Известия НАН Армении, Физика, т.50, №4, с.492-502 (2015)

УДК 539.24

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuO, ПОКРЫТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ

С.Т. ПАШАЯН[1*], Н.В. ТАРАСЕНКО[2], А.В. БУЦЕНЬ[2], А.С. КУЗАНЯН[1]

[1]Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения
[2]Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

[*]e-mail: svetlana1207@yahoo.com

(Поступила в редакцию 24 июля 2015 г.)

Изучены свойства монокристаллов оксида меди CuO, покрытых пленкой Cu или Ag до и после обработки их поверхности излучением YAG:Nd^{3+} лазера. С увеличением плотности энергии лазерного излучения наблюдались кардинальные изменения микроструктуры поверхности, элементного состава и электрических свойств исследуемых монокристаллов. На температурной зависимости сопротивления не обнаружено особенностей, присущих гранулированным образцам. Модификация свойств оксидов меди под воздействием лазерного излучения может быть использована для улучшения характеристик различных устройств на их основе.

1. Введение

В настоящее время лазерные технологии находят широкое применение в различных отраслях как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности. Все большую значимость они приобретают в микро- и наноэлектронике [1–8]. Воздействие лазерного излучения на поверхность полупроводника может сопровождаться изменением ее структурно-морфологических и электрофизических свойств [9–11]. Установлено, что при воздействии лазерного излучения в системе SiO_2/Si происходят структурные изменения, которые вызывают изменение электрофизических свойств в областях подложки, удаленных от зоны непосредственного воздействия лазерного луча (эффект дальнодействия) [11]. В работах [12,13] наблюдалось изменение электрофизических свойств системы SiO_2/Si под действием лазерного излучения наносекундного диапазона. Характер этих изменений зависит от параметров излучения лазера – длины волны, фокусировки лазерного пучка, длительности импульса и плотности энергии излучения, а также скорости и направления перемещения образца. Если импульс излучения достаточно короткий, а плотность энергии достаточно высока, то малый объем вещества может расплавиться и испариться до того, как тепло из зоны облучения успеет распространиться в окружающий материал.

В работах [14–16] изучено влияние лазерного излучения на микроструктуру, элементный состав и электропроводящие свойства керамических и монокристаллических образцов оксидов меди. В работах [17,18] выявлены особенности модификации морфологии, структуры и состава наноразмерных частиц оксидов меди в результате воздействия импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм.

Оксиды меди представляют интерес из-за своих фотовольтаических и антиферромагнитных свойств и широко применяются в различных устройствах: газовых сенсорах, литиевых батареях, эмиттерах, поляризаторах, модуляторах и др. Интенсивное исследование оксидов меди и соединений на их основе начало проводиться после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости. В силу дешевизны, нетоксичности и широкой распространенности в природе они привлекательны для использования в солнечных элементах нового поколения и могут составить конкуренцию дорогостоящему кремнию.

Целью настоящей работы является исследование возможности лазерной модификации свойств монокристаллов CuO, покрытых тонкой пленкой меди или серебра, а также сравнение полученных результатов с предыдущими нашими исследованиями керамики CuO.

2. Методика эксперимента

Для экспериментов использовались монокристаллы CuO, полученные разными способами: из газовой фазы (образцы 1 и 4) и из раствора в расплаве (образцы 2 и 3). На естественные грани образцов 1 и 3 методом термического испарения в вакууме 6×10^{-5} торр наносилась пленка меди толщиной ~760 нм, а на образцы 2 и 4 – пленка серебра толщиной ~620 нм. Нанесенная на образец пленка делилась на 4 области, к которым припаивались контакты. Образцы закреплялись эпоксидным клеем в углублении подложки из гетинакса. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ измерялась четырехзондовым способом. Лазерная обработка осуществлялась лазером на основе иттрий-алюминиевого граната ($YAG:Nd^{3+}$) с длиной волны 1.06 мкм. Характеристики лазерного излучения при обработке образцов 1 и 2 составляли: плотность энергии $F = 1.9$ Дж/см^2, длительность импульса $\tau = 3\times10^{-8}$ с. Образцы 3 и 4 обрабатывались излучением с большей плотностью энергии $F = 30$ Дж/см^2 при длительности импульса $\tau = 250\times10^{-6}$ с путем сканирования лазерным пучком по поверхности кристалла. Морфология поверхности образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA TS5130MM, исследование элементного состава проводилось методом энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа с использованием системы INCA Energy 300. Измерения проводились до и после лазерного воздействия на образцы. Далее в тексте подвергнутые лазерному воздействию образцы обозначены 1'–4'.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование микроструктуры поверхности образцов CuO/Cu и CuO/Ag

