

Модификация электрических и оптических свойств пленок ZnO под действием ультрафиолетового излучения

© А.Н. Грузинцев[¶], В.Т. Волков

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка Россия

(Получена 12 апреля 2011 г. Принята к печати 18 апреля 2011 г.)

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения поликристаллических пленок оксида цинка (толщина 200 нм) на их электрическое сопротивление, прозрачность и люминесценцию в видимой и фиолетовой области спектра. Показано, что проводимость, прозрачность и краевая люминесценция пленок увеличиваются при облучении на воздухе и в вакууме с характерными временами порядка 100 мин. Установлена обратимость данных процессов, обусловленных десорбцией атомов и молекул кислорода с поверхности нанокристаллов пленки ZnO.

1. Введение

Оксид цинка ZnO — широкозонный полупроводниковый материал ($E = 3.37$ эВ) с энергией связи экситона 60 мэВ, большей, чем средняя тепловая энергия (25 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря интенсивной излучательной рекомбинации экситона, оксид цинка перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большое внимание исследователей привлекают пленки и наностержни ZnO, как перспективные элементы для создания приборов оптоэлектроники нанометрового масштаба [1–3]. При этом эффективность свечения этих наноструктур столь высока, что удается получать лазерной эффект при малой интенсивности оптической накачки. Для лазеров и светодиодов, работающих в условиях интенсивной инжекции носителей заряда, одним из важных свойств является их стабильность в условиях такой инжекции. Проведенные ранее исследования влияния облучения электронами низкой энергии, например [4,5], показали, что инжекция с помощью сфокусированного пучка электронов с низкой энергией существенно влияет на интенсивность катодолуминесценции. В [4] при исследовании керамики из ZnO было обнаружено, что при облучении электронами с энергией 10 кэВ интенсивность катодолуминесценции возрастает, достигает максимума в течение нескольких минут и при дальнейшем облучении начинает уменьшаться. В [5] электронами с энергией 10 кэВ облучались как поликристаллические пленки, так и наностолбики из ZnO, и во всех случаях было обнаружено повышение интенсивности краевой люминесценции и понижение интенсивности излучения в видимой области в течение первых 60 с облучения, а затем их стабилизация. В обеих работах влияние электронного облучения объяснялось стимулированной электронным пучком десорбцией воды, а уменьшение интенсивности видимой полосы объяснялось пассивацией дефектов освобожденным в результате десорбции водородом. Таким образом, влияние электронного облучения объяснялось процессами на

поверхности, а возможные процессы стимулированного инжекцией образования и диффузии дефектов, предлагаемые для объяснения подобных эффектов в работах [6,7], во внимание не принимались. В работе [6] измерены спектры фото- и катодолуминесценции пленок ZnO, полученных магнетронным напылением и отожженных при разных температурах. Исследовано влияние облучения в растровом электронном микроскопе на спектры катодолуминесценции таких пленок. Показано, что даже сравнительно небольшие длительности облучения приводят к заметному изменению интенсивности сигнала. В зависимости от температуры отжига сигнал может как увеличиваться, так и уменьшаться при облучении. Полученные результаты объясняются образованием и перестройкой дефектов, стимулированным электронным облучением. Мы также исследовали ранее [7] спектры катодолуминесценции и влияние облучения низкоэнергетичными электронами на оптические свойства наностержней оксида цинка. Было обнаружено увеличение интенсивности их катодолуминесценции в первый короткий период (около 300 с) облучения электронами и дальнейший медленный спад свечения.

Интересно понять, является изменение люминесценции пленок и стержней ZnO следствием процессов десорбции газов на их поверхности или процессов стимулированного инжекцией электронов образования и диффузии дефектов кристаллической решетки. Тем более, что наностержни оксида цинка нашли эффективное применение в качестве датчиков газового давления водорода, метана и аммиака при комнатной температуре [8]. При этом ускоренная очистка их поверхности при каждом применении происходит за счет нагревания или облучения ультрафиолетовым (УФ) светом. Использование УФ света небольшой интенсивности (100 мВт) для десорбции газов, очевидно, не ведет к образованию кристаллических дефектов внутри материала и это позволяет определить влияние лишь поверхностных центров прилипания на оптические и электрические свойства материала.

