

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВОЗДУХЕ И В ВАКУУМЕ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ И ОБЪЕМНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ Cu_2O

Э.Н. ЗАМАНОВА, Л.А. АЛИЕВА
Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Высокотемпературным окислением получены однофазные образцы закиси меди с удельным сопротивлением $\rho = 1 \div 2 \cdot 10^4$ Ом·см. Исследовано влияние отжига на воздухе при 500°C и в вакууме при 1020°C на поверхностное и объемное удельное сопротивление Cu_2O . Установлено, что электрические параметры однофазных образцов Cu_2O в результате отжига на воздухе и в вакууме слабо изменяются, наблюдается стабильность состава и электрических параметров.

Введение.

В связи с поиском дешевых фотопреобразователей и высокотемпературных сверхпроводников в последние годы интерес к закиси меди непрерывно возрастает [1-3]. Однако, вопросы деградации параметров Cu_2O в зависимости от условий получения и обработки, их влияния на характеристики приборов, созданных на основе Cu_2O остаются в центре внимания. В настоящей статье исследуется влияние отжига на воздухе и в вакууме на удельное сопротивление Cu_2O .

Эксперимент и обсуждение.

Согласно литературным данным закись меди является типичным дырочным полупроводником нестехиометрического состава с избытком кислорода, что приводит к образованию катионных вакансий и электронных дырок [4]. Дефектные полупроводники исследовались нами и ранее [5-7]. Однофазные образцы Cu_2O были получены нами по технологии, описанной в работе [8] введением нескольких изменений в продолжительность окисления. Так как при получении Cu_2O размеры зерен зависят от размеров кристаллов исходной меди [9], пластинки меди (марки М1) размерами 1 см x 1 см x 0,8 мм шлифовались, полировались, травились в разбавленной азотной кислоте, промывались в дистиллированной воде, просушивались, а затем отжигались в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температуре $1025\text{-}1035^\circ\text{C}$ 3 часа с последующим медленным охлаждением в течении 16 часов. Полученные образцы во избежание реакции Cu_2O с конструкционными материалами печи помещались в кварцевую трубку и окислялись на воздухе при 1040°C в течение 4 час. 30 минут. Слой CuO , образующийся на поверхности Cu_2O , имеющий черный цвет, удалялся механически шлифовкой и полировкой.

Объемное и поверхностное удельное сопротивление Cu_2O было измерено двухзондовым методом. Во всех случаях измерения на образцы наносился омический контакт с помощью Ag -пасты. Исходные образцы имели следующие значения удельного сопротивления: $\rho_{\text{пов.}} = 1 \div 2 \cdot 10^4$ Ом·см, $\rho_{\text{об.}} = 1,5 \div 4 \cdot 10^4$ Ом·см. Заниженные значения $\rho_{\text{пов.}}$ (в $1 \div 2$ раза) могут быть связаны с хемосорбцией кислорода на поверхности, которая зависит от температурных режимов обработки. Для исследования влияния температурных обработок на воздухе и в вакууме на удельное сопротивление Cu_2O , нами применя-

лись разные режимы. Как известно, отжиг на воздухе при 500°C увеличивает концентрацию кислорода в Cu_2O , что приводит к росту концентрации основных носителей [10]. Нами использованы исходные образцы, имевшие $\rho_{\text{пов.}} = 2 \cdot 10^4$ Ом·см и $\rho_{\text{об.}} = 4 \cdot 10^4$ Ом·см, которые подвергли отжигу на воздухе при 500°C в течении 4-5 часов. Затем образцы сразу закалялись путем погружения в дистиллированную воду. Такой режим обработки приводит к уменьшению и поверхностного и объемного удельного сопротивления: $\rho_{\text{пов.}} = 10 \cdot 10^4$ Ом·см, $\rho_{\text{об.}} = 3,5 \cdot 10^4$ Ом·см, что по-видимому связано с увеличением числа внедренных атомов кислорода в решетке Cu_2O .

По мнению авторов [11] избыток кислорода в кристаллической решетке Cu_2O , вероятнее всего, связан с атомами кислорода, внедренными в кристаллическую решетку, но не с вакансиями регулярных ионов меди в этой решетке. Во время высокотемпературной обработки кристаллов Cu_2O происходит захват электронов нерегулярными атомами кислорода от регулярных ионов меди за счет тепловой энергии:



где O - нерегулярный атом кислорода; Cu^+ - регулярный ион меди; O^- - нерегулярный ион кислорода (атом кислорода, захвативший электрон от иона Cu^+); Cu^{++} - регулярный ион меди, носитель электронной дырки; ΔE - энергия активации процесса.

