

Исследование влияния ионной стимуляции при импульсном лазерном осаждении на свойства нанокристаллических пленок оксида цинка

О. А. Агеев^а, А. П. Достанко^б, В. Н. Джуплин^а, Е. Г. Замбург^а,
Д. Е. Вакулов^а, З. Е. Вакулов^а, А. М. Алексеев^с, Д. А. Голосов^б, С. М. Завадский^б

^аЮжный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
ул. Шевченко, 2, г. Таганрог, Ростовская область, 347905, Россия, e-mail: ageev@sfedu.ru

^бБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Беларусь, e-mail: dmgholosov@gmail.com

^сШкола физики и астрономии, Кельвенский нанотехнологический центр, Университет Глазго,
Университетская улица, Глазго G128QQ, Великобритания

Нанокристаллические пленки ZnO были сформированы методом ионно-стимулированного импульсного лазерного осаждения. Исследовано влияние значения соотношения ион/атом на структурные, морфологические и электрофизические параметры нанокристаллических пленок ZnO. Установлено, что при ионном воздействии на тонкие нанокристаллические пленки ZnO существенно изменяются их кристаллическое строение и электрофизические свойства. Показано, что режимами ионной стимуляции возможно контролировать средний диаметр зерен в диапазоне от $75,4 \pm 2,0$ до $79,1 \pm 2,0$ нм, шероховатость поверхности в диапазоне от $2,14 \pm 1,11$ до $7,30 \pm 1,25$ нм, а также удельное сопротивление и подвижность в диапазоне от $(22,6 \pm 2) \times 10^{-4}$ до $(33,6 \pm 2) \times 10^{-4}$ Ом·см и от $28,21 \pm 4,60$ до $71,92 \pm 2,50$ см²/(В·с) соответственно.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанокристаллические пленки, оксид цинка, импульсное лазерное осаждение, ионная стимуляция, соотношение ион/атом, атомно-силовая микроскопия, электрофизические свойства.

УДК 621.793.14

ВВЕДЕНИЕ

Задача получения энергоэффективных газочувствительных сенсоров, работающих при комнатной температуре, не требующих нагрева и реагирующих на низкие концентрации газа, является актуальной, например при изготовлении устройств пожарной безопасности, мониторинга состояния окружающей среды, обнаружения CO в местах парковки автомобилей, для выявления утечки газа на промышленных предприятиях, береговых и надводных нефтяных платформах и т.д. [1]. Однако существующие способы формирования газочувствительных слоев обеспечивают получение датчиков с минимальной рабочей температурой 300–400°С и максимальным временем восстановления [2].

Нанокристаллические пленки ZnO – это перспективные материалы для формирования газочувствительных элементов, решающим эти проблемы.

Нанокристаллические пленки ZnO можно получить различными методами: молекулярно-лучевой эпитаксией [3], золь-гель технологией [4], осаждением из газовой фазы [5], магнетронным распылением [6], импульсным лазерным осаждением. Одним из наиболее перспективных методов является импульсное лазерное осаждение (ИЛО) [7–10].

При ИЛО происходят абляция материала мишени в вакууме лазерными импульсами и его осаждение на подложку. К достоинствам метода можно отнести высокую адгезию и кристаллическое совершенство наносимых при сравнительно низкой температуре пленок, возможность осаждения пленок со сложной стехиометрией благодаря одновременному испарению частиц с поверхности мишени (конгруэнтная абляция), а также создания многослойных структур.

Использование ионной стимуляции на этапе формирования позволяет получать нанокристаллическую пленку с контролируемыми электрофизическими свойствами и стехиометрией за счет управления энергией ионизируемых частиц [11].

Цель работы – изучение влияния режимов ионной стимуляции при импульсном лазерном осаждении на морфологические и электрофизические параметры нанокристаллических пленок ZnO.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида цинка методом ионно-стимулированного ИЛО приведена на рис. 1. Пленки наносились в модуле импульсного ла-

