

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
В.о. зав. кафедри фізики
низьких температур
проф. Шкловський В.О._

« 14 » червня 2024 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК,
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,
Сорокін О. В.
«21» червня 2024 р.

ЛЯЛЬКА Аліна Олександрівна

**Наноструктуровані оксидні УФ детектори, отримані шляхом
атмосферного відпалювання плівок міді**

Дипломна робота на здобуття
освітнього ступеня «Бакалавр» за
спеціальністю 104 – «Фізика та
астрономія»
освітня програма – «Фізика»

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук, доц. кафедри
фізики низьких температур
ПЕТРУШЕНКО Сергій

Рецензент:
канд. фіз.-мат. наук, доцент каф.
матеріалів реакторобудування та
фізичних технологій ННІ «ФТФ»
БОГАТИРЕНКО Сергій

Харків 2024

Анотація

Лялька А.О. Наноструктуровані оксидні УФ детектори отримані шляхом атмосферного відпалювання плівок міді. - Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня “Бакалавр” за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. - 43 с. - Іл. 12.

Робота присвячена дослідженню фоточутливості плівок оксиду міді, що перебувають у нанокристалічному стані. На основі літературних даних присвячених фоточутливості плівок ZnO та в припущенні, що хімічна схожість оксидів зумовлює подібність фізичних процесів у них, було висловлено гіпотезу роботи, відповідно до якої фоточутливість шарів оксиду міді має бути обумовлена кисень опосередкованими механізмами, що є подібними до тих, які спостерігаються в шарах ZnO. В той же час оксиди міді мають досить вузьку заборонену зону. Це значно відрізняє їх від структур на основі ZnO. Таким чином, перехід до нової хімічної сполуки дозволяє отримати нову фундаментальну інформацію про цей механізм фоточутливості, та сприяє його прикладного використання.

Об’єктом дослідження є вплив розмірного фактора на електропровідність оксидних напівпровідників в умовах впливу електромагнітного випромінювання. **Предметом дослідження** є тонкі нанокристалічні плівки оксиду міді, що опромінюються УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм. **Актуальність роботи** обумовлена необхідністю більш глибокого розуміння додаткових способів забезпечення фоточутливості, які можуть бути реалізовані поза межами прямих механізмів, обумовлених генерацією електронно-діркових пар.

Ключові слова: фоточутливість, оксид міді, нанокристалічний стан, електропровідність, УФ-випромінювання, кисень-опосередкований механізм, нанокристали.

Abstract

Lialka A. O. Nanostructured oxide UV detectors obtained by atmospheric annealing of copper films.

Diploma work for the educational bachelors degree in the speciality 104 - "Physics and Astronomy". - Kharkov: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2024. - 43 c. - Il. 12.

The study is dedicated to investigating the photosensitivity of copper oxide films in a nanocrystalline state. Based on the literature data regarding the photosensitivity of ZnO films and the assumption that the chemical similarity of oxides determines the similarity of physical processes within them, a hypothesis was proposed. According to this hypothesis, the photosensitivity of copper oxide layers should be mediated by oxygen-related mechanisms similar to those observed in ZnO layers. At the same time, copper oxides have a relatively narrow bandgap, which significantly distinguishes them from ZnO-based structures. Thus, the transition to a new chemical compound provides new fundamental information about this photosensitivity mechanism and promotes its practical application.

The object of the study is the influence of the size factor on the electrical conductivity of oxide semiconductors under electromagnetic radiation exposure. **The subject** of the study is thin nanocrystalline copper oxide films irradiated with UV radiation at a wavelength of 365 nm. **The relevance** of the work is determined by the necessity for a deeper understanding of additional mechanisms of ensuring photosensitivity that can be realized beyond the direct mechanisms associated with the generation of electron-hole pairs.

Keywords: photosensitivity, copper oxide, nanocrystalline state, electrical conductivity, UV radiation, oxygen-mediated mechanism, nanocrystals.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 Напівпровідники у сенсорних технологіях.....	9
2 Методика дослідження.....	14
3 Резистивні сенсори ультрафіолетового випромінювання на основі наноstrukturованих нанокмползитів CuO/Cu ₂ O	16
Висновки.....	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	39

ВСТУП

Реєстрація ультрафіолетового випромінювання на сьогодні є важливим технічним завданням, розв'язок якого необхідний для розвитку різних сфер сучасних технологій. Зокрема УФ детектори дозволяють контролювати час безпечного перебування людини на сонці, своєчасно фіксувати можливі порушення нормальної роботи двигунів літальних апаратів та розв'язувати деякі завдання військових технологій [1, 2].

На сьогодні існують різноманітні способи реєстрації УФ-випромінювання. Так для спостереження ультрафіолету можна використовувати явище зовнішнього фотоефекту, завдяки якому металева пластинка може набути заряд при УФ опромінюванні. Однак високі значення роботи виходу фотоелектронів та необхідність досить складної реєстрації вивільнених електронів, обмежують застосовність такого підходу. Більш поширені способи полягають у використанні напівпровідників з більш чи менш широкою забороненою зоною. Завдяки внутрішньому фотоефекту опромінювання напівпровідника випромінюванням, енергія якого перевищує ширину забороненої зони, викликає виникнення в ньому електронно-діркових пар, поява яких покращує електропровідність. Завдяки цьому реєструючи електричний опір напівпровідника можна визначати рівень УФ-опромінювання.

Класичними напівпровідниками, що знайшли використання у УФ детекторах, є бінарні сполуки SiC, AlN, GaN, трьохкомпонентні напівпровідники, такі як AlGaIn та інші. Однак поряд з вже існуючими поширеними приладами, значне значення має пошук чутливих матеріалів, що реалізують нові принципи реєстрації випромінювання. Так, в багатьох наукових дослідженнях розглядається фоточутливість оксиду цинку. Цікаво відзначити, що незважаючи на те, що ширина забороненої зони цього напівпровідника забезпечує переведення електронів валентної зони в зону провідності за умови використання випромінювання з довжиною хвилі

меншою за 368 нм, активна рекомбінація фотогенерованих електронно-діркових пар обмежує можливості використання таких матеріалів для реєстрації УФ-випромінювання.

Однак незважаючи на швидку рекомбінацію фотогенерованих носіїв у шарах оксиду цинку або інших напівпровідниках, збільшення їх концентрації може, крім зміни електропровідності, викликати інші процеси. Так, наприклад, шари ZnO є досить активними сорбентами кисню, який зв'язуючись напівпровідником стає активною пасткою для фото генерованих електронів. Внаслідок цього типові шари ZnO мають електричний опір, що наближає їх до ізоляторів, які є слабочутливими до зовнішніх впливів.

Разом з тим деякі автори вказують на можливість кисень-опосередкованих механізмів фоточутливості, які коротко полягають у наступному. В рамках такого механізму УФ-опромінювання сприяє вивільненню адсорбованого кисню, що зменшує густини пасток, завдяки чому опір шару зменшується. Незважаючи на значно меншу, порівняно з прямими методами реєстрації, швидкість роботи таких датчиків, вони мають деякі особливості, що роблять їх цікавими для практичних застосувань. Додаткову цікавість забезпечує сам кисень-опосередкований механізм фоточутливості. Передбачається, що подібний механізм має проявлятися не лише при потраплянні УФ-випромінювання, а й, наприклад, при дії деяких хімічних речовин. Реєстрація яких стає питанням гарантування безпеки. Однак в цьому випадку кисень опосередкований механізм хімічної чутливості виглядає більш складним, а його фундаментальне дослідження, необхідне для прикладного застосування датчиків доцільно провести у більш простих випадках, зокрема саме при дії УФ-випромінювання.

Поряд з наявністю деякої інформації про кисень-опосередкований механізм фоточутливості у плівках ZnO, кількість даних про можливість його реалізації в інших бінарних напівпровідниках значно обмежена. Ще більш обмеженою є інформація про вплив розмірного фактора, зокрема розміру

елементів внутрішньої нанобудови шару на його фоточутливість. З огляду на це роботу було присвячено дослідженню фоточутливості плівок оксиду міді, що перебувають у нанокристалічному стані. Схожість хімічного складу з плівками оксиду цинку дозволяє очікувати прояв кисень-опосередкованого механізму чутливості. З іншого боку оксиди міді мають досить вузьку заборонену зону, що значно відрізняє їх від шарів ZnO. Таким чином перехід до нової хімічної сполуки дозволяє розширити фундаментальну інформацію про цей механізм фоточутливості. З огляду на це метою роботи було обрано встановлення взаємозв'язку між мікроструктурою плівок оксиду міді та їх фоточутливістю до УФ-випромінювання. Об'єкт роботи – вплив розмірного фактора на електропровідність оксидних напівпровідників в умовах впливу електромагнітного випромінювання, предметом роботи обрано тонкі нанокристалічні плівки оксиду міді, що опромінюються УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю більш глибокого розуміння додаткових механізмів фоточутливості, які можуть бути реалізовані поза межами прямих механізмів, обумовлених генерацією електронно-діркових пар.

Досягнення зазначеної мети роботи потребує вирішення наступних завдань: отримати нанокристалічні шари міді з різною мікроструктурою методами FESEM мікроскопії; визначити мікроструктуру металевих шарів з використанням атмосферного відпалювання забезпечити перетворення металевого шару у напівпровідник; дослідити зміни вихідної мікроструктури при атмосферній функціоналізації шляхом дослідження оптичного пропускання та віддзеркалення визначити ширину забороненої зони та енергію Урбаха напівпровідників з різною мікроструктурою; визначити кінематичні характеристики фоточутливості отриманих напівпровідників

Наукова новизна роботи полягає в отриманні нової наукової інформації про додаткові механізми фоточутливості, що реалізуються у нанорозмірних

напівпровідникових структурах за умови опромінювання випромінюванням, енергія якого є значно більшою за ширину забороненої зони.

1 Напівпровідники у сенсорних технологіях

Напівпровідник є основою сучасного світу. Якщо рахувати у кількісному відношенні, то МОП транзистори [3, 4] на багато порядків перевищують кількість будь яких виробів, виготовлених людиною. На сьогодні основою МОП транзисторів є шари кремнію, які піддані частковому окисленню чи формуванню карбідів [5]. Незважаючи на те, що часто кремнієву технологію розглядають як таку, що вже наближається до границі свого потенціалу, саме вони є основою цифрових технологій. Разом з тим, в багатьох інших застосунках розв'язок прикладних завдань, зокрема розвитку сенсорних технологій, потребує пошуку нових матеріалів, що можуть забезпечити високу чутливість, селективність, реєструвати досліджувану величину без фізичного відсіювання фону. В цьому зв'язку оксидні структури розглядаються як перспективний компонент сенсорів оптичного та інфрачервоного діапазонів [7], які можуть працювати без фільтрування видимого світла, бути автономними та є застосовними у гнучких технологіях.

