

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

Навчально-науковий інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук
Кафедра електроніки і енергетики

**Оптичні і електричні властивості тонких плівок
 CuMnO_2 , виготовлених методом спреї піролізу**

Кваліфікаційна робота
Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)

Виконав:
студент 4 курсу, групи 433
спеціальності 141–“Електроенергетика,
електротехніка та електромеханіка
(назва спеціальності)
Шимський Вадим Олегович
(прізвище, ім'я та по-батькові)
Керівник доц. кафедри електроніки та
енергетики Орлецький Іван Григорович
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № ____

від „____” _____ 2022 р.

зав. кафедри _____ проф. Майструк Е.В.

Чернівці – 2022

Анотація

У кваліфікаційній роботі представлені результати дослідження режимів вирощування методом спреї-піролізу при температурі $T_s = 350$ °C з водних розчинів солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ плівок CuMnO_2 *p*-типу електропровідності із питомим опором $\rho = 1.8$ кОм·см і високою адгезією до підкладок. Плівки CuMnO_2 володіють коефіцієнтом пропускання $T \approx 22 \div 24$ % і характеризуються прямими оптичними переходами і високим коефіцієнтом поглинання $\alpha \approx 10^6$ м⁻¹. Оптична ширина забороненої зони виготовлених плівок CuMnO_2 $E_g = 1.65$ eV.

Ключові слова: тонка плівка, спреї-піроліз, коефіцієнт поглинання, заборонена зона.

Annotation

The qualification work presents the results of the study of spray pyrolysis cultivation regimes at $T_s = 350$ °C from aqueous solutions of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salts of *p*-type CuMnO_2 films of electrical conductivity with resistivity $\rho = 1.8$ kOhm · cm and high adhesion. CuMnO_2 films have a transmittance $T \approx 22 \div 24\%$ and are characterized by direct optical transitions and a high absorption coefficient $\alpha \approx 10^6$ m⁻¹. Optical band gap of manufactured CuMnO_2 films $E_g = 1.65$ eV.

Keywords: thin film, spray pyrolysis, absorption coefficient, band gap.

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів наукових досліджень інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

В.О. Шимський

(підпис)

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ I. Використання методу спреї-піролізу для одержання плівок оксидів металів	5
1.1. Аналіз фізичних процесів при спреї-піролізі.....	5
1.2. Хімічні процеси при спреї-піролізі	9
1.3. Оптичне поглинання у тонких напівпровідникових плівках	15
1.4. Гетероструктури з використанням плівок CuMnO_2	27
Розділ II. Експериментальні результати та їх обговорення	38
2.1. Технологія виготовлення тонких плівок CuMnO_2 і методика дослідження їх фізичних властивостей	38
2.2. Оптичні властивості тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу	41
2.3. Електричні властивості тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу	43
Висновки	46
Список літератури.....	47
Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	50

Вступ

Бінарні оксиди металів CuMO_2 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni}$) привертають увагу дослідників внаслідок високих значень ширини забороненої зони і коефіцієнта дифузії дірок. Дані оксиди широко використовуються при виробництві водню [1,2], зберіганні кисню [3], розчепленню води, а також у суперконденсаторах [5] та датчиках [6,7]. Тонкі плівки CuMnO_2 володіють дірковим типом електропровідності і шириною забороненої зони $E_g \approx 1.7 \text{ eV}$ [8,9]. Композиційні і структурні зміни плівок CuMnO_2 дозволяють змінювати розташування рівня Фермі у забороненій зоні, що призводить до модуляції всіх електричних властивостей плівок [5]. У фотоелектрохімічних реакціях виділення водню за участю CuMnO_2 відзначається високий позитивний електродний потенціал із задовільною стабільністю [10], що вказує на перспективи виготовлення якісних твердотільних гетеропереходів із $p\text{-CuMnO}_2$.

Авторами роботи [11] були синтезовані $p\text{-}n$ -гетеропереходи $\text{SnO}_2/\text{CuMnO}_2$, які проявляли активність у видимій області випромінювання. Бінарні наночастинки оксиду металу CuMnO_2 на плівках SnO_2 вирощувалися гідротермальним методом із використанням ультразвуку. У роботі [12] повідомляється про виготовлення чутливого модуля на основі нового $n\text{-}p$ -гетеропереходу із використанням TiO_2 n -типу (оксид металу) та CuMnO_2 p -типу (делафосит) і вказано перспективу розробки сенсорів для виявлення газів на основі цих гетероструктур. Електричні властивості гетеропереходів $\text{TiO}_2/\text{CuMnO}_2$ досить детально представлені в роботі [13].

Тонкі плівки CuMnO_2 отримують переважно методами: золь-гель [8], осадження з розчину [14], спрей-піроліз [7]. Останній успішно використовується для отримання плівок оксидів металів [15-17]. У даній роботі представлені результати досліджень оптичних і електричних властивостей тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спрей-піролізу.

Розділ 1. Використання методу спреї-піролізу для одержання плівок оксидів металів

1.1 Аналіз фізичних процесів при спреї-піролізі

Розчин для розпилення з подальшим піролізом був вперше використаний для отримання прозорої оксидної плівки. Цей метод використовувався для осадження тонких плівок сульфідів і селену. Методи тонкоплівкового осадження. Під час піролізу розпилені розчини відбуваються термостимульовані реакції між атомними кластерами різних хімічно активних речовин у рідкій або газовій фазі. Якщо розглядати осадження тонких плівок як процес пошарової конденсації атомів, молекул або іонів, то подальший піроліз можна віднести до тонкоплівкових або товстотонкоплівкових методів, залежно від розміру отриманих кластерів. Цей підхід отримав широкий розвиток завдяки зусиллям Стенфордського університету та Індійського технологічного інституту Делі (нині співробітник Photon Power Inc.). Нещодавно був опублікований огляд досліджень у цій галузі. У наступних розділах характеристики процесу розпилення та подальшого піролізу будуть розглянуті більш детально.

Метод піролізу після подрібнення передбачає розпилення на нагріту підкладку розчину (зазвичай водного), що містить розчинну сіль компонента, що випав в осад. Краплі розпиленого розчину, які досягли поверхні гарячої підкладки, піддаються піролізу (ендотермічний процес), а продукти реакції утворюють окремі кристаліти або групи кристалітів на поверхні. Леткі побічні продукти реакції та надлишок розчинника виділяються у вигляді парів. Необхідна теплова енергія подається на підкладку для термічного зрідження розчину, хімічної взаємодії складових речовин і подальшої агломерації та перекристалізації цих кристалітних популяцій, утворюючи в кінцевому підсумку суцільну плівку. Блок-схема загальної установки для піролізу розпиленого розчину, що використовується в авторській лабораторії, показана на рисунку 1.1.

Розпилення хімічних розчинів на дрібні краплі здійснюється розпилювачем з використанням очищеного газу-носія, який безпосередньо бере участь (наприклад, в осадженні плівок SnO_x), або не може брати участі (наприклад, при отриманні плівки CdS) в реакції піролізу, що подаються в туман. Газ-носії і розчин для розпилення мають постійні, попередньо розраховані тиски і витрати для розпилювача, а температура основи підтримується на певному рівні за допомогою регулювання пристрою зворотного зв'язку

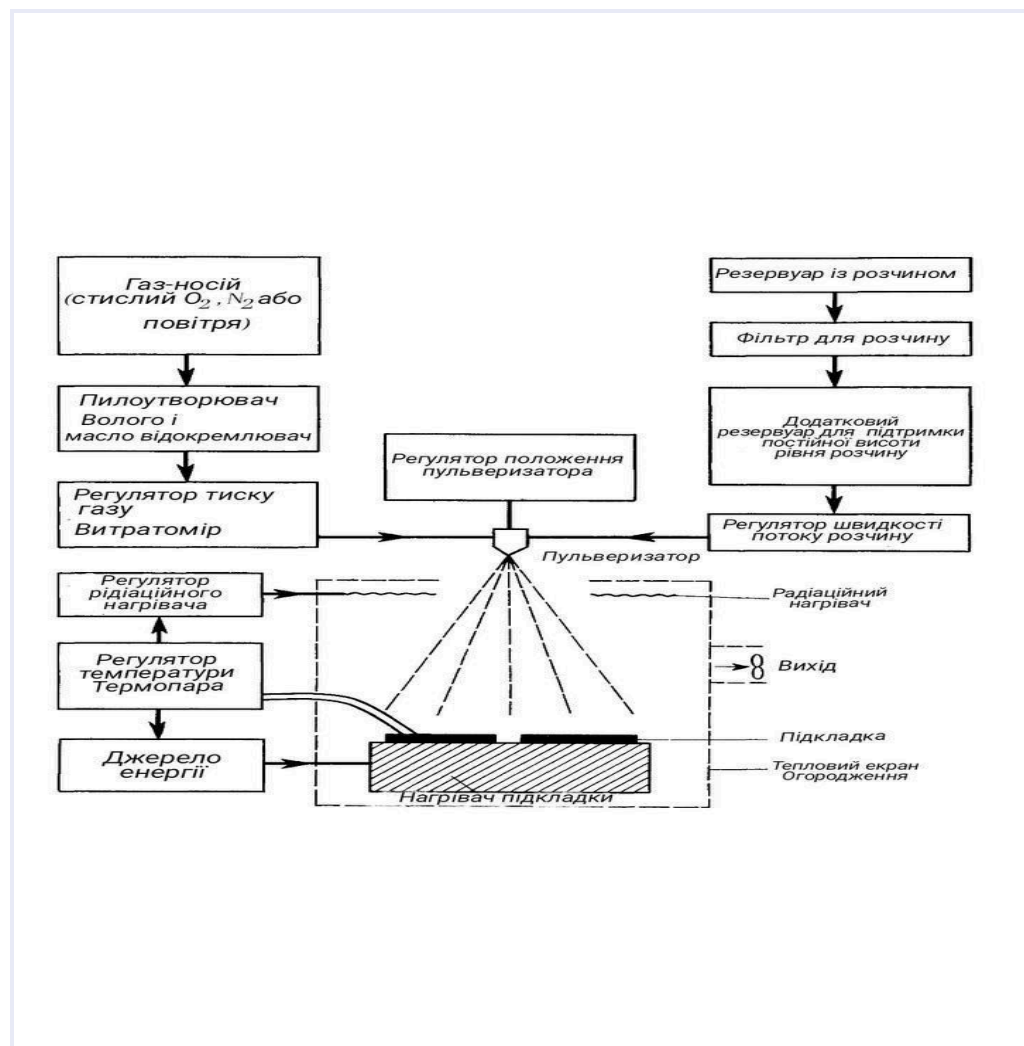


Рис. 1.1. Блок-схема установки для осадження тонких плівок напівпровідників методом пульверизації з подальшим піролізом

Подача первинного та додаткового потоку теплової енергії. Для отримання рівномірного покриття на великій площі використовується механічний або електромеханічний привід для переміщення насадки і

підкладки один відносно одного. Форма струменя розпилення, розподіл крапель за розміром і швидкість розпилення значною мірою залежать від конфігурації розпилювача, в який надходять газ і рідина. Для розпилення розчинів на нерухомі або рухомі підкладки розроблено різні розпилювачі. на рис. На рисунку 1.2 схематично показано деякі типи обприскувачів, а також промислові (Spraying System Co., США) поперечні перерізи.

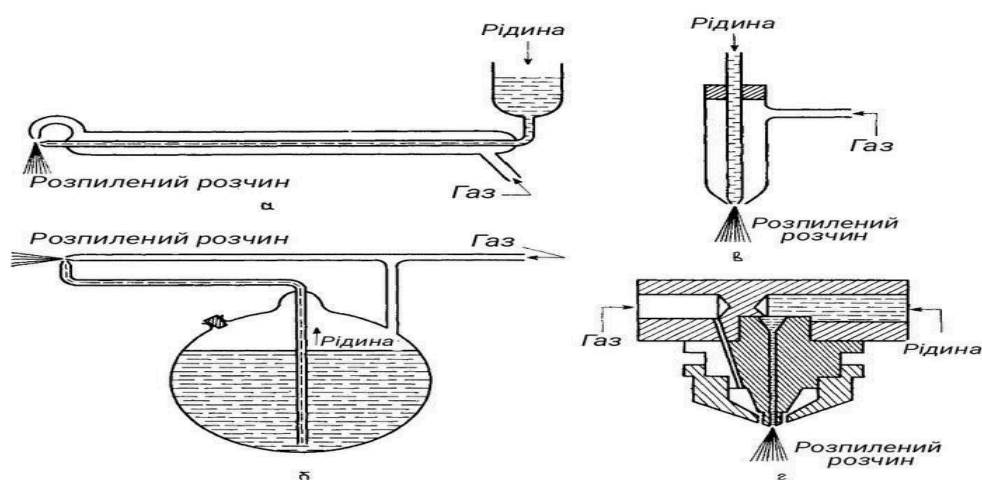


Рис. 1.2. Схеми застосовуваних пульверизаторів (а, б, в) і поперечний переріз пульверизатора Spraying System Co., США (г)

Вивчення аеродинаміки матеріалу, що викидається, і процесу зіткнення крапель дозволяє встановити зв'язок між динамікою процесу викидання, кінетикою росту плівки та структурою її поверхні. За допомогою струминних крапель однакового розміру та приблизно однакового імпульсу осадження

CdS утворює плівки з гладкою поверхнею та високими оптичними властивостями. За наявності електричного поля потік розчину, що розпилюється, стає більш спрямованим, крім того, вважається, що збільшення поля швидкості крапель і сили процесу зчеплення частинок на поверхні підкладки істотно впливають на мікроструктуру. вплив на властивості плівок. За даними зіткнення крапля з поверхнею підкладки набуває форми диска. Геометричні параметри диска залежать від величини імпульсу та співвідношення об'єму краплі, температури підкладки та кінетичної енергії частинок рідини на поверхні.

Процес осадження складається з наступних етапів:

- 1) Сплющені краплі на підкладці;
- 2) Піролітична хімічна реакція між реагентами, що утворилися при розкладанні;
- 3) Випаровування розчинника;
- 4) Цей процес повторюється при попаданні на новий субстрат краплі.

Отримана плівка зазвичай складається з сусідніх дисків. Кінетика росту та мікроструктура тонких плівок, отриманих шляхом розпилення та піролізу, залежить від рухливості частинок рідини на поверхні підкладки, а також від кінетики процесу зв'язування та росту кластерів, що складаються з дискотичних мікрокристалічних груп. Цей спосіб вирощування тонких плівок має такі важливі особливості. 1) Оскільки рідина під тиском струменить струмінь, вона безперервно промиває випадково зрослі диски, виключаючи утворення мікроскопічних і макроскопічних ямок і порожнин у нанесених плівках. Тому, поки температура підкладки підтримується достатньо високою для завершення реакції піролізу, можуть утворюватися безперервні плівки, які не містять мікропор навіть при дуже малих товщинах (100 нм). 2) Отримані плівки можуть мати різну мікроструктуру в залежності від факторів процесу, найважливішими з яких є: конструкція сопла, характер і швидкість руху газу та рідини-носія, швидкість, розмір і форма крапель, природа підкладки Матеріали та їх температури, кінетичні та термодинамічні

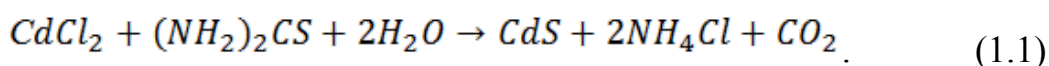
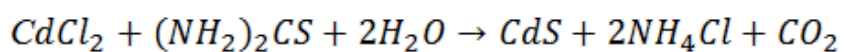
характеристики реакцій піролізу та властивості розподілу температури на поверхні підкладки під час осадження.

