

09

Комбинационное рассеяние света в пленках оксида меди, осажденных реактивным магнетронным распылением

© В.С. Левицкий, В.И. Шаповалов, А.Е. Комлев, А.В. Завьялов,
В.В. Витько, А.А. Комлев, Е.С. Шутова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: vishapovalov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2015 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучено влияние парциального давления кислорода при осаждении и изотермической обработке на химический состав пленок, полученных при магнетронном распылении на постоянном токе медной мишени в реактивной газовой среде. Исследованы три партии образцов, изготовленных при парциальном давлении кислорода от 0.06 до 0.16 mTorr, имеющих вследствие этого различный химический состав. Термическая обработка каждого образца выполнена в течение 30 min на воздухе, при одной температуре из диапазона 300–500°C. Установлено, что при повышении температуры в пленках происходят химические изменения и при 450°C во всех партиях они приобретают состав CuO.

Пленки оксидов меди, обладающие полупроводниковыми свойствами, обеспечивают уникальную возможность для применения их в качестве активных слоев в солнечных элементах, сенсорах и других устройствах [1]. В химической системе Cu–O для практического применения формируют пленки двух составов: Cu₂O и CuO [2]. Для осаждения пленок оксидов применяют широкий спектр методов, среди которых можно выделить разновидности химического синтеза, термического испарения и физического распыления [3]. Наиболее широко применяют методы реактивного магнетронного распыления [4–6]. Несмотря на обилие результатов их исследования, до сих пор не обсуждаются выявленные нами стационарные промежуточные режимы работы медной мишени [7], при которых только часть ее поверхности покрыта оксидом. Такие режимы присущи не всем металлам и для некоторых

из них (W, Cu и др.) возникают в определенных диапазонах изменения плотности тока разряда J и парциального давления кислорода p_{O_2} , характерных для каждой технологической установки. Кроме этого, отсутствуют сведения о влиянии последующего отжига в атмосфере на состав пленок субоксидов меди.

В данной работе с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано влияние режима работы мишени и термической обработки в атмосферной среде на химический состав пленок, осажденных на стекло методом реактивного магнетронного распыления медной мишени на постоянном токе в газовой среде $Ar + O_2$.

Пленки осаждали в вакуумной камере объемом $7.8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, оснащенной плоским магнетроном с мишенью диаметром 115 mm. Остаточное давление не превышало 10^{-2} mTorr . Процесс проводили при давлении аргона 0.3 mTorr, $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ и температуре подложки 240°C . Учитывая особенности реактивного магнетронного распыления медной мишеней [7], для исследования влияния кислорода пленки осаждали при разных режимах ее работы. Были изготовлены три партии образцов, которые далее будем обозначать цифрами 1, 2 и 3. Первые две партии были изготовлены при промежуточных стационарных состояниях мишени, выявленных в предварительных экспериментах ($p_{O_2} = 0.06$ и 0.1 mTorr). Третья партия была получена при оксидном режиме работы мишени ($p_{O_2} = 0.16 \text{ mTorr}$), когда вся ее поверхность покрыта оксидом [8–10]. В образцах 1, 2 и 3 пленки имели толщину около 0.4, 0.8 и $0.2 \mu\text{m}$ соответственно. Пленки из каждой партии были подвергнуты получасовой термической обработке при температурах 300, 350, 400, 450, 550°C . Каждый образец отжигался только при одной температуре.

Для исследования химического состава полученных пленок был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировали в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800. В качестве источника возбуждения использована вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 nm). Лазерный луч фокусировали на поверхности образца в пятно диаметром $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$. Для фокусировки и сбора рассеянного света использован объектив с увеличением $\times 100$. Для того чтобы избежать влияния лазерного воздействия на исследуемые объекты, плотность мощности излучения, устанавливали не более 5 kW/cm^2 .

На рис. 1 приведены спектры КРС пленок, осажденных при различных значениях p_{O_2} . Спектр образца 1 (рис. 1, кривая 1) содержит

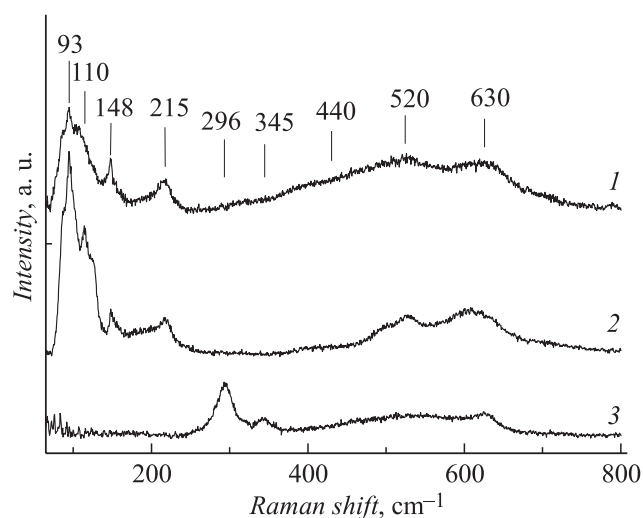


Рис. 1. Спектры КРС пленок Cu–O после осаждения при парциальном давлении кислорода: 1 — $p_{O_2} = 0.06$ мТорр; 2 — $p_{O_2} = 0.1$ мТорр; 3 — $p_{O_2} = 0.16$ мТорр.