Образцы монокристаллов имели гладкую поверхность, однако у некоторых из них имелись области с дефектами. Лазерная обработка производилась на гладких участках поверхности. Рассмотрим сначала результаты воздействия излучения с $F = 1.9$ Дж/см^2 на поверхность исследуемых образцов.

На рис.1a,c представлены общий вид поверхности образцов 1' (CuO/Cu) и 2' (CuO/Ag), подвергнутых лазерной обработке. Лазерное воздействие привело к испарению металлической пленки на обоих образцах. В некоторых областях образца 1' появились выпуклости неправильной формы, свидетельствующие о частичном расплавлении поверхности кристалла (рис.1b). В отдельных же областях поверхности образца 2' наблюдаются сферические частички микронных размеров (рис.1d), которые, скорее всего, являются застывшими капельками расплавленной пленки серебра.

Совершенно иначе выглядят поверхности образцов 3' и 4', обработанных излучением с $F = 30$ Дж/см^2 (рис.2). Здесь можно видеть бороздки шириной порядка 30 мкм, образованные в результате сканирования лазерного пучка по поверхности образца. Расстояние между бороздками составляет ~50 мкм. Видно,

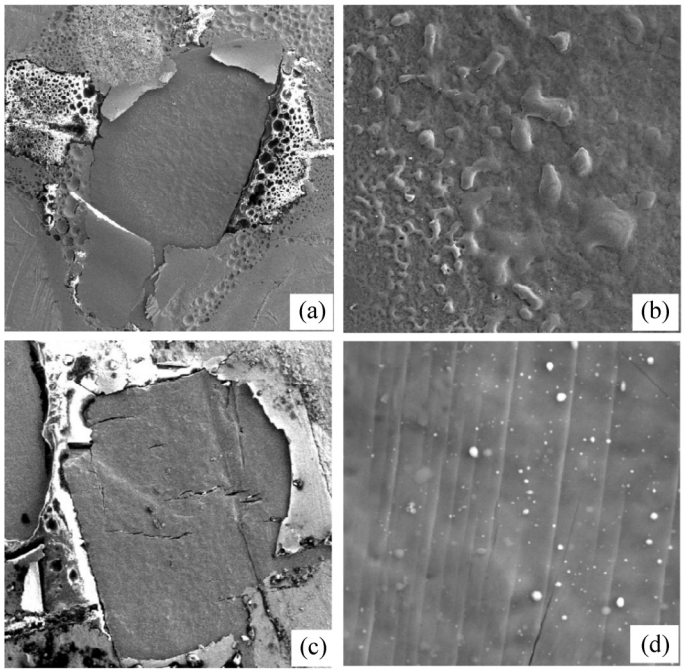

Рис.1. Микрофотографии поверхности образцов: (a,b) – 1' (CuO/Cu) и (c,d) – 2' (CuO/Ag) . Увеличение: (b) – 1000, (d) – 5000.

что поверхность оплавлена и на ней нет частиц, которые можно принять за металлические включения. Ощутимой разницы между морфологией поверхности образцов, покрытых медной или серебряной пленкой не наблюдается, как в случае менее интенсивного (рис.1), так и более интенсивного (рис.2) излучения.

