

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO
С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ Sc₂O₃

Босак¹ Н. А., Чумаков¹ А. Н., Шевченко² А. А., Баран³ Л. В.,
Кароза¹ А. Г., Малютина-Бронская⁴ В. В., Райченко¹ Т. Ф., Сугак¹ М. Г.

¹ИФ НАН Беларуси, Минск; ²БГАТУ, Минск; ³БГУ, Минск;
⁴ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", Минск

Введение

Задачи по созданию сенсоров стимулировали исследования тонких пленок оксида цинка. Применение пленок ZnO в качестве чувствительных слоев микро-наносенсоров обосновано результатами исследований их структурных, электрических, акустических и оптических свойств [1]. Управление физико-химическими свойствами тонких пленок оксида цинка может обеспечиваться путем введения в их состав различных легирующих добавок [1-3].

В настоящей работе исследованы свойства пленок оксида цинка с легирующей добавкой оксида скандия в количестве 0,9 % по массе. Выбор такой легирующей добавки обусловлен высокой чувствительностью соединений редкоземельных элементов (в том числе и Sc₂O₃) к различным внешним воздействиям, а также предполагаемым улучшением пьезоэлектрических свойств тонких пленок оксида цинка [3]. Представлены результаты исследования микроструктуры распыляемых керамических мишеней стехиометрического состава, морфологии полученных тонких пленок ZnO+0,9% Sc₂O₃, их вольт-амперных характеристик, а также спектров пропускания, спектров люминесценции и комбинационного рассеяния света.

Методика получения и исследования тонких пленок

Пленки ZnO с легирующими добавками Sc₂O₃ осаждались методом многоимпульсного высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме. Экспериментальная лазерная установка с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. В качестве источника излучения в установке использован лазер на неодимовом стекле ($\lambda = 1,06$ мкм). Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения импульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала установлен пассивный оптический затвор из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F₂⁻-центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла ~ 85 нс. Вакуумная система установки обеспечивала проведение экспериментов при пониженном давлении до 2,7 Па. При многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на поверхность распыляемой мишени реализовывался режим эффективного эрозионного плазмообразования [4]. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 85$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 10-15$ кГц.

Распыляемые керамические мишени получали методом статического формования на прессе ZD-40 при давлении 500 МПа; спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 в воздушной среде при температуре 1150°C в течение 2 ч.

Структура тонких пленок легированного оксида цинка, полученных на стеклянной и кремниевой подложках КДБ-12 (100), изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO. Использовались бесконтактные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 2,5-10 Н/м, резонансной частотой 115-190 кГц и радиусом закругления

кончика иглы менее 10 нм. Исследование топографии поверхности проводилось методом постоянной силы.

Измерения вольт-амперных характеристик проводилось с использованием лабораторного стенда на основе измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре без освещения и с освещением (светодиод с длиной волны 625 нм). Указанные характеристики регистрировались при изменении напряжения прямого и обратного смещения в диапазоне от – 10 до + 10 В. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре NanoFlex (входная щель монохроматора 100 мкм и объектив с увеличением 100x) в спектральном интервале 50-900 см^{-1} . Время накопления сигнала при записи 1 спектра составляло 60 секунд. В качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния света использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью на образце 2 мВт. Спектры фотolumинесценции (СФЛ) регистрировались на автоматизированном спектрофлуориметре CM 2203 (фирма SOLAR).

Полученные результаты и их обсуждение

Структура тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом скандия, полученных на кремниевых подложках КДБ-12 (100), представлена на рис. 1.1, 1.2. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении пленок на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура пленок. Средний латеральный размер частиц пленок составляет 25-30 нм, при этом на поверхности наблюдаются крупные конгломераты диаметром 150 - 300 нм, но их количество незначительно (рис. 1.1). Средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 25 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 4 нм.

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO с добавкой оксида скандия Sc_2O_3 в ближней ИК-области спектра от 1 до 2,6 мкм достигает значения ~ 3,5%

