Міністерствоосвіти і науки України

Чернівецькийнаціональнийуніверситет

іменіЮріяФедьковича

Інститутфізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

Фізичні властивості тонких плівок CuO, виготовлених методом спрей-піролізу

Дипломна робота

Рівеньвищоїосвіти - перший (бакалавр)

Виконав:
студент 4 курсу, групи433
спеціальності141–"Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка___
(назваспеціальності)
АвраменкоАндрій Олександрович__
(прізвище, ім'я та по-батькові)
Керівникдоц. кафедриелектроніки та енергетикиОрлецькийІван Григорович
(науковийступінь, вченезвання, прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засіданнякафедри № ___

від „___" _____ 2023 р.

зав. кафедри_____проф. Майструк Е.В.

Чернівці – 2023

Анотація

Тонкі плівки із товщиною 300 нм оксиду міді CuO p-типу провідності осаджували методом розпилювального піролізу з 0,2 М водного розчину солі $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на попередньо нагріті до температури 350 °C скляні та ситалові підкладки.Проаналізовано структуру, електричні та оптичні властивості плівок CuO.Розмір зерна тонких плівок CuO становив 24 нм за розрахунками за допомогою XRD аналізу.Енергія активації електропровідності дорівнює E_a = 0,27 еВ. Це вказує на те, що провідність зумовлена переходом носіїв заряду з валентної зони на робочий акцепторний рівень.Зі спектральної залежності $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ тонких плівок CuO визначено ширину забороненої зони E_g = 1,46 еВ.

Дипломна робота містить 47 сторінок, 20 рисунків, 18 бібліографічних найменувань.

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

_____ А.О. Авраменко
(підпис)

ЗМІСТ

Вступ……4

Розділ І.Способи одержання і властивості тонких плівок CuO……..6

1.1.Особливості електричних і оптичних властивостей тонких плівок напівпровідників…… ……6

1.2. Спосіб виготовлення тонких плівок CuO……..10

1.3. Фізичні властивості тонких плівок CuO……11

1.4. Напівпровідникові прилади на основі плівок CuO……13

Розділ ІІ. Результати експериметральних досліджень та їх обговорення ……..19

2.1. Методика виготовлення тонких плівок CuOметодом спрей-піролізу….19

2.2. Оптичні властивості тонких плівок CuO, виготовлених спрей-піролізом ……....28

2.3. Структурні властивості тонких плівок CuO, виготовлених методом спрей-піролізу ……**…**…….....30

2.4. Електричні властивостітонких плівок CuO, виготовлених спрей-піролізом ……**…**……....32

Висновки……..…….35

Список літератури……..36

Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях ……..……39

ВСТУП

Для створення та розробки сучасних електронних пристроїв необхідне використання різноманітних матеріалів з необхідними фізичними, електричними та оптичними характеристиками. Тому вчені інтенсивно вивчають нові та вже відомі хімічні сполуки, які можуть проявляти напівпровідникові властивості. Серед таких сполук найбільш перспективними можна вважати оксиди металів [1-5]. Ці матеріали мають кілька переваг перед більшістю інших сполук у дизайні детекторів, сенсорів і фотоелектричних пристроїв. Ці переваги включають екологічну безпеку, нетоксичність і хімічну стабільність. До складу оксидів, як правило, входять елементи, поширені в земній корі; способи отримання оксидів прості і вимагають лише низькотемпературної обробки матеріалу. Крім того, самі оксидні сполуки можуть бути менш дорогими завдяки недорогим компонентам і ефективним і недорогим методам виробництва [6–8]. В останні роки тонкі плівки оксиду міді (CuO) набули великого інтересу через їх застосування в багатьох галузях техніки. Це пов’язано, по-перше, з низькою вартістю, нетоксичністю та широким поширенням міді в природі, а по-друге, з простим осадженням міді. Найбільш поширеними і стабільними фазами цього напівпровідника є CuO (тенорит) і Cu_2O (куприт) [9-11]. CuO — напівпровідник р-типу, який, за різними даними, має ширину забороненої зони від 1,2 до 2,1 еВ, високий коефіцієнт поглинання (10^5 $см^{-1}$, 300 К), добру теплопровідність (76,5 $Вт·м·К^{-1}$), і електричний опір, який може коливатися

від 10 до 10^5Ом·смзалежно від способу виробництва [12,13]. Оксиди міді мають широкий спектр застосувань, таких як перетворення сонячної енергії, оптоелектроніка, сонячні панелі, газові датчики, оптичні перемикачі, напівпровідники та фотокаталізатори [14,15]. Тонкі плівки CuO можна отримати різними методами: електроосадженням [16], хімічним осадженням з газової фази [17], золь-гель [18], магнетронним розпиленням, розпилювальним піролізом і термічним випаровуванням. Серед цих методів розпилювальний піроліз характеризується простотою реалізації, високою швидкістю осадження шарів і відсутністю складного технологічного обладнання. За умови, що цей метод дає задовільні матеріали для фотоперетворювачів, він може значно знизити витрати на їх отримання.

Розділ І.Способи одержання і властивості тонких плівок CuO

1.1. Особливості електричних і оптичних властивостей тонких плівок напівпровідників

На спектральних оптичних залежностях для коефіцієнта пропускання тонких та прозорих напівпровідникових плівок, до яких належать такожпрозорі провідніоксидипроявляютьсяінтерференційніявища.При поглинанні(власному)випромінювання у плівках напівпровідників (рис.1.1), як правило, спостерігаєтьсякрай короткохвильового пропусканя. Розміщенняцього краю короткохвильового пропусканявизначається властивостямиякими володіє напівпровідниковийматеріал.Властивості напівпровідниковогоматеріалувизначаються величиноюширинизабороненоїзони. Короткохвильовий край сильно залежить від досконалості структури тонкої плівки. Якщо плівка поганої якості, може спостерігатися протікання власного краю поглинання. Максимальне значення коефіцієнта пропускання для конкретного матеріалу визначається складом напівпровідника, особливо наявністю домішок.

В діапазоні пропускання інтерференційна картина є результатом взаємодії поверхонь розділу напівпровідникової підкладки (скла), напівпровідника-повітря тощо та дії на них світлових променів. Товщина плівки розраховується з різниці між максимумом (або мінімумом) інтерференції та довжиною хвилі. Інтерференційні мінімуми (і максимуми) при $\lambda = 2nrd$ зазвичай з’являються в ІЧ спектральній залежності, коли аналогічні оптичні віконні плівки використовуються як шари в гетероперехідних сонячних елементах. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання має менш різкий край поглинання, ніж у монокристалів. Усе це пов’язано із спільним вираженням кількох ефектів:

Поверхня плівки має текстуру з різними коефіцієнтами пропускання та відбиття.;Цей ефект посилюється для більших частинок порівняно з довжиною хвилі та падаючим світлом;

1) дифузія через оптичні проміжки та зеренові межі всередині плівки;

2) невласне поглинання світла, пов'язане з наявністю дефектів високої концентрації поблизу меж зерен ;

3) здатністьзмінюватикоефіцієнтоптичногопоглинання за рахунок сильного електричного поля на межі зерен (ефект Франца-Келдиша).

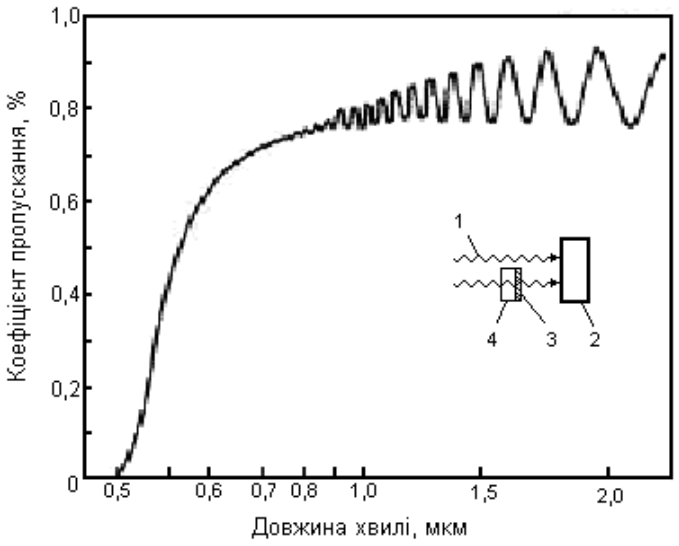


Рис. 1.1. Зовнішнійвиглядоптичногопропусканняпрозороїтонкоїплівки:
1- опорний сигнал відповідаєпроходженнюсвітла в повітрі; 2-плівка; 3- Приймач;; 4-склянки.

Метод виробництва сонячних елементів на основі гетеропереходів зазвичай передбачає нанесення тонкої плівки іншого напівпровідника на поверхню напівпровідникової підкладки. Напівпровідникові підкладки можуть бути як монокристалічними, так і у вигляді тонких напівпровідникових плівок, які покривають скло або інші недорогі матеріали.В обох випадках у гетероструктурінаявна тонка плівка, яка найчастіше є полікристалічною.Вона складається з окремих дрібних кристалітів (зерен), які зростаються між

собою.В середині кристаліту розташування атомів монокристалічної структури не відрізняється.Внаслідок різної орієнтації окремих кристалітів на межі росту зерна утворюються ненасичені валентні зв'язки. Вони можуть захоплювати носії заряду з об'єму кристаліту й приймати негативний або позитивний заряд (рис. 1.2, а). Електричне поле заряду, локалізованого на межі зерен, створює енергетичний бар'єр Eb для переміщення домінуючих носіїв заряду від одного кристаліта до іншого (рис. 1.2, б). Розрізняють два види переміщення носіїв заряду через бар'єр. Якщо енергії електрона або дірки достатньо для переміщення через бар'єр Eb, вони будуть випромінювати світло, а якщо товщина межі зерен δ досить мала, вони будуть тунелювати. Ненасичені валентні зв'язки відповідають рівням енергії електронів у забороненій зоні напівпровідника, які локалізовані на границях зерен (рис. 1.2, б). Коли електронно-діркові пари генеруються опроміненням полікристалічних матеріалів, деякі з фотогенерованих носіїв заряду захоплюються граничними станами зерен і рекомбінують. Такого негативного явища для перетворювачів світла в обсязі монокристалічного матеріалу не існує. При виготовленні сонячних елементів із використанням полікристалічних плівок перевагу надають матеріалам із найбільшим розміром кристалітів L, щоб зменшити вплив рекомбінації на межі зерен.

