

УДК539.23:621.793

**Х.А. Абдуллин¹, Ш.Р. Адилов², Л.В. Гриценко¹², Н.Р. Гусейнов¹,
Д.В. Исмаилов¹, Ж.К. Калкозова¹, С.Е. Кумекоев², Ж.О. Мукаш², Е.И. Торуков^{3*}**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,
Алматы, Республика Казахстан, magic-cool@mail.ru

^{*}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

[§]НТЦ тонкоплёночных технологий в энергетике при Физико-технологическом институте
им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ZnO:B, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОСVD

Аннотация. Исследована структура тонких плёнок ZnO:B, осаждённых методом МОСVD на стеклянные подложки, а также модификация электрических свойств (концентрация и подвижность носителей, удельное сопротивление) при термических отжигах на воздухе и в вакууме.

Ключевые слова: тонкие плёнки оксида цинка, МОСVD, термическая обработка, электрические свойства.

Введение

В последнее время полупроводниковые оксиды металлов ввиду высокой чувствительности и низкой стоимости привлекают значительный интерес исследователей с перспективой их дальнейшего использования в газовых датчиках и сенсорных устройствах. Одним из таких материалов является оксид цинка (ZnO), нетоксичный и недорогой полупроводник n-типа, обладающий широкой запрещённой зоной (3,37 эВ), высокой энергией связи экситонов (60 мэВ) и эффективной ультрафиолетовой фотолюминесценцией. Большая энергия связи экситона делает оксид цинка перспективным для создания нового поколения ярких оптоэлектронных устройств, таких, как светоизлучающие диоды на основе гетеро- и гомоструктур [1].

Для улучшения электропроводности и оптического коэффициента пропускания тонких плёнок ZnO его обычно легируют элементами III группы, такими как бор, галлий, индий или алюминий. Другим положительным эффектом легирования этими материалами является возможность стабилизировать плёнки при высокой температуре. Плёнки оксида цинка, легированные галлием [2], бором [3], индием и алюминием [4, 5] интенсивно исследуются с целью использования в качестве прозрачных проводящих покрытий (transparent conductive oxides - TCO) в таких приложениях, как плоские дисплеи на жидких кристаллах (LCD), органические светоизлучающие диоды (OLED) солнечные элементы на красителях (DSSCs) [6]. На данный момент в качестве TCO используют оксид олова, легированный фтором или индием (FTO, ITO) [7, 8]. Однако, высокая цена данных покрытий требует поиск надёжных альтернативных материалов.

В ходе технологических обработок и в процессе эксплуатации возможно повышение температуры образцов, что повлечёт изменение свойств плёнок ZnO и может отрицательно повлиять на характеристики приборов из оксида цинка. Поэтому для применения тонких плёнок ZnO в оптоэлектронике и в солнечных элементах важной задачей является изучение модификации их электрических и оптических свойств при термических обработках. В настоящей работе приведены результаты по исследованию влияния термических обработок на изменение электрических свойств тонких плёнок оксида цинка, синтезированных методом МОСVD.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В настоящей работе были исследованы готовые прозрачные проводящие оксидные плёнки, которые были получены химическим осаждением оксида цинка при пониженном давлении [9]. В процессе осаждения в качестве прекурсоров использовались пары диэтилцинка ((C₂H₅)₂Zn) и деионизованной воды (H₂O). С целью получения слоёв с высокой проводимостью в качестве легирующего элемента в установке используется бор путём добавления в камеру двухпроцентной смеси диборана в водород. Также в процессе использовался водород (H₂) для поддержания

равномерности распределения температуры в объёме и азот (N_2) для поддержания постоянного давления.

Соотношение потока паров воды к потоку паров диэтил цинка ($[H_2O]/[DEZ]$) влияет на поглощение в тонких плёнках ZnO:B. Избыток паров ДЭЦ может привести к формированию слоёв с низкой прозрачностью. Обычно соотношение $[H_2O]/[DEZ]$ устанавливалось на уровне ~ 1.2 или более. В ходе работ соотношение потока паров воды к потоку ДЭЦ устанавливалось в диапазоне 1,2 – 1,25.