За своєю суттю напівпровідник займає проміжний стан між металами, які мають фактично необмежену кількість носіїв струму й ізоляторами, які фактично не мають вільних носіїв. Кількісно напівпровідникові властивості можна охарактеризувати шириною забороненої зони, яка за своєю суттю є різницею між енергією валентної зони та енергією зони провідності. В стабільному стані існування електрону з енергією, що відповідає енергії забороненої зони є неможливим. Переведення електрону з валентної зони, де він не приймає участі у перенесенні електричного струму до валентної зони, в якій електрон вже починає переносити електричний заряд під дією прикладеного електричного поля.

Для напівпровідників така величина має значення від кількох десятих до одиниць електрон вольт. Завдяки значенням ширини забороненої зони шляхом досить незначного фізичного впливу на напівпровідник можна значно збільшити кількість вільних носіїв, що суттєвим чином позначиться

на електричному опорі зразка. Таким чином, завдяки відносно невеликому значенню ширини забороненої зони, що є типовою для напівпровідників, можна створювати резистивні сенсори електромагнітного випромінювання та температури.

Зважаючи на те, що утворення носіїв електричного струму, якими у напівпровіднику є електрони та дірки, що є квазічастинками які зручно використовувати для опису колективних рухів електронів, зазвичай потребує часу на рівні наносекунд або менше такі сенсори, будуть відрізнятись швидкістю та високою чутливістю. З іншого боку завдяки тепловому руху, тобто наявності максвелівського розподілу молекул напівпровідника за енергією, окремі молекули можуть забезпечити перехід деяких електронів з валентної зони в зону провідності навіть в умовах відсутності електромагнітного випромінювання чи іншої величини, реєстрацію якої виконують. Завдяки цьому у напівпровіднику виникає фоновий струм, величина якого може бути сумірною зі значенням інформативного сигналу. Це, особливо у випадку необхідності реєстрації інфрачервоного випромінювання, вимагає охолодження сенсорного елемента що далеко не завжди є доцільним чи можливим. З огляду на це багато з дослідників розглядають додаткові можливості реєстрації фізичних величин, які лише опосередковано стосуються утворення електронно-діркових пар. Зокрема одним з таких механізмів є кисень-опосередкована чутливість шарів оксиду цинку [6] до УФ-випромінювання.

За своєю суттю шари оксиду цинку, що доступні для промислового виготовлення, наближаються до ізоляторів та мають електричний опір на рівні мегомів. Це обумовлено наявністю надлишкового кисню, який або поглинуто шаром з атмосфери, або потрапив у нього під час виготовлення. Виявляється, що такий кисень є високоефективною пасткою для носіїв струму, внаслідок чого навіть при досить сильному фізичному впливі кількість доступних носіїв струму є незначною. З іншої точки зору,

відповідно до моделі кисень-опосередкованого механізму саме захоплення електрону провідності зв'язує кисень за фізичним механізмом, тобто забезпечує його адсорбцію. В свою чергу утворення нових вільних електронів, дозволяє компенсувати заряд адсорбованого кисневого атома, тобто нівелює цей механізм адсорбції та забезпечує вивільнення кисню внаслідок УФ-випромінювання. Таким чином при тому чи іншому фізичному впливі зменшується густина електронних пасток, що має суттєво підвищити провідність шару.

Незважаючи на те, що швидкість такого механізму є на багато порядків нижчою, за механізм прямої fotocутливості, саме він є перспективним для багатьох технічних застосувань. Крім власне фіксації електромагнітного випромінювання з використанням таких опосередкованих механізмів можлива реєстрація активних хімічних речовин, таких як летючі органічні речовини, що зазвичай є шкідливими для організму людини.

На відміну від класичних механізмів утворення електронно-діркових пар, такі опосередковані механізми зазвичай відбуваються не в глибині, а на поверхні напівпровідникового матеріалу. Таким чином підвищення ефективності таких механізмів вимагає збільшення активної поверхні напівпровідника. Одним з шляхів забезпечення великої величини активної поверхні є диспергування чутливого шару, тобто максимально можливе зменшення розміру чутливого елемента. Однак в умовах наноструктурованого стану можливий прояв таких явищ як розмірні ефекти, класичним прикладом яких є розмірний ефект температури плавлення, який забезпечує значне зниження температури плавлення наночастинок.

На відміну від розмірного ефекту плавлення, фазоутворення, розчинності, які спостерігаються у нанометрових частинках, та кількісна величина яких фактично визначається питомою долею поверхневих атомів, розмірний фактор у напівпровідниках починає спостерігатись тоді, коли розмір елемента є сумірним з розміром екситону. Завдяки великому розміру

що є характерним для екситонів, розмірні ефекти у напівпровідниках можуть спостерігатись у структурах, які при термодинамічних розмірних ефектах розглядаються як масивні структури.

Одним з найбільш важливих розмірних ефектах у напівпровіднику є розмірна залежність ширини забороненої зони. Завдяки цьому у наноструктурах ширина забороненої зони може значно зростати, чи навпаки зменшуватись, що дозволяє використовувати розмірний фактор для налаштування чутливості елемента.

Однак цілеспрямоване використання такого розмірного фактора є ускладненим. Зокрема, для систем в яких очікується існування кількох більш менш стабільних фаз, розмірний фактор може по різному впливати на різні фази. В деяких випадках завдяки малому розміру елемента напівпровідника можливе настільки сильна зміна ширини забороненої зони однієї з фаз, що ділянках на графіках оптичного поглинання чи відбиття, що визначаються шириною забороненої зони, для цих фаз поміняються місцями [8]. Може бути так, що фаза, яка була чутлива до ІЧ випромінювання стане чутливою до ультрафіолету, а фаза яка в масивному стані є чутливою до висоенергетичних фотонів, почне реєструвати фотони з невисокою енергією.

З огляду на це виглядає доцільним виконати цілеспрямовані дослідження розмірного фактору у напівпровідникових структурах в яких стабільними можуть бути кілька фазових станів. При цьому виглядає доцільним сконцентрувати увагу не на прямих механізмах реєстрації УФ-випромінювання, а на додаткових, опосередкованих процесах, що можуть бути використані для забезпечення чутливості в умовах значного фонового впливу. В роботі проведене дослідження чутливості до ультрафіолетового випромінювання вузькозонних нанокристалічних напівпровідників оксиду міді, що мають дві стабільні модифікації CuO та Cu_2O . У масивному стані ці напівпровідники мають ширину забороненої зони, що відповідає інфрачервоній ділянці спектру, внаслідок чого зазвичай вони знаходяться в

умовах за яких збуджена велика кількість фотогенерованих носіїв, підвищення густини яких навіть високоенергетичним випромінюванням є малоефективним. Це робить їх зручними для реєстрації додаткових механізмів фоточутливості та дозволяє розглядати їх як перспективний матеріал, що здатен працювати в умовах високого фонового випромінювання.

2 Методика дослідження

Вихідні плівки міді, що стали основою фоточутливих зразків, отримували шляхом термічного вакуумного випаровування в оригінальний вакуумній камері при тиску залишкових газів на рівні 10^{-6} мм рт ст. Для цього невеличкі наважки міді поміщали в молібденові човники, що нагрівали прямим пропусканням електричного струму. Товщину плівок визначали за комбінацією даних про масу наважки та зміну резонансної частоти кварцового резонатора. Зазвичай досліджували плівки товщиною 50 чи 100 нм.

Мікроструктуру плівок визначали з використанням FESEM мікроскопа Carl Zeiss ULTRA Plus. Використано прискорюючу напругу у 2 кВ та внутрішньолінзовий детектор вторинних електронів. Оптичні властивості визначені з використанням спектрофотометру Lamda 35 обладнаного інтегруючою сферою для роботи в режимі віддзеркалення. Досліджено спектральний діапазон 220–1100 нм.

Функціоналізацію плівок міді проводили шляхом їх відпалювання в атмосфері при температурі 250°C впродовж 20 хвилин. Для розрахунку оптичної ширини забороненої зони та енергії Урбаха використовували кілька підходів. Класичний підхід передбачає використання даних про оптичне пропускання, за якими будують графік Таука:

$$(ah\nu)^n, \quad (2.1)$$

де a – абсорбція випромінювання, h – стала Планка, а ν – частота випромінювання. Значення показника степені n визначається типом напівпровідника. Зважаючи на загальноприйняті підходи [9] в роботі в якості n обрано значення 2, що відповідає прямим дозволеним переходам. В цьому методі будують залежність графіку Таука від енергії випромінювання, тобто величини $h\nu$, а оптична ширина забороненої зони визначається перетином екстраполяції лінійної ділянки графіка Таука з віссю енергій.

У випадку використання даних про віддзеркалення, ширину забороненої зони можна визначити з використанням рівняння Кубелки-Мунка:

$$(1-R_d)^2/(2R_d), \quad (2.2)$$

де R_d – коефіцієнт диффузного відбиття. Для цього будують графік залежності функції $(hv(1-R_d)^2/(2R_d))^n$ від енергії випромінювання і аналогічно до попереднього способу визначають ширину забороненої зони як точку перетину лінійної екстраполяції такої функції з графіком енергії.

Інший варіант визначення ширини забороненої зони передбачає визначення похідної графіку $R_d(h\nu)$ чи $T(h\nu)$. В цьому способі ширину забороненої зони визначають за положенням піків похідної.

Енергію Урбаха визначали як величину, що є зворотною до коефіцієнту лінійної екстраполяції графіку

$$\ln a, \quad (2.3)$$

від енергії випромінювання. Також для визначення енергії Урбаха використано вираз

$$\ln R_d, \quad (2.4)$$

що аналогічним чином дозволяє визначити ширину забороненої зони за даними віддзеркалення.

Як джерело світла для визначення фоточутливості використано УФ лампу з піковою довжиною хвилі 367 нм, вона має електричну потужність 6 Вт, що відповідає загальній густині електромагнітної енергії на зразку на рівні 20 мВт/см². Приймаючи коефіцієнт УФ трансформації нарівня 5%, потужність УФ компоненти ми оцінюємо у 1 Вт/см². Електричний опір постійному струму зразку визначали з використанням LCR мостового приладу при напрузі зміщення 2 В.

3 Резистивні сенсори ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктурованих нанокompозитів $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

На рисунок 1 наведено FESEM зображення плівок оксиду міді, які отримано шляхом відпалювання шарів міді осаджених на підкладки при кімнатній температурі (Рисунок 1 а) та при температурі 250°C (Рисунок 1 б). Можна бачити відмінності у мікроструктурі зразків. З якісної точки зору плівки, осаджені на підкладку при кімнатній температурі виглядають більш нерівноважними, а елементи їх мікроструктури проявляють себе слабо. Границі зерен у зразках другого типу спостерігаються значно краще (Рисунок 1 б). В той же час кількісні відмінності між плівками є невеликими. Так, середній розмір зерна у плівках першої серії становить 17 нм та зростає до 20 нм у плівках другої серії.

