

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ , НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ

М.Ф.С.Х. Аль-Камали<sup>1</sup>, Д.И. Зализный<sup>1</sup>, А.А. Бойко<sup>1</sup>, Н.Н. Федосенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

## ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ THIN FILMS PRODUCED BY PULSE LASER DEPOSITION

M.F.S.H. Al-Kamali<sup>1</sup>, D.I. Zalizny<sup>1</sup>, A.A. Boika<sup>1</sup>, N.N. Fedosenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sukhoi State Technical University of Gomel

<sup>2</sup>Francisk Skorina Gomel State University

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования электрических свойств плёнок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ . Исследована зависимость напряжения от величины солнечного излучения. Установлено, что при росте концентрации ионов меди в тонких плёнках  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ , электропроводимость снижается за счет роста расстояния между наночастицами меди, которые находятся в диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$ . Плёнки имеют нелинейную вольт-амперную характеристику, имеющую участки ограничения напряжений на уровне 7...10 В, при этом фотоэлектрические свойства обусловлены генерированием напряжения порядка температурного потенциала с явной зависимостью от солнечного излучения, что позволяет применять эти плёнки как датчики излучения.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, ионы меди, кремнезем, импульсное лазерное испарение, вольт-амперные характеристики, фотоэлектрический, солнечное излучение.

**Для цитирования:** Электрические свойства тонких пленок  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ , нанесенных методом импульсного лазерного испарения / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, Д.И. Зализный, А.А. Бойко, Н.Н. Федосенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 2 (51). – С. 7–11. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2022\\_2\\_51\\_7](https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_7) – EDN: AWNUID

**Abstract.** The data on the electrical properties of  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  films are presented. The dependence of voltage on the solar irradiation intensity is presented. It was revealed that at increase in copper ions concentration in the thin films of  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  their electrical conductivity is decreasing due to the increase of the distance between the nanoparticles of copper distributed in the dielectric matrix of  $\text{SiO}_2$ . The films have the non-linear VA characteristic with the parts of voltage limits at the range of 7...10 V. At the same time, the photoelectric response was caused by generation of voltage of the order of temperature potential with the evident dependence on the solar irradiation. That means the possibility of the films application as the irradiation sensors.

**Keywords:** thin films, copper ions, silica, pulsed laser evaporation, volt-ampere characteristics, photoelectric, solar radiation.

**For citation:** Electrical properties of  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  thin films produced by pulse laser deposition / M.F.S.H. Al-Kamali, D.I. Za-lizny, A.A. Boika, N.N. Fedosenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 2 (51). – P. 7–11. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2022\\_2\\_51\\_7](https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_7) (in Russian). – EDN: AWNUID

### Введение

Покрытия оптических элементов, содержащие прозрачную матрицу с введёнными в ее состав наночастицами металлов, находят применение в преобразовании солнечной энергии [1], [2], электронике [3] и катализе [4]. В настоящей работе выбор пленок состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  обусловлен тем фактом, что при окислении меди образуются оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  [4]. При этом оксиды меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  обладают не только способностью увеличивать поглощение в определенном, заданном оптическом диапазоне, но и характеризуются фотоэлектрическими свойствами [5], что делает такие покрытия, особенно при сверхмалых толщинах (не более 100 нм) перспективными для применения в солнечных элементах. Также, как

показано в работе [6], регулируя размеры наночастиц  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также изменяя соотношение между частицами  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  позволяет управлять шириной запрещенной зоны. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Кроме того, пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака  $\text{NH}_3$ , оксида азота  $\text{NO}_2$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  [7].

Целью настоящей работы было установление влияния солнечного излучения на вольт-амперные характеристики тонких пленок, сформированных импульсным лазерным испарением мишеней  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{NiO}$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ : \text{Zn}^\circ$ .

