УДК 537.311

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ СОО

С.Т. ПАШАЯН^{*}, А.С. КУЗАНЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: svetlana1207@yahoo.com

(Поступила в редакцию 30 июля 2014 г.)

Исследовано влияние лазерного излучения на морфологию поверхности, элементный состав и характер температурной зависимости сопротивления керамических образцов оксидов меди, полученных при различных условиях термообработки. Часть из них покрывалась медной пленкой и подвергалась дополнительной термообработке. Установлено, что лазерное облучение, как в вакууме, так и на воздухе приводит к изменению микроструктуры поверхности и потере кислорода в образцах. Дополнительная термообработка с быстрым охлаждением выравнивает концентрацию кислорода в областях, подвергнутых и не подвергнутых лазерному воздействию. При высоких температурах происходит расслоение образцов на слои с различным соотношением меди и кислорода. Обнаружены особенности температурной зависимости сопротивления, являющиеся следствием неоднородности состава и гранулированной структуры образцов.

1. Введение

Соединения на основе оксидов меди уже давно используются в качестве газовых сенсоров [1,2], электрохромных покрытий [3], высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [4,5] и находят ряд других применений в электротехнике, микроэлектронике, материаловедении. С развитием новых технологий область применения оксидов меди значительно расширяется. Система Си-О считается перспективной и для поиска сверхпроводимости при комнатной температуре. Так, в [6] обнаружено значительное увеличение проводимости монокристаллов CuO, покрытых тонкой пленкой меди и подвергнутых воздействию электрических импульсов. В исследованиях обнаружено ВТСП-подобное падение сопротивления в некоторых образцах CuO при температурах ниже 250К [7]. Состоянию сверхпроводимости в ВТСП предшествует состояние, названное "псевдощелевой фазой". В работе [8] приводятся данные об аномалиях физических свойств слаболегированных купратов, которые автор связывает с формированием метастабильных связей в сверхпроводящих наноканалах при комнатной температуре. В [9] в качестве связывающего звена между "псевдощелевыми" аномалиями и ВТСП автор рассматривает бозонные страйпы.

Недавно американские ученые заявили о решении загадки ВТСП в купратах [10]. С помощью высокочастотного сканирующего туннельного микроскопа ими изучен переход купратов при различных уровнях легирования кислородом из состояния диэлектрика в сверхпроводник через стадию "псевдощели". Оксиды меди также применяются как активные слои в фотовольтаических устройствах, их рассматривают в качестве материала для создания солнечных элементов (СЭ) нового поколения [11,12]. Дороговизна выпускаемых сегодня промышленностью СЭ определяется высокой себестоимостью используемых материалов, в частности, кремния и арсенида галлия. В пользу выбора оксидов меди говорят следующие их преимущества: низкая стоимость, широкая распространенность в природе, высокая теплопроводность, термостойкость и нетоксичность [13,14]. Однако в настоящее время стоит задача повышения эффективности СЭ на их основе, поскольку коэффициент преобразования СЭ на основе Cu₂O составляет 3.8%, что намного ниже теоретического -20% [15,16]. Существуют различные методы создания полупроводникового слоя оксидов меди: термическое окисление, электрохимическое осаждение, осаждение атомного слоя (ALD) и другие [11,17,18].

Известно, что короткие лазерные импульсы могут приводить к модификации поверхности твердых тел, стабилизируя в них метастабильные фазы с необычными физическими свойствами. В течение последних лет нами исследовалось влияние лазерного излучения, термообработки и примесей на микроструктуру, химический состав и электропроводность керамических образцов окиси меди [10,19-22].

Цель настоящей работы состояла в изучении взаимосвязи микроструктуры и химического состава керамики CuO, покрытой пленкой меди, а также в уточнении некоторых полученных ранее экспериментальных данных по температурной зависимости сопротивления R(T) этих образцов.