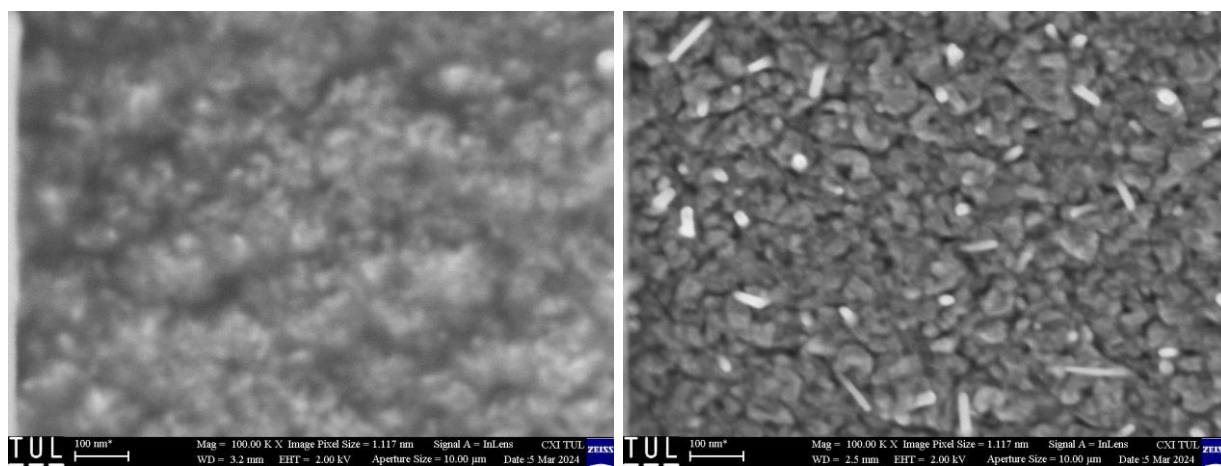


Рисунок 1 FESEM зображення плівок оксиду міді, отриманих шляхом відпалювання плівок міді, осаджених на підкладку при кімнатній температурі (а) та при температурі 250°C (б)

Кількісні відмінності у розміру зерен, що утворюють плівки, спостерігається й для гістограм розподілу кількості частинок від їх розміру (Рисунок 2 а). Так найбільш вірогідний розмір кристалітів в плівках першої серії складає 17 нм та збільшується до 21 нм у зразках другої серії. Приблизно такою є й різниця між найбільш вірогідними розмірами частино у

випадку побудови гістограм розподілу не за кількістю, а за площею кристалітів (Рисунок 2б).

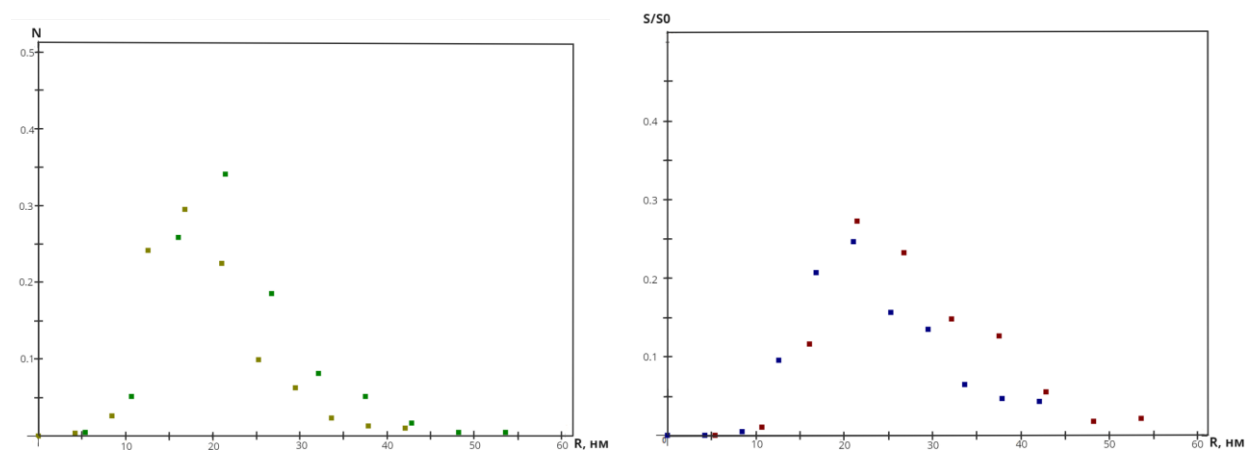


Рисунок 2 Гістограми розподілу кристалітів у плівках отриманих осадженням міді на підкладки кімнатної та підвищеної температури. Рис 2(а) відображає розподіл за кількістю, а рис 2(б) за площею зерен

Взагалі-то кажучи визначені розміри зерен виглядають дещо неочікуваними. Якщо для плівок першої серії розміри кристалітів оксидного шару корелюють з розміром зерна у вихідній плівці міді, то для плівок другої серії кристаліти є значно меншими ніж кристаліти плівки міді, осадженої на нагріту підкладку. Цей аспект вимагає окремого дослідження, проте можна впевнено казати, що розмір кристалітів в зразках першої серії є на 20% меншим, ніж у другій серії.

Елементний склад плівок було досліджено методом EDS (Рисунок 3). Можна бачити, що в рамках роздільної здатності, яку забезпечує методика, плівки є однорідними по відношенню до кисню. Однак їх елементний склад не відповідає ані фазі CuO ані фазі Cu_2O , тобто тим оксидам що є рівноважними для міді. Це є вказівкою на гетерогенний склад плівок, які вірогідно складаються з комбінації обох фаз. Варто зазначити, що низьке значення прискорюючої напруги, використане в дослідженні дозволяє не враховувати сигнал від підкладки, основним компонентом якої є оксид

кремнію. Таким чином елементний склад, визначений за даними EDS відповідає плівці та не генерується підкладкою. З іншого боку генерація сигналу лише верхніми шарами плівки змушує з обережністю використовувати отримані дані для кількісної оцінки фазового складу. Тим не менш, вважаючи що плівки є гомогенними за товщиною, концентрацію CuO у бінарному зразку $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ можна оцінити у 75 ат.%

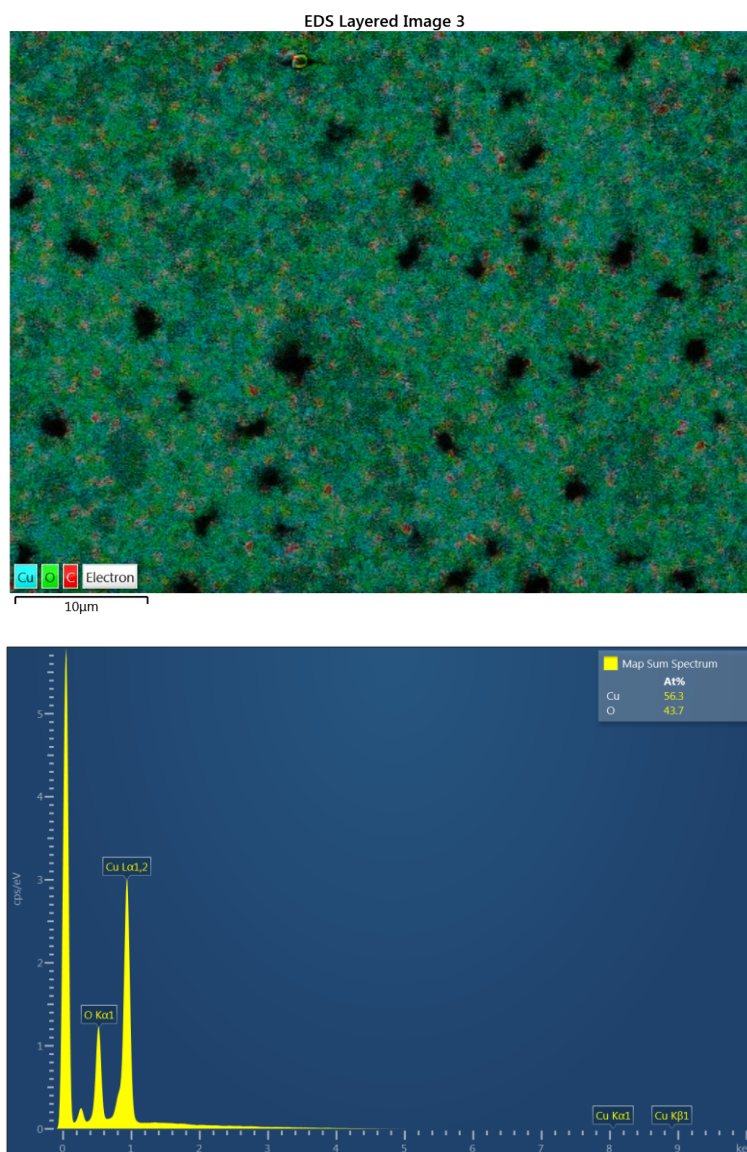


Рисунок 3. Елементна карта зразку $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ та приклад відповідного спектру характеристичного рентгенівського випромінювання

На двокомпонентний фазовий склад плівок вказують й дані оптичних досліджень (рисунок 4). З графіків, які наведено на рисунок 4 можна бачити,

що енергетична структура плівок оксиду міді, що утворені шляхом функціоналізації шарів міді, осаджених на підкладку при різній температурі має складний вигляд. Основні піки, що спостерігаються на графіках, отриманих від зразків в яких мідь осаджували на підкладку з більшою температурою, зміщено вправо, тобто можна говорити про зменшення ширини забороненої зони в зразках з кристалітами більшого розміру.

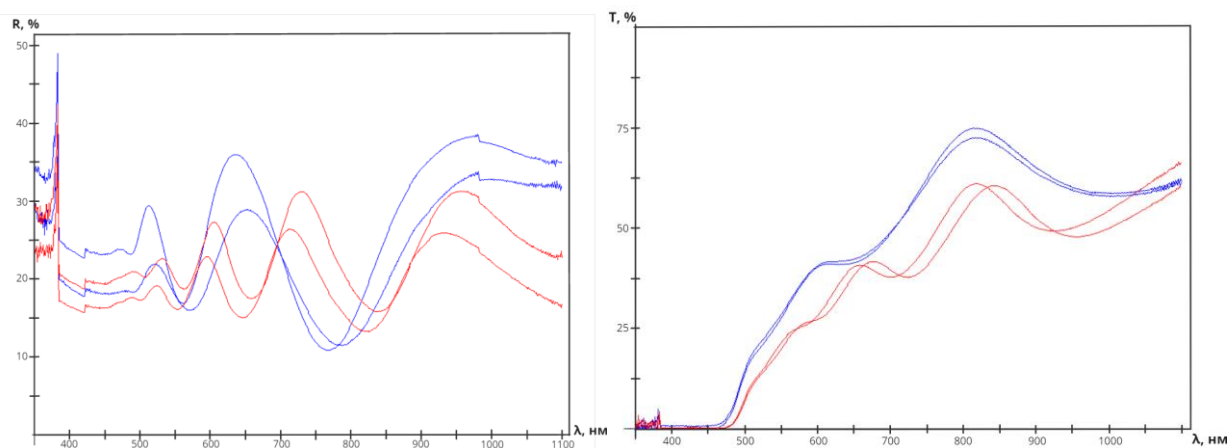


Рисунок 4 Залежність дифузного відбиття (а) та пропускання (б) від довжини хвилі випромінювання для зразків, що осаджено на підкладку кімнатної температури та ту підкладку, яка має підвищену температуру.

