

INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Warstwy tlenku miedzi (II)
otrzymywane metodą hydrotermalną
– technologia wzrostu, charakteryzacja
oraz potencjalne zastosowania w elektronice**

Monika Ożga

Promotor:

Dr hab. Bartłomiej S. Witkowski, prof. instytutu

Promotor pomocniczy:

Dr hab. inż. Robert Mroczyński, prof. uczelni

Warszawa 2023

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania wszystkim osobom, które przyczyniły się powstania tej rozprawy i z którymi miałam przyjemność współpracować w trakcie studiów doktoranckich.

Przede wszystkim chciałabym podziękować mojemu promotorowi, dr. hab. Bartłomiejowi Witkowskiemu za wieloletnią opiekę naukową, wszechstronną pomoc, zaangażowanie, wsparcie i swobodę działania. Dziękuję również za dzielenie się swoimi doświadczeniami związanymi z metodą hydrotermalną oraz wykonanie pomiarów SEM i EDX.

Serdecznie dziękuję również mojemu promotorowi pomocniczemu, dr. hab. Robertowi Mroczyńskiemu za życzliwość i ogromną pomoc w zrozumieniu właściwości elektrycznych warstw CuO oraz zjawiska przełączania rezystancyjnego. Dziękuję także za pomoc w pomiarach elektrycznych struktur MOS i MIM.

Chciałabym również podziękować prof. dr. hab. Markowi Godlewskiemu za cenne wskazówki, życzliwość i optymizm.

Specjalne podziękowania składam również Piotrowi Sybilskiemu za cierpliwość i nieocenioną pomoc techniczną, urzeczywistnianie wszystkich pomysłów usprawnień aparatury oraz naprawianie wszystkiego, co przestawało działać. Dziękuję także za wykonanie pomiarów transmitancji.

Dziękuję również dr Aleksandrze Wierzbickiej oraz mgr Aleksandrze Seweryn za wykonanie pomiarów XRD, dr. Zbigniewowi Adamusowi za wykonanie pomiarów efektu Halla, dr. Michałowi Szotowi za wykonanie pomiarów termoelektrycznych oraz dr. inż. Jarosławowi Kaszewskiemu za konsultacje związane z mechanizmem wzrostu cienkich warstw CuO.

Dziękuję również rodzicom i siostrze za wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Wykaz skrótów

AFM	Mikroskopia sił atomowych (<i>atomic force microscopy</i>)
CF	Ścieżka przewodząca (<i>conductive filament</i>)
EDX	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
HRS	Stan wysokiej rezystancji (<i>high resistance state</i>)
HT	Proces hydrotermalny
HT+RTA	Cykl sekwencjonowania procesu hydrotermalnego i wygrzewania
KPFM	Mikroskopia sił z sondą Kelvina (<i>Kelvin force probe microscopy</i>)
LRS	Stan niskiej rezystancji (<i>low resistance state</i>)
MIM	Metal – izolator – metal
MIS / MOS	Metal – izolator (tlenek) – półprzewodnik
R_a	Średnia arytmetyczna chropowatości
RAM	Pamięć o dostępie swobodnym (<i>random access memory</i>)
RRAM	Rezystancyjna pamięć o dostępie swobodnym (<i>resistive RAM</i>)
RTA	Proces szybkiego wygrzewania (<i>rapid thermal annealing</i>)
R_{ku}	Kurtoza
R_q / RMS	Średnia kwadratowa chropowatości
RS	Przełączanie rezystancyjne (<i>resistive switching</i>)
R_{sk}	Skośność
SCLC	Prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym (<i>space charge limited current</i>)
SCM	Skaningowa mikroskopia pojemnościowa (<i>scanning capacitance microscopy</i>)
SPM	Mikroskopia z sondą skanującą (<i>scanning probe microscopy</i>)
TUNA	Tunelowy mikroskop sił atomowych (<i>tunneling atomic force microscopy</i>)
V_{CPD}	Kontaktowa różnica potencjału (<i>contact potential difference</i>)
V_{set/reset}	Napięcia przełączające w stany LRS (<i>set</i>) i HRS (<i>reset</i>)
XRD	Dyfrakcja rentgenowska (<i>X-ray diffraction</i>)
ϕ	Praca wyjścia

Spis treści

WSTĘP.....	1
1. Metoda hydrotermalna	3
1.1. Opis metody.....	3
1.2. Nanomateriały otrzymywane metodą hydrotermalną.....	6
2. Tlenek miedzi (II)	8
2.1. Właściwości i zastosowania CuO.....	8
2.2. Cienkie warstwy CuO.....	13
3. Memrystory - nowa generacja przyrządów pamięciowych	18
3.1. Rozwiązania pamięciowe typu „emerging technologies”	18
3.2. Koncepcja memrystora	20
4. Wykorzystane metody eksperymentalne i aparatura.....	23
4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX)	23
4.2. Mikroskopia z sondą skanującą (SPM)	24
4.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	29
4.4. Spektroskopia UV-Vis.....	30
4.5. Pomiary prądowo – napięciowe i pojemnościowo – napięciowe.....	30
5. Technologia wzrostu cienkich warstw CuO	31
5.1. Wzrost cienkich warstw z roztworu wodnego.....	31
5.2. Zarodkowanie wzrostu	34
5.3. Mechanizm wzrostu.....	36
5.4. Wpływ parametrów procesu na grubość warstwy	40
6. Właściwości warstw „as grown”	47
7. Sekwencjonowanie procesu wzrostu i wygrzewania	60
7.1. Procedura sekwencjonowania	60
7.2. Wpływ sekwencjonowania HT+RTA na właściwości warstw	67

8. Efekt memrystorowy w warstwach CuO	78
9. Mechanizmy przełączania rezystancyjnego	83
10. Potencjał aplikacyjny warstw CuO do zastosowań w RRAM	102
11. Podsumowanie	107
Dorobek naukowy	110
Bibliografia.....	120

WSTĘP

Nanotechnologia jest niezwykle dynamicznie rozwijającą się interdyscyplinarną dziedziną nauki, której prace koncentrują się m.in. na projektowaniu i wytwarzaniu różnorodnych materiałów oraz badaniu unikalnych właściwości, które wynikają z ich rozmiaru i struktury. Jest ona silnie związana z miniaturyzacją, która zakłada redukcję wymiarów przyrządów przy zachowaniu ich pełnej funkcjonalności. Nieustanne dążenie zmniejszania wymiarów geometrycznych urządzeń jest ważnym czynnikiem napędzającym postęp w nanotechnologii i prowadzi do opracowywania nowoczesnych materiałów i struktur oraz odkrywania nowych właściwości, czego efektem jest powstawanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Osiągnięcia nanotechnologii od kilkudziesięciu lat nie przestają rewolucjonizować naszego świata. Jednym z obszarów w których obserwuje się największe zmiany jest elektronika półprzewodnikowa, która odgrywa ważną rolę w wielu obszarach. Ze względu na stale rosnące wymagania względem niej, niezbędne jest ciągle zwiększanie wydajności i szybkości przetwarzania danych, co realizuje się poprzez integrację układów półprzewodnikowych. Pamięci, jako główny nośnik informacji, a także jako struktura wspierająca działania arytmetyczne i logiczne mikroprocesorów, są niezwykle ważnym filarem wspierającym rozwój układów scalonych. Przez wiele lat rosnąca gęstość przechowywania danych była związana z miniaturyzacją podstawowych elementów układu. Jednak staje się ona coraz większym wyzwaniem, ze względu na ograniczenia fizyczne związane z ich niewielkim rozmiarem. W związku z tym, oprócz optymalizacji istniejących struktur, poszukiwane są nowe urządzenia pamięciowe, które spełnią wysokie wymagania dotyczące szybkości, wydajności i poboru mocy. Proponowane rozwiązania często opierają się na innowacyjnych materiałach i zachodzących w nich mechanizmach. Przykładem takiego urządzenia jest nieulotna rezystancyjna pamięć o dostępie swobodnym (resistive random access memory – RRAM), której działanie opiera się na efekcie memrystorowym, przez co łączy w sobie jednocześnie możliwość przełączania między stanami niskiej i wysokiej rezystancji oraz zapamiętywania swojego stanu, co jest dużo bardziej efektywne i energooszczędne w porównaniu do tradycyjnych pamięci.

Tlenki metali są grupą materiałów o różnorodnych właściwościach, przez co odznaczają się wysokim potencjałem aplikacyjnym w wielu dziedzinach, w tym w elektronice

półprzewodnikowej. Niniejsza praca dotyczy tlenku miedzi (II). Jest to półprzewodnik p-typu o wielu pożądanym właściwościach do zastosowań m.in. w ogniwach słonecznych, bateriach i czujnikach gazów. Jednak pomimo coraz intensywniejszych badań tlenku miedzi (II) wytwarzanego za pomocą wielu technik, parametry tych urządzeń znacząco odbiegają od teoretycznych możliwości. Mając to na uwadze, niezwykle ważne jest podejmowanie prac mających na celu opracowanie nowych sposobów syntezy CuO a także weryfikację możliwości aplikacyjnych wytwarzanego materiału poprzez dokładną analizę jego właściwości. Stanowiło to motywację do rozpoczęcia kompleksowych prac badawczo – technologicznych nad tlenkiem miedzi (II).

Przed niniejszą rozprawą postawiono trzy główne cele:

cel technologiczny: opracowanie technologii wzrostu cienkich warstw CuO,

cel badawczy: określenie właściwości fizycznych wytwarzanego materiału,

cel aplikacyjny: próba demonstracji cienkowarstwowej struktury pamięciowej.

W wyniku ich realizacji powstała innowacyjna metoda syntezy cienkich warstw tlenku miedzi (II). Procesy hydrotermalne odbywają się w bardzo łagodnych warunkach, w otwartym systemie, bez konieczności użycia skomplikowanej aparatury. Technologię tę charakteryzuje również wysokie tempo wzrostu oraz możliwość pokrycia różnorodnych podłoży. Właściwości otrzymywanego materiału określono z wykorzystaniem wielu technik badawczych. W rozprawie przedstawiono również szczegółową analizę zaobserwowanego w warstwach efektu memrystorowego oraz wstępne wyniki analizy mechanizmów przełączania rezystancyjnego i przewodnictwa w strukturach memrystorowych, którą przeprowadzono w ramach realizowanego od stycznia 2023 projektu badawczego w ramach konkursu Preludium (NCN). Przeprowadzone prace badawczo – technologiczne doprowadziły do stworzenia struktur pamięciowych typu RRAM.

1. Metoda hydrotermalna

1.1. Opis metody

Określenie *hydrotermalny* pochodzi od greckich słów *hydros* (woda) i *thermos* (ciepło) i ma swoje początki w geologii, gdzie używano go w kontekście procesu powstawania skał i minerałów w skorupie ziemskiej pod wpływem wody o odpowiedniej temperaturze i składzie mineralnym. Obecnie proces hydrotermalny jest wykorzystywany w wielu innych dziedzinach m.in. fizyce, chemii oraz inżynierii materiałowej, gdzie najczęściej definiuje się go jako dowolną reakcję heterogeniczną zachodzącą w środowisku wodnym pod wpływem temperatury wyższej niż pokojowa oraz ciśnienia równego lub wyższego niż 1 atmosfera w zamkniętym systemie [1].

Metoda hydrotermalna jest szeroko stosowaną techniką wytwarzania zaawansowanych materiałów, w szczególności nanostruktur o unikatowych kształtach i właściwościach, które z powodzeniem są wykorzystywane m.in. w elektronice, optoelektronice oraz technologiach medycznych i spożywczych. Ponadto stałe rozwijanie i udoskonalanie tej metody przez naukowców na całym świecie przyczynia się do ciągłego zwiększania zarówno gamy syntezowanych w ten sposób materiałów, jak również obszarów ich zastosowań. Metoda odpowiada również na wyzwania stawiane współczesnym technikom wzrostu nanostruktur. Wciąż poszukiwana jest wysokowydajna, niskokosztowa i energooszczędna technologia, która jednocześnie umożliwi syntezę materiałów o wysokiej czystości oraz precyzyjną kontrolę rozmiarów i kształtów wzrastających struktur [2]. Ponadto, aby metoda była komercyjnie opłacalna powinna m.in. być zgodna z zasadami zielonej chemii, wykazywać szybkie tempo wzrostu i umożliwiać otrzymanie docelowych nanomateriałów, o stałej jakości, najlepiej w procesie jednoetapowym [3].

Historia metody hydrotermalnej została szczegółowo przedstawiona w pracach [1] [4]. Pierwsze doniesienia o syntezach hydrotermalnych pojawiły się w XIX wieku, kiedy rozpoczęto prace nad odtworzeniem ekstremalnych warunków w jakich woda pod wpływem wysokiego ciśnienia i temperatury formuje skały i minerały w skorupie ziemskiej, aby móc uzyskać ich syntetyczne odpowiedniki. Początkowo metoda służyła wyłącznie do wzrostu kryształów objętościowych. Jednak bardzo często zamiast oczekiwanych materiałów otrzymywano bardzo drobne produkty krystaliczne, które

były traktowane jako niepowodzenie i odrzucane. Dopiero w XX wieku, wraz z pojawieniem się wielu nowych technik pomiarowych takich jak mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska czy spektroskopia ramanowska, możliwe stało się dokładne badanie właściwości tych produktów. Rozwój technik badawczych doprowadził także do lepszego zrozumienia mechanizmów zarodkowania i formowania się kryształów w procesach hydrotermalnych. Badania prowadzone w latach 90. XX w. zapoczątkowały prace nad opracowaniem sposobów wzrostu wielu, często nowych, materiałów o kontrolowanych rozmiarach, kształtach oraz właściwościach fizyko-chemicznych. W dzisiejszych czasach nanomateriały wytwarzane hydrotermalnie charakteryzuje m.in. wysoka jakość i czystość, kontrolowana stechiometria i morfologia, wąski zakres dystrybucji rozmiarów cząstek, wysoka krystaliczność, co czyni metodę hydrotermalną jednym z najskuteczniejszych narzędzi wytwarzania zaawansowanych materiałów [5].

Wraz z rozwojem dostępnych technologii i lepszym zrozumieniem mechanizmów reakcji zachodzących w trakcie procesów hydrotermalnych, udoskonaleniu uległy również wykorzystywane reaktory. Prace w tym kierunku były motywowane potrzebą zwiększenia wydajności i niezawodności metody, jak również jej bezpieczeństwa. Początkowo syntezy prowadzono w wytrzymałych na wysokie ciśnienia i temperatury autoklawach, które wciąż pozostają w użyciu. Współcześnie istnieje jednak wiele nowych klas urządzeń w których przeprowadzane są procesy hydrotermalne. Reaktory kategoryzuje się m.in. ze względu na wykorzystaną metodę ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Coraz częściej odchodzi się od typowego dla metody hydrotermalnej grzania konwencjonalnego, na rzecz reaktorów wspomaganych zewnętrznymi źródłami energii, np. mikrofalami lub ultradźwiękami [2] [6] [7]. Wykorzystanie nowych sposobów ogrzewania roztworów może prowadzić do uzyskania materiałów o niższym stopniu zanieczyszczenia, mniejszej dystrybucji rozmiarów, wyższej jakości krystalograficznej oraz do skrócenia czasu procesów wzrostu. W przypadku urządzeń wykorzystujących mikrofałę proces wzrostu może być nawet 5-2500 razy szybszy niż w przypadku zbliżonej syntezy z grzaniem konwencjonalnym [8]. Ponadto zastosowanie nowoczesnych materiałów i rozwiązań technologicznych w produkowanych reaktorach umożliwia prowadzenie procesów wzrostu w szerokim zakresie ciśnień i temperatur oraz precyzyjną kontrolę parametrów i długotrwałe utrzymanie wybranych warunków przy zachowaniu stosunkowo niskiego zużycia

energii. Obecnie można spotkać także reaktory przepływowe oraz reaktory z wbudowanym mieszadłem [5].

Wraz z postępowaniem nauki ewoluowała również sama technika hydrotermalna. Liczne modyfikacje oraz przeprowadzone optymalizacje na przestrzeni lat przyczyniły się do powstania wielu jej wariantów. Jednym z przykładów jest metoda solwotermalna wykorzystująca rozpuszczalniki organiczne (np. alkohole i etery) lub ich roztwory o niskiej zawartości wody (<50%). Taka zmiana pozwala na prowadzenie syntez przy niższych temperaturach i ciśnieniach oraz w krótszym czasie w odniesieniu do procesów hydrotermalnych [8]. Ponadto stosując różne substancje w roli rozpuszczalnika można też dodatkowo wpływać na morfologię syntezowanych materiałów [9]. Wadą tego rozwiązania jest jednak mniejsze bezpieczeństwo użytkowników oraz aspekty ekologiczne. Innym przykładem jest metoda hydrotermalna niskotemperaturowa, która zakłada odejście od syntez prowadzonych w ekstremalnych, nadkrytycznych warunkach na rzecz niższych temperatur i ciśnień. Syntezy mogą być prowadzone nawet w temperaturze $\leq 100^{\circ}\text{C}$ oraz w niskim ciśnieniu [10] [11]. Łagodne warunki wzrostu uatrakcyjniają technologię ze względu na wynikające z nich oszczędności energii i kosztów, jak również zwiększają jej bezpieczeństwo.

Metoda przedstawiona w niniejszej pracy pozwala na wzrost tlenków metali w temperaturze $< 100^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu atmosferycznym, co umożliwia prowadzenie syntez w otwartym systemie. Wpisuje się również w koncepcję natychmiastowych reakcji hydrotermalnych, która stanowi jeden z trendów współczesnego rozwoju metody. Prace prowadzone w tym obszarze mają na celu uzyskanie określonych materiałów w możliwie krótkim czasie [5].

1.2. Nanomateriały otrzymywane metodą hydrotermalną

Metoda hydrotermalna jest niezwykle cennym narzędziem w dziedzinie nanotechnologii i inżynierii materiałowej. Jej ogromną zaletą jest możliwość precyzyjnej kontroli kształtów i rozmiarów wzrastających nanomateriałów. Jednocześnie technika jest niezwykle wszechstronna – umożliwia otrzymywanie wielu grup materiałów, np. nanoczątek metali [12] [13], polimerów [14] [15], ceramik [16] [17] i materiałów kompozytowych [18] [19] o różnych morfologiach. Obszerną kategorią materiałów syntezowanych hydrotermalnie są również tlenki metali przejściowych, które współcześnie przyciągają wiele uwagi, nie tylko w zakresie podstawowych badań naukowych, ale również w kontekście ich potencjału do zastosowań w wielu dziedzinach [4]. W literaturze można znaleźć liczne doniesienia o syntezie wielu z nich, m.in. TiO_2 [20] [21] [22], ZnO [11] [23] [24], CeO_2 [25] [26] [27], ZrO_2 [28] [29] [30], NiO [31] [32] [33]. Mogą one występować w wielu formach. Na przykład CuO wzrastane hydrotermalnie może występować w postaci m.in. nanosłupków [34], nanopłytek [35], nanoigieł [36] i nanoproszków [37] lub w formie bardziej rozbudowanych struktur np. kwiatopodobnych [38], motylopodobnych [39] i wrzecionopodobnych [40].

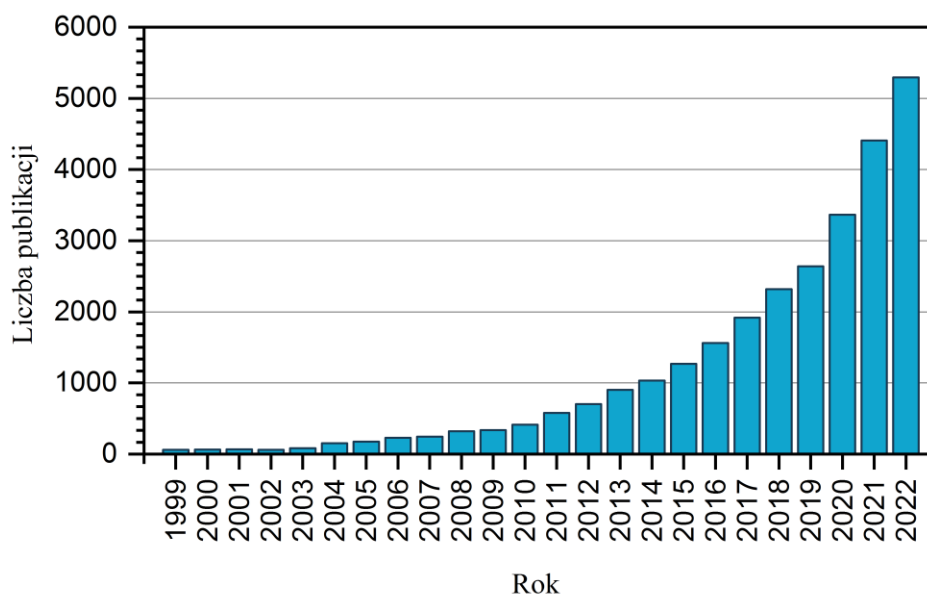
Produkt końcowy jest ściśle związany z kluczowym elementem technologii hydrotermalnej – mieszaniną reakcyjną. Jej głównymi parametrami są rodzaj prekursora wyjściowego, jego stężenie oraz pH. Woda występuje w roli prekursora tlenu, natomiast źródłem jonów metali najczęściej są ich sole, np. octany, azotany i chlorki. W roztworach wodnych metale mogą występować w różnych formach cząsteczkowych. W celu kontrolowania ich rodzaju oraz stężenia mieszaniny są strącane do odpowiedniego poziomu pH za pomocą np. wodorotlenku sodu lub amoniaku. Bardzo często raportuje się wzrost struktur tlenków metali z mieszanin z dodatkiem buforów pH. Ich przykładami są urotropina (HMTA) oraz mocznik, które zapewniają powolne, kontrolowane dostarczanie jonów OH^- w czasie procesu [41] [42]. Nie bez znaczenia pozostają również warunki w jakich prowadzony jest proces hydrotermalny. Poprzez odpowiednie dopasowanie przede wszystkim ciśnienia, temperatury i czasu procesu hydrotermalnego możliwe jest kontrolowanie właściwości otrzymywanych materiałów. [43] [44] [45].

Technologia hydrotermalna jest również od wielu lat rozwijana w Zespole Fizyki Struktur Tlenkowych Instytutu Fizyki PAN, w której wykonano niniejszą pracę. Wykorzystując metodę hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo z powodzeniem syntezuje się nanoproszki m.in. ZnO, ZrO₂, HfO₂, Y₂O₃ (czyste lub domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich), które są intensywnie badane pod kątem zastosowań biologicznych, m.in. w diagnostyce i terapii przeciwnowotworowej oraz w terapii celowanej [46] [47] [48] [49]. Innym przykładem są nanosłupki tlenku cynku wzrastane na różnych podłożach [11], które są badane pod kątem zastosowań m.in. w ogniwach PV [50] [51] [52], fotorezystorach [53] oraz detektorach UV [54]. Nanostruktury te stanowiły również temat pracy licencjackiej [55] i magisterskiej [56] autorki oraz przedmiotem prac wstępnych, które w dalszej kolejności doprowadziły do opracowania technologii wzrostu struktur kolejnego tlenku metalu przejściowego – cienkich warstw CuO.

2. Tlenek miedzi (II)

2.1. Właściwości i zastosowania CuO

Tlenek miedzi (II), w szczególności w skali nanometrowej, przyciąga coraz większą uwagę wielu naukowców na całym świecie. Rosnące zainteresowanie tym materiałem jest mocno związane z jego interesującymi właściwościami oraz wysokim potencjałem aplikacyjnym. Trend ten jest doskonale widoczny na poniższym wykresie. Wg. bazy sciencedirect.com¹ spośród niespełna 112 tysięcy publikacji naukowych dotyczących „CuO”, istnieje 30,351 prac odpowiadających wyszukiwaniu „nano CuO”. W ciągu ostatnich 10 lat opublikowano aż 26,481 prac, z czego niemal połowa z nich pojawiła się w latach 2020 - 2022.

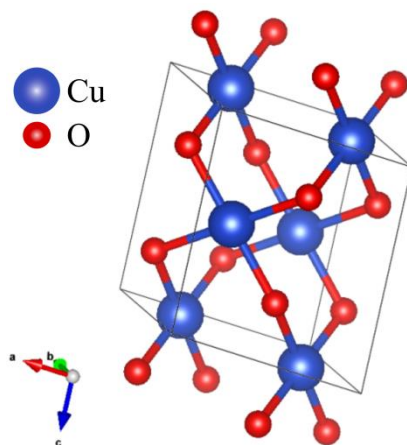


Rys. 1 Liczba publikacji odpowiadających wyszukiwaniu hasła "nano CuO" w okresie od 1999 - 2022 na podstawie bazy ScienceDirect¹

Tlenek miedzi (II) naturalnie występuje jako bardzo rzadki minerał – tenoryt (melakonit). Niewielkie zasoby naturalne sprawiają, że większość tego związku wykorzystywana w przemyśle, m.in. w produkcji środków do konserwacji drewna oraz do barwienia ceramik, porcelany i szkła, jest syntetyczna. Najczęściej występuje w formie drobnoziarnistego, czarnego lub ciemnobrązowego proszku [57].

¹ Z dnia 20/02/2023

CuO jako półprzewodnik p-typu o wąskiej przerwie energetycznej oraz unikalnych właściwościach elektrycznych, optycznych i magnetycznych – zwłaszcza w skali nanometrowej, ze względu na efekt ograniczenia kwantowego [58] [59] – stał się obiektem nie tylko badań podstawowych, ale również prac ukierunkowanych na jego praktyczne zastosowanie w wielu dziedzinach. Nieustannie prowadzone są prace nad opracowaniem nowych sposobów wytwarzania i nad funkcjonalizacją nanostruktur CuO w celu zmodyfikowania ich właściwości pod kątem określonych aplikacji.



Rys. 2 Jednoskośna struktura krystaliczna CuO (źródło: [60])

Tlenek miedzi (II) krystalizuje w strukturze jednoskośnej z symetrią $C2/c$ (Rys. 2). Każdy atom miedzi jest otoczony czterema atomami tlenu w przybliżeniu w kwadratowej, płaskiej konfiguracji, natomiast każdy atom tlenu znajduje się w środku zniekształconego czworościanu [61]. Stałe sieci wynoszą: $a = 4.662 \text{ \AA}$, $b = 3.417 \text{ \AA}$, $c = 5.118 \text{ \AA}$ z kątem $\beta = 99,54^\circ$ [62]. Różnica elektroujemności Paulinga między tlenem a miedzią wynosi 1,8, a oszacowanie procentowego charakteru jonowego wynosi 40%, co wskazuje, że dominującym typem wiązań w CuO są wiązania kowalencyjne [60].

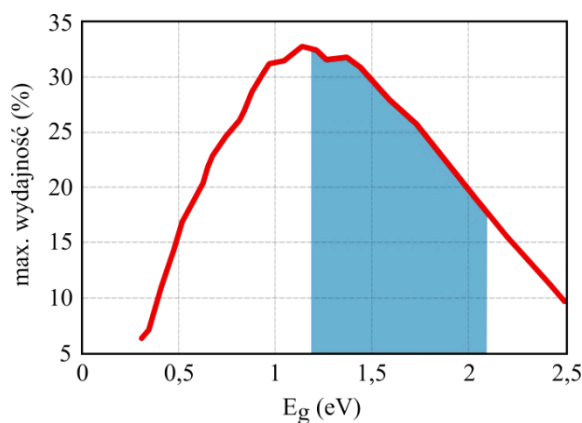
Jedną z kluczowych właściwości elektrycznych CuO jest przewodnictwo p-typu, które wynika z obecności wakansji (luk) po jonach miedzi w sieci krystalicznej, które są płytkimi akceptorami [63]. Tlenek miedzi (II) ma wąską przerwę energetyczną. W postaci objętościowej wynosi ona 1,2 eV [64] [65]. Kiedy CuO występuje w postaci nanostruktur, przerwa energetyczna ulega zmianie. Jest to związane z efektem ograniczenia kwantowego, który jest najsilniejszy dla kryształów mniejszych od promienia Bohra (dla CuO: 6,6 – 28,7 nm) [66]. Gdy rozmiar cząstek maleje, poziomy energetyczne w pasmach walencyjnym i przewodnictwa ulegają skwantowaniu, co prowadzi do poszerzenia przerwy energetycznej. W literaturze

raportuje się wartości E_g^{CuO} z szerokiego zakresu energii 1,2 – 2,1 eV [42] [67]. Jednym z powodów raportowania tak dużego przedziału szerokości pasma wzbronionego jest brak pełnej zgodności w kwestii charakteru przerwy energetycznej CuO [68]. Doniesienia literaturowe wskazują zarówno przejście proste [69] [70], jak również skośne [71] [72]. Rozbieżności te są związane z trudnością określenia struktury elektronowej CuO [73]. Już na przełomie lat 80. i 90. XX w. rozpoczęto intensywne prace w tym temacie, chcąc lepiej zrozumieć zjawisko nadprzewodnictwa występujące w związkach miedzi [74]. W pracach [75] [76] [77] opisano eksperymentalne i teoretyczne badania struktury elektronowej CuO i Cu₂O prowadzone w tym okresie. Autorzy zwrócili uwagę, że choć w przypadku tlenku miedzi (I) o całkowicie zapelnionej powłoce 3d wyniki eksperymentalne były zgodne z obliczeniami, to dla tlenku miedzi (II) o konfiguracji Cu 3d⁹, ze względu na obecne silne oddziaływania elektron-elektron, wyniki modelowania nie są zadowalające. Struktura elektronowa CuO w dalszym ciągu pozostaje przedmiotem badań teoretycznych, m.in. opierając się na metodach LSDA i LSDA+U [78] i DFT [79], jak również eksperymentalnych wykorzystujących techniki spektroskopowe [75].

Tlenek miedzi (II) charakteryzuje wysoki współczynnik absorpcji. Widmo absorpcji optycznej CuO może obejmować cały zakres promieniowania widzialnego, od ultrafioletu do obszaru bliskiej podczerwieni [80] [81] [42]. Właściwości optyczne również są skorelowane z rozmiarem nanostruktur – eksperymentalnie. Na przykład często obserwuje się przesunięcie krawędzi pasma absorpcji w kierunku niebieskiej części widma wraz ze zmniejszaniem wymiarów nanomateriałów [42]. Tlenki miedzi (II) wykazują słabą luminescencję lub nie wykazują jej wcale. Mayer et.al. [82] zwraca uwagę, że choć w nielicznych publikacjach dotyczących CuO raportuje się sygnały luminescencyjne w zakresie od 4 eV do 1 eV, to badane materiały były wielofazowe i zanieczyszczone, a dodatkowo nie przeanalizowano wkładu luminescencji od podłoża. Na tej podstawie wysuwa wniosek, że CuO jest materiałem nieluminescencyjnym.

Tlenek miedzi (II) w dalszym ciągu pozostaje przedmiotem badań podstawowych, szczególnie w kontekście właściwości elektrycznych i optycznych. Mimo to, w ostatnich latach zintensyfikowały się także prace ukierunkowane na znalezienie praktycznych zastosowań materiału.

CuO często wymienia się wśród materiałów o ogromnym potencjale do zastosowań w fotowoltaice. Ma to związek z dobrze dopasowanym do widma promieniowania słonecznego widmem absorpcji tlenku miedzi (II) oraz wąską przerwą energetyczną ($E_g^{CuO} = 1.2 - 2.1$ eV) [80], która w znacznej części pokrywa się z przedziałami wartości, którym odpowiadają najlepsze teoretyczne wydajności jednozłączowych ogniw PV, wyznaczone przez Shockleya i Queissera [83]. Jak można zauważyć na Rys. 3, wydajności powyżej 25% możliwe są do uzyskania dla E_g w przedziale od ok. 0,75 do 1,75 eV, natomiast maksymalna teoretyczna wydajność takich ogniw słonecznych występuje w zakresie wartości przerwy energetycznej od około 1 do 1,5 eV [84].



Rys. 3 Granica wydajności Shockleya i Queissera dla idealnego ogniwa słonecznego z pojedynczym złączem w funkcji wartości przerwy energetycznej. Kolorem niebieskim zaznaczono zakres E_g odpowiadający CuO (na podstawie [83])

Optymalna wartość pasma wzbronionego, wysoka ruchliwość i długa droga dyfuzji nośników mniejszościowych czynią CuO doskonałym materiałem do zastosowań w roli warstwy absorbującej ogniwach PV. Dotychczas jednak rekordowe wydajności ogniw wykorzystujących tlenek miedzi (II) oscylują w zakresie zaledwie kilku procent. W związku z tym struktury fotowoltaiczne oparte na CuO wciąż pozostają przedmiotem intensywnych prac badawczych [85]. Tlenek miedzi (II) jest również badany pod kątem zastosowań w barwnikowych ogniwach słonecznych, gdzie wykorzystuje się go w funkcji elektrody p-typu [86] [87] i warstwy blokującej [88] [89], natomiast w ogniwach perowskitowych jako warstwę transportującą ładunki dodatnie [90] [91].

Tlenek miedzi charakteryzuje także wysoka teoretyczna pojemność elektryczna (674 mAh/g) [92], co w połączeniu z dobrymi właściwościami elektrochemicznymi

czyni ten materiał dobrym kandydatem do zastosowań w nanostrukturyzowanych anodach w bateriach litowo jonowych. W literaturze raportuje się wykorzystanie wielu rodzajów nanostruktur CuO w tej roli, m.in. w postaci nanołańcuchów [93], nanoarkuszy [94] i nanosłupków [95]. Liczne nanostruktury CuO były również badane w kontekście zastosowań w superkondensatorach [96] oraz pod kątem wydajności katalitycznych różnych reakcji chemicznych [97].

Z kolei wysoka stabilność chemiczna, czułość i selektywność w stosunku do określonych substancji czynią ten materiał interesującym w kontekście zastosowań detektorowych [98]. W literaturze raportuje się wykorzystanie CuO w sensorach takich gazów jak CO [99], H₂S [100], NO₂ [101] i oparów alkoholi [102] oraz w elektrochemicznych biosensorach, m.in. glukozy [103] i dopaminy [104]. Tlenek miedzi (II) odznacza się także dobrymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi, co umożliwia mu skuteczne hamowanie rozwoju bakterii, grzybów, wirusów i alg [105]. Otwiera to drogę do wielu zastosowań biomedycznych, np. w opatrunkach wspomagających gojenie ran [106].

2.2. Cienkie warstwy CuO

Cienkie warstwy stanowią rozległą kategorię nanomateriałów o dużym znaczeniu dla rozwoju nanotechnologii. Struktury cienkowarstwowe są jednym z fundamentów współczesnej elektroniki. Zapoczątkowany pod koniec XIX wieku intensywny rozwój technologii otrzymywania i przetwarzania tego typu materiałów doprowadził do wynalezienia, miniaturyzacji i zwiększenia wydajności innowacyjnych układów i urządzeń, w tym również tranzystorów, które zrewolucjonizowały nasz świat. [107]. Wdrożenie cienkowarstwowych rozwiązań nie byłoby możliwe bez dogłębnego zrozumienia fizyki cienkich warstw, a w szczególności fizyki powierzchni. Prowadzone badania podstawowe w dużej mierze przyczyniły się do wytwarzania tych struktur i opartych na nich urządzeń o przewidywanych, kontrolowanych i powtarzalnych parametrach. Oprócz zastosowań m.in. w układach mikroelektronicznych, diodach LED czy ogniwach słonecznych, cienkie warstwy powszechnie stosuje się również w roli powłok, które umożliwiają modyfikację lub funkcjonalizację powierzchni.

Współcześnie cienkie warstwy CuO, wykazujące silne właściwości hydrofobowe, są badane m.in. w kontekście pokryć samoczyszczących [108], antykorozyjnych [109] oraz antybakteryjnych [110]. Podobnie jak inne nanostruktury CuO, cienkie warstwy także wykazują potencjał do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych [111] [112], bateriach litowo – jonowych [113], superkondensatorach [114], sensorach gazów [115] i biosensorach [116]. Dodatkowo, w literaturze raportuje się ich użycie m.in. w fotodetektorach [117] [118], strukturach pamięciowych [119] i w roli kanału p-typu w tranzystorach [120] [121].

Aby uzyskać cienkie warstwy o pożądanych właściwościach fizyko-chemicznych niezbędna jest zdolność precyzyjnej kontroli m.in. ich grubości, mikrostruktury oraz morfologii. Nawet niewielkie odchylenia warunków wzrostu, np. temperatury, ciśnienia i otoczenia gazowego, mogą w znaczący sposób zmieniać parametry warstw, co wskazuje na bardzo ważną rolę wykorzystanej metody wzrostu, gdyż często to właśnie ona determinuje strukturę oraz umożliwia modyfikowanie właściwości materiału. Choć współcześnie znane jest wiele metod wzrostu cienkich warstw, opierających się na różnych zjawiskach fizycznych i chemicznych, to w dalszym ciągu uważa się, że dotychczas żadna z technik nie pozwala na uzyskanie idealnych rezultatów pod kątem zastosowań warstw w dowolnych obszarach [122]. Niezbędne jest

zatem zrozumienie możliwości i ograniczeń różnych metod, co umożliwi ich dalszy rozwój oraz optymalizację, a w konsekwencji może prowadzić do opracowania kolejnych sposobów otrzymywania warstw o pożądanych parametrach i przeznaczonych do konkretnych zastosowań.

Istnieje wiele metod osadzania warstw tlenków metali. Dominującymi technologiami cienkowarstwowymi są fizyczne i chemiczne osadzanie z fazy gazowej (odpowiednio physical vapour deposition – PVD i chemical vapour deposition – CVD), które opierają się na generowaniu gazowej postaci osadzanego materiału, a następnie tworzeniu się warstw na powierzchni w wyniku występowania zjawisk fizycznych lub zachodzenia reakcji chemicznych. Inną grupą technik chemicznych są tzw. „techniki mokre”, w których struktury otrzymywane są z fazy ciekłej. Choć metody należące do tej kategorii dominują w wytwarzaniu różnego rodzaju nanostruktur w formie proszków, coraz częściej stosuje się je także do wzrostu cienkich warstw tlenkowych.

W literaturze raportuje się otrzymywanie cienkich warstw CuO wykorzystując różnorodne techniki. Wśród metod fizycznych można wymienić: epitaksję z wiązki molekularnej (molecular beam epitaxy – MBE) [123] [124] [125], stałoprądowe reaktywne rozpylanie magnetronowe [111] [126] [127] i pulsacyjne osadzanie laserowe (pulsed laser deposition – PLD) [128] [129] [130]. Innym sposobem jest wykorzystanie techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), gdzie warstwy formują się w wyniku reakcji chemicznych zachodzących między gazowymi prekursorami [131] [132] [133]. Jedną z jej modyfikacji, polegającej na sekwencyjnym wprowadzaniu poszczególnych prekursorów, które reagują ze sobą wyłącznie na powierzchni podłoża, jest metoda osadzania warstw atomowych (atomic layer deposition – ALD) [134] [135] [136].

Największymi zaletami osadzania z fazy gazowej, zarówno fizycznego jak i chemicznego, jest możliwość niezwykle precyzyjnej kontroli grubości warstw i ich właściwości oraz bardzo dobra powtarzalność. Niestety ze względu na konieczność utrzymania wysokiej próżni i temperatury oraz wieloetapowe procesy wzrostu, wymagają one użycia zaawansowanej, kosztownej i trudnej do skalowania aparatury. Pomimo wieloetapowych procesów wzrostu i szczegółowej kontroli warunków w jakich one się odbywają, z wyjątkiem metody ALD, nie jest możliwe uzyskanie pełnego pokrycia rozbudowanych powierzchni. Obecnie prowadzone są również prace związane

z wytwarzaniem warstw CuO z fazy ciekłej. Pomimo iż zazwyczaj nie umożliwiają one kontroli parametrów warstw tak dokładnie jak wcześniej wspomniane techniki osadzania z fazy gazowej, mają one szereg zalet, które czynią je atrakcyjnymi w badaniach naukowych i pracach wdrożeniowych. W zależności od wybranej metody, możliwe jest osadzanie warstw w łagodniejszych warunkach, co jest bardzo ważne np. w przypadku podłoży wrażliwych na wysokie temperatury (np. szkło, tworzywa sztuczne). To z kolei pozwala na wykorzystanie mniej skomplikowanych reaktorów, które są łatwiejsze do skalowania. Wśród innych korzyści warto wymienić też: niższy koszt niezbędnej aparatury, wysokie tempo wzrostu oraz możliwość jednorodnego pokrywania nawet rozbudowanych powierzchni. Mnogość pożądanых cech sprawia, że techniki te są stale rozwijane i optymalizowane w taki sposób aby uzyskać możliwie wysoką wydajność, kontrolę parametrów warstw (w szczególności ich grubości i jednorodności) oraz powtarzalność procesów.

Cienkie warstwy CuO z powodzeniem otrzymuje się z fazy ciekłej korzystając z takich metod jak: osadzanie z kąpeli chemicznej (ang. chemical bath deposition – CBD) [137] [138] [139], adsorpcja kolejnych warstw jonów i ich reakcji (ang. successive ionic layer adsorption and reaction – SILAR) [140] [141] [142], żol – żel (wykorzystując powlekanie zanurzeniowe i wirowe) [143] [144] [145] oraz pyroliza natryskowa [146] [147] [148]. Niniejsza praca koncentruje się na metodzie hydrotermalnej. W literaturze istnieje niewiele doniesień wskazujących na wykorzystanie tej techniki w kontekście bezpośredniego wytwarzania jednofazowych cienkich warstw CuO na podłożu. Zdecydowanie częściej metoda hydrotermalna służy wytwarzaniu nanostruktur tlenku miedzi (II) w postaci sproszkowanej, które następnie, np. mechanicznie, są formowane w warstwy.

Przykład wieloetapowego sposobu wytwarzania warstw CuO został opisany w pracy [149] i łączy w sobie procesy hydrotermalne, wygrzewanie oraz powlekanie wirowe. Metoda hydrotermalna początkowo służy do syntezy nanostruktur tlenku miedzi (II) z roztworu chlorku miedzi z dodatkiem urotropiny (120°C, 3h). Uzyskany produkt poddawany jest filtrowaniu i suszeniu, po czym za pomocą powlekania wirowego nakładany na podłoża w celu uzyskania warstwy zarodkującej. Tak przygotowane podłoża poddawane są obróbce termicznej (375°C, 3h), a następnie umieszczane w autoklawie, w którym ponownie przeprowadza się proces hydrotermalny (120°C, 12–24h). Po jego zakończeniu podłoża ponownie są

wygrzewane. W wyniku przeprowadzonej procedury uzyskano warstwy CuO o grubości ~ 65 nm, które pokazano na Rys. 4A².

Z kolei bezpośredni wzrost cienkich warstw w procesie hydrotermalnym został przedstawiony w pracach [150] [151]. Podstawowy roztwór reakcyjny składał się z wody, siarczanu miedzi i nadsiarczanu amonu. Dodatkowo przygotowano warstwy z mieszanin do których dodano niejonowe surfakanty: Triton X-100 oraz poli(alkohol winylowy). W wyniku procesu hydrotermalnego (~80°C, 5h) podłoże stalowe zostało pokryte gęsto upakowanymi nanostrukturami CuO, które tworzą hierarchiczne warstwy o różnych morfologiach (Rys. 4B)³. Natomiast autorzy pracy [152] uzyskali cienkie warstwy CuO na szklanych podłożach pokrytych CuHNO₄ w wyniku trwającej 4, 8 i 12h obróbki hydrotermalnej zawiesiny azotanu wodorotlenku miedzi w temperaturze 200°C (Rys. 4C)⁴. Innym przykładem jest praca [153], która opisuje sposób wytwarzania strukturyzowanych warstw CuO na FTO z roztworu bez dodatkowych substancji. Proces wzrostu odbywał się w temperaturach 100°C oraz 150°C i trwał 12 godzin, a prekursorem miedzi był octan miedzi (II), a uzyskane warstwy pokazano na Rys. 4D⁵

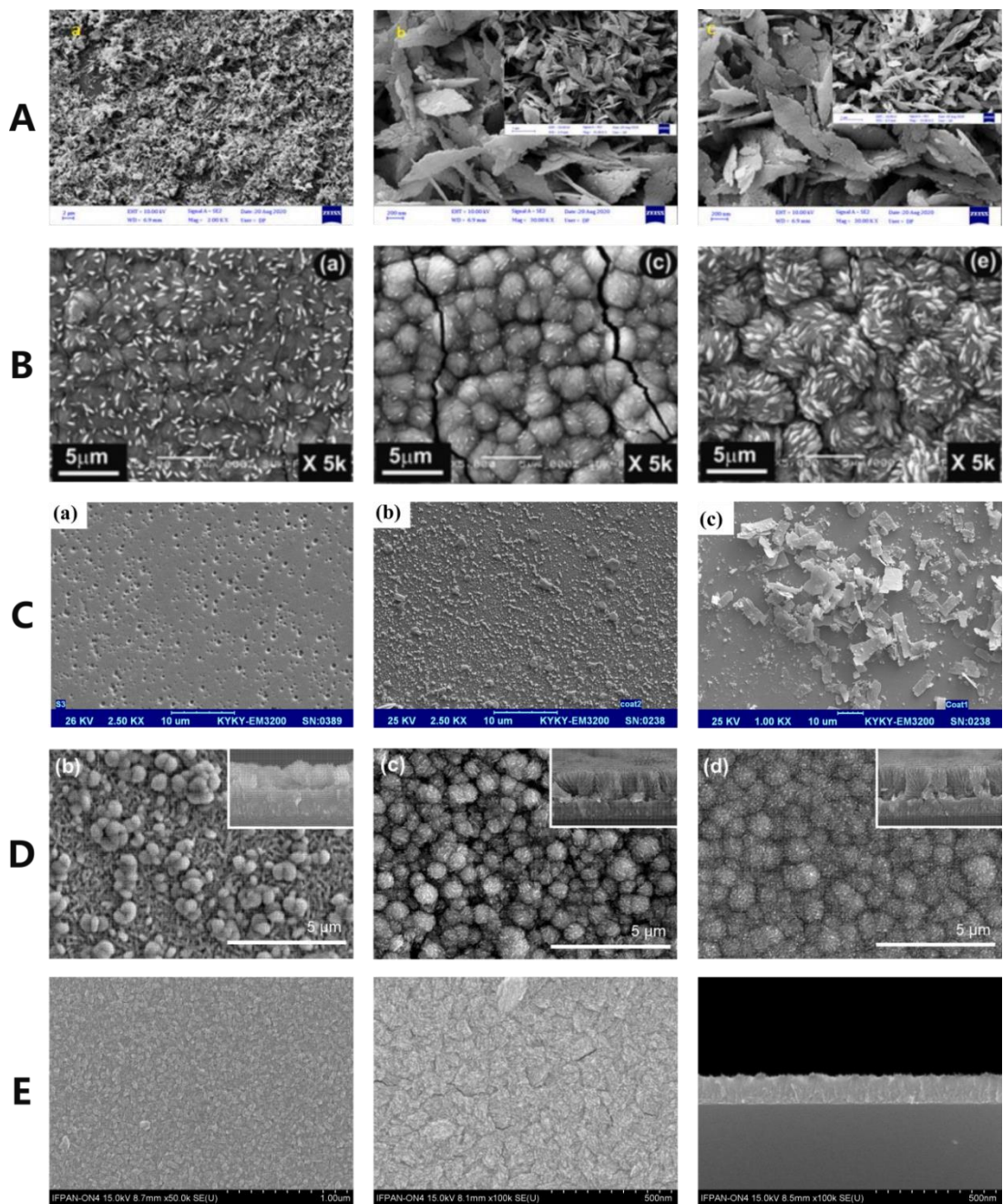
Warstwy CuO, będące przedmiotem niniejszej pracy (Rys. 4E), były otrzymywane hydrotermalnie z wodnych roztworów octanu miedzi (II) ogrzewanych do temperatury ~95°C. Wyróżniającymi parametrami procesów wzrostu jest prowadzenie syntez w otwartym systemie w wielokrotnie krótszym czasie niż we wspomnianych doniesieniach literaturowych. Pojedyncza synteza trwa od kilkadziesiątu sekund do kilku minut [154]. Nowatorski charakter metody potwierdza również przyznany patent (Pat. 241026) dotyczący metody wzrostu, która została szczegółowo przedstawiona w dalszej części pracy.

