

06

Модифицирование химического состава, морфологии и антиотражающих свойств пленок WSe_x , формируемых импульсным лазерным осаждением

© С.Н. Григорьев, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский,
Р.И. Романов, М.А. Волосова

Московский государственный технологический университет „Станкин“,
Москва

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва

E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2014 г.

Исследована возможность регулирования важных структурно-фазовых характеристик пленок WSe_x , относящихся к классу слоистых материалов и перспективных к применению в современных устройствах нано- и оптоэлектроники. Применение термообработки и ионного облучения в процессе импульсного лазерного осаждения в тени противокапельного экрана позволило варьировать соотношение Se/W от 5 до 1.5, изменять характер атомной упаковки, а также получать пленки как с достаточно гладкой поверхностью, так и с различным профилем поверхности. Увеличение высоты неровностей параболической формы до 200–500 nm позволило понизить коэффициент отражения света в широком диапазоне длин волн от 30% (характерная величина для пленок с гладкой поверхностью) до 6%, что может способствовать существенному повышению эффективности солнечных элементов на полупроводниковых пленках такого типа.

Тонкопленочные дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), в частности диселенид вольфрама WSe_2 , привлекают большой интерес тем, что эти материалы обладают слоистой структурой, которая обуславливает целый комплекс экстраординарных свойств. Слабое химическое взаимодействие между ламелями обеспечивает слабое сопротивление сдвигу и, как следствие, применимость в трибологии для получения твердосмазочных покрытий с очень низким коэффициентом трения без применения традиционных смазок [1]. Помимо этого ДПМ пленки

обладают полупроводниковыми свойствами, которые сохраняются, а в ряде случаев интересным способом модифицируются при формировании ультратонких и даже монослойных пленок. Полупроводниковые свойства ДПП пленок используются при создании функциональных слоев перспективных фотовольтаических, термоэлектрических и наноэлектронных приборов [2,3].

Для получения материалов тонкопленочных ДПП наиболее широко используются методы ионно-плазменного распыления и химического осаждения. У этих методов есть как достоинства, так и недостатки, что обуславливает актуальность поиска других методов получения пленок ДПП с улучшенными характеристиками. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) также позволяет получать материалы тонкопленочных ДПП, которые проявляют достаточно хорошие свойства при их использовании в трибологии [4]. Применение ИЛО для получения функциональных пленок ДПП для опто- или наноэлектроники сдерживается тем, что при лазерном облучении мишеней ДПП образуются микро- и наноразмерные частицы, которые нарушают однородность структуры и химического состава пленки [5]. Можно избежать осаждения таких частиц, если перед подложкой установить противokaпельный экран, а осаждение за экраном проводить атомарным потоком, испытавшим рассеяние на буферном газе [6].

Использование экрана вызывает существенные изменения химического состава пленок ДПП, обусловленные различием динамики разлета и кинематики столкновительных процессов атомов металла и халькогена с молекулами буферного газа. При сильном различии атомного веса металла и халькогена (например, W и Se) в теневой области наблюдается чрезмерно высокое содержание халькогена [6]. Необходимо разработать приемы, которые бы позволяли гибко управлять химическим составом и структурой материалов тонкопленочных ДПП, формируемых методом ИЛО с применением экрана. В частности, при получении функциональных слоев для фотовольтаики большое значение имеет снижение отражательной способности поверхности пленок. Коэффициент отражения пленок ДПП, полученных традиционными методами, может превышать 30%. Такая же проблема существует при создании солнечных элементов на кремнии. Для уменьшения коэффициента отражения принято наносить на кремний специальные прозрачные антиотражающие покрытия [7], либо профилировать поверхность матрицы Si специальными методами [8].

Условия получения и основные характеристики пленок WSe_x , формируемых ИЛО в тени противокапельного экрана

Тип пленки	Толщина, nm	$x = Se/W$	T , °C	LV_b , V	HV_b , kV	S_q , nm	h , nm
A	~ 100	5	20	0	0	18.9	55
B	~ 90	1.8	200	0	0	2.1	7
C	~ 90	3.4	20	-200	0	29.3	55
D	~ 350	5.1	20	0	0	56.0	140
E	~ 250	1.5	20	0	3	39.6	59

Примечание. T — температура подложки, LV_b — низковольтное смещение, HV_b — высоковольтное импульсное смещение, S_q — среднеквадратичная шероховатость в области АСМ-сканирования, равной $5 \times 5 \mu m^2$, h — средняя высота выступов на этом же скане.

Цель работы — исследование особенностей роста и формирования химического состава слоев тонкопленочных WSe_x при использовании оригинальных условий импульсного лазерного осаждения, предполагающих использование экрана, буферного газа и различного типа потенциала, подключаемого к подложке, а также выявление возможности реализации антиотражающего эффекта на получаемых слоях с развитой поверхностью.

