

Свойства нитевидных кристаллов ZnO, полученных под действием излучения CO₂-лазера

© П.С. Шкумбатюк

Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

(Получена 15 сентября 2009 г. Принята к печати 25 января 2010 г.)

Методом непрерывного действия CO₂-лазерного излучения получены монокристаллические нити ZnO в виде игл длиной 0.3–0.8 мм, диаметром 1–10 мкм, с удельным сопротивлением $3 \cdot 10^2 - 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В нитях наблюдали слабую электролюминесценцию, обусловленную инжекцией из контактов, с участием собственных дефектов, влияющих на распределение электрического поля.

1. Введение

Оксид цинка в виде моно- и поликристаллического материала используется в электронной технике. В последнее время ZnO исследуют с точки зрения применения в оптоэлектронике. Среди известных технологий [1–3] получения кристаллического ZnO большое распространение имеет технология с использованием импульсного лазерного излучения (ИЛИ). Для получения кристаллического материала импульсным лазерным излучением распыляется ZnO в виде порошка или Zn в газовой среде, содержащей кислород. Используемая технология дает возможность получать ZnO в виде отдельных кристаллов малых размеров и поликристаллических пленок на подложках Si, Al₂O₃ и др. Второй вариант имеет преимущество в управлении электрофизическими свойствами ZnO.

Известно много работ [4–6] по применению ИЛИ для получения кристаллов ZnO малых размеров, поликристаллических пленок и по исследованию их свойств. В этих работах основное внимание уделено поискам методов управляемого изменения электрических свойств. Электрические свойства получаемого ZnO преимущественно *n*-типа проводимости контролируются собственными дефектами [7].

Особой задачей является поиск методов получения качественного ZnO *p*-типа проводимости с использованием технологии ИЛИ с целью формирования барьерных структур. В работе [8] приведены электрофизические свойства ZnO *p*-типа проводимости с концентрацией дырок $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Необходимо отметить, что нет ответа на вопрос о возможности получения качественного ZnO *p*-типа проводимости с концентрацией дырок $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [9]. Применительно к используемой технологии получения кристаллического ZnO этот вариант не исследован. Недостаточно изучены влияние собственных дефектов и известных легирующих примесей на электрофизические свойства ZnO.

Для продолжения поиска методов получения кристаллического ZnO с применением лазерного излучения в данной работе использован непрерывный CO₂-лазер. Согласно существующей практике, не учитывая коэффициент поглощения и механизм взаимодействия, действие мощного непрерывного CO₂-лазерного излучения

используют для нагревания облучаемых материалов [10]. При этом предполагается, что существенного различия в действии на ZnO импульсного и непрерывного лазерного излучения нет, за исключением управления временной зависимостью температуры нагревания.

2. Получение кристаллического ZnO

Для получения кристаллического материала на Si-подложку размером 25–50 мм² помещали некоторое количество ZnO в виде порошка, что соответствует толщине слоя 2–4 мм в области облучения. Облучение ZnO проводили при комнатной температуре на воздухе непрерывным действием излучения CO₂-лазера ЛГН-703 с плотностью мощности 600–800 Вт/см², визуальную контролируя процесс испарения. Время действия облучения определяли экспериментальным путем, среднее время составляло 40–90 с. Для управления плотностью мощности излучения использовали сферическое алюминированное зеркало с фокусным расстоянием 150 мм. Плотность мощности излучения определяли по разности диаметров исходного и сфокусированного лучей. Стабилизацию мощности излучения осуществляли за счет прогрева CO₂-лазера на протяжении $t = 0.5 - 1 \text{ ч}$. Необходимо отметить, что геометрические размеры, требуемые тип и величина проводимости, состояние поверхности подложки являются параметрами, определяющими температуру процесса получения материала. Время действия облучения является определяющим параметром при получении кристаллического материала; изменяя длительность процесса, можно управлять свойствами получаемого ZnO.

