

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНО-ОСАЖДАЕМЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

УДК 621.373.826:533.9

<sup>1</sup>А.Н. Чумаков, <sup>2</sup>А.В. Гулай, <sup>3</sup>А.А. Шевченко, <sup>1</sup>Т.Ф. Райченко,  
<sup>1</sup>А.Г. Кароза, <sup>1</sup>А.С. Мацукович, <sup>1</sup>Н.А. Босак, <sup>2</sup>В.А. Гулай  
<sup>1</sup>ИФ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск  
<sup>2</sup>БНТУ, Минск; <sup>3</sup>ИПМ НАН Беларуси, Минск

## Аннотация

Получены тонкие пленки оксида цинка на кремниевой подложке методом многоимпульсной (с частотой ~ 5-50 кГц) лазерной абляции керамических мишеней стехиометрического состава. Распыляемые мишени сформированы методом импульсного прессования порошка при давлении ~ 4 ГПа с последующим отжигом при температуре 1100°C. Полученные тонкие пленки имеют регулярную микроструктуру с остроконечными столбчатыми частицами, прорастающими на всю толщину пленки. Установлено, что введение в оксид цинка легирующей добавки оксида редкоземельного элемента, в частности, оксида иттрия в количестве 4 % по массе приводит к существенному увеличению пропускания тонкой пленки в области оптического спектра от 1,2 до 3,0 мкм. Анализ спектров комбинационного рассеяния света свидетельствует о существенном изменении структуры тонких пленок при легировании материала распыляемой мишени оксидом иттрия. Исследование спектров фотolumинесценции позволяет сделать вывод, что введение малых добавок оксида редкоземельного элемента приводит к перераспределению центров испускания в тонких пленках оксида цинка.

## Введение

Изучению процессов получения тонких пленок оксида цинка и их оптических свойств (в том числе при введении легирующих добавок) в технологии микроэлектроники традиционно уделяется значительное внимание [1]. В последнее время интерес к исследованию данных пленок возрастает в связи с необходимостью получения оптически прозрачных проводящих слоев для высокоэффективных солнечных элементов, полупроводниковых лазеров и светодиодов, полноцветных и монохромных дисплеев. В связи с этим проводится изучение таких оптических характеристик тонких пленок оксида цинка, как спектры поглощения света, рассеяния излучения, возбуждения фотolumинесценции.

В качестве активирующих примесей в материале тонких пленок ZnO используются элементы III группы периодической системы: бор, алюминий, галлий, индий; IV группы: кремний, германий, титан, цирконий, гафний [2-4]. Все более широкое применение находят легирующие добавки редкоземельных элементов (например, эрбия, тербия, тулия [5, 6]) и их соединений (в частности, оксидов [4]). Получение тонких пленок производится чаще всего путем магнетронного [2-4] или лазерного [7, 8] распыления мишеней из порошка оксида цинка.

Легирующие добавки вводятся как в процессе получения мишеней, так и во время осаждения тонкой пленки с использованием дополнительного источника распыления легирующего материала.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса получения тонких пленок на кремниевых подложках при лазерном распылении керамической мишени на основе оксида цинка. В данном случае используются преимущества режима эффективного эрозионного плазмообразования при многоимпульсном высокочастотном воздействии лазерного излучения на поверхность материала распыляемой мишени [9].

