

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЛАЗЕРНОМ ОСАЖДЕНИИ

Н. А. Босак^{1*}, А. Н. Чумаков¹, Л. В. Баран², В. В. Малютина-Бронская³,
М. Ивкович⁴, Н. Сакан⁴, А. А. Иванов¹

УДК 621.373.826:533.9+537.9

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: baran@bsu.by

³ ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника” НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

⁴ Институт физики, Белград, Сербия; e-mail: nsakan@ipb.ac.rs

(Поступила 20 июля 2023)

Методом высокочастотного импульсно-периодического $f \sim 6-10$ кГц воздействия лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1.064$ мкм и плотностью мощности $q = 120$ МВт/см² на цирконий при давлении в вакуумной камере $p = 2.2$ Па получены nanostructured thin films on a silicon substrate have been obtained. The morphology of thin zirconium films has been studied using atomic force microscopy. Transmission spectra of zirconium films have been obtained in the visible, near and mid-IR regions. The electrophysical characteristics of Zr/Si structures are analyzed.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, структура тонких пленок, спектры пропускания и отражения, электрофизические характеристики.

By the method of high-frequency repetitively pulsed $f \sim 6-10$ kHz laser radiation with wavelength $\lambda = 1.064$ μm and power density $q = 120$ MW/cm² on zirconium target at a pressure in the vacuum chamber $p = 2.2$ Pa nanostructured thin films on a silicon substrate have been obtained. The morphology of thin zirconium films has been studied using atomic force microscopy. Transmission spectra of zirconium films have been obtained in the visible, near and mid-IR regions. The electrophysical characteristics of Zr/Si structures are analyzed.

Keywords: high-frequency laser irradiation, the structure of thin films, transmission and reflection spectra, electrophysical characteristics.

Введение. Тонкие пленки различных материалов широко применяются в полупроводниковой электронике, в том числе микроэлектронике. Благодаря ряду физико-химических свойств они используются в качестве буферных покрытий, стойких к воздействиям высокой температуры плазмы, коррозионных сред, медленных нейтронов, материала твердотельных электролитов и др. [1]. Для получения защитных покрытий наиболее перспективны оксиды титана и циркония (Zr). В частности, тонкие пленки Pb(Zr,Ti)O₃ на кремнии, полученные методом лазерного осаждения в вакууме, исследуются в качестве ферроэлектриков [2].

Цирконий — металл с высокой температурой плавления ($T = 1855$ °C), обладающий низким сечением захвата нейтронов, идеальной биосовместимостью с тканями живых организмов, высокой коррозионной стойкостью в широком интервале температур вследствие того, что при взаимодействии

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF THIN ZIRCONIUM FILMS PRODUCED BY HIGH-FREQUENCY LASER DEPOSITION

N. A. Bosak^{1*}, A. N. Chumakov¹, L. V. Baran², V. V. Malyutina-Bronskaya³, M. Ivkovich⁴,
N. Sakan⁴, A. A. Ivanov¹ (¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: baran@bsu.by; ³ SSPA “Optics, Optoelectronics, and Laser Technology, Minsk, Belarus; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by; ⁴Institute of Physics, Belgrade, Serbia; e-mail: nsakan@ipb.ac.rs)

ствии с кислородом на поверхности образуется плотная защитная оксидная пленка ZrO_2 . Благодаря этим уникальным свойствам Zr широко используется в качестве конструкционного материала ядерных реакторов, для создания хирургических инструментов, имплантатов и протезов, а также в качестве защитных покрытий [3—6]. Нанесение Zr на пленки оксида индия и олова ITO (In_2O_3)_{0.9}—(SnO₂)_{0.1}, которые используются в солнечных элементах, приводит к увеличению работы выхода последних и улучшению характеристик солнечных элементов с гетеропереходом $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ [7]. Установлено [8], что при совместном распылении ITO и Zr осаждаются пленки с улучшенными оптическими свойствами.

