

## УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 666.3:621.793.18

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ ТОНКИХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Бойко<sup>1,\*</sup>, М. Ф. С. Х. Аль-Камали<sup>1</sup>, А. М. Михалко<sup>2</sup>, С. А. Фролов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,  
Гомель, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,  
Гомель, Республика Беларусь

\*E-mail: boiko@gstu.by

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

Тонкие пленки на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}^\circ$  осаждались на кремниевые и кварцевые подложки при распылении импульсным лазерным излучением композиционной  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ -мишени, синтезированной золь-гель-методом. Установлены особенности структуры, электрические и оптические свойства пленок в зависимости от состава композиционной  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ -мишени. Анализ частотной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  показывает ее снижение в интервале 10 кГц–1 МГц. На основе анализа спектров поглощения в оптическом диапазоне полученных пленок высказано предположение, что при высокой концентрации  $\text{Cu}^\circ$  в пленке образуются капсулированные медные наночастицы, о чем свидетельствуют увеличение оптической ширины запрещенной зоны с 2.5 до 3.3 эВ и усиление поглощения в области 590–650 нм. Полученные пленки можно использовать в качестве покрытия солнечных элементов для увеличения поглощения солнечной энергии.

DOI: 10.56304/S1992722323020024

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений исследования тонких пленок, получившего активное развитие в течение последних двух десятилетий, является разработка методов и способов формирования композиционных покрытий с высокой степенью однородности их структуры и свойств. Такие покрытия применяются в различных областях электроники и оптики, на их основе формируются тонкопленочные конденсаторы, резисторы, а также элементы оптоэлектронных устройств, для которых важны такие свойства, как просветление, изменение отражения в необходимом интервале длин волн, фильтрация поляризации излучения и т.д. Применение покрытий существенно улучшает параметры и характеристики разрабатываемых изделий, устройств и аппаратуры. Покрытия сложного элементного состава и архитектуры используются при создании оптических систем для электронной техники (дисплеев, оптических устройств обработки и хранения информации и т.д.), в архитектуре (светоотражающие, светопоглощающие и энергосберегающие селективные покрытия), производстве солнечных элементов и

др. Как правило, получить композиционные покрытия, стехиометрический состав которых соответствует структуре распыляемой мишени, является сложной задачей.

Для осаждения покрытий применяются различные методы испарения, но при использовании сложных по химическому и элементному составу композиционных мишеней сталкиваются с трудностями получения мишеней больших геометрических размеров, поэтому в последнее время для формирования покрытий широко внедряются такие методы, как импульсное лазерное испарение [1–3], электронно-лучевое и резистивное испарение. Данные методы позволяют получать покрытия, используя в качестве источника материала мишени небольшого размера.

Перспективным направлением в технологии формирования покрытий является разработка новых материалов и технологии получения наноструктурированных покрытий, реализующих даже при небольших толщинах слоев механизмы плазмонного и экситон-плазмонного поглощения, что актуально в области создания конструктивных тонкопленочных материалов для опто-

электроники. Покрытия оптических элементов, содержащие прозрачную матрицу с введенными в ее состав наночастицами металлов, находят применение в преобразовании солнечной энергии [4, 5], электронике [6] и катализе [7]. В настоящей работе выбор пленок состава  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  обусловлен тем, что при окислении меди образуются оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  [7]. Эти оксиды обладают не только способностью увеличивать поглощение в определенном, заданном оптическом диапазоне, но и характеризуются высокотемпературной сверхпроводимостью [8], что делает такие покрытия, особенно при сверхмалых толщинах (не более 100 нм), перспективными для применения в солнечных элементах. Как показано в [9], регулируя размеры наночастиц  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также формируя кластеры на основе  $\text{Cu}$ - и  $\text{Cu}_2\text{O}$ -частиц, можно управлять шириной запрещенной зоны. Преимуществами оксидов меди являются их низкая стоимость и химическая стойкость. Кроме того, пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака  $\text{NH}_3$ , оксида азота  $\text{NO}_2$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  [10].