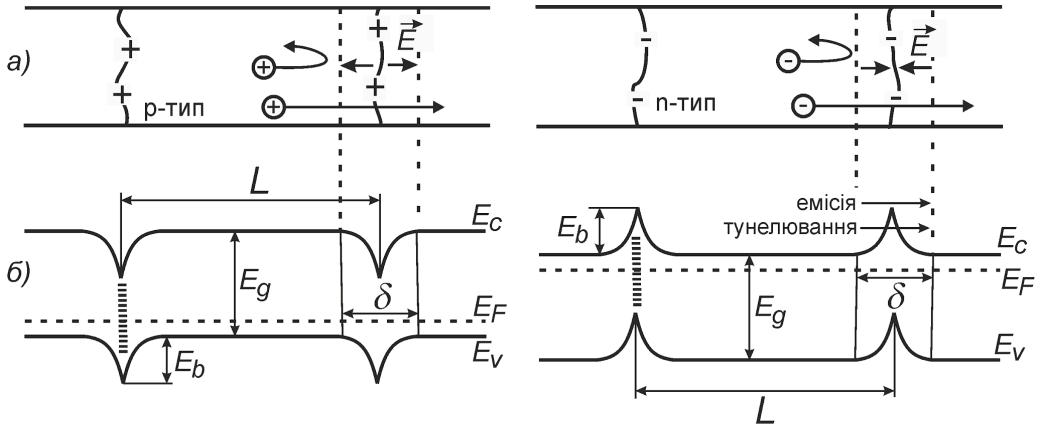


Рис.1.2. Модель меж між зернами у полікристалічних плівках *p*- і *n*-типу провідності: E_b –бар'єр для дірок, L – середній розмір кристалітів; δ – товщина збідненої області

Присутність енергетичних бар'єрів для основних носіїв заряду на межах зерен призводить до відмітності електричних властивостей полікристалічних плівок від об'ємних монокристалічних матеріалів. Якщо товщина використаних для створення сонячного елемента плівок менша від розмірів кристалітів, то спостерігається стовбцеподібна структура тонких плівок (рис.1.3). У даному випадку рух розділених електричним переходом носіїв заряду до тилового контакту у базі сонячного елемента відбувається вздовж меж зерен і опір плівки несуттєво відрізняється від монокристалічного матеріалу. Рух розділених носіїв заряду у фронтальному шарі відбувається перпендикулярно до меж зерен, що є причиною більшого опору для полікристалічних плівок порівняно з монокристалом.

У випадку, коли товщина плівок значно більша від розмірів кристалітів, вплив меж зерен на рух носіїв заряду проявляється як у базовій, так і в емітерній областях фотоперетворювача. Зі зменшенням розміру кристаліту рухливість носіїв заряду зменшується, а питомий електричний опір зростає, що може призвести до підвищення послідовного опору та зниження ефективності.

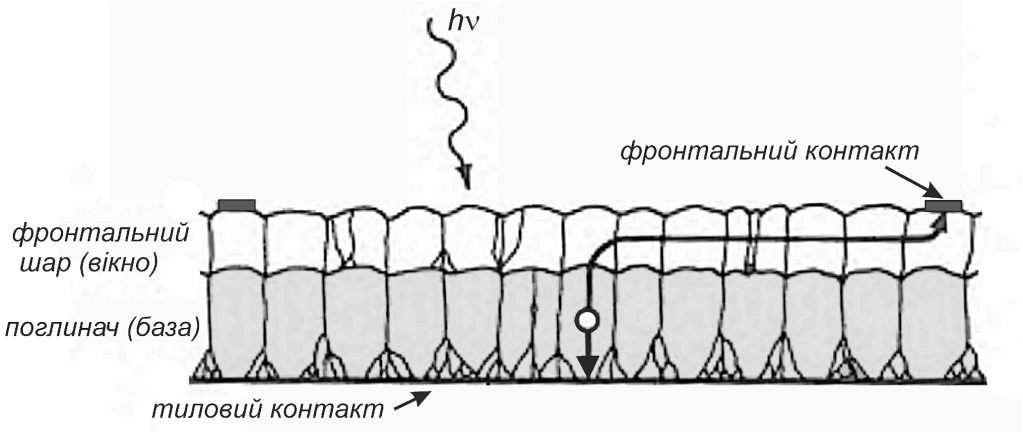


Рис.1.3. Вплив меж зерен на рух носіїв заряду у базовій і фронтальній областях фотоперетворювача

Відомо, що коефіцієнт дифузії домішкових атомів з поверхні напівпровідникової плівки в тіло вищий на границях зерен, ніж в самому

зерні. Тому цеслідвраховувати при виготовленнісонячнихелементів, оскількиможевідбуватисяшунтування кожного шару структури через межі зерен. Матеріал з переднього шару (вікна) сонячногоелементаможепроникати до тильного контакту шляхом дифузії через межі зерен в областібази, або, якщозастосованіметалевіпередніконтакти, атомиметалуможутьдифундувати через передній шар (вікно) і через межі зерен, щопризводить до шунтування в гетеропереході.

Для зменшеннявтрат у полікристалічнихсонячнихелементахзастосовуютьрізніметодизбільшенняроз мірукристалітів і пасиваціїелектричноїактивності меж зерен, середякихнайчастішевикористовуютьтермічнуобробкуполікристалічнихпліво к у різнихгазовихсередовищах.

1.2. Спосіб виготовлення тонких плівок CuO

Тонкі плівки CuO отримуються методом імпульсного розпилювального піролізу.Для їх виготовлення, розчин моногідрату ацетату міді ($Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$) з концентрацією 0,05 М в дистильованій воді використовували як прекурсор.Потім кілька крапель 10% водного розчину соляної кислоти (HCl) додали до початкового розчину для підвищення ступеня розчинність прекурсора, що дозволяло підтримувати кислотність pH розчину в межах (6–7) і уникнути утворення молекулярних комплексів міді. Час приготування розчину 10 хв при перемішуванні.Отриманий розчин розпилювали за допомогою струминної форсунки на нагріті підкладки з аморфного скла розмірами 10 × 5 × 1 $мм^3$, які попередньо очищали в ультразвуковій ванні протягом 10 хв і промивали в етиловому спирті, а потім у дистильованій воді.Діаметр сопла становив 0,2 мм.Робота відстань (від сопла до поверхні підкладки) становила 17 см.Норма обприскування і об’єм розбризкуваного розчину становив 2 $см^3$ /хв і 5 см 3 за зразок відповідно.Зразки отримують в діапазоні температур підкладки від T_s = 600 K

до 725 К з крок 25 К. Розбризкувані краплі прекурсора випаровуються під час транспортування до підігрітої стратегія.Потім твердий осад плавиться і випаровується без розкладання, і пара дифундує до підкладки.Це призводить до утворення шару речовини на поверхні.Сполука, що містить мідь, повільно розкладається з утворенням тонкої плівки CuO. При низькій температурі краплі бризкають на підкладку і розкладаються.На високому температури підкладки порошкоподібні плівки утворилися через випаровування та розкладання прекурсора до поверхні підкладки.Оптимальна температура розчинник випаровується поблизу поверхні підкладки та адсорбується на поверхні, а потім розкладання з утворенням щільної плівки з хорошою адгезією.

1.3. Фізичні властивості тонких плівок CuO

На рис. 1.4 наведено спектри пропускання та поглинання плівок, отримані в УФ та видимому діапазоні довжин хвиль λ = (300–900) нм. Встановлено, що тонкі плівки CuO мають високе поглинання у видимому спектрі (85–90%), яке зменшується зі збільшенням довжини хвилі. Найбільші значення поглинання спостерігаються для плівок, нанесених при вищій температурі підкладки. Спектри пропускання (а) та поглинання (б) тонких плівок CuO, отриманих за різних температур, Ts, K: 1 – 600, (2) 625, (3) 650, (4) 675, (5) 700 , (6) 725. На рис.1.5,а наведено залежності $(\alpha hv)^2$-(hv), використані для визначення ширини забороненої зони синтезованих тонких плівок CuO. Розрахована енергія оптичної забороненої зони CuO у випадку прямих переходів знаходиться в діапазоні (1,45–1,60) еВ (рис. 1.5, б). Ці значення значно вищі, ніж наведені в довідкових даних для масового CuO. домо, що зміна E_g матеріалу плівки може бути зумовлена наявністю дефектів, малим розміром зерна, виродженням напівпровідника тощо. Таким чином, зміна ширини забороненої зони матеріалу вказує на різницю в якості тонких

плівок, нанесених при різних температурах осадження. Отримані значення ширини забороненої зони подібні до значень, визначених для плівок CuO, наведених у роботах інших дослідників.

