

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

Н.В. Тарасенко<sup>1)</sup>, С.Т. Пашаян<sup>2)</sup>, А.В. Буцень<sup>1)</sup>, Е.А. Шустова<sup>1)</sup>, Н.Н. Тарасенко<sup>1)</sup>,  
В.М. Анищик<sup>3)</sup>, В.В. Малютина-Бронская<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68, 20072 Минск, Беларусь, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>Институт физических исследований НАН Армении,  
Аштарак-2, 0203 Армения, spashayan@gmail.com

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, anishchik@bsu.by

<sup>4)</sup>Центр светодиодных и оптоэлектронных технологий НАН Беларуси,  
Логойский тракт 20, 220090 Минск, Беларусь, malytina@oelt.basnet.by

В работе обсуждаются результаты исследования электронных и оптических характеристик гетероструктур на основе оксидов меди и цинка, полученных методом магнетронного осаждения. ZnO был использован в качестве полупроводника n-типа, а пленка оксида меди - в качестве полупроводника p-типа. Обсуждаются результаты исследования вольт-амперных характеристик структуры ITO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O(CuO)/Ag, снятые в темноте и в условиях солнечного освещения (100 мВт/см<sup>2</sup>).

**Ключевые слова:** нанокристаллы оксида меди и цинка; двухслойный неорганический солнечный элемент; магнетронное напыление; вольт-амперные характеристики; спектр поглощения.

## FORMATION AND STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF COPPER AND ZINC OXIDE THIN FILMS AND HETEROSTRUCTURES

N.V. Tarasenko<sup>1)</sup>, S.T. Pashayan<sup>2)</sup>, A.V. Butsen<sup>1)</sup>, E.A. Shustova<sup>1)</sup>, N.N. Tarasenko<sup>1)</sup>,  
V.M. Anishchik<sup>3)</sup>, V.V. Malyutina-Bronskaya<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

<sup>2)</sup>The Institute for Physical Research, National Academy of Sciences of Armenia,  
Ashtarak-2, 0203, Armenia, spashayan@gmail.com

<sup>3)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by

<sup>4)</sup>Center of LED and optoelectronics technologies, National Academy of Sciences of Belarus,  
20 Logoyiski tract, 220090 Minsk, Belarus, malytina@oelt.basnet.by

In this paper the results of the optical and *i*-*V* characterization of the ZnO and ZnO/CuO films prepared by magnetron sputtering are discussed. The study of the surface morphology of the prepared films showed that their surface structure is nearly uniform with an average grain size below 50 nm. The absorption spectra of the ZnO films consist of a broad band in the UV region with an increase in the absorption near the bandgap (~ 370 nm). The bandgap for the obtained zinc oxide films was around ~ 3.3 eV, that is slightly lower than the value for the bulk material ( $E_g = 3.37$  eV) possibly due to the formation of defects. The studies of the optical properties of two-layer films showed an increase in absorption in the region above 400 nm corresponding to the Cu<sub>2</sub>O phase and absorption band at 600–700 nm attributable to CuO. The Tauc plots allowed estimating the bandgap values of the film to be 2.58 eV and 1.8 eV, corresponding well to direct bandgap Cu<sub>2</sub>O and indirect gap CuO, respectively. These results indicate that the obtained films are biphasic, that was also proved by the results of Raman analysis that revealed the formation of mixed copper oxides phases with a predominance of the Cu<sub>2</sub>O phase in the film formed using the described deposition and annealing procedure.

The *i*-*V* characteristics of the structures studied in the dark and sunlight illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>) conditions allowed to find the forward threshold voltage ( $V_{on}$ ) of the n-ZnO/p-CuO heterojunction to be 2.0 V. The increase in current was observed under the illumination, while the direct and reverse switching indicates a photosensitive structure. Thus, the fabricated ZnO/CuO heterojunction can be used for fabrication of inexpensive diodes for photodetectors, solar cells and gas sensors.

**Keywords:** copper and zinc oxide nanocrystal; two-layer inorganic solar cell; magnetron sputtering; current-voltage characteristics; absorption spectrum.

### Введение

В последние годы большое внимание уделяется получению и исследованию полупроводниковых оксидных тонких пленок, что связано с широкими возможностями их практического применения, в частности для создания различного типа детекторов, фото- и оптоэлектронных устройств [1, 2] д. Среди них CuO и ZnO образуют важную пару для

изготовления гетеропереходов для фотодетекторов и солнечных элементов. Оксиды меди существуют в двух кристаллических фазах, а именно оксид меди (I) (Cu<sub>2</sub>O, куприт) и оксид меди (II) (CuO, тенорит). CuO имеет моноклинную структуру и ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) 1.2–1.9 эВ [3], в то время как Cu<sub>2</sub>O имеет кубическую кристаллическую структуру и ширину запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ

[4]. Кроме того, оба оксида меди обладают высоким коэффициентом оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной области и являются сравнительно недорогими материалами.