1.2. Хімічні процеси при спреї-піролізі

До хімічних речовин, що використовуються для піролізу розчинів для розпилення, застосовуються наступні вимоги. 1) Внаслідок термічного розкладання в розчині реагенту повинні утворюватися частинки або комплекси, які беруть участь у термічно збуджених хімічних реакціях, необхідні матеріали для утворення тонких плівок. 2) Інші компоненти реагенту, включаючи розчинники, повинні випаровуватися при температурі опадів. Для отримання певного тонкоплівкового матеріалу можна використовувати різні комбінації реагентів, які відповідають цим вимогам. Однак, щоб отримати порівнянну якість плівки (структурні особливості), необхідно вибрати різні параметри процесу осадження

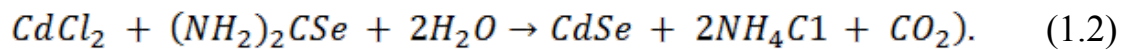
Сульфіди та селеніди. Для осадження плівок CdS найчастіше використовують розведений (від 0,001 М до 0,1 М).

Водні розчини солей кадмію та солей сіркоорганічних сполук зазвичай використовуються $CdCl_2$ та тіосечовини для отримання плівок CdS відповідно до реакції.



Подібні типи хімічних реакцій відбуваються при використанні інших солей кадмію, таких як $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $Cd(C_3H_5O_2)_2$, $Cd(CHO_2)_2$ та $Cd(C_3H_5O_2)_2$. Доступний N,N-диметилтіосечовина $N_2N_2(CH_3)_2H_2CS$, алілтіосечовина H_2NCSNH_2 , тіооцтова кислота CH_3COSH або

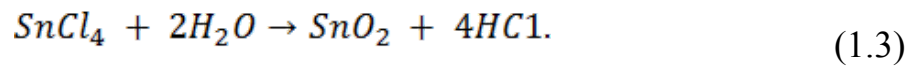
залізоамоній $NH_4 NH_4 CNS$. Слід зазначити, що продукти багатьох проміжних хімічних реакцій є досить складними сполуками. Для більшості напівпровідникових матеріалів реакції піролізу недостатньо вивчені і вимагають більш детальних досліджень, оскільки вони впливають на якість і чистоту плівки з покриттям. Після отримання селенідної плівки замість тіосечовини замініть селенід або іншу відповідну сполуку селену, наприклад N,N-диметилселенсечовину. Відповідна реакція записується як



сульфідні та селенідні плівки багатьох інших металів, таких як Zn, Cu, In, Ag, Ga, Sb, Pb, Sn, також осаджуються за допомогою цього типу реакції піролізу. Цей метод не дозволяє отримати плівки телуриду, оскільки солі органічних сполук телуру надзвичайно нестабільні і їх важко синтезувати. Однак стабільність цих сполук можна підвищити введенням певних легуючих домішок, присутність яких у тонких плівках необхідна для виготовлення сонячних елементів.

Після отримання плівки оксиду металу на підкладку шляхом її нагрівання на повітрі розпилюють водний розчин відповідної солі металу. Хлорид широко використовується: $SnCl_4$ використовується для осадження SnO_2 , $InCl_3$ - використовується для In_2O_3 , $AlCl_3$ - використовується для Al_2O_3 , $FeCl_3$ - для Fe_2O_3 з $CoCl_3$ - для Co_2O_3 , $ZnCl_2$ - для ZnO. Крім того, можна вирощувати нітратні, карбонатні, ацетатні та бромідні плівки. Водні розчини хлоридів з концентраціями від 0,07 М до 0,1 М зазвичай використовуються для забезпечення тонкоплівкового SnO_x високими оптичними властивостями, але також використовуються розчини до 2,85 М. Оптимальна концентрація розчину залежить від оптичних та електричних властивостей, які повинна мати тонка плівка, з точки зору швидкості осадження та хімії реакції.

Типова реакція на отримання плівок SnO_2 протікає наступним чином:



Для отримання оксидних плівок використовують також металоорганічні сполуки. Ці сполуки дорожчі, але вони допускають осадження. При низьких температурах це послаблює взаємодію пари з речовинами, що входять до складу підкладки і плівки. Зокрема, металоорганічні сполуки, включаючи ацетат дибутилолова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, використовуються для осадження SnO_2 , ацетилацетонату індію $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, який може давати In_2O_3 . Вчені використовували осад хелату індію, отриманий дипераноїлметаном In_2O_3 .

Хімічний склад, рельєф поверхні та температура підкладки, хімічний склад і концентрація розчину для розпилення та його компонентів, а також умови процесу розпилення — ці параметри мають значний вплив на швидкість росту плівок. Під час осадження тонких плівок SnO_x та In_xO_y , легованих Sn(ІТО), їх товщина збільшувалася зі збільшенням часу розпилення, тобто із збільшенням кількості розчину для розпилення закон був близький до лінійний. Швидкість росту оксидної плівки може досягати 100 нм/хв. та сульфідні плівки – 50 нм/хв на рис. На рисунку 1.3 показана залежність швидкості осадження плівок CdS від температури підкладки за різних умов процесу розпилення.

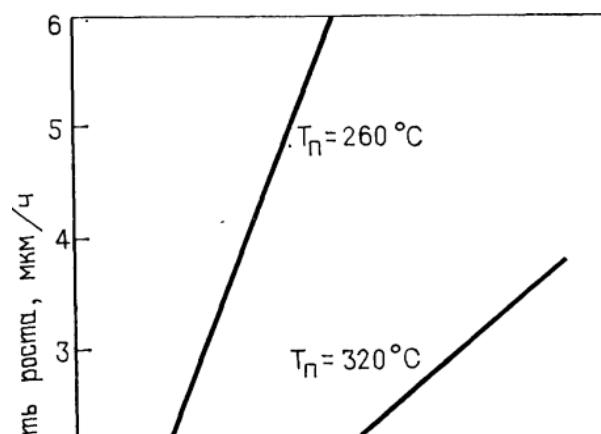


Рис.1.3. Залежності швидкості росту плівки CdS, обложеної методом пульверизації з послідчим піролізом, від швидкості розпилення розчину та температури підложки (ТП)

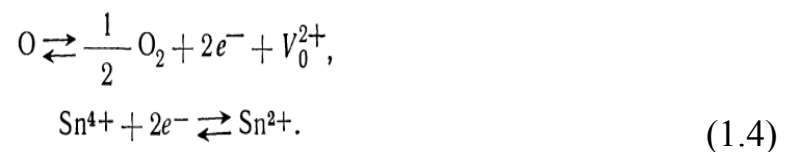
Процес піролізу розчину для розпилення часто змінює властивості поверхні основи. Якщо не бажано, щоб матеріал підкладки брав участь у реакції піролізу, використовується субстрат із інертного матеріалу, такий як скло, кварц, кераміка або підкладки з відповідними оксидними, нітридними або карбідними покриттями.

Якщо на поверхні кремнієвої підкладки є шар оксиду певного складу, його можна частково видалити травленням, яке відбувається в процесі нанесення плівки. Металеві підкладки не вважаються придатними для отримання тонких плівок за допомогою цього методу осадження. Іони зсуву лужних і рідкоземельних металів, що містяться в хімічно інертних субстратах, у тому числі Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} та Mg^{2+} , можуть бути введені в плівки, концентрації яких зростають із збільшенням і збільшенням . температура субстрату. При низьких температурах підкладки зазвичай осідають темні плівки з дифузно розсіяними поверхнями випромінювання. При високих температурах утворюються більш тонкі, але суцільні та механічно міцні плівки з дзеркально відбиваючими поверхнями. При підвищених температурах може відбуватися повторне випаровування аніонів, що призводить до утворення плівок з надлишковим вмістом металу.

Склад плівки залежить від кінетики процесу розпилення розчину та термодинамічних властивостей процесу піролізу. За певних умов осадження можна отримати плівки сульфїду та селену стехіометричного складу та оксидні плівки майже стехіометричного складу. Склад сульфїдної плівки слабо залежить від співвідношення концентрації сульфїд-іонів, що містяться в розчині, до розпиленого металу, що суттєво впливає на мікроструктуру металу при її зміні від 1:1 до 1:5. Якщо процес піролізу не завершується через недостатню температуру, деякі побічні продукти реакції та проміжні продукти можуть бути змішані до плівки у вигляді домішок. Залишкові атоми

хлору часто зустрічаються при використанні хлоридних солей у складених плівках.

Вміст хлору в плівці також залежить від співвідношення концентрацій хлору і солей сірки в розчині для розпилення. Склад оксидної плівки залежить від більш складного процесу. Наявність кисневих вакансій ($V^{O_x O_x}$) у плівках $Sn^{O_x O_x}$ зумовлена перетворенням $S^{n^4 n^4} +$ на $S^{n^2 n^2} +$ відповідно до реакції



При високих ступінь відхилення складу плівки від стехіометрії залежить від кількості кисневих вакансій, що дорівнює кількості іонів $S^{n^4 n^4} +$, відновлених до $S^{n^2 n^2} +$. Процес відновлення регулювали шляхом зміни вмісту води та спирту в розчині для розпилення. Джерелом кисню є вода, а спирт є відновником. Концентрація кисню в плівці також залежить від швидкості охолодження плівки, що випала, під час якої відбувається адсорбція кисню.

Для отримання легуваних плівок сульфідів і селенідів кадмію, цинку і свинцю та їх сплавів багато дослідників успішно використовували сумісний піроліз кількох видів. Щоб виконати цей процес, виберіть певні солі, а потім виберіть їх загальний розчин

Використовуйте один розпилювач для розпилення продукту або використовуйте окремий розпилювач для розпилення розчину кожної солі. Для легування плівок CdS з індієм та галієм використовуються різні гази-носії. Отримано різноманітні три-, чотири- та п'ятикомпонентні сполуки олова (дуже тверді матеріали) та халькопірит. Важливо відзначити, що між складом плівки і складом розчину немає прямого зв'язку. Для будь-якої сполуки цей зв'язок має бути визначений емпірично. При отриманні плівок

$Cd_xZn_{1-x}S$ $Cd_xZn_{1-x}S$ Виберіть відповідну температуру підкладки для кожного конкретного складу, щоб плівка мала такий самий склад, як і розчин для розпилення при всіх можливих відносних концентраціях кадмію та цинку. Коли осідають плівки інших сполук, наприклад оксиду олова $Sn^{O_x O_x}$, легованого фтором, коли один із компонентів має низький тиск пари або утворює леткі гази, склад плівки може значно відрізнятись від розчину для розпилення. Зазвичай концентрація фтору в плівках $Sn^{O_x O_x}$ не перевищує кількох відсотків при співвідношенні атомів фтору та олова у вихідному розчині 0,38. У той же час у плівках $Sn^{O_x O_x}$, легованих Sb, та плівках In_2O_3 , легованих Sn, відношення концентрацій Sb і Sn до атомів Sn, Sn та In узгоджуються з їх значеннями в розчині.

Таблиця 1.1. Типові склади розпилювальних рочинів

Оксид	Соли		Розчинник	Інгредієнти
	Для напівпровідникової речовини	Для легуючої домішки		
SnO_x , легований Sd	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SbCl_3 , 0,135 г (молярна частка 1,4%) Розчиняється в концентрованої HCl	Ізопропіловий спирт 150 cm^3	—
SnO_x , легіваний F	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 cm^3 2,85 М	NH_4F 1,0 г (молярна доля 65,4 %)	Ізопропіловий спирт 5 cm^3	—
In_xO_y , легований Sn	InCl_3 8,2 г	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,25 г (молярна доля 2 %)	H_2O і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по 42 г	7,5 г HCl
CdSnO_3	$\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 г 1,67 М розчину і $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 г 1 М	—	H_2O (у розчинах CaCl_2 та SnCl_4)	InCl_3 3 г 1 М розчину, 10 г концентрованої
ZnO_x	ZnCl_2 100 cm^3 0,1 М	—	H_2O (у розчині ZnCl_2)	1,2 cm^3 H_2O_2

Для легування плівок оксиду олова в якості домішок використовували метали: Sb , In , Cd , Bi , Mo , V , P , Ti і W , а також металоїди: F і суміші F і Sb . Плівки оксиду Індію, леговані Sn , Ti , Sb , F і суміші Cl і Sn з F . Деякі дослідники використовують копіроліз для оточування плівок, що складаються з неоднорідних сумішей оксидів і сульфідів. При розпиленні суміші CdCl_2 , AlCl_3 і тіосечовини вони отримали плівки CdS , в яких Al_2O_3 утворювався у вигляді виділених фаз на границях зерен. На додаток до спільного піролізу, безперервне розпилення розчинів різних компонентів також можна піролізувати для отримання

1.3. Оптичне поглинання у тонких напівпровідникових плівках

При проходженні випромінювання через речовину інтенсивність променя зменшується за рахунок відбиття і поглинання. Нехай інтенсивність падаючого світла I_0 , яке відбивається - I_R . потім величина

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.5)$$

називається коефіцієнтом відбиття. Залежність коефіцієнта відбиття від довжини хвилі $R(\lambda)$ або частоти випромінювання $R(\omega)$ називається спектром відбиття. Представляє інтенсивність світла, що падає на шари dx до I . Тоді внаслідок поглинання світла цим шаром інтенсивність випромінювання зменшиться на dI пропорційно кількості енергії, що падає на цей шар, і товщині шару, що поглинає:

$$-dI = \alpha I dx \quad (1.6)$$

Цей коефіцієнт називається диференціальним коефіцієнтом поглинання. Він має зворотний розмір довжини, який можна інтерпретувати як здатність поглинати фотони на одній довжині. Взаємна величина $(\alpha \cdot l)$ являє собою довжину вільного пробігу фотона в поглинаючому середовищі.

Інтегральне рівняння

$$\int_{I_0 - RI_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^d \alpha dx \quad (1.7)$$

получимо вираз:

$$I = I_0 \cdot (1 - R) \cdot \exp(-\alpha d) \quad (1.8)$$

Він називається законом Бугера-Ламбера. Залежність коефіцієнта поглинання від частоти $\alpha(\omega)$ або довжини хвилі $\alpha(\lambda)$ називається спектром поглинання речовини. Поглинання випромінювання в напівпровідниках може бути пов'язане зі зміною енергетичного стану вільних електронів або пов'язаних електронів і зміною коливальної енергії атомів ґратки. У зв'язку з цим напівпровідники виділяють п'ять основних типів поглинання світла:

1) Фактично це пов'язано з збудженням електронів з валентної зони в зону провідності;

- 2) Екситони, пов'язані з утворенням екситонів;
- 3) Домішки, зумовлені електронними переходами між рівнями домішок і будь-якою областю;
- 4) Поглинання вільних носіїв заряду, пов'язане з збудженням вільних електронів і дірок в одній дозволений області;
- 5) Решітка, пов'язана з збудженням коливань решітки. Найбільший інтерес у діагностиці напівпровідникових матеріалів полягає у їх власному поглинанні.

$$h\omega \geq \Delta E_g \text{ де } \Delta E_g -$$

Перехід електрона з валентної зони (зона V) у зону провідності (зона C) можливий, якщо енергія фотона $h\omega \geq \Delta E_g$ де ΔE_g — знаходиться там, де знаходиться заборонена зона. Напівпровідники мають сильне поглинання світла. Його називають власним або основним.