Цель настоящей работы – установление особенностей формирования структуры, фазового состава и свойств покрытий, получаемых методом импульсного лазерного испарения мишени  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  с разной концентрацией  $\text{Cu}^\circ$ .

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для формирования  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ -мишеней синтезировали золи на основе водной дисперсии пирогенного кремнезема марки А-380 (техническое название – аэросил) и нитрата меди (х.ч.): ТУ 6-09-3757-74 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , 99.6%).

Получение мишеней включало в себя проведение следующих операций.

На первом этапе исходный золь получали при ультразвуковом (УЗ) диспергировании ( $\nu = 18$  кГц) кремнезема марки А-380, что приводило к его однородному перемешиванию.

После этапа УЗ-обработки в полученный золь добавляли нитрат меди с различным массовым отношением, что позволило получить следующие молярные отношения нитрата меди (0.20, 0.30 и 0.40 моль) относительно 1 моля  $\text{SiO}_2$ . После полного растворения нитрата меди проводили его стабилизацию: при нормальных условиях путем произвольного гелирования в пластиковых литьевых формах.

Сушили получившийся гель в электрическом термощкафу при  $t = 50\text{--}80^\circ\text{C}$  (до образования состояния ксерогеля). Отжиг ксерогелей до формирования жесткого кремний-кислородного карка-

са проводили в муфельной электропечи на воздухе при  $t = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки при указанной температуре составляло 1 ч). При этом получались ксерогельные заготовки структурно-фазового состава  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$  (согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) [11]). Далее ксерогели размалывали в фарфоровой ступке до состояния микропорошков и методом одноосного прессования формировали в мишени диаметром 20 мм, толщиной 10 мм.

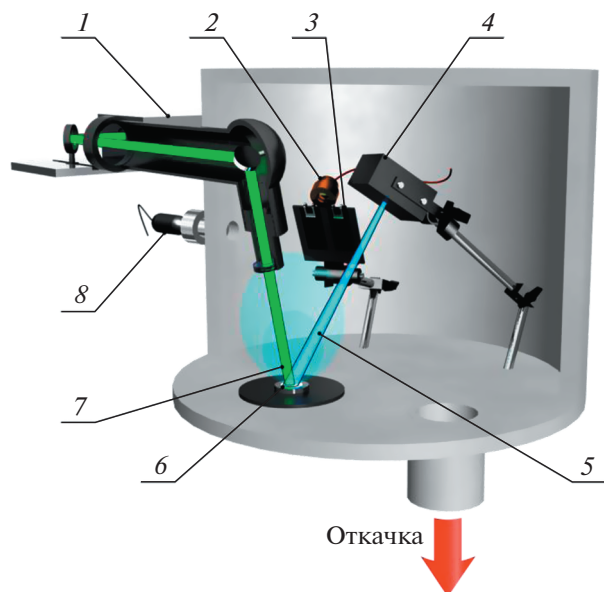
Отжиг полученных мишеней проводили в потоке осушенного водорода при  $t = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки – 1 ч, степень химической чистоты  $\text{H}_2$  соответствовала марке “ос.ч.”), в результате чего формировались композиционные мишени состава  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ .

Отметим, что для исключения попадания в заготовки загрязнений железа и никеля (из-за контакта микропорошка с поверхностью металлической пресс-формы) рекомендовано применение специальных вставок из фторопласта или замена некоторых частей (составных блоков) пресс-формы деталями, полностью изготовленными из этого полимерного материала [12].

Для получения покрытий использовали метод импульсного лазерного испарения, а в качестве источника лазерного излучения применяли лазер L-2137U+HG-5 (Лотисс-ТИИ, Беларусь). Диаметр пятна лазерного излучения на мишени составлял  $\sim 7$  мм. Мишень испаряли импульсным излучением с длиной волны  $\lambda = 532$  нм длительностью 6 нс, частотой следования импульсов 10 Гц и энергией в импульсе 448 мДж. Время испарения составило 40 мин.

Покрытия осаждали на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100) и кварца КВ. Схема экспериментальной установки для нанесения пленок методом импульсного лазерного распыления мишени представлена на рис. 1.

