

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЗАКИСИ МЕДИ p Cu_2O , ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Э.Н. ЗАМАНОВА, Л.А. АЛИЕВА

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаеван НАН Азербайджана,
Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33*

Aşağıtemperaturlu kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış p - Cu_2O nazik təbəqələrinin udma və buraxma spektrlərində qalınlığın kiçilməsi ilə sərhəddin Cu_2O monokristalının spektrlərində əsas udma sərhəddinə nəzərən 0.37 ± 0.44 эВ sürüşməsi müşahidə olunmuşdur.

В спектрах оптического поглощения и пропускания тонких пленок p - Cu_2O , полученных химическим методом обнаружено смещение края в сторону высоких энергий («синий» сдвиг) на 0.37 ± 0.44 эВ по сравнению с положением края фундаментального поглощения в спектрах монокристаллического Cu_2O , связанное с уменьшением толщины исследуемых пленок.

In spectra of optical absorption and gear transmission thin films p - Cu_2O , received by a chemical method displacement of edge aside high energy ("dark blue" shift) on 0.37 ± 0.44 эВ is revealed in comparison with position of edge of fundamental absorption in spectra monocrystal Cu_2O , connected with reduction of thickness researched films.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием нанотехнологии и солнечной энергетики интерес к тонким пленкам полупроводниковых материалов возрастает. Идет поиск новых композиционных материалов для оптики и радиоэлектроники [1,2]. Высокий уровень дефектности присущ тонким пленкам и определяется их неравновесным характером, большой протяженностью границ кристаллитов и огромных долей поверхностных состояний. В работе [1] из анализа спектров поглощения наноконпозитов $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ установлена зависимость ширины запрещенной зоны от размеров наночастиц. Исследование нанокристаллических материалов на основе оксидов переходных металлов показывает, что специфические свойства этих материалов связаны с проявлением размерного эффекта [1-4].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью настоящей работы была получение качественных, тонких пленок оксида переходного металла (Cu)- Cu_2O практически неограниченной площади, по сравнительно недорогостоящей и простой технологии, исследование структуры и спектров оптического поглощения и пропускания этих пленок в области края фундаментального поглощения.

Как правило, специфические свойства нанокристаллических материалов на основе широкого класса исходных кристаллических систем связывают, прежде всего с проявлением размерного эффекта. Следует также отметить, что реальные нанокристаллические материалы являются сильно дефектными материалами с концентрацией дефектов, значительно большей, чем в равновесных моно- и поликристаллах. Этот фактор, который определяется не только способом и условиями приготовления материалов, но и спецификой электронной структуры.

Тонкие пленки p - Cu_2O получены методом химического осаждения [5]. Спектры пропускания и поглощения измерялись на спектрометре Hitachi-557 при комнатной температуре. Толщина пленок измерялась с микроинтерферометром МИИ -4 .

Метод химического осаждения позволяет получать тонкие пленки Cu_2O на подложке любого типа, которая неактивна по отношению к растворам. Для осаждения пленок Cu_2O использованы стеклянные пластинки размером 2см x 3см, которые изготавливались из фотопластинок. Эти пластинки предварительно очищались смесью хромовой и серной кислоты (хромпике), затем тщательно промывались в дистиллированной воде, высушивались и обезжировались. Выбор этой подложки для осаждения не случаен, так как фотопластинки имеют хорошую шлифовку, по сравнению с другими подложками ориентация, структура осаждаемых на них пленок менее дефектна.

Для осаждения пленок p - Cu_2O использованы два раствора А и Б. Раствор А состоит из 100см^3 1М раствора CuSO_4 и 400 см^3 1М- раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который подливают к раствору CuSO_4 до тех пор, пока он не станет бесцветным. Таким образом, получают сложный раствор $3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который затем разбавляется до 1000см^3 . Раствор А легко разлагается, поэтому осаждение пленок следует проводить со свежим раствором. Раствор Б состоит из 2М NaOH , которая подогревается до $60-80^\circ\text{C}$. Очищенные стеклянные подложки погружаются сначала в раствор Б, выдерживаются там 1-2 сек, затем погружаются в раствор А. После этого вся процедура повторяется. После 3-5 последовательных погружений на обеих сторонах стекла становится видимой желтая осажденная пленка. По мере дальнейших погружений пленка становится оранжевой, а затем коричневой. Толщина пленки пропорциональна числу последовательных погружений, при данной концентрации растворов каждые десять погружений дают увеличение толщины пленки на 0.1мкм . В зависимости от числа погружений толщина полученных пленок достигала до 5 мкм . Пленки имели желто-коричневый цвет. С пленок, полученных химическим способом снята дебаеграмма (рис.1). Пленки Cu_2O , полученные химическим способом имели значение удельного сопротивления $\rho = 4.5 \cdot 10^4$ Ом·см. В таблице 1. дан расчет дебаеграммы пленки Cu_2O , полученной химическим способом.