² Przedruk z pracy [149]; opublikowane na licencji CC BY 3.0

³ Przedruk z pracy [150]; opublikowane na licencji RSC Publishing

⁴ Przedruk z pracy [152]; opublikowane na licencji Elsevier

⁵ Przedruk z pracy [153]; opublikowane na licencji CC BY 4.0



Rys. 4 Zdjęcia SEM warstw CuO otrzymanych hydrotermalnie opisanych w pracach:

A) [149] kolejno: warstwa zarodkująca, warstwa po 12 h procesie HT i warstwa po 24h procesie HT,

B) [150] kolejno: warstwa CuO z mieszaniny bez dodatkowych substancji, warstwa z mieszaniny z dodatkiem TRX-100 oraz z mieszaniny z dodatkiem PVA,

C) [152] warstwy CuO uzyskane w procesach hydrotermalnych trwających kolejno 4, 8 i 12h,

D) [153] warstwy CuO otrzymane z mieszaniny o stężeniu 0,1M w temperaturze 150°C oraz z roztworu o stężeniu Cu=0.5M w temperaturach 100°C i 150°C,

(E) warstwy CuO otrzymane metodą opisaną w niniejszej pracy.

3. Memrystory - nowa generacja przyrządów pamięciowych

3.1. Rozwiązania pamięciowe typu „emerging technologies”

Pamięci stanowią nieodłączny element dzisiejszych zintegrowanych przyrządów elektroniki i fotoniki, a ich rozwój jest kluczowy dla dalszego postępu technologicznego. Nieprzerwany wzrost zapotrzebowania na coraz wydajniejsze i niezawodne pamięci cyfrowe sprawia, że od wielu lat pozostają one obiektem intensywnych prac badawczo-rozwojowych. Miniaturyzacja od wielu lat jest głównym czynnikiem umożliwiającym zwiększanie gęstości upakowania przyrządów, a tym samym liczby możliwych do przechowywania danych. Jednak staje się ona coraz większym wyzwaniem ze względu na pojawiające się ograniczenia fizyczne związane z niewielkimi rozmiarami struktur pamięciowych. Wraz ze zmniejszaniem wymiarów mogą pojawiać się takie problemy jak prądy upływu bramek tranzystorów MOSFET, efekty krótkokanałowe związane z wysoką polaryzacją drenów tranzystorów oraz wiele innych. Równoległe z rozwijaniem obecnych rozwiązań, podejmowane są intensywne prace nad opracowaniem nowych przyrządów pamięciowych, a w szczególności takich, które pozwoliłyby na zintegrowanie szybkości statycznych pamięci o dostępie swobodnym (static random access memory, SRAM) z gęstością przechowywania dynamicznych pamięci o dostępie swobodnym (dynamic random access memory, DRAM) oraz nieulotnością pamięci typu flash [155] [156] .

Współcześnie jednym z intensywnie rozwijających się obszarów przechowywania i przetwarzania danych są nieulotne pamięci RAM (random access memory). Ich główną zaletą jest możliwość przechowywania danych nawet po odłączeniu zasilania, co czyni je idealnymi rozwiązaniami do zastosowań, w których zużycie energii jest kluczowe, np. w urządzeniach przenośnych. Ponadto są one szybsze i bardziej trwałe niż tradycyjne pamięci masowe. Obecnie w fazie rozwoju znajduje się wiele rodzajów nieulotnych pamięci, które bazują na różnych materiałach i mechanizmach działania. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się rozwiązania, klasyfikowane jako „emerging technologies”, o dużym potencjale do zastosowań w urządzeniach pamięciowych przyszłych generacji. Wśród nich można wymienić m.in. pamięci zmiennofazowe (phase-change memory, PCM), magnetyczne pamięci o dostępie swobodnym opierające się na zjawisku magnetooporu tunelowego (magnetoresistive random access memory, MRAM) lub zjawisku transferu spinowego

momentu skręcającego (spin-transfer torque MRAM, STT-MRAM) oraz rezystywną pamięć o dostępie swobodnym (resistive random access memory, RRAM) [157].

To właśnie ostatnią z nich uważa się za jedno z najbardziej obiecujących rozwiązań pamięciowych ze względu na jej liczne zalety, takie jak wysoka wytrzymałość cykliczna, wysoka szybkość przełączania, łatwość wytwarzania oraz dobra skalowalność [158]. Ponadto urządzenia RRAM mogą być wytwarzane przy użyciu standardowych procesów technologii CMOS, co oznacza, że możliwe jest ich zintegrowanie z innymi komponentami w jednym układzie scalonym. Coraz częściej RRAM określa się przełomową technologią, która może zrewolucjonizować wydajność różnorodnych urządzeń, m.in. elektroniki użytkowej, komputerów, a także rozwiązań medycznych, militarnych i kosmicznych [156].

Rezystancyjna pamięć o dostępie swobodnym charakteryzuje się relatywnie prostą konstrukcją typu metal – izolator – metal (MIM). Komórka RRAM składa się z cienkiej warstwy dielektrycznej, umieszczonej pomiędzy dwiema elektrodami, w której występuje efekt zmiany rezystywności materiału (nazywany też efektem memrystorowym, stąd często RRAM określa się mianem memrystorów). Oznacza to, że pod wpływem przyłożonego napięcia dany materiał może przełączać się między stanami wysokiej rezystancji (HRS) lub niskiej rezystancji (LRS), które reprezentują stany „0” i „1”. Urządzenia RRAM są zasadniczo memrystorami, które zoptymalizowano pod kątem wykorzystania w roli elementów pamięciowych.

3.2. Koncepcja memrystora

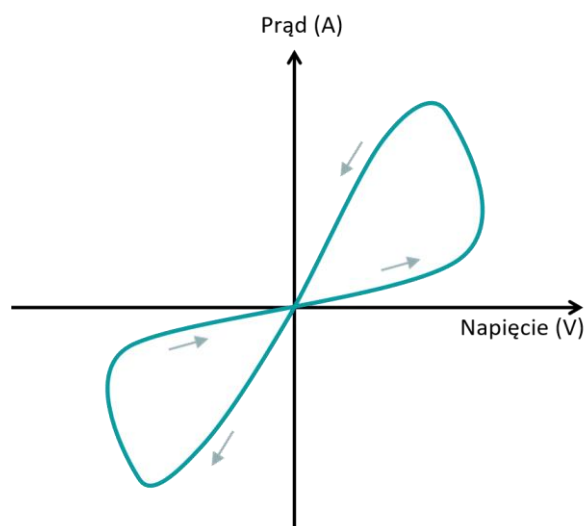
Idea memrystora została przedstawiona w 1971 roku w pracy „*Memristor - The missing circuit element*” [159]. Leon Chua przedstawił w niej swoje rozważania teoretyczne dotyczące równań opisujących podstawowe wielkości obwodów elektrycznych, które są wyrażane za pomocą dwóch spośród czterech zmiennych: napięcia (V), prądu (I), ładunku (q) i strumienia magnetycznego (ϕ). Zwrócił uwagę, że wśród znanych zależności opisujących napięcie, prąd, rezystancję, pojemność i indukcyjność brakuje takiej, która łączyłaby ładunek elektryczny i strumień magnetyczny. Z związku z tym postulował istnienie nowego elementu, które wypełni tę lukę. Zaproponował następującą relację:

$$M = \frac{d\phi}{dq}$$

gdzie M oznacza memrystancję – wielkość charakteryzującą memrystor (rezystor z pamięcią), który L. Chua określił jako czwarty podstawowy pasywny element obwodu elektrycznego, który charakteryzuje nieliniowa zależność między ładunkiem elektrycznym i strumieniem magnetycznym oraz zdolność do zmiany i zapamiętywania swojego stanu rezystancji.

W literaturze wymienia się trzy cechy charakterystyczne (tzw. fingerprints), które pozwalają zweryfikować czy urządzenie jest memrystorem [160]:

- (i) charakterystyka prądowo – napięciowa musi zawierać ściśniętą w początku układu współrzędnych histerezę (przykładowy kształt krzywej I-V pokazano na Rys. 5)
- (ii) powierzchnia pętli histerezy powinna maleć monotonicznie wraz ze wzrostem częstotliwości wzbudzenia
- (iii) kiedy częstotliwość wzbudzenia dąży do nieskończoności, pętla histerezy redukuje się do funkcji jednowartościowej.



Rys. 5 Przykładowy kształt pętli histerezy charakterystycznej dla memrystorów

Występowanie pętli histerezy w charakterystykach I-V wskazuje, że dla jednakowego napięcia struktury memrystorowe mogą wykazywać dwie różne wartości prądu, tzn. mogą znajdować się w dwóch stanach niskiej i wysokiej rezystancji w zależności od kierunku i wielkości przyłożonego impulsu elektrycznego. Ich największą zaletą jest umiejętność zapamiętywania swojego stanu rezystancji bez konieczności stałego zasilania. Taka zdolność przechowywania informacji sprawia, że memrystory charakteryzuje wysoki potencjał do zastosowań w obszarze nieulotnych pamięci.

Jednak memrystory przez niemal 40 lat pozostawały wyłącznie hipotezą. Dopiero w 2008 roku przedstawiono pierwszą fizyczną realizację memrystora [161]. Naukowcy z HP Labs połączyli swoje obserwacje eksperymentalne z teoretycznymi przewidywaniami L. Chua i ogłosili, że odkryli ten brakujący element („*The missing memristor found*”) [162]. Ponadto przedstawiony przez autorów memrystora wniosek, że efekt memrystorowy może występować niezależnie od pola magnetycznego rzucił nowe światło na liczne publikacje (opublikowane również przed 1971 r.) np. [163] [164], w których raportowano niezrozumiane anomalie w charakterystykach prądowo – napięciowych. Po zaprezentowaniu prototypu, badania memrystorów zintensyfikowały się. Oprócz prób opracowania materiałów, które można wykorzystać w roli warstwy przełączającej i odpowiednich architektur urządzeń, współcześnie prowadzone są również prace teoretyczne i eksperymentalne, które mają na celu zrozumienie procesów fizycznych leżących u podstaw efektu pamięciowego oraz mechanizmów przełączania rezystancyjnego, co jest kluczowe dla ich dalszego rozwoju. Uważa się, że oprócz dużej szansy na zrewolucjonizowanie rynku pamięci cyfrowych, memrystory

mają również ogromny potencjał do zastosowań m.in. w sieciach neuronowych [165], sztucznej inteligencji [166] czy przyrządach neuromorficznych [167].

Obecnie uznaje się, że memrystory reprezentują szeroką grupę przyrządów, która obejmuje również urządzenia z przełączaniem rezystancyjnym. W związku z tym, choć często prezentowane rozwiązania nie są w pełni zgodne z pierwotną definicją rezystora z pamięcią, w literaturze określenia *memrystor* i *urządzenia z przełączaniem rezystancyjnym* oraz *efekt memrystorowy* i *zjawisko przełączania rezystancyjnego* często są wykorzystywane zamiennie. Leon Chua odniósł się do takiej terminologii w podręczniku dotyczącym sieci memrystorowych z 2019 roku [168] wskazując, że dowolne dwukontaktowe urządzenie elektryczne, które wykazuje właściwości przełączania między dwoma stanami rezystancji pod wpływem odpowiedniego impulsu elektrycznego i którego stan może być odczytywany w niskich polach elektrycznych jest memrystorem.

4. Wykorzystane metody eksperymentalne i aparatura

Jednym z głównych celów prowadzonych prac było określenie właściwości otrzymywanych hydrotermalnie warstw CuO. Z myślą o tym wykorzystano szeroką gamę metod badawczych, które umożliwiły analizę ich powierzchni, struktury krystalicznej i właściwości elektrycznych. W dalszej części rozdziału opisano wykonane pomiary oraz sposób analizy danych.

4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX)

Podstawowym narzędziem służącym ocenie wytwarzanych warstw była skaningowa mikroskopia elektronowa (scanning electron microscopy, SEM), która była intensywnie wykorzystywana na każdym etapie prowadzonych prac. Posłużyła do obrazowania powierzchni oraz określenia grubości próbek wytworzonych w łącznie 390 procesach hydrotermalnych przeprowadzonych na potrzeby niniejszej rozprawy. Ze względu na wysoką zdolność rozdzielczą mikroskopu możliwa była także analiza wymiarów nanokrystalitów o rozmiarach poniżej kilkunastu nanometrów. Natomiast spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) umożliwiła identyfikację i określenie ilościowe pierwiastków obecnych w próbkach. Szczegółowe informacje dotyczące oddziaływania wiązki elektronów z próbką, które umożliwiają obrazowanie powierzchni i analizę składu chemicznego opisano w pracach [169] i [170].

Pomiary SEM i EDX zostały wykonane z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU-70, wyposażonego dodatkowo w detektor promieniowania charakterystycznego. Zdjęcia SEM wykonano z użyciem wiązki elektronowej o energii 15 keV, natomiast widma promieniowania charakterystycznego zarejestrowano wykorzystując wiązkę o energii 5 keV. Średnie grubości warstw oraz rozmiary ziaren i krystalitów zostały wyznaczone na podstawie uzyskanych obrazów powierzchni i przekrojów warstw korzystając z oprogramowania ImageJ.

4.2. Mikroskopia z sondą skanującą (SPM)

Mikroskopia z sondą skanującą (SPM) jest bogatą klasą narzędzi wykorzystywanych do badania powierzchni materiałów w skali nanometrowej. W niniejszej pracy wykorzystano następujące techniki z rodziny mikroskopii z sondą skanującą: mikroskopię sił atomowych (AFM), skaningową mikroskopię pojemnościową (SCM), mikroskopię sił z sondą Kelvina (KPFM) oraz tunelową mikroskopię sił atomowych (TUNA). Za ich pomocą możliwe jest jednoczesne obrazowanie topografii powierzchni oraz właściwości elektrycznych materiału. Wszystkie pomiary zostały wykonane przez autorkę z wykorzystaniem mikroskopu Dimension Icon (Bruker) wyposażonego w dodatkowe moduły aplikacyjne umożliwiające pomiary SCM i TUNA w trybie kontaktowym. Mikroskop pozwala na skanowanie powierzchni z nanometrową rozdzielczością w osi XY, natomiast w osi Z nawet rzędu kilkudziesięciu pikometrów ze względu na wykorzystanie pneumatycznej izolacji drgań oraz osłony akustycznej. Badanie powierzchni może odbywać się na wiele sposobów. Mikroskopia z sondą skanującą wraz z podstawowymi trybami skanowania zostały szczegółowo omówione w [171]. Uzyskane dane zostały poddane analizie z wykorzystaniem oprogramowania NanoScope Analysis 3.0 (Bruker).

4.2.1. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych (atomic force microscopy, AFM) jest wszechstronną techniką trójwymiarowego obrazowania powierzchni wielu materiałów, w tym półprzewodników, polimerów i próbek biologicznych bez niszczenia ich powierzchni. Uniwersalność i mnogość zalet uczyniły AFM jednym z najczęściej wykorzystywanych narzędzi w wielu dziedzinach badawczych, m.in. nanotechnologii, materiałoznawstwie i biologii.

Istnieje szeroka gama parametrów pozwalających na analizę ilościową skanowanych materiałów. W niniejszej pracy wykorzystano histogramy wysokości i cztery parametry: R_a , R_q , R_{sk} , R_{ku} (wyrażane wzorami pokazanymi w Tab.1).

R_a i R_q są powszechnie stosowanymi parametrami chropowatości stosowanymi do określenia tekstury powierzchni. Główne różnice między nimi wynikają ze sposobu ich wyznaczania. Średnia arytmetyczna opiera się na wartościach bezwzględnych odchyłeń wysokości, nie rozróżniając wierzchołków i dolin w analizowanych profilach

wysokości. W związku z tym dostarcza jedynie ogólnych informacji o chropowatości, jednak nie umożliwia identyfikacji charakteru powierzchni. RMS jest bardziej czuły na zarejestrowane wzniesienia i doliny. Wyznacza się go bazując na wartościach kwadratowych wysokości we wszystkich punktach pomiarowych, przez co jego wartość jest dokładniejsza niż w przypadku średniej arytmetycznej.

Tab. 1 Wyrażenia opisujące wybrane parametry powierzchni, na podstawie [172]

Parametr		Wzór
Średnia arytmetyczna chropowatości	R_a	$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j $
Średnia kwadratowa chropowatości	R_q RMS	$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}}$
Skośność	R_{sk}	$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j^3$
Kurtoza	R_{ku}	$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j^4$

Z – odchylenie wysokości względem średniej płaszczyzny obrazu, N – liczba punktów pomiarowych

Rozpatrując opisane powyżej parametry oddzielnie, uzyskuje się dane dotyczące stopnia rozbudowania powierzchni oraz jej chropowatości. Warto jednak zwrócić uwagę, że wahania wysokości na badanym obszarze zwykle nie są symetryczne. W związku z tym często dodatkowo analizuje się także rozkład wysokości i opisujące go parametry R_{sk} i R_{ku} , które pozwalają ocenić asymetrię powierzchni i płaskość warstwy [173]. W niniejszej pracy dodatkowo odniesiono się do stosunku parametrów chropowatości $R_q:R_a$, który dla rozkładu normalnego jest równy 1,25 (choć często uznaje się, że wartość ta może sięgać do 1,31) [174].

Skośność jest miarą symetrii rozkładu i w przypadku powierzchni, której histogram wysokości jest rozkładem Gaussa, jest równa zero. Niezerowa skośność przejawia się jako asymetryczny ogon rozkładu. Na podstawie znaku parametru można ocenić, czy na powierzchni warstwy przeważają wzniesienia ($R_{sk} > 0$) czy doliny ($R_{sk} < 0$). Z kolei kurtoza jest miarą spłaszczenia rozkładu. W przeciwieństwie do skośności dostarcza informacje nie tylko o tym, czy nierówności są rozłożone równomiernie, ale również

o ich kształcie (jednak bez rozróżnienia na wierzchołki i doliny). Dla powierzchni o rozkładzie Gaussa kurtoza jest równa 3. Kiedy parametr przyjmuje wyższe wartości ($R_{ku} > 3$) warstwa jest zdominowana przez szpiczaste wierzchołki, natomiast niższe wartości ($R_{ku} < 3$) wskazują na wyboisty charakter nierówności.

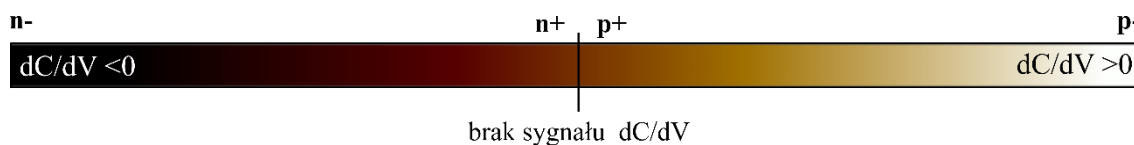
W celu zbadania topografii powierzchni warstw CuO wykonano serię skanów obszarów o rozmiarach od $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ do $200\text{nm}\times 200\text{nm}$. Wszystkie pomiary przeprowadzono w trybie Peak Force Tapping z zastosowaniem opcji ScanAsyst (Bruker), która wykorzystuje zaawansowane algorytmy w celu stałego monitorowania jakości obrazu oraz automatycznej optymalizacji wybranych parametrów w czasie skanowania. Pomiary wykonano używając sond azotku krzemu o średnicy ostrza równej 2 nm: ScanAsyst-AIR (Bruker). Skany AFM służące analizie chropowatości i jednorodności warstw wykonano z rozdzielczością skanowania (wyrażoną jako liczba linii skanowania \times liczba punktów pomiarowych w każdej z nich) równą 1024×1024 .

4.2.2. Skaningowa mikroskopia pojemnościowa (SCM)

Skaningowa mikroskopia pojemnościowa (scanning capacitance microscopy, SCM) należy do grupy zaawansowanych technik z rodziny SPM, które umożliwiają obrazowanie i badanie właściwości elektrycznych półprzewodników z rozdzielczością nanometrową. Technika opiera się na skanowaniu powierzchni w trybie kontaktowym. Ultraczuły sensor pojemności mierzy zmiany pojemności indukowane przez napięcie przemiennie w kondensatorze MOS utworzonym przez ostrze przewodzącej sondy i próbkę. Zarejestrowany sygnał dC/dV dostarcza informacji o przestrzennych zmianach pojemności, a tym jego przetwarzanie umożliwia odwzorowanie rodzaju, koncentracji i rozkładu nośników w badanym materiale.

Ocena właściwości elektrycznych warstw CuO na podstawie pomiarów SCM ma charakter jakościowy i została przeprowadzona na podstawie analizy wartości zarejestrowanego sygnału dC/dV . Zastosowany moduł aplikacyjny został skalibrowany z wykorzystaniem próbki testowej (SRAM) w taki sposób, aby możliwe było określenie typu przewodnictwa materiału na podstawie jego wartości. Negatywne wartości dC/dV wskazują, że badany materiał jest półprzewodnikiem n-typu, natomiast dodatnie wartości, że jest to półprzewodnik p-typu. Brak sygnału SCM oznacza, że materiał jest przewodnikiem lub izolatorem. Mając na uwadze, że im mniejsze odchylenie wartości

sygnału dC/dV względem zera tym wyższa jest koncentracja nośników [175] (jak na Rys. 6) możliwa również była analiza lokalnych zmian koncentracji w badanym materiale.



Rys. 6 Przykładowa skala kolorów przedstawiająca dane SCM

Przedstawione w niniejszej pracy mapy rozkładu nośników zostały uzyskane w wyniku pomiarów zmian pojemności przy przyłożonym $V_{AC}=2V$ i $V_{DC}=1V$ oraz z wykorzystaniem przewodzącej sondy krzemowej z warstwą PtIr: SCM-PIT-V2 (Bruker). Są to obrazy zarejestrowane dla kanału: dane SCM, który jest hybrydą kanałów fazy dC/dV oraz amplitudy dC/dV . W związku z tym dostarcza jednocześnie informacje dotyczące typu nośników, jak również ich koncentracji.

4.2.3. Mikroskopia sił z sondą Kelvina (KPFM)

Mikroskopia sił z sondą Kelvina (Kelvin probe force microscopy, KPFM) jest kolejną techniką z grupy SPM, która pozwala badać właściwości elektryczne z dużą rozdzielczością przestrzenną. W tym trybie skanowanie powierzchni odbywa się dwuetapowo, tzn. każda linia jest skanowana dwukrotnie. Pierwszy przebieg mierzy topografię próbki w trybie przerywanego kontaktu. Następnie sonda jest unoszona na określoną wysokość (w przypadku badań CuO było to 50 nm) i mierzona jest kontaktowa różnica potencjałów (V_{CPD}). W badaniach wykorzystano odmianę mikroskopii z sondą Kelvina z modulacją amplitudy (AM-KPFM), w której detekcja sił elektrostatycznych odbywa się przy określonej częstotliwości oscylacji sondy. Dokładny opis metody przedstawiono w pracy [176].

Oprócz informacji o potencjale powierzchniowym, technika ta może być również wykorzystana do wyznaczenia pracy wyjścia badanego materiału. W tym celu jednak niezbędne jest przeprowadzenie kalibracji sondy względem próbki o znanej ϕ , tak jak opisano w pracy [177]. W badaniach wykorzystano przewodzące sondy krzemowe z powłoką Pt-Ir, SCM-PIT-V2 (Bruker), której praca wyjścia została określona na podstawie skanowania warstwy złota ($\phi_{Au} \approx 5,2eV$) korzystając z następującej relacji:

$$\phi_{sondy} = \phi_{Au} + e \cdot \Delta V_{CPD}$$

Wyznaczona w taki sposób $\phi_{\text{sondy}} \sim 4,95$ eV jest zgodna z wartościami raportowanymi w literaturze (4.85eV [178], 4,86eV [179], 5eV [180]). Dopiero znając tę wartość możliwe jest wyznaczenie pracy wyjścia badanego materiału korzystając z relacji:

$$\phi_{CuO} = \phi_{sondy} - e \cdot \Delta V_{CPD}$$

Należy zwrócić jednak uwagę na fakt, że wszystkie pomiary KPFM przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w powietrzu ($\sim 22^\circ\text{C}$, wilgoć $\sim 35\%$), co mogło skutkować wprowadzaniem stanów powierzchniowych lub obecnością cienkiej warstwy wody na powierzchni badanych warstw. W związku z tym otrzymane wartości V_{CPD} , a w konsekwencji również wartości wyznaczonych prac wyjścia, są obarczone dodatkowym błędem, który wynika m.in. ze zjawiska ekranowania [181] [176]. Niezależnie od nieoptymalnych warunków pomiarowych możliwa była analiza jakościowa zmian potencjału powierzchniowego i pracy wyjścia w zależności od sposobu przygotowania próbek.

4.2.4. Tunelowa mikroskopia sił atomowych (TUNA)

Tunelowa mikroskopia sił atomowych (tunneling AFM, TUNA) charakteryzuje zmiany przewodnictwa w materiałach poprzez pomiar i mapowanie prądu w badanym obszarze. Technika wyróżnia niezwykle wysoka czułość na niskie prądy. Jest w stanie zarejestrować sygnał o wartościach od 80fA do 1 μA , co umożliwia prowadzenie pomiarów elektrycznych również w przypadku wysokooporowych materiałów. Jej kolejną zaletą jest możliwość obrazowania prądu z wysoką rozdzielczością przestrzenną $\sim 10\text{nm}$, co czyni ją cennym narzędziem do badań urządzeń i materiałów elektronicznych w skali nanometrowej. Do badań przedstawionych w niniejszej pracy wykorzystano moduł aplikacyjny TUNA2 (Bruker), który umożliwia prowadzenie badań w trybie kontaktowym. Sygnałem obrazowania jest prąd elektryczny przepływający między ostrzem przewodzącej sondy, a próbką do której przykładane jest stałe napięcie.

W niniejszej pracy TUNA została wykorzystana do badań wytwarzanych struktur RRAM. Wszystkie przedstawione pomiary zostały wykonane w rozdzielczości 256×256 z wykorzystaniem wysokoprzewodzących sond diamentowych AD-2.8-AS (Adama Innovations).

4.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest powszechnie stosowana w badaniach strukturalnych różnorodnych materiałów. W niniejszej pracy technika posłużyła do identyfikacji struktury krystalicznej wytwarzanych warstw. Oprócz analizy fazowej, dane XRD zostały wykorzystane w celu wyznaczenia rozmiarów krystalitów, a także oceny wpływu poszczególnych parametrów technologicznych na jakość krystaliczną CuO. S

Wymiary krystalitów oszacowano na podstawie położenia i średniej połówkowej refleksu odpowiadającego preferowanej orientacji wykorzystując równanie Scherrera [182] [183]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

gdzie: D – rozmiar krystalitu, K – współczynnik kształtu, λ – długość fali promieniowania, β – średnia połówkowa refleksu, θ – kąt Bragga.

Jakość krystaliczną warstw weryfikowano na podstawie analizy parametrów naprężenia (ε) i gęstości dyslokacji (δ), które dostarczają informacji o stopniu zdefektowania struktury krystalicznej. Wielkości te wyznaczono korzystając z następujących wzorów:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Dokładny opis techniki XRD oraz wyznaczonych wielkości przedstawiono w pracy [184]. Pomiary warstw CuO zostały wykonane z wykorzystaniem wysokorozdzielczego dyfraktometru X'Pert Pro MRD (Panalytical) wyposażonego w lampę z anodą Cu ($\lambda=1,54060\text{\AA}$).

4.4. Spektroskopia UV-Vis

Kolejną wykorzystaną techniką pomiarową jest spektroskopia UV-vis. Warstwy CuO wzrastane na podłożach kwarcowych poddano badaniom transmitancji wykorzystując spektrofotometr Carry 5000 (Agilent), a uzyskane dane umożliwiły wyznaczenie optycznej przerwy energetycznej. W pierwszej kolejności, dla każdej długości fali promieniowania wyznaczono współczynnik absorpcji (α). Wyniki przedstawiono w formie wykresu Tauca, tj. $(\alpha hv)^{\frac{1}{r}}$ w funkcji energii fotonu hv [185] [42]. W celu wyznaczenia prostej przerwy energetycznej przyjmuje się $r=1/2$, natomiast dla skośnego przejścia $r=2$. Wartość pasma wzbronionego szacuje się na podstawie przecięcia przedłużenia liniowej części uzyskanego wykresu Tauca z osią x.

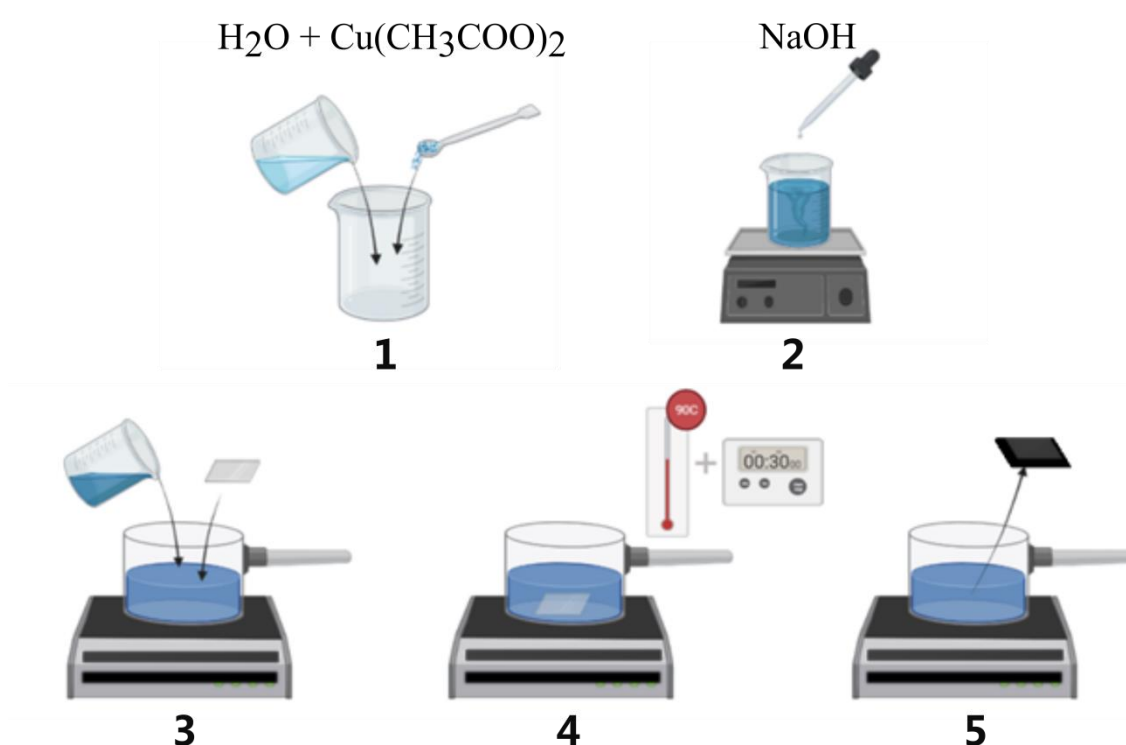
4.5. Pomiary prądowo – napięciowe i pojemnościowo – napięciowe

Pomiary I-V oraz C-V przeprowadzono za pomocą nowoczesnego analizatora przyrządów półprzewodnikowych Agilent B1500A wyposażonego w zestaw modułów: dwóch do pomiaru charakterystyk I-V (B1511A i B1510A) oraz jednego modułu do pomiarów C-V (B1520A). Pomiary pojemnościowo – napięciowe przeprowadzono dla serii struktur typu MIS Al/Si(n⁺⁺)/CuO/Au. Charakterystyki C-V pozwoliły oszacować wybrane parametry elektryczne wytwarzanego materiału, tj. przenikalność elektryczną i efektywną gęstość ładunku. Z kolei analiza charakterystyk I-V, zarejestrowanych dla struktur MIM Al/Si(n⁺⁺⁺)/CuO/Au, posłużyła przede wszystkim do badań efektu memrystorowego oraz stanowiła podstawę wstępnych badań mechanizmów przełączania rezystancyjnego i przewodnictwa, których metodyka została przedstawiona w rozdziale 11.

5. Technologia wzrostu cienkich warstw CuO

5.1. Wzrost cienkich warstw z roztworu wodnego

Warstwy CuO otrzymywane były za pomocą zmodyfikowanej metody hydrotermalnej. Technologia wzrostu została opracowana przez autorkę opierając się na doświadczeniach związanych ze wzrostem nanosłupków ZnO metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalowo [11] oraz przeprowadzonym w ramach prac wstępnych, transferze procedury ze specjalistycznych reaktorów do otwartego systemu. Pozwoliło to na opracowanie metody otrzymywania warstw CuO wolnej od wielu problemów technologicznych, jakie obserwowano przy wzroście nanosłupków ZnO, a które rozwiązano poprzez zastąpienie grzania roztworu z użyciem promieniowania mikrofalowego, grzaniem indukcyjnym. Jest to technologia nisko-kosztowa, bezpieczna dla środowiska oraz nie wymagająca wykorzystania skomplikowanej aparatury. Umożliwia pokrycie podłoży o wymiarach do $16 \times 16 \text{ cm}^2$ z możliwością dalszego skalowania.

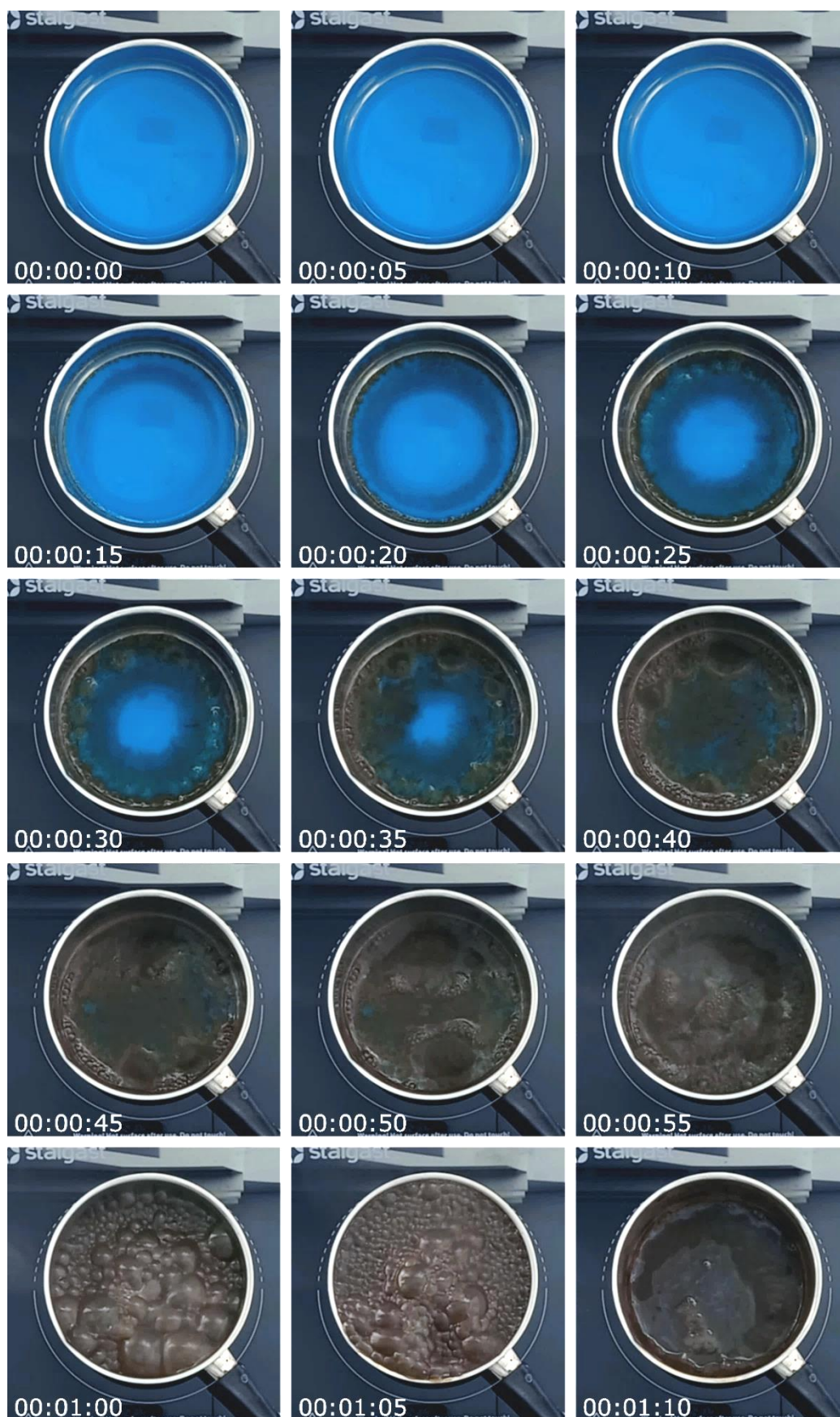


Rys. 7 Schemat przedstawiający kolejne kroki opracowanej technologii wzrostu warstw z roztworu wodnego

Opracowana metoda jest dwuetapowa. Początkowo należy przygotować mieszaninę reakcyjną, a następnie przeprowadzić hydrotermalny proces wzrostu na wcześniej

przygotowanych podłożach. Rys. 7 przedstawia kolejne kroki opracowanej technologii, od przygotowania roztworu do wyjęcia podłóż z osadzoną warstwą CuO.

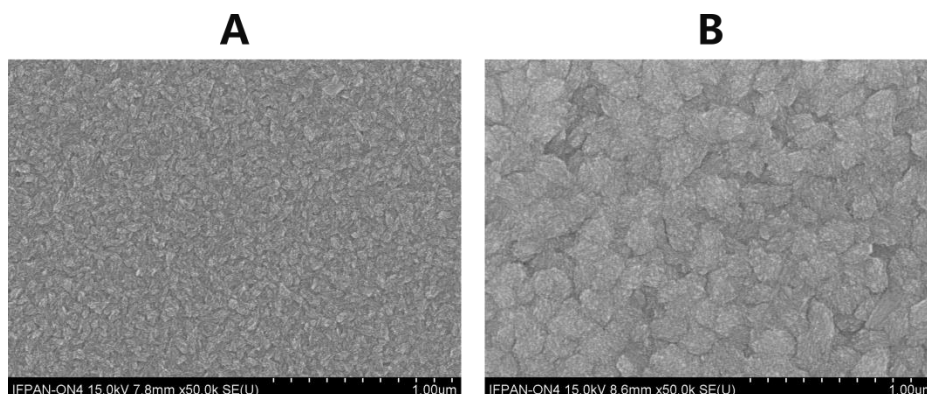
Aby przygotować mieszaninę reakcyjną należy rozpuścić odpowiednią ilość octanu miedzi (II) w wodzie destylowanej. Następnie, jeśli to konieczne, reguluje się pH powstałej mieszaniny strącając ją za pomocą jednomolowego roztworu wodnego NaOH do momentu uzyskania oczekiwanej wartości. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń zdobytych podczas prac związanych z nanosłupkami ZnO przypuszczano, że w przypadku tlenku miedzi (II) grupa OH^+ również może być odpowiedzialna za formowanie się nanomateriału. CuOH^+ występuje dla wartości pH od ~1,2 do 8,5 w których obserwuje się jednocześnie inne frakcje. Aby zweryfikować poprawność tego założenia, eksperymentalnie zweryfikowano dokładny zakres pH w którym obserwuje się wzrost warstw CuO. Na podstawie serii 19 testowych procesów hydrotermalnych w których pH mieszaniny reakcyjnej zmieniano od 3 do 12 (zmiana co 0,5) ustalono, że wzrost tlenku miedzi (II) jest możliwy w zakresie od 5,5 do 8,5, co wskazuje, że CuOH^+ faktycznie odgrywa kluczową rolę. Dokładny mechanizm został omówiony w rozdziale 5.3. W czasie przygotowywania roztworu reakcyjnego bardzo ważne jest jego ciągle mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego, aby zapobiec lokalnemu zwiększaniu pH. Uzyskanie dobrze rozmieszanego płynu ma ogromne znaczenie dla prawidłowego przeprowadzenia procesu wzrostu. Tak sporządzoną mieszaninę umieszcza się wraz z pokrytym metalicznymi zarodkami podłożem (zarodkowanie wzrostu zostało przedstawione w dalszej części pracy) w naczyniu, które następnie ogrzewane jest indukcyjnie do momentu zagotowania ($90 \pm 5^\circ\text{C}$) po czym utrzymuje się tę temperaturę przez określony czas – dla wszystkich próbek przedstawionych w niniejszej pracy było to dodatkowe 30s. Jak zostanie pokazane w dalszej części pracy, dłuższe utrzymywanie temperatury nie wpływa na otrzymywane warstwy CuO. W tym czasie obserwuje się zmianę koloru mieszaniny z niebieskiego w czarny, jak pokazano na Rys. 8. W zależności od wybranej mocy grzania czas procesu wynosi od 38 sekund do 6 minut. Po zakończeniu procesu roztwór jest wylewany, a podłoża czyszczone w kąpeli ultradźwiękowej w izopropanolu, a następnie osuszane azotem.



Rys. 8 Zdjęcia kolejnych etapów hydrotermalnego procesu wzrostu CuO (podany czas był liczony od uruchomienia grzania)

5.2. Zarodkowanie wzrostu

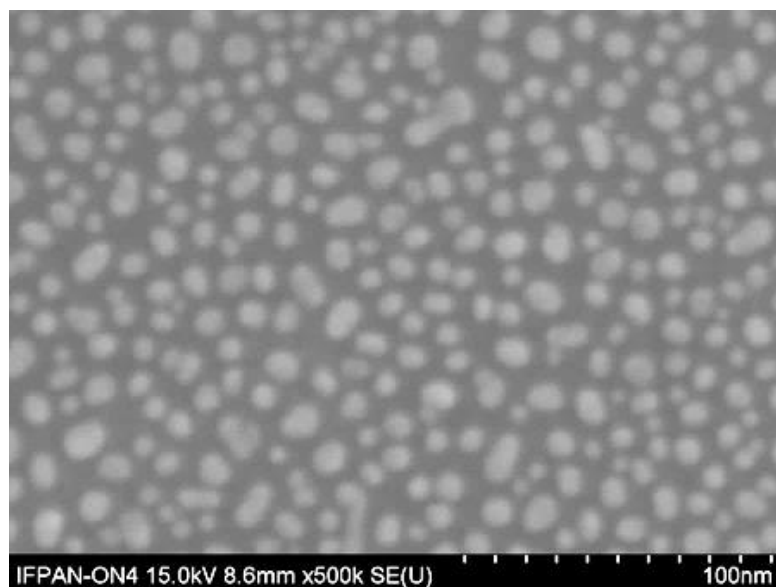
Odpowiednie zarodkowanie podłoża jest niezbędne do wymuszenia wzrostu struktur CuO na jego powierzchni, a nie wyłącznie w objętości mieszaniny (w postaci proszków). W opisywanym podejściu w tym celu można wykorzystać metaliczne (Au lub Cu) nanostruktury lub cienkie warstwy.



Rys. 9 Zdjęcia SEM warstw otrzymanych na podłożach zarodkowanych A) 3 nm Au B) 3 nm Cu

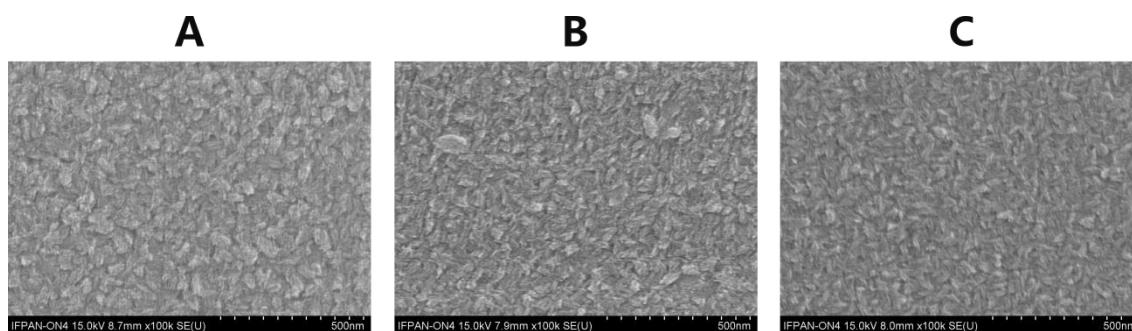
Metoda jest niezwykle czuła na zmiany sposobu zarodkowania, a każda modyfikacja wpływa na parametry warstw, w szczególności ich topografię. Powyższy rysunek pokazuje powierzchnię warstw otrzymanych w jednym procesie hydrotermalnym na podłożach zarodkowanych różnymi metalami. W obu przypadkach warstwy tworzą nanokrystaliny, które aglomerują tworząc większe ziarna. Ich rozmiary natomiast różnią się w zależności od wykorzystanego metalu.

W związku z powyższymi wynikami przedstawione w niniejszej pracy dotyczą jednakowo zarodkowanych warstw. Na podłoże metodą napyłania katodowego (Quorum Q150T ES) osadzono 1,5 nm złota, które samoistnie formuje się w nanowyspy (Rys. 10). Przeprowadzone testy różnych metod zarodkowania wykazały, że właśnie taki rodzaj zarodków jest najbardziej uniwersalny i z powodzeniem można go zastosować na dowolnym rodzaju podłoża. Złoto jest również wykorzystywane do zarodkowania wzrostu różnych materiałów z roztworu wodnego przez inne grupy badawcze [186] [187], jednak do czasu pierwszej publikacji opisywanych wyników [154] nie znaleziono prac które raportowałyby użycie złota w roli zarodków wzrostu cienkich warstw CuO, co świadczy o innowacyjności opisywanej procedury.



