

УДК 537.311

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ CuO/Ag

А.С. КУЗАНЯН*, С.Т. ПАШАЯН, В.Т. ТАТОЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

*e-mail: akuzan@ipr.sci.am

(Поступила в редакцию 2 апреля 2013 г.)

Исследовано влияние различных термообработок и импульсного лазерного излучения на температурную зависимость сопротивления и энергию активации керамических образцов окиси меди. Для изучения влияния примеси серебра в виде тонкой пленки напылялось на некоторые образцы перед лазерным воздействием. Обнаружено, что температурная зависимость сопротивления всех образцов в интервале 80–300 К имеет полупроводниковый характер и энергия активации сопротивления варьируется в пределах 0.19–0.48 эВ. Установлено, что энергия активации уменьшается с повышением температуры спекания, а охлаждение в режиме закаливания повышает энергию активации. Лазерная обработка уменьшает зависимость энергии активации от температуры спекания, а напыление серебра на образцы до лазерной обработки полностью нивелирует эту зависимость.

1. Введение

В системе Cu–O существует 2 устойчивых соединения – оксид меди (I) Cu_2O и оксид меди (II) CuO , которые широко распространены в природе, не токсичны, обладают низкой себестоимостью. Ширина запрещенной зоны у них лежит в приемлемом диапазоне для преобразования солнечной энергии [1,2]. Преимуществом оксидов меди является также простота процессов получения керамических образцов, монокристаллов и тонких пленок. Например, тонкие пленки могут быть изготовлены путем электроосаждения или вакуумного напыления, в то время как небольшие монокристаллы можно вырастить простым окислением меди при высокой температуре [3,4]. Образцы CuO и Cu_2O , полученные разными методами в различных условиях, демонстрируют большие различия в электрических свойствах (в частности, *n*- и *p*-типы проводимости). Температурная зависимость сопротивления оксидов меди имеет полупроводниковый характер, а энергия активации сопротивления варьируется в широких пределах от 0.1 до 2 эВ [5–7].

Оксиды меди нашли многочисленные применения в различных областях: они являются основой высокотемпературных сверхпроводников [8] и применяются для изготовления прозрачных проводников *p*-типа [9], производ-

ства электрохромных покрытий [10], стекла и эмалей, а также используются в качестве газового сенсора [6] и фотовольтаического материала в солнечных батареях [2,11].

Известно, что даже очень малая концентрация примесей может существенно изменить физические свойства полупроводников. Влияние примесей на электропроводность медьсодержащих соединений изучалось в многочисленных работах и, в частности, в [12–15]. Допирование серебром в этих материалах исследовано авторами работ [13–15]. Так, в [13] установлено, что допирование серебром приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (энергии активации) в соединении Cu_2O , что очень важно по мнению авторов, поскольку варьированием количества серебра можно изменять ширину запрещенной зоны и модифицировать электронную структуру оксида меди. Использование в качестве допанта серебра (0.04 вес.%) не привело к снижению удельного сопротивления Cu_2O [15]. Установлено, что добавление серебра в соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ эффективно улучшает механические свойства, сохраняя при этом сверхпроводящие [12]. Авторы [16] отмечают, что после электротермического или термического отжига монокристаллических образцов CuO , на естественные грани которых была нанесена пленка меди, наблюдали гигантскую электропроводность, резкое падение сопротивления при высоких температурах и нелинейность вольт-амперных характеристик. По утверждению авторов [17], обнаружена сверхпроводимость (а на самом деле, изменение магнитной восприимчивости) при 20–90 К в интерфейсе, образованном металлической и окисленной медью Cu/CuO_x . С помощью рентгенодифракционных измерений ими установлено, что образец состоит из смеси соединений Cu , Cu_2O и CuO . Однако, следует отметить, что для утверждения об обнаружении сверхпроводимости необходимо одновременное наблюдение в одном и том же образце эффекта Мейснера, нулевого сопротивления и повторяемости результатов.

В работах [18,19] изучена фазовая диаграмма тройной системы $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{O}$, из которой следует, что даже в равновесных условиях возможно протекание реакций между оксидами меди и серебром. Можно предположить, что под воздействием лазерного излучения (в существенно неравновесных условиях) вероятность и скорость протекания этих реакций значительно возрастает.

