

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Н. Чумаков¹, А. В. Гулай², А. А. Шевченко³, Л. В. Баран⁴, Т. Ф. Райченко¹,
А. Г. Кароза¹, А. С. Мацукович¹, Н. А. Босак¹

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

²Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

³Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь,
email: alexshev56@mail.ru

⁴Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Поступила 24.08.2016 г.

Получены пленки оксида цинка, легированные фторидом гольмия, на кремниевой подложке при высокочастотном (5–50 кГц) многоимпульсном лазерном испарении керамической мишени. Структура пленок исследована на атомно-силовом микроскопе, изучены спектры фотолюминесценции, поглощения и комбинационного рассеяния света. Показано, что легирование оксида цинка фторидом гольмия приводит к существенному увеличению пропускания в области спектра от 1 до 10 мкм.

Введение. В последние годы возрос интерес к исследованию тонких пленок оксида цинка [1] в связи с необходимостью получения оптически прозрачных проводящих слоев для высокоэффективных солнечных элементов, полупроводниковых лазеров и светодиодов, полноцветных и монохромных дисплеев. Легирование таких пленок редкоземельными элементами может повышать их пропускание в оптической области спектра [2]. Цель настоящей работы – исследовать возможности повышения прозрачности пленок при их легировании гольмием. Для получения пленок оксида цинка использовано высокочастотное лазерное воздействие на керамическую распыляемую мишень [3]. Выполнены исследования микроструктуры и оптических характеристик тонких пленок оксида цинка, легированных фторидом гольмия, анализируются спектры комбинационного рассеяния света, пропускания и фотолюминесценции.

Экспериментальная установка и методы исследований. Экспериментальная установка создана на основе неодимового лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) и включает оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагно-

стический комплекс. 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 $q = 98$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 20$ –30 кГц. Вакуумная система установки обеспечивает проведение экспериментов при пониженном давлении до 2,7 Па.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре NanoFlex (входная щель монохроматора 100 мкм; объектив с увеличением 100) в спектральном интервале 50–900 см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм, мощность на образце не превышала 2 мВт. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближ-

нем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в дальней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} после 128 сканов. Спектры фотолюминесценции были получены с помощью автоматизированного спектрофлуориметра CM 2203 (фирма SOLAR) при длинах волн возбуждения 270 и 290 нм.

Результаты исследований и их обсуждение.

Свойства формируемых тонких пленок существенно зависят от технических характеристик и структуры распыляемых мишеней. Для получения тонких пленок в данной работе использовалась распыляемая керамическая мишень, полученная из порошка оксида цинка высокой чистоты (с содержанием основного вещества 99,96 мас.%). В качестве легирующей добавки с концентрацией 4 мас.% применялся порошок фторида гольмия. Распыляемая керамическая мишень изготовлена методом статического формования с последующим отжигом в воздушной среде при температуре 1450 °C в течение 2 ч. Микроструктура полученной керамической мишени представлена на рис. 1.

Как следует из данного рисунка, сформирована практически беспористая структура с размером кристаллов 2–3 мкм. Легирующая добавка на основе гольмия (светлые пятна) равномерно распределена по объему, преимущественно по границам кристаллитов. Ее размер составляет 0,5–0,6 мкм. Это было подтверждено также микрорентгеноспектральным анализом.

Топография поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Микроструктура полученных тонких пленок оксида цинка на кремниевой подложке КДБ-12 (100) изучалась по изображениям, полученным с использованием атомно-силовой микроскопии, с размером исследуемого поля $5 \times 5\text{ мкм}$ (рис. 2).

Средний латеральный размер частиц составляет 100 нм, число крупных конгломератов незначительно. В спектре КР света пленкой оксида цинка, легированной 4 % HoF_3 (рис. 3), наблюдается край полосы в области 100 см^{-1} , соответствующей микрокристаллам ZnO , широкая полоса в области 557 см^{-1} и интенсивная линия кремния 518 см^{-1} .

