

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Н.А. Босак^{1*}, А.Н. Чумаков¹, А.А. Шевченок², Л.В. Баран³,
А.Г. Кароза¹, В.В. Малютина-Бронская⁴, А.А. Иванов¹

УДК 621.373.826:533.9; УДК 537.9

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

²⁾Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, *alexshev56@mail.ru*

³⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, *baran@bsu.by*

⁴⁾ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, *malyutina@oelt.basnet.by*

(Поступила ноября 2020)

Методом высокочастотного импульсно-периодического $f \sim 10-15$ кГц лазерного воздействия с длиной волны $\lambda = 1,064$ мкм и плотностью мощности $q = 150$ МВт/см² на керамику из оксида цинка, легированную оксидом марганца, при давлении в вакуумной камере $p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой подложке. Изучена морфология поверхности и элементный состав полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микронализа. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней и средней ИК-области. Проведен анализ электрофизических свойств гетероструктуры $ZnO+2\%MnO_2/Si$.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, легированный марганцем оксид цинка, структура тонких пленок; спектры пропускания и отражения, фазовый контраст, электрофизические характеристики.

Keywords: high-frequency laser irradiation; manganese doped zinc oxide, the structure of thin films; transmission and reflection spectra, phase contrast, electrophysical characteristics.

Введение. Тонкие прозрачные проводящие оксидные пленки успешно применяются в различных областях науки и техники [1,2]. Оксид цинка – широкозонный полупроводник, обладающий уникальными электрофизическими и оптическими свойствами [3-5]. Для получения таких пленок используется вакуумное осаждение: термическое, электроннолучевое, ионно-плазменное, магнетронное, импульсно-лазерное, химическое парофазное [6-9]. Импульсное лазерное осаждение тонких пленок оксидов имеет определенные преимущества [10]. В данной работе представлены результаты исследования тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца, осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [11]. Оксид марганца используется при получении кристаллов с ферромагнитными, ферроэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [12]. Легирование оксида цинка соединением MnO_2 повышает чувствительность и селективность тонкопленочных газовых сенсоров. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-области, исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики.

Экспериментальная установка и методы исследований. Пленки ZnO с легирующими добавками MnO_2 осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме ($p = 2,2$ Па). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1,06$ мкм) 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. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 150$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 8-12$ кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использовались бесконтактные кремниевые кантилеверы вискера типа с коэффициентом жесткости 2.5-10 Н/м, резонансной частотой 115-

190 кГц и радиусом кривизны кончика иглы 1-3 нм. ACM-исследования проводились в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы [13].

Структура образцов исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. Регистрировался сигнал отраженных и вторичных электронов одновременно. Исследования проводились при нормальном падении пучка на поверхность образца. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ. Для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава использовался метод рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проводились с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (Великобритания), который характеризуется расширенным диапазоном регистрируемых элементов (от бериллия до плутония) и высокой точностью определения концентрации легких элементов в соответствии с ISO 15632:2002, а также высоким разрешением по энергиям (разрешение по $Mn K_{\alpha}$ не хуже 125 эВ). Для исследования распределения анализируемых элементов вдоль поверхности образца осуществлялось сканирование электронным лучом вдоль заданной линии.

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 cm^{-1} . Измерения ВАХ проводились на источнике-измерителе Keithley серии 2450. Распыляемые керамические мишени получали прессованием при давлении 500 МПа, спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи в воздушной среде при температуре 1350°C в течение 2 ч. Относительная плотность образцов составляла 95 % от теоретической. Микроструктура исходной мишени представлена на рис. 1.