На відміну від окремих атомів і молекул, енергетичні стани в твердих тілах визначаються по всьому кристалу і описуються хвильовими функціями, такими як функція Блоха. Це накладає властивості таких систем на взаємодію з електромагнітним випромінюванням. Під оптичними переходами розуміють квантові переходи, що відбуваються під дією електромагнітного випромінювання в оптичному діапазоні. Розглянемо квантовий перехід із стану j в стан f , коли фотон поглинається $h\omega$, і визначимо можливі умови. Квантовий стрибок — це раптовий перехід квантової системи (атомів, молекул, твердих тіл) з одного стану в інший. При переході від найвищого енергетичного рівня E_j до нижчого E_f система віддає енергію $E_j - E_f$ і отримує її при зворотному переході. Квантові переходи можуть бути радіаційними і безвипромінювальними. При квантовому переході випромінювання система випромінює (перехід $E_j \rightarrow E_f$) або поглинає (перехід $E_f \rightarrow E_j$) квант електромагнітного випромінювання. Імовірність квантового переходу між енергетичними рівнями E_j та E_f із заданою характеристикою визначається правилом відбору. Правила відбору визначають, які квантові переходи дозволені (висока ймовірність переходу), а

які заборонені — суворі (нульова ймовірність переходу) чи наближені (низька ймовірність переходу).

Електрон переходить безпосередньо зі стану з енергією E_j в стан з енергією E_f за рахунок взаємодії з фотоном $\hbar\omega$. Відповідно до правила вибору хвильового вектора при прямому оптичному переході $j \rightarrow f$ має бути виконана умова:

$$\vec{k}_j + \vec{q}_{\text{фот}} = \vec{k}_f, \quad (1.9)$$

де $\vec{q}_{\text{фот}} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$, (\vec{n} — одиничний вектор у напрямку $\vec{q}_{\text{фот}}$). Це співвідношення є

законом збереження хвильового вектора або

квазіімпульсу (т. к. $p_i = \hbar k_i$).

Для реальних переходів необхідно також дотримуватися закону збереження енергії. У цьому випадку це призводить до наступного:

$$E_j + \hbar\omega = E_f, \quad (1.10)$$

Загалом, для прямих оптичних переходів у твердих тілах як з поглинанням, так і з випромінюванням фотонів необхідно дотримуватися двох законів збереження — енергії та хвильового вектора:

$$E_j \pm \hbar\omega = E_f, \quad (1.11)$$

$$(\vec{k}_j \pm \vec{q}_{\text{фот}} = \vec{k}_f). \quad (1.12)$$

Знак плюс відповідає поглинанню, а знак мінус — фотонному випромінюванню.

Значення хвильового вектора електрона $\pi/a \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$. Значення хвильового

вектора фотона $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$ у видимій та інфрачервоній областях спектра

становить 10^5 см^{-1} (при $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$). Тому $|\vec{k}_f|, |\vec{k}_j| \gg |\vec{q}_{\text{фот}}|$, отже, вираз (5)

набуває вигляду

$$\bar{k}_f = \bar{k}_j \quad (1.13)$$

Тому при взаємодії електрона з фотоном можна здійснювати лише переходи без зміни хвильового вектора, тобто між станами, розташованими в одній \bar{k} – точці простору (зона Бриллюена). На діаграмі $E(\bar{k})$ цей перехід представлений вертикальною лінією, яка називається прямим переходом або вертикальним переходом (рисунок 1.4).

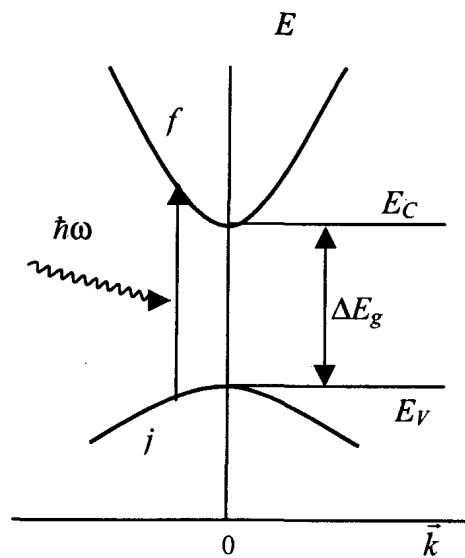


Рис. 1.4 Прямий оптичний перехід з j - валентна зона f - стан зони провідності з поглинанням фотона $\hbar\omega$

При цьому внаслідок поглинання фотонів у зоні провідності з'являються вільні електрони, а у валентній зоні – дірки. Наприклад, якщо стани f і j належать долинні (субрегіону) z -області або v -області, або до різних регіонів, екстремуми яких розташовані в різних точках зони Бриллюена, то прямий перехід між $j \rightarrow f$ цих станів неможливо. Однак переходи станів $f \rightarrow j$ дозволені, якщо переходи здійснюються через проміжні віртуальні стани. Оскільки взаємодія з фотоном сама по собі не змінює хвильовий вектор електрона, потрібен додатковий процес для досягнення переходу $f \leftrightarrow j$, що

$|\bar{k}_j - \bar{k}_f| > q_{\text{фот}}$ призводить до розсіювання хвильового вектора.

Отже, досягнення оптичних переходів j - f -станів зі значно різними значеннями хвильового вектора \vec{k}_j і \vec{k}_f вимагає додаткових процесів розсіювання, в яких беруть участь будь-які центри розсіювання або квазічастинки, взаємодія яких може змінювати хвильові вектори електронів (або дірок). Такими квазічастинками і центрами розсіювання можуть бути коливальні кванти решіток (фонони), вільні носії заряду (електрони і дірки), атоми домішки, межі розділу і т.д. Оптичні переходи між різними \vec{k} станами називаються непрямими. Оскільки в непрямих переходах має брати участь більше частинок (електронів, фотонів і фононів), ніж у прямих переходах (електронів і фотонів), ймовірність непрямих переходів і, отже, коефіцієнт поглинання повинні бути нижчими, ніж прямі переходи.

на рис 2 зображено оптичний перехід $j \rightarrow f$, що визначає процес поглинання фотона $\hbar\omega$ і розсіювання внаслідок взаємодії з фононом $\hbar\omega_q$. Під впливом електромагнітних збурень електрони проходять через валентну зону, поглинаючи фотони через прямі переходи у віртуальні стани в зоні провідності. Держава має бути правдивою, як, наприклад, вищий стан регіону. Час перебування електрона в цьому проміжному стані надзвичайно короткий. При переході у віртуальний стан закон збереження енергії не дотримується.

На другому етапі електрони переходять з віртуального стану зони провідності в кінцевий стан екстремального значення E_c , вивільняючи або поглинаючи фонони. Повний перехід $j \rightarrow f$ можливий при дотриманні закону збереження енергії та хвильового вектора, а для непрямого переходу він має вигляд:

$$\vec{k}_j \pm \vec{q}_{\text{фон}} = \vec{k}_f, \quad (1.14)$$

$$E_j + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q = E_f, \quad (1.15)$$

де символи \pm відповідають поглинанню та випромінюванню фононів.



Рис 1.5 Процес поглинання фотона через непрямі переходи проміжних віртуальних станів. Пунктирні лінії показують переходи для фононного поглинання, а суцільні стрілки показують переходи для фононного випромінювання

Тепер ми отримуємо два різних значення енергії для сингулярності $E_0 = \hbar\omega_0$, залежно від того, чи має процес поглинання чи фононне випромінювання. 1.6 Дотримуйтесь при поглинанні фотонів

$$\hbar\omega = E_c - E_v \pm \hbar\omega_q, \quad (1.16)$$

де негативний знак відповідає поглинанню фонона, а позитивний знак відповідає випромінюванню фонона. на рис. На рисунку праворуч показано оптичний перехід фотонного випромінювання $\hbar\omega$ внаслідок взаємодії з фононом $\hbar\Omega$. Такі переходи набагато рідше, ніж прямі переходи.

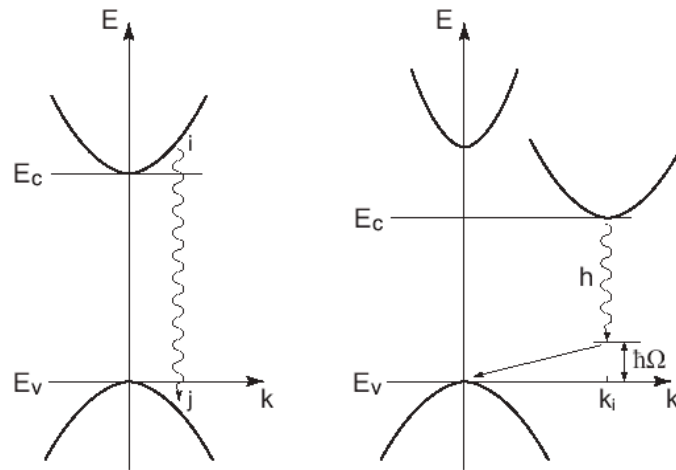


Рис. 1.6 Прямі (ліворуч) і непрямі (праві) міжзонні радіальні переходи

Для оптоелектронних приладів переважно використовувати напівпровідникові сполуки з прямозонними енергетичними структурами, спектральний діапазон яких лежить в області основного поглинання. Типовими напівпровідниками з прямозонною енергетичною структурою є GaAs, GaP, GaN та InGaAsP. Напівпровідники з непрямою енергетичною структурою включають германій Ge і кремній Si.

Областю самопоглинання є область навколо $h\omega \ll \Delta E_g$. Форма кромки в основному визначається структурними характеристиками енергетичної області матеріалу. У прямозонних напівпровідниках край самопоглинання визначається прямими оптичними переходами, а в непрямих — непрямими переходами. Розглянемо спочатку його край поглинання в прямокутних напівпровідниках. Коефіцієнт поглинання α_ω пропорційний ймовірності переходу W_{ff} і щільності початкового (зайнятого) і кінцевого (вільного) електронних станів, розділених енергією $h\omega$, дотримуючись правила відбору. Кількість таких пар станів на одиницю енергетичного інтервалу та одиницю об'єму кристала називається комбінованою густиною станів ($N(h\omega)$). Потім

$$\alpha_\omega \sim W_{ff} \cdot N(h\omega). \quad (14) \quad (1.17)$$

Припускаючи, що рівень f знаходиться в зоні C, а j - в зоні V, можна записати:

$$E_j = -\Delta E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p},$$

$$E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n},$$
(1.18)

$$E_f - E_j = \hbar\omega = \Delta E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_p} \right) = \Delta E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}. \quad (15)$$
(1.19)

Умова (10) дозволяє обчислити комбіновану щільність станів звичайними методами (наприклад, як С-область). Об'єм сферичного шару товщиною dk дорівнює $4\pi^2 k^2 dk$. Об'єм простору станів дорівнює $(2\pi^3)/V$, де V – об'єм кристала. Припускаючи $V = 1$ і враховуючи спінове виродження, отримуємо розгляд :

$$N(\hbar\omega)d(\hbar\omega) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} d(\hbar\omega). \quad (16)$$
(1.20)

Ймовірність переходу W_{ff} визначається квадратом елементів $|V_{ff}|^2$ матриці, а її тип залежності пов'язаний із симетрією хвильових функцій U_{kj} та U_{kf} . Симетрія U_{kj} і U_{kf} для більшості напівпровідникових матеріалів. робить V_{ff} слабо залежним від хвильового вектора. Цей перехід називається дозволеною симетрією. Тут ви можете ввести $V_{ff} = V_{CV}(k = 0) = const$. Тоді ϵ коефіцієнт поглинання, який безпосередньо дозволяє перехід

$$\alpha_\omega = A \cdot (\hbar\omega - \Delta E_g)^{1/2}. \quad (17)$$
(1.21)

Оцінка коефіцієнта A дає значення $\approx 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{1/2}$. При $\hbar\omega \geq \Delta E_g$ α швидко зростає з енергією фотона. Зрозуміло, що краєм самопоглинання при прямому переході в координатах $\alpha_\omega^2 = f(\hbar\omega)$ буде пряма, що перетинає вісь енергії в точці $\hbar\omega = \Delta E_g$. Лінія, що перетинає вісь енергії в точці $\hbar\omega = \Delta E_g$. Однак при дослідженні межі власного поглинання GaAs було виявлено, що експериментальні дані суттєво відрізняються від теоретичних як за

значеннями коефіцієнта поглинання, так і за формою спектру. Цю різницю можна пояснити виведенням, яке не враховує взаємодію між взаємодіями, що генеруються поглинанням електронів і дірок. Насправді, взаємодіючі електрони і дірки утворюють новий клас квазічастинок, які називаються екситонами, які можуть бути пов'язані з їхньою кінетичною енергією, пов'язаною з рухом центру мас і внутрішньою енергією внаслідок кулоновських взаємодій. Екситонну електронно-діркову систему можна було б вважати аналогічною атому водню. На відміну від атомів водню, екситони є збудженими нерівноважними частинками. Він може зникнути внаслідок теплового «збудження» (тобто теплової дисоціації) або внаслідок анігіляції випромінюваних фотонів.

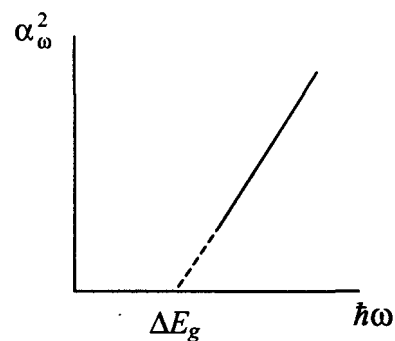


Рис. 1.7 Край власного поглинання під час прямих переходів

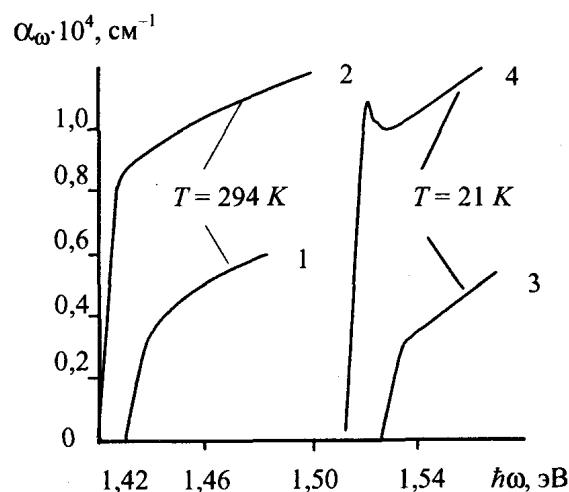


Рис. 1.8 Край самопоглинання арсеніду галію, виміряний при різних температурах: 1, 3 - розрахований за формулою; 2, 4 - експериментальна крива

З розв'язання рівняння Шредінгера для повної енергії екситонів виходить такий вираз:

$$E(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_C + E_n, \quad (18) \quad (1.22)$$

де вектор екситону \vec{K} -хвилі,

$$M = m_n + m_p, \quad (19)$$

$$E_n = -R_\infty \frac{(m_r/m_0)}{\epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{E_{ex}}{n^2} \quad (1.23)$$

де $n = 1, 2, \dots$, $R_\infty = 13,5$ эВ — постійна Рідберга, m_0 — маса вільного електрона. Отже, повна енергія екситона E складається з його кінетичної енергії $(\hbar^2 K^2) / 2M$ (визначається рухом центру мас) і внутрішньої енергії $(E_C + E_n)$.

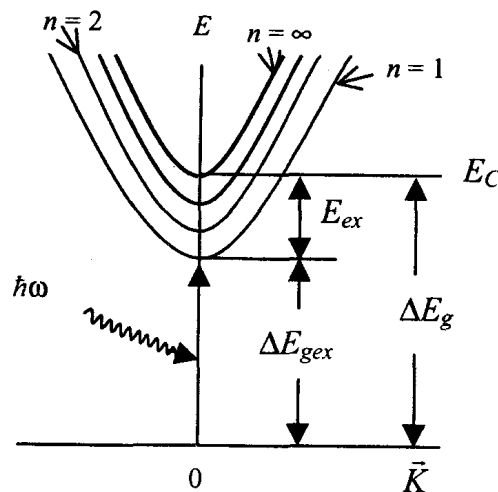


Рис. 1.9 Область енергії екситона

Енергетичний спектр екситонів містить серію дискретних параболічних областей під дном зони провідності, які зливаються в континуум при більших енергіях. Кожна кореляція $E(\vec{K})$ із заданим n утворює екситонну область. Точка 0 — енергія незбудженого кристала. Мінімальна енергія $\Delta E_{gex} = \Delta E_g - \Delta E_{ex}$, необхідна для генерування екситонів, називається *екситонною забороненою зоною*.

