East European Journal of Physics. 4. 76-85 (2021)
DOI: 10.26565/2312-4334-2021-4-08 ISSN 2312-4334

СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК CuO ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ[†]

С.І. Курищук[a,*], Т.Т. Ковалюк[a,b,‡], Г.П. Пархоменко[a,§], М.М. Солован[a,#]
[a]*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича*
вул. Коцюбинського 2, 58012 Чернівці, Україна
[b]*Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics*
Ke Karlovu 5, 121 16 Prague 2, Czech Republic
**Corresponding Author: kuryshchuk.serhii@chnu.edu.ua*
[‡]*E-mail: t.kovaliuk@mag.mff.cuni.cz,* [§]*E-mail: h.parkhomenko@chnu.edu.ua,* [#]*E-mail: m.solovan@chnu.edu.ua*
Received October 1, 2021; revised November 29, 2021; accepted December 1, 2021

Виготовлено тонкі плівки CuO методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі в універсальній вакуумній установці Leybold-Heraeus L560 на скляні підкладки, температура яких складала 300 К та 523 К. Досліджено структурні, електричні та оптичні властивості для отриманих зразків тонких плівок CuO, а саме було визначено: елементний склад, представлено розподіл елементів на поверхні, які входять до складу даних плівок, розмір зерен, енергію активації, оптичну ширину забороненої зони, показник заломлення, проведений аналіз кривих спектрів пропускання і відбивання для плівок CuO, нанесених на скляні підкладки. Елементний склад тонких плівок та морфологію поверхні отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа (MIRA3 FEG, Tescan) оснащеного детектором відбитих електронів (BSE) і енергодисперсним рентгенівським детектором (EDX). Встановлено, що розмір зерен для плівок отриманих при нижчій температурі підкладки D становить ~ 16 нм, а для плівок отриманих при вищій температурі – D ~ 26 нм. На дифрактограмах тонких плівок CuO спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок отриманих при вищих температурах підкладки CuO №2, що може бути зумовлено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен. З дослідження електричних властивостей, встановлено, що температурні залежності електричного опору для тонких плівок CuO мають напівпровідниковий характер, тобто опір зменшується при збільшенні T. Чотирьохзондовим методом виміряно величини поверхневого опору плівок: зразок №1 - ρ = 18,69 кОм/☐, зразок № 2 –- ρ = 5,96 кОм/☐. На основі незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання визначили оптичну ширину забороненої зони (E_g^{op}) для двох зразків екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ на вісь $h\nu$. Для зразка CuO №1 E_g^{op} = 1,62 еВ; для зразка CuO №2 E_g^{op} = 1,65 еВ. Для тонких плівок CuO №2 також використовували конвертний метод для визначення основних оптичних коефіцієнтів E_g^{op} = 1,72 еВ, отримані значення E_g^{op} визначені двома методами добре корелюють між собою.
Ключові слова: тонка плівка, CuO, оптичні властивості, енергія активації.
PACS: 68.65.Pq, 68.55.Jk, 68.37.Hk, 68.37.−d, 71.20.−b, 71.20.Nr

Останнім часом проводиться пошук і дослідження дешевих та нетоксичних матеріалів для використання у тонкоплівкових сонячних елементах. Оксид міді широко використовується в фотоелектричній галузі, літій-іонних батареях, біологічних датчиках, газових датчиках, магнітних накопичувачах, мікроприладах та в якості негативних електродів для сучасних літій-іонних акумуляторів [1-5]. Він є актуальним матеріалом для виготовлення сонячних елементів. Основною його перевагою є те, що він може утворювати сполуки CuO та Cu_2O з шириною забороненої зони для CuO 1,3 еВ – 2,1 еВ, а для Cu_2O 2,1 еВ – 2,6 еВ. Такі плівки можуть володіти n- або p- типом провідності. Завдяки цьому вченим вдалося створити тонкоплівкові сонячні елементи на основі гетеропереходів Cu_2O/CuO.

В останні роки основним питанням застосування оксидів міді в якості компонентів для конструкції сонячних елементів являється покращення оптичних, електричних і структурних характеристик цих оксидів. Теоретичний ККД сонячних елементів на основі оксиду міді становить 30,5 % при 1,6 еВ [6]. Мідь не є рідкоземельним металом, що робить її дешевшою в порівнянні з галієм та індієм, які використовуються у виробництві сонячних елементів. Відомо, що прямозонні напівпровідники успішно використовуються в фотовольтаїці [7,8], а CuO є прямозонним напівпровідником, тому він має високий коефіцієнт оптичного поглинання у видимій та ІЧ області спектра. Нетоксичність і економічність виробничого процесу могли б зробити оксиди міді альтернативою кремнію, який в основному використовується для виробництва сонячних елементів. Отже, тонкі плівки оксиду міді можуть бути використані для виготовлення сонячних елементів і фотоприймачів.

Тонкі плівки CuO створюють з використанням різних методів осадження тонких плівок [9,10], таких як хімічне осадження з парової фази, термічне випаровування, реактивне магнетронне розпилення. Однак електричні та оптичні властивості даних плівок суттєво залежать від технологічних режимів їх виготовлення. Тому дослідження технологічних режимів виготовлення тонких плівок оксиду міді залишається актуальною задачею.

