

только реализовать фотолитографический процесс негативного типа, но и получать микрорисунки со сложной поверхностной топологией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Барабошина, А. А. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия / А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, Л. С. Цыбульская, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов // Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 4. – С. 68–71.
2. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ / Т. В. Свиридова, Л. Ю. Садовская, А. И. Кокорин, Н. М. Лапчук, Д. В. Свиридов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 7. – С. 3–8.
3. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные поликонденсационные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена и ванадия: перспективы создания новых фотолитографических материалов / Т. В. Свиридова, А. С. Логвинович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – № 2. – С. 29–34.
4. Садовская, Л. Ю. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия / Л. Ю. Садовская, Т. В. Свиридова, И. И. Азарко, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ–2015): материалы конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 272–273.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Cu_2O

И. А. Свито¹, А. В. Мазаник^{1,2}, С. В. Злоцкий¹, Е. А. Стрельцов³, А. И. Кулак⁴

¹⁾ Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com

²⁾ Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com

³⁾ Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: streltea@bsu.by

⁴⁾ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Сурганова 9/1,
220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by

Пленки Cu_2O были сформированы на подложках FTO посредством электрохимического осаждения из водных растворов, после чего с помощью нанесения серебряного контакта формировались трехслойные твердотельные структуры FTO/ Cu_2O /Ag. Добавление нитрата европия в электролит осаждения приводит к увеличению фоточувствительности структур FTO/ Cu_2O /Ag в несколько раз как в режиме фотодиода (без внешнего напряжения), так и в режиме фоторезистора (с приложенным внешним напряжением). Эффект повышения фоточувствительности объясняется подавлением безызлучательной рекомбинации в пленках, осажденных из раствора с добавлением европия.

Ключевые слова: Cu_2O ; тонкие пленки; электрохимическое осаждение; европий; фотодетектор.

PHOTOSENSITIVE STRUCTURES BASED ON ELECTRODEPOSITED Cu_2O FILMS

I. A. Svito¹, A. V. Mazanik^{1,2}, S. V. Zlotski¹,
E. A. Streltsov³, A. I. Kulak⁴

¹⁾ *Belarusian State University, Faculty of Physics, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *Institute of Power Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,
Akademicheskaya St. 15/2, 220072 Minsk, Republic of Belarus*

³⁾ *Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

⁴⁾ *Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
Surganov St. 9/1, 220072 Minsk, Republic of Belarus*

Corresponding author: I. A. Svito (Ivansvito184@gmail.com)

Cu_2O films were prepared by the electrochemical deposition on FTO glasses, and the solid-state FTO/ Cu_2O /Ag structures were prepared by formation of silver contact on the surface of Cu_2O film. Addition of europium nitrate to the electrodeposition solution results in a few time increase of the responsivity of the FTO/ Cu_2O /Ag structures both in the photodiode (without application of an external bias voltage) and photoresistor (with an external bias voltage) operation modes. The observed effect of photosensitivity enhancement is explained by suppression of charge carriers' recombination in the films prepared with addition of europium.

Key words: Cu_2O ; thin films; electrochemical deposition; europium; photodetector.

ВВЕДЕНИЕ

Cu_2O представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,9–2,2 эВ, который имеет большие перспективы использования в таких приложениях как фотокатализ [1], фотолиз воды [2], сенсорики [3], литий-ионные батареи [4], твердотельные фотоэлектрические преобразователи [5, 6] и т.д.

Среди различных способов получения пленок Cu_2O наиболее привлекательными для создания фоточувствительных структур являются методы, основанные на использовании растворов, ввиду их простоты, низкой стоимости, возможности получения покрытий большой площади [7]. Наиболее распространенным способом получения пленок Cu_2O является электрохимическое осаждение, представляющее собой доступный метод, позволяющий формировать однородные покрытия большой площади на различных проводящих подложках [8].