Кількісні дані про ширину заборонених зон обох фаз, які існують у створених напівпровідникових структурах було отримано з використанням залежностей Таука та Кубелки-Мунка (Рисунок 5). Встановлено, що для плівок, осаджених на нагріту підкладку, ширина низькоенергетичної забороненої зони складає 1.5 еВ за даними пропускання та 1.38 еВ за даними дифузного відбиття. Та сама величина для плівок, що отримано шляхом функціоналізації шарів міді, осаджених на підкладку при кімнатній температурі становить 1,57 та 1.47 еВ за даними пропускання та відбиття відповідно. Для плівок осаджених на нагріту підкладку друга за енергією ділянка графіків Таука відповідає ширині забороненої зони 1.8 еВ. На графіках Кубелки-Мунка ця ділянка відповідає енергії 1.75 еВ. Для плівок, що отримано з шарів міді осаджених на підкладку кімнатної температури

ширина забороненої зони складає 1.99 за даними пропускання та 2.03 eV за результатами дослідження відбиття.

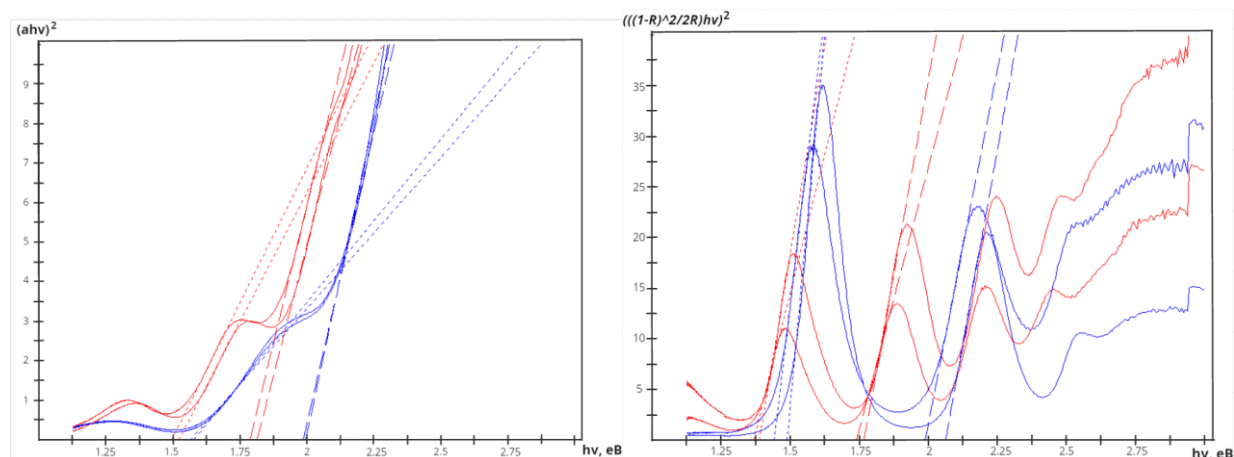


Рисунок 5 Графіки Таука (а) та Кубелки-Мунка (б), побудовані для оксидних зразків, отриманих функціоналізацією плівок міді, осаджених на підкладку кімнатної температури та підкладку при температурі 250°C.

Порівняння значень з табличними величинами для оксидів міді, з врахуванням інформації про стабільність оксидів та даними елементного картування, дозволяє припустити, що в зразках утворюється композит, що складається з двох оксидів – CuO та Cu₂O. При цьому для плівок, які осаджені на нагріту підкладку два оксида розрізняються більш впевнено, ніж в зразках осаджених без нагрівання (Рисунок 5 а). Обрахунок графіків оптичного пропускання та відбиття, необхідний для визначення енергії Урбаха наведено на рисунок 6. Кількісні значення цієї величини, визначені за даними пропускання становлять для плівок, осаджених на підкладку кімнатної температури 0,25 та 0.5 eV для низько- та високоенергетичної ділянок спектрів. Для зразків, що осаджено на нагріту підкладку, відповідні значення становлять вже 0,27 та 0,44 eV.

Данні, отримані з використанням оптичного відбиття становлять 0,2 та 0,37 eV для зразку що осаджено на підкладку кімнатної температури та 0.25 і 0.27 eV для плівок, осаджених на нагріту підкладку

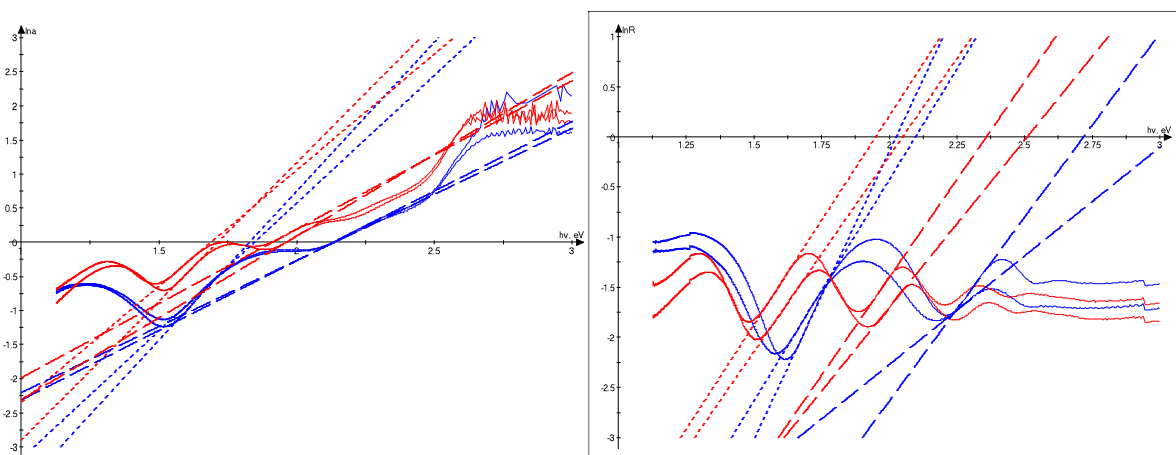


Рисунок 6 Обрахунок даних оптичного пропускання та відбиття для визначення енергії Урбаха в плівках обох серій

Узагальнюючи результати оптичних досліджень можна сказати, що для першої забороненої зони ширина забороненої зони становить 1.52 eV для плівок, отриманих шляхом функціоналізації шарів міді, осаджених на підкладку при кімнатній температурі та 1.44 для зразків, осаджених на нагріту підкладку. Друга заборонена зона має ширину 2.01 та 1.78 eV для зразків першої та другої серій відповідно. Таким чином результати оптичних досліджень вказують на формування в плівкових структурах композитної напівпровідникової структури, один з компонентів якої за енергетичною структурою є більш близьким до CuO [11], а інший до Cu_2O [10]. В цілому ширина заборонених зон у зразках, мідний шар для яких осаджено на нагріту підкладку є дещо меншою, ніж енергетична ширина в зразках, в яких мідь осаджували на підкладку кімнатної температури. Разом з тим зміни зміни енергії Урбаха при переході до зразків різних типів є протилежними: вона є нижчою в плівках, створених на основі шарів, що осаджували на підкладку кімнатної температури та зростає при переході до плівок, в яких мідь осаджували в умовах інтенсивної конденсаційно-стимульовної дифузії. Впринципі відмінності в енергії Урбаха корелюють з відмінностями в ширині забороненої зони. Збільшення енергії Урбаха в зразках, отриманих за умови

нагрівання підкладки супроводжується деяким зниженням ширини забороненої зони в таких плівках. Оскільки за своєю суттю енергія Урбаха є кількісною мірою розмиття границі забороненої зони, її зростання має дещо знизити заборонену зону. Можливість зміни ширини забороненої зони також спостерігали автори [12], які показали, що шляхом зміни умов атмосферного відпалювання плівок Cu_2O можна забезпечити поступовий перехід цього оксиду у CuO фазу. Шляхом зміни температури відпалювання шарів Cu_2O , яка в [12] становила від 250 до 350°C, вдається забезпечити перехід від однофазної структури на основі Cu_2O до однофазної плівки CuO . Разом з тим зміна фазового складу супроводжується поступовою зміною ширини забороненої зони від 2.1 eV у невідпалених плівках Cu_2O до 1.4 у монофазних шарах CuO . Можливість керування шириною забороненої зони є зручним способом покращення фотохімічної активності оксидних шарів [12]. Можливість плавної зміни ширини забороненої зони шляхом легування оксидної структури спостерігали автори [13], які показали, що внесенням в оксид міді атомів цинку можна змінювати ширину забороненої зони від 2,64 у нелегованих зразках до 2,78 eV у зразках, що містять 8 % Zn. Оскільки автори [12] працювали з макроскопічними структурами, що мали розмір від 0.5 до 1 мкм, зміну ширини забороненої зони можна повністю пояснити зміною фазового стану зразків без врахування розмірного фактора. Використання варіювання складу для керування шириною забороненої зони для нанокристалічних плівок використали й автори [13]. Ними встановлено, що ширина забороненої зони в плівках що складаються з бінарних нанокompatитів Cu_2O та CuO з розміром зерна 60 нм, в залежності від фазового складу може демонструвати ширину забороненої зони від 1.65 до 1.90eV.

Варто зазначити, що значення ширини забороненої зони, яке встановлено авторами [14] для нелегованих шарів CuO становить 2.64 eV, що майже вдвічі перевищує величину, типову для цього напівпровідника [11].

Вірогідно таку відмінність можна розглядати як вплив розмірного фактору, оскільки в роботі [14] досліджено нанокристалічні плівки, що за даними про розмиття XRD у нелегованих зразках складаються з кристалітів середній розмір яких становить 75 нм. Ще більше значення ширини забороненої зони спостерігали автори [15], які осаджували шари оксиду міді магнетронним методом. Ще більше значення ширини забороненої зони спостерігали автори [16, 17] В роботі [13] такі відмінності прямо пояснено розмірним фактором, а саме розміром кристалітів, який має вплинути на ширину забороненої зони завдяки квантовому розмірному ефекту [18]. Незважаючи на те, що отримані значення перевищу ширини забороненої зони CuO є навіть більшими, ніж ширина забороненої зони масивного Cu_2O , такі результати відповідають даним інших дослідників [8]. Досить значне значення оптичної ширини забороненої зони для плівок з середнім розміром зерна у 85 нм спостерігали й автори [19]. Суттєво менше значення спостерігали автори [20] для нелегованих плівок оксиду цинку з розміром зерна на рівні 260 нм. В той же час автори [15] показали, що з вичерпанням потенціалу збільшення ширини забороненої зони, який обумовлено тим чи іншим механізмом, може спостерігатись зворотній ефект, а заборонена зона може навпаки звужуватись.