Rys. 10 Zdjęcie SEM nanowypst złota pełniących rolę zarodków wzrostu warstw CuO

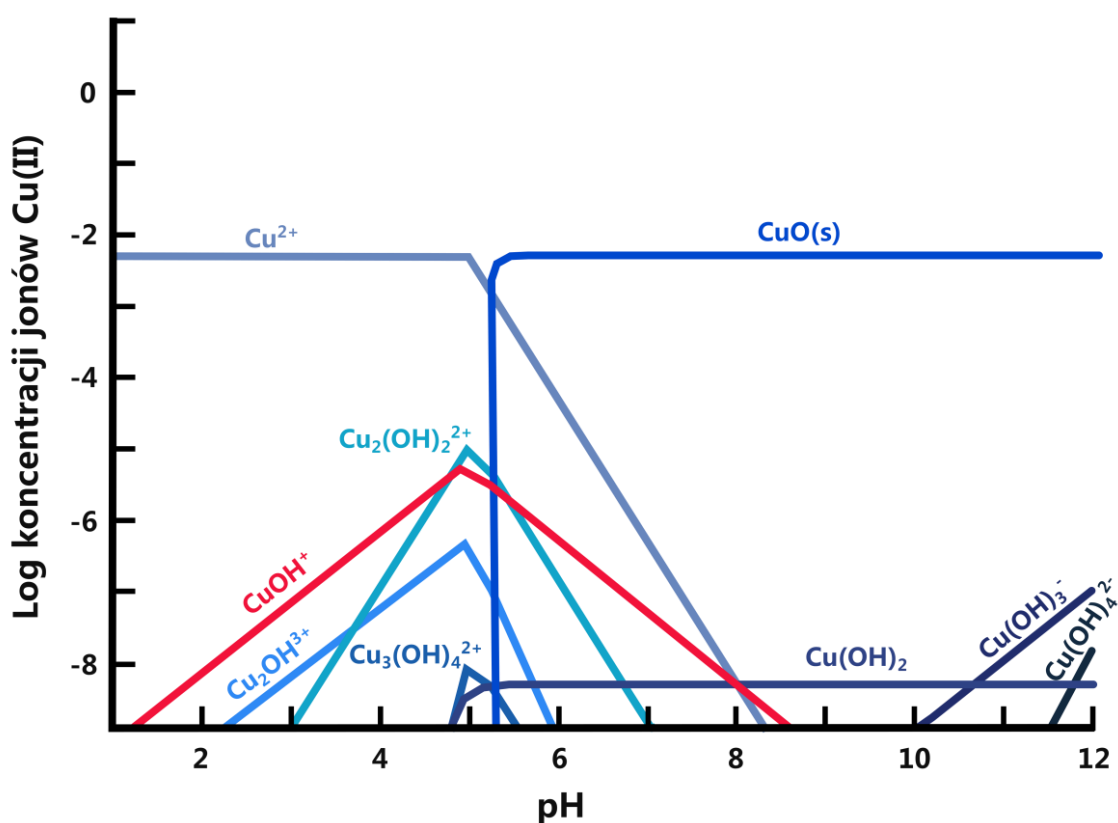
Podłoża nie wymagają żadnego innego przygotowania, np. odtrawiania czy specjalnego czyszczenia powierzchni. Co więcej, możliwe jest zoptymalizowanie procedury zarodkowania w taki sposób, aby uzyskać warstwy CuO na dowolnym podłożu. Rys. 11 przedstawia warstwy CuO na różnych, jednakowo zarodkowanych podłożach. Widoczne niewielkie różnice w topografii próbek wynikają z różnych chropowatości użytych podłoży, co skutkowało nieco innym rozmieszczeniem złotych zarodków na powierzchniach, a w następstwie innym rozłożeniem ziaren.



Rys. 11 Zdjęcia SEM jednakowo przygotowanych warstw CuO otrzymanych na A) krzemie B) kwarcu C) szkle

5.3. Mechanizm wzrostu

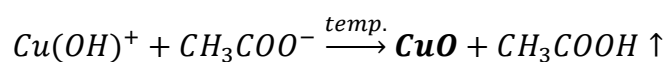
Początkowo przypuszczano, że forma CuOH^+ jest odpowiedzialna za formowanie się tlenku miedzi (II) z roztworu wodnego, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Analizując diagram dysocjacji jonów Cu(II) w roztworach wodnych (Rys. 12) można zauważyć, że frakcjami miedzi obecnymi w ustalonym zakresie pH od 5,5 do 8,5, jest utrzymujące się na stałym poziomie $\text{CuO}_{(s)}$ oraz kationy wodorotlenku miedzi – CuOH^+ , których koncentracja stopniowo maleje, aż całkowicie zanika w roztworach wodnych o $\text{pH}=8,5$, czyli w górnej granicy wskaźnika dla jakiego obserwuje się wzrost cienkich warstw. Taka obserwacja pozwala na wysunięcie wniosku, że to właśnie jony CuOH^+ odpowiadają za tworzenie się warstw CuO na powierzchni. Mając na uwadze, że forma ta występuje również dla pH poniżej 5,5 tzn. w zakresie, w którym nie obserwuje się wzrostu cienkich warstw, konieczna jest współobecność innych form jonów miedzi.



Rys. 12 Diagram dysocjacji jonów Cu(II) w roztworach wodnych (na podstawie [188])

Niezbędnymi składnikami mieszaniny reakcyjnej są octan miedzi (II) oraz woda. Dodatkowo, jeśli zachodzi taka potrzeba, pH roztworu reguluje się dozując 1-molowy roztwór wodny wodorotlenku sodu. Warto jednak zaznaczyć, że NaOH nie jest konieczne do uzyskania wzrostu, co potwierdza uzyskanie warstw z mieszaniny o pH=5.5, czyli bez dodatku substancji strącającej. Na tej podstawie uznano, że mechanizm wzrostu składa się z dwóch członów: podstawowego i dodatkowego, związanego z obecnością NaOH w mieszaninie.

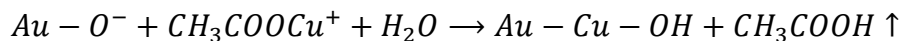
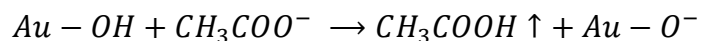
Podstawowy mechanizm wzrostu cienkich warstw CuO opiera się na poniższych dynamicznie zachodzących reakcjach:



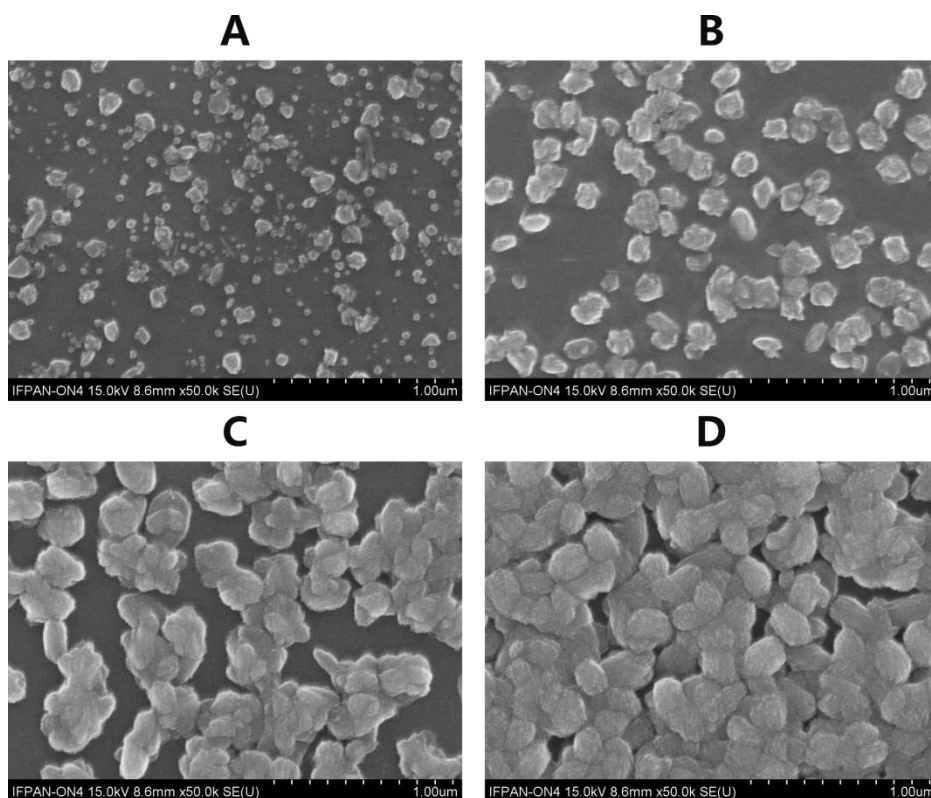
W obecności wody octan miedzi (II) dysocjuje na $\text{Cu}(\text{OH})^+$ oraz CH_3COO^- . Następnie w trakcie ogrzewania mieszaniny reakcyjnej tworzy się CuO. Jest to spowodowane reakcją wymiany, w której reszta octanowa absorbuje wodór z grup OH. W trakcie procesu wytwarza się również kwas octowy, który natychmiast opuszcza środowisko reakcji w postaci gazowej. Ponieważ pH mieszaniny nie zmienia się w czasie procesu, przyjmuje się, że wzrost trwa do momentu wyczerpania jonów CuOH^+ w roztworze.

Jak wspomniano wcześniej, odpowiednie zarodkowanie próbek jest konieczne, aby wzrost odbywał się na powierzchni wybranego podłoża. Bazując na wcześniejszych doświadczeniach, zdobytych w trakcie prac nad technologią nanosłupków ZnO [189] uważa się, że do rozpoczęcia wzrostu potrzebne są grupy OH^- na powierzchni. Z tego względu złoto jest bardzo dobrym kandydatem, ponieważ jego powierzchnia z łatwością pokrywa się grupami hydroksylowymi. Mogą one występować na powierzchni złota zarówno ze względu na jego właściwości hydrofilowe [190] [191] jak i w wyniku absorpcji grupy octanowej [192] [193]. Jony CH_3COO^- obecne w mieszaninie, reagują z grupami hydroksylowymi na powierzchni złota, co powoduje odrywanie atomów wodoru, a w konsekwencji tworzenie się kwasu octowego. Następnie jony tlenu pozostające na powierzchni reagują z $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ i tworzą CuO z atomem wodoru na górze. Proces ten powtarza się, aż pH mieszaniny osiągnie wartość ok. 5,5. Mając na uwadze powyższe, wzrost cienkich warstw CuO na podłożu można

przedstawić za pomocą następujących reakcji, w wyniku których tworzą się wymienione wiązania.

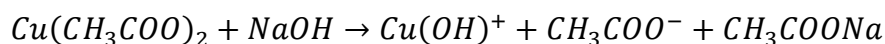


Poniżej zamieszczony Rys. 13 przedstawia zdjęcia SEM powierzchni próbek wyjmowanych z naczynia reakcyjnego co 30 s trwania procesu wzrostu. Uzyskane wyniki wskazują na sposób formowania się warstw. Na zarodkach tworzą się nanokrystality CuO, które następnie aglomerują w wyniku czego tworzą się ziarna. Wraz z trwaniem procesu ziarna te rozrastają się i zagęszczają co prowadzi do utworzenia się warstwy na podłożu. W przypadku kiedy proces hydrotermalny prowadzony był z podłożem niezarodkowanym CuO powstawało wyłącznie w objętości mieszaniny w postaci proszków.



Rys. 13 Zdjęcia SEM przedstawiające sposób wzrostu warstwy CuO na zarodkach A) po 30 sekundach B) po 60 sekundach C) po 90 sekundach D) po 120 sekundach trwania procesu wzrostu

Pomimo, że wzrost możliwy jest bez potrzeby dodatkowej regulacji pH, nie bez znaczenia pozostaje dodatek substancji strącającej dla reakcji zachodzących w trakcie procesów z mieszanin o $\text{pH} > 5.5$. W związku z tym założono, że mechanizm posiada dodatkowy człon związany z obecnością NaOH. Dodanie tego związku skutkuje wytwarzaniem się w mieszaninie octanu sodu, wg. poniższej reakcji:

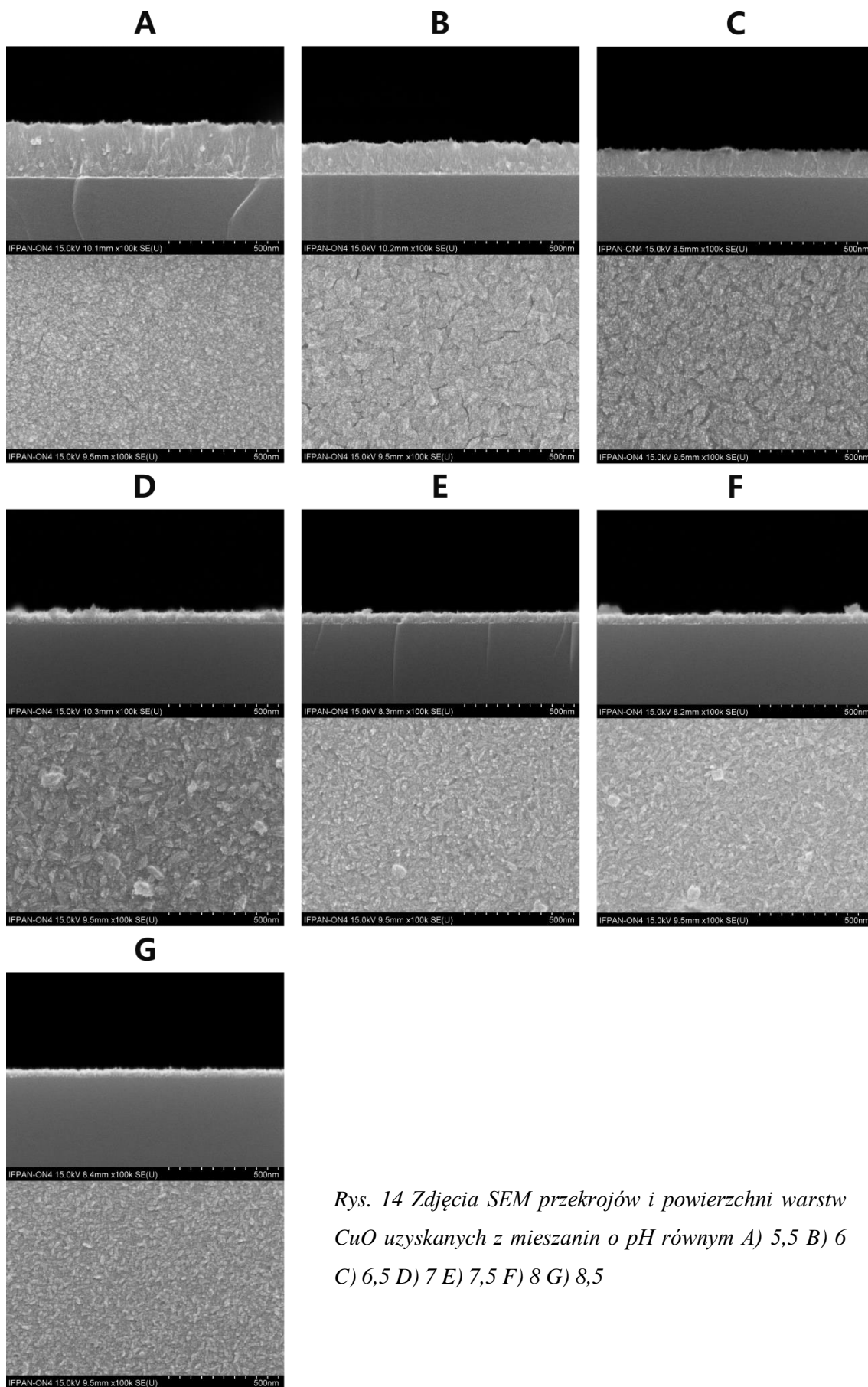


O ile w przypadku wzrostu bez dodatku substancji strącającej zakłada się, że proces wzrostu zatrzymuje się dopiero po wyczerpaniu jonów $\text{Cu}(\text{OH})^+$ w roztworze, to mechanizm formowania warstw z mieszanin z dodatkiem związku alkalicznego ma dodatkowy komponent. Wniosek taki wynika z analizy pH płynu po przeprowadzonym procesie. Niezależnie od początkowego składu chemicznego roztworu, po zakończeniu procesu jego pH wynosi ok. 5.5. Najprawdopodobniej to właśnie w wyniku powstawania octanu sodu dochodzi do obniżenia wartości pH. Ponadto, jednakowa wartość wskaźnika dla każdej mieszaniny po procesie pozwala sądzić, że w przypadku syntez z użyciem NaOH proces zatrzymuje się samoistnie po osiągnięciu tej wartości. Pomimo faktu, że dla tej wartości jony $\text{Cu}(\text{OH})^+$ mają niemal maksymalne stężenie, szybko maleje ilość frakcji $\text{CuO}_{(s)}$, co wskazuje, że jej współobecność jest konieczna do formowania się warstw. Jest to spójne z wynikami przeprowadzonych testów, w których nie udało się uzyskać wzrostu struktur tlenku miedzi (II) z mieszanin o wartości pH poniżej 5.5.

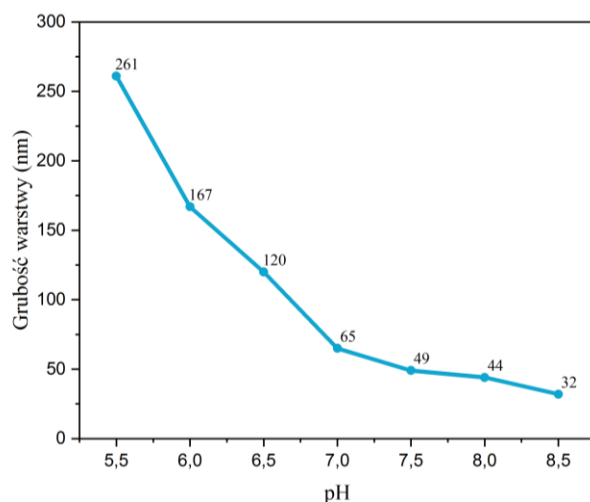
5.4. Wpływ parametrów procesu na grubość warstwy

Opracowana technologia wzrostu pozwala w łatwy sposób kontrolować grubość warstw. Poniżej przedstawiono wpływ poszczególnych parametrów na warstwy CuO. W każdej z serii przeprowadzonych eksperymentów zmieniano wyłącznie badany parametr, zachowując pozostałe jednakowe dla wszystkich próbek. W celu wyznaczenia ich grubości wykonano zdjęcia SEM przekrojów próbek, a następnie obliczono średnią wartość na podstawie pomiaru grubości w 10 punktach za pomocą oprogramowania ImageJ.

Podstawowym parametrem umożliwiającym regulowanie grubości warstw jest wartość pH mieszaniny reakcyjnej. Rys. 14 przedstawia zdjęcia SEM powierzchni warstw otrzymanych z mieszanin o różnym pH w zakresie od 5,5 do 8,5 oraz ich przekroje. Średnie grubości zostały zestawione na Rys. 15. Najgrubszą warstwę (261 nm) otrzymano z mieszaniny o pH=5,5, a następnie, wraz ze wzrostem pH grubość malała, aż do 32 nm. Uzyskane wyniki z jednej strony wskazują na silną korelację grubości warstw z koncentracją CuOH^+ w roztworze, która osiąga maksymalną wartość dla pH=5,5, a następnie maleje dopóki nie przekroczy 8,5, gdzie całkowicie zanika. Warto wziąć także pod uwagę różnice w mechanizmach wzrostu, a w szczególności powodu zatrzymania się procesu z mieszaninami bez i z dodatkiem substancji strącającej. W mechanizmie przedstawionym w przypadku mieszaniny reakcyjnej składającej się wyłącznie z octanu miedzi (II) i wody zakłada się, że proces trwa do czasu wyczerpania jonów CuOH^+ w roztworze. W związku z tym, pomimo iż proces odbywa się na granicy zakresu pH dla którego obserwuje się formowanie warstw, są one najgrubsze. Natomiast wraz ze wzrostem pH, wraz ze zmniejszaniem się koncentracji jonów odpowiedzialnych za wzrost, rośnie również stężenie substancji strącającej. Skutkuje to zmianą dynamiki reakcji, a także ze względu na powstawanie octanu sodu, obniżanie wartości pH mieszaniny, co w rezultacie prowadzi do otrzymywania cieńszych warstw CuO.



Rys. 14 Zdjęcia SEM przekrojów i powierzchni warstw CuO uzyskanych z mieszanin o pH równym A) 5,5 B) 6 C) 6,5 D) 7 E) 7,5 F) 8 G) 8,5



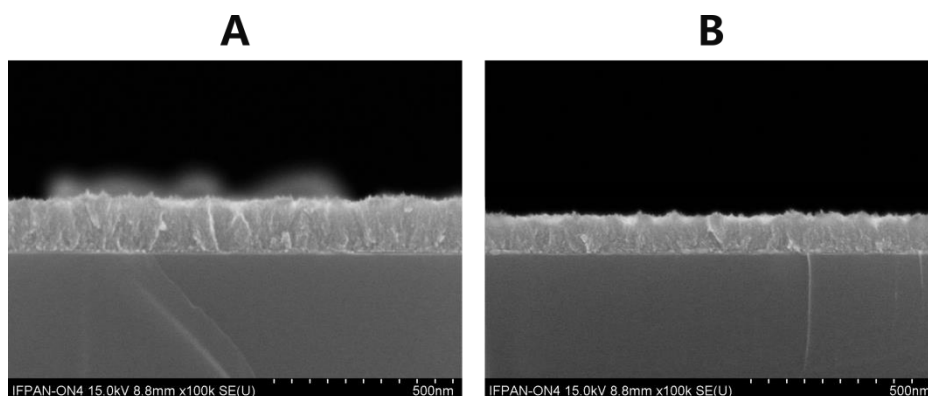
Rys. 15 Zależność grubości warstw względem pH mieszaniny reakcyjnej

W celu przeprowadzenia dokładniejszej analizy wpływu dodatku zasady w mieszaninie reakcyjnej na wzrost warstw opracowaną metodą wykonano dodatkowe procesy w których użyto różnych związków strącających: NaOH i KOH, których wybrane wielkości przedstawiono w poniższej tabeli. Zdjęcia SEM przekrojów warstw zostały zestawione na Rys. 16. Średnia grubość warstwy otrzymanej z roztworu strącanego NaOH wynosi 153 nm, a KOH 110 nm.

Tab. 2 Wybrane wielkości testowanych regulatorów pH (na podstawie [194])

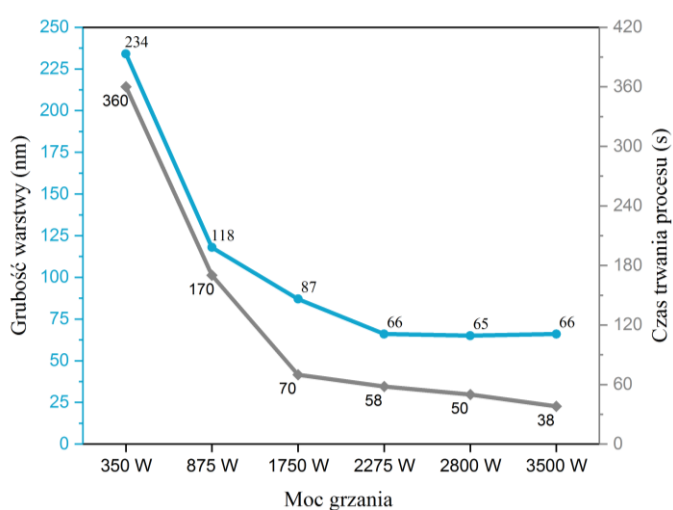
Promień jonowy kationu	Na ⁺	102 pm
	K ⁺	138 pm
Stała reakcji k	NaOH	$1,167 \cdot 10^{-2} s^{-1}$
	KOH	$1,983 \cdot 10^{-2} s^{-1}$

Z powyżej tabeli wynika, że wodorotlenek sodu charakteryzuje mniejsze tempo wytrącania niż raportowane dla wodorotlenku potasu. Na tej podstawie można podejrzewać, że fakt otrzymania cieńszej warstwy CuO z mieszaniny strącanej KOH wynika z wyższej kinetyki reakcji, co prowadzi do szybszego spadku pH roztworu do poziomu 5.5, gdzie proces wzrostu zatrzymuje się samoczynnie. Kolejną przyczyną może być większy rozmiar kationu potasu względem kationu sodu. Znana jest zależność mówiąca, że siła adsorpcji kationów słabnie wraz ze zwiększaniem się rozmiaru kationu [194]. Z tego powodu szybkość wytrącania się CuO jest większa w przypadku strącania NaOH, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania grubszych warstw.

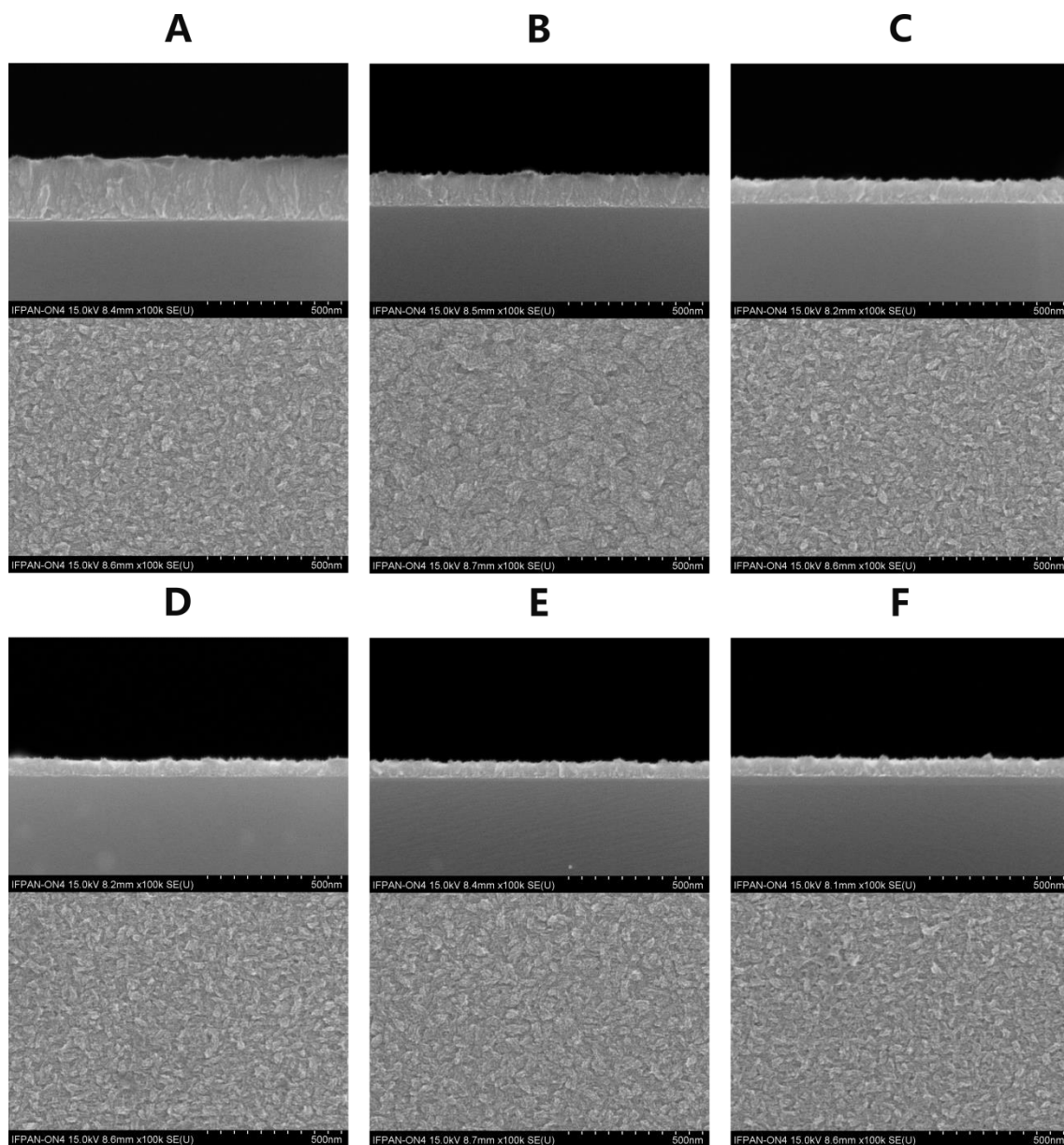


Rys. 16 Zdjęcia SEM warstw CuO uzyskanych z mieszanin strączanych A) NaOH i B) KOH

Następnym parametrem umożliwiającym kontrolę grubości jest moc grzania mieszaniny. Decyduje ona przede wszystkim o czasie procesu wzrostu, gdyż ten trwa do momentu zagotowania się mieszaniny, a następnie utrzymuje się podłoża w takich warunkach przez określony czas. Zaobserwowano, że zmiana mocy grzania istotnie wpływa na grubość warstw. Aby dokładnie zbadać tę zależność wykonano serię próbek z wykorzystaniem różnych mocy grzania. Rys. 17 przedstawia średnie grubości warstw wraz z czasem trwania procesu, natomiast zdjęcia SEM warstw uzyskanych kolejno dla mocy 350W, 875W, 1750W, 2275W, 2800W oraz 3500W zachowując pozostałe parametry jednakowe dla wszystkich mieszanin pokazano na. Na podstawie otrzymanych wyników można wysunąć wniosek, że grubość warstwy maleje wraz ze zwiększaniem mocy grzania do 2275W, natomiast powyżej tej wartości grubość pozostaje niemal stała.



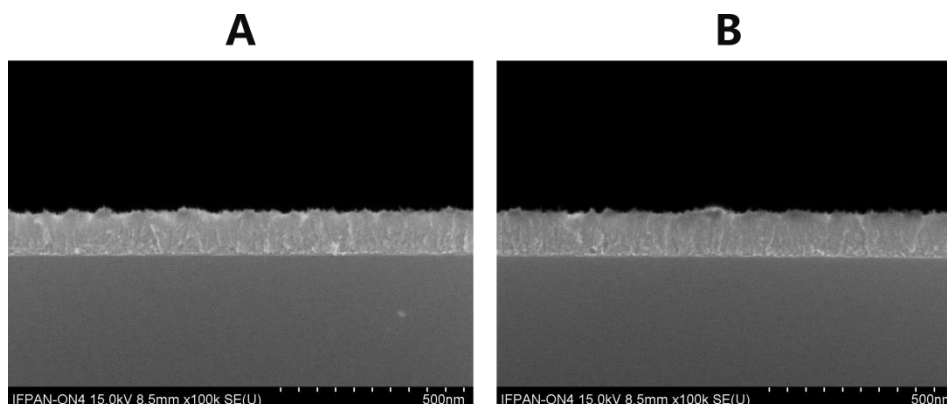
Rys. 17 Porównanie grubości warstw i czasu trwania procesu HT względem wykorzystanej mocy grzania roztworu reakcyjnego



Rys. 18 Zdjęcia SEM przekrojów oraz powierzchni warstw CuO otrzymanych dla różnych mocy grzania A) 350W B) 875W C) 1750W D) 2275W E) 2800W F) 3500W

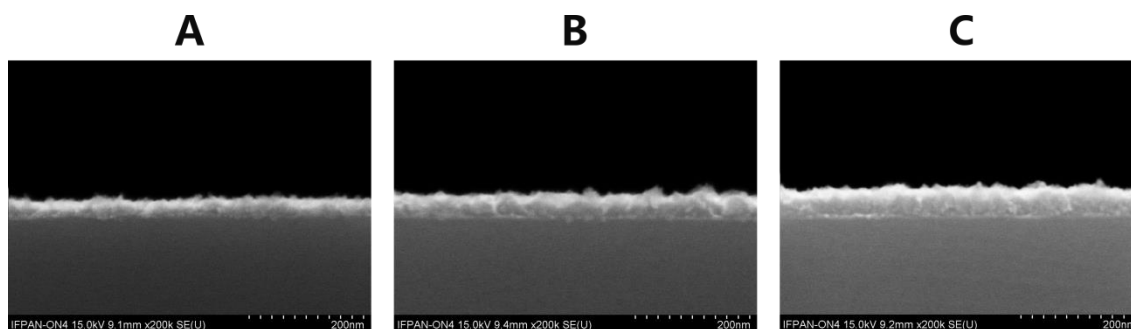
Wraz ze zwiększaniem mocy grzania mieszaniny, podobnie jak grubość warstwy, maleje też czas procesu. Aby zweryfikować, czy ten parametr wpływa na grubość warstwy przeprowadzono dodatkowy eksperyment. Dwa jednakowo przygotowane podłoża zostały umieszczone w jednym procesie hydrotermalnym, a następnie wyjęte po 30s i 90s od momentu zagotowania. Na przeprowadzenie takiego testu pozwalał fakt, że wzrost odbywa się w otwartym systemie, co umożliwiło wyjęcie pierwszej próbki bez przerywania procesu. Poniższe zdjęcia SEM (Rys. 19) przedstawiają przekroje warstw uzyskanych w ten sposób i niezaprzeczalnie dowodzą, że czas procesu nie wpływa na grubość warstwy, która w obu przypadkach jest jednakowa i wynosi

średnio 117 nm. Taki wynik wskazuje, że wyłącznie moc grzania i idące z nią w parze tempo grzania są odpowiedzialne za kontrolę grubości warstw CuO przy zachowaniu jednakowego pH i stężenia jonów Cu(II) w mieszaninie.



Rys. 19 Zdjęcia SEM przekrojów warstw uzyskanych w jednym procesie hydrotermalnym wyjęte po A) 30s i B) 90s od momentu zagotowania mieszaniny

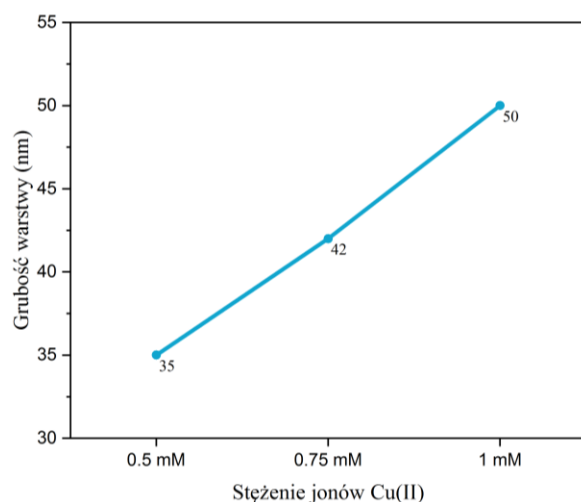
Według przedstawionego mechanizmu wzrostu frakcją odpowiedzialną za formowanie się warstw CuO jest CuOH^+ . Na tej podstawie spodziewanym wynikiem było, że dla większych koncentracji zostaną otrzymane grubsze warstwy tlenku miedzi. W celu weryfikacji tych przypuszczeń przeprowadzono kolejne procesy, zmieniając tym razem wyłącznie ilość dodanego prekursora miedzi (II), w taki sposób aby otrzymać mieszaniny o stężeniach 0,5 mM, 0,75 mM oraz 1 mM. Rys. 20 przedstawia przekroje uzyskanych w ten sposób warstw.



Rys. 20 Zdjęcia SEM warstw uzyskanych z mieszanin o stężeniu jonów Cu(II) w mieszaninie reakcyjnej równym A) 0.5 mM B) 0.75 mM C) 1mM

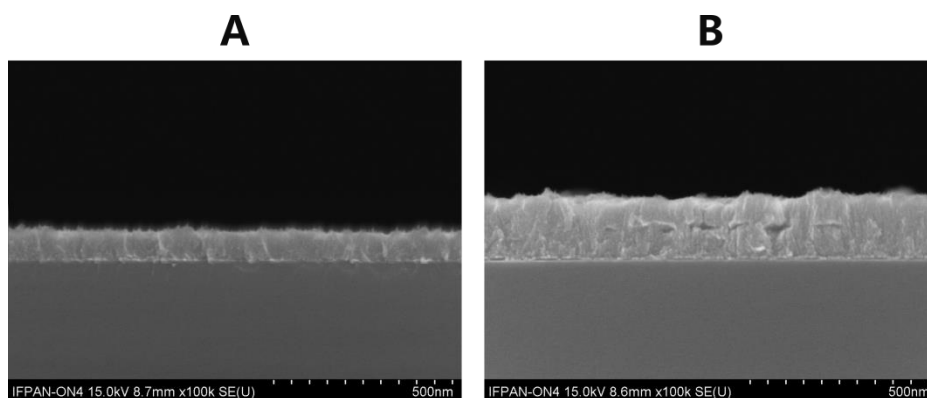
Średnie grubości warstw zostały przedstawione na Rys. 21. Na podstawie wykresu można zauważyć, że grubość warstwy rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi (II) w roztworze reakcyjnym. Wynik ten potwierdza, że w ten sposób możliwe

jest kontrolowanie grubości warstwy, jak również może dowodzić poprawności zaproponowanego mechanizmu wzrostu.



Rys. 21 Zestawienie średnich grubości warstw otrzymanych z mieszanin o różnym stężeniu jonów miedzi (II)

Odpowiedni dobór parametrów pozwolił na uzyskanie warstwy o grubości maksymalnie 250-300 nm. W celu otrzymania grubszych warstw możliwe jest powtórzenie procesu na tym samym podłożu, na wcześniej otrzymanej warstwie, jak pokazano na Rys. 22. W przypadku ponownego przeprowadzania procesu nie ma potrzeby dodatkowego zarodkowania powierzchni. Taka cecha opracowanej metody umożliwiła podjęcie prac nad sekwencjonowaniem wzrostu warstw CuO oraz wygrzewania, które zostało opisane w rozdziale 8.



Rys. 22 Zdjęcia SEM warstw CuO otrzymane A) z pojedynczego procesu wzrostu B) po dwukrotnym przeprowadzeniu procesu wzrostu na jednym podłożu.

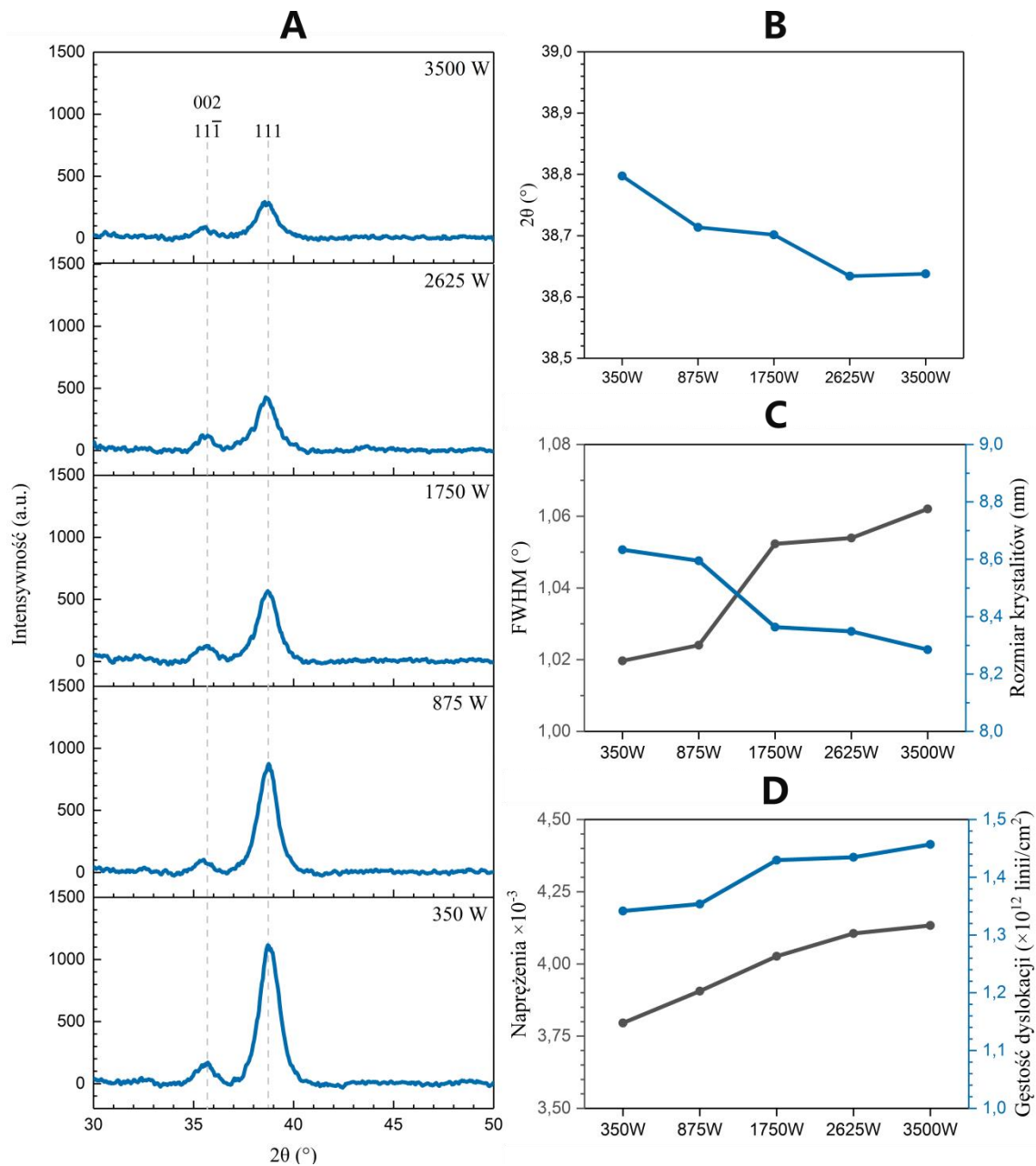
6. Właściwości warstw „as grown”

W czasie realizacji niniejszej pracy doktorskiej wykonano łącznie blisko 400 procesów hydrotermalnych. Wśród wszystkich wytworzonych warstw CuO do przedstawienia właściwości strukturalnych otrzymywanego materiału wybrano serię próbek uzyskanych z procesów hydrotermalnych wykorzystujących różne moce grzania mieszaniny. Jest to jedyny parametr, który nie wpływa bezpośrednio na pozostałe, tj. koncentrację jonów Cu(II) oraz pH mieszaniny. Jednocześnie otrzymane wyniki są reprezentacyjne dla próbek z innych serii. Analizowane warstwy CuO zostały przygotowane z mieszanin o jednakowym składzie chemicznym ($C_{Cu}=1\text{mM}$, $\text{pH}=6,5$ strącane jednakową ilością NaOH) i są oznaczane wartością użytej mocy grzania: 350W, 875W, 1750W, 2625W oraz 3500W.

Skład chemiczny warstw został określony za pomocą techniki EDX, wykorzystując wiązkę elektronów o energii 5keV. Zarejestrowano dwa piki charakterystyczne dla przejść $K\alpha$ tlenu oraz $L\alpha_1$ miedzi. Z wyliczeń składu pierwiastkowego wynika, że wszystkie warstwy charakteryzuje stosunek procentowy atomów Cu i O równy w przybliżeniu 1:1, co wskazuje na formowanie się w procesie hydrotermalnym tlenku miedzi (II). Należy jednak mieć na uwadze, że w przypadku cienkich warstw przeprowadzenie precyzyjnej analizy ilościowej wykorzystując technikę EDX jest niezwykle trudne, ponieważ głębokość oddziaływania wiązki z próbką jest znacznie większa od grubości warstw. W konsekwencji otrzymuje się silny sygnał od podłoża, który zmniejsza dokładność pomiaru zawartości poszczególnych pierwiastków w warstwach.

W związku z powyższym, w celu potwierdzenia składu chemicznego, jak również określenia struktury krystalicznej otrzymywanych warstw wykonano pomiary XRD, a wyniki analizy zebrano na Rys. 23. Niezależnie od wybranej mocy grzania uzyskane dyfraktogramy zawierają dwa główne piki zlokalizowane w $2\theta\approx 35,55^\circ$ oraz dominujący w $2\theta\approx 38,73^\circ$, które odpowiadają określonym odbiciom od płaszczyzn CuO. Ich położenia są zgodne z danymi karty JCPDS nr 00-048-1548 i potwierdzają, że wzrastane hydrotermalnie warstwy są jednofazowe z jednoskośną strukturą krystaliczną (grupa przestrzenna C2/c). Zarejestrowane refleksy odpowiadają płaszczyznom (002) i (11-1) oraz preferowanej orientacji (111). Ponadto nie zarejestrowano żadnych dodatkowych pików, które mogłyby świadczyć

o zanieczyszczeniu warstw obcymi fazami, co wskazuje na stosunkowo wysoką czystość otrzymanywanego materiału. Z kolei różnica intensywności charakterystycznych refleksów wynika ze zmiany grubości warstw wraz ze zwiększaniem mocy grzania.