Екситонні ефекти та екситонні стани неможливо зобразити на звичайних енергетичних діаграмах, оскільки ці цифри справедливі в одноелектронному

наближенні і екситони складаються щонайменше з двох частинок. На рисунку, зокрема, вздовж осі абсцис відкладено хвильові вектори екситонів, а не електронів.

Під час поглинання фотонів $\hbar\omega$ за законами збереження енергії та квазіімпульсу можливі прямі оптичні переходи в екситонні стани:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_C + E_n, \\ \hbar k_{\text{фот}} &= \hbar K.\end{aligned}\tag{1.24}$$

Оскільки $\hbar k_{\text{фот}} \approx 0$ і початковий стан відповідає точці $K = 0$, то прямі оптичні переходи можливі лише тоді, коли утворюються екситони з $K = 0$. Тому, враховуючи екситонний ефект, власний спектр поглинання кристала повинен складатися з ряду ліній.

$$\hbar\omega = \Delta E_g - \frac{E_{ex}}{n^2},\tag{20}$$

(1.25)

Континуум при $\hbar\omega > \Delta E_g$. Кожна лінія екситону є спільною, тому в практичних умовах у спектрі поглинання зазвичай з'являється лінія з $n = 1$, а лінії з $n > 1$ перекриваються, утворюючи безперервну лінію.

Коефіцієнт поглинання α розраховується за даними вимірювання прозорості (пропускання) зразка. Коефіцієнт пропускання T – це відношення інтенсивності I_T -світла, що проходить через зразок, до інтенсивності падаючого світла I_0 . Якщо товщина d зразка набагато більше довжини хвилі λ , то співвідношення між коефіцієнтом пропускання T , коефіцієнтом відбиття R і α буде таким:

$$T = \frac{(1-R)^2 \left[1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2 \right]}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)},\tag{28}$$

(1.26)

де n - показник заломлення матеріалу. У області, де прозорість змінюється від $(1 - R) / (1 + R) d$, коефіцієнт пропускання становить близько 10%, найпростіша формула:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (29) \quad (1.27)$$

Коли $T < 10\%$, ця формула набуває вигляду:

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d), \quad (30)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R)^2}{T}. \quad (31) \quad (1.28)$$

Видно, що для обчислення α , крім коефіцієнта пропускання, необхідно виміряти коефіцієнт відбиття R . Цього можна уникнути, вимірюючи коефіцієнт пропускання T двох однакових зразків із дещо різною товщиною d_1 і d_2 . за цих обставин:

$$\alpha = \frac{1}{d_1 - d_2} \cdot \frac{\lg T_1 - \lg T_2}{\lg e}. \quad (32) \quad (1.29)$$

Зауважимо, що значення $D = -\lg T$ називають оптичною густиною зразка.

У найпростішому випадку можна просто знехтувати зміною коефіцієнта відбиття у вузькій спектральній області біля краю смуги поглинання.

Для визначення типу оптичного переходу та значення ΔE_g необхідно побудувати кореляцію $\alpha^{1/2} = f(\omega)$ и $\alpha^2 = f(\omega)$ та суму. Напрямок однієї з цих кореляцій буде вказувати на тип оптичного переходу, екстраполяція лінії до $\alpha = 0$ дасть значення ΔE_g .

1.4. Гетероструктури з використанням плівок CuMnO_2

У роботі для виготовлення гетеропереходу реагенти синтезу використовували без будь-якої обробки, а саме: титанова фольга (99,99% чистоти), розчин плавикової кислоти (HF) (0,5 М), α -терпінол етилцелюлоза, ацетон і етиловий спирт. Порошок $CuMnO_2$ синтезовано методом ультразвукового співосадження з використанням попередників нітратів $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ та $[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ у розчині NaOH, час синтезу близько 40 хв, амплітуда ультразвуку 80% .

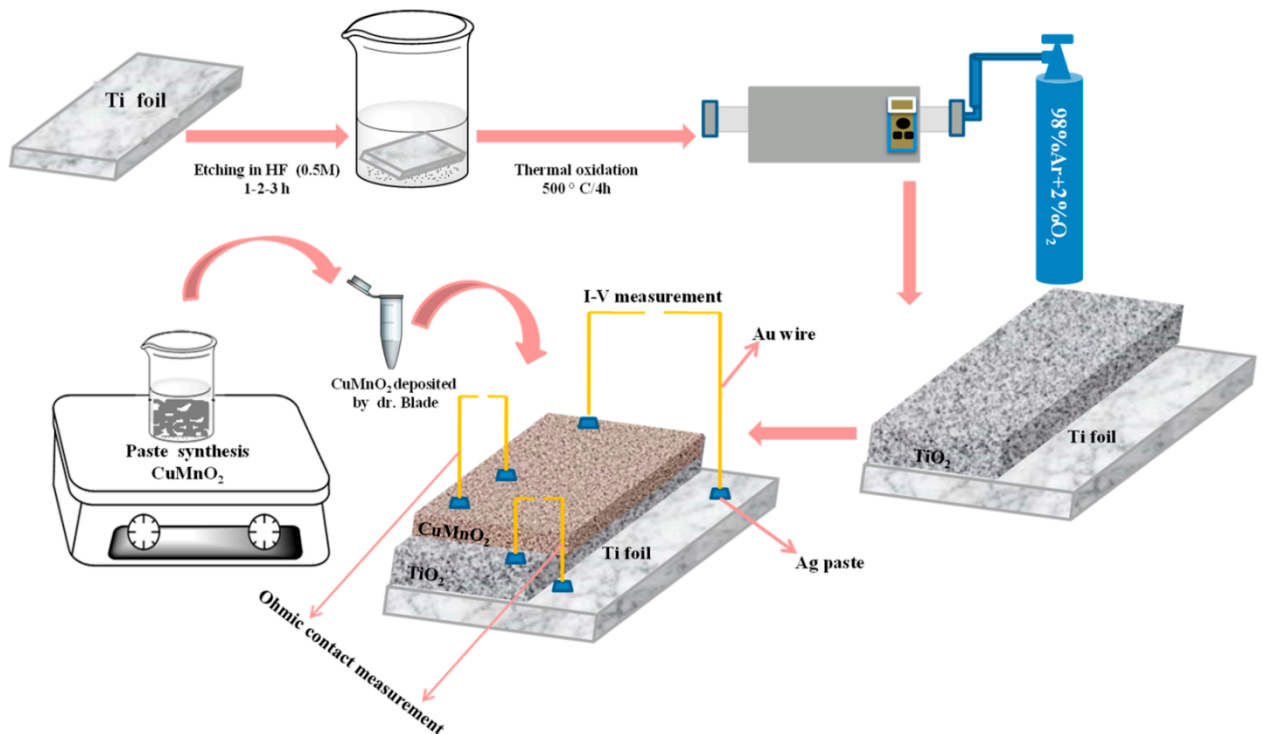
Гетероструктура датчика $Ti - TiO_2 - CuMnO_2$ була досягнута у два етапи. Перший крок полягав у отриманні шарів TiO_2 , які були вирощені на фользі Ti (ефективною площею 1 см²) шляхом термічного окислення ($Ti - TiO_2$), як показано нижче: до хімічного обробки, Ti фольгу знежирювали в ультразвуковій ванні в ацетоні та етиловому спирті рішення; Ti фольгу потім травили в HF розчині (0,5 М) протягом різних періодів час (1 год, 2 год, 3 год) при кімнатній температурі. Після хімічного процесу титанову фольгу промивали дистильованою водою, потім сушили на повітрі. Для утворення кристалічного TiO_2 , процес термічного окислення проводили в трубчастій печі в керованому атмосфера, що складається із змішаного газового потоку Ar і O_2 при температурі 500 °C для 4 год. Другий крок полягав у нанесенні плівки $CuMnO_2$ на поверхню Шари $Ti - TiO_2$ за допомогою методу. Таким чином, для осадження $CuMnO_2$ плівки, гомогенну пасту готували, як описано раніше в нашій роботі .

Потім гетероструктури $Ti - TiO_2 - CuMnO_2$ сушили на повітрі протягом 30 хв і прожарювали при 250 °C протягом 1 год. До і після осадження плівки були очищені УФ-променем за допомогою

ультрафіолетового очищувача озону а потім поміщають у герметичний посуд. Щоб полегшити збір даних, золото дроти прикріплювали до плівок Ti та $p-CuMnO_2$ за допомогою Ag пасти.

У таблиці 1.2 представлено зразки кодів та умови синтезу.

Зразок	коди	Офортунання	Окислення	Тип датчика	коди	Термічна обробка
	S1	1		$Ti - TiO_2 - C_1$	S1a	
$Ti - TiO_2$	S2	0.5	2	500/4	S2a	250/1
	S3	3			S3a	



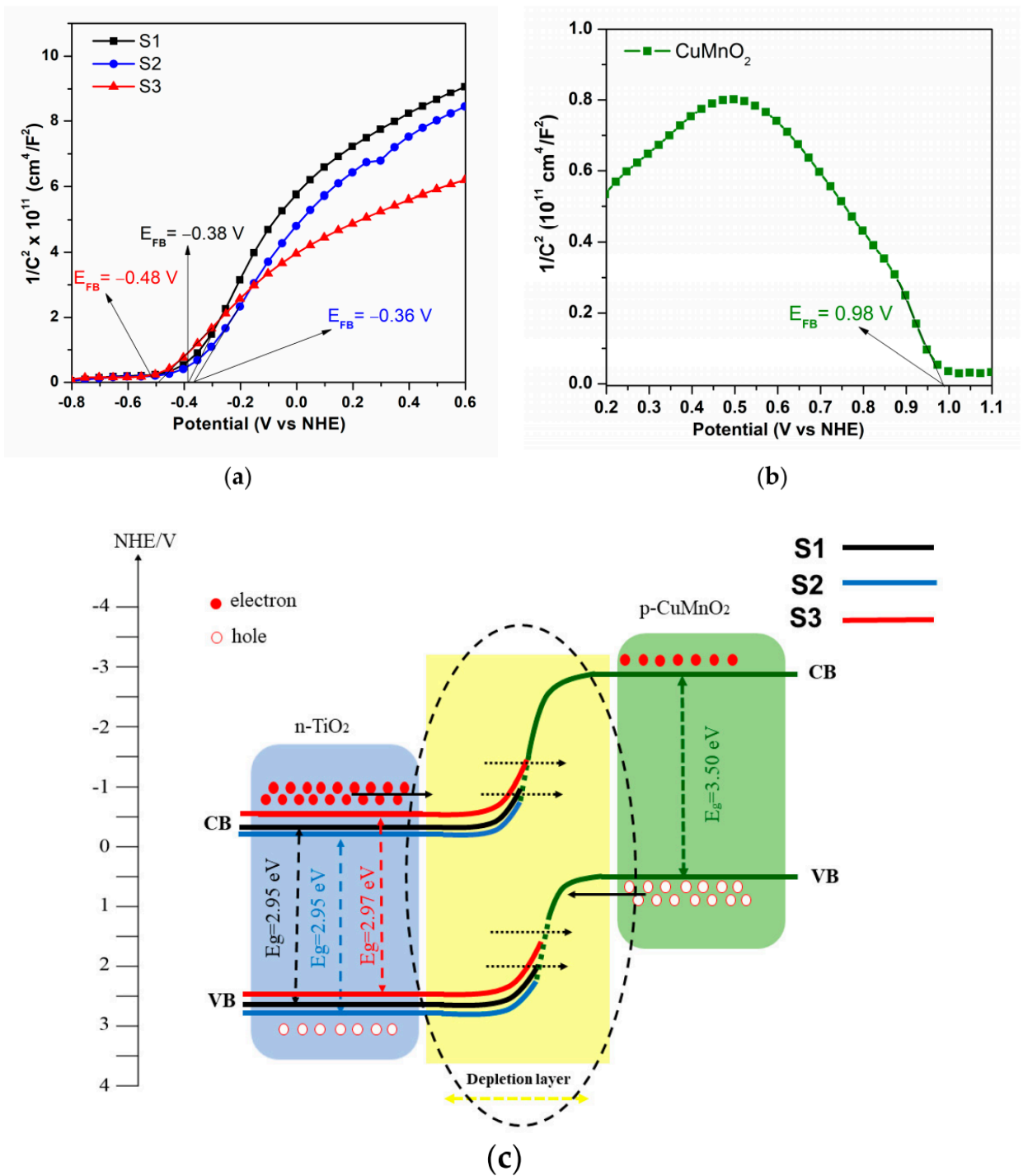
Мал. 1.10 Процес виготовлення датчиків

Аналіз, представлений на рисунку, показує рівні електронної енергії шарів $Ti-TiO_2$ (підтримка Ti) та плівки $CuMnO_2$ (підтримка FTO), яка була досліджена шляхом вимірювання електрохімічного імпедансу; тип провідності і концентрація носіїв були розраховані за рівнянням. На малюнку показано позитивний нахил для шарів $Ti-TiO_2$, що свідчить про поведінку

напівпровідника n-типу з V_{FB} значення визначаються як -0,38 В проти NHE (S1), -0,36 В проти NHE (S2) і -0,48 В проти NHE (S3), з $E(NHE) = E(Ag/AgCl) + 0,197$ (одиниця у V). Крім того, щільності носіїв були розраховані для S1 ($1,45 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), S2 ($1,81 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) і S3 ($2,59 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Для CuMnO_2 графік, показаний на малюнку, демонструє р-тип характеристика з V_{FB} приблизно 0,98 В проти NHE та розрахунковою щільністю носіїв приблизно $1,74 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На малюнку показана ілюстрована схема відповідної провідності і країв валентної зони на основі енергій забороненої зони, які були розраховані з UV-Vis спектри і розраховані значення V_{FB} . Аналіз представлений на рисунку, показує рівень електронної енергії Іs шарів Ti-TiO₂ (підтримка Ti) та плівки CuMnO_2 (підтримка FTO), досліджена за допомогою вимірювань електрохімічного комплексного опору; На малюнку показано позицію повільний нахил для шарів Ti-TiO₂, що свідчить про поведінку напівпровідника n-типу, з значення V_{FB} визначаються як -0,38 В проти NHE (S1), -0,36 В проти NHE (S2) і -0,48 В проти NHE (S3), з $E(NHE) = E(Ag/AgCl) + 0,197$ (одиниця у V). Крім того, щільності носіїв були розраховані для S1 ($1,45 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), S2 ($1,81 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) і S3 ($2,59 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Для CuMnO_2 , графік проілюстрований на малюнку, демонструє характер р-типу характеристика з V_{FB} . Приблизно 0,98 та розрахунковою щільністю носіїв близько $1,74 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На малюнку показана ілюстрована схема відповідної провідності і країв валентної зони на основі енергій забороненої зони, які були розраховані з UV-Vis і розраховані значення V_{FB} .

