



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### К ПАТЕНТУ

(21) 2015/0949.1

(22) 17.08.2015

(45) 05.02.2018, бюл. №5

(72) Кумеков Серик Ешмухамбетович (KZ);  
Абдуллин Хабибулла Абдуллаевич (KZ);  
Теруков Евгений Иванович (RU);  
Гриценко Леся Владимировна (KZ);  
Адилев Шерзод Рустамович (KZ);  
Афанасьев Валентин Петрович (RU);  
Саитова Надира Курванжановна (KZ)

(73) Некоммерческое акционерное общество  
"Казахский национальный исследовательский  
технический университет им. К.И. Сатпаева"

(56) Лисицкий О.Л. и др. Поликристаллический  
тонкопленочный гетеро переход n - ZnO / p - CuO //  
Физика и техника полупроводников. 2009. Т.43,  
Вып. 6. с.794-796

Dhale B.B. et al. Chemical properties of n-ZnO/  
p-CuO heterojunctions for fotovoltaic applications //  
Der Chemica Sinica. 2014. Vol. 5(4). Pp. 59-64

Özyurt Kuş F. et al. Current transport mechanisms  
of n-ZnO/p-CuO heterojunctions // Journal of  
Optoelectronics and Advanced Materials. 2009. Vol.11,  
No.11. Pp. 1855-1859

Крегель О.П. и др. Фотоэлектричні  
характеристики гетероструктур ZnO/CuO // Фізика  
хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, № 1. с.210-212

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО  
ТОНКОПЛЁНОЧНОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДА

(57) Изобретение относится к полупроводниковой  
нано и микроэлектронике и может быть  
использовано для создания фотовольтаических  
преобразователей, выпрямителей тока, работающих  
на основе полупроводникового тонкопленочного  
гетероперехода n-ZnO/p-CuO.

Создание р-n-перехода с высоким  
коэффициентом выпрямления путём послойного  
осаждения низкоомной плёнки ZnO с электронным  
типом проводимости и слоя оксида меди (II) с  
дырочным типом проводимости для дальнейшего  
использования в качестве выпрямителя тока и в  
фотовольтаике.

Техническим результатом изобретения является  
получение полупроводникового тонкопленочного  
гетероперехода n-ZnO/p-CuO. Сущность  
изобретения заключается в том, что слой оксида  
меди (II) создают методом магнетронного  
осаждения меди с последующим термическим  
окислением на предварительно полученную плёнку  
ZnO, легированного бором, полученную методом  
газофазного осаждения из металлоорганических  
соединений (MOCVD - Metalorganic chemical vapour  
deposition), образуя р-n-переход.

Изобретение относится к полупроводниковой нано и микроэлектронике и может быть использовано для создания фотовольтаических преобразователей, выпрямителей тока, работающих на основе полупроводникового тонкоплёночного гетероперехода n-ZnO/p-CuO.

Возрастающий интерес к электронно-дырочным переходам на основе оксида цинка связан с уникальными свойствами этого материала, такими как широкая запрещённая зона  $\sim 3.37$  эВ, большая энергия связи экситона ( $\sim 60$  мэВ), эффективная ультрафиолетовая фотолуминесценция, что делает его привлекательным для практического применения и создания нового поколения ярких оптоэлектронных устройств. Технология получения гетеропереходов на основе оксидных полупроводниковых материалов представляет значительный интерес и развита в различных работах. Известен метод получения выпрямляющего гетероконтакта в системе n-ZnO/p-CuO, описанный ранее в работе [Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, Y. Nakamura Sensing. Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact Selective CO Gas//J. Electrochem. Soc. - 1990. - 137(3). - P.940-943]. Гетероконтакт был образован механическим прижатием полированных поверхностей шайб оксида меди и оксида цинка. Шайбы оксидов были получены прессованием порошкообразного материала под высоким давлением и последующей термообработкой в воздухе.

Существенным недостатком способа является то, что гетероконтакт обладал выпрямлением подобно p-n гетеропереходу лишь при температурах выше 250°C. Недостаток данного способа также заключался в низкой стабильности полученной структуры.