## 1 Материалы и методы проведения эксперимента

Для получения покрытий использовался метод импульсного лазерного испарения, а в качестве источника лазерного излучения применялся лазер L-2137U+HG-5 (Лотисс-ТИИ, Беларусь). Диаметр пятна лазерного излучения на мишени составлял ~ 7 мм. Мишень испаряли импульсным излучением с длиной волны  $\lambda = 532$  нм, длительностью 6 нс, частотой следования импульсов 10 Гц и энергией в импульсе 448 мДж. Время испарения составляло 40 минут.

Покрывают осаждали на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0,01 (100).

Мишени для формирования пленок были синтезированы с использованием золь-гель метода. Исходными компонентами служили – пирогенный кремнезём марки А-380 (техническое название – аэросил), нитрата меди ХЧ тип: ТУ 6-09-3757-74 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), нитрат цинка ЧДА тип: ГОСТ 5106-77 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), сернокислый никель ЧДА тип: ГОСТ 4465-74 ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Получение мишеней включало проведение следующих операций.

На первом этапе исходный золь получался при ультразвуковом диспергировании ( $\nu = 18$  кГц) кремнезема марки А-380, что приводило к его однородному перемешиванию.

После УЗ-обработки в полученный золь добавлялись соли легирующих элементов с различным массовым отношением относительно 1 моля  $\text{SiO}_2$ . После полного растворения нитрата меди проводилась его стабилизация: при нормальных условиях путём гелирования в пластиковых литевых формах.

Последующая сушка получившегося геля осуществлялась в электрическом термощкафу при  $T = 50\text{--}80^\circ\text{C}$  (до образования состояния ксерогеля). Отжиг ксерогелей до формирования жёсткого кремний-кислородного каркаса проводился в муфельной электропечи на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки на указанной температуре составляло 1 ч.). При этом получались ксерогельные заготовки структурно-фазового состава  $\text{SiO}_2 : \text{MeO}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) [8]. Далее ксерогели размалывались в фарфоровой ступке до состояния микропорошков и методом одноосного прессования формировались в мишени диаметром 20 мм, толщиной 10 мм.

Отжиг полученных мишеней проводили в потоке осушенного водорода при  $T = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки – 1 ч, степень химической чистоты  $\text{H}_2$  соответствовала марке «осч») в результате чего формировались композиционные мишени состава  $\text{SiO}_2 : \text{Me}^\circ$  [9].

Измерения вольт-амперных характеристик проводили по схеме, приведенной на рисунке 1.1, а. Для этого предварительно формировались

метал-оксид-полупроводник (МОП) структуры. На нанесенную пленку оксида кремния методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний электрод из Ni (рисунок 1.1, б).

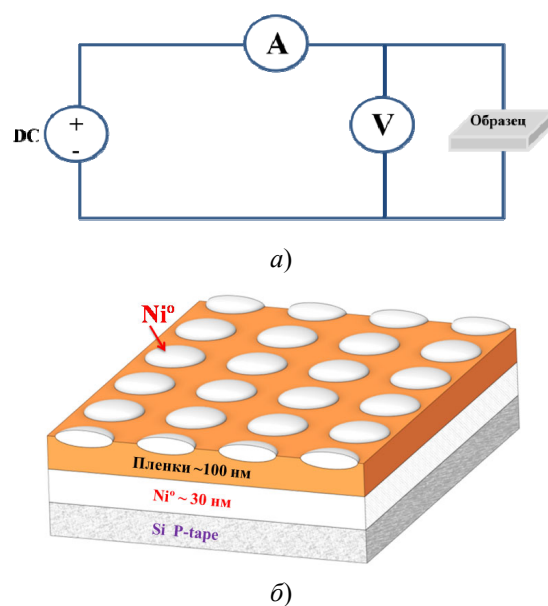


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема измерения ВАХ образцов (а), схема структуры Si /  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ / \text{Ni}$  (б) [10], [11]

Для изучения влияния солнечного излучения на электрические свойства плёнок использовали устройство, схема которого изображена на рисунке 1.2.

