

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ

С.Т. Пашаян

Institute for Physical Research NAS of Armenia, Ashtarak-2, Armenia

E-mail: svetlana1207@yahoo.com

Оксиды меди привлекают интерес исследователей благодаря широкой распространенности в природе и низкой себестоимости, своим фотопроводящим, фотохимическим и антиферромагнитным свойствам [1–3]. Они находят применение в качестве материала для электродов, газовых сенсоров, эмиттеров, элементов «прозрачной электроники» и других электронных устройств [4–7]. Оксиды меди обладают относительно высоким коэффициентом спектрального поглощения солнечного света, ширина запрещенной зоны их лежит в интервале от 1,21 до 2,1 эВ, что позволяет использовать их как активные слои в солнечных элементах.

Существует ряд методов для их синтеза, включая напыление в процессе испарения и в жидкой фазе, электрохимическое осаждение, магнетронное распыление и другие. Актуальной задачей является синтез тонкопленочных оксидов меди с контролируемой структурой и свойствами. В настоящем исследовании рассматриваются структурные и оптические свойства пленок, полученных методами термического вакуумного и магнетронного напыления. Технология термического напыления осуществлялась путем вакуумного испарения (5×10^{-5} Торр) медной проволоки при токе $I = 30$ А в течение 6 минут. Пленки напылялись на стеклянные, кремниевые и сапфировые подложки ($T_{\text{подл.}} = 250$ °С) и подвергались последующей термической обработке в воздухе в муфельной печи при различных температурах (от 200 до 500 °С) с варьированием времени теплового воздействия. Магнетронное напыление пленок производилось в атмосфере аргона при давлении 10^{-2} атм распылением медной мишени при напряжении 300 В, силе анодного тока 0,4 А. Температура подложек поддерживалась в интервале 150–200 °С. После напыления пленки отжигались в муфельной печи при температуре 900 °С.

Морфология и структура всех подготовленных образцов были проанализированы методами UV-Vis и Рамановской спектроскопии (RS), XRD, SEM и ЕДХ. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены со спектральным разрешением 3 см^{-1} с использованием конфокального рамановского спектрометра Nano finder High End (LOTIS TII). Для возбуждения рамановского излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм. Рентгеновский микроанализ проводился с помо-

щью системы INCA Energy-300. Поверхностная микроструктура образцов исследовалась сканирующим электронным микроскопом «VEGA TS5130MM». На рис. 1 приведены типичные микрофотографии пленок после термической обработки. Как видно, пленка, полученная методом магнетронного напыления, имеет пористую структуру и более крупные по размеру зерна. Размеры зерен пленок, полученных термическим вакуумным напылением, варьируются в пределах 0,35–100 нм.

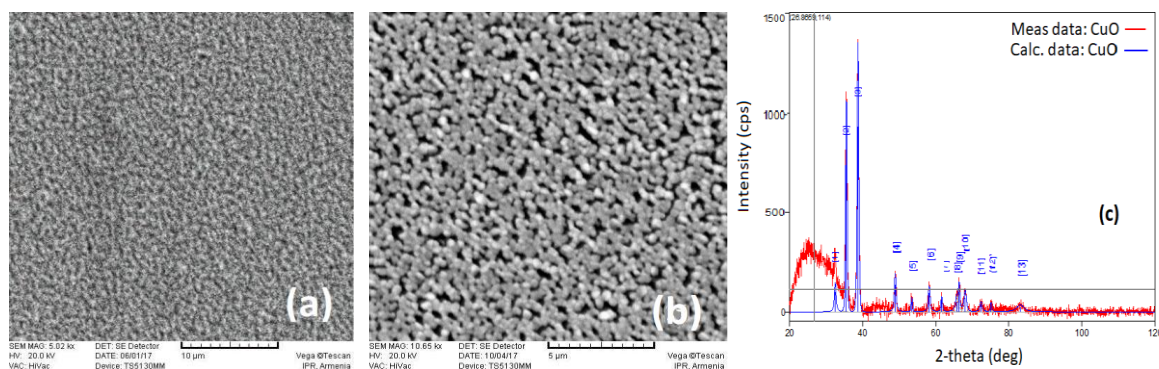


Рис. 1. SEM-изображения поверхности пленок, полученных (a) –термическим вакуумным напылением (подложка – стекло), увеличение –5,02 кх; (b) – магнетронным напылением, подложка (сапфир), увеличение –10,65 кх; (c) – XRD-спектр пленки (подложка – стекло).

