

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO + 0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

А.Н. Чумаков<sup>1</sup>), А.А. Шевченко<sup>2</sup>), Л.В. Баран<sup>3</sup>), А.Г. Кароза<sup>1</sup>),  
В.В. Малютина-Бронская<sup>4</sup>), Т.Ф. Райченко<sup>1</sup>), Н.А. Босак<sup>1</sup>), А.А. Иванов<sup>1</sup>), М.Г. Сугак<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup>)Белорусский государственный аграрный технический университет,  
пр. Независимости 99, 220023 Минск, Беларусь, alexshev56@mail.ru

<sup>3</sup>)Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, baran@bsu.by

<sup>4</sup>)ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, v\_malyutina@rambler.ru

Проведены исследования тонких пленок, осажденных в вакууме ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.) на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном ( $f \sim 10-15$  кГц) лазерном воздействии на керамику из оксида цинка, легированную оксидом скандия. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания, спектры люминесценции и комбинационного рассеяния, представлены результаты исследования их электрофизических характеристик.

**Ключевые слова:** высокочастотное лазерное воздействие; пассивный затвор; структура тонких пленок; спектры пропускания и люминесценции; электрофизические характеристики.

## OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS ZnO + 0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A.N. Chumakov<sup>1</sup>), A.A. Shevchenok<sup>2</sup>), L.V. Baran<sup>3</sup>), A.G. Karoza<sup>1</sup>),  
V.V. Malutina-Bronskaya<sup>4</sup>), T.F. Raichenok<sup>1</sup>), N.A. Bosak<sup>1</sup>), A.A. Ivanov<sup>1</sup>) M.G. Sugak<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup>)Belarusian State Agrarian Technical University,  
99 Nezavisimosti Ave., 220023 Minsk, Belarus, alexshev56@mail.ru

<sup>3</sup>)Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, baran@bsu.by

<sup>4</sup>)GNPO Optika, Optoelektronika i Lazernaya Tehnika,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, v\_malyutina@rambler.ru

Investigations were made of thin films deposited in vacuum ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  Torr) on a silicon substrate with a multipulse high-frequency ( $f \sim 10 - 15$  kHz) laser effect on scandium oxide-doped zinc oxide ceramics. A study of the morphology of the films obtained using atomic force microscopy revealed the characteristics of the transmission spectra, the luminescence spectra and Raman scattering spectra, and presented the results of the study of their electrophysical characteristics.

**Keywords:** high-frequency laser effect; passive shutter; the structure of thin films; transmission and luminescence spectra; electrophysical characteristics.

### Введение

Задачи по созданию сенсоров стимулировали исследования тонких пленок оксида цинка. Применение пленок ZnO в качестве чувствительных слоев микро- и 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 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, их вольт-фарадных характеристик, а также спектров пропускания, спектров люминесценции и комбинационного рассеяния света.

### Методика эксперимента

Для исследования особенностей высокочастотного многоимпульсного лазерного воздействия на металлы и композиционные материалы при атмосферном, пониженном и повышенном давлении окружающего их воздуха создана экспериментальная установка на основе промышленного лазера ГОС – 1001 2. Использование полусферического резонатора с выносными зеркалами (глухое зеркало 1 с радиусом кривизны 2.5 м, а полупрозрачное 3 – плоское с коэффициентом отражения  $R \approx 37$  %

на длине волны излучения лазера  $\lambda = 1.064$  мкм) обеспечивало получение квазинепрерывных лазерных импульсов, либо серии повторяющихся лазерных импульсов с длительностью  $\sim 1$  мкс в зависимости от юстировки резонатора. Однако получить режим регулярных импульсов лазерного излучения длительностью  $\sim 85$  нс на полувысоте с управляемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц удалось лишь при использовании крупногабаритного пассивного затвора из радиационно-облученного фторида лития с  $F_2^-$ -центрами окраски 1.

Схема экспериментальной лазерной установки и диагностического комплекса приведена на рис. 1. Для инициирования приповерхностной плазмы лазерное излучение фокусировалось линзой 9 с фокусным расстоянием  $f = 62$  мм на поверхность облучаемых материалов 14 в относительно однородное пятно диаметром 2 мм. Измерение энергии и регистрация формы импульсов воздействующего ЛИ осуществлялись с помощью измерителя энергии ИМО-2Н 26 и фотоприемников на основе фотоэлементов ФК-19 16, 18, 20, 25 и фотодиодов ФД-10Г 27, сигналы с которых подавались на запоминающие осциллографы С8-14 и С8-13 28. Плотность мощности ЛИ на поверхности мишени изменялась с помощью нейтральных светофильтров 5 в диапазоне  $10^5 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