В настоящей работе исследованы спектры пропуска и фотолуминесценции поликристаллических пленок

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

ZnO, полученных методом магнетронного напыления и отожженных при температуре 800°C. Изучено влияние облучения УФ светом на фотолюминесценцию, пропускание и вольт-амперные характеристики пленок. Для выяснения вклада процессов, проходящих при облучении ультрафиолетом, проведено сопоставление результатов, полученных на пленках, находящихся на воздухе и в вакууме и, вследствие этого, содержащих разную концентрацию кислородных дефектов на поверхности. Цель работы — определение влияния поверхности нанокристаллов на электрические и оптические характеристики поликристаллических пленок оксида цинка. Во второй части будет проведен анализ экспериментов по влиянию УФ света на вид спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок оксида цинка и сравнение полученных результатов с влиянием облучения низкоэнергетичным электронами в спектрах катодолуминесценции.

2. Эксперимент

Пленки ZnO получали методом магнетронного высоковакуумного напыления на установке Z-400 (Leubold Heraeus) на подложки кварца при температуре подложки 300°C. В результате образуются поликристаллические пленки, отжиг которых на воздухе приводит к увеличению размера зерен и улучшению их кристаллического совершенства (отжиг пленок проводился на воздухе в течение 5 мин при температуре 800°C). Типичная толщина получаемых пленок была 200 нм. Спектры фотолюминесценции измерялись при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-503 (с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и выходной пиковой мощностью 15 кВт). Лазерный луч фокусировался на образец в прямоугольное пятно размером 1 × 3 мм², что позволяло достигать плотности мощности накачки до 0.4 МВт/см². Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов (100 Гц) разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. Суммарная доза УФ облучения при этом тоже была не велика. В качестве интенсивного источника использовалось ультрафиолетовое излучение ксеноновой лампы ДКСШ-100, пропущенное через монохроматор. Оно позволяло получать на образце плотность непрерывного излучения более 100 мВт/мм². Этот же источник света использовался для регистрации спектров пропускания пленки ZnO в области междузонного поглощения. Регистрация спектров ФЛ и пропускания осуществлялась фотомножителем ФЭУ-79, сопряженным с усилителем Unipan-237 и компьютером. Температура при всех измерениях была комнатной, а спектральное разрешение было не хуже 0.01 нм.

Для электрических измерений сопротивления и вольт-амперных характеристик на поверхность пленок наносились металлические контакты из золота или индия на установке высоковакуумного электронно-лучевого напыления L-560 (Leubold Heraeus). Размер контакт-

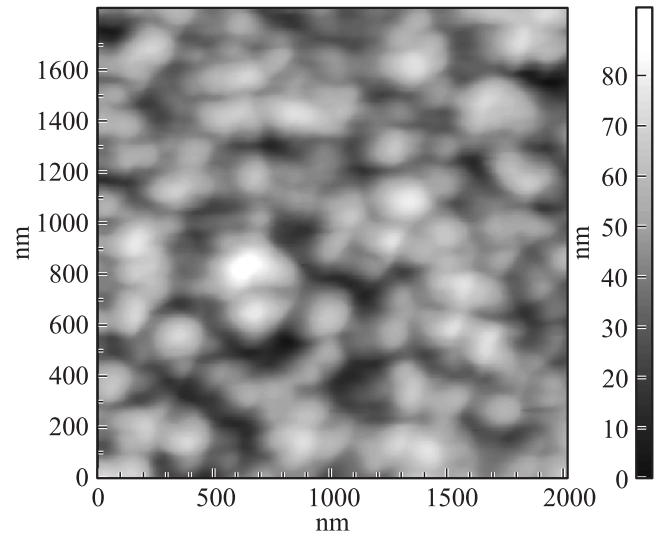


Рис. 1. Изображение на атомно-силовом микроскопе поверхности пленок оксида цинка.

