



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Vilma Balandaitė

VARIO OKSIDO PLONŲ PLĖVELIŲ FORMAVIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

VARIO OKSIDO PLONŲ PLĖVELIŲ FORMAVIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji fizika (621F30005)

Vadovas

Doc. dr. Ramūnas Naujokaitis

Recenzentas

Lekt. dr. K. Bočkutė

Projektą atliko

Vilma Balandaitė

KAUNAS, 2017

TURINYS

| | |
|--|----|
| Įvadas | 8 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA..... | 10 |
| 1.1. Vario oksido savybės | 10 |
| 1.2. Vario oksido plėvelių formavimas magnetroninėje nusodinimo sistemoje..... | 11 |
| 1.3. Cheminiai vario oksido plėvelių formavimo būdai..... | 18 |
| 1.4. Vario oksido plėvelių formavimas joninio dulkinimo metodu..... | 23 |
| 1.5. CuO nanostruktūrų formavimas..... | 26 |
| 1.6. Literatūros apžvalgos išvados..... | 30 |
| 2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODAI..... | 31 |
| 2.1. Magnetroninė dangų užnešimo sistema..... | 31 |
| 2.2. Magnetroninis dujų išlydis | 31 |
| 2.3. Atkaitinimas difuzinėje krosnyje..... | 34 |
| 2.4. Paviršinės varžos matavimas keturių zondų metodu..... | 34 |
| 2.5. Interferencinis dangų storio matavimas..... | 35 |
| 2.6. Šviesos sugerties plėvelėje matavimai..... | 36 |
| 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS..... | 39 |
| 3.1. Plėvelių nusodinimo režimai..... | 39 |
| 3.2. Vario oksido plėvelių savybių matavimas ir rezultatų aptarimas..... | 40 |
| IŠVADOS..... | 48 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS..... | 49 |

Balandaitė Vilma. Vario oksido plonų plėvelių formavimas. *Magistro* baigiamasis projektas/vadovas doc. dr. Ramūnas Naujokaitis, Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Reikšminiai žodžiai: *vario oksidas, magnetroninis nusodinimas, plėvelės skaidris, plėvelės paviršinė varža.*

Kaunas, 2017. 50 p.

SANTRAUKA

Vario oksidai – tai vario junginiai su deguonimi. Vario oksidų plėvelės, turinčios puslaidininkinių savybių, užtikrina unikalias galimybes pritaikant jas, kaip aktyviuosius sluoksnius saulės elementuose, jutikliuose ir kituose įrenginiuose. Cheminė sistema Cu-O turi kelias oksidų formas, stabilias tam tikruose temperatūrų intervaluose. Šių oksidų sudėtis kinta nuo Cu_2O iki CuO , tačiau saulės energetikos įrenginiams tinkamos yra tik Cu_2O plėvelės. Vario oksidas taip pat yra tinka gaminant fotoelektrocheminius elementus, kurie saulės energiją panaudoja vandens skaidymui į vandenilį ir deguonį. Vario oksido dangos nagrinėjamos kaip viena iš pigiausių medžiagų, kurias galima panaudoti saulės elementų gamyboje.

Šiame darbe buvo atlikta literatūros analizė apie vario oksido savybes ir nusodinimo būdus. Eksperimentų metu vario oksido plėvelės buvo formuojamos reaktyviojoje magnetroninėje nusodinimo sistemoje ir atkaitinamos difuzinėje krosnyje. Buvo atlikti suformuotų plėvelių elektrinių ir optinių charakteristikų matavimai bei tirta technologinių parametrų įtaka šioms charakteristikoms.

Balandaitė Vilma. *Copper Oxide Film Formation*. Master's thesis in physics / supervisor assoc. prof. Ramūnas Naujokaitis. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Natural Sciences, Physics (02P)

Key words: *copper oxide, magnetron deposition, film transparency, sheet resistance*

Kaunas, 2017. 50 p.

SUMMARY

Copper oxides are copper compounds with oxygen. Copper oxide film has dielectric properties, ensuring unique possibilities to apply them as the active layers in solar elements, sensors and other devices. The chemical system Cu-O has multiple forms of oxide, stable in certain temperature intervals. The composition of these oxides varies from Cu_2O to CuO , however, only Cu_2O film is suitable for solar energy applications. Copper oxide is also suitable for manufacturing of photo-electrochemical elements which use solar energy to separate water into hydrogen and oxygen. Copper oxide coatings are used as one of the cheapest materials that can be applied in the production of solar elements.

In this paper, a literature analysis has been carried out on copper oxide properties and deposition methods. During experiments, copper oxide thin film was formed in the reactive magnetron deposition system and annealed in a diffusion furnace. Measurements of the electrical and optical properties of the formed films were carried out, and the influence of technological parameters on these characteristics was examined.

Santrumpos

HRTEM – didelės raiškos pralaidumo elektroninė mikroskopija

MEMS – mikroelektromechaninės sistemos

PEC – fotoelektrinė celė

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas

TEM – pralaidumo elektroninė mikroskopija

XPS – rentgeno fotoelektrinės spektroskopijos metodas

XRD – rentgeno spindulių difrakcija

IVADAS

Vario oksidai – tai vario junginiai su deguonimi. Vario (I) oksidas, Cu_2O – geltoni arba raudoni kristalai. Lydymosi temperatūra $1230\text{ }^\circ\text{C}$, tankis 6000 kg/m^3 . Tirpsta praskiestose neorganinėse rūgštyse, amoniake, netirpsta vandenyje. Gamtoje randamas mineralo kuprito pavidalo. Gaunamas, deginant varį. Vartojamas stiklo ir emalių gamyboje (pigmentas), žemės ūkyje (insekticidas), elektros srovės lygintuvų gamyboje (puslaidininkis). Vario (II) oksidas, CuO , – juodi amorfiniai arba kristaliniai milteliai. $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje skyla. Tankis 6450 kg/m^3 . Tirpsta rūgštyse, sudarydamas vario druskas. Gamtoje randamas mineralo tenozito pavidalo. Gaunamas, deginant varį. Vartojamas stiklui ir emaliams dažyti žaliai bei mėlynai. Vario (III) oksidas, Cu_2O_3 – raudoni kristalai. Gaunamas $-20\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje oksiduojant vario hidroksidą, ištirpintą kalio hidroksido 35% tirpale. Kaitinamas ($>75^\circ\text{C}$) skyla į CuO ir deguonį [1].

CuO yra itin netirpus, termiškai stabilus vario šaltinis, tinkamas naudoti su stiklu, optika ir keramika. Vario oksidas yra juoda kietoji medžiaga, žinoma kaip mineralas tenoritas, ją galima išgauti kaitinant varį, kai yra pakankamai deguonies. Oksido junginiai nelaidūs elektros srovei. Tačiau kai kurie perovskito struktūros oksidai praleidžia elektros srovę, todėl yra tinkami naudoti katodams kieto oksido kuro elementuose ir deguonies generavimo sistemose. Tai junginiai, turintys bent vieną deguonies anijoną ir vieną metalinį katijoną. Jie dažniausiai netirpūs vandeniniuose tirpaluose (vandenyje) ir itin stabilūs, todėl naudingi gaminant keramines struktūras – nuo paprastų molinių dubenių iki pažangios elektronikos ir itin lengvų aviacinių konstrukcijų komponentų, taip pat ir elektrotechnikoje, pvz. kuro elementuose kur panaudojama jų joninio pralaidumo savybė. Metalų oksidų junginiai yra paprastieji anhidritai, todėl gali sureaguoti su rūgštimis ir stipriais reduktorais oksidacijos-redukcijos reakcijose. Vario oksidas taip pat prieinamas granulėmis, gabalėliais, milteliais, dulkinimo taikiniams, tabletėms, ir nanodalelėms. Vario oksidas dažniausiai nesunkiai gaunamas dideliais kiekiais. Galima rinktis didelio grynumo, submikronines arba nanodalelių formas. Taip pat prieinama papildoma techninė, tyrimų ir saugos informacija.

Vario oksido dangos nagrinėjamos kaip viena iš pigiausių medžiagų, kurias galima panaudoti saulės elementų gamyboje. Gaminama Cu-CuO_2 , kurių naudingumo koeficientas 2%, $U = 0,37\text{ V}$, $j = 7,7\text{ mA/cm}^2/(100\text{ mW/cm}^2)$. Teoriniai skaičiavimai rodo, kad, naudojant Cu_2O puslaidininkines dangas, galima pagaminti saulės elementus, kurių naudingumas 5 – 10 % [2].

Abu vario oksidai yra tinkamos medžiagos Saulės energetikai, kadangi CuO pasižymi didele Saulės spinduliuotės sugertimi ir mažu šiluminiu spinduliuavimu, o Cu_2O yra tinkamas saulės elementų gamybai. Vario oksidas taip pat yra tinkamas kandidatas gaminant

fotoelektrocheminius elementus, kurie saulės energiją panaudoja vandens skaidymui į vandenilį ir deguonį. Šiuolaikinė plonų plėvelių nusodinimo ant funkcinių pagrindų technologija sudaro prielaidas pagaminti autonominius mikroenergijos šaltinius ant elektronikos lustų. Tam galima taikyti Al/CuO struktūrą, nes jų reakcija yra egzoterminė, o pačios medžiagos yra plačiai naudojamos mikroelektromechaninėse sistemose (MEMS).

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – išnagrinėti plonųjų vario oksido dangų gavimo būdus ir jais suformuotų plėvelių savybes.

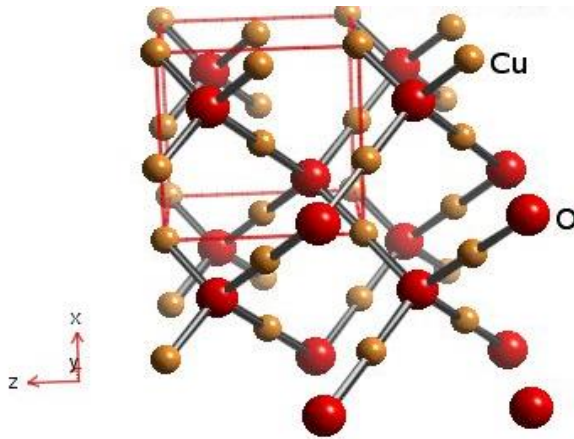
Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti pagal literatūros šaltinius vario oksido dangų formavimo technologijas ir gautų dangų savybes;
2. Eksperimentiškai suformuoti vario oksido dangas;
3. Ištirti suformuotų dangų savybes ir nustatyti technologinių parametrų įtaką šioms savybėms.

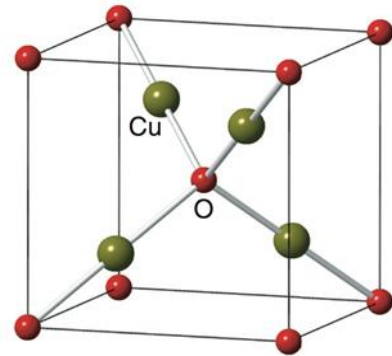
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Vario oksido savybės

Vario oksidas Cu_2O (I) arba kupritas kristalizuojasi sudarydamas kubinę gardelę, kurios konstanta $a_1 = 0,2696$ nm. Vario atomai rikiuojasi į centruotojo paviršiaus kubinę subgardelę, o deguonies atomai – į centruotojo tūrio kubinę subgardelę. Subgardelės yra perstumtos viena kitos atžvilgiu ketvirčiu kubo įstrižainės ilgio (1.1 ir 1.2 pav.).



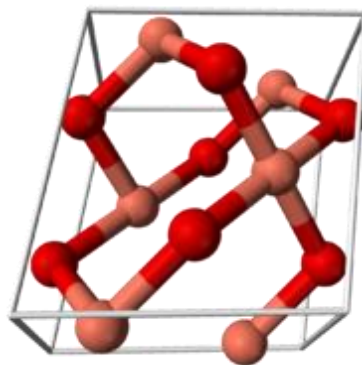
1.1 pav. Cu_2O struktūra [3]



1.2 pav. Cu_2O kristalinė gardelė [3]

Cu_2O yra 1232 °C temperatūroje besilydanti diamagnetinė medžiaga, kurios tankis yra $6,0 \cdot 10^3$ kg/m³ [3].

Vario oksidas CuO (II) arba tenoritas pasižymi monoklinine struktūra (1.3 pav.), gardelės konstantos yra $a = 0,46837$ nm, $b = 0,34226$ nm, $c = 0,51288$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.



1.3 pav. CuO kristalinė gardelė [4]

CuO yra 1326 °C temperatūroje besilydanti medžiaga, kurios tankis yra $6,315 \cdot 10^3$ kg/m³.

Abu vario oksidai pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis, jie yra skylinio laidumo puslaidininkiai, kurių draustinės juostos pločiai yra nuo $1,21$ iki $1,51$ eV (CuO) ir nuo $2,10$ iki $2,60$ eV (Cu_2O) [4].

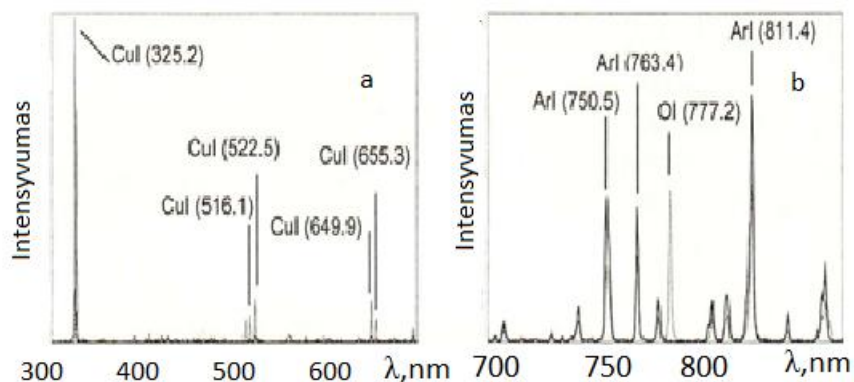
1.2. Vario oksido plėvelių formavimas magnetroninėje nusodinimo sistemoje

Vario oksidų plėvelės, turinčios puslaidininkių savybių, užtikrina unikalias galimybes pritaikant jas, kaip aktyviuosius sluoksnius saulės elementuose, jutikliuose ir kituose įrenginiuose. Būtina pažymėti, kad cheminė sistema Cu-O turi kelias oksidų formas, stabilias tam tikruose temperatūrų intervaluose. Šių oksidų sudėtis kinta nuo Cu_2O iki CuO , tačiau saulės energetikos įrenginiams tinkamos yra tik Cu_2O plėvelės.

Jų padengimui yra daug metodų, tarp kurių išskiriami įvairiausi cheminiai metodai, dulkinimas, lazerinė abliacija, terminis garinimas ir kiti. Reaktyvusis magnetroninis dengimas nuolatinės srovės sistemoje yra vienas iš pagrindinių metodų. Tai labai paprastas, universalus ir pasižymintis rezultatų atsikartojamumu būdas. Technologinių parametrų kaita leidžia keisti cheminę sudėtį, kristalinę struktūrą bei kitas fizikines plėvelės savybes.

A. E. Komlevas ir E. S. Šūtova [5] aprašo atliktą bandymą YBH-71 įrenginiu su $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ tūrio vakuumine kamera, turinčia plokščią magnetroną su variniu (99,99 %) 115 mm skersmens taikiniu. Plėvelė susidarė ant stiklo esant likutiniam 10^{-2} mTorr argono ir 3,8 mTorr deguonies (santykis $\text{Ar}/\text{O}_2 = 4/1$) slėgiui, esant pastoviam srovės tankiui ($9,7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) ir $240 \text{ }^\circ\text{C}$ padėklo temperatūrai. Dujų išlydis buvo tirtas taikant optinės emisinės spektroskopijos metodą. Cheminė plėvelės sudėtis ir kristalinė struktūra tirta taikant kombinuotos šviesos sklaidos metodą ir rentgenofazinę analizę. Tiriant plėvelių nusodinimo procesą naudojamas optinės emisinės spektroskopijos metodas, nes juo patogiau tyrinėti visus fizikinius parametrus, tuo atrandant ir sudarant galimybes lengviau ir tiksliau parinkti technologinio proceso režimus.

1.4 pav. pavaizduoti emisiniai spektrai katodo srityje dujinio išlydžio metu, kuriuose ištisinės linijos atitinka metalinį taikinio darbo režimą, o punktyrinės – oksidinį režimą.

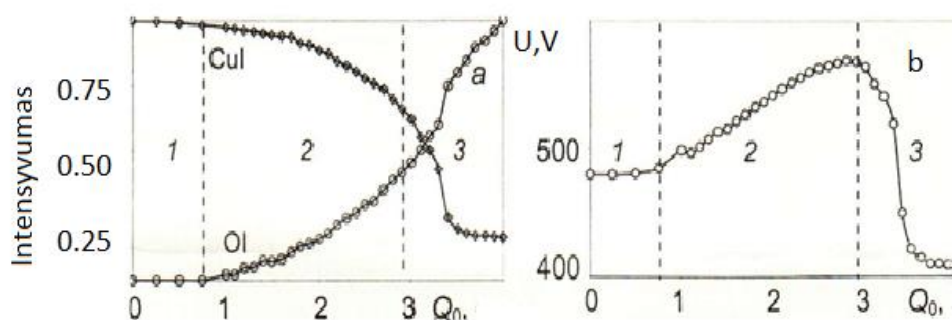


1.4 pav. Dujinio išlydžio emisiniai spektrai $\text{Ar}+\text{O}_2$ terpėje: a – linijų sritis CuI; b – linijos ArI ir OI. Ištisinės linijos – metalinis režimas, punktyrinės linijos – oksidinis režimas [5]

1.4a pav. spektruose matomos 325,2, 516,1, 522,5, 649,9 ir 655,3 nm bangos ilgio sužadintų vario atomų linijos. 1.4b pav. matyti trys intensyviausios 750,5, 763,4 ir 811,4 nm linijos, skleidžiamos sužadintų ArI atomų, o 777,2 nm deguonies liniją spinduliuoja deguonies atomai. Išanalizavus 1.4 pav. matomus spektrus galima teigti, kad taikiniui dirbant metaliniu režimu stebimos tik vario CuI atomų linijos, o deguonies linijų OI nepastebima.

Pereinant į oksidų režimą spektruose pasirodo ir deguonies linijos. Tuo metu vario linijų intensyvumas sumažėja kelis kartus, bet visiškai jos neišnyksta. Dulkinant metalinius taikinius šis reiškinys nepastebimas. Metalų atomų linijos, pereinant į oksidinį režimą, išnyksta iš spektro visiškai. Argono atomų linijų intensyvumo sumažėjimas siejamas su deguonies atomų sužadinimu ir jų jonizacijos procesu.