С целью изучения особенностей структуры, оптических и электрических свойств покрытий  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  были сформированы покрытия с тремя различными концентрациями меди (соотношение атомных масс – 5:1, 3.3:1, 3:1). Толщину и показатель преломления нанесенных слоев определяли с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ 747 (Россия). Пропускание ( $T$ ) и поглощение ( $A$ ) для каждой пленки измеряли спектрофотометрическим методом при нормальном падении света в спектральном диапазоне 200–1100 нм с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian).



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для нанесения пленок методом импульсного лазерного распыления: 1 – лазер, 2 – кварцевый измеритель толщины, 3 – подложки, 4 – электронно-лучевой источник (в данной работе не использовался), 5 – электронный луч, 6 – мишень, 7 – расфокусированный лазерный луч, 8 – ионизационный манометр.

Коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) для осажденных тонких пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$  рассчитывали по уравнению

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda},$$

где  $k$  – значение показателя поглощения на определенной длине волны.

Ширину запрещенной зоны определяли по краю собственного поглощения пленок [13]. Для случая прямых межзональных переходов зависимость между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и энергией фотонов  $E$  описывается уравнением

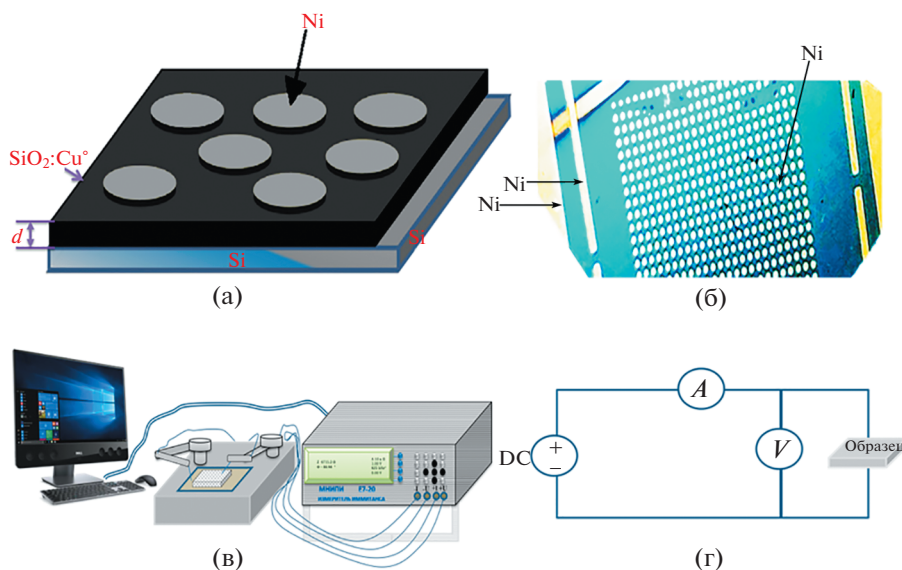
$$(E) = A\sqrt{E - E_g},$$

где  $A$  – константа, не зависящая от частоты,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. В идеальном случае при графическом представлении результатов в шкале  $\alpha^2(E)$  экспериментальные точки должны ложиться на прямую с наклоном  $A^2$ , причем при  $\alpha = 0$  эта линия пересекает ось  $E$  в точке  $E = E_g$ .

Для определения диэлектрических характеристик полученных пленок предварительно формировали структуру металл–оксид–полупроводник. Для этого на нанесенную пленку оксида кремния методом ионно-лучевого распыления через маску наносили верхний электрод из Ni (рис. 2). Площадь обкладки конденсатора составляла  $0.096 \text{ мм}^2$ . Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь определяли с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частотах  $25\text{--}10^6$  Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывали исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры по формуле [14]:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S},$$

где  $C$  – емкость конденсатора,  $d$  – толщина слоя сегнетоэлектрика,  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $S$  – площадь конденсатора.



**Рис. 2.** Схематическое изображение структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2:\text{Cu}^0/\text{Ni}$  (а), типичный внешний вид структуры (б), принципиальная схема прибора для измерения ВАХ образцов (в), принципиальная схема измерения ВАХ образцов (г) [13, 17].

