

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ МИШЕНИ CuO: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.Т. Пашаян¹⁾, К.Е. Авджян²⁾, В.М. Анищик³⁾

¹⁾Институт физических исследований НАН РА,
0203 Аштарак-2, Армения, *stpashayan@gmail.com*

²⁾Институт радиофизики и электроники НАН РА,
ул. Бр. Аликханян 1, 0203 Аштарак, Армения, *avjyan@gmail.com*

³⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, *anishchik@bsu.by*

Методом вакуумного импульсного лазерного осаждения из керамической мишени CuO выращены тонкие пленки наноразмерной толщины на подложках из стекла и сапфира. Для определения характеристик полученных пленок применялись оптические методы и методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского энергодисперсионного анализа и измерения шероховатости поверхности. Исследовано влияние температуры роста и отжига на состав полученных пленок, шероховатость поверхности и их способность к поглощению света. Показано, что пленки, предварительно осажденные в диапазоне температур подложки до 400 °С, имеют шероховатость поверхности не более 6 нм. После отжига сильно развитая поверхность пленки сглаживается и на ней присутствуют частицы довольно крупных размеров (порядка толщины пленки), а шероховатость увеличивается до 17 нм. Отжиг пленок приводит также к уменьшению поглощения в длинноволновой части оптического диапазона (при $\lambda > 750$ нм). Полученные результаты могут быть использованы для разработки устройств оптоэлектроники и солнечных элементов.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение; наноразмерные пленки; оксиды меди; температура отжига; шероховатость поверхности; спектр поглощения.

PULSED LASER DEPOSITION OF NANO-SIZED THIN FILMS FROM COPPER OXIDE TARGET: MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES

S.T. Pashayan¹⁾, K.E. Avjyan²⁾, V.M. Anishchik³⁾

¹⁾The Institute for Physical Research of NAS of RA, 0203 Ashtarak-2, Armenia, *stpashayan@gmail.com*

²⁾The Institute of Radiophysics & Electronics of NAS of RA,

1 Br. Alikhanian Str., 0203 Ashtarak, Armenia, *avjyan@gmail.com*

³⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, *anishchik@bsu.by*

Vacuum pulsed laser deposition from CuO target was used to grow thin films of nanoscale thickness on glass and sapphire substrates. To determine the characteristics of the films obtained, optical methods and methods of scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive analysis (EDX), and surface roughness measurements were used. SEM images confirm the preparation of tightly packed structures with an average grain size of up to 1 μm . According to EDX analysis, the composition of the films obtained is close to the composition of copper oxide CuO. The effect of the growth temperature and annealing on the surface roughness of the obtained films and their ability to absorb light was investigated. It is shown that films as deposited in the temperature range of the substrate up to 400 °C have a surface roughness of no more than 6 nm. After annealing, the film surfaces is highly developed and smoothed, and the presence of particles of rather large sizes (about the film thickness) is detected on it and the surface roughness increases to 17 nm. Before annealing, films deposited on glass and sapphire substrates demonstrate the same character of the spectral dependence of absorption, regardless of the growth temperature, both at room temperature and at 400 °C. At the same time, annealing of the films leads to a decrease in the absorption in the long-wavelength part of the optical range (at $\lambda > 750$ nm) for all samples. The results obtained, can be used to develop optoelectronic devices and solar cells.

Keywords: pulsed laser deposition; nano-sized films; copper oxides; surface morphology; surface roughness; absorption spectrum.

Введение

Одним из важных факторов в тонкопленочном приборостроении является снижение температуры технологического процесса, что приводит как к уменьшению степени взаимной диффузии материалов, так и стоимости производства. С этой точки зрения наиболее выгодными являются методы магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Начало метода ИЛО было положено в экспериментах Говарда М. Смитта и А.Ф. Тюнера в 1965 году [1]. Лазерные методы интенсивно используются в исследовании материала-

лов и промышленном производстве для разработки тонких пленок и покрытий из специальных материалов: сегнетоэлектриков, сверхпроводников, оксидных, полимерных и сложных гибридных материалов [2-6]. Данный метод является гибкой, универсальной технологией вакуумного осаждения материалов, основанной на использовании физических явлений, возникающих при воздействии лазерного излучения на твердые мишени, и приводящих к разлету (абляции) вещества из зоны облучения. [7-8]. Основная проблема при лазерном осаждении - наличие в лазерном факеле частиц высоких энер-