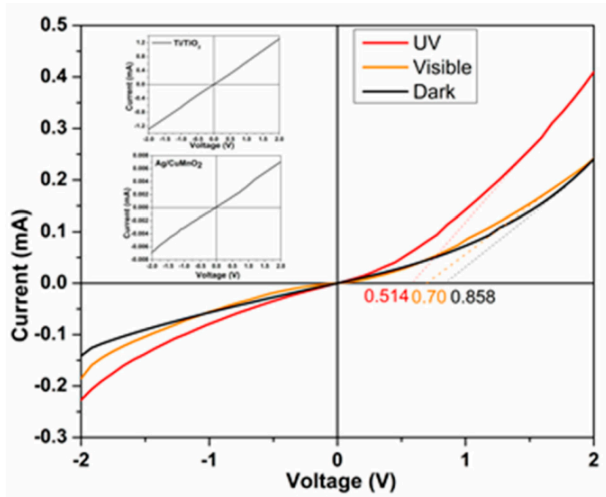
Вольт-амперні властивості синтезованого оксидного «п-р» гетеропереходу, який досліджувався при кімнатній температурі в темряві та в

ультрафіолетовому світлі, представлено на рисунку . Виділено гетероперехід $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$ з випрямляючою поведінкою у всіх трьох випадках, які досліджувалися в експериментальній програмі, як у темряві, так і в ультрафіолетовому світлі.

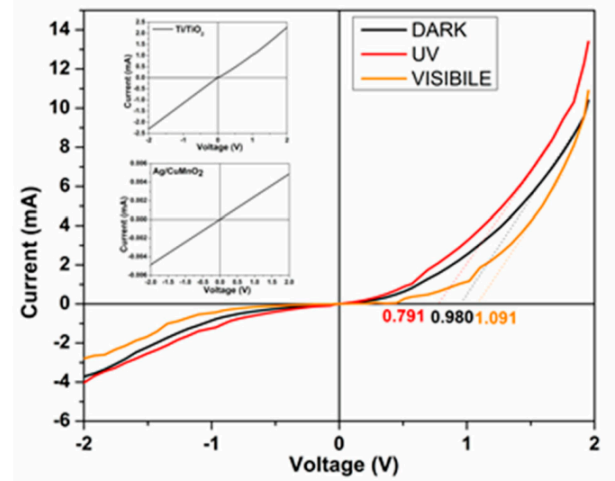


Мал. 1.11 Аналіз Мотта-Шоттки (а) шарів Ti-TiO_2 , та (б) плівки CuMnO_2 ; (с) діаграма відповідної провідності ікраю валентної зони

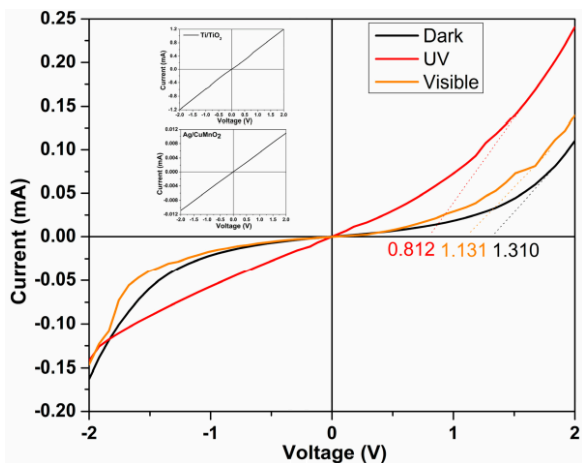
Крім того, всі випадки (вимірювання I-V, проведені в інтервалі -2 і вольт-амперні властивості синтезованого оксидного «n-p» гетеропереходу, який було досліджено при кімнатній температурі в темряві та ультрафіолетовому світлі, представлено на малюнку .



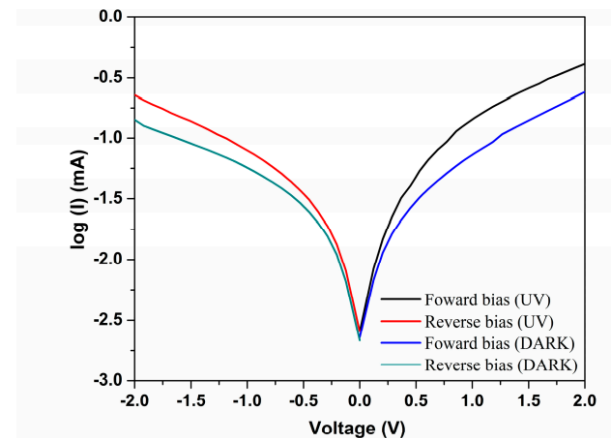
(a)



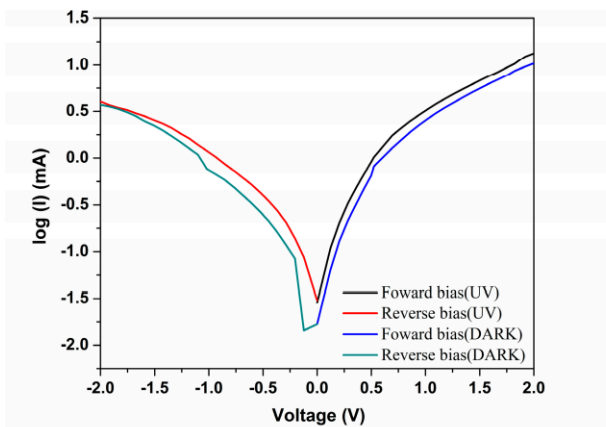
(b)



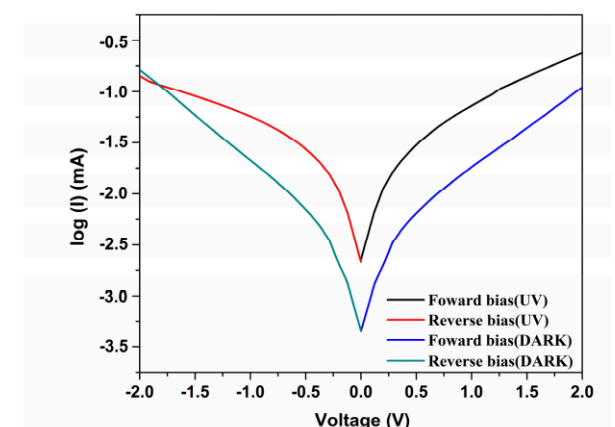
(c)



(d)



(e)



(f)

Рис. 1.12 Вольт-амперні характеристики гетеропереходу n-Ti_{0.2}O₂/p-CuMn_{0.2}O₂ для (a) S1a; (b) S2a і (c) S3a в темряві, опромінення ультрафіолетовим і видимим світлом (вставка: вимірювання омичних контактів)

У всіх три випадки, які були досліджені в експериментальній програмі, як в темряві, так і в УФ світлі. Крім того, всі випадки (вимірювання I-V, проведені в інтервалі -2 і +2 В) показав підвищений струм і знижену напругу виключно в УФ світлі, порівняно з тими, що знаходяться в темному стані. Це може бути пов'язано зі збільшенням носія заряду концентрація через УФ-збудження

Дані прямого і зворотного зміщення для (d) S1a; (e) S2a і (f) S3a, в темряві та в умовах УФ-освітлення.

На рисунку представлені вимірювання вольтамперного зв'язку під час різного часу занурення в темряву стан, ультрафіолетове та видиме освітлення. Темний стан і УФ-світло показали знижене включення напруги від 0,858 В до 0,513 В (для S1a), від 0,980 В до 0,791 В (для S2a) та від 1,310 В до 0,812 В (для S3a). Крім того, збільшення струму в прямому зміщенні між темне та УФ-освітлення, від 0,24 мА до 0,41 мА на S1a, від 10 мА до 13 мА на S2a, і від 0,11 мА до 0,24 мА для S3a. Це можна віднести до звужених інтерфейс гетеропереходу, який генерується УФ-збудженням. Крім того, це видно, що напруги включення збільшуються зі збільшенням часу корозії, тобто ймовірно, результат збільшення площі поверхні. Вища питома поверхня Гетероперехід n-Ti_{0.2}O₂/p-CuMn_{0.2}O₂ може посилити процеси уловлювання світла та збільшити концентрацію носіїв заряду в області виснаження, а також час життя носіїв. Деякі вище значення темного струму у випадку датчика S2a, можливо, пов'язати з інжекцією вільних електронів від зворотного зміщення. Тому що коефіцієнт ідеальності «n» більший ніж 2, наш перехід не блокує повний струм на зворотному зміщенні, тим самим генеруючи вільні електрони та провідний струм на прямому зміщенні. I-V

характеристики у видимому спектрі показують зміну напруги включення як 0,7 В (S1a), 1,09 В (S2a), і 1,131 В (S3a). Невелике збільшення струму при видимому освітленні порівняно зі струмом у темному стані, що обумовлено утвореним фотозбудженням, також можна спостерігати. На вставці малюнка показано, що ВАХ для інтерфейсу $\text{TiTi}^{O_2 O_2}$ та $\text{CuMn}^{O_2 O_2}$ мають лінійну поведінку, що вказує на омічну природу контакту. На малюнку показано напівлогарифмічні прямі та зворотні зміщення для УФ-датчика S1a, S2a і S3a. Електричні параметри гетеропереходу $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMn}^{O_2 O_2}$ як у темряві, так і в умовах ультрафіолетового освітлення показано в таблиці, де V_T – це напруга включення, I_F - струм при прямому зміщенні, I_R - струм при зворотному зміщенні, n – коефіцієнт ідеальності, I_0 – зворотний струм насичення.

Таблиця 1.3. Електричні параметри гетеропереходу $n\text{-Ti}^{O_2 O_2}/p\text{-CuMn}^{O_2 O_2}$.

Зразок	Тип	V_T (V)	I_F (A)	I_R (A)	n	I_0 (A)
S1a	Dark	0.858	0.24×10^{-3} 10^{-3}	0.14×10^{-3} 10^{-3}	3.95	1.66×10^{-9} 10^{-9}
	UV	0.513	0.41×10^{-3} 10^{-3}	0.22×10^{-3} 10^{-3}	-	1.82×10^{-9} 10^{-9}
S2a	Dark	0.980	10×10^{-3} 10^{-3}	3×10^{-3} 10^{-3}	3.40	0.013×10^{-9} 10^{-9}
	UV	0.791	13×10^{-3} 10^{-3}	4×10^{-3} 10^{-3}	-	0.025×10^{-9} 10^{-9}
S3a	Dark	1.310	0.11×10^{-3} 10^{-3}	0.16×10^{-3} 10^{-3}	6.48	0.55×10^{-9} 10^{-9}

UV	0.812	0.24×10^{-3}	0.14×10^{-3}	-	3.93×10^{-9}
		10^{-3}	10^{-3}		10^{-9}

Низькі значення напруги включення гетеропереходу показують, що перехід має відносно низьке енергоспоживання. Для того щоб оцінити коефіцієнт ідеальності n-p перехід у темряві, термоемісійне співвідношення струм-напруга (ідеальний діод Було використано у рівнянні

$$I = I_0 [\exp (V/nkT) - 1] \quad (1.30)$$

де I_0 (зворотний струм насичення), V (прикладена напруга), n (коефіцієнт ідеальності), k (коефіцієнт Больцмана постійна) і T (робоча температура). Коефіцієнт ідеальності (n) розраховується в темряві за побудова графіка $\log(I)$ - V , яка є нахилом прямолінійної області прямого зміщення, що є дорівнює q/nkT (електронний заряд $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, робоча температура $T = 298 \text{ K}$). Зворотний струм насичення (I_0) виявляється з перетину прямолінійної області пряме зміщення логарифмічного струму проти напруги, що дає нам $\log(I_0)$. Ці параметри представлені в таблиці 3. Формула для класичного p-n-переходу дає коефіцієнт ідеальності значення від 1 до 2. Однак теоретична модель не може пояснити ідеальність факторів більше 2, які були знайдені в нашому випадку. У таблиці наведено отриману ідеальність фактор, що залежить від часу корозії. Невелика різниця щодо фактора ідеальності між типами датчиків S1a і S2a, 3,95 проти 3,40, і значне збільшення було виявлено значення для датчика типу S3a до коефіцієнта ідеальності 6,48. Це означає, що високе збільшення часу корозії може відсунути з'єднання від ідеального. Високі значення n свідчать про те, що транспортний механізм гетеропереходу n-Ti⁰²O₂/p-CuMn⁰²O₂ не визначається термоемісійним випромінюванням з теорії, але що воно є результатом кількох факторів: (i) тунелювання за допомогою дефектів; прискорена рекомбінація електронів і дірок в області

виснаження; існування поверхні високої щільності стани, або комбінації цих механізмів .

На малюнку показані фотодетекторні властивості під впливом ультрафіолетового та видимого світла гетероперехідний пристрій зі зміщенням 2 В. Перемикання фотоструму з «ВКЛ» у стан «ВИМКНЕНО» можна було б досягти шляхом перемикання УФ-підсвічування.

Продуктивність датчиків під впливом ультрафіолету ($0,1 \text{ мВт/см}^2$). Час відгуку датчика гетеропереходу на УФ-освітлення залежить від часу корозії, і він становив приблизно 6,29 с (S1a), 1,56 с (S2a) і 0,58 с (S3a), але тільки S1a потрібен час відновлення близько 4,89 с. Це поліпшення реакції і відновлення швидкості, що залежать від параметрів виробничого процесу в результаті збільшення на площі поверхні, що сприяє затримці світла.

Вимірювання фотоструму в темряві становило близько 0,057 мА (S1a), 2,52 мА і 0,095 мА (S3a), а при УФ-освітленні протягом 20 с струм зростає до 0,2 S1a), 12,58 мА (S2a) і 0,22 мА (S3a).

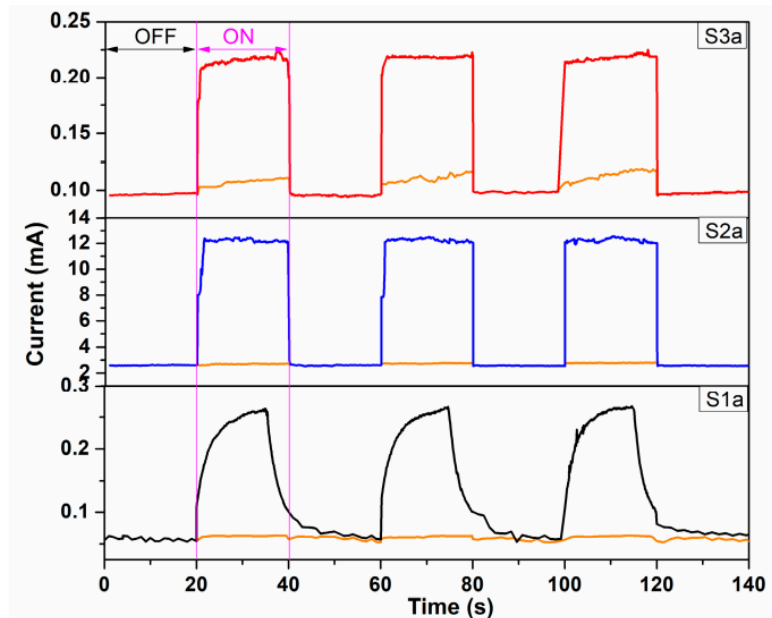


Рис. 1.13 Залежні від часу фотодетекторні властивості датчиків при опроміненні світла (ВКЛ/ВИМК = 20 с).

Розраховано чутливість датчика відношення між фотострумом і темрявою (I_{UV}/I_{DARK}), яке становило приблизно 4,89 для S1a, 4,2а, 2,31 для S3a. Значення чутливості були розраховані за допомогою рівняння :

$$R = (I_{UV} - I_{DARK}) / P_{opt} \cdot S \quad (1.31)$$

фотострум при УФ-освітленні тивна площа (1 см²), а P_{opt} – оптична сила джерела УФ. З цього рівняння, знаючи, що потужність світла становить 0,1 мВт/см², значення чутливості підготовлених датчиків гетеропереходу n-TiO₂/p-CuMnO₂ становлять 2,05 А Вт⁻¹ см² (S1a), 100,6 А Вт⁻¹ см² (S2a) і 1,25 А Вт⁻¹ см² (S3a).