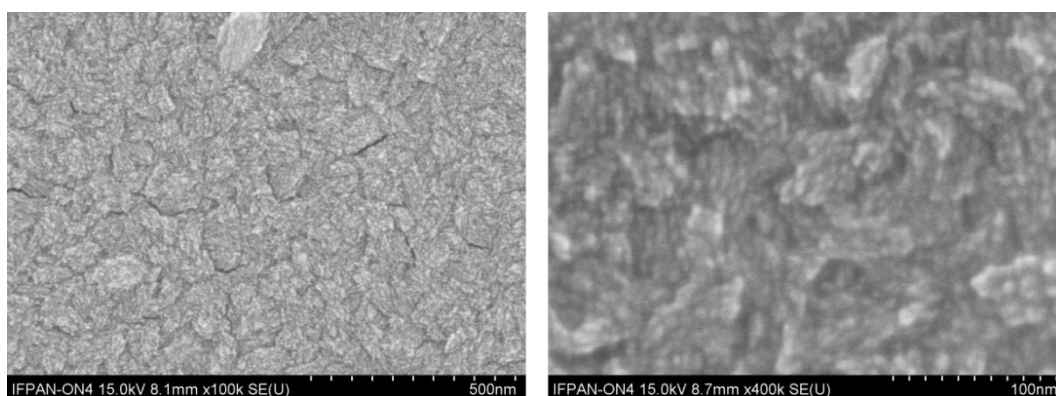


Rys. 23 A) Dyfraktogramy zarejestrowane dla badanych próbek, B) zmiana położenia kąta 2θ C) zmiana FWHM i rozmiaru kryształitów D) zależność naprężeń sieci i gęstości dyslokacji względem mocy grzania

Wraz ze zwiększaniem mocy grzania mieszaniny reakcyjnej obserwuje się także przesunięcie maksimum pików (111) w stronę niższych kątów, od $38,797^\circ$ do $38,637^\circ$. Jedną z możliwych przyczyn jest niewielkie zanieczyszczenie warstw związkami

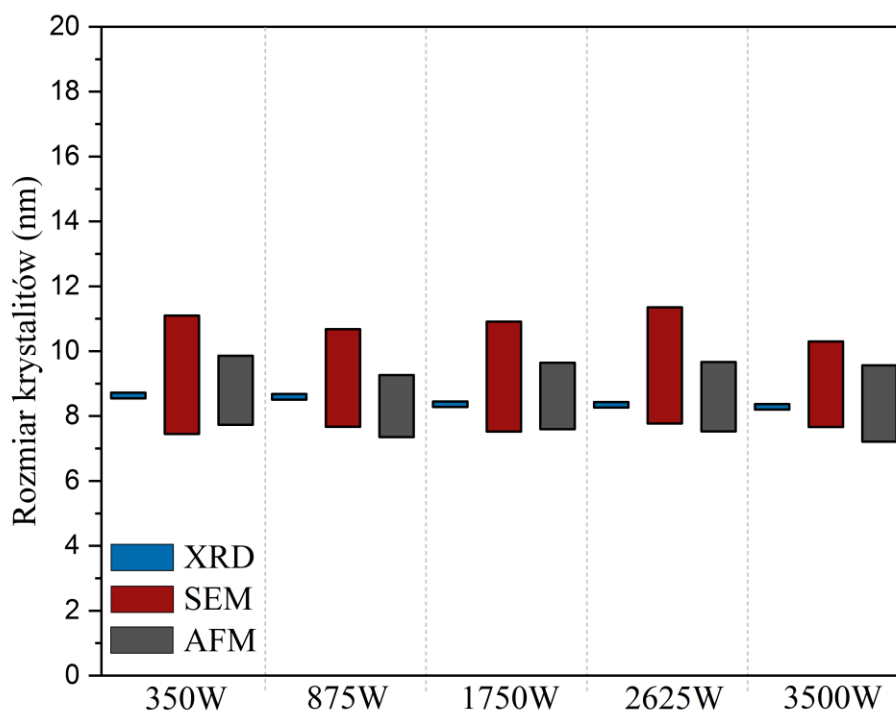
organicznymi będącymi pozostałościami po procesie hydrotermalnym uwięzionymi pomiędzy ziarnami w trakcie ich formowania. Innym wytłumaczeniem może być włączenie sodu do struktury kryształu, w wyniku czego może powstawać NaCuO, który posiada charakterystyczny refleks w $20\sim 38^\circ$ (ICDD 01-077-1699). Jednak badania spektroskopii ramanowskiej [195], która pozwala na identyfikację obecności nawet śladowych ilości związków chemicznych, nie potwierdziły obecności związku NaCuO. Z kolei zmiany stanu naprężeń (Rys. 23D) sugerują, że przesunięcie analizowanego refleksu może być związane ze zmianą stałych sieci krystalicznej. Wraz ze zwiększaniem mocy grzania rośnie natomiast szerokość połówkowa piku odpowiadającemu płaszczyźnie (111) od $1,01^\circ$ do $1,06^\circ$, co może wskazywać zarówno na mniejszy rozmiar krystalitów, jak również wyższe zdefektowanie lub odkształcenia obecne w strukturze kryształów, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami. Wielkość krystalitów oszacowano korzystając z równania Scherrera dla uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej (111). Wraz ze zwiększaniem mocy grzania mieszaniny reakcyjnej obserwuje się jedynie niewielkie zmniejszenie ich rozmiaru (od 8,63 nm do 8,28 nm).

W dalszej kolejności analizie poddano powierzchnię warstw korzystając ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Uzyskane obrazy powierzchni dowodzą, że warstwy CuO wzrastane hydrotermalnie są polikrystaliczne i tworzą je gęsto upakowane ziarna, które powstają w wyniku aglomeracji nanokrystalitów. Jest to dobrze zobrazowane na poniższych zdjęciach SEM (Rys. 24).



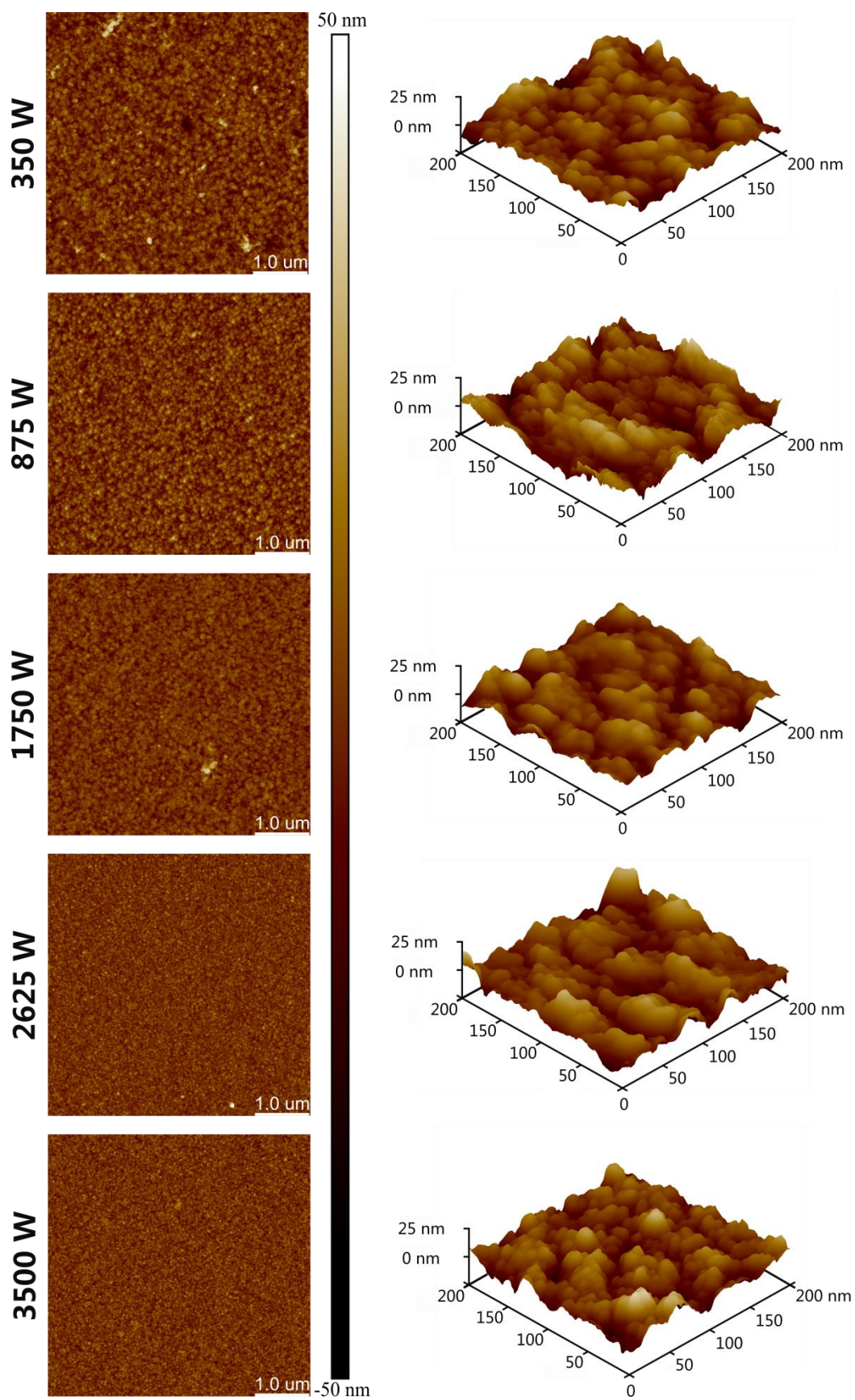
Rys. 24 Zdjęcia SEM powierzchni warstwy CuO

Z kolei na Rys. 25 zestawiono wyznaczone na podstawie danych XRD średnie rozmiary krystalitów z rozmiarami oszacowanymi za pomocą technik mikroskopowych. Niezależnie od wykorzystanej metody wyniki są ze sobą spójne i oscylują między 7,5 a 11,5 nm. W porównaniu do wymiarów uzyskanych korzystając z równania Scherrera, zakres rozmiarów wyznaczonych ze zdjęć SEM oraz skanów AFM jest zdecydowanie szerszy. Wynika to z faktu, że w przypadku pierwszej techniki wyznaczony został rozmiar krystalitu wyłącznie wzdłuż uprzywilejowanej orientacji krystalicznej (111), natomiast w pozostałych technikach mierzona była średnica nanokrystalitów. Dodatkowo wyznaczone w ten sposób wymiary charakteryzują się większym błędem pomiarowym, co jest związane z manualnym wykonywaniem statystyk, a w przypadku pomiarów AFM niewielkim poszerzeniem średnicy krystalitów ze względu na kształt ostrza sondy pomiarowej.



Rys. 25 Porównanie rozmiarów krystalitów wyznaczonych na podstawie pomiarów XRD, SEM i AFM.

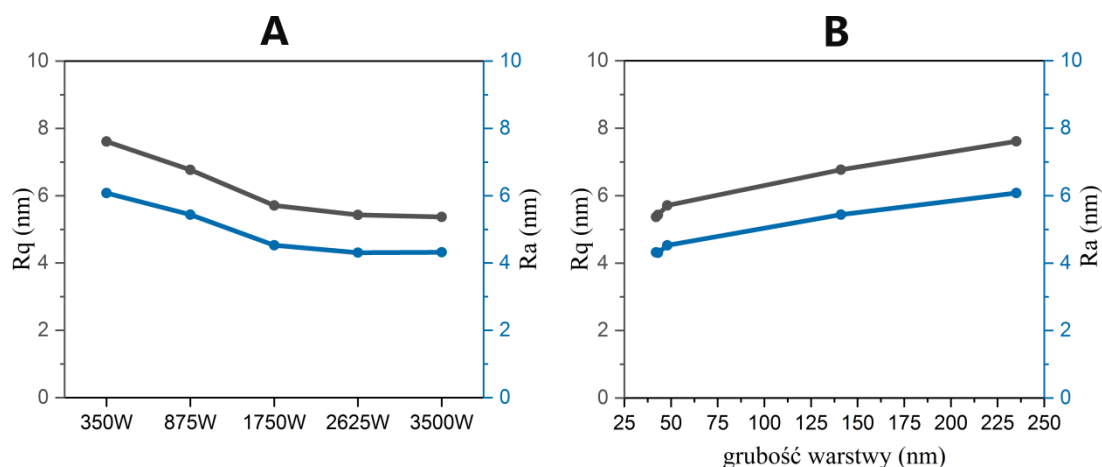
Mikroskopia sił atomowych posłużyła do analizy chropowatości oraz oceny jednorodności warstw CuO. Dla każdej z nich wykonano serię skanów różnej wielkości obszarów powierzchni. Na Rys. 26 zestawiono obrazy 2D oraz 3D badanych próbek, które posłużyły do oszacowania rozmiarów ziaren oraz oceny powierzchni warstw.



Rys. 26 Obrazy AFM powierzchni 2D ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) oraz 3D ($200\text{nm} \times 200\text{nm}$) warstw uzyskanych dla badanych mocy grzania

Wraz ze wzrostem użytej mocy grzania warstwy stają się coraz gładziej. Jest to dobrze widoczne na przedstawionych obrazach 2D, jak również znajduje potwierdzenie w wartościach parametrów wykorzystywanych do oceny powierzchni materiałów. Analizę chropowatości przeprowadzono na podstawie parametrów R_a i R_q , które wyznaczono ze skanów obszarów $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Na Rys. 27A pokazano jak obie wielkości zmieniają się w zależności od użytej mocy grzania. Najwyższe wartości uzyskano dla próbki 350W. Następnie wraz ze zwiększaniem mocy grzania mieszaniny R_q i R_a maleją. Zależność ta wypląszcza się dla najwyższych mocy. Dla najgładzszych próbek: 2625W i 3500W wartości R_q i R_a stają się niemal jednakowe. Otrzymana zależność wskazuje, że zmieniając parametry procesu hydrotermalnego możliwa jest kontrola chropowatości.



Rys. 27 Zależność między parametrami chropowatości R_q i R_a względem A) mocy grzania i B) grubości warstw.

Obserwowana zależność parametrów R_q i R_a względem mocy grzania przypomina relację między tym parametrem procesu hydrotermalnego, a grubością warstw przedstawioną w poprzednim rozdziale (Rys. 17). Związek między chropowatością powierzchni a grubością warstw oraz stosunek tych wielkości również są dyskutowane w literaturze [196]. Rys. 27B przedstawia relację między tymi wielkościami. Na wykresie można rozróżnić dwa obszary. Dla najcieńszych warstw, kiedy grubość warstw zmienia się w zakresie od 42 do 48 nm wartości parametrów nieznacznie się zmieniają. Różnice R_q i R_a wynosi odpowiednio $\sim 0,3$ nm oraz $\sim 0,2$ nm, a stosunek RMS do grubości warstwy jest stały i wynosi 0,12. Następnie, dla coraz grubszych warstw, chropowatość wzrasta w przybliżeniu liniowo, w wolniejszym tempie, na co

wskazuje niższy stosunek chropowatości względem grubości, który wynosi 0,05 i 0,03 odpowiednio dla warstw o średniej grubości 141 nm i 235 nm. W Tab. 3 zebrano wszystkie analizowane parametry, w tym te służące ocenie histogramów: skośność (R_{sk}), kurtozę (R_{ku}) oraz stosunek $R_q:R_a$. Ich wartości dla idealnego rozkładu normalnego wynoszą odpowiednio 0; 3 oraz 1,25 [174].

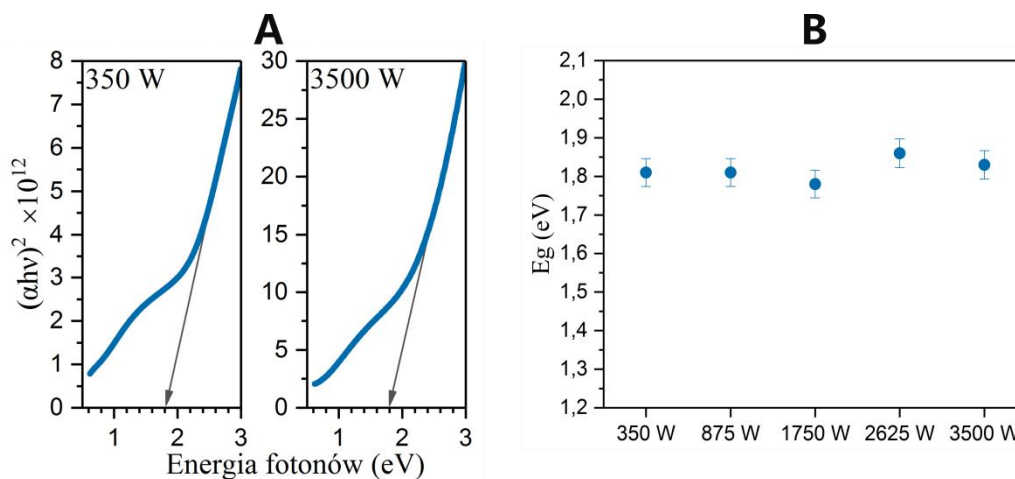
Tab. 3 Wyznaczone na podstawie pomiarów AFM parametry opisujące powierzchnię warstw otrzymanych wykorzystując różne moce grzania

Moc grzania (W)	Grubość warstwy (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	$R_q:R_a$	R_{sk}	R_{ku}
350 W	235	7,61	6,08	1,252	0,011	3,08
875 W	141	6,77	5,44	1,244	-0,188	2,94
1750 W	48	5,71	4,53	1,260	0,286	3,24
2625 W	43	5,43	4,31	1,260	0,281	3,16
3500 W	42	5,37	4,32	1,243	0,096	2,87

W każdym przypadku obserwuje się jedynie niewielkie odchylenia od rozkładu gaussowskiego, co oznacza, że podłoże jest jednorodnie pokryte warstwą CuO, a ich powierzchnia nie jest zdominowana przez wysokie wzniesienia lub głębokie doliny. Ponadto niezależnie od wybranej mocy grzania obserwuje się pojedynczy, symetryczny pik, co wskazuje na brak zanieczyszczenia badanych obszarów np. wytrącanymi w objętości mieszaniny reakcyjnej nanoproszkami CuO.

Warstwy CuO wzrastane na podłożach kwarcowych hydrotermalnie w procesach wykorzystujących różne moce grzania mieszaniny posłużyły do pomiarów transmitancji. Na podstawie uzyskanych danych obliczono współczynnik absorpcji (α) dla każdej długości fali promieniowania w celu stworzenia wykresu Tauca. Otrzymane relacje wskazują na prosty charakter optycznej przerwy energetycznej. Dla wszystkich analizowanych próbek zarejestrowano podobne widma współczynnika absorpcji (Rys. 28A) składające się ze stosunkowo szerokiego pasma rozpoczynającego się w podczerwieni, które może być związane z obecnością defektów lub zanieczyszczeń, oraz pasma absorpcji CuO, na podstawie którego wyznaczono wartość energii pasma

wzbronionego. Rys. 28B przedstawia szerokości E_g^{opt} względem wykorzystanych mocy grzania. Ich wartości są zbliżone i oscylują w zakresie 1,78 – 1,87 eV. Pomimo, że nakładanie się na siebie dwóch pasm absorpcji może nieznacznie wpływać na dokładność pomiaru, uzyskane wartości są spójne z raportowanymi wartościami E_g^{opt} dla nanostrukturalnego CuO.

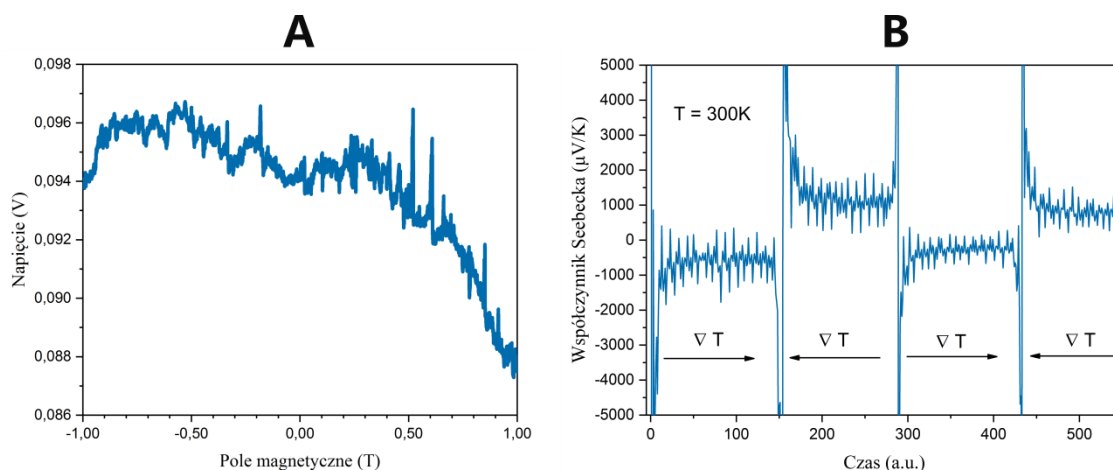


Rys. 28 A) Przykładowe wykresy Tauca (dla próbek o najniższej i najwyższej badanej mocy grzania) ze wskazanym punktem przecięcia z osią x oraz B) porównanie wartości optycznej przerwy energetycznej warstw wzrastanych hydrotermalnie wykorzystując różne moce grzanie.

Największym wyzwaniem i jednocześnie najbardziej czasochłonną częścią prowadzonych prac okazało się określenie właściwości elektrycznych wzrastanych hydrotermalnie warstw. W zdecydowanej większości przypadków otrzymywane wyniki znacząco odbiegały od standardowych wyników danej metody pomiarowej, co z kolei uniemożliwiało jednoznaczne określenie parametrów elektrycznych warstw.

Pomiary efektu Halla są powszechnie wykorzystywane m.in. w celu określenia typu przewodnictwa, koncentracji nośników i ich ruchliwości. W celu poznania wymienionych wielkości przygotowano liczne serie próbek na nieprzewodzących podłożach kwarcowych wraz z omowymi kontaktami elektrycznymi (100 nm Au). Niezależnie od wybranej warstwy wartości wspomnianych parametrów zmieniały się wraz ze zmianą geometrii pomiaru. Najbardziej zaskakującym wynikiem było wskazywanie naprzemiennie p-typu oraz n-typu przewodnictwa po każdej zmianie orientacji próbki w uchwycie (obrót o 90°). Początkowo za jedną z możliwych przyczyn występujących problemów uznano wysoką oporność warstw CuO (rzędu 10^2 MΩ), bliskiej górnej granicy zakresu działania wykorzystywanego układu rh2035 (phystech).

Mając na uwadze fakt, że wygrzewanie próbek skutkowało obniżeniem rezystancji warstw, w dalszej kolejności postanowiono powtórzyć dotychczasowe pomiary, jednak w podwyższonych temperaturach. W tym celu, przy współudziale autorki, opracowano specjalny uchwyt do mocowania próbki, wyposażony w grzałkę oporową, który umożliwił prowadzenie pomiarów efektu Halla na wspomnianym układzie w zakresie od temperatury pokojowej do 300°C gwarantując równomierne nagrzewanie próbek. Pomimo jego wykorzystania i wykonania serii pomiarów efektu Halla w funkcji temperatury w dalszym ciągu otrzymywano niejednoznaczne wyniki. Były one również weryfikowane na wielu innych układach służących pomiarom efektu Halla w konfiguracji van der Pauwa. Na Rys. 29 przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów w zmieniającym się polu magnetycznym. Na podstawie pomiaru w polu zmieniającym się od +1T do -1T można wnioskować, warstwy CuO są „nieczułe” na obecność pola magnetycznego. Może to wskazywać, że inne czynniki mają większy wpływ na wartość napięcia.

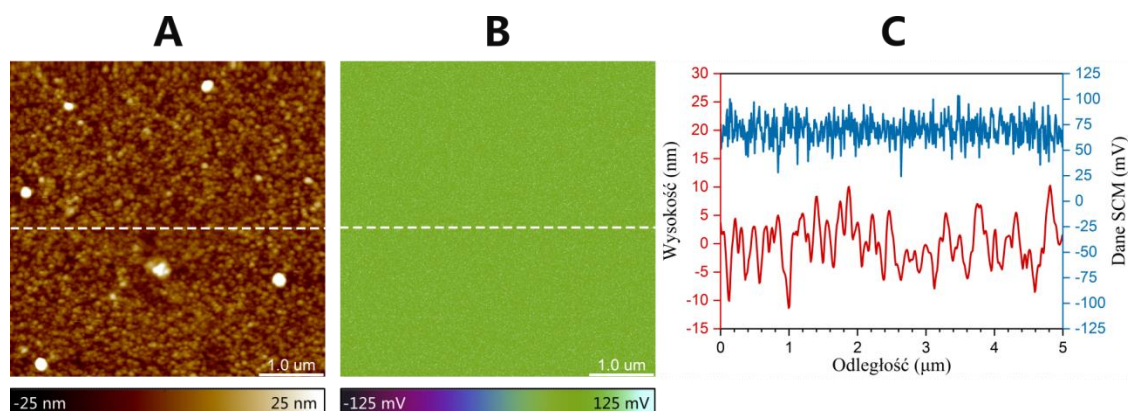


Rys. 29 (A) Przykładowe wyniki pomiarów napięcia w zmieniającym się polu magnetycznym przy stałym natężeniu prądu $I=500nA$, (B) Typowy wynik pomiarów termoelektrycznych warstw CuO

Chcąc jednoznacznie określić rodzaj półprzewodnika przeprowadzono pomiary termoelektryczne warstw CuO. Wyznaczenie współczynnika Seebecka pozwala na ustalenie typu przewodnictwa na podstawie różnicy potencjałów między punktami próbki o różnej temperaturze. Dodatnie wartości wskazują na przewodnictwo p-typu, a ujemne na n-typu. Przykładowy wynik pomiarów warstw CuO został przedstawiony na Rys. 29B. W przypadku badanego materiału współczynnik Seebecka przyjmuje naprzemiennie dodatnie i ujemne wartości wraz ze zmianą kierunku gradientu

temperatury, przez co w dalszym ciągu nie było możliwe nawet określenie typu przewodnictwa w badanym materiale.

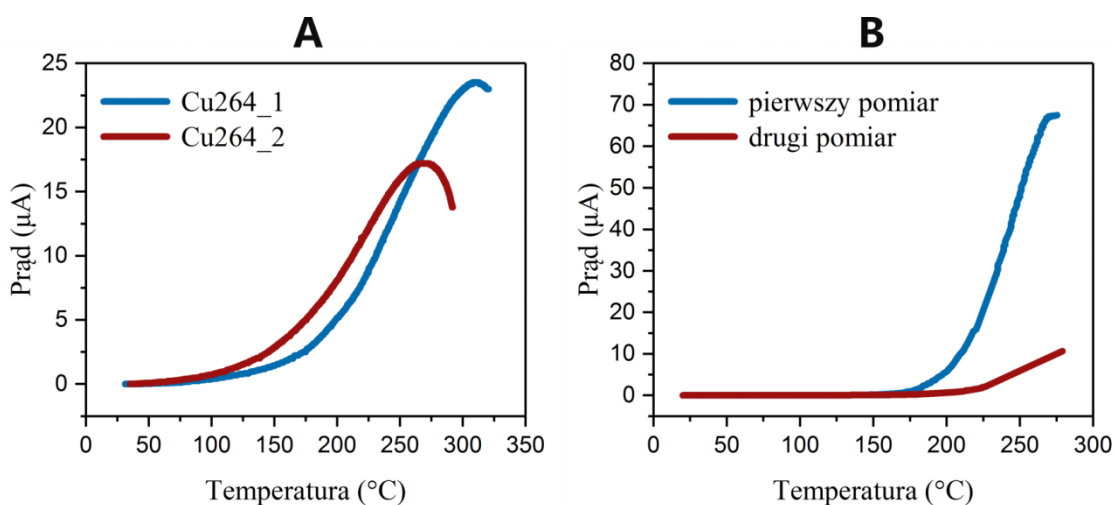
Kolejną metodą użytą do analizy właściwości elektrycznych była skaningowa mikroskopia pojemnościowa (SCM). Wykonano szereg skanów obszarów o rozmiarach od $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ do $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, a przykładowe wyniki przedstawiono na Rys. 30. Porównując mapy topografii oraz danych SCM, jak również ich profile, nie zaobserwowano między nimi żadnej korelacji, co świadczy o niezależności pomiarów zmian pojemności od morfologii warstw. We wszystkich pomiarach warstw „as grown” zarejestrowany sygnał SCM jest bardzo jednorodny, co wskazuje na niewielkie zróżnicowanie wartości zmian pojemności w warstwach tlenku miedzi (II). Średnia kwadratowa sygnału dC/dV wynosi $\sim 70,77$ mV (wartość wyznaczona na podstawie mapy $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). Dodatnia wartość dowodzi, że w wytwarzanym tlenku miedzi (II) dominuje dziurowy typ przewodnictwa.



Rys. 30 Przykładowe A) obraz topografii powierzchni i B) mapa rozkładu ładunków elektrycznych (kanał: dane SCM) oraz C) przekroje wysokości oraz danych SCM wzdłuż zaznaczonych linii

Wyrzewanie warstw prowadziło do obniżenia ich rezystancji, jednak okazało się, że jest to nietrwały efekt i z upływem czasu oporność próbki wracała do niemal początkowej wartości. W związku z tym równoległe z kolejnymi pomiarami efektu Halla, analizie poddano wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne próbki. W tym celu, przy współdziałaniu autorki, zmodyfikowano komorę skonstruowaną wcześniej do badań detektorów UV w próżni, powietrzu lub wybranych gazach na podstawie zmian rezystancji struktur. Wprowadzone zmiany rozszerzyły funkcjonalność układu umożliwiając prowadzenie pomiarów elektrycznych w zakresie temperatur od pokojowej do 350°C .

Komorę wykorzystano do pomiarów rezystancji (R) i prądu (I) w funkcji temperatury. W przypadku półprzewodników wraz ze wzrostem temperatury standardowo obserwuje się spadek oporu, z kolei relacja $I(T)$ powinna wykazywać odwrotną zależność. Podczas badań warstw CuO zaobserwowano wzrost prądu wyłącznie dla temperatur poniżej $\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$, a następnie jego powolny spadek. Szeroki zakres temperatur jest związany z niepowtarzalnością wyników. Jak pokazano na Rys. 31A nawet w ramach pomiarów próbek przygotowanych jednakowo maksymalna wartość prądu występuje dla różnych temperatur. Pomiary przeprowadzono w powietrzu, próżni oraz gazach (O_2 , N_2), zarówno przy zewnętrznym oświetleniu, jak i w ciemności, przykładając do próbek napięcie od $0,5\text{V}$ do 5V . Niezależnie od warunków nie uzyskano w pełni powtarzalnych wyników. Całkowita zgodność występowała jedynie w przypadku ponownych pomiarów dokładnie tych samych warstw. Po zaobserwowaniu spadku prądu układ wraz z próbką był chłodzony do temperatury pokojowej, a następnie ponownie ogrzewany. Za każdym razem w kolejnym pomiarze rejestrowano znacznie niższy prąd (Rys. 31B), również po dłuższym odstępie między kolejnymi cyklami termicznymi.



Rys. 31 Przykładowe wyniki A) pomiarów $I(T)$ dla dwóch próbek z jednego procesu hydrotermalnego przy przyłożonym napięciu $0,5\text{V}$ oraz B) wyniki dwóch kolejnych pomiarów $I(T)$ wykonanych na jednej próbce

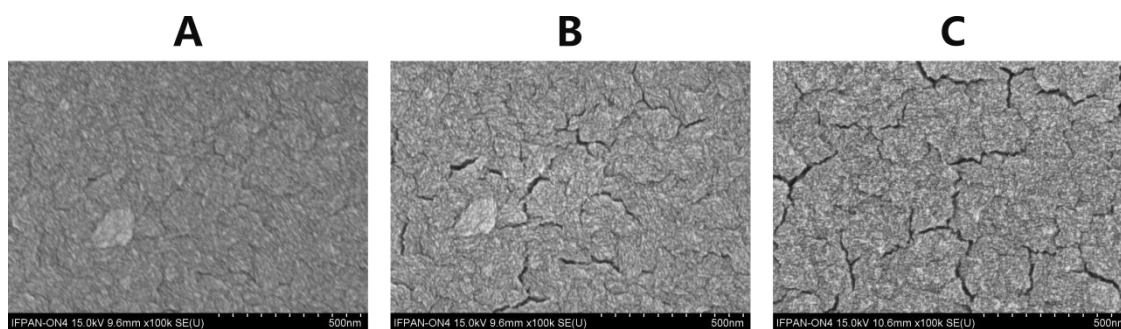
Uzyskane wyniki mogą wskazywać na trwałe uszkodzenie warstw, w wyniku którego maleje prąd płynący przez próbkę. Rozważano dwie główne możliwe przyczyny takiego zachowania. Pierwszą z nich było obniżenie przewodnictwa ze względu na zjawiska występujące na granicach ziaren, które mogą się intensyfikować pod wpływem

temperatury. W przypadku warstw polikrystalicznych granice ziaren mogą istotnie wpływać na właściwości elektryczne materiału, m.in. ze względu na występowanie dodatkowej bariery potencjału, która utrudnia przemieszczanie się nośników między ziarnami. Występujące na granicach ziaren zjawiska mogą również skutkować obniżeniem stabilności elektrycznej materiału [197]. Jednak mając na uwadze brak zarejestrowanych podczas pomiarów SCM lokalnych zmian koncentracji nośników na granicach ziaren, można przypuszczać, że nie jest to dominujący czynnik powodujący spadek prądu w pomiarach temperaturowych.

Drugą rozważaną przyczyną było mechaniczne uszkodzenie próbki w czasie grzania warstw. Najbardziej prawdopodobne było powstawanie nieciągłości pod wpływem temperatury, czego konsekwencją byłby perkolacyjny ruch nośników ładunku, co z kolei może uwidaczniać się jako spadek natężenia prądu. Natomiast niepowtarzalność wyników i szeroki zakres temperatur w którym prąd zaczynał wykazywać tendencję malejącą może być związany z wytrzymałością termiczną warstw polikrystalicznych. Gęsty i równomierny układ ziaren może przeciwdziałać ich pękaniu, podczas gdy nieregularny rozkład może prowadzić do lokalnej koncentracji naprężeń podczas wygrzewania, co zwiększa ryzyko powstawania pęknięć. Jednak w przypadku badanego materiału dominującym czynnikiem odpowiadającym za tworzenie się nieciągłości może być obecność związków organicznych, pozostałych po hydrotermalnym procesie wzrostu, które zostały uwięzione między ziarnami warstwy w trakcie ich formowania.. Wniosek ten opiera się na obserwacjach w trakcie pomiarów SEM, gdzie zaobserwowano pęknięcie warstw pod wpływem wiązki elektronowej (Rys. 32 A,B) oraz bazuje na doniesieniach literaturowych, jak również wcześniejszych doświadczeniach zdobytych podczas badań nanosłupków ZnO.

Wysokoenergetyczna wiązka elektronów powoduje szybkie uwalnianie się tych substancji z materiału, co skutkuje lokalnymi zmianami naprężeń rozciągających, czego konsekwencją może być pęknięcie warstw na granicach ziaren. Istnieje szereg efektów jakie mogą występować w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z badanym materiałem [198]. Jednym z nich jest lokalny wzrost temperatury spowodowany dyssypacją większości energii wytworzonej w wyniku rozpraszania niesprężystego elektronów. Doniesienia literaturowe wskazują wygrzewanie jako sposób pozbycia się związków organicznych ze wzrastających materiałów [199]. Uzyskanie podobnego efektu pęknięcia warstw CuO w wyniku obróbki cieplnej dowodziłoby poprawności postawionej

tezy. Wykonano serię wygrzewań (200–600°C), a następnie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej sprawdzono, czy na tak przygotowanych próbkach będą tworzyć się podobne nieciągłości oraz czy w dalszym ciągu będą powstawać nowe pod wpływem wiązki elektronów. Rys. 32 przedstawia zdjęcia SEM warstw „as grown”, wyeksponowanej na dłuższe działanie wiązki elektronowej oraz wygrzanej w temperaturze 300°C. Uzyskanie zbliżonego efektu w obu przypadkach może świadczyć o tym, że pękanie faktycznie spowodowane jest nagrzewaniem się badanego materiału. Ponadto przeprowadzona analiza składu pierwiastkowego warstw CuO (dyskutowana w dalszej części pracy) wskazuje na wysokie prawdopodobieństwo poprawności przedstawionej koncepcji związanej z uwalnianiem się związków organicznych z warstwy pod wpływem temperatury.



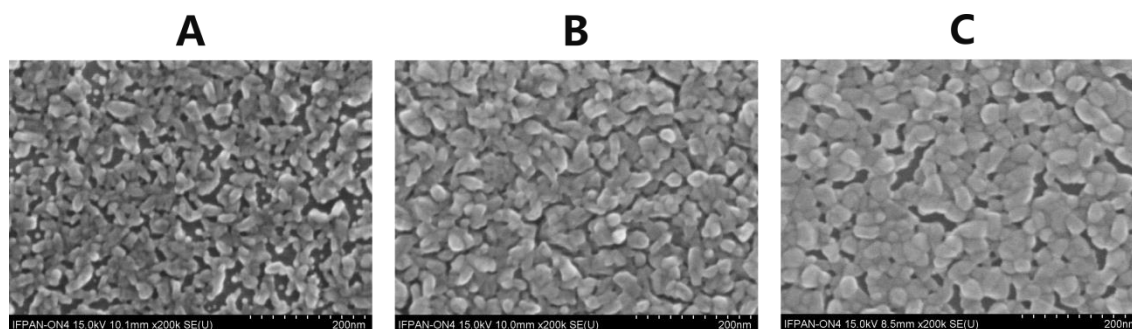
Rys. 32 Zdjęcia SEM powierzchni warstwy A) wykonane natychmiast B) po 30 s działania wiązki elektronowej na powierzchnię i C) po 30 min wygrzewania w temperaturze 300°C

W związku z powyższym, podejrzewano, że to właśnie obecność w warstwach substancji organicznych mogła prowadzić do niskiej stabilności elektrycznej otrzymywanych warstw, czego następstwem były problemy z pomiarami elektrycznymi oraz ich interpretacją. Dlatego też konieczne okazało się podjęcie dalszych prac technologicznych, które miały na celu uzyskanie ciągłych warstw o możliwie niskiej zawartości organicznych pozostałości po hydrotermalnym procesie wzrostu.

7. Sekwencjonowanie procesu wzrostu i wygrzewania

7.1. Procedura sekwencjonowania

Procedura sekwencjonowania powstała w odpowiedzi na pytanie, czy możliwe jest otrzymanie ciągłej warstwy pomimo jej wygrzewania, co jest konieczne aby usunąć zanieczyszczenia organiczne uwięzione między ziarnami po procesie hydrotermalnym. Mając na uwadze, że pod wpływem temperatury dochodzi do pęknięcia materiału, podjęto prace nad opracowaniem sposobu wypełnienia powstałych nieciągłości. W tym celu skorzystano z wcześniejszych obserwacji, a w szczególności sposobu w jaki tworzy się warstwa (Rys. 13) oraz możliwości wzrostu warstwy na warstwie bez konieczności ponownego zarodkowania (Rys. 22). Bazując na tych wynikach zweryfikowano, czy powtórzenie procesu wzrostu bezpośrednio na wygrzanych podłożach pozwoli na wypełnienie nieciągłości w taki sposób aby uzyskać ciągłą warstwę. Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że wygranie próbki z ponownie osadzoną warstwą skutkuje dalszym zmniejszaniem się zawartości węgla. Ponadto odpowiednie dobranie parametrów obróbki termicznej sprawia, że powstające nieciągłości są płytsze względem całkowitej grubości warstwy. Na tej podstawie opracowano procedurę sekwencjonowania procesu hydrotermalnego (HT) oraz procesu szybkiego wygrzewania (RTA), polegającą na powtarzaniu obu czynności do momentu uzyskania oczekiwanych rezultatów.

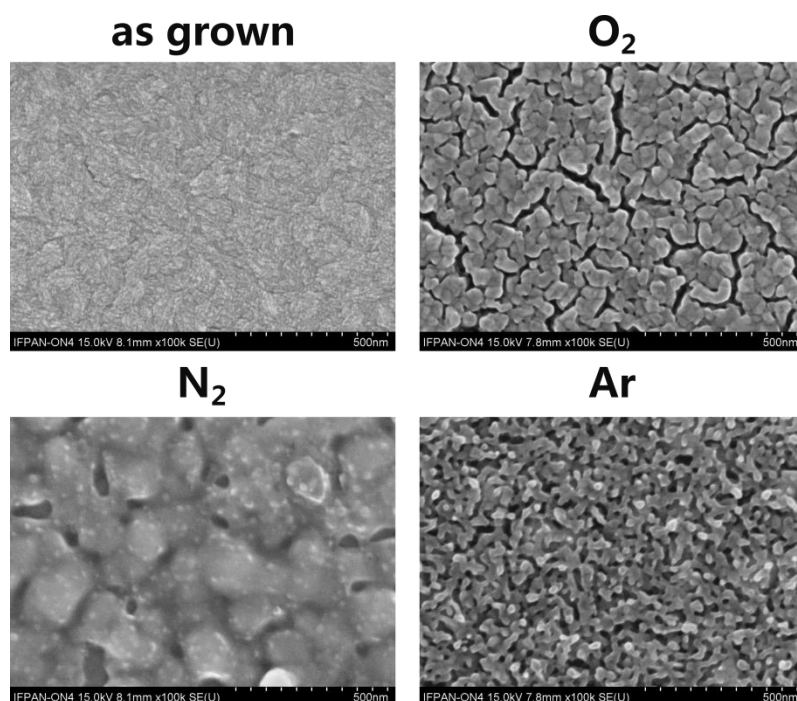


Rys. 33 Zdjęcia SEM powierzchni warstw CuO wzrastanych na A) podłożu kwarcowym, B) krzemie wysokooporowym ($>10^4 \Omega\text{cm}$; grubość: $525 \mu\text{m}$) oraz C) krzemie n-typu ($1-10 \Omega\text{cm}$, grubość: $275 \mu\text{m}$) wygrzana w powietrzu w temperaturze 400°C przez 10 min

Największym wyzwaniem w pracach nad uzyskaniem ciągłych warstw o obniżonej zawartości związków organicznych była optymalizacja parametrów sekwencjonowania pod kątem uzyskania możliwie zbliżonych wyników na różnych podłożach

wykorzystywanych w dalszych badaniach, tj. na płytkach kwarcowych oraz krzemie o różnym przewodnictwie i grubości. Ich różne właściwości termiczne prowadziły do otrzymywania często bardzo odmiennych wyników po wygrzaniu, czego przykład pokazano na Rys. 33.

Łącznie sprawdzono blisko 450 kombinacji następujących parametrów: temperatura, czas i atmosfera wygrzewania, grubość pojedynczej warstwy, ilość powtórzeń sekwencji oraz rodzaj podłoża. Maksymalnie przeprowadzano pięć sekwencji procesu wzrostu i wygrzewania. Ze względu na prace ukierunkowane na wskazanie potencjalnych zastosowań w elektronice większość prób koncentrowała się na cienkich warstwach, tak aby docelowo uzyskać warstwy o grubości poniżej 150 nm. W związku z tym dokładnej analizie w dalszej części pracy poddano warstwy „as grown” oraz po jednym, dwóch i trzech pełnych cyklach sekwencjonowania⁶ (oznaczone odpowiednio 1x, 2x i 3x).

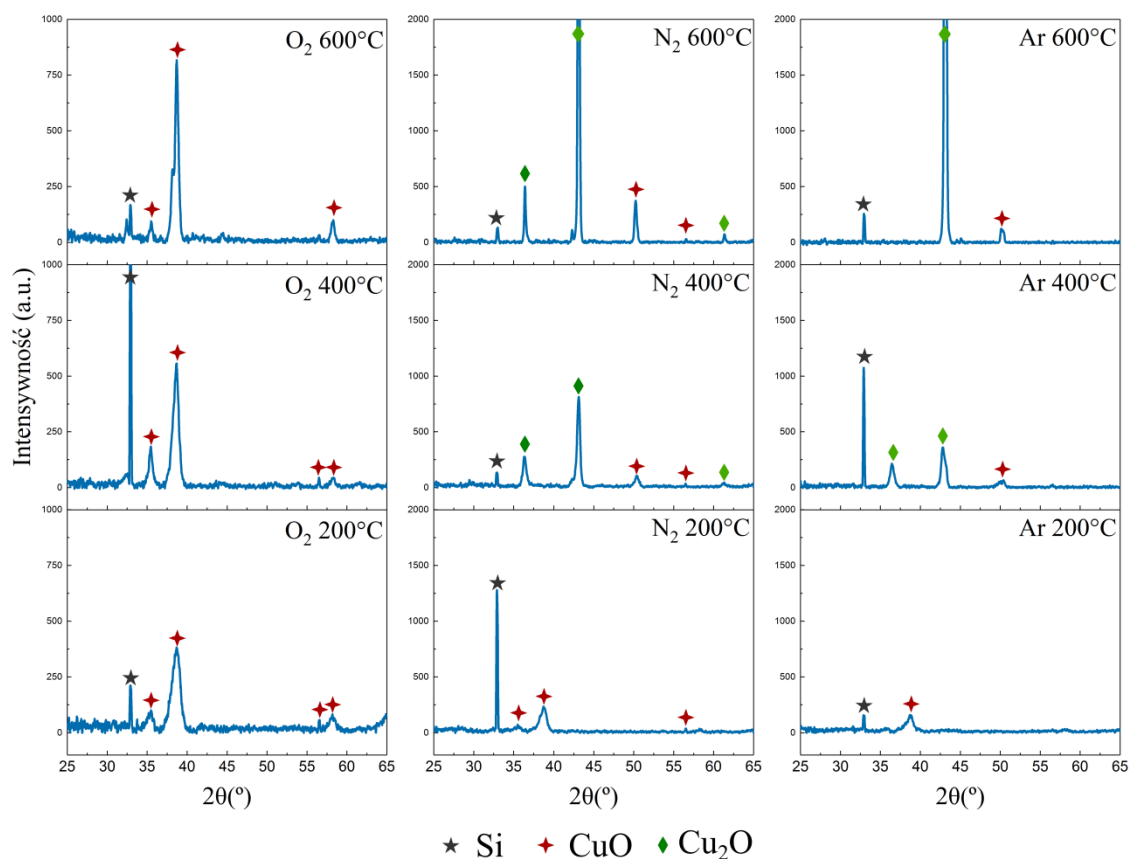


Rys. 34 Zdjęcia SEM powierzchni warstw „as grown” oraz wygrzanych w otoczeniu O₂, N₂ i Ar w temperaturze 400 °C przez 10 min

W pierwszej kolejności zweryfikowano w jaki sposób atmosfera wygrzewania wpływa na właściwości strukturalne warstw CuO. W tym celu wykonano serię wygrzewań w

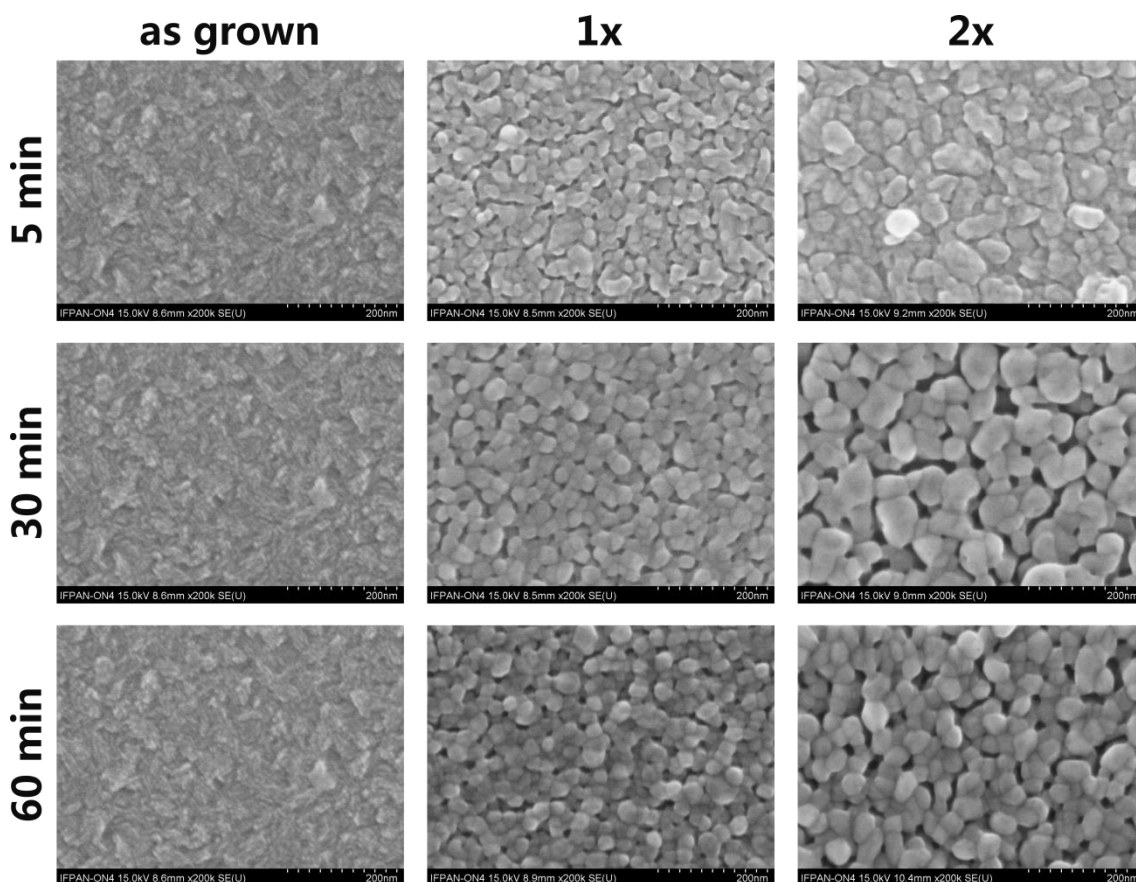
⁶ Np. dwukrotne sekwencjonowanie (2x) oznacza przeprowadzenie procesu HT, a następnie wygrzaniu uzyskanej warstwy (RTA). Tak przygotowaną próbkę ponownie poddaje się procesowi HT i wygrzewa po raz drugi

otoczeniu O_2 , N_2 i Ar przez 10 minut w temperaturach $200^\circ C$, $400^\circ C$ i $600^\circ C$. Rys. 34 przedstawia zdjęcia SEM warstw wygrzanych w temperaturze $400^\circ C$. Ich powierzchnie znacząco się różnią, co wskazuje na istotną rolę otoczenia gazowego na CuO. Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej zbadano czy dany wariant obróbki termicznej powoduje formowanie się obcych faz, takich jak kubiczne Cu_2O . Uzyskane wyniki analizy fazowej w oparciu o karty JCPDS (00-048-1548, 01-078-2076) zostały pokazane na Rys. 35. Jedynie w przypadku otoczenia tlenowego, niezależnie od temperatury, nie zarejestrowano pików świadczących o tworzeniu się tlenku miedzi (I) ani zmiany dominującej orientacji krystalicznej. Natomiast wygrzewania zarówno w azocie jak i argonie w temperaturach $400^\circ C$ i $600^\circ C$ prowadzą do formowania się obcych faz. Dyfraktogramy wykazują trzy dodatkowe piky: $2\theta \approx 36,371^\circ$; $42,127^\circ$; $61,361^\circ$, które odpowiadają kolejno płaszczyznom (111), (200) i (220) kubicznego Cu_2O . Zarówno dla N_2 i Ar w temperaturze $400^\circ C$ dominującym pikiem staje się $2\theta \approx 42,127^\circ$ (200), co wskazuje o tym, że wygrzewanie w takich warunkach prowadzi do formowania się dwufazowych warstw o wysokiej zawartości tlenku miedzi (I).



