



Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości mieszanych tlenków miedzi i tytanu

EWA MAŃKOWSKA, MICHAŁ MAZUR

Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław
ewa.mankowska@pwr.edu.pl, michal.mazur@pwr.edu.pl

Streszczenie. Praca poświęcona jest badaniom wpływu wygrzewania poprocesowego na morfologię mieszanych tlenków miedzi i tytanu, a także na ich właściwości elektryczne i czujnikowe. Cienkie warstwy (Cu,Ti)Ox naniesiono za pomocą rozpylania magnetonowego na podłoża z krzemionki amorficznej oraz na podłoża ceramiczne ze zintegrowanymi elektrodami. Dodatkowo zastosowano termiczną obróbkę poprocesową w temperaturach 200°C oraz 250°C. Zmianę struktury w procesie utleniania termicznego badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast dzięki profilometrii optycznej określono morfologię powierzchni cienkich warstw. W celu określenia właściwości elektrycznych zmierzono charakterystyki prądowo-napięciowe oraz termoelektryczne, na podstawie których wyznaczono rezystancję oraz typ przewodnictwa. Cienkie warstwy (Cu,Ti)Ox poddane obróbce poprocesowej charakteryzowały się dziurowym typem przewodnictwa, a co więcej silnie reagowały na obecność wodoru w atmosferze pomiarowej.

Słowa kluczowe: elektronika, czujniki wodoru, mieszaniny tlenków miedzi i tytanu, cienkie warstwy, rozpylanie magnetonowe

DOI: 10.5604/01.3001.0016.2781

1. Wprowadzenie

W porównaniu z klasycznymi półprzewodnikami takimi jak krzem tlenki metali można otrzymywać w stosunkowo prosty i tani sposób, np. przez utlenianie termiczne. Z tego względu są popularnymi materiałami wykorzystywanymi w elektronice, np. w czujnikach gazów. Łączenie pojedynczych tlenków w materiały kompozytowe jest znaną metodą stosowaną w celu polepszenia stabilności termicznej oraz właściwości optycznych, elektrycznych, mechanicznych czy czujnikowych [1].

Materiałami, którym poświęca się coraz więcej uwagi, są heterostrukтуры na bazie tlenków miedzi i tytanu, ponieważ łączą silny dziurowy typ przewodnictwa charakterystyczny dla tlenków miedzi oraz doskonałe właściwości termodynamiczne i fotokatalityczne dwutlenku tytanu [2]. Termiczna obróbka poprocesowa w temperaturach do 250°C może spowodować utlenienie metalicznej miedzi do kuprytu (Cu_2O), a w temperaturze powyżej 300°C do tenorytu (CuO) [3]. Dwutlenek tytanu jest stabilny termicznie w zakresie niskich temperatur, a przemiana anatazu w rutyl zachodzi w temperaturach powyżej 600°C [4]. Heterostrukтуры na bazie tlenków miedzi i tytanu poddane termicznemu utlenianiu mogą mieć właściwości korzystne, aby zastosować je jako fotokatalizatory do rozkładu zanieczyszczeń lub produkcji wodoru [5], jako czujniki gazów [6] czy memrystory [7]. Dodatkowo materiały te mogą przyjmować różną formę, np. dwuwarstw, struktur typu rdzeń-płaszcz czy nanodrutów z osadzonymi nanocząstkami [8]. Jednak mieszaniny tlenków otrzymane metodą rozpylania magnetronowego są równie interesujące ze względu na łatwość ich wytworzenia bez konieczności stosowania licznych odczynników chemicznych oraz możliwość kontroli dyspersji pierwiastków, jakiej nie dają metody mokre, np. zol-żel [9].