Оксид цинка (ZnO) представляет собой прямозонный полупроводник n-типа с ШЗЗ около 3.37 эВ и большой энергией экситонной связи (около 60 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря перспективным свойствам оксидов цинка и меди, для достижения необходимых характеристик активно развиваются различные методы синтеза наноструктур и получения на их основе гетеропереходов ZnO-CuO. Наиболее перспективными являются наноструктурные материалы с новыми оптическими и электронными свойствами, проявляемыми вследствие поверхностных и квантоворазмерных эффектов [1, 2].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу пленок ZnO и CuO методом магнетронного распыления. Обсуждаются результаты исследований структурных, оптических и электрических свойств бинарных структур, полученных методом магнетронного осаждения пленок CuO и ZnO на ITO подложки.

### Материалы и методы исследования

Исходные пленки оксидов меди и цинка были получены на предварительно очищенной стеклянной пластинке, покрытой пленкой оксида индия и олова (ITO). Напыление пленок производилось методом магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении  $10^{-5}$  Па при рабочем токе 600 мА. При этом подложки находились на расстоянии 10 см от мишени при комнатной температуре. Пленки оксидов меди на поверхности образцов ZnO подвергались термическому отжигу при температуре 270 °С в течении 30 мин. Толщины нанесенных пленок ZnO и CuO составляли 100 и 200 нм, соответственно. В качестве верхнего контакта использовалась серебряная паста. Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA TS5130MM». Спектры оптического пропускания полученных пленок ZnO измерялись с помощью спектрофотометра Cary-500 (Varian, США). Вольт-амперные характеристики полученных пленок CuO/ZnO были получены с помощью электрометра Keithley 236 как в темновом режиме, так и при освещенности 100 мВт/см<sup>2</sup> от солнечного имитатора (Solar Light 16S-002).

Структура результирующего устройства (ITO/ZnO/CuO/Ag) с оксидом индия и олова (ITO), образующим анод, и осажденной проводящей пастой Ag, служащей в качестве катода, показана на рисунке 1а.

### Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности полученных образцов ZnO и CuO приведена на рис. 1 б, в. Как видно, поверхность пленок достаточно однородная. На изображениях пленок ZnO и CuO, отожженных при 270 °С, обнаружены плотно упакованные структуры со средним размером зерна круглой формы, не превышающим 50 нм. Осажденные пленки практически не имеют отверстий и трещин. Эти изображения подтверждают получение плотно упакован-

ных одно- и двухслойных наноструктурированных пленок.

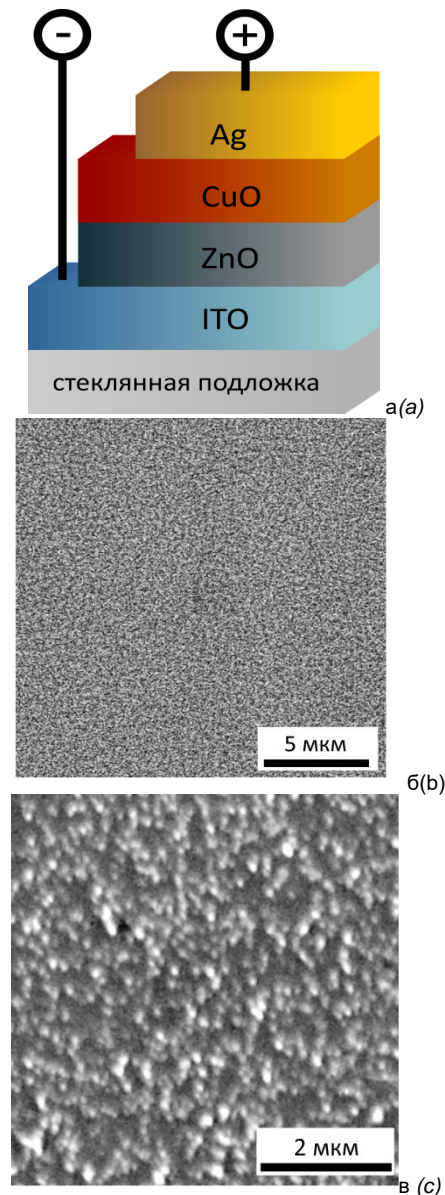


Рис. 1. а – структура устройства (ITO/ZnO/CuO/Ag); б – морфология поверхности пленок ZnO; в – морфология поверхности пленок CuO

Fig. 1. а – the structure of the device (ITO/ZnO/CuO/Ag); б – surface morphology of ZnO films; в – surface morphology of CuO films