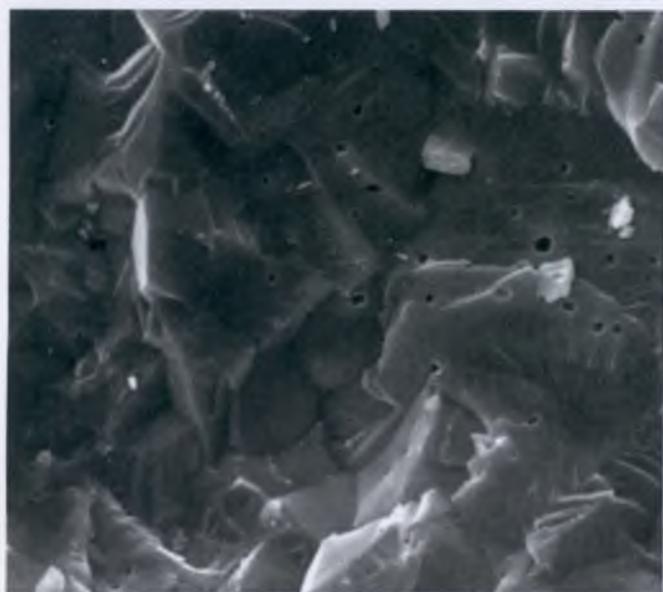
## Методика получения

### и исследования тонких пленок

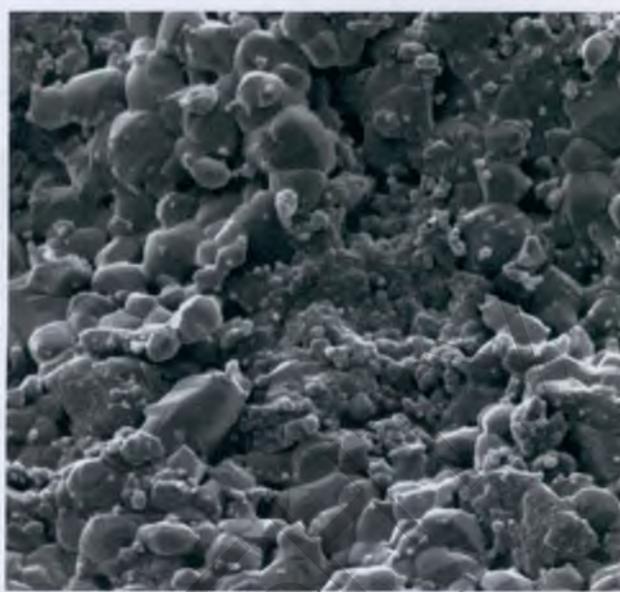
Для осаждения тонких пленок оксида цинка на кремниевые подложки в вакууме использована экспериментальная лазерная установка, обеспечивающая работу в различных режимах генерации лазерного излучения: моноимпульсном и многоимпульсном с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц. Установка содержит следующие основные компоненты: 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  $F_2^-$ -центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменяется за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляет ~ 85 нс. Эффективное осаждение тонких пленок достигается при плотности мощности лазерного излучения  $q = 34$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 20-30$  кГц. Вакуумная система установки обеспечивает проведение экспериментов при пониженном давлении до 2,7 Па.

Для получения тонких пленок использовались распыляемые керамические мишени, полученные из порошка оксида цинка высокой чистоты (с содержанием основного вещества 99,96 % по массе). В качестве легирующей добавки с концентрацией 4 % по массе применялся порошок оксида редкоземельного элемента (РЗЭ), в частно-



9 мкм



б)

Рисунок 1 – Микроструктура (излом) распыляемых керамических мишеней: а – из исходного молотого порошка ZnO; б – из порошка состава ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

сти, оксида иттрия. Распыляемые керамические мишени получены методом импульсного (взрывного) формования по плоской схеме нагружения при давлении ~ 4 ГПа с последующим отжигом в воздушной среде при температуре 1100°C в течение 1-2 ч. Микроструктура материала распыляемых мишеней изучалась с использованием растровой электронной микроскопии.

Морфология осаждаемых тонких пленок оксида цинка на кремниевой подложке исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Certus. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре NanoFlex (входная щель монохроматора 100 мкм; объектив с увеличением 100×) в спектральном интервале 50-900 см<sup>-1</sup>. Время накопления сигнала при записи одного спектра составляло 60 секунд. В качестве источника излучения при исследовании комбинационного рассеяния света использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью на образце 2 мВт. В спектральном интервале 200-2550 см<sup>-1</sup> спектры КРС регистрировались на спектрометре SpectroPro 500i. Спектры рассеяния были получены при возбуждении излучения с длиной волны 532 нм, мощность на образце не превышала 25 мВт. Геометрия сбора рассеянного излучения – «обратное рассеяние».

Инфракрасные спектры регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup> после

128 сканов. Спектры фотолюминесценции получены с помощью автоматизированного спектрофлуориметра CM 2203 (фирма SOLAR) при длинах волн возбуждения 270 и 290 нм.

### Результаты и их обсуждение

Микроструктура распыляемых мишеней из исходного молотого порошка оксида цинка и порошка состава ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (концентрация 4 % по массе), полученных взрывным прессованием с последующим отжигом при температуре 1100°С, показана на рисунке 1. Керамические мишени из исходного порошка оксида цинка отжигались в течение двух часов, образцы из порошка ZnO с легирующими добавками оксида иттрия – один час. Представляет интерес сравнение структурных свойств полученных керамических материалов, так как от структуры распыляемых мишеней в значительной степени зависят параметры формируемых тонких пленок. В случае применения молотого исходного порошка для получения мишени и использования более продолжительного отжига готового изделия (2 ч) отдельные зерна имеют вид многогранников с относительно большими поперечными размерами (порядка 4-8 мкм). Зерна упакованы в объеме материала достаточно плотно и сплавлены между собой; наличие пор между зернами не наблюдается. При введении в порошок ZnO легирующих добавок оксида PЗЭ и снижении продолжительности отжига готовых мишеней (до 1 ч) зерна имеют округлую форму, их поперечные размеры не превышают 0,5-1,5 мкм.