Pagrindinių linijų intensyvumo emisiniuose spektruose ir magnetrono įtampos priklausomybė nuo deguonies srauto pateikti 1.5 pav. 1.5 pav. kreivės vaizduoja stacionarų režimą (1 ir 3 sritys) ir taikinio perėjimą iš „metalinio režimo“ į „oksidinį“ (2 sritis). Tai vyksta subalansuotai ir tolygiai besikeičiant stacionarioms būsenoms.

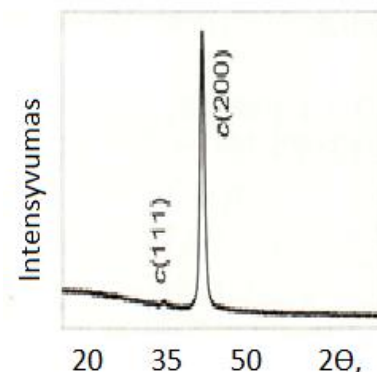


1.5 pav. CuI ir OI linijų intensyvumo (a) ir įtampos tarp taikinio ir anodo (b) priklausomybė nuo deguonies srauto. Taikinio darbo režimai: 1 – metalinis, 2 – tarpinis, 3 – oksidinis [5]

Šiuo bandymu nustatyta, kad režimuose, kurie atitinka 3 sritį, susidaro plėvelės, pasižyminčios kristaline CuO faze su monokline singonija. Cu₂O plėvelės gaunamos tada, kai taikinyje buvo tarpiniuose stacionariuose režimuose (2 sritis) arti oksidinio režimo srities. Plėvelės augimo greitis parinktame režime buvo 27 nm/min. Plėvelėje esančių kristalų dydis yra apie 10 nm Cu₂O kubinės singonijos, su vyraujančia orientacija, lygiagrečia plokštumai (200). Rentgenogramoje 1.6 pav. stebimos smailės (111) ir (200), esančios prie $2\Theta = 35,9^\circ$ ir $2\Theta = 41,5^\circ$.

Šiuo metodu buvo nustatyta, kad egzistuoja du stacionarūs ribiniai vario taikinio darbo režimai: metalinis ir oksidinis. Vario taikinyje iš metalinio į oksidinį režimą pereina per kelis tarpinius stacionarius būvius. Cu₂O plėvelės su kubine sigonija formuojasi ties oksidinio režimo

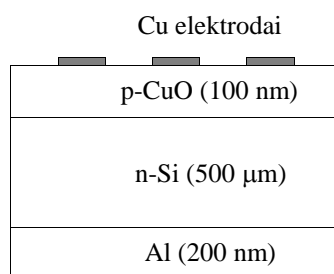
riba, variniam taikiniui esant stacionariose tarpinėse būsenose. Tai yra efektyvus metodas tiriant reaktyviojo dulkinimo procesus, nes leidžia pastoviai stebėti taikinio būklę.



1.6 pav. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ rentgenograma [5]

Fei Gao ir kiti autoriai [6] pateikia eksperimentą, kurio metu CuO plėvelės buvo nusodintos ant stiklo ir monokristalinio $n\text{-Si}$ (100) ($2 \Omega\text{-cm}$) pagrindų reaktyviojo aukšto dažnio nusodinimo būdu. Stiklas ir Si pagrindai buvo nuvalyti panaudojant standartinį RCA valiklį. Tada Si pagrindai 20 s buvo pamerkti į 10 % HF tirpalą, kad būtų pašalintas ant jų paviršiaus esantis natūralus oksidas. Abiejų rūšių pagrindai buvo nuplauti dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinti pučiant N_2 dujas. Varis (99,99 % grynumo) buvo panaudotas taikiniui. Argonas (99,99 % grynumo) buvo panaudotas kaip bombarduojančios dujos, o deguonis (99,99 % grynumo) kaip reaktyviosios dujos. Prieš nusodinimą, kamera buvo atsiurbta iki $2,0 \cdot 10^{-4}$ Pa slėgio. Nusodinimas buvo atliekamas esant 0,5 Pa slėgiui, 35 W galiai ir 200°C pagrindo temperatūrai su skirtingais O_2 ir Ar srautais. Nusodintų CuO plėvelių storis buvo matuojamas panaudojant paviršiaus profilometrą.

CuO plėvelė/ $n\text{-Si}$ celė buvo pagaminta nusodinant CuO plėvelę ant $n\text{-Si}$ pagrindo. Jos struktūra yra pavaizduota 1.7 pav.

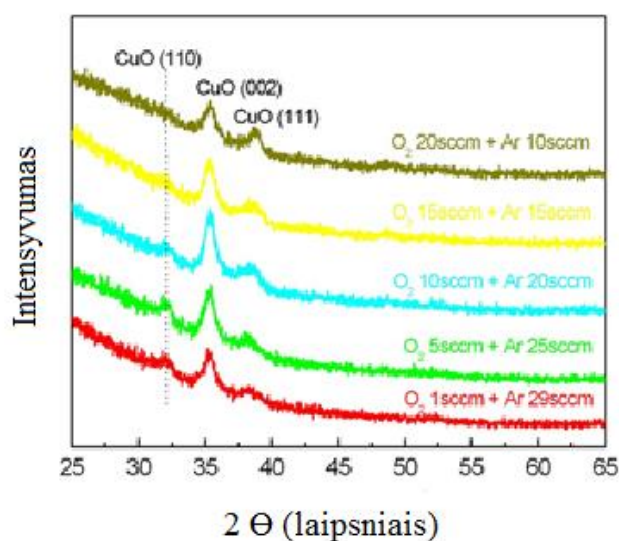


1.7 pav. $p\text{-CuO}/n\text{-Si}$ struktūra [6]

Si pagrindo kontaktas buvo suformuotas vakuume užgarinant 200 nm storio Al plėvelę ir 20 min atkaitinant 500°C temperatūroje N_2 terpėje. Priekinis elektrodas, sudarytas iš Cu metalo tinklelio, buvo suformuotas garinant Cu per kaukę.

Struktūrinės CuO plėvelės savybės buvo ištirtos panaudojant rentgeno difrakciją (XRD) su Cu K α spinduliavimu ($\lambda = 0,154$ nm). Elektrinės savybės buvo tiriamos atliekant Van der Pauw struktūros Holo matavimus. Optinės savybės buvo matuojamos naudojant ultravioletinės – regimosios šviesos – artimosios infraraudonosios spinduliuotės spektrofotometrą 200–2500 nm bangų ilgių intervale. CuO/n-Si heterosandūrų elektrinės savybės buvo įvertintos matuojant voltamperines charakteristikas tamsoje, o jų fotoelektrinės savybės buvo įvertintos matuojant šviesoje.

Ant stiklo pagrindų nusodintų CuO plėvelių XRD spektrai esant skirtingiems srauto greičio santykiams nuo gryno O₂ iki Ar yra pavaizduoti 1.8 pav.

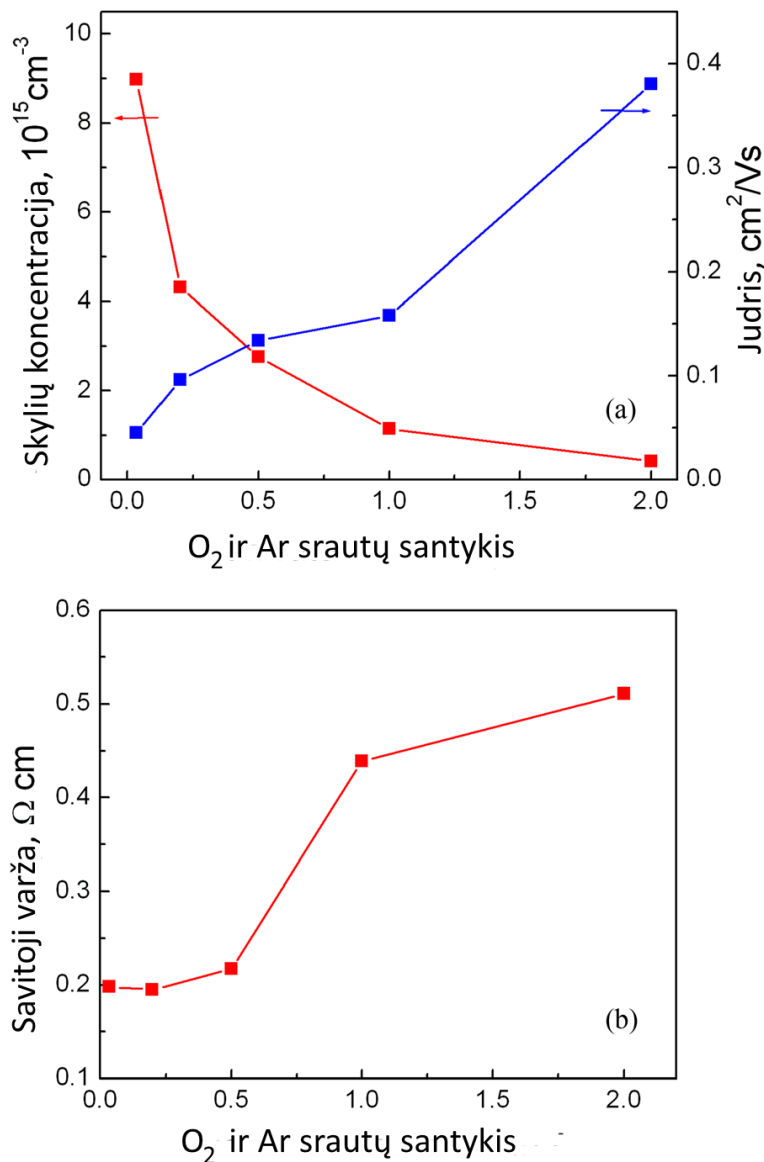


1.8 pav. Ant stiklo nusodintos CuO plėvelės su skirtingais srauto santykiais nuo O₂ iki Ar [6]

Visos nusodintos plėvelės yra polikristalinės, o XRD grafikuose matoma viena intensyvi smailė ties $2\Theta = 35,32^\circ$ bei dvi silpnos smailės ties $2\Theta = 32,25^\circ$ ir $2\Theta = 38,48^\circ$; tai atitinkamai atitinka CuO (002), (110) ir (111) plokštumas. Šie rezultatai rodo, kad nusodinti Cu atomai su deguonimi plazmoje reagavo efektyviai, tai nulėmė CuO plėvelių susidarymą. Kiti tyrėjai [5] pranešė apie panašius rezultatus su CuO plėvelėmis, paruoštomis skirtingais būdais. Galima pastebėti, kad srautų santykio poveikis CuO (111) atspindžiui yra nedidelis, tačiau padidinus srautų santykį, CuO (110) atspindys sumažėja ir išnyksta. CuO (002) atspindys didėja srautų santykiui padidėjus nuo 0,034 (1 cm³/min/29 cm³/min) iki 0,5 (10 cm³/min/20 cm³/min), o tada vėl ima mažėti, kai srautų santykis padidėja iki 2,0 (20 cm³/min/10 cm³/min). Vidutinis CuO plėvelių kristalų dydis buvo nustatytas naudojant Scherrer formulę. Vidutinis kristalų dydis padidėja nuo 4,0 nm iki 8,0 nm, kai srautų santykis padidėja nuo 0,034 iki 0,5; dydis vėl

sumažėja iki 4,0 nm, kai srautų santykis padidėja iki 2,0. Tai rodo, kad srautų santykis lygus 0,5 yra optimali sąlyga siekiant geresnio CuO plėvelių kristališkumo.

O₂ ir Ar srautų santykio įtaka elektriniams CuO plėvelių parametrams yra pavaizduota 1.9 pav.

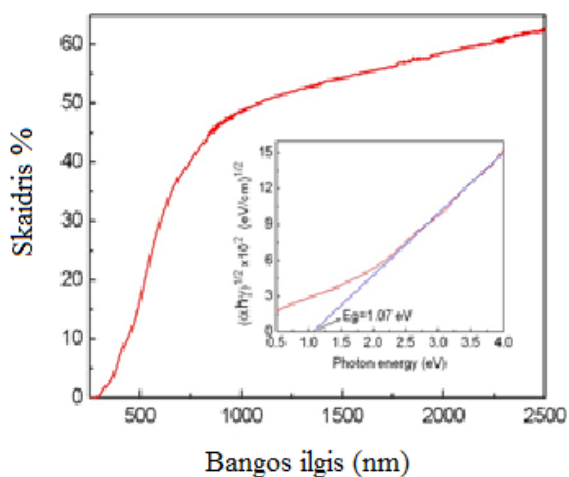


1.9 pav. Krūvininkų koncentracijos ir judrio (a) bei CuO plėvelės savitosios varžos (b) priklausomybė nuo O₂ ir Ar srautų santykio [6]

Visos nusodintos CuO plėvelės rodo skylinį (p-tipo) laidumą dėl savo teigiamų Holo koeficientų. Srautų santykis turi didesnę įtaką skylių koncentracijai, ji sumažėja nuo $8,97 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ iki $4,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, kai srautų santykis padidėja nuo 0,034 iki 2,0. Tačiau srautų santykis turi mažesnę poveikį krūvininkų judriui ir savitajai varžai; judris padidėja nuo 0,045 iki 0,380 cm²/V·s, o savitoji varža padidėja nuo 0,198 iki 0,511 Ω·cm, kai srautų santykis yra padidinamas nuo 0,034 iki 2,0. Judrio vertės yra panašios su CuO plėvelėmis, paruoštomis

terminiu būdu oksiduojuant vario plėvelės, tačiau skylių koncentracija ir savitoji varža yra žemesnės nei pastarųjų. Šiuo atveju varžos pokytis iš esmės yra susijęs su skylių koncentracija. Yra žinoma, kad CuO yra p - tipo puslaidininkis, nes jame spontaniškai formuojasi Cu vakansijos CuO augimo metu. Skylių koncentracijos sumažėjimas gali būti dėl Cu vakansijų sumažėjimo CuO plėvelėse didėjant srautų santykiui.

1.10 pav. pavaizduotas nusodintos ant stiklo pagrindo CuO plėvelės skaidrio spektras, kai O₂ - Ar srautų santykis yra 0,5.

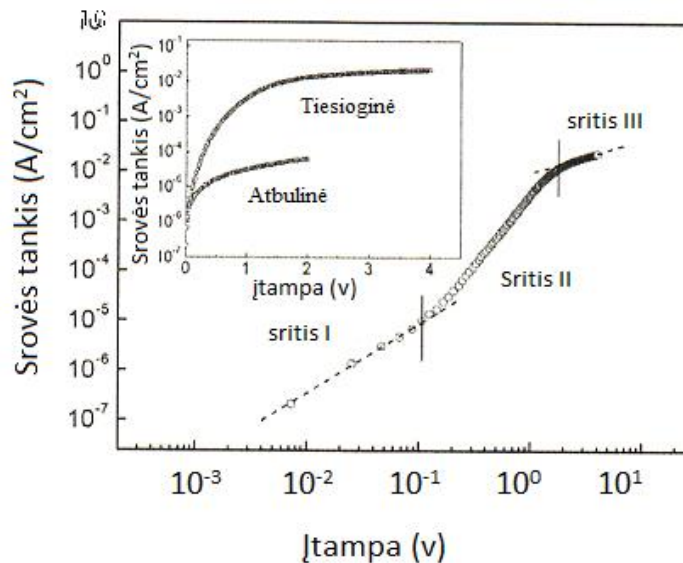


1.10 pav. CuO plėvelės, nusodintos ant stiklo pagrindo, skaidrio spektras, kai srautų santykis 0,5 [6]

Plėvelės pralaidumas artimojo IR srityje (800–2500 nm) yra 55 % ir rodo, kad sugerties riba yra ties 700 nm. Viena iš silpnescio pralaidumo artimojo IR srityje priežasčių greičiausiai yra IR spinduliuotės sugertis, kuri atsiranda dėl CuO plėvelės priemaišų ir defektų. Remiantis pralaidumo spektro duomenis braižoma dydžio $(\alpha h\nu)^{0.5}$ priklausomybės nuo fotonų energijos $h\nu$ grafikas (1.10 pav. intarpas). Jame α yra sugerties koeficientas.

Ekstrapolijuojant tiesiosios dalies taškus į $h\nu$ ašį gaunama apytikriai 1,07 eV pločio optinės draustinės energijos juosta. Ši vertė neprieštarauja teoriniams skaičiavimams (1,0 eV) [4]. Nustatyta, kad srautų santykis turi mažesnę poveikį optinėms CuO plėvelių savybėms.

1.11 pav. pateiktos neapšviestos CuO/n-Si struktūros voltamperinės (I - V) charakteristikos esant 293 K temperatūrai, tekant tiesioginei srovei; intarpe yra pusiau logaritminis grafikas abiemis įtampos poliškumams. I - V kreivė rodo gerą srovės lyginimo charakteristiką, kai $I_F/I_R \approx 220$ esant ± 2 V (I_F ir I_R atitinkamai reiškia tiesioginę ir atbulinę sroves).

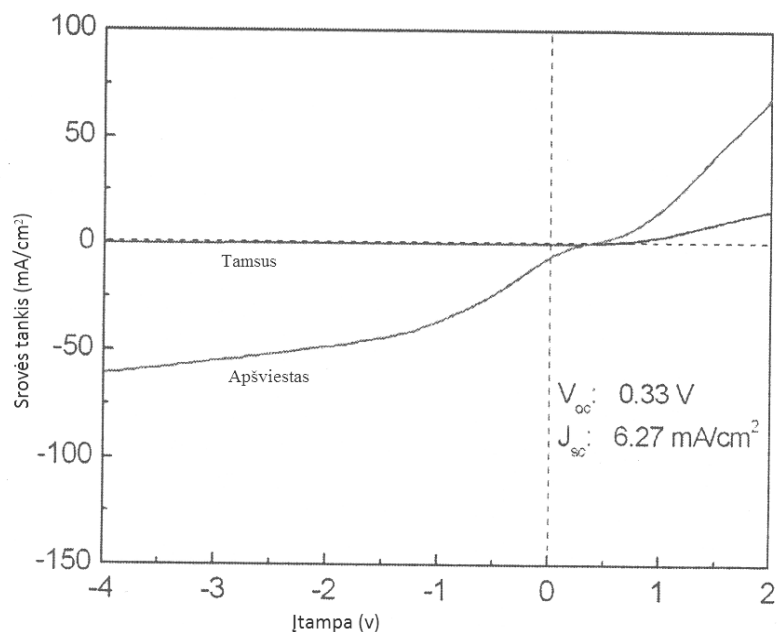


1. 11 pav. CuO/n-Si voltamperinės charakteristikos 293 K temperatūroje [6]

Suteikus CuO/n-Si struktūros pagrindui neigiamą priešįtampį, sandūra tampa laidus, tai rodo CuO plėvelės p - tipo laidumo pobūdį. Tą taip pat patvirtina ir Holo matavimai, rodantys heterosandūros susidarymą tarp p-CuO plėvelės ir n-Si pagrindo. Trys aiškiai skirtingos sritys (pažymėtos I, II, ir III) gali būti išskirtos grafike. Esant žemoms įtampoms (I sritis, $U < 0,1$ V), diodo varža yra didelė, o jo tamsinė srovė stiprėja tiesiškai. Taip yra turbūt dėl to, kad srovę riboja plonas SiO₂ sluoksnis. Esant tarpinėms įtampoms (II sritis, $U \approx 0,1-1,8$ V), srovė atitinka aproksimaciją $I \approx \exp(\alpha U)$, kuri atitinka rekombinacinį-tunelinį mechanizmą. Esant aukštomis įtampoms (III sritis, $U > 1,8$ V), $I-V$ charakteristikos atitinka dėsnį $I = U^{1,05}$, kuris priskiriamas erdvinio krūvio apribotai srovei.

