

09,13

Оптическая спектроскопия тонких пленок оксида цинка, легированных медью

© В.Т. Аванесян¹, А.Б. Жаркой¹, М.М. Сычев^{2,3}, А.А. Ерузин⁴

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

⁴ ОАО „Радиотехкомплект“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 марта 2023 г.

В окончательной редакции 19 марта 2023 г.

Принята к публикации 20 марта 2023 г.

Представлены результаты сравнительного изучения оптических свойств тонких пленок оксида цинка ZnO с учетом влияния легирования их медью. С использованием экспериментальных спектров оптического пропускания получены спектральные зависимости показателей преломления и экстинкции исследуемого материала, а также компонентов комплексной диэлектрической проницаемости. Выявленные особенности полученных дисперсионных кривых связываются с поведением примеси, внедренной в матрицу ZnO.

Ключевые слова: длина волны, оптическое пропускание, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55504.31

1. Введение

Прозрачные проводящие металлооксиды стали предметом исследований благодаря своим уникальным физическим свойствам и перспективам прикладного характера при создании устройств микро- и наноэлектроники, а также средств отображения информации. Важнейшее практическое применение данных материалов основано на значительном удельном сопротивлении и высоком значении коэффициента пропускания в видимом спектре. Прозрачные металлические оксиды включают, в частности, такие соединения, как оксиды индия и олова, оксид цинка, оксид кадмия и др. Полупроводник оксид цинка, как пьезоэлектрический и оптический волноводный материал, имеет потенциал практического использования в качестве функциональных компонентов газовых сенсоров, поверхностных акустических устройств, прозрачных электродов и солнечных батарей [1–4]. Большие значения оптической ширины запрещенной зоны (~ 3.3 eV при комнатной температуре) и энергии связи экситона (~ 60 meV) позволяют рассматривать ZnO как материал для создания приборов оптоэлектроники нового поколения, работающих в ультрафиолетовом диапазоне, а также люминофоров для цветных дисплеев.

Для многих из указанных приложений является актуальным наличие возможности управления физическими параметрами тонкопленочных структур ZnO, например, путем их легирования. При этом легирующие добавки меди являются наиболее эффективными, поскольку медь

является быстро диффундирующей примесью в полупроводнике, приводящей к изменениям в кристаллической структуре и физических свойствах, например, энергетических параметров поверхностных состояний, а также оптических характеристик [5–7]. Последние дают дополнительную информацию об энергетической структуре оптически активных дефектов, что представляет значительный практический интерес. Целью настоящего исследования является изучение поведения спектров оптических постоянных тонких пленок беспримесного ZnO и легированного медью (ZnO:Cu).

2. Материалы и методы исследования

Методом реактивного катодного распыления тонкие пленки оксида цинка были нанесены на неокрашенные подложки из архитектурного стекла. В качестве мишени использовался цинк; при этом, с исключением нагрева до высоких температур, обеспечивалась возможность получения исследуемых пленок с высоким уровнем светопропускания за один цикл технологического процесса. Внесение примеси меди в мишень в атомарной концентрации порядка 1% позволяло достичь необходимого уровня легирования сформированных пленок.

Спектрофотометрические измерения в интервале длин волн $\lambda = 300\text{--}900$ nm проводились с применением оптического прибора СФ-2000. Оптические константы были определены по измерениям оптического пропус-

кания с применением конверторного метода [8–10]. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтезированные пленки демонстрировали высокое оптическое пропускание (75–80%) до длин волн порядка 750 нм (рис. 1, 2). В области прозрачности форма спектра пропускания $T(\lambda)$ (λ — длина волны падающего излучения) в длинноволновом диапазоне для исследуемых пленок ZnO была значительно искажена явлениями интерференции вследствие многократного отражения падающего излучения, что также свидетельствовало об однородности синтезированной пленки. При одинаковой толщине пленки интерференционные эффекты приводят к стандартному спектру пропускания с последовательными чередованием максимумов и минимумов.