Микроструктура полученных тонких пленок оксида цинка на кремниевой подложке изучалась по изо-

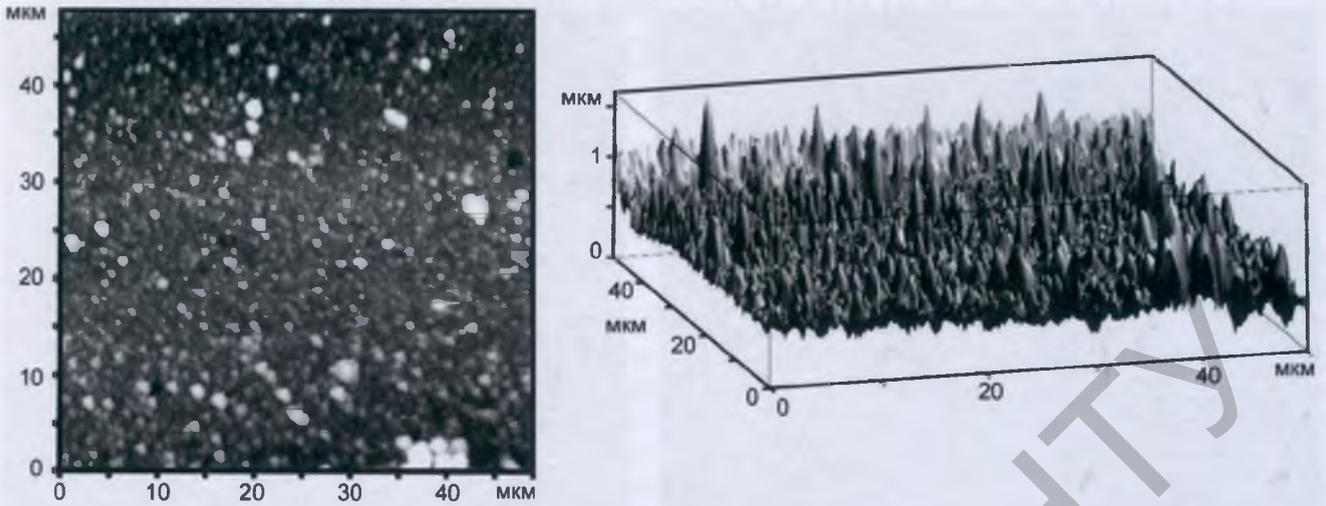


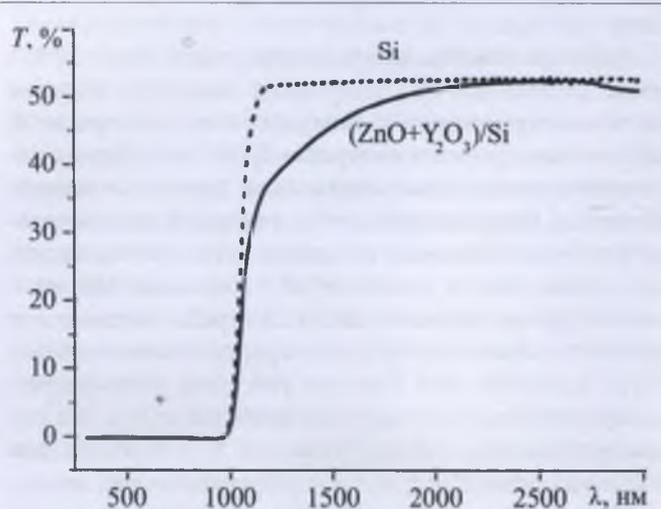
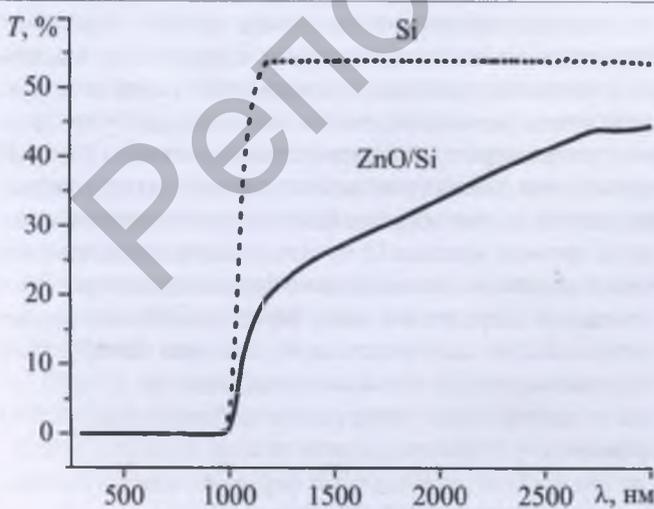
Рисунок 2 – АСМ-изображения тонкой пленки оксида цинка на подложке из кремния