Rys. 35 Dyfraktogramy XRD warstw CuO wygrzewanych w temperaturach $200^\circ C$, $400^\circ C$ i $600^\circ C$ w tlenie, azocie i argonie przez 10 minut

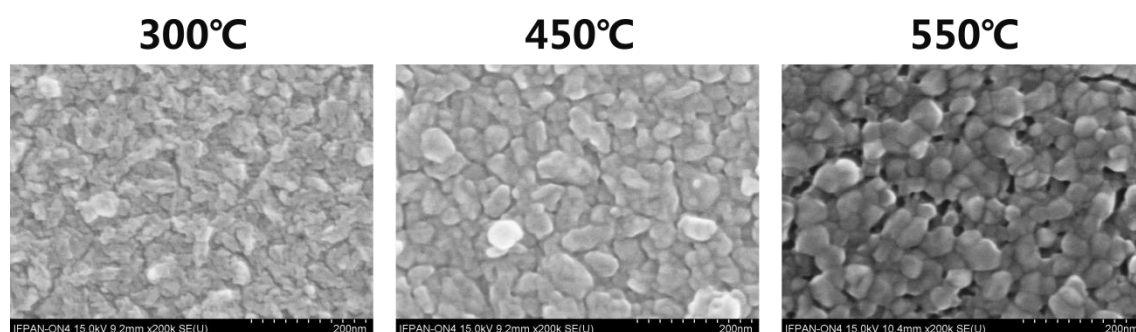
Dalsze testy zakładały również próby wygrzewania warstw przez dłuższy czas niż jest to możliwe w dostępnym systemie RTA. W związku z tym wykorzystano również piec Naberterm (SNOL 4/1300), który pozwala na wygrzewanie próbek w szerokim zakresie temperatur (od 200°C do 800°C) i czasu (od kilku minut do 8 godzin). Zaobserwowano, że warstwy po wygrzaniu w powietrzu w temperaturach od 200°C do 600°C nie wykazują zanieczyszczeń obcymi fazami, a jak można zauważyć na rysunku poniżej najlepsze rezultaty obserwowano dla krótkich wygrzewań (do 10 minut). Na tej podstawie zdecydowano by obróbka termiczna w dalszych pracach była prowadzona w piecu RTA w atmosferze O₂/N₂ (1:1).



Rys. 36 Zdjęcia SEM powierzchni warstw „as grown”, wygrzanej (1x) oraz dwukrotnie sekwencjonowanej (2x) w temperaturze 400°C przez 5 minut (RTA, O₂/N₂) oraz 30min i 60 min wygrzanych w powietrzu w piecu Naberterm (SNOL 4/1300)

Kolejnym weryfikowanym parametrem procesu sekwencjonowania była temperatura grzania. Należało wybrać jak najniższą temperaturę, która pozwoli na efektywne uwalnianie związków organicznych z warstw, jednocześnie skutkując powstawaniem możliwie niewielkich i płytkich nieciągłości. Rys. 37 przedstawia zdjęcia SEM powierzchni warstw wygrzanych w różnych temperaturach. Poniżej 350°C obserwuje

się ciągle warstwy, jednak dla części próbek przygotowanych w ten sposób obserwowano dalsze, nieznaczne pęknięcie warstwy pod wpływem wiązki elektronowej podczas pomiarów SEM. Może to oznaczać, że tak niskie temperatury nie pozwalają na efektywne uwalnianie związków organicznych z materiału. Z drugiej strony, od $\sim 550^{\circ}\text{C}$ pomimo dwukrotnego powtórzenia procesu wzrostu i wygrzewania zaczynają się pojawiać nieliczne nieciągłości. Dla wyższych temperatur głębokość tych pęknięć wzrasta i może sięgać podłoża, co wyklucza ich wykorzystanie w pomiarach elektrycznych. Najlepsze wyniki, które także okazały się najbardziej uniwersalne ze względu na wykorzystywane podłoże, otrzymano dla warstw wygrzewanych przez 5-10 minut w zakresie temperatur od 350°C do 550°C .

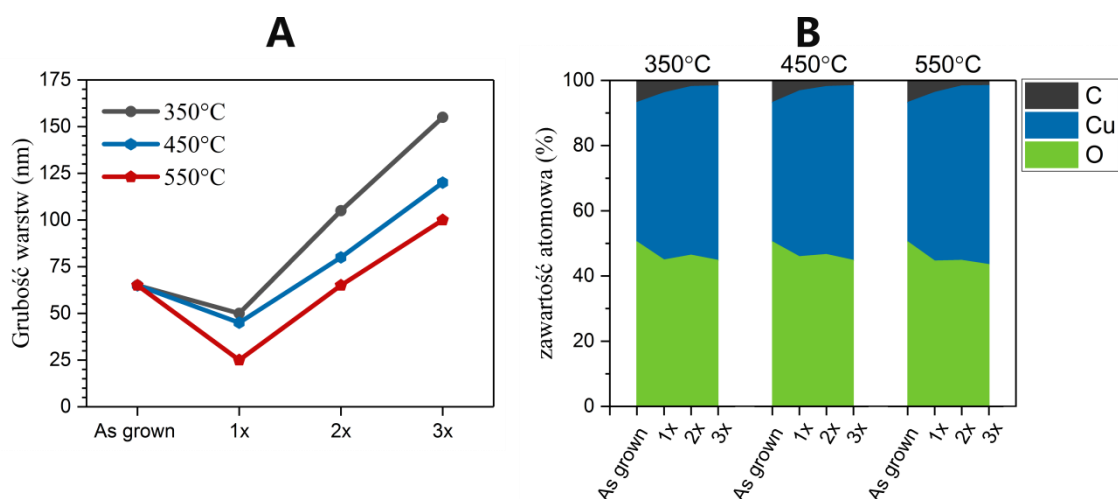


Rys. 37 Zdjęcia SEM powierzchni warstw (2x) wygrzewanych w temperaturach 300°C , 450°C , 550°C (RTA, O_2/N_2 , 5min)

Rys. 38A pokazuje w jaki sposób zmienia się średnia grubość warstw w wyniku sekwencjonowania w wybranych temperaturach. Po pierwszym wygrzaniu warstw obserwuje się zmniejszenie ich grubości. Różnica między warstwami „as grown”, a 1x wzrasta wraz ze zwiększaniem temperatury grzania. Obserwowany spadek najprawdopodobniej wynika z kurczenia się i zagęszczenia materiału wskutek agregacji kryształitów i koalescencji ziaren. Następnie, wraz z kolejnymi powtórzeniami sekwencji HT+RTA grubość zmienia się liniowo, co świadczy o wysokiej powtarzalności procedury. Wykorzystując technikę EDX zweryfikowano w jaki sposób sekwencjonowanie, wykorzystujące różne temperatury grzania, zmienia skład pierwiastkowy warstw (Rys. 38B). Uzyskane wyniki wskazują, że niezależnie od temperatury wygrzewania wraz z kolejnymi powtórzeniami maleje zawartość atomowa węgla, co stanowi również potwierdzenie postawionej tezy mówiącej, że nagrzewanie materiału skutkuje uwalnianiem związków organicznych, a w konsekwencji może prowadzić do pęknięcia warstw. Ważną obserwacją stanowi

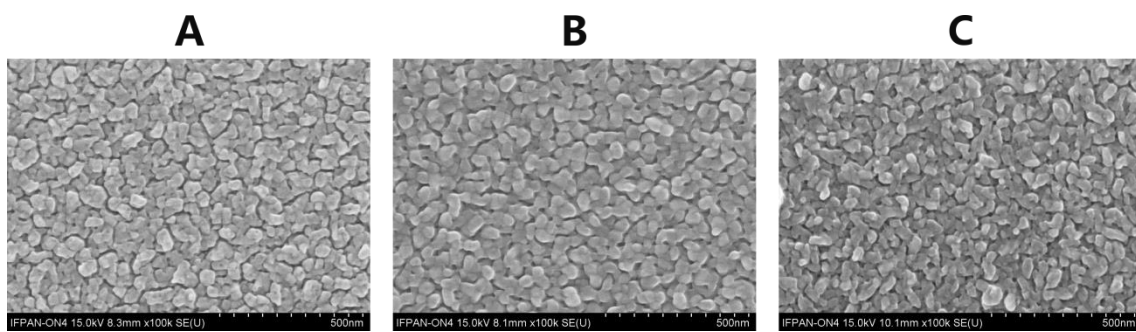
niewielka różnica zawartości związków organicznych między próbkami sekwencjonowanymi dwukrotnie i trzykrotnie, co może wskazywać, że dwa cykle procesu hydrotermalnego i wygrzewania RTA stanowią minimum pod względem otrzymywania warstw możliwie wolnych od związków organicznych. Powierzchnia wszystkich próbek była oceniana, w szczególności pod kątem ich ciągłości, na podstawie zdjęć SEM, co pozwoliło na dobór parametrów w taki sposób aby uzyskać ciągle warstwy o jak najmniejszej zawartości węgla.

Ostatnim wyzwaniem prowadzonej optymalizacji było znalezienie takich parametrów, które pozwoliłyby na uzyskanie możliwie zbliżonych wyników na różnych podłożach, które były wykorzystywane do dalszych badań.



Rys. 38 A) Zmiana grubości warstw oraz B) zmiana zawartości atomowej warstw „as grown” oraz sekwencjonowanych jedno-, dwu- oraz trzykrotnie wykorzystując wygrzewanie w atmosferze $O_2/N_2(1:1)$ przez 5 minut w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C

Przeprowadzone prace doprowadziły do otrzymania warstw spełniających wszystkie stawiane im wyzwania. Najlepsze wyniki uzyskano dla następujących parametrów wygrzewania warstw o grubości 50-80 nm: czas grzania 5 min, temperatura: 450°C, atmosfera $O_2/N_2(1:1)$. Rys. 39 przedstawia powierzchnię warstw uzyskanych na różnych podłożach w wyniku dwukrotnego powtórzenia sekwencji wykorzystując powyższe warunki. Ich grubości różniły się jedynie w niewielkim zakresie (± 15 nm). W związku z tym dokładnej analizie wpływu sekwencjonowania procesów wzrostu i wygrzewania na właściwości warstw CuO poddano próbki przygotowane w ten sposób.



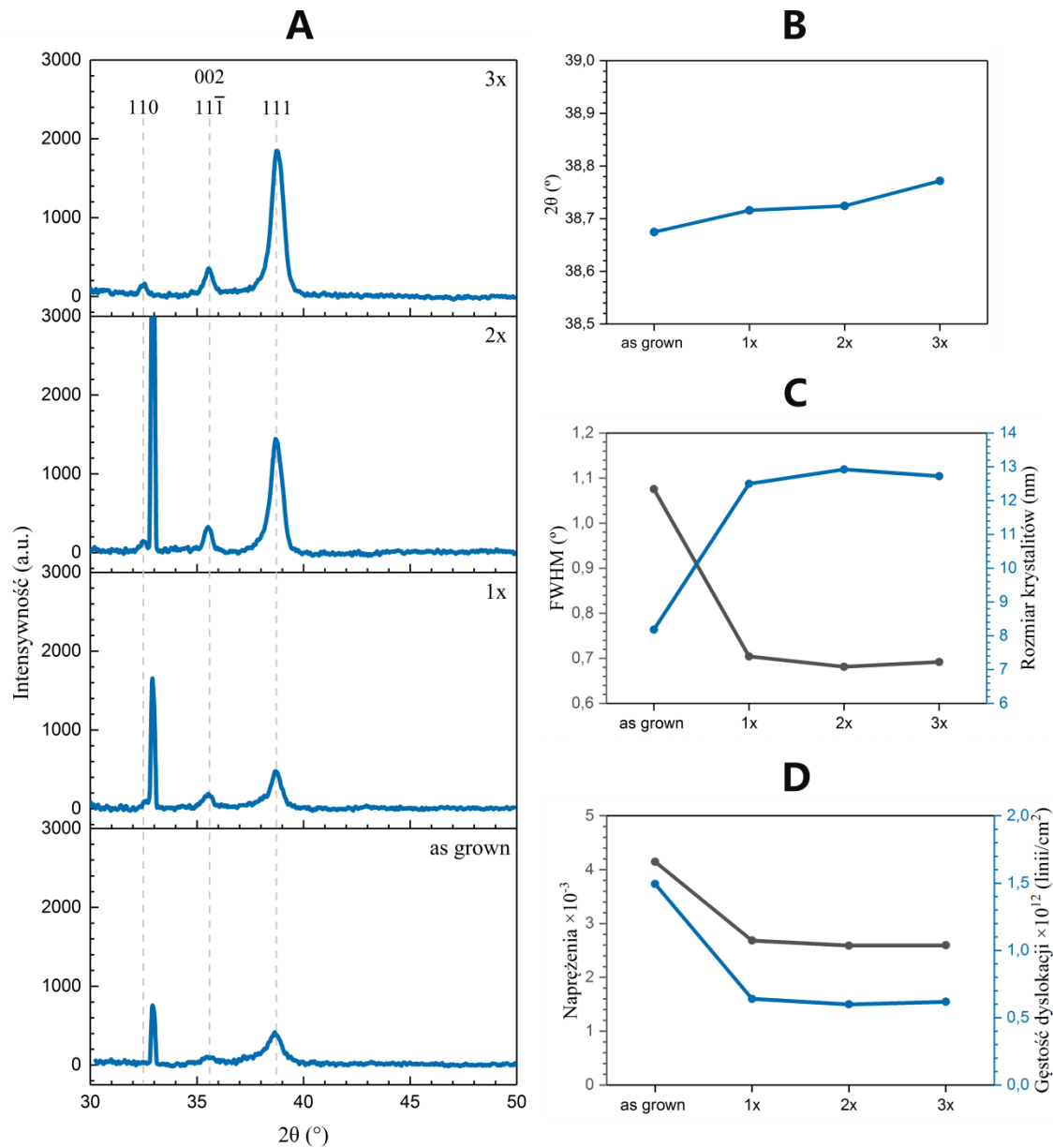
Rys. 39 Zdjęcia SEM powierzchni warstw CuO (2x) na A) Si-n+, B) Si-n++, C) kwarcu

7.2. Wpływ sekwencjonowania HT+RTA na właściwości warstw

W dalszej kolejności zestawy próbek zawierające warstwy „as grown” oraz sekwencjonowane jedno-, dwu- i trzykrotnie (oznaczane odpowiednio 1x, 2x, 3x) zostały poddane serii badań, mających na celu określenie wpływu sekwencjonowania procesów wzrostu i wygrzewania na właściwości wytwarzanego materiału. Przedstawiona w niniejszym rozdziale analiza ma charakter porównawczy i umożliwiła określenie różnic pomiędzy warstwami bez i z zastosowaniem opracowanej procedury HT+RTA, jak również weryfikację optymalnej ilości cykli pozwalających na uzyskanie tlenku miedzi (II) o możliwie dobrych właściwościach.

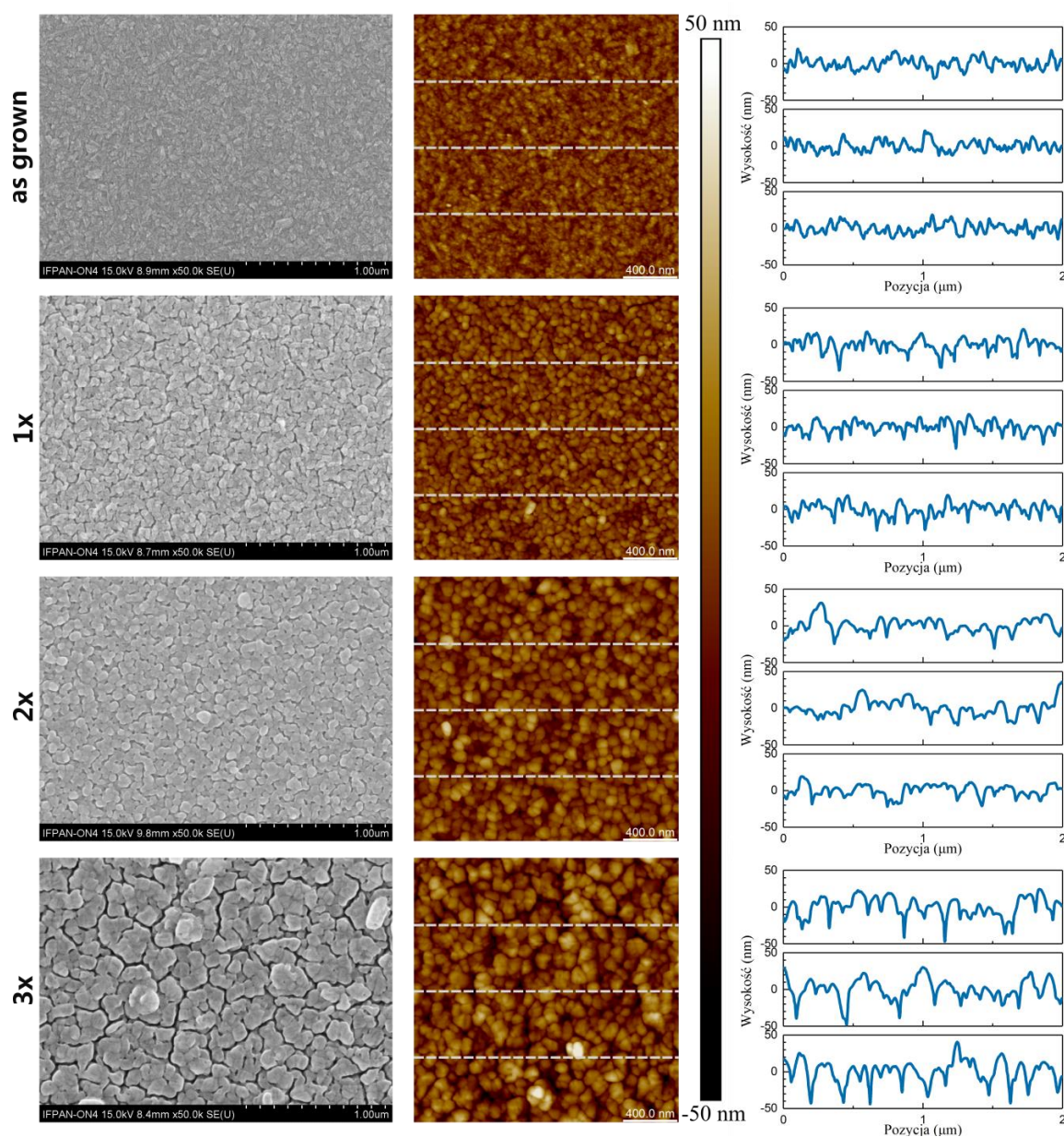
W celu oceny zmian właściwości strukturalnych warstw CuO wykorzystano dyfrakcję rentgenowską. Wyniki analizy XRD zebrano na Rys. 40. Zarejestrowane refleksy przedstawione na dyfraktogramach odpowiadają jednoskośnej strukturze CuO (z wyjątkiem zlokalizowanego w $2\theta \approx 33^\circ$, który pochodzi od podłoża – Si), a dla żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano pików, które wskazywałyby na formowanie się obcych faz w materiale. Oznacza to, że zastosowane parametry wygrzewania, temperatura oraz stosunek O_2 i N_2 , zostały odpowiednio dobrane, ani uniknąć powstawania Cu_2O . W przypadku warstw „as grown” zaobserwowano wyłącznie dwa refleksy zlokalizowane w $2\theta \approx 35,57^\circ$ (002)/(11-1) oraz $2\theta \approx 38,66^\circ$ (111). Natomiast dyfraktogramy warstw sekwencjonowanych zawierają dodatkowy pik w $2\theta \approx 32,5^\circ$, który pochodzi od płaszczyzny (110), a którego intensywność zwiększa się z każdym kolejnym cyklem HT+RTA. Jego obecność sugeruje niewielkie zmiany w strukturze krystalograficznej CuO. Dla każdej z badanych warstw preferowaną orientacją pozostaje (111). Analizując położenie odpowiadającego mu refleksu obserwuje się niewielkie przesunięcie w kierunku wyższych kątów z każdym kolejnym powtórzeniem opracowanej procedury. Na podstawie dominującego pików sprawdzono również w jaki sposób zmieniają się średnia połówkowa wysokości, rozmiar krystalitów oraz naprężenia i gęstość dyslokacji. Dla każdego z tych parametrów obserwuje się wyraźną różnicę pomiędzy warstwą „as grown” i 1x, a następnie, dla próbek sekwencjonowanych, wykresy się wyplaszczają. Korzystając z równania Scherrera oszacowano wielkości nanokrystalitów. Zmieniają się one od 8,18 nm dla warstw „as grown” do 12,5 nm, 12,92 nm i 12,72 nm odpowiednio dla próbek 1x, 2x, 3x. Wartości pozostałych parametrów wykazują przeciwną tendencję, tzn. maleją względem warstw „as grown”. Zmniejszenie FWHM, jak również wartości naprężeń i gęstości

dyslokacji po wygrzaniu próbek w 450°C wskazuje na mniejsze zdefektowanie warstw oraz poprawę jakości krystalograficznej wytwarzanego materiału. Wartości wyznaczonych parametrów dla warstw 1x, 2x i 3x wahają się jedynie w niewielkim zakresie. Na tej podstawie wnioskuje się, że ilość cykli HT+RTA nie wpływa znacząco na właściwości strukturalne warstw. Taki wynik świadczy również o wysokiej powtarzalności opracowanej procedury sekwencjonowania.



Rys. 40 A) Dyfraktogramy zarejestrowane dla badanych próbek, B) zmiana położenia kąta 2θ C) zmiana FWHM i rozmiaru krystalitów D) zmiana naprężeń sieci i gęstości dyslokacji wyznaczone dla warstw „as grown” i sekwencjonowanych

Wysunięte wnioski są również spójne z wynikami analizy z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej, która była przedmiotem pracy inżynierskiej zrealizowanej na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem dr Euniki Zielony [195]. Zawarte w niej wyniki wskazują na poprawę jakości krystalograficznej po zastosowaniu sekwencjonowania, jak również wskazują na wysoką czystość materiału, ponieważ zarejestrowane mody pochodzą wyłącznie od podłoża lub tlenku miedzi (II).



Rys. 41 Zdjęcia SEM oraz AFM powierzchni warstw „as grown” i sekwencjonowanych jedno-, dwu- i trzykrotnie oraz profile danych topografii wzdłuż zaznaczonych linii (co 500 nm) przedstawione w jednakowej skali

Na etapie optymalizacji procedury sekwencjonowania powierzchnia była oceniana przede wszystkim na podstawie zdjęć SEM. Po wybraniu odpowiednich parametrów procesów hydrotermalnych i obróbki termicznej przeprowadzono dokładną analizę wpływu sekwencjonowania na powierzchnię warstw w oparciu o pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii sił atomowych. Na Rys. 41 zamieszczono przykładowe obrazy powierzchni wraz z profilami wysokości wyznaczonymi wzdłuż zaznaczonych linii na skanach AFM (gdzie 0 odpowiada średniej płaszczyźnie) analizowanych próbek. Natomiast w Tab. 4 zebrano wartości analizowanych parametrów.

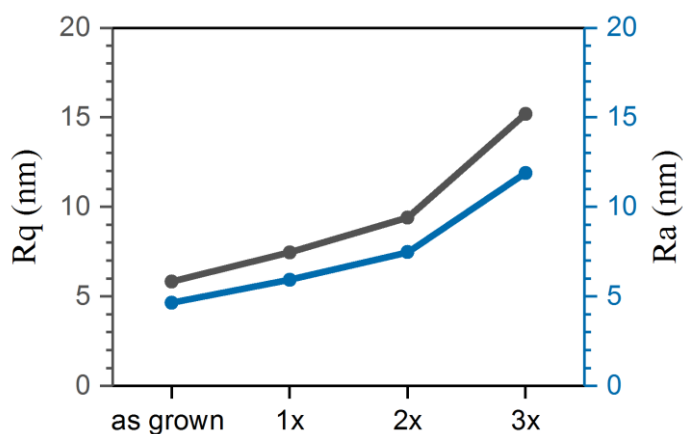
Tab. 4 Analizowane parametry powierzchni warstw „as grown” i sekwencjonowanych wyznaczone na podstawie pomiarów AFM

Próbka	Średnia grubość warstwy (nm)	R _q (nm)	R _a (nm)	R _q :R _a	R _{sk}	R _{ku}
„as grown”	70	5,84	4,66	1,253	0,182	3,13
1x	68	7,46	5,94	1,256	0,386	3,81
2x	136	9,31	7,45	1,249	0,081	3,29
3x	213	15,1	11,75	1,285	-0,313	3,68

Powierzchnia warstw „as grown” została szczegółowo opisana w rozdziale 6. Charakteryzują się one równomiernym, losowym rozłożeniem wydłużonych w jednym kierunku ziaren o rozmiarze ok. 50 nm składających się z aglomeratów nanokrystalitów. Z kolei w przypadku warstw sekwencjonowanych krystality nie są tak silnie wyodrębnione. Pod wpływem temperatury atomy dyfundują wzdłuż granic między sąsiednimi krystalitami, co prowadzi do ich koalescencji. Ponadto wygrzewanie warstw polikrystalicznych może prowadzić do migracji granic ziaren, aby zmniejszyć energię powierzchniową układu. Oba mechanizmy przyczyniają się do zwiększania rozmiarów ziaren z każdym kolejnym powtórzeniem cyklu HT+RTA. Kolejną konsekwencją obróbki termicznej jest zmiana struktury powierzchni. Zdjęcia SEM jednoznacznie wskazują, że ilość cykli sekwencjonowania wpływa na ciągłość warstw. Analizując profile wysokości obserwuje się, że w przypadku próbek 1x różnice wysokości bywają porównywalne ze średnią grubością warstwy, co wskazuje, że część widocznych

nieciągłości sięga podłoża. Z kolei dla trzykrotnie sekwencjonowanych warstw, choć różnice wysokości są mniejsze względem średniej grubości materiału, występujące przerwy pomiędzy aglomeratami ziaren są głębokie (nawet 80-90 nm) i szerokie, co sprawia, że nie są odpowiednie do wykorzystania w badaniach elektrycznych. Najlepsze rezultaty otrzymano w przypadku warstw dwukrotnie zsekwencjonowanych. Na powierzchni obserwuje się jedynie nieliczne nieciągłości, które są wąskie i płytkie względem średniej grubości warstw.

Analizując parametry powierzchni wyznaczone za pomocą AFM, zauważono, że wraz kolejnymi cyklami HT+RTA wzrasta chropowatość powierzchni. Największy przyrost odnotowano w przypadku warstw trzykrotnie sekwencjonowanych, co jest wynikiem występowania licznych nieciągłości. Sekwencjonowanie skutkuje również zmianami rozkładów wysokości, na co wskazują parametry R_{sk} i R_{ku} . Najbardziej jednorodne pokrycie powierzchni obserwuje się w przypadku warstw „as grown” oraz dwukrotnie zsekwencjonowanej. Natomiast próbka 3x jako jedyna charakteryzuje się ujemną skośnością, co wraz z wysoką wartością kurtozy wskazuje, że powierzchnia w niewielkim stopniu jest zdominowana przez strome doliny. Stosunek $R_q:R_a$ wskazuje, że pomimo występujących nieciągłości rozkłady wysokości nie wykazują dużych odchyżeń względem rozkładu normalnego.



Rys. 42 Zmiana parametrów R_q i R_a pod wpływem sekwencjonowania

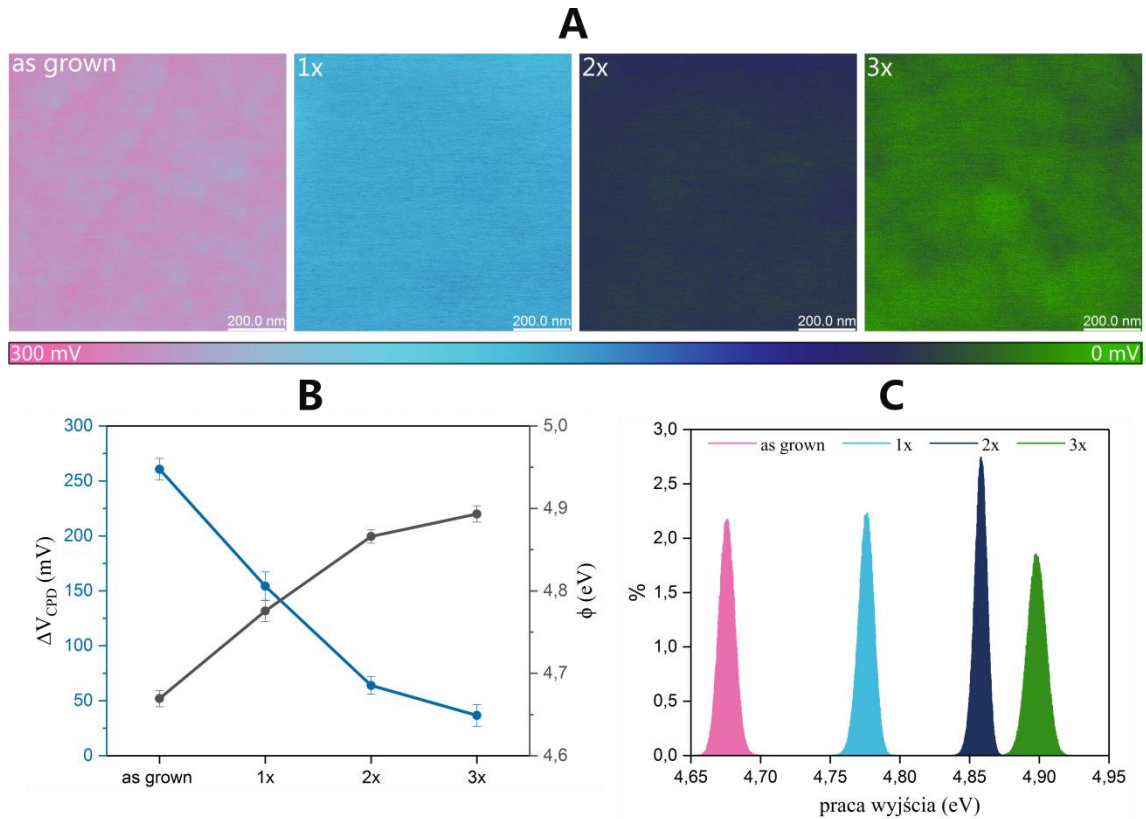
Podsumowując wyniki SEM i AFM można stwierdzić, że warstwa dwukrotnie zsekwencjonowana charakteryzuje się najlepszymi parametrami powierzchni wśród wszystkich próbek poddanych cyklom HT+RTA. Jest jednorodna i nie jest silnie zdominowana przez wzniesienia ani doliny. Niemniej jednak, pomimo iż wykazuje bardzo dobrą jakość, należy zwrócić uwagę na jej chropowatość, która jest niemal

dwukrotnie wyższa niż w przypadku warstw „as grown”. Wskazuje to, że kolejnym ważnym kierunkiem dalszej optymalizacji powinno być obniżenie tej wartości. Jest to niezwykle istotne w przypadku chęci wykorzystania wytwarzanego CuO w urządzeniach elektronicznych, gdzie interfejs pomiędzy kolejnymi materiałami jest kluczowy, w związku z tym preferowane jest wykorzystywanie gładkich warstw.

W dalszej kolejności wykorzystano mikroskopię sił z sondą Kelvina (KPFM), aby sprawdzić w jaki sposób zmienia się potencjał powierzchniowy (V_{CPD}) oraz praca wyjścia (ϕ) w wyniku sekwencjonowania. Praca wyjścia reprezentuje sumę potencjału chemicznego i dipoli powierzchniowych, które są wrażliwe na liczne czynniki. Poza stechiometrią materiału oraz obecnością zanieczyszczeń, na ich wartość mogą wpływać również m.in. chropowatość powierzchni, eksponowana płaszczyzna kryształu, ekspozycja na promieniowanie lub gazy, które mogą absorbować na powierzchni [200]. Ze względu na wykonanie pomiarów w warunkach pokojowych, w powietrzu uzyskane wartości obciążone są dużym błędem. Jednak ze względu na utrzymywanie stałych warunków dla każdej z analizowanych próbek możliwe jest określenie ogólnej tendencji zachodzących zmian wyznaczanych parametrów względem kolejnych cykli HT+RTA.

Na Rys. 43A przedstawiono przykładowe mapy kontaktowych różnic potencjałów (V_{CPD}) otrzymane dla wszystkich próbek z analizowanego zestawu. Uzyskane mapy pokazują szeroki zakres wartości V_{CPD} , które charakteryzują kolejne próbki, a średnie wartości wyznaczone na podstawie pomiarów w 3 punktach próbki przedstawiono na Rys. 43B. Średnie wartości napięcia kontaktowego wahają się od 260 mV w przypadku warstw „as grown”, a następnie maleją wraz z każdym kolejnym cyklem HT+RTA. Odwrotną zależność obserwuje się w przypadku pracy wyjścia, którą wyznaczono korzystając z relacji omówionych w rozdziale 4.2.3. Średnie wartości ϕ zmieniają się od 4,66 eV w przypadku warstw „as grown” do 4,89 eV w przypadku warstw trzykrotnie sekwencjonowanych. Istnieje kilka czynników, które mogą powodować zwiększanie się pracy wyjścia wraz z kolejnymi cyklami HT+RTA. Niewątpliwie procesem o największym znaczeniu jest obróbka termiczna warstw, która w dużym stopniu wpływa na właściwości wytwarzanego materiału. Jak pokazano wcześniej, w wyniku wygrzewania zachodzi szereg zmian. Najważniejszymi z nich w kontekście zmian wartości pracy wyjścia są: zmniejszenie stopnia zdefektowania i zanieczyszczenia warstw oraz rekonstrukcja ich powierzchni. Zwiększone uporządkowanie i stabilność powierzchni, zmniejszenie ilości luk tlenowych, czy

uwalnianie związków organicznych, które obniżają stabilność elektryczną warstw „as grown” będą prowadzi do zmian pracy wyjścia.



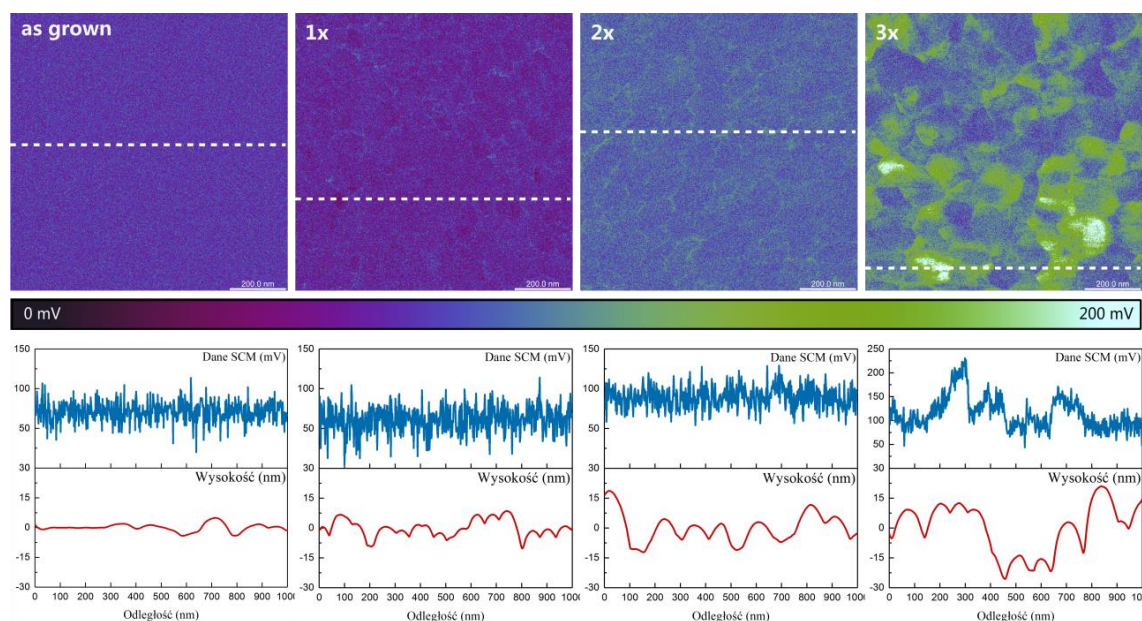
Rys. 43 A) Przykładowe mapy ($1 \times 1 \mu\text{m}$) kontaktowej różnicy potencjałów (V_{CPD}) dla poszczególnych próbek, B) zestawienie średnich wartości V_{CPD} oraz ϕ oraz C) rozkłady wartości pracy wyjścia

Ważnych informacji dostarczają histogramy wartości pracy wyjścia, których kształt wskazuje na niejednorodności napięcia kontaktowego na analizowanym obszarze. Na przedstawionych mapach można zaobserwować niewielkie zróżnicowanie wartości V_{CPD} między granicami ziaren, a ich powierzchnią. Na podstawie rozkładów ϕ można wysunąć wniosek, że warstwa 2x, której odpowiada najniższa FWHM, charakteryzuje się największą jednorodnością rozkładu potencjału, co jest kolejnym argumentem wskazującym dwukrotne powtórzenie sekwencji jako optymalne.

Zmiana napięcia kontaktowego dostarcza cennych informacji o kierunku i stopniu ugięcia pasm, które powodują stany powierzchniowe. W przypadku półprzewodników p-typu rosnąca praca wyjścia oznacza, że pasma wyginają się w górę, co prowadzi do podwyższenia poziomu Fermiego [176]. Wcześniej omówione wyniki nie wykazują dużych różnic we właściwościach strukturalnych i składu pierwiastkowego warstw 1x,

2x oraz 3x. W związku z tym uważa się, że najbardziej prawdopodobną przyczyną rosnącej wartości pracy wyjścia jest atmosfera wygrzewania próbek (O_2/N_2 , 1:1). Wykorzystanie tlenu prowadzi do zapełniania luk tlenowych obecnych w materiale, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia pracy wyjścia. Możliwość dostrajania wartości pracy wyjścia jest bardzo pożądaną zdolnością w inżynierii materiałowej, szczególnie w kontekście zastosowań materiału w elektronice. Niezbędne jest zatem, na dalszych etapach optymalizacji procedury sekwencjonowania, przeprowadzenie dodatkowych badań, które zweryfikują wpływ zawartości tlenu w atmosferze wygrzewania na wartość pracy wyjścia.

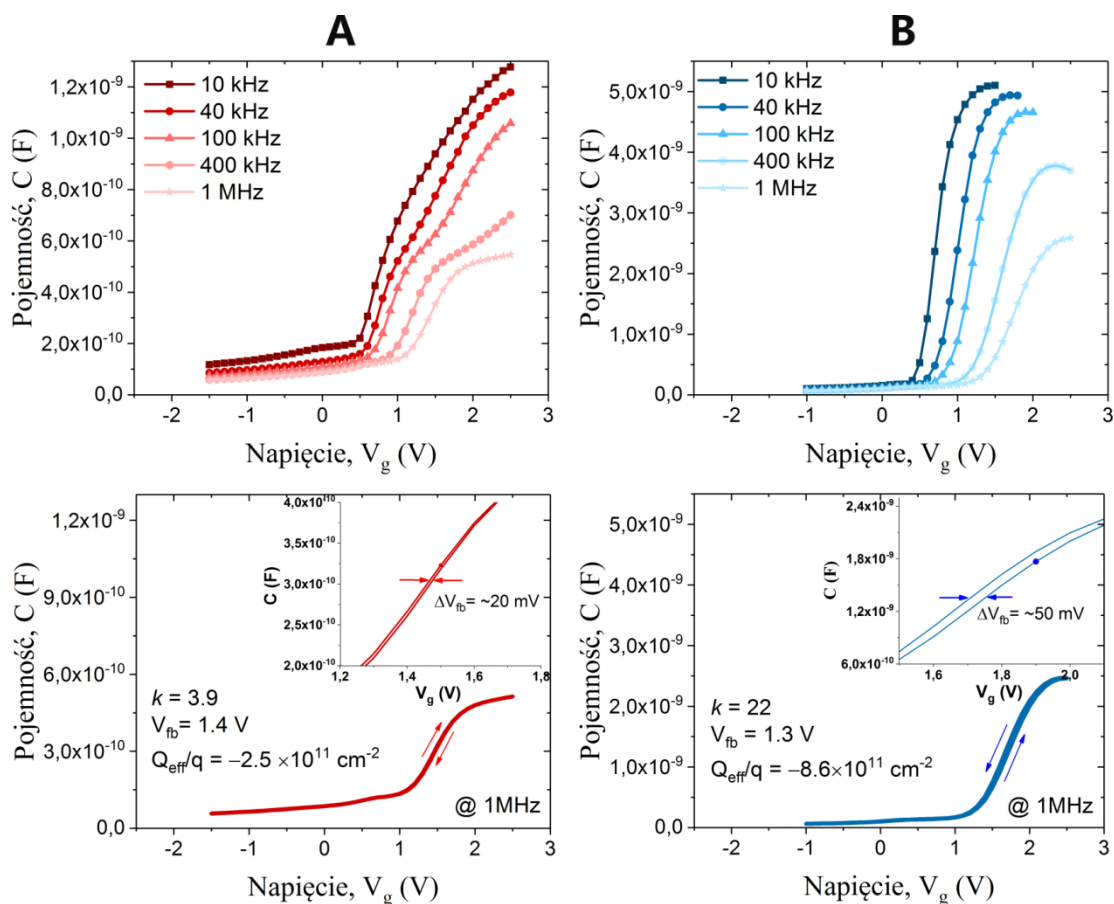
Podczas analizy warstw „as grown” skaningowa mikroskopia pojemnościowa posłużyła do zweryfikowania typu przewodnictwa wytwarzanego tlenku miedzi (II). W przypadku analizowanego zestawu warstw, mając na uwadze zaobserwowane w trakcie pomiarów KPFM różnice potencjału kontaktowego na granicach ziaren, technika posłużyła przede wszystkim ocenie rozkładu nośników ładunku na badanych powierzchniach, a wyniki analizy przedstawiono na Rys. 44.



Rys. 44 Mapy sygnału dC/dV analizowanych próbek wraz z profilami danych SCM i wysokości zarejestrowanymi wzdłuż zaznaczonych linii

Niezależnie od analizowanej próbki sygnał dC/dV przyjmuje wyłącznie dodatnie wartości, co wskazuje, że w wyniku sekwencjonowania nie dochodzi do inwersji nośników i niezależnie od sposobu przygotowania warstwy dominuje w nich dziurowy typ przewodnictwa. Analizując RMS sygnału SCM można zauważyć, że pojedyncze

wygrzanie próbki nieznacznie zwiększa koncentrację nośników w warstwie, a następnie parametr ten maleje wraz z kolejnymi powtórzeniami. Rozpatrując przedstawione mapy różnic potencjałów oraz profile sygnału SCM wzdłuż zaznaczonych linii i odpowiadające im profile wysokości warstw można zauważyć, że sekwencjonowanie ma duży wpływ na rozkład nośników ładunków na powierzchni. W przypadku warstw „as grown”, jak również pokazano w rozdziale 6, rozkład nośników jest jednorodny i nie wykazuje żadnej korelacji z topografią powierzchni. Inaczej prezentują się wyniki otrzymane dla warstw sekwencjonowanych, gdzie z każdym kolejnym cyklem występuje coraz większe zróżnicowanie wartości zmian pojemności. W przypadku próbek 1x oraz 2x obserwuje się wyłącznie niewielkie, lokalne zmiany sygnału SCM wzdłuż granic niektórych ziaren. Wyższe wartości dC/dV wskazują, że w tych miejscach koncentracja nośników jest niższa niż na powierzchni ziaren. Warstwa po pojedynczym wygrzaniu wykazuje również nieliczne obszary o niższym sygnale, co oznacza, że w wyniku wygrzewania zmieniają się właściwości elektryczne nielicznych ziaren. Wskazane niejednorodności mogą być spowodowane przez różne czynniki. Jednym z nich są efekty zachodzące na granicach ziaren lub występujące w nich zaburzenia strukturalne. Defekty zaburzają porządek krystaliczny i wpływają na strukturę elektronową w pobliżu granic ziaren. Ze względu na ich strukturę elektroniczną granice ziaren mogą również pułapkować nośniki. Zjawiska te mogą odpowiadać za zmiany sygnału dC/dV obserwowane w odpowiadających im miejscach. Największe zróżnicowanie sygnału dC/dV zarejestrowano dla próbki 3x. Analizując odpowiadające jej profile można zauważyć, że różnice wartości zmian potencjału występują już nie tylko na granicach ziaren, ale również pomiędzy niektórymi ziarnami. Wynik ten sugeruje, że w wyniku trzykrotnego powtórzenia sekwencji HT+RTA dochodzi do wyczerpywania się nośników w obrębie dużej części ziaren, czego skutkiem będzie zaburzenie przepływu prądu. Najbardziej prawdopodobną przyczyną tak wyraźnych rozbieżności mogą być niejednorodna zmiana składu chemicznego lub rozkładu defektów w wyniku obróbki termicznej. Różnice pojemności między poszczególnymi ziarnami, które obserwuje się w niewielkim stopniu w warstwach 1x i 2x, a następnie ich wzmocnienie w przypadku trzykrotnego powtórzenia sekwencji sugerują, że zbyt wiele cykli może prowadzić do powstawania niejednorodności w składzie chemicznym w wytwarzanym materiale.