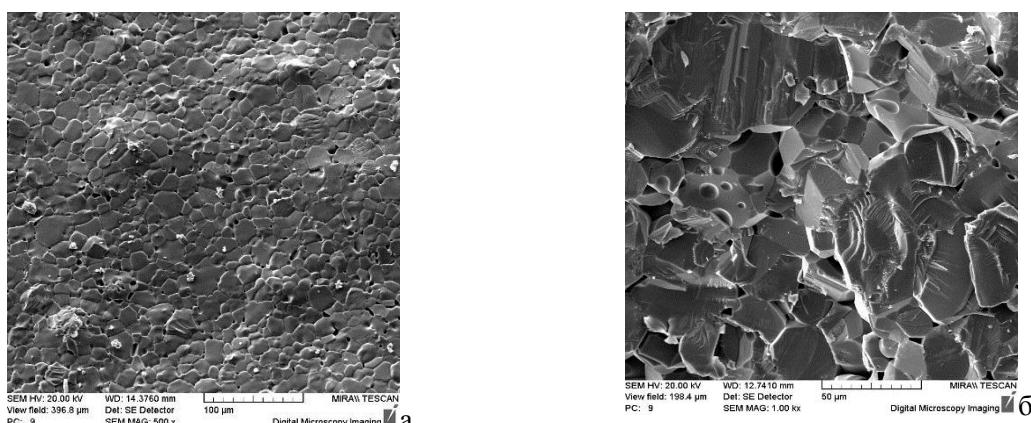


Рис. 1. Микроструктура поверхности (а) и излом (б) образца $ZnO + 2\% MnO_2$ при

разных увеличениях

Результаты и их обсуждение. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца, на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура (рис. 2). Основные параметры шероховатости поверхности пленок определялись при сканировании области размером 20x20 мкм в пяти разных точках образца. В результате исследования получено, что средняя высота рельефа поверхности пленок составляет 72 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 12,1 нм. На поверхности пленок наблюдаются отдельные крупные частицы высотой 100-350 нм и латеральным размером 200-500 нм (рис. 3, б, в). Их средняя плотность не превышает значения 1 частица на 10 мкм². Латеральный размер структурных элементов самой пленки составляет 25-30 нм (рис. 2, в).