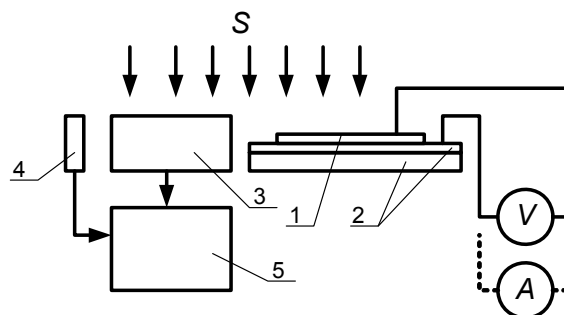


Рисунок 1.2 – Схема установки для изучения влияния солнечного излучения:

- 1 – испытуемый образец;
- 2 – фольгированный стеклотекстолит;
- 3 – датчик солнечного излучения;
- 4 – датчик температуры;
- 5 – прибор Solar I-V

Испытуемый образец плёнки 1 размещался на предварительно очищенной медной поверхности фольгированного стеклотекстолита 2 и подвергался воздействию солнечного излучения  $S$ . В непосредственной близости от плёнки располагался датчик солнечного излучения 3, подключенный к прибору Solar I-V 5 фирмы HT Italia. Разность потенциалов между верхним и нижним

слоями плёнки измерялась мультиметром VICTORVC830L. Также выполнялись измерения тока, выдаваемого плёнкой в режиме короткого замыкания.

Рамановские (КР) спектры регистрировали на спектрометре Renishaw inVia Reflex при комнатной температуре. Образец (в виде порошка) помещали в конфокальную плоскость микроскопа, куда в пятно диаметром порядка 1 мм фокусировалось непрерывное излучение Ar-лазера с длиной волны возбуждения 514 нм и мощностью 20 мВт. Измерения спектров проводили в геометрии обратного рассеяния. В качестве детектора использовали CCD-камеру (576×384 пикселей).

## 2 Результаты и их обсуждение

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ)  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ -покрытий (с различной концентрацией  $\text{Cu}^0$  в пленке) показали, что для осажденных пленок наблюдается различие в поведении ВАХ на прямой и обратной ветвях (рисунок 2.1). Данное поведение ВАХ характерно для всех полученных покрытий, при этом установлено, что происходит снижение проводимости пленки с ростом концентрации меди в покрытии.

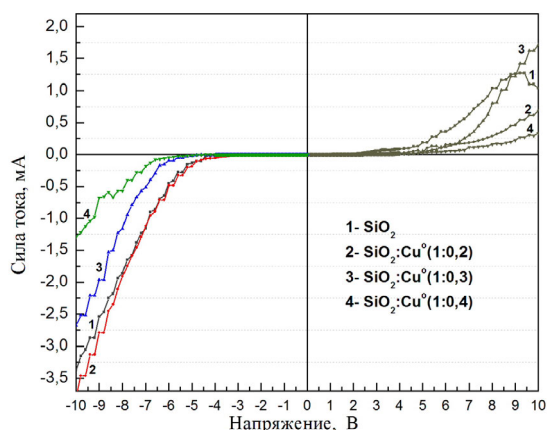


Рисунок 2.1 – ВАХ для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$  пленок

Такой характер зависимости проводимости возможно связано с ростом расстояния между наночастицами меди, которые находятся в диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$ . Мы предполагаем, что при малых концентрациях медь распределяется по поверхности глобул кремнезема [12], а при увеличении концентрации ионы меди кластеризуются, образуя отдельные частицы. Косвенным подтверждением такого предположения является появление интенсивной и широкой полосы в области 1560–1630  $\text{cm}^{-1}$  на рамановском спектре (рисунок 2.2), обусловленной увеличением концентрации адсорбированной воды [13]. Это напрямую связано с появлением пористости пленки, связанной с гетерогенностью ее структуры. Поскольку при малых концентрациях этого пика не наблюдается. Пик поглощения,

наблюдаемый при 960  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ , возможно, обусловлен перекрытием связи Si–OH [13] с колебаниями связи Si–O. Эта полоса является признаком неоднородности (присутствия частиц металла) в структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы [14]. Полоса в области 470–505  $\text{cm}^{-1}$  связана с колебаниями Si–O–Si [15].

