

# Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$

© О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков<sup>¶</sup>, Е.И. Теруков\*

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,  
500013 Алмаата, Казахстан

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 октября 2008 г. Принята к печати 13 октября 2008 г.)

Приводятся результаты рентгеноструктурных и спектрально-оптических исследований пленок  $n\text{-ZnO}$  и  $p\text{-CuO}$ , полученных методами напыления в газовом разряде и последующего отжига. Показано, что, несмотря на различие в сингониях, поликристаллическость пленок  $n\text{-ZnO}$  и  $p\text{-CuO}$  позволяет реализовать в этой паре гетеропереход.

PACS: 68.55.-a, 78.30.Ly, 78.67.Bf

## 1. Введение

В работе [1] были описаны предварительные исследования электрофизических свойств гетеропереходов  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ , полученных методом напыления в газовом разряде и последующего отжига. Выпрямляющие характеристики были обнаружены при нагреве гетеропереходов в интервале температур 200–400°C.

Получение выпрямляющего гетероконтакта в системе  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$  было достигнуто ранее [2]. Гетероконтакт был образован механическим прижатием полированных поверхностей шайб оксида меди и оксида цинка. Шайбы оксидов были получены прессованием порошкообразного материала под высоким давлением и последующей термообработкой в воздухе. Гетероконтакт обладал выпрямлением подобно  $p\text{-}n$ -гетеропереходу при температуре 250°C.

В данной работе показано, что полученные в [1] гетеропереходы формируются поликристаллическими слоями  $n\text{-ZnO}$  и  $p\text{-CuO}$ . Идентичность граней, образуемых базисными векторами  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  гексагональной решетки  $\text{ZnO}$  и моноклинной решетки  $\text{CuO}$ , является необходимым условием для сопряжения решеток соприкасающихся фаз  $\text{ZnO}$  и  $\text{CuO}$  на межзеренных границах [3]. Мелкокристаллическость изготавливаемых пленок проявлялась в спектрах пропускания оксида меди, а также при рентгеноструктурном анализе исследуемых оксидных пленок.

## 2. Получение пленок $n\text{-ZnO}$ , $p\text{-CuO}$ и поликристаллического гетероперехода $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$

Получение оксидных пленок проводилось с помощью распыления металлических мишеней в газовом разряде. После напыления для полного окисления веществ пленок проводился отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение часа. Пленки  $\text{CuO}$  изготавливались реактивным магнетронным распылением меди на стеклянные подложки и последующим их окислением на

воздухе до состояния оксида меди. Пленки  $\text{ZnO}$  были получены ионно-плазменным распылением цинковой мишени в атмосфере рабочего газа аргона с примесью кислорода. Состав рабочего газа подбирался таким образом, чтобы в осаждаемой на стеклянную подложку пленке присутствовала преимущественно фаза оксида цинка. Этот режим обеспечивался относительным парциальным давлением кислорода относительно аргона 20% при скорости напыления  $\sim 10$  нм/мин. При осаждении выше описанным способом пленки  $\text{ZnO}$  на предварительно полученную пленку  $\text{CuO}$  и последующем стабилизирующем отжиге на воздухе (1 ч при 200°C) была получена гетероструктура с  $n\text{-}p$ -гетеропереходом, электрические свойства которого описываются в работе [1]. Вольт-амперная характеристика гетероперехода становилась выпрямляющей при температурах более 200°C.

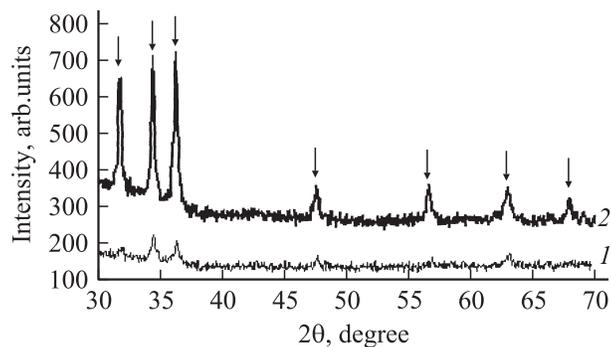
Толщина получаемых пленок оксида цинка и оксида меди оценивалась по эллипсометрическим и спектрофотометрическим измерениям и была в пределах 50–200 нм. Тип проводимости пленок определялся методом термоэдс, при температуре зонда 220°C. Полученные пленки  $\text{ZnO}$  были  $n$ -типа, а  $\text{CuO}$   $p$ -типа.