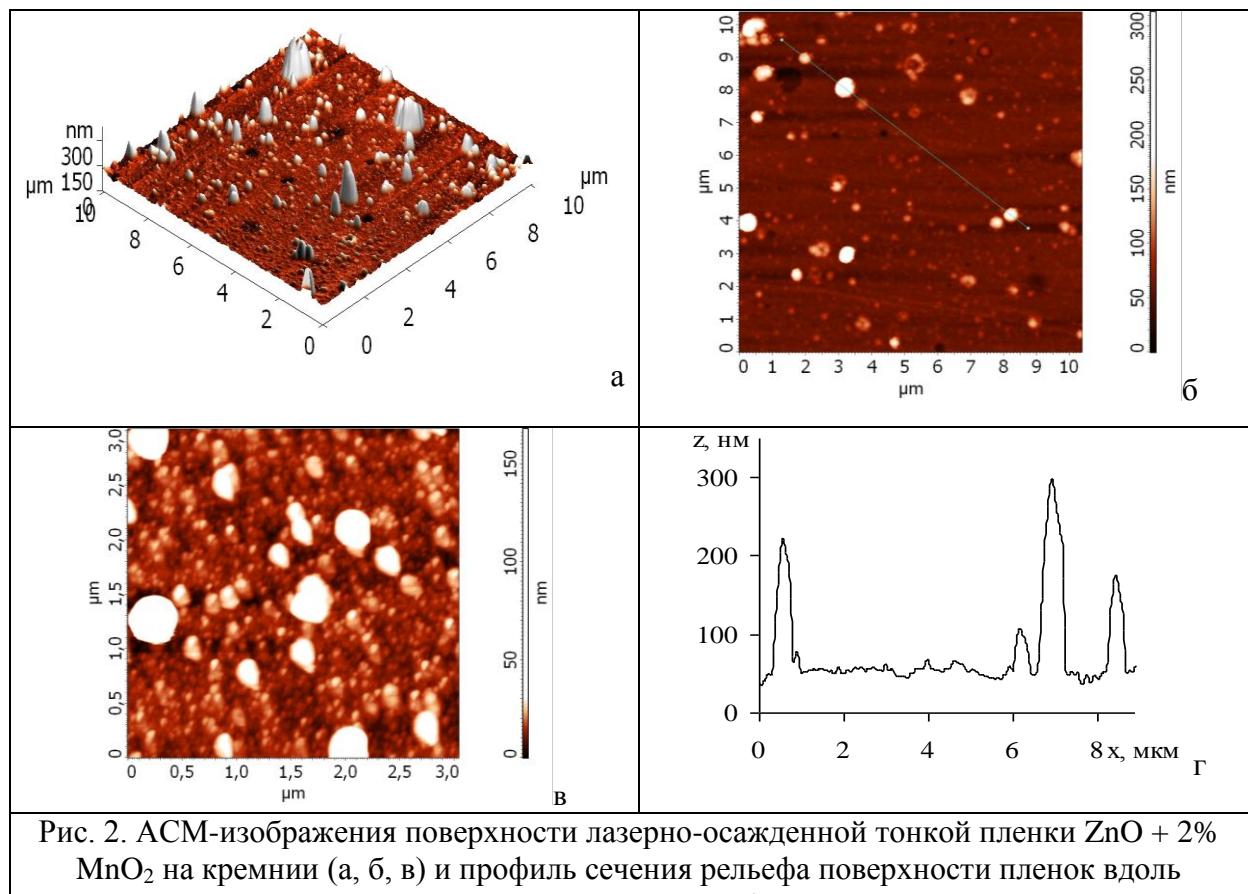


Рис. 2. ACM-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO + 2% MnO₂ на кремни (а, б, в) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (г)

На рис. 3 показана структура пленок при разных увеличениях, полученная методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Результаты исследования структуры методом РЭМ коррелируют с результатами, полученными методом ACM: пленка характеризуется нанокристаллическим строением и на поверхности

наблюдаются отдельные крупные частицы. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что легирующая добавка MnO_2 равномерно распределена в пленке ZnO : при сканировании электронным лучом вдоль линии выявлено наличие марганца и кислорода как в частицах, так и в областях между частицами (рис. 3 в). Таким образом, метод лазерного осаждения позволяет получать нанокристаллические пленки $\text{ZnO}+2\% \text{ MnO}_2$ однородного состава.