полосы с положением максимумов вблизи 93, 110, 148, 215, 440, 520 и 630 cm^{-1} . В спектрах КРС аналогичные полосы наблюдались при исследовании кристаллического и аморфно-кристаллического оксида Cu_2O [11–14]. Установлено, что в спектрах КРС этого оксида кроме разрешенной правилами отбора моды при 515 cm^{-1} проявляются также запрещенные моды при 154, 635 и 109 cm^{-1} , а также обертоны второго (218 и 308 cm^{-1}) и четвертого (436 cm^{-1}) порядков [11,12]. Появление запрещенных мод, таких как 109, 154 и 635 cm^{-1} , является результатом нарушения правил отбора фононов по волновому вектору вследствие частотного резонанса с другими экситонами, что указывает на несовершенство кристаллической структуры Cu_2O и ее возможную аморфизацию [11,13]. Полученные результаты позволяют выразить состав пленок в образцах 1 формулой Cu_2O_x ($x < 1$).

Спектр образца 2 (рис. 1, кривая 2) близок к спектру образца 1, однако интенсивность полос с максимумами вблизи 93 и 110 cm^{-1} значительно больше. Также можно отметить, что интенсивность полосы

с максимумом вблизи 440 см^{-1} значительно уменьшилась. Такие изменения указывают на то, что химический состав пленок в образцах 2 может быть выражен формулой Cu_2O_x ($x \approx 1$).

Значительные отличия наблюдаются в спектре КРС образца 3 (рис. 1, кривая 3). Он содержит полосы с максимумами вблизи 296 , 345 и 630 см^{-1} . Положения максимумов полос в спектре образца 3 близки к соответствующим значениям для материала CuO [15,16]. Это позволяет утверждать, что пленки, полученные при $p_{\text{O}_2} = 0.16\text{ мТорр}$, имеют химический состав, близкий к оксиду меди CuO . Однако дополнительно в этом спектре наблюдается широкая полоса в диапазоне от 400 до 600 см^{-1} . Ее появление может быть связано с наличием аморфной фазы или большого числа структурных дефектов кристаллической решетки материала.

На рис. 2 представлены спектры пленок всех образцов, изотермически отожженных при различных температурах. С увеличением температуры отжига изменения наблюдаются в спектрах всех исследованных пленок, которые отражают химические изменения в них вследствие диффузии кислорода.

При повышении температуры, изменения в пленках, осажденных при $p_{\text{O}_2} = 0.06\text{ мТорр}$, можно выразить через ряд последовательных превращений: $\text{Cu}_2\text{O}_x \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_\delta \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}_{1-x} \rightarrow \text{CuO}_\delta$ ($x \ll 1$, $\delta \approx 1$). При этом в спектрах начинают появляться полосы, характерные для CuO , уже при температуре 300°C . В диапазоне температур от 300 до 400°C в пленках сосуществуют две фазы — Cu_2O и CuO . При температуре 400°C в спектрах наблюдаются очень слабые полосы Cu_2O , что указывает на завершение всех превращений, а при дальнейшем увеличении температуры остается только фаза CuO .

В образцах 2 ряд химических превращений имеет вид: $\text{Cu}_2\text{O}_\delta \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}_{1-x} \rightarrow \text{CuO}_\delta$ ($x \ll 1$, $\delta \approx 1$). При этом уже при температуре 400°C в спектрах начинают появляться полосы, характерные для CuO , а при $T = 450^\circ\text{C}$ фазовые переходы заканчиваются образованием оксида меди CuO .

В спектрах образцов 3 изначально присутствует фаза CuO_{1-x} ($x < 1$). При увеличении температуры с 300 до 400°C наблюдается снижение интенсивности полос в диапазоне от 400 до 600 см^{-1} , что указывает на уменьшение доли аморфной фазы в пленке и снижение структурных дефектов материала. В результате отжига этих образцов химический состав пленки можно представить в виде CuO .