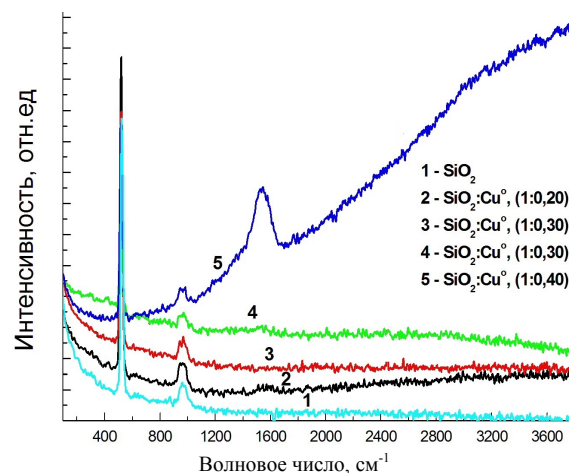


Рисунок 2.2 – Рамановские спектры тонких плёнок

Таким образом, из ВАХ образцов можно сделать вывод, что они обладают свойствами ограничения напряжения, то есть могут быть использованы как элементы защиты от перенапряжений в микросхемах. Также исследуемые плёнки можно применить для наружных слоёв затворов полевых транзисторов (типа MOSFET) с целью улучшения отдачи заряда затвора на его электрод.

Для изучения фотоэлектрических свойств были использованы плёнки:  $\text{Si}/\text{Ni}/\text{SiO}_2:\text{Cu}^0/\text{Ni}$ ,  $\text{Si}/\text{Ni}/\text{SiO}_2:\text{Cu}^0:\text{Zn}^0/\text{Ni}$ ,  $\text{Si}/\text{Ni}/\text{SiO}_2:\text{NiO}/\text{Ni}$  и  $\text{Si}/\text{Ni}/\text{SiO}_2:\text{CuO}/\text{Ni}$ .

На рисунке 2.3 приведены зависимости напряжения  $U$  между поверхностями некоторых исследуемых плёнок от величины уровня солнечного излучения  $S$ , попадающего на поверхность плёнки со стороны полупроводника, полученные на основе схемы на рисунке 1.2.

В процессе исследований для всех образцов были получены отрицательные значения напряжения по отношению к их никелевой поверхности, явно изменявшиеся в зависимости от интенсивности солнечного излучения. Это свидетельствует о фотоэлектрической чувствительности изучаемых плёнок. Однако измеренные значения напряжения не превысили –60 мВ, что близко к температурному потенциалу для полупроводников:

$$\phi_T = \frac{k \cdot T}{q},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $q$  – заряд электрона.