зерного осаждения многофункционального сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (ЗАО «Нанотехнологии МДТ», Россия). В ходе ИЛО происходят распыление мишени 5 в вакууме лазерными импульсами 3 и осаждение материала мишени в виде факела 8 на подложку 2, как показано на рисунке. Для напыления сложных структур служит планетарная система расположения мишени 4, обеспечивающая также их вращение с целью равномерного распыления и осаждения. Для ионной стимуляции процесса формирования нанокристаллических пленок ZnO в состав установки включают ионный источник Кауфмана 6, который генерирует пучок 7, попадающий на подложкодержатель. Для испарения мишени ZnO использовался эксимерный лазер (длина волны лазерного излучения 248 нм). Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени ZnO составляла 2 Дж/см², длительность импульса – 20 нс. Для ионной стимуляции применялся ионный источник KDC 10 DC (Kaufman & Robinson Inc., США), направленный под углом 45° к подложке. Растущая пленка бомбардировалась ионами Ag⁺ с энергией 300 эВ при различной плотности ионного тока. Ток ионного пучка измерялся с помощью зонда, представляющего собой металлическую пластину, изолированную от установки и подложкодержателя керамическими изоляторами.

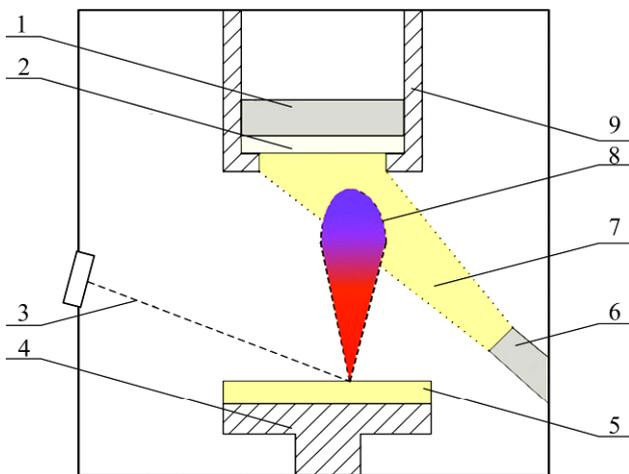


Рис. 1. Схематическое изображение установки для нанесения нанокристаллических пленок методом ионно-стимулированного ИЛО: 1 – резистивный нагреватель; 2 – подложка; 3 – лазерный луч; 4 – держатель мишени; 5 – мишень; 6 – ионный источник; 7 – ионный пучок; 8 – факел; 9 – держатель подложки.

Осаждение пленок нанокристаллического ZnO проводилось при давлении 10⁻⁶ Торр. Пленки наносились на ситалловые подложки размером 15×15 мм. Были изготовлены пять экспериментальных образцов: № 1 сформирован методом ИЛО без использования ионной стимуляции, № 2, 3, 4 и 5 изготовлены методом ионно-

стимулированного ИЛО с соотношением ион/атом 0,2, 0,4, 0,6 и 0,75 соответственно.

Для исследования структуры пленок методом дифракции быстрых отраженных электронов (ДОБЭ) использовалась электронная пушка (k-Space Associates, Inc., США). Параметр решетки определялся специализированной программой kSA-400 в процессе дифракции. Морфология поверхности пленок ZnO изучалась посредством зондовой нанолaborатории NTEGRA (ЗАО «Нанотехнологии МДТ», Россия). АСМ-изображения поверхности нанесенных пленок получены с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra Vita (ЗАО «Нанотехнологии МДТ», Россия). Шероховатость поверхности и размер зерна устанавливались путем обработки полученных АСМ-изображений с помощью программы Image Analysis. Измерения электрических параметров проводились на основе системы измерений эффекта Холла HMS-3000 (Escoria Corp., Корея).

При ионной стимуляции в процессе осаждения тонких пленок ключевым параметром является соотношение между числом бомбардирующих растущую пленку ионов и количеством атомов, остающихся на поверхности образца.

Степень влияния ионной составляющей на процесс осаждения может быть оценена путем измерения значения тока ионного пучка [12]. Определяя площадь ионного пучка, можно оценить значение плотности ионного тока, которое необходимо для вычисления соотношения ион/атом [13]:

$$\frac{I}{A} = \frac{\theta_i}{\theta_a}, \quad (1)$$

где I/A – отношение числа ионов, участвующих в процессе стимуляции, к числу атомов осаждаемой пленки; θ_i – количество ионов на единицу площади образца; θ_a – количество атомов осаждаемого материала на единицу площади образца. Количество ионов на единицу площади можно оценить как

$$\theta_i = \frac{i_i}{q}, \quad (2)$$

где i_i – плотность ионного тока (А/см²); q – элементарный заряд электрона (Кл). Количество атомов осаждаемого материала на единицу площади образца можно оценить по формуле [13]:

$$\theta_a = 10^{-8} \cdot v_A \cdot \frac{\rho \cdot N}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot \omega}, \quad (3)$$

где v_A – скорость роста пленки (Å/с); ρ – плотность осаждаемого вещества (г/см³); N – число атомов в молекуле осаждаемого вещества; ω – молярная масса осаждаемого вещества (г/моль), 1,66·10⁻²⁴ – а.е.м.