2. Część eksperymentalna

Cienką warstwę (Cu,Ti)Ox naniesiono za pomocą rozpylania magnetronowego na podłoża z krzemionki amorficznej oraz podłoża ceramiczne przeznaczone do badań elektrycznych (firmy BVT Technologies, Czechy). W trakcie procesu, w atmosferze będącej mieszaniną tlenu (15%) oraz argonu, równocześnie rozpylano miedź z jednego targetu oraz tytan z dwóch targetów, a ciśnienie w komorze roboczej wynosiło 10^{-2} mbarów. Proces nanoszenia trwał 15 min, w rezultacie otrzymano cienką warstwę o grubości 670 nm. Za pomocą pomiaru mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) określono ilość miedzi oraz tytanu w warstwie. W celu zbadania wpływu termicznej obróbki poprocesowej na właściwości elektryczne oraz czujnikowe otrzymaną warstwę wygrzewano przez 4 godz. w powietrzu w temperaturze 200°C i 250°C w piecu rurowym firmy Nabertherm. Po wygrzaniu próbek w zadanej temperaturze piec chłodził się do czasu osiągnięcia temperatury otoczenia bez zastosowania dodatkowego środka chłodzącego, np. azotu.

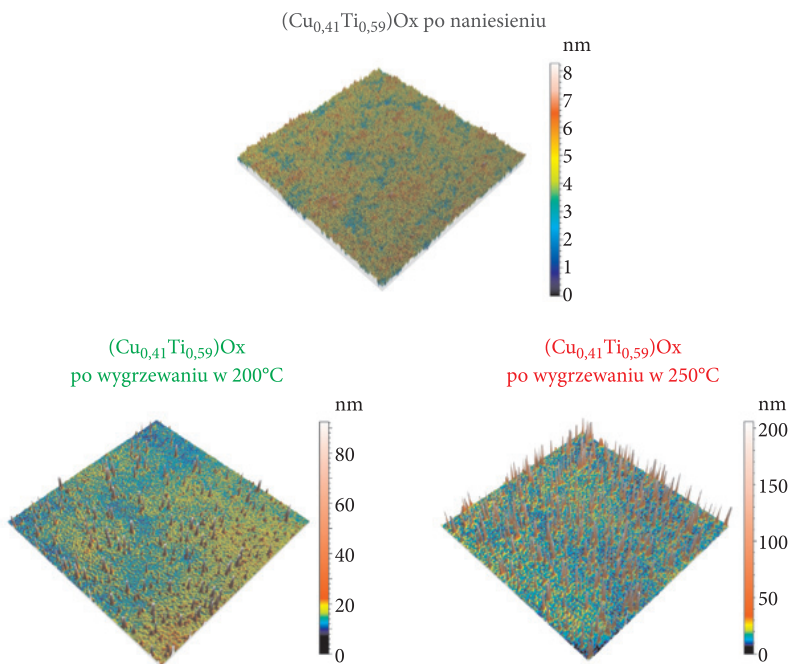
Pomiar chropowatości warstw wykonano za pomocą profilometru optycznego Taylor Hobson CCI Lite, natomiast rezystancję wyznaczono na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U) zmierzonych na stanowisku składającym się z charakterografu Keithley 4200 SCS oraz stacji pomiarowej typu M100 firmy Cascade Microtech. Aby ograniczyć wpływ zewnętrznych czynników takich jak temperatura, pole elektryczne czy oświetlenie zewnętrzne, stanowisko zamknięte

było w zaciemnionej klatce Faradaya. Typ przewodnictwa cienkich warstw określono na podstawie pomiaru charakterystyk termoelektrycznych, z których wyznaczono współczynnik Seebecka. Zmianę napięcia termoelektrycznego mierzono za pomocą multimetru Fluke 8846A, natomiast temperaturę kontrolowano za pomocą Instec mK1000 oraz pompy Instec LN2-P. Pomiary czujnikowe prowadzone były w zamkniętej komorze, do której w trakcie cyklu zatrucia stale dostarczany był wodór o stężeniu 3,5% (rozcieńczony w argonie), natomiast w trakcie cyklu odtrucia dostarczane było suche powietrze. W czasie pomiarów cienka warstwa podgrzewana była do temperatury 200°C, a jej rezystancję mierzono za pomocą rejestratora danych Agilent 34970A.

