

Наноразмерные пленки Cu_2O : формирование методом ВЧ-магнетронного распыления, исследование структурных и оптических свойств

© Д.А. Кудряшов¹, А.С. Гудовских^{1,2}, А.В. Бабичев^{3,4,5}, А.В. Филимонов³, А.М. Можаров¹, В.Ф. Агекян⁶, Е.В. Борисов⁶, А.Ю. Серов⁶, Н.Г. Философов⁶

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Коннектор Оптик“, 194292 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kudryashovda@spbau.ru

(Получена 10 мая 2016 г. Принята к печати 18 мая 2016 г.)

Методом магнетронного распыления сформированы наноразмерные слои оксида меди (I) на стеклянных и кремниевых подложках при комнатной температуре в бескислородной среде и проведены исследования их структурных и оптических свойств. Показано, что на кремниевой подложке происходит формирование оксида меди с меньшей разупорядоченностью, нежели на стекле, это подтверждается большей интенсивностью и меньшей полушириной рефлексов дифрактометрической кривой. Наибольшая интенсивность рефлексов дифрактометрической кривой наблюдается для пленок Cu_2O , выращенных на кремнии при мощности магнетрона 150 Вт. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения и пропускания этих же пленок Cu_2O согласуется с известными зависимостями для объемных кристаллов. В рамановских спектрах пленок идентифицированы фононы, соответствующие кристаллической решетке кубических кристаллов Cu_2O .

DOI: 10.21883/FTR.2017.01.44005.8318

1. Введение

В последнее время увеличивается интерес к изучению металлооксидных полупроводников и гетеропереходов на их основе для применения в светоизлучающих диодах, устройствах спинтроники и в солнечных элементах (СЭ). В этой группе полупроводников оксид меди (I) является с точки зрения фотовольтаики одним из наиболее интересных материалов вследствие его нетоксичности и дешевизны. Cu_2O является прямозонным полупроводником, обычно p -типа, с шириной запрещенной зоны около 2.2 эВ, коэффициент поглощения оксида меди (I) достигает значения 10^5 в области 2.6 эВ [1]. Теоретически рассчитанный по Шокли–Квиссеру предел КПД для СЭ на основе оксида меди (I) составляет около 20% [2]. Однако на данный момент высокой эффективности достичь не удается вследствие проблем с получением пленок Cu_2O с низким содержанием дефектов. На начало 2016 года экспериментально достигнутое значение КПД СЭ на основе оксидной гетероструктуры $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ составляет 6% [3], в то время как в 2009 году оно было равно лишь 1%. Главными причинами малой эффективности являются низкие значения тока короткого замыкания и фактора заполнения [4].

В гетероструктурах типа $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ основные потери фототока происходят в объеме оксида меди и на гетерогранице вследствие высокой концентрации центров рекомбинации. Низкое значение фактора заполнения является следствием малой концентрации носителей в поглощающем свет слое. В работе [5] представлена компьютерная двумерная модель СЭ на основе оксидной гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ с использованием в качестве входных данных экспериментально определенных характеристик оксидных полупроводников. Это позволило оценить максимально достижимое значение КПД для СЭ на основе гетероструктуры $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ как 12% при освещении АМ 1.5 с плотностью мощности 100 мВт/см², при этом ток короткого замыкания составил 10 мА/см².

Для формирования оксида меди (I) используют целый ряд методов, наиболее распространенным из которых является высокотемпературное окисление меди в кислородной среде. Выращенные таким образом пленки Cu_2O характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры [6] и подвижностью дырок, достигающей 110 см²/В·с. Однако высокая температура формирования (более 1000°С) и слабоконтролируемое доокисление слоев до CuO ограничивают область применения такого подхода. Известно, что для удешевления

производства СЭ одним из главных факторов является понижение температуры технологического процесса. Кроме того, высокая температура (более 400°C) часто приводит к деградации отдельных компонентов СЭ. Это относится, в частности, к кремнию, который потенциально может быть использован для изготовления двухпереходного солнечного элемента на основе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}$. Отметим, что если объемные кристаллы Cu_2O являются кубическими (группа симметрии O_h^4), то пленки могут быть и орторомбическими [7].