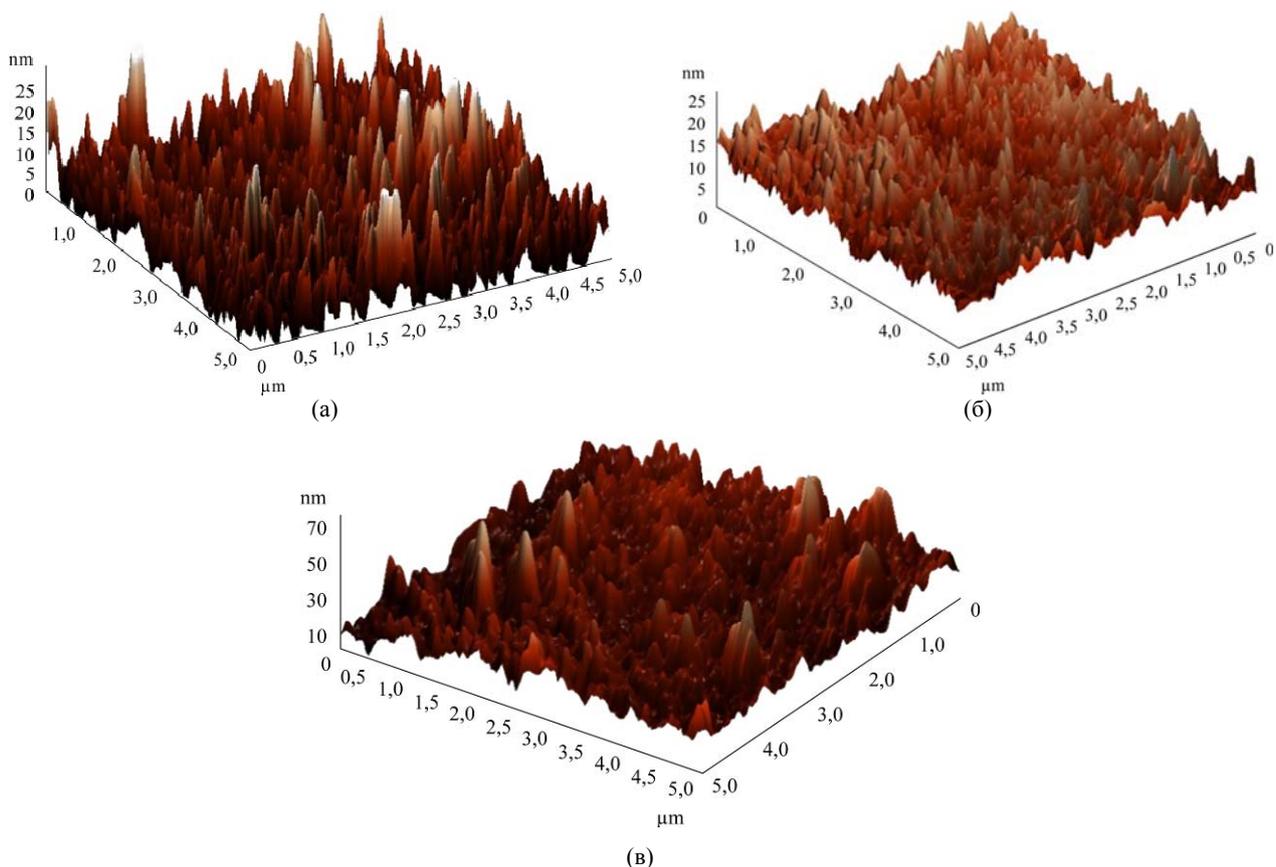


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности нанокристаллических пленок ZnO, полученных без ионной стимуляции (а), с ионной стимуляцией при соотношении ион/атом 0,6 (б) и 0,75 (в).

