

УДК 621.315.592

## ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ

Е.Б. ЧУБЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 6 сентября 2012

Представлены результаты гидротермального осаждения нелегированных и легированных алюминием нанокристаллов оксида цинка на монокристаллические кремниевые подложки, поверхность которых была пассивирована водородом. Процесс гидротермального осаждения оксида цинка проводился в эквимольных растворах нитрата цинка и гексаметилентетрамина. Нитрат алюминия был использован в качестве источника ионов алюминия для осаждения легированных кристаллов оксида цинка. В работе показано различие в морфологии нелегированных и легированных кристаллов оксида цинка. Исследованы спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных алюминием кристаллов оксида цинка.

*Ключевые слова:* оксид цинка, кремний, нанокристаллы, гидротермальное осаждение, фотолюминесценция.

### Введение

Тонкие пленки и массивы наноструктур сложных полупроводниковых соединений ( $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{InGaZnO}$ ,  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ ), полученные жидкостными методами осаждения, обладают высоким потенциалом в области создания разнообразных устройств преобразования энергии. Использование этой группы методов позволяет снизить себестоимость единичного устройства за счет применения более простого технологического оборудования без систем создания вакуума и возможности одновременной обработки большого количества подложек.

Оксид цинка является перспективным полупроводниковым материалом для изготовления оптоэлектронных, фотовольтаических и пьезоэлектрических устройств. Он обладает большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ при 300 К) и высокой энергией связи экситонов (60 мэВ) [1]. Оксид цинка также может быть легко получен в виде сплошных тонких пленок и массивов наноструктур такими жидкостными методами как электрохимическое и гидротермальное осаждение. Это является основным преимуществом оксида цинка над другими подобными широкозонными полупроводниковыми материалами –  $\text{GaAs}$  и  $\text{GaN}$  [1].

Гидротермальное осаждение представляет собой простой метод, позволяющий формировать массивы нанокристаллов  $\text{ZnO}$  как на диэлектрических, так и на проводящих подложках. Кристаллы, полученные данным методом, отличаются высоким кристаллическим совершенством [2]. Оксид цинка может быть также легирован непосредственно в процессе гидротермального осаждения атомами различных элементов:  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sb}$  [3, 4].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса гидротермального осаждения массива нелегированных и легированных алюминием кристаллов оксида цинка на подложки монокристаллического кремния с предварительно подготовленной поверхностью.

### Экспериментальная часть

Гидротермальное осаждение нанокристаллов оксида цинка проводилось на подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 с кристаллографи-

ческой ориентацией (111). Для осаждения оксида цинка использовался водный раствор, содержащий нитрат цинка  $Zn(NO_3)_2$  и гексаметиленetetрамин  $C_6H_{12}N_4$  в определенной концентрации. В качестве источника ионов алюминия для осаждения легированных кристаллов оксида цинка использовался нитрат алюминия  $Al(NO_3)_3$ . pH приготовленных растворов находился в пределах 5–6.

Кремниевые подложки перед проведением экспериментов обрабатывались в насыщенном безводном растворе хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте в течение 1 мин и длительно промывались в деионизованной воде. Далее они помещались на 15 мин в 4,5 % раствор плавиковой кислоты при комнатной температуре. При этом происходило удаление оксида кремния с поверхности подложек, и формировался слой водородной пассивации [5, 6]. Наличие водородной пассивации контролировалось по углу смачивания поверхности кремния каплей деионизованной воды.

Процесс гидротермального осаждения оксида цинка проводился в стеклянном автоклаве с плотно притертой пластиковой крышкой. Внутренний объем автоклава составлял 40 мл. Для нагрева автоклава использовалась электрическая плитка, оснащенная термодатчиком, соединенным с ней обратной связью. Термодатчик погружался в раствор, находящийся в автоклаве. Вырезанные из кремниевой подложки образцы квадратной формы площадью  $1\text{ см}^2$  помещались вертикально на дно автоклава в специальном фторопластовом держателе. Во всех экспериментах образцы помещались в реакционный раствор при комнатной температуре, нагревались до целевой температуры в течение 30 мин и выдерживались при данной температуре в течение 2 ч. После завершения процесса осаждения подложки извлекались из автоклава, промывались в деионизованной воде и сушились на воздухе.