В области сильного поглощения интерференционные эффекты исчезают, а огибающие максимумов и минимумов $T_M(\lambda)$ и $T_m(\lambda)$ сходятся к единой кривой для беспримесного и легированного образцов. Ранее было установлено, что при слабом поглощении исследуемой пленки наблюдаемые интерференционные полосы можно использовать для определения ее оптических параметров, при условии, что она нанесена на подложку с достаточной степенью прозрачности и толщиной на несколько порядков больше. Спектральная зависимость коэффициента преломления в длинноволновой области спектра для однородной тонкой пленки, формируемой на прозрачной подложке, в пределах зоны интерференции определяется выражением (см. [8]):

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}}, \quad (1)$$

где для средней и слабой области поглощения справедливо выражение

$$N = \frac{2n_s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}. \quad (2)$$

Здесь T_M и T_m — значения огибающих максимумов и минимумов спектральной зависимости коэффициента пропускания при одинаковой длине волны, n_s — показатель преломления подложки. Значение последнего с учетом дисперсии нормализованного значения ее коэффициента пропускания $T_s(\lambda)$ находилось из выражения (см. [11]):

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}. \quad (3)$$

Численное значение показателя n_s , практически постоянное в исследуемом спектральном диапазоне, составило 1.52. За пределами рассматриваемой зоны показатель преломления определяется методом экстраполяции.

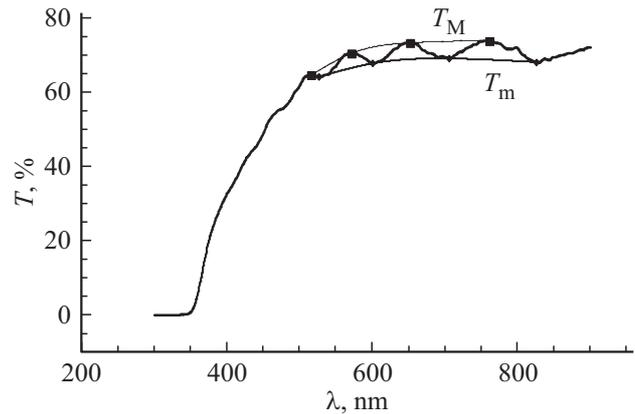


Рис. 1. Спектры пропускания $T(\lambda)$ нелегированной пленки ZnO: $T_M(\lambda)$, $T_m(\lambda)$ — огибающие интерференционных максимумов и минимумов соответственно.

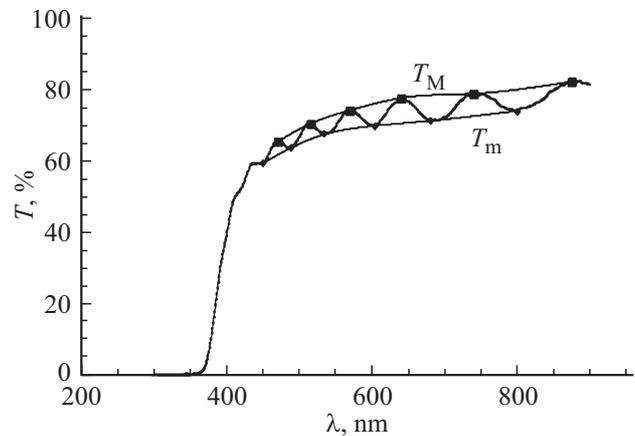


Рис. 2. Спектры пропускания $T(\lambda)$ пленки ZnO, легированной медью: $T_M(\lambda)$, $T_m(\lambda)$ — огибающие интерференционных максимумов и минимумов соответственно.

На рис. 3 приведены дисперсионные зависимости показателя преломления исследуемых образцов, рассчитанные по формуле (1).