гий и большое количество капель, что несколько ограничивает его применение. Несмотря на это, важными достоинствами метода ИЛО являются: простота реализации, не токсичность, возможность испарения практически любых веществ, включая и самые тугоплавкие; короткое время осаждения ($\sim 10^{-6}$ с.), которое эквивалентно улучшению “эффективного” вакуума на несколько порядков. Особенность метода состоит в возможности управления энергетическим спектром лазерного факела для формирования тонких пленок и многослойных структур наноразмерной толщины, что позволяет изменять энергетический спектр осаждаемых частиц в широком интервале. Получение наноразмерных структур на основе оксидов меди методом ИЛО имеет как фундаментальный, так и практический интерес для использования их в производстве солнечных элементов, сенсоров, фотодетекторов и других оптоэлектронных устройств [3, 9-10].

Материалы и методы исследования

Исследуемые пленки выращивались методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) из пресованной мишени CuO , изготовленной из керамического порошка оксида меди (II) чистотой 99.9% с последующим отжигом в муфельной печи на воздухе при температуре 900 °С.

Для осаждения пленок применялась лазерно-напылительная установка, состоящая из лазера на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) и вакуумной камеры с предельным остаточным давлением 2×10^{-6} мм рт. ст. Параметры лазерного излучения: длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 0.35 Дж, интенсивность в зоне облучения мишени $10^7 - 10^9$ Вт/см², частота следования импульсов 1 Гц. Расстояние от мишени до подложки составляло 4 см. На рис. 1 представлена блок-схема лазерно-напылительной установки. Пленки осаждались на стеклянные и сапфировые (Al_2O_3) подложки при комнатной температуре и $T = 400$ °С. Полученные после осаждения пленки толщиной 70 нм подвергались отжигу при разных температурах в интервале 500-700 °С. Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA TS5130MM». Для определения состава пленок использовалась рентгеновская микроаналитическая установка INCA Energy-300. Для определения толщины пленок и шероховатости поверхности применялся измерительный прибор Mitutoyo SurfTest SJ-410. Исследование оптических свойств проводилось с помощью системы Filmetrics F20 (400-1000 nm).

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности тонких пленок при разных температурах роста и отжига представлена на рис. 2. Поверхность их достаточно однородная и ровная, представляет собой плотно упакованные структуры со средним размером зерен до 1 мкм. По данным рентгеновского микроанализа состав их близок к оксиду меди CuO (II).

Толщина и шероховатость поверхности полученных пленок измерялась профилометром Mitutoyo SurfTest SJ-410, предельная разрешающая способность которого составляет не хуже 0.001

мкм. Толщина пленок после осаждения на подложки из сапфира и стекла составляла 70 нм до отжига. Профилограммы шероховатости поверхности подложек практически идентичны ($R_a = 6$ нм). На рис. 3 в качестве примера приводятся результаты для подложки сапфира и осажденной на нее пленки до и после отжига (для стекла – 500 °С и 650 °С для сапфира). Расшифровка профилограммы показывает, что поверхность сильно развита и присутствуют частицы довольно крупных размеров, соизмеримых с толщиной пленки. Общая шероховатость поверхности после отжига увеличилась до 17 нм, а толщина пленки уменьшилась до 40 нм.

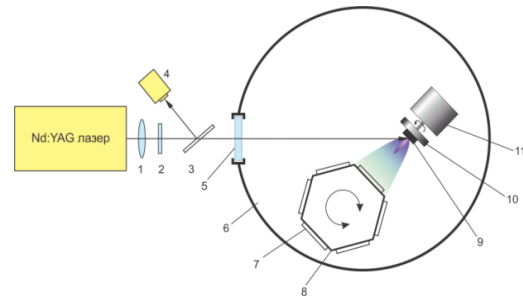


Рис. 1. Блок-схема лазерно-напылительной установки: 1- фокусирующая линза, 2- светофильтр, 3- кварцевое стекло, 4- калориметр, 5- кварцевое окно, 6- вакуумная камера, 7- подложка, 8-нагреваемый держатель подложки, 9- мишень, 10-вращающийся держатель мишени, 11- электродвигатель

Fig. 1. Block diagram of the laser-sputtering setting: 1- focusing lens, 2- light filter, 3-quartz glass, 4-calorimeter, 5-quartz window, 6-vacuum camera, 7-substrate, 8-heated holder substrates, 9-target, 10-rotating holder target 11 - electric motor

