

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ MOCVD

К. Махмуд^{a}, А. Али^a, М. И. Аршад^a, М. Айяз ун Наби^a,
Н. Амин^a, С. Фараз Муртаза^a, С. Рабия^b, М. Азар Хан^b*

^a *Университет Говермент Колледж
38000, Фейсалабад, Пакистан*

^b *Исламский университет
63100, Бахавалпур, Пакистан*

Поступила в редакцию 8 августа 2016 г.

(Перевод с английского)

INVESTIGATION OF OPTIMAL ANNEALING TEMPERATURE FOR ENHANCED THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MOCVD GROWN ZnO

*K. Mahmood, A. Ali, M. I. Arshad, M. Ajaz un Nabi,
N. Amin, S. Faraz Murtaza, S. Rabia, M. Azhar Khan*

Показана возможность оптимизации температуры отжига для усиления термоэлектрических свойств ZnO. Тонкие пленки ZnO выращивались на сапфировой подложке методом осаждения из газообразной фазы (MOCVD). Выращенные пленки отжигались в атмосфере кислорода в течение часа при температурах 600–1000 °С с шагом 100 °С. Измерение термоэлектрического эффекта при комнатной температуре показало, что коэффициент Зеебека неотожженного образца составляет 152 мкВ/К при концентрации носителей $N_D \sim 1.46 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Коэффициент Зеебека пленок увеличивается с 212 до 415 мкВ/К при отжиге до $T = 900 \text{ °С}$, а затем уменьшается при $T = 1000 \text{ °С}$. Расчет фактора мощности показал, что он имеет тенденцию к увеличению с ростом температуры отжига. Данное наблюдение объясняется в рамках теоретического подхода, связывающего усиление термоэлектрических свойств с улучшением структуры тонких пленок ZnO. Измерение эффекта Холла и данные по фотолюминесценции убедительно подтверждают предлагаемое объяснение.

DOI: 10.7868/S004445101704006X

1. ВВЕДЕНИЕ

Производство электроэнергии и ее потребление представляют собой два важнейших направления деятельности человечества. Мировые запасы нефти и газа резко сокращаются, а их добыча представляет угрозу для окружающей среды. Поэтому для удовлетворения огромных потребностей в электроэнергии и сохранения окружающей среды ученые

прилагают много усилий по разработке возобновляемых источников энергии. Термоэлектричество является одной из наиболее современных технологий, в которой преобразование энергии осуществляется за счет использования термоэлектрических материалов [1–3]. В качестве таких материалов рассматриваются сплавы Si–Ge, скуттерудиты, клатраты и сложные халькогениды [4, 5]. Эффективность термоэлектрических материалов характеризуется безразмерной термоэлектрической добротностью (ZT), определяемой следующим образом [6]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

* E-mail: khalid_mahmood856@yahoo.com

где S , σ , κ и T — это соответственно коэффициент Зеебека, электрическая проводимость, теплопроводность и температура. Для практических применений обычно выбираются материалы с большими величинами ZT [7], т.е. особо предпочтительны материалы с большими S , σ и малыми значениями κ [8]. Для применений при высоких температурах рассматриваются полупроводники на основе оксидов. Оксиды металлов проявляют стабильность при высокой температуре в воздухе, в то время как с ростом градиента температуры увеличиваются эффективность термоэлектрического преобразования и плотность энергии [9]. Перспективным материалом является оксид цинка, имеющий большую ширину запрещенной зоны 3.37 эВ и энергию связи (60 мэВ) при комнатной температуре [10,11]. Однако ZnO имеет высокую плотность внутренних дефектов, оказывающих существенное влияние на электронные и оптические свойства [12]. Таким образом, ключевым фактором обеспечения высокой производительности термоэлектрических установок является качество кристаллов. Эффективной методикой улучшения качества кристаллов, уменьшения количества дефектов, увеличения размера зерен и снятия внутреннего напряжения служит отжиг. Поэтому всестороннее изучение отжига тонких пленок ZnO может оказаться полезным для регулирования концентрации дефектов и, соответственно, усиления термоэлектрических свойств [13–15]. В настоящей работе исследована оптимальная температура отжига для усиления термоэлектрических свойств пленок ZnO, выращенных методом осаждения из газобразной фазы MOCVD. Образцы отжигались в атмосфере кислорода в течение часа при температурах от 600 °C до 1000 °C с шагом 100 °C. Результаты показывают, что коэффициент Зеебека и фактор мощности увеличиваются с ростом температуры отжига от 600 °C до 900 °C, а выше этой температуры снова уменьшаются. Как следует из измерений эффекта Холла, данные демонстрируют линейную связь с концентрацией носителей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки ZnO выращивались на сапфировой подложке толщиной 5 см методом MOCVD. В качестве источников цинка и кислорода использовались диэтилцинк и вода. Более подробное описание методики можно найти в работе [16]. После осаждения подложка с пленкой разрезалась на части размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, которые отжигались в атмосфере кислорода в течение часа при температурах от 600 °C до 1000 °C с шагом 100 °C. Для из-