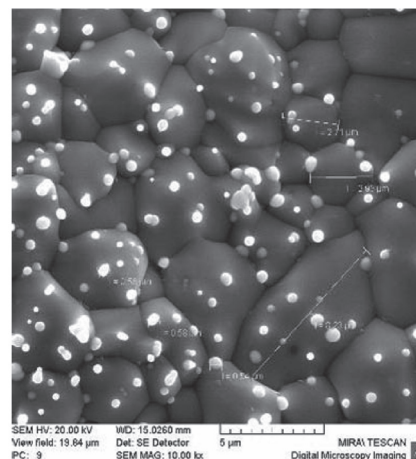


Рис. 1. Микроструктура распыляемой керамической мишени $\text{ZnO} + 4\% \text{HoF}_3$

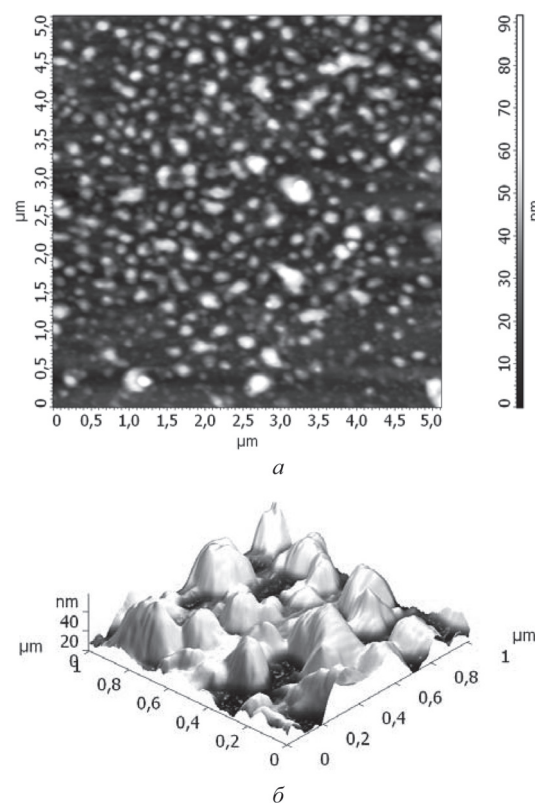


Рис. 2. Топография поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки $\text{ZnO} + 4\% \text{HoF}_3$: а) 2D-изображение в режиме латеральных сил; б) 3D-изображение в режиме топографии

Пропускание лазерно-осажденной пленки ZnO с добавкой фторида гольмия в ближней ИК-области спектра от 1 до 2,2 мкм достигает значения $\sim 80\%$ (рис. 4), которое приблизительно сохраняется и в дальней ИК-области спектра от 2,5 до 10 мкм (рис. 5).

Сопоставление полученных результатов с данными предыдущих исследований [2] свидетель-

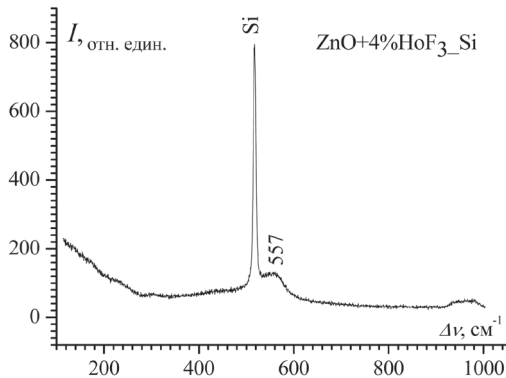


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света пленки оксида цинка, легированной 4 % HoF_3

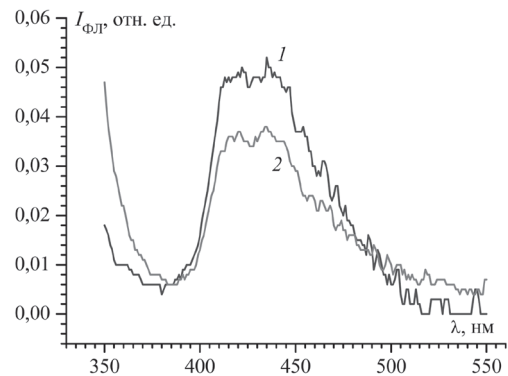


Рис. 5. Инфракрасный спектр пропускания лазерно-осажденной пленки $\text{ZnO}+4\% \text{HoF}_3$