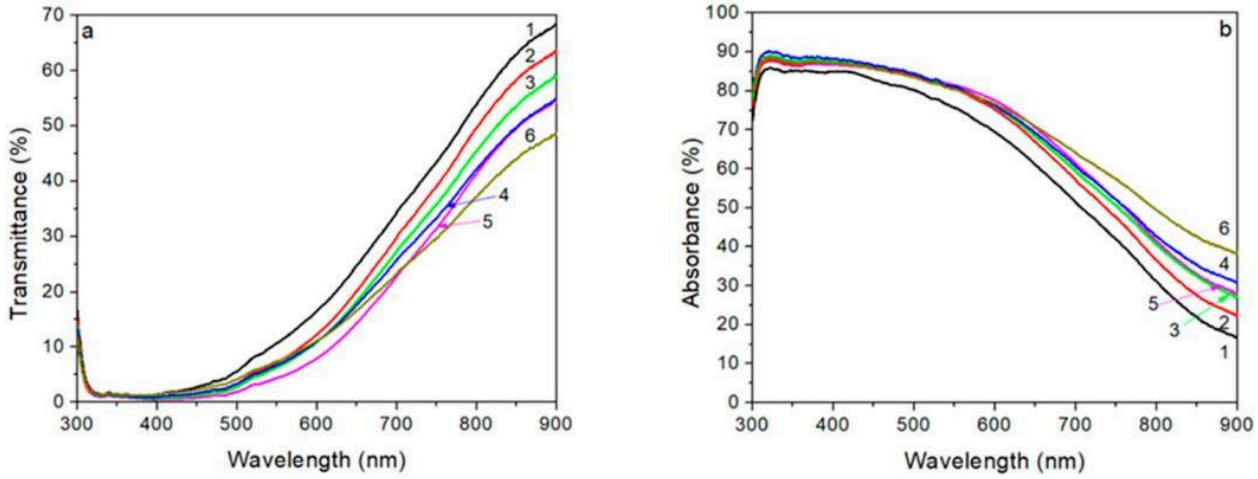


Рис.1.4. (а) Спектри пропускання та (б) спектри поглинання тонких плівок CuO, отримані при різних температури, Tc, K: 600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6)

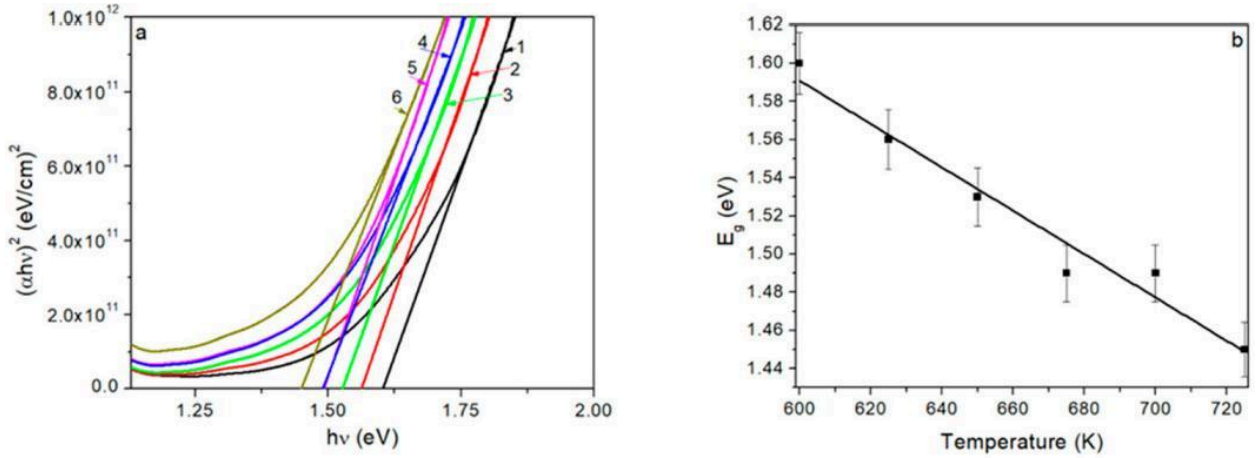


Рис.1.5. а) Залежності $(\alpha h\nu)^2$ -(hν), побудований для тонких плівок CuO, отриманих при різних температури, Tc, K: 600 (1), 625 (2), 650 (3), 675 (4), 700 (5), 725 (6);(b) зміна енергії забороненої зони з температурою підкладки тонких плівок CuO

Енергія забороненої зони збільшується зі зменшенням розміру наноструктурованого матеріалу, і в зоні з'являються дискретні рівні енергії. Коли фотони падають на напівпровідниковий матеріал, вони поглинаються лише тоді, коли мінімальна енергія фотона буде достатньою для збудження

електрона. Звичайно, енергія забороненої зони наноструктурованих тонких плівок CuO більша, ніж енергія об'ємного матеріалу. Крім того, VanDerPauwпроаналізував опір тонкої плівки за допомогою чотирьох маленьких контактів In, розміщених на кутах квадрата на верхній частині тонкої плівки. Було встановлено, що опір лінійно зменшується від 12 Ом·см до 5,9 Ом·см для 600–725 К відповідно. Для розрахунку питомого опору використовувалася середня товщина ~1000 нм.

1.4. Напівпровідникові прилади на основі плівок CuO

Напівпровідникові оксиди є перспективною альтернативою силі засновані на сонячних елементах, оскільки вони мають високе оптичне поглинання і складаються з недорогих матеріалів. Відомо, що оксиди міді (CuO та Cu_2O) є напівпровідниковими оксидами p-типу. Вони є придатним матеріалом для високоефективних сонячних елементів, оскільки прямі ширини забороненої зони (1,5 та 2,0 еВ, відповідно) є близькими до ідеальної енергетичної зониякщо зіставляти із сонячним спектром. Максимальна ефективність 2% була отримана для сонячних елементів Cu_2O за допомогою технологій високотемпературного відпалу та вакуумного випаровування. Повідомлялося про ефективні сонячні батареї з Cu_2O та ZnO, виготовлені методами електро- та фотохімічного осадження. Незважаючи на те, що CuO використовувався як повний перехідний шар і бар'єрний шар для чутливих до барвника сонячних елементів, повідомляється про CuO як активний шар напівпровідника p-типу. Використання CuO є вигідним через його простий метод отримання продукту. Виготовленні плівки CuO/C_{60} сонячні батареї за допомогою напилювання, а також для інвестування ефекту CuO і C_{60} шарів на електронні властивості. Фулерен (C_{60}) є хорошим акцептором електронів і використовувався як n-тип напівпровідниковий активний шар для органічних сонячних елементів з плівок. Нанесення шпиндельним покриттям – це недорогий метод, який є необхідним або масовим продуктом будь-якої

сонячної батареї. Повідомлялося про плівки CuO, отримані шляхом нанесення гелю. Сонячні елементи CuO/C_{60} і були досліджені за допомогою структурного аналізу та вимірювань оптичного поглинання та фотоелектричної активності.

Сонячні батареї CuO/C_{60} були виготовлені колишари CuO та C_{60} були нанесені на попередньо очищені скляннінпластини покриті SnO_2 (FTO) з поверхневим опором9,3 Ом/□. Мідь моногідрат ацетату, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,5 моль/л, SigmaAldrich, 99,99 %) розчиняють у 2-пропанол/моноетаноламіні.ШариCu готували шляхом нанесення розчину прекурсораCuO при 1000 об/хв і відпалу при 300°C протягом 3 год. в повітряній атмосфері утворилися шари CuO товщини близько 100 нм. Шар CuO, відпалений при 450°C протягом 30 хвилин під повітрям атмосфера був таким чином підготовлений на підкладці FTO спін-коутінгом. C_{60}шари фулерену товщиною близько 100 нм були нанесені на шари CuO шляхом напилення 16 мг/мл о-дихлоробензолу розчину із C_{60} (Material Technologies Research, 99,98 %), і наступний відпал при 100°C протягом 30 хв під азотною атмосферою. Таким чином був підготовлений шар C_{60} товщиною близько 100 нм на шарі CuO шляхом вакуумного випаровування з порошку C_{60}. Алюмінієві (Al) металеві контакти товщиною близько 100 нм були нанесені як верхні електроди та відпалені при 140°C протягом 20 хв. в N_2 . Ці два типи сонячних елементів були позначені як $FTO/CuO(300°C)/C_{60}(spin.)/Al$ і $FTO/CuO(450°C)/C_{60}(eva.)/Al$ (рис.1.6).

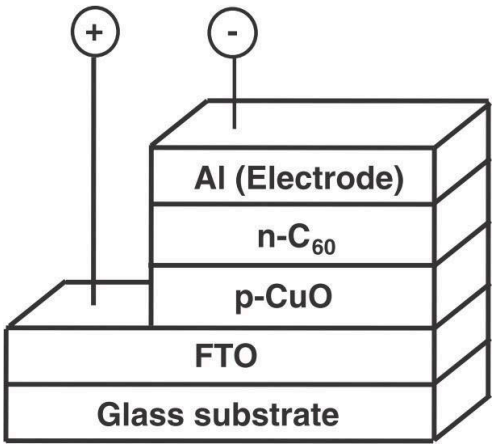


Рис.1.6. Структура FTO/CuO/C_{60}/Alгетероперехідного сонячного елемента

На J-V-характеристикахCuO (300°C)/C_{60} (spin.) і CuO(450°C)/C_{60} (ева.) спостерігався фотострум з обома структурами, що демонструють характерні криві з струмом короткого замикаєнята напруги розімкнутого кола. Виміряні параметри сонячних батарей підсумовані в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Layered sample	CuO(300°C)/ C_{60}(spin-coating)	CuO(450°C)/ C_{60}(evaporation)
V_{OC}/mV	45	25
$J_{SC}/\mu Acm^{-2}$	13	36
FF	0.25	0.25
η (%)	1.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}

