CZU: 538.975:546.56:537.31:538.91 **https://doi.org/10.59295/tehfizuvs25.17**

INFLUENȚA GROSIMII STRATURILOR SUBȚIRI DE CuO OBȚINUTE PRIN METODA SPRAY-PIROLIZĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTRO-FIZICE

THE INFLUENCE OF THE THICKNESS OF CuO THIN FILMS OBTAINED BY THE SPRAY PYROLYSIS METHOD ON THE ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES

Lidia GHIMPU[1] e-mail: lidia.ghimpu@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0002-5268-9407
Elena MONAICO[2] e-mail: elena.monaico@cnstm.utm.md ORCID ID: 0000-0002-9486-2589
Victor SUMAN[3] e-mail: victor.suman@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0003-3309-9476
Vadim MORARI[4] e-mail: vadim.morari@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0003-3625-251X
Emil V.RUSU[5] e-mail: emil.rusu@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0001-9010-4927

[1,3,4,5]IIEN „D. Ghițu", Universitatea Tehnică a Moldovei
[2]Centrul de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: *Thin copper oxide (CuO) films were obtained by the spray pyrolysis technique, with the deposition time varied between 5 and 15 minutes. The effect of thickness on the morphological, wettability, and electrical properties was investigated using atomic force microscopy (AFM), contact angle measurements, current–voltage (I–V) characteristics, resistivity, and X-ray diffraction (XRD). The results indicated an increase in roughness from 10 nm to 16 nm and in contact angle from 108° to 118° as the deposition time increased, reflecting an improvement in hydrophobicity. At the same time, an increase in electrical current and a decrease in resistivity from 3.5×10^{6} Ω·cm to 5×10^{5} Ω·cm were observed. XRD analysis confirmed the formation of the monoclinic CuO crystalline phase, demonstrating the structural stability of the films. These results indicate that deposition parameters can be adjusted to control the functional properties of the films, making them promising for electronic and optoelectronic applications.*
Keywords: *AFM, I–V characteristics, CuO, thin films, spray pyrolysis.*

1. INTRODUCERE

Oxidul de cupru (CuO) este un semiconductor de tip p, cu o bandă interzisă directă de aproximativ 1.2–1.9 eV, ceea ce îl face un material promițător pentru aplicații în domeniile senzorilor chimici și gazoși, celulelor solare, dispozitivelor fotoconductoare, memoriilor de tip resistiv și catalizei fotochimice [1–3]. Datorită costului redus, abundenței și compatibilității ecologice, CuO atrage un interes tot mai mare în cercetările privind materialele funcționale oxidice [4]. Proprietățile optoelectronice, morfologice și electrice ale filmelor de CuO depind semnificativ de metoda de obținere, de parametrii tehnologici, precum temperatura substratului, concentrația soluției precursoare și timpul de depunere [5–7]. Printre tehnicile de depunere, metoda spray-piroliză se remarcă prin simplitate, posibilitatea controlului precis al grosimii și omogenității filmului, precum și prin costuri reduse de implementare, fiind compatibilă cu substraturi de mari dimensiuni [8,9]. Mai mult, această metodă permite formarea de filme cu structuri nanocristaline uniforme, cu rugozitate redusă și proprietăți electrice și optice tunabile, în funcție de parametrii de depunere [10].

În această lucrare, se investighează influența grosimii stratului de CuO, determinată de timpul de depunere, asupra proprietăților morfologice, de umectabilitate și electrice ale filmelor obținute prin spray-piroliză. Rezultatele vor contribui la înțelegerea relației dintre parametrii de proces și

performanța filmelor subțiri, oferind informații relevante pentru aplicații în dispozitive electronice și senzoriale [11, 12].

2. MATERIALE ȘI METODE

Filmele subțiri de CuO au fost obținute prin metoda spray-piroliză pe substraturi de siliciu (100), variind timpul de depunere între 5 și 15 minute. Soluția precursoare a fost preparată utilizând nitratul de cupru trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) dizolvat într-un amestec de metanol și apă în raport 13:7, având o concentrație de 0.2 mol/L. Astfel, soluția obținută a fost pulverizată uniform pe substratul încălzit, permițând formarea filmului subțire prin piroliza termică a precursorului în condiții controlate.