Рассмотрим последовательность процесса получения кристаллического ZnO (рис. 1). Общий процесс разделим на три составные части. На первом промежутке времени действия излучения в зоне облучения происходит нагревание подложки и уплотнение исходного порошкообразного ZnO включая испарение и передачу тепла подложке. Установить границы области разогрева подложки визуальным способом невозможно из-за фонового излучения ZnO. Если прервать облучение на первом этапе в определенное время, то в зоне облучения можно получить на некоторых участках большую концентрацию образований ZnO нитевидной формы белого цвета

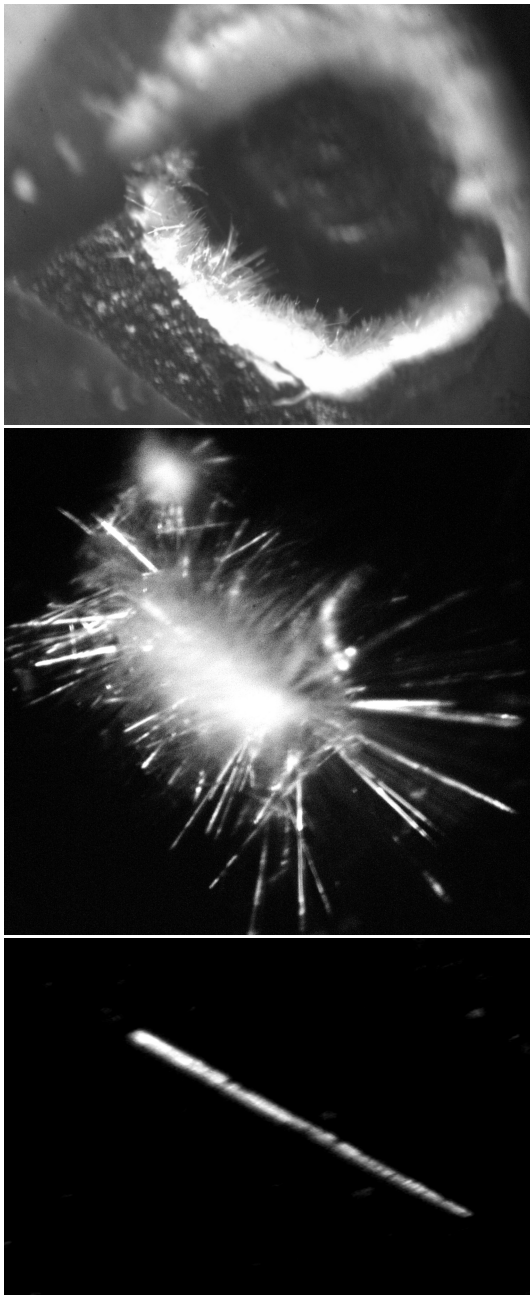


Рис. 1. Формирование монокристаллических нитей ZnO: *a* — фотография Si-ZnO после действия излучения CO₂-лазера; *b* — отдельный участок роста нитей ZnO на границе области действия излучения, *c* — кристалл ZnO игольчатой формы с включениями.

высотой до 1 мкм. Поверхность, из которой растет ZnO нитевидной формы, имеет белый цвет.

На втором этапе происходит частичное образование и взаимодействие с подложкой поликристаллического ZnO. Поверхностное проплавление подложки с образованием частиц Si сферической формы обусловлено генерацией дислокаций. Механизм выхода некоторых частиц из зоны облучения не исследован. На границе

a облучаемой поверхности зарождаются скопления ZnO белого цвета, из которых образуются монокристаллические нити игольчатой формы. Скопления ZnO формируются в процессе испарения ZnO. Механизм зарождения в скоплениях ZnO центров, из которых образуются монокристаллические нити игольчатой формы, не исследован. Начальные зародыши монокристаллических нитей покрыты порошкообразным ZnO.