Метод магнетронного распыления не требует использования высоких температур для формирования Cu_2O и позволяет использовать в качестве подложек различные материалы, в том числе так называемые гибкие подложки. В процессе магнетронного распыления возможно точное управление параметрами растущей пленки путем изменения мощности магнетрона и состава газовой смеси в камере.

Цель настоящей работы — формирование наноразмерных пленок оксида меди (I) (закись меди) на стеклянных и кремниевых подложках методом магнетронного распыления и исследование их структурных и оптических свойств.

2. Детали эксперимента

Для формирования наноразмерных слоев оксида меди (I) использовалась установка ВЧ-магнетронного распыления BOC EDWARDS Auto 500RF. Напыление Cu_2O производилось на подложки из монокристаллического Si(100) и стекла. Температура подложек в процессе роста не поднималась выше 40°C , в качестве рабочего газа использовался аргон марки „в.ч.“ (99.9995%), давление аргона в рабочей камере составляло 0.18 Па. Мишенью является диск, толщиной 5 мм и диаметром 3 дюйма из спеченного оксида Cu_2O марки „в.ч.“ (99.9%, производство Testbourne Ltd). Скорость вращения держателя с образцами составляет 60 оборотов в мин. Толщины растущих слоев определялись с помощью профилометра AMBiOS XP-1. Спектры отражения и пропускания измерялись на спектрометрах Solar Laser Systems M266 и МДР-206-2. Анализ поверхности пленок осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25. Спектры рентгеновской дифракции получены на установке PANalytical X'PertPro в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования. Рамановское рассеяние света наноразмерных слоев Cu_2O исследовалось на спектрометре CENTERRA (Bruker) в геометрии „назад“, в тех же условиях для сравнения измерялись спектры рассеяния объемных кристаллов Cu_2O .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что скорость осаждения оксида меди (I) линейно зависит от мощности магнетрона.

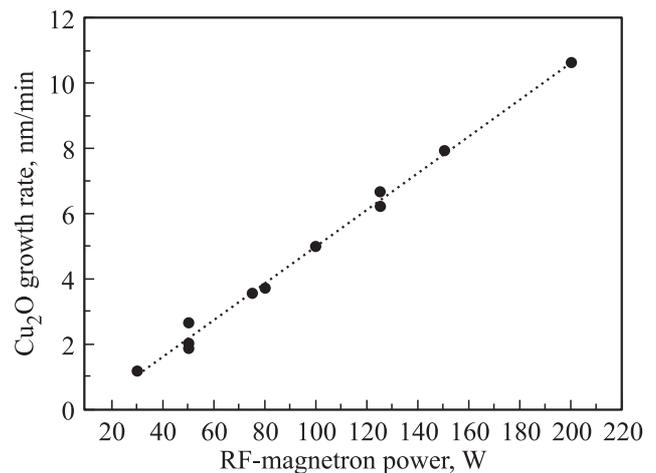


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения Cu_2O от мощности магнетрона — кружки соответствуют экспериментальным данным, пунктирная линия — аппроксимация.