Динамика формирования лазерных плазменных факелов, образуемых периодическими плазменными сгустками, изучалась высокоскоростными фотографическими и спектроскопическими методами с использованием камеры СФР 19, дифракционного либо призмного спектрографа и высокоскоростного киноспектрографа 11. Установка была снабжена фотоприемной и регистрирующей аппаратурой (16, 18, 28), обеспечивающей регистрацию отраженного ЛИ в обратном направлении и под углом  $35^\circ$ , что позволяло фиксировать поведение отраженного ЛИ в процессе его воздействия на облучаемые материалы с использованием традиционных методов. Для измерения электрических потенциалов на облучаемых мишенях использовался электрический зонд, согласованный с электронным осциллографом. Для проведения экспериментов в широком диапазоне давлений воздуха установка оснащена вакуумной камерой 12 с устройством для откачки воздуха до  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., а также камерой высокого давления до 10 бар с необходимой газораспределительной и измерительной аппаратурой. Обе камеры были снабжены оптическими окнами для ввода воздействующего ЛИ и вывода оптического излучения, используемого в диагностических целях.

При многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на поверхность распыляемой мишени реализовывался режим эффективного эрозивного плазмообразования [4]. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок ZnO с легирующими добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 85$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 10-15$  кГц.

Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения им-

пульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала установлен пассивный оптический затвор из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с  $F_2^-$ -центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора (рис. 2).

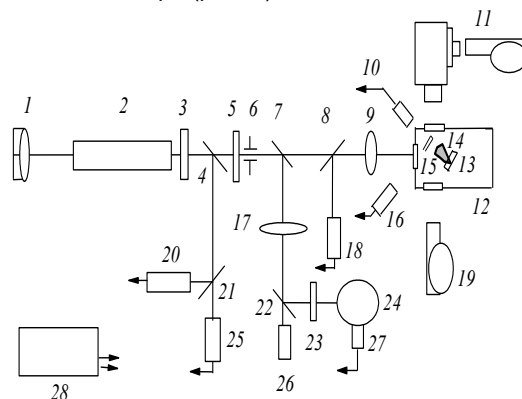


Рис. 1. Схема лазерной установки: 1 – пассивный затвор с LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> – центрами окраски, совмещенный с глухим зеркалом; 2 – активный элемент на неодимовом стекле; 3 – выходное зеркало; 4, 7, 8, 21, 22 – светоделители; 5, 23 – светофильтры; 6 – диафрагма; 9, 17 – фокусирующие линзы; 10 – фотодиод ФД-21КП; 11 – киноспектрограф; 12 – вакуумная камера; 13 – мишень; 14 – плазменный факел; 15 – кремниевая подложка; 16, 18, 20, 25 – фотоприемники ФК-19; 19 – фоторегистратор; 24 – интегрирующая сфера; 26 – измеритель энергии ИМО-2Н; 27 – фотодиод ФД-10Г; 28 – блок осциллографов

Fig. 1. Laser circuit: 1 - passive shutter with LiF: F<sub>2</sub><sup>-</sup> - color centers, combined with a blind mirror; 2 - active element on neodymium glass; 3 - output mirror; 4, 7, 8, 21, 22 - beam splitters; 5, 23 - light filters; 6 - aperture; 9, 17 - focusing lenses; 10 - photo diode FD-21KP; 11 - spectrograph; 12 - vacuum chamber; 13 - target; 14 - plasma torch; 15 - silicon substrate; 16, 18, 20, 25 - FK-19 photodetectors; 19 - photo recorder; 24 - integrating sphere; 26 - IMO-2C energy meter; 27 - photodiode PD-10G; 28 - oscilloscopes block

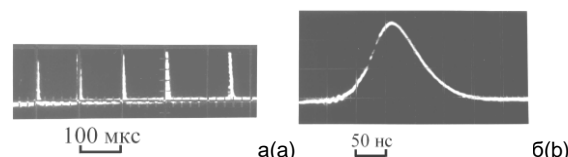


Рис. 2. Серия импульсов, генерируемая лазером с пассивным затвором (а). Форма отдельного лазерного импульса (б)

Fig. 2. A series of pulses generated by a laser with a passive shutter (a). The shape of a separate laser pulse (b)

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 ради-

усом 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 Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне  $400-4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Спектры фотolumинесценции (СФЛ) регистрировались на автоматизированном спектрофлуориметре CM 2203 (фирма SOLAR).

### Результаты и их обсуждение

Структура тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом скандия, полученных на кремниевых подложках КДБ-12 (100), представлена на рис. 3, 4. 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. 3). Средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 25 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 4 нм (рис. 4).