Morfologia și topologia suprafeței filmelor depuse au fost investigate prin microscopie cu forță atomică (AFM), folosind imagini tridimensionale obținute pe o suprafață de 10×10 μm². Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui echipament S.I.S. Surface Imaging NanoStation II (Aachen, Germania), operat în mod noncontact, utilizând un cantilever din siliciu. Analiza și prelucrarea imaginilor AFM, precum și determinarea parametrilor de rugozitate, au fost realizate cu software-ul Gwyddion 2.56 (Czech Metrology Institute, Brno, Republica Cehă). Pentru fiecare eșantion a fost calculată rugozitatea medie RMS. Proprietățile hidrofobe sau hidrofile ale filmelor subțiri de CuO au fost evaluate prin măsurători ale unghiului de contact. Determinările au fost efectuate utilizând un echipament de tipul KRUSS DSA25 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Germania), echipat cu o cameră de înaltă rezoluție. Procedura a constat în depunerea unei picături de apă pe suprafața filmului și înregistrarea imaginii acesteia, unghiul de contact fiind definit ca unghiul format între suprafața probei și tangenta la conturul picăturii în punctul de contact. Proprietățile electrice ale filmelor au fost determinate prin măsurători curent–tensiune (I–V), pe baza cărora a fost calculată rezistența specifică în funcție de timpul de depunere.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Imaginile AFM (Figura 1) au prezentat o creștere lentă a rugozității RMS de la 10.3 nm (pentru filmele depuse 5 min) la 15.3 nm (pentru 15 min). Creșterea rugozității indică o dezvoltare granulară mai accentuată a filmului odată cu timpul de depunere, ceea ce sugerează o aglomerare a particulelor de CuO și formarea unei suprafețe mai texturate.

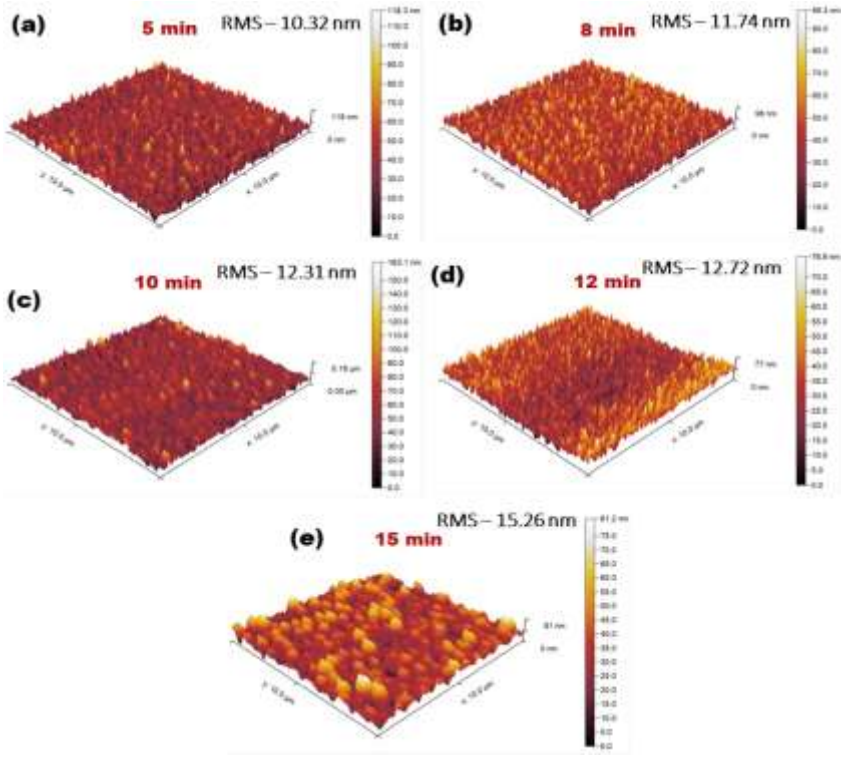


Figura 1. Imagini AFM (10 x 10 µm) a filmelor de CuO obținute la diferite intervale de timp: a) 5 min; b) 8 min; c) 10 min; d) 12 min și e) 15 min.

Unghiul de contact (Figura 2) a crescut de la 108° la 118° odată cu creșterea timpului de depunere, indicând o îmbunătățire a hidrofobicității. Această tendință este corelată cu rugozitatea crescută, conform modelului Wenzel, care explică dependența unghiului de contact de microstructura suprafeței.