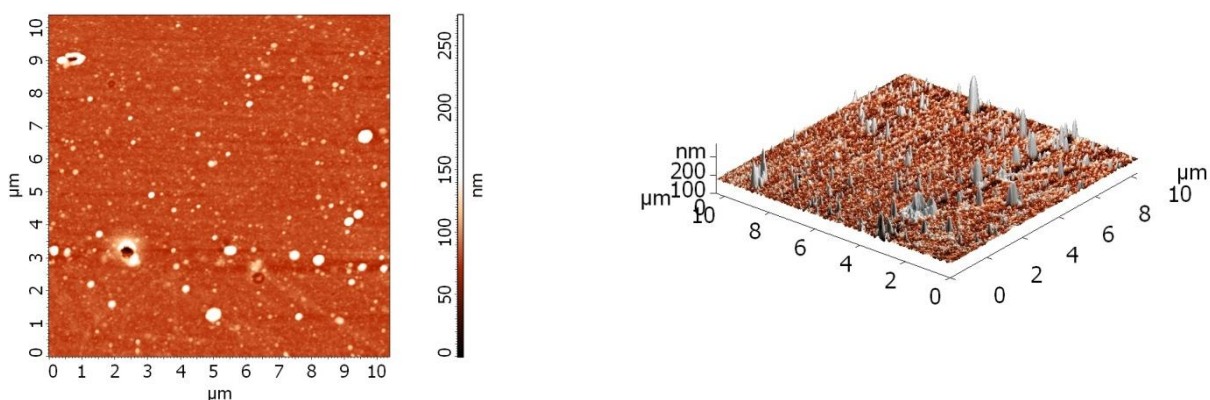


Рисунок 1.1 - Топография поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+0,9% Sc_2O_3 на кремниевой подложке.

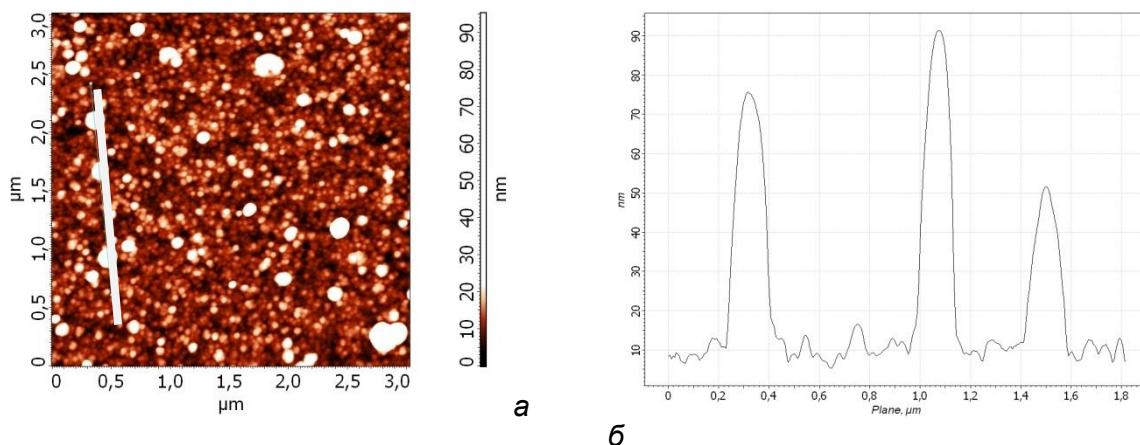


Рисунок 1.2 - Топография поверхности (а) и профиль сечения вдоль выделенной линии (б) лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO+0,9% Sc₂O₃ на кремниевой подложке

(рис. 1.3), а в средней ИК-области спектра от 2,5 до 10 мкм составляет примерно ~ 6% (рис. 1.4). Спектр возбуждения люминесценции образца пленки ZnO+0,9%Sc₂O₃ на кремнии имеет две полосы с максимумами 260 нм и 360 нм. Как видно из рис. 1.5, спектры люминесценции, полученные при возбуждении разными длинами волн, соответствующими этим двум полосам возбуждения, практически не изменяются. Это доказывает тот факт, что за люминесцентные свойства пленки ZnO+0,9%Sc₂O₃ отвечает один центр испускания.

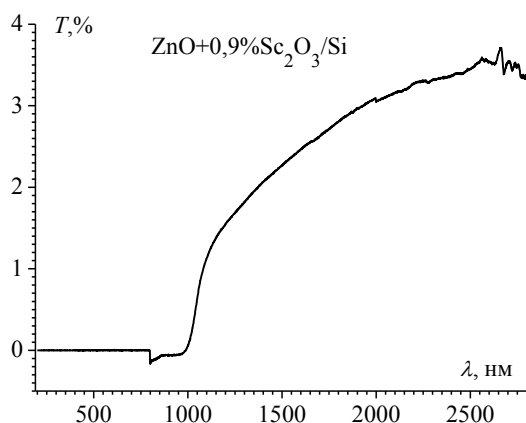


Рисунок 1.3 - Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки ZnO+0,9% Sc₂O₃ на кремниевой подложке

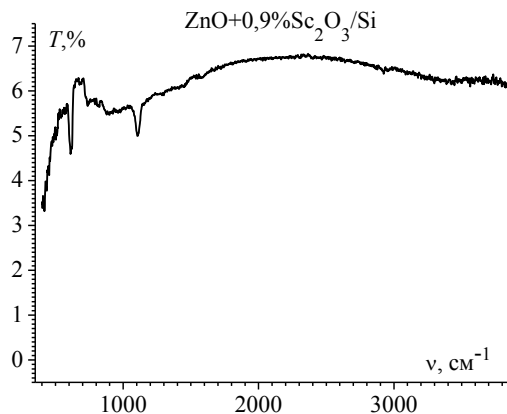


Рисунок 1.4 - Инфракрасный спектр пропускания лазерно-осажденной пленки ZnO+0,9% Sc₂O₃ на кремниевой подложке