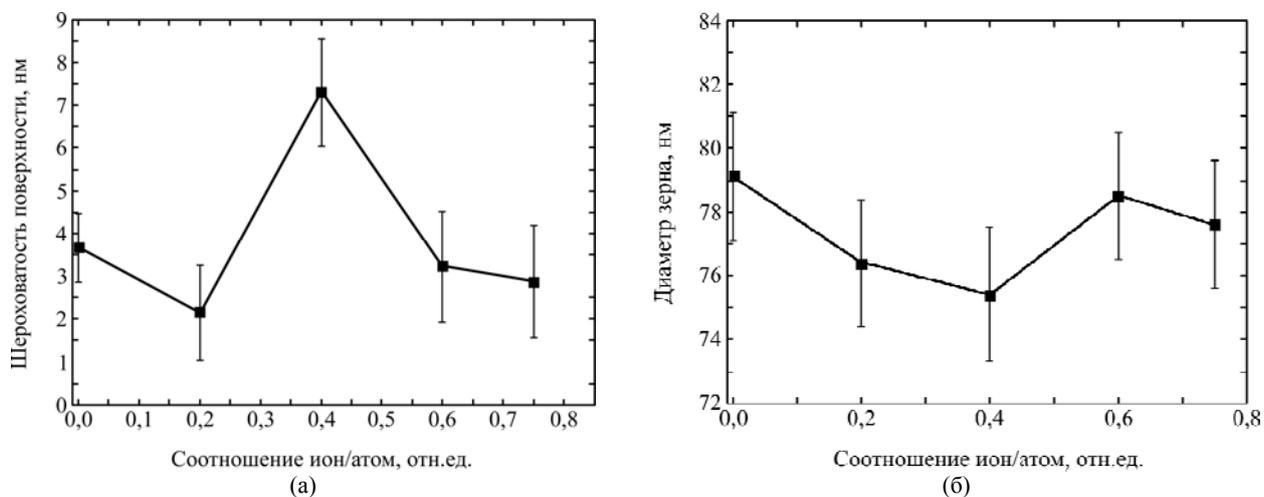


Рис. 3. Зависимость шероховатости поверхности (а) и диаметра зерна (б) нанокристаллических пленок ZnO от соотношения ион/атом.



Рис. 4. Дифрактограммы нанокристаллических пленок ZnO при соотношении $i/A = 0$ (а) и $i/A = 0,75$ (б).

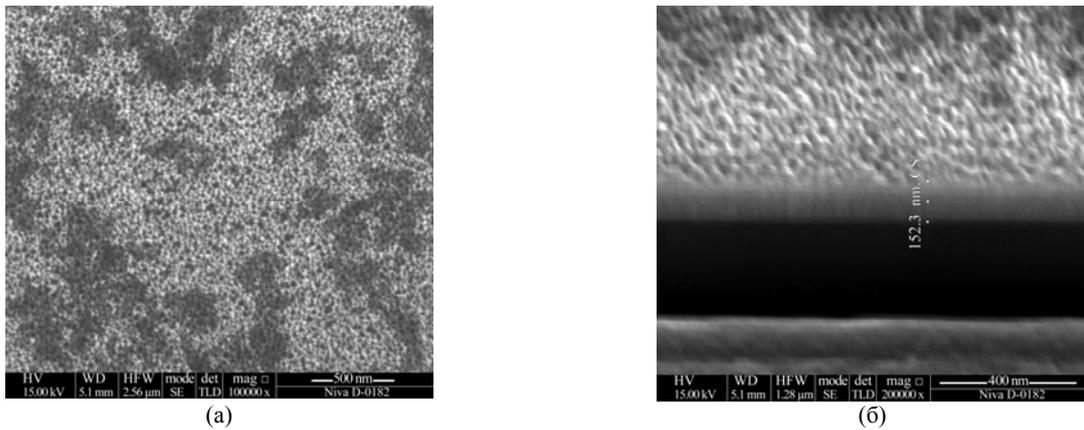


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного среза (б) нанокристаллической пленки ZnO, нанесенной методом ионно-стимулированного ИЛО.