Осаждение пленок WSe_x проводилось на установке для ИЛО, подробно описанной в [4,6]. Для испарения мишени WSe_2 использовалось импульсное излучение Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 nm и с плотностью энергии $10 J/cm^2$. Камера для осаждения пленок сначала откачивалась до вакуума $\sim 10^{-4}$ Pa, а затем заполнялась Ar до давления 2 Pa. Между мишенью и подложкой Si устанавливался дисковый экран диаметром 8 mm. Подложка располагалась на нагревателе, что позволяло провести осаждение как при комнатной, так и при повышенной температуре. Для электрического потенциала подложки использовались 3 режима: нулевое смещение, постоянный отрицательный (-200 V) потенциал либо импульсный с частотой 10^4 Hz и амплитудой до 3 kV.

Химический состав пленок и их толщина определялись по результатам измерений методом обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия. Энергия анализирующего пучка ионов составляла 2 MeV. Пленки также исследовались методами электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии (ЭСМ и АСМ). Параметры полученных пленок WSe_x сведены в таблицу. Пленка A, осажденная в тени

экрана при нулевом смещении, обладала существенным избытком Se. Повышение температуры подложки до 200°C обуславливало снижение концентрации Se, и состав пленки WSe_x приблизился к стехиометрическому (пленка *B*), так как нагрев инициировал эффективную десорбцию Se. Применение ионной бомбардировки также позволило снизить концентрацию Se. Наиболее эффективной оказалась бомбардировка высокоэнергетичными ионами, которая обеспечивала получение пленок субстехиометрического состава (пленка *E*). Очевидно, что оптимизация условий ионной бомбардировки позволит сформировать пленки стехиометрического состава. Бомбардировка низкоэнергетичными ионами при постоянном смещении -200 V не столь эффективно уменьшала значение x (пленка *C*). Целесообразность применения бомбардировки для регулирования химического состава пленки WSe_x при $x > 2$ обусловлена возможностью реализации селективного распыления Se. При использовании стандартной конфигурации ИЛО этот эффект принципиально препятствует получению пленок ДПМ стехиометрического состава [9].

Согласно результатам ЭСМ-исследований, представленных на рис. 1, осаждение на нагретую подложку обеспечивало формирование пленок, обладающих достаточно гладкой поверхностью (рис. 1, *b*). Дополнительная низкоэнергетическая ионная бомбардировка не только вызывала распыление Se, но и инициировала транспортные процессы на поверхности пленки, которые обусловили формирование более развитого рельефа (рис. 1, *a, c*). Увеличение толщины пленки WSe_x вызывало рост и уплотнение неровностей поверхности (рис. 1, *d*). На пленке *A* средняя высота выступов составляла $\sim 55\text{ nm}$ (дисперсия 10 nm). На пленке *D* средняя высота выступов повышается до 140 nm (дисперсия 50 nm). При увеличении области АСМ-сканирования образца *D* до $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ средняя высота выступов повышалась до 300 nm . Высокоэнергетичная ионная бомбардировка оказывала выглаживающий эффект на поверхность достаточно толстых пленок, что, вероятно, обусловлено имплантацией таких ионов в приповерхностный слой и доминированием процессов распыления наиболее быстро растущих выступов на поверхности пленки.

Исследование пленок WSe_x методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 473 nm показало, что на всех спектрах присутствовало широкое плато в диапазоне волновых чисел $130\text{--}300\text{ cm}^{-1}$. Эта особенность спектров КРС обусловлена отражением от Se, который мог образовывать различные по конфигурации