В качестве наиболее близкого аналога выбран способ получения полупроводникового поликристаллического тонкоплёночного гетероперехода n-ZnO/p-CuO, описанный в работе [Лисицкий О.Л., Кумекон М.Е., Кумекон С.Е., Теруков Е.И. Поликристаллический тонкоплёночный гетеропереход n-ZnO/p-CuO// Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т.43, В.6. - с.794-796]. Получение оксидных плёнок проводилось с помощью распыления металлических мишеней в газовом разряде. После напыления для полного окисления плёнок проводился отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение часа. Плёнки CuO изготавливались реактивным магнетронным распылением меди на стеклянные подложки и последующим их окислением на воздухе до состояния оксида меди. Плёнки ZnO были получены ионно-плазменным распылением цинковой мишени в атмосфере рабочего газа аргона с примесью кислорода. Состав рабочего газа подбирался таким образом, чтобы в осаждаемой на стеклянную подложку плёнке присутствовала преимущественно фаза оксида цинка. Этот режим обеспечивался парциальным давлением кислорода относительно аргона 20% при скорости напыления  $\sim 10$  нм/мин. Плёнки наносились на стеклянные

подложки. Толщина исследуемых плёнок была в пределах 50÷200 нм. Проведённые исследования структурных и оптических свойств плёнок, составляющих гетеропереход, позволили говорить о полученной в данной работе гетероструктуре, как о поликристаллической, удовлетворяющей эпитаксиальным соотношениям.

Недостатком вышеприведённого способа получения гетероперехода n-ZnO/p-CuO являлось высокое сопротивление осаждённых слоёв ZnO. Оно уменьшалось при нагревании и становилось достаточно низким для практических использований только при температурах выше 250°C.

Задачей предлагаемого изобретения является создание гетероперехода n-ZnO/p-CuO с высоким коэффициентом выпрямления на основе низкоомной плёнки ZnO и слоя оксида меди (II) для дальнейшего использования в качестве выпрямителя тока и в фотовольтаике.

Технический результат предложенного изобретения - получение эффективного выпрямляющего полупроводникового p-n-перехода, понижение электрического сопротивления p-n-перехода в прямой ветви вольтамперных характеристик, упрощение технологии формирования p-n-перехода, увеличение скорости технологических операций и, соответственно, снижение затрат и повышение эффективности способа.

Технический результат достигается предлагаемым способом, включающим формирование гетероперехода путём послойного осаждения оксида цинка с электронным типом проводимости и оксида меди с дырочным типом проводимости. Получение слоя оксида меди осуществляется путём осаждения тонкой медной плёнки с последующим импульсным термическим окислением меди до оксида меди в окислительной атмосфере. Схема тонкоплёночной гетероструктуры представлена на фиг.1: 1 - прозрачная диэлектрическая подложка, 2 - слой ZnO, легированного бором, 3 - тонкий высокоомный слой оксида цинка ZnO, 4 - слой CuO.

Способ осуществляется следующим образом:

Прозрачные проводящие плёнки оксида цинка синтезировались методом химического газофазного осаждения из металлоорганических соединений (MOCVD) при пониженном давлении. В процессе осаждения в качестве прекурсоров использовались пары диэтилцинка ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn - ДЭЦ) и деионизованной воды (H<sub>2</sub>O). С целью получения слоёв оксида цинка n-типа с высокой проводимостью в качестве легирующего элемента использовался бор (B) путём добавления в камеру установки синтеза двухпроцентной смеси диборана в водороде. Также в процессе использовался водород (H<sub>2</sub>) для поддержания равномерности распределения температуры в объёме и азот (N<sub>2</sub>) для поддержания постоянного давления.

Осаждение ZnO производилось на установке TCO 1-1200 фирмы TELSolar на стеклянные подложки. Основными варьируемыми параметрами являлись температура, давление и соотношение

потока смеси диборана в водороде к потоку ДЭЦ. Оптимизация процесса проведена путём варьирования температуры процесса, соотношения потока смеси диборана в водороде к потоку ДЭЦ и значения давления в процессе. При оптимальных параметрах температура подложки при осаждении составляла 190°C, давление в камере - 0.5 мбар, скорость осаждения была порядка 32 Å/с. Контроль толщины проводился методом рефлектотрии. Толщина полученных плёнок оксида цинка, легированного бором (ZnO:B), составила 1.2÷1,7 мкм, удельное сопротивление  $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$  Ом\*см. Затем при тех же условиях на полученный слой ZnO:B был осаждён высокоомный слой нелегированного оксида цинка, толщиной 400÷500 нм, необходимый для создания обратного нагрузочного сопротивления.