**Таблица 1.** Показатель преломления и толщины полученных пленок

Состав мишени (соотношение концентраций, атомных масс)	Показатель преломления	Толщина, нм
SiO <sub>2</sub>	1.702	35.7
SiO <sub>2</sub> :Cu <sup>0</sup> (5 : 1)	1.760	51.6
SiO <sub>2</sub> :Cu <sup>0</sup> (3.3 : 1)	1.884	143
SiO <sub>2</sub> :Cu <sup>0</sup> (3 : 1)	2.287	75.4

Поверхность и структуру по толщине покрытия полученных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (НИТАСНІ S-4800). Рентгенодифракционные исследования проводили на автоматизированном дифрактометре GNR APD 2000 PRO с использованием монохроматического CuK<sub>α</sub>-излучения с высокой скоростью сканирования (1000°/мин) и высокой угловой воспроизводимостью (±0.0001°) с энергетическим разрешением <500 эВ. (G.N.R. S.R.L., Италия)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

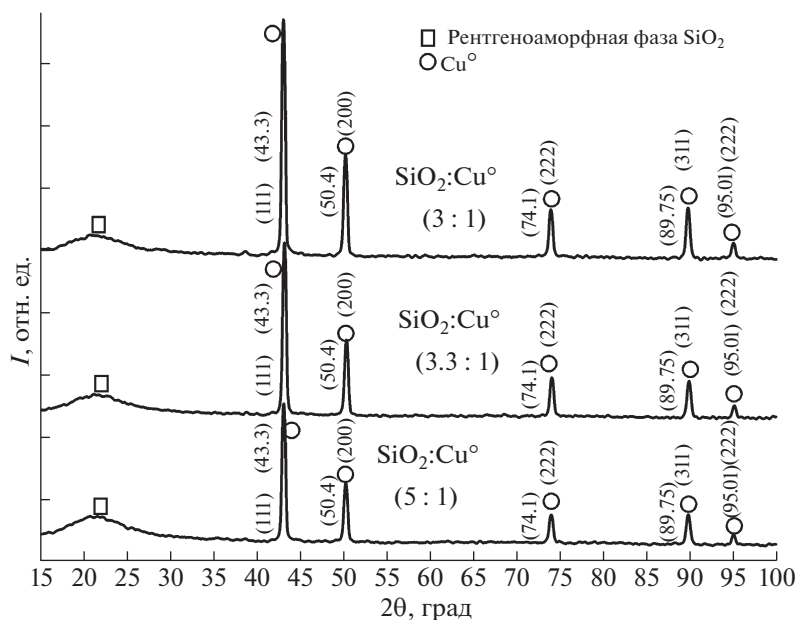
В табл. 1 приведены толщины полученных покрытий, определенные по сколу с использованием метода СЭМ. Как видим, показатель преломления покрытий зависит от концентрации меди и

с ее ростом изменяется от 1.702 для чистого SiO<sub>2</sub> до 2.287 при соотношении SiO<sub>2</sub>:Cu<sup>0</sup> (3 : 1).

Результаты РФА сформированных золь-гель-методом мишеней приведены на рис. 3. Видно, что SiO<sub>2</sub> в составе мишени находится в аморфном состоянии, а Cu<sup>0</sup> не зависимо от концентрации сохраняет моноклинную кристаллическую сингонию [15, 16] (углы дифракции 43.3°, 50.4°, 74.10°, 89.75°, 95.01° соответствуют атомным плоскостям (111), (200), (222), (311), (222) (карточка PDF № 85–1326 по каталогу JCPDS-Медный файл) [17].

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения скола SiO<sub>2</sub>:Cu<sup>0</sup> пленки с различной концентрацией меди. Установлено, что в объеме пленки отсутствуют сколы, поры и разрушения. Пленка формируется с плотной и однородной структурой, что подтверждается показателем преломления. Высокие значения показателя преломления (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии пор, а также о высокой степени однородности.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что для осажденных пленок наблюдается различие в поведении ВАХ на прямой и обратной ветвях (рис. 5). Это характерно для всех полученных (SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:Cu<sup>0</sup>) покрытий. Также установлено, что проводимость пленки снижается с ростом концентрации меди в покрытии. Вероятно, это связано с ростом расстояния между наночастицами меди, находящимися в диэлектрической матрице SiO<sub>2</sub>.