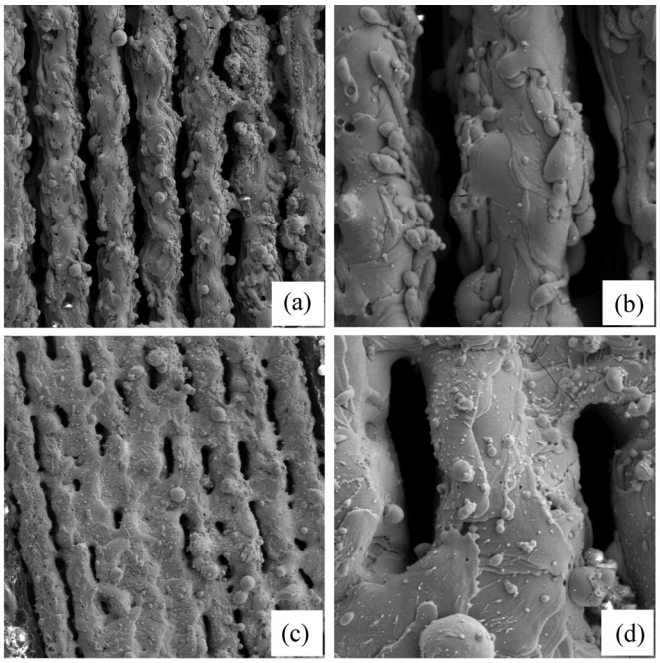

Рис.2. Микрофотографии поверхности образцов: (a,b) – 3' (CuO/Cu) и (c,d) – 4' (CuO/Ag). Увеличение: (a) – 200, (b) – 1000, (c) – 300, (d) – 1000.

3.2. Исследование элементного состава образцов CuO/Cu

Очевидно, что лазерная обработка многослойных образцов приводит и к изменению химического состава приповерхностного слоя. Глубина и химический состав этого слоя должны определяться характеристиками используемого лазерного излучения и физико-химическими свойствами монокристаллов. В табл.1 приведены результаты рентгеновского микроанализа с указанием анализируемой области и данными по содержанию кислорода и меди и их отношения (Cu/O). Из приведенных данных видно, что составы образцов 1 и 3 (до покрытия медной пленкой и лазерной обработки) соответствуют химической формуле CuO. Данные анализа для образца 1' показывают, что лазерное воздействие приводит к испарению пленки Cu с поверхности, но не оказывает существенного влияния на состав образца под ней ни в центре лазерного пучка, ни на краю. Следовательно, лазерное излучение с малой плотностью энергии (1.9 Дж/см^2) не изменяет химический состав покрытого металлической пленкой образца, хотя и приводит к испарению этой пленки.

Табл.1. Содержание элементов в образцах CuO/Cu.

Область образца / анализируемая область, мкм^2	O, ат%	Cu, ат%	Cu/O
Образец 1			
1/70×70	49.64	50.36	1.01
Образец 1'			
Край фокального пятна / 5×5	48.59	51.41	1.06
Край фокального пятна / 50×50	49.51	50.49	1.02
Середина между центром и краем / 70×70	48.86	51.14	1.05
Центр фокального пятна / 70×70	49	51	1.04
Образец 3			
Край образца / 140×140	48.21	51.79	1.07
Центр образца / 140×140	47.78	52.22	1.09
Образец 3'			
1/5×5	32.16	67.84	2.1
2/ 5×5	38.46	61.54	1.6
3/ 5×5	28.88	71.12	2.46
4/ 5×5	16.47	83.53	5.07
5/ 5×5	38.09	61.91	1.63

Образец 3 также имеет состав, близкий к стехиометрическому (среднее значение Cu/O = 1.08). Отметим, что образцы 1, 1' и 3 имели гладкую поверхность, рентгеновский микроанализ проводился как с малых (5x5 мкм^2), так и с различных больших площадей. Как отмечалось выше, поверхность образца 3' бороздчатая, поэтому анализ состава проводился на малых гладких участках поверхности между бороздками. Данные табл.1 показывают, что воздействие лазерного пучка привело к значительному изменению состава приповерхностного слоя образца 3'. На глубине нескольких микрон, где происходит формирование характеристического рентгеновского излучения при исследованиях методом EDX, отношение Cu/O существенно превосходит значение этого параметра до лазерной обработки. По данным измерений на 5 различных участках поверхности образца 3' наблюдается большой разброс значений Cu/O, но даже минимальное значение этого параметра (1.6) значительно превосходит значение 1.08, соответствующее образцу 3. Таким образом, лазерное воздействие является мощным средством, с помощью которого можно кардинально изменять химический состав как керамических [14–16], так и монокристаллических образцов.