Коефіцієнт відторгнення між УФ і видимим світлом розраховували шляхом поділу максимальна чутливість в УФ-діапазоні до чутливості у видимому світлі. Тому коефіцієнт відхилення ультрафіолетового випромінювання R_{UV}/R_{vis} фотодетектора з гетеропереходом становив приблизно 41 (S1a), 91,45 (S2a) і 41,66 (S3a), що вказує на те, що гетероперехід n-TiO₂/p-CuMnO₂ може працювати як сонячний сліпий УФ-датчик. Чутливість у видимому світлі була розрахована на основі де I_{UV} – фотострум при УФ-освітленні, I_{DARK} – струм у темряві, S – струм ефективна площа (1 см²), а P_{opt} – оптична сила джерела УФ. З цього рівняння, знаючи, що потужність світла становить 0,1 мВт/см², значення чутливості підготовленого Датчики гетеропереходу n-TiO₂/p-CuMnO₂ мають потужність 2,05 А Вт⁻¹ см² (S1a), 100,6 А Вт⁻¹ см² (S2a) і 1,25 А Вт⁻¹ см² (S3a). Коефіцієнт відторгнення між УФ і видимим світлом розраховували шляхом поділу максимальна чутливість в УФ-діапазоні до чутливості у видимому світлі. Тому коефіцієнт відхилення ультрафіолетового випромінювання R_{UV}/R_{vis} фотодетектора гетеропереходу становив приблизно 41 (S1a), 91,45 (S2a) і 41,66 (S3a), що вказує на те, що гетероперехід n-TiO₂/p-CuMnO₂ може працювати

належним чином як сонячний сліпий УФ-датчик. Розраховано чутливість у видимому світлі на основі рівняння шляхом заміни I_{uv} на I_{vis} (фотострум у видимому світлі), через те, що потужність видимого світла становить $0,2 \text{ мВт/см}^2$, і отримані значення були приблизно $0,05 \text{ А Вт}^{-1} \text{ см}^2$ (S1a), $1,1 \text{ А Вт}^{-1} \text{ см}^2$ (S2a) і $0,03 \text{ А Вт}^{-1} \text{ см}^2$ (S3a). Збільшення в швидкість реакції та відновлення для S2a і S3a, ймовірно, обумовлена парною електрон-дірка в центрі рекомбінації. Таким чином, збільшення швидкості насичення під час УФ освітленості визначається зниження стійкості до вільно протікаючого ультрафіолетового випромінювання електронів у каналі. Крім того, збільшення щільності носіїв для S2 і S3, які були виділені в аналізі Мотта-Шотткі, що призвело до збільшення швидкості рекомбінації для переходу, додатково пояснює збільшення відповіді і швидкість відновлення. З порівняння фізичних параметрів з'єднань видно, що існує тісна кореляція між фактором ідеальності (n) і чутливістю УФ фотодетектор. Крім того, майже пропорційно зменшується чутливість S3a до різниці в коефіцієнті ідеальності S2a.

Це означає, що наближення до ідеального стику може призвести до поліпшення чутливості. Найкраща продуктивність датчика S2a (чутливість, реакція та швидкість відновлення) порівняно з S1a та S3a, була демонструється кількома параметрами: розміром кристалітів, пористістю, товщиною шару, шириною забороненої зони значення енергії та плоскостонний потенціал. Товщина шару є параметром, який має прямий вплив на оптичну ширину забороненої зони. З оптичних вимірювань UV-Vis було помічено, що оптична енергія забороненої зони гетероструктур Ti-TiO_2 O_2 -CuMn O_2 O_2 зменшується пропорційно товщині шару. Збільшення в товщина шарів TiO_2 O_2 визначає додавання нових енергетичних рівнів, тим самим створюючи нові «перехресні містки» від електронів, які передаються між валентною зоною і зони провідності, що збільшує час життя електрона і зменшує рекомбінацію швидкість електронів. Крім того, шорсткість може

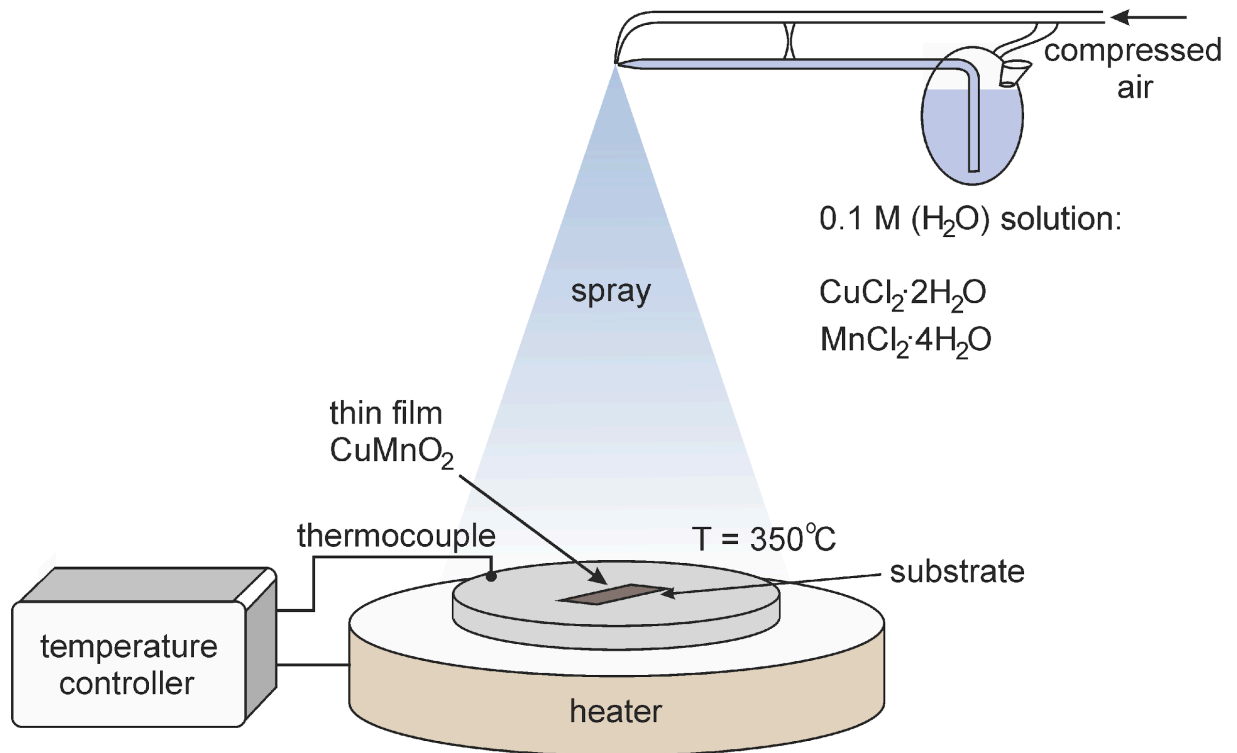
покращити реакцію та відновлення швидкостей через збільшення поверхні контакту між TiO_2 та $CuMnO_2$, що веде до генерації більшої кількості пар електронних дірок. Крім того, підвищена чутливість і чутливість датчика S2a може бути обумовлена як збільшенням питомої площі і баланс, який був досягнутий між розміром кристалітів і носія заряду концентрація в інтерфейсі гетеропереходу

Розділ 2. Експериментальні результати та їх обговорення

2.1. Технологія виготовлення тонких плівок $CuMnO_2$ і методика дослідження їх фізичних властивостей

Тонкі плівки $CuMnO_2$ *p*-типу електропровідності із товщиною ~ 0.3 μm виготовлялися методом спреї-піролізу 0.1 М водних розчинів солей двохлористих міді $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ і марганцю $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. При розчиненні солей металів використовувалася бідистильована вода. Окремо приготовлені

розчини солей міді і марганцю перед нанесенням змішувалися у пропорції 1:1 за об'ємом із використанням магнітної мішалки протягом 30 min при кімнатній температурі. Температура піролізу при отриманні зразків тонких плівок CuMnO_2 на підкладках натрій-кальцієвого скла і сіталу становила $T_s = 350^\circ\text{C}$. В якості газу носія використовувалося стиснуте повітря.

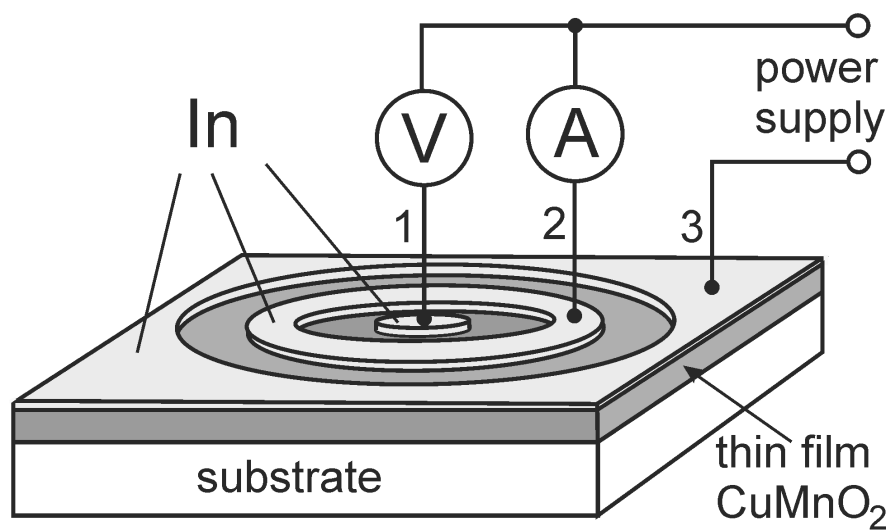


Мал. 2.1. Метод спреї-піролізу тонких плівок CuMnO_2

Підкладки перед нанесенням плівок CuMnO_2 знежирювалися у аміачно-перекисному розчині $\text{H}_2\text{O}_2:(\text{NH}_2)\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$, оброблялися 5%-м розчином двохромокислого калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сірчаній кислоті і промивалися у бідистильованій воді. Для дослідження спектру оптичного пропускання використовувалися зразки плівок CuMnO_2 , які виготовлені на склі розміром $18 \times 18 \text{ mm}^2$. Процес спреї піролізу дозволяв одночасно здійснювати нанесення плівок на різні підкладки. Для одержання сходинок плівки, які використовувалися при визначенні товщини, використовувалися спеціально виготовлені маски. Товщина плівок CuMnO_2 вимірювалася мікроінтерферометром Лінника МІІ-4.

Питомий електроопір плівок CuMnO_2 безпосередньо після процесу виготовлення контролювався чотиризондовим методом. Для детального дослідження електричних властивостей контактні ділянки на плівках виготовлялися нанесенням металу індію.

Омічність контактів досліджувалася модифікованим тризондовим методом з площею кільцеподібного контакту $S = 1 \text{ cm}^2$. Питомий опір сформованих індієвих контактів був меншим $10 \text{ Ом}\cdot\text{cm}^2$, що дозволяло не враховувати опір контактів при аналізі питомого опору плівок.



Мал.2.2. Модифікований тризондовий метод для дослідження

I - V -характеристики контакту In/CuMnO_2

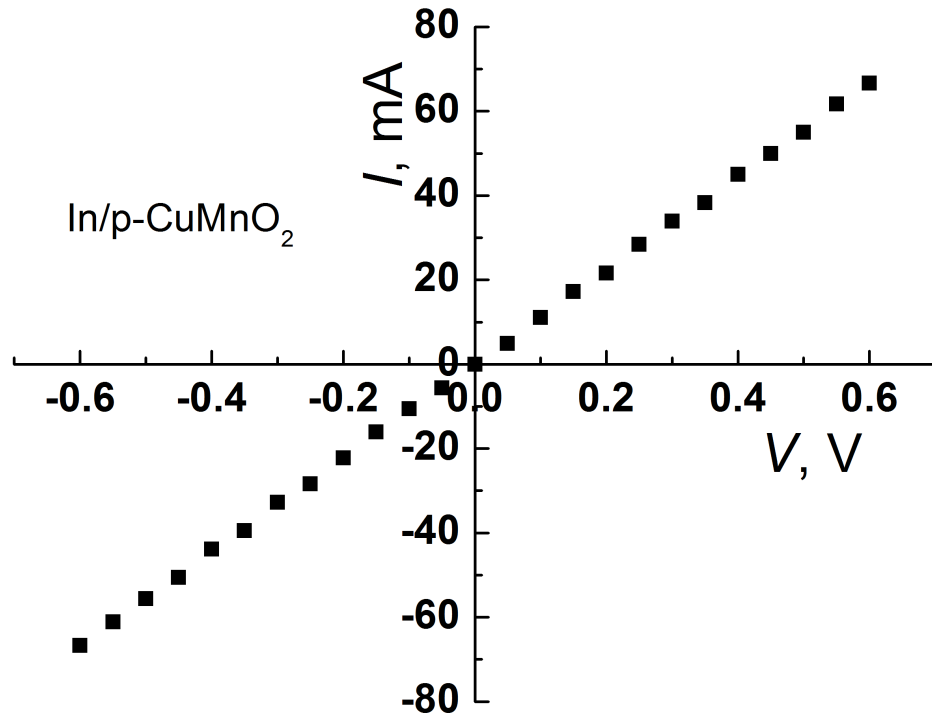
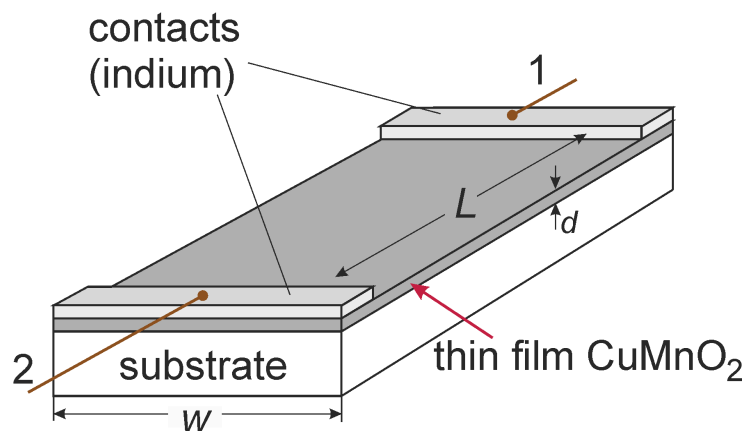


Рис.2.3. I - V -характеристика контакту In/CuMnO₂

Вимірювання температурної залежності опору плівок здійснювалося на сформованих із заданими геометричними розмірами зразках плівок, які виготовлені на підкладках ситалу. Загальний опір R зразка плівки CuMnO₂ вимірювався омметром ЩЗ00, який під'єднувався до виводів 1 і 2. Розрахунок питомого опору проводився за співвідношенням:

$$\rho = (R \cdot w \cdot d) / L. \quad (2.1)$$



Мал.2.4. Форма зразків плівок CuMnO₂ на діелектричних підкладках для вимірювання питомого електроопору

Тип електропровідності визначався за полярністю термоерс. Коефіцієнт пропускання у видимій області спектру випромінювання досліджувався на спектральній установці СФ-2000, у інфрачервоній області спектру – на установці Nicolette.

2.2. Оптичні властивості тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу

На малюнку представлений спектр коефіцієнта пропускання тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених при температурі піролізу $T_s = 350^\circ\text{C}$. Отримані плівки при товщині $d = 0.3$ мкм у області довжин хвиль $\lambda > 900$ нм володіли коефіцієнтом пропускання $T \approx 22 \div 24$ %. Коефіцієнт пропускання достатньо різко зменшувався біля краю власного поглинання випромінювання при $\lambda \approx 700$ нм і при $\lambda \approx 600$ нм дорівнював нулю.