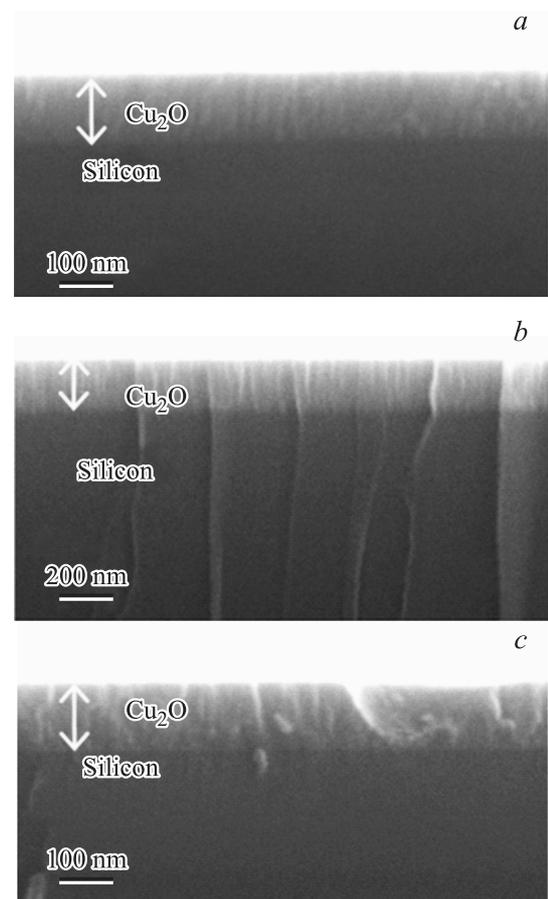


Рис. 2. СЭМ-изображения пленок Cu_2O , осажденных на кремниевую подложку при мощностях магнетрона 80 (a), 125 (b) и 200 (c) Вт.

Пленки оксида меди (I), сформированные на кремниевой подложке, характеризуются резкой границей и имеют сравнительно гладкую поверхность (рис. 2). Установ-

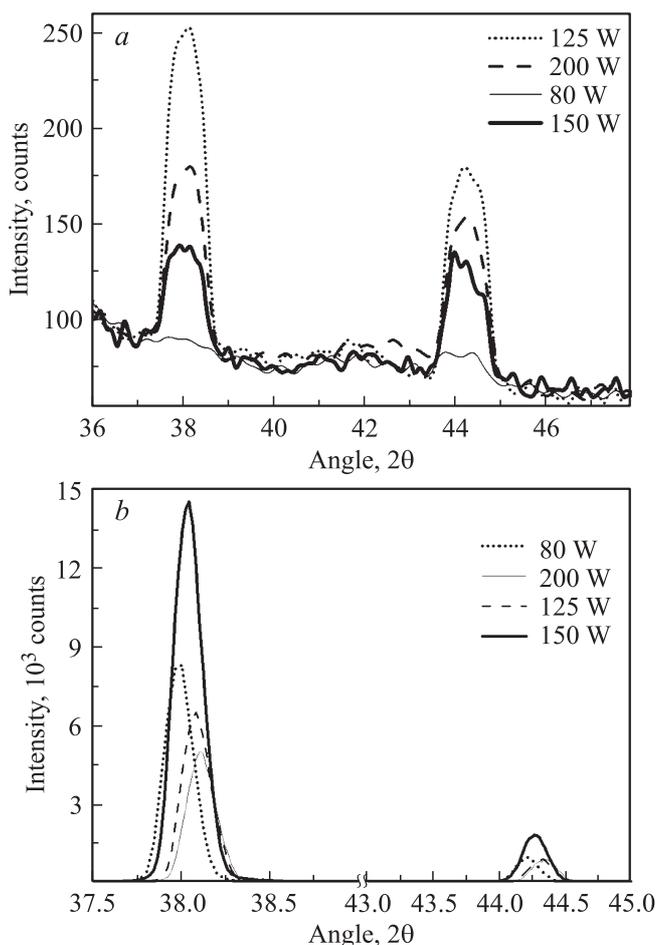


Рис. 3. Дифрактометрическая кривая качания для образцов Cu_2O толщиной 150 нм, осажденных на стеклянную (а) и кремниевую (b) подложки, мощности магнетрона указаны сверху справа.

лено, что при всех используемых в работе мощностях распыления на поперечном сечении образцов оксида меди (I) проявляется малозаметная столбчатая структура. Подобная морфология часто наблюдается при низкотемпературном магнетронном осаждении оксидов [2,8], что является следствием малой подвижности осаждаемых частиц на поверхности подложки.