3.3. Исследование элементного состава образцов CuO/Ag

Монокристаллы (образцы 2 и 4) до покрытия серебром и лазерной обработки также имели состав, близкий к стехиометрическому (табл.2). Отношение Cu/O в образцах 2 и 4 изменяется в пределах 0.9–0.997. После лазерной обработки

Табл.2. Содержание элементов в образцах CuO/Ag.

Область образца / анализируемая область, мкм^2	O, ат%	Cu, ат%	Ag, ат%	Cu/O
Образец 2				
Край образца / 140×140	52.02	47.98	-	0.92
Центр образца / 5×5	52.59	47.41	-	0.9
Образец 2'				
Центр образца / 140×140	49.38	50.62		1.025
Центр образца / 5×5	49.8	50.2		1.01
Край образца / 5×5	50.88	48.05	1.06	0.95
Центр образца / 5×5	49.14	50.86		1.035
Край образца / 5×5	50.16	49.44	0.41	0.99
Образец 4				
Край образца / 140×140	50.07	49.93	-	0.997
Центр образца / 140×140	51.44	48.56	-	0.94
Край образца / 5×5	51.47	48.53	-	0.94
Центр образца / 5×5	51.2	48.8	-	0.95
Край образца / 5×5	51.85	48.15	-	0.93
Образец 4'				
Край образца / 5×5	37.91	61.16	0.93	1.61
Край образца 2 / 5×5	32.17	66.37	1.46	2.06
Край образца 3 / 5×5	34.84	63.72	1.43	1.83
Центр образца / 5×5	38.07	60.81	1.12	1.58
Центр образца / 5×5	41.44	57.53	1.02	1.39
Центр образца / 5×5	43.26	55.22	1.52	1.28
Центр образца / 5×5	39.17	59.75	1.09	1.53

отношение Cu/O образца 2' практически не изменяется. Оно увеличивается значительно для образца 4' (1.28–2.06) при лазерной обработке излучением с большей плотностью энергии, когда серебро входит в состав кристаллов в значительных количествах. Следовательно, лазерная обработка покрытых металлической пленкой кристаллов CuO, является достаточно простым способом их обогащения примесями различных металлов. Для образца 3' увеличение отношения Cu/O происходит как за счет потери кислорода в результате теплового воздействия лазерного излучения, так и вхождения ионов меди из пленки в кристалл.

Согласно [16,19], при высоких температурах оксид меди теряет кислород. Охлаждение в режиме закалки способствует сохранению химического состава образцов. Короткие лазерные импульсы обеспечивают аналогичные условия термообработки образцов и создают описанные выше изменения их элементного состава.

3.4. Исследование температурной зависимости сопротивления

Исследование температурной зависимости сопротивления $R(T)$ образцов проводилось в атмосфере азота в интервале температур 77–300К до и после лазерного воздействия. Образцы, находящиеся в герметичной вставке, охлаждались постепенным погружением в сосуд Дьюара с жидким азотом. Результаты измерений представлены на рис.3–5.

После лазерного воздействия образцы становятся существенно неоднородными, поэтому исследовалась температурная зависимость сопротивления $R(T)$. Рассмотрим сопротивление образцов до лазерной обработки (рис.3).