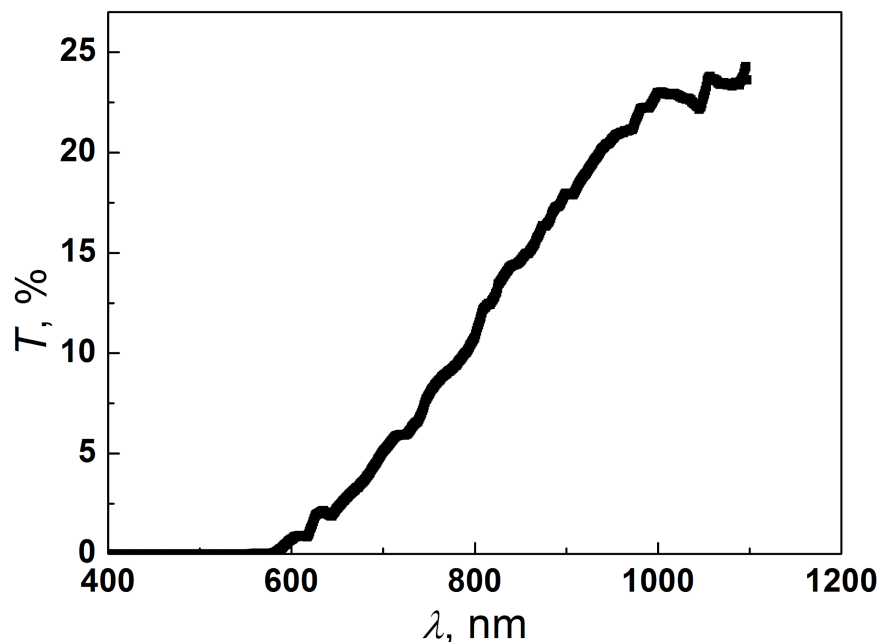


Рис.2.5. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання плівок CuMnO_2

Коефіцієнт оптичного пропускання T досліджуваних плівок CuMnO_2 при відомій товщині d і показнику заломлення світла n при відсутніх явищах інтерференції описується виразом:

$$T = \frac{(1-R)^2 [1 + (\frac{\lambda\alpha}{4\pi n})^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad T = \frac{(1-R)^2 [1 + (\lambda\alpha / 4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (2.2)$$

Якщо виконується умова для показника заломлення світла n і коефіцієнта екстинції $n^2 \gg k^2$, то $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$ і формула (2.2) для коефіцієнта оптичного пропускання T отримує вигляд:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.3)$$

Коефіцієнт відбивання світла R у досліджуваній області спектру для плівок, які виготовляються методом спреї піролізу $R \approx 20\%$. Коефіцієнт оптичного поглинання світла α для плівок CuMnO_2 розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (2.4)$$

Дані досліджень коефіцієнта поглинання аналізувалися за виразом для α напівпровідників:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.5)$$

де α_0 – константа, n – визначається типом оптичного переходу електрона із валентної зони в зону провідності. Для прямих оптичних переходів $n = 1/2$.

На рис.2.6 показана спектральна залежність коефіцієнта поглинання у координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу. Згідно виразу екстраполяцією прямолінійної ділянки до

$(\alpha h\nu)^2 = 0$ визначається оптична ширина забороненої зони $E_g = 1.65$ eV. Отримані значення добре корелює з літературними даними.

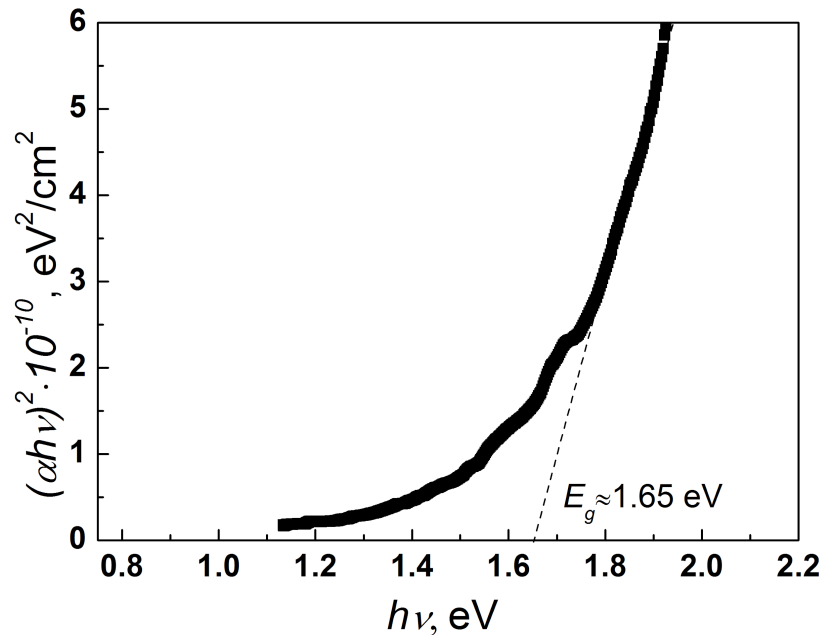


Рис 2.6. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

плівок CuMnO_2

2.3. Електричні властивості тонких плівок CuMnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу

Питомий опір ρ плівок CuMnO_2 при кімнатній температурі $T = 14$ °C, вимірний як безпосередньо після процесу спреї-піролізу, так і після термічної дії у процесі дослідження температурної залежності, зберігав своє значення на рівні $\rho \approx 1.8$ кОм·см, що свідчить про достатньо високу температурну стабільність електричних властивостей вирощених плівок. Температурна залежність питомого електроопору ρ в діапазоні 14 °C $< T < 122$ °C плівок CuMnO_2 показана на малюнку. Результати вимірювання питомого опору при нагріванні зразків та їх охолодженні співпадали. Динаміка зміни питомого опору з температурою і його величина при кожному значенні температури зберігалися стабільними впродовж трьох циклів

нагрівання-охолодження. При збільшенні температури від 14 °С до до 122 °С питомий опір плівок CuMnO_2 змінюється від $\rho \approx 1,8$ $\text{кОм}\cdot\text{см}$ до $\rho \approx 89,6$ $\text{Ом}\cdot\text{см}$.

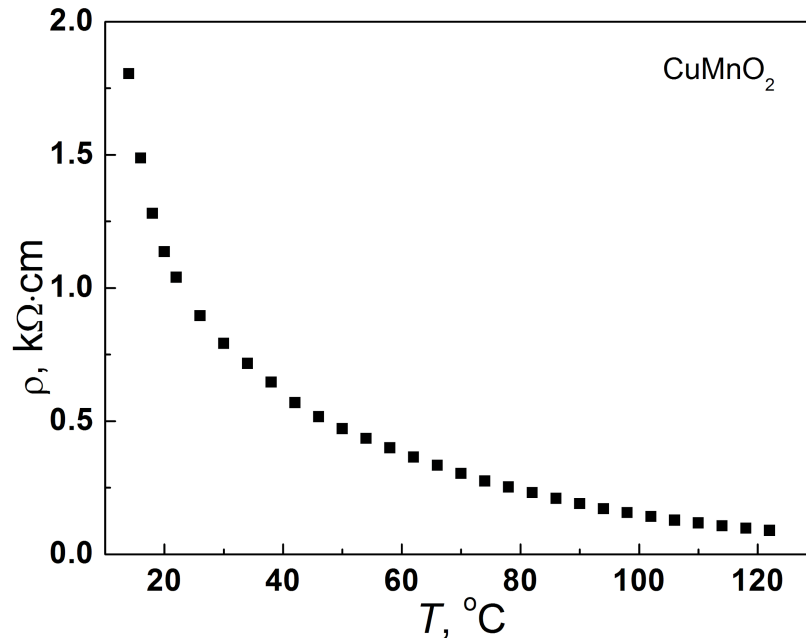


Рис.2.7. Температурна залежність питомого електроопору ρ плівок CuMnO_2 , виготовлених при температурі спреї-піролізу $T_s = 350$ °С

Визначення енергії активації електропровідності E_a для тонких плівок CuMnO_2 здійснювалося на основі аналізу виразу для електропровідності напівпровідників:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2.6)$$

де σ_0 – константа; T – температура.

Для питомого електроопору вираз (2.6) набуває вигляду:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT). \quad (2.7)$$

Розрахована за графічною залежністю $\ln\rho = f(10^3/T)$ у вузькому інтервалі близьких до кімнатних температур $287 \text{ К} < T < 293 \text{ К}$ енергія активації провідності плівок CuMnO_2 , виготовлених при температурі піролізу $T_s = 350$ °С становить $E_a = 0.5$ еВ і вказує на іонізацію глибоких акцепторних рівнів у

забороненій зоні. У діапазоні температур $293 \text{ K} < T < 359 \text{ K}$ енергія активації $E_a = 0.21 \text{ eV}$. Дане значення добре корелює з літературними даними для плівок CuMnO_2 . У діапазоні температур $359 \text{ K} < T < 395 \text{ K}$ енергія активації дещо більша $E_a = 0.27 \text{ eV}$. Зростання на 0.06 eV обумовлено додатковою активацією електропровідності через границі зерен, оскільки плівки CuMnO_2 полікристалічними.

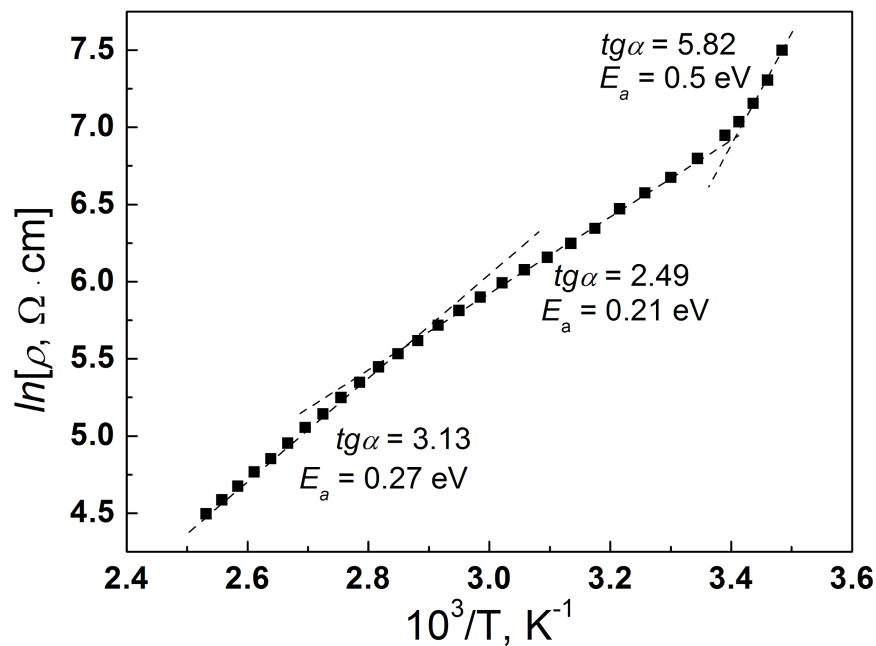


Рис.2.8. Температурна залежність електропровідності $\ln\rho = f(10^3/T)$

плівок CuMnO_2

Високий коефіцієнт поглинання світла $\alpha \approx 10^6 \text{ m}^{-1}$ виготовлених методом спрею піролізу плівок CuMnO_2 сприяє їх використанню в якості ефективно поглинаючого світла базового матеріалу у тонкоплівкових фотоперетворювачах. Для повного поглинання випромінювання, за оцінкою розподілу швидкості оптичної генерації від глибини проникнення світла, необхідна товщина плівки становить близько $4 \mu\text{m}$. При такій товщині величина питомого електроопору $\rho \approx 1.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ буде достатньою для забезпечення послідовного опору в межах одного або декількох ом. При застосуванні плівок CuMnO_2 в якості фронтального шару фотоперетворювачів

необхідне зменшення їх опору або застосування додаткових шунтуючих шарів із плівок прозорих провідних оксидів.

Висновки

1. Методом спреї-піролізу 0.1 М водних розчинів солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за співвідношення компонентів $[\text{Cu}]:[\text{Mn}] = 1:1$ при температурі піролізу $T_s = 350$ °C отримані тонкі плівки CuMnO_2 діркового типу електропровідності.

2. Плівки CuMnO_2 володіють коефіцієнтом пропускання $T \approx 22 \div 24\%$ у області довжин хвиль $\lambda > 900$ nm. Аналіз спектрів поглинання плівок вказує на прямі оптичні переходи. Оптична ширина забороненої зони отриманих плівок CuMnO_2 дорівнює $E_g = 1.65$ eV.

3. Питомий опір плівок при кімнатній температурі становить $\rho = 1.8$ Ом·см. Енергія активації провідності плівок CuMnO_2 $E_a = 0.5$ eV в інтервалі температур $287 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$ вказує на іонізацію глибоких акцепторних рівнів у забороненій зоні. Зростання енергії активації від $E_a = 0.21$ eV в діапазоні $292 \text{ K} < T < 359 \text{ K}$ до $E_a = 0.27$ eV при $T > 359 \text{ K}$ пов'язане з активацією електропровідності крізь границі зерен.

4. Тонкі плівки CuMnO_2 можуть використовуватися як фотоактивний шар у фотоперетворювачів, так і у якості фронтального шару гетеротруктур.

Список літератури

- [1] M. Poienar, R. Banica, P. Sfirloaga, C. Ianasi, C.V. Mihali, P. Vlazan, Microwave-assisted hydrothermal synthesis and catalytic activity study of crednerite-type CuMnO_2 materials, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6157 – 6161, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.249>.
- [2] B. Bellal, B. Hadjarab, N. Benreguia, Y. Bessekhoud, M. Trari, Photoelectrochemical characterization of the synthetic crednerite CuMnO_2 , *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 867 – 872, <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0307-y>.
- [3] Y. Bessekhoud, Y. Gabes, A. Bouguelia, M. Trari, The physical and photo electrochemical characterization of the crednerite CuMnO_2 , *J Mater Sci.* 42 (2007) 6469–6476. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1250-x>.
- [4] L. Mao, S. Mohan, Y. Mao, Delafossite CuMnO_2 as an Efficient Bifunctional Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst for Water Splitting, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) H233–H242. <https://doi.org/10.1149/2.1181906jes>.
- [5] F. Bahmani, S.H. Kazemi, Y. Wu, L. Liu, Y. Xu, Y. Lei, CuMnO_2 -reduced graphene oxide nanocomposite as a free-standing electrode for high-performance supercapacitors, *Chemical Engineering Journal.* 375 (2019) 121966. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121966>.
- [6] He, H., Chen, Y., Wang, F. *et al.* Nitrite sensing behaviors of tailored bimetallic oxide CuMnO_2 nanostructures. *J Mater Sci: Mater Electron* 33, 1140–1153 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07390-4>

- [7] E. Ashlyn Kirupa, A. Moses Ezhil Raj, C. Ravidhas, Ethanol sensing behaviour of CuMnO_2 nanostructured thin films, *J Mater Sci: Mater Electron*. 27 (2016) 4810–4815. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4362-3>.
- [8] N. Benreguia, A. Barnabé, M. Trari, Preparation and characterization of the semiconductor CuMnO_2 by sol-gel route, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 56 (2016) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.012>.
- [9] N. Benreguia, A. Abdi, O. Mahroua, M. Trari, Photoelectrochemical properties of the crednerite CuMnO_2 and its application to hydrogen production and Mn^{2+} reduction ($\text{Mn}^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{and Ag}^{+}$), *J Mater Sci: Mater Electron*. 32 (2021) 10498–10509. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05705-z>.
- [10] He, H., Chen, Y., Wang, F. *et al.* Nitrite sensing behaviors of tailored bimetallic oxide CuMnO_2 nanostructures. *J Mater Sci: Mater Electron* **33**, 1140–1153 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07390-4>.
- [11] Bessekhoud, Y., Traria, M., Doumerc, J.P., 2003. CuMnO_2 , a novel hydrogen photoevolution catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 28, 43e48. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00023-X).
- [12] S. Velmurugan, L. Zhi-Xiang, T. C-K Yang, J.C. Juan, Rational design of built-in stannic oxide-copper manganate microrods p-n heterojunction for photoelectrochemical sensing of tetracycline, *Chemosphere*. 271 (2021) 129788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129788>.
- [13] M. Nicolaescu, C. Bandas, C. Orha, V. Șerban, C. Lazău, S. Căprărescu, Fabrication of a UV Photodetector Based on n- TiO_2 /p- CuMnO_2 Heterostructures, *Coatings*. 11 (2021) 1380. <https://doi.org/10.3390/coatings11111380>.
- [14] C. Lazau, M. Poienar, C. Orha, D. Ursu, M. Nicolaescu, M. Vajda, C. Bandas, Development of a new “n-p” heterojunction based on TiO_2 and CuMnO_2 synergy materials, *Materials Chemistry and Physics*. 272 (2021) 124999. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124999>.