2. Методика эксперимента

Образцы приготовлены спеканием на воздухе в муфельной печи порошка CuO с чистотой 99.9%. По условиям термообработки они были разделены на 4 серии. Образцы серии *A* подвергались термообработке последовательно при 800°C/40 час, 900°C/40 час, 1000°C/20 час; серии *B* – при 800°C/20 час, 900°C/20 час, 1000°C/20 час; серии *C* – при 900°C/20 час и серии *D* – при 950°C/20 час. Часть образцов CuO в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 2 мм покрывалась тонкой пленкой меди (99.9%), которая наносилась методом термического напыления. Располагая по кругу образцы на вращающемся диске, в течение 10 минут их подвергали облучению второй гармоникой лазера YAG:Nd³⁺ (длина волны 532 нм, плотность энергии 1 Дж/см², длительность импульса 20 нс, частота 30 Гц) на воздухе или в вакууме 10⁻³ Торр. Данная процедура повторялась при повороте образцов на 90°. На полученных таким образом пересекающихся лазерных треках проводилось измерение сопротивления образцов. Некоторые из образцов серии D подвергались дополнительной термообработке на воздухе с последующим закаливанием от температуры термообработки (T_q) до комнатной. В табл.1 приводятся условия приготовления образцов.

№	Серия	Пленка Си	Лазерная обработка		№	Серия	Пленка Си	Лазерная обработка		T_q , °C
			воздух	вакуум				воздух	вакуум	
1	Α		+		15	С	+		+	
2	Α			+	16	С	+	+		
3	Α				17	D				
4	Α	+			18	D		+		600
5	Α	+	+		19	D		+		
6	Α	+		+	20	D		+		800
7	Α	+			21	D		+		400
8	Α				22	D				800
9	В			+	23	D				600
10	В		+		24	D				400
11	В	+		+	25	D			+	
12	В	+	+		26	D			+	800
13	С			+	27	D			+	600
14	С		+		28	D			+	400

Табл.1. Условия приготовления образцов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Исследование микроструктуры и химического состава поверхности образцов

Морфология поверхности полученных образцов исследовалась сканирующим электронным микроскопом VEGA TS5130MM. На рис.1 представлена микроструктура поверхности подвергнутых и не подвергнутых лазерной обработке образцов. Образцы состоят из гранул, размеры которых достигают десятков микрон (рис.1а). На рис.1b можно наблюдать лазерные треки шириной 30 мкм, а по бокам – капли вещества размером ~1 мкм, выброшенного лазерным излучением из канавки. Отметим, что в результате обработки более широким лазерным лучом гранулы сплавляются и четких границ между гранулами уже не наблюдается, однако поры в них сохраняются (рис.1с).

Анализ результатов сканирующей электронной микроскопии показал, что термообработка при температурах 800–1000°С не изменяет микроструктуру поверхностного слоя образца. На морфологию поверхности не оказывает влия-



Рис.1. Микроструктура поверхности образцов: (а) – образец 1 вне лазерного трека, увеличение 2000х; (b) – образец 1 лазерные треки, 1000х; (c) – образец 10 лазерный трек, 1000х.

ние процесс закаливания образцов и атмосфера, в которой производилась лазерная обработка.

Для исследования химического состава образцов проводился рентгеновский микроанализ с использованием системы INCA Energy 300. Данные по содержанию элементов в образцах серии *D*, подвергнутых лазерному облучению и закаленных от различных температур, представлены в табл.2.

Nº	Условия синтеза		Содержание элементов, вес%						
образца	Лазерная	<i>T_q</i> , °C	Han	реке	Вне трека				
	обработка		Cu	0	Cu'	O'	0-0'		
18	воздух	600	83.11	16.89	84.2	15.8	1.09		
19	воздух	_	85.7	14.3	83.8	16.2	-1.9		
20	воздух	800	83.02	16.98	83.7	16.3	0.68		
21	воздух	400	83.73	16.27	84.0	16.0	0.27		
25	вакуум	_	85.19	14.81	82.75	17.25	-2.44		

Табл.2. Содержание элементов в образцах серии D, подвергнутых лазерному облучению.

Анализ элементного состава проводился на лазерных треках и вне их. Как для кислорода, так и для меди точность анализа составляла ±0.3 вес%. Из приведенных данных видно, что максимальное содержание кислорода в образцах составляет 17.25 вес%, что значительно меньше стехиометрического значения для CuO – 20.11 вес%. В соответствии с фазовой диаграммой системы Cu–O [23], при таком содержании кислорода образцы в твердом состоянии должны состоять из смеси двух фаз (Cu₂O + CuO), что свидетельствует о содержании в них ионов Cu²⁺ и Cu⁺. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем использовать для наших образцов обозначение CuO_x, где x < 1.