Из-за вышеуказанных свойств диоды Шоттки более предпочтительны, чем диоды на основе $p\text{-}n$ -переходов, для таких приложений, как коммутация в цифровых схемах, преобразователи переменного тока в постоянный, радиолокационные системы, смешивание сигналов, полевые транзисторы на основе оксидов металлов (MOSFET), инфракрасные (ИК) детекторы [9].

Физико-химические свойства пленок Zr во многом определяются структурными особенностями, в том числе морфологией поверхности, которые во многом определяются способом нанесения пленок. На свойства структур типа диода Шоттки существенное влияние оказывает наличие локализованных интерфейсных состояний. Состояния границы раздела также влияют на высоту барьера структуры. Так, нанесение металла с высокой работой выхода на n -полупроводник или металла с низкой работой выхода на p -полупроводник не всегда дает высокую высоту барьера [10]. Zr имеет работу выхода 4.05 эВ и поэтому обладает высоким потенциалом для Si [9].

В настоящей работе исследованы структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок циркония, осажденных в вакууме на кремниевую и стеклянную подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [11].

Экспериментальная установка и методы исследований. Пленки Zr осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамических мишеней в вакууме ($p = 2.2$ Па). Экспериментальная установка ($\lambda = 1.06$ 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 импульсов изменяется за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития (LiF) с F₂⁻-центрами окраски, длительность лазерных импульсов на полуысоте $t \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 120$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 6$ —10 кГц.

Метод атомно-силовой микроскопии (ACM) использован для исследования морфологии поверхности и определения основных параметров шероховатости пленок Zr. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT, Россия), в качестве зондовых датчиков использованы стандартные кантилеверы для бесконтактных методов с резонансной частотой $\omega = 230$ кГц и коэффициентом жесткости 15.1 Н/м. Радиус кривизны кончика иглы <3 нм. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем ИК-диапазоне измерялось на спектрофотометре Caggy 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400—4000 см⁻¹. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик проводились на измерителе имmittанса E7-20 при комнатной температуре с частотой сигнала 100 кГц и 1 МГц.

Результаты и их обсуждение. Методом ACM в режиме амплитудно-частотной модуляции установлено, что при высокочастотном лазерном распылении мишени в вакууме на кремниевой и стеклянной подложках осаждается нанокристаллическая тонкая пленка Zr (рис. 1). Основные параметры шероховатости морфологии поверхности определялись в пяти разных точках образца при сканировании области размером 20×20 мкм. Средний размер структурных элементов пленки Zr на кремниевой подложке 15 нм при среднеквадратичной шероховатости 6.2 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 250 нм и латеральным размером 0.5—1.2 мкм (рис. 1, *в*). Средняя высота рельефа поверхности пленок на стеклянной подложке ≤11 нм, среднеквадратичная шероховатость 3.4 нм. На поверхности пленок на стеклянных подложках наблюдается значительно меньше крупных образований, чем на кремниевой подложке, их высота находится в диапазоне 40—120 нм, латеральный размер 0.3—0.6 мкм (рис. 1, *г*).