- [15] A. Kurokawa, T. Yanoh, S. Yano, Y. Ichiyanagi, Preparation and Magnetic Properties of Multiferroic CuMnO_2 Nanoparticles, *J Nanosci Nanotechnol.* 14 (2014) 2553–2556. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8550>.
- [16] Orletskyi I. G., Ilashchuk M. I., Mastruk E. V., Koziarskyi I. P., Koziarskyi D. P. Electrical properties of prepared by spray pyrolysis FTO/n-CdTe heterojunction. 2021 IEEE 11th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2021) Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021, pp. MTFC06-1–MTFC06-4
- [17] I.G. Orlets’kyi, M.I. Ilashchuk, E.V. Mastruk, H.P. Parkhomenko, P.D. Maryanchuk, Electrical properties and energy parameters of photosensitive $\text{n-Mn}_2\text{O}_3/\text{n-CdZnTe}$ heterostructures, *Ukrainian Journal of Physics* 66 (2021) 792. ISSN 2071-0194.

ДОДАТОК:

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Системний підхід до охорони праці, профілактика травматизму на виробництві

Під безпекою розуміють такий стан умов праці, при якому виключена можливість дії на людину шкідливих і небезпечних виробничих факторів.

Методологічною основою охорони праці є системний підхід, який забезпечує комплексне вивчення проблеми з урахуванням усіх взаємозв'язків і взаємовпливів. При використанні системного підходу в першу чергу формується мета й виробничі критерії оптимізації. Перед цим необхідно оцінити стан охорони праці в галузі, тому що корисна діяльність людини завжди пов'язана з потенційною небезпекою.

Тому завданням охорони праці є виключення шкідливого й небезпечного впливу факторів виробничого середовища на людину або зведення цього впливу до мінімуму.

У процесі аналізу стану охорони праці визначаються кількісні значення факторів, які характеризують умови праці, що порівнюються з їх нормативними значеннями. Аналіз починається з виявлення потенційно небезпечних і шкідливих факторів для даної галузі, поділу всього виробничого процесу або системи на "підсистеми" з метою визначення їх взаємного впливу.

Основним об'єктом охорони праці є робоче місце - простір, в якому може знаходитись людина при виконанні виробничо-технологічних функцій. Будь-який технологічний процес реалізується через систему робочих місць.

Робоче місце - основна підсистема виробничого процесу. У результаті аналізу умов функціонування різних підсистем складається перелік потенційно небезпечних і шкідливих факторів галузі і розраховується їх вплив з урахуванням рівня значущості фактора (часу дії, кількості людей,

характеру наслідків); визначаються завдання, які забезпечують виконання цілей, що сформульовані на першому етапі.

При виборі оптимального за критерієм безпеки варіанта виробничого процесу необхідно враховувати, що головним у роботі з охорони праці є соціальний ефект, який виявляється в збереженні й зміцненні здоров'я, підвищенні ступеня задоволення працею, зміцненні трудової дисципліни, підвищенні престижу ряду професій, зростанні виробничої активності, формуванні відношення до праці.

Під умовами праці розуміють сукупність факторів виробничого середовища, які впливають на здоров'я і працездатність людини в процесі праці.

Дослідження умов праці показали, що факторами виробничого середовища в процесі праці є:

- санітарно-гігієнічні умови, що визначають зовнішнє середовище в робочій зоні: мікроклімат, механічні коливання, випромінювання, температура, освітлення тощо, як результат дії обладнання, сировини, матеріальних і технологічних процесів, які застосовуються;

- психофізіологічні елементи: робоча поза, фізичне навантаження, нервово-психологічне напруження та інші, які обумовленні самим процесом праці;

- естетичні елементи: оформлення виробничих приміщень, обладнання, робочі місця, інструменти тощо;

- соціально-психологічні елементи – складові характеристики психологічного клімату.

Зазначені фактори з точки зору дії на людину поділяються на:

- активні - ті, що містять у собі енергетичний ресурс (кінематична енергія, термічні, електричні, електромагнітні, хімічні, біологічні фактори);

- активно-пасивні - ті, що активізуються за рахунок енергії людини або стану обладнання (гострі нерухомі елементи, нерівні або з малим тертям поверхні тощо);

- пасивні - ті, що діють посередньо, побічно (корозія, недостатня міцність, підвищені навантаження).

При організації умов праці необхідно також враховувати дію на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів, які можуть призвести до травмування або погіршення стану здоров'я.

Шкідливі й небезпечні фактори поділяються на чотири групи:

- фізичні (рухомі машини й механізми, падаючі предмети, коливання температури, підвищення шуму, вібрація, випромінювання, електричний струм, гострі краї обладнання, робота на висоті тощо);

- хімічні (хімічні речовини);

- біологічні (бактерії, віруси, гриби); психофізіологічні (фізичні навантаження і нервово-психічні перевантаження).

Аналіз показує, що основними причинами виробничого травматизму в галузі є такі:

- організаційні - відсутність або низька якість проведення інструктажу, порушення вимог охорони праці, відсутність контролю, невчасний ремонт або заміна несправного обладнання, незабезпечення санітарно-гігієнічних вимог тощо;

- технічні - невідповідність вимогам охорони праці або несправність виробничого обладнання, інструмента та засобів захисту;

- психофізіологічні - помилкові дії внаслідок втоми працюючих, монотонність праці, хвороби, необережність. Звідси впливає, що першочерговими напрямками профілактики виробничого травматизму в галузі є:

- аналіз причин травматизму;

- визначення найбільш травмонебезпечних ділянок та робочих місць і встановлення за ними постійного контролю;

- забезпечення високої дисципліни праці, шляхом призначення відповідних працівників відповідальними за стан охорони праці на всіх рівнях управління галуззю;

- впровадження автоматизованої системи управління охороною праці в галузі;
- підвищення рівнів навчання, атестації, інструктажів згідно з розробленим положенням про навчання працівників охорони праці в галузі;
- виконання комплексних заходів усіх структурних підрозділів щодо досягнення встановлених норм безпеки, гігієни праці та виробничого середовища, підвищення рівня охорони праці, запобігання випадкам виробничого травматизму, професійних захворювань і аварій.

Для зменшення втоми і створення комфортних умов праці необхідно організувати:

- раціональний режим праці і відпочинку (тривалість робочого дня, вихідні дні, обідні перерви, технічна перерва, відпустка);
- кабінети професійної діагностики, де здійснюється перевірка працівників на відповідність їх фізіологічних, психологічних і антропометричних показників характеру робіт;
- періодичні медогляди;
- естетику виробництва; робочі місця, обладнання, інструменти;
- нормальний психологічний клімат. Недотримання вищезазначених вимог або порушення їх призводять до травматизму.

Захист від ураження електричним струмом

Аналіз травматизму свідчить, що більше половини електротравм спостерігаються при дотику до струмоведучих частин обладнання. Застосування тільки захисних технічних засобів не може створити умови повної безпеки при монтажі, експлуатації та ремонті обладнання. Це можливо лише тоді, коли до цих засобів додаються організаційні засоби (інструкція, навчання, перевірка знань).

Усі захисні засоби можна умовно поділити на дві групи.

Перша група забезпечує захист від ураження електричним струмом працівників у випадку дотику до струмоведучих частин: контроль за станом

ізоляції, блокування й захисні огороження, оптимальне розташування обладнання, сигналізація, маркування, попереджувальні плакати, захист від переходу високої напруги до низької, застосування малих напруг 12; 36; 42 В, застосування індивідуальних захисних засобів.

Друга група забезпечує захист від ураження електричним струмом при дотику до корпусів електроустановок у випадку пробою ізоляції: захисне заземлення, занулення, захисне вимкнення, подвійна ізоляція, застосування розділювальних трансформаторів.

Електроізоляція струмоведучих частин. Фізична суть ізоляції як захисного заходу полягає в обмеженні струму в тілі людини до безпечної величини. Як правило, електротехнічне обладнання має робочу ізоляцію, яка повинна витримувати граничнодопустимі механічні, електричні й теплові навантаження. Для запобігання пошкодження ізоляції необхідно не тільки в процесі експлуатації, але й при введенні і ремонті електрообладнання проводити її перевірку. На підприємствах зв'язку проводиться замірювання ізоляції електродвигунів, трансформаторів, масляних вимикачів, роз'єднувачів, комплексних розподільних пристроїв, конденсаторних установок, вторинних мереж, електропроводки до 1000 В, акумуляторних батарей, заземлюючих пристроїв, кабельних ліній.

Основними приладами вимірювання в установках до 1000 В є: в мережах змінного струму - мегометри, в мережах постійного струму - вольтметри. Для постійного контролю ізоляції використовують прилади захисного вимкнення, реле вимикання, прилади контролю ізоляції.

Огороження, розміщення на недоступній висоті, блокування, сигналізація безпеки і маркування відносяться до методів зменшення небезпечних факторів. Захисні огороження мають бути стійкими, як суцільними, так і сітчастими, у вигляді ящиків, шаф і закриватися на замок. Постійні (суцільні) огороження застосовують на електротехнічному обладнанні, а сітчасті - в генераторних.

Для захисту від дотику струмоведучі частини розміщуються на недоступній висоті, всередині приміщення 3,5 м, назовні - 6 м.

Блокування є надійним і ефективним засобом захисту від дотику й застосовується при роботі з підвищеною небезпекою: електроустановки радіопідприємств, радіолінійних станцій, телецентрів, підприємств проведеного зв'язку, радіо- і телевізійних передавачах. Системи блокування мають бути побудовані за принципом самоконтролю, тобто в нормальному стані схема повинна перебувати під струмом. Про порушення в схемі свідчать датчики, які працюють на розрив мережі, тобто установка автоматично вимикається.

Радіотехнічні пристрої з напругою вищою за 350 В, які не мають дистанційного управління, можуть мати одне електричне блокування з блок-контактами, що безпосередньо розривають мережу первинної обмотки анодного трансформатора. На радіопередавальних станціях живлення блокування здійснюється від загальних шин передавача через окремий ізолюючий трансформатор, до якого заборонено під'єднувати інших споживачів, переважно напругою 110 В. За принципом дії блокування поділяються на електричне, механічне, комбіноване.

Електроблокування. Здійснюється розривання електричної мережі спеціальними датчиками, які встановлені на огороженнях, кожухах. Блокконтакти під'єднуються до кола живлення або керування пускової апаратури - магнітного пускача. У трифазній мережі блокування ставиться в кожній фазі напруги, а при однофазному живленні - у кожному проводі живлення. Струми, які проходять через блокувальні контакти, не повинні перевищувати 100 А. Електроблокування легко реалізується. Воно чутливе, надійне, малогабаритне, здійснює самоконтроль, але легше розблоковується, бо залежить від стану електричної схеми. Тому обладнання підвищеної потужності в установках з напругою вищою за 1000 В повинно мати два види блокування: електричне і механічне.

Механічне блокування застосовується в рубильниках, пускачах, автоматизованих вимикачах і при цьому подача напруги можлива тільки при закритому замку або защіпці, які механічно зв'язані з вимикачем. Механічне блокування застосовують в однокорпусних потужних електро- і радіоустановках зі струмами навантаження вищими за 100 А.

Для зняття залишкових зарядів при блокуванні встановлюються додаткові заземлювачі, які заземлюють від'єднані струмоведучі частини одночасно з дією блокувальних контактів: електромагнітні замикачі й розрядні опори.

Зняття залишкових зарядів повинно застосовуватись в установках з напругою вищою за 250 В, в яких існують:

- фільтри джерел живлення;
- лінії, що формуються штучно;
- накопичувальні ємності.

Сигналізація не є засобом безпосереднього захисту, але вона звертає увагу, дозволяє своєчасно застосувати засоби безпеки або попередити неправильні дії персоналу (світлова, звукова, приладна).

Існують такі види сигналізації:

- сигналізація положення, коли подана або, навпаки, відсутня напруга;
- оперативна (вказує на послідовність виконання робіт);
- попереджувальна (повідомляє про перебої в роботі);
- аварійна;
- вказівна.

Як пристрої сигналізації застосовуються контрольно- вимірювальні прилади, реле, звукові зумери, дзвінки, сирени, різнокольорові лампочки (для установок з напругою вищою за 250 В - червоні), датчики та регулятори температури, тиску.

Маркування (попереджувальні написи, розмічування, фарбування) окремих частин обладнання має велике значення для забезпечення безпеки

праці. Як правило, розподільні пристрої й щитки, кабелі і вводи повинні маркуватись.

Особливе значення має маркування в електротехнічних установках радіопідприємств і телецентрів, де існує велика кількість електромереж із різними напругами на струмах різного роду (змінний, постійний). Для розпізнавання фаз шини змінного струму при вертикальному розташуванні фарбуються: верхня фаза "А" - у жовтий колір, середня фаза "В" - у зелений, нижня фаза "С" - у червоний; при горизонтальному розташуванні шин у жовтий колір фарбується найвіддаленіша від персоналу фаза "А", у зелений - середня "В" і в червоний - найближча до персоналу фаза "С". Нульові типи фарбуються в білий колір при ізольованій нейтралі, в чорний - при заземленій нейтралі.

При постійному струмові плюсова шина - червона, мінусова - синя, заземлювальна траса - чорного кольору.

При напрузі 8-12 В і при опорі тіла людини 1 кОм струм, який проходить через людину, не перевищує 1-1,5 мА, що безпечно для людини. Тому для виробничої мети в приміщеннях із підвищеною небезпекою для переносного електроінструменту застосовується напруга 42 В; в особливо небезпечних приміщеннях 36 В; у переносних електросвітільниках - 12 В.

Джерелом малої напруги найчастіше є знижувальні трансформатори. Застосування автотрансформаторів заборонено тому, що мережа низької напруги в цьому випадку виявляється електрично зв'язаною з мережею високої напруги, що в знижувальних трансформаторах буває тільки при пошкодженні ізоляції між обмотками. У мережах трифазного струму напругою вищою за 1000 В з ізольованою нейтраллю захист від можливого переходу напруги з високовольтної на низьковольтну обмотку здійснюється за допомогою пробивного запобіжника, який встановлений у нейтралі або фазі з боку нижчої напруги в режимі з ізольованою нейтраллю мережі. З напругою більшою від 1000 В і заземленою нейтраллю мережі з напругою до 1000 В необхідне заземлення вторинної обмотки.