**Рис. 3.** РФА-спектры мишеней состава SiO<sub>2</sub>:Cu<sup>0</sup>.

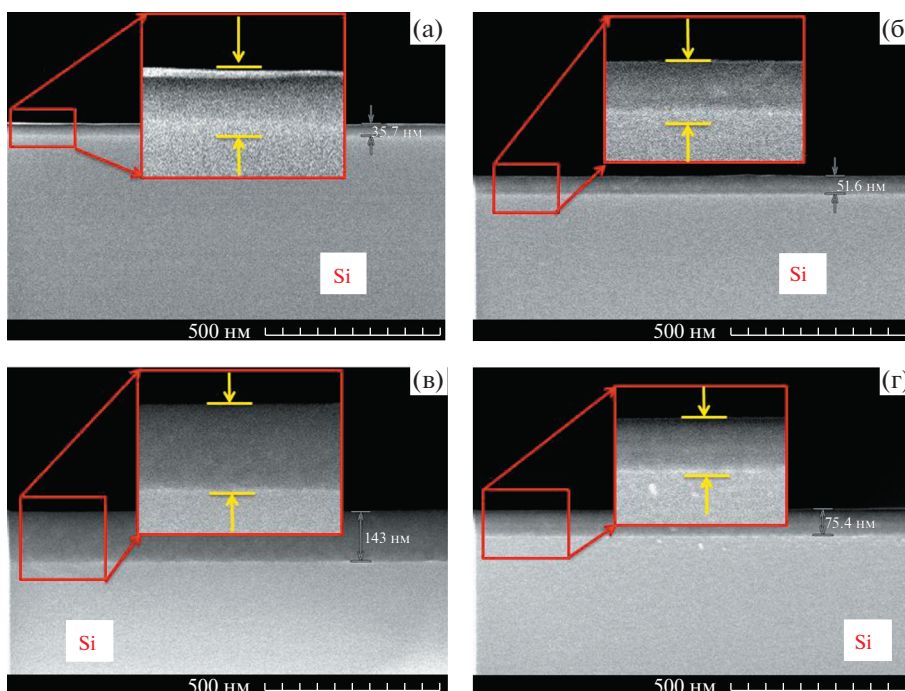


Рис. 4. СЭМ-изображения скола пленки  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ : а –  $\text{SiO}_2$ , б –  $5\text{Si} : 1\text{Cu}$ , в –  $3.3 \text{Si} : 1 \text{Cu}$ , г –  $3\text{Si} : 1\text{Cu}$ .

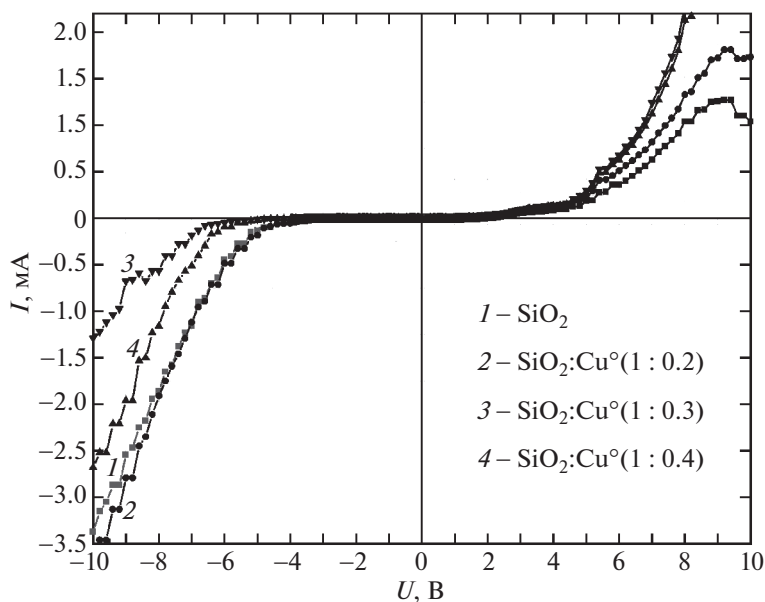


Рис. 5. ВАХ для  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ -пленок.