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO с добавкой оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в ближней ИК-области спектра от 1 до 2.6 мкм достигает значения  $\sim 3.5\%$  (рис. 5, а), а в средней ИК-области спектра от 2.5 до 10 мкм составляет примерно  $\sim 6\%$  (рис. 5, б).

Спектр возбуждения люминесценции образца пленки  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  на кремнии имеет две полосы с максимумами 260 нм и 360 нм (рис. 6).

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  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  отвечает один центр испускания. Вольт-амперная характеристика структуры  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке представлена на рис. 7. 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 напряже-

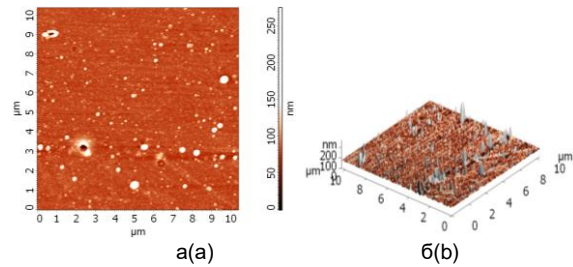


Рис. 3. Топография поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке

Fig. 3. Topography of the surface of a laser-deposited thin film  $\text{ZnO} + 0.9\% \text{Sc}_2\text{O}_3$  on a silicon substrate

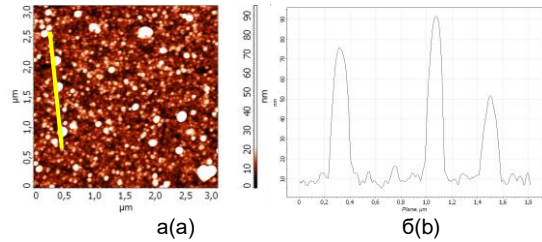


Рис. 4. Топография поверхности (а) и профиль сечения вдоль выделенной линии (б) лазерно-осажденной тонкой пленки  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке

Fig. 4. Surface topography (a) and cross section profile along the selected line (b) of a laser-deposited thin  $\text{ZnO} + 0.9\% \text{Sc}_2\text{O}_3$  film on a silicon substrate

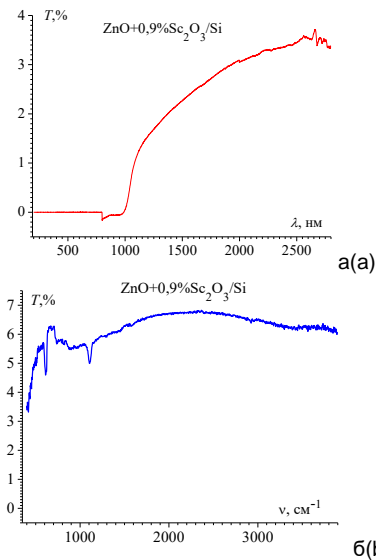


Рис. 5. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки  $\text{ZnO}+0.9\%\text{Sc}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), средней ИК-области (б)

Fig. 5. Transmission spectrum of a laser-deposited  $\text{ZnO} + 0.9\% \text{Sc}_2\text{O}_3$  film on a silicon substrate in the visible and near-IR region (a), middle IR region (b)

нии 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 оксида с глубокими ловушками.

Вольт-фарадные характеристики были измерены при двух частотах 50 кГц и 1 МГц (рис. 8). Высокочастотная (ВЧ) характеристика при 1 МГц имеет вид характерный для МОП-структуры на подложке

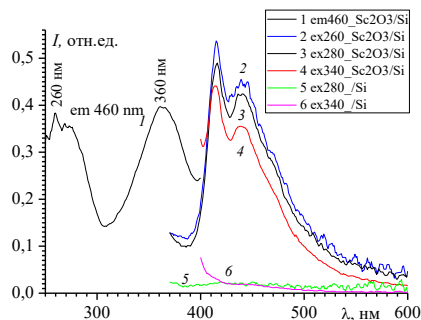


Рис. 6. Спектры люминесценции образцов пленки ZnO+0.9%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кремнии (2-4) и подложке кремния (5, 6) для разных длин волн возбуждения. 1 – спектр возбуждения люминесценции образца пленки на кремнии. Длина волны регистрации – 460 нм

Fig. 6. Luminescence spectra of ZnO + 0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film samples on silicon (2-4) and silicon substrates (5, 6) for different excitation wavelengths. 1 – luminescence excitation spectrum of a film sample on silicon. Registration wavelength - 460 nm