Минимально зарегистрированное содержание кислорода в исследуемых образцах составляет 14.3 вес%, что соответствует значению x = 0.65. Как показано в [24], уменьшение содержания кислорода в CuO возможно при высокотемпературной термообработке. Согласно нашим данным, имеет место большая разница в содержании кислорода на лазерном треке и вне его (O - O') для образцов 25 (-2.44) и 19 (-1.9). В случае образцов 18, 20 и 21, подвергнутых дополнительной термообработке и закаливанию, эта разница положительна и не велика, причем для образца 21, подвергнутого дополнительной термообработке при наименьшей температуре закаливания 400°С, минимальна. Из приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы: во-первых, изменение микроструктуры поверхности в результате воздействия лазерного излучения не оказывает сильного влияния на результаты анализа, в частности, для образцов 19 и 25 в области лазерного воздействия концентрация кислорода уменьшается, в то время как после дополнительной термообработки в этой же области (образцы 18, 20 и 21) наблюдается увеличение концентрации кислорода; во-вторых, уменьшение концентрации кислорода на лазерных треках происходит при воздействии излучения как в вакууме 10^{-3} Topp (образец 25), так и на воздухе (образец 19); в-третьих, увеличение концентрации кислорода на лазерных треках зависит от температуры дополнительной термообработки образцов, с которой проводилось их закаливание.

Для понимания того, насколько верны данные рассуждения, нами были синтезированы новые образцы при более высоких температурах термообработки (900, 1000 и 1100°С). В [22] рассмотрены особенности влияния импульсного лазерного излучения на их химический состав и электропроводящие свойства. Проведенный анализ элементного состава поперечных срезов показывает, что при достаточно высоких температурах (1100°С) наблюдается расслоение образцов. Это хорошо иллюстрируют рис.2 и данные рентгеновского микроанализа, приведенные в табл.3.

Область	О, вес%	Си, вес%	Cu/O
анализа			
1 (рис.3а)	22.68	77.32	3.4
2 (рис.3а)	22.62	77.38	3.4
1 (рис.3b)	12.48	87.52	7.0
2 (рис.3b)	2.89	97.11	33.6
3 (рис.3b)	8.09	91.91	11.4

Табл.3. Данные рентгеновского микроанализа поперечного среза образцов.

Из табл.3 и рис.2а видно, что отношение Cu/O в областях анализа 1 и 2 для образца, спеченного при температуре 900°С (рис.3а), примерно одинаково и соответствует обогащенной кислородом фазе CuO. Причем, практически не



Рис.2. Области анализа поперечных срезов образцов, синтезированных при (а) $T = 900^{\circ}$ С, увеличение 1000х (точка 2 под лазерным треком) и (b) $T = 1100^{\circ}$ С, увеличение 500х.

отличаются составы образца под лазерным треком на глубинах нескольких мкм от поверхности (область 2) и ~90 мкм (область 1). Можно сделать вывод, что воздействие лазерного излучения на элементный состав образцов ощутимо лишь в тонком приповерхностном слое, а по глубине образца химический состав не изменяется.

От описанных выше образцов значительно отличаются те, которые подвергались термообработке при высокой температуре (1100°С). Как микроструктура поперечного среза (рис.2b), так и данные табл.3 свидетельствуют о расслоении образца. Анализ состава среза на глубине ~246 мкм (область 1), ~115 мкм, (область 2) и ~35 мкм (область 3) выявил значительное различие содержания меди и кислорода. Так, в области 2 содержание меди значительно больше, и отношение Cu/O составляет 13.6.

Очевидно, что в результате термообработки образцов при высоких температурах образуется многослойная структура. Подобная картина реализуется и при лазерной обработке на глубинах порядка нескольких микрон. Микроанализ поверхности лазерного трека дает усредненную картину данного слоя, так как глубина образования характеристического рентгеновского излучения при энергодисперсионном рентгеновском микроанализе составляет те же несколько микрон.

3.2. Исследование температурной зависимости сопротивления образцов

Измерение температурной зависимости сопротивления R(T) проводилось четырехзондовым методом в температурном интервале 300–80К в атмосфере азота. Контакты на образцы наносились серебряной пастой. В зависимости от условий спекания и дальнейшей обработки на кривых R(T) некоторых образцов наблюдаются особенности при температурах 130–280К в виде максимумов и минимумов сопротивления. В работе [7] было предложено объяснение наблюдаемых особенностей на основе данных элементного состава образцов. Как лазерное воздействие, так и термообработка при высоких температурах изменяют соотношение меди и кислорода в образцах. Это позволяет считать полученные образцы неоднородными, следовательно, возможно существование в них 2-х фаз с различным ходом зависимости R(T): одна с полупроводниковым характером зависимости R(T), а другая – ВТСП-подобным. Можно считать, что сумма этих двух кривых дает нам наблюдаемую картину с минимумом на зависимости R(T) при достаточно высоких температурах.