ГетероструктуриZnO/CuO формуються при осадженні тонкого шару CuO на поверхню структур ZnO. Такий порядок створення гетероструктур пов'язаний із необхідністю введення сонячного випромінювання в область гетероперехоту з боку прозорого матеріалу ZnO. Проводився синтез плівок оксиду міді (II) методом спрей-піролізу. Спрей-піроліз є ефективним методом для отримання тонких плівок з добре сформованою кристалічною структурою та необхідними електрофізичними властивостями, проте метод не дозволяє формувати гетероструктуриZnO/CuO на гнучких носіях. Тому формування тонких шарів CuO проводилося методом золь-гель. Основні технологічні особливості золь-гель-методу відомі. Методика полягає в тому,

що розчин мідного купоросу (Cu_2S0_4-$5H_20$) кімнатної температури з масовою часткою 0,075 змішується з водним розчином гідроскиду літію LiOH (0,002) для утворення гелеподібного осаду гідроксиду міді (II). Після перемішування протягом 30 хвилин проводиться центрифугування з подальшим промиванням осаду для видалення іонів $SO_{4,}$ OH і Li^+, що не прореагували. Процес промивання проводиться тричі. Додавання розчину аскорбінової кислоти (со=0,005) необхідне формування частинок оксиду міді (I):

$$Cu(OH)_2 + C_6H_8O_6 = Cu^{2+} + C_6H_6O_6^{2-} + 2H_2O,$$
$$2Cu^{2+} + C_6H_6O_6^{2-} + H_2O = Cu_2O + C_6H_6O_6 + 2H^+.$$

Потім колоїдний розчин наночастинокцентрифугується і промивається дистильованою водою для видалення іонів, що не прореагували. Процес приготування колоїдних суспензій включає сушіння, отримання порошку з подальшим створенням розчину-золя. Стабілізація золів проводиться за допомогою етилового спирту та досягається обробкою в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин. Нанесення на підшари проводилося методом центрифугування зі швидкістю 1000 об/хв із наступним відпалом при Т =400°С.

Р-n-перехід є основною формою електронного напівпровідникового пристрою. Гетероперехідний діод p-CuO/n-ZnO був сформований за допомогою методів термічного випаровування та термічного окислення (рис.1.7). Плівки оксиду міді (CuO) товщиною 300 мкм отримано термічним окисленням Cu фольги. Плівки оксиду цинку (ZnO) товщиною 30 мкм готували в два етапи процесу: спочатку термічне випарювання Zn при атмосферному тиску, а потім термічне окислення до плівок Zn. Гетероперехідний діод p-CuO/n-ZnO був сформований шляхом виконання етапів осадження ZnO на поверхні плівок CuO і завершився осадженням срібних електричних контактів на верхній і нижній сторонах гетероструктури.

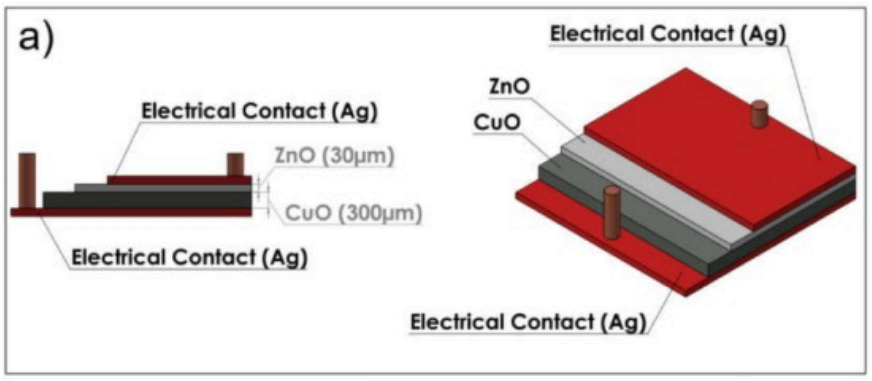


Рис.1.7. Схема гетеропереходу p-CuO/n-ZnO з електричним контактомAg

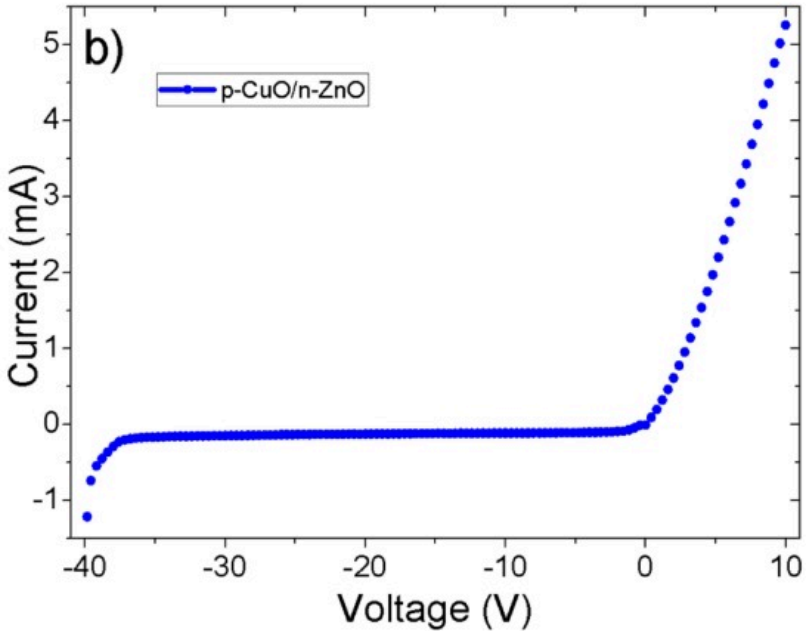


Рис.1.8. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу p-CuO/n-ZnO

Структурні, морфологічні та електричні властивості CuO та ZnO досліджено методами рентгенівської дифракції (XRD), спектроскопії комбінаційного розсіювання, Uv–Vis DRS, скануючої електронної мікроскопії (SEM), трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) та ефекту Холла. Вимірювання вольт-напруги (I-V) проводилися на гетероперехідному діоді p-CuO/n-ZnO. Структурна характеристика CuO підтвердила, що чисті, кристалічні та (1 1 1) текстуровані плівки можуть бути отримані термічним окисленням Cu. Плівки ZnO показали полікристалічну структуру без

переважної орієнтації. Ширина забороненої зони CuO та ZnO становила 1,51 та 3,21 еВ відповідно. Зображення поперечного перерізу SEM і TEM підтвердили формування гетероперехідного діода p-CuO/n-ZnO. Вимірювання Холла підтвердили p-тип провідності CuO та n-тип провідності ZnO. Крім того, концентрація носіїв і холлівська рухливість плівок CuO становили 9,54 × 10^{12} $см^{-3}$ і 267 $см^2$ $В^{-1}$ $с^{-1}$ відповідно. Плівки ZnO показали концентрацію носіїв і холлівську рухливість 3,69 × 10^{12} $см^{-3}$ і 22,18 $см^2$ $В^{-1}$ $с^{-1}$, відповідно. Вимірювання ВАХ (рис.1.8) показало, що гетероперехід p-CuO/n-ZnOдемонструє низьку напругу включення близько 0,8 В і напругу пробою близько 38 В.

Також були розраховані електричні параметри, такі як коефіцієнт випрямлення та коефіцієнт ідеальності. Запропоновано енергетичну зонну діаграму гетеропереходу CuO/ZnO, де спостерігалася вбудована напруга 0,57 еВ.

Розділ ІІ. Результати експериметральних досліджень та їх обговорення

2.1. Методика виготовлення тонких плівок CuOметодом спрей-піролізу

Розпилювальний піроліз або спрей-піроліз є одним із найпоширеніших методів осадження плівок оксидів металів, таких як ZnO, NiO та CuO, з низькою вартістю та високою поверхнею осадження. Тонкі плівки CuO p-типу провідності наносилися методом розпилювального піролізу з використанням 0,2 М (молярного) водного розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Розчин розпилювали дрібними краплями на попередньо нагріті скляні та керамічні підкладки (рис.2.1). Температура піролізу T_S = 350 °C. Плівки на поверхні підкладки утворювалися в результаті реакції піролітичного розкладання солі $CuCl_2$.

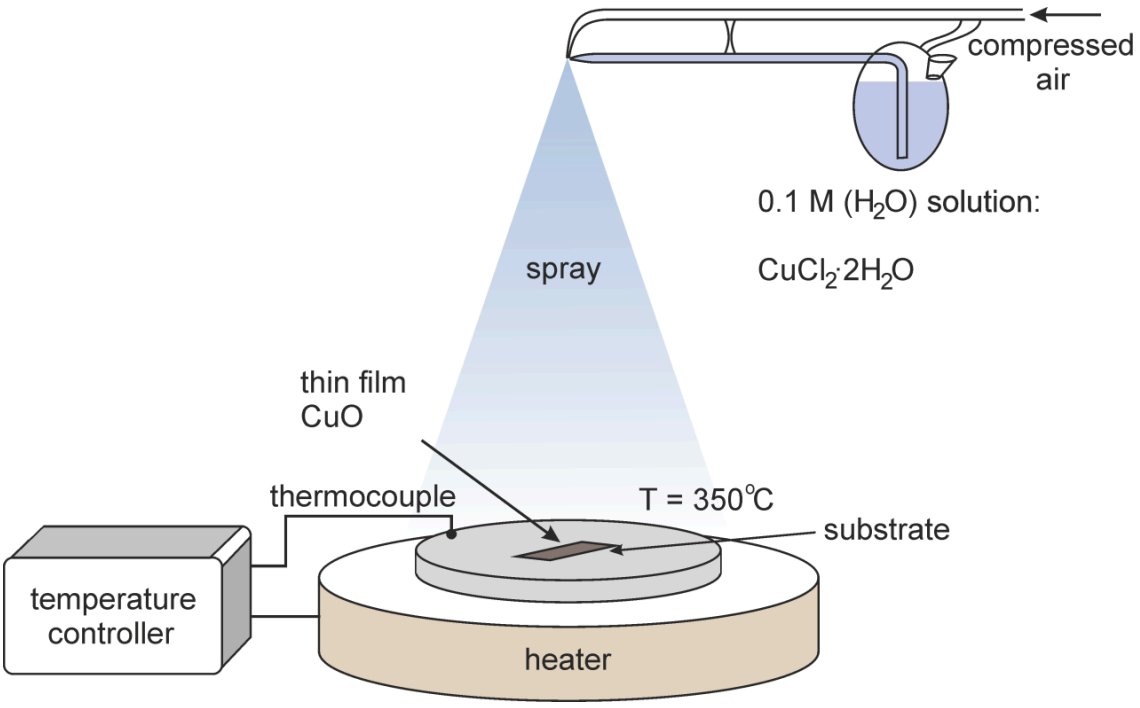


Рис.2.1. Метод спрей-піролізу тонких плівок CuO.