ных площадок составлял 5 × 5 мм, а расстояние между ними 1 мм. Электрическое сопротивление пленок всегда измерялось в темноте при комнатной температуре (УФ засветка выключалась). Морфологию поверхности пленок исследовали методами атомно-силовой микроскопии. Изображение поверхности пленки ZnO, полученное на атомно-силовом микроскопе, представлено на рис. 1. Варьирование температуры отжига пленок позволяло регулировать морфологию поверхности получаемых пленок. В случае высокотемпературного отжига 800°C размер нанокристаллов в пленке был порядка 200–300 нм и средняя шероховатость около 40 нм (рис. 1). В процессе отжига аморфная пленка оксида цинка после магнетронного напыления становилась поликристаллической с зернистой структурой и сильно развитой поверхностью со множеством границ между нанокристаллами.

3. Результаты и обсуждение

Для начала мы исследовали электрическое сопротивление пленок ZnO и его изменение под действием УФ света (рис. 2). Было обнаружено, что облучение светом с длиной волны менее 390 нм приводит к обратимому уменьшению сопротивления, более чем на порядок величины за характерное время около 100 мин (кривая 1). При этом его возврат к прежнему значению после выключения УФ излучения происходит гораздо медленнее, за времена около суток (кривая 2). Трудно ожидать изменение состава кристаллических дефектов внутри оксида цинка при комнатной температуре под действием столь малой интенсивности УФ излучения. Процесс адсорбции и десорбции кислорода в данном случае наиболее вероятен. Чтобы проверить данную гипотезу, мы исследовали влияние излучения 360 нм

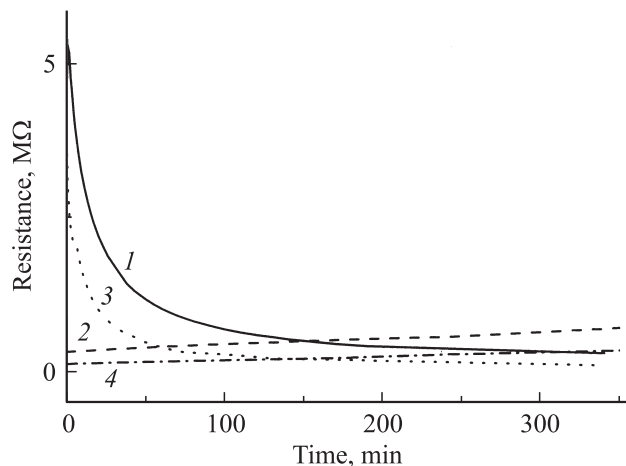


Рис. 2. Кривые изменения электросопротивления пленок ZnO под действием УФ-света (360 нм) на воздухе (1), в вакууме (3), а также восстановления сопротивления после 8 ч облучения: 2 — на воздухе, 4 — в вакууме. Температура измерений 300 К.

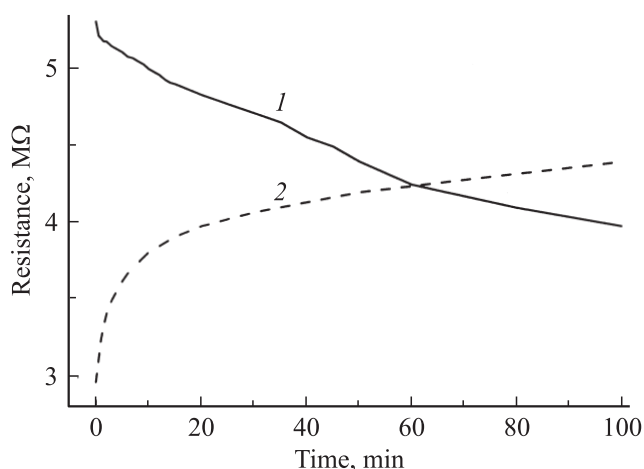


Рис. 3. Кривые изменения электросопротивления пленок ZnO без УФ-света (360 нм) в вакууме (1), на воздухе (2). Начальной точке соответствует момент начала откачки и напуск воздуха соответственно. Температура измерений 300 К.

на те же пленки в вакууме 10^{-3} Торр. Видно, что в процессе откачки электрическое сопротивление пленок уменьшается с 5.2 до 3 МОм даже без УФ облучения (рис. 3). При этом характерное время изменения также составляет около 100 мин. Включение ультрафиолетового излучения вызывает дальнейшее падение сопротивления пленок ZnO (рис. 2, кривая 3), находящихся в вакууме. Эти изменения являются обратимыми и возврат сопротивления к прежнему значению происходит в течение суток после отключения ультрафиолета.