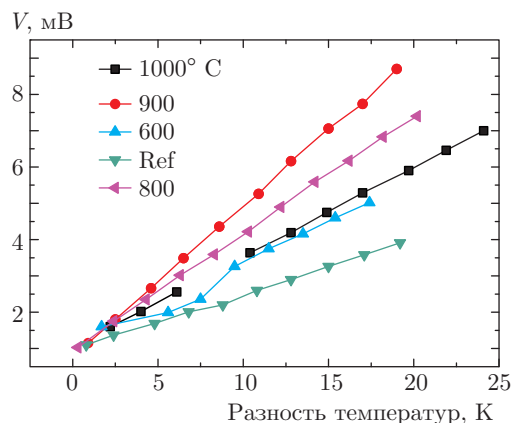


Рис. 1. Зависимость напряжения от разности температур в пленках ZnO, выращенных методом MOCVD и отожженных при различных температурах в атмосфере кислорода в течение одного часа

мерения термоэдс и электрических свойств на четырех углах слоя ZnO толщиной 500 нм размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ были изготовлены индиевые контакты диаметром 1 мм. Для характеристики различных образцов использовались следующие методики и оборудование: фотOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ с длиной волны лазера 325 нм (HORIBATM), измерение эффекта Холла (Ecoria 3000 Hall measurement SystemTM) в магнитном поле 0.5 Тл и измерение термоэдс на самодельной установке.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость электродвижущей силы тонкопленочных образцов ZnO, отожженных в течение одного часа в атмосфере кислорода при различных температурах, от разности температур. Для удобства приведены абсолютные значения электродвижущей силы. Обнаружено, что электродвижущая сила тонких пленок ZnO увеличивается почти линейно с увеличением разности температур. Из наклонов кривых на рис. 1 определялся коэффициент Зеебека [17].

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека и фактора мощности тонких пленок ZnO, отожженных при различных температурах в атмосфере кислорода в течение одного часа. Обнаружено, что все коэффициенты Зеебека в данном измерительном диапазоне оказываются отрицательными, что свидетельствует о наличии преимущественно электронных носителей заряда в согласии с результатами измерений эффекта Холла. Величина коэффициента Зеебека возрастает с 221 до 415 мкВ/К при отжиге до $T = 900 \text{ °C}$, а затем уменьшается при $T = 1000 \text{ °C}$. Полученный результат

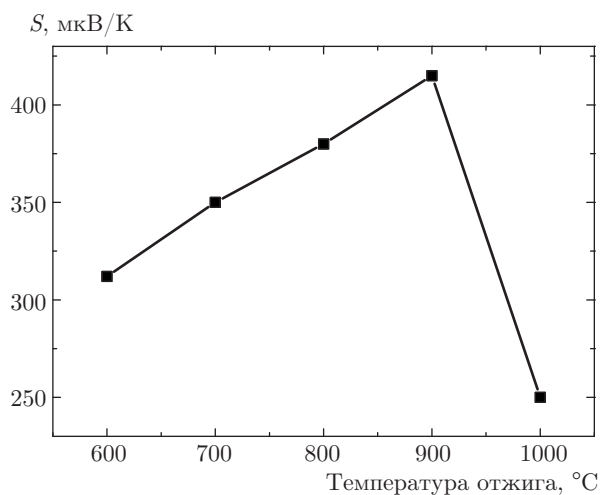


Рис. 2. Влияние температуры отжига на коэффициент Зеебека. На графике видно, что коэффициент Зеебека увеличивается с ростом температуры отжига до 900 °C и уменьшается при 1000 °C

