

УДК 621.373.8.002

**Е.Г. Замбург, А.В. Михайличенко, В.В. Пташник****ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO И VO<sub>x</sub>,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО  
ОСАЖДЕНИЯ\***

*Исследовано нанесение пленок оксидов ванадия и цинка в модуле импульсного лазерного осаждения (ИЛО) многофункционального сверхвысоковакуумного комплекса НАНОФАБ НТК-9. Изучалось влияние температуры подложки на электрофизические параметры пленок оксидов ванадия и цинка. Исследования морфологии поверхности пленок ZnO и VO<sub>x</sub> в себя: исследование шероховатости поверхности, объема зерен, перепада высот. Для пленок ZnO получены температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда, удельного сопротивления. Для пленок VO<sub>x</sub> получены температурные зависимости удельного сопротивления и ТКС. Также показана возможность получения пленок VO<sub>x</sub> с постоянным объемом зерен в широком диапазоне температур. Управляя температурой подложки возможно формировать пленки VO<sub>x</sub> с заданными удельным сопротивлением и ТКС.*

*Нанотехнологии; импульсное лазерное осаждение; оксид цинка; оксид ванадия.*

**E.G. Zamburg, A.V. Mikhaylichenko, V.V. Ptashnik****ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZnO AND VO<sub>x</sub> FILMS PRODUCED  
BY PULSED LASER DEPOSITION**

*Deposition of Vanadium and Zinc oxides films at Pulse Laser Deposition (PLD) module on UHV multipurpose nanotechnological complex of NANOFAB NTF-9 was researched. The fluency of substrate temperature on electrophysical properties of Vanadium and Zinc oxides was researched. ZnO and VO<sub>x</sub> surface morphology researching consists of: surface roughness researching, grains volume, Z<sub>max</sub>-Z<sub>min</sub>. Temperature dependence of concentration, mobility and resistivity was given for ZnO thin films. Temperature dependence of resistivity and temperature coefficient of resistance was given for VO<sub>x</sub> thin films. Also shown the possibility of making VO<sub>x</sub> thin films with constant grain volume in the large temperature region. It is possibly to produce VO<sub>x</sub> thin film with given resistivity and temperature coefficient of resistance values by changing substrate temperature.*

*Nanotechnologies; pulse laser deposition; zinc oxide; vanadium oxide.*

Одним из наиболее перспективных методов получения наноструктурированных пленок оксидов является метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), реализованный в одном из модулей сверхвысоковакуумного многофункционального нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 [1]. В ходе ИЛО происходит распыление мишени в вакууме импульсами лазера и осаждение материала мишени на подложку. Достоинствами этого метода является простота реализации, высокая скорость напыления, одинаково хорошее испарение всех химических элементов, содержащихся в мишени [2]. При испарении мишеней при определенных условиях можно получить пленку необходимого стехиометрического состава [2].

Важными технологическими параметрами являются: расстояние от мишени до подложки, давление кислорода, плотность мощности лазерного излучения на

\* Работа выполнена при поддержке государственным контрактом № 14.740.11.0520 от 1 октября 2010 г., заключенным в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

поверхности мишени, температура подложки. При распространении факела от мишени в сторону подложки происходит резкое уменьшение температуры факела. Это позволяет компонентам факела взаимодействовать с атомами рабочего газа и образовывать с ним соединения на поверхности подложки, где температура подложки может оказывать влияние на эти процессы.

Оксид цинка благодаря интересному сочетанию физических и химических свойств (высокой температуры плавления и теплопроводности, фоточувствительности, пьезо- и пироэффекта, адсорбции газов на поверхности) применяется для создания светоизлучающих диодов, лазеров ультрафиолетовой области спектра, фотоприемников, солнечных элементов, газовых сенсоров, приборов опто-, акусто-, микро-, наноэлектроники, спинтроники и наносистемной техники [3].