1.12 pav. pateiktos p-CuO/n-Si heterosandūrės celės $I-V$ charakteristikos tamsoje ir esant apšvietimui.

Heterosandūros srovės vertė esant nurodytajai įtampai ir apšvietimui yra didesnė už šią srovę tamsoje. Tai rodo, kad šviesos sugertis CuO ir Si sukuria fotosrovę dėl elektronų-skylių porų sukūrimo. P-CuO/n-Si heterosandūros celės atvirosios grandinės įtampa yra 0,33 V, o trumpojo jungimo srovės tankis yra 6,27 mA/cm². Apskaičiuoti celės užpildymo daugiklis ir energijos vertimo efektyvumas buvo 0,20 ir 0,41 %. p-CuO/n-Si heterosandūros celės užpildymo daugiklis yra mažas (0,20), dėl to prastėja energijos vertimo efektyvumas. Didelė nuosekli varža ($R = 167 \Omega$) gali nulemti mažą užpildymo daugiklį.



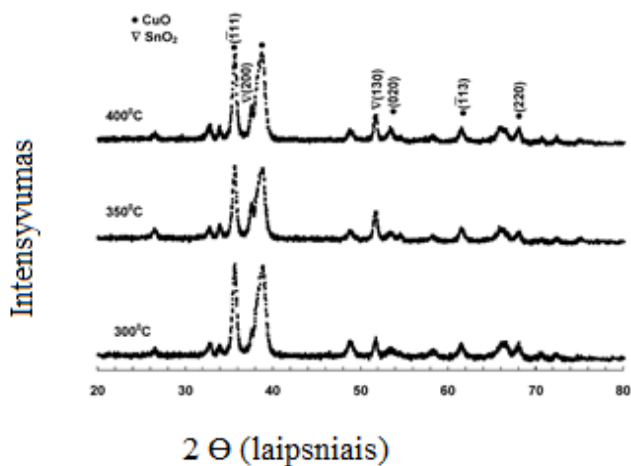
1.12 pav. p-CuO/n-Si heterosandūrės celės I - V charakteristikos tamsoje ir esant apšvietimui [6]

Buvo nustatyta, kad apšvietus atbulinę srovę padidėdavo padidinus atbulinę įtampą, kadangi p-CuO/n-Si sandūroje yra daug defektų, kurie sukuria šviesos generuotų krūvininkų pagavimo centrus ir šie pagavimo centrai pagauna šviesos kuriamus krūvininkus. Didėjant atbulinei įtampai, nuskurdintoje srityje elektrinis laukas stiprėja. Veikiant stipresniam elektriniam laukui, daugiau pagautų krūvininkų paleidžiama iš pagavimo centrų; tai nulemia stipresnę atbulinę srovę. Panašus veikimas buvo stebimas ir a-C/n-Si, β -FeSi/n-Si, anglies nano vamzdelių/n-Si ir CdS/Si sandūrose.

1.3. Cheminiai vario oksido plėvelių formavimo būdai

Yatendra S. ir kiti autoriai [7] aprašo metodą, kaip CuO plonos plėvelės buvo nusodintos ant laidžia (SnO₂:F) stiklo plėvele padengtų pagrindų, užpurškiant 0,1 M koncentracijos pirmtaką (pH ~ 3,5), paruoštą ištirpinant Cu(NO₃)₂·2,5 H₂O du kartus distiliuotame vandenyje. Tirpalas buvo purškiamas ant įkaitinto iki 300 – 400 ± 5°C temperatūros stiklo pagrindo (4 cm x 2,5 cm), kurio beveik trečdalis ilgio pradžioje padengiama aliuminio folija. Naudojant Ga/In eutektinį lydinį, sidabro dažus ir vario laidą, buvo sudaryti ominiai elektros kontaktai PEC (fotoelektrocheminiams) matavimams ant nepadengto pagrindo paviršiaus (kuris plėvelės nusodinimo metu buvo padengtas aliuminio folija). Šis plotas vėliau buvo padengtas neskaidria ir nelaidžia epoksidine derva (Hysol, Singapūras).

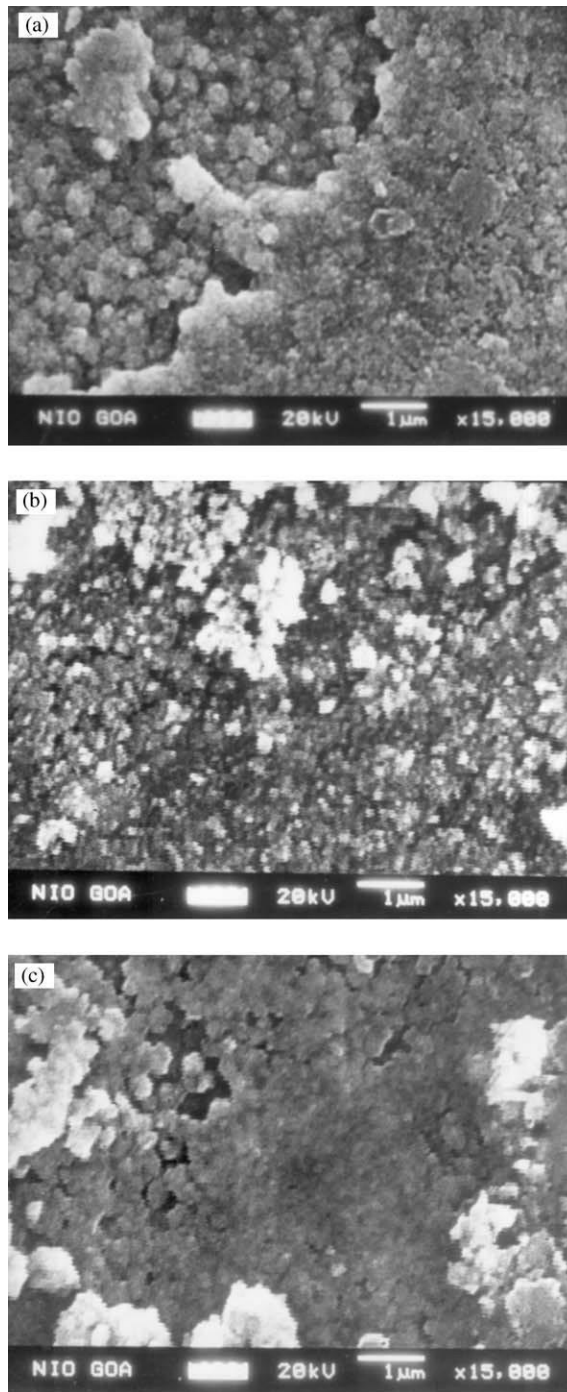
Struktūrinis plėvelių apibūdinimas buvo atliktas XRD metodu, naudojant Cu-K α linijos bangos ilgio Rentgeno spindulių difraktometrą. 1.13 pav. pateikta nusodintų įvairiose nusodinimo temperatūrose rentgeno spindulių difrakcijos spektrai.



1.13 pav. Bandinių, nusodintų skirtingose temperatūrose (purškimo trukmė 100s) spektrai [7]

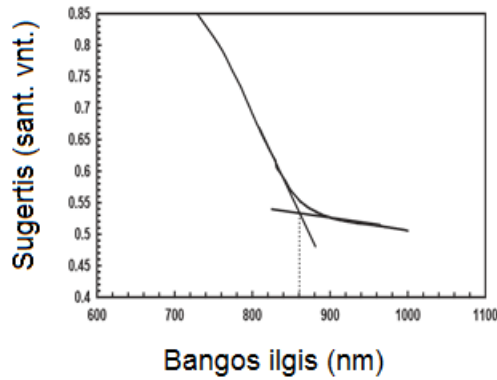
1.13 pav. matyti, rentgeno spindulių difrakcijos spektrai (111), (200), (020), (113) ir (004) CuO fazės smailės. Gautoji medžiaga yra polikristalinė. Gautose rentgeno difraktogramose be smailių, atitinkančių CuO, buvo matomos kai kurios smailės, atitinkančios esančias SnO₂ dangas. Taikant, Šererio lygtį nustatyta, kad pagrindu vidutinis grūdelių/dalelių dydis bandiniuose buvo 60-90 nm.

Susintetinto vario oksido elektrodų paviršiaus charakteristikos buvo tirtos naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM) ir gauti rezultatai pateikti 1.14 pav. Iš SEM nuotraukų matoma suformuotų paviršiaus plėvelių morfologija. Šie rezultatai patvirtina, kad suformuotų grūdelių/dalelių dydis yra < 100 nm diapazone.



1.14 pav. CuO plonų plėvelių, nusodintų 300 °C temperatūroje (a); 350°C temperatūroje (b); 400°C temperatūroje (c) SEM nuotraukos [7]

Optiniai sugerties ir skaidrio matavimai buvo atlikti CuO plėvelėms, nusodintoms skirtingose temperatūrose. 1.15 pav. matome sugerties priklausomybės nuo bangos ilgio kreivę, gautą CuO plėvelėms, nusodintoms prie 350 °C. Absorbicija prasideda esant ~ 860 nm bangos ilgiui, ir tai atitinka ~ 1,4eV draustinės juostos energiją. Tačiau šis pastebėjimas neleidžia spręsti, kokia tiesioginė ar netiesioginė draustinės juostos prigimtis. Norint tai išsiaiškinti, reikia analizuoti sugerties matavimo duomenis.



1.15 pav. CuO plėvelės, nusodintos 350°C temperatūroje, sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio [7]

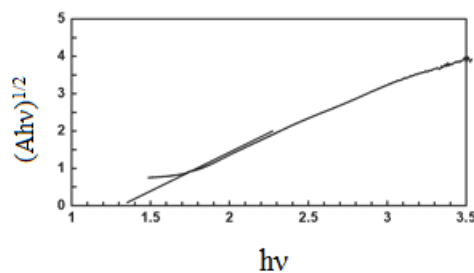
Sugerties koeficientą α galima apskaičiuoti naudojant duomenis ir šią lygtį:

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = (1 - e^{-\alpha x}) \quad (1.1)$$

Vieno fonono absorbcijos atveju netiesioginiams šuoliams sugerties koeficientas yra apskaičiuojama pagal šią lygtį [8]:

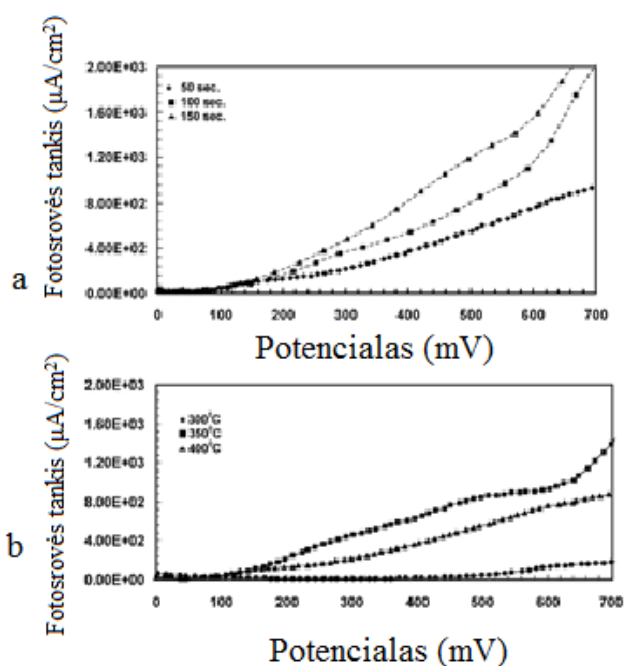
$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g \pm E_p)^n}{h\nu} \quad (1.2)$$

čia $n = 2$ leistinam netiesioginiam šuoliui ir $n = 3$ draudžiamam netiesioginiam šuoliui. Minuso ženklas atitinka fonono emisiją, pliuso ženklas fonono sugertį, B yra konstanta, E_g yra netiesioginės draustinės juostos plotis ir E_p yra fonono, dalyvaujančio netiesioginiame elektrono šuolyje, energija. Nubraižius $(\alpha h\nu)^{1/2}$ priklausomybę nuo $h\nu$, buvo gauta tiesė (1.16 pav.) [9], kuri rodo netiesioginį draustinės juostos pobūdį nagrinėjamuose CuO pavyzdžiuose. Be to, susikirtimas su $h\nu$ ašimi atitinka energiją, beveik lygią draustinės juostos energijai, anksčiau nustatytai iš absorbcijos duomenų. Panašūs rezultatai buvo rasti kitų CuO pavyzdžių atveju, paruoštų skirtingomis purškimo sąlygomis [10-12].



1.16 pav. CuO plėvelės, nusodintos 350 °C temperatūroje, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ priklausomybė nuo $h\nu$ [9]

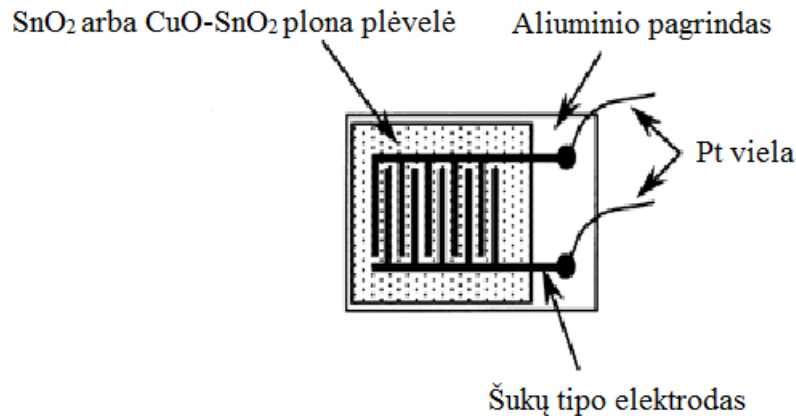
Fotoelektrocheminiai matavimai apėmė voltamperinių charakteristikų ($I-V$) registravimą, esant tamsai ir apšvietimui, naudojant trijų elektrodų sistemą, esančią stiklo ląstelėse su pirekso stiklo langu šviesos perdavimo į fotoelektrodo paviršių palengvinimui. Vario oksido plonos plėvelės elektrodas buvo naudojamas kartu su platinos ir prisotintais kalomelio elektrodais, kurie buvo naudojami atitinkamai kaip registruojantis ir atraminis elektrodai. PEC matavimai buvo atliekami naudojant potenciostatą ir 250 W Xe lempą, kaip šviesos šaltinį. Šviesos intensyvumas buvo koreguotas ir nustatytas $0,16 \text{ W cm}^{-2}$. 1 M NaOH buvo naudojamas kaip elektrolitas. CuO plonasluoksnių elektrodų fotoatsakas sustiprėja, kai purškimo laikas didėja nuo 50 iki 150 s. Fotosrovės tankis didėja didėjant purškimo laikui ir tai gali būti priskirta plėvelės storio padidėjimui (1.17 pav.). Dėl to padidėja fotonų sugertis.



1.17 pav. CuO/SnO₂ elektrodų voltamperinės charakteristikos esant skirtingoms purškimo trukmėms ir 400°C temperatūrai (a) ir esant skirtingoms nusodinimo temperatūroms ir 50 s purškimo trukmei (b) [9]

Jun Tamaki ir kiti autoriai [13] aprašo, kaip SnO₂ ir CuO-SnO₂ plonos plėvelės buvo nusodintos ant aliuminio oksido padėklų su suformuotais šukų tipo Au elektrodais. Garinimas buvo atliktas žemame slėgyje, esant 1 Torr liekamųjų dujų slėgiui, naudojant $5 \text{ V} \times 20 \text{ A}$ galios kaitintuvą. Gryno SnO₂ plėvelė buvo gauta užgarinus 100 nm storio metalinio alavo plėvelę per 90 min, o po to ją 3 val. oksiduojant 600 °C temperatūroje ore.

CuO-SnO₂ plonos plėvelės buvo nusodintos tuo pat metu garinant metalinį alavą ir metalinį varį. Dvi plonos plėvelės su skirtingu Cu/Sn atominiu santykiu buvo paruoštos garinant Cu visą 120 min (CuO-SnO₂-I) garinimo laikotarpį arba pakaitomis po 5 min, iš viso 30 min (CuO-SnO₂-II). Po to plėvelės oksiduojamos tomis pačiomis sąlygomis, kaip taikoma grynomis SnO₂ plėvelėms. Plonasluoksnių elementų struktūra yra pavaizduota 1.18 paveiksle.



1.18 pav. Plonos plėvelės jutiklio elementas [13]

Kiekvienje plėvelėje Cu/Sn atomų santykis buvo įvertintas rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu (XPS). Cu/Sn atominis santykis buvo apskaičiuotas iš smailių plotų $\text{Cu}2p_{3/2}$ ir $\text{Sn}3d_{5/2}$ santykio. Mikrostruktūra buvo stebima naudojant atominės jėgos mikroskopą su zonu, turinčiu 15 nm skersmens smaigalį. Dujų aptikimo eksperimentai buvo atliekami srauto celėje, 200-400 °C temperatūros diapazone. Elektrinė jutiklio elemento savitoji varža buvo matuojama ore (Ra) ir ore turinčiame savo sudėtyje H_2S (Rg). Jautrumas buvo apibrėžiamas kaip Ra ir Rg santykis (Ra/Rg). H_2S koncentracija buvo keičiama 0,01-10 ppm diapazone.

Plona CuO-SnO_2 plėvelė, parengta žemo slėgio garinimo metodu, buvo labai jautri atskiestam H_2S 300 °C temperatūroje ir gali aptikti H_2S praskiestą taip, kad riba atitiktų žmogaus nosies jautrumo ribą, t.y. kad žmogaus nosis užuostų. Puikios plėvelės jutiminės savybės, atrodo, kyla iš ne tik unikalių CuO aktyvatoriaus veikslių, bet ir unikalių mikrostruktūros, turinčios gerai išvystytas mezoporos.

1.4. Vario oksido plėvelių formavimas joninio dulkinimo metodu

P. Samarasekara ir kiti autoriai [14] aprašo metodą, kaip plėvelės buvo susintetintos ant laidžių 2 cm × 2 cm stiklo padėklų per 6 h, naudojant Edwards S150B užnešimo įrenginį su 4,2 mbar baziniu slėgiu. Gryno Cu 6 cm skersmens plokštelės buvo naudojamos kaip taikiny ir buvo išlaikomas 1,5 cm tarp taikinio ir pagrindo. Argono dujos buvo paduodamos į kamerą per srauto valdiklį tiksliai reguliuojant šiame dinamiškame procese.