На следующем промежутке времени облучения происходит рост монокристаллических нитей (рис. 1, *b*). Соотношение между толщиной и длиной нитей зависит от условий облучения. В зависимости от времени облучения можно получить монокристаллические прозрачные одиночные нити длиной до 0.8 мм, толщиной в начальной части $d_0 = 5-10$ мкм и в концевой части $d_1 = 1-3$ мкм, они растут преимущественно по направлению лазерного луча. При длительном облучении можно получить нити длиной 0.4-0.6 мм и толщиной до 60 мкм. Предполагается, что они образуются вследствие сращивания тонких нитей. В некоторых нитях длиной 0.6-0.8 мм выявлены включения, проявляющиеся на рис. 1, *c* в виде темных колец. Концентрация включений зависит от времени действия излучения. Механизм их образования, структура и свойства не исследованы.

3. Свойства кристаллов

Исследована электропроводность полученных монокристаллических нитей ZnO. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили при 300 К в атмосферных условиях или в вакууме. При приготовлении образцов для измерения использовали сапфировые подложки с контактными выводами. Образец ZnO помещали на подложку, для измерения электрических свойств использовали контакты из серебряной пасты (удельное сопротивление пасты 0.06 Ом·см, средний размер зерна 0.3 мкм). Формирование контактов проводили при

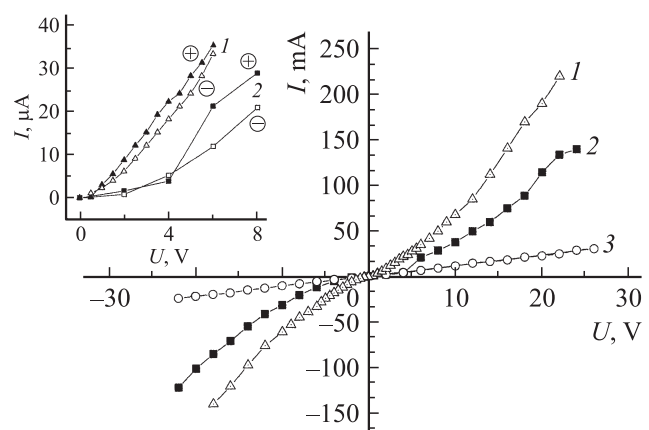


Рис. 2. ВАХ кристаллических нитей ZnO различной толщины. d_0 , мкм: 1 — 8, 2 — 5, 3 — 1. На вставке — ВАХ 1, 2 в области малых смещений при положительном и отрицательном потенциалах на конце с d_1 .