бражениям, полученным с использованием атомной силовой микроскопии, с размером исследуемого поля 50×50 мкм (рисунок 2). Анализ АСМ-изображений, снятых в режиме топографии, показывает, что тонкие пленки имеют столбчатую структуру, причем каждый элемент имеет конусообразную форму с диаметром основания и высотой порядка одного микрометра.

Кремниевая пластина поглощает оптическое излучение с длиной волны ниже ~ 1000 нм; с увеличением длины волны от 1000 до 1200 нм пропускание кремния резко возрастает и при длине волны свыше 1200 нм оно составляет ~ 55 %. Нанесение на кремниевую подложку тонкой пленки оксида цинка приводит к уменьшению пропускания, наиболее выраженному на длине волны, близкой к 1200 нм (рис. 3а), что свидетельствует о максимуме поглощения оксида цинка в этой области. С увеличением длины волны до 2700-2800 нм пропускание пленки почти линейно растет, обеспечивая рост пропускания системы «пленка-подложка» от ~ 20 % до ~ 45 %. Дальнейшее уве-

личение длины волны оптического излучения практически не оказывает влияния на пропускание системы ZnO/Si (поглощение тонкой пленки при длине волны свыше 2700-2800 нм составляет ~ 10 %).

Для тонкой пленки оксида цинка с легирующей добавкой оксида иттрия характерно существенно более низкое поглощение оптического излучения в диапазоне длин волн 1100-2300 нм, что обеспечивает рост пропускания системы «пленка-подложка» от 30 до 55 % с увеличением длины волны в указанном диапазоне (рис. 3б). Максимум поглощения излучения тонкой пленкой в данном случае наблюдается при длине волны 1200 нм и составляет ~ 20 %. Небольшое уменьшение пропускания (примерно на 2 %) происходит при длине волны более 2700 нм. Сравнение полученных спектров пропускания показывает, что введение в оксид цинка легирующей добавки оксида иттрия, в количестве 4 % по массе приводит к существенному увеличению пропускания тонкой пленки в области оптического спектра от 1,2 до 3,0 мкм.



а)

б)

Рисунок 3 – Спектр пропускания системы «пленка-подложка»: а – тонкая пленка оксида цинка; б – тонкая пленка ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