Общеизвестно, что безызлучательная рекомбинация носителей заряда ухудшает эффективность фоточувствительных полупроводниковых структур. В нашей работе [9] было показано, что добавление нитрата европия в электролит осаждения приводит к геттерированию примесей на содержащих европий агломератах и тем самым подавлению безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. В результате, внешняя квантовая эффективность фотоэлектрического преобразования в водных растворах приблизилась к 100 %. Однако присущая фотокоррозионная нестабильность пленок Cu_2O в водных растворах ограничивает их практическое применение в фотоэлектрохимических системах [10]. По этой причине изготовление твердотельных фоточувствительных структур на основе пленок Cu_2O с подавленной рекомбинацией носителей заряда представляет безусловный интерес.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика электрохимического осаждения пленок оксида меди (I) подробно описана в работе [9]. Использовали водный раствор сульфата меди и нитрата европия. Концентрация ионов Cu^{2+} в растворе составляла 0,2 моль/л. Нитрат европия (концентрация катионов Eu^{3+} составляла 0,5 % относительно концентрации катионов Cu^{2+}) растворяли в воде с последующим добавлением гидрофосфата калия, сульфата меди, молочной кислоты, гидроксида калия и поверхностно-активного вещества TX-100. Пленки осаждали в гальваностатическом режиме при плотности тока – 0,1 мА/см² на стекла, покрытые проводящим прозрачным слоем FTO, в двухэлектродной ячейке (в качестве противоиэлектрода использовалась платиновая фольга) при температуре 30 °С в течение 180 мин.

Морфология поверхности и элементный состав пленок Cu_2O были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP. Фазовый состав определялся методом рентгеновской дифракции (РФА) при скорости сканирования 0,5°мин⁻¹ с использованием дифрактометра Rigaku ULTIMA IV (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь-Япония). В качестве источника возбуждения использовали непрерывный лазер, излучающий на длине волны 473 нм. Падающую оптическую мощность ослабляли до 25 мВт для минимизации теплового воздействия. Фотолюминесцентное излучение диспергировали дифракционной решеткой 600 мм⁻¹, что обеспечивало спектральное разрешение не хуже 0,1 нм. В качестве детектора использовали охлаждаемую кремниевую ПЗС-матрицу. Время накопления сигнала составляло 60 с. Спектральную калибровку выполняли с помощью встроенной газоразрядной лампы, обеспечивая точность определения длины волны не хуже 0,1 нм.

Для выполнения электрофизических измерений контакты на поверхности пленки Cu_2O формировали с помощью серебряной пасты. Ток во всех экспериментах протекал перпендикулярно плоскости пленки. Для установления электрофизических свойств изготовленных структур с помощью источника-измерителя Keithley 2400 измеряли их вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темноте и при освещении. В качестве источника освещения использовали монохроматический светодиод ProLight PM6B-3LFx (длина волны излучения 525 нм, что соответствует межзонному поглощению света в Cu_2O). Образцы освещали со стороны слоя FTO. Интенсивность падающего света варьировали посредством изменения тока светодиода с помощью стабилизированного источника питания ITECH IT6333B.

Спектры фототока измерялись с помощью узкополосного источника света MLS 35 (Essent Optics) при средней спектральной ширине щели 3 нм. Внешнее напряжение на образец в этих экспериментах не подавалось. Токовый сигнал с образца усиливался синхронным усилителем SR510 (Stanford Research) на частоте модуляции 175 Гц.

Для расчета абсолютных значений ампер-ваттной чувствительности интенсивность излучения на выходе прибора MLS 35 и падающего на образец света при освещении светодиодом использовали калиброванный фотодиод Hamamatsu 1336 8BQ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 1, *а*), поверхность пленок формируется из мелкодисперсных кристаллитов размерами в диапазоне 0,5–3 мкм. На рисунке 1, *б* представлены результаты рентгеновской дифракции исходной и содержащей 0,5 % Eu в электролите пленок $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$. Наблюдаемые интенсивные пики при $29,6^\circ$, $36,44^\circ$, $42,35^\circ$, $61,43^\circ$, $73,58^\circ$ и $77,44^\circ$ можно отнести к плоскостям с индексами hkl (110), (111), (200), (220), (311) и (222) Cu_2O с пространственной группой Pn-3m (карточка JCPDS 77-0199) соответственно. Малоинтенсивные дифракционные пики при $32,81^\circ$ можно отнести к плоскости (110) CuO , а дифракционные пики при $34,79^\circ$ и $54,75^\circ$ можно отнести к плоскостям (200) EuO и (541) Eu_2O_3 соответственно. Как можно видеть, обе пленки имеют доминирующий рефлекс, соответствующий дифракции на семействе плоскостей (111). Рассчитанные по формуле Шеррера значения области когерентного рассеяния составили около 60 нм для обеих пленок.