Наиболее явной тенденцией развития промышленности последних лет стала замена некоторых дорогостоящих технологий на новые и, прежде всего, лазерные. Лазерное облучение поверхности твердых тел является одним из перспективных и широко используемых способов получения структурно модифицированных материалов с необычными физическими свойствами [20–23]. Данная статья является продолжением наших работ по исследованию влияния лазерного излучения на микроструктуру, элементный состав и физические свойства оксидов [21–23]. Целью настоящей работы было изучение воздействия импульсного лазерного облучения на электропроводящие свойства керамических образцов CuO и CuO/Ag , подвергнутых различной предварительной термической обработке.

2. Методика эксперимента

Образцы в виде таблеток диаметром 8 мм и высотой 3 мм спекались из порошка CuO чистотой 99.9 % термообработкой на воздухе в муфельной печи при температурах 700–1100°C, после чего они более 10 часов охлаждались до комнатной температуры в отключенной печи.

Для термообработок при различных температурах было приготовлено 20 образцов. Образцы первой серии (№№1–10) были отожжены при температуре 700°C в течение 50 часов. После охлаждения до комнатной температуры образцы №№1,2 вынимались из печи, а остальные подвергались второй термообработке при 800°C/10 час (№№3,4). Аналогичная процедура повторялась последовательно при 900°C/10 час (№№5,6), 1000°C/10 час (№№7,8) и при 1100°C/10 час (№№9,10). В результате образцы №№9,10 были подвергнуты термообработке пять раз при температурах от 700°C до 1100°C с шагом 100°C. Далее на образцы №№2,4,6,8,10 методом вакуумно-термического испарения напылялась пленка серебра толщиной 600 нм. Затем все образцы этой серии располагались по кругу на вращающемся диске и подвергались лазерной обработке. Расположение образцов выбиралось таким образом, чтобы лазерный пучок оставлял трек в области диаметра таблетки.

В качестве источника излучения использовался YAG:Nd-лазер с длиной волны 355 нм, плотностью энергии 1 Дж/см², длительностью импульса 20 нс и частотой 15 Гц. Облучение продолжалось в течение 10 мин, затем процедура повторялась при повороте образцов на 90°.

Образцы второй серии (№№11–20) отжигались однократно следующим образом: №№11,12 при температуре 700°C в течение 50 часов, №№13,14 – 800°C/10 час, №№15,16 – 900°C/10 час, №№17,18 – 1000°C/10 час и №№19,20 – 1100°C/10 час. Нечетные образцы охлаждались после процесса спекания в отключенной печи, а четные – в режиме закаливания. При этом время понижения температуры образцов (от температуры спекания до комнатной) составляло ≤ 6 с.

Таким образом, нами были получены четыре группы образцов: подвергнутые лазерной обработке (№№1,3,5,7,9), покрытые пленкой серебра и подвергнутые лазерной обработке (№№2,4,6,8,10), медленно охлажденные после процесса спекания (№№11,13,15,17,19) и охлажденные в закалочном режиме (№№12,14,16,18,20).

Фотографии образцов, полученные с помощью оптического микроскопа при десятикратном увеличении, приведены на рис.1.

После термообработок и лазерного облучения на исследуемых образцах серебряной пастой закреплялись контакты. Измерение сопротивления производилось четырехконтактным методом. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ исследовалась в области температур 80–300 К в атмосфере азота. С помощью графиков зависимости $R(T)$ рассчитывалась энергия активации сопротивления образцов.