Значення ширини забороненої зони, що наближені до тих, що отримано нами в роботі, наводять автори [21]. В цій роботі було досліджено суцільні напівпровідникові шари, що складаються з подібних до острівців кристалічних зерен розміром біля 80 нм. Також значення ширини забороненої зони, що близьким до величини яка спостерігається в нашій роботі було отримано в [22]. Для плівок, що складаються з частинок голкоподібної форми, з розміром ДКР у 7 нм, ширина забороненої зони складає 1.53 та зростає до 1.64 eV при збільшені розміру частинок до 10 нм яке відбувається внаслідок відпалювання. Також вплив розмірного фактору спостерігали автори [23] які показали, що збільшення енергії магнетронного

випромінювання не лише збільшує розмір кристалітів, а й змінює ширину забороненої зони від 2.05 до 1.83 eV.

Зазначимо, що поряд з використанням фазового фактора для плавної зміни ширини забороненої зони, значні зусилля дослідників спрямовуються на створення гетерокомполітів, в яких обидві оксидні фази співіснують між собою. Передбачається [24], що такі гетерокомполітні структури можуть забезпечити значне зростання фотокаталітичної активності, порівняно з однофазними структурами. Зокрема в роботі [24] показано, що елементи гетерокомполіту $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ можуть бути розділені за даними оптичних досліджень. Для плівок з розміром ДКР у 17 нм автори [24] отримали значення ширини забороненої зони у 1.71 та 1.91 eV для фаз CuO та Cu_2O відповідно. Так само оптичне розділення компонентів спостерігали автори [25] які досліджуючи гетероструктуру $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ леговану вуглецем отримали дещо нижчі значення ширин забороненої зони.

Таким чином, зважаючи на комплекс експериментальних даних можна вважати доведеним, що в наших зразках формується бінарна гетероструктура, що складається з двох стабільних оксидів CuO та Cu_2O . Отримані значення ширини забороненої зони відповідають тим діапазонам які зазвичай вказують автори для таких фаз.

Варто зазначити, що широкий діапазон величин ширини забороненої зони для оксидів, який наводиться в літературі, ускладнює інтерпретацію даних. Особливо важливим цей аспект стає за умови необхідності врахування розмірного фактора. Так, завдяки квантовому розмірному ефекті в багатьох роботах спостерігається значене зростання ширини забороненої зони CuO [8, 14, 15, 16, 17, 19]. Однак для фази Cu_2O , навіть за умови утворення кристалітів розміром у 30 нм, зростання ширини забороненої зони є значно меншим [26]. Більш того для частинок Cu_2O з розміром біля 40 нм спостерігається навпаки зменшення ширини забороненої зони порівняно з масивним станом [8]. В той же час в роботі [27] для плівок Cu_2O з розміром

зерна 55 нм, що відпалювали у вакуумі при досить високій температурі отримане значення ширини забороненої зони у 2.44 еВ, що помітно перевищує величини, отримані іншими авторами. Збільшення ширини забороненої зони спостерігали й автори [28] які показали, що атмосферне відпалювання шарів Cu_2O отриманих магнетронним осадженням збільшує цю величину від 2.38 у свіжоконденсованих зразках до 2.51 у відпалених плівках. Цей ефект спостерігається незважаючи на рекристалізацію, яку варто очікувати для вакуумного відпалювання. Ще більше значення у 2.7 еВ отримали автори [29] при дослідженні аморфних плівок Cu_2O

Вірогідно узгодити такі особливості можна, якщо враховувати не лише розмірний, а й структурний фактор. Так, звертає на себе увагу, значна енергія Урбаха, яка спостерігається нами для ділянки, що відповідає фазі Cu_2O . За нашими даними вона становить 0.5 еВ для оксиду першої серії, що отримано окисленням міді осадженої на підкладку кімнатної температури та дещо знижується у плівках, отриманих з використанням нагрітої підкладки, тобто у зразках другої серії. Варто нагадати, що енергія Урбаха за своєю суттю є кількісною мірою спрощення переходу електрону з валентної зони в зону провідності, яке обумовлено дефектними станами. Внаслідок цього в зону провідності можуть потрапляти електрони, що поглинули фотони енергія яких є меншою за рівноважну ширину перехідної зони. Тобто оптична ширина забороненої зони у високодефектних зразках може зменшуватись, порівняно зі значенням, що обумовлено електронною структурою напівпровідника. Особливо помітним цей ефект має бути для величин отриманих за даними оптичного поглинання. В той же час, як впливає з досвіду дослідників, оптичне відбиття є менш чутливим до енергії Урбаха порівняно з оптичним пропусканням.

Таким чином, зважаючи на високу дефектність, що є характерною для високодисперсних систем, відносно низькі значення ширини забороненої зони для фази Cu_2O , та неоднозначний вплив розмірного фактора на цю

величину можна пояснити їх дефектністю структур. Через високу дефектність та, відповідно, енергію Урбаха, для отримання ширини забороненої зони, що відповідає електронній будові напівпровідника, оптична ширина забороненої зони має бути збільшена на величину енергії Урбаха. Низьке значення ширини забороненої зони для плівок Cu_2O , що спостерігається у роботах [8, 26], пояснюється високою дефектністю структур. Відпалювання зразків [27, 28] сприяє релаксації дефектів і зниженню енергії Урбаха, що наближає оптичну ширину забороненої зони до електронної структури напівпровідника. Фоточутливість отриманих гетероструктур демонструється на рисунок 7. Можна бачити, що електричний опір плівок знижується під час дії УФ-випромінювання та починає зростати після вимкнення джерела світла. Варто зазначити, що наведені графіки є несиметричними, тобто спад електричного опору при дії УФ-випромінювання відбувається значно швидше, ніж його відновлення після вимкнення опромінювання (рисунок 7).

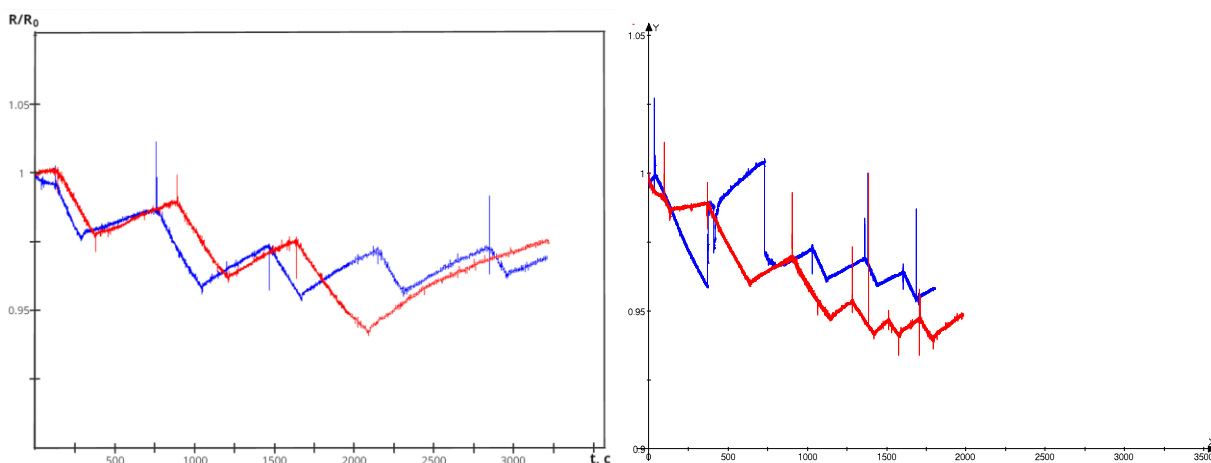


Рисунок 7. Залежність електричного опору гетероструктурних оксидних плівок першої та другої серій, що опромінюються УФ-випромінюванням, від часу. рисунок 7а відповідає зразкам товщиною 50, а рисунок б 100 нм

Графіки, наведені на рисунок 7 виглядають як відрізки прямих, що, однак, не є характерним для типових сенсорних елементів. Зазвичай з часом, при дії досліджуваного фактора, відбувається насичення сенсора. Таким

чином можна очікувати, що експериментальні графіки мають мати асимптотичний вигляд.

Відхилення від лінійної залежності функції $R/R_0(t)$ проявляється при значному збільшенні часу дослідження (рисунок 8). З рисунок 8 можна бачити що відрізки, наведені на рисунок 7 є ділянками досить повільних експоненційних залежностей.

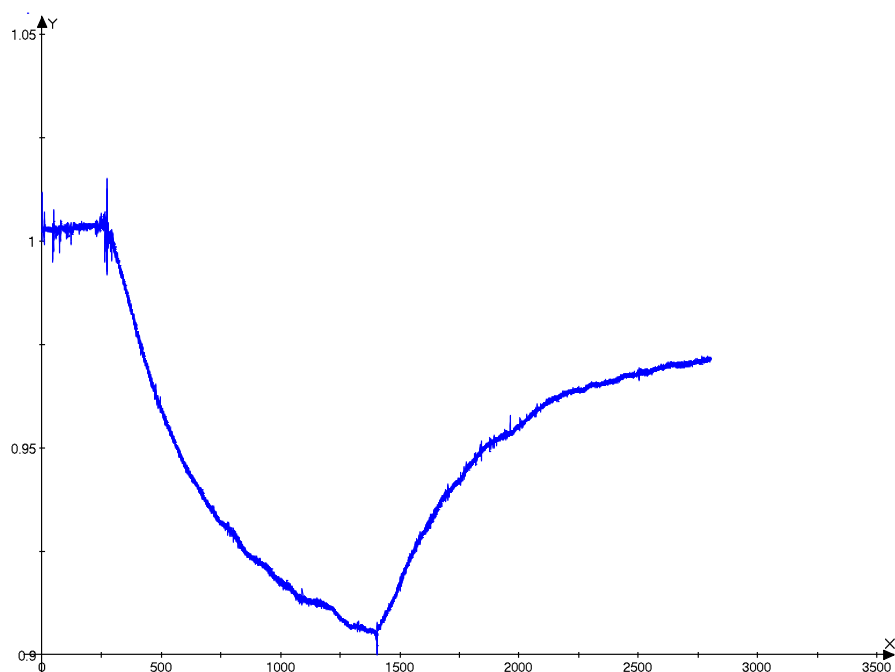


Рисунок 8. Залежність нормованого електричного опору від часу у плівці оксиду міді, що отримана атмосферним відпалюванням шару металу товщиною 50 нм, який осаджено на підкладку при кімнатній температурі

Варто зазначити, що наведені в літературі данні щодо фоточутливості оксидів міді є вкрай обмеженими. Так, досить часто автори пропонують створення двоелектронних пристроїв типу CuO/Si. Разом з тим даних щодо дослідження власне оксидних структур, що не містять другого напівпровідникового електроду, вкрай мало. Наприклад досить часто як перспективний елемент сенсорів розглядають оксидні нанодроїти, що мають досить високі сенсорні властивості [30, 31, 32, 33], проте їх виготовлення не є тривіальним завданням. Багато з дослідників розглядають такі матеріали з

точки зору чутливості до видимого чи близького інфрачервоного випромінювання [34], проте в літературі є лише окремі згадки про дослідження чутливості оксидів міді до УФ-випромінювання [35], які не дозволяють розкрити фізику фоточутливості наноструктурованих напівпровідникових оксидів.