Didinant argono dujų srauto greitį buvo padidintas bendrasis slėgis dulkinimo kameroje. Kadangi liekamasis oro kiekis dulkinimo kameros viduje prisideda prie 4,2 mbar bazinio slėgio kameros viduje, skirtumas tarp bendrojo ir bazinio slėgio reiškia kameros viduje esančio argono dalinį slėgį. Atmosferos sudėtis dulkinimo kameroje, esant atmosferiniam 762,6 mm Hg slėgiui,

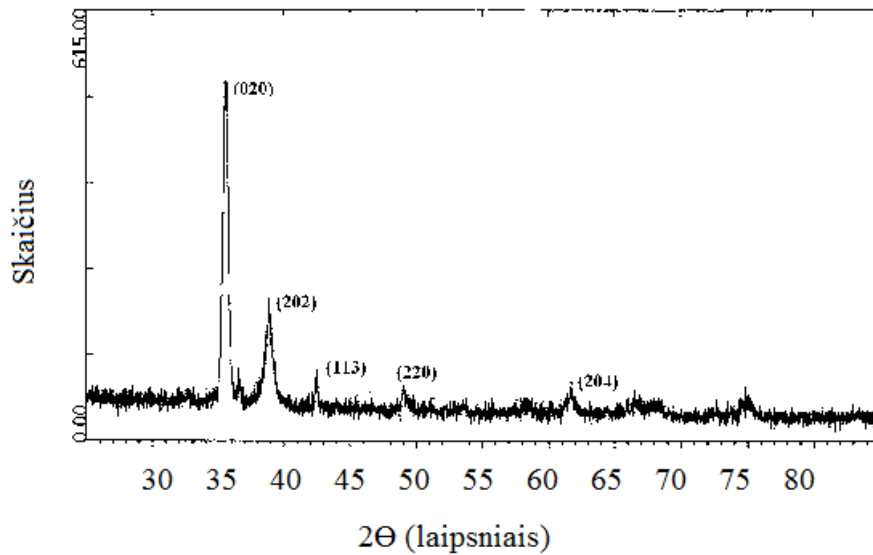
60% santykinėi drėgmei ir 26 °C kambario temperatūrai buvo nustatyta tokia: 78% N₂, 21% O₂ ir 1% kitų dujų.

Laidaus stiklo pagrindas buvo kaitinamas naudojant šildytuvo ritę, prijungtą prie srovės šaltinio, ir pagrindo temperatūra (151 – 192) °C intervale buvo matuojama naudojant prie padėklo pritvirtintą termoporą. Nusodintų vario oksido plėvelių struktūra buvo nustatoma rentgeno spindulių difrakcijos metodu. CuO plėvelių savitoji varža buvo matuojama naudojant LEADER LCR745LCR matuoklį. Vario oksido plėvelė buvo įdėta į stiklinį vamzdelį, ir po to plėvelė buvo kaitinama naudojant šildytuvo ritę į kurią tiekama elektros energija.

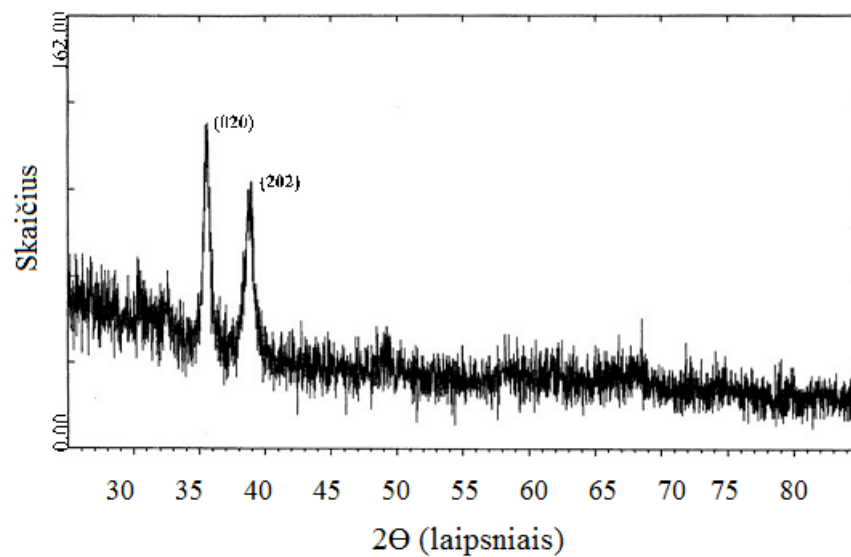
Plėvelės mėginio temperatūra 40 – 265 °C intervale buvo matuojama naudojant prie padėklo pritvirtintą termoporą su skaitmeniniu matuokliu. CaCO₃ ir HCl rūgšties mišinys buvo naudojamas CO₂ dujų, tekančių per stiklinį vamzdelį su CuO plėvelės mėginiu, išdžiovinimui. Pradžioje vamzdelis buvo prapučiamas tris kartus su CO₂ dujomis tam, kad pašalinti mėgintuvėlyje esančias atmosferos dujas. CuO bandinio savitoji varža taip pat buvo matuojama grynose N₂ dujose. Visų plėvelių storis, išmatuotas naudojant profilometrą, yra 12,7 μm, storis buvo vienodas visoms padėklo temperatūroms ir visiems darbinėms dujų slėgiams.

Plėvelių, užneštų ant padėklo, kurio temperatūra 192 °C ir 7,5 mbar bendras slėgis, rentgeno difrakcijos spektrai yra pateikti 1.19 paveiksle. Visos XRD smailės priklauso kristalinės struktūros vario oksidui, tai rodo, kad plėvelėje yra vario oksido fazių. Plėvelių, užneštų ant padėklo prie 192 °C ir 9 mbar slėgio rentgeno difrakcijos spektrai yra pateikti 1.20 paveiksle. Šie XRD spektrai reiškia, kad kristalizacija gali būti pagerinta mažinant bendrąjį slėgį. Esant žemesniam bendram slėgiui, deguonies dalinis slėgis yra aukštesnis ir teikia pakankamai deguonies, kas, galbūt, pagerina kristalizaciją.

Pirmojo ir antrojo XRD smailių intensyvumų santykis šiuose XRD spektruose rodo, kad plėvelės orientacija šiame bendro slėgio diapazone šiek tiek keičiasi.



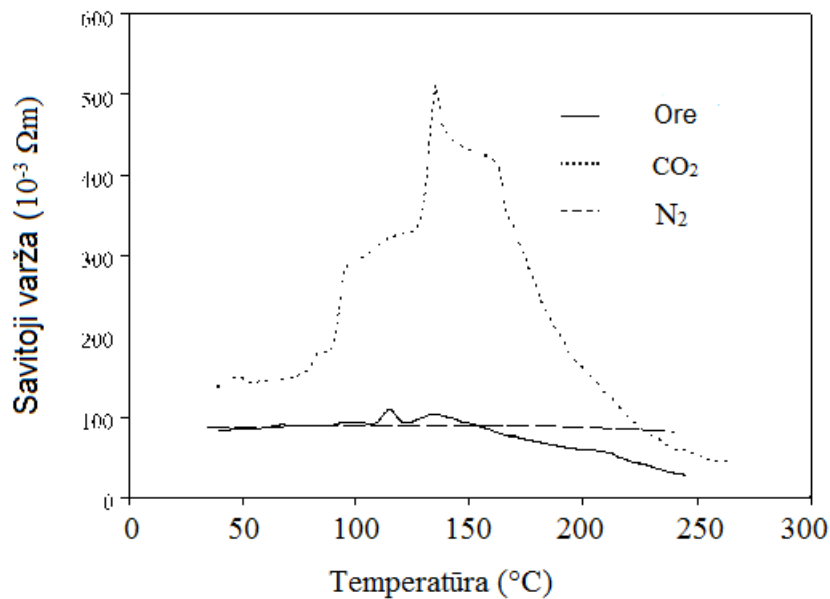
1.19 pav. CuO plėvelės XRD spektras, kai nusodinimo metu padėklo temperatūra 192°C ir slėgis 7,5 mbar [14]



1.20 pav. CuO plėvelės spektras, kai nusodinimo metu padėklo temperatūra 192 °C ir slėgis 9 mbar [14]

Rentgenogramos leidžia daryti prielaidą, kad kristalizacija gali pagerėti esant mažesniai slėgiui. Žemesniame slėgyje Rentgeno difraktograma rodo stiprią (020) orientaciją. Jutiklio jautrumas yra įvertinamas vario oksido plėvelės savitosios varžos CO₂ dujose santykiu su šio bandinio savitąja varža ore.

Kadangi autorių atveju atmosferos ore CO₂ procentas yra 0,04 %, tai savitosios varžos pokyčio dėl CO₂ dujų atmosferos ore gali būti nepaisoma. Mėginio savitosios varžos priklausomybė matavimo temperatūros CO₂ dujose ir ore yra parodyta 1.21 paveiksle.



1.21 pav. Plėvelės savitosios varžos priklausomybė nuo matavimo temperatūros bandiniams nusodintiems ant 192 °C temperatūros padėklo kai slėgis 7,5 mbar [14]

Paviršiaus adsorbcija keičia pagrindinius krūvininkus CuO plėvelėje arba elektros laidumą tarp atskirų kristalų grūdelių plėvelėje. Bandinio savitoji varža, matuojama N₂ dujose, taip pat parodyta 1.21 paveiksle. Savitosios varžos santykis N₂ dujose ir ore šiek tiek kinta, priklausomai nuo temperatūros. Šis jautrumas pasiekia didžiausią vertę prie 200 °C ir jis sudaro apie ketvirtadalį didžiausio jautrumo matuojamam CO₂. Tai reiškia, kad CuO yra labia jautri CuO₂, lyginant su N₂.

1.5. CuO nanostruktūrų formavimas

Vario oksido nanodalelių išvaizda - rusvai juodi milteliai. Jas galima redukuoti į metalinį varį veikiant vandeniliu arba anglies monoksidu aukštoje temperatūroje. Jos klasifikuojamos kaip žalingos žmogui ir pavojingos aplinkai, turi žalingą poveikį vandens telkinių gyvybei.

Vario oksido nanodaleles galima susintetinti vandeninio nusodinimo metodu. Šiame metode vario acetatas naudojamas kaip pirmtakas, o natrio hidroksidas - kaip stabilizatorius.

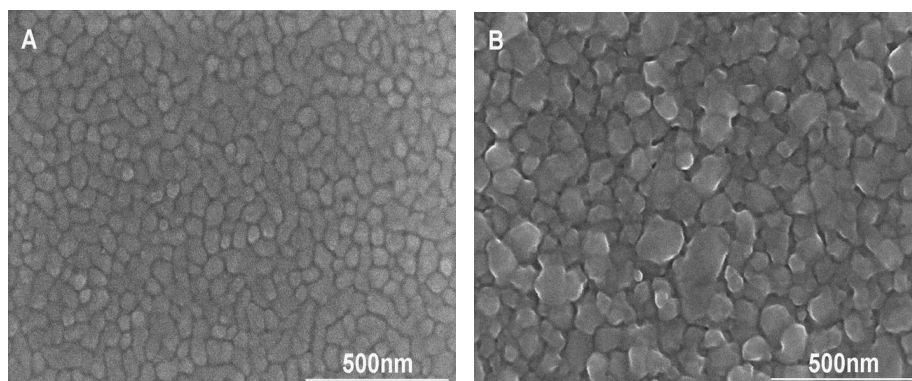
Vienfazė monoklininė vario oksido nanodalelių struktūra matoma taikant rentgeno spindulių difrakciją. Stačiakampė vario oksido nanodalelių morfologija matoma skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

Pagrindinės vario oksido nanodalelių panaudojimo sritys yra šios:

- oksidacijos katalizatorius raketų kure. Vario oksido nanodalelės gali smarkiai padidinti homogeniško kuro oksidacijos greitį, sumažinti slėgio indeksą, be to geriau veikia kaip katalizatorius mišriam kurui;
- gali būti naudojamos katalizatoriams, superlaidžioms medžiagoms, termoelektrinėms medžiagoms, jutiklinėms medžiagoms, stiklui, keramikai ir kitose srityse;
- Keraminiams rezistoriams, magnetinėms laikmenoms, dujų jutikliams, artimųjų infraraudonųjų spindulių kreiptuvams, šviesolaidžiams ir fototerminėms technologijoms.
- Kaip puslaidininkiai, saulės energijos transformatoriai ir aukštųjų technologijų puslaidininkiai [15].

Kailis Zhangas ir kiti autoriai [16] aprašo būdą, kai ploni vario sluoksniai yra užnešami ant silicio pagrindo terminio garinimo ir galvanizavimo būdais. Terminio garinimo atveju, iš pradžių 30 nm storio plonas titano sluoksnis yra užnešamas ant silicio, kad tarnautų kaip adhezinis sluoksnis tarp vario ir silicio. Tada 500 nm storio plonas vario sluoksnis yra užnešamas ant pagrindo. Galvanizavimui, 30 nm plonas titano sluoksnis yra užnešamas ant silicio, o po to ant jo užnešamas 50 nm storio vario sluoksnis. 50 nm storio plonas vario sluoksnis veikia kaip elektros laidininkas būsimajam galvanizavimui. 500, 1000 ir 1500 nm storio ploni vario sluoksniai tada yra nusodinami elektrolizės būdu. Visi bandiniai supjaustomi smulkiais lustais tolimesniems procesams. Lustas yra valomas 20 s tirpale padarytame iš 10 ml HCl (37%) ir 120 ml dejonizuoto vandens. Tada jis yra gerai nuplaunamas dejonizuotu vandeniu ir nudžiovinamas N₂ srautu. Lustas buvo dedamas ant švarios silicio plokštelės, kuri dedama į kvarcinę valtėlę. Kvarcinė valtėlė yra pastatoma vidury kvarcinio vamzdelio, kuris yra įstumiamas į horizontalios vamzdinės krosnies vidurį. Eksperimentas buvo atliekamas ore ir N₂/O₂ dujų sraute. Kaitinant ore, vienas krosnies galas yra atviras 100/1000 klasės švaraus kambario atmosferai. Eksperimente su N₂/O₂ dujų srautu, iš pradžių didelio grynumo N₂ srautas leidžiamas į kvarco vamzdelį, 20 min srauto greitis yra 2000 cm³/s, kad iš sistemos būtų pašalintas oras, tada jis yra sumažinamas iki 200 cm³/s, kartu pradedant leisti O₂ srautą 50 cm³/s greičiu. Vamzdinė krosnis yra įkaitinama iki nustatytų temperatūrų (350, 400, 450, 500, 550 ir 600°C). Palaikius nustatytoje temperatūroje, O₂ srautas yra sustabdomas, toliau tiekiant tik N₂. Sistemai yra leidžiama savaime atvėsti iki kambario temperatūros, kad būtų išvengta plono sluoksnio sutrūkimo, kurį sukeltų šiluminis įtempimas, jeigu lustas būtų staiga išimtas iš aukštos temperatūros krosnies. Lustas yra išimamas iš krosnies tolimesnei analizei. Plono vario sluoksnio paviršius yra pajuodęs po atkaitinimo statiniame ore ir N₂ dujų sraute esant padidintai temperatūrai. Tokie paruoši ant silicio pagrindų bandiniai yra tiesiogiai analizuojami SEM ir XRD. TEM ir HRTEM stebėjimams, nanosiūlai yra rankiniu būdu atskiriami nuo silicio pagrindo, sumaišomi su etanoliumi ir uždedami ant anglimi dengtų vario gardelių.

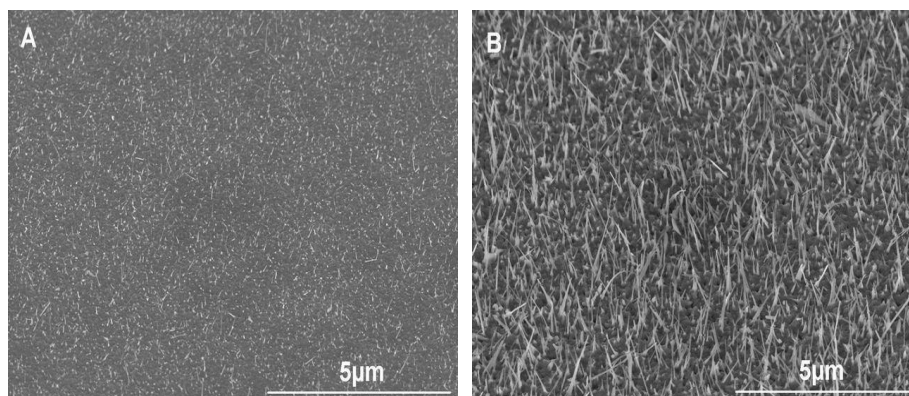
1.22 A ir B pav. pavaizduoti 0,5 μm storio plono vario sluoksnių, uždėtų ant silicio pagrindo terminio garinimo ir galvanizavimo būdais, SEM atvaizdai.



1.22 pav. 0,5 μm storio vario sluoksnis nusodintas ant silicio pagrindo: A – terminio garinimo būdu; B – galvanizavimo būdu [16]

Elektrochemiškai užneštas plonas vario sluoksnis palyginus su užneštuoju terminio garinimo būdu, pasižymi didesniais grūdeliais. Išmatuotas plono vario sluoksnio, kuris buvo užneštas galvanizavimo būdu, šiurkštumas yra ± 20 nm, o grūdelio dydis yra tarp 50 ir 100 nm. Išmatuotas plono vario sluoksnio, kuris buvo užneštas terminio garinimo būdu, šiurkštumas yra ± 2 nm, o grūdelio dydis yra tarp 20 ir 50 nm.

1.23 pav. (A) ir (B) pavaizduoti 30° pasukto, 0,5 μm storio plonų vario sluoksnių po atkaitinimo statiniame ore 4 val. esant 500 °C, vaizdo, SEM atvaizdai.