Основными варьируемыми параметрами являлись температура, давление и соотношение потока смеси диборана в водороде к потоку ДЭЦ. Оптимизация процесса велась последовательно сначала варьированием температуры процесса, затем варьированием соотношения потока смеси диборана в водороде к потоку ДЭЦ и окончательной оптимизацией, состоящей в оптимизации значения давления процесса. Полученные тонкие плёнки ZnO:B обладают параметрами, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Параметры TCO ZnO:B согласно используемой технологии

Свойство слоя	Фронтальный контакт	Тыльный контакт
Средняя толщина, нм	1700±50	1700±50
Неравномерность толщины, %	<20%	<20%
Среднее поверхностное сопротивление, Ом/кв	18±2	14±2
Неравномерность поверхностного сопротивления, %	<50%	<50%
Удельное сопротивление, Ом*см	$(2,7-3,3) \cdot 10^{-3}$	$(2,1-2,5) \cdot 10^{-3}$
Светорассеяние на 600 нм, %	28±3	27±3
Неравномерность светорассеяния	<40	<40

Исследованы электрические свойства исходных образцов ZnO:B, а также режимов термической обработки слоёв оксида цинка.

Морфология и XRD

Морфология поверхности образцов была изучена на микроскопе и Quanta 200i 3D (FEI Company) с вольфрамовым катодом прямого накала. Результаты исследований, приведённые на рисунке 1, свидетельствуют о гексагональной структуре ZnO. Стоит отметить, что стержни ZnO растут под углом к поверхности образца благодаря специально подобранным режимам роста с целью уменьшить отражательную способность осаждаемой плёнки.

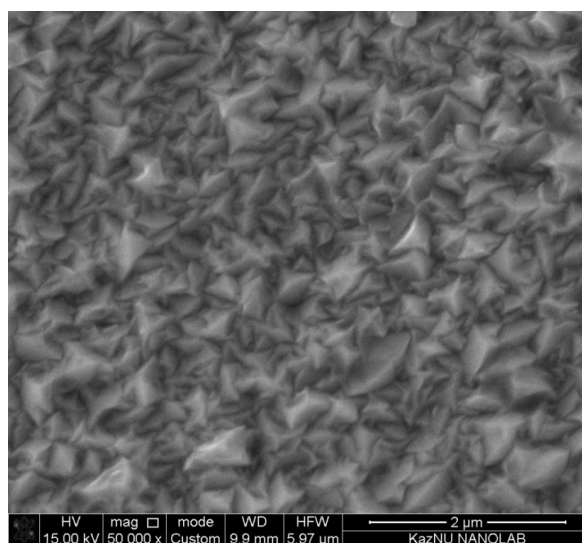


Рис. 1. Морфология поверхности исходных образцов ZnO:B

Фазовый состав исследован на дифрактометре Xpert MPD PRO (PANalytical). Кривые рентгеновской дифракции (XRD), представленные на рисунке 2, демонстрируют преобладание в исследованных поликристаллических плёнках ZnO монокристаллических зёрен с ориентацией (110). Это свидетельствует о том, что путём выбора технологических условий роста удаётся подавить рост зёрен ZnO вдоль с-оси, которая, как известно, является направлением преимущественного роста кристаллов ZnO. Этим обеспечивается микротекстурирование поверхности плёнки для более эффективного поглощения света. На дифрактограммах, полученных на этих плёнках, наряду с основными рефlekсами (110), присутствуют рефlekсы (100) с низкой интенсивностью.