Для інтерпретації отриманих даних варто звернути увагу на низьку швидкість розвитку фоточутливості (Рисунок 7, 8). Зниження опору на 80%, порівняно з асимптотичною величиною потребує майже 10-хвилинного опромінювання. Ще більш повільним є процес відновлення детектора (Рисунок 7, 8). Поряд з тим фоточутливість детекторів з іншою мікроструктурою та по відношенню до інших діапазонів розвивається значно швидше [30, 31, 32, 33, 34, 35]. Низька швидкість фотореакції дозволяє припустити що в нашому випадку утворення електронно-діркових пар в напівпровіднику не є основним механізмом реакції шару. Також варто звернути увагу, що досліджувані зразки як при опромінюванні УФ лампою так і після її вимикання знаходяться під дією природного світла, до якого вони, відповідно до роботи [35] є досить чутливими. Дійсно, зважаючи на ширини заборонених зон, що визначені в роботі, можна бачити, що електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі менше за 620 нм вже цілком спроможно забезпечити збудження електронно-діркових пар в обох оксидних фазах. Таким чином досліджувані зразки знаходяться в умовах значного фізичного впливу, завдяки якому суттєва кількість можливих електронно-діркових станів вже є збудженими. Це, поряд з низькою швидкістю фоточутливості, вказує на те, що в досліджуваних плівках зниження електричного опору забезпечується додатковими, до електронно-діркових, механізмами, які прямо не обумовлені виникненням фотогенерованих носіїв струму.

В контексті з'ясування механізму фоточутливості цікавими є дані, наведені на рисунок 9 а на якому зображено залежності нормованого

електричного опору, отримані при прямому та зворотному опромінюванні (Рисунок 9 б). Можна бачити, що у випадку зворотнього опромінювання, фоточутливість розвивається значно швидше, ніж при прямому опромінюванні зразка. Зокрема при прямому опромінюванні за перші 100 с дії УФ світла на плівку з товщиною початкового мідного шару 100 нм її електричний опір знижується на 1.5–1.6%. Разом з тим при зворотньому опромінюванні того самого зразка зниження опору за той самий час досягає вже 3%, тобто завдяки зміні сторони через яку виконують опромінювання, швидкість фотореакції зростає майже вдвічі.

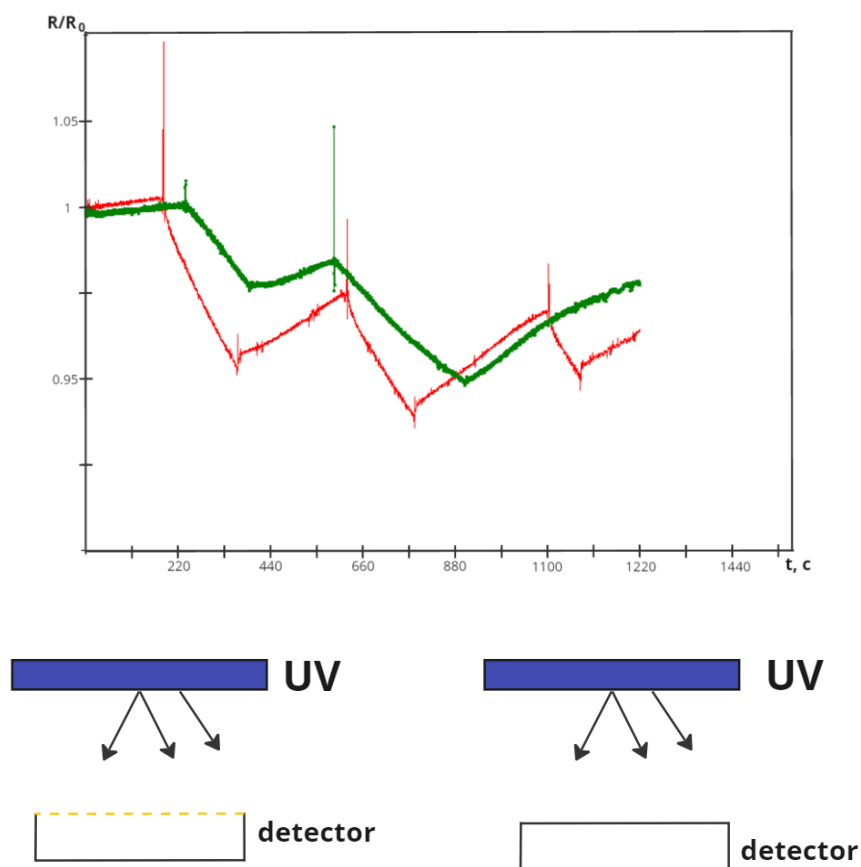


Рисунок 9. Залежність R/R_0 в зразках з початковою товщиною 100 нм при прямому та зворотньому опромінюванні (а), відмінності між якими пояснює схема, наведена на (б)

Незважаючи на те, що в реальності часова залежність електричного опору має асимптотичний вигляд, для визначення швидкості фотореакції на

початковому етапі освітлювання залежності були апроксимовані лінійними функціями. За такої апроксимації швидкість реакції, тобто ефективність механізму фоточутливості, визначали величиною кутового коефіцієнту таких апроксимацій. Виявилось, що при прямому опромінюванні плівок товщиною 50 нм, значення кутового коефіцієнту становить $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для плівки осадженої на підкладку при кімнатній температурі та $0.9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для зразків які отримані окисненням плівки міді яку осаджували на нагріту підкладку. Для плівок товщиною у 100 нм відповідні величини становлять $1.3 \cdot 10^{-4}$ та $0.97 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При зворотньому опроміненні ці коефіцієнти зростають у 2.5 рази для плівок товщиною 100 нм та у 1.9 раз для плівок товщиною 50 нм.

Швидкість відновлення є значно нижчою, ніж розвитку фотоструму, а відповідні кутові коефіцієнти, визначені в умовах відновлення навіть після короткочасного опромінювання, становлять приблизно $0.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для всіх досліджених зразків в усіх варіантах освітлення. Як правило кутовий коефіцієнт дещо зростає при зворотньому освітленні та при зменшенні дисперсності зразка, однак встановлення цього фактору потребує проведення додаткових досліджень.

Систематизуючи отримані результати в першу чергу можна бачити, що збільшення дисперсності плівок викликає покращення їх фотосенсорних властивостей. Зменшення розміру зерна на 20% (Рисунок 1, 2) підвищує швидкість фотореакції на 20–25%. Крім того можна бачити, що зворотнє опромінювання забезпечує більшу ефективність фотореакції, ніж пряме. Для пояснення цього ефекту варто звернути увагу на те, що коефіцієнт пропускання плівок різко знижується при переході до випромінювання ультрафіолетового діапазону (Рисунок 4 а). Тобто при прямому опромінюванні УФ променями в першу чергу взаємодіють із зовнішньою поверхнею плівки, а кількість випромінювання що доходить до глибинних шарів значно зменшується з товщиною яке проходять фотони. З іншого боку при зворотньому освітленні зразка, УФ-випромінювання переважно

взаємодіятиме з глибинними шарами плівки, суттєво слабше взаємодіючи з зовнішньою поверхнею. Відмінність між зовнішніми та внутрішніми поверхнями плівки в першу чергу полягає у тому, що внутрішня поверхня плівки не взаємодіє з атмосферою. В той же час з даних, наведених в роботі [27], автори якої використовували вакуумне відпалювання для переведення шарів CuO у оксид Cu_2O можна зробити висновок про механізм fotocутливості. Відповідно до [27] вакуумне відпалювання плівок CuO виконане при температурах 600 та 700 К викликає розпад оксиду забезпечуючи, в залежності від температури відпалу, часткове чи повне перетворення фази CuO у Cu_2O . Ще більш сильну деградацію оксиду спостерігали автори [36]. Відпалюючи у вакуумі плівку міді, що попередньо була повністю чи частково окислена до CuO вони показали, що як частково, так і повністю окислені плівки міді можна відновити до чистого металу при вакуумному відпалюванні. В той же час механізми відпалювання частково та повністю окислених плівок, є різними. У частково окислених плівках, які крім фази CuO містять мідь, що ще не прореагувала, навіть за температури 380 К починається частковий розпад CuO , що спочатку викликає утворення Cu_2O , який починає переходити у металеву мідь та повністю зникає при температурі вакуумного відпалювання 673 К. Температура початку розпаду CuO у повністю окисленому шарі зростає до 473 К, а виникнення чистої міді при 673 К лише починає спостерігатись.

Наведені результати автори [36] інтерпретують з точки зору відновлювального ефекту, який забезпечує мідь, що лишається у частково окислених шарах. Наявність металевого відновника знижує енергію реакції утворення плівок Cu_2O від 1 eV у повністю окислених плівках, до 0.4 eV у зразках, що містять залишкову мідь.

Також важливою для інтерпретації даних виглядає робота [37], в якій показано, що при опромінюванні білим світлом від галогенного джерела електропровідність плівок CuO знижується, в той час для зразків, відпалених

у вакуумі при температурі 473 К для яких, відповідно до [36], варто очікувати утворення Cu_2O , має місце нормальна фотовольтаїчна поведінка за якої опромінювання знижує електричний опір зразка.

На можливість відновлення CuO вказують й автори [38]. Розглядаючи кристалічну ґратку CuO автори [38] теоретично показали, що розпад цього оксиду може відбуватись на грані (111) шляхом утворення кисневих вакансій. Відповідно до [38] саме ця грань кристаліту забезпечує найменшу енергію зв'язку, тобто енергія вивільнення кисню з такої грані є найменшою. В залежності від того, який саме з поверхневих чи приповерхневих атомів кисню утворить вакансію, енергія утворення такої вакансії становить від 2.3 до 3.5 еВ в залежності від атома та метода розрахунку.