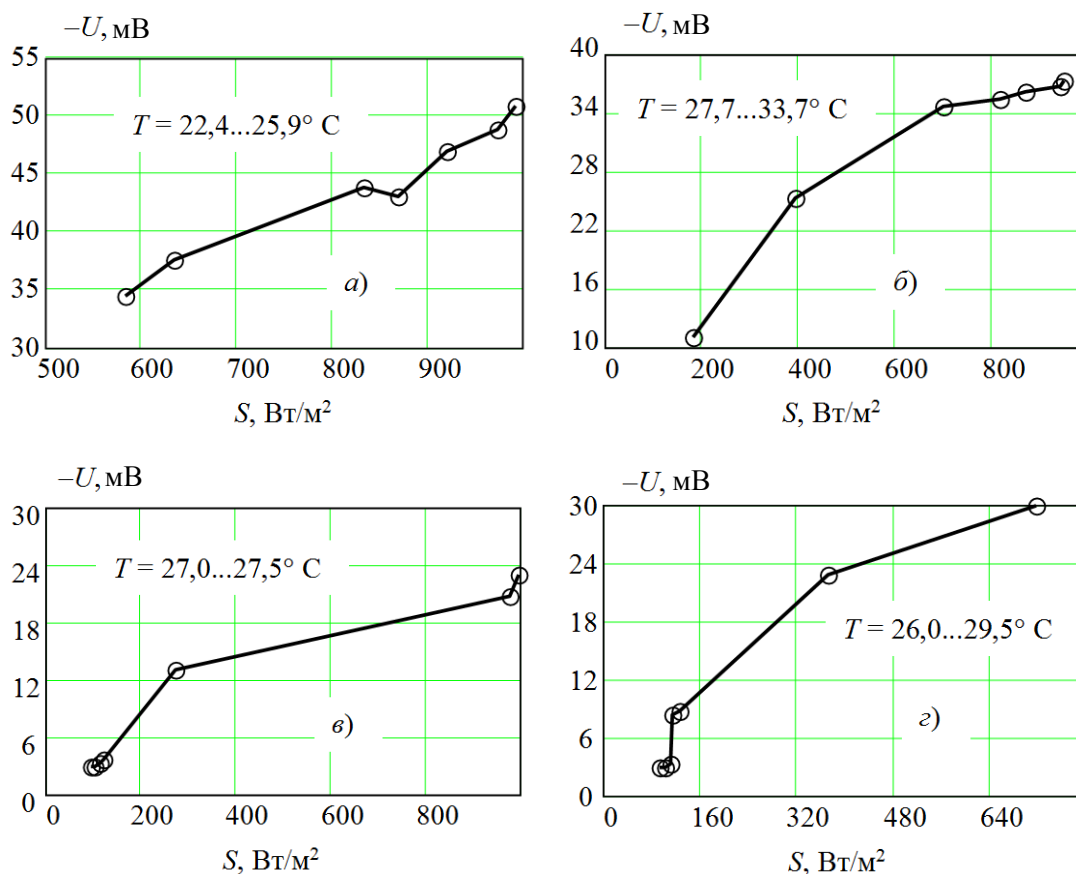


Рисунок 2.3 – Зависимости напряжения от солнечного излучения для плёнок:  
 а) Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni; б) Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> : Zn<sup>0</sup> / Ni; в) Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : NiO / Ni;  
 г) Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : CuO / Ni

При  $T = 300^\circ \text{K}$ ,  $\varphi_T = 25,9$  мВ. Таким образом, полученные значения напряжения на исследуемых плёнках можно объяснить изменением энергии заряженных частиц (электронов или дырок) полупроводника, преодолевающих его запрещённую зону при тепловых колебаниях.

Максимальные значения напряжения были получены на плёнках Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni и Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> : Zn<sup>0</sup> / Ni. При этом для образца Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni зависимость имеет достаточно линейный характер, что потенциально позволяет использовать эту плёнку как датчик солнечного излучения.

На основе схемы (рисунок 1.2) были также измерены значения токов короткого замыкания изучаемых образцов плёнок. В результате при солнечном излучении порядка 1000 Вт / м<sup>2</sup> максимальный ток для образца Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni составил 2,4 мкА. Остальные образцы показали значительно меньшие токи.

Для оценки фотогенерирующей способности плёнки Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni рассчитана максимально отдаваемая ею мощность на 1 см<sup>2</sup>. Зная, что для фотоэлементов в точке максимальной мощности напряжение и ток снижаются приблизительно на 20% от своих максимальных

значений, для образца плёнки Si / Ni / SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> / Ni, имеющего площадь  $F = 3$  см<sup>2</sup> и максимальные значения значения напряжения 52 мВ (рисунок 2.3, а) и тока 2,4 мкА, получим значение мощности  $P = 2,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/см<sup>2</sup>. Для среднего фотоэлемента, применяемого в фотоэлектрических модулях, значение  $P$  составляет около  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Вт/см<sup>2</sup>. Следовательно, исследуемые образцы плёнок не могут использоваться как фотогенерирующие элементы. Главная причина этого – отсутствие  $p$ - $n$  перехода в плёнках.

### Заключение

Установлено, что рост концентрации ионов меди в тонких пленках SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> приводит к их кластеризации и образованию отдельных частиц.

Исследуемые образцы плёнок характеризуются нелинейностью вольт-амперных характеристик и имеют участки ограничения напряжений на уровне 7...10 В, что позволяет их применять как ограничители перенапряжений в кристаллах интегральных микросхем.