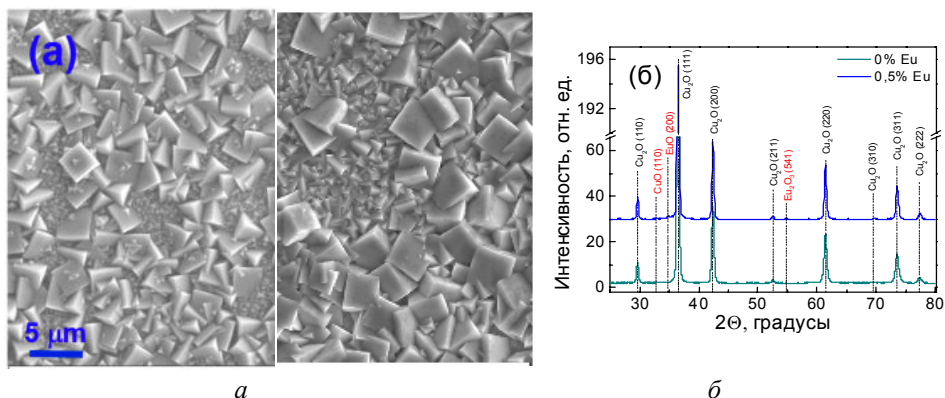


Рис. 1. Результаты исследований европийсодержащей и контрольной пленок Cu_2O : *а* – СЭМ; *б* – дифрактограмма

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции электроосажденных пленок, которые содержат две полосы, соответствующие излучательной рекомбинации экситонов с участием фононов (обозначена как Exs) и излучательной рекомбинации с участием вакансий в положительном двукратно заряженном состоянии VO^{2+} [11]. Как можно заметить, интенсивность обеих полос заметно выше для пленок, осажденных из европийсодержащего электролита, что указывает на подавление в них безызлучательной рекомбинации.

Наши эксперименты показали, что пленки Cu_2O могут использоваться в качестве узкополосных фотодетекторов, включенных в режиме как фотодиода (без источника внешнего напряжения, рисунок 2, *б*), так и в качестве фоторезистора (с приложенным внешним напряжением, рисунок 3). В обоих случаях, структуры $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с пленкой Cu_2O , полученной из электролита с добавлением европия, демонстрируют существенно больший фототок, что согласуется с отмеченным выше подавлением безызлучательной рекомбинации носителей заряда в таких пленках.

Полученные значения ампер-ваттной чувствительности структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в фотодиодном режиме превосходят значения, представленные в ряде работ [12, 13].

С другой стороны, в работах [14, 15] сообщались более высокие значения ампер-ваттной чувствительности. При этом, однако, необходимо отметить, что высокая фоточувствительность в этих работах достигалась посредством использования достаточно сложных структур, содержащих и другие материалы (кремний, графен).

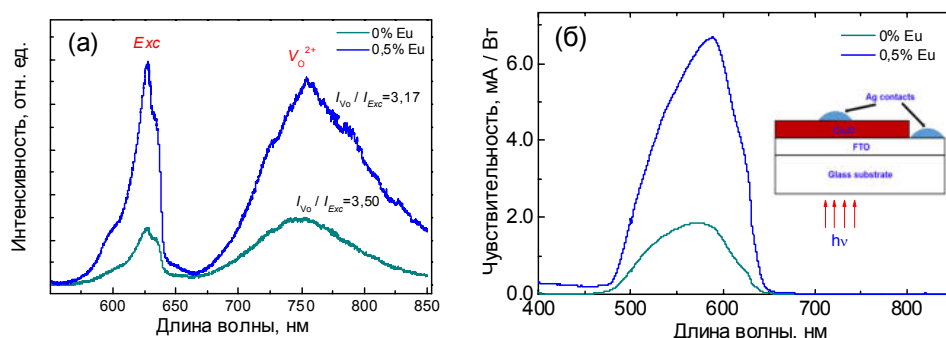


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции европийсодержащей и контрольной пленок Cu_2O (а) и спектры фоточувствительности структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ (б); на вставке – схема размещения контактов

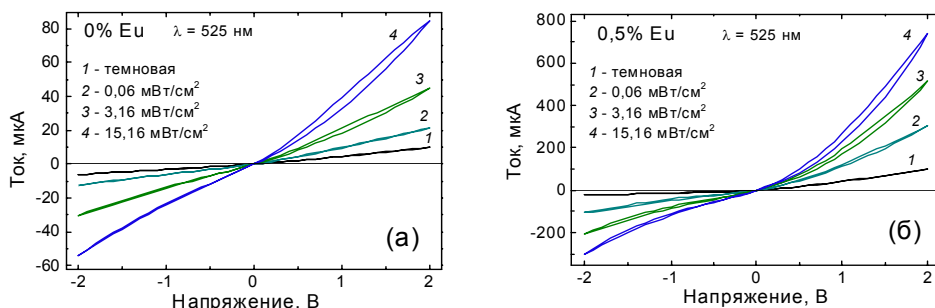


Рис. 3. ВАХ структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$, измеренные в темноте и при монохроматическом освещении; пленки Cu_2O были осаждены из электролита: а – без европия; б – с европием

Ампер-ваттная чувствительность R и удельная обнаружительная способность D^* структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в режиме фоторезистора рассчитывались по известным формулам:

$$R = I_{\text{ph}} / (S\Phi), \quad (1)$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{S}}{\sqrt{2q_e I_d}}, \quad (2)$$

где I_{ph} – фототок, S – площадь детектора (площадь серебряного контакта), Φ – интенсивность падающего света, q_e – элементарный заряд, I_d – темновой ток.