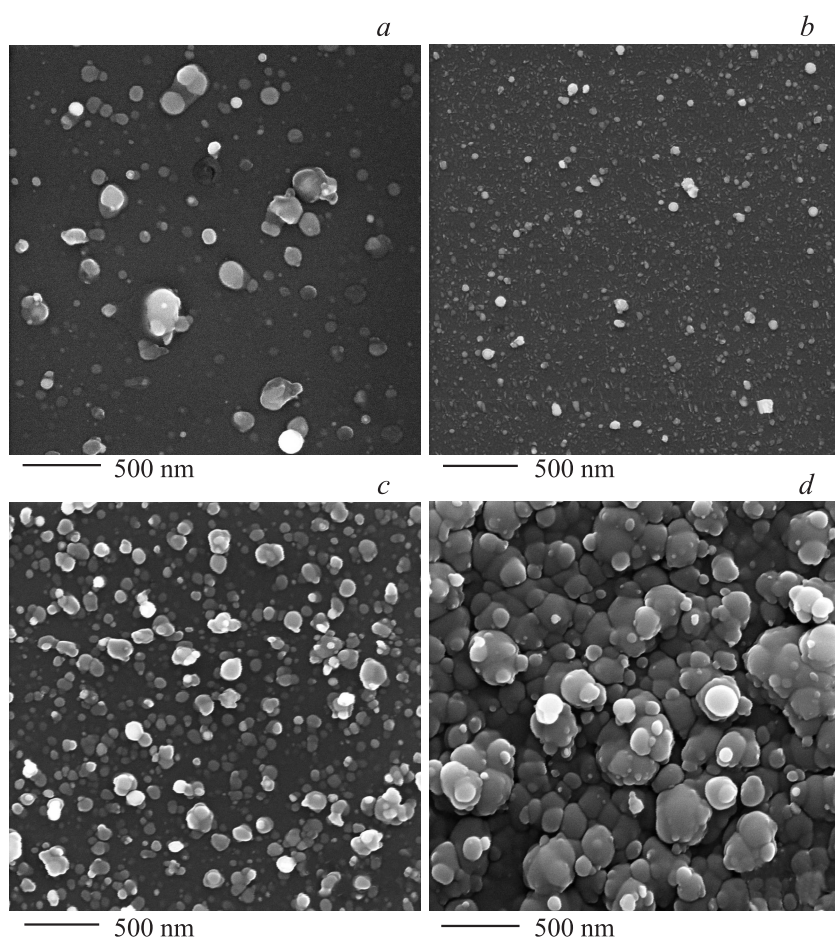


Рис. 1. ЭСМ-изображения поверхности пленок WSe_x типа *A* (*a*), *B* (*b*), *C* (*c*) и *D* (*d*).

молекулы, в которых атомы связывались в кольца или цепи. На фоне этой полосы выделялась линия в области $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$. В эту область попадали отражения как от кристаллического WSe_2 , так и от различных модификаций Se. Изменение условий осаждения проявилось в особен-

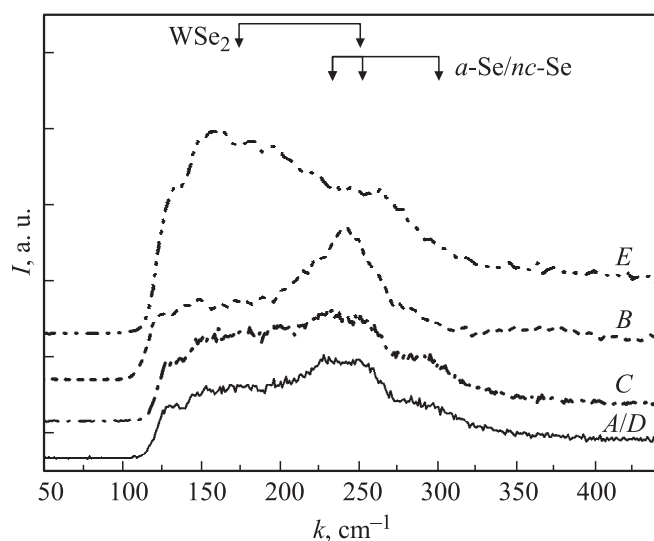


Рис. 2. КРС-спектры для пленок WSe_x различного типа. Отмечено положение основных пиков в спектрах кристаллического WSe_2 , аморфного ($a-Se$) и нанокристаллического ($nc-Se$) селена.

ностях формы и интенсивности этой линии. Сужение линии в пленке B указывало на более совершенную упаковку атомов, характерную для решетки $2H-WSe_2$. Относительное уменьшение интенсивности этой линии в пленках C и E по сравнению с пленкой A указывало на усиления разупорядоченности атомной упаковки при ионном воздействии.

Измерения коэффициента отражения проводились с применением интегрирующей сферы на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35. Угол падения светового пучка составлял 8° . Результаты измерения коэффициента отражения для полученных пленок представлены на рис. 2. При анализе этих результатов учитывалось, что падающий световой пучок мог лишь частично поглощаться в пленках WSe_x , так как коэффициент поглощения этого материала составляет $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Однако значение показателя преломления WSe_2 близко к значению этого параметра для кремния. Поэтому эффекты отражения от поверхности Si и интерференционные эффекты не могли оказать существенного влияния на измеряемый коэффициент отражения. На рис. 3 видно, что