Морфология осажденных слоев оксида цинка исследовалась на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-4800, работающем при ускоряющем напряжении 15 кВ. Состав осажденных пленок оксида цинка определялся методом рентгеновского микроанализа на установке Link Analytical AN 10000. Спектры фотolumинесценции регистрировались при помощи установки на основе монохроматора SOLAR MS 7504i. Для возбуждения фотolumинесценции использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 кВт. Монохроматические линии из спектра лампы выделялись при помощи двойного монохроматора SOLAR DM 160. Детектором излучения служила цифровая фотокамера, оснащенная кремниевой ПЗС матрицей Hamamatsu S7031. Все измерения проводились при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны электронные фотографии поверхности слоя нелегированных нанокристаллов оксида цинка, сформированных на кремниевых подложках при различной температуре реакционной среды в растворах одинакового состава, содержащих  $0,1\text{ M } Zn(NO_3)_2$  и  $0,1\text{ M } C_6H_{12}N_4$ .

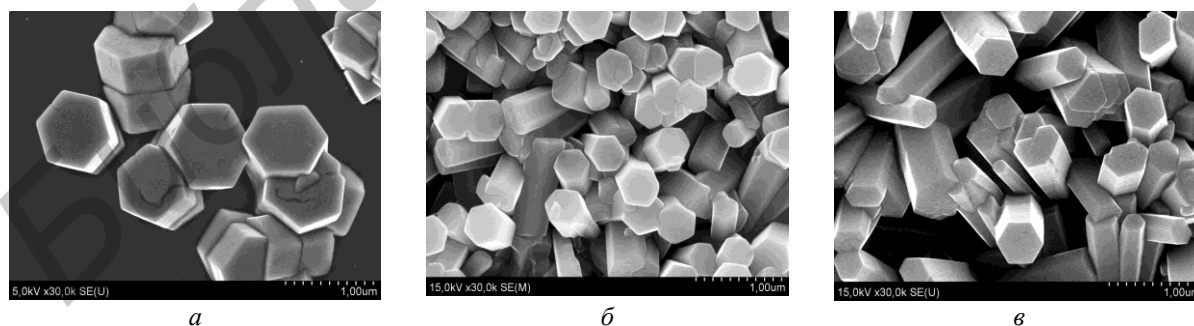


Рис. 1. Электронные фотографии нанокристаллов оксида цинка, сформированных гидротермальным методом на подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости в растворе, содержащем  $0,1\text{ M } Zn(NO_3)_2$  и  $0,1\text{ M } C_6H_{12}N_4$  при температуре  $75\text{ }^\circ\text{C}$  (а),  $85\text{ }^\circ\text{C}$  (б),  $95\text{ }^\circ\text{C}$  (в); время осаждения для всех образцов 120 мин

Как видно из представленных фотографий, нанокристаллы имеют выраженную форму шестигранных стержней, характерную для материалов с гексагональным типом кристаллической решетки, к которым относится и оксид цинка. По данным рентгеновского микроанализа полученные нанокристаллы оксида цинка имеют стехиометрический состав. Следует отметить, что кристаллы,

сформированные при температуре 75 °С, обладают сдвоенной структурой. Данный эффект не наблюдался при более высоких температурах роста. Причины, приводящие к формированию структур такого типа, не были установлены и остаются темой для дальнейших исследований.