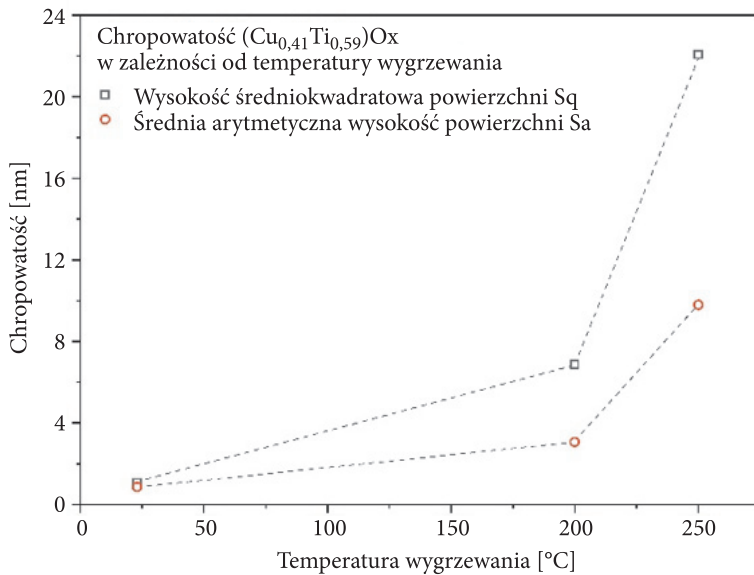
3. Wyniki

Metodą EDS określono skład chemiczny wytworzonej cienkiej warstwy oraz zawartość procentową miedzi i tytanu. W widmie znaleziono piki odpowiadające krzemowi, na który naniesiona została warstwa, a także piki charakterystyczne dla miedzi, tytanu i tlenu, na podstawie których obliczono, że w warstwie było 41% at. miedzi oraz 59% at. tytanu. Natomiast obecność piku charakterystycznego dla tlenu potwierdza tlenkowy charakter naniesionych warstw. Określenie morfologii jest niezwykle istotne, gdy badane są np. właściwości fotokatalityczne czy sensorowe, ponieważ im większa powierzchnia aktywna warstwy, tym większa ilość substancji znajdujących się w atmosferze może zaadsorbować się na powierzchni, zwiększając tym samym badany efekt [6]. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ wygrzewania w temperaturach 200°C oraz 250°C na morfologię $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$. Po naniesieniu powierzchnia była jednorodna i mało chropowata, a różnica pomiędzy minimalnym i maksymalnym punktem na powierzchni próbki wynosiła 8,3 nm. Natomiast po wygrzaniu na powierzchni $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ pojawiają się ziarna o stożkowatym kształcie, które wyraźnie wystają ponad powierzchnię warstwy, powodując, że różnica pomiędzy najniższym a najwyższym punktem wynosi 92 nm po wygrzewaniu w 200°C oraz 205 nm po wygrzewaniu w 250°C.

Chropowatość mierzonych warstw została określona za pomocą dwóch parametrów: S_a — średniej arytmetycznej wysokości powierzchni oraz S_q — wysokości średniokwadratowej. Rysunek 2 przedstawia zmiany obu parametrów wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Tuż po naniesieniu chropowatość $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ była niewielka i wynosiła ok. 1-2 nm. Wygrzewanie w temperaturach 200°C oraz 250°C spowodowało odpowiednio 3,5- oraz 11,5-krotny wzrost parametru S_a oraz 5,7- i 20,6-krotny wzrost parametru S_q .