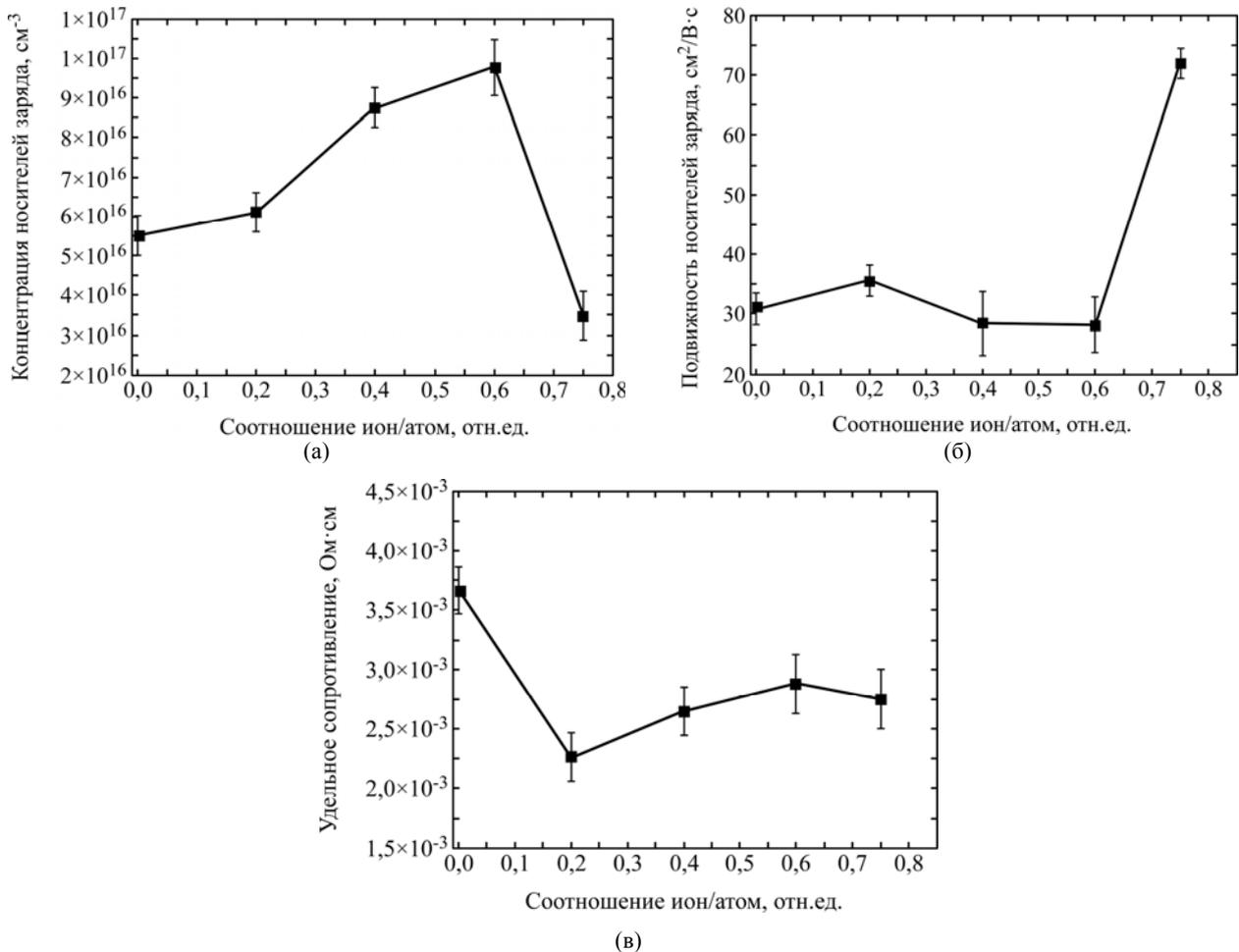


Рис. 6. Зависимости концентрации (а), подвижности (б) носителей заряда и удельного сопротивления пленок ZnO (в) от соотношения ион/атом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности образцов пленок оксида цинка, нанесенных при различном соотношении ион/атом. Значение величины диаметра зерна пленок было рассчитано с помощью программы Image Analysis. Анализ полученных результатов показал, что шероховатость нанокристаллической пленки, выполненной без ионной стимуляции n-ZnO, составляет $4,4 \pm 0,4$ нм. При ионной

стимуляции с соотношением ион/атом 0,2 шероховатость поверхности пленки уменьшается до $2,14 \pm 1,11$ нм. При увеличении соотношения ион/атом до 0,4 шероховатость возрастает до $7,30 \pm 1,25$ нм. При увеличении соотношения ион/атом до 0,75 шероховатость пленок уменьшается до $2,87 \pm 1,3$ нм. Диаметр зерна нанокристаллической пленки ZnO для образца без ионной стимуляции составил $79,1 \pm 2$ нм. При использовании ионной стимуляции в режимах, соответствующих значениям соотношения

ион/атом 0,4 и 0,75, диаметр зерна составил $75,4 \pm 2,0$ и $77,6 \pm 2,0$ нм соответственно (рис. 3).