Результаты исследования электрофизических свойств пленок при разных частотах приведены на рис. 6. На частотах 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 кГц получены значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , а также вычислены значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Видно (рис. 6), что емкость уменьшается с ростом

частоты и концентрации  $\text{Cu}^\circ$  в составе пленки. Это может быть обусловлено с уменьшением диэлектрической прослойки (“раздела” проводник–диэлектрик) между кластерными зонами  $\text{Cu}^\circ$ , связанными с их ростом до частиц более крупного размера при увеличении концентрации ионов меди.

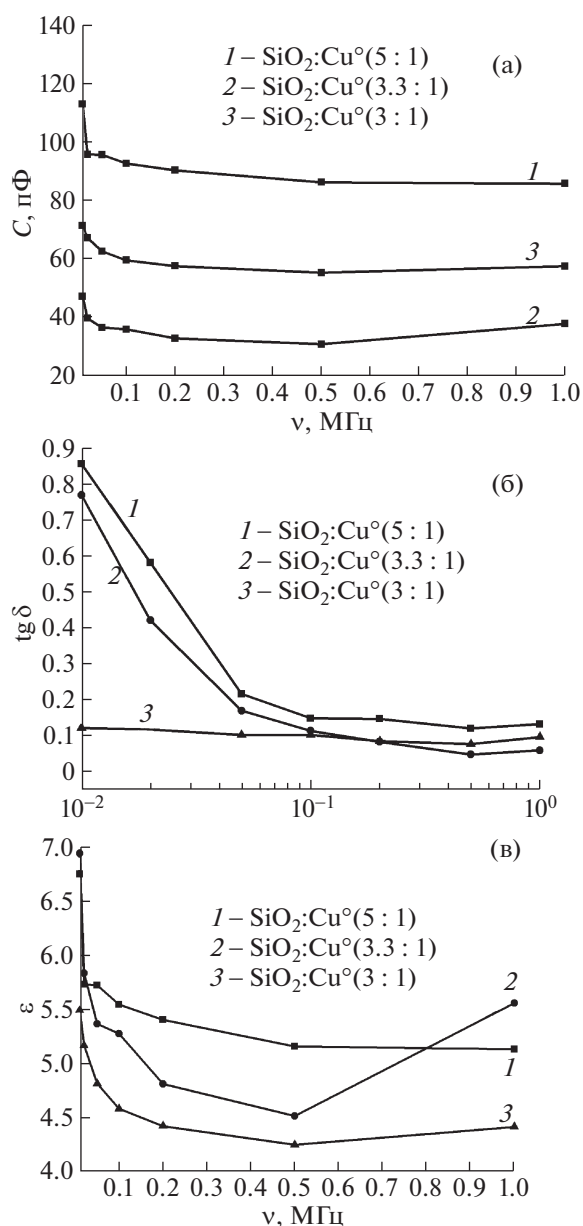


Рис. 6. Зависимость емкости, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости для пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$  при разных частотах.

Спектральное поведение коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  и поглощения  $A(\lambda)$  в зависимости от концентрации содержания  $\text{Cu}^+$  в пленке и подложке (кварц марки К-1) приведено на рис. 7.

Установлено, что оптическое поглощение зависит от условий формирования покрытий и концентрации меди в объеме полученных слоев. При высоких концентрациях наблюдается незначительное увеличение поглощения в УФ-диапазоне спектра. В спектральном диапазоне 590–650 нм для пленок, полученных при распылении мишеней с высокой концентрацией меди ( $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+ - 3:1$ ), на-

блюдается увеличение поглощения, свидетельствующее о появлении эффекта плазмонного поглощения (рис. 7) [18]. Отсутствие поглощения в этой области спектра при более низкой концентрации меди, возможно, связано с недостаточностью количества меди для формирования частиц и ее нахождением в атомарном состоянии, это подтверждается и данными по зависимости емкости от концентрации меди.