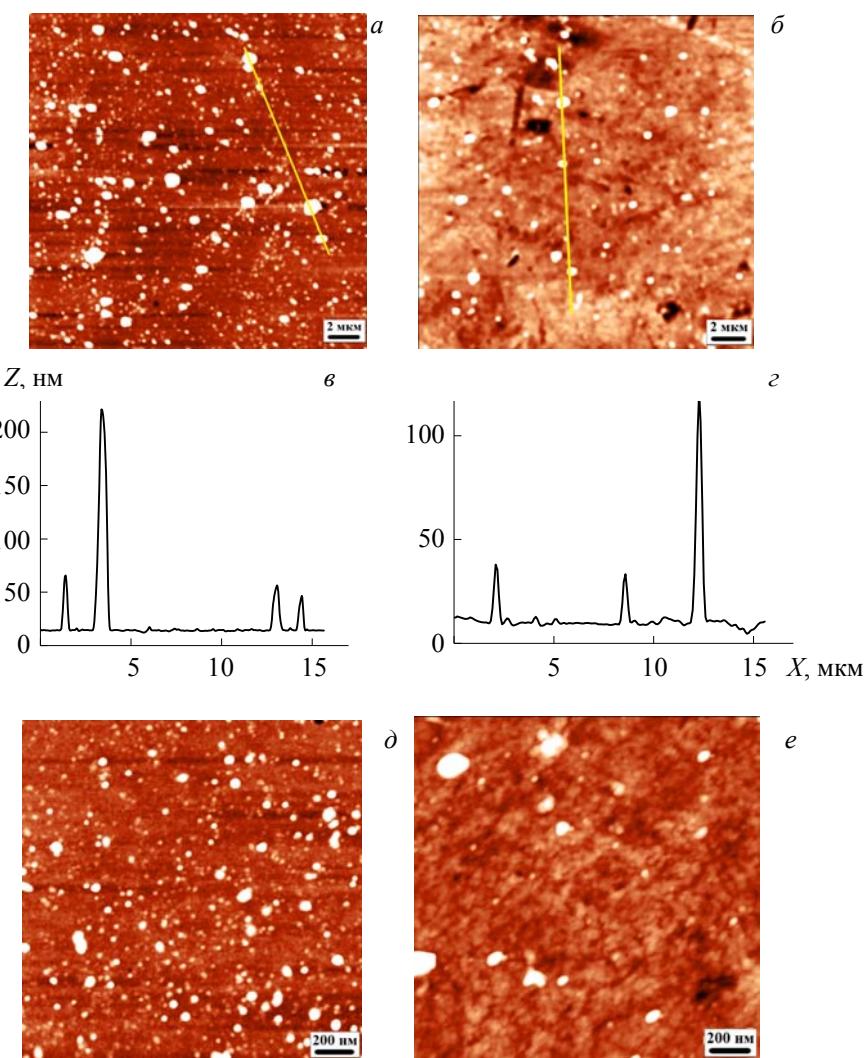


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности (*a*, *b*, *d*, *e*) и профиль сечения вдоль выделенной линии (*c*, *d*) лазерно-осажденной тонкой пленки циркония на кремниевой (*a*, *c*, *d*) и стеклянной подложках (*b*, *c*, *e*)

Резкий скачок пропускания лазерно-осажденной пленки Zr на кремнии наблюдается в ближней ИК-области $\lambda = 953\text{---}1190$ нм в пределах $T = 0.1\text{---}39.5\%$. Пропускание пленки $T \sim 40\%$ в области $1190\text{---}2890$ нм (рис. 2, *a*). Пропускание пленки в средней ИК-области остается постоянным $T \sim 37\%$ в интервале частот $v = 1960\text{---}3490\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, *б*). Коэффициент отражения R (рис. 2, *в*) уменьшается в области $\lambda = 190\text{---}280$ нм, остается постоянным при $\lambda = 286\text{---}360$ нм и плавно нарастает до $\lambda = 1020$ нм.

На рис. 3 представлены ВАХ и ВФХ пленки Zr на Si-подложке. Как видно, кривая ВАХ практически симметрична. При положительных напряжениях зависимость тока от напряжения близка к линейной. В области отрицательных напряжений на ВАХ наблюдается небольшой гистерезис, что может быть обусловлено сложным соединением пленки, образованным в процессе напыления на границе раздела, в том числе в процессе напыления оксидом и присутствием высокого последовательного сопротивления. Структура Zr/Si имеет частотно- и вольт-зависимую ВФХ (рис. 3, *б*). Зависимость емкости от напряжения возникает из-за характерного поведения обедненного слоя, образующуюся на поверхности полупроводника, а также из-за наличия последовательного сопротивления и состояний интерфейса. Частотная зависимость связана с наличием последовательного сопротивления и локализованных интерфейсных состояний на границе раздела. На низких частотах (100 кГц) измеренная емкость равна эквиваленту емкости интерфейсных состояний, емкости межфазного слоя и емкости