[†] ***Cite as:*** S.I. Kuryshchuk, T.T. Kovalyuk, H.P. Parkhomenko, and M.M. Solovan, East. Eur. J. Phys. **4**, 76 (2021), https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-08
© S.I. Kuryshchuk, T.T. Kovalyuk, H.P. Parkhomenko, M.M. Solovan, 2021

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Виготовлення тонких плівок CuO проводилося в універсальній вакуумній установці Leybold-Heraeus L560. Напилювались тонкі плівки CuO методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі [11, 12] на скляні підкладки, температура яких складала ($T_{підкл}$): для зразка №1 – 300 К та для зразка №2 – 523 К. Мідна мішень – шайба діаметром 100мм і товщиною 5мм, розміщується на столику магнетрона з водяним охолодженням на відстані 7см під підкладками. Вакуумна камера має товщину 10 мм і виготовлена з нержавіючої сталі. З неї проводиться відкачка газу до високого вакууму за допомогою турбомолекулярного насосу (30000 об/хв) до $5\cdot10^{-5}$ мбар ($5\cdot10^{-3}$ Па). Контролюється тиск залишкових газів за допомогою іонізаційного та термопарного манометричного перетворювача.

В табл.1. наведені технологічні параметри процесу виготовлення тонких плівок CuO. Протягом процесу напилення формування газової суміші в потрібних пропорціях аргону (P_{Ar}) і кисню (P_{O2}) відбувалося з 2-х незалежних джерел. Щоб запобігти неконтрольованому забрудненню поверхонь підкладки і мішені, ми використовували короткочасне протравлювання їх бомбардуючими іонами аргону.

Таблиця 1. Параметри тонких плівок CuO

№	*Плівка*	$P_{магн.}$, Вт	$T_{підк.}$, К	*t*, хв.	P_{Ar}, мбар	P_{O2}, мбар	E_g^{op}, еВ	*d,* нм
1	CuO	70	300	10	$4\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	1,62	280
2	CuO	70	523	10	$4\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	1,72(*1) 1,65(*2)	280

Примітка: *1 – оптична ширина забороненої зони визначена за допомогою конвертного методу; *2 – оптична ширина забороненої зони визначена з незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання

Визначення елементного складу тонких плівок CuO та дослідження морфології поверхні було проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (MIRA3 FEG, Tescan) оснащеного детектором відбитих електронів (BSE) і енергодисперсним рентгенівським детектором (EDX). Відносна похибка при вимірюванні атомних часток хімічних елементів, які входять до складу не перевищує 2,7 % у випадку Cu, а також 2,3 % у випадку O (Табл. 2). Дифрактограми плівок CuO були отримані на рентгенівському дифрактометрі XRD System - SmartLab, Rigaku.

Вимірювання поверхневого опору тонких плівок оксиду міді проводилося за допомогою чотирьохзондового методу. Електричні контакти для вимірювання температурних залежностей електричного опору (R) тонких плівок CuO були зроблені на протилежних сторонах плівок шляхом осадження нікелю методом магнетронного розпилення при температурі підкладки 400 К. Дослідження проводили в інтервалі температур T = 305 ÷ 375 К. Оскільки незворотні процеси, наприклад, окиснення при вимірюванні температурних залежностей опору можуть змінювати параметри плівки, тому вимірювання проводили, як при нагріванні, так і при охолодженні. Товщину (d) тонких плівок CuO вимірювали за допомогою інтерферометра МИИ-4 за стандартною методикою. Оптичні властивості тонких плівок CuO досліджувались на основі аналізу їх спектрів пропускання та відбивання виміряних на спектрофотометрах СФ-2000 та Nicolet 6700 в діапазоні довжин хвиль від 400 до 2800 нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структурні властивості тонких плівок CuO

За допомогою скануючого електронного мікроскопа було одержано типові зображення поверхні утворені відбитими електронами (BSE) (рис. 1, а), які показано при збільшенні (1000х), а також на рисунку представлено розподіл елементів на поверхні, які входять до складу даних плівок.

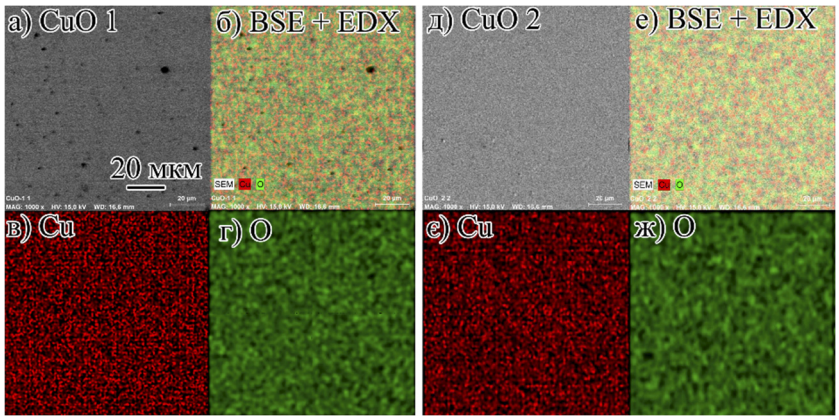

Рисунок 1. Типові SEM зображення поверхні плівки (а, д) утворені відбитими електронами (BSE) при збільшенні (1000х) для тонких плівок CuO 1 та CuO 2, відповідно. На рис. (б, е) представлено розподіл елементів на поверхні плівок CuO 1 та CuO 2, а також окремих хімічних елементів Cu (в, є) та O (г, ж), які входять до складу тонких плівок.

Зображення отримані за допомогою SEM для оксиду міді показали, що для тонких плівок відсутні видимі дефекти (проколи, особливо для плівки CuO 2), що в свою чергу свідчать про їх хорошу структурну досконалість, а також підтверджено рівномірний розподіл елементів на поверхні для двох плівок рис.1 (б, е). Краща структурна досконалість тонкої плівки CuO 2 може бути обумовлено вищою температурою підкладки під час осадження, а відповідно й кращою рухливістю атомів на підкладці у процесі формування плівки порівняно з плівкою CuO 1.