Кристалічна структура плівки досліджувалась методом рентгенівської дифракції (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М із джерелом випромінювання Cu-Kα (λ=0,1542 нм). Використовували швидкість сканування 1°/хв і розмір кроку 0,1°. Для дослідження оптичних властивостей використовували зразки плівок на склі 18х18 мм^2. Вимірювання електричних параметрів проводили на зразках плівок на скляних керамічних підкладках, які були сформовані із заданими геометричними розмірами рис.2.1. Для виготовлення електричних контактів використовували мідні дроти, які з'єднували срібною пастою.

Загальний опір *R*для зразка плівки CuO вимірювався за допомогою омметра Щ300, який під’єднувався дротами до виводів 1 і 2. Розрахунок для питомого опору плівок проводився за наступним співвідношенням:

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

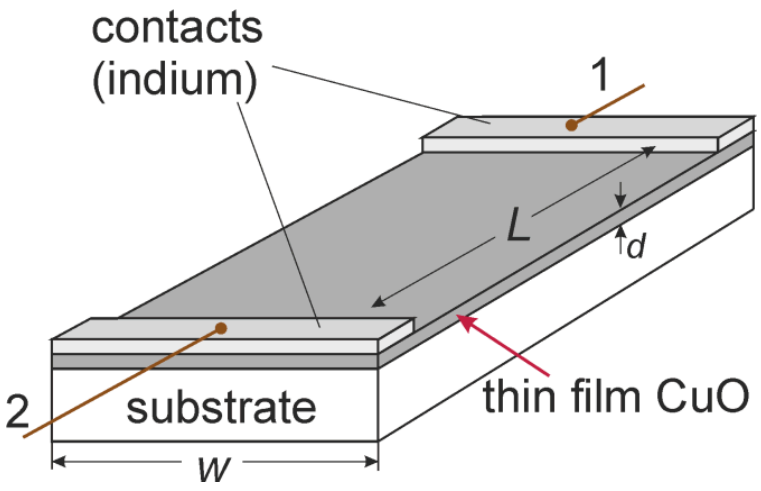


Рис.2.2. Форма зразків плівок CuO на діелектричних підкладках для вимірювання питомого електроопору.

Питомий опір ρтонких плівок CuOв умовах кімнатної температуриT = 14 ºС , який виміряний як відразу після здійснення процесу спрей-піролізу, так і після додаткової термічної дії при процедурі дослідження температурної залежності, чітко зберігав своє стабільне значення на одному рівні $\rho \approx 0.8$ кОм·см.Це свідчить про існування достатньої високої температурної стабільності для електричних властивостей щодо вирощених тонких плівок.

Знаходження величини енергії активації для електропровідності E_aу випадку тонких плівок CuOпроводилосязааналізомформули електропровідності для напівпровідників:

$$\sigma = \sigma_0 exp(-E_a/kT), \quad (2.2)$$

де σ_0 – постійна; T – значення температури.

Для питомого електричного опору формула (2.2) набуває наступного вигляду:

$$\rho = \rho_0 exp(E_a/kT). \quad (2.3)$$

Методомтермоедс із використаннямтермозонда (рис. 2.3) визначали тип електропровідності для плівки оксиду міді.

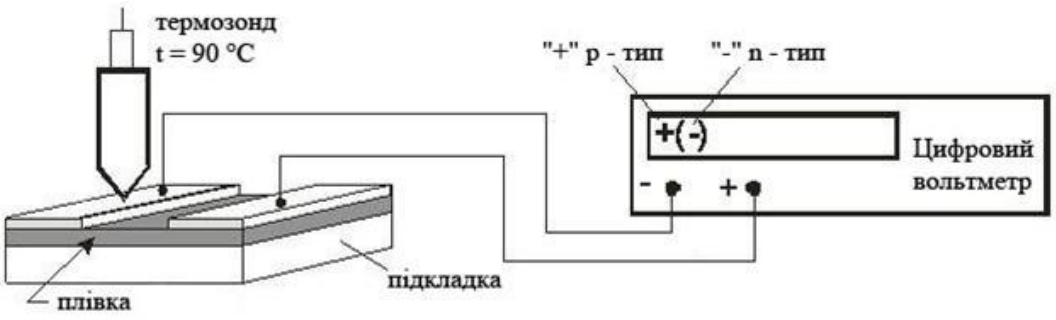


Рис. 2.3. Дослідження типу електропровідності для тонких плівок оксиду міді

Якщо негативний потенціал появлявся на нагрітомутермозонді, то це означалощо плівка р-типуелектропровідності.

Товщину плівок CuO вимірювали за допомогою багатопроменевого інтерферометра МІІ-4 (рис.2.4).Перед проведенням дослідження товщини плівокза допомогою МИИ-4 на використовуваних зразках плівок оксиду міді необхідно отримати чітку сходинку – тобто різкий перепад від області плівки до області підкладки без плівки. Щоб отримати необхідну для вимірювань сходинку часто використовують спеціальні маски, які застосовують при нанесенні плівки. Можна також видаляти частину ділянки плівки механічним або хімічним способом. Від того, яким різким буде перехідвід плівкидо підкладки буде залежати якість спостережуваної інтерференційної картинки.

У випадку використання для отримання тонких плівок напівпровідникової сполукиCuOметоду спрей-піролізу на поверхні плівок присунтяшороховатість та нерівномірність товщини,що призводить до появи на спостережуваних зображеннях інтерференціїнедостатньо чітких інтеренференційних смужок.

На використовуваному мікроінтерферометрі МИИ-4 (мікроінтерферометрі Ліннкика) при дослідженні морфології поверхні плівок ізвикористанням джерела світла із білим свіченням (як правило використовується низьковольтна на 0,6 В лампочка розжарення) можуть спостерігатисярізнокольорові інтерференційні смужки, які розташованіз постійним інтервалом величиною*L*. Смуги спостерігаютьсяяк на поверхні від непрозорої плівки, так і на поверхні використаної (бажано непрозорої)підкладки.На спостережуваній сходинці смужки зміщуються в сторону на на певну відстань *D*(рис.2.5). Вказана відстань залежить від значення висоти сходинки, і як наслідок, від загальної товщини для досліджуваної плівкиCuO.

Товщина*d*доля плівкиCuO розраховується за формулою:

$$d = \frac{\lambda}{2} \bullet \frac{D}{L}, \qquad (2.4)$$

де λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання для монохроматичного світла. У випадкувикористання джерела випромінювання білого світла використовується значення для найбільш інтенсивної довжини хвилі, яка відповідаєλ = 0,54 мкм.

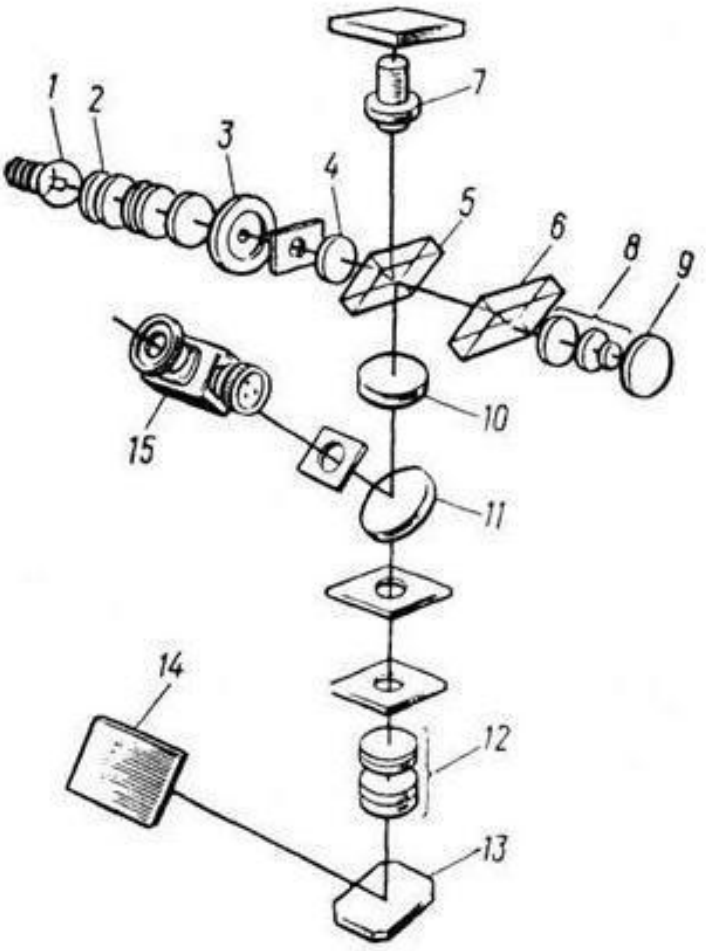


Рис.2.4. Оптична схема для двопроменевого інтерферометра МИИ-4 (Лінника)