3.1. Рентгеновская дифракция

Данные рентгеновской дифракции для слоев оксида меди (I) представлены на рис. 3. Видно, что наибольшая интенсивность рефлексов для слоя Cu_2O , сформированного на стеклянной подложке, наблюдается при мощности магнетрона 125 Вт. При использовании кремниевой подложки наибольшая интенсивность рефлексов наблюдается для образца, сформированного при мощности 150 Вт. Следует отметить, что для стехиометрического и свободного от напряжений кристалла оксида меди (I) максимумы кривой качания наблюдаются при значениях угла 36.45° для плоскости (111) и 42.33°

для плоскости (200) [9]. В нашем случае эти максимумы сдвинуты в сторону больших угловых значений, что может указывать на отклонение от стехиометрии. Действительно, формирование Cu_2O проводилось в атмосфере аргона без добавления кислорода, и в процессе бомбардировки Cu_2O -мишени часть атомов кислорода не достигала подложки вследствие их высокой химической активности. В таких условиях формируется обедненный кислородом слой оксида меди (I).

На рис. 3 видно, что полуширина рефлексов от слоев Cu_2O , осажденных на стеклянную подложку, значительно больше, чем в случае кремниевой подложки, что указывает на большую разупорядоченность слоя оксида меди, сформированного на стекле.

3.2. Оптическое пропускание

В спектрах объемных кристаллов Cu_2O наблюдаются четыре межзонных перехода, с участием двух валентных зон и двух зон проводимости. Два оптических перехода с энергиями около 2.2 и 2.3 эВ являются дипольно запрещенными, сильное дипольное поглощение начинается около 2.6 эВ, где коэффициент поглощения достигает 10^5 см^{-1} . На рис. 4 приведены спектры пропускания полученных нами слоев Cu_2O , а также спектр отражения объемного кристалла, где наблюдается экситонная структура, примыкающая к краям двух дипольно разрешенных переходов зона-зона. Видно, что спектр пропускания слоя закиси меди, выращенного при магнетронной мощности 150 Вт, удовлетворительно коррелирует со спектром объемного кристалла в отличие от спектров слоев, выращенных при меньшей и большей мощностях магнетронного распыления.

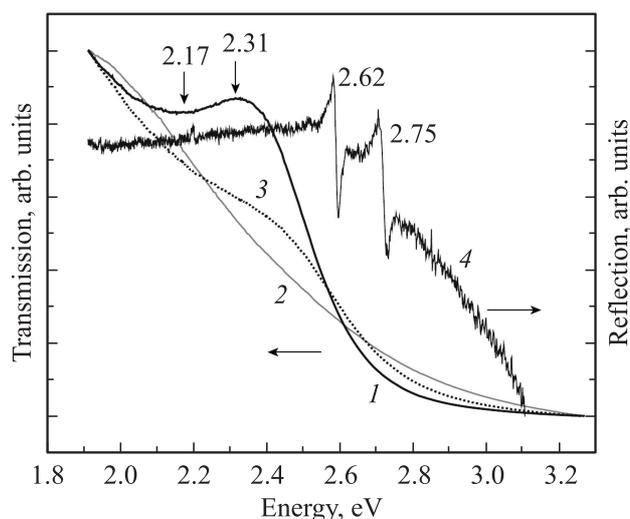


Рис. 4. Спектральные зависимости пропускания пленок Cu_2O , выращенных на стеклянных подложках при мощностях магнетронного распыления 125 (1), 250 (2) и 50 (3) Вт, и спектр отражения объемного кристалла Cu_2O (4). Энергии межзонных оптических переходов в Cu_2O указаны в эВ. $T = 80 \text{ К}$.