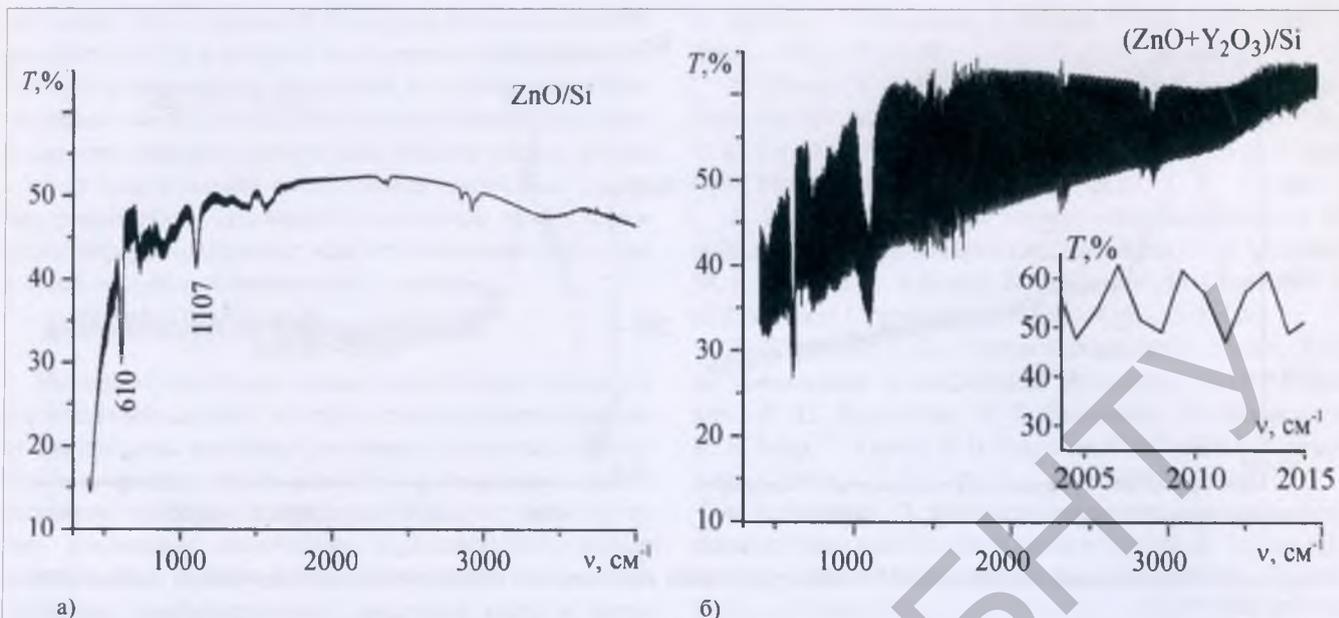


Рисунок 4 – Инфракрасный спектр пропускания системы «пленка-подложка»: а – в случае тонкой пленки оксида цинка; б – при наличии тонкой пленки ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В инфракрасном спектре пропускания тонкопленочной системы ZnO/Si четко проявляются две линии поглощения: 610 и 1107 см<sup>-1</sup> (рисунок 4а). Как показал анализ, спектры пропускания легированных тонких пленок (тонкопленочная система (ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si) осложнены периодической структурой, обусловленной интерференцией (рисунок 4б). На врезке к данному рисунку показан характер флуктуаций величины пропускания за счет явления интерференции ИК-излучения при прохождении через тонкую пленку оксида цинка.

Из соотношения интерференционных максимумов интенсивности можно оценить толщину нанесенной тонкой пленки оксида цинка  $d$ :

$$2dn = m\lambda \quad (1)$$

С учетом первого порядка интерференции  $m = 1$ , длины волны  $\lambda = 5$  мкм и показателя преломления оксида цинка  $n = 2,02$ , получаем приближенное значение толщины нанесенной тонкой пленки оксида цинка  $d = 1,2$  мкм. Это значение толщины тонкой пленки ZnO подтверждает результаты, полученные методом атомной силовой микроскопии.

Спектр комбинационного рассеяния света для тонкой пленки ZnO, а также изменения в спектре КРС в случае ее легирования оксидом иттрия можно проанализировать по рисунку 5. В спектре комбинационного рассеяния тонкой пленки оксида цинка обнаруживаются слабо выраженные полосы в области 215 и 442 см<sup>-1</sup> и более интенсивные полосы с пиком интенсивности на 106 и 559 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что указанные полосы в спектрах