Интересно, что форма вольт-амперной характеристики (ВАХ) пленок ZnO также зависит от их предварительного облучения (рис. 4). Необлученные пленки имеют нелинейную ВАХ как для золотых, так и для индиевых контактов (кривая 1). Можно было бы связать

это с неомичностью нанесенных металлических контактов, зависимость становится линейной после облучения светом 360 нм ксеноновой лампы части пленки, расположенной между контактами, в течение 3 или 8 ч (кривые 2 и 3). Очевидно, что между кристаллическими зернами в поликристаллической пленке имеются потенциальные барьеры для носителей заряда — электронов, которые пропадают после облучения ультрафиолетом. Для того чтобы более подробно понять механизм деградации пленок под действием УФ света исследуем их оптические свойства до и после облучения. Видно, что кривые оптического пропускания пленки сдвигаются в коротковолновую область спектра после УФ облучения (рис. 5). Если край оптического поглощения необлученной пленки находится при 390 нм (кривая 1), то после засветки в течение 8 ч он находится уже при 377 нм (кривая 3).

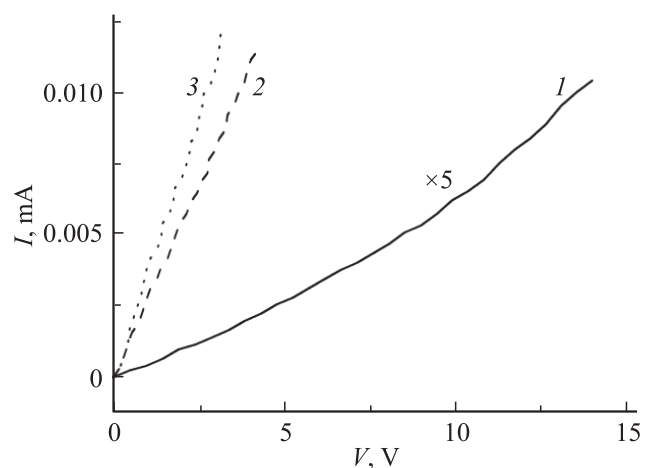


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики пленок ZnO до облучения (1), после облучения в течение 3 ч (2), 8 ч (3) УФ-светом (360 нм). Температура измерений 300 К.

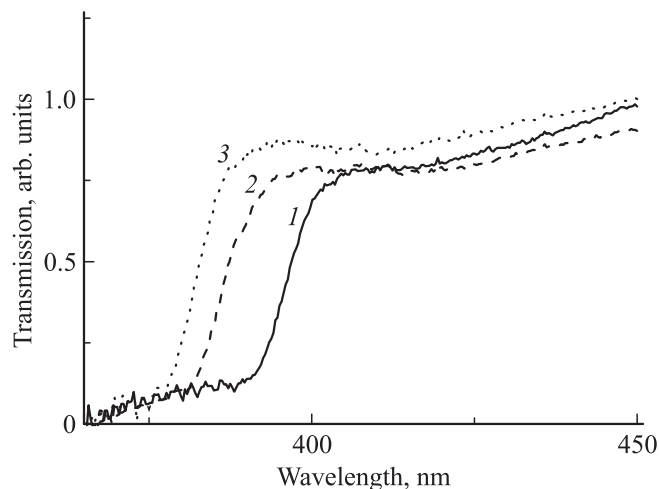


Рис. 5. Спектры пропускания пленок ZnO до облучения (1), после облучения в течение 3 ч (2), 8 ч (3) УФ-светом (360 нм). Температура измерений 300 К.