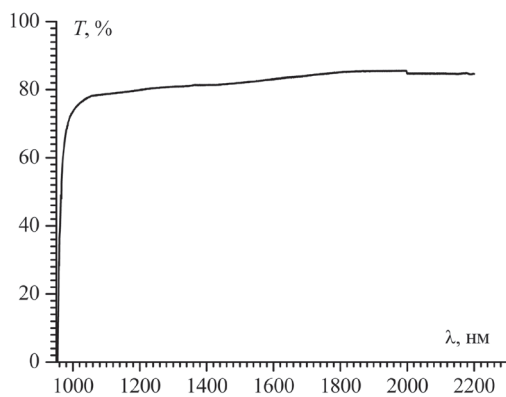


Рис. 4. Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки $\text{ZnO}+4\% \text{HoF}_3$

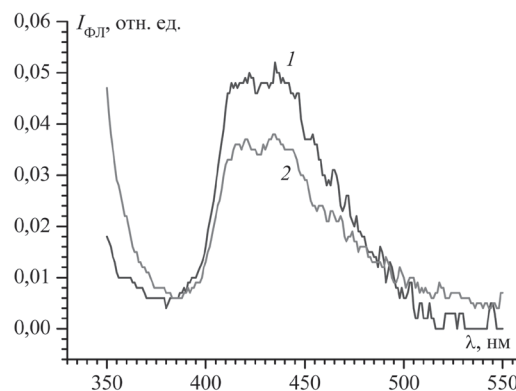


Рис. 6. Спектр люминесценции тонкой пленки $\text{ZnO}+4\% \text{HoF}_3$, полученный при возбуждении на длинах волн 270 (1) и 290 нм (2)

ствует о существенном увеличении пропускания пленки оксида цинка при введении легирующей добавки фторида гольмия в количестве 4 мас.%. В спектре фотолюминесценции (рис. 6) полученных пленок наблюдается широкая полоса, максимум которой остается в области ~ 435 нм при изменении длины волны возбуждения с 270 до 290 нм. В этом случае вполне уместно предположение, что введение легирующих добавок фторида гольмия в состав тонких пленок оксида цинка, получаемых лазерным распылением керамических мишеней, не приводит к перераспределению или исчезновению центров испускания оптического излучения.

Заключение. Методами импульсного лазерного осаждения получены и исследованы пленки оксида цинка на кремниевой подложке, легированные фторидом гольмия в количестве 4 мас.%. Полученные пленки характеризуются зернистой структурой с латеральным размером 100 нм. Результаты оптико-спектроскопических исследований пленок оксида цинка, легированных фторидом гольмия, свидетельствуют об отсутствии перераспределения центров испускания оптического излучения в них и существенном увеличении пропускания пленок до 80 % в спектральной области от 1 до 10 мкм.

Литература

1. Структура и оптические свойства пленок, осажденных в вакууме при многоимпульсном лазерном воздействии на керамику из оксида цинка / А. Н. Чумаков [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы XI Международ. конф., Минск, 23–25 сент. 2015. – С. 376–378.
2. Оптические свойства лазерно-осаждаемых тонких пленок оксида цинк / А. Н. Чумаков [и др.] // Электроника инфо. – 2016. – № 2. – С. 32–37.
3. 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.

**INVESTIGATION OF THIN FILMS OF ZINC OXIDE WITH THE ALLOYING ADDITIVES
OF FLUORIDES OF RARE-EARTH ELEMENTS**

**A. N. Chumakov¹, A. V. Gulay², A. A. Shevchenok³, L. V. Baran⁴, T. Ph. Raychenok¹,
A. G. Karoza¹, A. S. Matsukovich¹, N. A. Bosak¹**

¹*B. I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by*

²*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

³*Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus, e-mail: alexshev56@mail.ru*

⁴*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

The zinc oxide films alloyed by holmium fluoride on a silicon substrate are obtained at high-frequency (5–50 kHz) multipulse laser evaporation of a ceramic target. The structure of the films is investigated on an atomic-force microscope; the spectra of a photoluminescence, absorption and combinational light dispersion are studied. It is shown that the zinc oxide alloying by holmium fluoride leads to an essential increase of a transmission in the spectrum in the range from 1 to 10 μm.