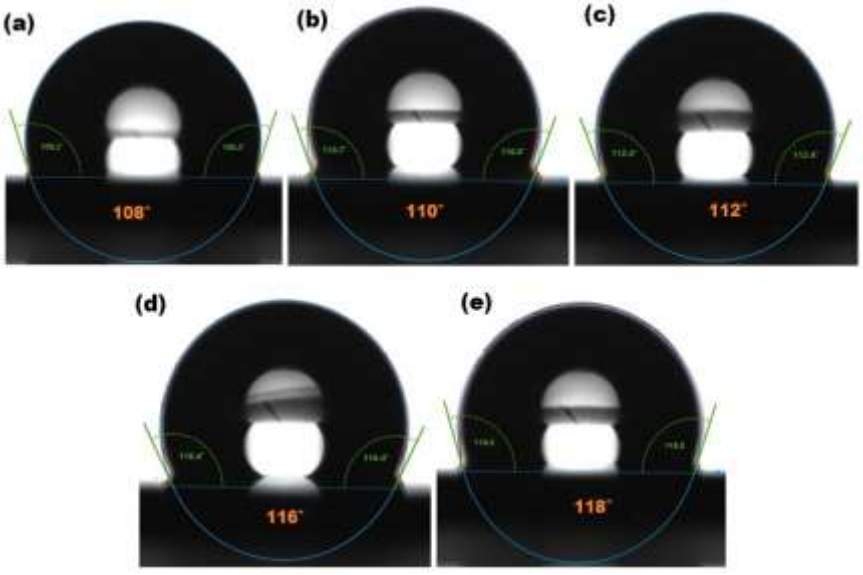


Figura 2. Umectabilitatea filmelor de CuO obținute la diferite intervale de timp: a) 5 min; b) 8 min; c) 10 min; d) 12 min și e) 15 min.

Măsurătorile curent–tensiune (Figura 3) au evidențiat o creștere a curentului odată cu grosimea filmului, precum și apariția unei bariere de potențial între filmul de CuO și substratul de siliciu. Această barieră sugerează existența unei interacțiuni semnificative la interfața film–substrat, care poate influența transportul de sarcină. De asemenea, creșterea grosimii filmului conduce la o continuitate mai bună a stratului, reducând numărul de goluri și defecte structurale. Rezistența specifică (Figura 4) a scăzut semnificativ (cu un ordin) de la 3.5×10^{6} Ω·cm la 5×10^{5} Ω·cm, ceea ce confirmă o îmbunătățire a conductivității materialului pe măsură ce filmul devine mai gros și mai compact. Această variație a proprietăților electrice poate fi atribuită conglomerării particulelor și reducerii defectelor structurale odată cu creșterea timpului de depunere. De asemenea, o mai bună continuitate a stratului conduce la o mobilitate sporită a purtătorilor de sarcină. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele raportate în literatură pentru filme subțiri de CuO depuse prin tehnici similare.

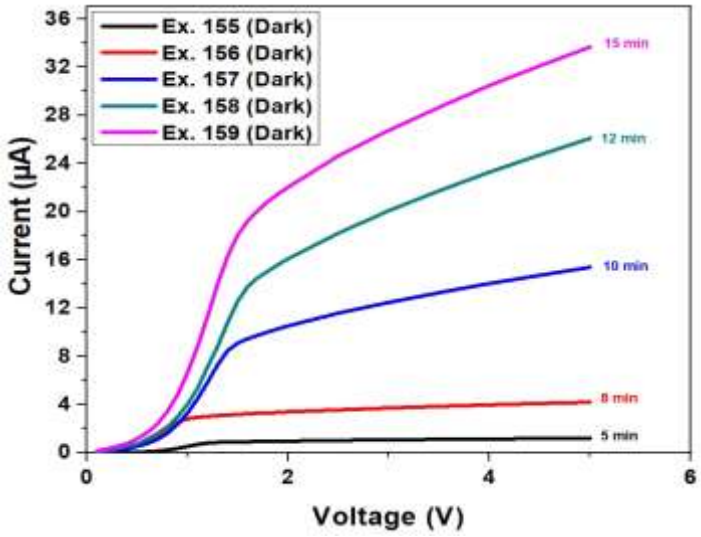


Figura 3. Caracteristica I-V a filmelor de CuO obținute la diferite intervale de timp: a) 5 min; b) 8 min; c) 10 min; d) 12 min și e) 15 min.

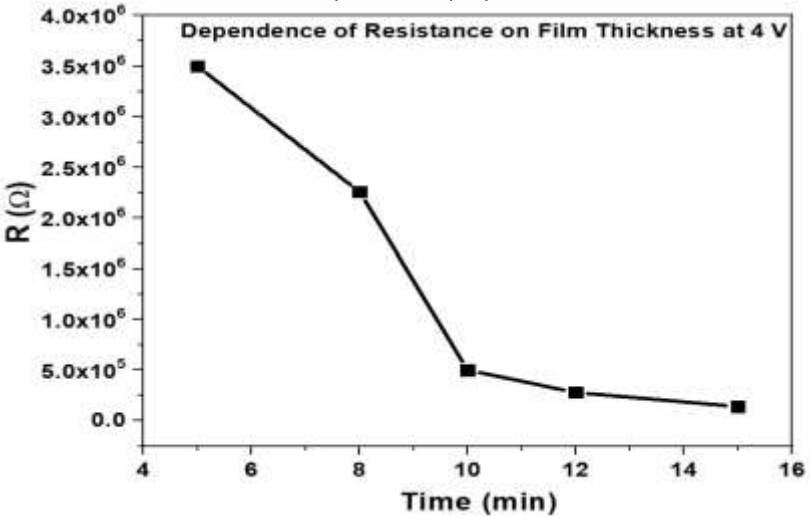


Figura 4. Determinarea rezistenței specifice a filmelor de CuO obținute la diferite intervale de timp: a) 5 min; b) 8 min; c) 10 min; d) 12 min și e) 15 min.