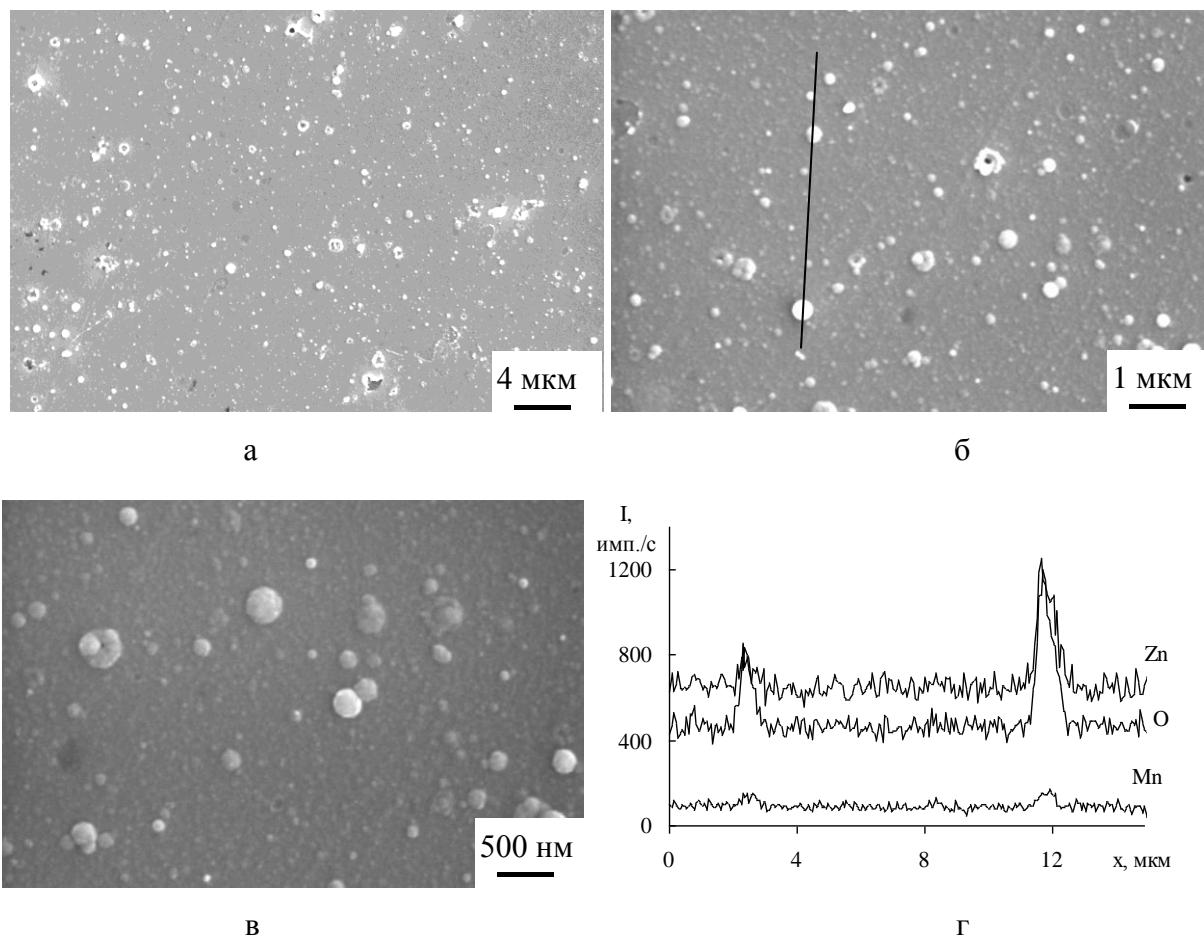
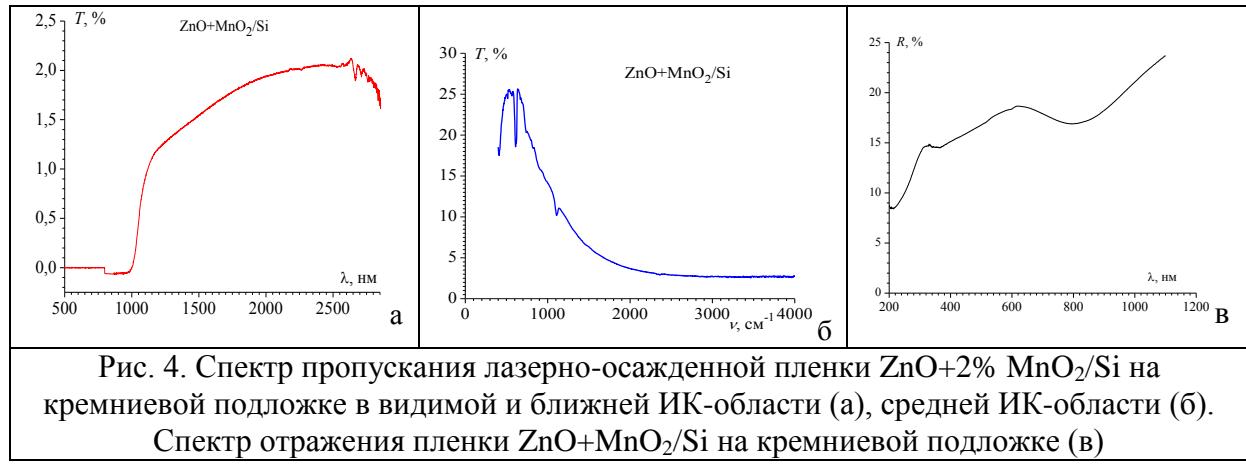
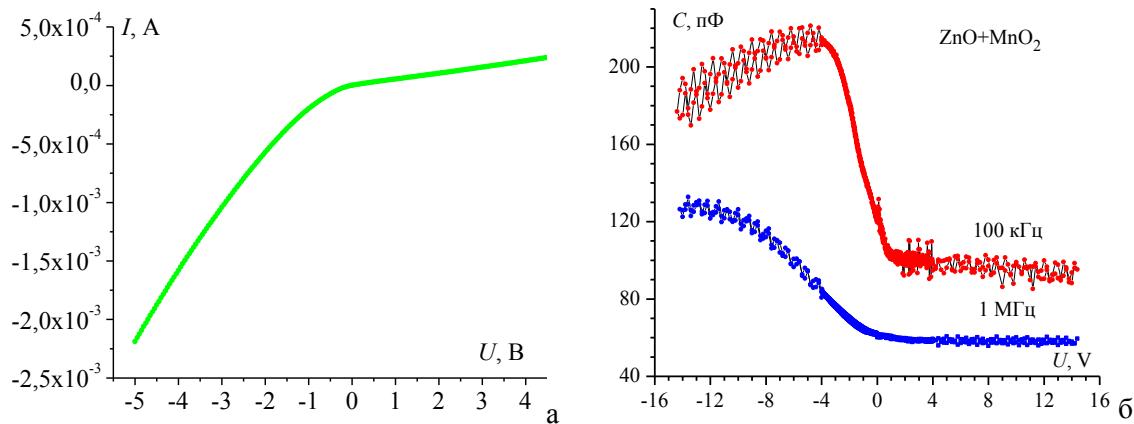