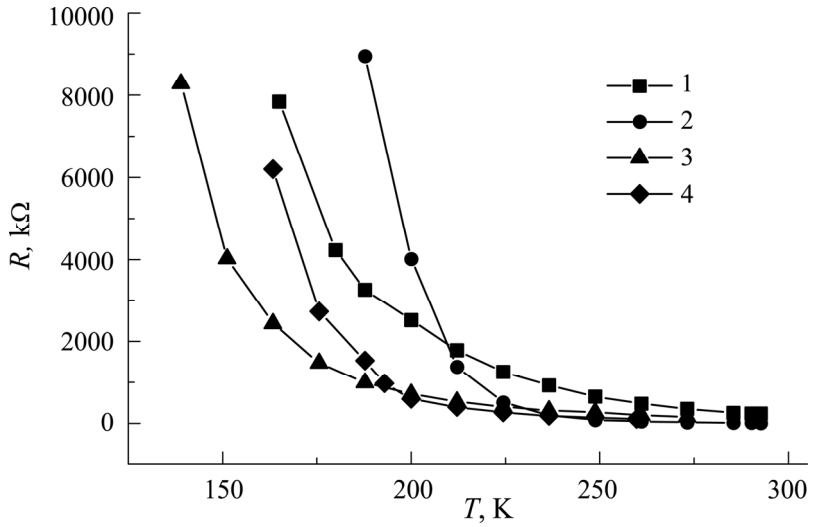

Рис.3. Температурные зависимости сопротивления образцов до лазерной обработки (номера кривых соответствуют номерам образцов).

У всех образцов наблюдается полупроводниковый ход зависимости $R(T)$. При комнатной температуре их сопротивления мало отличаются. Анализ кривых показывает, что с понижением температуры быстрее остальных увеличивается сопротивление образца 2, тогда как сопротивление образца 3 имеет наименьший рост. Эти образцы были выращены раствор-расплавным методом. Зависимости $R(T)$ для образцов 1 и 4, полученных из газовой фазы, располагаются между ними. Можно утверждать, что наблюдаемое различие зависимостей $R(T)$ монокристаллов CuO обусловлено различием их дефектной структуры, которая не всегда напрямую зависит от метода выращивания.

Зависимости сопротивления образцов R от обратной температуры до и после лазерной обработки представлены в логарифмическом масштабе на рис.4 и 5. По ним рассчитывалась энергия активации сопротивления W образцов. В табл.3 приводятся данные по W, средней статистической ошибке δW и разности значений энергии активации ΔW до и после лазерной обработки.

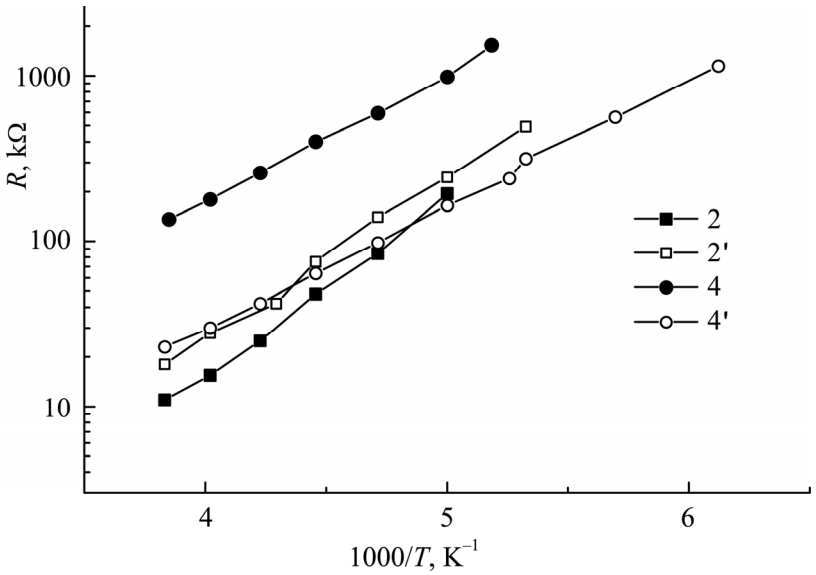

Рис.4. Температурные зависимости сопротивления образцов CuO/Ag (номера кривых соответствуют номерам образцов).

Рассмотрим кривые для образцов, покрытых пленкой Ag (рис.4), и сопоставим их с данными табл.3. Сравнение кривых 2 и 2' показывает, что лазерное излучение с малой плотностью энергии практически не изменяет сопротивление при комнатной температуре и энергию активации образца (ΔW = 0.02 эВ). Сравнение же кривых 4 и 4' позволяет сделать вывод о том, что излучение с большой плотностью энергии изменяет оба эти параметра: сопротивление при комнатной температуре уменьшается, энергия активации увеличивается (ΔW = 0.11 эВ).

Табл.3. Энергия активации образцов CuO до и после лазерного облучения.