На рис. 8 приведены результаты определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  по краю собственного поглощения.

Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$  изменяется от 2.5 до 3.3 эВ в зависимости от концентрации меди. Увеличение запрещенной зоны с ростом концентрации меди может быть связано с уменьшением концентрации носителей заряда и сдвигом Бурштейна–Мосса [17, 19]. Полученные результаты указывают на снижение проводимости пленок и находятся в хорошем соответствии с результатами определения электрических свойств. По-видимому, увеличение концентрации ионов меди в матрице может приводить к формированию в пленке наночастиц меди, приводящему к росту поглощения в диапазоне 590–650 нм, а также увеличению между частицами диэлектрических промежутков за счет обволакивания диэлектрической матрицей  $\text{SiO}_2$  полученных наночастиц. В пользу такого предположения говорит тот факт, что на спектрах пропускания пленок с высокой концентрацией (рис. 7б) появляется область поглощения в интервале 590–650 нм, свидетельствующая о плазмонном эффекте, связанном с появлением наночастиц  $\text{Cu}^+$  сферической формы [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного лазерного испарения мишеней состава  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$  получены тонкие пленки  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$ . Мишени синтезированы золь-гель-методом, в качестве исходных материалов были выбраны микропорошки пирогенного кремнезема, содержащие соединения меди. Проведены исследования структуры, электрических и оптических свойств сформированных пленок в зависимости от концентрации меди. Анализ частотной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^+$  показал снижение  $\epsilon$  в интервале 10 кГц–1 МГц. На основании анализа оптических параметров полученных пленок высказано предположение, что при высокой концентрации  $\text{Cu}^+$  в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы, о чем свидетельствуют увеличение оптической ширины запрещенной зоны с 2.5 до 3.3 эВ и появление в спектре пропускания поглощения в области

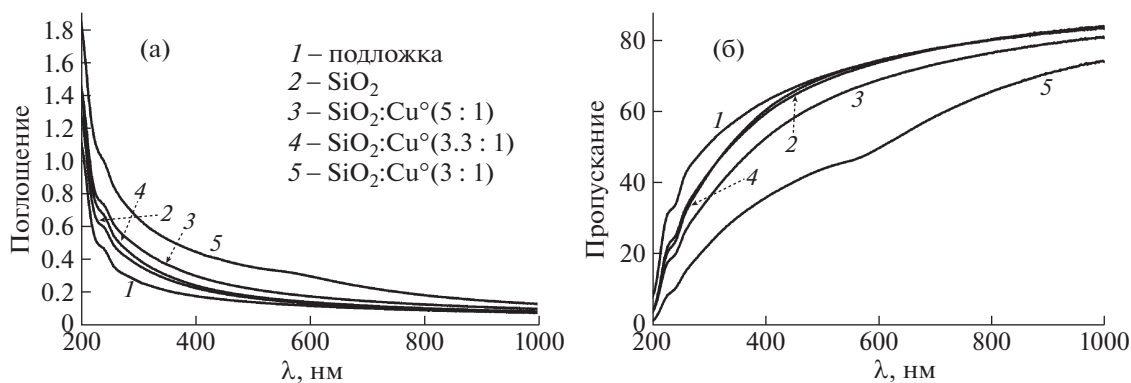


Рис. 7. Спектры пропускания и поглощения пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  с разной концентрацией меди: а – поглощение, б – пропускание.

590–650 нм, свидетельствующего о плазмонном эффекте. Полученные пленки с концентрацией меди 0.4 мас. % перспективны для использования для

солнечных элементов, поскольку характеризуются оптическим поглощением в диапазоне от 590 до 650 нм.

Работа выполнена в рамках заданий 2.2.6 ГПНИ “Конвергенция-2025” (подпрограмма “Микромир, плазма и Вселенная”) и 2.15 ГПНИ “Материаловедение, новые материалы и технологии” (подпрограмма “Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника”), финансируемых из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021–2025 г. в Республике Беларусь.

