

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

Н. А. Босак^{1*}, А. Н. Чумаков¹, А. А. Шевченко², Л. В. Баран³,
А. Г. Кароза¹, В. В. Малютина-Бронская⁴, А. А. Иванов¹

УДК 621.373.826:539.216.2

¹ Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

² Белорусский национальный технический университет,

220013, Минск, Беларусь; e-mail: alexshev56@mail.ru

³ Белорусский государственный университет,

220030, Минск, Беларусь; e-mail: baran@bsu.by

⁴ ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,

220072, Минск, Беларусь; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

(Поступила 14 января 2021)

Методом высокочастотного импульсно-периодического $f \sim 10\text{--}15$ кГц лазерного воздействия с длиной волны $\lambda = 1.064$ мкм и плотностью мощности $q = 150$ МВт/см² на керамику из оксида цинка, легированного оксидом марганцем, получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой подложке при давлении в вакуумной камере $p = 2.7$ Па. Изучены морфология поверхности и элементный состав полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней и средней ИК-областях. Проведен анализ электрофизических свойств гетероструктуры ZnO+2% MnO₂/Si.

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

By the method of high-frequency repetitively pulsed $f \sim 10\text{--}15$ kHz laser action with a wavelength $\lambda = 1.064$ μm and a power density $q = 150$ MW/cm² on zinc oxide ceramics doped with manganese oxide at a pressure in the vacuum chamber $p = 2.7$ Pa there were obtained nanostructured thin films on a silicon substrate. The surface morphology and the elemental composition of the obtained films were studied using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis. The features of the transmission spectra in visible, near and middle IR regions are revealed. The analysis of the electrophysical properties of the ZnO+2% MnO₂/Si heterostructure was carried out.

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

OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF DOPED WITH MANGANESE THIN ZINC OXIDE FILMS OBTAINED BY LASER DEPOSITION METHOD

N. A. Bosak^{1*}, A. N. Chumakov¹, A. A. Shevchenok², L. V. Baran³, A. G. Karoza¹, V. V. Malutina-Bronskaya⁴, A. A. Ivanov¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ² Belarusian National Technical University, Minsk, 220013, Belarus; e-mail: alexshev56@mail.ru; ³ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: baran@bsu.by; ⁴ SSPA "Optics, Optoelectronics and Laser Technology", Minsk, 220072, Belarus; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by)

Введение. Тонкие прозрачные металлооксидные пленки успешно применяются в различных областях науки и техники [1, 2]. Широкое распространение получил оксид цинка — широкозонный полупроводник, обладающий уникальными электрофизическими и оптическими свойствами. Тонкие пленки ZnO находят широкое применение в разных фотоэлектрических приборах благодаря их высокой прозрачности в видимой области спектра и электрическим свойствам, которые изменяются в широких пределах в зависимости от технологических условий получения и легирующей примеси [3—5]. Для получения таких пленок используется вакуумное осаждение: термическое, электронно-лучевое, ионно-плазменное, магнетронное, импульсно-лазерное, химическое парофазное [6—9]. Импульсное лазерное осаждение тонких пленок оксидов имеет определенные преимущества по скорости осаждения [10]. Легирование пленок ZnO оксидами разных металлов (в том числе MnO_2) позволяет изменять оптические свойства и ширину запрещенной зоны тонких пленок, что актуально для применения в фотоэлектрических приборах.

В настоящей работе исследованы легированные оксидом марганца тонкие пленки оксида цинка, осажденные в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [11]. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена морфология тонких пленок, а также особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-областях, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

Экспериментальная установка и методы исследований. Пленки ZnO с легирующими добавками MnO_2 осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме ($p = 2.7$ Па). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1.064$ мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержит 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 $\tau \sim 85$ нс. Осаждение микроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 150$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 8\text{—}12$ кГц.