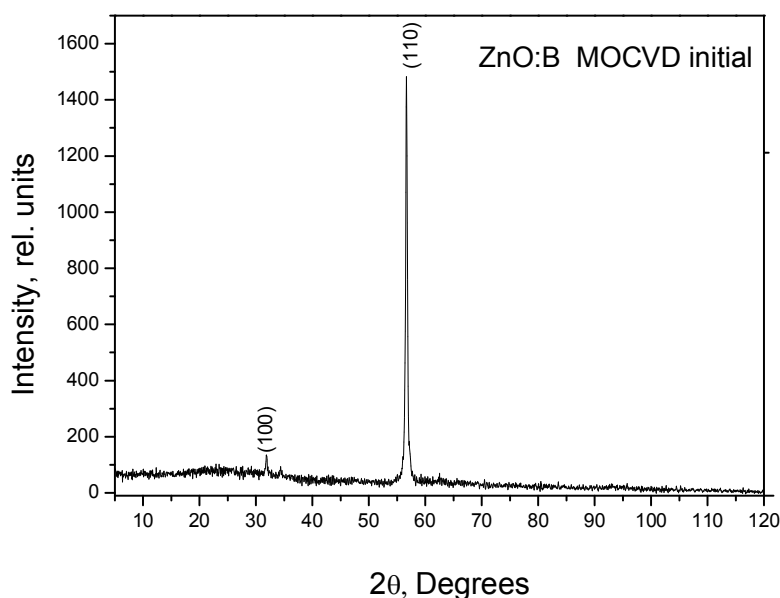


Рис. 2. Дифрактограмма образца ZnO:B

Электрические свойства

Для исследования электрических свойств исходные плёнки ZnO толщиной (1700 ± 50) нм, нанесённые на стеклянные подложки, разрезались на квадратные образцы с примерными размерами 10×10 мм. По углам квадрата создавались электрические контакты для проведения электрических измерений. Было опробовано несколько способов создания электрических контактов.

Во-первых, электрические контакты подпаивались микропаяльником с использованием припоя Sn 90%+In 10%.

Во-вторых, на углы квадратов методом термического распыления в вакууме наносился тонкий слой алюминия через маски для создания электрических контактов к слою ZnO.

В-третьих, применялись проводящие пасты на основе серебра или графита.

Припаивание контактов микропаяльником имело несколько недостатков. Контакты держались непрочно, иногда вызвали отслаивание плёнки ZnO от стеклянной подложки. Также припаивание и сопровождающий его нагрев вызывали неконтролируемое изменение электрического сопротивления плёнок. Вакуумное напыление алюминия давало очень хорошие стабильные контакты, которые выдерживали многократные циклы нагрева при отжиге и не меняли своих характеристик.

Контакты, созданные с помощью клеящей проводящей пасты на основе серебра, имели недостаточно низкое электрическое сопротивление. Наиболее удобным и быстрым способом оказалось создание контактных площадок с помощью графитовой проводящей пасты, обеспечивающей формирование контактов с характеристиками, близкими к омическим, и с низким электрическим сопротивлением. Контакты выдерживали отжиг до температур 500°C .

Исследование электрических свойств четырёхзондовым методом ван дер Пау и измерение концентрации носителей методом эффекта Холла проводилось при комнатной температуре на установке HMS-3000 (Eсорia) с магнитостатическим магнитом 0.55 Тл. Измерения набора образцов ZnO в количестве 10 шт. обнаружили весьма незначительный разброс электрических параметров в исходных образцах.