Как следует из анализа приведенных данных, показатель преломления уменьшается с увеличением длины волны при увеличении значения коэффициента пропускания. При этом значение показателя преломления для легированных пленок выше. Толщина исследуемых пленок с учетом интерференционного эффекта может быть определена по спектральной зависимости показателя преломления из соотношения, приведенного в [12]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (4)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления для двух соседних максимумов или минимумов при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Данные расчеты значений толщины d и показателя преломления n корректировались в соответствии

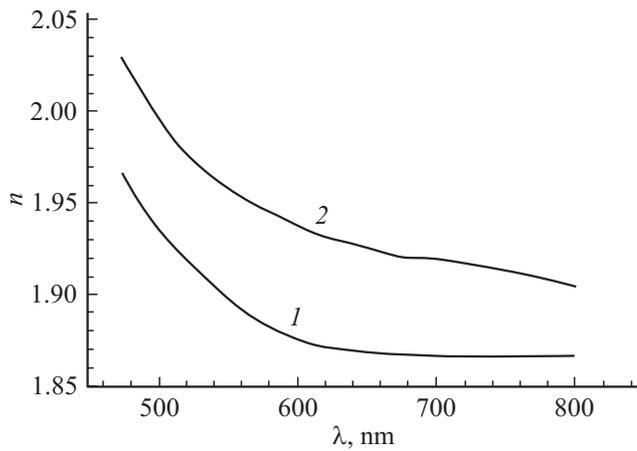


Рис. 3. Расчетные спектральные зависимости показателя преломления пленок ZnO (кривая 1) и ZnO:Cu (2).

с условием интерференции в тонких пленках. Коэффициент поглощения α исследуемых пленок в исследуемой области длин волн рассчитывался с использованием соотношения

$$\alpha = \frac{2.303 \log_{10}(\frac{1}{T_g})}{d} \quad (5)$$

Здесь $T_g(\lambda) = \sqrt{(T_M(\lambda)T_m(\lambda))}$ — среднее геометрическое значение коэффициента пропускания при отсутствии интерференции и одинаковом значении длины волны.

Полученные результаты позволили перейти к получению спектральных характеристик коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, рассчитанного по формуле из [13]:

$$k(\lambda) = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6)$$

Изучение поведения указанного параметра является важным для разработки приборов фотоники, т.к. оно содержит информацию о взаимодействии между материалом и электрическим полем электромагнитного излучения и характеризует затухание колебаний амплитуды напряженности электрического поля.

Как следует из данных, приведенных на рис. 4, имеет место некоторый рост значения коэффициента k в области, близкой к краю собственного поглощения исследуемых образцов. Потери светового потока в отмеченной области длин волн, вызванные процессами рассеяния и поглощения, приводят к снижению величины указанного коэффициента. Необходимо заметить, что коэффициент экстинкции пленки нелегированного оксида цинка, имеющий большее значение в диапазоне максимальной прозрачности, увеличивается линейно при возрастании длины волны падающего излучения.

Полученные данные использовались для расчета компонентов комплексной диэлектрической функции $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' указывает на степень замедления скорости света в материале, тогда как мнимая составляющая ϵ'' связана с уровнем поглощения электрического

поля исследуемым материалом, обусловленного ориентационным движением релаксирующих структурных элементов. На рис. 5 и 6 представлены расчетные дисперсионные зависимости для действительной $\epsilon' = n^2 - k^2$ и мнимой $\epsilon'' = 2nk$ компонент ϵ^* соответственно. Расчетные значения ϵ' оказались существенно выше значений ϵ'' .

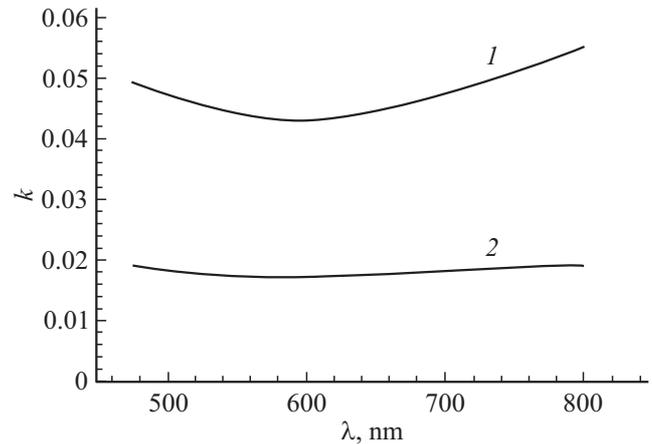


Рис. 4. Спектры коэффициента экстинкции пленок: кривая 1 — ZnO, 2 — ZnO:Cu.