Зависимость электрофизических параметров оксида цинка от условий получения и различных внешних факторов, в частности, адсорбционно-десорбционных процессов, особенно существенна в случае получения наноструктурированных пленок. В частности, удельная электропроводность пленок оксида цинка может изменяться в достаточно широких пределах, что связано с нестехиометричностью соединения и вариацией содержания примесей в пленке [4–6]. Избыток цинка в кристаллической решетке обуславливает наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка или вакансий кислорода, которые являются донорами, способными к двойной ионизации, а их концентрация определяет величину электропроводности оксида цинка [7].

Оксид ванадия вызывает интерес благодаря наличию фазового перехода при нагреве, изменяющего его электрофизические параметры. На основе этого свойства оксид ванадия используется для создания неохлаждаемых болометрических фотоприемников ИК-диапазона [4].

Вследствие того, что ванадий – металл переменной валентности, он может образовывать несколько оксидов, которые сложны в изготовлении как в объемном, так и в пленочном исполнении. У некоторых оксидов ванадия, среди которых наиболее хорошо изучены  $V_2O_3$  и  $VO_2$ , обнаружена температурно-индуцированная кристаллографическая трансформация, которая сопровождается обратимым фазовым переходом из полупроводящего (низкотемпературная фаза) в металлическое (высокотемпературная фаза) состояние [8], что приводит к значительным изменениям электрических и оптических параметров. Для  $VO_2$  фазовый переход имеет место в интервале температур 50–70 °С, при этом изменения удельного сопротивления и оптических свойств сильно зависят от условий изготовления, образующейся кристаллической структуры и стехиометрии [9].

Экспериментальные исследования проводились с использованием модуля импульсного лазерного осаждения нанотехнологического комплекса НАНОБАБ НТК-9 (ЗАО “Нанотехнология - МДТ”, Россия), для исследований морфологии поверхности пленок использовались Зондовая нанолaborатория NTEGRA Vita (ЗАО “Нанотехнология - МДТ”, Россия) и растровый электронный микроскоп с ионной колонной Nova Nanolab 600 (FEI Company, Нидерланды), измерения электрических параметров проводились с помощью системы измерений эффекта Холла HMS-3000 (EscoriaCorp., Корея).

Камера модуля импульсного лазерного осаждения откачивалась с помощью турбомолекулярного насоса до давления  $1 \times 10^{-6}$  Торр. Осаждение  $ZnO$  и  $VO_x$  проводилось на подложки поликора и кремния размером  $1 \times 1$  см. Для распыления использовались мишени оксида цинка ( $ZnO$ ) чистотой 99,99 % и оксида ванадия ( $V_2O_5$ ) чистотой 99,999 % фирмы SCI Engineered Materials. Плотность

энергии лазерного излучения на поверхности мишеней составляла  $2 \text{ Дж/см}^2$ , длина волны лазерного излучения  $248 \text{ нм}$ , длительность импульса  $20 \text{ нс}$ . Количество импульсов при напылении плёнок  $\text{ZnO}$  составило  $50000$ ,  $\text{VO}_x$  –  $35000$ , частота следования импульсов  $10 \text{ Гц}$ . Расстояние “мишень–подложка” составляло  $115 \text{ мм}$ . Плёнки осаждались в атмосфере  $\text{O}_2$  при давлении  $1 \times 10^{-3} \text{ Торр}$  для  $\text{ZnO}$ ,  $3 \times 10^{-2} \text{ Торр}$  для  $\text{VO}_x$ . Температура подложки изменялась от  $25^\circ\text{C}$  до  $650^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 представлены результаты АСМ-исследований морфологии поверхности, которые показывают поликристаллическую структуру плёнок  $\text{ZnO}$  и  $\text{VO}_x$ . Зависимости основных морфологических параметров плёнок от температуры подложки при ИЛО представлены на рис. 2, 3.

В зависимости от температуры осаждения происходили следующие изменения морфологии плёнок оксидов: шероховатость плёнок  $\text{ZnO}$  изменялась от  $0,7 \text{ нм}$  до  $1,6 \text{ нм}$ , перепад высот от  $7,8 \text{ нм}$  до  $12,6 \text{ нм}$ ; у плёнок  $\text{VO}_x$  происходило увеличение шероховатости на кремнии с  $1 \text{ нм}$  до  $10 \text{ нм}$ , на поликоре шероховатость практически не изменялась. Изменения объема зерен плёнок  $\text{VO}_x$  наблюдалось только на кремниевых подложках, на подложках из поликора объем зерен оставался неизменным.