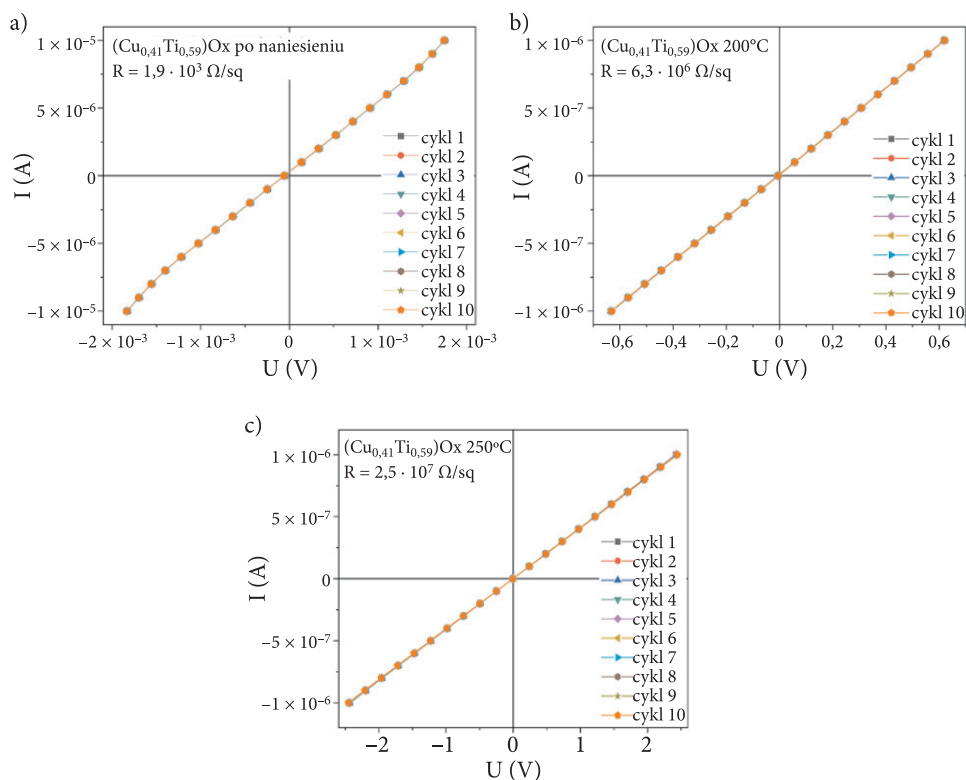


Rys. 1. Trójwymiarowe profile powierzchni cienkiej warstwy (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox po naniesieniu i po termicznej obróbce poprocesowej



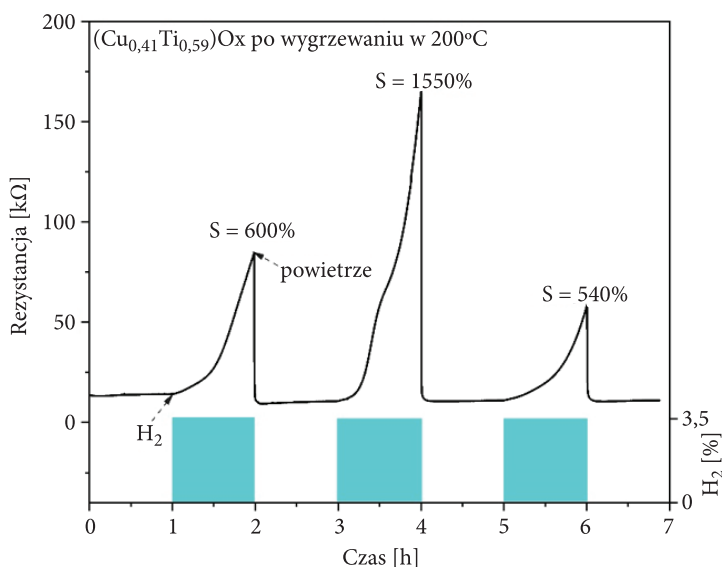
Rys. 2. Chropowatość powierzchni (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox określona parametrami Sa i Sq po naniesieniu i po termicznej obróbce poprocesowej

Zależności natężenia prądu (I) płynącego przez warstwę $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po naniesieniu i po wygrzewaniu od napięcia (U) miały liniowy charakter (rys. 3). Współczynniki kierunkowe tych prostych posłużyły do wyznaczenia rezystancji cienkich warstw. Pomiary charakterystyk powtórzono dziesięciokrotnie, aby sprawdzić powtarzalność wyników. Pokazano, że różnice pomiędzy punktami pomiarowymi otrzymanymi w kolejnych cyklach są niewielkie, co świadczy o tym, że ścieżki przewodnictwa zostały już dobrze uformowane. Stosunkowo mała wartość rezystancji cienkiej warstwy po naniesieniu ($1,9 \cdot 10^3 \Omega/\text{sq}$) mogła być spowodowana jej częściowo metalicznym charakterem. Podczas termicznej obróbki poprocesowej próbki dotleniły się, co skutkowało wzrostem rezystancji warstwy do $6,3 \cdot 10^6 \Omega/\text{sq}$ oraz $2,5 \cdot 10^7 \Omega/\text{sq}$.