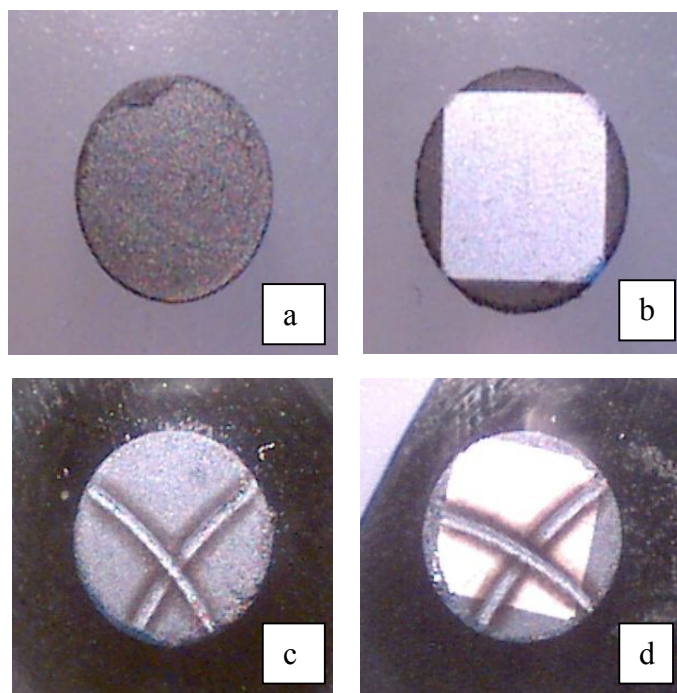


Рис.1. Общий вид образцов: (а) CuO и (b) CuO/Ag – до, (с) CuO и (d) CuO/Ag – после лазерной обработки.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Температурная зависимость сопротивления образцов CuO/Ag

По данным рентгеновского микроанализа состав лазерных треков значительно отличается от состава не обработанных лазером участков поверхности. С учетом лазерных треков образцы имеют довольно сложную геометрию. Отмеченные факторы не позволяют точно рассчитать удельное сопротивление образцов и их проводимость. В связи с этим мы рассматривали сопротивление и температурную зависимость сопротивления образцов. Из рис.2 видно, что зависимость $R(T)$ всех образцов имеет полупроводниковый характер.

Для более детального анализа особенностей температурной зависимости образцов рассмотрим их сопротивление в области 200–300 К. Как видно из рис.2, при уменьшении температуры наиболее быстрый рост сопротивления наблюдается у образцов, спеченных при 1000°C (№7 – после лазерной обработки, рис.2а; №17 – охлаждение в отключенной печи, рис.2с; №18 – охлаждение в режиме закалывания, рис.2d). Исключение составляют образцы CuO/Ag после лазерной обработки (рис.2b). В данной группе образцов наиболее быстро растет сопротивление образца №10, спеченного при температуре 1100°C. У остальных образцов (№№2,4,6,8) в области температур 200–300 К кривые $R(T)$ имеют сходство, а различия между ними наблюдаются при более низких температурах. В группе образцов, подвергнутых закалке (рис.2d), резко выделяется из осталь-

ных образец №18, который спекался при 1000°C. Очевидно, такой ход зависимости $R(T)$ обусловлен потерей кислорода образцами CuO при высоких температурах [24]. Закаливание образцов, как и воздействие коротких лазерных импульсов, должно способствовать сохранению соотношения атомов меди и кислорода, которое достигается при высоких температурах, что наиболее четко проявляется у образцов, спеченных при 1000°C. Возникает вопрос: почему не демонстрируют наибольший рост $R(T)$ образцы, спеченные при 1100°C? Скорее всего, это обусловлено изменением их микроструктуры при данной температуре. Отметим также, что наличие серебряной пленки (рис.2b) меняет картину: наиболее круто растет сопротивление образца №10, спеченного при 1100°C, тогда как сопротивление образца №8, спеченного при 1000°C, с понижением температуры растет значительно медленнее. Очевидным объяснением вышеописанного поведения образцов может являться вхождение Ag в качестве примеси в состав керамики CuO.