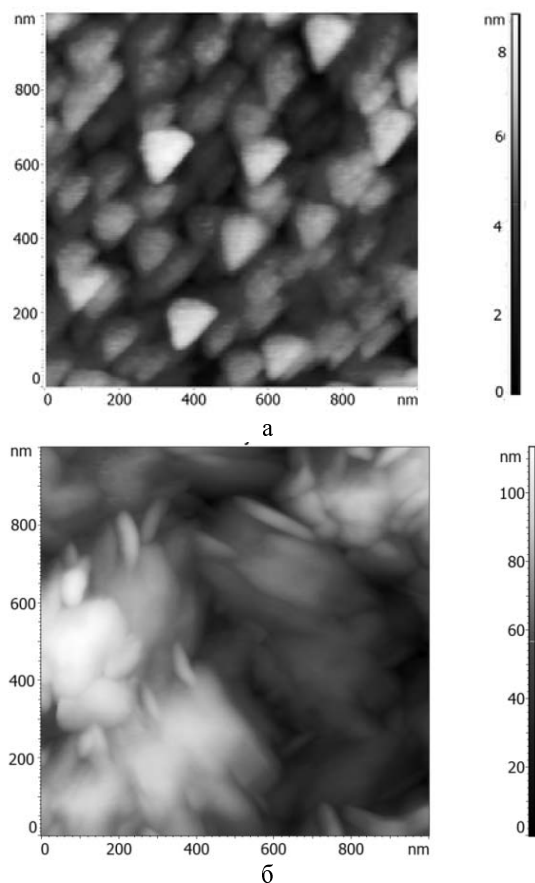


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии плёнок: а –  $\text{ZnO}$ ; б –  $\text{VO}_x$  на подложке из поликора

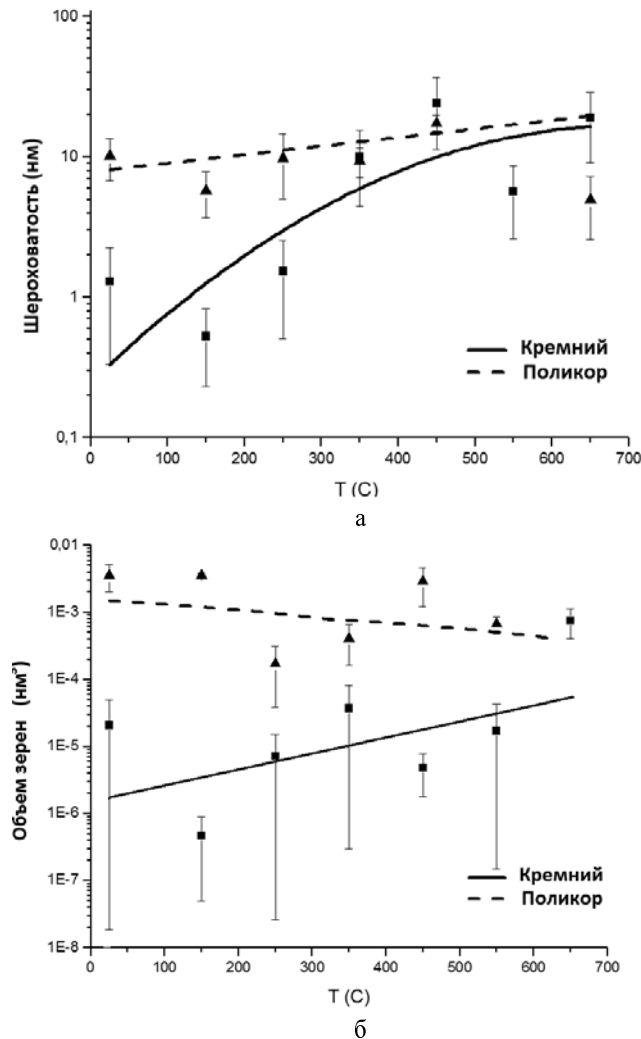


Рис. 2. Зависимость шероховатости поверхности (а) и объема зерен (б) пленок VO<sub>x</sub> от температуры подложки при ИЛО

Результаты исследований электрических параметров пленок ZnO и VO<sub>x</sub> представлены на рис. 4, 5.