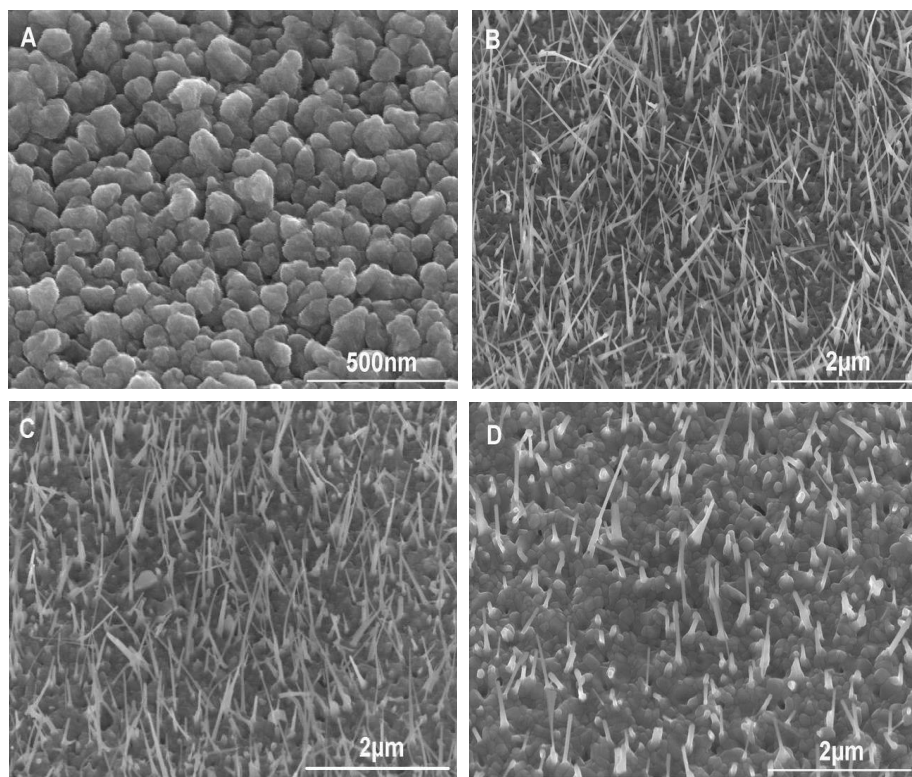


1.23 pav. 0,5 μm storio plonas vario sluoksnis po atkaitinimo ore 4 val. esant 500°C: A – terminio garinimo būdu; B – galvanizavimo būdu [16]

Po šiluminio apdorojimo ploname vario sluoksnyje, užneštame terminio garinimo būdu (pav. 1.23 A), susidaro labai nedidelis nanosiūlų kiekis. Tačiau, kaip matyti iš 1.23 B pav., didelis kiekis ilgų ir vienodų nanosiūlų susidaro ant plono vario sluoksnio, užnešto galvanizuojant, po terminio atkaitinimo. Galima padaryti išvadą, kad plono vario sluoksnio

paviršiaus morfologija turi didelį poveikį nanosiūlių augimui. Galvanizuotam plonam vario sluoksniui būdingas porėtumas yra palankus nanosiūlių augimui.

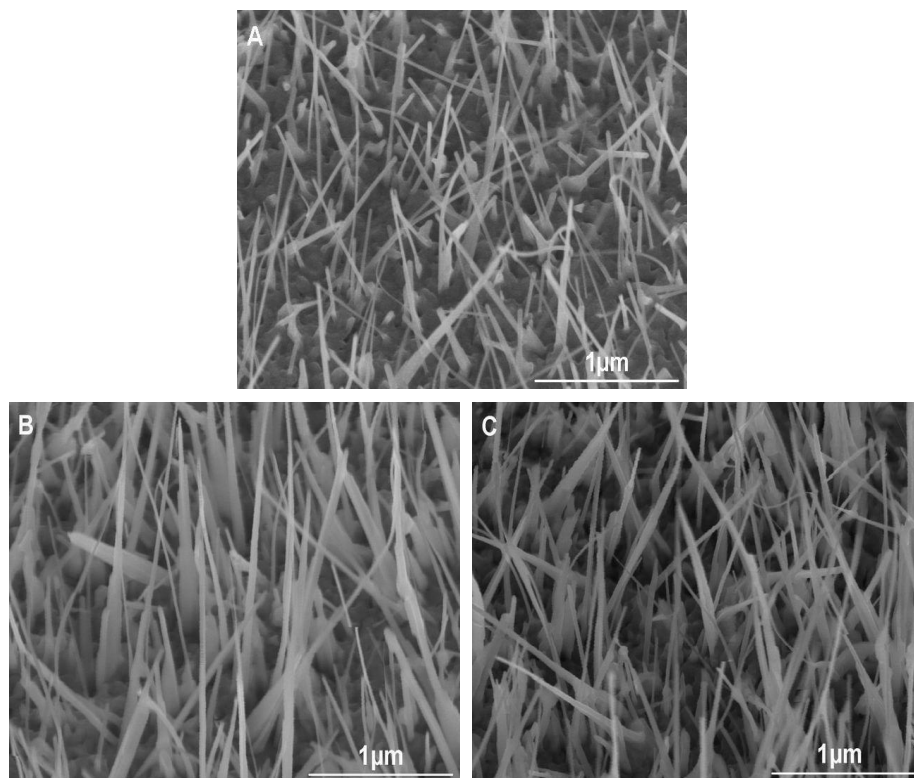
1.24 pav. A – D pavaizduoti 30° pasukto 0,5 μm storio galvanizuoto plono vario sluoksniu, atkaitinto 4 val. statiniame ore esant įvairioms temperatūroms, SEM atvaizdai.



1.24 pav. 0,5 μm storio galvanizuoto plono vario sluoksniu, atkaitinto 4 val. ore SEM atvaizdai:
A – 350°C; B – 450°C; C – 500°C; D – 550°C [16]

Ilgai ir vienodi CuO nanosiūliai, kurių vidutinis skersmuo yra 40 nm, gali būti suformuoti tik nedideliame temperatūrų intervale nuo 400 iki 500 °C (1.24B ir 1.24C pav.). Kai temperatūra yra lygi arba mažesnė už 350 °C, jokie nanosiūliai nesusidaro ir plono sluoksniu paviršius iš esmės pasidengia smulkiomis dalelėmis kaip pavaizduota 1.24A pav. Kai temperatūra yra lygi arba didesnė už 550 °C, kaip matyti iš 1.24D pav., susidaro labai nedidelis nanosiūlių kiekis. Buvo nustatyta, kad nėra ryšio tarp nanosiūlių storio ir atkaitinimo temperatūros, tuo tarpu kiti autoriai [17 – 19] pastebėjo, kad iš vario pagrindų susintetintų nanosiūlių storis stipriai priklauso nuo atkaitinimo temperatūros. Tolimesni bandymai buvo atliekami atkaitinant 450 °C temperatūroje 4 val.

1.25 A – C pav. pavaizduoti 30° pasukto, atitinkamai 0,5 μm, 1 μm ir 1,5 μm storio plonų vario sluoksnių, užneštų galvanizuojant ir atkaitintų ore 4 val. esant 450°C, SEM vaizdai.



1.25 pav. plonų vario sluoksnių, uždėtų galvanizuojant ir atkaitinant statiniame ore 4 val. esant 450°C:
A – 0,5 μm storio; B – 1 μm storio; 1,5 μm storio [16]

Vidutinis nanosiūlų, užaugintų iš 0,5 μm, 1 μm ir 1,5 μm storio plono vario sluoksnio, skersmuo atitinkamai yra 30 nm, 50 nm ir 50 nm. Palyginus su nanosiūlais, užaugintais iš plonų sluoksnių, kurių storiai yra 1 ir 1,5 μm, nanosiūlai yra mažiau tankūs, kai plono sluoksnio storis yra 0,5 μm. Remiantis eksperimentais, ploni sluoksniai, kurių storis yra 1,5 μm įtrūksta lengviau už tuos, kurių storis yra 0,5 ir 1 μm. Storoje plėvelėje susidaro didesni šiluminiai įtempiai, kurie yra pagrindinė plonų sluoksnių įtrūkimo priežastis.

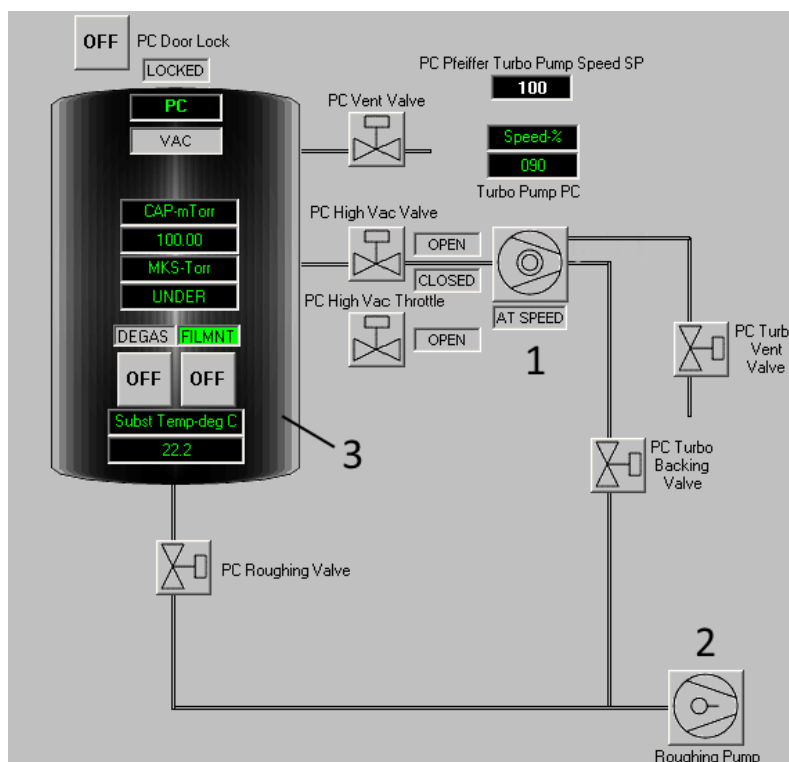
1.6. Literatūros apžvalgos išvados

Išanalizavus literatūroje aprašytus plonų puslaidininkinių vario oksido plėvelių formavimo būdus, galima pastebėti, kad vienas iš perspektyviausių būdų, leidžiančių plačiose ribose keisti formuojamų vario oksido dangų elektrines ir optines savybes yra reaktyviojo magnetroninio nusodinimo, naudojant gryno vario taikinį ir bombarduojančių argono bei deguonies jonų mišinį, metodas. Šio proceso technologinių režimų įtakos plėvelių elektrinėms ir optinėms savybėms tyrimas yra aktualus uždavinys.

2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Magnetroninė dangų užnešimo sistema

Vario oksido plonos dangos buvo nusodinamos Kurt J. Lesker PVD 75 sistemoje naudojant 51 mm skersmens plokščiąjį metalinį gryno vario taikinį. Sistemoje (2.1 pav.) vakuumas buvo sudaromas naudojant turbomolekulinį 1 ir rotacinį 2 siurblius. Šie siurbliai sujungti su pagrindine kamera 3 per vamzdynus kuriuos reguliuoja sklendės. Likutinių dujų slėgis prieš prileidžiant darbinių dujų siekė $3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Bandinių laikiklis buvo sukamas 8 sūkių per minutę dažniu norint suformuoti tolygesnę dangą. Padėklas nusodinimo metu buvo kaitinamas halogeninėmis lempomis ir jo temperatūra buvo aukštesnė už kambario.



2.1 pav. Kurt. J Lesker PVD 75 įrenginio kamera ir siurblių schema

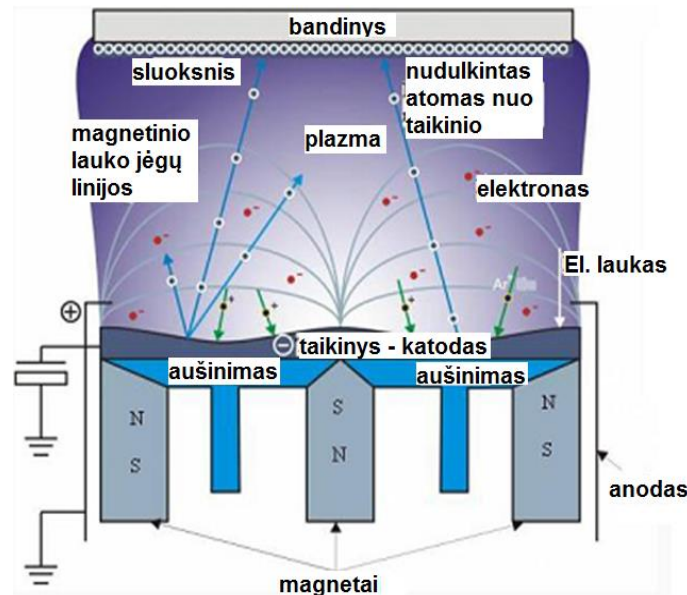
Magnetroninėje sistemoje buvo naudotas nuolatinės srovės (DC) šaltinis. Mūsų atveju buvo pasirinkta Kurt J. Lesker kompanijos DC01 BP šaltinis. Šis šaltinis labiausiai tinka bombarduojant metalines medžiagas. Eksperimentams buvo naudojamas Cu metalinis taikinis. Srovės šaltinio valdymas gana paprastas, atliekamas iš programinio paketo vartotojo sąsajos.

2.2. Magnetroninis dujų išlydis

Ilgą laiką plačiai naudotos nuolatinės ir aukštadažnės diodinės joninio dulkinimo sistemos turi nemažai trūkumų:

- Maži sluoksnių nusodinimo greičiai;
- Didelis darbinis dujų slėgis (~ 1 -10 Pa);

- Padėklas ir augantys sluoksniai apšaudomi greitaisiais elektronais, kurie gali sukelti defektus ir nekontroliuojamai kaitinti padėklą;
 - Reikia naudoti palyginti aukštos įtampos šaltinius (~ 3keV).
- Apie 1972–1974 metus buvo pasiūlyta modifikuoti diodines sistemas, panaudojant magnetroninį efektą (2.2 pav.).



2.2 pav. Magnetroninio išlydžio schema [20]

Magnetroninio efekto esmė – rusenančiojo išlydžio plazmos sudarymas statmenuose elektriniame ir magnetiniame laukuose. Diodinėse sistemose rusenantysis išlydis palaikomas antrinių elektronų, kurie išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Antriniai elektronai, greitinami elektrinio lauko, juda anodo link. Judėdami elektronai dalyvauja jonizuojančiuose susidūrimuose ir taip palaiko dujų išlydį. Jei lygiagrečiai su katodo paviršiumi sudarysime magnetinį lauką, tai antrinių elektronų judėjimo trajektorija keisis. Elektronas, veikiamas Lorencio jėgos, judės pusapskritimi arti katodo. Sudarius elektrinį lauką, statmeną katodo paviršiumi, elektrono orbitos iš apskritiminių pasikeičia į cikloidines.

Iš tikrųjų elektronų trajektorija nėra ideali cikloidė. Išlydį magnetroninėse sistemose palaiko antriniai elektronai, kurie išlekia iš jonais apšaudomo katodo. Iš katodo išmušti elektronai yra greitinami katodo tamsiajame tarpelyje ir įlekia į plazmos užimamą erdvę. Šioje dalyje elektronai, susidurdami su dujų molekulėmis, jas jonizuoja. Veikiami elektrinio lauko plazmos teigiamieji jonai juda katodo link. Nors jie taip pat, kaip ir elektronai, juda magnetiniame lauke, tačiau dėl didelės masės jų judėjimo kreivumo spindulys yra bent dviem eilėmis didesnis nei elektronų. Taigi galima tvirtinti, kad magnetroninėse sistemose esantis magnetinis laukas ir plazma beveik nekeičia jonų judėjimo trajektorijos. Jonai, veikiami elektrinio lauko, kvazistatmenomis trajektorijomis juda taikinio plokštumos atžvilgiu ir ją

apšaudo. Todėl galima teigti, kad, kaip ir diodinėse sistemose, pagrindinį vaidmenį, sudarant ir palaikant plazmą magnetroninėse sistemose, vaidina elektronai.

Dėl elektroninio ir magnetinio laukų nevienalytiškumo iš katodo išlėkusių elektronų trajektorija nėra ideali cikloidė. Vis dėlto dažniausiai analitiškai aprašant elektronų judėjimą daroma prielaida, kad judėjimo trajektorija yra cikloidė.

Išmuštas iš katodo ir katodo tamsiojoje srityje antrinis elektronas joninio apšaudymo pagreitinamas cikloidine trajektorija atitolsta nuo katodo ir pasiekia sritį, kurioje sukelia dujų jonizaciją. Jonizacijos metu atsiradęs teigiamas jonas, veikiamas elektrinio lauko tamsioje katodinėje srityje, yra pagreitinamas, apšaudo katodą ir iš jo išmuša atomus bei antrinius elektronus.

Magnetroninėse išlydžio sistemose dėl pailgėjusio elektronų kelio padidėja jonizacijos efektyvumas. Dėl šios priežasties išlydis susidaro mažesniame dujų slėgyje. Eksperimentiškai nustatyta, kad magnetroninėse sistemose dujų išlydis vyksta, jeigu $p \geq 2 \cdot 10^{-2}$ Pa (plokščiųjų elektrodų magnetronas) ir $p \geq 1 \cdot 10^{-2}$ Pa (cilindro formos elektrodų magnetronas).

Apšaudant katodą (taikinį) jonais, didžioji jonų srauto energijos dalis (apie 25%) virsta šiluma ir kaitina katodą. Todėl magnetroninio išlydžio sluoksnių nusodinimo sistemose taikinio aušinimo efektyvumas turi didelę reikšmę ir realiai riboja nusodinimo greitį. Taigi magnetroninėse sistemose svarbu yra katodo-taikinio šiluminis laidumas, taikinio šiluminis kontaktas su katodu ir katodo aušinimo efektyvumas. Dažniausiai magnetronai yra projektuojami taip, kad taikinytis būtų tiesiogiai aušinamas tekančiu vandeniu. Rečiau taikinytis yra prilituojamas arba pritvirtinamas prie katodo, kuris aušinamas tekančiu vandeniu. Galima tvirtinti, kad magnetroninėms nusodinimo sistemoms būdinga:

- palyginti mažas darbinis dujų slėgis (50-5000 kartų mažesnis negu diodinėse sistemose);
- dideli sluoksnių nusodinimo greičiai (50-5000 kartų didesni negu diodinėse sistemose);
- nedidelis padėklo ir augančio sluoksnio apšaudymas elektronais;
- magnetrono veikimas nepriklauso nuo padėklo padėties katodo atžvilgiu. Jis gali veikti kaip atskira, autonominė, sistema.

Plačiausiai naudojami plokštuminiai magnetronai su disko formos katodu. Jie gaminami su labai skirtingų matmenų katodais, t.y. katodo skersmuo gali būti apytikriai nuo 2 iki 20 cm. Plokštuminiai magnetronai su stačiakampio formos katodu gaminami labai skirtingų dydžių. Jų plotis būna apie 10 cm, o ilgis gali būti labai įvairus. Yra magnetronų, kurių ilgis siekia 2 – 4 metrus. Didžiausias plokštuminių magnetronų trūkumas tas, kad dulka ne viso taikinio, o tikrai tam tikros srities paviršius [21].

