

УДК 621.315.592.4; 543.27.-8

## ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ZnO МЕТОДОМ SILAR

Денисюк С.В.<sup>1</sup>, Куданович О.Н.<sup>1</sup>, Ходин А.А.<sup>1</sup>, Уткина Е.А.<sup>2</sup>, Меледина М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** Для получения функциональных слоев газовых сенсоров на основе оксида цинка был использован метод ионного наслаждания (*Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR*). Осаждение пленок проводилось на нанопористые подложки из оксида алюминия, как на пористую, так и на барьерающую сторону. Часть полученных образцов были подвергнуты термической обработке для исследования влияния температуры на морфологию полученных пленок. Выявлены различия в структуре поверхности полученных поликристаллических пленок, осажденных на пористой и барьерающей поверхностях подложки. Отмечено укрупнение составляющих пленку зерен в результате нагрева.

**Ключевые слова:** оксид цинка, морфология, оксид алюминия, ионное наслаждание.

## FABRICATION FUNCTIONAL LAYERS BASED ON ZnO BY SILAR METHOD

Denisuk S.V.<sup>1</sup>, Kudanovich A.M.<sup>1</sup>, Khodin A.A.<sup>1</sup>, Outkina E.A.<sup>2</sup>, Meledina M.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SSPA "Optics, Optoelectronics, and Laser Technology"

<sup>2</sup>The Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Minsk, Republic of Belarus

**Abstract.** Functional layers for gas sensors based on ZnO were fabricated using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique. Zinc oxide films were deposited on nanoporous substrate of aluminum oxide both on porous and barrier side. Half of samples were processed by heat treatment to study the temperature impact on morphology of zinc oxide films. Differences in surface structure of polycrystalline films have been revealed depending on substrate porous and dense side. The films grains growth has been registered as a result of heat treatment.

**Key words:** zinc oxide, morphology, aluminum oxide, ionic deposition.

Адрес для переписки: Денисюк С.В., Куданович О.Н., Логойский тракт, 22/1, г. Минск, 220090, Республика Беларусь, e-mail: denicuk.sv@gmail.com, kudanovich@oelt.basnet.by

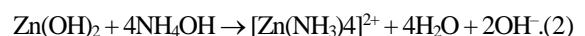
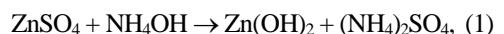
Оксид цинка представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,27 эВ. Данный материал находит широкое применение в микроэлектронике, газовой сенсорике и солнечной энергетике [1].

Разработаны как физические, так и химические методы формирования пленок оксида цинка на диэлектрических подложках. Одним из перспективных методов получения тонких пленок ZnO является метод ионного наслаждания, также известный как *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)*. К преимуществам данного метода можно отнести возможность контроля толщины получаемых пленок и простоту введения легирующих примесей.

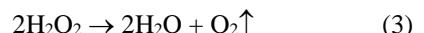
**Методика эксперимента.** Пленки оксида цинка были сформированы на пористых подложках оксида алюминия толщиной  $42 \pm 1$  мкм, полученных анодирования алюминиевой фольги в щавелевокислом электролите с последующим удалением алюминиевой основы и переводом аморфного оксида в  $\gamma$ -фазу. Одна сторона подложки представляет собой пористую поверхность с диаметром пор 60–75 нм, а обратная – барьерающий слой беспористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2].

Для осаждения ZnO использовали катионный и анионный прекурсоры. В качестве катионного прекурсора использовался 0,1 М водный раствор

$\text{ZnSO}_4$  с добавлением гидроксида аммония, который при избытке аммиака образует с ионами цинка (II) комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (1, 2):



В качестве анионного прекурсора выступал 1 % раствор перекиси водорода. При погружении подложки в первый раствор на поверхности подложки адсорбируется комплексное соединение цинка. При повышенной температуре второго раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагается с выделением кислорода (3) и окисляет ион металла (4) на подложке, покрытой его комплексом:



Производилось 10 циклов окуривания для формирования однородной пленки ZnO. Часть образцов была подвергнута термической обработке при  $300^\circ\text{C}$  в течении 1 часа для исследования влияния высоких температур на морфологию поверхности оксида цинка. Морфология образцов была исследована методом РЭМ на растровом электронном микроскопе *Hitachi S-4800*.

**Результаты и обсуждение.** Покрытия из оксида цинка на подложках из оксида алюминия,

полученные методом ионного насыщивания (SILAR), представляют собой поликристаллические пленки толщиной 1–1,5 мкм, состоящие из сросшихся зерен. Изображение (рисунок 1) поверхности пленок ZnO, осажденных на пористую поверхность подложки, демонстрирует неупорядоченную губчатую структуру с межпористым расстоянием толщиной стенок 50–75 нм.