На рис. 4 представлены результаты исследования образцов № 1 и 5 методом дифракции отраженных быстрых электронов. На дифрактограммах образцов, полученных методом ионно-стимулированного импульсного лазерного осаждения, появляется дифракционная картина, характерная для нанокристаллических пленок. Для образца, изготовленного без ионной стимуляции, параметр решетки нанокристаллических пленок ZnO составил 0,26 нм. На рис. 5 приведены РЭМ-изображения поверхности и поперечного среза образца № 3. Анализ изображений подтверждает формирование нанокристаллической структуры при ионной бомбардировке.

На рис. 6 изображены зависимости электрофизических параметров полученных нанокристаллических пленок ZnO от соотношения ион/атом. Измерения электрофизических параметров показали, что нанокристаллические пленки ZnO характеризуются *n*-типом проводимости. Концентрация носителей заряда в нанокристаллической пленке ZnO, полученной без ионной стимуляции, составляла $(5,5 \pm 0,5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При увеличении соотношения ион/атом концентрация носителей заряда в нанокристаллических пленках ZnO сначала увеличивалась до $(9,771 \pm 0,5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $i/A = 0,6$, а потом уменьшалась до $(3,484 \pm 0,6) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $i/A = 0,75$. При соотношении ион/атом 0,6 подвижность носителей заряда в нанокристаллических пленках ZnO уменьшалась с $30,92 \pm 2,6$ (без ионной стимуляции) до $28,21 \pm 4,6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. С увеличением соотношения ион/атом до 0,75 наблюдается рост подвижности носителей заряда до значения $73 \pm 0,7 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. При использовании ионной стимуляции в процессе формирования нанокристаллических пленок ZnO в режиме, соответствующем соотношению ион/атом 0,6, удельное сопротивление уменьшается до $(28,8 \pm 2,5) \times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, в то время как удельное сопротивление нанокристаллической пленки ZnO, полученной без ионной стимуляции, составляет $(36,6 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. При дальнейшем увеличении соотношения ион/атом (до 0,75) удельное сопротивление возрастает до $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Таким образом, установлено, что изменение соотношения ион/атом влияет на свойства нанокристаллических пленок ZnO, получаемых при ионно-стимулированном ИЛО, позволяя создавать пленки с контролируемыми электрофизическими параметрами.

При ионной стимуляции на этапе формирования пленки имеет место модификация ее кри-

сталлического строения. При увеличении соотношения ион/атом наблюдается уменьшение диаметра зерна, что, возможно, связано с ионным травлением поверхности пленки ZnO. Шероховатость поверхности при этом уменьшается, что, возможно, обусловлено эффектом полировки поверхности кристалла под воздействием ионного потока большой мощности, что подтверждается РЭМ- и АСМ-изображениями.

Подвижность электронов в пленках ZnO возрастает при введении ионной стимуляции, что подтверждает изменения структуры нанокристаллических пленок ZnO, оказываемые стимулирующими ионами при соотношении ион/атом более 0,6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при ионном стимулировании в процессе роста пленок ZnO методом ИЛО происходит воздействие на электрофизические свойства пленок и их кристаллическую структуру. Изменения кристаллического строения и электрофизических свойств нанесенных пленок зависят от соотношения ион/атом на поверхности конденсации растущей пленки.

Показана возможность управления концентрацией и подвижностью носителей заряда, размерами зерна и шероховатостью поверхности пленок в широком диапазоне параметров путем изменения режимов воздействия ионов на растущую пленку. Ионная стимуляция при формировании пленки методом ИЛО позволяет расширить диапазон электрофизических свойств получаемых нанокристаллических пленок ZnO.

Результаты проведенного исследования можно использовать при разработке конструкций и технологии изготовления чувствительных элементов сенсорных устройств на основе нанокристаллических пленок ZnO (газовых датчиков, УФ детекторов, пьезоэлементов, функциональных элементов наносистемной техники).