Рис. 3. Структура пленки $\text{ZnO}+2\% \text{ MnO}_2$ при разных увеличениях (а, б, в) и распределение интенсивности характеристического излучения элементов (г) при сканировании электронным лучом вдоль заданной линии

Пропускание лазерно-осажденной пленки $\text{ZnO}+2\% \text{ MnO}_2/\text{Si}$ в ближней ИК-области спектра от 2,2 до 2,6 мкм достигает значения $\sim 2\%$ (рис. 4, а), а в средней ИК-области спектра от 488 cm^{-1} до 661 cm^{-1} составляет примерно $T \sim 25\%$ с уменьшением пропускания до $T = 18,6\%$ на 611 cm^{-1} (рис. 4, б). Спектр отражения пленки $\text{ZnO}+\text{MnO}_2/\text{Si}$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области приведен на рис. 4, в.



На рис. 5, а представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) пленки ZnO+2% MnO₂ с признаками гетероструктуры. ВАХ имеет вид, характерный для обращенного диода, данная структура обладает выпрямляющим эффектом: пропускное (проводящее) направление у них соответствует обратному включению, а запирающее (непроводящее) – прямому включению.



На прямой ветке ВАХ можно выделить два участка, каждый из которых описывается степенной зависимостью тока от напряжения: $I \sim U^m$. Первый участок наблюдается при напряжениях до 1,6 В где $m = 0,87$; на втором участке m порядка 1, то есть наблюдается проводимость близкая к омической [14]. ВФХ имеют вид характерный для МОП-структуры на подложке кремния р-типа проводимости. Емкость окисла определяется полочкой при отрицательных напряжениях. Как видно, с ростом частоты величина емкости уменьшается, и на низких частотах емкость при отрицательных напряжениях не выходит в режим насыщения [15]. Электрические характеристики системы ZnO+2% MnO₂/Si определяются электронными уровнями захвата - ловушками на границе

раздела и в пленке окисла. Электроны, захваченные на эти ловушки, не успевают перезаряжаться с ростом частоты, и поэтому общая емкость системы падает [3]. ВФХ (рис. 5, б) имеют вид, характерный для МОП- структуры на подложке кремния р-типа проводимости. Емкость окисла определяется полочкой при отрицательных напряжениях. Как видно, с ростом частоты величина емкости уменьшается, и на низких частотах емкость при отрицательных напряжениях не выходит в режим насыщения. Это может быть так же объяснено тем, что сформированная пленка имеет электронные уровни захвата / ловушки, электроны, захваченные на эти ловушки, создают объёмный заряд, влияющий на емкостную характеристику.

Так же были проведены измерения ВАХ с использованием мультиспектрального лазерного источника излучения с набором девяти длин волн в диапазоне от 405 нм до 1064 нм (405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980, 1064 нм) и калиброванной мощностью излучения 2 мВт (рис. 6, а). Максимальная фоточувствительность системы $ZnO+2\% MnO_2/Si$ наблюдалась при напряжении смещения +2 В на длине волны 905 нм. По полученным данным была построена спектральная чувствительность исследуемого образца при напряжении смещения +2 В (в этой области напряжений наблюдалась большая фоточувствительность), следует отметить, что максимальное значение фоточувствительности достигает 30,41 мА/Вт при длине волны 905 нм. Можно сделать заключение, что в процессе напыления была сформирована гетероструктура $Si/ZnOMnO$ оксидным слоем, обладающим электронными уровнями захвата / ловушками, которые влияют на электрофизические характеристики. Данные пленки фоточувствительны и максимум фоточувствительности получен 30,41 мА/Вт при длине волны 905 нм (рис. 6, б).