Опромінення зразків пучком електронів призвело не тільки до утворення вторинних і відбитих електронів, а також викликало появу характеристичного рентгенівського випромінювання (типові спектри представлено на рис. 2).

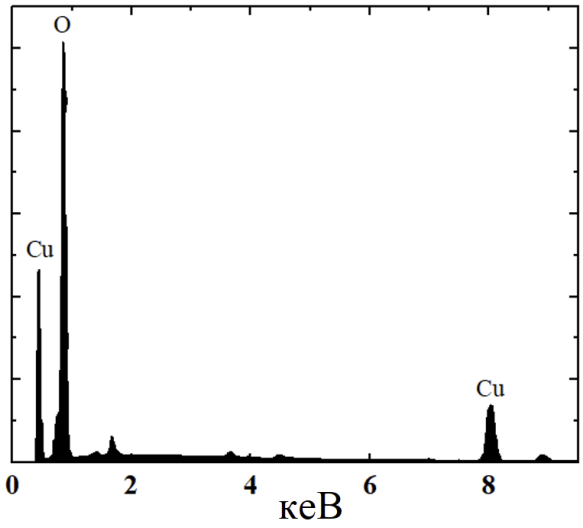

Рисунок 2. EDX-спектр для тонкої плівки CuO 1.

Аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання дозволив визначити елементний склад досліджуваних тонких плівок (табл. 2). Визначений елементний склад відповідає стехіометричному для тонких плівок CuO, а також показано деяке відхилення від стехіометрії для тонких плівок CuO №2.

Таблиця 2. Елементний склад зразків

Назва	Атомні частки хімічних елементів, які входять до складу тонких плівок, %		Похибка, %	
	Cu	O	Cu	O
№1				
зона 1	51,38	48,62	2,6	2,2
зона 2	51,55	48,45	2,6	2,3
№2				
зона 1	54,24	45,76	2,7	2,0
зона 2	54.28	45,72	2,7	2,1

Враховуючи відносну похибку при вимірюванні атомних часток хімічних елементів, які входять до складу тонких плівок CuO для плівок отриманих при нижчих температурах підкладки зразок №1 склад плівок відповідає стехіометричному ~ 1,02:0,98 у випадку зі зразком №2 відбувається деяке відхилення від стехіометричного складу ~ 1,08:0,92. Відхилення від стехіометрії для зразка №2 може бути обумовлено формуванням кластерів Cu_2O при вищих температурах осадження тонких плівок. Це також підтверджується наявністю піків меншої інтенсивності для плівки CuO №2 на дифрактограмах рис.3 (б) де спостерігається відбивання від площин (200) при 42,4° та (220) при 61,5° [13].

На дифрактограмах тонких плівок CuO (Рис. 3) спостерігаються домінуюче відбивання від площини (-111/002) при 35.5° і відбивання меншої інтенсивності від площин (111) при 38,54° , (110) – 32,5° і (220) при 66,7°. Наявність цих піків узгоджуються з літературними даними отриманими в роботах [13-15]. Спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок отриманих при вищих температурах підкладки, що може бути зумовлено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен [16].

Використовуючи рівняння Шерера можна визначити розмір зерен для плівок CuO отриманих при різних температурах підкладки :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (1)$$

де D - розмір зерна, β - повна ширина на половині максимуму дифракційного піку, λ-довжина хвилі рентгенівського випромінювання, і θ - кут дифракції.

Встановлено, що розмір зерен для плівок отриманих при нижчій температурі підкладки D становить ~ 16 нм, а для плівок отриманих при вищій температурі – D ~ 26 нм.

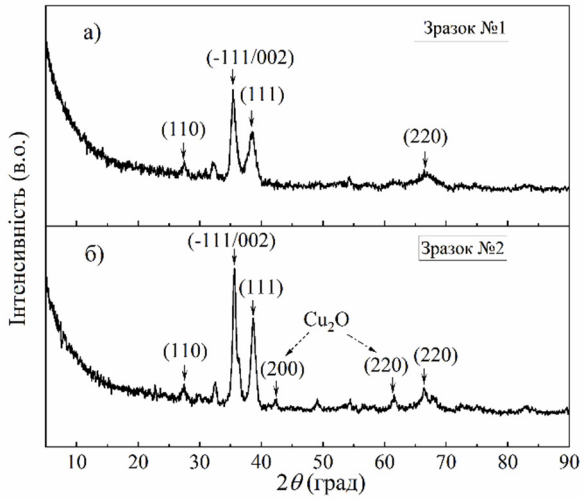

Рисунок 3. Дифрактограми тонких плівок CuO отриманих при різних температурах підкладки: а) Зразок №1; б) Зразок №2.

Електричні властивості тонких плівок CuO

Одну з основних задач для досягнення високої ефективності роботи напівпровідникових приладів відіграє ефективне відведення носіїв електричного струму. Ця функція виконується за допомогою металічних контактів, які підводяться до тонкої плівки або напівпровідникової структури. Основна вимога до них: вони повинні володіти омічними властивостями, тобто малим електричним опором та лінійною вольт-амперною характеристикою[17]. Ці умови виконуються, якщо створити приконтактну область (з боку напівпровідника), збагачену на основні носії заряду. Співвідношення між роботами виходу електронів з напівпровідника і металу – не єдиний фактор створення омічного контакту. Треба звернути особливу увагу на поверхневі явища речовини, на ступінь легування напівпровідникового матеріалу, на можливе утворення різних хімічних сполук або структур в місці контакту, та ін.

Щоб визначити електричні параметри тонких плівок оксиду міді, потрібно нанести якісні омічні контакти на них. В літературі на сьогоднішній день майже немає результатів детальних досліджень електричних властивостей омічних контактів для тонких плівок CuO. На рис. 4, зображені ВАХ нікелевого контакту, який був створений за допомогою магнетронного напилення до тонких плівок CuO.