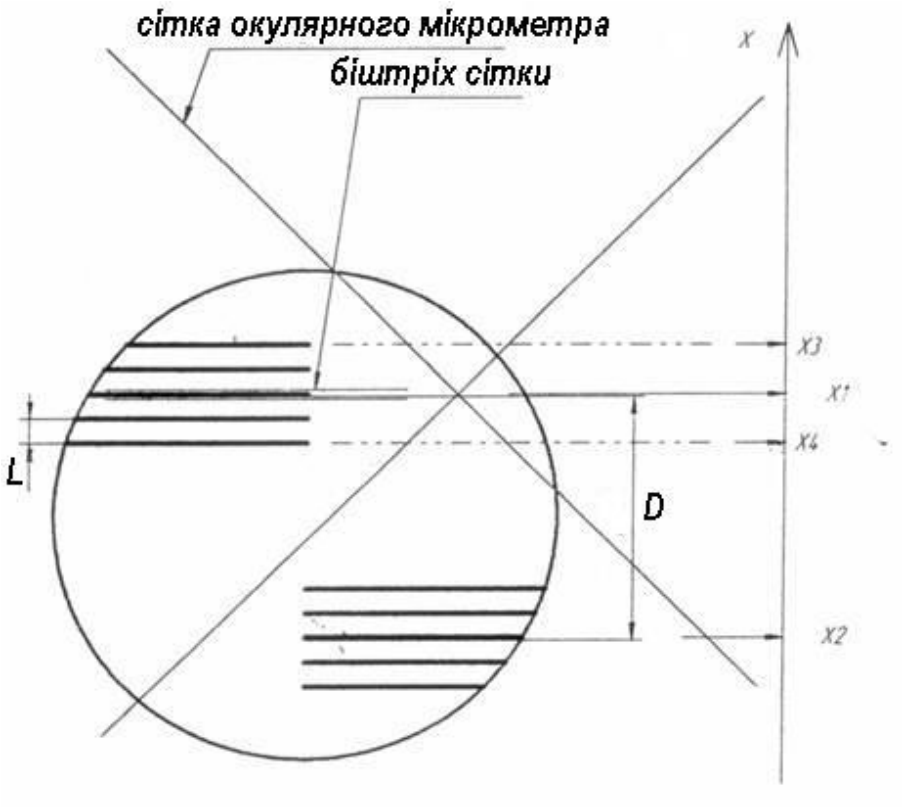


Рис.2.5. Зміщення дляінтеренференційнихсмуг при дослідженні товщини плівокCuO_3 використанням мікроінтерферометра МИИ-4

Спектри пропускання у видимій та інфрачервоній області досліджували на спектрометрі СФ-2000 та на спектрометрі Ніколет 6700 відповідно. Фукціюнування спектрофотометра базується на визначенні відношення між двома світловими потоками електромагнітного випромінювання. Один світловий потік проходить у напрямку крізь зразок досліджуваної плівки.Другий потік випромінювання проходить крізь еталонний контрольний зразок підкладки, на якій вирощувалася досліджувана плівка.

Світловий потік випромінювання від джерела яке випромінює почерзі перекривається непрозорим затвором з метоюдетектування сигналу за умов затемнення. Затвор розташованийу закритій конструкції спектрофотометра. Будова спектрометра дозволяє спрямовувати світловий потік джерела випромінювання як на контрольнупідкладку, так і на досліджувану плівку.

Коефіцієнт оптичного пропускання випромінювання Т для досліджуваних зразків плівок оксиду міді, які виготовлялися методомспрей-піролізу на прозорих підкладках із натрій-кальцієвого скла, можна розрахувати за наступною формулою:

$$T = (I-I_m)/(I_к-I_m), \qquad (2.5)$$

де I–є сигналом пропорційним для світлового потоку,який проходить крізь досліджувануплівку; I_K–є сигналом пропорційнмвипромінюванню,якерозповсюджується крізь зразок підкладки; I_T–є сигнал пропорційним до величини струму приймача в умовахзатемнення.

Блок-схема для оптичного розповсюдження променів у спектрофотометрі СФ-2000 показана на рис. 2.6. Вона складається із оптичних схемдля двох незалежних каналів, які позначені на рисунку «У» та «В», відповідно. Кожний такий канал являєтьсяполіхроматором, який виготовляєтьсяіз спеціальних увігнутих дифракційних гратокякімають корекцію для аберації світла.

Світловий потік випромінювання від ультрафіолетового джерела під номером 1 на рис.2.6за допомогою об'єктива 2 направляється на зразок в утримувачі для зразків 3.Потім світловий потік після зразка спрямовується на вхідну щілину 4 у каналі з позначенням «У» спектрофотометра. Далі світловий потік проходитьдо дифракційної гратки 6.Розкладене за допомогою дифракційної гратки випромінюваннязфокусовується на чутливому багатоелементному приймачі 5.

Випромінювання відджерела видимоїобласті спектру 11 за допомогою об'єктива 10 направляється на досліджуваний зразок в утримувачі зразків 3, після чогопопадає на вхідний отвір номер 9 для каналу «В» СФ-2000. Далі світловий промінь проходитьдо дифракційної гратки номер 7. В кінці

шляхудифракційне випромінювання зфокусовується на багатоелементному фотоприймачі номер 8.

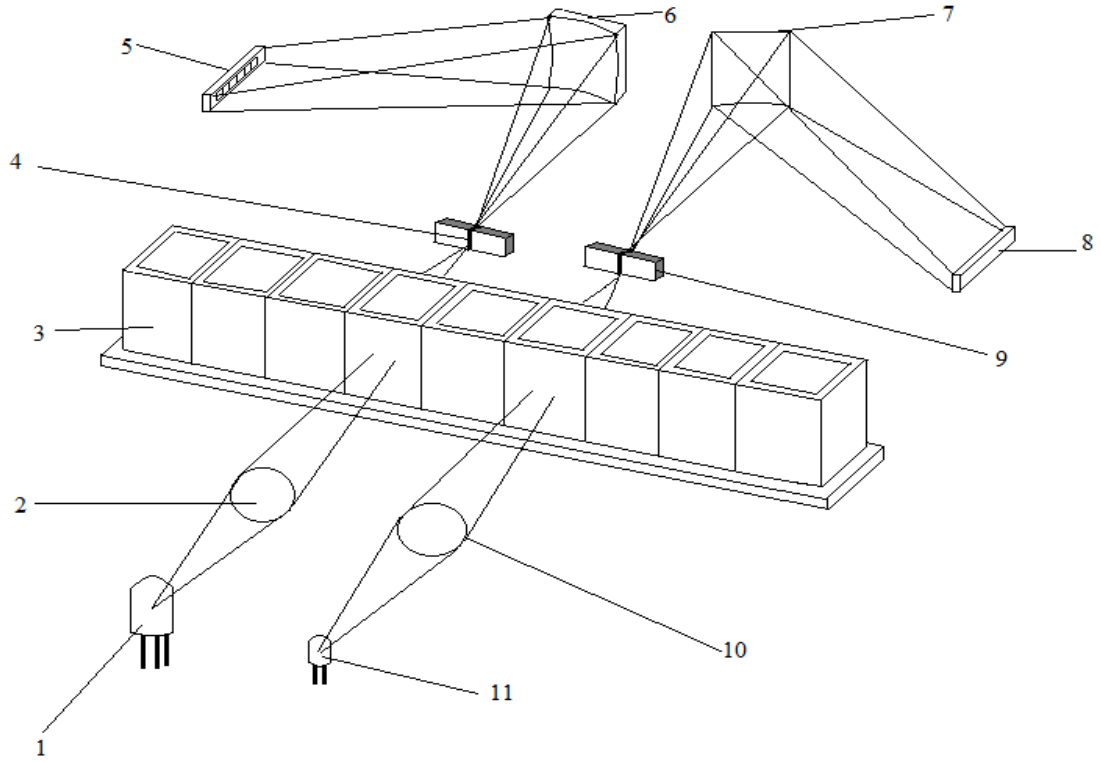


Рис.2.6. Оптичнийхід променів у спектрофотометрі СФ-2000

Багатоелементні фотоприймачі призначені дляодночасної реєстрації випромінювання в окремих спектральних діапазонах. Багатоелементні приймачі перетворюють світлове випромінювання у електричний сигнал. Величина цього електричного сигналу є прямопропорційою для інтенсивності світлового потоку тачасуекспозиції (опромінення приймача).

З конструкційної точки зору спектрофотометр СФ-2000 є єдиним блоком, якиймістить: освітлювач, який складається з двох джерел випромінювання (у робочому стані спектрофотометра цей освітлювач захищений зовнішнім кожухом); відділення з кюветами длядосліджуваних зразків; поліхроматор, який має два багатоелементні фотоприймачіі дві дифракційнігратки; електронні блоки з модулями, які керуютьроботою спектрофотометра.

Всі внутрішні оптичні елементи системи спектрофотометра СФ-2000 захищені світлонепроникним корпусом, який фіксується гвинтами на масивній основі.

У двох каналах спектрофотометра СФ-2000 використовуються змінні щілини. У склад моделі спектрометра входить комплектаціяз певнимнабором робочих щілин, які записані у паспорті приладу. Для заміни щілини ослабюються стопорні гвинти для фіксаторів щілин. Знімається фіксатор за допомогою повороту руків'я і встановлюються щілини унеобхідне положення згіднопозначенню під руків'ям.

Відділення для кюветів спектрофотометра СФ-2000 має рухому каретку.Вонадозволяєвикористовувати різноманітні утримувачі рідких та твердих матеріалів.