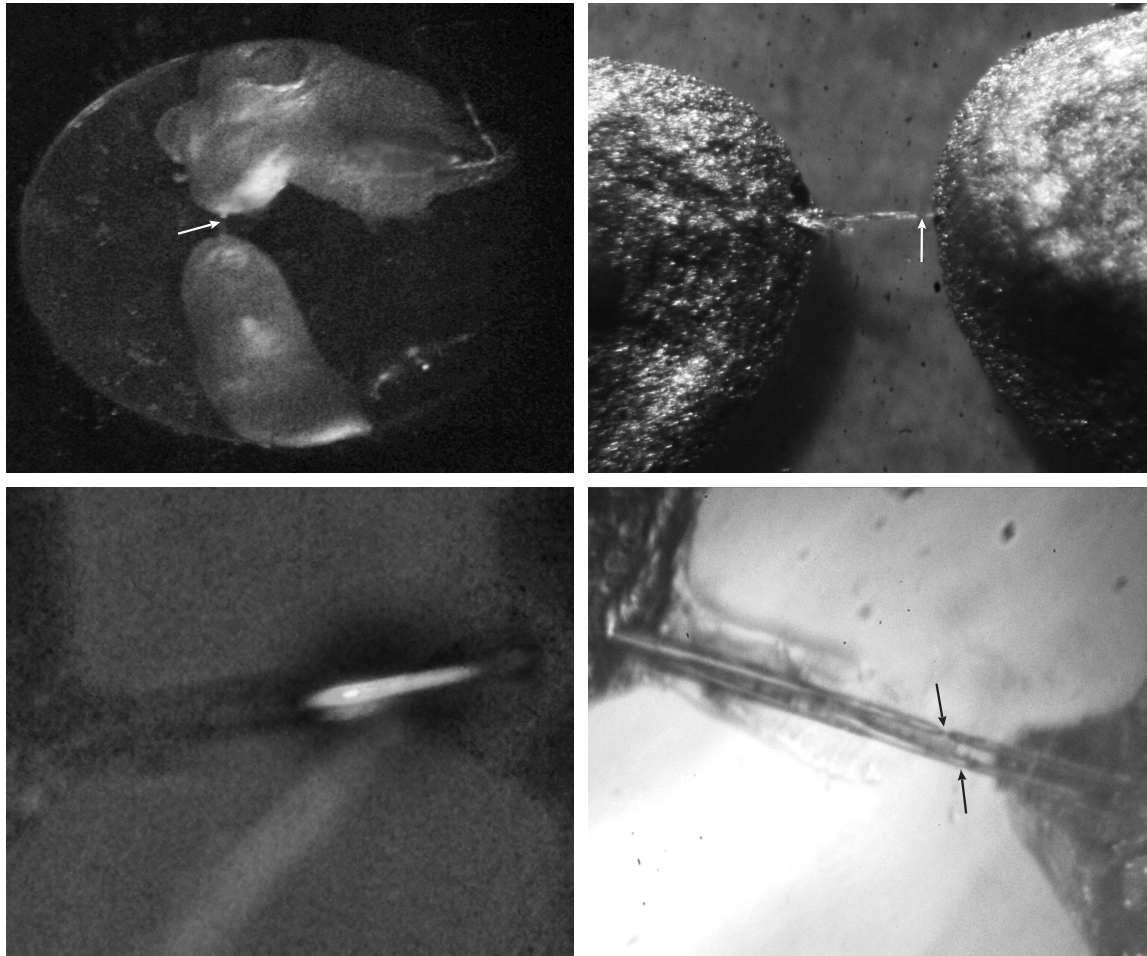


Рис. 3. Электролюминесценция и деградация (участки показаны стрелками) монокристаллических нитей ZnO.

100–130°C в атмосферных условиях на протяжении 5–15 с. В зависимости от толщины нитей их сопротивление изменялось: от 10^8 Ом для толщины 1 мкм до 10^5 – 10^4 Ом для 5–7 мкм.

Электрические свойства кристаллического ZnO представлены на рис. 2. Согласно приведенным вольт-амперным характеристикам (ВАХ), при формировании ZnO под действием непрерывного лазерного излучения в данных технологических условиях не образуется барьерной структуры, которая имела бы область пространственного заряда. Для высокоомных образцов толщиной $d_0 = 1$ –2 мкм (кривая 3) наблюдается линейная ВАХ $I = f(U)$. Учитывая такой характер зависимости, можно исключить нелинейные свойства используемых контактов. ВАХ образцов с отношением $d_0/d_1 = 3$ –4 в прямом и обратном направлениях (кривые 1, 2) имеют нелинейную симметричную зависимость $I = f(U)$, обусловленную инжекцией [11]. Область насыщения тока монокристаллических нитей ZnO зависит от сопротивления, пропорционального d_0/d_1 (рис. 2, кривые 1, 2). Несимметричная зависимость $I = f(U)$ в начальной части ВАХ (см. вставку) указывает на влияние структурных дефектов в области d_1 . С учетом линейности ВАХ

образцов толщиной $d_0 = 1$ –2 мкм инжекция носителей заряда в образцах с большими d_0 , d_1 может быть объяснена структурными свойствами, формирующимися при росте кристаллического ZnO.