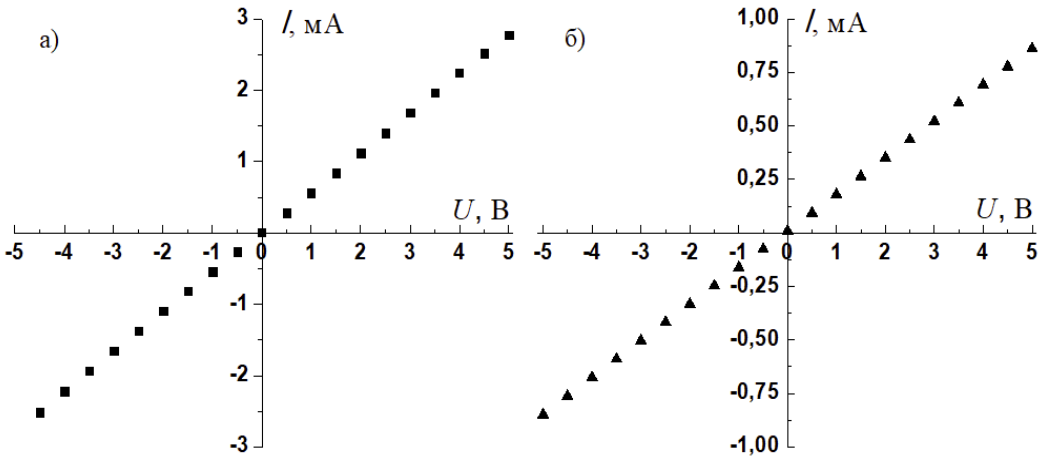

Рисунок 4. ВАХ нікелевого контакту до тонких плівок CuO: а) зразок №1; б) зразок №2.

З рис. 4 можна зробити припущення, що отримані нікелеві контакти відповідають критеріям омічності контакту, а саме - це симетричність і прямолінійність гілок ВАХ. Щоб виміряти температурні залежності електричного опору тонких плівок оксиду міді $R = f(T)$, створювали контакти на 2-х протилежних сторонах досліджуваної плівки. Вимірювання температурних залежностей проводилися в інтервалі температур 305 ÷ 375 К. Із рис. 5 видно, що після процесу нагрівання в плівках відбуваються незначні зміни (невелике

зростання питомого опору). Температурні залежності опору тонких плівок CuO приведені на рис. 5, мають активаційний характер провідності, з цього можна зробити висновок, що тонкі плівки оксиду міді мають напівпровідниковий тип провідності. З експоненційних ділянок отриманих експериментальних залежностей $R = f(T)$ визначали енергію активації для наших зразків CuO (рис. 4), яка складає 0,24 еВ і може відповідати глибині залягання робочого рівня.

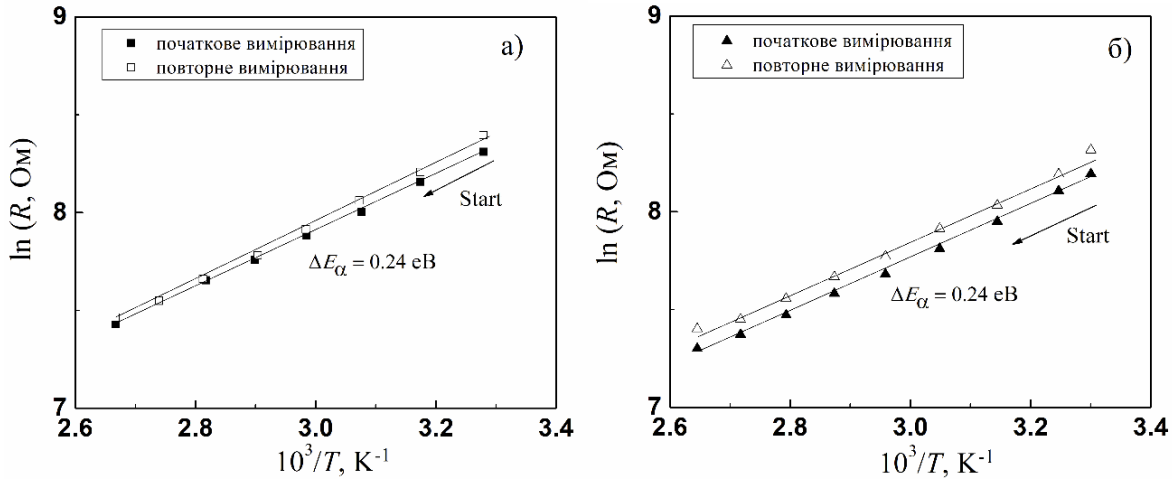

Рисунок 5. Температурна залежність опору тонких плівок CuO: а) зразок №1; б) зразок №2.

Були виміряні значення поверхневого опору тонких плівок CuO при кімнатній температурі чотирьохзондовим методом: зразок №1 складає ρ_s = 18,69 кОм/□, зразок № 2 - ρ_s = 5,96 кОм/□.

Оптичні властивості тонких плівок CuO

На рис. 6 зображено спектри пропускання тонких плівок CuO. На спектрі пропускання зразка №2 видно періодичні піки та впадини, які обумовлені інтерференційними явищами, що свідчить про хорошу однорідність та якість поверхні тонких плівок[18]. Оптичні коефіцієнти тонких плівок (показник заломлення *n(λ),* товщина плівок *d*, коефіцієнти поглинання *α(λ)* та екстинції *k(λ)*) визначаються із спектрів пропускання, на яких спостерігаються інтерференційні явища, використовуючи конвертний метод[19]. Цей метод можна застосовувати при слабкому поглинанні тонкими плівками та прозорості підкладки, товщина якої значно більша від товщини плівки. У даній роботі ці вимоги задовольняються.