Фотоэлектрические свойства исследуемых образцов плёнок обусловлены генерированием напряжения порядка температурного потенциала с явной зависимостью от солнечного излучения,

что позволяет применять эти плёнки как датчики излучения, а также в качестве фотоусиливающих покрытий для фотоэлементов.

Исследуемые образцы плёнок не могут быть использованы в качестве фотогенерирующих элементов, так как имеют мощность фотогенерации, не превышающую  $2,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/см<sup>2</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites* / J. Chen [et. al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – Vol. 38, № 7. – P. 11710–11730.

2. *Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles* / A.S. Lanje [et. al.] // *Adv. Appl. Sci. Res.* – 2010. – № 1. – P. 36–40.

3. *The elastic moduli of oriented tin oxide nanowires* / S. Barth, C. Harnagea, S. Mathur, F. Rosei // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20, № 11. – P. 115705 – DOI: 10.1088/0957-4484/20/11/115705

4. *Коршунов, А.В.* Влияние состояния оксидно-гидроксидной оболочки на реакционную способность наночастиц алюминия / А.В. Коршунов, А.П. Ильин // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 312, № 3. – С. 11–15.

5. *Naddaf, M.* Characterization of nanostructured CuO-porous silicon matrix formed on copper-coated silicon substrate via electrochemical etching / M. Naddaf, O. Mrad, A. Al-Zier // *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing.* – 2014. – Vol. 115, № 4. – P. 1345. – DOI: 10.1007/s00339-013-8008-5.

6. *Кыдыр, А.* Разработка технологий получения тонких пленок оксида меди и исследование их свойств / А. Кыдыр, Ф.А. Ауелбекова // *Наука, техника и образование.* – 2017. – № 6 (36). – С. 64–68.

7. *Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений* / Л.Б. Матюшкин [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2017. – Т. 51, вып. 5. – С. 615–619.

8. *Аль-Камали, М.Ф.С.Х.* Структурообразование  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, содержащих соединения меди различного фазового состава / М.Ф.С.Х. Аль-Камали, А.А. Алексеенко, О.А. Титенков // *Проблемы физики, математики и техники.* – 2020. – № 3 (44). – С. 7–12.

9. *Алексеенко, А.А.* Синтез и свойства ксерогелей состава  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ , предназначенных для применения в биомедицинских исследованиях / А.А. Алексеенко, М.Ф.С.Х. Аль-Камали, О.А. Титенков // *Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого.* – 2020. – № 3/4. – С. 40–47.

10. *Вилья, Н.* Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д.А. Голосов, Т.Д. Нгуен // *Доклады БГУИР.* – 2019. – № 5 (123). – С. 87–93.

11. *Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени* / А.П. Достанко [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2014. – Т. 48, вып. 9. – С. 1274–1279.

12. *Structural properties of micropowders composition  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$  &  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$  prepared by sol-gel method* / M.F.S.H. AL-Kamali [et al.] // *Al-Andalus J. Appl. Scien.* – 2021. – № 13 (January – June). – P. 99–117.

13. *Neumann, R.* Metal oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) substituted silicate xerogels as catalysts for the oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide / R. Neumann, M. Levin-Elad // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 166. – P. 206–217.

14. *Investigation of sol-gel processed CuO /  $\text{SiO}_2$  nanocomposite as a potential photoanode material* / T. Tenkyong, [et. al.] // *Mater. Science-Poland.* – 2015. – Vol. 33 (4). – P. 826–834.

15. *Copper Containing Silicates as Catalysts for Liquid Phase Cyclohexane Oxidation* / R.S. da Cruza [et. al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 13, № 2. – P. 170–176.

Поступила в редакцию 04.04.2022.

#### Информация об авторах

*Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан* – мл. научный сотрудник

*Зализный Дмитрий Иванович* – к.т.н., доцент

*Бойко Андрей Андреевич* – д.т.н., доцент

*Федосенко Николай Николаевич* – к.т.н., доцент