Rys. 3. Charakterystyki prądowo-napięciowe cienkiej warstwy $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po naniesieniu i po termicznej obróbce poprocesowej

Właściwości czujnikowe cienkiej warstwy $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po wygrzewaniu w temperaturze 200°C określono, mierząc jej rezystancję w różnych atmosferach: w powietrzu oraz w wodorze o stężeniu 3,5% rozcieńczonym w argonie. Jak pokazano na rysunku 4, w obecności H_2 rezystancja badanej warstwy rosła, a po wprowadzeniu powietrza gwałtownie malała. Taka odpowiedź próbki na gaz redukujący i utleniający świadczy o tym, że ładunkiem większościowym są dziury, co zostało dodatkowo potwierdzone przez pomiar charakterystyki termoelektrycznej i wyznaczenie współczynnika Seebecka. Wodór jako gaz redukujący powoduje wstrzyknięcie elektronów do pasma przewodnictwa tlenków metali, zmniejszając tym samym ilość dziur i powodując wzrost rezystancji. Natomiast w momencie adsorpcji tlenu elektrony transportowane są z powierzchni warstwy do tlenu, powodując wzrost ilości nośników większościowych i tym samym obniżenie rezystancji [3].



Rys. 4. Zależność rezystancji $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po wygrzewaniu w temperaturze 200°C pod wpływem zmian atmosfery pomiarowej w cyklach zatrucia 3,5% H_2 i odtrucia powietrzem

TABELA 1
Zestawienie najważniejszych parametrów czujnikowych $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po wygrzewaniu w 200°C

Numer cyklu	S (%)	Czas odpowiedzi (min)	Czas powrotu (s)
1	600	57	5
2	1550	56	4
3	540	56	3

Odpowiedź czujnika (S) to stosunek maksymalnej rezystancji warstwy w obecności wodoru i rezystancji warstwy w powietrzu wyrażony w procentach. Natomiast czas odpowiedzi i powrotu to czas potrzebny do osiągnięcia 90% zmiany rezystancji w cyklu zatrucia wodorem i odtrucenia powietrzem [10]. Odpowiedzi $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ po wygrzewaniu w temperaturze 200°C oraz czasy odpowiedzi i powrotu przedstawione zostały w tabeli 1. Pomimo stosunkowo niskiej temperatury pracy (200°C) otrzymano odpowiedzi w zakresie od 540 do 1550%. Czas odpowiedzi wynosił ponad 55 min, ponieważ rezystancja rosła stopniowo w ciągu całego cyklu zatruwania wodorem i nie osiągnięto wyplaszczenia się sygnału. W momencie wprowadzenia powietrza nastąpił gwałtowny spadek rezystancji, co skutkowało kilkusekundowym czasem powrotu.

4. Podsumowanie

Celem pracy było zbadanie wpływu termicznej obróbki poprocesowej na: morfologię, właściwości elektryczne oraz czujnikowe cienkiej warstwy mieszaniny tlenków miedzi i tytanu wytworzonej za pomocą rozpylania magnetronowego. Zmianę morfologii i chropowatości powierzchni obserwowano za pomocą profilometru optycznego, natomiast właściwości elektryczne zostały określone na podstawie pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych. Cienka warstwa $(\text{Cu}_{0,41}\text{Ti}_{0,59})\text{Ox}$ wygrzana w temperaturze 200°C reagowała na obecność wodoru w atmosferze pomiarowej, a maksymalna odpowiedź wynosiła ponad 1500%, co świadczy o tym, że mieszane tlenki miedzi i tytanu mogą być potencjalnie zastosowane jako czujniki wodoru. Dodatkowo dużą zaletą takich czujników jest niska temperatura pracy (200°C) oraz krótki czas powrotu (kilka sekund).

Praca została sfinansowana ze środków subwencji przekazanych przez MNiSzW na naukę na rok 2021 dla Laboratorium Technologii Próżniowych i Diagnostyki Nanomateriałów Politechniki Wrocławskiej.