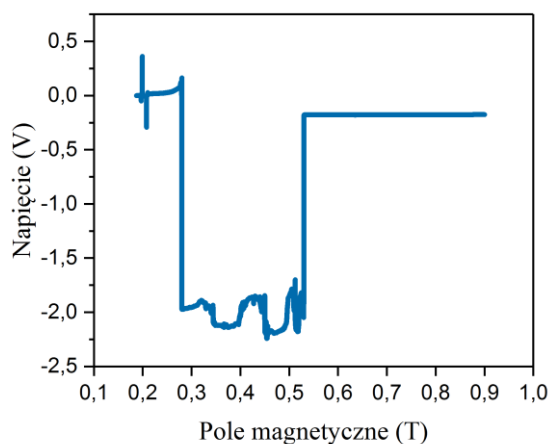


Rys. 45 Charakterystyki C-V zarejestrowane dla warstw A) „as grown” oraz B) 2x

Właściwości elektryczne warstw zostały również scharakteryzowane na podstawie pomiarów pojemnościowo – napięciowych (C–V). Mając na uwadze wcześniej opisane wyniki przygotowano wyłącznie dwa warianty struktur typu MOS z warstwą tlenku miedzi (II) o jednakowej grubości (~100nm). Pierwszy typ bazował na warstwach „as grown”, a drugi na dwukrotnie sekwencjonowanych. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej w zakresie częstotliwości od 10 kHz do 1 MHz, a przykładowe charakterystyki przedstawiono na Rys. 45. Na ich podstawie można wysunąć wniosek, że sekwencjonowanie znacząco poprawia powtarzalność przebiegów C-V. Charakteryzują się one również bardziej typowym przebiegiem charakterystyk prądowo-napięciowym w zakresie zubożenia półprzewodnika, co sugeruje, że procedura HT+RTA prowadzi do polepszenia właściwości elektrycznych wytwarzanego materiału. Jednocześnie, przedstawione przebiegi krzywych C-V dla struktur z warstwą typu „as grown” wykazuje dużą upływność CuO, co identyfikowane jest poprzez silny wzrost pojemności w zakresie akumulacji. Obserwowany jest nietypowy przebieg krzywych, co może sugerować obecność pułapek i stanów pośrednich w warstwach

CuO. Mogą one występować m.in. ze względu na obecność defektów strukturalnych lub nieregularności w sieci krystalicznej. O dużej dysproporcji we właściwościach elektrycznych warstw „as grown” i poddanych sekwencjonowaniu świadczą również wartości wyznaczonych parametrów. Próbkę 2x wykazują wysoką przenikalność elektryczną ($k \sim 22$), co jest zgodne z raportowanymi wartościami [201], stosunkowo niskim napięciem płaskich pasm (1,3 V), niewielką pętlą histerezy (~ 50 mV) oraz stosunkowo niską efektywną gęstością ładunku ($-8,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Z kolei dla warstw „as grown” wyznaczona przenikalność elektryczna jest bardzo niska ($k \sim 3,9$). Wynik ten jest sprzeczny z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi i może wynikać z zaburzeń stechiometrii tlenku miedzi (II) np. przez obecne w nich związki organiczne. W obu przypadkach obserwuje się natomiast dyspersję częstotliwościową, co sugeruje obecność wbudowanych ładunków oraz możliwość kontrolowania rezystywności obu warstw.

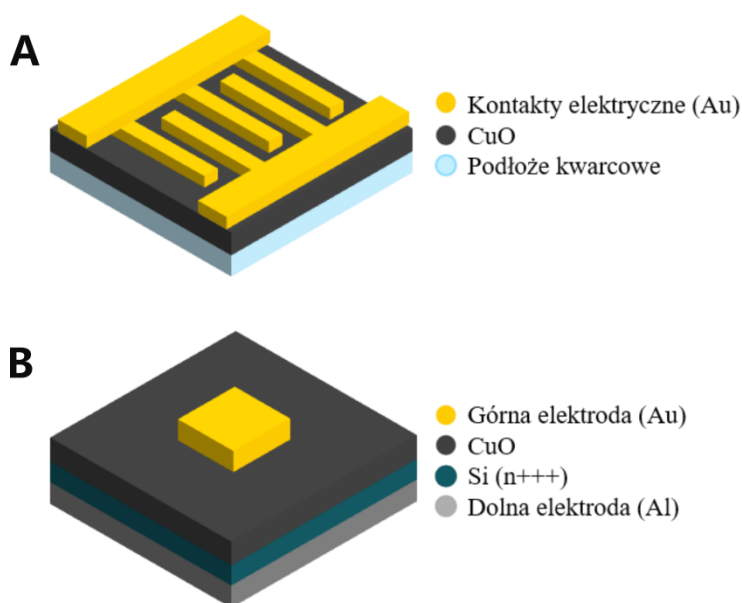
Dla warstw sekwencjonowanych podjęto również próby wyznaczenia parametrów elektrycznych na podstawie pomiarów efektu Halla. Seria pomiarów wykonana na próbkach 2x ponownie nie dostarczyła jednoznacznych rezultatów, jednak niewątpliwie ciekawym wynikiem było zaobserwowanie efektu przełączania (Rys. 46) podczas pomiarów elektrycznych w malejącym polu magnetycznym.



Rys. 46 Wyniki pomiarów elektrycznych w malejącym polu magnetycznym ($I=900$ nA)

8. Efekt memrystorowy w warstwach CuO

W kontekście określenia potencjalnych zastosowań wytwarzanego materiału w elektronice, niezwykle cennych informacji dostarczyły pomiary prądowo – napięciowe. W pierwszej kolejności przygotowano serię warstw dwukrotnie sekwencjonowanych na nieprzewodzących, kwarcowych podłożach, a następnie przygotowano omowe kontakty metaliczne (100 nm Au napyłone z wykorzystaniem Quorum Q150T ES) uzyskując w ten sposób strukturę poziomą, jak pokazano na Rys. 47A.

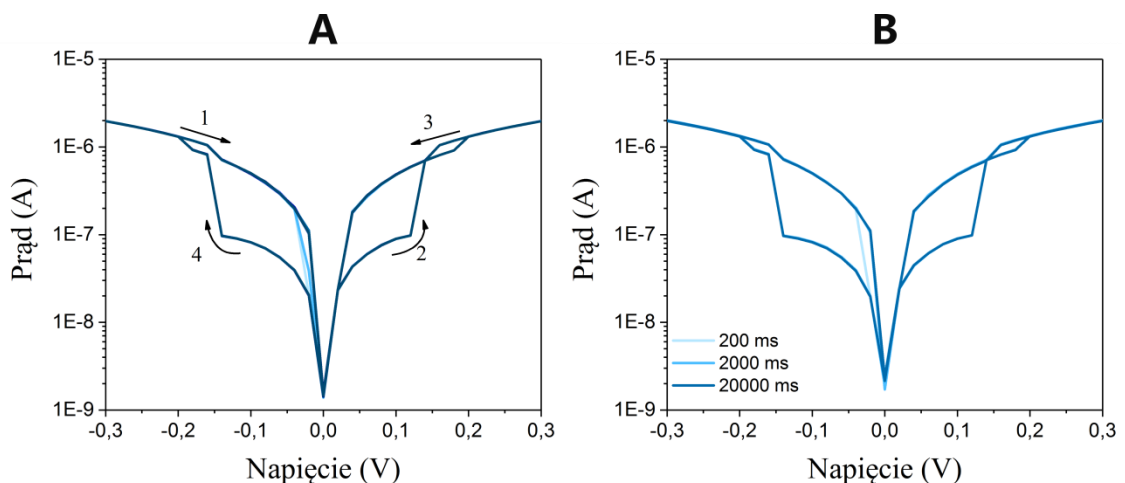


Rys. 47 Schematy A) struktury poziomej i B) struktury pionowej typu MIM, które wykorzystano do badań przełączania rezystancyjnego

Zarejestrowane charakterystyki I–V były wysoce powtarzalne, a ich przebiegi wykazywały gwałtowne zmiany prądu, które występowały dla jednakowych wartości przykładanego napięcia. Taki wynik sugerował, że zaobserwowane wcześniej, podczas pomiarów efektu Halla, zjawisko przełączania może występować pod wpływem napięcia elektrycznego, a nie zmieniającego się pola magnetycznego. Następnie wykonano serię pomiarów w pętłach napięcia $-1V \rightarrow 1V \rightarrow -1V$ i $1V \rightarrow -1V \rightarrow 1V$, czyli w zakresie w którym obserwowano gwałtowne zmiany wartości prądu, aby zweryfikować stopień pokrycia się krzywych zarejestrowanych w obu kierunkach. Zaobserwowana nieproporcjonalność odpowiedzi prądowej względem przyłożonego napięcia wskazują na nieliniowe właściwości materiału. Szczególnie zaskakującym

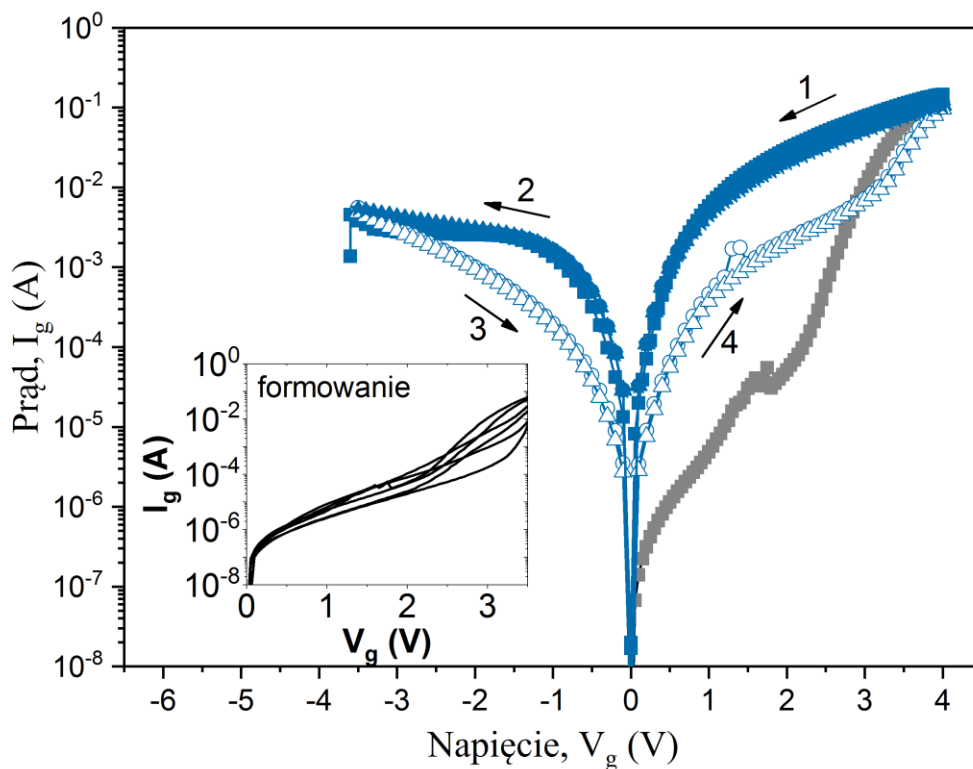
wynikiem było pojawienie się pętli histerezy na charakterystykach prądowo – napięciowych. Jej obecność może świadczyć o występowaniu efektów pamięciowych.

Rys. 48A przedstawia 10 kolejnych krzywych uzyskanych w pętli $-0,3V \rightarrow -0,3V \rightarrow 0,3V$. Zaobserwowano wyłącznie niewielkie przesunięcia w charakterystykach w zakresie bardzo niskich ujemnych napięć, które ustabilizowały się po trzecim przebiegu. Po przełączeniu wartość prądu zmieniała się ok. 1 rząd wielkości. Natomiast na Rys. 48B przedstawiono charakterystyki otrzymane w pomiarach z czasem kroku zmian napięcia od 200ms do 20s. Pomimo zastosowania tak zróżnicowanych szybkości zmian napięcia, charakterystyki I–V nie wykazują istotnych różnic w kształtach przebiegów, co dowodzi, że obserwowana histereza powstaje w wyniku przełączania rezystancji, a wytwarzany materiał wykazuje właściwości memrystorowe.



Rys. 48 Charakterystyki I-V zarejestrowane (A) podczas 10 kolejnych cykli (B) dla różnych szybkości zmian napięcia

Badania efektu memrystorowego były kontynuowane w Instytucie Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej. W celu przeprowadzenia szczegółowej analizy zjawiska przełączania rezystancyjnego przygotowano typowe dla RRAM struktury typu MIM (Rys. 47B) bazujące na warstwach dwukrotnie wygrzewanych o grubości $\sim 100\text{nm}$ (MIM^{2x}). Rys. 49 przedstawia charakterystyki prądowo – napięciowe zarejestrowane dla losowych struktur w 10 przebiegach oraz krzywe I–V odpowiadające procesom formowania kolejnych struktur.

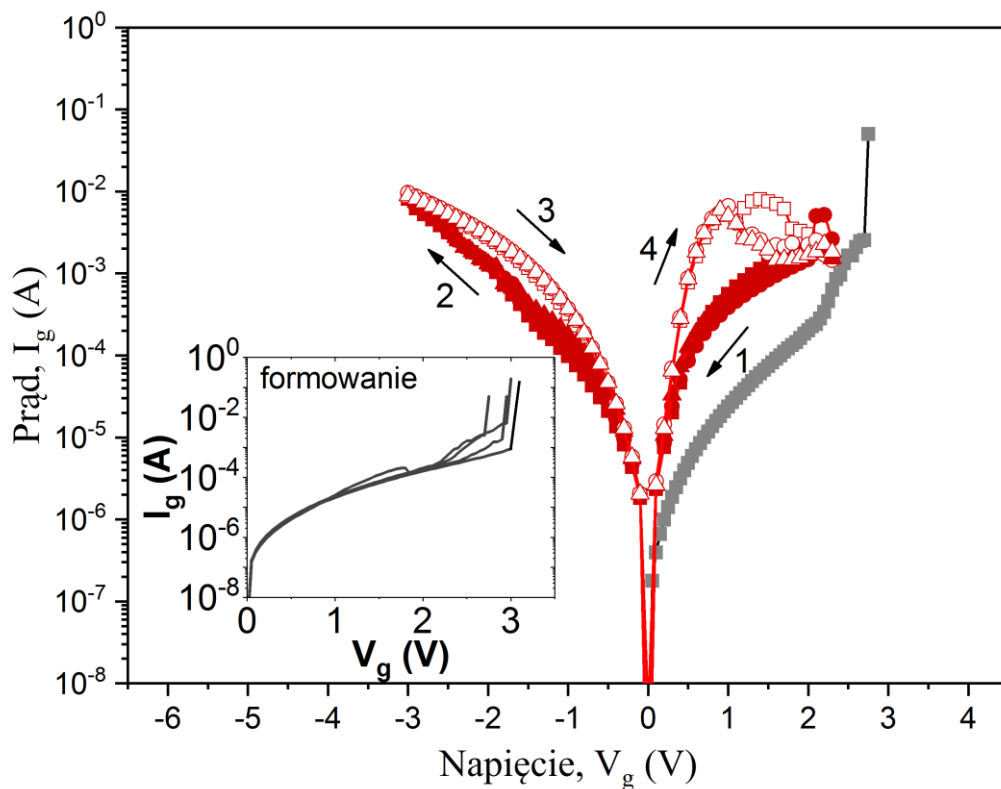


Rys. 49 Charakterystyki I-V zarejestrowane dla struktur MIM^{2x} w 10 przebiegach. Wewnątrz umieszczono krzywe odpowiadające procesowi formowania losowych struktur

Uzyskane charakterystyki I-V wskazują na bipolarny charakter przełączania rezystancyjnego. Zwykle ścieżki formujące wykazują zjawisko przebicia, natomiast w przypadku MIM^{2x} prąd bramki stopniowo wzrasta do czasu przejścia w stan niskiej rezystancji (LRS/ON). Po uformowaniu przebieg I-V rozpoczyna się w obszarze dodatnich wartości napięcia, przecina 0V i podąża w kierunku ujemnych wartości napięcia. Następnie następuje przełączenie do stanu wysokiej rezystancji (HRS/OFF), a pomiar jest kontynuowany w przeciwnym kierunku. Analizowane struktury charakteryzowały napięcia przełączające V_{set} i V_{reset} między poszczególnymi stanami o równe odpowiednio +4V i -3,2V. Uzyskane dane wskazują na wysoką stabilność i powtarzalność efektu przełączania w czasie. Stosunek HRS/LRS, który wyznaczono na podstawie wartości prądu zarejestrowanych przy $\pm 1V$ wynosi ok. 1 rząd wielkości.

W dalszej kolejności zweryfikowano, czy przełączanie rezystancyjne występuje wyłącznie w warstwach sekwencjonowanych. W tym celu przygotowano odpowiednie struktury MIM bazujące na warstwach „as grown” o grubości ~ 100 nm ($MIM^{as\ grown}$). Przeprowadzone pomiary prądowo – napięciowe dowiodły, że efekt memrystorowy występuje w wytwarzanym materiale niezależnie od zastosowania procedury

sekwencjonowania HT+RTA. Rys. 50 przedstawia uzyskane charakterystyki I–V. Pomiary wykonano w jednakowy sposób, jak w przypadku warstw sekwencjonowanych. W przeciwieństwie do poprzednich struktur, po procesie formowania urządzenie pozostaje w stanie wysokiej rezystancji i przełącza się do przeciwnego stanu dopiero przy ujemnej polaryzacji. Następnie po powrocie do obszaru dodatnich napięć obserwuje się duży przyrost prądu, a urządzenie przełącza się w stan HRS. Wyznaczone napięcia przełączające są równe -3V i +2,5V. Wartości HRS/LRS bardzo się różnią w zależności od kierunku polaryzacji. Przy +1V stosunek ten wynosi około 1 rzędu wielkości, natomiast przy -1V wartość ta jest znacznie mniejsza (~1,5). Ponadto, kształt charakterystyk odpowiadających tym strukturom jest mniej powtarzalny niż w przypadku struktur z warstwami 2x. Takie wyniki w istotny sposób ograniczają potencjał tego typu struktur do zastosowań w urządzeniach RRAM.



Rys. 50 Charakterystyki I-V zarejestrowane dla struktur MIM^{„as grown”} w 10 przebiegach. Wewnątrz umieszczono krzywe odpowiadające procesowi formowania losowych struktur

Zaobserwowane różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla obu typów struktur mogą być spowodowane wieloma czynnikami. Jedną z możliwości jest wyższe zdefektowanie warstw „as grown”, co jest zgodne m.in. z przedstawionymi wcześniej wynikami XRD. Występowanie w nich wysokiego prądu upływu wskazuje natomiast na dużą zawartość

pułapek tlenowych w materiale. Ponadto struktura materiału, szczególnie na granicach ziaren nie pozostaje bez znaczenia dla procesów formowania i zrywania ścieżek przewodzących pod wpływem przyłożonego do struktury napięcia. Ziarna w obu typach warstw mają zupełnie inny charakter. W przypadku warstw „as grown” dominują nanokrystality, które aglomerując formują się w ziarna. Jednak gęstość większych ziaren jest w nich mniejsza niż w przypadku warstw poddanych cykлом HT+RTA. Na tej podstawie można przypuszczać, że w warstwach o większych ziarnach ścieżki te mogą być gwałtownie formowane i jednorodnie zrywane pod wpływem przyłożonego napięcia. W celu wyjaśnienia procesów fizycznych zachodzących w materiale podczas przełączania rezystancyjnego oraz określenia, czy jest ono efektem migracji anionów czy kationów wewnątrz struktury niezbędne jest przeprowadzenie szczegółowej analizy mechanizmów przewodnictwa w badanych strukturach. Próby analizy mechanizmów transportu nośników w analizowanych strukturach MIM przedstawiono w następnym rozdziale.

9. Mechanizmy przełączania rezystancyjnego

Zjawisko przełączania rezystancyjnego (RS) zostało zaobserwowane w szerokiej gamie materiałów. Wśród nich dużą grupę stanowią tlenki metali wśród których najczęściej badane są warstwy HfO_x , AlO_x , NiO_x , TiO_x i TaO_x . Niewątpliwie mniej popularnym materiałem w tym obszarze jest CuO , choć wykazuje szereg pożądanych cech: jest nietoksyczny, kompatybilny z komplementarnymi półprzewodnikami metal-tlenek (CMOS) i powszechnie występujący na ziemi. Zdecydowana większość doniesień literaturowych dotyczących RS w tlenku miedzi (II) opiera się na heterostrukturach, np. $\text{GaIn/TiO}_2\text{-CuO/ITO}$ [202] i Cu/CuO/ZnO/AZO [203]. W pracy [204] zaprezentowano również cienkowarstwowe struktury $(\text{Ti,Cu})\text{O}_x$ o gradientowym rozkładzie składników w funkcji grubości o różnych profilach. Natomiast bardzo rzadko raportuje się rozwiązania RRAM bazujące na pojedynczej warstwie tlenku miedzi (II). Wśród nich można wymienić następujące struktury, w których warstwy CuO były wytwarzane metodami sol-gel: $\text{Ag/CuO/n}^+\text{-Si}$ [205] oraz rozpylania magnetronowego RF: Al/CuO/ITO [206], Ag/CuO/ITO [207], $\text{Pt/CuO}_x/\text{Pt}$ [208]. Natomiast w pracy [209] wykorzystano metodę hydrotermalną, jednak struktura Al/CuO/SS (SS–stal nierdzewna) była badana w kontekście zachowań synaptycznych. Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy, prezentowane w niniejszej rozprawie struktury (opisane również w pracy [210]) stanowią unikalne rozwiązanie.

Analiza mechanizmów przełączania rezystancyjnego i przewodnictwa ma fundamentalne znaczenie dla potencjału aplikacyjnego memrystorów bazujących na warstwach CuO . Ich zrozumienie pozwoli na optymalne projektowanie struktur pamięciowych, czego konsekwencją będzie zwiększenie ich wydajności i niezawodności. Pomimo znacznego postępu i udanych demonstracji technologii RRAM fizyka przełączania rezystancyjnego nie została w pełni poznana i pozostaje przedmiotem intensywnych prac badawczych. W dalszej części rozdziału zostaną wskazane raportowane w literaturze mechanizmy przełączania rezystancyjnego, jak również sposoby weryfikacji dominujących mechanizmów przewodnictwa w urządzeniach RRAM opartych na tlenkach metali. Rozdział powstał w oparciu o prace [211] [212] [213]. Ponadto informacje przedstawione w dalszej części rozprawy będą uzupełnione o wstępne wyniki uzyskane w ramach realizowanego przez autorkę od 2023 roku projektu NCN (Preludium) pt. „Badania mechanizmów przełączania

rezystancyjnego w cienkowarstwowych strukturach pamięciowych wytworzonych na bazie tlenku miedzi (II)”.

Przełączanie rezystancyjne jest procesem w którym opór elektryczny materiału ulega zmianie wskutek zachodzących w nim procesów fizycznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Możliwe mechanizmy RS przedstawiono na poniższym schemacie. W literaturze wyróżnia się dwa główne modele przełączania oparte na sposobie transportu nośników. Pierwszy zakłada, że gwałtowna zmiana rezystancji zachodzi w wyniku pułapkowania ładunków w warstwie aktywnej lub jej granicy z elektrodą, a redystrybucja nośników prowadzi do modyfikacji bariery Schottky’ego czego skutkiem są zmiany oporu [211] [214]. Drugi mechanizm wskazuje formowanie i zrywanie ścieżek przewodzących (conductive filament, CF) wskutek migracji jonów wewnątrz warstwy aktywnej jako źródło RS. Jest on często przypisywany przełączaniu rezystancyjnemu występującemu w urządzeniach RRAM opartych na tlenkach metali. Ścieżki przewodzące mogą się składać z atomów metali oraz jonów metali i/lub luk tlenowych w zależności od sposobu ich powstawania.



Rys. 51 Procesy fizyczne odpowiedzialne za występowanie RS (na podstawie [211])

Pierwszy mechanizm tworzenia się CF, tzw. elektrochemiczny mechanizm metalizacji (electrochemical metallization mechanism, ECM) opiera się na migracji kationów i występuje w strukturach, w których warstwa aktywna została umieszczona pomiędzy aktywną elektrochemicznie elektrodą (np. Ag, Cu) i obojętną przeciwelektrodą [211]. Występowanie w nich przełączania rezystancyjnego przypisuje się elektrochemicznym procesom redoks [215]. Po reakcji anodowego rozpuszczenia metalu z elektrody aktywnej, kationy metali (np. Ag^+ , Cu^+) pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego poruszają się wewnątrz stałego elektrolitu w kierunku przeciwelektrody.

Następnie kationy redukują się do atomów metali, które formują metaliczne ścieżki przewodzące (w ECM nazywane często mostkami przewodzącymi) powodując zmniejszenie rezystancji struktury, tzn. jej przejście do stanu LRS [216]. Powtórne przełączenie w stan HRS wymaga przyłożenia ujemnego napięcia, dlatego też mechanizm ten obserwuje się wyłącznie w urządzeniach wykazujących bipolarny charakter RS.

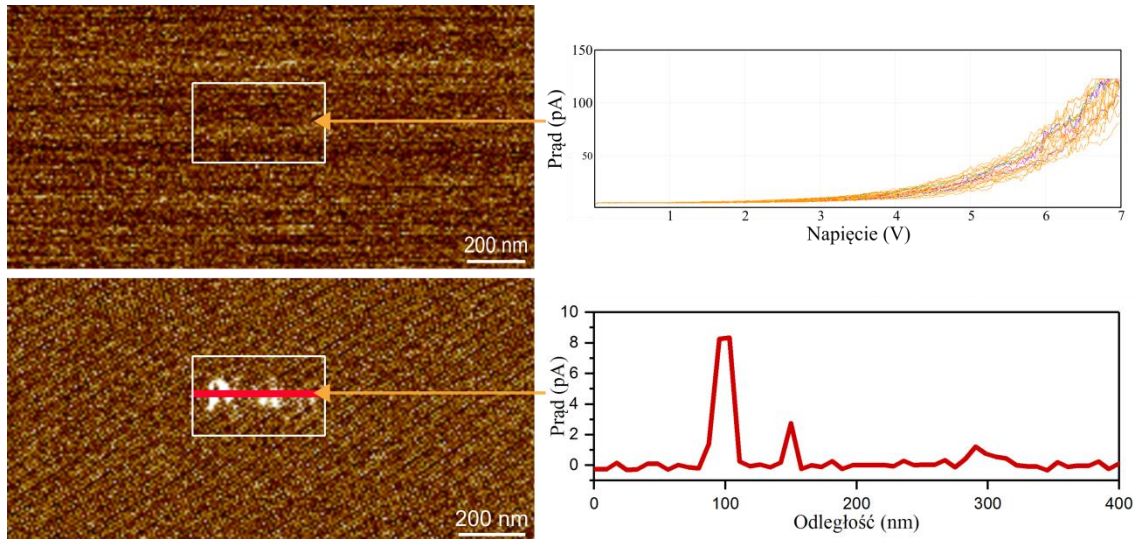
Inną możliwością jest tzw. mechanizm zmiany wartościowości (valence change mechanism, VCM), który opiera się na założeniu, że ścieżki przewodzące powstają w wyniku migracji anionów wewnątrz warstwy aktywnej i zmiany wartościowości podsieci kationowej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [217]. Jest to typowy mechanizm RS w strukturach RRAM bazujących na tlenkach metali przejściowych.

Formowanie jest to proces inicjacji przełączania rezystancyjnego w urządzeniach RRAM. Można je interpretować jako lekkie przebicie dielektryczne, które zachodzi stopniowo wraz ze zwiększaniem przykładanego napięcia [218]. Pod wpływem pola elektrycznego aniony tlenu migrują w kierunku anody prowadząc tym samym do zwiększania koncentracji defektów wewnątrz warstwy aktywnej. Są one niezbędne do utworzenia stabilnej ścieżki przewodzącej (składającej się z wakansji tlenowych i/lub jonów metali) między elektrodami, w wyniku czego struktura przechodzi w stan LRS [212] [206]. Po odwróceniu polaryzacji jony tlenu i wakansje tlenowe rekombinują ze sobą powodując przerwanie CF, co przełącza urządzenie do stanu HRS. Podczas RS dryf tlenu jest wspomagany termicznie [216].

Zjawisko przełączania rezystancyjnego w dalszym ciągu nie zostało jednoznacznie wyjaśnione. Wśród nierozstrzygniętych tematów pozostają m.in. kierunek wzrostu CF, rodzaje przewodnictwa w CF oraz morfologia CF [219]. W celu stworzenia dokładnego modelu RS w urządzeniach RRAM należy szczegółowo przeanalizować sposób ewolucji CF, mechanizmy przewodnictwa oraz dynamiczne zmiany temperatury [213].

Przeprowadzona analiza struktur MIM bazujących na warstwach CuO sugeruje, że przełączanie rezystancyjne zachodzi w nich w wyniku formowania się i zrywania ścieżek przewodzących wskutek migracji anionów. Jednym z argumentów, który wskazuje na ten mechanizm są mapy prądu, które wykonano z wykorzystaniem tunelowej mikroskopii sił atomowych (TUNA). Rys. 52 przedstawia wyniki pomiarów

otrzymane dla struktur MIM^{as grown} poza obszarem kontaktu elektrycznego (w trakcie skanowania wysoko przewodząca sonda pełniła rolę górnej elektrody). Oba przedstawione skany wykonano pod wpływem stałego napięcia (+1V) przyłożonego do dolnej elektrody.



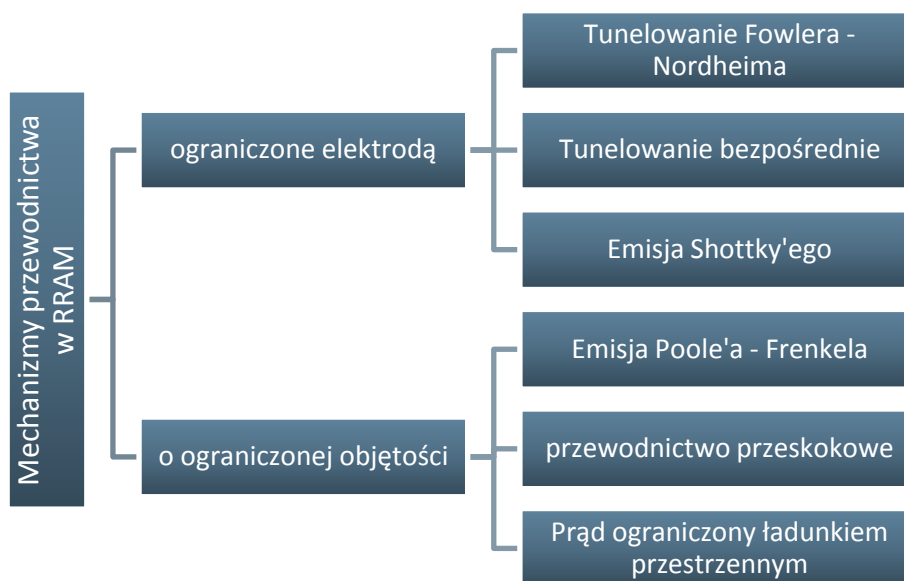
Rys. 52 Początkowa mapa prądu TUNA wraz z ścieżkami formowania, które przeprowadzono wewnątrz zaznaczonego obszaru (góra) i mapa prądu TUNA po procesach formowania wraz z profilem danych wzdłuż zaznaczonej linii

Pierwsza z nich (pokazana na górze) została zarejestrowana dla świeżej próbki i nie wykazuje żadnych niejednorodności, a średnia wartość prądu wynosi 0,9 pA. Następnie wewnątrz zaznaczonego obszaru punktowo formowano strukturę w zakresie 0 – 7V, korzystając z dostępnej funkcji spektroskopii prądowo – napięciowej. Zarejestrowane ślady formowania są powtarzalne i wykazują wyłącznie niewielkie odchylenia. Ponowne skanowanie uwidocznilo różnice w wartości prądu na powierzchni. Pomimo wykonania jednakowej procedury w całym zaznaczonym obszarze rezystancja została obniżona jedynie dla części z około 200 formowanych punktów. Przedstawiony obok profil danych pokazuje największą zarejestrowaną różnicę prądu ~8 pA, jednak w większości punktów była znacznie mniejsza (~2 pA). Porównując przedstawioną mapę prądu z jednocześnie zarejestrowanym obrazem powierzchni nie zaobserwowano żadnej korelacji między intensywnością sygnału elektrycznego, a topografią próbki, która mogłaby wskazać uprzywilejowane miejsca powstawania ścieżek przewodzących w warstwach „as grown”. Jednakowe rezultaty uzyskano w analogicznych pomiarach przeprowadzonych dla kolejnych kilku losowych struktur MIM^{as grown}. W celu lepszego zrozumienia procesów fizycznych zachodzących w wytwarzanych strukturach

podczas przełączania rezystancyjnego niezbędne są dalsze badania. Najwięcej informacji (m.in. o kierunku tworzenia się CF i powstałych w wyniku migracji anionów defektach) dostarczyłyby pomiary TEM wykonywane w trakcie przełączania struktur, które zaplanowano w realizowanym projekcie.

Nawet jeśli urządzenia bazujące na różnych tlenkach metali wykazują jednakowy mechanizm przełączania rezystancyjnego (w wyniku formowania/zrywania CF), mogą charakteryzować się zupełnie innymi mechanizmami przewodnictwa. Tunelowanie może występować, gdy przykładane do urządzenia napięcie generuje wysokie pole elektryczne (\sim MV/cm). Im większe jest natężenie pola, tym cieńsza i stroma staje się bariera potencjału, a prawdopodobieństwo przeniknięcia przez nią elektronów rośnie. Tunelowanie bezpośrednio jest mechanizmem przewodnictwa tunelowania ładunku przez kwadratową barierę, natomiast w modelu Fowlera – Nordheima elektrony przenikają przez trójkątną barierę potencjału [213]. Pierwszy mechanizm tunelowania dominuje w bardzo cienkich warstwach, rzędu kilku nanometrów, natomiast drugi w grubszych materiałach. Emisja Schottky’ego (określana też emisją połową), jest jednym z najczęściej raportowanych modeli przewodnictwa w tlenkach, w szczególności w wysokich temperaturach [220]. Odnosi się do procesu, w którym wzbudzone termicznie elektrony przeskakują przez barierę potencjału do pasma przewodnictwa tlenku. Podobnym mechanizmem jest emisja Poole’a – Frenkela, w którym transport aktywowanych termicznie ładunków odbywa się przez centra pułapkowe. Zewnętrzne pole elektryczne pozwala zarówno na obniżenie bariery Schottky’ego, jak również bariery potencjału pułapek zwiększając tym samym prawdopodobieństwo wzbudzenia nośników. Przewodnictwo przeskokowe jest powszechnie obserwowane w strukturach RRAM i opisuje transport nośników w silnie zdefektowanych układach, gdzie elektrony uwięzione w jednej pułapce mogą przenieść się do sąsiednich poprzez efekt tunelowania [213]. Ostatni z modeli, prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym (space charge limited current, SCLC) występuje w materiałach o niskiej ruchliwości nośników [211]. Aby zaobserwować ten typ przewodnictwa co najmniej jedna z elektrod musi tworzyć kontakt omowy z dielektrykiem, który powinien charakteryzować się niską koncentracją pułapek. SCLC zachodzi na trzy sposoby: (i) w niskim polu elektrycznym przewodnictwo jest zdominowane przez wygenerowane termicznie nośniki, a prąd jest proporcjonalny do przyłożonego napięcia, (ii) pod wpływem rosnącego natężenia pola elektrycznego

zwiększa się koncentracja wstrzykiwanych nośników i elektrony zaczynają być pułapkowane przez defekty, (iii) kiedy wszystkie pułapki zostają zapełnione, nadmiarowe nośniki mogą swobodnie przepływać przez materiał i prąd rośnie [221]. Niektóre z tych mechanizmów silniej zależą od właściwości elektrycznych na granicy warstwy przełączającej z elektrodą (tzw. mechanizmy ograniczone elektrodą), podczas gdy inne są bardziej wrażliwe na właściwości wykorzystanego tlenku (tzw. mechanizmy o ograniczonej objętości), tak jak pokazano na poniższym schemacie [222].



Rys. 53 Podział mechanizmów przewodnictwa ze względu na ich rodzaj (na podstawie [223])

W strukturach MIM możliwe jest jednoczesne występowanie więcej niż jednego mechanizmu przewodnictwa. Modele mogą zmieniać się wraz z natężeniem pola elektrycznego, jak również współistnieć ze sobą. Ponadto w materiałach w których występuje zjawisko przełączania rezystancyjnego, przejścia HRS ↔ LRS również mają wpływ na sposób transportu nośników. W związku tym szczegółowe rozpoznanie wszystkich mechanizmów może być utrudnione i wymaga zastosowania różnych metod badawczych i modeli matematycznych. Najczęściej jednak badania przewodnictwa opierają się na analizie zależności napięciowych i/lub temperaturowych charakterystyk I-V przedstawionych w układach współrzędnych, które pozwalają zidentyfikować poszczególne mechanizmy. W przypadku badania zależności napięciowych, weryfikacja modeli przewodnictwa opiera się na ocenie liniowości zależności $I=f(V)$.

W poniższej tabeli zebrano relacje między prądem, napięciem i temperaturą, które umożliwiają dopasowanie mechanizmów przewodnictwa na podstawie krzywych I-V.

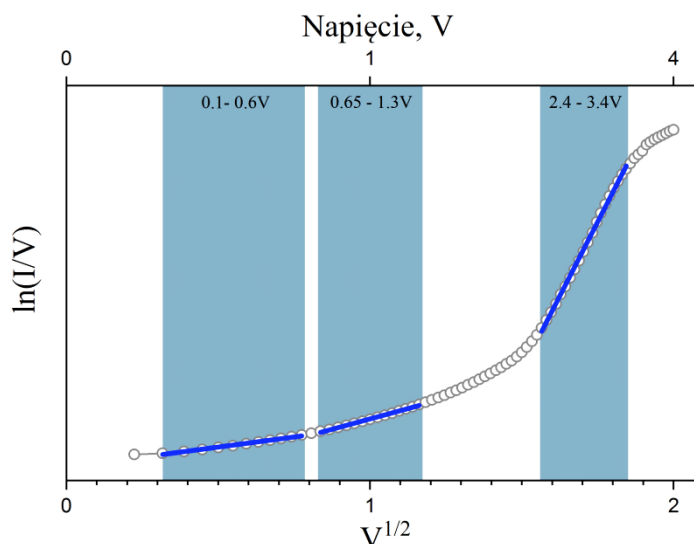
Tab. 5 Zależności opisujące wybrane mechanizmy przewodnictwa (na podstawie [211])

Mechanizm przewodnictwa	Relacje opisujące charakterystyki	Zależność temperaturowa	Zależność napięciowa
Tunelowanie bezpośrednie	$J \sim V \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m^* \Phi}\right)$	×	$J \sim V$
Tunelowanie Fowlera – Nordheima	$J \sim V^2 \exp\left(-\frac{4d\Phi^{3/2} \sqrt{2m^*}}{3q\hbar V}\right)$	×	$\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$
Emisja Schottky’ego	$J \sim T^2 \exp\left(-\frac{\Phi - q\sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon d}}}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$	$\ln(J) \sim V^{1/2}$
Emisja Poole’a – Frenkela	$J \sim \frac{V}{d} \exp\left[-\frac{q\left(\Phi - \sqrt{\frac{qV}{\pi\epsilon d}}\right)}{k_B T}\right]$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim V^{1/2}$
Prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym	$J \sim \frac{V^3}{d^3}$	×	$J \sim V^2$ $\ln(I) \sim \ln(V)$
Przewodnictwo przeskokowe	$J \sim V \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right)$	$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \sim \frac{1}{T}$	$J \sim V$

\hbar - stała Plancka, m^* - masa efektywna nośników, q - ładunek elementarny, k_B - stała Boltzmann, ϵ - stała dielektryczna, Φ - wysokość bariery, d - szerokość bariery

Istotą badań mechanizmów przewodnictwa na podstawie analizy zależności napięciowych jest przedstawienie charakterystyk prądowo – napięciowych w odpowiednich układach współrzędnych, które pozwalają zidentyfikować poszczególne modele. Na przykład, aby sprawdzić, czy w badanej strukturze występuje emisja Poole’a – Frenkela, dane I-V należy przedstawić w formie $\ln(I/V) = V^{1/2}$ (tak jak pokazano na poniższym rysunku). Następnie wyznacza się części liniowe

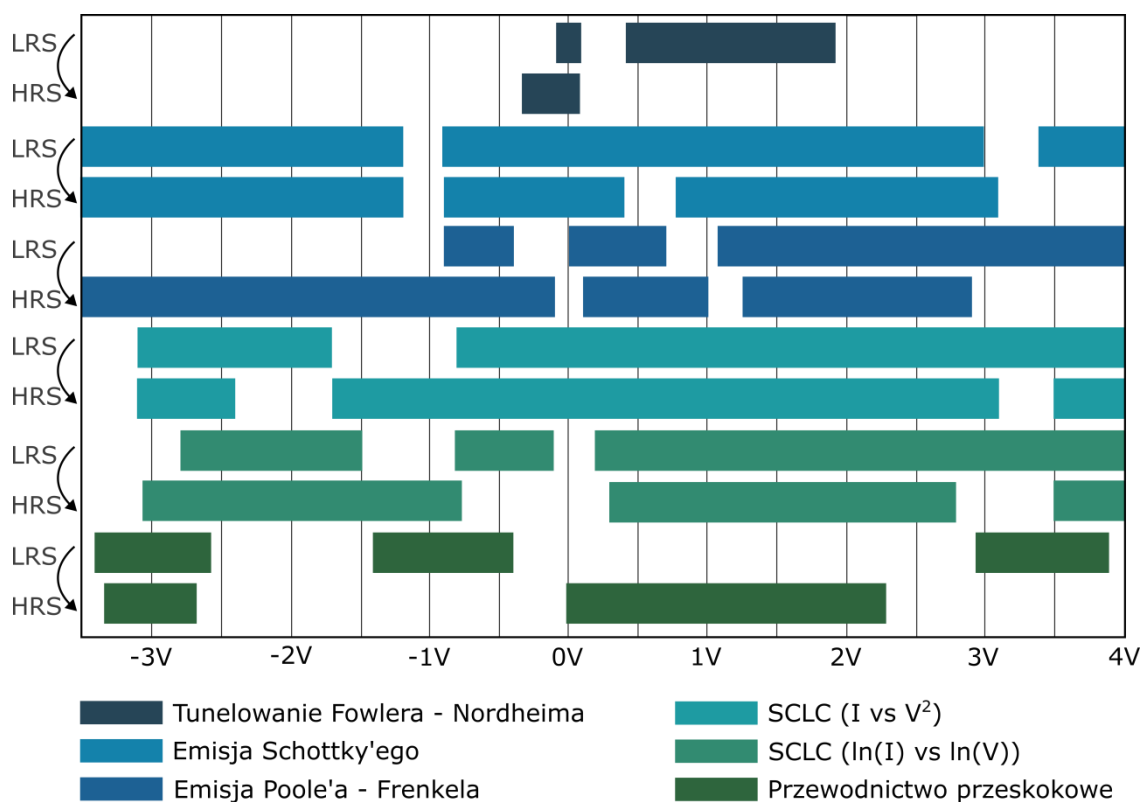
uzyskanych krzywych i na ich podstawie określa się zakres napięć, w których dany model przewodnictwa może odpowiadać za transport nośników między elektrodami badanej struktury MIM. W poniższym przykładzie części liniowe występują dla $V^{1/2}$ od 0,32 do 0,77, od 0,8 do 1,14 i od 1,55 do 1,84, co sugeruje, że model występuje odpowiednio w obszarze niskich napięć 0,1 – 0,6V i 0,65 – 1,3V oraz wysokich napięć 2,4 – 3,4V.



Rys. 54 Przykładowa charakterystyka prądowo – napięciowa $\ln(I/V)=f(V^{1/2})$, która pozwala zidentyfikować mechanizm emisji Poole'a – Frenkela, wraz ze wskazanymi częściami liniowymi.

Tego typu analiza została przeprowadzona dla struktur MIM bazujących na warstwach CuO ($2 \times \text{HT} + \text{RTA}$). Badania przeprowadzono łącznie dla 10 próbek. Otrzymane rezultaty były powtarzalne, a zaprezentowane poniżej wyniki są reprezentacyjne dla wszystkich badanych struktur. Charakterystyki I-V zarejestrowano w pętłach $4\text{V} \rightarrow -3,5\text{V} \rightarrow 4\text{V}$, w temperaturze 25°C . Aby umożliwić zbadanie zależności napięciowych również w zakresie ujemnych napięć, w analizie użyto wartości bezwzględnych wartości napięcia. Uzyskane w ten sposób dane przedstawiono w sześciu różnych układach współrzędnych odpowiadających poszczególnym modelom przewodnictwa. Następnie, na podstawie analizy liniowych fragmentów uzyskanych krzywych wyznaczono zakresy napięć w których mogą występować dane mechanizmy. Na Rys. 55 przedstawiono określone zakresy dla rozpatrywanych modeli przewodnictwa z rozróżnieniem na stany wysokiej i niskiej rezystancji. W przypadku badanych próbek, każda z zależności charakteryzowała się liniowością w mniejszym

lub większym stopniu. W konsekwencji, jak pokazano na poniższym wykresie, obszary występowania poszczególnych typów przewodnictwa znacząco się pokrywają, przez co nie można wysunąć jednoznacznych wniosków wyłącznie na podstawie dopasowań liniowych.