Оптические свойства пленок изучались путем измерения их спектров поглощения и пропускания в УФ-видимой области. Спектр поглощения пленки ZnO имеет типичный для структур оксида цинка вид, и, как видно на рис. 2, состоит из широкой полосы в ультрафиолетовой области спектра с быстрым увеличением поглощения вблизи запрещенной зоны (на длине волны ~ 370 нм). Согласно теории межзонных оптических переходов в полупроводниках, зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии фотона  $h\nu$  (для  $h\nu > E_g$ ) выражается как:  $(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n$ , где  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $A$  - постоянная величина, а  $n$  равен 1/2 для

прямозонных и 2 для непрямозонных полупроводников. Поэтому спектр поглощения, представленный в координатах  $(ahv)^2$ ,  $(hv)$ , позволяет оценить ширину запрещенной зоны, как показано на рис. 2б. Коэффициент поглощения  $\alpha$  оценивали по измеренной оптической плотности  $D$  и толщине поглощающего слоя  $l$ , используя соотношение  $\alpha = D/0,43 \cdot l$ . Прямая, пересекающая энергетическую ось при  $(ahv)^2 = 0$ , дает энергию края поглощения, соответствующую  $E_g$ . Как видно из рис. 2б, ширина запрещенной зоны составляла  $\sim 3,3$  эВ, что несколько ниже, чем табличное значение для объемного материала ( $E_g = 3,37$  эВ). Это может быть вызвано образованием дефектных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости, например, из-за частичной нестехиометрии состава пленки.

Спектр поглощения двухслойной CuO/ZnO структуры обнаруживает поглощение, как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях, что подтверждает присутствие CuO и ZnO в двухслойной структуре. Спектр поглощения двухслойной пленки также указывает на увеличение ширины окна поглощения по сравнению с индивидуальными спектрами CuO и ZnO.

Исследования оптических свойств двухслойных пленок показали рост поглощения в области длин волн больших 400 нм. Зависимость квадрата оптического поглощения  $(ahv)^2$  от энергии в интервале 2.5 – 3.0 эВ близка к прямой линии (рис. 2), отсечка на оси энергии соответствует 2.58 эВ. Это свидетельствует об образовании оксида Cu<sub>2</sub>O, который, согласно литературным данным [5], является прямозонным полупроводником с энергией запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ. Поглощение в области 600 – 700 нм соответствует фазе CuO. Зависимость квадратного корня оптического поглощения в интервале энергий 1.7 – 2.5 эВ близка к линейной (рис. 3). Отсечка на оси энергии соответствует 1.8 эВ, что попадает в диапазон значений энергии запрещенной зоны непрямозонного оксида меди CuO [5].

Таким образом, полученные пленки являются двухфазными, включающими оба оксида меди Cu<sub>2</sub>O и CuO. Об этом также свидетельствуют рамановские спектры образцов (рис. 2в), из которых следует, что при описанных режимах осаждения и отжига формируются смешанные фазы оксидов меди с преобладанием фазы Cu<sub>2</sub>O.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных структур, снятые в темноте и в условиях солнечного света (100 мВт/см<sup>2</sup>) приведены на рис. 2 г. Как видно из рисунка, ВАХ имеют нелинейный диодный характер поведения.

Из  $i$ - $V$  характеристик установлено, что прямое пороговое напряжение (напряжение включения) ( $V_{on}$ ) изготовленного гетероперехода n-ZnO/p-CuO составляет 2,0 В. Как известно, значение напряжения включения в оксидах меди и цинка зависят от уровней Ферми. В структурах на основе CuO при наличии высокого содержания кислорода на интерфейсах p-n-перехода ожидается высокое напряжение включения.

Коэффициент неидеальности n ВАХ диода, определенный из зависимости  $\ln(i)$  от  $V$  в интервале напряжений 0 – 0,2 В примерно составляет 6 и затем увеличивается в области напряжений до 5 В.