В дополнение к ВАХ рассмотрим электролюминесценцию нитевидных кристаллов ZnO с $d_0/d_1 = 3$ –4 (рис. 3). Начальная (пороговая) плотность тока свечения составляла $(0.8$ – $5) \cdot 10^4$ А/см². При установлении начального значения плотности тока свечения происходит самопроизвольное увеличение тока и изменение спектрального состава электролюминесценции. Положение области высвечивания зависит от d_0/d_1 и полярности напряжения. При отрицательном потенциале на d_1 и увеличении d_0/d_1 область свечения перемещается к положительному контакту. Яркость электролюминесценции недостаточна для исследования спектрального состава. При стабилизации начального значения плотности тока наблюдается синий и зеленый цвет, время непрерывного высвечивания составляет 20–60 мин. На рис. 3 показана деградация электролюминесценции в виде разрыва нити свечения. Последовательный анализ показал, что при свечении в активной области происходит испарение материала. Для двух срачиваемых

нитей яркость электролюминесценции увеличивается, в области испарения спектральный состав уширяется.

Анализ наблюдаемых свойств свечения указывает на предпробойную электролюминесценцию [12]. Созданию высокоэнергетических электронов способствует инжекция носителей заряда с образованием неоднородного распределения и проникновения электрического поля в объем за счет дефектной области на конце с d_1 , при этом существенно влияние d_0/d_1 . Изменение спектрального состава электролюминесценции в процессе свечения обусловлено изменением его механизма.

4. Заключение

Методом испарения порошка ZnO на кремниевой подложке непрерывным действием CO₂-лазерного излучения получены монокристаллические нити ZnO игольчатой формы с размерами по длине 0.3–0.8 мм и толщине 1–10 мкм. Наблюдается слабая электролюминесценция в определенной части нити, возникающая вследствие инжекции носителей заряда, что подтверждается результатами измерения ВАХ.

Согласно ВАХ и электролюминесценции, пространственное распределение собственных дефектов в полученном структурном ZnO неоднородно. Неоднородное распределение собственных дефектов обусловлено градиентом температур в зоне роста кристаллического ZnO.

Список литературы

- [1] W.C.T. Lee, M. Henseler, P. Miller, C.H. Swartz, T.H. Myers, R.J. Reeves, S.M. Durbin. *J. Electron. Mater.*, **35**, (6), 1316 (2006).
- [2] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao. *Mater. Sci. Eng. B*, **75**, 190 (2000).
- [3] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, C. Deliang. *Mater. Sci. Eng. B*, **86**, 109 (2001).
- [4] W.Y. Shim, K.A. Jeon, K.I. Lee, S.Y. Lee, M.H. Jung, W.Y. Lee. *J. Electron. Mater.*, **35** (4), 635 (2006).
- [5] А.Н. Жерихин, А.И. Худобенко, Р.Т. Вильямс, Дж. Вилкинсон, К.Б. Усер, Г. Хионг, В.В. Воронов. *Квант. электрон.*, **33** (11), 975 (2003).
- [6] L. Han, F. Mei, C. Liu, C. Pedro, E. Alves. *Physika E*, **40**, 699 (2008).
- [7] F. Danie Auret, W.E. Meyer, P.J. Janse van Rensburg, M. Hayes, J.M. Nel, Holger von Wenckstern, H. Schmidt, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann. *Physika B*, **401–402**, 378 (2007).
- [8] D.C. Look. *J. Electron. Mater.*, **35** (6), 1299 (2006).
- [9] Ü. Özgür, Ya. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 04301(2005).
- [10] Н.Б. Делоне. *Взаимодействие лазерного излучения с веществом* (М., Наука, 1989).
- [11] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [12] М.В. Фок. *Тр. ФИАН*, **138**, 183 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of wire ZnO crystals obtained under continuous CO₂-laser irradiation

P.S. Shkymbatyuk

I. Franko Drogobych State Pedagogical University, 82100 Drogobych, Ukraine

Abstract ZnO single crystal needle-like wires with 0.3–0.8 mm length, 1–10 μm diameters and specific resistance $3 \cdot 10^3 - 1 \Omega \cdot \text{cm}$ were obtained under continuous CO₂-laser irradiation. A weak electroluminescence of the wires was observed, which was conditioned by injection from the contact and in which own defects having an influence on the electric field distribution participated.