Однією з основних частин конвертного методу служать конвертні криві $T_{max}(\lambda)=T_M(\lambda)$ та $T_{min}(\lambda)= T_m(\lambda)$. Отримуються вони за допомогою екстраполяції попередньо визначених точок, які відповідають положенню інтерференційних екстремумів (рис. 6).

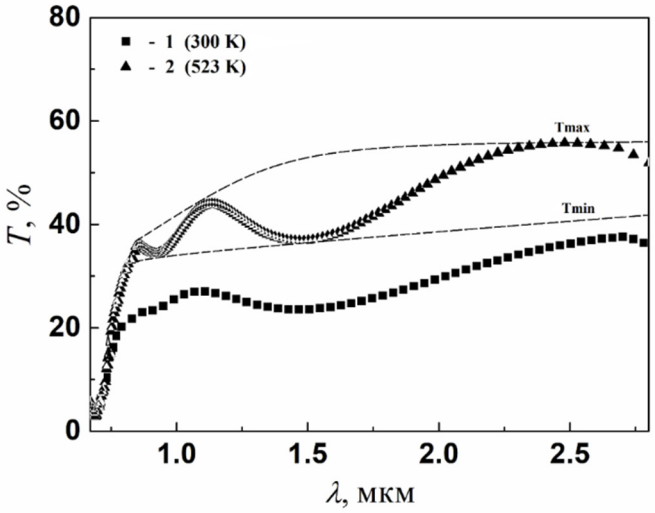

Рисунок 6. Спектр пропускання тонкої плівки CuO та конвертні криві для інтерференційних максимумів $T_{max}(\lambda)$ та мінімумів $T_{min}(\lambda)$

Після того, як ми отримали конвертні криві, можна визначити показник заломлення *n(λ)* тонкої плівки CuO, який знаходиться за допомогою рівняння:

$$n(\lambda)=\left[\sqrt{\left(\frac{2n_s\left(T_M(\lambda)-T_m(\lambda)\right)}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)}+\frac{n_s^2+1}{2}\right)^2-n_s^2}+\left(\frac{2n_s\left(T_M(\lambda)-T_m(\lambda)\right)}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)}+\frac{n_s^2+1}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

де n_s – це показник заломлення підкладки, який визначається за виразом:

$$n_s=\sqrt{(\frac{1}{T_s^2}-1)}+\frac{1}{T_s}, \quad (3)$$

де T_s - пропускання підкладки і воно практично постійне в прозорій області.

Для підкладки, в якості якої використане покривне скло, T_s = 0,91. Тоді з рівняння (3) отримаємо, що n_s = 1,554.

Значення показника заломлення тонких плівок CuO розраховане з використанням рівняння (2). З рис. 7 видно, що при збільшенні довжини хвилі показник заломлення спадає і при довжинах хвиль λ > 1000 нм стабілізується. Великі значення n при довжинах хвиль λ < 800 нм обумовлене різким зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок оксиду міді. Наступним кроком конвертного методу є визначення товщини плівок CuO з рівняння (4):

$$d=\frac{A\lambda_1\lambda_2}{2\left[n(\lambda_1)\lambda_2-n(\lambda_2)\lambda_1\right]}, \quad (4)$$

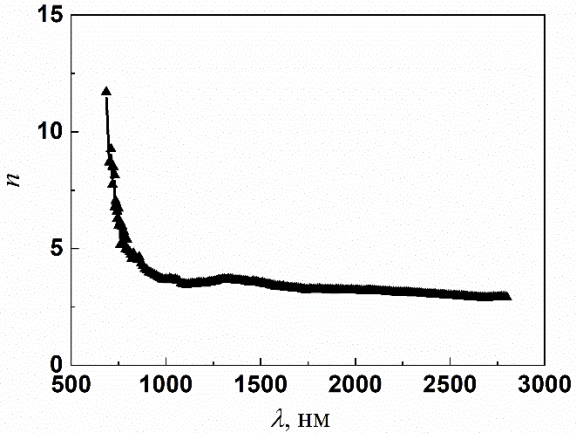

Рисунок 7. Графік залежності показника заломлення від довжини хвилі для тонкої плівки CuO (№2).

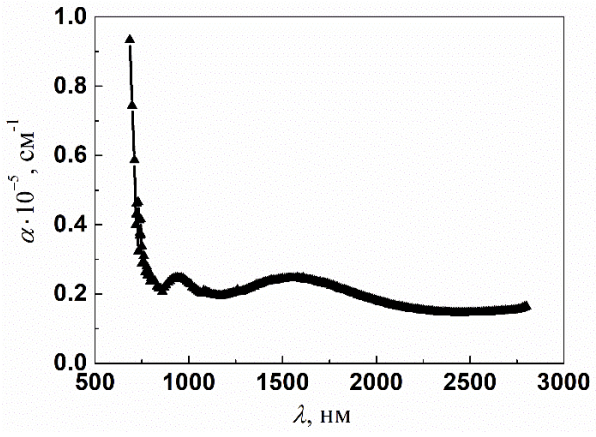

Рисунок 8. Графік залежності *α(λ)* тонкої плівки CuO (№2)

де: λ_1 та λ_2 – довжини хвиль, котрі відповідають сусіднім точкам екстремуму на спектрі пропускання, величина A = 1 для 2-х сусідніх точок екстремуму одного типу (min – min, max – max) і A = 0,5 для 2-х сусідніх екстремумів протилежного типу (min – max, max – min).

