

О.М. Бордун, В.Г. Бігдай, І.Й. Кухарський, З.В. Стасюк

## Фотоелектричні властивості чистих та активованих $Mn^{2+}$ тонких плівок галату цинку

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,  
тел. (0322) 394-714, e-mail: [bordun@electronics.wups.lviv.ua](mailto:bordun@electronics.wups.lviv.ua)*

Досліджено катодолюмінесцентні та фотоелектричні властивості тонких плівок  $ZnGa_2O_4$  і  $ZnGa_2O_4:Mn$ , одержаних методом ВЧ-магнетронного розпилення в залежності від умов та атмосфери термообробки. Встановлено, що відновлювальна атмосфера відпалу до  $750^\circ C$  приводить до зростання інтенсивності люмінесценції та зростання електричної провідності плівок. Зростання провідності тонких плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  після відпалу у відновлювальній атмосфері пов'язується із створенням великої концентрації кисневих вакансій і міжвузельних катіонних дефектів, що приводить до появи провідності  $n$ -типу.

**Ключові слова:** галат цинку, тонка плівка, катодолюмінесценція, провідність.

*Стаття поступила до редакції 10.10.2012; прийнята до друку 15.06.2013.*

### Вступ

Розвиток мікроелектронної техніки вимагає розробки портативних засобів відображення інформації, які працюють при низьких напругах до 50 В. В цьому плані значна увага приділяється дослідженню фотоелектричних властивостей тонких оксидних плівок у зв'язку з перспективністю їх використання в плоско-панельних дисплеях завдяки добрим люмінесцентним характеристикам, стабільності у високому вакуумі, відсутності газів при опроміненні електронами у порівнянні із сульфідними люмінофорами, які використовуються у даний час. До числа речовин, здатних люмінесцювати під дією електронів низьких енергій без додавання провідних матеріалів, належить чистий неактивований галат цинку  $ZnGa_2O_4$  [1–5]. Якщо врахувати, що потенціал запалювання  $ZnGa_2O_4$  становить біля 50 В [6, 7], то потенціал запалювання активованого  $Mn^{2+}$  галату цинку значно менший і становить 7 В [6, 7]. При збудженні повільними електронами (50 еВ) активований марганцем галат цинку має вищу яскравість люмінесценції. Головним завданням для розширення практичного використання люмінофорів на основі  $ZnGa_2O_4$  є збільшення електропровідності цих матеріалів. Невисока провідність люмінофорів при електронному опроміненні приводить до накопичення електронів на люмінесцентному екрані,

в результаті чого зменшується ефективність люмінесценції [8]. Для покращення провідності плівок  $ZnGa_2O_4$  використовують декілька методів, один з яких – відпал у відновлювальній атмосфері при високих температурах і використовується в даній роботі.

### І. Методика експерименту

Тонкі плівки  $ZnGa_2O_4$  та  $ZnGa_2O_4:Mn$  товщиною 0.3–0.8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавненого кварцу  $v-SiO_2$ . ВЧ розпилення проводилось в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Розпилювальна атмосфера складалась з аргону. Вихідною сировиною була суміш оксидів стехіометричного складу марки ОСЧ (особливо чистий). Концентрація активатора  $MnO$  у вихідній сировині становила 0.5 – 1 моль.%. Осадження плівок проводилось на підкладки при кімнатній температурі. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка в аргоні при  $1000$ – $1100^\circ C$ . Частина плівок після термообробки піддавалась відновленню в атмосфері водню при  $500$ – $850^\circ C$ . Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (022), (113), (333) і (044). На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б  $ZnGa_2O_4$ , тобто не виявлено наявність

інших фаз. Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи  $Fd3m$ , що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок. За допомогою енергодисперсного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 проводився елементний аналіз зразків у кожній точці. Проведені розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонент в одержаних плівках їх процентному вмісту у сполуці  $ZnGa_2O_4:Mn$ .

Дослідження катодолюмінесцентних властивостей проводилось у режимі імпульсного електронного збудження. Вимірювання спектрів свічення проводилось на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А. Спектри реєструвались за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався амперметром, а також передавався через аналого-цифровий перетворювач інтерфейсу на комп'ютер ІВМ/РС для запису спектру люмінесцентного свічення. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок управління. Дослідження спектрів люмінесценції проводилось в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм в інтервалі температур 80–300 К.