Анализ показывает, что при возрастании температуры подложки при ИЛО уменьшается концентрация носителей заряда и увеличивается подвижность носителей и удельное сопротивление пленки ZnO. Это может быть объяснено уменьшением концентрации собственных дефектов в кристаллической структуре пленки ZnO, которые определяют электрические свойства.

В пленках VO<sub>x</sub> при повышении температуры формирования наблюдается уменьшение удельного сопротивления с 10<sup>6</sup> до 10 Ом·см и ТКС с 0,45 до 0,20 %/К. Это объясняется влиянием температуры подложки на процессы взаимодействия компонентов факела с рабочим газом на поверхности подложки и, следовательно, образованием оксидов ванадия с различным содержанием кислорода.

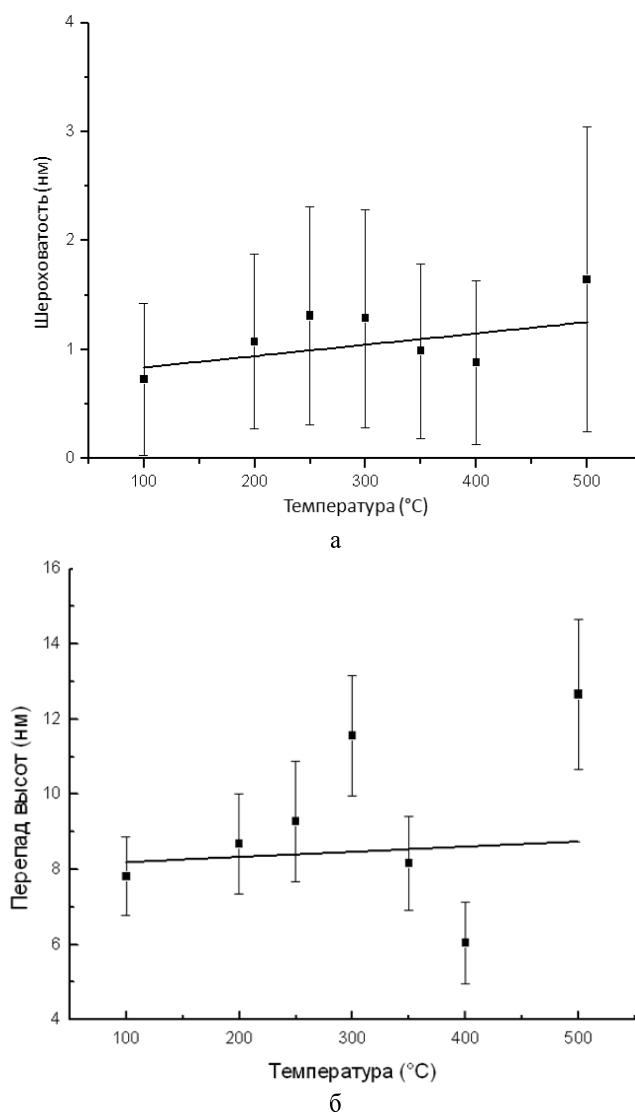
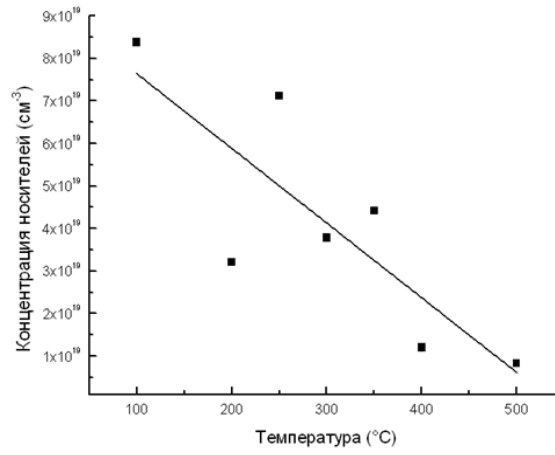
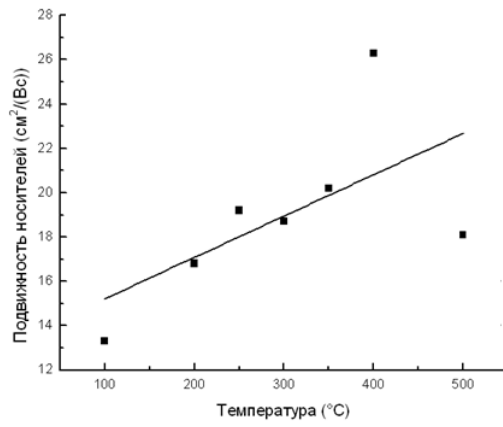