Осаждение слоя оксида меди р-типа осуществлялось предварительным напылением меди. Напыление меди производилось на установке ВУП-2. Образцы устанавливались на держателе на расстоянии 15 см от магнетрона с медной мишенью (чистота 99.999%). Температура подложки при распылении составляла 300 К, рабочий вакуум соответствовал  $2 \times 10^{-5}$  бар. Распыление проводилось в аргоне. Подвод аргона в камеру осуществлялся из баллона с особо чистым аргоном (99.99%) через накататель камеры.

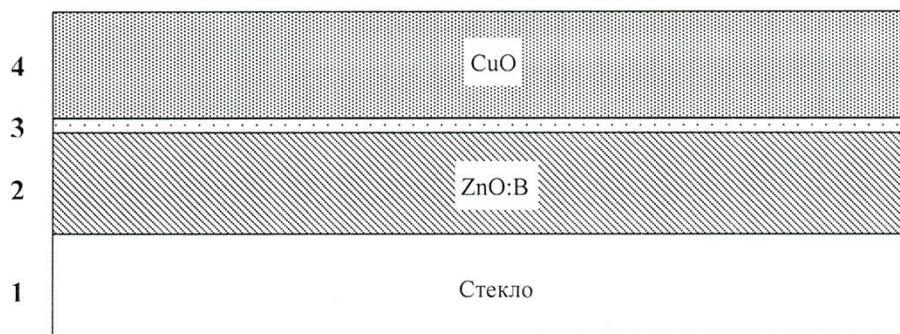
Полученные образцы ZnO/Cu были подвергнуты импульсному термическому отжигу на воздухе при температурах 250°C, 350°C, 450°C и 550°C. Как показали результаты экспериментов, термический отжиг при температуре 550°C в течение одной

минуты позволяет сформировать качественный выпрямляющий n-ZnO/p-CuO гетеропереход. Типичные вольтамперные характеристики, измеренные при комнатной температуре, при прямом и обратном токах исходных образцов, подвергнутых термическому отжигу при 550°C, представлены на фиг.2: вольтамперные характеристики исходного образца ZnO/CuO (1) и после термической обработки при 550°C (2); ток указан в мкА, напряжение - в мВ. Вольтамперные характеристики были измерены при комнатной температуре.

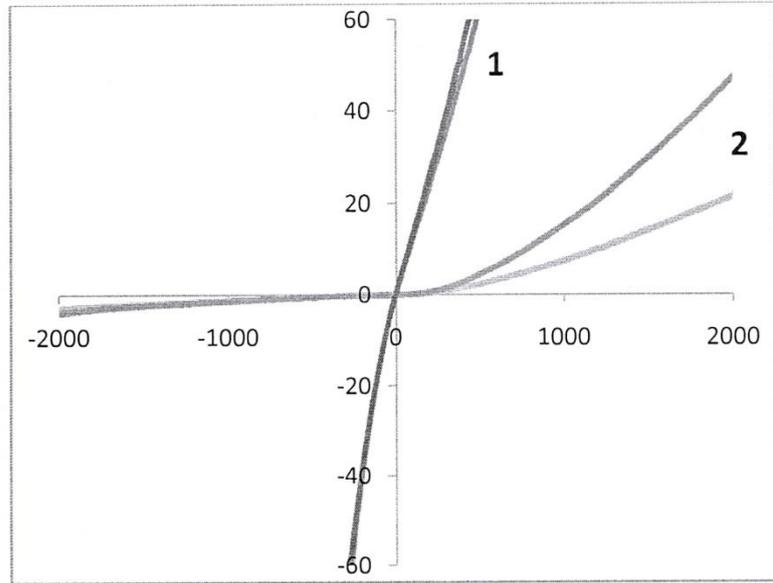
Таким образом, предложенный способ позволяет получить выпрямляющий тонкоплёночный гетеропереход n-ZnO/p-CuO на основе низкоомной плёнки ZnO и слоя оксида меди (II), полученного методом импульсного окисления тонких слоёв меди.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения полупроводникового тонкоплёночного гетероперехода n-ZnO/p-CuO путем формирования гетероструктуры, состоящей из плёнок оксида цинка и оксида меди, *отличающийся* тем, что слой ZnO получают методом газофазного осаждения из металлорганических соединений, а слой оксида меди (II) получают реактивным магнетронным распылением меди на слой ZnO с последующим импульсным термическим окислением меди на воздухе до состояния оксида меди (II), слой оксида меди (II) наносят на предварительно полученный низкоомный слой n-ZnO.



Фиг. 1



Фиг. 2