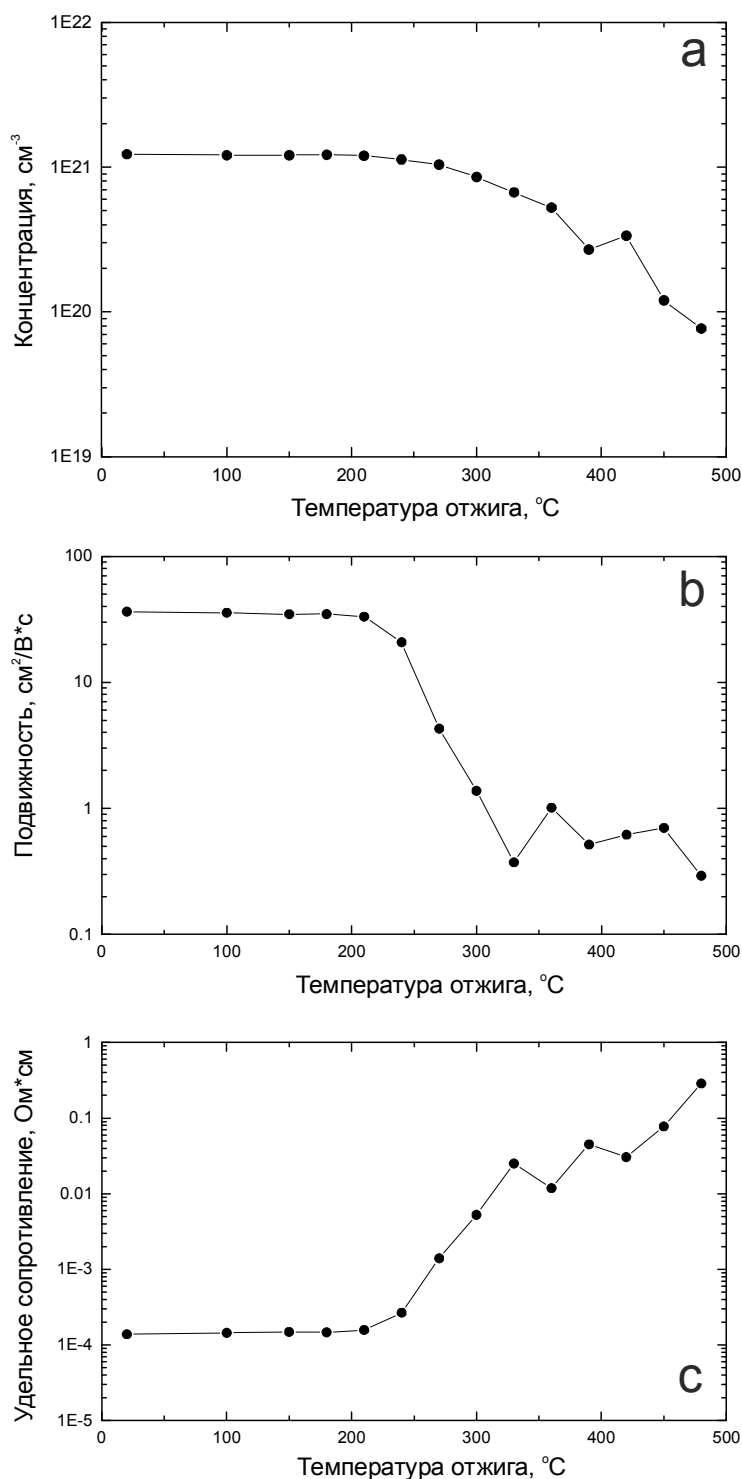


Рис. 3. Влияние на электрические параметры ZnO изохронного (30 мин) отжига на воздухе

Отжиг образцов на воздухе проводился в муфельной печи (SNOL-8.2/1100), отжиг в вакууме проводился в кварцевой трубчатой печи при откачке форвакуумным насосом до давления 0.035 торр.

Типичные исходные параметры плёнок ZnO:B толщиной 1.7 мкм, полученных МOCVD: концентрация свободных электронов $n = 1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, подвижность 35 см²/В*с, удельное сопротивление $1.4 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, поверхностное сопротивление 8 Ом/□. Исследовано изменение электрических свойств образцов ZnO:B при изохронном (30 мин) отжиге на воздухе в области температур 100–480°C.

На рисунке 3 показано изменение электрических свойств исследованного образца ZnO:B в зависимости от температуры отжига. Видно, что электрические характеристики остаются

стабильными при изохронном (30 мин) отжиге на воздухе примерно до 200°C. При дальнейшем отжиге в интервале 200–500°C концентрация и подвижность носителей падают, а удельное сопротивление растёт, как показано на рисунке 3 с.