По экспериментальным данным авторов [11] энергия внедрения кислорода в решетку Cu_2O равна 0,5 эВ, а электропроводность изменяется в зависимости от давления кислорода в окружающей среде по закону:

$$\sigma = \text{const} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/7} \quad (2)$$

Для удаления кислорода с приповерхностных слоев исходные образцы помещались в кварцевую ампулу и в вакууме 10^{-4} мм рт.ст. в закрытом объеме отжигались при 1020°C в течении 3,5 часа с последующим медленным охлаждением в течении 18 часов. После такого отжига удельное сопротивление увеличилось: $\rho_{\text{пов.}} = 2,6 \cdot 10^4$ Ом·см, $\rho_{\text{об.}} = 6,5 \cdot 10^4$ Ом·см, что мы связываем с дефицитом кислорода. Эти значения удельного сопротивления не согласуются с результатами авторов [12], согласно которым после такого отжига удельное сопротивление Cu_2O должно было увеличиться до

$\sim 10^{10} \div 10^{11}$ Ом·см. В свежих образцах полученных авторами [12] после пребывания на воздухе в течение 30 минут удельное сопротивление падало на порядок, а в течении часа - на 2 порядка. По-видимому, это объясняется тем, что у них образцы во время отжига находились под постоянной откачкой, избыточный кислород удалялся, что приводило к увеличению удельного сопротивления на 6-7 порядков, а при выносе на воздух их удельное сопротивление было нестабильным и изменялось со временем. В нашем случае образцы находились в закрытом объеме и во время отжига освободившийся кислород создавал определенное равновесное давление, при котором удельное сопротивление Cu_2O увеличивалось в 2,6-3,2 раза, однако, порядок (10^4) оставался, как и

в исходных образцах и не менялся со временем на воздухе.

Выводы.

1. Введение кислорода (отжиг на воздухе до 500°C) и выведение кислорода (отжиг в вакууме до 1020°C) изменяет только коэффициент в значениях удельного поверхностного и объемного сопротивления Cu_2O , а порядок (10^4) остается неизменным, как у исходных образцов.

2. Подобран оптимальный высокотемпературный режим получения однофазных образцов Cu_2O со стабильными электрическими параметрами.

- [1] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Винглин, С.В. Наумов, В.Р. Галахов и др. ФТТ, 1998, т.40, №2, с.295-298.
 [2] В.К. Мухоморов. Оптика и спектроскопия, 1998, т.84, №3, с.481-485.
 [3] Л.И. Ленюк, Г.Ю. Бобонас, Д.Ю. Пуцаровский, В.В. Мальцев, Кристаллография, 1998, т.43, №2, с.291-312.
 [4] Б.А. Тазенков, Э.А. Абляисова. Неорганические материалы, 1969, т.5, №5, с.858-863.
 [5] Э.Н. Заманова, М.А. Джафаров. ФТП, 1995, т.29, №8, с.1411-1415.
 [6] Э.Н. Заманова, К.П. Мамедов. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1979, т.15, №7, с. 1165-1167.

- [7] Э.Н. Заманова, М.А. Джафаров. Приборы и техника эксперимента, 1995, т.38, №1, с.129-181.
 [8] Э.Н. Заманова, А.Г. Абдулдеев, Л.А. Алиева. Деп. ВИНТИ, 197, с.1-8.
 [9] Ю.И. Гриценко. Изв. АН СССР, 1957, т.21. №1, с.154-157.
 [10] Y.Paradimitriou, N.A.Economou. J.Cryst.Growth., 1983, п.64, №3, с.604-608.
 [11] Б.А. Тазенков. Ученые записки ЛГПИ им А.И. Герцена, 1961, т.207, с.119-128.
 [12] Б.А. Тазенков, Ф.А. Груздев. в сб. XXVI Герценовские чтения, Физика и полупроводн. Электроника, Научн. Докл., ч.2, 1973, Ленинград, с.199-205.

E.N. Zamanova, L.Ə. Əliyeva

Cu_2O -NUN SƏTHİ VƏ HƏCMİ MÜQAVİMƏTİNƏ HAVADA VƏ VAKUUMDA TABLAMANNIN TƏ'SİRİ

Yüksək temperaturlu oksidləşmə yolu ilə xüsusi müqaviməti $\rho=1 \div 2 \cdot 10^4$ Om·sm olan birfazlı Cu_2O nümunələri alınmışdır. Havada 500°C -də və vakuumda 1020°C -də tablamanın Cu_2O -nun səthi və həcmi xüsusi müqavimətinə tə'siri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, birfazlı Cu_2O nümunələrinin elektrik parametrləri havada və vakuumda tablama nəticəsində zəif dəyişir, tərkibin və elektrik parametrlərinin stabilliyi müşahidə olunmuşdur.

E.N. Zamanova, L.A. Alieva

INFLUENCE OF THE ANNEAL IN AIR AND VACUUM ON THE SURFACE AND VOLUME Cu_2O RESISTANCE

The one phase Cu_2O samples by high temperature oxidation with electric resistivity $\rho=1 \div 2 \cdot 10^4$ Ohm·sm are prepared. The influence of the anneal on the surface and volume electric resistivity of Cu_2O at 500°C in air and at 1020°C in vacuum is investigated. It is established, that electric parametres of the one phase Cu_2O samples, annealed in air and vacuum, have very small changes.