При изучении возможности получения гетероперехода на поликристаллических пленках необходимо выявить симметрии граней кристаллографических фаз на межзеренных границах полупроводниковых веществ, составляющих гетеропереход. Согласно [4], для образования гетероструктуры в поликристаллах существенно наличие условий для сопряженных решеток соприкасающихся зерен различной фазы.

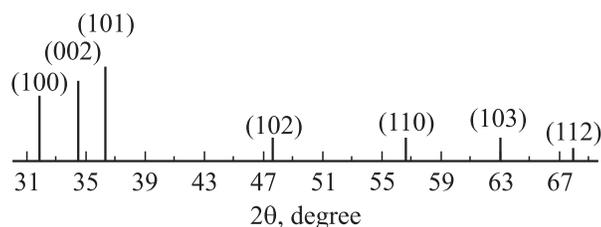
Из данных по кристаллической структуре оксида меди и оксида цинка можно заметить, что, хотя сингонии, в которых кристаллизуются данные соединения, различны, между их гранями, лежащими на базисных векторах  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , существуют соотношения: для моноклинной  $\text{CuO}$   $b = 3.425 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.129 \text{ \AA}$ ,  $\angle bc = 90^\circ$ ; для гексагональной  $\text{ZnO}$   $b = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ,  $\angle bc = 90^\circ$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что пленочные гетероструктуры, полученные в [1], удовлетворяют эпителиальным соотношениям.

<sup>¶</sup> E-mail: skumekov@mail.ru



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO различной толщины  $d$ . Стрелками указаны рефлексы, соответствующие гексагональной модификации ZnO.  $d$ , нм: 1 — 100, 2 — 250.



**Рис. 2.** Рентгенограмма поликристаллической пленки ZnO.

### 3. Рентгеноструктурный фазовый анализ

При рентгеноструктурном анализе получаемых пленок  $n\text{-ZnO}$ , проведенном по методу вращения при излучении медной трубки, была обнаружена мелкокристаллическая структура. На рис. 1 приведены рентгенограммы исследованных пленок  $n\text{-ZnO}$  разной толщины. На рис. 2 приводится рентгенограмма поликристаллической пленки ZnO, полученная обработкой экспериментальных рентгенограмм без учета фона. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что рефлексы, обнаруженные согласно рис. 1, соответствуют отражениям от плоскостей с различными индексами: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112). Дебаграммы пленок  $p\text{-CuO}$  выявили также характерную для поликристаллических фаз картину.

### 4. Спектры пропускания пленок $n\text{-ZnO}$ и $p\text{-CuO}$

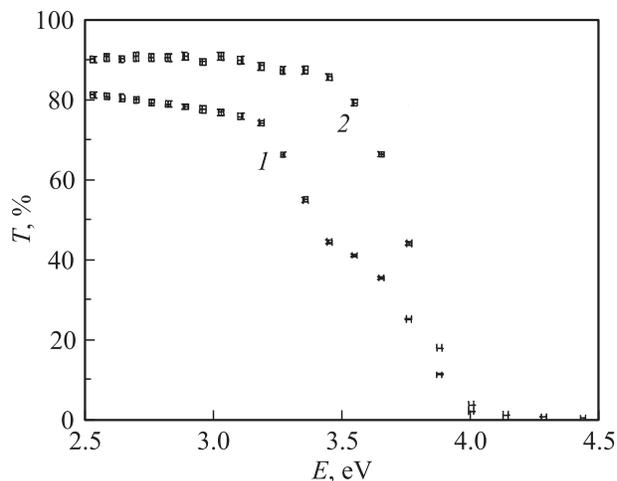
Мелкокристаллическая структура пленок в зависимости от размера зерен может существенно влиять на оптические характеристики материала. Это может быть связано как с эффектом размерного квантования [5], так и с сильными электронными корреляциями [6].

