической формулой:

$$D = \sqrt{(t \cdot k)}, \quad (2)$$

где D – толщина пленки (мкм), t – время напыления (с), k – коэффициент (мкм²/с), в нашем случае равный 0,012.

Параболическая модель хорошо соответствует экспериментальным данным (мелко-пунктирная линия на рис. 2), но она не имеет физического объяснения, поскольку данный процесс подразумевает насыщение и выход на линейный рост толщины от времени напыления, следовательно, параболическая модель роста применима только для тонких пленок. Как альтернатива была предложена еще одна математическая модель на основе экспоненты.

Допустим, прирост толщины пленки в зависимости от времени определяется, как:

$$d = d_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + a, \quad (3)$$

где d_0 – изначальный прирост (мкм/с), d – новый прирост (мкм/с), a – минимальный прирост (мкм/с), k – коэффициент (с⁻¹).

Тогда, учитывая, что:

$$d = dD/dt, \quad (4)$$

получим:

$$D = \int_0^t d_0 \cdot \exp(-t \cdot k) + a \, dt. \quad (5)$$

Для определения коэффициентов уравнения построим логарифмическую зависимость производной (dD/dt) от времени напыления (рис. 5).

Из зависимости на рис. 5 следует, что коэффициент $k = 0,0032 \text{ с}^{-1}$. Линейная составляющая образуется

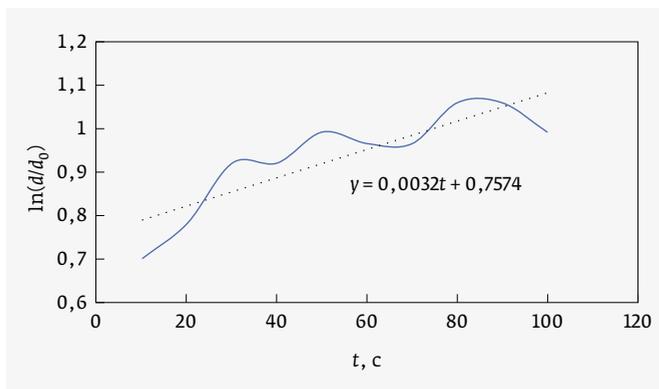


Рис. 5. Зависимость $\ln(d/d_0)$ от времени напыления

из-за минимального прироста пленки α (мкм/с), в данном случае равного 0,0162 мкм/с. Зависимость толщины от времени, определяемая экспоненциальной моделью роста пленки (крупно-пунктирная линия на рис. 2.), описывается следующим выражением:

$$D = \frac{d_0}{k} (1 - \exp(-t \cdot k)) + \alpha \cdot t \quad (6)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спрей-пиролиза были синтезированы пленки ZnO, для подтверждения химического состава проведен рентгенофазовый анализ. По результатам анализа экспериментальных зависимостей толщины пленки от суммарного времени напыления предложены математические зависимости для прогнозирования толщины пленки от времени напыления с учетом эффекта реверсивного роста, связанного с накоплением веществ загрязнителей.

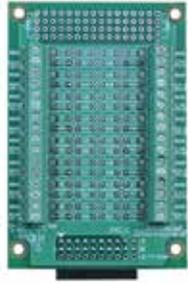
ЛИТЕРАТУРА

1. **Hernández Battez A., González R., Viesca J.L., Fernández J.E., Díaz Fernández J.M. et al.** CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants // An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear. 2008. Vol. 265. No. 3–4. PP. 422–428.
2. **Fierro J.L.G.** Metal Oxides: Chemistry & Applications // CRC Press. 2006. P. 182.
3. **Özgür Ü., Alivov Ya., Liu I.** A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 98. No 4. PP. 1–104.
4. **Дурман Е.А., Ветошкин В.М., Закирова Р.М. и др.** Текстурованные пленки ZnO, полученные методом ВЧ магнетронного напыления // Удмуртский государственный университет, г. Ижевск. 2014. Т. 14. № 3. С. 43–46.

5. **Gupta V., Sreenivas K.** Pulsed Laser Deposition of Zinc Oxide (ZnO) // Thin Films and Nanostructures. 2006. PP. 85–174.
6. **Muller R., Huber F., Gelme O.** Chemical Vapor Deposition Growth of Zinc Oxide on Sapphire with Methane: Initial Crystal Formation Process // American Chemical Society 2019, 19, 9, 4964–4969, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00181>.
7. **Nilam B.P., Amol R.N., Maruti G.P.** ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO2 detection // Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 227. PP. 53–60.
8. **Полковников В.Е., Пермяков Д.С., Белых М.А., Юлчиев Ш.Х., Рембеза С.И.** Изготовление фотоэлектрических преобразователей энергии // Вестник Воронежского государственного технического университета 2019. Т. 15. № 5. С. 72–77.
9. **Пермяков Д.С., Строгонов А.В., Левченко А.А.** Разработка автоматизированной установки получения тонких прозрачных металлоксидных пленок методом спрей-пиролиза // Микроэлектроника и нанозлектроника: актуальные проблемы, ВГТУ, Воронеж. 2021. С. 125–127.

ООО «Руднев-Шиляев»

Разработка и создание измерительных систем и программного обеспечения

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЗАКАЗЧИКА!

<ol style="list-style-type: none"> 1. разработка измерительных систем по техническому требованию Заказчика 2. помощь в составлении технического задания Заказчика 3. производство измерительных систем 	<ol style="list-style-type: none"> 4. разработка и производство приборов 5. разработка программно-аппаратного обеспечения по ТЗ Заказчика 6. сертификация измерительных систем и приборов
---	--

127299, г. Москва, ул. Космонавта Волкова, дом 12
 www.rudshel.ru, e-mail: adc@rudshel.ru тел./факс: (495) 787-6367; 787-6368