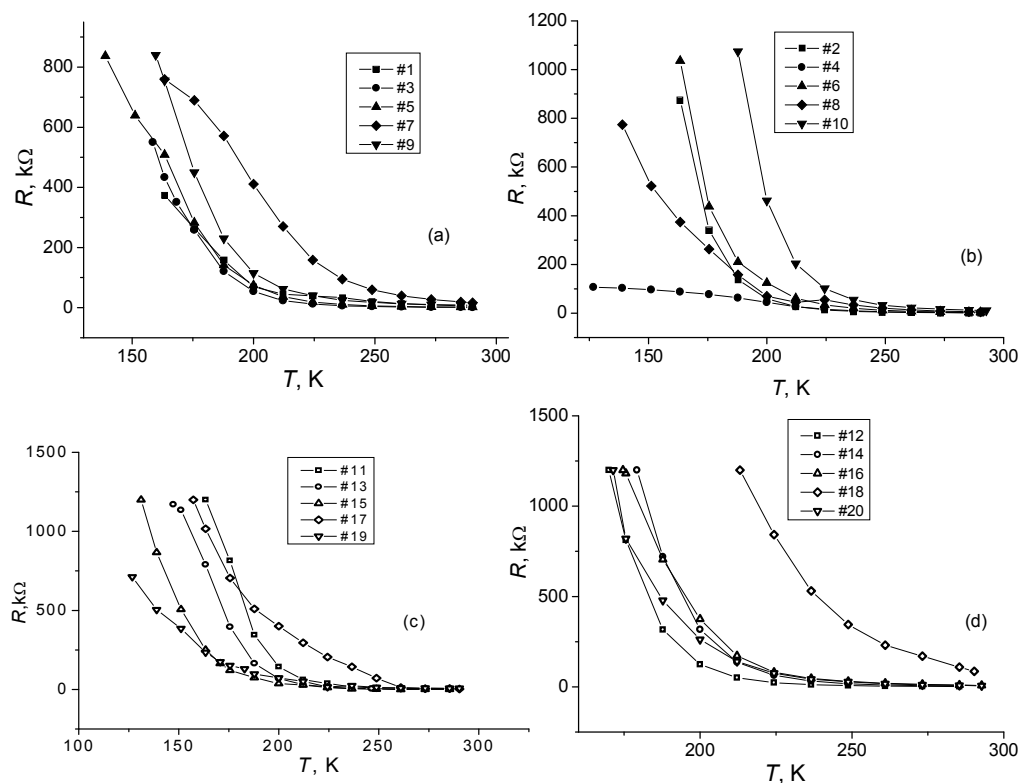


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления образцов: (a) CuO и (b) CuO/Ag – после лазерной обработки; (c) CuO (охлаждение в отключенной печи); (d) CuO (охлаждение в режиме закаливания).

Количественное описание рассмотренных в данном параграфе особенностей зависимости $R(T)$ исследованных образцов можно получить на основе расчета энергии активации сопротивления.

3.2. Расчет энергии активации сопротивления образцов CuO и CuO/Ag

Энергия активации собственной проводимости, определяющая ширину запрещенной зоны и характеризующая зависимость $R(T)$, является одним из основных параметров при выборе материала для конструирования различных полупроводниковых устройств. Энергия активации образцов CuO и CuO/Ag рассчитывалась по данным линейной аппроксимации зависимости $\ln R$ от $1/T$. В таблице приведены температура спекания (t), энергия активации (W), среднеквадратическая ошибка определения энергии активации (δW) исследованных образцов.

Табл. 1. Энергия активации сопротивления керамических образцов CuO и CuO/Ag.

t , °C	№ образца	W , эВ	δW , эВ	№ образца	W , эВ	δW , эВ
700	1	0.38	0.01	11	0.42	0.013
700	2	0.4	0.009	12	0.48	0.006
800	3	0.4	0.01	13	0.4	0.016
800	4	0.34	0.01	14	0.48	0.007
900	5	0.41	0.007	15	0.32	0.02
900	6	0.38	0.008	16	0.4	0.018
1000	7	0.34	0.009	17	0.35	0.047
1000	8	0.38	0.002	18	0.36	0.013
1100	9	0.3	0.007	19	0.19	0.015
1100	10	0.37	0.011	20	0.38	0.008

Как видно из таблицы, энергия активации образцов варьируется в пределах $0.19 \div 0.48$ эВ. Можно утверждать, что с повышением температуры спекания энергия активации сопротивления уменьшается. Однако для более детального описания и обоснованных выводов сравним энергии активации различных групп образцов.