Товщина тонкої плівки оксиду міді, розрахована за допомогою виразу (4) складає 280 нм. Коефіцієнт поглинання *α(λ)* (рис. 8) для плівок оксиду міді можна обчислити за допомогою виразу (5):

$$\alpha(\lambda)=\frac{1}{d}\ln\left[\frac{\left(n(\lambda)-1\right)\left(n(\lambda)-n_s\right)\left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)}\right)^{\frac{1}{2}}+1\right]}{\left(n(\lambda)+1\right)\left(n(\lambda)+n_s\right)\left[\left(\frac{T_M(\lambda)}{T_m(\lambda)}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right]}\right] \quad (5)$$

На рис. 8 можна побачити що значення коефіцієнта поглинання α в області коротких хвиль, біля краю власного поглинання є великими, а однорідним поглинання стає в області λ > 1000 нм. За допомогою рівняння (6) визначено коефіцієнт екстинкції, графік якого зображено на рис. 9.

$$k(\lambda)=\frac{\lambda\alpha(\lambda)}{4\pi} \quad (6)$$

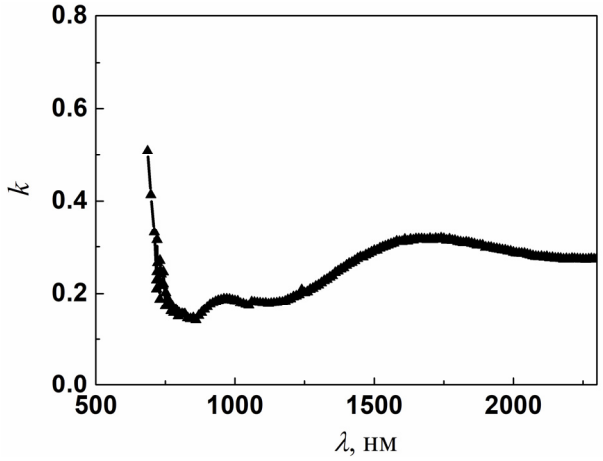

Рисунок 9. Графік залежності *k(λ)* тонкої плівки CuO (№2)

З рис. 9 видно, що біля краю області власного поглинання плівки коефіцієнт екстинції теж високий. В області $\lambda > 800$ нм значення коефіцієнта екстинції k слабо залежить від довжини хвилі λ. Даний метод застосовується тільки у межах області прозорості тонкої плівки. В області власного поглинання виконуються такі умови: сильне поглинання в тонкої плівки CuO, повністю прозора підкладка та $n^2>>k^2$.

Показник поглинання α в області власного поглинання тонкої плівки оксиду міді може бути визначений з наступного виразу[20]:

$$\alpha(\lambda)=\frac{1}{d}\ln\left[\frac{\left(1-R_1(\lambda)\right)\left(1-R_2(\lambda)\right)\left(1-R_{12}(\lambda)\right)}{T(\lambda)}\right], \tag{7}$$

де T – коефіцієнт пропускання; R_1, R_{12}, R_2 – це коефіцієнти відбивання від границь: плівка – підкладка, повітря – плівка, підкладка – повітря.

$$R_1=\left(\frac{n(\lambda)-1}{n(\lambda)+1}\right)^2,\ R_{12}=\left(\frac{n_s-n(\lambda)}{n_s+n(\lambda)}\right)^2,\ R_2=\left(\frac{1-n_s}{1+n_s}\right)^2\ [16] \tag{8}$$

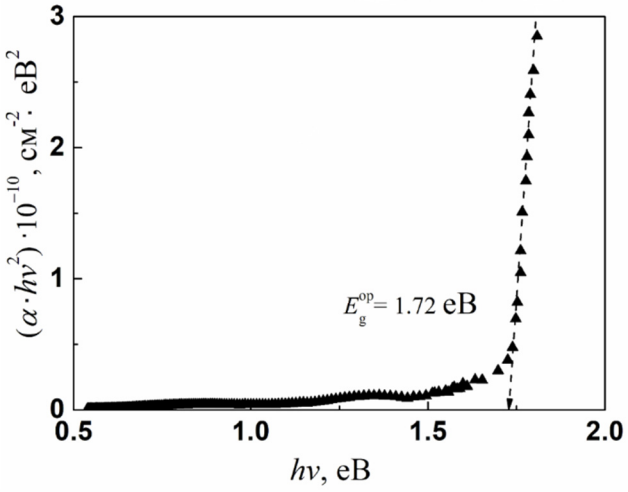

Рисунок 10. Графік залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для зразка CuO №2

Коефіцієнт поглинання α для тонких плівок добре узгоджується із наступною залежністю:

$$(\alpha h\nu) = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2}, \tag{9}$$

де A – константа.

Визначено ширину забороненої зони тонкої плівки CuO (№2) E_g=1,72 еВ, здійснивши екстраполяцію прямолінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ на вісь енергії $h\nu$ (рис. 10).

Також було проведено визначення оптичних властивостей за допомогою незалежних вимірювань коефіцієнтів пропускання (рис. 6) і відбивання (рис. 11) [21]. Оптичні коефіцієнти взаємо пов'язані з оптичними константами n і k [22]. Якщо падіння світлового пучка на поверхню зразка нормальне, то відбивна здатність поверхні визначається за формулою:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{10}$$

При низькому коефіцієнті поглинання світла в об'ємі напівпровідника, коли $k^2 << 1$ (або $k^2 << n^2$), із (10) одержуємо:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{11}$$

з якого отримуємо:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \tag{12}$$

На рис. 11 наведені спектри відбивання і показник заломлення (вставка), який розрахований за формулою 12.