Номер образца	F, Дж/см^2	W, эВ	δW, эВ	ΔW, эВ
1	-	0.23	0.0085	0.13
1'	1.9	0.36	0.0048	
2	-	0.38	0.0082	0.02
2'	1.9	0.40	0.0057	
3	-	0.17	0.0018	0.19
3'	30	0.36	0.0082	
4	-	0.22	0.0027	0.11
4'	30	0.33	0.0079	

На рис.5 представлены температурные зависимости сопротивления образцов, покрытых медной пленкой до и после лазерного воздействия. У образца 1

после лазерной обработки сохраняется сопротивление при комнатной температуре, а угол наклона кривой 1' к оси абсцисс увеличивается. Более существенные изменения после лазерной обработки наблюдаются у образца 3: уменьшается сопротивление при комнатной температуре и угол наклона кривой 3' увеличивается в большей степени. Значения энергии активации сопротивления отличаются в образцах до лазерной обработки и практически совпадают после нее. Большая плотность энергии лазерного пучка вызывает большее изменение энергии активации образца 3 ($\Delta W = 0.19$ эВ).

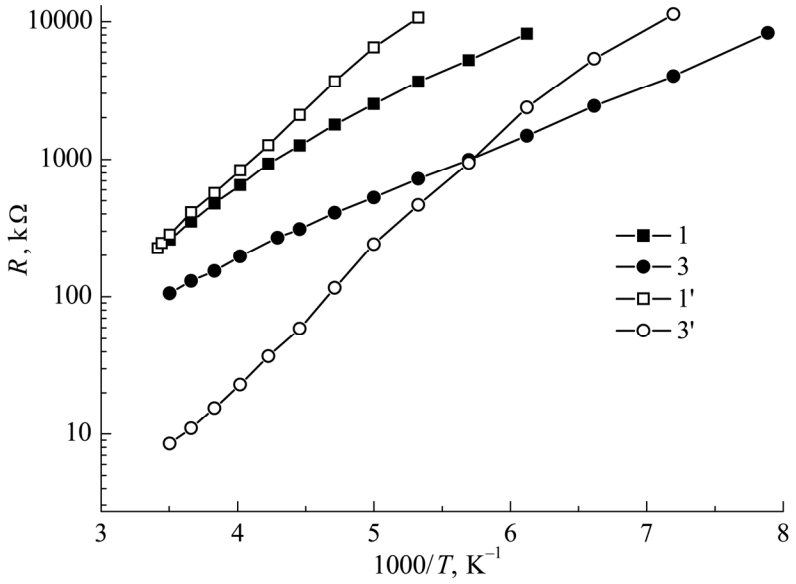

Рис.5. Температурные зависимости сопротивления образцов до лазерной обработки (номера кривых соответствуют номерам образцов).

Сопоставление полученных результатов с данными по воздействию лазерного излучения на элементный состав позволяет сделать вывод, что для образца 1 обработка лазерным излучением с $F = 1.9$ Дж/см^2 приводит к изменению энергии активации сопротивления вследствие изменения дефектной структуры, тогда как излучение с большей плотностью энергии $F = 30$ Дж/см^2 в случае лазерной обработки образца 3 изменяет дефектную структуру и элементный состав. Именно суммарное воздействие этих двух факторов приводит к более значительному изменению энергии активации.

На температурной зависимости сопротивления монокристаллов оксида меди не обнаружены особенности, наблюдавшиеся ранее для керамики CuO [16]. Можно заключить, что особенности обусловлены гранулированной структурой керамики.

4. Заключение

В результате проведенных исследований выявлена возможность изменения в широких пределах элементного состава и энергии активации сопротивления покрытых металлической пленкой монокристаллических образцов под воздействием лазерного излучения. После лазерной обработки в образцах CuO/Ag обнаруживаются атомы серебра. В результате воздействия излучения с плотностью энергии 30 Дж/см^2 изменяется отношение Cu/O. Это отношение изменяется в большей степени при лазерной обработке образцов CuO/Cu. Для этих же образцов получены максимальные изменения энергии активации сопротивления.