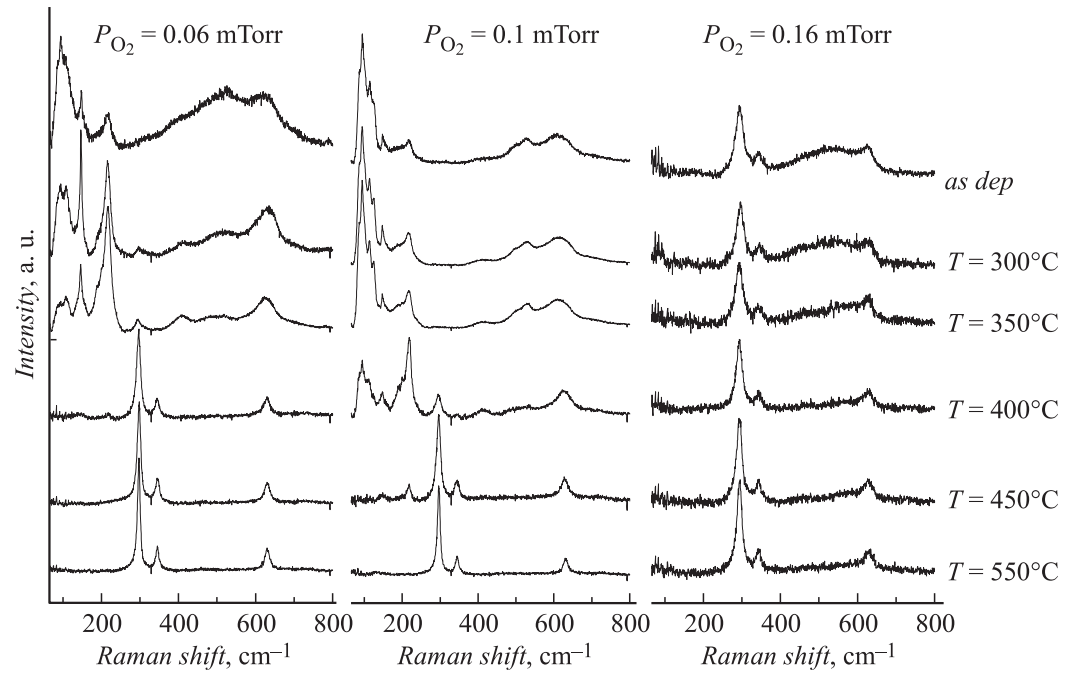


Рис. 2. Спектры КРС пленок Cu–O, осажденных при различном парциальном давлении кислорода и отожженных при температурах 300–550°C.

Таким образом, методом КРС установлено, что:

1) метод реактивного магнетронного распыления на постоянном токе при промежуточных стационарных состояниях медной мишени позволяет осаждать субоксидные пленки состава $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}$ ($x \leq 1$); при оксидном режиме формируются пленки с составом, близким к стехиометрическому оксиду CuO ;

2) отжиг на воздухе инициирует в пленках химические изменения, которые, независимо от начального состава, при 450°C в течение 30 min завершаются формированием пленок с составом CuO .

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 15-19-00076).

Список литературы

- [1] Ping Z., Yurong Z., Qingbo Y. et al. // J. Semicond. 2014. V. 35. P. 103 001 (5 p.).
- [2] Zoofakar A.S., Rani R.A., Morfa A.J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 5247–5270.
- [3] Шаповалов В.И. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 2. С. 148–193 (Шаповалов В.И. // Glass Phys. Chem. 2010. V. 36. N 2. P. 121–157).
- [4] Wong L., Chiam S., Huang J. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 033 702 (6 p.).
- [5] Ogwu A., Darma T. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 183 522. (8 p.).
- [6] Noda S.S., Shima H., Akinaga H. // AIP Confer. Proc. 2014. V. 1585. P. 9–20.
- [7] Shutova T.S., Komlev A.E., Шаповалов В.И. et al. // 12th Intern. Conf. „Films and Coatings-2015“ St. Petersburg, Russia. P. 157–159.
- [8] Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 7. С. 134–136. (Komlev A.E., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. // Tech. Phys. 2012. V. 57. N 7. P. 1030–1033).
- [9] Barybin A.A., Шаповалов В.И. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 054 905 (10 p.).
- [10] Барыбин А.А., Завьялов А.В., Шаповалов В.И. // ФХС. 2012. Т. 38. № 4. С. 515–522. (Barybin A.A., Zavyalov A.V., Шаповалов В.И. // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. N 4. P. 396–401).
- [11] Powell D., Compaan A., Macdonald J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 20 (6 p.).
- [12] Yu Y.P., Shen Y.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 1377 (18 p.).
- [13] Taylor J.C.W., Weichman C.L. // Can. J. Phys. 1971. V. 49. P. 601 (5 p.).
- [14] Williams P.F., Porto S.P.S. // Phys. Rev. B. 1975. V. 8. P. 1782 (5 p.).
- [15] Chou M.H., Liu S.B., Huang C.Y. et al. // Appl. Sur. Sci. 2008. V. 254. P. 7539 (4 p.).
- [16] Chrzanowski J., Irwin J.C. // Solid State Commun. 1989. V. 70. P. 11 (4 p.).