Встановлено, що коефіцієнт поглинання (рис. 12) тонких плівок CuO в області власного поглинання добре описується залежністю (9). Така залежність свідчить про те, що матеріал тонких плівок CuO, напилених методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі, є прямозонним напівпровідником. Шляхом екстраполяції лінійної ділянки кривої $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ до перетину з віссю енергії hv, визначено оптичну ширину забороненої зони для зразка №1 CuO (E_g^{op} = 1,62 еВ); для зразка №2 CuO (E_g^{op} = 1,65 еВ).

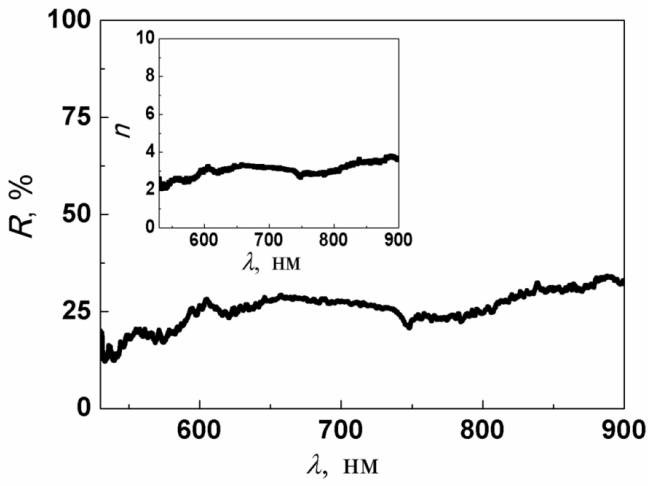

Рисунок 11. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання тонкої плівки CuO (№2), на вставці залежність показника заломлення

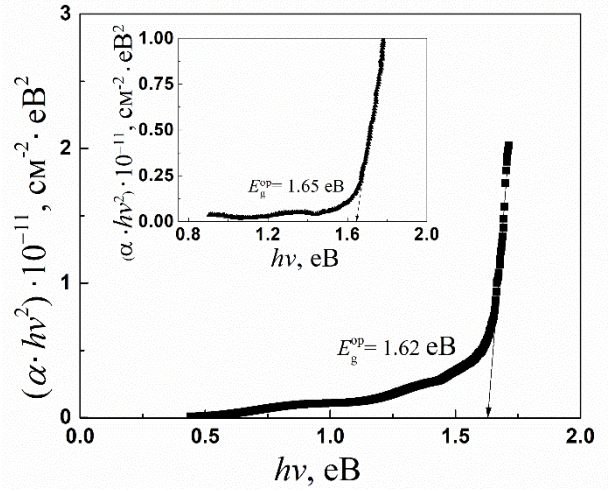

Рисунок 12. Графік залежності $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для зразка CuO №1. На вставці - для зразка №2.

Варто відмітити, що отримані плівки володіють шириною забороненої зони близькою до оптимальної ширини забороненої зони (1,5 еВ) матеріалів поглинача в конструкції сонячних елементів. Тому ці плівки можна використовувати в сонячних елементах.

ВИСНОВКИ

1. Визначено елементний склад тонких плівок CuO, представлено розподіл елементів на поверхні, які входять до складу даних плівок, встановлено, що розмір зерен для плівок отриманих при нижчій температурі підкладки D становить ~ 16 нм, а для плівок отриманих при вищій температурі – D ~ 26 нм. На дифрактограмах тонких плівок CuO спостерігається більша інтенсивність піків для тонких плівок отриманих

при вищих температурах підкладки CuO №2, що може бути зумовлено кращою структурною досконалістю тонких плівок та більшим розміром зерен.

2. На основі незалежних вимірювань коефіцієнтів відбивання і пропускання визначили оптичну ширину забороненої зони для двох зразків екстраполяцією прямолінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ на вісь $h\nu$. Для зразка CuO №1 E_g^{op} = 1,62 еВ; для зразка CuO №2 E_g^{op} = 1,65 еВ. Для тонких плівок CuO №2 також використовували конвертний метод для визначення основних оптичних коефіцієнтів E_g^{op} = 1,72 еВ, отримані значення E_g^{op} визначені двома методами добре корелюють між собою.
3. З дослідження електричних властивостей, встановлено, що температурні залежності електричного опору для тонких плівок CuO мають напівпровідниковий характер, тобто опір зменшується при збільшенні T. Чотирьохзондовим методом визначено величини поверхневого опору плівок: зразок №1- ρ = 18,69 кОм/☐, зразок № 2 - ρ = 5,96 кОм/☐.

ORCID IDs

Taras T. Kovalyuk, https://orcid.org/0000-0002-7712-6758; **Hryhorii P. Parkhomenko,** https://orcid.org/0000-0001-5358-1505
Mykhailo M. Solovan, https://orcid.org/0000-0002-1077-5702