Морфология поверхности образцов исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме АСМ. Использованы бесконтактные кремниевые кантилеверы висцерного типа с коэффициентом жесткости 2.5—10 Н/м, резонансной частотой 115—190 кГц и радиусом кривизны кончика иглы 1—3 нм. АСМ-исследования проведены в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы [13].

Структура образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) при нормальном падении пучка на поверхность образца. Зарегистрирован сигнал отраженных и вторичных электронов одновременно при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава использован метод рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проведены с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (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 MnK_α не хуже 125 эВ). Для изучения распределения элементов вдоль поверхности образца осуществлялось сканирование электронным лучом вдоль заданной линии.

Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем ИК-диапазоне измерено на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400—4000 см⁻¹. Распыляемые керамические мишени получены прессованием при давлении 500 МПа, спекание выполнено в камерной лабораторной электропечи в воздушной среде при $T = 1350$ °С в течение 2 ч. Относительная плотность образцов 95 % от теоретической. Измерения ВАХ проведены на источнике-измерителе Keithley серии 2450 с использованием мультиспектрального источника лазерного излучения с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 нм в диапазоне 405—980 нм на базе полупроводниковых лазеров типа LDI с калиброванной мощностью излучения 2 мВт. Измерения ВФХ проведены с помощью лабораторного стенда на основе измерителя иммитанса Е7-20 при комнатной температуре без освещения с частотой сигнала 100 кГц и 1 МГц.

Результаты и их обсуждение. Типичная РЭМ-микроструктура исходной мишени представлена на рис. 1. Методом АСМ установлено, что при осаждении тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца, на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура (рис. 2). Основные параметры шероховатости поверхности пленок определены при сканировании области размером 20×20 мкм в пяти разных точках образца: средняя высота рельефа поверхности пленок 72 нм, средняя арифметическая шероховатость 12.1 нм. На поверхности пленок наблюдаются отдельные крупные частицы высотой 100—350 нм и латеральным размером 200—500 нм (рис. 2, *а, б, в*). Их средняя плотность не превышает 1 частица/10 мкм². Латеральный размер структурных элементов пленки 25—30 нм (рис. 2, *в*).

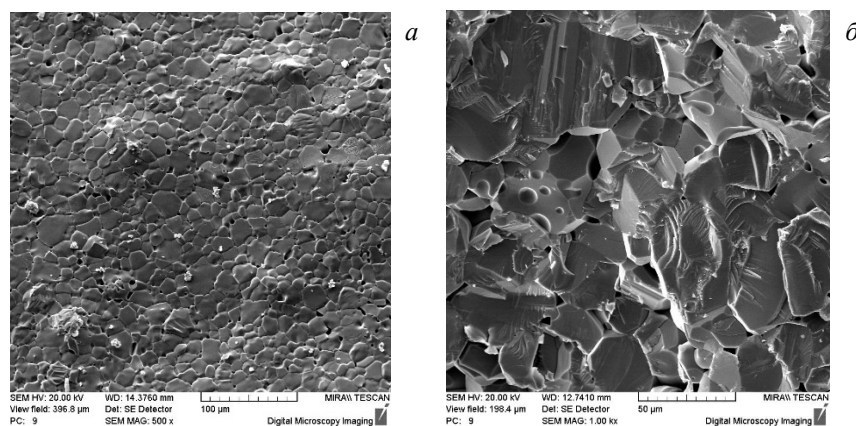


Рис. 1. Микроструктура поверхности (*а*) и излом (*б*) образца $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$ при разных увеличениях