Размер нанокристаллов оксида цинка и плотность их расположения на подложке существенно зависели от температуры реакционной среды в процессе осаждения. При одинаковой продолжительности процесса осаждения, увеличение температуры приводило к уменьшению диаметра и увеличению высоты нанокристаллов, связанному с увеличением их скорости роста. При температуре 75 °С диаметр кристаллов достигал 800 нм. При температурах реакционной среды 85 °С и 95 °С средний диаметр кристаллов оксида цинка составлял приблизительно 600 и 500 нм соответственно. Плотность расположения кристаллов оксида цинка на подложке увеличивалась с ростом температуры. Это связано с увеличением количества активных центров зарождения кристаллов на поверхности кремниевой подложки при возрастании энергии системы.

На рис. 2 представлены электронные фотографии нанокристаллов оксида цинка, легированных алюминием, осажденных на поверхность кремниевых пластин при различной температуре реакционной среды. Концентрация  $Zn(NO_3)_2$  и  $C_6H_{12}N_4$  в растворе сохранялась такой же, как и при осаждении нелегированного оксида цинка. Тем не менее, можно отметить существенную разницу в морфологии нелегированных и легированных кристаллов оксида цинка. Пленки легированного алюминием оксида цинка состоят из отдельных кристаллов, расположенных на некотором расстоянии. Диаметр кристаллов также зависел от температуры, но был существенно меньше и составлял 200–360 нм при 85 °С и 150–300 нм при 95 °С. По данным рентгеновского микроанализа осажденные пленки легированного оксида цинка содержали 0,2–0,6 ат. % алюминия, то есть концентрация атомов алюминия составляла приблизительно  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Следует обратить внимание на то, что увеличение на фотографиях, представленных рис. 2, отличается от увеличения фотографий, представленных на рис. 1.



Рис. 2. Электронные фотографии легированных нанокристаллов оксида цинка, сформированных гидротермальным методом на подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости в растворе, содержащем 0,1 М  $Zn(NO_3)_2$ , 0,1 М  $C_6H_{12}N_4$  и 0,001 М  $Al(NO_3)_3$  при температуре 85 °С (а) и 95 °С (б); время осаждения для всех образцов 120 мин

Спектры фотолюминесценции пленок нелегированного и легированного алюминием оксида цинка представлены на рис. 3.

Нелегированный оксид цинка демонстрирует две полосы фотолюминесценции с максимумами на длине волны 380 нм и 580 нм. Интенсивная полоса с максимумом в области ближнего ультрафиолетового излучения (380 нм) связана с экситонной рекомбинацией. Полоса фотолюминесценции с максимумом на длине волны 580 нм связана с рекомбинационными процессами, протекающими при участии дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне оксида цинка. Эта полоса состоит из двух независимых полос, связанных с процессами рекомбинации через уровни, обусловленными наличием ионизированных вакансий кислорода в узлах кристаллической решетки оксида цинка и междуузельных атомов кислорода [7]. Полоса фотолюминесценции, обусловленная вакансиями кислорода, имеет максимум в более коротковолновой области спектра (550 нм), в то время как наличие междуузельных атомов кислорода приводит к появлению полосы фотолюминесценции с максимумом около 650 нм.

Положение максимумов данных полос может меняться в зависимости от длины волны возбуждающего излучения [7] и структуры материала [7, 8].

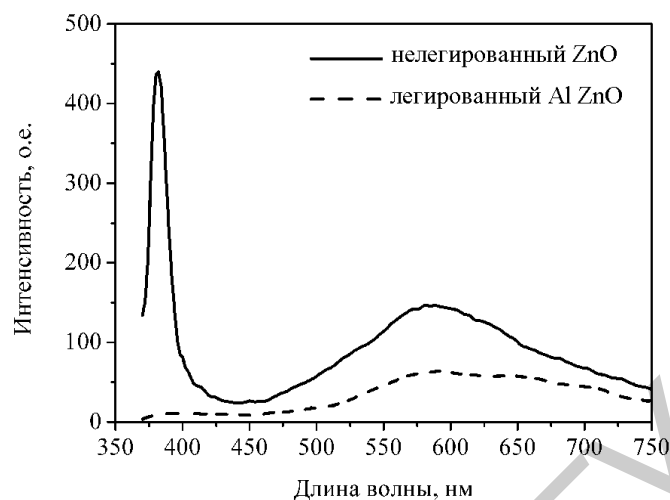


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных алюминием нанокристаллов оксида цинка