Видно, что концентрация носителей падает до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (в 10 раз по сравнению с исходной), подвижность – до $\sim 0.5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (в 70 раз). Таким образом, ухудшение электрических свойств при отжиге большей частью происходят благодаря падению подвижности носителей.

По-видимому, при отжиге на воздухе, вызывающем падение концентрации кислородных вакансий, происходит движение уровня Ферми вниз по направлению к запрещённой зоне, и уровень Ферми попадает в хвост состояний в примесной зоне. Подвижность носителей в примесной зоне весьма низкая, что обусловлено сильным рассеянием на заряженных центрах.

Отжиг образцов в вакууме при температуре 450–500°C вызывает значительное восстановление электрических свойств: подвижность восстанавливается до исходных значений, концентрация носителей составляет 25–50% от концентрации до отжига на воздухе.

Выводы: Исследованы изменения оптических и электрических свойств образцов ZnO:B, полученных методом MOCVD, при термообработках в различных атмосферах. Отмечено, что при энергии, соответствующей величине запрещённой зоны, поглощение образцов растёт при увеличении температуры их отжига. Отжиг образцов ZnO:B при температурах выше 200°C ведёт к деградации электрических свойств: понижению концентрации и подвижности носителей, а также к увеличению удельного сопротивления. Последующий отжиг образцов в вакууме при температуре 450–500°C вызывает значительное восстановление электрических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S.J. Jiao, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B. Yao, J.Y. Zhang, B.H. Li, D.X. Zhao, X.W. Fan, Z.K. Tang, ZnO p-n-junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.88, issue 3. – P. 031911.
- [2] K.Y. Cheong, N. Muti, S. R. Ramanan, Electrical and Optical Studies of ZnO:Ga Thin Films Fabricated via the Sol-Gel Technique // Thin Solid Films. – 2002. – 410. – P.142.
- [3] Soaram Kim a, Hyunsik Yoon a, Do Yeob Kim b, Sung-O Kim b, Jae-Young Leem Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol–gel dip-coating method // Optical Materials. – 2013. – 35. – P. 2418–2424.
- [4] J. H. Lee, B. O. Park, Transparent Conducting ZnO: Al, In and Sn Thin Films Deposited by the Sol-Gel Method // Thin Solid Films. – 2003. – 426. – P. 94.
- [5] Min-Chul Jun and Jung-Hyuk Koh Effects of Annealing Temperature on Properties of Al-Doped ZnO Thin Films prepared by Sol-Gel Dip-Coating // J. Electr. Eng. Technol. – 2013. – Vol. 8, No. 1. – P. 163–167.
- [6] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – 81. – P. 1622.
- [7] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices // J. Appl. Phys. – 1999. – 86. – P. 6451.
- [8] Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, M. Nawata, Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared by XeCl Excimer Laser Ablation // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – 16. – P. 669.
- [9] Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Барышников В.Г., Теруков Е.И. Газофазный синтез структур ZnO // Письма в ЖТФ. – 2002. – т. 28, в. 22. – С.59–63.

Абдуллин Х.А., Адилов Ш.Р., Гриценко Л.В., Гусейнов Н.Р., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумекоев С.Е., Мукаш Ж.О., Теруков Е.И.

MOCVD-мен синтезделген ZnO:B жұқа плёнкаларының электрлік қасиеттеріне термиялық өңдеудің әсері

Түйіндемесі. Бұл жұмыста шыны төсеніштерінде MOCVD әдісімен тұндырылған ZnO:B жұқа плёнкаларының электрлік қасиеті (тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен концентрациясы, меншікті кедергісі), және әр түрлі атмосферада - ауада тотықтандыратын атмосферада, сондай ақ вакуумде термоөңдеуде оптикалық және электрлік қасиеттерінің өзгерісі зерттелді.

Өзекті сөздер: цинк оксидінің жұқа плёнкалары, MOCVD, термиялық өңдеу, электрлік қасиеттері.