Таким чином можна запропонувати наступний механізм ультрафіолетової фоточутливості композитних шарів $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, що знаходяться в умовах природного опромінювання видимим світлом. Зважаючи на відносно низьку ширину забороненої зони, ще до початку УФ опромінення композитні зразки містять велику кількість фотогенерованих носіїв струму, що з'явилися під дією видимого, інфрачервоного світла та температури. Однак більшість з таких носіїв вже поглинуто наявними пастками. Зважаючи на те, що типовий опір зразків знаходиться на рівні в кілька мегомів, можна вважати, що вони містять велику кількість пасток, повне заповнення яких або є неможливим, або потребує багатократного збільшення кількості фотогенерованих носіїв. Взагалі-то кажучи, зважаючи на високу дефектність, що є типовою для кристалічної границі, така ситуація є типовою та очікуваною для нанокристалічних зразків. В цих умовах утворення електронно-діркових пар, яке буде стимулюватись УФ-випромінюванням, не є вирішальним. З іншого боку, ключовим процесом може стати розпад CuO . Якщо розглядати УФ-випромінювання як своєрідний аналог нагрівання, то, відповідно до робіт [27, 36], можна вважати, що під його дією відбудеться часткове перетворення CuO у Cu_2O . Відповідно до

результатів [37] ця фаза має нормальний фотовольтаїчний характер, тобто її опір зменшується при освітленні. Таким чином збільшення концентрації цього оксиду викликає зниження електричного опору, що й спостерігається в дослідженні (Рисунок 7, 8, 9). Оскільки, на відміну від [27, 36] нова фаза утворюється не в умовах вакууму, а в природній атмосфері, тобто при дії кисню повітря, нова фаза що має енергетичні чинники до перетворення у CuO . Таким чином разом з утворенням Cu_2O навіть при УФ опромінуванні має відбуватись його окислення до CuO . З огляду на цей фактор зрозумілим стає покращення фоточутливості при зворотньому опромінуванні. В цьому випадку УФ фотони переважно взаємодіють з внутрішніми шарами плівки. Ці шари ізольовано від атмосфери, відповідно інтенсивність зворотнього окислення, тобто повторного утворення CuO з Cu_2O , є низькою. Натомість при прямому освітленні значна частина УФ фотонів поглинається у верхніх шарах плівки, для яких атмосферний кисень є доступним та грає ключову роль у їх еволюції. В таких, доступних для атмосфери, шарах співвідношення між утворенням та зворотнім окисленням Cu_2O має бути меншим, ніж при опромінуванні нижніх шарів плівки, внаслідок чого інтенсивність фотовідгуку зменшиться. При припиненні ультрафіолетового освітлення, під дією атмосферного кисню, та кисню, що абсорбовано внутрішніми границями плівки, відбувається зворотній процес, який буде спрямовано на відновлення початкового опору плівки.

Також спостережувану фоточутливість можна описати у термінах вакансійної моделі, заснованої на даних [38] тобто на виділення окремих атомів з кристалічної ґратки. Оскільки типова енергія [38] утворення таких вакансій є меншою за енергію квантів використовуваного УФ-випромінування, вони можуть викликати утворення кисневих вакансій на відповідних кристалографічних площинах кристалітів, що утворюють плівку. Зважаючи, що саме кисень зазвичай є ефективною пасткою для поглинання фотогенерованих носіїв струму, утворення таких вакансій має сприяти

покращенню провідності. В цьому випадку, так само як і в моделі, що передбачає утворення Cu_2O ефективність процесу буде знижуватись в присутності атмосферного кисню. Наявність доступного кисню може викликати рекомбінацію утворених вакансій. З огляду на це стає зрозумілим підвищення ефективності механізму при зворотньому освітленні фоточутливого шару.

Взагалі-то кажучи описані механізми не варто вважати протилежними один одному. Навпаки, виникнення кисневих вакансій, обумовлене або температурним впливом або електромагнітним випромінюванням може бути фізичним механізмом утворення нової фази, яке спостерігають автори [27, 36].

Варто зазначити, що усі описані варіанти фоточутливості відбуваються за участю поверхневих або приповерхневих шарів, таких як поверхня плівки чи границя зерна. Саме це й пояснює, що фоточутливість шарів з меншим розміром зерна є дещо вищою, ніж в плівках, отриманих окисненням шарів міді осаджених на нагріту підкладку.

Для кількісного опису кінетики фотовідгуку можна, відповідно до [39, 40, 41] використовувати експоненційні залежності, які у припущенні що фоточутливість зразка забезпечується одним механізмом, можна представити у вигляді:

$$\rho_{norm}(t_{on}) = 1 + \rho_{0_norm} (1 - e^{-\frac{t_{on}}{\tau_{on}}}) \quad (3.1)$$

$$\rho_{norm}(t_{of}) = 1 + \rho_{0_norm} e^{-\frac{t_{of}}{\tau_{of}}}, \quad (3.2)$$

де ρ_{norm} нормоване значення електричного опору, ρ_{0_norm} амплітудне значення електричного опору, що досягається при нескінченно довгому освітленні, t_{on} , t_{of} – час що пройшов після вмикання та вимикання освітлювання, τ_{on} , τ_{of} – часові сталі, що визначають швидкість наростання та зниження фотоструму.

Результати такого експоненційного апроксимування наведено на рисунок 10, 11. Можна бачити, що при прямому освітленні стала часу

фотодетектора складає близько 1000 с та зменшується до 350 с при зворотньому освітленні.

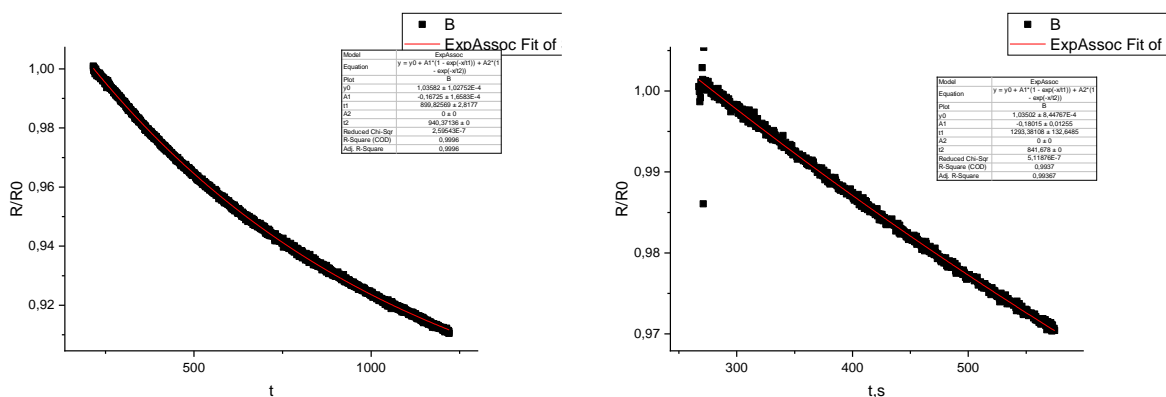


Рисунок 10. Результати апроксимації залежності R/R_0 в плівках $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ з початковою товщиною шару міді 50 нм. рисунок 10 а відповідає зразку отриманому відпалюванням плівки міді, осадженої на підкладку при кімнатній температурі. рисунок б відповідає нанокompозитним зразкам, які отримані відпалюванням плівок, осаджених на нагріту підкладку. Пряме опромінення

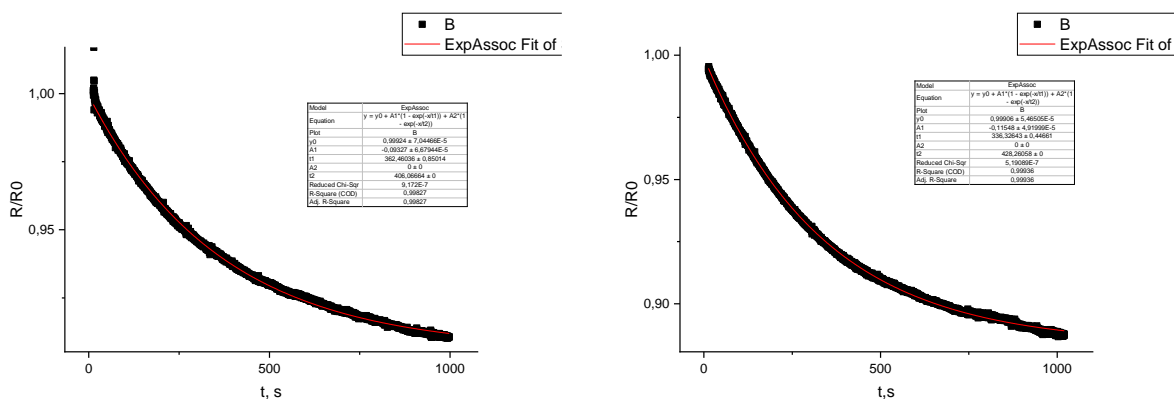


Рисунок 11. Результати апроксимації залежності R/R_0 в плівках $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ з початковою товщиною шару міді 50 нм. рисунок а відповідає зразку отриманому відпалюванням плівки міді, осадженої на підкладку при кімнатній температурі. Рисунок б відповідає зразкам, які отримані відпалюванням плівок, осаджених на нагріту підкладку. Зворотнє опромінення

Того ж самого порядку часові сталі виявляються і для експоненціальних апроксимацій ділянок відновлення датчика (Рисунок 12)

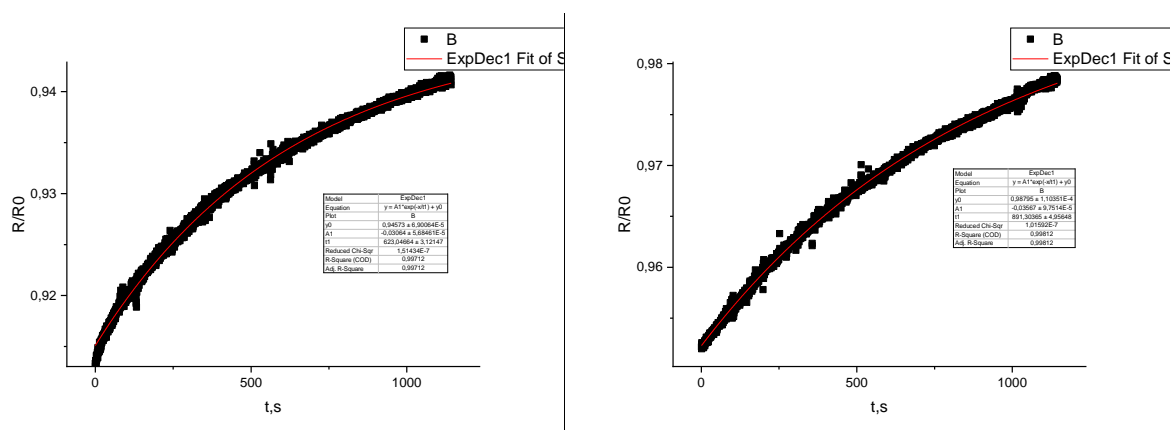


Рисунок 12 Результати апроксимації залежності R/R_0 в плівках $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ з початковою товщиною шару міді 50 нм. Рисунок а відповідає зразку отриманому відпалюванням плівки міді, осадженої на підкладку при кімнатній температурі

Отримані значення часових сталей можна використати для визначення глибини пастки. Відповідно до [42] часова стала, визначена за даними експоненціальної апроксимації експериментальних залежностей, пов'язана з глибиною пастки рівнянням

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{\frac{E_{\text{trap}}}{kT}}, \quad (3.3)$$

Звідки

$$E_{\text{trap}} = kT \ln \tau \nu, \quad (3.4)$$

Тут ν – частота коливань ґратки, яку зазвичай приймають рівною 10^{13} s^{-1}

Оцінена таким чином глибина пастки для зразку що перебуває при кімнатній температурі, становить 0.93–0,95 еВ. Відповідно до [39] вона має бути ототожнена з кисневими вакансіями. Таким чином при аналізі фізичного механізму фоточутливості більш вірогідним виглядає механізм заснований на результатах роботи [38]. Він передбачає що УФ фотон, потрапляючи на поверхню кристаліту CuO вибиває під- або надповерхневий атом кисню з

кристалічної ґратки CuO . Оскільки в цьому процесі ключову роль грають саме грані кристаліту, зменшення розміру зерен, тобто збільшення внеску поверхні кристалітів закономірно покращує характеристики фоточутливості. З іншого боку досить висока енергія, необхідна для утворення вакансії, забезпечує селективність детектора та дає йому змогу працювати навіть в умовах природного освітлення видимим та інфрачервоним світлом, енергія яких перевищує ширину забороненої зони обох оксидів, що можуть утворюються у гетерогенному нанокімпозитному зразку.