С целью изучения влияния мелкокристаллическости на оптические характеристики полученных пленок  $n\text{-ZnO}$  и  $p\text{-CuO}$  нами были измерены спектры пропускания

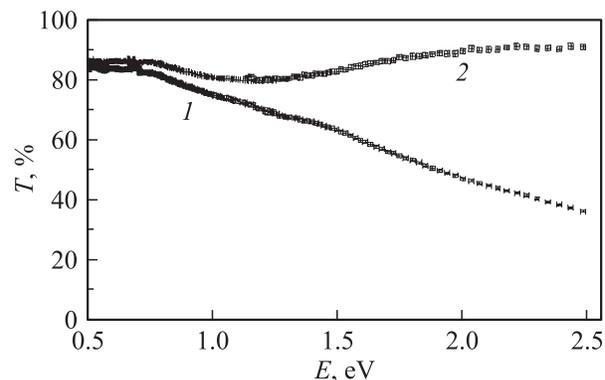
пленок. Измерения проводились при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-56 в ближнем ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах.

На рис. 3 показан спектр пропускания пленки  $n\text{-ZnO}$ , по краю собственного поглощения которого можно оценить величину запрещенной зоны полученной пленки оксида цинка 3.3–3.4 эВ. Переход от крупнозернистых поликристаллов к нанокристаллитам в большинстве случаев характеризуется увеличением эффективной ширины запрещенной зоны [5]. Полученное значение величины запрещенной зоны соответствует монокристаллу оксида цинка, что свидетельствует о незначительной роли размерного квантования в полученных пленках  $n\text{-ZnO}$ .

На рис. 4 изображен спектр пропускания пленки оксида меди. Из графика видно сильное размытие края собственного поглощения в красную сторону до 0.8 эВ. Эффективная запрещенная зона исследуемых пленок уменьшается от своих значений 1.45 эВ для монокристаллов до 0.8 эВ для исследуемых пленок. Подобное размытие края фундаментального поглощения оксида меди наблюдалось и в работе [6] для нанопорошков и



**Рис. 3.** Спектры пропускания: 1 — пленки ZnO на стеклянной подложке, 2 — стеклянной подложки.



**Рис. 4.** Спектры пропускания: 1 — пленки CuO на стеклянной подложке, 2 — стеклянной подложки.

нанокерамик. Авторы данной работы связывают уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны для нанопорошков и нанокерамик CuO с возникновением внутрищелевых уровней с высокой плотностью состояний в наноксидах 3d-металлов. Так как электронная структура CuO характеризуется сильными электронными корреляциями, то уже при размерах кристаллитов менее 50 нм начинает проявляться красный сдвиг края поглощения в CuO [6].

## 5. Заключение

Проведенные в работе исследования структурных и оптических свойств пленок, составляющих гетеропереход, позволяют говорить о полученной в работе [1] гетероструктуре, как о поликристаллической.

## Список литературы

- [1] Б.М. Верменичев, О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков, С.Ж. Токмолдин. ФТП, **41** (3), 298 (2007).
- [2] Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, Y. Nakamura. J. Electrochem. Soc., **137** (3), 940 (1990).
- [3] Г. Харбеке. *Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения* (М., Мир, 1989) с. 82. [Пер. с англ.: *Polycrystalline Semiconductors Physical Properties and Applications*, ed. by G. Harbeke. Springer Series in Solid-State Sciences (1985) v. 57].
- [4] Н.Н. Кочанов, Л.И. Миркин. *Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов)* (М., Машингиз, 1960).
- [5] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТТ, **16**, 1209 (1982).
- [6] С.Г. Овчинников, Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.А. Козлов, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев. ФТП, **49** (6), 1061 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Polycrystalline thin-film heterojunction *n*-ZnO/*p*-CuO

O.L. Lisitski, M.E. Kumekov, S.E. Kumekov,  
E.I. Terukov\*

Kazakh National Technical University,  
500013 Almaty, Kazakhstan

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of X-ray structure and optical investigation of *n*-ZnO and *p*-CuO films are presented. The films have been received by the methods gas charge evaporation and subsequent heating. It is shown, that polycrystalline structure of the films allows realizing of the heterojunction in this pair.