Легированные алюминием кристаллы оксида цинка демонстрируют только одну широкую полосу фотолюминесценции с максимумом около 580 нм, связанную с рекомбинационными процессами через обусловленные дефектами кристаллической решетки уровни в запрещенной зоне полупроводника. Легирование оксида цинка алюминием приводит к полному исчезновению полосы экситонной фотолюминесценции. Следовательно, рекомбинационные процессы в легированном оксиде цинка протекают через центры безызлучательной рекомбинации, создаваемые встроенными в кристаллическую решетку атомами алюминия.

### Заключение

Было показано, что гидротермальный метод позволяет формировать массивы кристаллов оксида цинка различного размера. Диаметр и высота кристаллов зависят от температуры реакционной среды. Морфология легированных кристаллов оксида цинка отличается от морфологии нелегированных кристаллов. В одинаковых режимах гидротермального осаждения диаметр легированных алюминием кристаллов меньше, так же как плотность их расположения на подложке.

Фотолюминесцентные свойства легированных и нелегированных кристаллов также различны. Нелегированные кристаллы оксида цинка демонстрируют две полосы фотолюминесценции: в области ближнего ультрафиолетового излучения, связанную с экситонной рекомбинацией, и в области 580 нм, связанную с рекомбинационными процессами через обусловленные дефектами кристаллической решетки уровни в запрещенной зоне полупроводника. Легированные алюминием кристаллы оксида цинка демонстрируют только связанную с дефектами полосу фотолюминесценции.

Полученные массивы легированных алюминием и нелегированных кристаллов оксида цинка могут быть использованы в качестве основы для создания тонкопленочных солнечных элементов и фотодетекторов ультрафиолетового диапазона.

Исследование выполнялось в рамках задания 1.2.01 ГПНИ Республики Беларусь «Электроника и фотоника» и задания 1.13 ГПНИ Республики Беларусь «Кристаллические и молекулярные структуры».

# HYDROTHERMAL DEPOSITION OF ZnO NANOSTRUCTURES ON SILICON WAFERS

E.B. CHUBENKO

## Abstract

Results of hydrothermal deposition of undoped and Al doped ZnO nanocrystals on a single-crystal silicon wafers with a hydrogen passivated surface are presented. Hydrothermal deposition of undoped ZnO nanocrystals were carried-out in a equimolar solutions containing zinc nitride  $Zn(NO_3)_2$  and hexamethylenetetramine  $C_6H_{12}N_4$ . Aluminum nitride  $Al(NO_3)_3$  were used as Al precursor during deposition of Al doped ZnO nanocrystals. The difference of the morphology of doped and undoped ZnO nanocrystals was shown. Photoluminescence properties of the doped and undoped ZnO nanocrystals were also studied.

## Список литературы

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et. al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 1301.
2. Baruah S., Dutta J. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 3001.
3. Yun S., Lee J., Yang J. et. al. // Phys. B. 2010. Vol. 405. P. 413–419.
4. Yu A., Qian J., Pan H. Cui Y. et. al. // Sens. Actuators. B. 2011. Vol. 158. P. 9–16.
5. Ashfold M.N.R., Doherty R.P., Ndifor-Angwafor N.G. et. al. // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 8679–8683.
6. Liu Ch., Masud Y., Wu Y. et. al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 503. P. 110–114.
7. Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T. et. al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 3718.
8. Mo C.M., Li Y.H., Liu Y.S. et. al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 4389–4391.