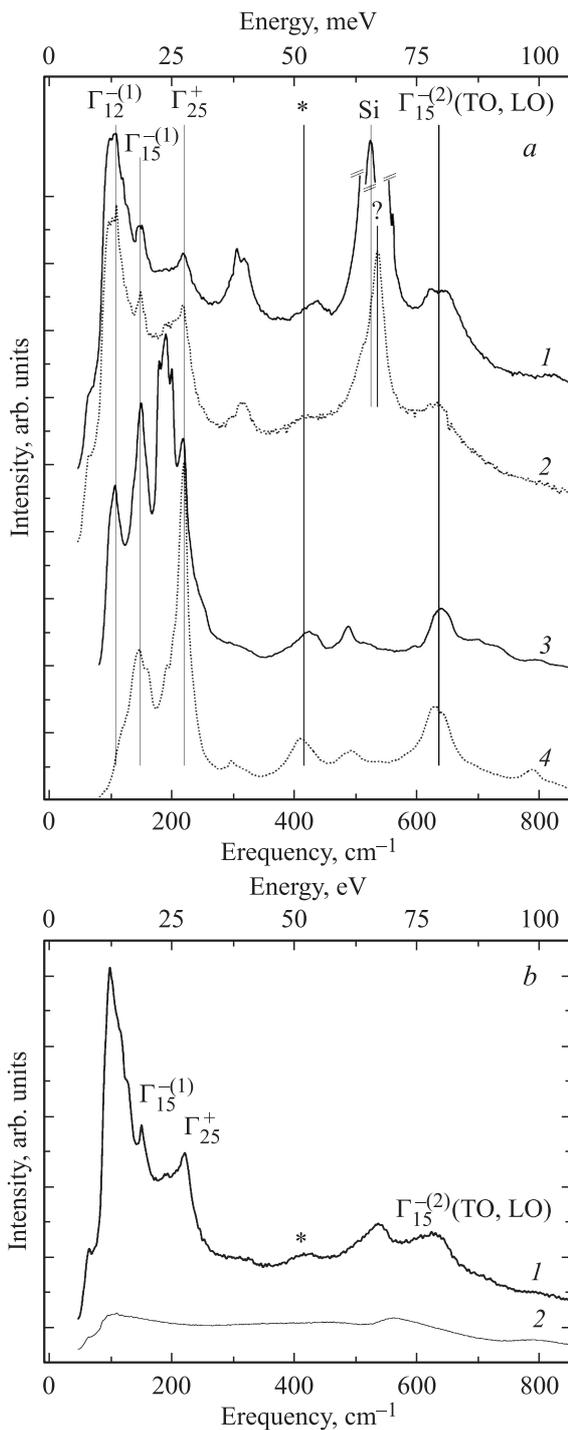


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния при комнатной температуре, около компонент спектров указана симметрия соответствующих оптических фононов: *a* — пленка Cu_2O , выращенная на кремнии при мощности магнетрона 150 Вт (1), и пленка Cu_2O , выращенная на стекле при мощности магнетрона 125 Вт (2), возбуждение лазером с энергией фотонов 2.33 эВ (Si — рамановская компонента кремния); объемный кристалл Cu_2O , возбуждение лазерами с энергиями фотонов 1.58 (3) и 2.54 (4) эВ соответственно ниже и выше края фундаментального поглощения; *b* — пленка Cu_2O , выращенная на стекле при мощности магнетрона 160 Вт (1), и стеклянная подложка (2), возбуждение лазером с энергией фотонов 2.33 эВ.

3.3. Рамановское рассеяние

Рамановское рассеяние в кристаллах окиси меди исследовалось в целом ряде работ [10–14]. Как правило, для возбуждения рамановского рассеяния применялись лазеры с энергией квантов, превышающей энергию края первого межзонного перехода, в таких условиях в спектре рассеяния наряду со стандартной рамановской модой проявляются и другие моды, в частности дипольно активные. Отметим, что кубическая кристаллическая решетка Cu_2O имеет центр инверсии, и в случае нерезонансного рассеяния в спектре должна присутствовать только рамановская мода.