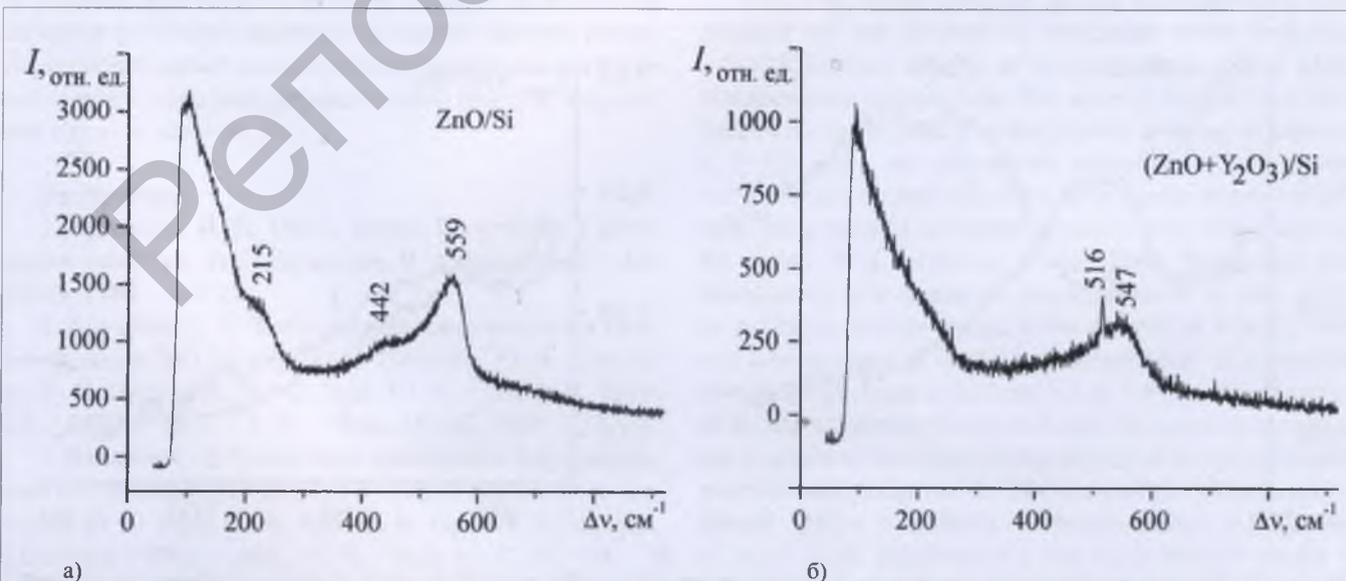
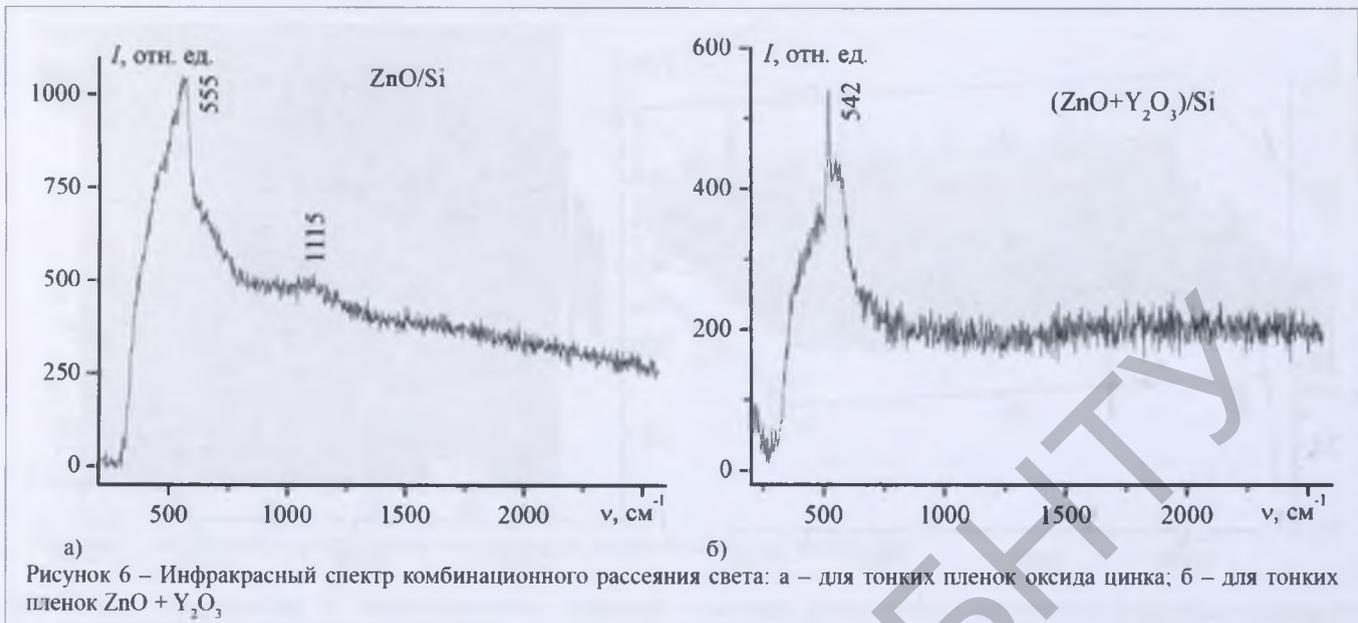


Рисунок 5 – Спектр комбинационного рассеяния света: а – тонких пленок оксида цинка; б – тонких пленок ZnO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