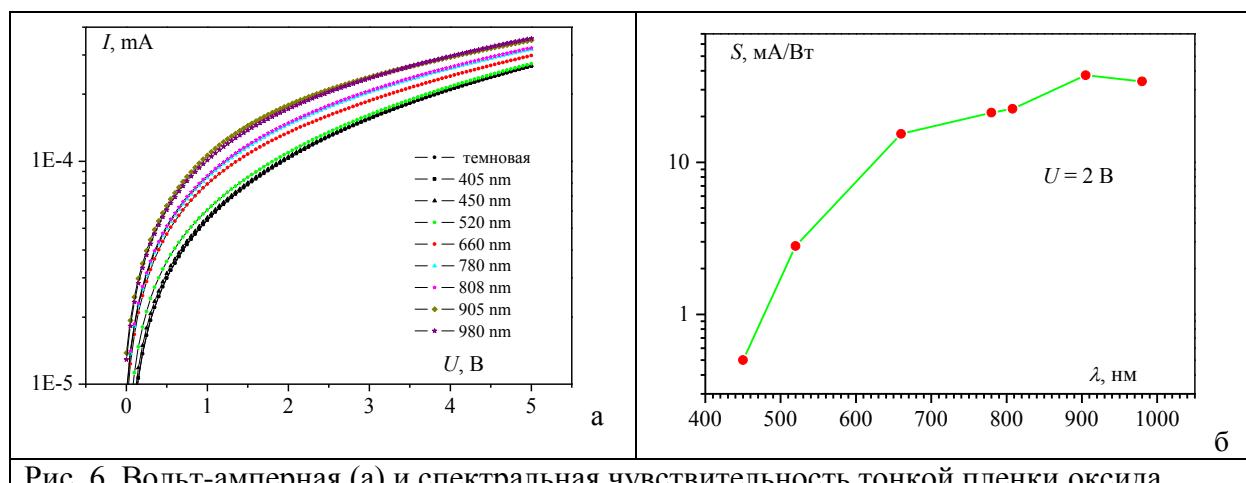


Рис. 6. Вольт-амперная (а) и спектральная чувствительность тонкой пленки оксида цинка, легированного оксидом марганца, на кремнии

Заключение. Полученные тонкие пленки оксида цинка, легированные оксидом марганца, однородного состава характеризуются нанокристаллической структурой с латеральным размером структурных элементов 25-30 нм, и средней арифметической шероховатостью поверхности 12,1 нм. Наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 350 нм. Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO+2% MnO₂/Si в ближней ИК-области спектра от 2,2 до 2,6 мкм достигает значения ~ 2%, а в средней ИК-области спектра от 488 см⁻¹ до 661 см⁻¹ составляет примерно ~ 25%. В процессе напыления была сформирована фоточувствительная гетероструктура ZnO+MnO₂/Si, электрические свойства которой определяются электронными уровнями захвата – ловушками на границе раздела и в пленке окисла.

Список литературы

- [1] **X. Yu, T. J. Marks, A. Facchetti.** Nature Materials. Review, **15**, (2016) 383—396
- [2] **Т. В. Семикина, В. Н. Комашенко, Л. Н. Шмырева.** Электроника и связь, № 3 (2010) 20—28
- [3] **C. Wöll.** Prog. Surf. Sci., **82** (2007) 55—120
- [4] **A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen.** Prog. Quant. Electron., **34** (2010) 191—259
- [5] **N. Qin, Q. H. Xiang, Zhao, J. Zhang, J. Xu.** Cryst. Eng. Comm., **16**, (2014) 7062—7073
- [6] **В. Н. Зима, А. Г. Козлов, Т. Н. Танская.** Вест. Омского ун-та, № 2 (2013) 75—79
- [7] **Н. П. Клочко, Ю. А. Мягченко, Е. Е. Мельничук и др.** // ФТП, **47**, вып. 8 (2013) 1129—1136
- [8] **N. Tarasenka, A. Butsen, V. Pankov, T. Velusamy, D. Mariotti, N. Tarasenko.** Nano-Structures & Nano-Objects, **12** (2017) 210—219
- [9] **Т.В. Семикина.** Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, вып. 51 (2016) 150—157
- [10] **А. Н. Чумаков, А. В. Гуляй, А. А. Шевчёнок, Т. Ф. Райченок, А. Г. Кароза, А. С. Мацукович, Н. А. Босак, В. А. Гуляй.** Электроника-инфо, № 2 (2016) 32—37
- [11] **Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак.** Квант. электрон., **17**, № 11 (1990) 1480—1484
- [12] **Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Гёргинг, Б. Барецки, П. Б. Страумал.** Письма в ЖЭТФ, **97**, № 11, вып.6 (2013) 415—426
- [13] **В.Л. Миронов.** Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

[14] **В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова.** Доклады БГУИР, № 6 (2011) 39—43

[15] **P. Popielarski, W. Bala, K. Paprocki.** Solid State Phenomena, **200** (2013) 27—32