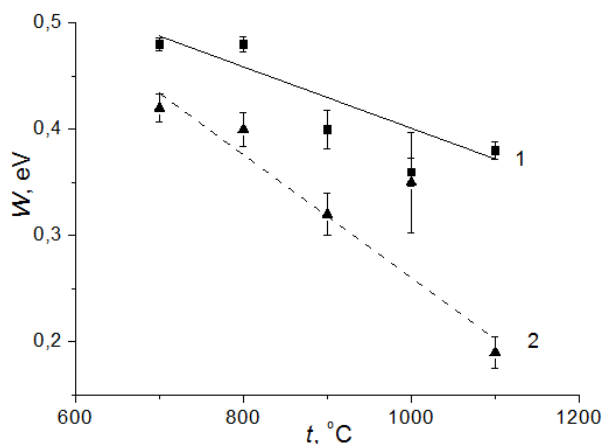


Рис.3. Энергия активации образцов CuO, подвергнутых (1) и не подвергнутых (2) закалке.

Зависимость энергии активации от температуры синтеза для образцов, подвергнутых и не подвергнутых закалке (без лазерного воздействия), приведена на рис.3. Как видно, с увеличением температуры спекания происходит уменьшение энергии активации образцов, подвергнутых закалке. Аналогичная тенденция имеет место и для охлажденных в отключенной печи (не подвергнутых закалке) образцов. Отметим, что при любых температурах спекания энергия активации закаленных образцов выше, чем не закаленных, у которых энергия активации с ростом температуры спекания уменьшается в большей степени.

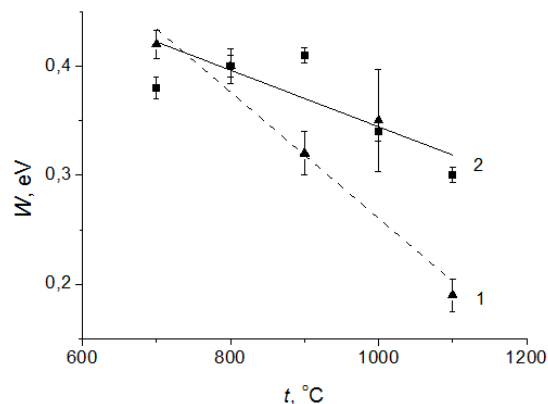


Рис.4. Энергия активации образцов CuO: (1) не закаленных, (2) подвергнутых лазерной обработке.

На рис.4 представлены значения энергии активации не закаленных и подвергнутых лазерной обработке образцов. При температуре спекания 700°C энергия активации этих двух групп образцов отличается незначительно. Подчеркнем, что в процессе лазерной обработки тенденция уменьшения энергии активации с ростом температуры спекания сохраняется. Однако уменьшение энергии активации образцов, подвергнутых лазерной обработке, с ростом температуры спекания происходит медленнее.

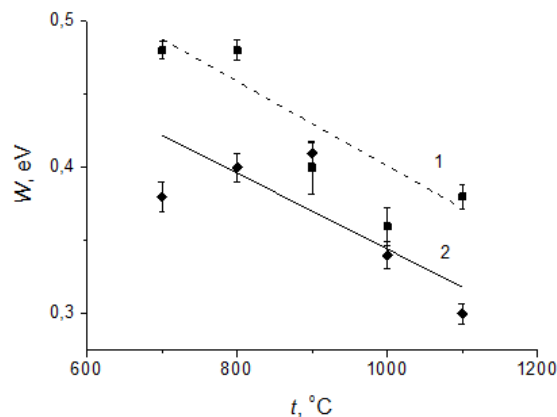


Рис.5. Энергия активации образцов CuO: (1) закаленных, (2) подвергнутых лазерной обработке.

Значительно отличается энергия активации закаленных и подвергнутых лазерной обработке образцов, спеченных при температуре 700°C, причем, у закаленных образцов W имеет более высокие значения. С ростом температуры спекания эта закономерность сохраняется. Отсюда следует вывод: вне зависимости от температуры спекания энергия активации подвергнутых лазерному воздействию образцов меньше, чем у закаленных.