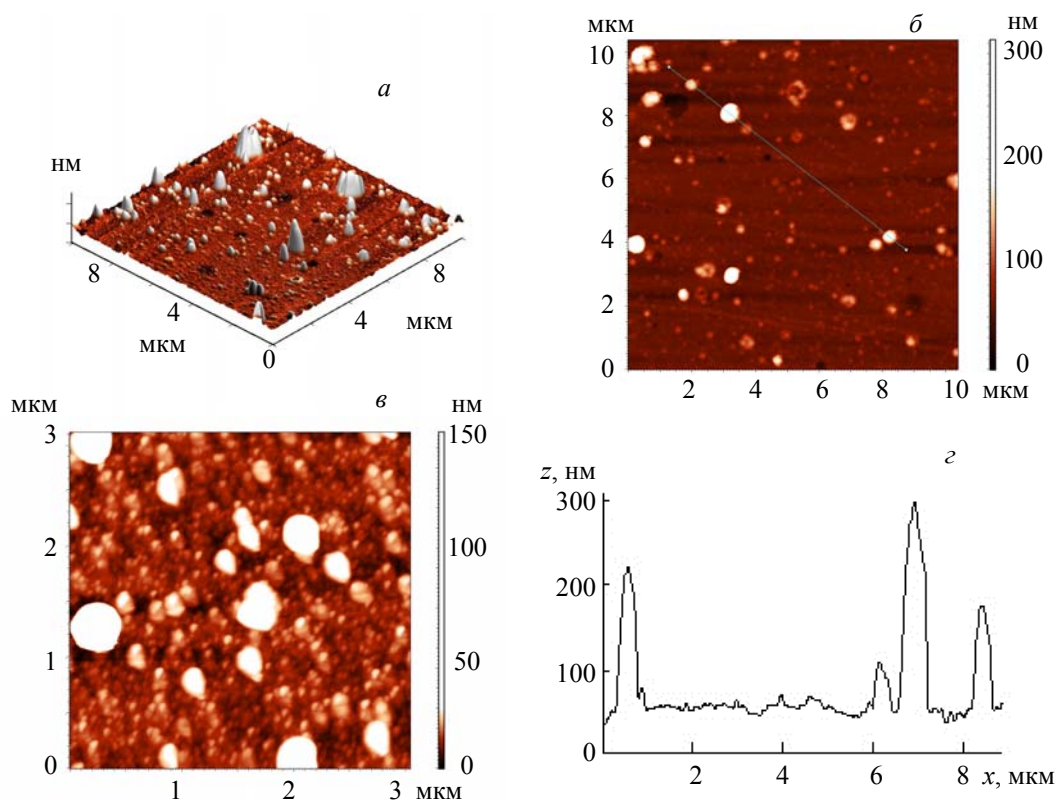


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$ на кремнии (*а—в*) и профиль сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии (*г*)