Програма для керування приладом СФ-2000 має зручний інтерфейс для взаємодії дослідникаіз спектрофотометрапри налаштуванні та проведенні вимірювань. У програмі присутні елементи, які потрібніпри обробці експериментальних даних, передбачена можливість зберігання результатів на зовнішніх запам'ятовуючих пристроях. Програма можепроводити математичну обробку отриманих даних: розрахунокза заданими формулами оптичної густини длярізних довжин хвиль випромінювання, побудува графіків калібруванняіз врахуванням похибки, зміна інтервалів часупри формуванні кінетичних кривих. Результати обробки експериментальних данихможна роздруковувати на друкуючому пристрої, у тому числі через локальну мережу.

Автоматика спектрофотометра СФ-2000 дозволяє забезпечити достатньо високуточність і достовірністьдослідження. Крім цього можливездійснення вимірювань у ручному режимі.

Спектральний діапазон вимірювань спектрофотометра СФ-2000 становить від 190 нмдо 1100 нм.Фотометрична точність при дослідженні коефіцієнтів оптичного пропускання дорівнює 1,0% при пропусканні Т =

10% і довжині хвилі λ = 550 нм. Точність забезпечення заданої довжини хвилі складає 0,004 нм. Швидкість сканування спектрального діапазонудорівнює 9100 нм/хв.Можна розмістити 10 зразків для одночасного дослідження із автоматичною зміною зразків.

2.2. Оптичні властивості тонких плівок CuO, виготовлених спрей-піролізом

Коефіцієнт оптичного пропускання *T*для досліджуваних зразків тонких плівок оксду міді CuO з відповідною товщиною, яка дорівнює *d* і показника заломлення n за відсутності інтерференції та з урахуванням зв'язку між *n* і коефіцієнтом екстинкції$(k)n^2 >> k^2$, при якому виконується умова $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$, описується формулою:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (2.6)$$

Коефіцієнт для оптичного поглинання світла можна розрахувати за наступною формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2}\right]. \quad (2.7)$$

Використання формули (2.7) для розрахунку коефіцієнта поглинання α обумовлено відсутністю спостереження інтерференційної картини на графіках спектральних залежностей коефіцієнта пропускання плівок CuO.Це дозволяє відкинути інтерференційні явища, які відбуваються на межі розділу плівка-підкладка. Коефіцієнт відбиття плівок у досліджуваній області спектра змінюється в межах R ≈ 9 – 14%.

Дані оптичних досліджень можна аналізували за формулою для поглинання напівпровідників:

$$\alpha = \frac{B^2\left(h\nu - E_g\right)^n}{h\nu}, \qquad (2.8)$$

де B — постійна величина, n — константа, величина якої залежить від типу оптичного переходу для електронів. Для прямих переходів із валентної зони в зону провідності n = ½.

На рис. 2.7 наведено спектральні залежності коефіцієнта пропускання T (вставка) та $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для плівок CuO. При довжинах хвиль $\lambda > 0{,}95$ мкм коефіцієнт пропускання становить T = 9 – 14 %. Екстраполяцією прямолінійних ділянок до нульового значення коефіцієнта поглинання отримано значення ширини забороненої зони $E_g = 1{,}46$ еВ.

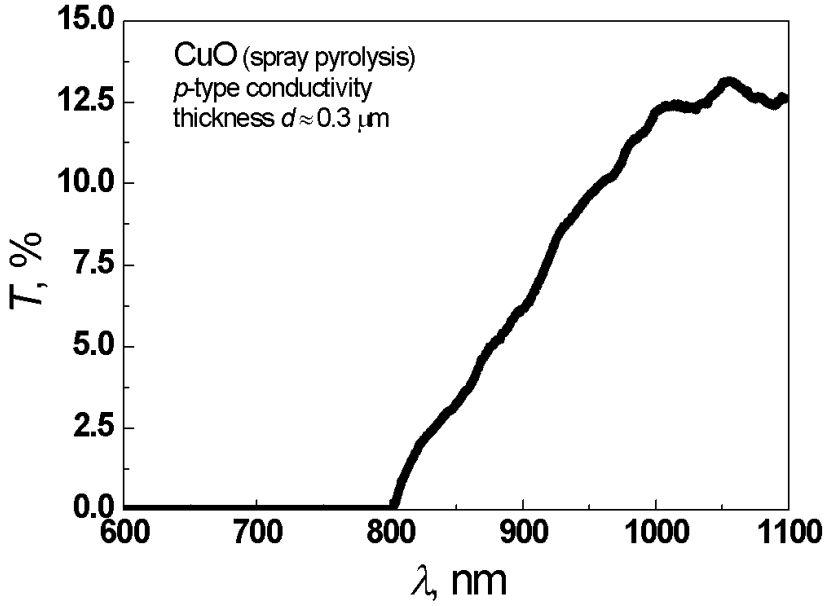


Рис.2.7.Спектральна залежність T = f(λ) тонких плівок CuO, отриманих методом розпилювального піролізу при $T_S = 350$ °C

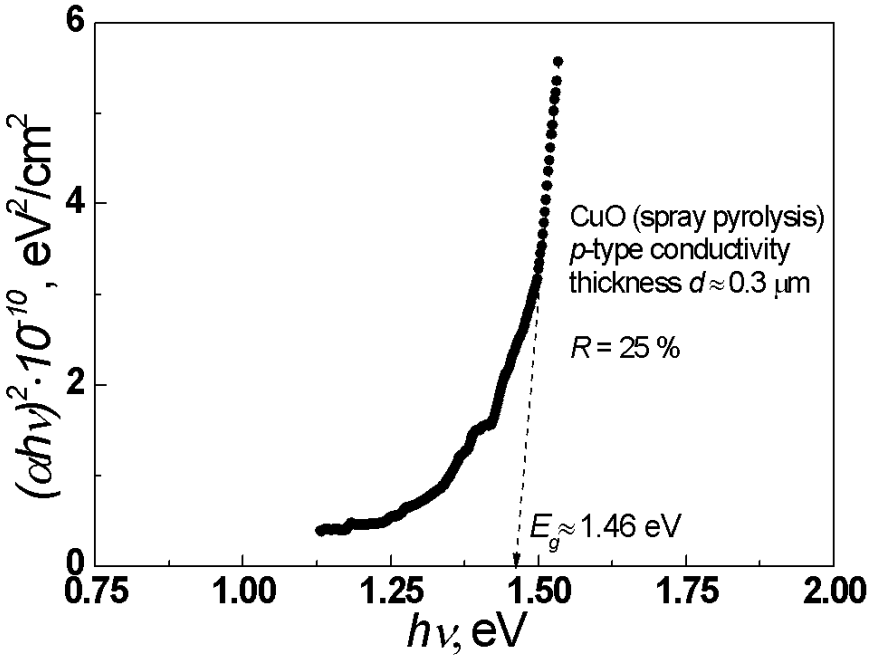


Рис.2.8. Спектральна залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ тонких плівок CuO, отриманих методом розпилювального піролізу при T_S = 350 °C

Слід зазначити, що для отримання тонких плівок CuO використовувався оптимальний режим розпилювального піролізу. Вони мають майже оптимальну ширину забороненої зони для фотоперетворювачів при відносно низьких температурахвиробнцтва T_S = 350 °C. Подібні значення E_g (1,47 еВ) спостерігали при нижчій температурі піролізу T_S = 300 °C.

2.3. Структурні властивості тонких плівок CuO, виготовлених методом спрей-піролізу

Рентгенограма плівки оксиду міді показана на рис.2.9. Зразок виявив сильні дифракційні піки при 35,5 і 38,7°, які відповідають кристалографічним відображенням (11-1) і (111) площин. Зразок також виявив слабкі максимуми при 32,5°, 48,7°, 53,4°, 58,4°, 61,5°, 66,2° і 68,0°, які пов'язані з (110), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (113) площини моноклінної фази CuO, що

відповідає картці JCPDS № 00-048-1548. Моноклінний тип сингонії характеризується трьома різними за довжиноюбазовими векторами й двома прямими кутами. Тобто, елементарнакомірка — похилий паралелепіпед із прямокутником в основі.

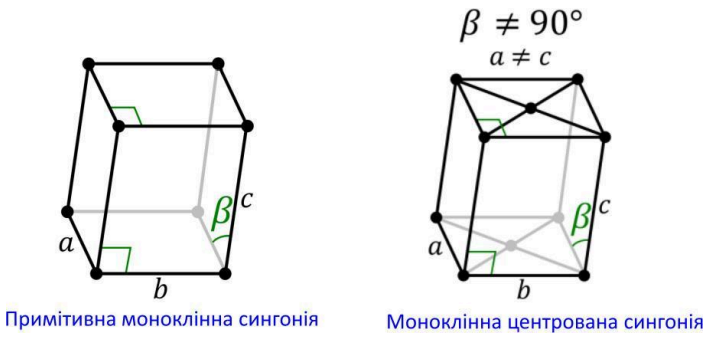


Рис.2.9,а Моноклінна сингонія

На рентгенограмі не виявлено додаткових відображень інших фаз або домішок, що вказує на відповідну чистоту синтезованих однофазних плівок CuO.