Artykuł wpłynął do redakcji 7.06.2022. Zatwierdzono do publikacji 15.07.2022.

Ewa Mańkowska: <https://orcid.org/0000-0003-3635-6634>

Michał Mazur: <https://orcid.org/0000-0002-6997-4204>

LITERATURA

- [1] NUNES D., PIMENTEL A., GONCALVES A., PEREIRA S., BRANQUINHO R., BARQUINHA P., FORTUNATO E., MARTINS R., *Metal oxide nanostructures for sensor applications*, *Semicond. Sci. Technol.*, 34, 2019, 1-60.
- [2] WOJCIESZAK D., OBSTARCZYK A., DOMARADZKI J., KACZMAREK D., ZAKRZEWSKA K., PASTUSZEK R., *Investigations of structure and electrical properties of TiO_2/CuO thin film heterostructures*, *Thin Solid Films*, 690, 2019, 2-6.

- [3] WOJCIESZAK D., OBSTARCZYK A., MAŃKOWSKA E., MAZUR M., KACZMAREK D., ZAKRZEWSKA K., MAZUR P., DOMARADZKI J., *Thermal oxidation impact on the optoelectronic and hydrogen sensing properties of p-type copper oxide thin films*, Mater. Res. Bull., 147, 2022, 1-13.
- [4] HANAOR D.A.H., SORRELL C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci., 46, 2011, 855-874.
- [5] MOR G.K., VARGHESE O.K., WILKE R.H.T., SHARMA S., SHANKAR K., LATEMPA T.J., CHOI K.S., GRIMES C.A., *p-type Cu-Ti-O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photo-electrochemical diodes for hydrogen generation*, Nano Lett., 8, 2008, 1906-1911.
- [6] BARRECA D., CARRARO G., COMINI E., GASPAROTTO A., MACCATO C., SADA C., SBERVEGLIERI G., TONDELLO E., *Novel synthesis and gas sensing performances of CuO-TiO₂ nanocomposites functionalized with Au nanoparticles*, J. Phys. Chem. C, 115, 2011, 10510-10517.
- [7] DOMARADZKI J., WIATROWSKI A., KOTWICA T., MAZUR M., *Analysis of electrical properties of forward-to-open (Ti,Cu)Ox memristor rectifier with elemental gradient distribution prepared using (multi)magnetron co-sputtering process*, Mater. Sci. Semicond. Process., 94, 2011, 9-14.
- [8] MILLER D.R., AKBAR S.A., MORRIS P.A., *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review*, Sensors Actuators, B Chem., 204, 2014, 250-272.
- [9] ZAPPA D., GALSTYAN V., KAUR N., MUNASINGHE ARACHCHIGE H.M.M., SISMAN O., COMINI E., *"Metal oxide-based heterostructures for gas sensors" - A review*, Anal. Chim. Acta, 1039, 2018, 1-23.
- [10] MAZIARZ W., *TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors*, Appl. Surf. Sci., 480, 2019, 361-370.

E. MAŃKOWSKA, M. MAZUR

Influence of annealing on selected properties of mixed copper and titanium oxides

Abstract. This work presents an investigation of the effects of post-process annealing on the morphology of mixed copper and titanium oxides and on their electrical and hydrogen sensing properties. (CuTi)Ox thin films were deposited by magnetron sputtering on amorphous silica and ceramic substrates with interdigitated electrodes. In addition, post-process thermal treatment was applied at the temperatures of 200°C and 250°C.

The transformation of the thin film structure during the thermal oxidation process was studied by X-ray diffraction, while the morphology of the thin films was determined using an optical profilometer. Current-voltage and thermoelectric characteristics were measured to determine electrical properties, from which the resistance and conduction type were determined. The post-treatment (CuTi)Ox thin films exhibited hole-type conduction and, additionally, strongly responded to hydrogen atmosphere.

Keywords: electronics, hydrogen gas sensors, mixed copper and titanium oxides, thin films, magnetron sputtering

DOI: 10.5604/01.3001.0016.2781