Kh.A. Abdullin, Sh.R. Adilov, L.V. Gritsenko, N.R. Guseinov, D.V. Ismailov, Zh.K. Kalkozova,
S.E.Kumekov, J.O. Mukash, E.I. Terukov

Electrical properties of ZnO:B thin films synthesized BY MOCVD

Abstract. The electrical properties (carrier concentration, mobility, resistivity) of ZnO:B thin film, deposited onto glass substrates by MOCVD method, and the change of the electrical properties during heat treatment under the different atmospheres such as oxidizing in air and in vacuum were investigated in this work.

Key words: zinc oxide thin films, MOCVD, thermal treatment, electrical properties.

УДК 539.3

Л.М. Алимжанова, А.М. Кожанова

(Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
dimkim_01@mail., aida_8304@mail.ru)

**ПРОБЛЕМЫ ПОРТФЕЛЬНОГО ИНВЕСТИРОВАНИЯ В ОБЪЕКТЫ
НЕФТЕГАЗОВОГО СЕКТОРА**

Аннотация. Специфика освоения объектов нефте-газового сектора предполагает жесткие временные ограничения поэтапной реализации процессов разведки, разработки, эксплуатации и завершения добычи минеральных ресурсов. В статье обоснована необходимость применения проектного подхода в методах распределения инвестиционных ресурсов. С другой стороны возможности оптимизации легче реализовать с использованием модели портфельного инвестирования, где в качестве критерия применять интегрированный коэффициент, отражающий эффективность инвестиций.

Ключевые слова: инвестиция, нефтегазовый сектор, портфель, риск, ресурс.

Объекты нефтегазового сектора в процессе инвестирования исследуются как отдельные проекты, а в случае крупных месторождений как программы взаимосвязанных проектов. Отсюда вытекает обоснованность использования механизма рационального распределения ресурсов проекта в процессе определения эффективного управления инвестициями в объекты нефтегазового сектора.

В настоящее время решению данной проблемы уделяется достаточное внимание. К примеру, в работе Ю. Т. Зырянова, О.А. Коновалова, А.К. Малыкова «Система управления рациональным распределением ресурсов на основе модернизированного метода последовательных назначений» где, рассмотрена задача рационального распределения ограниченных ресурсов по зависимым операциям в организационно-технических системах. Предложены модернизированный метод последовательных назначений и структура системы управления рациональным распределением ресурсов, позволяющая осуществлять управление и контроль выполнения проекта. Современный уровень развития телекоммуникационной и электронно-вычислительной техники позволяет автоматизировать широкий класс функций управления распределением ресурсов. Для решения комплекса организационно-технических взаимосвязанных задач с помощью единой системы управления рациональным распределением ресурсов (СУРРР) необходимо соответствующее алгоритмическое обеспечение. В частности, применение в рамках такой системы моделей и методов сетевого планирования и управления предполагает решение задачи оптимального распределения организационно-технических ресурсов по зависимым операциям [1].

Анализ известных методов распределения ресурсов показывает, что они недостаточно эффективны для зависимых операций. Оптимизация сетевых моделей без календарной увязки сроков не обеспечивает решение всей задачи оптимизации плановых расчетов. Применение классических методов математического программирования отрицательно сказывается на достоверности результатов из-за значительных ограничений на факторное пространство и область изменения целевой функции, а применение эвристических приемов -к потере управления уже на стадии планирования [3]. Существующие решения не в полной мере учитывают такие факторы как уровень подготовки специалистов, их взаимозаменяемость, обеспеченность инструментом (принадлежностями, приспособлениями, сервисной аппаратурой, средствами диагностирования) при их перераспределении. Задача нахождения ресурсных связей многовариантна, осложнена переменной скоростью выполнения операций и вариативной структурой графа.

Также значимо для управления проектами жесткое ограничение по времени, так как реализация проектов в отведенные сроки является значимым, если не главным критерием успешной реализации