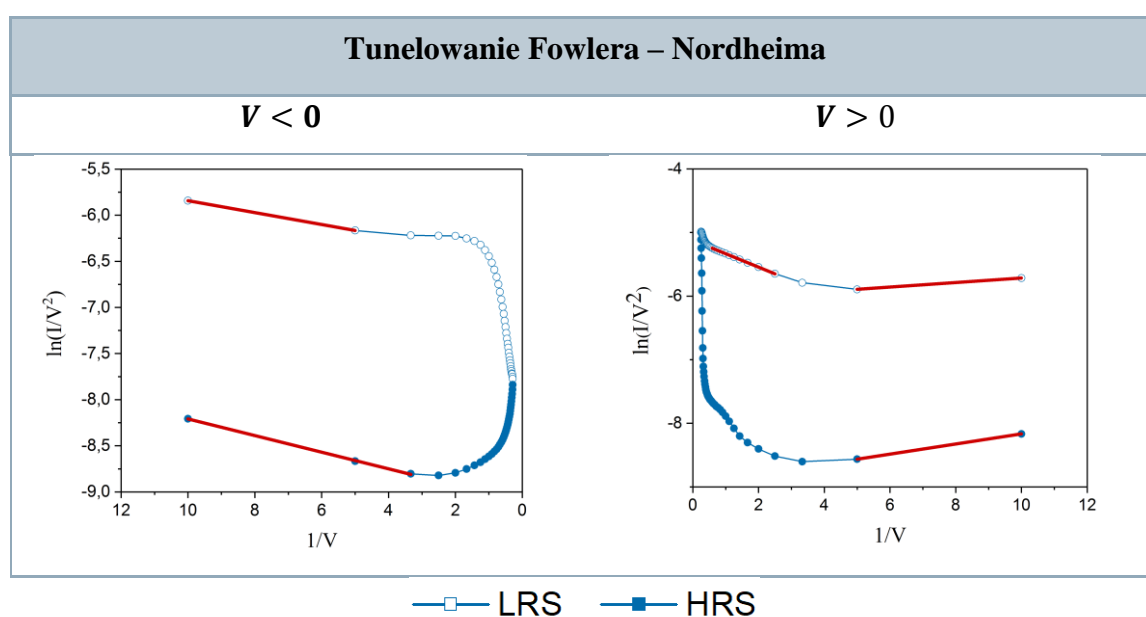


Rys. 55 Zakres napięć, w jakich występują poszczególne mechanizmy (na podstawie dopasowań liniowych w charakterystykach prądowo – napięciowych przedstawionych w odpowiednich układach współrzędnych)

Występowanie więcej niż jednego mechanizmu przewodnictwa jest częstym zjawiskiem w strukturach typu MIM. Jednak tak silne pokrywanie się wyników, jakie obserwuje się w przypadku analizowanych, znacząco utrudnia wysunięcie jednoznacznych wniosków. W związku z tym konieczne jest pogłębienie analizy i rozpatrzenie prawdopodobieństwa występowania danych mechanizmów w określonych warunkach. Na tej podstawie wstępną selekcję typów przewodnictwa, a także ocenę zmian zachodzących w strukturach w wyniku przełączania LRS \leftrightarrow HRS.

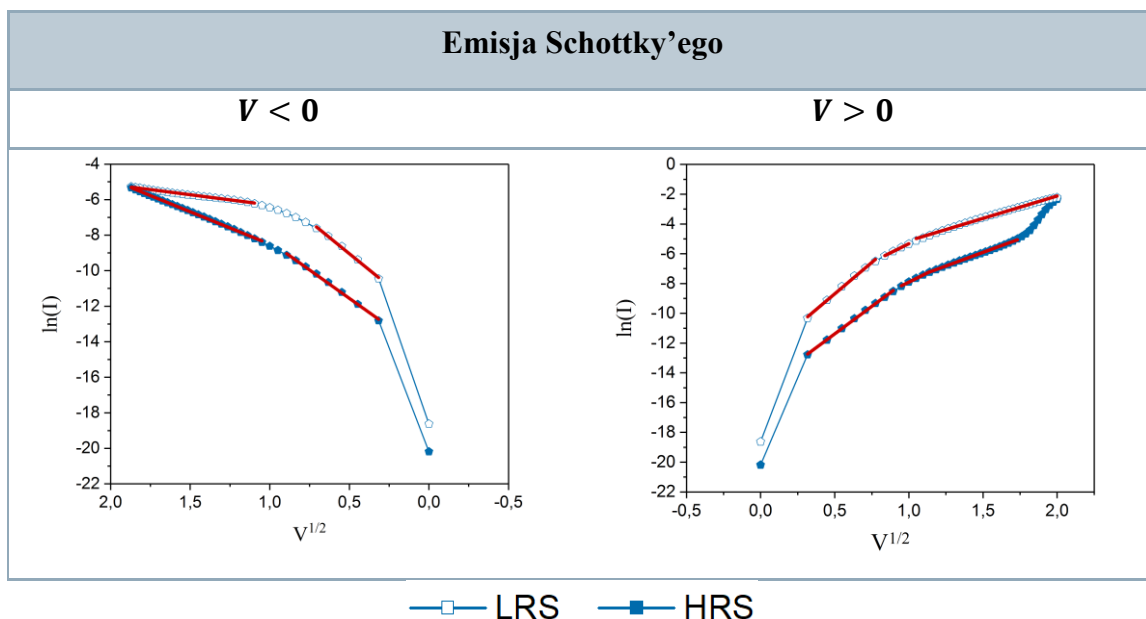
Tunelowanie bezpośrednio występuje przede wszystkim w strukturach MIM z bardzo cienkimi warstwami dielektrycznymi, rzędu kilku nanometrów [224]. Mając na uwadze, że warstwa CuO w badanych próbkach jest wielokrotnie większa (~100 nm) mechanizm

ten został całkowicie wykluczony z analizy. W grubszych materiałach możliwe jest natomiast występowanie modelu Fowlera – Nordheima, jednak zjawisko tunelowania nośników może zachodzić pod wpływem silnego zewnętrznego pola elektrycznego. Rys. 56 przedstawia charakterystyki prądowo – napięciowe $\ln(I/V^2)=f(1/V)$. Dopasowania liniowe sugerują obecność tego mechanizmu w zakresie niskich napięć, między -0,3V a 2V. Analiza struktur pasmowych badanych próbek wykazała, że odpowiadające im natężenia pola elektrycznego są zbyt niskie, aby elektrony mogły przeniknąć przez barierę potencjału, co pozwala całkowicie odrzucić ten model przewodnictwa.

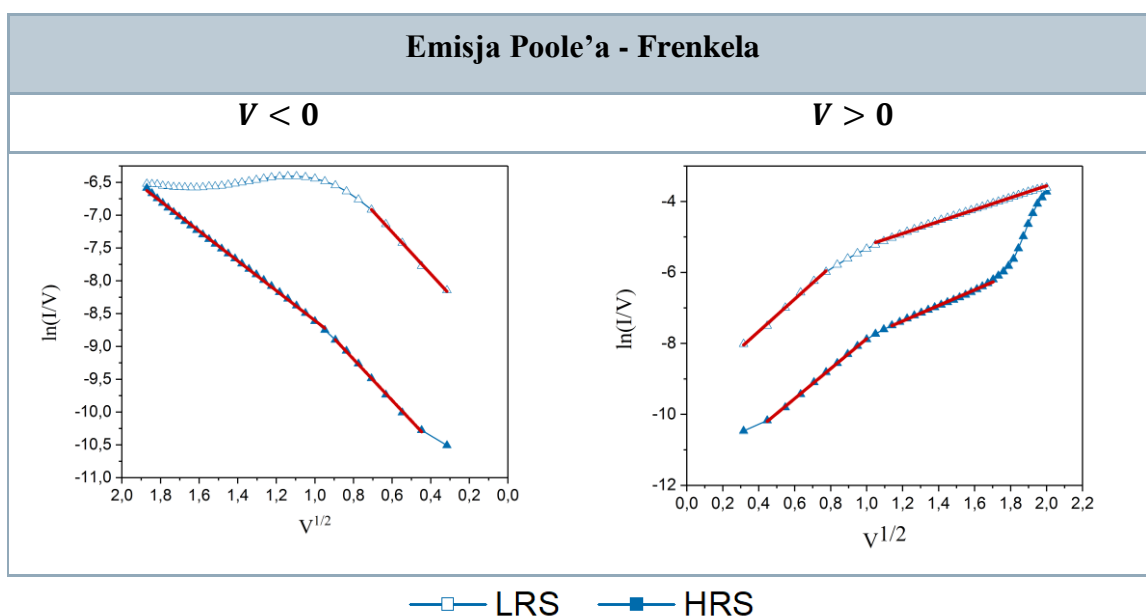


Rys. 56 Charakterystyki prądowo – napięciowe $\ln(I/V^2)=f(1/V)$ identyfikujące mechanizm tunelowania Fowlera – Nordheima wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi

Kolejnym rozpatrywanym mechanizmem jest emisja Schottky’ego, która może występować w słabszych polach elektrycznych niż tunelowanie Fowlera – Nordheima. Odpowiadające jej charakterystyki prądowo – napięciowe (Rys. 57) wykazują liczne obszary liniowe o różnym stopniu nachylenia, co sugeruje możliwość występowania tego modelu przewodnictwa w niemal całym zakresie napięć w obu stanach rezystancji. Dodatkowym argumentem, który może wskazywać na ten typ przewodnictwa jest asymetria charakterystyk I-V, która może być spowodowana nierównymi barierami Schottky’ego na granicach międzyfazowych [213]. Z drugiej strony istotą mechanizmu jest termiczne wzbudzenie elektronów, w związku z czym najczęściej model ten ma zastosowanie w wysokich temperaturach.



Rys. 57 Charakterystyki prądowo – napięciowe $\ln(I)=f(V^{1/2})$ identyfikujące mechanizm emisji Schottky'ego wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi



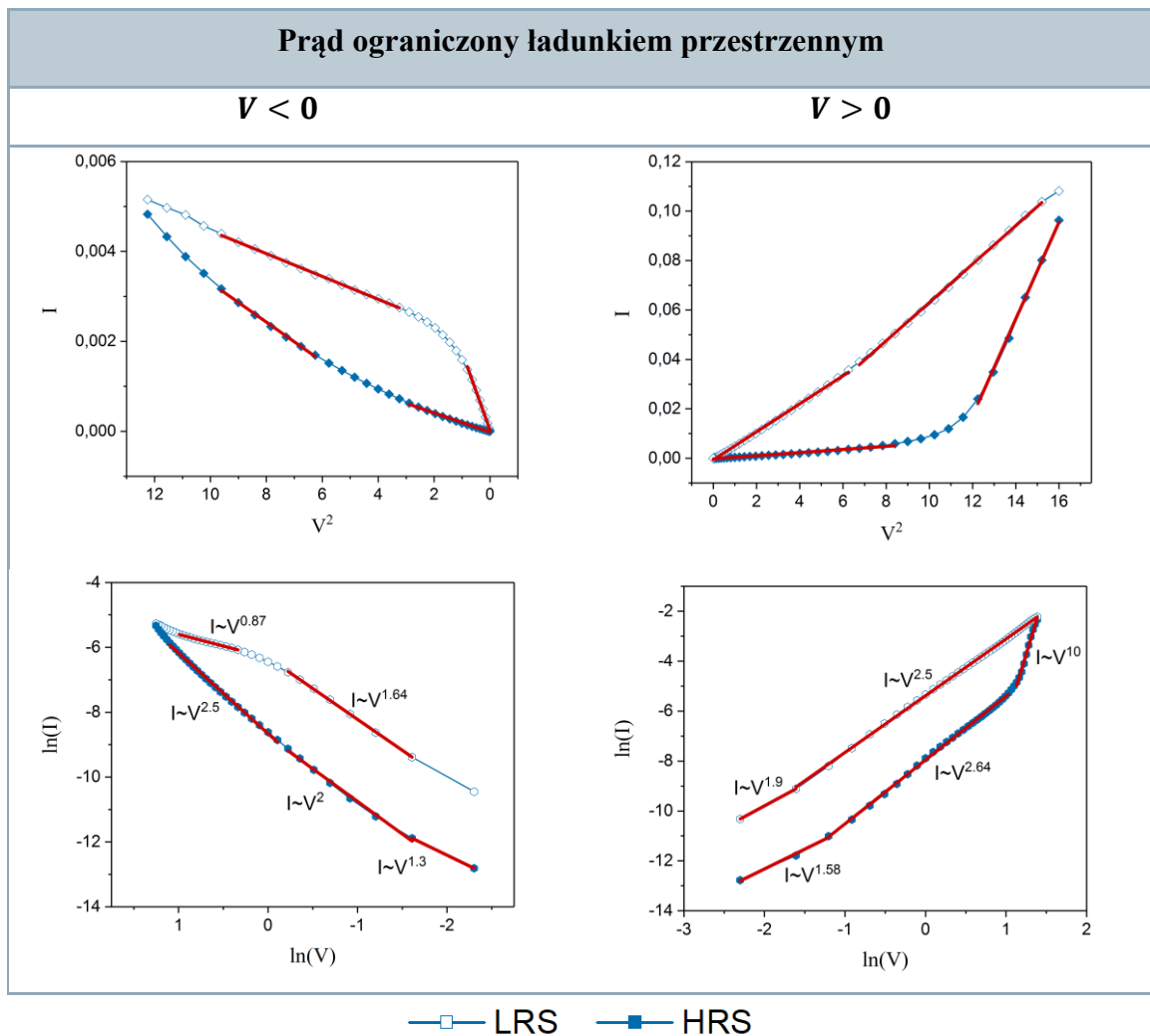
Rys. 58 Charakterystyki prądowo – napięciowe $\ln(I/V)=f(V^{1/2})$ identyfikujące mechanizm emisji Poole'a - Frenkela wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi

Mechanizm Poole'a – Frenkela opisuje relacja $\ln(I/V)=V^{1/2}$. Poniżej przedstawione charakterystyki prądowo – napięciowe eksponują różnicę pomiędzy poszczególnymi stanami rezystancji. Ich przebieg rozpoczyna się w zakresie dodatnich napięć, kiedy struktura znajduje się w LRS. Dopasowania liniowe sugerują występowanie tego typu przewodnictwa w stanie niskiej rezystancji wyłącznie w zakresie napięć od 4V

do -0,9V. Dla niższych napięć (poniżej -1,5V) obserwuje się natomiast niewielkie odchylenie prądu względem linii prostej. W tym modelu może to być spowodowane ogrzewaniem Joule'a, które w literaturze często określa się jako czynnik sprzyjający zrywaniu ścieżek przewodzących w strukturach bipolarnych. Jest to zgodne z dalszym zachowaniem urządzenia. Po obszarze napięć w LRS w którym występują nieznaczące fluktuacje prądu następuje przełączenie LRS→HRS. Obserwacja ta dowodzi, że badane struktury charakteryzują się mechanizmem RS opartym o tworzenie się i zrywanie przewodzących ścieżek. Ponadto silna liniowość w zakresie napięć od -3,5V do 1V wskazuje na bardzo wysokie prawdopodobieństwo występowania w strukturach mechanizmu Poole'a – Frenkela.

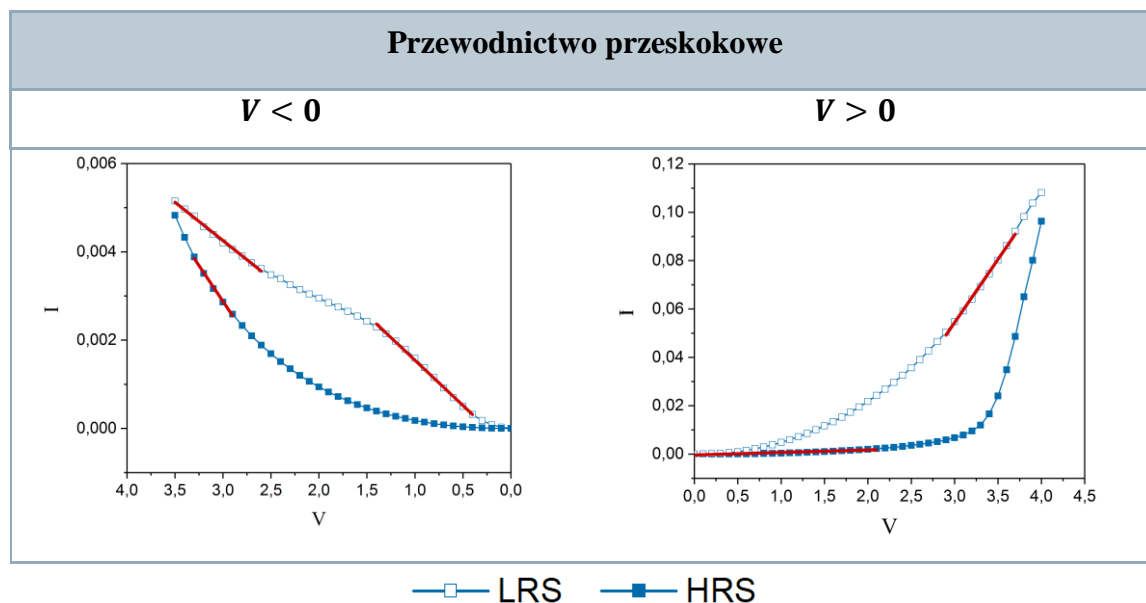
Jednym z najczęściej obserwowanych mechanizmów przewodnictwa w memrystorach jest prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym (SCLC). W literaturze wyróżnia się dwie zależności napięciowe, które umożliwiają jego identyfikację, tzn. $I=f(V^2)$ i $\ln(I)=f(\ln(V))$. Odpowiadające im charakterystyki przedstawiono na Rys. 59. Niezależnie od wybranej metody, wyznaczone na podstawie dopasowań liniowych natężenia pola elektrycznego pokrywają się w wysokim stopniu. Relacja $I\sim V^2$ charakteryzuje się niską symetrią krzywych zarejestrowanych w obu kierunkach i jednocześnie wykazuje najsilniejszą liniowością w zakresie dodatnich napięć. Druga zależność, log – log, jest znacznie częściej rozpatrywana w literaturze i umożliwia bardziej szczegółową analizę danych eksperymentalnych poprzez zastosowanie odpowiednich modeli matematycznych (np. prawa Motta – Gurney'a lub symulacji dyfuzji dryfu). W przypadku struktur bazujących na warstwach CuO charakterystyki $\ln(I)\sim\ln(V)$ cechują się najwyższą liniowością spośród wszystkich rozpatrywanych układów współrzędnych, co sugeruje, że SCLC jest w nich dominującym mechanizmem.

Lokalne nachylenie krzywych I-V w skali logarytmicznej, $m = \frac{d\log(I)}{d\log(V)}$ (tak że $I \propto V^m$) pozwala dokładnie ocenić relacje pomiędzy prądem i napięciem. Dotychczasowe badania SCLC wykazały, że liniowe części krzywych wynikają z przynajmniej jednego z następujących zjawisk: (i) przepływu obecnych w materiale nośników ładunku w zakresie niskich napięć ($I \propto V$), (ii) dużego wzrostu gęstości nośników ($I \propto V^2$) i/lub (iii) nasycenia urządzenia nośnikami ładunku ze względu na silne pole elektryczne lub wysoką barierę wstrzykiwania.



Rys. 59 Charakterystyki prądowo – napięciowe $I=f(V^2)$ oraz $\ln(I)=f(V)$ identyfikujące mechanizm SCLC wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi

W stanie niskiej rezystancji, w którym znajduje się początkowo struktura, wartość nachylenia (1,9–2,5) sugeruje, że w zakresie dodatnich napięć prąd zdominowany jest przez ładunki wstrzykiwane do urządzenia, natomiast dla ujemnych napięć uzyskane wyniki wskazują, że przewodnictwo SCLC jest zaburzone innym rodzajem transportu nośników. Po przejściu w stan HRS relacje w większym stopniu odpowiadają rozpatrywanemu modelowi. Wyróżnia się dwa główne czynniki, które mogą powodować, że $m > 2$. W celu ich identyfikacji konieczna jest analiza charakterystyk zarejestrowanych w kierunku dodatnich i ujemnych polaryzacji. Symetryczne charakterystyki prądowo – napięciowe w obu tych obszarach sugerują występowanie w materiale pułapek, w których nośniki mają wyższe prawdopodobieństwo ucieczki gdy wzrasta temperatura. Z kolei asymetria krzywych wskazuje na wbudowany potencjał [225].

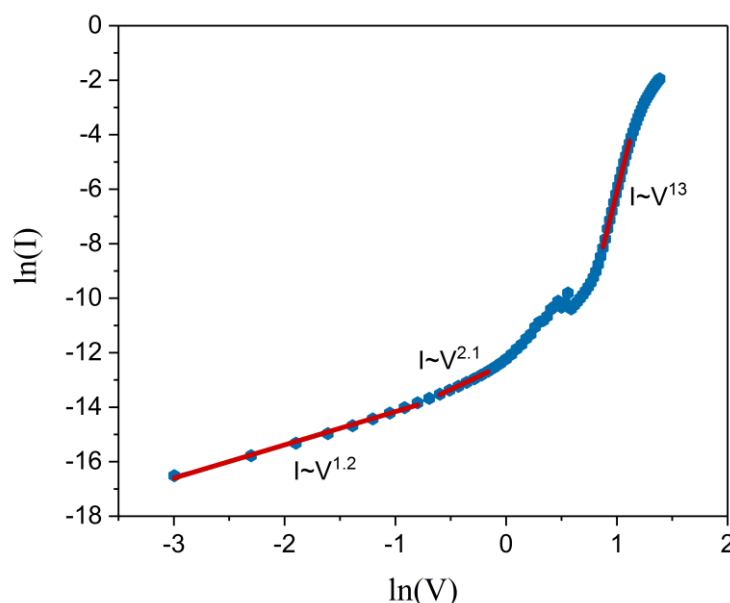


Rys. 60 Charakterystyki prądowo – napięciowe $I=f(V)$ identyfikujące mechanizm przewodnictwa przeskokowego wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi

Ostatnim rozpatrywanym mechanizmem jest przewodnictwo przeskokowe, które identyfikuje się na podstawie charakterystyk prądowo – napięciowych przedstawionych w podstawowym układzie współrzędnych. Dopasowania liniowe (Rys. 60) wskazują, że w HRS występuje on głównie w zakresie napięć 0 – 2,3V, natomiast w LRS kiedy napięcie się zmienia od 3,9V do 2,9V, od -0,9V do -1,4V oraz od -2,6V do -3,4V. W przypadku przewodnictwa przeskokowego tunelowanie odbywa się pomiędzy sąsiednimi pułapkami, przez co efekt ten może występować również dla niższych napięć niż np. w przypadku modelu Fowlera - Nordheima. Model przeskokowy jest podobny do emisji Poole’a – Frenkela, a ponadto często występuje w polikrystalicznych materiałach, w których występują różnego typu defekty wspierające ruch nośników. Na tej podstawie w dalszej analizie przyjęto, że przewodnictwo przeskokowe może (choć z dość niskim prawdopodobieństwem) występować w badanych próbkach. Jednak, aby jednoznacznie rozstrzygnąć jego obecność, niezbędna jest dalsza analiza, w szczególności zależności temperaturowych.

Analogiczną analizę wybranych relacji prądowo – napięciowych wykonano również dla charakterystyk formowania. Liniowość tych zależności wskazała, że podczas inicjacji RS niezaprzeczalnie dominuje SCLC, co pozwala również przypuszczać, że jest to główny mechanizm transportu ładunków w badanych strukturach. W oparciu o uzyskane wyniki dla poszczególnych modeli zaproponowano następujący mechanizm przewodnictwa w wytworzonych strukturach memrystorowych, w których przełączanie

rezystancyjne opiera się na formowaniu ścieżek przewodzących w wyniku migracji anionów.



Rys. 61 Charakterystyki prądowo – napięciowe $\ln(I)=f(\ln(V))$ identyfikujące mechanizm SCLC wraz z zaznaczonymi częściami liniowymi

Powyższa charakterystyka prądowo – napięciowa odpowiadająca mechanizmowi SCLC prezentuje wszystkie trzy obszary, które odzwierciedlają poszczególne etapy przewodnictwa. Na początku obserwuje się liniowy wzrost prądu ($m \sim 1$), co jest charakterystyczne dla przewodnictwa omowego, które opiera się na nośnikach ładunku obecnych w materiale. Następnie relacja staje się kwadratowa ($m \sim 2$), co oznacza, że coraz większą rolę odgrywają wstrzykiwane nośniki. Z kolei obszar o wysokim nachyleniu wskazuje na pełne zapelnienie pułapek energetycznych, czego konsekwencją jest gwałtowny wzrost prądu. Warto zwrócić również uwagę na obliczone nachylenia, których wartości wykazują jedynie niewielkie różnice względem typowych w modelu SCLC. Przypuszcza się, że są one konsekwencją występowania w zakresie niskich napięć ($V < 1,5V$) dodatkowego rodzaju przewodnictwa, prawdopodobnie przeskokowego. Istotą mechanizmu formowania się ścieżek przewodzących w wyniku migracji anionów jest zwiększanie koncentracji defektów w materiale. Wraz ze zwiększaniem ich gęstości, zmniejszają się odstęp między nimi, a prawdopodobieństwo tunelowania pomiędzy pułapkami rośnie. W rezultacie obserwuje się nieznacznie wyższy prąd niż przewidywany przez model prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym. Dalsze zwiększanie natężenia zewnętrznego

poła elektrycznego sprawia, że coraz ważniejszą rolę odgrywają wstrzykiwane nośniki, które zaczynają dominować w procesie przewodnictwa. Kiedy pułapki stopniowo się zapełniają, maleje szansa tunelowania między nimi nośników ładunków, a mechanizm przewodnictwa przeskokowego zanika. W reżimie wysokich pól elektrycznych charakterystyka $\ln(I)=f(\ln(V))$ wykazuje gwałtowny wzrost prądu. W odniesieniu do modelu SCLC oznacza to, struktura osiągnęła tzw. stan w pełni zapełnionych pułapek, a przepływający przez nią prąd całkowicie zależy od wstrzykiwanych nośników. Dla wystarczająco wysokiego napięcia dochodzi do tzw. wstępnego przebiccia dielektryka (soft breakdown), a między elektrodami formuje się ścieżka przewodząca. W rezultacie struktura przełącza się w stan niskiej rezystancji, a urządzenie osiąga pełną funkcjonalność.

Wyniki analizy wskazują, że pomimo przełączenia w LRS prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym w dalszej części odgrywa dominującą rolę. Jednak wartości nachylenia $m=2,5$ (w zakresie średnich i wysokich napięć) i $m=1,9$ (w zakresie bardzo niskich napięć) w znaczący sposób odbiegają od modelowych wartości, co sugeruje, że jednocześnie może występować więcej niż jeden mechanizm przewodnictwa w tym obszarze. Emisja Schottky'ego została pominięta w przedstawionych rozważaniach, ponieważ mechanizm ten występuje przede wszystkim w wysokich temperaturach. W związku z niską temperaturą działania urządzenia, założono, że model ten nie występuje lub odgrywa nieznaczną rolę. Wyznaczone zakresy napięć, w których mogą występować poszczególne parametry pozwalają przypuszczać, że SCLC jest zaburzony przez przewodnictwo przeskokowe lub emisję Poole'a – Frenkela. Oba mechanizmy opierają się na transporcie nośników przez pułapki. Aby precyzyjnie określić, który z nich w rzeczywistości odgrywa większą rolę konieczne jest przeprowadzenie dokładnej analizy zależności temperaturowych. Po uformowaniu struktury, ilość wolnych pułapek energetycznych jest warstwie przełączającej jest bardzo niska, charakterystyka $\ln(I)=f(\ln(V))$ wskazuje na obszar zdominowany wstrzykiwanymi nośnikami, szanse na tunelowanie nośników między pułapkami są bardzo małe. Natomiast zmiany pola elektrycznego i przepływ wstrzykiwanych nośników generują ciepło Joule'a, które może wzbudzać uwięzione elektrony, co stanowi dodatkowy przyczynek do prądu, tłumacząc zwiększone wartości nachylenia względem modelu SCLC. O większym prawdopodobieństwie występowania emisji Poole'a – Frenkela

świadczy również silniejsza liniowość odpowiadającej temu mechanizmowi charakterystyki prądowo – napięciowej.

Wyniki przedstawione na Rys. 55 wskazują, że emisja Poole'a – Frenkela zanika poniżej $-1,5V$. Z kolei zależność identyfikująca model SCLC w zakresie ujemnych napięć wykazuje nachylenie $m < 2$. Wskazuje to, że dla malejących napięć słabnie rola wstrzykiwanych nośników. Jednocześnie w materiale ponownie rośnie koncentracja wolnych pułapek, a tym samym prawdopodobieństwo tunelowania nośników między nimi. Jest to zgodne z uzyskanymi wynikami analizy, które wskazują, że w pobliżu ujemnego napięcia przełączającego, w LRS ponownie występuje mechanizm przewodnictwa przeskokowego. Charakterystyka identyfikująca emisję Poole'a – Frenkela w zakresie poniżej ok. $-2,5V$ wykazuje pewne fluktuacje względem linii proste. Takie zachowanie może być spowodowane ogrzewaniem Joule'a, które wymienia się również jako jeden z czynników, który może prowadzić do zrywania ścieżek przewodzących, co jest spójne z zachowaniem urządzenia, tzn. kiedy $V = -3,5V$ struktura przełącza się w stan wysokiej rezystancji w wyniku zerwania CF w najcieńszym punkcie.

W HRS w zakresie napięć od $-3,5V$ do $-3V$ przewodnictwo jest kontrolowane przez emisję Poole'a – Frenkela. Efektywne wzbudzenie termiczne uwiezionych nośników powoduje, że rośnie koncentracja wolnych pułapek energetycznych, co przekłada się na wyższe prawdopodobieństwo przejścia nośników do pasma przewodnictwa poprzez tunelowanie między kolejnymi defektami. Odzwierciedla się to poprzez liniowość relacji odpowiadającej przewodnictwu przeskokowemu obszarze od $-3,3V$ do $-2,7V$. Dla wyższych napięć ponownie rośnie znaczenie modelu SCLC, który występuje w HRS w niemal całym zakresie pól elektrycznych.

Analiza nachylenia zależności napięciowych odpowiadających prądowi ograniczonemu ładunkiem przestrzennym sugeruje, że w stanie wysokiej rezystancji mechanizm ten jest znacznie słabiej zakłócony innymi zjawiskami. Nachylenie $m \sim 2$ (od $-2,7V$ do $-0,2V$) pomimo współwystępowania modelu Poole'a – Frenkela, pozwala przypuszczać, że kiedy ścieżki przewodzące są przerwane wzbudzenie termiczne nośników nie odgrywa istotnej roli w przewodnictwie, które w tym zakresie napięć jest zdominowane przez wstrzykiwane nośniki ($I \sim V^2$). Dla wyższych napięć obserwuje się istotne odchylenia m względem wartości wskazywanych w modelu SCLC, tj. w obszarze napięć,

w których występują jednocześnie SCLC i przewodnictwo przeskokowe (między -1.1V, a 2,1V). Sugeruje to, że kiedy model prądu ograniczonego ładunkiem przestrzennym znajduje się w omowym reżimie przewodnictwa, równocześnie część nośników przechodzi do pasma przewodnictwa poprzez tunelowanie przez kolejne pułapki, których koncentracja jest znacznie wyższa w HRS niż w LRS. Powyżej 1V charakterystyka identyfikująca model SCLC wykazuje wysokie nachylenie, tj. $m=10$, co wskazuje, na szybki wzrost gęstości nośników w materiale i dominującą rolę wstrzykiwanych nośników. W tym czasie w warstwie przełączającej ponownie formuje się ścieżka przewodząca, a struktura przełącza się w stan niskiej rezystancji.

Kiedy urządzenie ponownie znajduje się w obszarze dodatnich polaryzacji, obserwuje się podobne mechanizmy jak podczas formowania struktury. Główna różnica polega na tym, że po „aktywacji struktury” w zakresie od 0V do 4V model SCLC jest silniej zakłócony przez inne zjawiska. Podczas inicjowania struktury, charakterystyka $\ln(I)=f(\ln(V))$ niemal idealnie wpisuje się w model SCLC, podczas gdy po cyklu przełączeń LRS \leftrightarrow HRS, jest on bardziej czuły na inne mechanizmy lub, jak wspomniano wcześniej, materiał charakteryzuje się wbudowanym napięciem lub nowym typem pułapek, które nie występowały początkowo w materiale.

Jak wskazuje literatura [211], w przypadku półprzewodników p-typu, w których przełączanie rezystancyjne zachodzi w wyniku migracji anionów wakanse tlenowe powstają na granicy tlenku i anody przez którą do struktury wstrzykiwane są dziury. W wyniku utraty tlenu w materiale generowane są międzywęzłowe atomy metalu, które migrują w kierunku katody. Kiedy ich gęstość staje się wystarczająco wysoka, atomy te aglomerują i tworzą metaliczne ścieżki przewodzące. Kiedy CF łączy obie elektrody urządzenie znajduje się w LRS, natomiast kiedy do struktury przykłada się napięcie o przeciwnej polaryzacji dochodzi do ich zerwania pod wpływem ciepła Joule'a, w wyniku czego urządzenie przełącza się w stan HRS.

Powyżej opisane zmiany mechanizmów przewodzenia w poszczególnych stanach rezystancji i obszarach napięć stanowią wyłącznie hipotezę opartą o wyniki analizy zależności napięciowych charakteryzujących wytwarzane struktury. Uzyskane wyniki wskazują jednak na dominującą rolę modelu SCLC w transporcie ładunków między elektrodami. Nie wyklucza to jednak występowania innych mechanizmów, które są typowe dla materiałów o ziarnistej strukturze. Niezbędne jest jednak przeprowadzenie

dalszych badań, które dostarczą dodatkowych informacji o mechanizmach RS i przewodnictwa. Metodyka dalszych prac badawczych, która umożliwi eksperymentalną weryfikację przedstawionych założeń obejmuje przede wszystkim następujące badania:

(i) Pomiary I-V w funkcji temperatury, które będą stanowiły uzupełnienie przedstawionej powyżej analizy zależności napięciowych i umożliwią jednoznaczne rozróżnienie mechanizmów przewodnictwa.

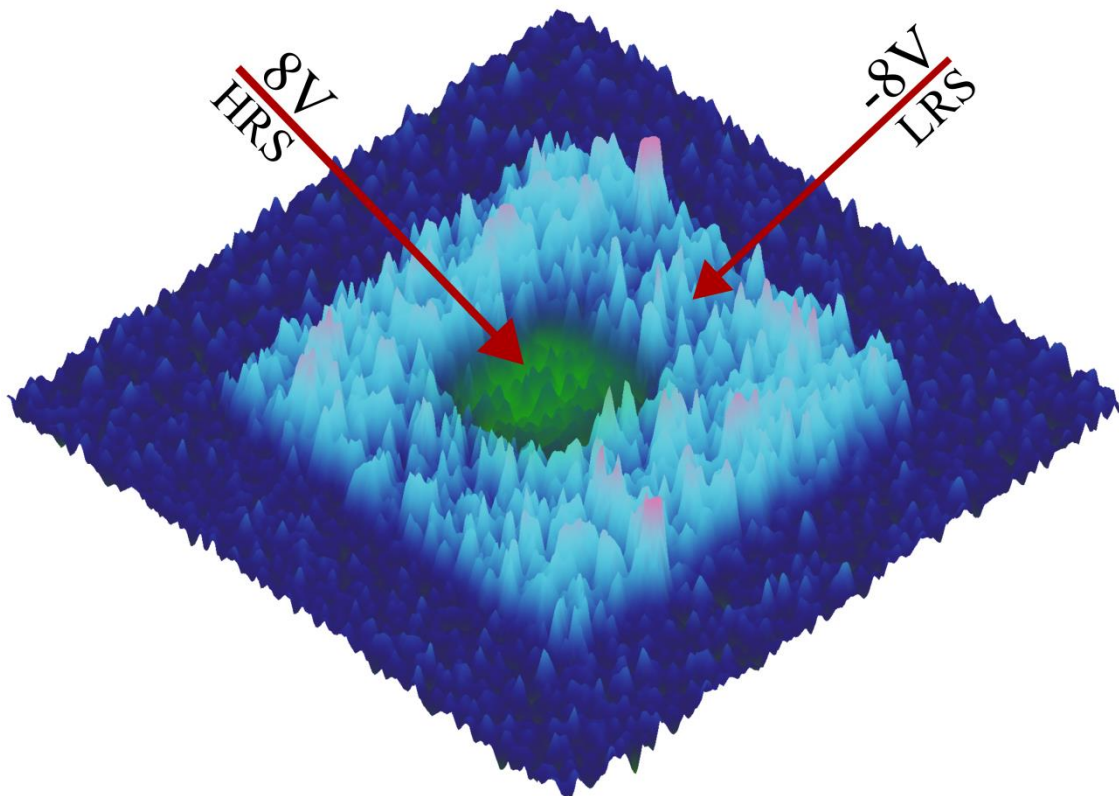
(ii) Pomiary z wykorzystaniem technik z rodziny SPM, które umożliwiają jednoczesne badanie właściwości elektrycznych materiału oraz jego topografii mogą dostarczyć cennych informacji dotyczących m.in. uprzywilejowanych miejsc formowania się ścieżek przewodzących, wpływu chropowatości powierzchni na działanie urządzenia lub jednorodności zapisu danych.

(iii) Pomiary z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, które mogą dostarczyć cennych informacji dotyczących ścieżek przewodzących, m.in. kierunku ich formowania, miejsc zerwania czy morfologii. Ze względu na fakt, że formowanie CF jest zjawiskiem stochastycznym bezpośrednia obserwacja tych zjawisk jest niezwykle trudna.

Tak ukierunkowane prace badawcze powinny opierać się na analizie statystycznej poszczególnych parametrów. W związku z tym niezwykle istotne jest zoptymalizowanie technologii wytwarzania w taki sposób, aby badane struktury były jak najbardziej jednorodne. W realizowanym projekcie zaplanowano kompleksowe badania mechanizmów przełączania rezystancyjnego i przewodnictwa w strukturach memrystorowych bazujących na CuO, które zostaną przeprowadzone z wykorzystaniem wyżej wymienionych technik. Równocześnie analizie zostanie poddany wpływ wybranych parametrów warstw CuO działanie tego typu urządzeń.

10. Potencjał aplikacyjny warstw CuO do zastosowań w RRAM

Możliwość zapisu danych i przełączania opracowanych struktur pamięciowych między stanami HRS i LRS została również zobrazowana za pomocą tunelowej mikroskopii sił atomowych (TUNA). Badania, które umożliwiły bezpośrednią obserwację przełączania rezystancyjnego w warstwach CuO zostały wykonane wzorując się na procedurze opisanej w pracy [226]. Przed rozpoczęciem skanowania powierzchni, z wykorzystaniem dostępnej w mikroskopie funkcji spektroskopii prądowo–napięciowej zarejestrowano kilkanaście krzywych I–V w losowych punktach próbki. Na ich podstawie wyznaczono wartości napięć przełączających V_{set} i V_{reset} , które umożliwiły przełączanie struktury pomiędzy poszczególnymi stanami rezystancji. Analiza uzyskanych charakterystyk wykazała, że najbardziej powtarzalne rezultaty występowały dla napięcia o wartości $\pm 8\text{V}$.



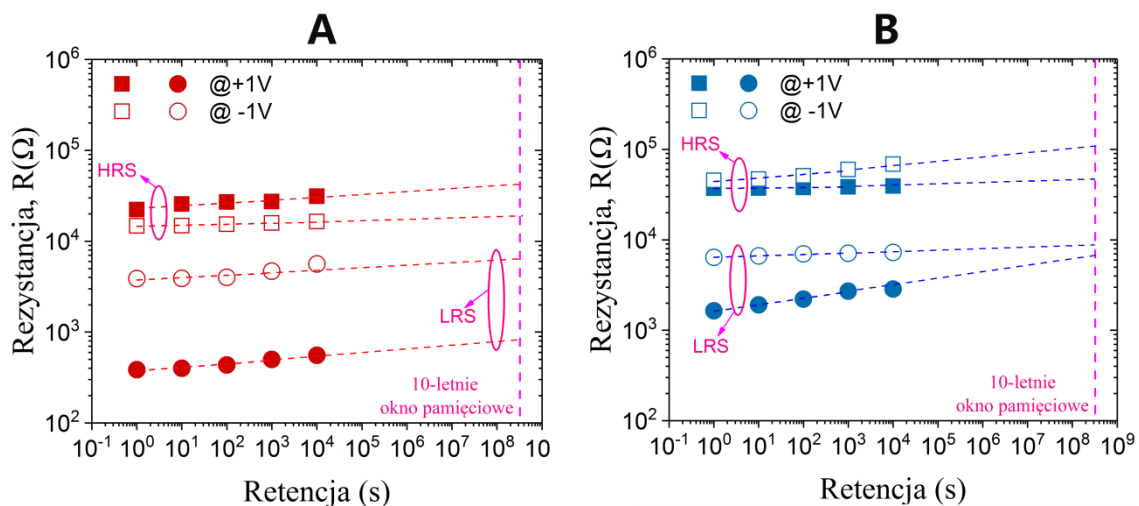
Rys. 62 Obraz prądu TUNA ($V_{\text{odczytu}}=1\text{V}$) przedstawiający trzy obszary struktury RRAM: bez zapisu danych (granatowy) oraz po zapisaniu danych: w LRS (jasny niebieski) i w HRS (zielony)

Następny etap polegał na zapisaniu danych poprzez skanowanie odpowiednich obszarów przykładając do dolnej elektrody odpowiednie napięcie. Struktura została przełączona w stan niskiego napięcia na obszarze $3 \times 3 \mu\text{m}$, a następnie na środku obszar $1 \times 1 \mu\text{m}$ został przełączony w stan wysokiej rezystancji. Końcowy wynik, który przedstawiono na Rys. 60, zarejestrowano poprzez mapowanie wartości prądu na powierzchni $5 \times 5 \mu\text{m}$ przykładając do dolnej elektrody stałe napięcie 1V. Zielony kolor odpowiada stanowi HRS, jasny niebieski wskazuje na stan LRS, a ciemny niebieski przedstawia obszar, który nie został poddany zapisowi danych. Na podstawie uzyskanych danych odczytano również średnie wartości prądu dla każdego pola, które wynoszą 6,61 nA dla obszaru bez zapisu danych, 14 nA w stanie LRS i 5,4 nA w stanie HRS.

Najważniejszymi parametrami urządzeń, które należy mieć na uwadze podczas projektowania i wytwarzania komórek RRAM są jednorodność (*uniformity*), wytrzymałość (*endurance*) i retencja ładunku (*retention*). Na ich podstawie możliwe jest również dokonanie oceny wydajności i niezawodności proponowanych struktur pamięciowych i określenie ich potencjału do zastosowań RRAM. Jednorodność jest miarą zmienności wartości rezystancji HRS i LRS oraz V_{set} i V_{reset} w kolejnych cyklach przełączania oraz pomiędzy strukturami. Występowanie takich fluktuacji najczęściej przypisuje się stochastycznemu charakterowi tworzenia się i pęknięcia ścieżek przewodzących [155]. Z kolei wytrzymałość definiuje maksymalną liczbę przełączeń HRS \leftrightarrow LRS przy jednoczesnym zapewnieniu rozróżnialnego stosunku między tymi stanami. Degradacja może zachodzić w skutek akumulacji defektów (np. wakansji tlenowych) wewnątrz lub wokół ścieżki przewodzącej lub w pobliżu obszarów międzypowierzchni (interfejsu) tlenek – elektroda [212]. Retencja (utrzymywanie) ładunku określa zdolność komórki pamięciowej do zachowania swojej zawartości. W przypadku urządzeń RRAM odnosi się ona do stabilności utrzymania stanów HRS i LRS w określonym czasie.

Cienkowarstwowe struktury pamięciowe bazujące na warstwach CuO „as grown” oraz sekwencjonowanych zostały poddane wstępnej analizie przeprowadzając opisane poniżej pomiary w temperaturze pokojowej. Często wykorzystywaną metodą oceny wytrzymałości struktur RRAM jest przykładanie impulsów napięcia odczytu w określonych odstępach czasu, a następnie ekstrapolacja rezystancji na okres 10 lat, co jest standardowym czasem utrzymywania stanu logicznego półprzewodnikowych

struktur pamięciowych [155]. Rys. 63 przedstawia porównanie utrzymywania stanów HRS i LRS w obu typach urządzeń. Wartości rezystancji zostały wyznaczone na podstawie charakterystyk I–V przy użyciu napięcia odczytu $\pm 1V$. Pomiary prądowo – napięciowe przeprowadzono w ograniczonym zakresie napięć po określonym czasie, w celu ograniczenia niepożądanego przełączania do innego stanu. Struktury $MIM^{as\ grown}$ wykazują zupełnie różne stosunki HRS/LRS w obszarach napięć dodatnich i ujemnych. Wartość wyznaczona przy $+1V$ jest ponad dziesięciokrotnie wyższa niż przy $-1V$. Podobną zależność obserwuje się w przypadku MIM^{2x} , jednak w przypadku tych struktur różnica HRS/LRS wyznaczonych dla napięcia $+1V$ i $-1V$ jest znacznie mniejsza (~ 3).

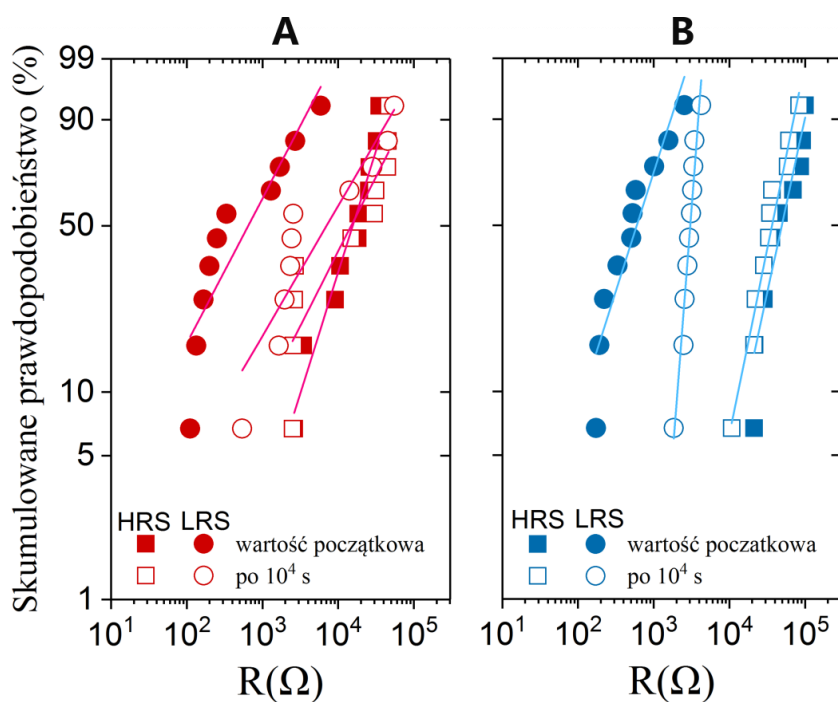


Rys. 63 Porównanie retencji stanów LRS i HRS struktur A) $MIM^{asgrown}$ i B) MIM^{2x} , 10-letnie okno pamięciowe wyznaczono na podstawie ekstrapolacji wartości R .

Oba typy urządzeń wykazują dobrą stabilność rezystancji w czasie. Jednak analiza stosunków HRS/LRS aproksymowanych do 10 lat sugeruje, że pomimo nieco większych zmian rezystancji odpowiednich stanów w czasie, które występują w strukturach bazujących na warstwach sekwencjonowanych, różnica tych stosunków pozostaje zbliżona, niezależnie od napięcia odczytu (~ 10).