Спектры рамановского рассеяния монокристалла Cu_2O и слоев, выращенных методом магнетронного распыления на кремнии и стекле, приведены на рис. 5. В этих спектрах идентифицируются стоковские компоненты, соответствующие рамановскому фонону Γ_{25}^+ (220 см^{-1}), а также дипольным фононам $\Gamma_{15}^{-(1)}$ (150 см^{-1}) и $\Gamma_{15}^{-(2)}$ (TO — 630 см^{-1} и LO — 660 см^{-1}). Колебание с симметрией $\Gamma_{15}^{-(2)}$ является главной ионной модой кристалла. В спектрах рассеяния пленок Cu_2O проявляются также фононы Γ_{25}^- ($515\text{--}545 \text{ см}^{-1}$), Γ_2^- (308 см^{-1}) и Γ_3^- (110 см^{-1}). Таким образом, рамановские спектры слоев Cu_2O , полученных методом магнетронного распыления, свидетельствуют об их хорошо выраженной кубической кристаллической структуре.

4. Заключение

Методом магнетронного распыления сформированы наноразмерные слои оксида меди (I) на стеклянных и кремниевых подложках при комнатной температуре в бескислородной среде, и проведено исследование их структурных и оптических свойств. Показано, что на кремниевой подложке формирование оксида меди происходит с меньшей разупорядоченностью, нежели на стекле, что подтверждается большей интенсивностью и меньшей полушириной рефлексов дифрактометрической кривой. Для пленок Cu_2O , выращенных на кремнии при мощности магнетрона 150 Вт, наблюдается наибольшая интенсивность рефлексов дифрактометрической кривой. Спектры пропускания и рамановского рассеяния этих пленок согласуются со спектрами объемных кубических кристаллов Cu_2O .

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-06645А и Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 1 (проект 1.3.3.3).

Список литературы

- [1] H. Wayne Richardson. *Copper Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Weinheim, Wiley-VCH, 2002).
- [2] Yun Seog Lee, Mark T. Winkler, Sin Cheng Siah, Riley Brandt, Tonio Buonassisi. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 192115 (2011).

- [3] Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Yuki Nishi. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **147**, 85 (2016).
- [4] Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Yuki Nishi. *Thin Sol. Films*, **559**, 105 (2014).
- [5] D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh. *Book of abstracts E-MRS Spring Meeting 2015*, Lille, France, 11–15 May 2015.
- [6] Tadatsugu Minami, Yuki Nishi, Toshihiro Miyata, Jun-ichi Nomoto. *Appl. Phys. Express*, **4**, 062301 (2011).
- [7] Y. Sun, K. Rivkin, J. Chen, J.D. Ketterson, P. Markworth, R.P. Chang. *Phys. Rev. B*, **66**, 245315 (2002).
- [8] R. Subba Reddy, K. Radhamma, A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna. *Adv. Mater. Lett.*, **6**, 834 (2015).
- [9] JCPDS — International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File #05-0667, 1996.
- [10] V. Balkanski, V.A. Nusimovici, J. Reydelle. *Sol. St. Commun.*, **7**, 815 (1969).
- [11] A. Compaan, H.Z. Commins. *Phys. Rev. B*, **6**, 4753 (1972).
- [12] P.Y. Yu, Y.R. Shen, Y. Petroff. *Sol. St. Commun.*, **12**, 973 (1973).
- [13] S.P.S. Porto, P.F. Williams. *Phys. Rev. B*, **8**, 1782 (1973).
- [14] P.Y. Yu, Y.R. Shen. *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 376 (1974).

Редактор А.Н. Смирнов

Cu_2O nanosized films: rf-magnetron deposition, structural and optical properties

*D.A. Kudryashov*¹, *A.S. Gudovskikh*^{1,2},
A.V. Babichev^{3,4,5}, *A.V. Filimonov*³, *A.M. Mozharov*¹,
*V.F. Agekyan*⁶, *E.V. Borisov*⁶, *A.Yu. Serov*⁶,
*N.G. Filosofov*⁶

¹ St. Petersburg National Research Academic University
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

² Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

³ Connector Optics LLC,
194292 St. Petersburg, Russia

⁴ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

⁵ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

⁶ St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract Nanosized copper (I) oxide layers were grown on the glass and silicon substrates by magnetron sputtering at room temperature in oxygen-free environment, and their structural and optical properties were studied. X-ray and Raman studies testify that the most perfect cubic layers are formed on the silicon substrate at the magnetron power 150 W.