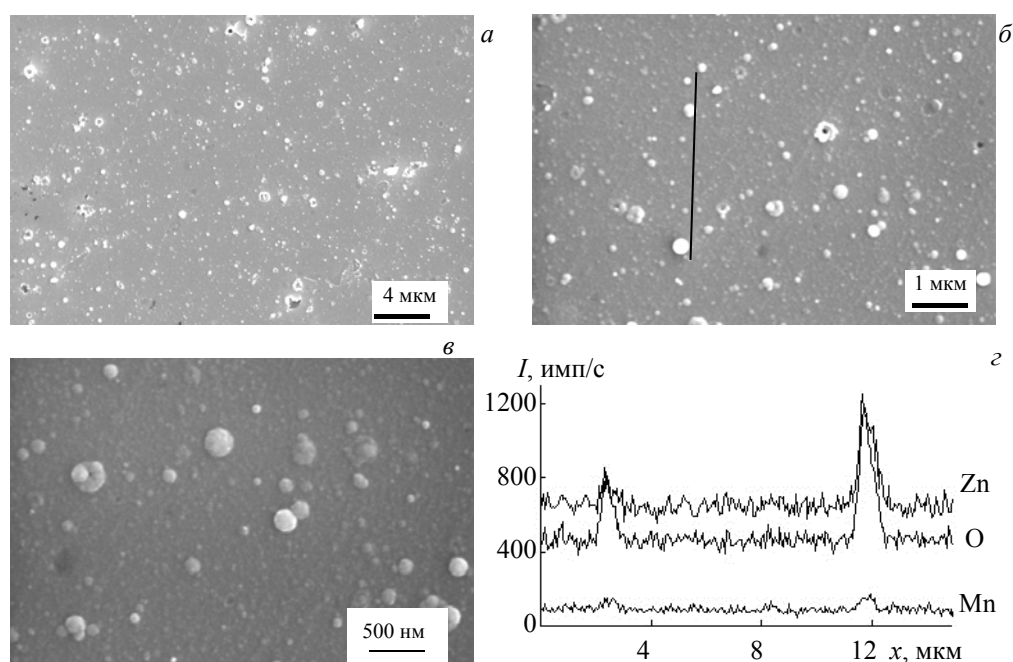


Рис. 3. РЭМ-структура пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$ при разных увеличениях (a — $в$) и распределение интенсивности характеристического излучения элементов ($г$) при сканировании электронным лучом вдоль заданной линии

На рис. 3 показана РЭМ-структура пленок при разных увеличениях. Результаты исследования структуры методом РЭМ коррелируют с полученными методом АСМ: 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, $г$). Таким образом, метод лазерного осаждения позволяет получать нанокристаллические пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$ однородного состава.

Пропускание лазерно-осажденной пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ в ближней ИК-области $2.2\text{--}2.6 \text{ мкм}$ достигает $\sim 2\%$ (рис. 4, a), а в средней ИК-области $488\text{--}661 \text{ см}^{-1}$ ($20.5\text{--}15.1 \text{ мкм}$) составляет $T \sim 25\%$ с уменьшением пропускания до $T = 18.6\%$ на 611 см^{-1} (рис. 4, $б$), это характерная полоса поглощения, соответствующая колебанию связи Mn-O [14]. Спектр отражения пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-областях приведен на рис. 4, $в$. Отражение в УФ ($200\text{--}400 \text{ нм}$) и видимой областях меньше, чем в ближней ИК-области. Область прозрачности пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$ и поглощения падающего излучения характерна для пленок оксида цинка [15].

На рис. 5, a представлена ВФХ структуры $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$. ВФХ независимо от частоты сигнала имеет вид, характерный для высокочастотной зависимости емкости от напряжения МОП-структуры на подложке кремния p -типа проводимости. Емкость оксида имеет пологий вид при отрицательных напряжениях. Как видно, с ростом частоты емкость уменьшается и на низких частотах при отрицательных напряжениях не выходит в режим насыщения. При исследовании электрических свойств системы ZnO/Si обычно рассматриваются как гетероструктуры, поскольку оксид цинка является прямозонным полупроводником n -типа. Однако пленки ZnO обладают шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и в структурах с более узкозонным монокристаллическим кремнием могут вести себя как диэлектрики при высоких частотах сигнала [16]. На измеренных ВФХ гистерезис не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии фиксированного заряда диэлектрика, однако пологая характеристика при отрицательных напряжениях в области модуляции емкости при частоте сигнала 1 МГц указывает на наличие встроенных поверхностных состояний (ловушек) в пленке оксида и на границе раздела $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$. Носители заряда, захваченные на эти ловушки, не успевают перезарядиться с ростом частоты, поэтому общая емкость системы падает [17].