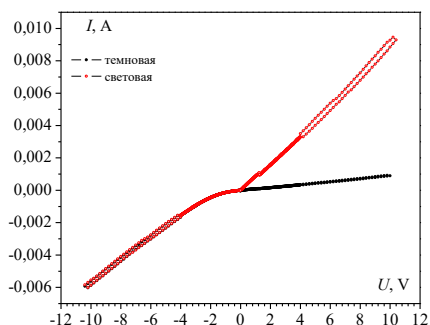


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика структуры ZnO+0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кремниевой подложке

Fig. 7. Volt-ampere characteristic of the ZnO + 0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure on a silicon substrate

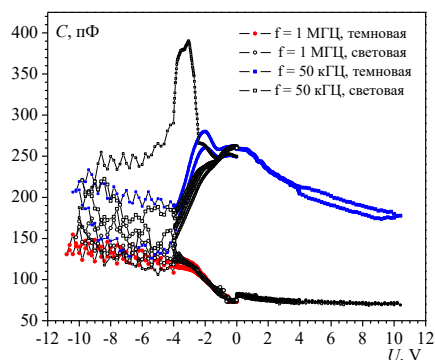


Рис. 8. Вольт-фарадная характеристика структуры ZnO+0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кремниевой подложке

Fig. 8. Voltage-farad characteristic of the ZnO + 0.9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure on a silicon substrate

кремния p-типа проводимости. Емкость окисла определяется полочкой при отрицательных напряжениях. Низкочастотная (НЧ) измеренная на 50 кГц ВФХ отличается от классического вида ВФХ МОП-структур. В области модуляции емкости при низкой частоте емкость начинает резко расти из-за того, что энергетические зоны изгибаются вниз, на границе раздела собираются носители заряда и может происходить, эффективный динамический обмен зарядом между подложкой и наноструктурированной пленкой. Обмен зарядом в течение периода

измерений как бы уменьшает эффективную толщину пленки, что выражается в увеличении дифференциальной емкости структуры. Толщина окисла порядка десятка нм, следовательно, возможен стимулированный электрическим полем туннельный переход через окисел, а так как на границе раздела присутствуют различные разрешенные состояния, то возможны переходы на эти уровни. Как видно из рис.8 при отрицательных напряжениях наблюдается небольшой фотоэффект, обусловленный быстрыми поверхностными состояниями в окисле.

## Заключение

Представлены результаты исследований морфологии получаемых тонких пленок ZnO+0,9% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, их вольт-фарадных 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.

## Библиографические ссылки

1. Бугаева М.Э., Коваль В.М., Лазоренко В.И., Лашкарев Г.В., Карпина В.А., Храновский В.Д. Газовые сенсоры на основе оксида цинка. *Сенсорная электроника и микросистемные технологии* 2005; (3): 34-42.
2. Колешко В.М., Гулай А.В., Шевченко А.А., Кузнецова Т.А., Андреев М.А. Получение тонких пленок ZnO с микродобавками соединений РЗЭ при распылении керамических мишеней. *Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов* 2011; 34: 106-111.
3. Liu D.-S., Wu C.-Y., Sheu C.-S., Txai F.-C., Li C.H. The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications. *Japan. J. Appl. Phys.* 2006; 45(4B): 3531-3536.
4. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. Об эффективном режиме эрозивного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии. // *Квантовая электроника* 1990; 17(11): 1480-1484.

## References

1. Bugaeva M.E., Koval' V.M., Lazorenko V.I., Lashkarev G.V., Karpina V.A., Khranovskiy V.D. Gazovye sensory na osnove oksida tsinka [Gas sensors based on zinc oxide] *Sensornaya elektronika i mikrosistemnye tekhnologii*. 2005; 3: 34-42. (In Russian).
2. Koleshko V.M., Gulay A.V., Shevchenok A.A., Kuznetsova T.A., Andreev M.A. Poluchenie tonkikh plenok ZnO s mikroodobavkami soedineniy RZE pri raspylenii keramicheskikh misheney [Production of thin films base of ZnO with additives rare earth elements by sputtering ceramic targets] *Poroshkovaya metallurgiya. Respublikanskiy mezhdomstvennyy sbornik nauchnykh trudov*. 2011; 34: 106-111. (In Russian).
3. Liu D.-S., Wu C.-Y., Sheu C.-S., Txai F.-C., Li C.H. The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications. *Japan. J. Appl. Phys.* 2006; 45(4B): 3531-3536.
4. Min'ko L.Ya., Chumakov A.N., Bosak N.A. Ob effektivnom rezhime erozionnogo pripoverkhnostnogo plazmoobrazovaniya v vozdukh pri impul'sno-periodicheskom lazernom vozdeystvii. [On the effective conditions of erosion surface plasma formation in air upon exposure to the repetitively pulsed laser radiation] *Kvantovaya elektronika* 1990; 17(11): 1480-1484. (In Russian).