Рис.3. Зависимость R(T) образца 15 (серия C): кривая 1 – первое измерение, кривая 2 – повторное измерение по прошествии 18 месяцев.

Это объяснение подтверждается приведенными выше данными по расслоению образцов. Однако оно не является единственно возможным, поскольку электропроводность рассматриваемых образцов находится в тесной связи с электрическими свойствами поверхностей раздела: выпрямительным действием, вентильным фотоэффектом, контактным потенциалом, термоэлектрическим эффектом и т. д. Эти факторы следует иметь в виду при измерениях образцов, спрессованных из порошка и имеющих гранулированную структуру. При этом проводимость самих гранул и контактов между ними может отличаться значительно.

В работе [24] приводятся данные об аномальном поведении зависимостей R(T) для отожженных в кислороде монокристаллов CuO, у которых наблюдалось падение сопротивления при 150–160К. Наиболее ярко выражены аномалии на кривых для кристаллов, отожженных в кислороде при 200°С и 400°С. Такая термообработка слегка повышает содержание кислорода в кристаллах и, как следствие, значительно увеличивает концентрацию дырок. Изменение соотношения Cu/O в исследованных нами образцах происходит как в результате различных термообработок, так и под воздействием лазерного излучения.

Проведенные нами по истечении продолжительного времени повторные измерения для некоторых из ранее исследованных образцов Cu/CuO выявили временную неустойчивость характера зависимости R(T). Наблюдаемые ранее максимумы и минимумы сопротивления при проведении повторных измерений больше не наблюдались (рис.3). Более тщательно были изучены образцы, на зависимости R(T) которых особенности сохранились. Помимо сопротивления R(T) измерялись также пропускаемый через образец ток I и возникающий на нем потенциал U (рис.4). Зависимость R(T) имеет минимум сопротивления при температуре 270К. С другой стороны, с понижением температуры возникающий на образце потенциал изменяет свой знак (рис.4b). Температура изменения знака потенциала совпадает с минимумом зависимости R(T). Эти результаты можно объяснить, предполагая, что на образцах изначально имелся какой-то "фиксированный" потенциал, который и является причиной изменения знака. Очевидно, что появление этого потенциала связано с внешним воздействием на неоднородные образцы. Если к измеренному значению потенциала U во всем температурном диапазоне прибавить некоторое фиксированное значение U_0 так, чтобы $U + U_0$ было бы положительным, то можно рассчитать сопротивление



Рис.4. Температурные зависимости электрических характеристик образца 27 (серия *D*): (а) – сопротивление, измеренное омметром, (b) – потенциал на образце, (c) – ток, (d) – рассчитанное сопротивление.

образца по формуле $R_{cal} = (U + U_0)/I$. Зависимость $R_{cal}(T)$ имеет обычный полупроводниковый характер (рис.4d) и значительно отличается от зависимости на рис.4a.

Проведенный анализ позволяет заключить, что данные, полученные с помощью омметра, могут расходиться с реальными значениями сопротивления образцов. Выявленные особенности температурной зависимости сопротивления образцов CuO_x/Cu являются следствием их гранулированности и неоднородности состава многослойных структур.

4. Заключение

Таким образом, проведенные нами исследования керамических образцов CuO_x и сравнение с ранее полученными данными позволяют сделать следующие выводы. Лазерное излучение приводит к изменению микроструктуры поверхности образцов: поверхность оплавляется, между гранулами нет четких границ, однако поры в образцах при этом сохраняются. Лазерное воздействие на образцы сопровождается потерей кислорода в них независимо от атмосферы, в которой оно осуществлялось. Дополнительная термообработка с последующим быстрым охлаждением выравнивает концентрацию кислорода в областях образцов, подвергнутых и не подвергнутых лазерному воздействию. При высоких температурах термообработки происходит расслоение образцов. Скорее всего, подобная картина реализуется и при лазерной обработке, но на глубине, не превышающей несколько микрон от поверхности зоны облучения. В зависимости от условий спекания и дальнейшей обработки на кривых R(T) некоторых образцов в температурном диапазоне 130-280К наблюдаются особенности в виде минимумов. Их появление обусловлено изменением знака потенциала на образце, вызванного наличием в нем некоторого "фиксированного потенциала". Особенности зависимости R(T) образцов являются следствием неоднородности их состава и гранулированной структуры. По прошествии длительного времени отмеченные особенности зависимости R(T) исследованных образцов не сохраняются. Для более строгой интерпретации полученных результатов необходимо сравнение с данными аналогичных исследований монокристаллических образцов.