пространственного заряда. По мере увеличения частоты приложенного переменного сигнала состояния интерфейса перестают быть полностью заполненными и вклад состояний интерфейса в контактную емкость уменьшается. Таким образом, емкость структуры уменьшается с увеличением частоты. Для ВФХ исследуемого образца при приложении положительного напряжения ~ 1 В на высокой частоте 1 МГц наблюдается максимум, что может быть вызвано более сильным изменением емкости барьера слоя и частотными свойствами поверхностных состояний границы раздела. Процессы переключения достаточно сложно наблюдать в образцах с высокой удельной проводимостью с учетом сильного вклада границы раздела Zr/Si (наличие быстрых поверхностных состояний). Наличие гистерезиса на ВФХ свидетельствует о встроенным заряде, причем на 100 кГц $|\Delta U| = 2.4$ В, а на частоте 1 МГц $|\Delta U| = 1.4$ В. Это может быть связано с наличием встроенного заряда тонкого слоя оксида на границе раздела.

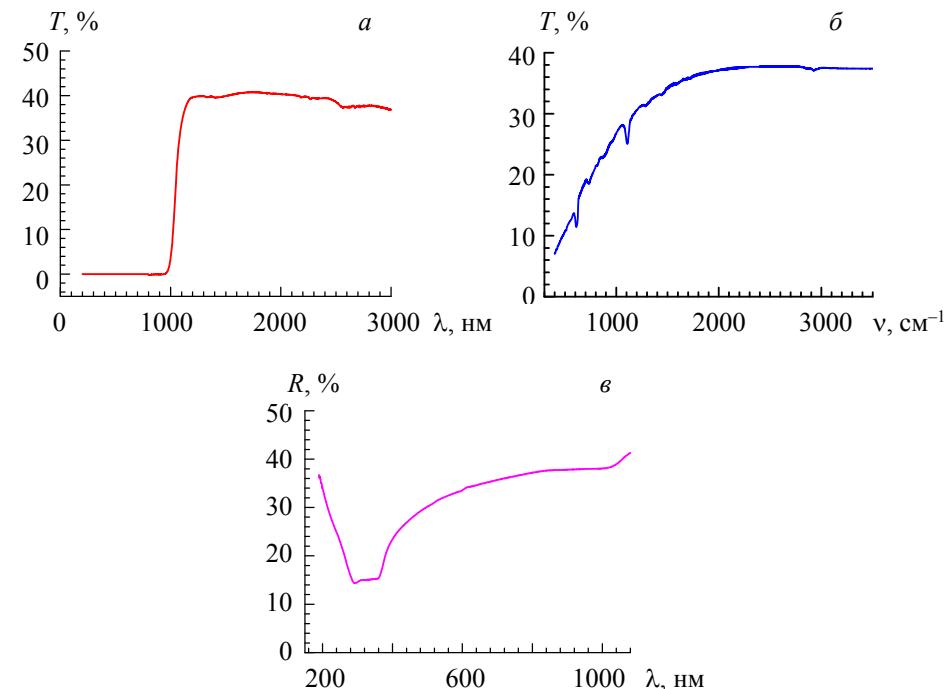


Рис. 2. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки циркония на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-областях (а), средней ИК-области (б); спектр отражения лазерно-осажденной пленки циркония на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-областях (в)