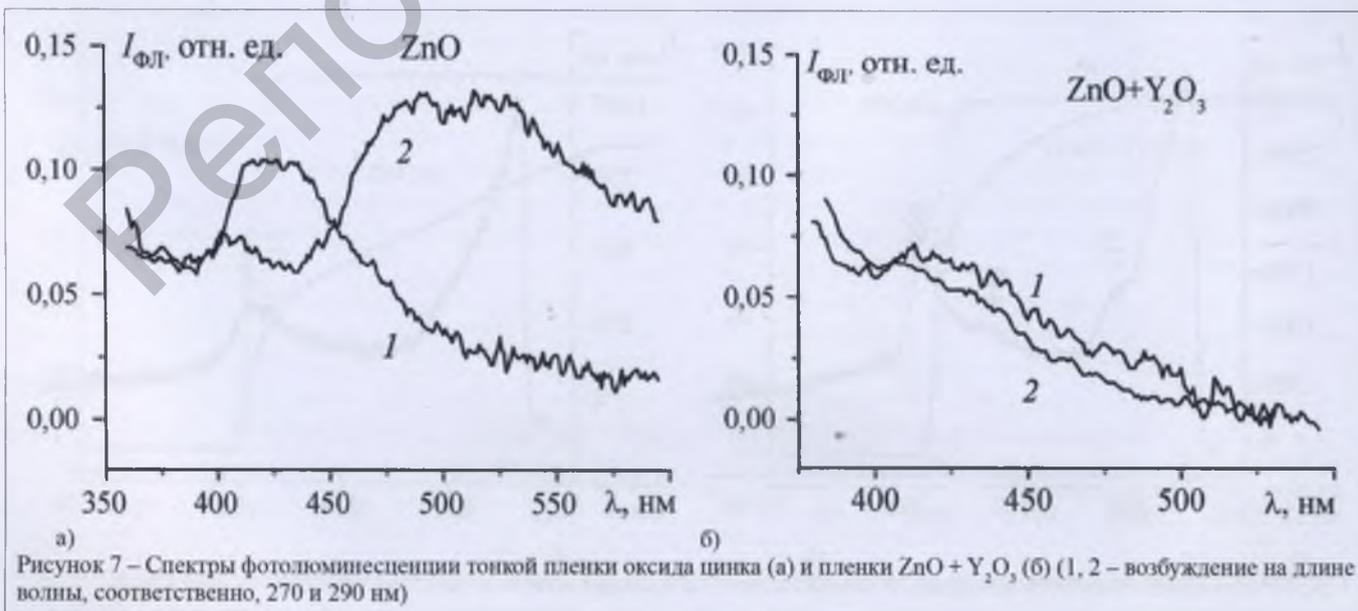


КРС наблюдаются также для нанокристаллов ZnO [10]. Можно предположить, что это свидетельствует, скорее всего, о некотором подобии наноструктуры тонких пленок, полученных лазерным распылением керамических мишеней, и структуры нанокристаллов оксида цинка. В спектре комбинационного рассеяния тонкой пленки оксида цинка, легированной оксидом иттрия, наблюдаются широкие полосы в области 93 и 547  $\text{cm}^{-1}$ , а также интенсивная линия 516  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о влиянии малых легирующих добавок оксида PЗЭ на микроструктуру тонких пленок ZnO.

В инфракрасных спектрах комбинационного рассеяния света для тонких пленок оксида цинка наблюдается интенсивная полоса в области 555  $\text{cm}^{-1}$ , а в области 1115  $\text{cm}^{-1}$  – слабо выраженная полоса (рисунок 6). При этом в спектре КРС для тонкой пленки ZnO в случае введения легирующей добавки оксида PЗЭ обнаруживается

только одна широкая линия с пиком на частоте 542  $\text{cm}^{-1}$ . Изменения инфракрасного спектра КРС для тонких пленок оксида цинка при использовании легирующих добавок подтверждают предположения о влиянии оксида PЗЭ на микроструктуру тонких пленок ZnO.

Для тонких пленок оксида цинка спектры фотolumинесценции (рисунок 7а) характеризуются широкой полосой, максимум которой сдвигается из области ~ 430 нм в область ~ 510 нм при изменении длины волны возбуждения с 270 до 290 нм. Такой характер изменения спектра фотolumинесценции позволяет предположить, что данный спектр представляет собой суперпозицию полос, принадлежащих различным центрам свечения, которые вносят определенный вклад в суммарный спектр и занимают различное спектральное положение [11]. Тонкие пленки, полученные при лазерном испарении оксида цинка с легирующими добавками оксида иттрия, характеризуются су-



шественно отличающимися спектрами фотолюминесценции (рисунок 7б), в которых обнаруживается лишь полоса свечения с максимумом вблизи 415 нм с очень низкой интенсивностью. В данном случае вполне уместно предположение, что введение легирующих добавок оксида иттрия в состав тонких пленок оксида цинка, получаемых лазерным распылением керамических мишеней, может приводить к перераспределению или исчезновению некоторых центров испускания оптического излучения.