При вимірюванні провідності плівок електрична напруга 10–100 В прикладалась до двох точкових контактів діаметром 1 мм, які розташовувались на віддалі 1 мм. При дослідженні провідності важливі вимоги стосуються контактів, які не повинні створювати додаткових бар'єрів на межі розділу. Омичний контакт до досліджуваних зразків може бути створений матеріалами з роботою виходу ~4.5 еВ. Використаний нами полікристалічний вуглець (аквадаг) відповідає даним вимогам. Зазначимо, що в багатьох дослідженнях такі контакти часто використовуються на високоомних кисневомісних зразках.

## II. Результати і обговорення

Характерні спектри катодолюмінесценції (КЛ) тонких плівок  $ZnGa_2O_4$  та  $ZnGa_2O_4:Mn$  наведені на рис. 1.

У спектрах катодолюмінесценції неактивованих плівок  $ZnGa_2O_4$  проявляється широка смуга свічення в синій області спектра, з максимумом в області 435 нм (рис. 1, крива 1). Цю смугу випромінювання більшість авторів [5, 9–12] пов'язують із центрами самоактивації в октаедричних комплексах  $(GaO_6)^{9-}$ , які є структурними елементами ґратки  $ZnGa_2O_4$ . Зокрема, її відносять до смуги переносу заряду від оточуючих іонів  $O^{2-}$ , які октаедрично координують іон  $Ga^{3+}$ , до цього іону [5, 9]. Свічення плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  характеризується зеленим кольором випромінювання з максимумом в області 505 нм (рис. 1, крива 2). Цей спектр зумовлений внутрішньоцентровими переходами  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  в іонах  $Mn^{2+}$ , які заміщають іони  $Zn^{2+}$  в тетраедрично координуваних киснем вузлах кристалічної ґратки

$ZnGa_2O_4$  [2, 13].

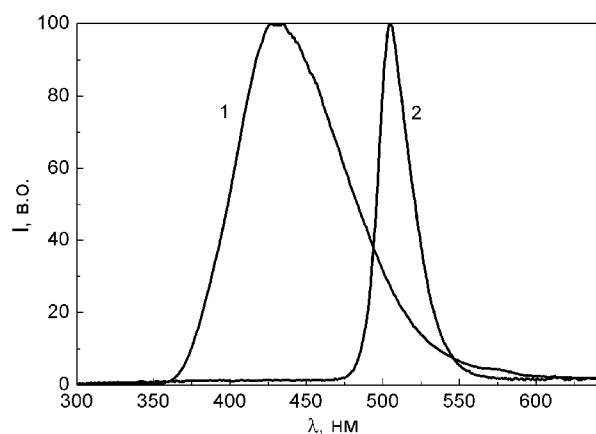
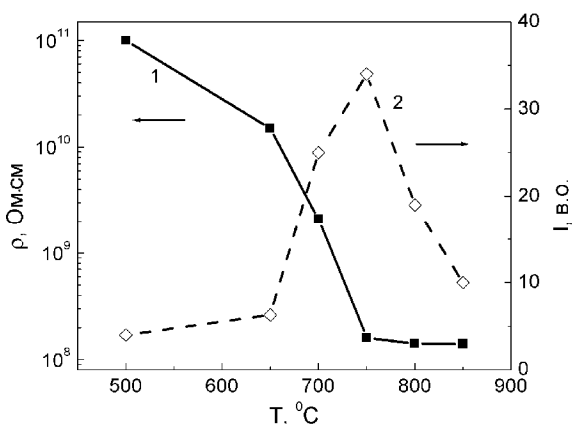
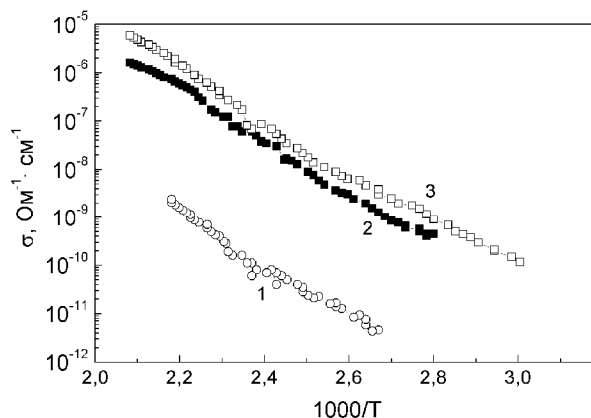


Рис. 1. Спектри катодолюмінесценції тонких плівок  $ZnGa_2O_4$  (1) та  $ZnGa_2O_4:Mn$  (2) при енергії збудження 3кеВ,  $T=295$  К.