Данные расчета дебаграммы пленок Cu₂O, полученной химическим осаждением.

Изл. CuK_α (λ_α=1.5418Å), фильтр Ni, 55 кВ, 14мА, экс.16ч.

Экспериментальные данные						Табличные данные [6]			
	2θ	sin2θ	J/J ₀	d	hkl	J/J ₀	d	hkl	Период решетки
1.	14°42'	0.2538	3	3.0374	110	9	3.020	110	4.2797 Å
2.	18°12'	0.3123	10	2.4685	111	100	2.465	111	
3.	21°00'	0.3584	8	2.1509	200	37	2.135	200	
4.	30°36'	0.5090	7	1.5145	220	27	1.510	220	
5.	36°36'	0.5962	5	1.2930	311	17	1.287	311	
6.	38°36'	0.6239	2	1.2356	222	4	1.233	222	



Рис.1. Дебаграмма с пленок p-Cu₂O, полученных химическим осаждением.

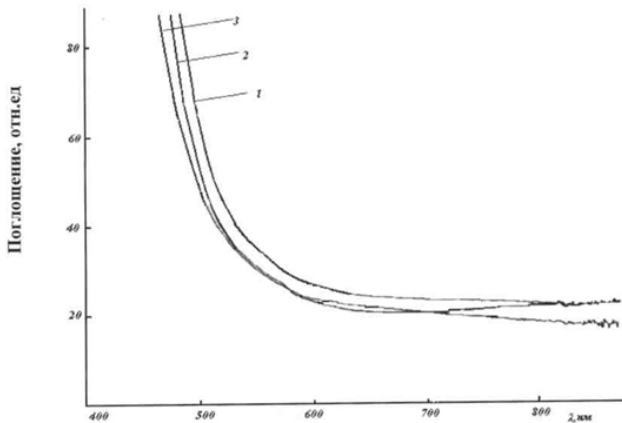


Рис 2. Спектры поглощения пленок p-Cu₂O, различной толщины, полученных химическим осаждением :1- 5мкм; 2- 3мкм; 3-2 мкм.

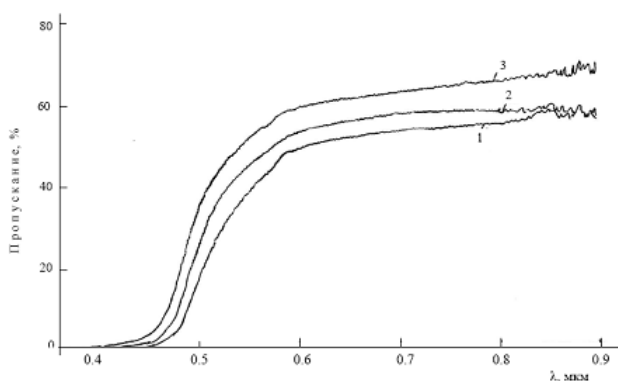


Рис 3. Спектры пропускания пленок Cu₂O, различной толщины, полученных химическим осаждением :1- 5мкм; 2- 3мкм; 3-2 мкм.

На рис.1 имеется 6 колец с 2θ=14°42', 18°12', 21°00', 30°36', 36°36', 38°36'. Кольцо с 2θ=18°12' имеет максимальную интенсивность и соответствует отражению от плоскости (111) кубической гранецентрированной Cu₂O. Определен параметр кристаллической решетки Cu₂O равный 4.2797Å.

Параметр решетки Cu₂O, полученной химическим способом, соответствует параметру решетки Cu₂O, полученной высокотемпературным окислением [5]. Рентгенофазовый анализ пленок Cu₂O, полученных химическим осаждением показал идентичность с однофазным составом поликристаллической закиси меди Cu₂O, полученной высокотемпературным окислением.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения пленок p-Cu₂O, имеющих различную толщину. Как видно на рис. 2, край поглощения тонких пленок p-Cu₂O смещен в сторону коротких длин волн по сравнению с E_g для монокристаллов[7,8] Cu₂O, с уменьшением толщины пленок, то есть для пленок наблюдается «синий сдвиг» края. Пленки p-Cu₂O, имеющие меньшие толщины проявляют более значительный «синий сдвиг» края. Сдвиг края поглощения на пленке толщиной d= 5 мкм увеличивается на 0.08 эВ с уменьшением d до – 1 мкм (рис2). В спектрах поглощения поликристаллических p-Cu₂O (d=238 мкм, 268 мкм), полученных нами высокотемпературным окислением также выявлено незначительное смещение края поглощения с1.985 эВ на 1.988 эВ [9]. Однако в случае тонких мелкокристаллических пленок p-Cu₂O, полученных химическим способом край поглощения приходится на более высокие энергии, по сравнению с поликристаллическими p-Cu₂O, полученных высокотемпературным окислением, то есть 2.36÷2.44 эВ. Вместе с тем с уменьшением толщины пленок для образцов 1,2,3. край поглощения смещается на ≈ 0.08 эВ в сторону высоких энергий (Рис2). Сравнимое значение сдвига с нанокристаллическими n-Cu₂O, полученными методом газовой конденсации паров металла (меди) свидетельствует о высоком качестве полученных нами пленок химическим способом, что подтверждается и рентгенофазовыми данными об идентичности с однофазовыми образцами, полученных высокотемпературным окислением [9].