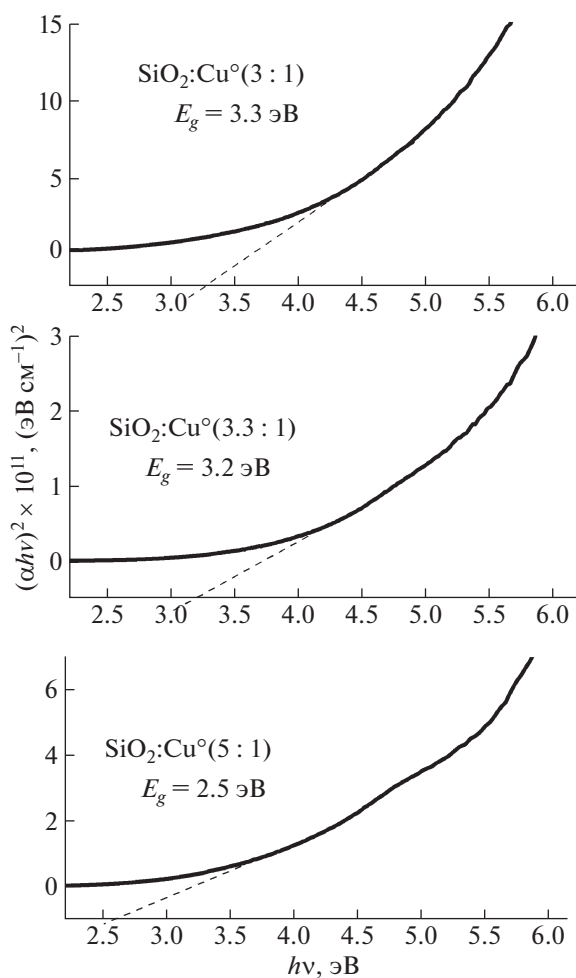


Рис. 8. Соотношение между  $(\alpha h\nu)$  и энергией фотона  $(h\nu)$  для пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М.: Техносфера, 2007. 176 с.
2. Лучинин В.В., Савенко А.Ю. // Наноразмерные ионно-лучевые технологии. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика. М.: Физматлит, 2006. С. 284.
3. Иванов А., Смирнов Б. // Наноиндустрия. 2012. № 6. С. 28.
4. Chen J., Yu Q., Cui X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 38. № 7. P. 11710.
5. Amrut S., Lanje S., Satish J.Sh. et al. // Adv. Appl. Sci. Res. 2010. № 1. P. 36.
6. Barth S., Harnagea C., Mathur S., Rosei F. // Nanotechnology. 2009. № 20. P. 1.
7. Коршунов А.В., Ильин А.П. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3. С. 5.
8. Naddaf M., Mrad O., Al-Zier A. // Appl. Phys. A. 2014. V. 115. № 4. P. 1345.
9. Аскарулы К., Ауелбекова Ф.А. // Наука, техника и образование. 2017. № 6. С. 64.
10. Матюшкин Л.Б., Решетникова А.А., Андронов А.О. и др. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. Вып. 5. С. 615.

11. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Алексеенко А.А., Титенков О.А. // Проблемы физики, математики и техники. 2020. № 3 (44). С. 7.
12. Алексеенко А.А., Аль-Камали М.Ф.С.Х., Титенков О.А. // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого: научно-практический журнал. 2020. № 3–4. С. 40.
13. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 10. С. 1394.
14. Вилья Н., Голосов Д.А., Нгуен Т.Д. // Докл. БГУИР. 2019. № 5 (123) С. 87.
15. Phul R., Kaur Ch., Farooq U., Ahmad T. // Mater. Sci. Eng. Int. J. 2018. № 2 (4). P. 90.  
<https://doi.org/10.15406/mseij.2018.02.00040>
16. Dong Y., Wang K., Tan Y. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. № 119. P. 1.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2543-0>
17. Theivasanthi T., Alagar M. // Arch. Phys. Res. 2010. № 1 (2). P. 112.
18. Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. Вып. 9. С. 1274.
19. Gurin V.S., Alexeenko A.A. // Int. J. Nanosci. 2019. V. 18. № 3–4. id. 1940021.
20. Zhou B., Liu Zh., Piliptsov D.G. et al. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 69. P. 191.