Авторы выражают благодарность В.Т. Татояну и В.С. Кузаняну за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В.П. Вейко.** Лазерные микро- и нанотехнологии в микроэлектронике. СПб, НИУ ИТМО, 2011.
2. **B.W. Baird, R.F. Hainsey, X. Peng, P.Y. Pirogovsky.** Proc. SPIE, **6451**, 64511K-1 (2007).
3. **F. Korte, J. Serbin, J. Koch, et al.** Appl. Phys., **77**, 229 (2003).
4. **S.T. Hendow, S.A. Shakir.** Optics express, **18**, 10188 (2010).
5. **Р.П. Сейсян.** ЖТФ, **81**, 1 (2011).
6. **N. Dahotre.** Lasers in Surface Engineering. Surface Engineering Series. Materials Park, Ohio, ASM International, 1998, p.35–67.
7. **A.A. Majida, J.K. Asmaa, M.Y. Hanaa et al.** Int. Rev. Physics, **7**, 283 (2013).
8. **M. Zenou, O. Ermak, A. Saar, Z. Kotler.** J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 025501 (2014).
9. **A. Medvid, P. Onufrijevs el. al.** Nanoscale Res. Lett., **8,** 264 (2013).
10. **D.Y. Kim.** J. Korean Phys. Soc., **44**, 341 (2004).
11. **А.М. Скворцов, Р.А. Халецкий, К.Т. Хуинь.** Научно-технический вестник СПб НИУ ИТМО, **83**, 119 (2013).
12. **V.P. Veiko, A.M. Skvortsov et al.** Proc. SPIE, **7996,** 79960S (2010).
13. **З.Ю. Готра, С.А. Осередько.** Зарубежная электронная техника, **12**, 3 (1985).
14. **А.С. Кузанян, С.Т. Пашаян, В.Т. Татоян.** Изв. НАН РА, Физика **49**, 28 (2014).
15. **А.С. Кузанян, С.Т. Пашаян, В.С. Кузанян, В.Т. Татоян.** ФТТ, **56**, 641 (2014).
16. **С.Т. Пашаян, А.С. Кузанян.** Изв. НАН РА, Физика, **50**, 251 (2015).
17. **В.С. Бураков, Н.А. Савастенко, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар.** ЖПС, **75**, 372 (2008).
18. **В.С. Бураков, Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.В. Тарасенко.** Рос. хим. журн., **LVII** (2014).
19. **A.M. Gadala, W.F. Ford, J. White.** Trans. J. Br. Ceram. Soc., **62**, 57 (1963).

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԹԱՂԱՆԹՈՎ ՊԱՏՎԱԾ CuO ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒՄԸ

Ս.Տ. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ն.Վ. ՏԱՐԱՍԵՆԿՈ, Ա.Վ. ԲՈՒՑԵՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են պղնձի կամ արծաթի թաղանթով պատված պղնձի օքսիդի CuO միաբյուրեղների հատկությունները մինչև YAG:Nd^{3+} լազերի ճառագայթումը և ճառագայթումից հետո: Դիտարկված են նմուշների մակերեսի միկրոկառուցվածքի, տարրային բաղադրության և էլեկտրական հատկությունների կտրուկ փոփոխությունները լազերային ճառագայթման էներգիայի խտության աճին զուգընթաց: Հատիկավոր կառուցվածքով նմուշներին բնորոշ դիմադրության ջերմաստիճանային կախման առանձնահատկություններ չեն հայտնաբերվել: Լազերային ճառագայթման ազդեցությամբ պղնձի օքսիդի հատկությունների ձևափոխումը կարող է օգտագործվել տարբեր սարքավորումներում:

LASER INDUCED MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF CuO SINGLE CRYSTALS, COATED BY METAL FILM

S.T. PASHAYAN, N.V. TARASENKO, A.V. BUTSEN, A.S. KUZANYAN

The properties of copper oxide CuO single crystals, coated by metal film Cu or Ag before and after of their surface treatment by YAG:Nd^{3+} laser radiation were studied. The drastically changes in the surface microstructure, elemental composition and electrical properties of the investigated single crystals with increasing in energy density of laser radiation were observed. The features corresponding to granular samples on the temperature dependence of the resistance were not detected. Modification of copper oxides properties by the laser irradiation influence can be used to improve the characteristics of the various devices based on them.