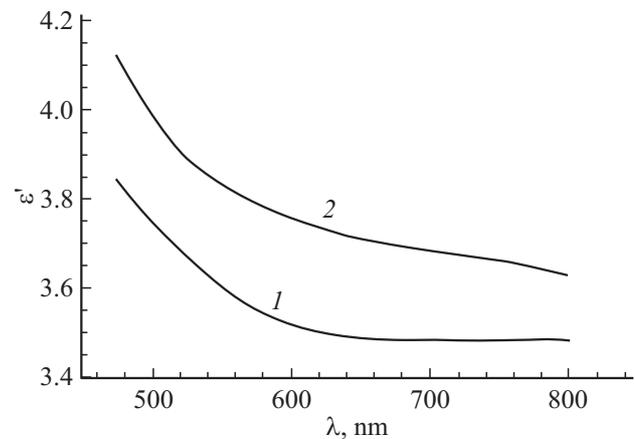


Рис. 5. Спектры $\epsilon'(\lambda)$ пленок: кривая 1 — ZnO, 2 — ZnO:Cu.

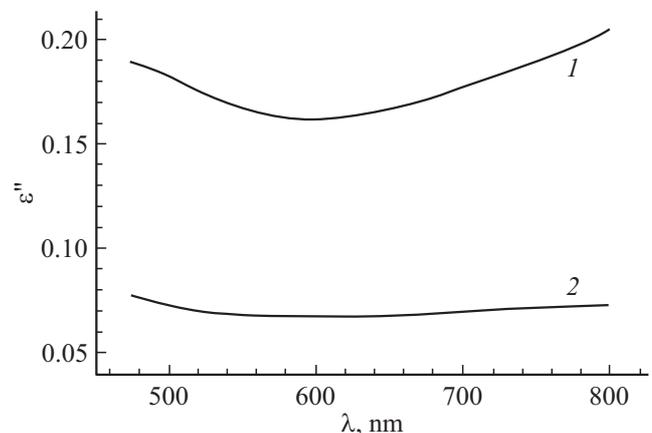


Рис. 6. Спектры $\epsilon''(\lambda)$ пленок: кривая 1 — ZnO, 2 — ZnO:Cu.

Поведение спектра $\epsilon'(\lambda)$ определяется электромагнитной волной, которая проникает в объем исследуемой среды, тогда как зависимость $\epsilon''(\lambda)$ связана с энергией электрического поля, поглощаемой как свободными носителями, так и зарядовыми образованиями, ориентация которых происходит при их оптическом возбуждении. Диэлектрическая проницаемость ϵ' имеет более высокие значения в образцах, легированных 1% Cu. Действительная часть ϵ^* испытывает постоянный рост с увеличением энергии фотонов для легированного образца, при этом более резкий в области больших значений энергии. Характер изменения фактора потерь ϵ'' , связанного с поглощением, имеет ту же тенденцию, что и коэффициент экстинкции k .