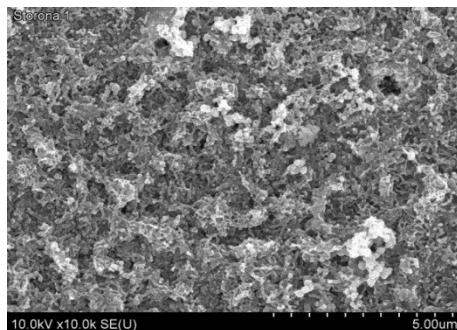


Рисунок 1 – Пленка оксида цинка на пористом оксиде алюминия

После отжига при 300 °C размер зерен пленки составил 250–300 нм (рисунок 2).

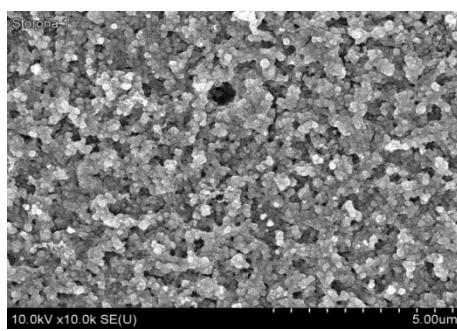


Рисунок 2 – Пленка оксида цинка на пористом оксиде алюминия после отжига

Пленка оксида цинка (рисунок 3), осажденная на барьерную сторону подложки, имеет мелкозернистую неупорядоченную структуру с размерами отдельных зерен от 50 до 300 нм.

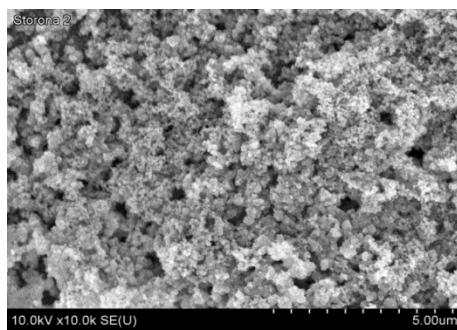


Рисунок 3 – Пленка оксида цинка на барьерной стороне оксида алюминия

Изображение образцов (рисунок 4) после термической обработки при 300 °C не демонстрирует заметных изменений в структуре полученных пленок или размеров составляющих их зерен.

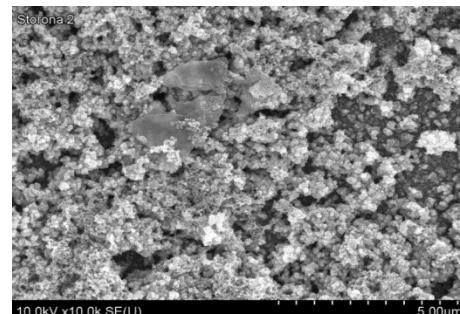


Рисунок 4 – Пленка оксида цинка на барьерной стороне оксида алюминия после отжига

При осаждении пленок оксида цинка на пористую поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом SILAR и последующей термической обработки, получены адгезионно прочные слои с частичным проникновением ZnO в поры подложки (рисунок 5) на глубину около 40 нм.

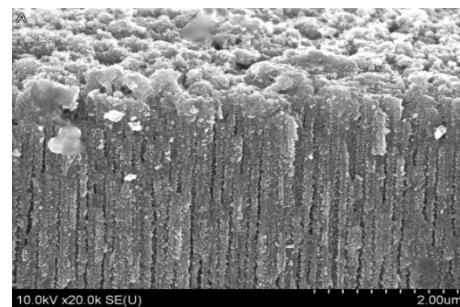


Рисунок 5 – Скол образца с пленкой оксида цинка на пористой стороне подложки оксида алюминия после отжига при 300 °C

**Выводы.** Пленки оксида цинка, полученные методом ионного насыщивания (SILAR) обладают развитой поверхностью и высокой адгезионной прочностью по отношению к подложкам из пористого оксида алюминия, что позволяет рассматривать их как функциональные слои для полупроводниковых газовых сенсоров на базе алюмооксидной технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект Т23КИ-011.

#### Литература

1. Borysiewicz, M.A. ZnO as a functional material, a review / M.A. Borysiewicz // Crystals. – 2019. – Vol. 9, iss. 10. – P. 505–534.
2. Лыньков, Л.М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л.М. Лыньков, Н.И. Мухуров. – Минск : Бестпринт, 2002. – 216 с.