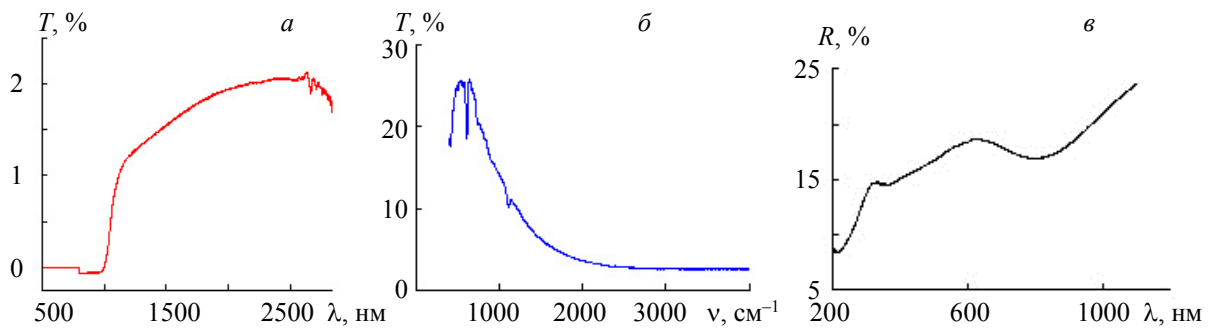


Рис. 4. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ на кремниевой подложке в видимой и ближней (а), средней ИК-областях (б); в — спектр отражения пленки $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ на кремниевой подложке

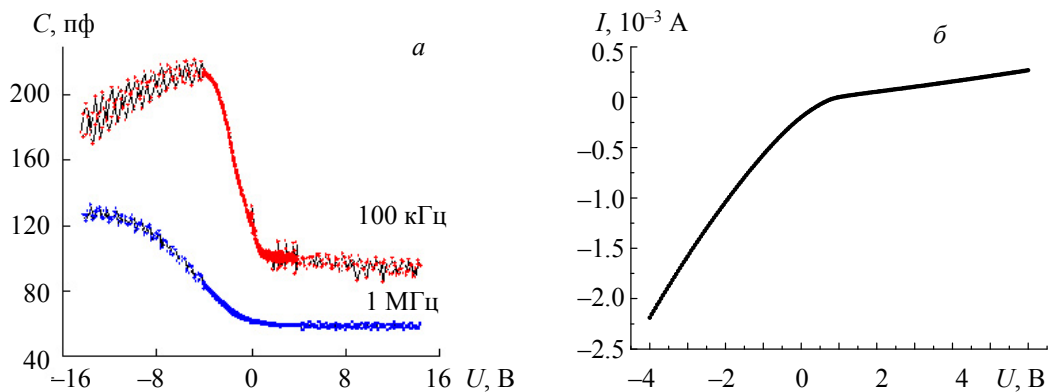


Рис. 5. Вольт-фарадная (а) и вольт-амперная (б) характеристики тонкой пленки оксида цинка, легированного оксидом марганца, на кремнии

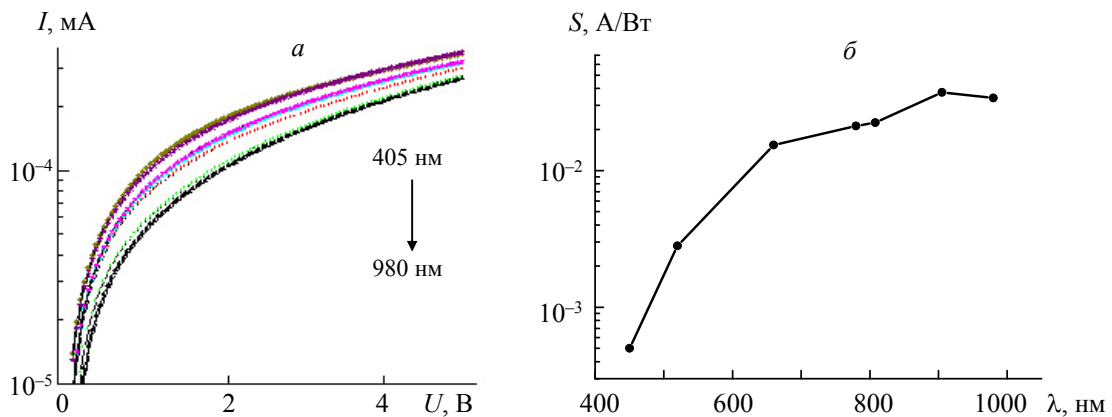


Рис. 6. Вольт-амперная (а) и спектральная чувствительность тонкой пленки оксида цинка, легированного оксидом марганца, на кремнии (б); $U = 2 \text{ В}$; $\lambda = 405\text{—}980 \text{ нм}$

ВАХ структуры $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ (рис. 5, б) характерна для гетероструктуры: в области положительных напряжений можно выделить два участка, каждый из которых описывается степенной зависимостью тока от напряжения $I \sim U^m$. На первом участке напряжение $< 1.6 \text{ В}$ ($m = 0.87$), на втором $m \approx 1$, т. е. проводимость близка к омической. Проводимость $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2$, как и в случае оксида цинка, определяется током, ограниченным пространственным зарядом [16].