С уменьшением толщины пленок p-Cu₂O до d=2мкм увеличивается пропускание, то есть пленки становятся более прозрачными, что важно для практического использования их в качестве селективных покрытий и верхнего оптического окна в солнечных преобразователях[10]. Как видно из рис. 3 с уменьшением толщины пленок прозрачность пленок увеличивается до 60% и край пропускания также смещается в сторону высоких энергий. Подобное

увеличение коэффициента пропускания наблюдалось нами ранее в монокристаллах CdS [11].

Мелкокристаллические оксиды обладают высоким уровнем точечных и поверхностных дефектов, связанных с нарушением стехиометрии и большой протяженностью границ кристаллитов [2]. Как известно, Cu_2O имеет полную заполненную оболочку, поэтому здесь невозможно существование фазовой неустойчивости типа переноса заряда. В подобных системах особенности наносостояния связаны только с размерными эффектами и влиянием дефектности. Наряду с вкладом в синий сдвиг квантового размерного эффекта, следует указать на

возможность перераспределения спектральной плотности, как следствия высокой дефектности полученных тонких пленок.

Итак можно сделать заключение, что «синий сдвиг» края фундаментального поглощения в тонких пленок Cu_2O , в среднем на $0.37\div 0.44$ эВ эВ, по сравнению с положением края фундаментального поглощения в спектрах монокристаллического Cu_2O является характерным для классических широкозонных полупроводников и объясняется размерным квантованием при уменьшении размеров пленок .

-
- [1]. Журавлева Мария Николаевна //Новые композиционные материалы для оптики и радиоэлектроники: наночастицы CdS и Cu/Cu₂O в матрице полиэтилена высокого давления// Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук .Саратов 2006.
- [2]. Б.А.Гижевский, Ю. П.Сухоруков, А.С.Москвин и др. Аномалии оптических свойств нанокристаллических оксидов меди CuO и Cu₂O в области края фундаментального поглощения. ЖЭТФ, 2006, том 129, вып 2., стр.336-342.
- [3]. В.Б.Залесский, Т.Р.Леонова, О.В.Гончарова и др. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик. Физика и химия твердого тела Т.6, № 1 (2005) с.44-49.
- [4]. В.Б.Зайцев, А.В.Зотеев, В.В.Клечковская и др. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.2001, №4, Стр.1-4.
- [5]. Э.Н.Заманова, А.Г.Абдуллаев, Л.А.Алиева Об однофазности получения закиси меди. Деп. В ВИНТИ, Москва, 1987, с. 1-8.
- [6]. Коллектив авторов. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ, Справочник, 1978, Москва, Наука, 500 с.
- [7]. Miho Seyama, Tadashi Takamasu, Yasutaka Imanaka, Hiroyuki Yamaguchi, Taizo Masumi and Giyuu Kido. Magneto-Optical Absorption Spectral of Cu₂O in an Image Map with Fine Structures at Higher Fields up to 25T. J. of the Physical Society of Japan, v.72, №2, 2003, p. 437-442.
- [8]. W.I. Ching and Yong-Nian Xu, K. W. Wong Ground-State and optical properties of Cu₂O and CuO crystals. J. Physical revue B. 1989, v.40, №11, p.7684-7695.
- [9]. E.N. Zamanova Оптические свойства образцов, отожженных в вакууме и на воздухе Fizika(Azərbaycild X, №3,2007,s.59-61.
- [10]. T. Karlsson and A.Roos Optical properties and spectral selectivity of copper oxide stainless steel. Solar Energy Materials, 1984, №10, p. 105-119.
- [11]. Э.Н.Заманова, М.А.Джафаров Оптический фильтр ИК- диапазона на основе монокристалла CdS, легированного медью. Приборы и техника эксперимента,1995, №1,с.129-131.