Авторы выражают благодарность В.Т. Татояну и В.С. Кузаняну за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. J.S. Anderson, N.N. Greenwood. Proc. R. Soc. Lond. A, 215, 353 (1952).
- L. Liao, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, C.M. Li, Z.X. Shen, J.X. Zhang, H. Gong, J.C. Li, T. Yu. Nanotechnology, 20, 085203 (2009).
- 3. T.I. Richardson. Solid State Ionics, 165, 305 (2003).
- 4. J.G. Bednorz, K.A. Mueller. Z. Phys., B 64, 189 (1986).

- 5. J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J.W. Mayer. J. Appl. Phys., 69, 1020 (1991).
- 6. В.В. Осипов, И.В. Кочев, С.В. Наумов. ЖЭТФ, 93, 1082 (2001).
- 7. A. Kuzanyan, V. Petrosyan, V. Tatoyan, V. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, V. Vardanyan, S. Pilosyan, A. Gulian. Proc. SPIE, **7998**, 67 (2011).
- 8. A.V. Mitin. J. Supercond. Nov. Magn., 20, 591 (2007).
- 9. **А.В. Митин.** Известия РАН. Сер. Физич., **73**, 1122 (2009).
- 10. Y. He, Y. Yin, M. Zech, et al. Science, 344, 608 (2014).
- Zh. Wang, Y. Liu, D.J. Martin, W. Wang, J. Tang, W. Huang. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 14956 (2013).
- K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, T. Sakurai. Solar Energy, 80, 715 (2006).
- 13. O.H. Abd-Elkader, N.M. Deraz. Int. J. Electrochem. Sci., 8, 8614 (2013).
- 14. S. Noda, H. Shima, H. Akinaga. J. Phy. Conf. Ser., 433, 012027 (2013).
- A. Mittiga, E. Salsa, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi. Applied. Physics. Letters, 88, 163502 (2006).
- 16. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J.I. Nomoto. Appl. Phys. Express, 4, 062301 (2011).
- 17. K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki. J. Phys.: Conf. Ser., 433, 012024 (2013).
- 18. I.G. Casella, M. Gaffa. Electroanal. Chem., 494, 12 (2000).
- 19. A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan, V.S. Kuzanyan, V.R. Nikogosyan, S.Kh. Pilosyan, V.M. Nesterov. Quantum Electronics, 41, 619 (2011).
- 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).
- 21. А.С. Кузанян, С.Т. Пашаян, В.Т. Татоян. Изв. НАН РА, Физика, 49, 44 (2014).
- 22. С.Т. Пашаян. Электроника-инфо, 5, 28 (2014).
- 23. L. Schramm, G. Behr, W. Löser, K. Wetzig. Phase Equil. Diffus., 26, 605 (2005).
- 24. X.G. Zheng, N. Tsutsumi, S. Tanaka, M. Suzuki, C.N. Xu. Physica C, 321, 67 (1999).

CuO CERAMICS: FEATURES OF THE MICROSTRUCTURE AND OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RESISTANCE

S.T. PASHAYAN, A.S. KUZANYAN

The effect of laser radiation on the surface morphology, elemental composition and the nature of temperature dependence on the resistance of copper oxide ceramic samples obtained under different conditions of heat treatment has been investigated. Some of the samples were covered by copper film and subjected to further heat treatment. It is found that the laser irradiation in air as well as in vacuum leads to a change in the microstructure of the surface and loss of oxygen in the samples. Additional heat treatment with rapid cooling aligns the oxygen concentration in the radiated and non-radiated samples areas. Layer separation of samples with different ratios of copper and oxygen occurs at heat treatment with high temperatures. The features of temperature dependence of the resistance which are result of inhomogeneous composition and granular structure in samples were found.