### Заключение

Исследования тонких пленок оксида цинка вызывают значительный научный интерес в связи с использованием их для создания высокоэффективных солнечных элементов, полупроводниковых лазеров и светодиодов, полноцветных и монохромных дисплеев. В связи с этим изучались следующие оптические характеристики тонких пленок оксида цинка: спектры пропускания оптического излучения, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Тонкие пленки оксида цинка на кремниевой подложке получали методом многоимпульсной (с частотой ~ 5-50 кГц) лазерной абляции распыляемых керамических мишеней стехиометрического состава. Распыляемые мишени формовались методом импульсного прессования порошка при давлении ~ 4 ГПа с последующим отжигом при температуре 1100°С. Установлено, что полученные тонкие пленки имеют регулярную микроструктуру, формируемую остроконечными столбчатыми частицами, прорастающими на всю толщину пленки. Введение в оксид цинка легирующей добавки оксида редкоземельного элемента, в частности, иттрия в количестве 4 % по массе приводит к существенному увеличению пропускания тонкой пленки в области оптического спектра от 1,2 до 3,0 мкм. Анализ спектров комбинационного рассеяния света свидетельствует о существенном изменении структуры тонких пленок при легировании материала распыляемой мишени оксидом иттрия. Исследование спектров фотолюминесценции позволяет сделать вывод, что введение малых добавок оксида редкоземельного элемента приводит к перераспределению центров испускания в тонких пленках ZnO.

### Литература:

1. Кузьмина, И. П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И. П. Кузьмина, В. А. Никитенко. – М.: Наука, 1984. – 167 с.
2. Никитин, С. Е. Фотоэлектрические явления в гетеропереходах ZnO:Al-p-Si / С. Е. Никитин, Ю. А. Николаев, И. К. Полушина, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Е. И. Теруков // ФТП. – 2003. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1329-1333.
3. Никитин, С. Е. Осцилляции наведенного фотоплеохроизма в гетеропереходах ZnO/GaAs / С. Е. Никитин, Ю. А. Николаев, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Е. И. Теруков, N. Fernelius, J. Goldstein // ФТП. – 2004. – Т. 38. – Вып. 4. – С. 407-410.
4. Minami, T. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering /

T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata // Thin Solid Films. – 2000. – 366. – P. 63-68.

5. Zhang, X. T. Room-temperature blue luminescence from ZnO:Er thin films / X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. G. Ma, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan // Thin Solid Films. – 2002. – 413. – P. 257-261.

6. Lima S. A. M. Low voltage electroluminescence of terbium- and thulium-doped zinc oxide films / S. A. M. Lima, M. R. Davolos, C. Legnani, W. G. Quirino, M. Cremona // J. of Alloys and Compounds. – 2006. – 418. – P. 35-38.

7. Жерихин, А. Н. Лазерное напыление пленок ZnO на кремниевые и сапфировые подложки / А. Н. Жерихин, А. И. Худобенко, Р. Т. Вильямс, Д. Вилкинсон, К. Б. Усер, Г. Хионг, В. В. Воронов // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 11. – С. 975-980.

8. Тарасенко, Н. В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях / Н. В. Тарасенко, А. В. Буцень // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 11. – С. 986-1003.

9. Минько, Л. Я. Об эффективном режиме эрозионного 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.

10. Marquina, J. Raman scattering on ZnO nanocrystals / J. Marquina, Ch. Power, J. Gonzales // Rev. Mex. Fis. – 2007. – S. 53 (7). – P. 170-173.

11. Чумаков, А. Н. Структура и оптические свойства пленок, осажженных в вакууме при многоимпульсном лазерном воздействии на керамику из оксида цинка / А. Н. Чумаков, П. П. Першукевич, А. А. Шевченко, А. Г. Кароза, А. С. Мацукович, Н. А. Босак // «Взаимодействие излучений с твердым телом», материалы XI Международной конференции, Минск, 23-25 сентября 2015. – С. 376-378.

### Abstract

Thin zinc oxide films on silicon substrate have been obtained by the method of multipulse (with frequency ~ 5-50 kHz) laser ablation of sprayed ceramic targets of the stoichiometric composition. The sprayed targets have been formed by the method of pulse powder pressing at pressure ~ 4 GPa with the subsequent annealing at temperature 1100°С. The obtained thin films have regular microstructure with sharp-pointed columnar particles penetrating through the whole film thickness. It has been established that introduction of a dopant of rare earth oxide to zinc oxide, in particular, yttrium oxide, in the amount of 4 % by mass will lead to essential increase of transmission of a thin film in optical spectrum field from 1.2 to 3.0 μm. The analysis of Raman scattering spectra indicates the essential change in the structure of thin films during doping of the sprayed target material with yttrium oxide. The study of photoluminescence spectra makes it possible to conclude that introduction of small oxide additives of a rare earth element results in redistribution of emission centres in thin films of zinc oxide.

Поступила в редакцию 13.01.2016 г.