2.3. Atkaitinimas difuzinėje krosnyje

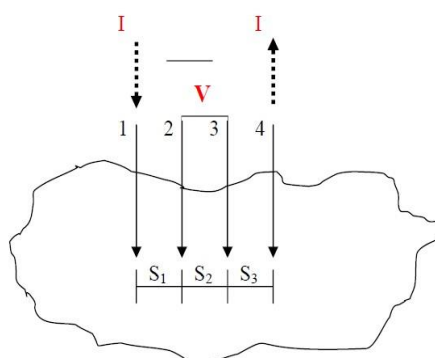
Suformuotos vario oksido plėvelės buvo atkaitinamos difuzinėje krosnyje SNOL 4/1300 LZ (2.3 pav.) ore, temperatūrų intervale nuo 400°C iki 600°C. Vieno atkaitinimo ciklo trukmė 30 min. Po kiekvieno atkaitinimo buvo matuojama plėvelės paviršinė varža keturių zondų metodu ir optinis skaidris spektrometru „USB4000 fiber optic”. Maksimali atkaitinimo temperatūra siekė 600 °C, nes aukštesnėje temperatūroje stiklo plokštelė deformuodavosi.



2.3 pav. Laboratorinė krosnis SNOL

2.4. Paviršinės varžos matavimas keturių zondų metodu

Keturių zondų metodu galima nustatyti tiek tūrinę, tiek paviršinę varžą. 4 zondų matavimo principinė schema pavaizduota 2.4 pav.



2.4 pav. 4 zondų matavimo principinė schema

Naudojami keturi elektrodai, per kurių du elektrodus leidžiama srovė, o su kitais dviem matuojamas susidaręs potencialų skirtumas. Naudojami elektrodai būna ilgi ir ploni, adatos arba peilio tipo. Metodas patogus tuo, kad nereikia sudaryti ominių kontaktų, galima išmatuoti bet kokios formos ir bet kokių matmenų bandinių varžą. Norint panaudoti šį metodą reikia, kad paviršius bandinys turėtų plokščią paviršių, didesnę už zondų galvutės matmenis.

Zondus galima išdėstyti kvadratu arba vienoje tiesėje. Zondus išdėsčius vienoje tiesėje per du kraštinius yra leidžiama srovė, o tarp dviejų vidurinių yra matuojamas susidaręs potencialų

skirtumas. Žinant leidžiamą srovę I ir išmatavus potencialų skirtumą U , galima apskaičiuoti bandinio savitąją bei paviršinę varžas.

Jeigu bandinio ilgis ir skersmuo yra daug didesni už atstumą tarp zondų, galima naudoti šiuos sąryšius [22].

Paviršinė varža yra susijusi su savitąja varža sąryšiu:

$$R_s = \frac{\rho}{d}; \quad (2.1)$$

čia ρ – savitoji varža, d – sluoksnio storis.

Plonam bandiniui srovės tankis:

$$j = \frac{I}{S} = \frac{I}{2\pi r d}. \quad (2.2)$$

Ryšys tarp elektrinio lauko stiprio ir srovės tankio:

$$E = \frac{I\rho}{2\pi r d} = \frac{R_s I}{2\pi r}. \quad (2.3)$$

Elektrodų potencialų skirtumas bandinyje bus:

$$U = -\frac{R_s I}{2\pi \ln r}. \quad (2.4)$$

Tada įtampa tarp dviejų gretimų zondų bus:

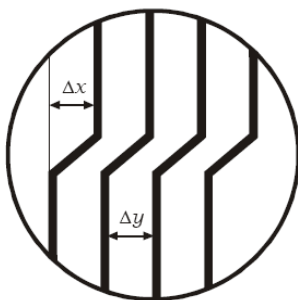
$$U_{23} = \frac{\ln 2}{\pi R_s I}. \quad (2.5)$$

Galima išsireikšti R_s , kuri yra lygi:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U_{23}}{I_{14}} = 4,53 \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (2.6)$$

2.5. Interferencinis dangų storio matavimas

Prieš matuojant plėvelės storį dangos krašte suformuojamas status padėklui laiptelis, ant kurio užgarinama šviesą atspindinti plona aliuminio plėvelė. Interferenciniu mikroskopu matuojamas laiptelio aukštis (dangos storis). Pasirenkamas bangos ilgis, pavyzdžiui, geltonos šviesos $\lambda = 611$ nm. Paklaida neviršija ± 50 nm esant dangos storiui iki kelių mikrometrų. Interferenciniame mikroskopo režime matomos interferencinės linijos, kurios ties laipteliu išsikreipia. 2.5 paveiksle parodytas būdingas interferencinis vaizdas stataus laiptelio srityje.



2.5 pav. Interferencinių linijų vaizdas laiptelio srityje

Mikrometru išmatuojami interferencinės juostos Δy ir laiptelio Δx pločiai. Dangos storis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$d = \frac{\Delta x \lambda}{\Delta y 2}. \quad (2.7)$$

2.6. Šviesos sugerties plėvelėje matavimai

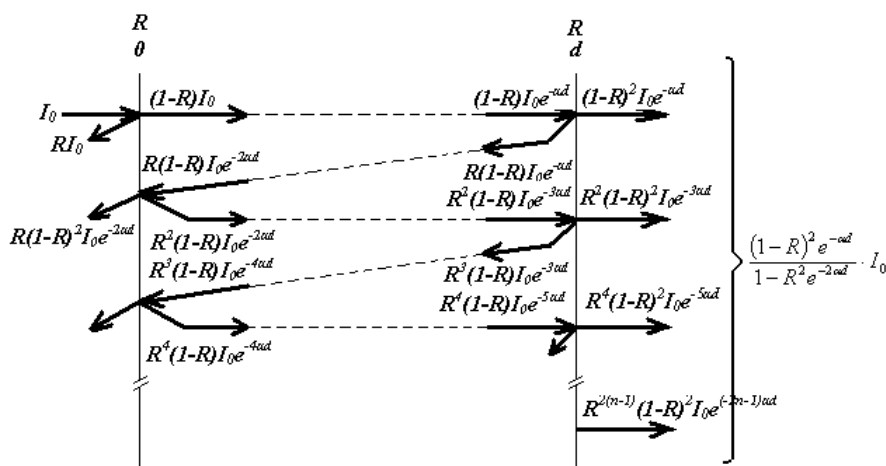
Kai monochromatinis spindulys praeina per medžiagą, tai dėl atspindžio nuo paviršiaus ir sugerties medžiagoje jo intensyvumas sumažėja. Atspindžio koeficientas R – tai energijos dalis, atspindėta nuo kūno. Jeigu kritusios šviesos intensyvumas yra I_0 , o atspindėtos I_R , tai

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.8)$$

Atspindžio spektru vadinama atspindžio koeficiento priklausomybė nuo kritusios šviesos kvanto energijos $R(h\nu)$ arba bangos ilgio $R(\lambda)$. Jei spindulys krinta į d storio sluoksnį (2.6 pav.), tai įvertinus atspindį nuo pirmojo paviršiaus praėjusio spindulio intensyvumą bus galima aprašyti $(1-R)I_0$, taigi dėl to, kad storio dx sluoksnyje sugerama šviesa, spinduliuotės intensyvumas I sumažės dydžiu dI . Sugertos energijos kiekis dI proporcingas krintančiai į sluoksnį energijai I ir sugeriančio sluoksnio storiui dx :

$$-dI = \alpha I dx \quad (2.9)$$

Proporcingumo koeficientas α vadinamas sugerties koeficientu. Tai dydis, atvirkščias medžiagos sluoksnio storiui, kurį praėjusios šviesos intensyvumas sumažėja e kartų. Suintegravę (2.9) lygtį galime apskaičiuoti šviesos, pasiekiančios antrąjį paviršių, intensyvumą. Praėjusios per bandinį šviesos intensyvumas lygus $(1-R)(1-R)I_0 e^{-\alpha d}$. Šviesa, atspindėta į bandinio vidų (2.6 pav.), išeis iš jo žymiai silpnesnė.



2.6 pav. Kritusio į bandinį spindulio intensyvumas praeinant ir atsispindint nuo plėvelės sluoksnių

Šviesos praėjimą per bandinį įvertina skaidrio koeficientas T . Šis koeficientas – tai santykis praėjusios per bandinį, kurio storis d , šviesos intensyvumo su kritusiu į bandinį intensyvumu I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.10)$$

Jei αd labai didelis, tai galime atmesti antrą narį (vardiklyje). Tokiu atveju praėjusios per bandinį, kurio storis d , šviesos intensyvumas įvertinus atspindį lygus:

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.11)$$

Sugerties koeficientas α yra sugeriančios aplinkos charakteristika, priklausanti nuo spinduliuotės bangos ilgio. Sugerties koeficiento priklausomybė nuo kritusios šviesos energijos $\alpha(h\nu)$ arba bangos ilgio $\alpha(\lambda)$ vadinama medžiagos sugerties spektru.

Nagrinėjant šviesos sklidimą puslaidininkiuose, gaunama tokia savosios sugerties koeficiento tiesioginiams galimiems šuoliams išraiška:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}; \quad (2.12)$$

čia A – koeficientas.

Formulė (2.12) teisinga ribotame $(h\nu - E_g)$ kitimo intervale. Kaip matome iš 2.7 paveikslo, α^2 tiesiogiai priklauso nuo $h\nu$ tam tikrame intervale. Pratęsus šią tiesę iki susikirtimo su absčių ašimi, galima nustatyti draustinės juostos plotį tiesioginiams galimiems šuoliams.

Tokią sugerties koeficiento, proporcingo $(h\nu - E_g)^{1/2}$, išraišką gavo modeliuodami šviesos sugertį Bruksas (Brooks H.), Bardinas (Bardeen J.) ir Degsteris (Dexter D.L.) [23]. Sugertį ties fundamentaliosios juostos kraštu tyrinėjęs Keinas (Kane E.O.) pasiūlė modelį, gerai aprašantį $A^{III}B^V$ puslaidininkius [24].

Pagal šį modelį sugerties koeficientas leistiniams tiesioginiams šuoliams išreiškiamas taip:

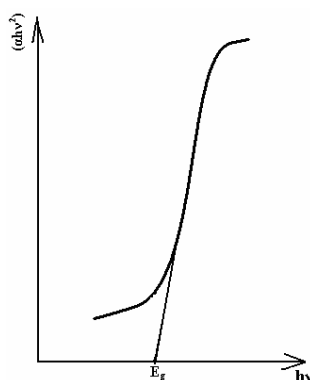
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (2.13)$$

Draustiniams perėjimams laipsnio rodiklis yra didesnis:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{3/2}. \quad (2.14)$$

Keino gautą sugerties koeficiento išraišką šiuo metu naudoja didžioji dalis straipsnių apie CuO autorių.

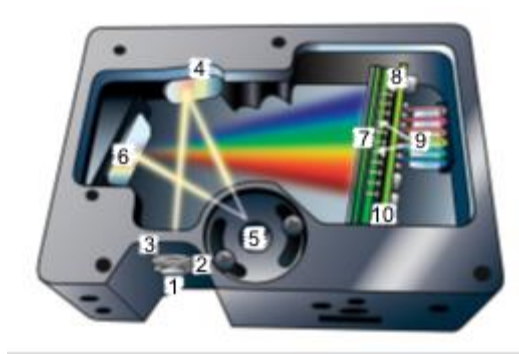
Iš (2.12) ir (2.13) seka, kad vykstant tiesioginiams šuoliams negali būti kvantų su energija, mažesne nei draustinės juostos plotis, dėl to savosios sugerties kraštas iš ilgųjų bangų pusės (arba mažų energijų) turi būti labai staigus. Pavyzdžiui, labai švariam indžio stibido monokristalui, galima stebėti labai staigų sugerties padidėjimą.



2.7 pav. Sugerties koeficiento kvadrato priklausomybė nuo energijos, tiesioginių leistinių šuolių metu.

Taikant Keino modelį, draustinės juostos plotį tiesioginiams perėjimams galima nustatyti iš grafiko $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, ekstrapoliuojant jį iki susikirtimo su abscisių ašimi. Kvanto energijos $h\nu$ vertė susikirtimo su abscisių ašimi taške yra lygi draustinės juostos pločiui E_g .

Suformuotų plėvelių optinių charakteristikų matavimams buvo panaudotas Ocean Optics spektrometras USB4000. Juo ištyrėme nusodintų dangų pralaidumą šviesai. Iš šviesos šaltinio šviesa per šviesolaidį nukreipiama į tiriamąjį bandinį ir praėjusios šviesos intensyvumo priklausomybė nuo bangos ilgio matuojama spektrometre, kurio pagrindą sudaro šviesą į spektrą išskleidžianti difrakcinė gardelė. 2.8 paveiksle pateikta šviesos sklaidimo spektrometre optinė schema.



2.8 pav. Šviesos sklidimo spektrometre optinė schema: 1 – kvarcinis langelis detektoriumi, 2 – SMA 905 jungtis, nukreipianti ateinančią šviesos pluoštą į spektrometrą, 3 – plyšys – tamsus medžiagos gabalėlis, kuriame yra stačiakampio formos anga, sumontuota tiesiai už SMA jungties; angos dydis (nuo 5 mm iki 200 mm) reguliuoja šviesos kiekį, kuris patenka į optinį stendą ir kontroliuoja spektro raišką, 4 – filtras, apribojantis optinės spinduliuotės naudojamą bangos ilgių sritį, 5 – kolimacinis veidrodys, fokusuojantis šviesą į spektrometro gardelę, 6 – gardelė išsklaido šviesą, atsklidusią iš kolimacinio veidrodžio ir nukreipia išsklaidytą šviesą į fokusuojantį veidrodį, 7 – fokusuojantysis veidrodys priima atsispindėjusią nuo gardelės šviesą ir pirmos eilės spektrą fokusuoja į detektoriaus plokštumą, 8 – lęšis, fokusuojantis iš gardelės atsklidusią šviesą į detektoriaus elementus (naudojamas vietoj fokusuojančio veidrodžio), 9 – detektorius, kuris paverčia optinį signalą į elektrinį, 10 – filtras, kuris nepraleidžia aukštesnių eilių šviesos spektrų

Spektroskopą valdanti programa apskaičiuoja skaidrį pagal šią formulę:

$$T_{\lambda} (\%) = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \cdot 100\%; \quad (2.8)$$

čia S_{λ} – bandinį praėjusios šviesos intensyvumas, D_{λ} – tamsinis intensyvumas, R_{λ} – etaloninis intensyvumas.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Plėvelių nusodinimo režimai

Vario oksido plėvelės buvo formuojamos ant stiklinių pagrindų („Superior Marienfeld“). Prieš magnetroninį užnešimą pagrindai buvo valomi izopropilo spiritu.

Plėvelės buvo užnešamos naudojant nuolatinės srovės reaktyviają magnetroninę sistemą, užnešimo režimai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. CuO plėvelės formavimo režimai

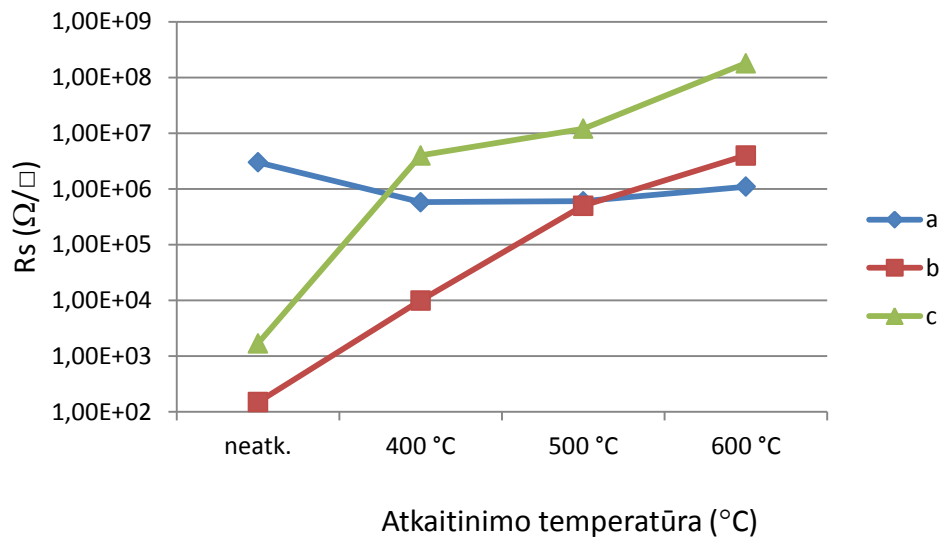
| Bandinio Nr. | P, W | U, V | I, A | T _{pagrindo} , °C | t, min | p, Torr (kameroje) | Ar, % | O ₂ , % |
|--------------|------|------|-------|----------------------------|--------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 100 | 430 | | 110 | 25 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 80 | 20 |
| 2, 3, 4 | 98,4 | 420 | 0,234 | 100 | 10 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 90 | 10 |
| 5, 6, 7 | 100 | 423 | 0,237 | 100 | 10 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 85 | 15 |
| 8, 9 | 100 | 400 | 0,250 | 150 | 30 | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 95 (11,8 cm ³ /min) | 5 (0,6 cm ³ /min) |
| 10, 11 | 100 | 396 | 0,253 | 150 | 22 | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 98 (11,7 cm ³ /min) | 2 (0,23 cm ³ /min) |

Po to nusodintos plėvelės buvo atkaitinamos difuzinėje krosnyje ore. Atkaitinimo temperatūros buvo 400 °C, 500 °C ir 600 °C, atkaitinimo trukmė 30 min. Po nusodinimo ir po kiekvieno atkaitinimo buvo matuojamos plėvelių paviršinės varžos ir optinės charakteristikos - atspindžio koeficientas ir skaidris.