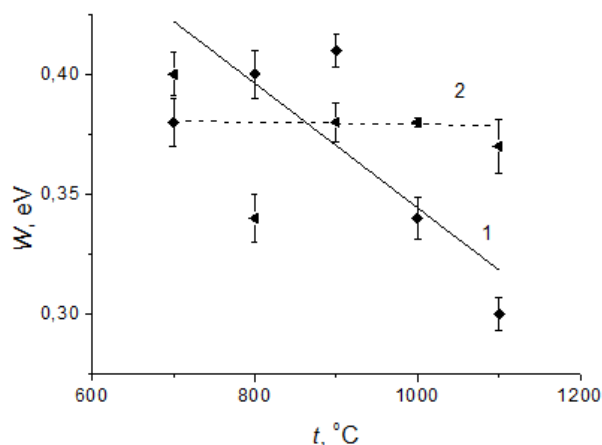


Рис.6. Энергия активации образцов, подвергнутых лазерной обработке: (1) CuO, (2) CuO/Ag.

На рис.6 представлена зависимость $W(t)$ для образцов с пленкой серебра и без нее. Из графика можно сделать следующие заключения. Во-первых, в зависимости от наличия слоя серебра разность энергии активации у образцов, синтезированных при температуре 700°C, не велика, а практическое перекрытие промежутков возможных её значений позволяет утверждать об отсутствии влияния серебра. Во-вторых, основное отличие образцов с напылением серебра от трех других групп образцов состоит в том, что с изменением температуры спекания их энергия активации не меняется (рис.6). Этот факт может свидетельствовать в пользу того, что после лазерной обработки Ag входит как примесь в состав CuO и определяет ширину запрещенной зоны образцов CuO/Ag вне зависимости от других факторов.

4. Заключение

Нами исследована электропроводность керамических образцов CuO и CuO/Ag. Анализ зависимости $R(T)$ позволяет сделать вывод о том, что для всех образцов в области температур 80–300 К она имеет полупроводниковый характер. Определена энергия активации сопротивления, которая изменяется в интервале 0,19–0,48 эВ. С повышением температуры спекания образцов энергия активации W уменьшается, причем закаливание образцов приводит к повышению W , но тенденция уменьшения W с повышением температуры спекания при этом сохраняется, в то время как лазерная обработка образцов уменьшает эту

зависимость. Напыление слоя серебра перед лазерной обработкой приводит к тому, что энергия активации сопротивления перестает зависеть от температуры спекания.