Изучение фазового состава пленок, сформированных окислением на воздухе медных наноразмерных пленок при разных температурах, производилось методом рентгенофазового анализа. Состав пленок зависит от температуры термообработки. При температурах около 200–250 °С образуется оксид Cu_2O . С повышением температуры образуется смесь фаз Cu_2O и уже 300 °С и выше имеет место одна фаза CuO . В качестве примера на рис.1, с приводится дифрактограмма пленки CuO , полученной термическим вакуумным напылением с последующей термообработкой при температуре 400 °С. Она характеризуется двумя резкими пиками при $2\theta \approx 35.542$ и 38.704 , соответствующими отражению от плоскостей (0,0,2) и (1,1,1). Полученные данные хорошо согласуются со стандартными рентгенограммами (PDF Card No.: 00-045-0937). По данным рентгеновского микроанализа пленок, их состав близок к стехиометрическому составу CuO . Изучалось также влияние лазерного излучения на исследуемые образцы. Наблюдались значительные изменения поверхности пленок, и в некоторых случаях «проплавление» пленок вследствие локального воздействия лазерного излучения. Дальнейшие эксперименты требуют подбора оптимальных параметров излучения лазера.

По результатам оптических измерений наблюдается высокая прозрачность исследуемых пленок (выше 60 %), а край пропускания оксидов меди смещается в сторону высоких энергий.

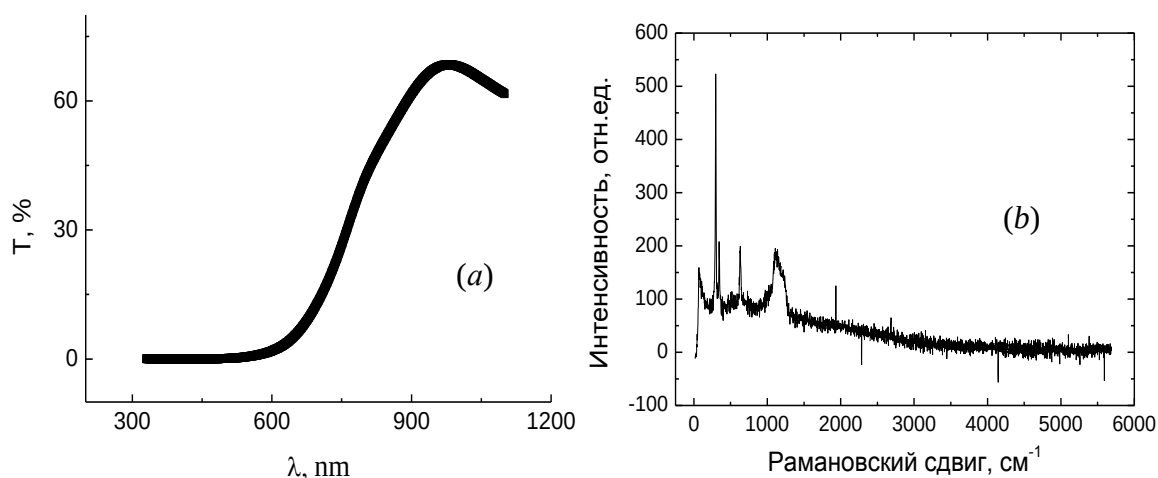


Рис. 2. Спектр пропускания (a) и спектр КР (рамановский спектр) (b) пленки CuO (подложка - стекло)

На рис. 2 представлены спектры пропускания и рамановские спектры одного из тонкопленочных образцов. Наблюдается зависимость коэффициента пропускания исследуемых пленок от толщины пленки и материала подложки. С уменьшением толщины пленок растет пропускание и пленки становятся более прозрачными. По данным оптических измерений определялась ширина запрещенной зоны (E_g) синтезированных образцов. Полученные значения E_g хорошо согласуются с вышеприведенными литературными данными для пленок оксидов меди.

Автор выражает благодарность Анищику В.М. и Бадалян Г.Р. за полезные обсуждения и советы, а также Петросяну С.Г. за помощь в эксперименте по магнетронному напылению пленок.

1. Zhang, Q. , Zhang, K. , Xu, D. et al. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 60. P. 208–337.
2. Mittiga, A. Salza, E. Sarto et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88, No 16. P. 163502-1–1163502-2.
3. Chen, A., Yang, G., Long, H. et al. // Thin Solid Films, 2009. V. 517, No 15. P. 4277–4280.
4. Meyer, B.K. , Polity, A. , Reppin D. et al. // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. No 8. P. 1487–1509.
5. Liao L., Yan B., Zhang Z., et al. // Nanotechnology. 2009. V.20. P. 085203-1–085203-8.
6. Данилов П.А., Заярный Д.А., Ионин А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105, №11–12, С. 693–699.
7. Ивченко Е.В., Ан В.В., Ильин А.П. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312, № 3. С. 19–22.