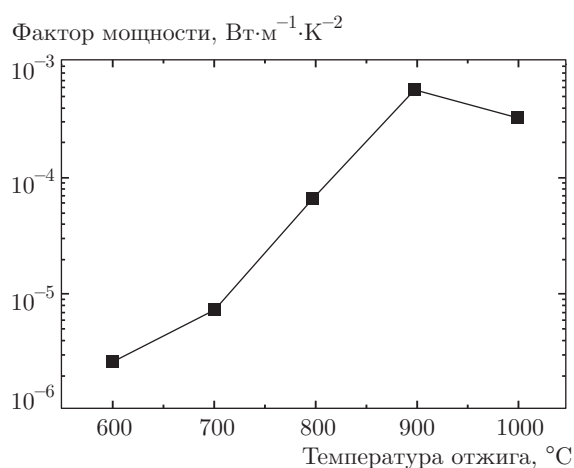


Рис. 3. Влияние температуры отжига на фактор мощности пленки ZnO, выращенной на сапфировой подложке методом MOCVD

можно объяснить следующим образом. Начальное увеличение коэффициента Зеебека с ростом температуры отжига, вероятно, обусловлено уменьшением числа дефектов решетки, что приводит к улучшению кристаллической структуры. Однако дальнейшее увеличение температуры отжига может приводить к нарушению стехиометрии и снижению качества кристалла. Для подтверждения этого предположения были проведены измерения эффекта Холла и фотолюминесценции.

На рис. 4 показана связь между температурой отжига и концентрацией носителей заряда. На графике видно, что вплоть до температуры отжи-

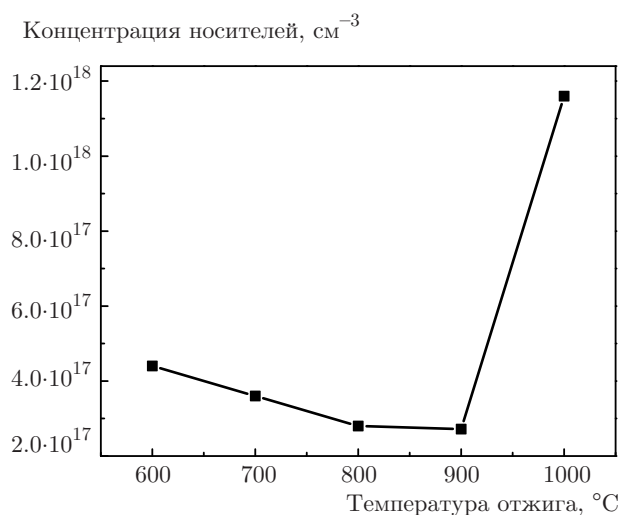


Рис. 4. Влияние температуры отжига на концентрацию носителей в тонких пленках ZnO, выращенных на сапфировой подложке методом MOCVD

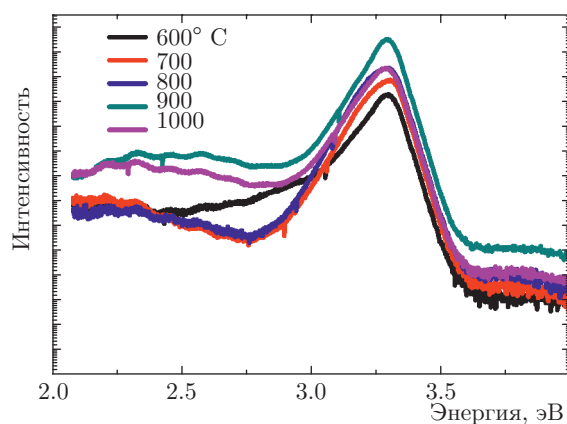


Рис. 5. Результаты измерений фотолюминесценции при комнатной температуре в пленках, отожженных при различных температурах

га 900 °C концентрация носителей уменьшается с $3.88 \cdot 10^{17}$ до $1.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а затем опять возрастает до $1.8 \cdot 10^{17}$ см⁻³ при отжиге при $T = 1000$ °C. Оксид цинка обладает большим количеством внутренних донорных дефектов, таких как кислородные вакансии и ионы цинка в промежуточных позициях [18–21]. Отжиг в атмосфере кислорода позволяет заполнить большую часть кислородных вакансий, таким образом уменьшая их концентрацию [22, 23]. При температуре отжига 900 °C большинство кислородных вакансий заполняется и наступает насыщение. Кристаллическая структура при температуре отжига 900 °C значительно улучшается, что позволяет объяснить увеличение коэффициента Зеебека.

На рис. 5 показан типичный спектр фотолюминесценции пленки ZnO, выращенной методом

МОСVD на сапфировой подложке и отожженной в атмосфере кислорода при различных температурах в течение одного часа. В спектре наблюдаются два максимума при энергиях 2.5 и 3.29 эВ, которые можно связать соответственно с излучением от дефектов и краевым излучением. В работах [24–26] показано, что по интенсивности краевого излучения можно определить качество выращенных пленок. При увеличении температуры отжига с 600 °С до 900 °С интенсивность краевого излучения возрастает, а затем уменьшается при температуре 1000 °С. Таким образом, наблюдается улучшение качества образцов с отжигом.