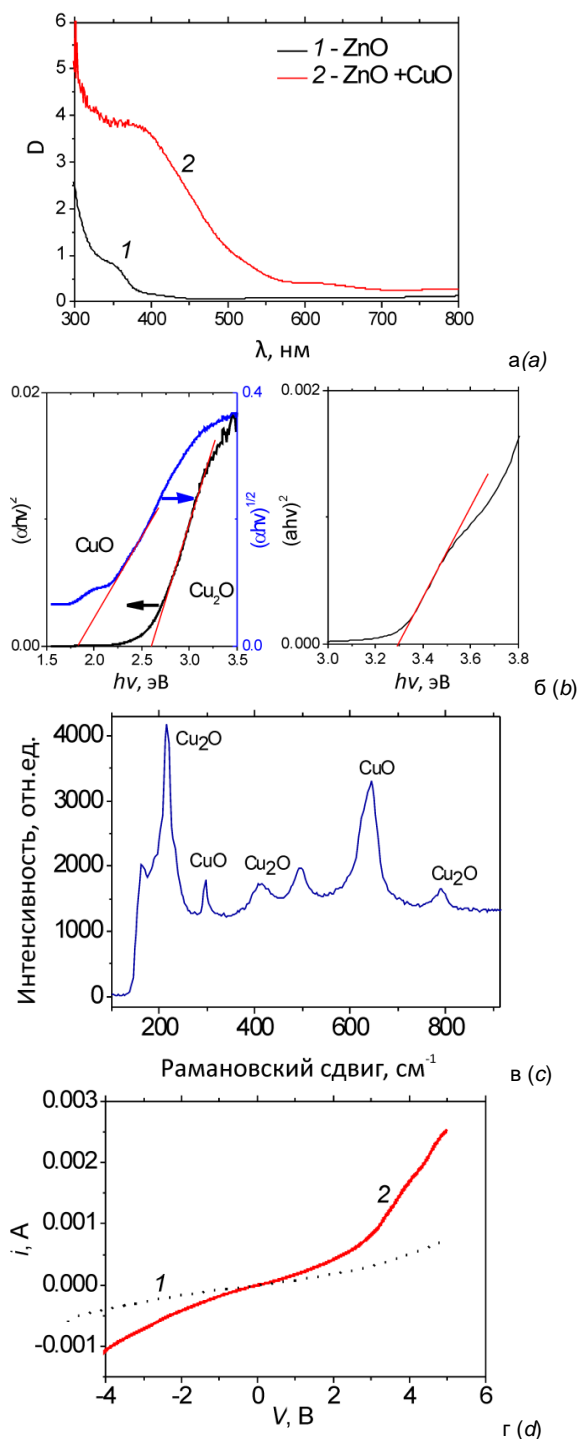


Рис. 2. а – Спектры поглощения пленки ZnO и двухслойной ZnO-CuO структуры, б – результаты определения ширины запрещенной зоны, в – рамановские спектры образцов и г – вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученной структуры

Fig. 2. a - Absorption spectra of the ZnO film and the two-layer ZnO-CuO structure, b - Results of optical band gaps determination, c - Raman spectra of the samples and d - current-voltage characteristics (IV) of the obtained structure

Высокие значения  $n$  совпадают с литературными данными [3] по характеристикам переходов n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O (CuO) и свидетельствуют о значительном вкладе процессов туннелирования через по-

верхностные состояния на границах между p-CuO и n-ZnO.

Увеличение тока, наблюдаемое при освещении двухслойной структуры при прямом и обратном включении, указывает на фоточувствительную природу структуры. Поглощение падающего света полупроводниковыми слоями вызывает последующую генерацию фотоносителей внутри системы путем возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, изготовленный гетеропереход из пленок ZnO и CuO может быть использован для изготовления недорогих диодов для фотоприемников, солнечных батарей и газовых датчиков.

### Заключение

Методом магнетронного распыления синтезированы фоточувствительные структуры n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O(CuO) и исследованы их оптические, электрические и структурные характеристики. В настоящее время процедура двухслойной структуры не полностью оптимизирована, и требуется дальнейшая работа для адаптации различных компонентов устройства и этапов изготовления.

Морфология поверхности полученной гетеро-структуры, нанесенной на подложку, покрытую слоем ИТО, приведена на рис. 1 б, в. Как видно, поверхность пленок достаточно гладкая и однородная. На изображениях пленок ZnO и CuO, отожженных при 270 °С, обнаружены плотно упакованные структуры со средним размером зерна

круглой формы, не превышающим 50 нм. Осажденные пленки практически не имеют отверстий и трещин. Эти изображения подтверждают получение плотно упакованных одно- и двухслойных наноструктурированных пленок.

Работа выполнялась при финансовой поддержке НАН Беларуси в рамках проекта «Конвергенция-2020-2.4.06» и частично Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект БРФФИ Ф18СРБГ– 004).

### Библиографические ссылки / References

1. Cagataylcli K., Ozenbas M. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles *Electrochimica Acta* 2018; 263(10): 338-345.
2. Velusamy T., Liguori A. et.al. Ultra-small CuO nanoparticles with tailored energy-band diagram synthesized by a hybrid plasma-liquid process *Plasma Processes and Polymers* 2017; 14(7): 1-8.
3. Prabhu R.R. et al. Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique *Materials Science and Engineering* 2017; B(220): 82–90.
4. Yang C., Xiao F., Wang J., Su X., Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing *Journal of Colloid and Interface Science* 2014; (435): 34-42.
5. Yin M., Wu C.K., Lou Y., et al., Copper Oxide Nanocrystals *Journal of the American Chemical Society* 2005; 127(26): 9506–9511.