Проведені нами дослідження впливу атмосфери і температури термообробки на інтенсивність катодолюмінесценції показали, що термічний відпал на повітрі при температурі 1000–1100°C приводить до зростання інтенсивності КЛ тонких плівок  $ZnGa_2O_4$  та  $ZnGa_2O_4:Mn$  приблизно у 2–3 рази відносно інтенсивності КЛ у невідпалених плівках. В той же час відпал в атмосфері аргону в тій же температурній області збільшує інтенсивність КЛ майже у 20 разів. Дослідження впливу температури подальшого відпалу у відновлювальній атмосфері водню на інтенсивність зеленої люмінесценції у плівках  $ZnGa_2O_4:Mn$  показали, що при збільшенні температури відпалу від 500 до 750°C інтенсивність свічення іонів  $Mn^{2+}$  зростає. Найімовірніше, марганцеві центри, які відповідають за люмінесценцію з максимумом 505 нм починають збуджуватись за рахунок резонансного механізму від точкових дефектів, які виконують роль центрів сенсibilізації. Це означає, що іони  $Mn^{2+}$ , імовірно, розміщені у місцях накопичення точкових дефектів, наприклад, поблизу вакансій, дислокацій або поверхні [14] на відстані близько 1 нм – необхідна умова для резонансної взаємодії центрів. Сенсibilізаційний механізм ефективний також внаслідок високої здатності марганцевих центрів до резонансної взаємодії з різними збудженими центрами [15–17]. Подальше підвищення температури відпалу приводить до зменшення інтенсивності КЛ (рис. 2) і погіршення оптичної якості тонких плівок. Це може бути пов'язане зі змінами у морфології плівок за рахунок їх гідратації, а також із можливими втратами цинку при високих температурах термообробки. Встановлено також, що із підвищенням температури відпалу від 500 до 750°C зменшується електричний опір плівок, а далі зростання температури відпалу до 800°C не приводить до суттєвих змін у провідності плівок (рис. 2).



**Рис. 2.** Залежність інтенсивності зеленого свічення  $Mn^{2+}$   $ZnGa_2O_4$  (1) і питомого опору (2) від температури термообробки в атмосфері водню.



**Рис. 3.** Температурна залежність питомої провідності тонких плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  від температури термообробки у водні: 1 – 650°C, 2 – 750°C, 3 – 850°C.

**Таблиця 1**

Питомий опір і енергія термічної активації електропровідності тонких плівок на основі  $ZnGa_2O_4$

Плівка	$\rho$ , Ом $\times$ см, T=295 K		Енергія термічної активації електропровідності, eV	
	До відпалу	Після відпалу в $H_2$	До відпалу	Після відпалу в $H_2$
$ZnGa_2O_4$	$3 \times 10^{11}$	$2 \times 10^8$	1.2	0.36
$ZnGa_2O_4:Mn$	$10^{11}$	$10^8$	1.2	1.0

Як видно з рис. 2 відпал у відновній атмосфері водню при температурах від 500 до 850°C приводить до зміни електропровідності досліджуваних тонкоплівкових зразків. При цьому на досліджуваних плівках вимірювалась температурна залежність електропровідності і з експериментальних графіків визначали енергію термічної активації провідності люмінофорів. Перед відновлювальним відпалом плівки мали великий питомий опір,  $\rho > 10^{11}$  Ом $\times$ см, а енергія термічної активації була достатньо високою 1.2 eV. Після термічного відпалу у водні енергія термічної активації провідності понизилась до 0.36 eV у плівках  $ZnGa_2O_4$  і 1.0 eV у плівках  $ZnGa_2O_4:Mn$ , а опір зменшився в  $10^3$  рази (табл. 1).

Зростання провідності тонких плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  після відпалу в атмосфері водню зумовлене створенням кисневих вакансій. Відпал плівок у відновлювальній атмосфері супроводжується створенням великої концентрації кисневих вакансій і надлишкових атомів металу (цинку і галію). Дефекти обох типів проявляють себе як донори і приводять до появи провідності n-типу.

Дослідження температурної залежності провідності плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  залежно від температури відпалу в атмосфері кисню показує, що енергія термічної активації провідності практично не змінюється (рис. 3). Це свідчить, що провідність зумовлена тим же типом центрів і в процесі зміни температури відпалу змінюється тільки концентрація дефектів.