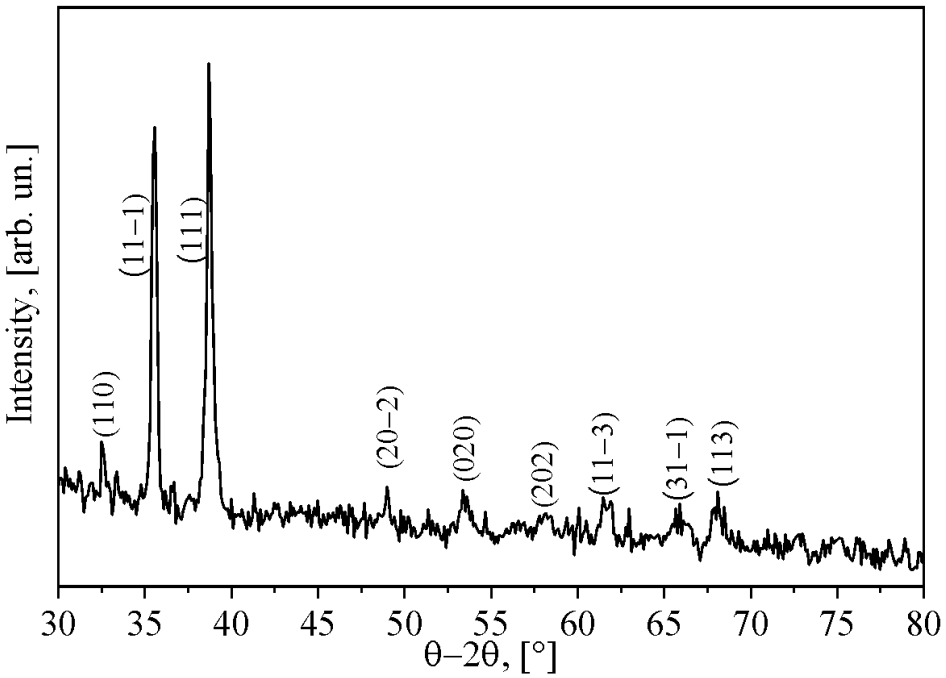


Рис.2.9, б. Рентгенограми плівки CuO, нанесеної на скляну підкладку

Значення повної ширини на половині максимуму (FWHM) площин головних піків ($\bar{1}\bar{1}1$) і (111) також були отримані з аналізу. На основі FWHM ми можемо розрахувати розмір областей когерентного розсіювання (CSR) плівки. CSR було оцінено для вибірки за формулою Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.9}$$

де D, λ, θ та β – CSR, довжина хвилі рентгенівського випромінювання $CuK\alpha_1$, кут дифракції Брегга та FWHM (002) дифракційного піку відповідно. Розмір зерна розрахованого CSR з аналізу XRD становить 24 нм.

2.4. Електричні властивостітонких плівок CuO, виготовлених спрей-піролізом

Для досягнення високої ефективності напівпровідникових приладів необхідно ефективне видалення носіїв електричного струму. Ця функція виконується за допомогою металевих контактів, які підведені до тонкої плівки або напівпровідникової структури. Основна вимога до них: вони повинні мати омічні властивості, тобто низький електричний опір і лінійну вольт-амперну характеристику. Ці умови виконуються шляхом створення контактної області (з напівпровідника), збагаченої основними носіями заряду. Зв'язок між роботою виходу електронів з напівпровідника і металу не є єдиним фактором створення омічного контакту. Особливу увагу слід звернути на поверхневі явища речовини, ступінь легування напівпровідникового матеріалу та можливе утворення різних хімічних сполук або структур у місці контакту. Для визначення електричних параметрів тонких плівок CuO в якості підкладки використовували керамічне скло із заданими геометричними

розмірами. Для створення електричних контактів використовували мідні дроти, які з'єднували срібною пастою. Для вимірювання температурних залежностей питомого опору тонких плівок оксиду міді були створені контакти на двох протилежних сторонах плівки. На рис. 2.10 наведено температурну залежність питомого опору ρ = f(T) тонких плівок CuO. Вимірювання температурних залежностей проводили в діапазоні температур 290 – 420 К. З рис. 2.10 видно, що питомий опір зменшується з підвищенням температури. Ця температурна залежність питомого опору показує, що тонкі плівки оксиду міді мають провідність напівпровідникового типу.

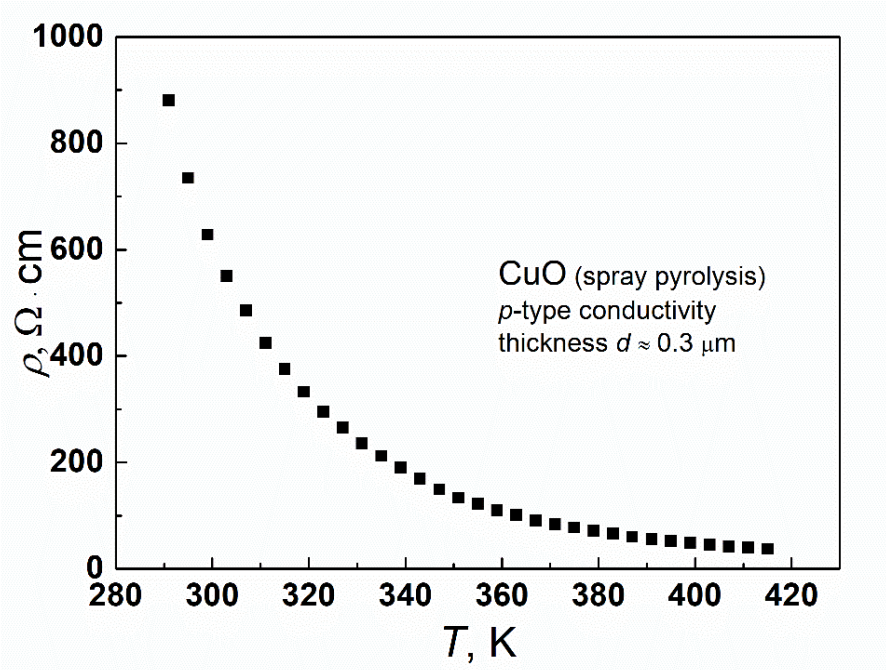


Рис.2.10.Температурна залежність питомого опору ρ = f(T) тонких плівок CuO

На рис.2.11 показано графік Арреніусaln (ρ) = f (10^3/T) тонких плівок CuO.

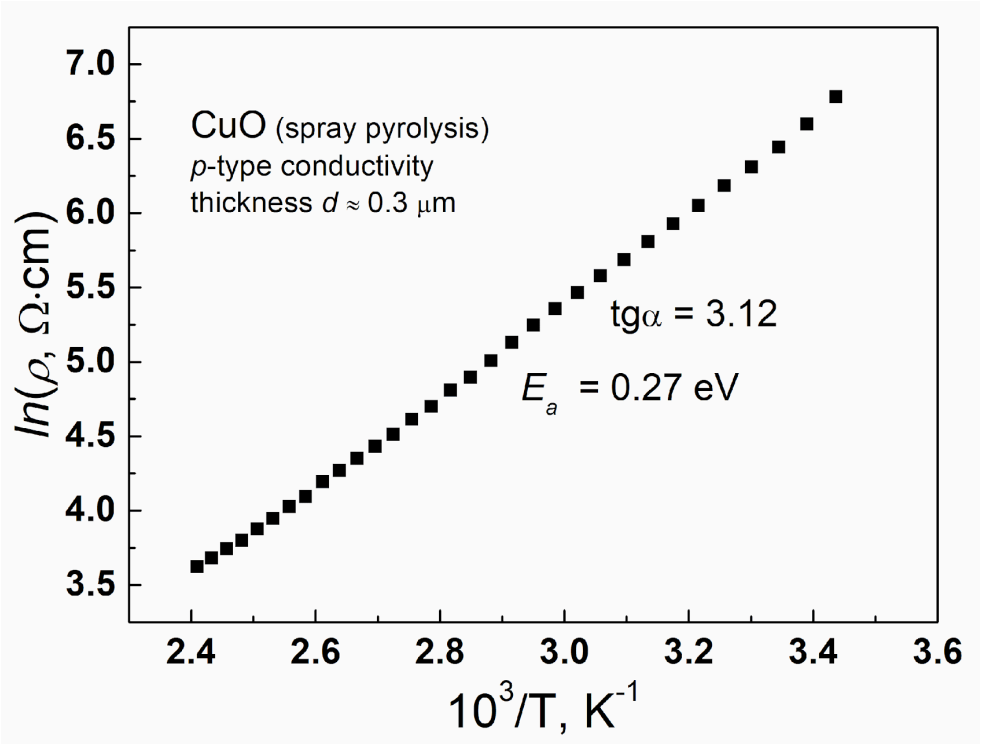


Рис.2.11.Графік ln (ρ) = f (10^3/T) в координатах Арреніуса для тонких плівок CuO

Тангенс кута нахилу tgα = 3,12 та енергію активації E_a = 0,27 еВ визначено з рис. 2.11. Значення енергії активації (E_a = 0,27 еВ) менші за половину ширини забороненої зони CuO. Розраховані енергії активації значно менші за оптичну енергію забороненої зони (<<Eg/2), що може свідчити про те, що провідність зумовлена переходом носіїв заряду з валентної зони на робочий акцепторний рівень. Енергія активації для тонких плівок CuO змінюється в широкому діапазоні від 0,08 до 0,57 еВ, отриманих методом розпилювального піролізу, тому дуже важко точно встановити її природу.

Висновки

1. Методом спрей-піролізу з використанням 0,2 М водного розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ отримуються тонкі плівки CuO*p*-типу провідності. За допомогою XRD аналізу встановлено, що тонкі плівки CuO є однофазними з моноклінним типом кристалічної структури.
2. За температури піролізу T_S = 350 °C вирощуються плівки CuO товщиною до 300 нм з близьким до оптимального для фотоперетворювачів оптичним значенням ширини забороненої зони E_g = 1,46 еВ.
3. За дослідженнями електричних властивостей виявлено, що опір тонких плівок CuO зменшується з підвищенням температури, тобто температурна залежність електропровідності CuO має напівпровідниковий характер.