Висновки

Встановлено, що низькотемпературне атмосферне відпалювання забезпечує перетворення нанокристалічної плівки міді у наноккомпозит $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Результати елементного аналізу вказують, що отримані наноккомпозити містять приблизно 25 ат % Cu_2O . Показано, що початкова мікроструктура шару металу складним чином впливає на мікроструктуру оксидів.

Встановлено, що зміна розміру кристалічних зерен оксидного наноккомпозиту приблизно на 20% забезпечує помітні зміни оптичної ширини забороненої зони для його компонентів.

Встановлено, що отримані наноккомпозити забезпечують чутливість до УФ-випромінювання навіть за умови знаходження в умовах природного освітлення. Визначено кількісні параметри фоточутливості та показано вплив розмірного фактора на швидкість наростання фотоструму.

Встановлено, що найбільш вірогідним механізмом фоточутливості селективного наноструктурованого гетерогенного детектора є вивільнення атому кисню з ґратки CuO , обумовлено УФ фотоном.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhang, L., Bai, L., Li, J., Li, Y., Li, X., & Guo, L. (2024). Effect of ablation particles on ultraviolet radiation characteristics in exhaust plume. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 108952.
2. Li, J., Chen, Y., Li, J., & Bai, L. (2023). Investigation on the ultraviolet spectral radiation characteristics of two-phase flow plume based on OH and alumina particles. *Optics Express*, 31(20), 32227-32240.
3. Wu, Y., Xie, W., Zhang, Y., Dong, J. et al. Recent Progress in Doping Engineering and Heterostructure Design of Oxide Semiconductors for High-Performance Optoelectronic Devices // *Journal of Semiconductors*. — 2020. — Vol. 41, No. 6. — P. 061401. — DOI: 10.1088/1674-4926/41/6/061401.
4. Kundu, S., Sinha, A., Das, S. Structural, Electrical, and Optical Properties of CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2021. — Vol. 123. — P. 106002. — DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106002.
5. Yuan, S., Wang, L., Li, X., Xu, J. Study of CuO-based Photodetectors and Their Applications // *IET Power Electronics*. — 2020. — Vol. 12, No. 4. — P. 1247-1255. — DOI: 10.1049/iet-pel.2019.0587.
6. Ning, Z., Zhang, Q., Liu, W., Zhang, Y. High-Efficiency CuO Photodetectors Based on Heterojunctions with Wide Spectral Response // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 90, No. 3. — P. 032101. — DOI: 10.1063/1.2721289.
7. Fabbri, F., Zipoli, F., Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries // In: *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. — Woodhead Publishing, 2020. — P. 150-165. — DOI: 10.1016/B978-0-323-85824-3.00011-7.
8. Ma, Z., Zhang, X., Zhu, Q., Liu, Y. Enhanced Photocatalytic Activity of CuO/Cu₂O Heterostructures // *Materials Today: Proceedings*. — 2021. — Vol. 45. — P. 5780-5783. — DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.800.

9. Gupta, R. K., Tripathi, S. K., Yadav, R. S., Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Heterojunctions: A Review // *Optical and Quantum Electronics*. — 2021. — Vol. 53. — P. 594. — DOI: 10.1007/s11082-020-02535-x.
10. Dai, H., Yu, S., Wang, L. ZnO/CuO Heterojunction Photodetectors with Enhanced Ultraviolet Light Detection // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2005. — Vol. 152, No. 5. — P. H72-H77. — DOI: 10.1149/1.1862478.
11. Shinde, S. S., Dhayal, A. M., Dhayal, A. R., Pawar, S. M. CuO/Cu₂O Heterojunction Thin Films for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2017. — Vol. 42, No. 37. — P. 23612-23618. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.003.
12. Pandey, A., Singh, J. K., Mishra, S. K. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of CuO/Cu₂O Nanocomposites // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2018. — Vol. 43, No. 4. — P. 17039-17045. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.159.
13. Yan, X., Yang, J., Li, X. Novel CuO/Cu₂O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic and Photodetection Performance // *Materials Research Bulletin*. — 2021. — Vol. 137. — P. 111561. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111561.
14. Li, L., Zhang, X., Chen, Z., Photoconductivity Enhancement in CuO/Cu₂O Nanostructures // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 507, No. 1. — P. 155-160. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.193.
15. Wang, Z., Sun, Q., Cao, Y., Zhang, T. High-Performance CuO/Cu₂O Heterojunction Photodetectors Fabricated by a Facile Route // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2023. — Vol. 854. — P. 169564. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169564.
16. Chen, X., Yang, Y., Yu, X., Zhang, Q. Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanostructures // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2021. — Vol. 188. — P. 109788. — DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109788.

17. Patel, R. A., Singh, P. P., Zhang, L. The Role of CuO/Cu₂O Nanocomposites in Photodetection // *Micro and Nano Letters*. — 2024. — Vol. 38. — P. 207757. — DOI: 10.1016/j.micrna.2024.207757.
18. Li, Y., Zhang, H., Chen, W. Enhanced UV Photodetection Using CuO/Cu₂O Heterostructures // *Materials Research Express*. — 2020. — Vol. 7, No. 2. — P. 025905. — DOI: 10.1088/2053-1591/ab7400.
19. Kim, J., Cho, S., Lee, D. Nanostructured CuO/Cu₂O for Efficient Photocatalysis and Photodetection // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, No. 10. — P. 2793. — DOI: 10.3390/nano13202793.
20. Zhao, X., Liu, Y., Wang, W. Fabrication of CuO/Cu₂O Heterojunctions for High-Performance Photodetection // *Optical Materials*. — 2021. — Vol. 113. — P. 111388. — DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111388.
21. Sun, G., Li, J., Zhang, P. Large-Scale Synthesis of CuO/Cu₂O Nanocomposites for Photodetection Applications // *Physica B: Condensed Matter*. — 2023. — Vol. 643. — P. 415505. — DOI: 10.1016/j.physb.2023.415505.
22. Lin, Y., Cheng, H., Li, Y. High-Performance Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Heterostructures // *Physica B: Condensed Matter*. — 2024. — Vol. 648. — P. 415737. — DOI: 10.1016/j.physb.2024.415737.
23. Zhu, X., Ren, W., Li, T. Enhanced Photodetection in CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Vacuum*. — 2016. — Vol. 128. — P. 46-52. — DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.06.010.
24. Huang, X., Zhao, Y., Chen, S. Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanocomposites // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2022. — Vol. 126, No. 6. — P. 3562-3571. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c08094.
25. Zhang, Y., Sun, H., Liu, Y. Fabrication and Photodetection Properties of CuO/Cu₂O Heterojunctions // *Results in Optics*. — 2023. — Vol. 13. — P. 100537. — DOI: 10.1016/j.ris.2023.100537.

26. Wu, Z., Li, J., Huang, R. CuO/Cu₂O Heterojunction Photodetectors with Enhanced Performance // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 735. — P. 1714-1721. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.181.
27. Ren, Y., Liu, X., Zhang, T. Highly Efficient CuO/Cu₂O Ph₂S₅. Ren, Y., Liu, X., Zhang, T. Highly Efficient CuO/Cu₂O Photodetectors // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 106, No. 15. — P. 151602. — DOI: 10.1063/1.4919323.
28. Wang, J., Liu, L., Zhang, X. High-Sensitivity Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, No. 8. — P. 081101. — DOI: 10.1063/1.4865957.
29. Patel, R., Singh, P., Zhang, L. Enhanced Photocurrent in CuO/Cu₂O Heterostructures // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 640. — P. 26-30. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.147.
30. Li, X., Zhang, Y., Xu, J. Photoconductivity and Photoresponse of CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Scientific Reports*. — 2022. — Vol. 12. — P. 6031. — DOI: 10.1038/s41598-022-06031-y.
31. Chen, Z., Li, Y., Wang, W. Facile Synthesis of CuO/Cu₂O Nanocomposites for Photodetection // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Vol. 874. — P. 162546. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162546.
32. Zhang, Y., Liu, J., Huang, X. Large-Scale Fabrication of CuO/Cu₂O Nanocomposites for Photodetectors // *Materials Letters*. — 2022. — Vol. 313. — P. 132300. — DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132300.
33. Yu, X., Li, J., Ren, W. Enhanced Photodetection Using CuO/Cu₂O Heterojunctions // *Materials Letters*. — 2013. — Vol. 107. — P. 179-182. — DOI: 10.1016/j.matlet.2013.11.119.
34. Wang, H., Chen, S., Zhang, L. High-Performance Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Optical Materials*. — 2024. — Vol. 135. — P. 114903. — DOI: 10.1016/j.optmat.2024.114903.

35. Ning, Z., Zhang, Q., Liu, W. CuO/Cu₂O Heterojunction Photodetectors with Enhanced Performance // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Vol. 126, No. 18. — P. 185502. — DOI: 10.1063/1.5128494.
36. Kumbhar, V., Salunkhe, R., Patil, P. Fabrication and Characterization of CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Applied Surface Science*. — 2003. — Vol. 207. — P. 56-62. — DOI: 10.1016/S0169-4332(02)01239-4.
37. Zhao, X., Liu, Y., Wang, W. Enhanced Photodetection Using CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Materials Chemistry and Physics*. — 2016. — Vol. 183. — P. 562-568. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.05.055.
38. Liu, J., Chen, S., Zhang, Y. Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanocomposites // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 16. — P. 12316-12322. — DOI: 10.1039/C3CP53991A.
39. Zhang, H., Li, Y., Zhang, X. Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Nanocomposites: A Review // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 735. — P. 2210-2216. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.174.
40. Wu, Y., Xie, W., Zhang, Y. High-Sensitivity Ultraviolet Photodetectors Based on CuO/Cu₂O Heterojunctions // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 19138. — DOI: 10.1038/srep19138.
41. Sun, G., Li, J., Zhang, P. High-Efficiency CuO/Cu₂O Photodetectors with Enhanced Performance // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 110, No. 5. — P. 053501. — DOI: 10.1063/1.3662954.
42. Bube, R. H. *Photoelectronic Properties of Semiconductors*. — Cambridge University Press, 1992.