Полученные результаты могут быть использованы для направленного изменения электропроводящих свойств оксидов меди с целью их практического применения в электронных устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W.M. Sears, E. Fortin.** Solar Energy Mater., **10**, 93 (1984).
2. **A.E. Rakhshani.** Solid State Electronics, **29**, 7 (1986).
3. **S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker.** Surf. Interf. Anal., **24**, 811 (1996).
4. **W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S. Jayanetti, I.M. Dharmadasa.** Solar Energy Materials and Solar Cells, **44**, 251 (1996).
5. **Б. Гудден.** УФН, **15**, 703 (1935).
6. **J.S. Anderson, N.N. Greenwood.** Proc. R. Soc. Lond. A, **215**, 353 (1952).
7. **A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, **24**, 172 (2007).
8. **J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J.W. Mayer.** J. Appl. Phys., **69**, 1020 (1991).
9. **E.M. Alkoy, P.J. Kelly.** Vacuum, **79**, 221 (2005).
10. **N. Ozer, F. Tepehan.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **30**, 13 (1993).
11. **K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, T. Sakurai.** Solar Energy, **80**, 715 (2006).
12. **M. Ivill, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, N. Theoropoulou, J.D. Budai.** Solid-St. Electronics, **47**, 2215 (2003).
13. **A. Martínez-Ruiz, M.G. Moreno, N. Takeuchi.** Solid State Sci., **5**, 291 (2003).
14. **P. de Azambuja, P.J. Rodrigues, A.R. Jurelo, F.C. Serbena, C.E. Foerster, R.M. Costa, G.B. de Souza, C.M. Lepienski, A.L. Chinelatto.** Braz. J. Phys., **39**, 638 (2009).
15. **D. Trivich, E.Y. Wang, R.J. Komp, A.S. Kakar.** Proc. of 13th IEEE Photo Voltaic Specialists Conference, 1978, p.174.
16. **V.V. Osipov, I. V. Kochev, S.V. Naumov.** JETP, **93**, 1082 (2001).
17. **N.S. Sidorov, A.V. Palnichenko, S.S. Khasanov.** Physica C, **471**, 247 (2011).
18. **J. Assal, B. Hallstedt, L.J. Gauckler.** J. Phase Equilib., **19**, 351 (1998).
19. **R.O. Suzuki, H. Nishiura, K. Ono, L.J. Gauckler.** Advances in Superconductivity VII, Proc. 7th. Int. Symp. on Superconductivity (ISS94), Springer-Verlag, Tokyo, vol.1, 1995, p.373.
20. **S.B. Ogale, P.G. Bilurkar, N. Mate, S.M. Kanetkar, N. Parikh, B. Patnaik.** J. Appl. Phys., **72**, 3765 (1992).
21. **A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan, V.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, S.Kh. Pilosyan, V.M. Nesterov.** Quantum Electronics, **41**, 619 (2011).
22. **A.S. Kuzanyan, S.T. Pashayan, V.T. Tatoyan, V.R. Nikoghosyan, V.S. Kuzanyan, V.H. Vardanyan, V.M. Nesterov, S.Kh. Pilosyan, A.Z. Grasyuk.** Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser., **15**, 161 (2012).
23. **A. Kuzanyan, V. Petrosyan, V. Tatoyan, V. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, V. Vardanyan, S. Pilosyan, A. Gulian.** Proc. SPIE, **7998**, 67 (2011).
24. **A.M.M. Gadalla, W.F. Ford, J. White.** Trans. Br. Ceram. Soc., **62**, 57 (1963).

ԵՌԱԿԱԼՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ
ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ CuO/Ag ԽԵՑԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ս.Տ. ՓԱՇԱՅԱՆ, Վ.Թ. ԹԱԹՈՅԱՆ

Հետազոտված է տարբեր ջերմամշակումների և իմպուլսային լազերային ճառագայթման ազդեցությունը պղնձի օքսիդի նմուշների դիմադրության ջերմաստիճանային կախման և ակտիվացման էներգիայի վրա: Խառնուկի ազդեցությունը ուսումնասիրելու համար որոշ նմուշների վրա լազերային ճառագայթումից առաջ փոշենստեցվել է արծաթի բարակ թաղանթ: Հայտնաբերված է, որ բոլոր նմուշների դիմադրության ջերմաստիճանային կախումը 80–300 K միջակայքում ունի կիսահաղորդչային բնույթ և դիմադրության ակտիվացման էներգիան փոփոխվում է 0.19–0.48 էՎ տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ակտիվացման էներգիան նվազում է եռակալման ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց, թրծման ռեժիմով սառեցումը բարձրացնում է այն, լազերային մշակումը նվազեցնում է ակտիվացման էներգիայի կախվածությունը եռակալման ջերմաստիճանից, իսկ մինչ լազերային մշակումը արծաթի փոշենստեցումը ամբողջությամբ չեզոքացնում է այդ կախվածությունը:

INFLUENCE OF SINTERING CONDITIONS AND LASER RADIATION
ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF CuO/Ag CERAMICS

A.S. KUZANYAN, S.T. PASHAYAN, V.T. TATOYAN

The results of different heat treatments and laser pulse radiation influence on the temperature dependence of the resistance and the activation energy of CuO and CuO/Ag samples are presented. For investigation of silver impurity influence on the samples' resistance some of them before the laser irradiation were deposited with thin films of silver. It was found that the temperature dependence of the resistance of all samples in the temperature range 80–300 K has a semiconducting behavior and the activation energy varies in the range of 0.19–0.48 eV. It is shown that the activation energy decreases with increasing sintering temperature, quenching cooling increases the activation energy. Laser treatment reduces the dependence of the activation energy on the sintering temperature and deposition of silver on the samples before the laser treatment completely eliminates this dependence.