На рис. 4. представлены спектры поглощения исследуемых пленок. Как видно из рис. 3 а, пленки, напыленные на стеклянную и сапфировую подложки, до отжига демонстрируют одинаковый характер спектральной зависимости поглощения $A(\lambda)$ независимо от температуры роста как при комнатной температуре, так и при 400 °С. После отжига при $T = 500$ °С для образцов на стеклянной подложке характер зависимости $A(\lambda)$ также не изменяется (кривые 1 и 2 на рис. 3 б). Из рисунка видно также, что пленки на сапфировой подложке после отжига имеют более высокое значение коэффициента поглощения в видимой области (400–800 нм). Вместе с тем, отжиг пленок приводит к уменьшению поглощения в длинноволновой части оптического диапазона (при $\lambda > 750$ нм) для всех образцов.

Заключение

Методом вакуумного импульсного лазерного осаждения на подложках из стекла и сапфира при разных температурах роста синтезированы наноразмерные пленки из керамической мишени CuO . Исследованы их морфологические и оптические свойства. СЭМ-изображения подтверждают получение плотно упакованных структур со средним размером зерен до 1 мкм. По данным рентгеновского микроанализа состав полученных пленок близок к составу оксида меди CuO . Показано, что

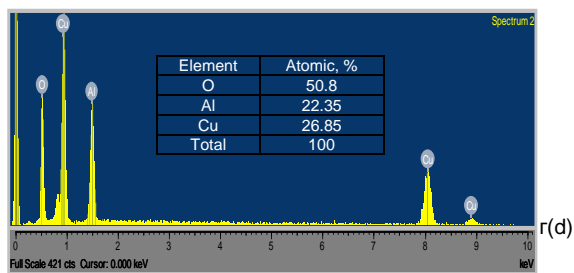
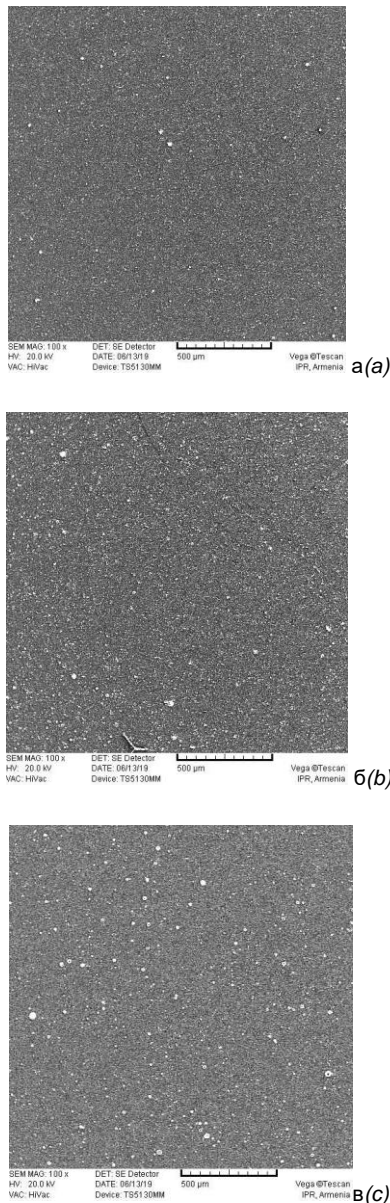


Рис. 2. Морфология поверхности полученных пленок при разных температурах роста и отжига: а– подложка стекло, при $T_{\text{комн.}}$; б– подложка стекло, в – подложка сапфир, $T_{\text{роста}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; г- EDX- спектр пленки на сапфире после отжига при $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 2. Surface morphology of the obtained films after annealing at different grown temperature: a- on glass substrate, T_{room} ; б – on glass substrate, в – on sapphire substrate, $T_{\text{grown}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; d – EDX spectrum of copper oxide film on sapphire substrate after annealing at $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