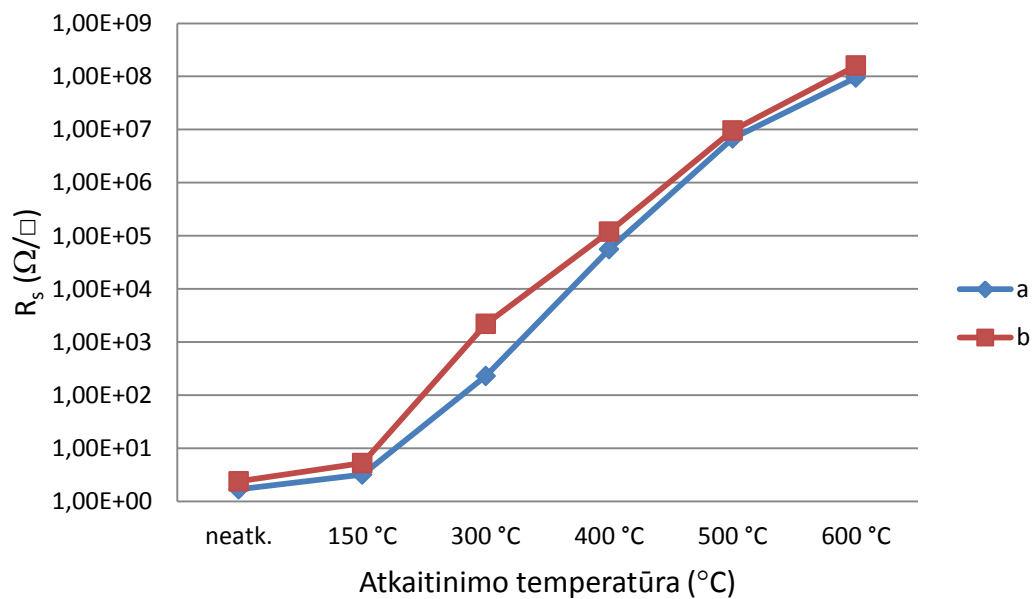
3.2. Vario oksido plėvelių savybių matavimas ir rezultatų aptarimas

Plėvelių paviršinės varžos kitimo rezultatai pateikti 3.1 paveiksle. Pirmojo bandinio plėvelė buvo formuojama esant 80 % Ar ir 20 % O₂ darbinių dujų mišiniui, todėl nusėdo didelės varžos oksido plėvelė. Trečiojo ir šeštojo bandinių plėvelės buvo formuojamos esant mažesniai deguonies koncentracijai, todėl tikėtina, kad susidarė metalinio vario ir vario oksido mišinio plėvelė, pasižyminti daug geresniu elektriniu laidumu. Kylant atkaitinimo temperatūrai, vis daugiau vario oksidavosi ir dėl to plėvelės savitoji varža ženkliai išaugo.

8 – 11 bandinių plėvelės buvo nusodinamos esant dar mažesnei deguonies koncentracijai (5 %), todėl metališkosios plėvelės savybės buvo dar ryškesnės, t.y. savitoji varža buvo apie 1,7 Ω/□ (8, 9 bandiniai: O₂ – 5%) ir 2,4 Ω/□ (10, 11 bandiniai: O₂ – 2%). Šių bandinių paviršinės varžos kitimas didinant atkaitinimo temperatūrą pateiktas 3.2 paveiksle.



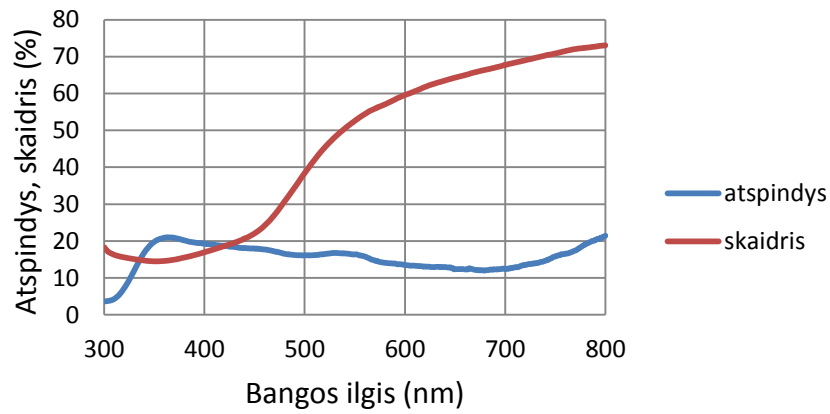
3.1 pav. R_s priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros ($t_{atk} = 30$ min), kai dujų sudėtis: a – 1 bandinys (O_2 koncentracija 20 %); b – 3 bandinys (O_2 koncentracija 10 %); c – 6 bandinys (O_2 koncentracija 15 %)



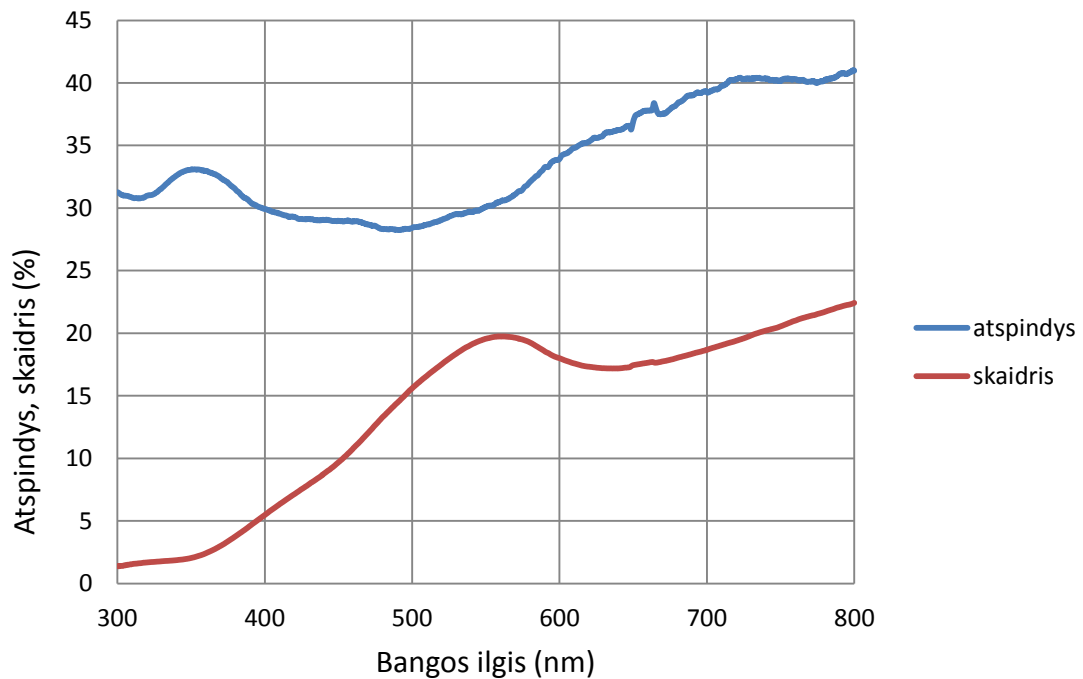
3.2 pav. R_s priklausomybė nuo atkaitinimo ore temperatūros, kai $t_{atk} = 40$ min a – 8, 9 bandiniai (O_2 koncentracija 5 %), b – 10, 11 bandiniai (O_2 koncentracija 2 %)

Iš varžos kitimo matyti, kad iki 300 °C temperatūrose metalinio vario oksidavimas vyksta lėtai, o aukštesnėse temperatūrose matyti paviršinės varžos ženklus padidėjimas, dėl ko galime teigti, kad vis didesnę vario dalis pereina į oksidą.

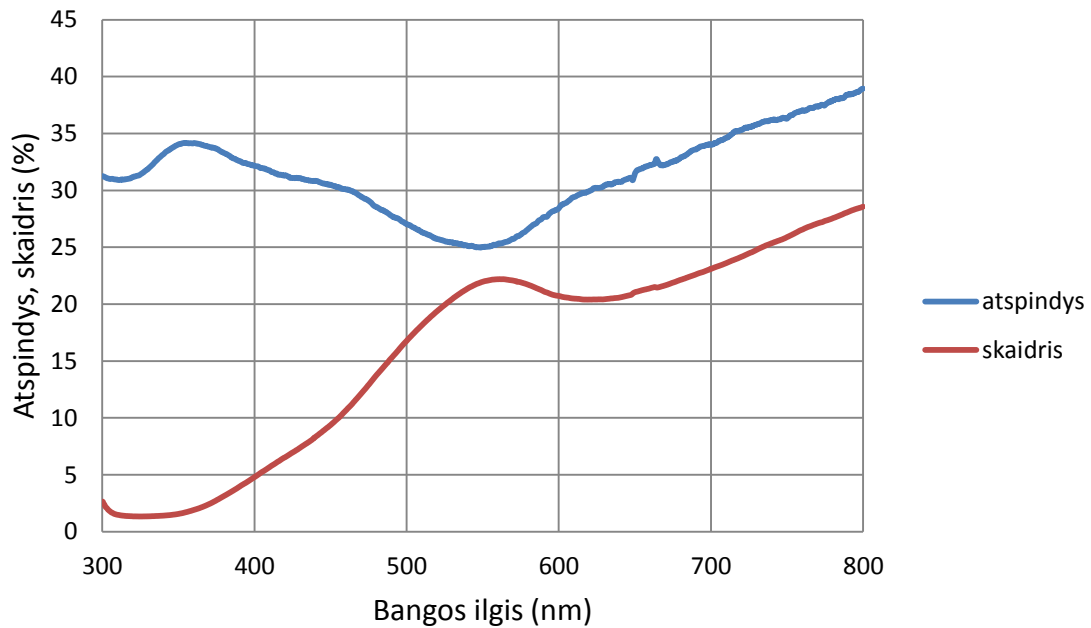
3.3 – 3.5 paveiksluose pateikti neatkaitintos vario oksido plėvelės optinio skaidrio ir atspindžio koeficiento matavimų rezultatai.



3.3 pav. CuO plėvelės atspindžio koeficiento ir skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio prieš atkaitinimą (1 bandinys – O₂ koncentracija – 20 %)



3.4 pav. CuO plėvelės atspindžio koeficiento ir skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio prieš atkaitinimą (2 bandinys – O₂ koncentracija – 10 %)

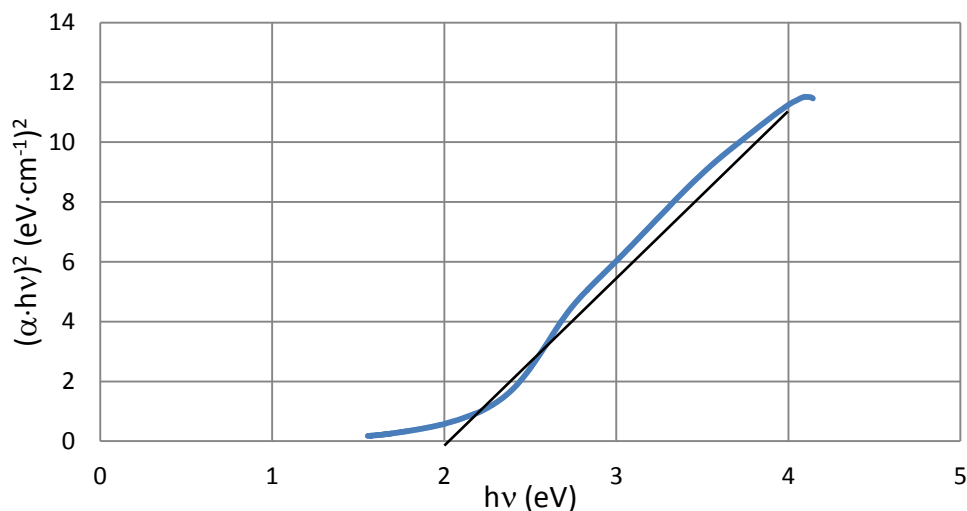


3.5 pav. CuO plėvelės atspindžio koeficiento ir skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio prieš atkaitinimą (6 bandinys – O₂ koncentracija – 15 %)

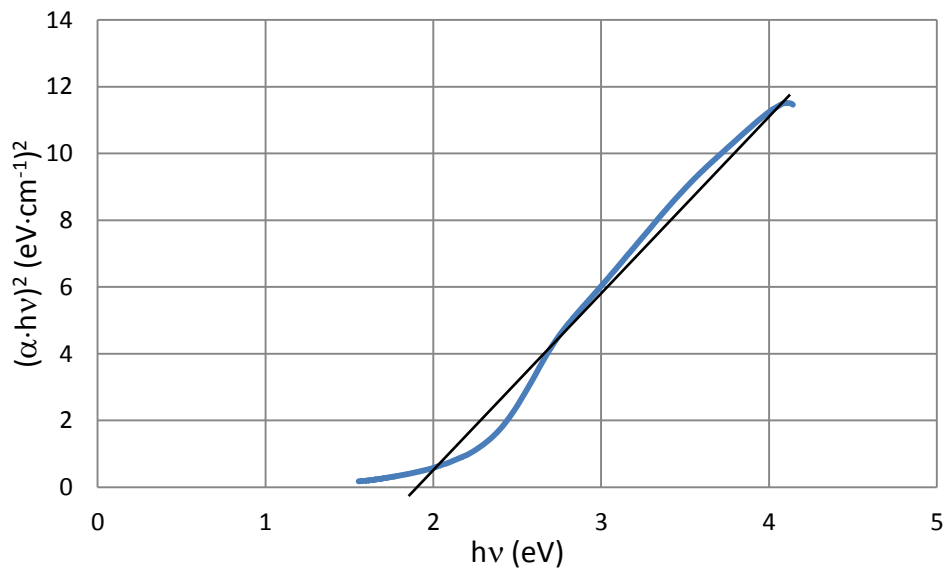
Iš grafikų matyti, kad plėvelių skaidris greitai slopsta, kai šviesos bangos ilgis yra mažesnis nei 500 nm. Ilgesnių bangų ruože plėvelių optinis skaidris taip pat nėra didelis (> 60 %, kai O₂ koncentracija). Plėvelės, nusodintos esant mažesnei O₂ koncentracijai, pasižymi gana dideliu atspindžio koeficientu (> (25 – 30) %). Tai leidžia daryti prielaidą, kad yra didelė metalinio vario koncentracija plėvelėje.

3.4 ir 3.5 paveikslėliuose ties 550 nm bangos ilgiu pralaidumo spektruose matomos nedidelės smailės, kurios, gal būt, yra susijusios su paviršinio plazmoninio rezonanso reiškiniu. O tai reikštų, kad suformuotoje oksido plėvelėje yra vario nanodalelių.

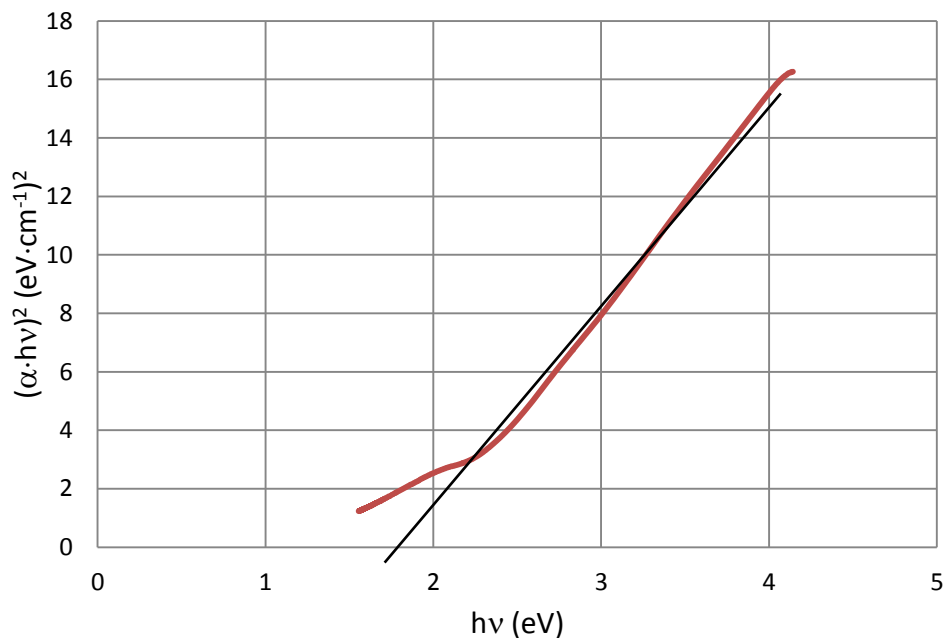
3.6 – 3.8 paveikslėliuose pateiktos $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ priklausomybės, iš kurių galima nustatyti draustinės juostos plotį optiniams šuoliams.



3.6 pav. CuO plėvelės priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ prieš atkaitinimą (1 bandinys – O₂ koncentracija – 20 %)



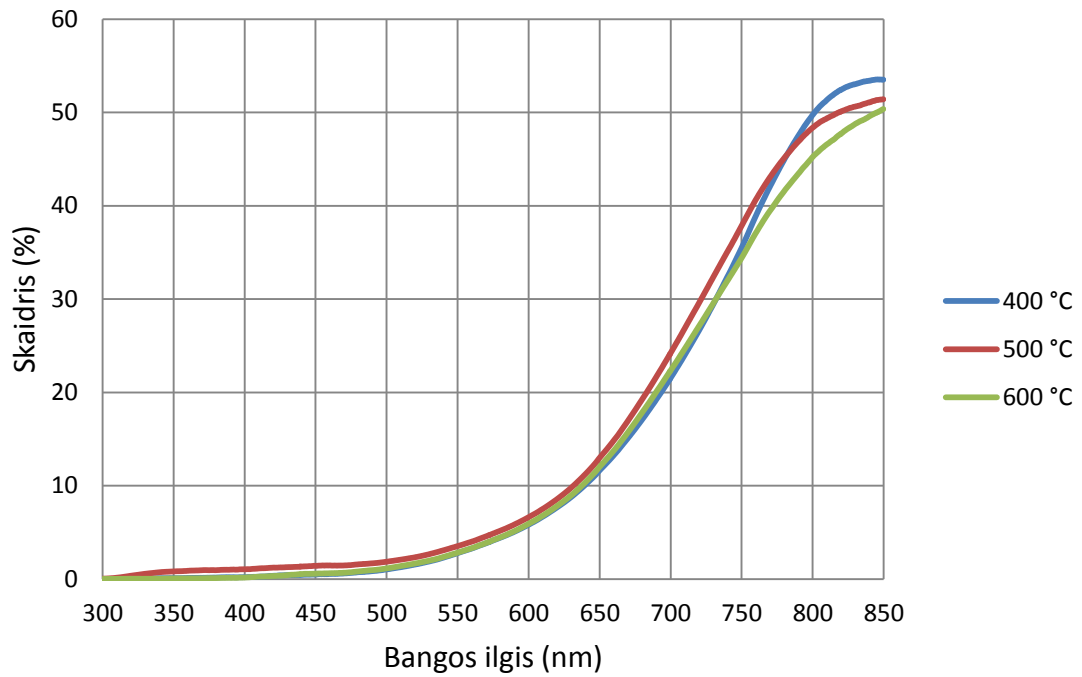
3.7 pav. CuO plėvelės priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ prieš atkaitinimą (2 bandinys – O₂ koncentracija – 10 %)



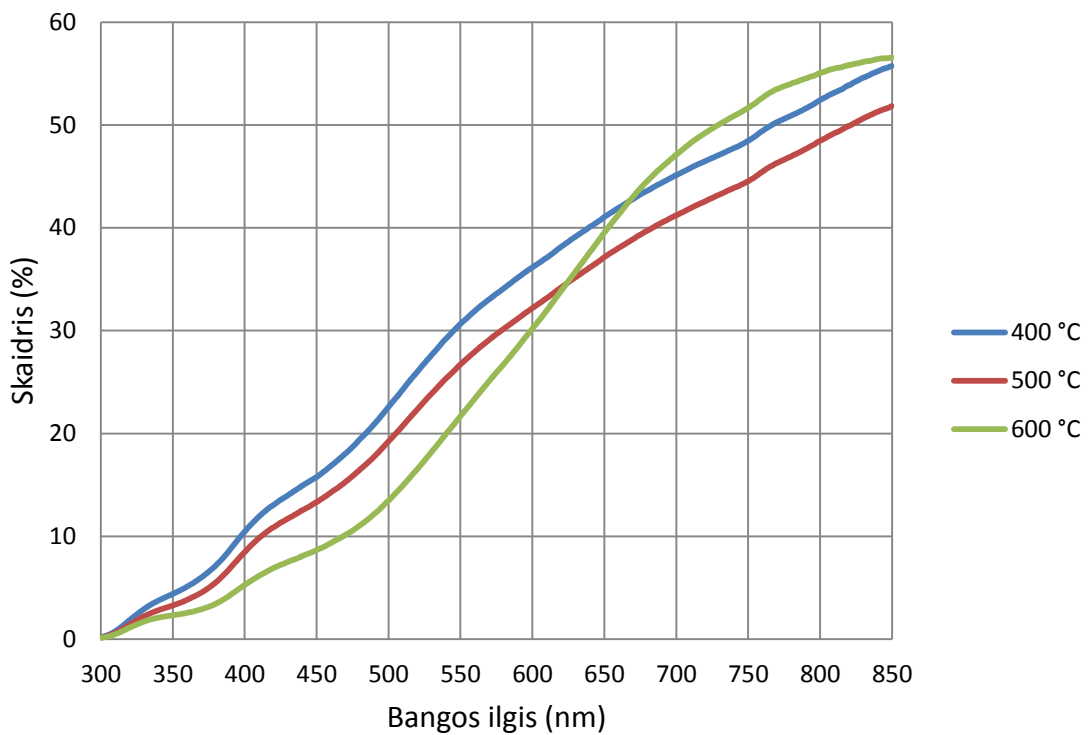
3.8 pav. CuO plėvelės priklausomybė $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ prieš atkaitinimą (6 bandinys – O₂ koncentracija – 15 %)

Iš grafikų matyti, kad CuO draustinės juostos plotis yra (1,8 – 2,0) eV. Gautąją skaitinę vertę lyginant su literatūroje pateikiamomis vertėmis matyti, kad mūsų gautoji vertė yra artimesnė vievalenčio vario oksidui Cu₂O [3, 4].