Поскольку легированный оксид цинка проявляет фоточувствительность в широком спектральном диапазоне [18], для определения спектральной чувствительности структуры $\text{ZnO}+2\% \text{MnO}_2/\text{Si}$ проведены измерения ВАХ при положительных напряжениях с использованием мультиспектрального лазерного источника излучения при воздействии на исследуемую структуру лазерного излучения

с $\lambda = 405\text{—}980$ нм (рис. 6, а). Построена спектральная зависимость структуры при напряжении смещения +2 В (в этой области напряжений имеет место наибольшая фоточувствительность). Максимальная фоточувствительность 30.41 мА/Вт наблюдается при напряжении смещения +2 В на $\lambda = 905$ нм (рис. 6, б). Обнаружение максимальной фоточувствительности в ИК-области позволяет предположить, что данный эффект определяется электронными уровнями захвата — ловушками на границе раздела ZnO+MnO₂—кремний.

Закключение. Полученные тонкие пленки оксида цинка, легированные оксидом марганца, характеризуются однородным составом и нанокристаллической структурой с латеральным размером структурных элементов 25—30 нм при средней арифметической шероховатости поверхности 12.1 нм. Наблюдается незначительное количество крупных образований высотой <350 нм. Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO+2% MnO₂/Si в ближней ИК-области спектра 2.2—2.6 мкм достигает ~2 %, в средней ИК-области 488—661 см⁻¹ составляет ~25 %. В процессе напыления сформирована фоточувствительная гетероструктура ZnO+2% MnO₂/Si, электрические свойства которой определяются электронными уровнями захвата — ловушками на границе раздела и в пленке оксида. Исследуемая структура фоточувствительна, максимум фоточувствительности 30.41 мА/Вт при $\lambda = 905$ нм и смещении +2 В.

- [1] X. Yu, T. J. Marks, A. Facchetti. *Nat. Mater. Rev.*, **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, В. Р. Копач, Е. С. Клепикова, В. Н. Любов, Г. С. Хрипунов, А. В. Копач. *ФТП*, **47**, № 8 (2013) 1129—1136
- [8] N. Tarasenko, 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*, № 51 (2016) 150—157
- [10] А. Н. Чумаков, А. В. Гулай, А. А. Шевчёнок, Т. Ф. Райченко, А. Г. Кароза, А. С. Мацукович, Н. А. Босак, В. А. Гулай. *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. Гёринг, Б. Барецки, П. Б. Страумал. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, № 11, вып. 6 (2013) 415—426
- [13] В. Л. Миронов. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*, Москва, Техносфера (2004)
- [14] A. M. Hashem, H. M. Abuzeid, A. M. Abdel-Latif, H. M. Abbas, H. Ehrenberg, S. Indris, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien. *ECS Transact.*, **50** (2013) 125—130
- [15] S. S. Shinde, P. S. Shinde, R. T. Sapkal, Y. W. Oh, D. Haranath, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure. *J. Alloy. Compd.*, **538** (2012) 237—243
- [16] В. В. Малютина-Бронская, В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова. *Докл. БГУИР*, № 6 (2011) 39—43
- [17] P. Popielarski, W. Bala, K. Paprocki. *Solid State Phenom.*, **200** (2013) 27—32
- [18] G. Chatzigiannakis, A. Jaros, R. Leturcq, J. Jungclaus, T. Voss, S. Gardelis, M. Kandyla. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, N 9 (2020) 2819—2828