Расчеты показали, что для пленки, осажденной без использования европия, при $U = +2$ В и $\Phi = 0,06$ мВт/см², $R = 4,79$ А/Вт и $D^* = 5,35 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{0.5}/Вт. Для сравнения, для пленки, осажденной с использованием европия, при тех же условиях $R = 13,8$ А/Вт и $D^* = 3,3 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{0.5}/Вт. Как видно из рис. 3, некоторое уменьшение

удельной обнаружительной способности для европийсодержащих пленок обусловлено большим значением темнового тока в них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фоточувствительные структуры FTO/Cu₂O/Ag на основе электрохимически осажденных пленок оксида меди (I). Показано, что добавление европия в электролит осаждения в несколько раз повышает фоточувствительность изготовленных твердотельных структур. Наблюдаемый эффект объясняется подавлением безызлучательной рекомбинации носителей заряда в Cu₂O, что подтверждается существенным увеличением интенсивности экситонной фотолюминесценции в таких пленках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koiki, B.A. Cu₂O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review / B.A. Koiki, O.A. Arotiba // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 36514–36525.
2. Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced photoelectrochemical properties / Yanchao Mao [et al.] // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 62. – P. 1–7.
3. One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties / H. Zhang [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2007. – Vol. 17. – P. 2766–2771.
4. A Novel Nano-Structured Si-Cu₂O Composite Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Battery / Ruoxu Lin [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 8019–8029.
5. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells / K. Akimoto [et al.] // Sol. Energy. – 2006. – Vol. 80. – P. 715–722.
6. TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis / Michele Pavan [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. – Vol. 132. – P. 549–556.
7. Colloidal nanophotonics: the emerging technology platform / S. Gaponenko [et al.] // Opt. Express. – 2016. – Vol. 24. – P. A430–A433.
8. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction / Adriana Paracchino [et al.] // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 10. – P. 456–461.
9. Eu modified Cu₂O thin films: significant enhancement in efficiency of photoelectrochemical processes through suppression of charge Carrier recombination / S. Shyamal, P. Hajra, H. Mandal, A. Bera, D. Sariket, A.K. Satpati, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, O.V. Korolik, A.I. Kulak, E.V. Skorb, Ajun Maity, E.A. Streltsov, C. Bhattacharya // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 335. – P. 676–684.
10. Photocorrosion of cuprous oxide in hydrogen production: rationalising self-oxidation or self-reduction / Cui Ying Toe [et al.] // Angewandte Chemie. – 2018. – Vol. 130. – P. 3801–13805.
11. Facile synthesis of *p*-type Cu₂O/ *n*-type ZnO nano-heterojunctions with novel photoluminescence properties, enhanced field emission and photocatalytic activities / Yang Wang [et al.] // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 7817–7824.
12. Self-powered photodetector based on Cu₂O thin film fabricated using *E*-beam evaporation technique / Salam Surjit Singh [et al.] // Appl. Phys. A. – 2023. – Vol. 129. – Article number 873.
13. High performance Cu₂O film/ZnO nanowires self-powered photodetector by electrochemical deposition / Deshuang Guo [et al.] // Chin. Phys. B. – 2020. – Vol. 29 No. 9. – P. 098504.
14. Easily processable Cu₂O/Si self-powered photodetector array for image sensing applications / Chun-Ying Huang, Xin-Rong He // ACS Appl. Electron. Mater. – 2022. – Vol. 4, No 3. – P. 1335–1342.
15. An ultra-fast, self-powered and flexible visible-light photodetector based on graphene/Cu₂O/Cu gradient heterostructures / Lujia Cong, Haitao Zhou, Mingzhu Chen, Hongbin Wang, He Chen, Jiangang Ma, Siyi Yan, Bingsheng Li, Hai-yang Xu and Yichun Liu // J. Mater. Chem. C. – 2021. – Vol. 9. – P. 2806.