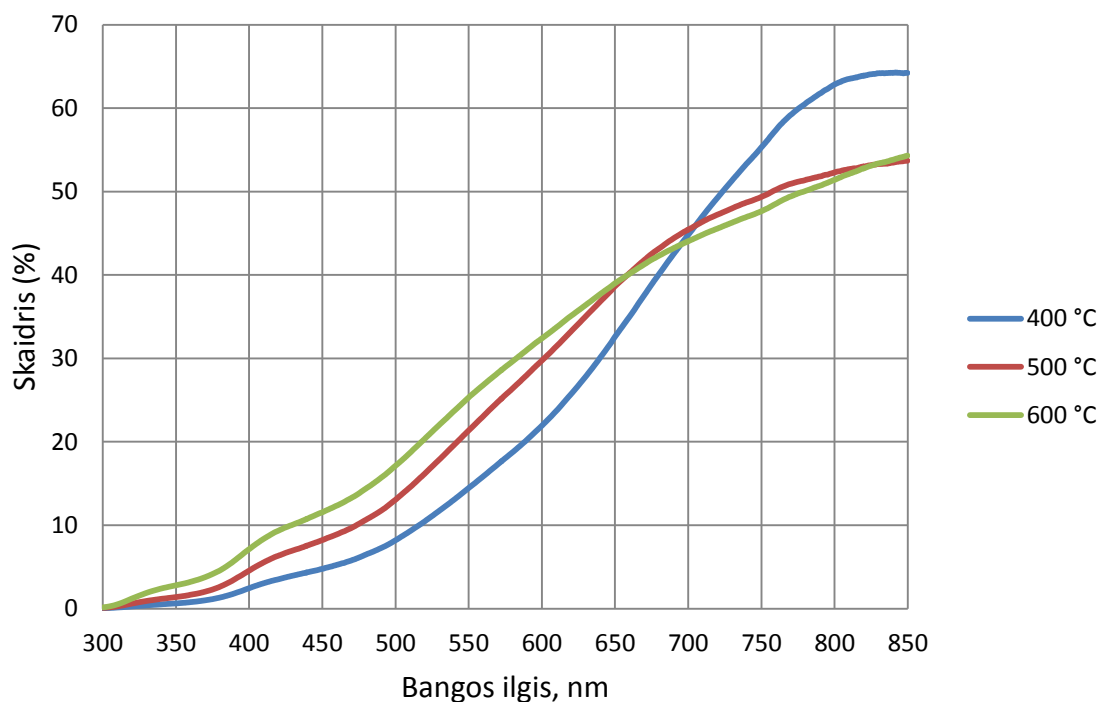
3.9 – 3.11 paveiksluose pateikta kaip keitėsi plėvelių optinis skaidris po terminio atkaitinimo. Iš grafikų matyti, kad skaidrio riba trumpabangėje spektro dalyje yra nuolaidesnė lyginant su neatkaitintomis plėvelėmis ir yra pasislinkusi į ilgesnių bangų pusę (ypač pirmojo bandinio atveju). Optinis skaidris po atkaitinimo padidėjo iki 50 % ir daugiau. Atkaitinimo temperatūra šiame temperatūrų intervale turi mažai įtakos skaidrio vertei.



3.9 pav. CuO plėvelės optinio skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio po atkaitinimo (1 bandinys – O₂ koncentracija – 20 %)

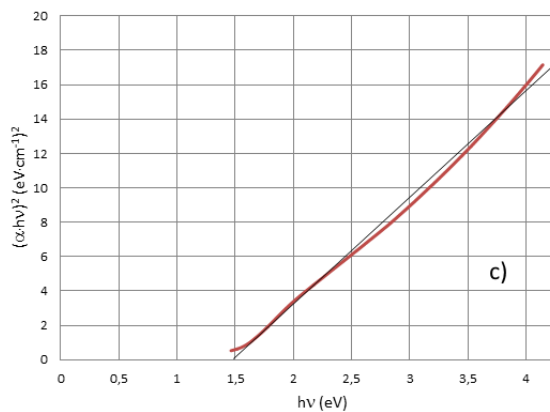
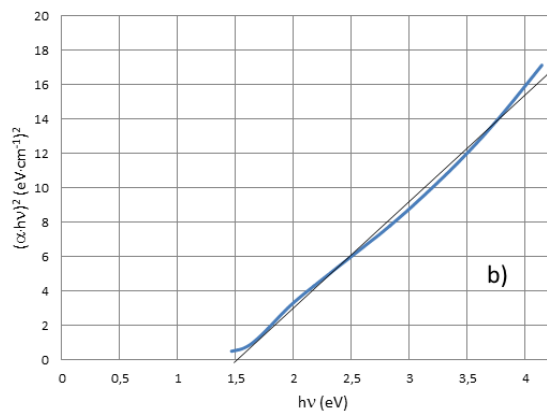
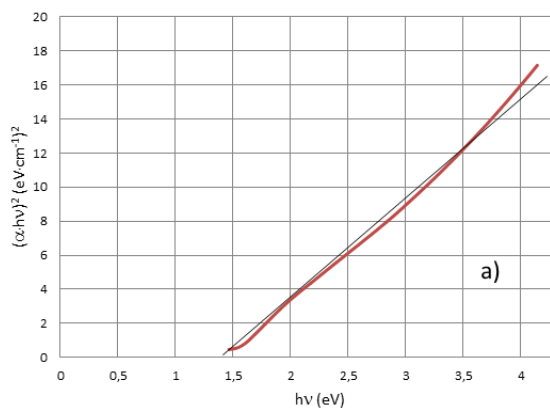


3.10 pav. CuO plėvelės optinio skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio po atkaitinimo (2 bandinys – O₂ koncentracija – 10 %)

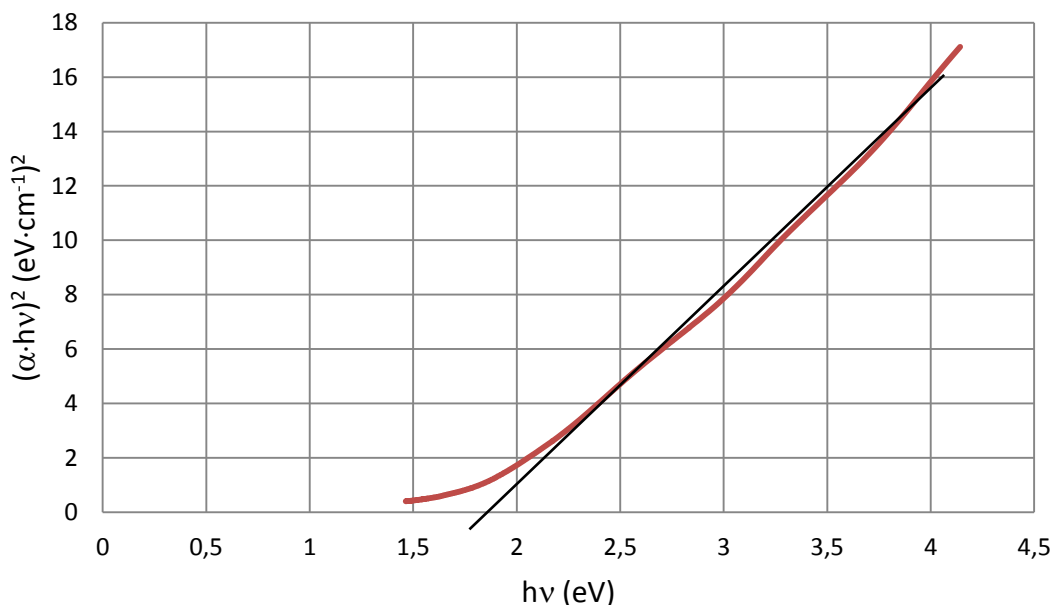


3.11 pav. CuO plėvelės optinio skaidrio priklausomybė nuo bangos ilgio po atkaitinimo (6 bandinys – O₂ koncentracija – 15 %)

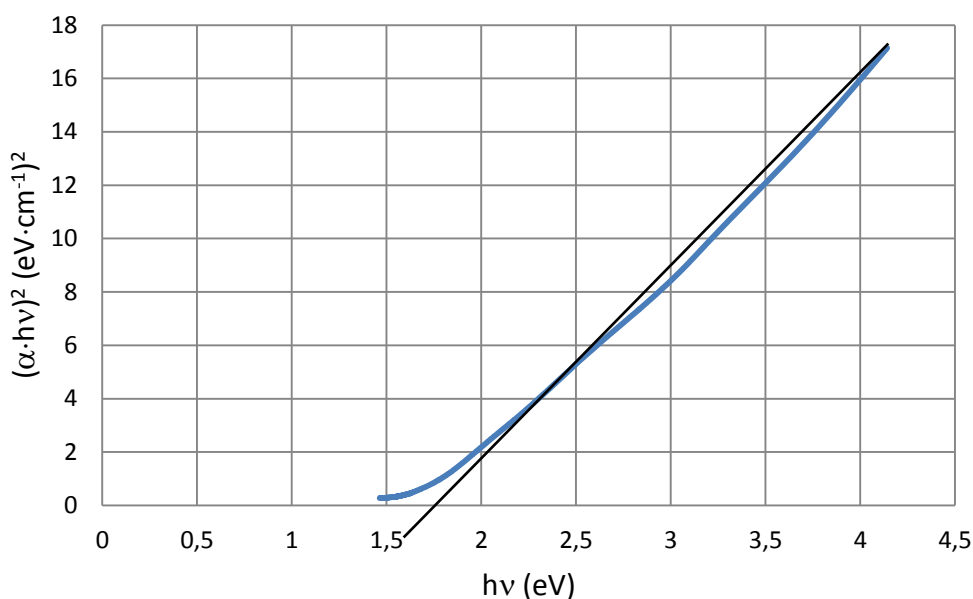
3.12 – 3.14 paveikslėliuose pateiktos $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ priklausomybės, iš kurių galima nustatyti po atkaitinimo puslaidininkio draustinės juostos plotį optiniams šuoliams.



3.12 pav. CuO plėvelių priklausomybės $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ po atkaitinimo (1 bandinys – O₂ koncentracija – 20 %). Atkaitinimo temperatūros: a – 400 °C, b – 500 °C, c – 600 °C



3.13 pav. CuO plėvelių priklausomybės $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ po atkaitinimo (2 bandinys – O₂ koncentracija – 10 %). Atkaitinimo temperatūra 600 °C



3.14 pav. CuO plėvelių priklausomybės $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ po atkaitinimo (6 bandinys – O₂ koncentracija – 15 %). Atkaitinimo temperatūra 400 °C

Iš 3.12 paveikslėlių a, b ir c matyti, kad atkaitinimo temperatūra neturi įtakos draustinės juostos pločiui, todėl 3.13 ir 3.14 paveiksluose priklausomybės pateiktos tik vienai atkaitinimo temperatūrai. Iš grafikų matyti, kad pirmojo bandinio CuO plėvelės draustinės juostos plotis yra apie 1,5 eV, o antrojo ir šeštojo bandinių draustinių juostų pločiai yra apie 1,8 eV. Iš šių rezultatų galime daryti išvadą, kad pirmojo bandinio plėvelė oksidavosi iki divalenčio vario oksido CuO, o antrojo ir šeštojo bandinių oksido plėvelė artimesnė vienvalenčio vario oksidui Cu₂O.

IŠVADOS

1. Reaktyviojoje magnetroninėje sistemoje nusodinama vario oksido plėvelė pasižymi metališkosiomis savybėmis, kai deguonies srautas sudaro mažiau kaip 20 % viso darbinių dujų srauto.

2. Bombarduojant vario taikinį jonų mišiniu, kurį sudaro 80 % argono ir 20 % deguonies, sėda oksido plėvelė, pasižyminti didele varža ($R_s \sim 10^6 \Omega/\square$) ir ~ 2 eV pločio draustine juosta, būdinga vievalenčio vario oksidui Cu_2O . Plėvelė pasižymi dideliu optiniu skaidriu ($> 60 \%$, kai $\lambda > 600$ nm) ir mažu atspindžio koeficientu ($< 20 \%$ visame regimosios šviesos diapazone).

3. Plėvelę atkaitinus, šviesos pralaidumo riba pasislinko į ilgesnių bangų pusę ir šlaitas tapo statesnis. Draustinės juostos plotis sumažėjo iki $\sim 1,5$ eV, t.y., vertės, būdingos divalenčiam vario oksidui.

4. Plėvelės, nusodintos naudojant darbinių dujų mišinį su mažesne deguonies koncentracija ($< 20 \%$), pasižymi mažu optiniu skaidriu ($\sim 20 \%$) ir dideliu atspindžio koeficientu ($\sim 20 \div 40 \%$) bei maža paviršine varža ($R_s \sim 100 \div 1000 \Omega/\square$). Draustinės juostos plotis yra ~ 2 eV.

5. Atkaitinimo metu plėvelių paviršinė varža išaugo 4 – 5 eilėmis, optinis skaidris padidėjo iki $> 50 \%$. Draustinės juostos plotis sumažėjo iki 1,8 eV. Gautoji vertė yra tarp vienvalenčio vario oksido (nuo 2,10 iki 2,60 eV (Cu_2O)) ir divalenčio vario oksido (nuo 1,21 iki 1,51 eV (CuO)).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Copper (II) oxide [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 m. kovo 29 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.americanelements.com/copper-ii-oxide-1317-38-0>.
2. DUDONIS J., Reaktyvinis magnetroninis jonais aktyvuotas vario oksido dangų nusodinimas. Lietuvos mokslas ir pramonė. Fizikos sekcijos pranešimų medžiaga, Kaunas: Technologija, 1994. p. 109 – 113, ISBN 9986 – 13 –104 – 9.
3. Copper(I) oxide [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 m. balandžio 3 d.]. Prieiga per internetą: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide).
4. Copper (II) oxide [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 m. balandžio 21 d.]. Prieiga per internetą: [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide).
5. КОМЛЕВ А.Е., ШУТОВА Е.С. Осаждение пленок оксидов меди методом реактивного магнетронного распыления. Intermatic – 2 0 1 5, часть 3.
6. GAO F., LIU X – J., ZHANG J – S., SONG M – Z., LI N. Photovoltaic properties of the p CuO/n-Si heterojunction prepared through reactive magnetron sputtering. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 111, 084507 (2012).
7. YATENDRA S., AGRAWALA A., SHRIVASTAVA R., SATSANGIB V.R., DASSA S. A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) p. 131–134.
8. PANKOVE JI. Optical processes in semiconductors. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971.
9. MARABELLI F, PARRAVICINI GB, DRIOLI FS. Phys Rev B1995;52:1433.
10. SEKHAR C. R. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) p. 307 – 312.
11. ORAL A.Y., MENSUR E., ASLAN M.H., BASARAN E. The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. Materials Chemistry and Physics 83 (2004) p. 140–144.
12. MORALES J., SANCHEZ L., MARTIN F., RAMOS-BARRADO J.R., SANCHEZ M. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. Electrochimica Acta 49 (2004) p. 4589–4597.
13. TAMAKI J., SHIMANOE K., YAMADA Y., YAMAMOTO Y., MIURA N., YAMAZOE N. Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO–SnO₂ thin film prepared by low-pressure evaporation method. Sensors and Actuators B 49 (1998) p. 121–125.
14. SAMARASEKARA P., KUMARA N., YAPA N. Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices. J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) p. 2417–2420.
15. Copper Oxide (CuO) Nanoparticles - Properties, Applications [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 m. gegužės 2 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3395#2>.
16. ZHANG K., ROSSI C., TENAILLEAU Ch., ALPHONSE P., CHANE-CHING JY. Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate. Nanotechnology 18 (2007) 275607 p. 8.
17. Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F., Yan H 2003 One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications Adv. Mater. 15 p. 353–89.

18. Jiang X, Herricks T and Xia Y 2002 CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air Nano Lett. 2 p. 1333–8.
19. Zhu Y W, Yu T, Cheong F C, Xu X J, Lim C T, Tan V B C, Thong J T L and Sow C H 2005 Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films Nanotechnology 16 p. 88–92.
20. Principle of magnetron sputtering. [žiūrėta 2017-05-09]. Prieiga per internetą:
<<http://www.umms.sav.sk/6480-en/techniky-povlakovania/>>
21. DUDONIS, J. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Mokomoji knyga. Šiaulių universiteto leidykla, 2007.
22. DUDONIS, J. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Laboratoriniai darbai,- Šiaulių universiteto leidykla, 2007.
23. ŠALIMOVA K.V. Fizika poluprovodnikov. M.: Energija, 1976. – 415 s. (rusų k.)
24. MOSS T. Optičeskie svoistva poluprovodnikov. M.: Inostrannaja literatura, 1961. – 301 s. (rusų k.)