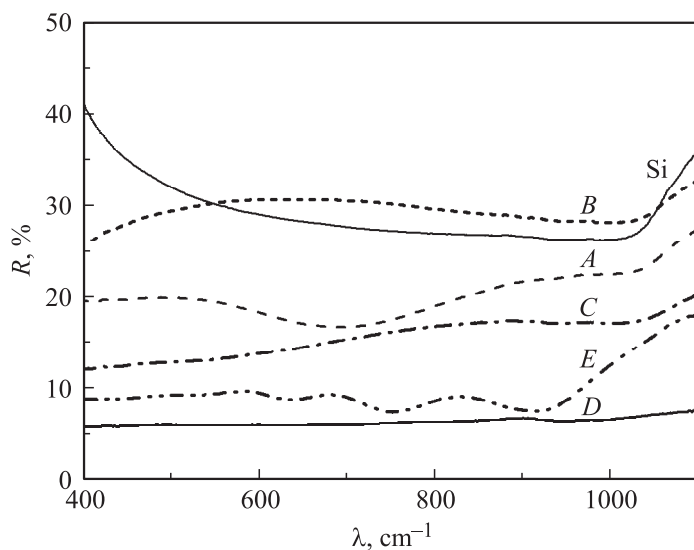


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения от длины волны для пленок WSe_2 различного типа и для чистой кремниевой подложки.

пленки с гладкой поверхностью (пленки *B*) достаточно эффективно, примерно как Si , отражали свет во всем использованном диапазоне длин волн. Остальные пленки отражали свет в меньшей степени, и при этом наблюдалась очевидная корреляция между характеристиками шероховатости и коэффициентом отражения. При увеличении значений S_q и h коэффициент отражения заметно уменьшался. Наименьшее значение коэффициента отражения обнаружено у пленки *D*, поверхность которой покрыта плотным массивом наночастиц с размерами от 200 до 500 nm. На отражение света от поверхности этих пленок мог оказать влияние эффект, характерный для структур типа „глаз мотылька“ („moth eye“ structure). В таких структурах антиотражающий эффект в широком спектральном диапазоне обусловлен меньшими, чем длина волны падающего света, размерами выступов определенной формы и воздушных промежутков между ними. В каждом горизонтальном сечении (срезе) оптические свойства определяются твердым материалом и воздухом. В случае пирамидальной формы выступов верхние срезы в основном состоят из воздуха с некоторым незначительным вкладом твердого тела,

в то время как нижние сечения приближаются к показателю преломления чистого твердого тела. Следует отметить, что в работе исследован очень узкий круг параметров, которые могли оказать существенное влияние на морфологию пленок WSe_x . Фактически продемонстрирована возможность регулирования важных характеристик этих пленок при использовании метода ИЛО с экраном. Очевидно, что для получения „предельных“ характеристик потребуется оптимизация обозначенных в работе параметров осаждения.

Таким образом, при формировании тонких пленок WSe_x методом ИЛО на подложке в тени противокапельного экрана осаждается атомарный поток с повышенной концентрацией Se. Как показано в [6], естественная бомбардировка растущих пленок осаждаемыми атомами вызывает частичную сегрегацию Se к поверхности и формирование обогащенных Se наночастиц. При увеличении толщины на поверхности пленок формируется массив наночастиц с такими размерами, которые обеспечивают существенное уменьшение коэффициента отражения света (до $\sim 6\%$) в диапазоне длин волн от 400 до 1100 nm. Концентрация Se может регулироваться, т.е. доводиться до стехиометрической, либо путем термически активированной десорбции, либо селективным ионным распылением. Повышение температуры способствует формированию кристаллической структуры и сглаживанию поверхности пленок. Коэффициент отражения от таких пленок превышает 30%. Эффект от ионной бомбардировки зависит от энергии ионов. При относительно малой энергии ионов (~ 100 eV) Se распыляется слабо, сегрегационные процессы ускоряются и шероховатость поверхности пленок повышается. При высокой энергии ионов (до 3 keV) Se распыляется достаточно эффективно, а рост неровностей поверхности частично подавляется. Ионная бомбардировка инициирует аморфизацию осаждаемых пленок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НИЯУ МИФИ со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.

Список литературы

- [1] Polcar T., Cavaleiro A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4037–4044.
- [2] Eda G., Maier S.A. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 5660–5665.
- [3] Su X., Zhang R., Guo C. et al. // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. P. 745–749.

- [4] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I.* et al. // *Thin Solid Films*. 2014. V. 556. P. 35–43.
- [5] *Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Гнедовец А.Г.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. В. 6. С. 87–94.
- [6] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 607–614.
- [7] *Клочко Н.П., Хрипунов Г.С., Мягченко Ю.А.* и др. // *ФТП*. 2014. Т. 48. В. 4. С. 549–555.
- [8] *Zhang Z., Wang Z., Wang D.* et al. // *J. Laser Applications*. 2014. V. 26. P. 012010.
- [9] *Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г.* и др. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. В. 10. С. 120–128.