Але, при температурах відпалу вище 750°C суттєвого зростання провідності плівок  $ZnGa_2O_4:Mn$  не спостерігається, тобто концентрація електронно активних донорних центрів виходить на насичення. Отже, механізм створення донорних дефектів у тонких плівках  $ZnGa_2O_4$  характеризується оптимальною температурою порядку 750°C.

## Висновки

Проведені дослідження показали, що в тонких плівках  $ZnGa_2O_4$  і  $ZnGa_2O_4:Mn$  отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення після відпалу у відновлювальній атмосфері відбувається зростання інтенсивності катодолімінесценції і збільшення електричної провідності плівок. Зростання інтенсивності люмінесценції зумовлено сенсibiliзаційним механізмом за рахунок резонансної взаємодії з точковими дефектами. Механізм зростання провідності зумовлений донорними центрами, які створюються міжвузловими катіонними дефектами і кисневими вакансіями.

**Бордун О.М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

**Бігдай В.Г.** – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

**Кухарський І.Й.** – канд. фіз.-мат. наук, провідний спеціаліст кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

**Стасюк З.В.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] S.-H.A Yang, J. Electr. Mater. 33(1), L1 (2004).
- [2] S. M. Chung, S. H. Han, Y. J. Kim, Materials Letters 59(7), 786 (2005).
- [3] Park J.H., Lee S.H., Kim J.S., Park H.W., Choi J.C., Park H.L., Kim G.C., J.H. Yoo, J. Cryst. Growth. 299(2), 369 (2007).
- [4] G. Che, C. Liu, X. Li, Z. Xu, Y. Liu, H. Wang, J. Phys. Chem. Sol. 69(8), 2091 (2008).
- [5] P. M. Aneesh, K. Mini Krishna, M. K. Jayaraj, J. Electrochem. Soc. 156(3), K33 (2009).
- [6] L.E. Shea, R.K. Datta, J.J. Brawn, Jr. J. Electrochem. Soc. 141(7), 1950 (1994).
- [7] В.А. Воробьев, Вестник ЮНЦ РАН, 3(1), 16 (2007).
- [8] S.W. Kang, B.S. Jeon, J.S. Yoo, J.D. Lee. J. Vac. Sci. Technol. B 15(2), 520 (1997).
- [9] V.R. Kumar, K.V. Narasimhulu, N.O. Gopal, H.-K. Jung, R.P.S. Chakradhar, J. L. Rao, J. Phys. Chem. Solids, 65(7), 1367 (2004).
- [10] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, J. Phys.: Condens. Matter. 11(18), 3635 (1999).
- [11] S.H.M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink, G. Blasse, J. Electrochem. Soc. 144(6), 2179 (1997).
- [12] S.-H. Yang, M. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. 36(8), 5145 (1997).
- [13] I. Ahmad Md., M. Kottaisamy, N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, S.S. Bhattacharya, Scripta Mater. 54(2), 237 (2006).
- [14] Н. Новиков, Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов (Высшая школа, Киев, 1983).
- [15] D W McMasters, B Jassemnejad, S W S McKeever, J. Phys. D: Appl. Phys. 20(9), 1182 (1987).
- [16] M. Mizuguchi, H. Hosono, H. Kawazoe, T. Ogawa, J. Vac. Sci. Technol. A 16(35), 3052 (1998).
- [17] А.Н. Таращан, Люминесценция минералов (Наукова думка, Киев, 1978).

O.M. Bordun, V.G. Bihday, I.Yo. Kukharskyu, Z.V. Stasyuk

## Photoelectrical Properties of Pure and Activated $Mn^{2+}$ Thin Films of Zinc Gallate

*Ivan Franko Lviv National University,  
50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,  
tel. (0322) 239-714, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

Cathodoluminescent and photoelectric properties of  $ZnGa_2O_4$  and  $ZnGa_2O_4:Mn$  thin films deposited by high-frequency ion-plasma sputtering were investigated depending on conditions and atmosphere of heat treatment. It was found that the annealing at  $750^\circ C$  in the reducing atmosphere leads to an increase of the luminescence intensity and the electrical conductivity of the films.  $ZnGa_2O_4:Mn$  thin films conductivity increasing after the annealing in the reducing atmosphere is associated with the creation of a high concentration of oxygen vacancies and interstitial cation defects, which leads to the appearance of  $n$ -type conductivity.