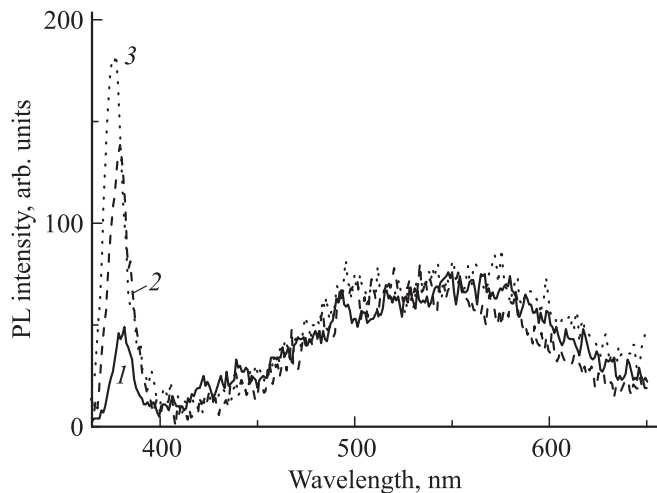


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции пленок ZnO до облучения (1), после облучения в течение 3 ч (2), 8 ч (3) УФ-светом (360 нм). Температура измерений 300 К.

Именно последнее значение наиболее близко к ширине запрещенной зоны объемного оксида цинка (3.37 эВ).

Исследование фотолюминесценции пленок до и после воздействия УФ излучения может дать информацию об изменении структуры точечных дефектов материала. На рис. 6 приведены спектры ФЛ необлученных пленок (кривая 1), состоящие из экситонной линии с максимумом 380 нм и широкой полосы люминесценции собственных дефектов с максимумом 550 нм. Воздействие облучения ведет к росту интенсивности экситонного свечения без изменения интенсивности и формы собственноточечной полосы (кривые 2 и 3). Таким образом, состав собственных дефектов (вакансий цинка и кислорода) в пленке не изменяется, а рост интенсивности экситона может быть связан со сдвигом края поглощения пленки (рис. 5) при УФ облучении. Из-за увеличения прозрачности пленки в области экситонного свечения его внешний выход возрастает, что и видно в спектрах ФЛ. Можно сделать вывод, что люминесценция пленок практически не зависит от облучения ультрафиолетовым светом (360 нм) ксеноновой лампы. Этот вид облучения по своему воздействию на свечение пленок ZnO кардинально отличается от облучения низкоэнергетичными электронами, проведенному нами в работах [6,7]. В спектрах катодолуминесценции происходило изменение интенсивности всех полос свечения на порядок. Вероятно, изменение пропускания и электрического сопротивления пленок ZnO при УФ облучении являются следствием процессов десорбции газов на их поверхности и на межкристаллических границах, а при облучении электронами идут процессы стимулированного инжекцией электронов образования и диффузии дефектов кристаллической решетки.

Исследованные поликристаллические пленки имеют размеры зерен нанокристаллов 200–300 нм и сильно развитую поверхность между ними (рис. 1). Поэтому

адсорбция и десорбция газов из окружающей атмосферы является столь сильной, что возможно создание газовых сенсоров на основе данных пленок по аналогии с датчиками давления на основе наностержней оксида цинка [8]. Было показано, что наностержни ZnO из-за большого отношения площади поверхности к объему могут менять свою проводимость при адсорбции различных газов на поверхность стержней. Чувствительность газовых сенсоров к таким газам как H_2 , NH_3 , *i*-Butane, CH_4 при комнатной температуре была получена на уровне 10 молекул на миллион. При этом максимальную чувствительность имели наностержни с минимальным диаметром около 100 нм. Время одного измерения в случае наностержней составляло порядка 100 с, и возврат газового сенсора в исходное состояние осуществлялся за счет УФ облучения. Было показано, что при УФ облучении происходит ускоренная десорбция газов с поверхности наностержней ZnO.

В случае исследованных выше пленок процессы адсорбции и десорбции кислорода происходят медленнее за время порядка 10 мин. Это обусловлено необходимостью диффузии кислорода по междукристаллическим границам в поликристаллическом материале. В результате на поверхности каждого нанокристалла садятся отрицательные ионы или молекулы кислорода, формируя потенциальные барьеры для электронов проводимости. Поверхностные дефекты приводят также к искривлению зонной структуры оксида цинка и эффективному сужению запрещенной зоны на поверхности кристаллических зерен (рис. 5). В результате уменьшается электрическая проводимость и прозрачность поликристаллических пленок ZnO. В процессе УФ облучения возникающие свободные дырки забирают отрицательный заряд адсорбированных ионов и молекул кислорода, освобождая последний с поверхности нанокристаллов. В результате сопротивление пленок уменьшается, прозрачность в краевой области спектра возрастает и вольт-амперные характеристики становятся линейными.