REFERENCES

[1] K. Deepthi Jayan, and V. Sebastian, International Journal of Energy Research. **45(11)**, 16618 (2021), https://doi.org/10.1002/er.6909
[2] Y. Su, T. Liu, P. Zhang, and P. Zheng, Thin Solid Films. **690**, 137522 (2019), https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137522
[3] F. Wu, B.J. Harper, L.E. Crandon, and S.L. Harper, Environmental Science: Nano. **7(1)**, 105 (2020), https://doi.org/10.1039/C9EN01026B
[4] A. Nigussie, H.C. Ananda Murthy, and A. Bedassa, Research Journal of Chemistry and Environment. **25(6)**, 202 (2021), http://dx.doi.org/10.13005/msri/150311
[5] M.A. Kamyabi, N. Hajari, and M. Moharramnezhad, Chemical Papers. **75**, 5387 (2021), https://doi.org/10.1007/s11696-021-01584-0
[6] W. Shockley and H. J. Queisser, Journal of Applied Physics, **32**, 510 (1961), https://doi.org/10.1063/1.1736034
[7] M.M. Solovan, V.V. Brus, A.I. Mostovyi, P.D. Maryanchuk, E. Tresso, and N.M. Gavaleshko, Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. **10(4)**, 346 (2016), https://doi.org/10.1002/pssr.201600010
[8] M.M. Solovan, V.V. Brus, , P.D. Maryanchuk, M. I. Ilashchuk, S. L. Abashin, and Z. D. Kovalyuk, Semiconductor Science and Technology. **30(7)** (2015), https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/7/075006
[9] I.G. Orletskii, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovan, D.P. Koziarskyi, and V.V. Brus, Inorganic Materials. **52**(8), 851 (2016), https://doi.org/10.1134/S0020168516080148
[10] I.G. Orletskii, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovan, and V.V. Brus, Physics of the Solid State. **58**(1), 37 (2016), https://doi.org/10.1134/S1063783416010224
[11] R. Özmenteş, C. Temirci, A. Özkartal, K. Ejderha, and N. Yildirim, Materials Science-Poland. **36**(4), 668 (2018), https://doi.org/10.2478/msp-2018-0092
[12] W. Zheng, Y. Chen, X. Peng, K. Zhong, Y. Lin, and Z. Huang, Materials. **10**(7), 1253 (2018), https://doi.org/10.3390/ma11071253
[13] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, Journal of Alloys and Compounds. **724**, 456 (2017), https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.061
[14] N. Sangwaranatee, C. Chananonnawathorn, and M. Horprathum, Materials Today: Proceedings. **5**(6), 13896 (2018), https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.036
[15] A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin, and M. Siadat, Optical and Quantum Electronics. **49**(2), 70 (2017), https://doi.org/10.1007/s11082-017-0910-1
[16] D.S. Murali, S. Kumar, R.J. Choudhary, A.D. Wadikar, M.K. Jain, and A. Subrahmanyam, AIP advances. **5**(4), 047143 (2015), https://doi.org/10.1063/1.4919323
[17] I.G. Orletskii, P.D. Mar'yanchuk, M.N. Solovan, E.V. Maistruk, and D.P. Kozyarskii, Technical Physics Letters. **42**(3), 291 (2016), https://doi.org/10.1134/S1063785016030263
[18] A.E. Lapshin, V.V. Karzin, V.I. Shapovalov, and P.B. Baikov, Glass Physics and Chemistry. **42**(1), 116 (2016), https://doi.org/10.1134/S1087659616010065
[19] M.N. Solovan, P.D. Maryanchuk, V.V. Brus and O.A.Parfenyuk, Inorganic Materials. **48**(10), 1026 – 1032, (2012), https://doi.org/10.1134/S0020168512100123
[20] E.A. Saied, M.M. Ismahil, and Y.M. Hassan, Arabian Journal for Science and Engineering. **45**(6), 4921 (2020), https://doi.org/10.1007/s13369-020-04367-z
[21] P. Dutta, R. Mandal, S. Bhattacharyya, R. Dey, and R.S. Dhar, Microsystem Technologies. **27**(9), 3475 (2021), https://doi.org/10.1007/s00542-020-05145-5
[22] V.V. Brus, L.J. Pidkamin, S.L. Abashin, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, and O.M. Chugai, Optical Materials. **34**(11), 1940 (2012), https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.007

STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CuO THIN FILMS OBTAINED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

S.I. Kuryshchuk[a], Taras T. Kovalyuk[a,b], Hryhorii P. Parkhomenko[a], Mykhailo M. Solovan[a]
[a]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, st. Kotsyubyns'kogo 2, 58012, Chernivtsi, Ukraine
[b]Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics
Ke Karlovu 5, 121 16 Prague 2, Czech Republic

CuO thin films were produced by the method of reactive magnetron sputtering at direct current in a universal vacuum system Leybold-Heraeus L560 on glass substrates, the temperature of which was: 300 K and 523 K. The structural, electrical and optical properties for

the obtained samples of CuO thin films were studied, namely: elemental composition, distribution of elements on the surface, which are part of these films, grain size, activation energy, optical band gap, refractive index, analysis of curves of transmission and reflection spectra for CuO thin films deposited on glass substrates. The elemental composition of the thin films and the surface morphology were performed using a scanning electron microscope (MIRA3 FEG, Tescan) equipped with a reflected electron detector (BSE) and an energy-dispersed X-ray detector (EDX). It was found that the grain size for films obtained at a lower substrate temperature D is ~ 16 nm, and for films obtained at a higher temperature - D ~ 26 nm. On the diffractograms of CuO thin films, a higher peak intensity is observed for thin films obtained at higher CuO no. 2 substrate temperatures, which may be due to better structural perfection of thin films and larger grain size. From the study of electrical properties, it was found that the temperature dependences of the electrical resistance for CuO thin films have a semiconductor character, ie the resistance decreases with increasing *T*. The surface resistance of the films was measured by the four-probe method: no. 1- ρ = 18,69 kΩ/□, sample no. 2 – ρ = 5,96 kΩ/□. Based on independent measurements of the reflection and transmission coefficients, the optical band gap was determined for the two samples by extrapolation of the rectilinear section of the curve $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ to the *hv* axis. For the sample CuO №1 E_g^{op} = 1.62 eV; for the sample CuO no. 2 E_g^{op} = 1.65 eV. For CuO no. 2 thin films, the envelope method was also used to determine the basic optical coefficients E_g^{op} = 1.72 eV, and the obtained E_g^{op} values determined by the two methods correlate well with each other.
Keywords: thin film, CuO, optical properties, activation energy.