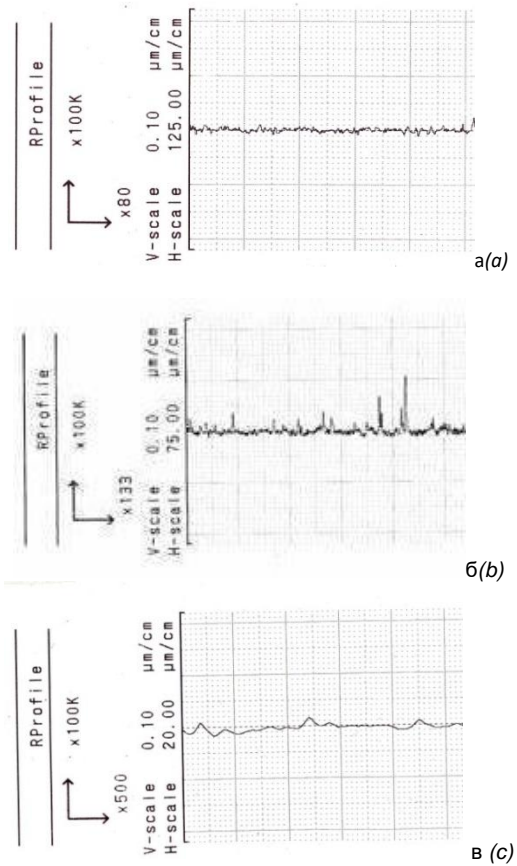


Рис. 3. Профилотграммы шероховатости поверхности а- подложки Al_2O_3 ; б- пленки на подложке Al_2O_3 до отжига, в- пленки на подложке Al_2O_3 после отжига при $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig.3. The surface roughness profilograms: a – of the Al_2O_3 substrate; б – of the film on the Al_2O_3 substrate before annealing; в – of the film after on Al_2O_3 substrate after annealing at $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$

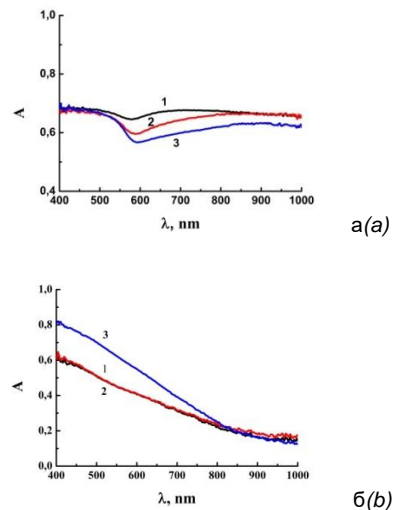


Рис. 4. Спектры поглощения пленок CuO , осажденных при разных температурах роста и отжига: а – до отжига, б – после отжига.

Fig. 4. Absorption spectra of the CuO films deposited at different grown and annealing temperatures.

после отжига сильно развитая поверхность пленок сглаживается и шероховатость увеличивается от 6 нм до 17 нм. В результате отжига также наблюдается уменьшение поглощения в длинноволновой части оптического диапазона для всех образцов. В дальнейших исследованиях предполагается оптимизировать технологические условия синтеза и создать тестовые образцы для применения их в солнечных элементах.

Авторы выражают благодарность Г. Бадалянцу за помощь в проведении СЭМ и EDX-измерений.

Библиографические ссылки / References

1. Smith H.M. and Turner A.F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Appl. Opt.* 1965; 4(1): 147-148.
2. Chrisey D.B. and Hubler G.K. (Eds.). Pulsed Laser Deposition of Thin Films. John Wiley: New York; 1994. 648 p.
3. Leuchtner, R. E., & Hristakos, L. S. A Study of Copper Oxide Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition. *MRS Proceedings*. 1995; 401: 551-556.
4. Meyer, J., Hamwi, S. Kroger, M., Kowalsky, W., Riedl, T., Kahn, A. Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.* 2012; 24: 5408–5427.
5. Chen, S., Manders, J.R., Tsang, S.-W., So, F. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* 2012; 22(46):24202–24212.
6. Umar A. and Y. B. Hahn. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications. American Scientific Publishers: Stevenson Ranch (CA). 2010; 3: 591-646.
7. R. A. Ganeev, U. Chakravarty, P. A. Naik, H. Srivastava, C. Mukherjee, M. K. Tiwari, et al. Pulsed laser deposition of metal films and nanoparticles in vacuum using subnanosecond laser pulses. *Appl. Opt.* 2007; 46(8): 1205-1210.
8. Morintale E., Constantinescu C., Dinescu M. Thin films development by pulsed laser-assisted deposition. *Physics: AUC*. 2010; 20(1): 43-56.
9. Swarnkar, R.K., Singh S.C., and Gopal R. Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: structural and optical characterizations. *Bull. Mater. Sci.* 2011; 34(7): 1363–1369.
10. Bugarinovic, S., Rajcic-Vujasinovic, M., Stevic, Z., and Grekulovi, V. Cuprous Oxide as an Active Material for Solar Cells. *New Aspects and Solutions*. 2011; doi:10.5772/21307.