4. ВЫВОДЫ

В настоящей работе показано влияние температуры отжига на термоэлектрические свойства пленок ZnO, выращенных на сапфировой подложке методом МОСVD. Выращенные пленки отжигались в атмосфере кислорода при температурах 600–1000 °С в течение одного часа с шагом 100 °С. Данные по термоэдс свидетельствуют, что коэффициент Зеебека и фактор мощности увеличиваются с ростом температуры отжига до 900 °С, а затем уменьшаются при 1000 °С. Наблюдаемая тенденция связывается с улучшением кристаллической структуры выращенных тонких пленок ZnO за счет отжига, что подтверждается данными измерений эффекта Холла и фотолюминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Roy, Y.-T. Chung, and M. L. Falk, *J. Phys. Chem.* **120**, 2529 (2016).
2. H. C. Shim, C.-S. Woo, and S. Han, *ACS. Matt. Interfaces* **7**, 17866 (2015).
3. D. Lee, K. Cho, J. Choi, and S. Kim, *Mater. Lett.* **142**, 250 (2015).
4. J. W. Ma, W. J. Lee, J. M. Bae, K. S. Jeong, Y. S. Kang, M.-H. Cho, J. H. Seo, J. P. Ahn, K. B. Chung, and J. Y. Song, *Nano Lett.* **13**, 11118 (2013).
5. C. Bera, M. Soulier, C. Navone, G. Roux, J. Simon, S. Volz, and N. Mingo, *J. Appl. Phys.* **108**, 124306 (2010).
6. K. Mahmood, M. Asghar, N. Amin, A. Ali, M.-I. Arshad, M. Ajaz un Nabi, and M.-A. Hasan, *Adv. Eng. Res.* **3**, 117 (2015).
7. A. M. Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, and T. M. Tritt, *Mater. Sci. Eng. R* **97**, 1 (2015).
8. X. F. Zhou, H. Zhang, Q. M. Chen, J. Shang, and P. X. Zhang, *Thin Solid Films* **519**, 3026 (2011).
9. M. Backhaus-Ricoult, J. Rustad, L. Moore, C. Smith, and J. Brown, *Appl. Phys. A* **116**, 433 (2014).
10. K. Mahmood, N. Amin, A. Ali, M.-I. Arshad, M. Ajaz un Nabi, and M. Asghar, *J. Semi* **36**, 12 (2015).
11. M. Asghar, K. Mahmood, and M.-A. Hasan, *Key Eng Mater* **510**, 132 (2012).
12. M. Asghar, K. Mahmood, I. T. Ferguson, M. Yasin Raja, M.-A. Hasan, and Y. H. Xie, *J. Semicond. Sci. Technol.* **28**, 1105019 (2013).
13. K. H. Kim, S. H. Shim, and K. B. Shim, *J. Amer. Ceram. Soc.* **88**, 628 (2005).
14. Y. Fujishiro, M. Miyata, M. Awano, and K. Maeda, *J. Amer. Ceram. Soc.* **87**, 1890 (2004).
15. L. Li, L. Fang, X. J. Zhou, L. Zhao, and S. Jiang, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **173**, 7 (2009).
16. B. Z. Wang, X. Q. Zhang, A.-D. Zang, and I. T. Ferguson, *Act. Phys. S* **112**, 2642 (2015).
17. Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwagana, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **23**, 5674 (2011).
18. F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034302 (2011).
19. G.-C. Yi, C. Wang, and W. H. Park, *Sci. Cond. Sci. Technol.* **4**, S22 (2005).
20. X. Wang, H. He, N. Wang, and L. Miao, *Appl. Surf. Sci.* **276**, 539 (2013).
21. S.-J. Jeon, M. Oh, H. Jeon, S. Hyun, and H.-J. Lee, *Micron Eng.* **88**, 541 (2011).
22. M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
23. F. Sun, C. X. Shan, S. P. Wang, B. H. Li, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, and B. Yao, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3390 (2010).
24. T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bulletin* **31**, 188 (2006).
25. L. M. Wang, C.-Y. Chang, S.-T. Yeh, S. W. Chen, Z. A. Peng, S. C. Bair, D. S. Lee, F. C. Liao, and Y. K. Kuo, *Ceramic Inter.* **38**, 1167 (2012).
26. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).