4. Заключение

Анализ электрического сопротивления, вольт-амперных характеристик, спектров пропускания и ФЛ поликристаллических пленок оксида цинка на подложках кварца, полученных методом магнетронного напыления, позволяет сделать выводы о механизмах изменения их электрических и оптических свойств при облучении ультрафиолетовым светом ксеноновой лампы. Показано, что в процессе облучения пленок ZnO с поверхности границ между нанокристаллами происходит десорбция атомов и молекул кислорода. В результате увеличиваются проводимость и прозрачность пленок почти на порядок величины. Характерные времена модификации этих параметров составляют около 100 мин, для интенсивностей УФ облучения 100 мВт/мм^2 . И хотя эти времена на 2 порядка выше времени десорбции газов с

поверхности изолированных наностержней оксида цинка относительное изменение проводимости в пленках гораздо выше [8]. Это связано с более длительным механизмом диффузии адсорбированных газов по междукристаллическим границам зерен пленки, но формируемые потенциальные поверхностные барьеры здесь возникают перпендикулярно, а не параллельно (как в стержнях) текущему току. Поэтому создание квазистационарных датчиков газового давления на основе поликристаллических пленок ZnO является одним из перспективных направлений.

По своим физическим свойствам поликристаллическая пленка является аналогом варистора, получаемого термическим прессованием порошкообразного оксида цинка с микронными зёрнами. Нелинейная вольт-амперная характеристика варистора также определяется потенциальными барьерами между спрессованными зёрнами керамики. Только из-за большого объема керамики характеристики этих барьеров не зависят от окружающей газовой атмосферы. Толщина поликристаллической пленки (200 нм) равна среднему размеру зерен и междукристаллические барьеры зависят от адсорбции газов (кислорода). Поэтому и вольт-амперная характеристика пленки зависит от процессов адсорбции и десорбции кислорода (рис. 4). При УФ облучении процессы десорбции кислорода играют определяющую роль не только в изменении проводимости поликристаллических пленок ZnO, но и в увеличении их прозрачности и яркости экситонного свечения. Перестройки кристаллической решетки при этом не происходит, о чем говорит неизменность интенсивности и формы собственноедефектной зеленой люминесценции пленок (рис. 6). Изменения интенсивности экситонной люминесценции образцов свидетельствуют о влиянии УФ света на прозрачность в краевой области спектра, но не на характеристики кристаллического совершенства пленок ZnO. Прозрачность пленок в случае адсорбции кислорода на границах уменьшается как из-за искривления зон в потенциальном барьере, так и из-за эффективного примесного поглощения поверхностными дефектами.

Список литературы

- [1] M.H. Huang, F. Henning, Y. Haoquan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [2] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 323 (2002).
- [3] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, S22 (2005).
- [4] S. Achour, A. Harabi, N. Tabet. *Mater. Sci. Eng. B*, **42**, 284 (1996).
- [5] R. Xie, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, N. Ohashi, D. Li, D. Yang, B. Liu, Y. Bando. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 134103 (2006).
- [6] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов, Е.Б. Якимов. *Поверхность*, **7**, 1 (2011).
- [7] A.N. Gruzintsev, A.N. Red'kin, E.E. Yakimov, E.B. Yakimov. *Phys. Status Solidi C*, **8** (4), 1403 (2011).

- [8] O. Lupana, V.V. Ursakic, G. Chaia, L. Chowa, G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin. *Sensors and Actuators B*, **144**, 56 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

Modification of the electrical and optical properties of the ZnO thin films under the ultraviolet radiation

A.N. Gruzintsev, W.T. Volkov

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russia Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The influence of ultraviolet radiation of zinc oxide polycrystalline thin films (with thickness 200 nm) on the its electrical resistance, transmission and luminescence in the visible and violet spectrum region is investigated. It was shown, that the conductance, transmission and edge luminescence of the films is increased under UV radiation on the air and on vacuum with the time constant 100 minutes. The reversibility of these processes, related with desorption of oxygen atoms and molecules from ZnO thin films nanocrystals, is determined.