Рис. 3. Зависимость шероховатости (а) и перепада высот (б) поверхности пленок ZnO от температуры подложки при ИЛО

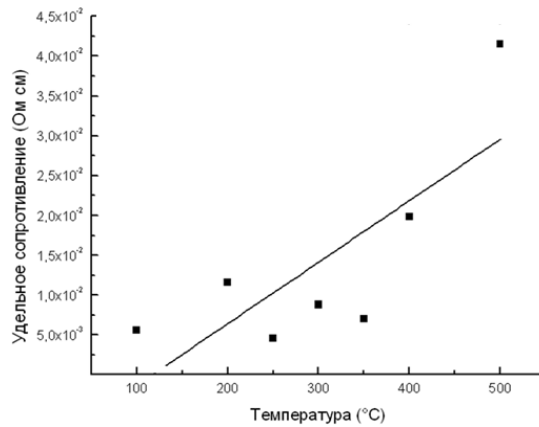
Таким образом, при формировании тонких пленок  $\text{VO}_x$  методом ИЛО получают образцы с поликристаллической структурой, с увеличивающейся шероховатостью при увеличении температуры подложки. При использовании подложек из поликора возможно получение пленок с постоянным объемом зерен в широком диапазоне температур. Управлением температурой подложки возможно формировать пленки с заданными удельным сопротивлением и ТКС. В свою очередь, при осаждении ZnO на стеклянные подложки возможно получать пленки с низкой шероховатостью и низким удельным сопротивлением в широком диапазоне температур подложки. Полученные пленки могут быть использованы для формирования прозрачных проводящих покрытий для систем оптоэлектроники, изготовления сенсорных элементов МЭМС, фотоэлектрических преобразователей, гетероструктурных солнечных элементов.



а



б



в

Рис. 4. Зависимости концентрации (а), подвижности (б) носителей заряда и удельного сопротивления (в) пленок ZnO от температуры подложки при ИЛЮ