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (соглашение №14-08-90010-Бел_а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение №14.А18.21.0900), БРФФИ (соглашение № T12P-191) и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание №16.1154.2014/К).

Авторы благодарят коллектив НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ (г. Таганрог), коллектив кафедры ЭТТ БГУИР (г. Минск) за помощь в проведении исследований и интерпретацию полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hadis Morkoç Ümit Özgür. *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 477 p.
2. Замбург Е.Г., Михайличенко А.В., Пташник В.В. Электрофизические свойства пленок ZnO и VOx, полученных методом импульсного лазерного осаждения. *Известия Южного федерального университета. Технические науки*. 2011, (4), 134–141.
3. Агеев О.А., Коломийцев А.С., Михайличенко А.В., Смирнов В.А., Пташник В.В., Солодовник М.С., Федотов А.А., Замбург Е.Г., Климин В.С., Ильин О.И., Громов А.Л., Рукомойкин А.В. Получение наноразмерных структур на основе нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9. *Известия Южного федерального университета. Технические науки*. 2011, **114**(1), 109–116.
4. Honghai Zhang. Preparation and Optical Properties of ZnO/Zn_{0.9}Mg_{0.1}O Multiple Quantum Well Structures with Various Well Widths Grown on c-plane Sapphire. *Optics Communications*. 2013, **301–302**, 96–99.
5. Reshchikov M.A., El-Shaer A., Behrends A., Bakin A., Waag A. On Quantum Efficiency of Photoluminescence in ZnO Layers and Nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*. 2009, **404**, 4813–4815.
6. The-Long Phan, Yu S.C., Vincent R., Dan N.H., Shi W.S. Photoluminescence Properties of Various CVD-grown ZnO Nanostructures. *Journal of Luminescence*. 2010, **130**, 1142–1146.
7. Ngoma B.D., Sakho O., Manyala N., Kana J.B., Mlungisi N., Guerbous L., Fasasi A.Y., Maaza M., Beye A.C. Structural, Morphological and Photoluminescence Properties of W-doped ZnO Nanostructures. *Appl Surf Sci*. 2009, **255**, 7314–7318.
8. Supab Choopuna, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai. Self-assembly ZnO Nanorods by Pulsed-laser Deposition under Argon Atmosphere. *J Crystal Growth*. 2005, 274, 167–172.
9. Liu Z.W., Ong C.K. Synthesis and Size Control of ZnO Nanorods by Conventional Pulsed-laser Deposition without Catalyst. *Materials Letters*. 2007, **61**, 3329–3333.
10. McLoughlin C., Hough P., Costello J., McGlynn E., Mosnier J.P. Growth and Field Emission Properties of ZnO Nanostructures Deposited by a Novel Pulsed Laser Ablation Source on Silicon Substrates. *Ultra-microscopy*. 2009, **109**, 399–402.
11. Сладковский И.В. *Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий*. Минск: Бестпринт, 2002. 214 с.
12. Gonzalez–Elipse A.R., Yubero F., Sanz J.M. *Low Energy Ion Assisted Film Growth*. London: Imperial College Press, 2003. 298 p.
13. Kaufmann H.P., Harper J.M.E. Ion-assist Applications of Broad-beam Ion Sources. *SPIE Proceeding*. 2004 (5527), 50–68.

Поступила 12.08.13

После доработки 30.09.13

Summary

Nanocrystalline thin films of ZnO have been fabricated by the ion-stimulated deposition assisted by the pulsed laser. The influence of the ion/atom ratio on the structural, morphological and electrical parameters of these films is considered. It is established that in case of an ion action on thin films their structure and electrical properties are significantly changed. It is demonstrated that modes of the ion beam-assisted stimulation can have an effect on: an average grain size ranging from 75.4±2.0 nm to 79.1±2.0 nm, roughness in the range from 2.147±1.115 nm to 7.301±1.251 nm as well as resistivity and mobility in the range from (22.6±2)×10⁻⁴ Ohm·cm to (33.6±2)×10⁻⁴ Ohm·cm and from 28.21±4.60 cm²/V·s to 71.92±2.50 cm²/V·s, respectively.

Keywords: nanotechnology, nanocrystalline films, zinc oxide, pulse laser deposition, ion beam-assisted stimulation, ion/atom ratio, atomic force microscopy, electrophysical properties.