Сравнительная оценка полученных данных показывает, что значение параметра ϵ'' увеличивается с уменьшением энергии фотона и ниже для легированного образца, что связано с низкими диэлектрическими потерями, обусловленными наличием поляризационных процессов. Также имеет место влияние собственной дефектной системы, формирование которой вызвано отклонениями от установленной стехиометрии кристаллической структуры. На поведение оптических характеристик могут оказывать существенное воздействие, в частности, такие дефекты кристаллической решетки ZnO, как вакансии цинка и кислорода, а также атомы указанных элементов, оказавшихся в междоузлиях. К тому же было обнаружено [14], что при внедрении в решетку ZnO атомы меди, как правило, замещают атомы цинка, формируя точечные дефекты акцепторного типа Cu_{Zn} , отвечающие разным зарядовым состояниям, и доноры Cu_i . При оптическом возбуждении указанных состояний могут возникать комплексы, сходные с экситонными системами, описываемыми переходами различного типа. Легирование медью может отражаться и на уменьшении плотности, приводящей к снижению ширины запрещенной зоны образцов ZnO:Cu [15].

4. Заключение

Анализ экспериментальных результатов оптических измерений тонких пленок ZnO позволяет сделать вывод о важной роли примесного фактора при внедрении атомов меди в матричную структуру исследуемых образцов, оказывающего заметное влияние на их оптические характеристики. В этом случае при повышении дефектности структуры легированные образцы характеризуются более высоким значением коэффициента пропускания. Конверторным методом установлена дисперсия показателя преломления, при этом введение примеси меди снижает указанный показатель и изменяет характер его дисперсии в исследуемой спектральной области. Кроме того, легирование приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь во всем исследуемом диапазоне длин волн.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке госзадания, проект № 0084-2022-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Sci* **300**, 6, 1269 (2003).
- [2] R. John, S. Padmavathi. *Crystal Structure Theory. Applications* **5**, 2, 24 (2016).
- [3] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. *ФТП* **37**, 9, 1025 (2003). [T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg. *Semiconductors* **37**, 9, 999 (2003).]
- [4] C.G. Granqvist. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 17, 1529 (2007).
- [5] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. *ФТП* **37**, 3, 275 (2003). [A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, E.E. Yakimov. *Semiconductors* **37**, 3, 259 (2003).]
- [6] Я.И. Аливов, М.В. Чукичев, В.А. Никитенко. *ФТП* **38**, 1, 34 (2004). [Ya.I. Alivov, M.V. Chukichev, V.A. Nikitenko. *Semiconductors* **38**, 1, 31 (2004).]
- [7] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan. *Phys. Rev. B* **75**, 16, 5202 (2007).
- [8] R. Swanepoel. *J. Phys. E* **16**, 12, 1214 (1983).
- [9] В.И. Кондрашин. *Изв. вузов. Поволжский регион. Тех. науки* 2 (38), 93 (2016).
- [10] В.В. Брус, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук. *ЖТФ* **82**, 8, 110 (2012). [V.V. Brus, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. *Tech. Phys.* **57**, 8, 1148 (2012).]
- [11] E. Marquez, J. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimenez-Garay, P.J.S. Ewen, A.E. Owen. *J. Phys. D* **25**, 3, 535 (1992).
- [12] E.R. Shaaban. *J. Appl. Sci.* **6**, 2, 340 (2006).
- [13] P. Sharma, V. Sharma, S.C. Katyal. *Chalcogenide Lett.* **3**, 10, 73 (2006).
- [14] М.М. Мездрогина, А.Я. Виноградов, В.С. Левицкий, Е.Е. Терукова, Ю.В. Кожанова, А.С. Агликов. *ФТП* **51**, 5, 588 (2017). [M.M. Mezdrogina, A.Ya. Vinogradov, V.S. Levitskii, E.E. Terukova, Yu.V. Kozhanova, A.S. Aglikov. *Semiconductors* **51**, 5, 559 (2017).]
- [15] В.Т. Аванесян, П.С. Провоторов, В.М. Стожаров, М.М. Сычев, А.А. Ерузин. *Оптика и спектроскопия* **129**, 9, 1142 (2021). [V.T. Avanesyan, P.S. Provotorov, V.M. Stozharov, M.M. Sychev, A.A. Eruzin. *Opt. Spectroscopy* **129**, 11, 1196 (2021).]

Редактор Е.В. Толстякова