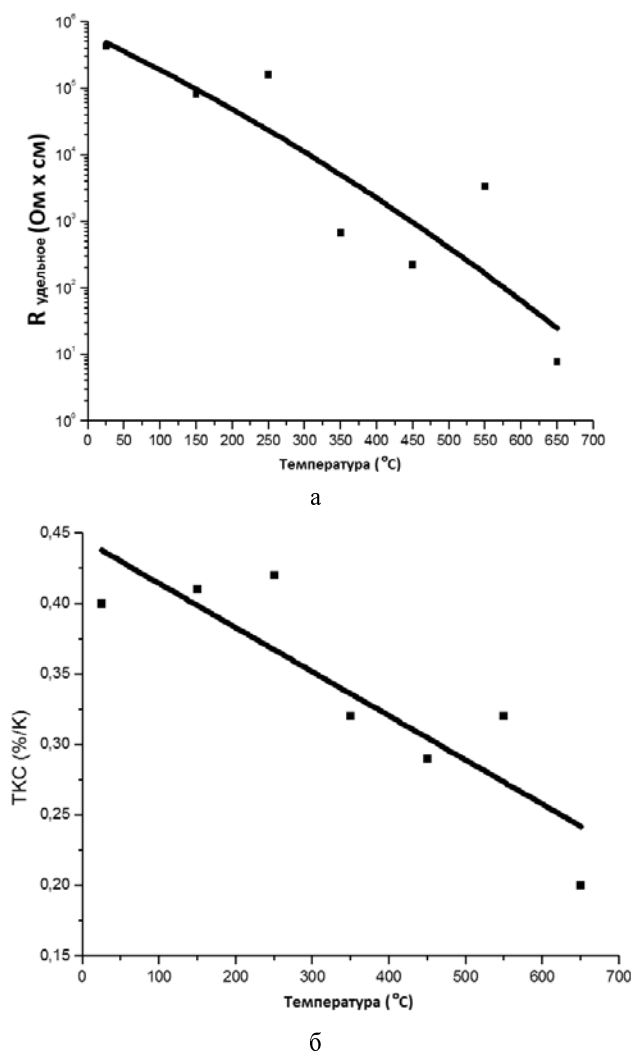


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления (а), ТКС (б) пленок  $VO_x$  от температуры подложки при ИЛО

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коноплев Б.Г., Агеев О.А. Эллионные зондовые нанотехнологии для микро и наносистемной техники // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2008. – № 12 (89). – С. 165-175.
2. Акопян В. Сверхпроводимость: методы получения высокотемпературных сверхпроводников / Паринов И., Chang S. // Наука техника. – 2010. – № 2 (200).
3. Лотин А.А., Новодворский О.А., Хайдуков Е.В., Рочева В.В., Храмова О.Д., Панченко В.Я., Венцель К., Трумпайска Н., Щербачев К.Д. Эпитаксиальный рост и свойства пленок  $Mg_xZn_{1-x}O$ , получаемых методом лазерно-плазменного осаждения // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Вып. 2. – Т. 44. – С. 260.
4. Рогальский А. ИК детекторы: Пер. с английского / Под ред. А.В. Войцеховского. – Новосибирск: Наука, 2003.
5. Тутов Е.А., Тума Ф.А., Кукуев В.И. Механизмы токопереноса в структуре Al/ZnO/Si. Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – № 4 (8). – С. 334.

6. *Агеев О.А., Замбург Е.Г.* Выращивание наноструктурированных пленок оксида цинка в модуле импульсного лазерного осаждения нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (тезисы) // Сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной школы-семинара «Нанотехнологии и инновации - 2009». – С. 20.
7. *Агеев О.А., Замбург Е.Г., Михайличенко А.В., Пташник В.В.* Исследование влияния режимов импульсного лазерного осаждения на электрофизические свойства пленок ZnO (тезисы) // Сборник трудов международной научно-технической конференции и молодежной школы-семинара «Нанотехнологии - 2010». – Ч. 2. – С. 31.
8. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
9. *Зеров В.Ю.* Пленки VOx с улучшенными болометрическими характеристиками для ИК-матриц / В.Ю. Зеров, Ю.В. Куликов, В.Г. Маляров и др. // Журнал технической физики. – 2001. – Вып. 9. – Т. 27. – С. 57-63.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.С. Кужаров.

**Замбург Евгений Геннадьевич**

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: zamburg@gmail.com.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Михайличенко Александр Валерьевич**

E-mail: alexandrVM@bk.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Пташник Виталий Витальевич**

E-mail: angellite2006@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Zamburg Evgeniy Genad'evich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: zamburg@gmail.com.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Mikhaylichenko Alexandr Valer'evich**

E-mail: alexandrVM@bk.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Ptashnik Vitaliy Vital'evich**

E-mail: angellite2006@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

УДК 621.373.8.002

**В.Н. Джуплин, А.В. Михайличенко, Д.И. Чердниченко**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

*Исследовано нанесение пленок оксидов ванадия методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Проведен сравнительный анализ морфологии поверхности и удельного сопротивления пленок оксида ванадия, полученных методом ИЛО и окислением чистого ванадия в атмосфере кислорода. Установлено, что при температуре абляции оксиды вана-*