4. CONCLUZII

Metoda spray-piroliză s-a dovedit eficientă pentru obținerea filmelor subțiri de CuO cu proprietăți morfologice și electrice controlabile. Creșterea timpului de depunere a determinat o creștere a rugozității și a hidrofobicității, o scădere a rezistenței specifice și o îmbunătățire a conductivității, precum și formarea unei structuri cristaline stabile confirmate prin XRD. Aceste rezultate demonstrează potențialul filmelor de CuO pentru aplicații în senzori, straturi de protecție și dispozitive optoelectronice.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE:

1. DIACHENKO, O., KOVÁČ, JR., J., DOBROZHAN, O., NOVÁK, P., KOVÁČ, J., SKRINIAROVA, J., OPANASYUK, A. Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method. În: *Coatings* 2021, 11, 11, 1392. https://doi.org/10.3390/coatings11111392.
2. KURYSHCHUK, S., ORLETSKII, I., SHYROKOV, O., MYRONIUK, D., SOLOVAN, M. Optical and Electrical Properties of CuO Thin Films by Spray Pyrolysis Method. În: *Acta Physica Polonica A* 2022, 142, 5, p. 625. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.142.625.
3. BOUDJEMA, B., DAIRA, R., KABIR, A., DJEBIEN, R. Physico-Chemical Properties of CuO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. În: *Materials Science Forum* 2017, 895, pp. 33-36. https://-doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.895.33.
4. BARI, R.H., PATIL, S.B., BARI, A.R. Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H_2S gas sensor. În: *Int Nano Lett* 2013, 3, 12. https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-12.
5. DAIRA, R., BOUDJEMA, B., BOUOUDINA, M., AIDA, M.S., CONSTANTINESCU, C.D. Influence of Al Doping on the Physical Properties of CuO Thin Films. În: *Appl. Sci.* 2023, 13, 8193. https://doi.org/10.3390/app13148193.
6. ABED, Z. A., AL DULAIMI, A. H., SHATTI, W. A., JASIM, A. N., KHODAIR, Z. T., KHALEEL, S. Y. Structural and optical characterization of nanostructured undoped CuO and cobalt—doped CuO thin films. În: *Journal of Ovonic Research* 2021, 17, pp. 581-587. https://doi.org/10.15-251/JOR.2021.176.581.
7. BELLAL, Y., ANTAR BOUHANK, SERRAR, H., TUNÇ TÜKEN, GÖKMEN SIĞIRCIK. A Copper Oxide (CuO) Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method. În: *MATEC Web of Conferences* 2019, 253, 03002. https://doi.org/10.1051/matecconf/201925303002.
8. FARAJ, M. G., KAKA, A. K., OMAR, H. D. Electrical and Structural properties of Copper Oxide (CuO) Thin Films on Plastic Substrate Deposited by Spray Pyrolysis Technique. În: *ARO - The Scientific Journal of Koya University* 2019, 7, 2. https://doi.org/10.14500/aro.10558.
9. GHARBI, B., TAABOUCHE, A., BRELLA, M., CHELGHAM, F., MAMANOU, A. Synthesis and Characterization of ZnO-CuO Nanocomposites Thin Film for Optoelectronics Applications. În: *Journal of Electrical Systems* 2024, 20, 3. https://doi.org/10.52783/jes.3370.
10. GNANASEKAR, T., VALANARASU, S., ADE, R., VIMALA JULIET, A., GANESH, V., AL. ABDULAAL, T. H., BITLA, Y. Improvement in photo-device properties of CuO thin films for opto—electronic applications: effects of (Ni, Co) co-doping. În: *Physica Scripta* 2022, 97, 12, 125802. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac9868.

11. CHAFI, F. Z., BAHMAD, L., HASSANAIN, N., FARES, B., LAANAB, L., MZERD, A. Characterization techniques of Fe-doped CuO thin films deposited by the Spray Pyrolysis method. În: *Condensed Matter > Materials Science* 2018. https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.09697.
12. MOUMEN, A., HARTITI, B., THEVENIN, P. *et al.* Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis. În: *Opt Quant Electron* 2017, 49, 70. https://doi.org/10.-1007/s11082-017-0910-1.

MULȚUMIRI. Această lucrare a fost susținută financiar de Ministerul Educației și Cercetării din Republica Moldova, prin proiectele: #02.02.01 „Nanostructuri și materiale avansate pentru aplicații în spintronică, termoelectricitate și optoelectronică” și Stimularea Excelenței în Cercetare 2024–2025: #25.80012.5007.88SE – Celule solare tandem în baza heterojoncțiunilor Cu_2O.