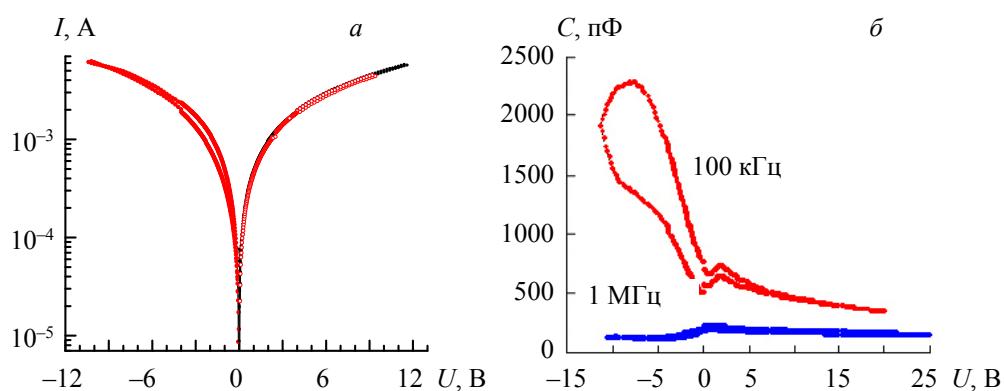


Рис. 3. Вольт-амперная (а) и вольт-фараддная (б) характеристики тонкой пленки циркония на кремнии

Заключение. Получены тонкие пленки циркония с достаточно однородной структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии не превышает 15 нм при среднеквадратичной шероховатости 6.2 нм. Наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 250 нм. Средняя высота микровыступов пленки на стеклянной подложке не превышает 11 нм, среднеквадратичная шероховатость 3.4 нм, при этом наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 120 нм. У пленки на кремниевой подложке наблюдается минимум отражения в интервале $\lambda = 286—360$ нм. Структура Zr/Si показывает неидеальную вольт-амперную характеристику из-за высокого последовательного сопротивления. Наличие высокого последовательного сопротивления, встроенного заряда на границе раздела Zr/Si ограничивает прямой ток и не приводит к эффекту выпрямления, что объясняется несовершенством омического контакта. Для получения диодов Шоттки металл-полупроводник Zr/Si с низким током насыщения необходимо проведение дальнейших исследований для улучшения омического контакта. Полученные тонкие пленки циркония на кремниевой подложке могут применяться в многослойных оптических покрытиях, имеющих высокую термическую и химическую стойкость, и для просветления в видимой и ближней ИК-области спектра.

- [1] Л. М. Лыньков, Т. В. Молодечкина, В. А. Богуш, Т. В. Борботько. Докл. БГУИР, № 3 (2004) 73—84
- [2] Xu Jingping, Bai Tiecheng, Li Xingjiao, Zheng Xiangbin, Su Wuda, An Changwu. Vacuum, **43**, N 11 (1992) 1051—1053
- [3] Н. Е. Некрасова, С. С. Кругликов. Физикохимия поверхности и защита материалов, **47**, № 6 (2011) 668—672
- [4] С. В. Иванова, Э. М. Глаговский, В. К. Орлов, И. А. Шлепов, К. Ю. Никоноров, В. В. Рожко, В. А. Глебов, С. Я. Бецофен. Ядерная физика и инженеринг, **2**, № 3 (2011) 224—234
- [5] D. G. Olmedo, D. R. Tasat, P. Evelson, R. Rebagliatti, M. B. Guglielmotti, R. L. Cabrini. J. Biomed. Mater. Res. A, **98A**, N 4 (2011) 604—613
- [6] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Neilson. Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. (2000) 1—46
- [7] S. Q. Hussain, S. Kim, S. Ahn, N. Balaji, Y. Lee, J. H. Lee, J. Yi. Solar Energy Mater. Solar Cells, **122** (2014) 130—135
- [8] B. Zhang, X. Dong, X. Xu, P. Zhao, J. Wu. Solar Energy Mater. Solar Cells, **92**, N 10 (2008) 1224—1229
- [9] D. A. Aldemir. Modern Phys. Lett. B, **34**, N 10 (2020) 2050095
- [10] E. H. Rhoderick. IEE Proc. I, Solid-State Electron. Dev., **129**, N 1 (1982) 1—4
- [11] Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак. Квант. электрон., **17**, № 11 (1990) 1480—1484