Вольт-амперная характеристика структуры ZnO+0,9% Sc₂O₃ на кремниевой подложке представлена на рис.1.6. Темновая ВАХ имеет вид как и для p-n перехода. При освещении проводимость резко увеличивается. При напряжении +1,22 В наблюдается участок с отрицательной дифференциальной проводимостью, причем при повторных экспериментах данный эффект воспроизводился. На ВАХ измеренной при комнатной температуре, при положительном потенциале на электроде к пленке можно выделить три участка, каждый из которых описывается степенной зависимостью тока от напряжения: $I \sim U^m$. Первый омический участок наблюдается при напряжениях до 1,22 В. На втором участке с 1,22 В до 4 В $m = 1,24$ и при напряжении более 4 В $m = 1,26$ (третий участок). На основе анализа ВАХ при положительных напряжениях можно предположить, что проводимость пленок на кремниевой подложке определяется током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками.

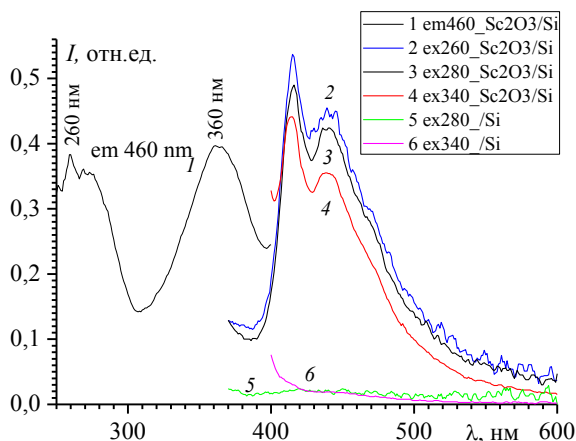


Рисунок 1.5 - Спектры люминесценции образцов пленки $ZnO+0.9\%Sc_2O_3$ на кремнии (2-4) и подложек кремния (5,6) для разных длин волн возбуждения. 1 – спектр возбуждения люминесценции образца пленки $ZnO+0,9\%Sc_2O_3$ на кремнии. Длина волны регистрации – 460 нм

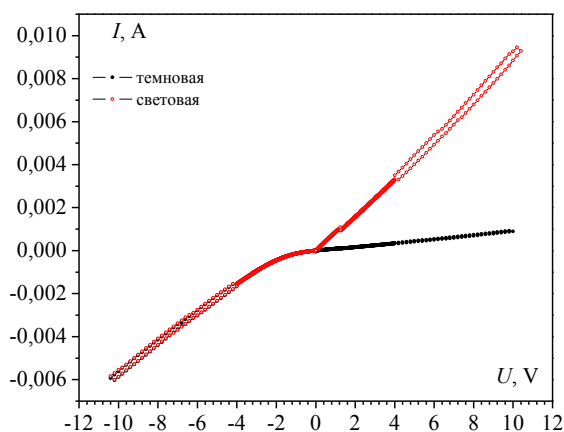


Рисунок 1.6 - Вольт-амперная характеристика структуры $ZnO+0,9\% Sc_2O_3$ на кремниевой подложке

Резкое увеличение фотопроводимости может быть обусловлено этими глубокими состояниями, вызванными как собственными дефектами ZnO, так и строением пленки. При отрицательном напряжении ВАХ имеет экспоненциальную зависимость и фототок отсутствует.

Заключение

Методом импульсного высокочастотного лазерного осаждения из керамических мишеней в вакууме получены тонкие пленки ZnO с легирующими добавками Sc_2O_3 для сенсорных структур. Представлены результаты исследований микроструктуры распыляемых керамических мишеней стехиометрического состава, морфологии получаемых тонких пленок $ZnO+0,9\% Sc_2O_3$, их вольт-амперных характеристик, а также спектров пропускания в видимой, ближней, средней ИК-областях и спектров люминесценции образцов пленки. На основании выполненных исследований дан анализ свойств полученных тонких пленок и механизмов транспорта носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаева, М. Э. Газовые сенсоры на основе оксида цинка (Обзор) / М. Э. Бугаева, В. М. Коваль, В. И. Лазоренко, Г. В. Лашкарев, В. А. Карпина, В.Д.Храновский // Sensors Electronics and Microsystem Technologies. 3/2005. – р.34-42.
2. Колешко, В. М. Получение тонких пленок ZnO с микродобавками соединений РЗЭ при распылении керамических мишеней / В. М. Колешко, А. В. Гулай, А. А. Шевченко, Т. А. Кузнецова, М. А. Андреев // Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. Вып. 34, 2011. – С. 106-111.
3. D.-S. Liu, C.-Y. Wu, C.-S. Sheu, F.-C. Txai, C.H. Li. Jpn. J. Appl. Phys., 45, 531(2006).
4. Минько, Л. Я. Об эффективном режиме эрозийного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии / Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17. – № 11. – С. 1480-1484.