Zbadano również statystyczną stabilność retencji struktur pamięciowych bazujących na warstwach CuO. Na poniższym rysunku przedstawiono skumulowany wykres retencji, wyrażony jako rozkład wartości rezystancji badanych urządzeń w określonym czasie. Do analizy wykorzystano początkowe dane oraz odczytane po 10^4 s przełączania HRS \leftrightarrow LRS przy napięciu $+1V$. Struktury MIM^{2x} wykazują znacznie mniejszą degradację stanów niż $MIM^{asgrown}$. W przypadku urządzeń opartych na warstwach

sekwencjonowanych rozkłady wartości rezystancji są wąskie, a ponad 85% urządzeń charakteryzuje stosunek HRS/LRS przynajmniej jednego rzędu wielkości. W ich przypadku obserwuje się również większą stabilność rezystancji w stanie HRS niż LRS, gdzie obserwuje się dryf wartości rezystancji. Rozkład odpowiadający strukturom bazującym na warstwach „as grown” charakteryzuje się dużymi fluktuacjami stanów HRS i LRS. Podobnie jak w MIM^{2x} większą stabilność wykazuje stan wysokiej rezystancji. Na podstawie stosunku rezystancji obu stanów po 10^4 s można zauważyć, że urządzenia tego typu ulegają silnej degradacji. Punkty odpowiadające HRS i LRS zarejestrowane po 10^4 s, nakładają się na siebie, tzn. że stany stają się nierozróżnialne. Taki wynik istotnie obniża potencjał struktur MIM opartych na warstwach „as grown” do zastosowań w urządzeniach RRAM.



Rys. 64 Skumulowany wykres retencji wyrażony jako zmiany oporu w czasie ($V_{odczytu}=1V$) struktur A) $MIM^{asgrown}$ i B) MIM^{2x}

Przedstawione powyżej pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej. W celu dokładnej analizy potencjału aplikacyjnego niezbędne jest przeprowadzenie dodatkowych badań, w tym również temperaturowych. Jednak na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można wysunąć wniosek, że cienkowarstwowe struktury pamięciowe bazujące na warstwach CuO (sekwencjonowanych) charakteryzują się dobrymi parametrami, w związku z czym istnieje możliwość wykorzystania ich w urządzeniach RRAM. Wyjaśnienie obserwowanych zmian retencji oraz podjęcie

próby poprawy parametrów struktur pamięciowych wymaga również dobrego zrozumienia procesów fizycznych zachodzących podczas przełączania między stanami ON/OFF.

11. Podsumowanie

Niniejsza rozprawa koncentruje się na tlenku miedzi (II), a realizacja postawionych przed nią celów wymagała przeprowadzenia kompleksowych prac badawczo – technologicznych, które skupiały się na poszukiwaniu nowego sposobu syntezy warstw CuO, analizie ich właściwości fizycznych oraz zaproponowaniu możliwych zastosowań w elektronice. W ramach jej realizacji przeprowadzono 390 procesów hydrotermalnych, uzyskując w ten sposób blisko 900 próbek, które poddano analizie z wykorzystaniem wielu metod badawczych.

Cel technologiczny został osiągnięty poprzez opracowanie innowacyjnej technologii wzrostu cienkich warstw CuO z roztworu wodnego, poprzez modyfikację metody hydrotermalnej. Opisana technika umożliwia otrzymywanie warstw tlenku miedzi (II) na dowolnym podłożu w niezwykle krótkim czasie, w łagodnych warunkach i bez użycia żadnych toksycznych substancji. Jedną z jej największych zalet jest możliwość prowadzenia syntez w otwartym systemie, bez konieczności wykorzystania skomplikowanej i drogiej aparatury. Tradycyjnie wykorzystywane reaktory i naczynia reakcyjne zostały zastąpione odpowiednio typową kuchenką indukcyjną i zwykłym garnkiem. Ponadto, odpowiednia manipulacja parametrami technologicznymi, tj. pH mieszaniny reakcyjnej, stężeniem jonów miedzi w roztworze oraz wykorzystaną mocą grzania, pozwala na kontrolowanie grubości warstw w szerokim zakresie. W pracy omówiono również możliwy mechanizm formowania się warstw CuO na powierzchni, który opiera się na obecności jonów CuOH^+ w roztworze. W odpowiedzi na wyniki analizy właściwości warstw „as grown”, opracowano również procedurę sekwencjonowania procesów hydrotermalnych i wygrzewania, która poprawia stabilność elektryczną warstw.

Badania właściwości warstw wykonano w trzech etapach. Przeprowadzona analiza warstw „as grown” pokazała, że wzrastane warstwy CuO nie są zanieczyszczone obcymi fazami (co jest często raportowane w literaturze), a ich powierzchnia jest jednorodna. Największym wyzwaniem okazało się określenie ich właściwości elektrycznych. Wykorzystywane metody, standardowo wykorzystywane w charakteryzacji elektrycznej półprzewodników, dostarczały nietypowe wyniki, na podstawie których nie było możliwe wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. Najważniejszą obserwacją było pękanie warstw pod wpływem wiązki elektronowej

w trakcie pomiarów SEM, co w połączeniu z wynikami pomiarów temperaturowych – I(T) – wykazało, że warstwy „as grown” są zanieczyszczone związkami organicznymi pozostałymi po hydrotermalnym procesie wzrostu.

Po opracowaniu procedury sekwencjonowania analizie właściwości fizycznych poddano serie próbek składające się z warstw „as grown” oraz jedno-, dwu- i trzykrotnie poddanym cykлом HT+RTA. Uzyskane wyniki wykazały, że sekwencjonowanie poprawia jakość krystalograficzną CuO, jednak ma istotny wpływ również na chropowatość powierzchni, pracę wyjścia czy rozkład nośników.

Ostatnim etapem prac badawczych była szczegółowa analiza efektu memrystorowego, występującego w materiale oraz mechanizmów leżących u jego podstaw. Charakterystyki prądowo – napięciowe zarejestrowane dla struktur MIM zarówno z warstwami „as grown”, jak również dwukrotnie poddane sekwencji HT+RTA przedstawiały ściśniętą pętlę histerezy, która powstaje w wyniku przełączania między stanami HRS i LRS. Efekt przełączania, który nie został wcześniej rozpoznany, może być odpowiedzialny za nietypowe wyniki badań efektu Halla czy Seebecka, ponieważ w ich trakcie struktura najprawdopodobniej przełączała się między stanami wysokiej i niskiej rezystancji, co zaburzało pomiary. Rozdział 9 łączy w sobie przegląd literatury oraz prezentację wstępnych wyników uzyskanych w ramach realizowanego projektu analizy mechanizmów RS i transportu ładunków w memrystorach. Przeprowadzona analiza wskazuje, że przełączanie rezystancyjne jest wynikiem tworzenia się i zrywania ścieżek przewodzących wewnątrz warstwy. Badania zależności napięciowych wskazały, że weryfikowane modele silnie się pokrywają. W związku z tym dodatkowej ocenie poddano prawdopodobieństwo występowania każdego z mechanizmów. Na podstawie przeprowadzonej analizy przedstawiono hipotezę, która wskazuje dominujące modele przewodnictwa w czasie formowania struktury i przełączania LRS↔HRS, oraz w jaki sposób mechanizmy zmieniają się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego w każdym z tych stanów.

Ostatni rozdział dotyczy możliwości aplikacyjnych warstw CuO w rezystancyjnych pamięciach o dostępie swobodnym. Za pomocą tunelowego AFM zobrazowano możliwość przełączania urządzenia między stanami HRS i LRS i utrzymywania ich logicznego stanu. Ocenie poddano również retencję i stabilność wytworzonych cienkowarstwowych struktur pamięciowych bazujących zarówno na warstwach

„as grown” jak również sekwencjonowanych. Analiza ta jednoznacznie wskazała, że sekwencjonowanie ma pozytywny wpływ na parametry struktury pamięciowej.

Podsumowując, przedstawione w niniejszej rozprawie prace badawczo – technologiczne pozwoliły osiągnąć wszystkie założone cele. Dodatkowo przedstawiono w niej wstępną analizę mechanizmów przełączania rezystancyjnego i przewodnictwa, co wykracza poza pierwotnie założony plan badań. W czasie realizacji niniejszej pracy opracowano dwa unikalne rozwiązania: ultra-szybką, nieskomplikowaną technologię wzrostu cienkich warstw CuO (Patent nr Pat.241026) oraz struktury pamięciowe typu RRAM bazujące na pojedynczej warstwie CuO wzrastanej hydrotermalnie (zgłoszenie patentowe nr P.441184). Wyniki prac zostały również opublikowane w czasopismach z listy JCR [56] [210] oraz były wielokrotnie prezentowane na krajowych i międzynarodowych konferencjach.

Dorobek naukowy

Zgłoszenia patentowe:

1. Patent nr **Pat.241026** przyznany w dniu 03.05.2022
(data publikacji w WUP: 18.07.2022)
Hydrotermalny sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu
Bartłomiej S. Witkowski, Monika Ożga, Marek Godlewski
2. Zgłoszenie patentowe **P.435887** z dnia 04.11.2020
Struktura ogniwa fotowoltaicznego oraz sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego
Bartłomiej Witkowski, Monika Ożga, Marek Godlewski
3. Zgłoszenie patentowe **P.441184** z dnia 13 maja 2022
Sposób wytwarzania struktury pamięciowej oraz struktura pamięciowa wytwarzana tym sposobem
Marek Godlewski, Robert Mroczyński, Monika Ożga, Bartłomiej Witkowski

Wzory użytkowe:

1. Wzór użytkowy według zgłoszenia nr **W.128944** (decyzja z dnia 05.08.2022)
Uchwyt do prowadzenia procesów technologicznych w roztworach
Marek Godlewski, Monika Ożga, Piotr Sybilski, Bartłomiej S. Witkowski

Publikacje naukowe:

1. R. Pietruszka, B.S. Witkowski, M. Ożga, M. Łukasiewicz, M. Godlewski
Modified PV structures with a nanostructured top electrode
Proceedings Volume 10688, Photonics for Solar Energy Systems VII; 106880K
(2018)
2. P. Wrobel, R. Pietruszka, A. Ciesielski, M. Ożga, B.S. Witkowski, K. Sobczak,
J. Borysiuk, M. Godlewski, T. Szoplik
Plasmon-enhanced absorption in heterojunction n-ZnO nanorods/p-Si solar cells
Proceedings SPIE 11025, Metamaterials XII, 110250V (2019)
3. R. Mroczyński, D. Iwanicki, B. Fetliński, M. Ożga, M. Świniarski, A. Gertych,
M. Zdrojek, M. Godlewski
Optimization of Ultra-Thin Pulsed-DC Magnetron Sputtered Aluminium Films for the Technology of Hyperbolic Metamaterials
Crystals, 10(5), 348 (2020)

4. M. Ozga, J. Kaszewski, A. Seweryn, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski
Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method
Materials Science in Semiconductor Processing, 120, 105279 (2020)

5. A. Seweryn, M. Alicka, A. Fal, K. Kornicka-Garbowska, K. Lawniczak-Jablonska, M. Ozga, P. Kuzmiuk, M. Godlewski, K. Marycz
Hafnium (IV) oxide obtained by atomic layer deposition (ALD) technology promotes early osteogenesis via activation of Runx2-OPN-mir21A axis while inhibits osteoclasts activity
Journal of Nanobiotechnology, 18, 132 (2020)

6. P. Caban, R. Pietruszka, J. Kaszewski, M. Ożga, B. Witkowski, K. Kopalko, P. Kuźmiuk, K. Gwóźdź, E. Placzek – Popko, K. Lawniczak – Jabłońska, M. Godlewski
Impact of GaAs (100) Surface preparation on EQE of AZO/Al₂O₃/p-GaAs photovoltaic structure
Beilstein Journal of Nanotechnology, 12, 578-592 (2021)

7. S. Mishra, E. Przeddziecka, W. Wozniak, A. Adhikari, R. Jakiela, W. Paszkowicz, A. Sulich, M. Ozga, K. Kopalko, E. Guzewicz
Structural Properties of Thin ZnO Films Deposited by ALD under O-rich and Zn-rich Growth Conditions and Their Relationship with Electrical Parameters
Materials, 14(14), 4048 (2021)

8. R. Pietruszka, B.S. Witkowski, M. Ozga, K. Gwóźdź, E. Placzek – Popko, M. Godlewski
9.1% efficient zinc oxide/silicon solar cells on a 50 μ m thick Si absorber
Beilstein Journal of Nanotechnology, 12, 766-774 (2021)

9. J. Judek, P. Wróbel, P.P. Michałowski, M. Ożga, B.S. Witkowski, A. Seweryn, M. Struzik, C. Jastrzębski, K. Zberecki
Titanium Nitride as a Plasmonic Material from Near-Ultraviolet to Very-Long-Wavelength Infrared Range
Materials, 14(22), 7095 (2021)

10. M. Kapkowski, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Zubko, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, B. S Witkowski, M. Ożga, R. Pietruszka, M. Godlewski, J. Polanski
Catalytic Removal of NO_x on Ceramic Foam-Supported ZnO and TiO₂ Nanorods Ornamented with W and V Oxides
Energies , 15, 5, 1798 (2022)

11. R. Mroczyński, M. Ożga, M. Godlewski, B.S. Witkowski
Hydrothermally formed copper oxide (CuO) thin films for resistive switching memory cells
Solid State Electronics, 194, 108357 (2022)
12. S. Mishra, W. Paszkowicz, A. Sulich, R. Jakiela, M. Ożga, E. Guziewicz
Electrical and Structural Properties of Semi-Polar-ZnO/a-Al₂O₃ and Polar-ZnO/c-Al₂O₃ Films: A Comparative Study
Materials, 16(1), 151 (2022)

Wystąpienia konferencyjne:

Wygłoszone prezentacje

1. *Otrzymywanie nanosłupków ZnO metodą hydrotermalną w otwartym systemie (referat zaproszony)*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, B. Sobiecki, M. Godlewski,
XVII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 3-7.06.2018
2. *Ultra-fast growth of CuO layers for photovoltaic applications*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, J. Kaszewski, M. Godlewski,
European Materials Research Society – Spring Meeting 2019, Nicea (Francja),
26-31.05.2019
3. *Nanosłupki tlenku cynku otrzymywane metodą hydrotermalną i ich zastosowania (referat zaproszony)*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, P. Sybilski, M. Godlewski,
XVIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 2-6.06.2019
4. *Ultra-fast growth of cupric oxide thin films for photovoltaic applications*
M. Ożga, B.S. Witkowski, J. Kaszewski, R. Pietruszka, P. Sybilski, M. Godlewski
XI Symposium on Vacuum based Science and Technology, Kołobrzeg, 19-21.11.2019
5. *Green House*
M. Ożga
INNO THINKING Nauka dla społeczeństwa, Warszawa, 30.01.2020
6. *Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method*
M. Ożga
XII Symposium of PhD Students (IFPAN, CFT, MagTop, IWC), 03-04.12.2020
(online)

7. *Cienkie warstwy CuO otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, właściwości i zastosowania (referat zaproszony)*
M. Ożga, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski
XX Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 5-9.09.2021
8. *Memristive effect in CuO thin films grown by hydrothermal method*
M. Ożga, B. Witkowski
XIII Symposium of PhD Students (IF PAN, CFT, MagTop, UNIPRESS), 13-15.12.2021 (online)
9. *Cienkie warstwy CuO otrzymywane metodą hydrotermalną do zastosowań w strukturach pamięciowych RRAM (referat zaproszony)*
M. Ożga, R. Mroczyński, A. Gruszecki, E. Zielony, M. Godlewski, B.S. Witkowski
XXI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 5-9.05.2022
10. *Niskokosztowe detektory UV o wysokiej czułości*
M. Ożga
INNO THINKING Fizyka dla społeczeństwa, Warszawa, 16-17.11.2022

Prezentacje plakatowe:

1. *Application of the ALD for the Nucleation of ZnO Nanorods Growth by Hydrothermal Method*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, M. Godlewski
High-k oxides by ALD, Wrocław, 3-7.03.2018
2. *Zarodkowanie wzrostu nanosłupków tlenku cynku otrzymywanych metodą hydrotermalną*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, M. Godlewski,
Fotowoltaika 2020, Rytro, 12-15.04.2018
3. *Growth of CuO thin films by hydrothermal method for electronic applications*
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, A. Wierzbicka, M. Godlewski
48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2019”, Szczyrk, Poland, 08-14.06.2019
4. *CuO thin films obtained by hydrothermal method – growth technology, properties and applications*

M. Ozga, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski
49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors
“Jaszowiec 2021”
1-10.09.2021, online

Wygłoszone seminaria:

1. *Wzrost nanosłupków tlenku cynku metodą hydrotermalną w otwartym systemie*,
M. Ożga, B.S. Witkowski, R. Pietruszka, M. Godlewski,
Seminarium ON 4, Instytut Fizyki PAN, 30.10.2018
2. *CuO thin films grown by hydrothermal method*
M. Ożga
Proseminarium doktoranckie, Instytut Fizyki PAN, 28.06.21

Nagrody i wyróżnienia:

Nagrody indywidualne:

1. **Wyróżnienie za prezentację:** *Otrzymywanie nanosłupków ZnO metodą hydrotermalną w otwartym systemie* w konkursie „Młodzi pracownicy nauki” XVII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 3-7.06.2018
2. **Wyróżnienie za prezentację:** *Nanosłupki tlenku cynku otrzymywane metodą hydrotermalną i ich zastosowania* w konkursie „Młodzi pracownicy nauki”, XVIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 2-6.06.2019
3. **Wyróżnienie za prezentację:** *Cienkie warstwy CuO otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, właściwości i zastosowania* w konkursie „Młodzi pracownicy nauki” XVII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 5-9.09.2021
4. Stypendium dyrektora Instytutu Fizyki PAN dla wyróżniających się doktorantów przyznane na rok akademicki 2021/2022

Pozostałe nagrody:

1. **Brazowy medal**

System monitoringu warunków klimatycznych i promieniowania UV

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (B.S. Witkowski, M. Ozga, A. Wittlin, M. Godlewski)

Międzynarodowe Targi Wynalazków i Innowacji INTARG 2018, Katowice, 20-21.06.2018

2. **Gold medal**

Innovative 3D electrode for applications in new generation of solar cells

R. Pietruszka, B.S. Witkowski, M. Ozga, P. Sybilski, M. Godlewski

International Salon of Inventions and New Technologies, INOVAMAK 2018, Skopje, Macedonia, 21-23.09.2018

3. **Gold medal** for invention

Innovative 3D electrode for application in new generation of solar cells

Institute of Physics Polish Academy of Sciences (R. Pietruszka, B. Witkowski, M. Ozga, P. Sybilski, M. Godlewski)

43th International Invention Show INOVA, Zagreb, Croatia, 14-17.11.2018

4. **Honor of Invention**

Innovative 3D electrode for application in new generation of solar cells

Institute of Physics Polish Academy of Sciences (R. Pietruszka, B. Witkowski, M. Ozga,

P. Sybilski, M. Godlewski

43th International Invention Show INOVA, 14th Invention and Prototype Show and Student Business Plan Competition, Zagreb, Croatia, 14-17.11.2018

5. **Gold award** in category of Invention and Innovation Awards 2019

Innovative Method of Industrial Production of ZnO Nanorods for Different Applications

B.S. Witkowski, M. Ozga, R. Pietruszka, J. Kaszewski, P. Sybilski, M. Godlewski

Malaysia Technology Expo, The 18h International Expo on Inventions and Innovations (MTE, 2019), Kuala Lumpur, Malaysia, 21-23.02.2019

6. **Special Gold Medal** from Highly Innovative Unique Foundation In Kingdom of Saudi Arabia

Innovative Method of Industrial Production of ZnO Nanorods for Different Applications

B.S. Witkowski, M. Ozga, R. Pietruszka, J. Kaszewski, P. Sybilski, M. Godlewski

Malaysia Technology Expo, The 18h International Expo on Inventions and Innovations (MTE, 2019), Kuala Lumpur, Malaysia, 21-23.02.2019

7. **Gold medal**

Innovative 3D electrode for applications in new generations of solar cells

R. Pietruszka, B. Witkowski, M. Ozga, P. Sybilski, M. Godlewski

European Exhibition of Creativity and Innovation EURO INVENT 2019, Iasi, Romania, 18.05.2019

8. **Silver medal**

Monitoring system of climatic conditions and UV radiation

B. Witkowski, A. Wittlin, M. Ozga, P. Sybilski, M. Godlewski

European Exhibition of Creativity and Innovation EURO INVENT 2019, Iasi, Romania, 18.05.2019

9. **Złoty medal**

Innowacyjna metoda wytwarzania nanowarstw tlenku miedzi do zastosowań fotowoltaicznych

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (M. Ozga, B.S. Witkowski, M. Godlewski)

Międzynarodowe Targi Wynalazków i Innowacji INTARG 2019, Katowice, 4-5.06.2019

10. **Gold medal**

Oxide nanostructures by ALD and hydrothermal method for photovoltaics applications

M. Godlewski, M. Ozga, R. Pietruszka, B. Witkowski

European Exhibition of Creativity and Innovation EURO INVENT 2020, Iasi, Romania, 23.05.2020

11. **Dyplom Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego**

za wysokiej rangi nagrody z związku z prezentacją wynalazków w 2019 roku na Międzynarodowych Targach Wynalazczości, za projekty:

- *Innowacyjna metoda przemysłowej produkcji nanosłupków ZnO dla różnych zastosowań*
- *Innowacyjne trójwymiarowe elektrody dla nowych generacji paneli fotowoltaicznych*
- *System monitorowania warunków klimatycznych i promieniowania UV*
- *Innowacyjna metoda wytwarzania nanowarstw tlenku miedzi do zastosowań fotowoltaicznych*

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

13. Międzynarodowe Targi Wynalazków i Innowacji INTARG 2020

- 12. Head of the Patent Office of the Republic of Poland Award**
for the invention: *"Green" energy source - modified silicon solar cells*
Rafał Pietruszka, Bartłomiej S. Witkowski, Monika Ożga, Marek Godlewski
13. Międzynarodowe Targi Wynalazków i Innowacji INTARG 2020 (on-line)
- 13. Platinum Award**
for the invention: *"Green" energy source - modified silicon solar cells*
Rafał Pietruszka, Bartłomiej S. Witkowski, Monika Ożga, Marek Godlewski
13. Międzynarodowe Targi Wynalazków i Innowacji INTARG 2020 (on-line)
- 14. Medailed'argent**
l'invention: *Nanostructures d'oxydesobtenuespar la methode ALD et hydrothermale, destinees aux applications dans la photovoltaique*
Marek Godlewski, Monika Ożga, Rafał Pietruszka, Bartłomiej Witkowski
CONCOURS LEPINE 2020, 27.10.2020
- 15. Gold medal**
For the invention : *Oxides layer for modified solar cells*
Institute of Physics Polish Academy of Sciences (R. Pietruszka, B.S. Witkowski, M. Ozga, M. Godlewski)
Hrvatski Salon Inovacija International Invention Show, Zagreb, Croatia, November 2020
- 16. Special Award from MIIA (Macao Innovation and Invention Association)**
Oxides layers for modified solar cells
Institute of Physics Polish Academy of Sciences (authors: R. Pietruszka, B.S. Witkowski, M. Ozga, M. Godlewski)
Hrvatski Salon Inovacija International Invention Show, Zagreb, Croatia, November 2020
- 17. Nagroda Platynowa**
Innowacyjne rozwiązania technologiczne dla nieorganicznych i organicznych ogniw fotowoltaicznych
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (R. Pietruszka, A. Seweryn, B. Witkowski, M. Ożga, P. Caban, M. Godlewski)
14th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2021 (online)
- 18. Special award of Fédération Françaises des Inventeurs France – Invention Innovation Grand Prix Eifel International**
Innowacyjne rozwiązania technologiczne dla nieorganicznych i organicznych ogniw fotowoltaicznych
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (R. Pietruszka, A. Seweryn, B. Witkowski, M. Ożga, P. Caban, M. Godlewski)

14th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2021
(online)

19. Silver medal

for the invention: Innovative technological solutions for inorganic and organic photovoltaic

Marek Godlewski, Monika Ożga, Rafał Pietruszka, Bartłomiej Witkowski
120 SALON INTERNATIONAL DES INVENTIONS CONCOURS LÉPINE
2021, Paris, Expo Versailles, 23.10. - 1.11. 2021, Paryż, Expo Versailles
(online)

20. WIPO MEDAL FOR INVENTORS – INNOVATION FOR GREEN DEAL

For the solution: Technology of producing UV detectors based on oxide nanostructures”

Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences (M. Godlewski,
R.Schfano, A. Seweryn, B. Witkowski, M. Ozga)

15th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2022

21. Dyplom Ministra Edukacji i Nauki za wysokiej rangi nagrody uzyskane w związku z prezentacją wynalazków w 2021 na międzynarodowych targach wynalazczości

za innowacje pod nazwą: (m.in.)

- Innowacyjne rozwiązania technologiczne dla nieorganicznych i organicznych ogniw fotowoltaicznych
- Nowatorskie rozwiązania dla nieorganicznej i organicznej fotowoltaiki
- Nanostruktury tlenkowe otrzymywane metodą ALD i hydrotermalną do zastosowań fotowoltaicznych

dla: Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk we współpracy naukowej z SGGW Warszawa

15th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2022

22. Złoty medal

Technologia wytwarzania detektorów UV opartych na nanostrukturach tlenkowych

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (M. Ożga, B.S. Witkowski, A. Seweryn, R. Schifano, M. Godlewski)

15th International Invention and Innovation Show INTARG POLAND, 2022

23. Gold medal

Technology of production of UV detectors based on oxide nanostructures

M. Ożga, B.S. Witkowski, A. Seweryn, R. Schifano, M. Godlewski

International Invention and Innovation Contest Prix Eiffel, Paris, 17-20.05.2022

Udział w projektach badawczych:

Kierownik projektu:

1. *Technologia wytwarzania detektorów UV opartych na nanostrukturach tlenkowych*
Inkubator Innowacyjności 4.0
Czas realizacji: 10.2021 – 06.2022
2. *Badania mechanizmów przełączania rezystancyjnego w cienkowarstwowych strukturach pamięciowych wytworzonych na bazie tlenku miedzi (II)*
Narodowe Centrum Nauki, Preludium (2022/45/N/ST5/02535)
Czas realizacji: 01.2023 – 01.2025

oraz wykonawca w 3 projektach: TECHMATSTRATEG1/347012/3/NCBR/2017,
TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018, POIR.01.01.01-00-0746/16

Bibliografia

- [1] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, 2021.
- [2] G. Yang and S.-J. Park, "Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review," *Materials*, vol. 12, no. 7, p. 1177, 2019.
- [3] J. Darr, J. Zhang, N. Makwana i X. Weng, „Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions,” *Chemical Reviews*, tom 117, nr 17, pp. 11125-11238, 2017.
- [4] K. Byrappa i T. Adshiri, „Hydrothermal technology for nanotechnology,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, tom 53, pp. 117-166, 2007.
- [5] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 2085-2103, 2008.
- [6] A. Katiyar, N. Kumar, R. Shukla i A. Srivastava, „Substrate free ultrasonic-assisted hydrothermal growth of ZnO nanoflowers at low temperature,” *SN Applied Sciences*, tom 2, nr 1386, 2020.
- [7] P. Razaeei, M. Razaeei and F. Meshkani, "Ultrasound-assisted hydrothermal method for the preparation of the M-Fe₂O₃-CuO (M: Mn, Ag, Co) mixed oxides nanocatalysts for low-temperature CO oxidation," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 57, pp. 212-222, 2019.
- [8] J. Wojnarowicz, T. Chudoba i W. Lojkowski, „A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies,” *Nanomaterials*, tom 10, nr 6, p. 1086, 2020.
- [9] J. Rosowska, Praca doktorska: Nanocząstki ZnO i ZrO₂ do zastosowań w biologii i medycynie - wzrost i charakteryzacja, IF PAN, 2022.
- [10] D. Xiong, Q. Zhang, Z. Du, S. Verma, H. Li and X. Zhao, "Low temperature hydrothermal synthesis mechanism and thermal stability of p-type CuMnO₂ nanocrystals," *New Journal of Chemistry*, vol. 7, 2016.
- [11] B. Witkowski, L. Wachnicki, S. Gierałkowska, P. Dłuzewski, A. Szczepanska, J. Kaszewski i M. Godlewski, „Ultra-fast growth of the monocrystalline zinc oxide nanorods from the aqueous solution,” *International Journal of Nanotechnology*, tom 11, nr 9-1011, pp. 758-772, 2014.
- [12] S. Krehula i S. Musić, „Hydrothermal Synthesis of Platinum Group Metal Nanoparticles,” *CROATICA CHEMICA ACTA*, tom 84, nr 4, pp. 465-468, 2011.
- [13] C.-C. Chang, H.-L. Wu, C.-H. Kuo i M. Huang, „Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Octahedral Gold Nanocrystals with Five Different Size Ranges and Their

- Self-Assembled Structures,” *Chemistry of Materials*, tom 20, nr 24, pp. 7570-7574, 2008.
- [14] H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, „In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties,” *Royal Society of Chemistry*, tom 37, pp. 84-100, 2008.
- [15] X. Luo, Y. Wang, L. Li, X. Huang, Z. Cheng, X. Wang i L. He, „Hydrothermal synthesis of hydroxyl terminated polymer boron adsorbents,” *Journal of Solid State Chemistry*, tom 296, nr 121977, 2021.
- [16] W. Suchanek i R. Riman, „Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders,” *Advances in Science and Technology*, tom 45, pp. 184-193, 2006.
- [17] R. Riman, W. Suchanek i M. Lencka, „Hydrothermal crystallization of ceramics,” *Annales de Chimie Science des Matériaux*, tom 27, nr 6, pp. 16-36, 2002.
- [18] S. Murakami, T. Hosono, B. Jeyadevan, M. Kamitakahara i K. Ioku, „Hydrothermal synthesis of magnetite/hydroxyapatite composite material for hyperthermia therapy for bone cancer,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, tom 116, nr 1357, pp. 950-954, 2008.
- [19] L. Jiang, K. Xue, Z. Chen, Q. Cui i S. Xu, „Hydrothermal synthesis of ZnSnO₃/rGO composite material and highly gas sensing performance to acetone,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, tom 134, p. 106051, 2021.
- [20] T. Gupta, Samriti, J. Cho i J. Prakash, „Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities,” *Materials Today Chemistry*, tom 20, p. 100428, 2021.
- [21] L. Cui, K. Hui, K. Hui, S. Lee, W. Zhou, Z. Wan i C.-N. H. Thuc, „Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes,” *Materials Letters*, tom 75, pp. 175--178, 2012.
- [22] S. Wategaonkar, R. Pawar, V. Parale, D. Nade, B. Sargar i R. Mane, „Synthesis of rutile TiO₂ nanostructures by single step hydrothermal route and its characterization,” *Materials Today Proceedings*, tom 23, nr 2, pp. 444-451, 2020.
- [23] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder i M. Chowdhury, „Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials,” *Materials Today Proceedings*, tom 26, nr 1, pp. 77-81, 2020.
- [24] S. Worasawat, T. Masuzawa, Y. Hatanaka, Y. Neo, H. Mimura i W. Pecharapa, „Synthesis and characterization of ZnO nanorods by hydrothermal method,” *Materials Today Proceedings*, tom 5, nr 5, pp. 10964-10969, 2018.
- [25] C. Magdalane, K. Kaviyarasu, B. Siddhardha i G. Ramalingam, „Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles by hydrothermal method,” *Materials Today Proceedings*, tom 36, nr 2, pp. 130-132, 2021.

- [26] S. Sahoo, M. Mohapatra, A. Singh i S. Anand, „Hydrothermal Synthesis of Single Crystalline Nano CeO₂ and Its Structural, Optical, and Electronic Characterization,” *Materials and Manufacturing Processes*, tom 25, nr 9, pp. 982-989, 2010.
- [27] M. Wu, Y. Liu, P. Dai, Z. Sun i X. Liu, „Hydrothermal synthesis and photoluminescence behavior of CeO₂ nanowires with the aid of surfactant PVP,” *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, tom 17, pp. 470-474, 2010.
- [28] L. Reddy Yadav, T. Ramakrishnappa, J. Pereira, R. Venkatesh i G. Nagaraju, „Electrical property of zirconium oxide nanoparticle synthesized by hydrothermal method,” *Materials Today Proceedings*, tom 49, nr 3, pp. 686-689, 2022.
- [29] L. Kumari, W. Li, J. Xu, R. Leblanc, D. Wang, Y. Li, H. Guo i J. Zhang, „Controlled Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanostructures and Their Optical Properties,” *Crystal Growth and Design*, tom 9, nr 9, pp. 3874-3880, 2009.
- [30] Z. Wang, Y. Lu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, M. Zhang i W. Deng, „Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled Zirconium Oxide (ZrO₂) nanorods,” *Journal of Colloid and Interface Science*, tom 396, pp. 9-15, 2013.
- [31] X. Yan, X. Tong, J. Wang, C. Gong, M. Zhang i L. Liang, „Hydrothermal-synthesized NiO nanowall array for lithium ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 556, pp. 56-61, 2013.
- [32] S. Lee, S. Park, C.-W. L. D. Kim, C. Lee i C. Jin, „Defect-related photoluminescence properties of as-synthesized and annealed NiO nanostructures via hydrothermal method,” *Thin Solid Films*, tom 598, pp. 33-38, 2016.
- [33] M. Ramesh Aravind, C. Kalaiselvi, B. Revathi, A. Nirmala Grace, S. Pitchaimuthu, S. Suresh, V. Sindhu i N. Chandar, „Influence of Various Concentrations of Cetyltrimethylammonium Bromide on the Properties of Nickel Oxide Nanoparticles for Supercapacitor Application,” *Nano*, tom 16, nr 12, p. 2150138, 2021.
- [34] K. Shrestha, C. Sorensen i K. Klabunde, „Synthesis of CuO Nanorods, Reduction of CuO into Cu Nanorods, and Diffuse Reflectance Measurements of CuO and Cu Nanomaterials in the Near Infrared Region,” *The Journal of Physical Chemistry C*, tom 144, nr 34, pp. 14368-14376, 2010.
- [35] Q. Liu, H. Liu, Y. Liang, Z. Xu i G. Yin, „Large-scale synthesis of single-crystalline CuO nanoplatelets by a hydrothermal process,” *Materials Research Bulletin*, tom 41, nr 4, pp. 697-702, 2006.
- [36] M. Dar, Y. Kim, W. Kim, J. Sohn i H. Shin, „Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method,” *Applied Surface Science*, tom 254, nr 22, pp. 7477-7481, 2008.
- [37] M. Outokesh, M. Hosseinpour, S. Ahmadi, T. Mousavand, S. Sadjadi i W. Soltanian, „Hydrothermal Synthesis of CuO Nanoparticles: Study on Effects of Operational Conditions on Yield, Purity, and Size of the Nanoparticles,” *Industrial & Engineering*

Chemistry Research, tom 50, nr 6, pp. 3540-3554, 2011.

- [38] C. Wang, W. Zheng, T. Li i Y. Li, „Hydrothermal synthesis of different CuO nano-flowers and their gas sensing property,” *Materials Technology*, tom 30, nr 4, pp. 205-212, 2014.
- [39] Y. Zhang, S. Or, X. Wang, T. Cui, W. Cui, Y. Zhang i Z. Zhang, „Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical CuO Butterfly-Like Architectures,” *European Journal od Inorganic Chemistry*, tom 2009, nr 1, pp. 168-173, 2009.
- [40] S. Sun, N. Shi, B. Zhang, X.Liao, Z. Huang, X. Chen, X. Pu i G. Yin, „Hierarchically porous CuO spindle-like nanosheets grown on a carbon cloth for sensitive non-enzymatic glucose sensing,” *Nanotechnology*, tom 31, nr 37, 2020.
- [41] K. Govender, D. Boyle, P. Kenway i P. O'Brien, „Understanding the factors that govern the deposition and,” *Journal of Materials Chemistry*, nr 16, 2004.
- [42] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu i S. Yang, „CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications,” *Progress in Materials Science*, tom 60, pp. 203-337, 2014.
- [43] J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki i M. Godlewski, „The effect of synthesis pressure on properties of Eu-doped ZnO nanopowders prepared by microwave hydrothermal method,” *Acta Physica Polonica A*, tom 130, nr 5, pp. 1205-1208, 2016.
- [44] T. Jing, Y. Wang, D. Meng, X. Wu, J. Wang i J. Chen, „Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties,” *Applied Surface Science*, tom 311, pp. 602-608, 2014.
- [45] A. Al-Jenaby, A.-M. Al-Samarai i A. Ramizy, „Effect of reaction time on the physical properties of CuO/PS nanostructures prepared via the hydrothermal method,” *Materials Today Proceedings*, tom 42, nr 5, pp. 2840-2844, 2021.
- [46] J. Kaszewski, M. M. Godlewski, B. Witkowski, A. Słońska, E. W. -. Kornio, Ł. Wachnicki, H. Przybylińska, B. Kozankiewicz, A. Szal, M. Domino, E. Mijowska i M. Godlewski, „Y₂O₃:Eu nanocrystals as biomarkers prepared by a microwave hydrothermal method,” *Optical Materials*, tom 59, pp. 157-164, 2016.
- [47] P. Kiełbik, B. Dominiak, J. Kaszewski, J. Rosowska, B. Witkowski, M. Gralak, Z. Gajewski, M. Godlewski i M. Godlewski, „Biodegradable, fluorescent oxide nanocrystals for application in biology and medicine,” *SPIE Proceedings*, tom 10685, p. 1068520, 2018.
- [48] M. Godlewski, P. Kiełbik, J. Kaszewski, B. W. E. Borgstrom i M. G. Z. Gajewski, „Novel nanomaterials for applications in cancer imaging,” *SPIE Proceedings*, tom 10685, p. 1068521, 2018.
- [49] J. Kaszewski, P. Kiełbik, A. S. -. Z. Zielonka, I. Serafińska, J. Nojszewski, M. Godlewski, Z. Gajewski i M. Godlewski, „Long-Term Organism Distribution of Microwave

- Hydrothermally Synthesized ZrO₂:Pr Nanoparticles,” w *Use of Nanoparticles in Neuroscience. Neuromethods*, Humana Press, 2018, pp. 251-267.
- [50] R. Pietruszka, B. Witkowski, S. Gieraltowska, P. Caban, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwóźdź, P. Bieganski, E. P. -. Popko i M. Godlewski, „New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, tom 143, pp. 99-104, 2015.
- [51] R. Pietruszka, B. Witkowski, M. Ozga, K. Gwozdz, E. P. -. Popko i M. Godlewski, „9.1% efficient zinc oxide/silicon solar cells on a 50 μm thick Si absorber,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, tom 12, pp. 766-774, 2021.
- [52] R. Pietruszka, B. Witkowski, M. Ozga, M. Łukasiewicz i M. Godlewski, „Modified PV structures with a nanostructured top electrode,” *SPIE Proceedings*, tom 10688, p. 106880K, 2018.
- [53] B. Witkowski, R. Pietruszka, S. Gieraltowska, L. Wachnicki, H. Przybylinska i M. Godlewski, „Photoresistor based on ZnO nanorods grown on a p-type silicon substrate,” *Opto-Electronics Review*, tom 25, nr 1, pp. 15-18, 2017.
- [54] B. Witkowski, L. Wachnicki, S. Gieraltowska, P. Sybilski, K. Kopalko, M. Stachowicz i M. Godlewski, „UV detector based on zinc oxide nanorods obtained by the hydrothermal method,” *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, tom 11, nr 9-10, pp. 1447-1451, 2014.
- [55] M. Ozga, Praca licencjacka: Opracowanie metody zarodkowania podłoży krzemowych na potrzeby wzrostu nanosłupków tlenku cynku metodą hydrotermalną, UKSW, 2016.
- [56] M. Ożga, Praca magisterska: Wpływ zarodkowania złotem na właściwości optyczne nanosłupków ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną, UKSW, 2018.
- [57] H. W. Richardson, „Copper Compounds,” w *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, pp. 273-301.
- [58] K. Borgohain, J. Singh, M. R. Rao, T. Shripathi i S. Shailaja, „Quantum size effects in CuO nanoparticles,” *Physical Review B*, tom 61, nr 16, pp. 11093-11096, 2000.
- [59] S. Rechman, A. Mumtaz i S. Hasanain, „Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles,” *Journal of Nanoparticle Research*, tom 13, pp. 2497-2507, 2010.
- [60] [Online]. Available: <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/CuO>. [Data uzyskania dostępu: 23 05 2023].
- [61] J. Forsyth i S. Hull, „The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 3, p. 5257, 1991.
- [62] S. Asbrink i L. Norrby, „A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with

- a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s," *Acta Crystallographica*, nr B26, 8, 1970.
- [63] A. Živković i N. d. Leeuw, „Exploring the formation of intrinsic p-type and n-type defects of,” *Physical Review Materials*, tom 4, nr 7, p. 074606, 2020.
- [64] S. Maji, N. MMikherjee, A. Mondal, B. Adhikary i B. Karmakar, „Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: Structural, optical and electrical properties,” *Journal of Solid State Chemistry*, tom 183, nr 8, pp. 1900-1904, 2010.
- [65] J. Jeon i G. Choi, „Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, tom 57, nr 1, pp. 81-84, 1996.
- [66] K. Borgohain i S. Mahamuni, „Formation of single-phase CuO quantum particles,” *Journal of Materials Research*, tom 17, nr 5, 2002.
- [67] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. E. Vamvakas i D. Davazoglou, „Deposition and characterization of copper oxide thin films,” *Journal of Physics: Conference Series*, tom 10, nr 182, 2005.
- [68] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich i J. F. Pierson, „Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study,” *Physical Review B: Condensed Matter*, tom 94, nr 24, p. 245418, 2016.
- [69] A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan i F. Placido, „The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 38, nr 266, 2005.
- [70] T. Ito, H. Yamaguchi i T. Masumi, „Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO,” *Journal of Materials Science*, tom 33, pp. 3555-3566, 1998.
- [71] F. Koffyberg i F. Benko, „A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO,” *Journal of Applied Physics*, tom 53, nr 2, pp. 1173-1177, 1982.
- [72] I. W. W.A.A. Alhassan, „Determination of Optical Energy Gap for Copper oxide at Different Temperatures,” *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, tom 5, nr 3, pp. 255-258, 2018.
- [73] W. M. Li, J. F. Zhao, L. P. Cao, Z. Hu, Q. Z. Huang, X. C. Wang, Y. Liu, G. Zhao, J. Zhang i e. Q. Q. Liu, „Superconductivity in a unique type of copper oxide,” *Applied Physical Sciences*, tom 116, nr 25, pp. 12156-12160, 2019.
- [74] I. Tiginyanu, O. Lupan, V. Ursaki, L. Chow i M. Enachi, „Nanostructures of Metal Oxides,” w *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 2011.
- [75] J. Ghijsen, L. Tjeng, J. v. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. Sawatzky i M. Czyzyk,

- „Electronic structure of Cu₂O and CuO,” *Physical Review B*, tom 38, p. 11322, 1988.
- [76] Y. Tokura, H. Takagi i S. Uchida, „A superconducting,” *Nature*, tom 337, pp. 345-347, 1989.
- [77] B. Wells, Z. Shen, A. Matsuura, D. King, M. Kastner, M. Greven i R. J. Birgeneau, „E versus k relations and many body effects in the model insulating copper oxide Sr₂CuO₂Cl₂,” *Physical Review Letters*, tom 74, pp. 964-967, 1995.
- [78] D. Wu i Q. Zhang, „LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects,” *Physical Review B*, tom 73, p. 235206, 2006.
- [79] H. Cao, Z. Zhou, J. Yu i X. Zhou, „DFT study on structural, electronic, and optical properties of cubic and monoclinic CuO,” *Journal of Computational Electronics*, tom 17, pp. 21-28, 2018.
- [80] Y. Keriti, R. Brahim, Y. Gabes, S. Kaci i M. Trari, „Physical and photo-electrochemical properties of CuO thin film grown on μ c-Si:H/glass. Application to solar energy conversion,” *Solar Energy*, tom 206, pp. 787-792, 2020.
- [81] A. Zoofakar, R. Rani, A. Morfa, A. O'Mullane i K. K. - Zadeh, „Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, tom 2, pp. 5247-5270, 2014.
- [82] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller i C. Ronning, „Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices,” *Physica Status Solidi B*, tom 249, nr 8, pp. 1487-1509, 2012.
- [83] W. Shockley i H. Queisser, „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, tom 32, pp. 510-519, 1961.
- [84] F. Alharbi, J. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim i R. Miller, „Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials,” *Renewable Energy*, tom 36, nr 10, pp. 2753-2758, 2011.
- [85] A. Lakshmanan, Z. C. Alex i S. Meher, „Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics,” *Materials Today Sustainability*, tom 20, p. 100244, 2022.
- [86] O. Langmar, C. Ganivet, G. d. l. Torre, T. Torres, R. Costa i D. Guldi, „Optimizing CuO p-type dye-sensitized solar cells by using a comprehensive electrochemical impedance spectroscopic study,” *Nanoscale*, tom 8, pp. 17963-17975, 2016.
- [87] S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami i E. Suzuki, „Photoelectrochemical characteristics of cells with dyed and undyed nanoporous p-type semiconductor CuO electrodes,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, tom 194, nr 2-3, pp. 143-147, 2008.

- [88] M.-H. Kim i Y.-U. Kwon, „Semiconducting Divalent Metal Oxides as Blocking Layer Material for SnO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, tom 155, nr 46, pp. 23120-23125, 2011.
- [89] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon i S. Choopun, „Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells,” *Thin Solid Films*, tom 517, nr 17, p. 517, 2009.
- [90] W. Sun, Y. Li, S. Ye, H. Raol, W. Yan, H. Peng, Y. Li, Z. Liu, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, Z. Bian i C. Huang, „High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed CuOx hole transport layer,” *Nanoscale*, tom 8, pp. 10806-10813, 2006.
- [91] Y. Guo, H. Lei, L. Xiong, B. Li i G. Fang, „An integrated organic–inorganic hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, tom 6, pp. 2157-2165, 2018.
- [92] L.-H. Wang, S. Gao, L.-L. Ren, E.-L. Zhou i Y.-F. Qin, „The Synergetic Effect Induced High Electrochemical Performance of CuO/Cu₂O/Cu Nanocomposites as Lithium-Ion Battery Anodes,” *Frontiers in Chemistry*, tom 9, p. 790659, 2021.
- [93] P. Wang, X.-X. Gou, S. Xin i F.-F. Cao, „Facile synthesis of CuO nanochains as high-rate anode materials for lithium-ion batteries,” *New Journal of Chemistry*, tom 43, pp. 6535-6539, 2019.
- [94] Z. Deng, Z. Ma, Y. Li, Y. Li, L. Chen, X. Yang, H.-E. Wang i B.-L. Su, „Boosting Lithium-Ion Storage Capability in CuO Nanosheets via Synergistic Engineering of Defects and Pores,” *Frontiers in Chemistry*, tom 6, p. 428, 2018.
- [95] X. Gao, J. Bao, G. Pan, H. Zhu, P. Huang, F. Wu i D. Song, „Preparation and Electrochemical Performance of Polycrystalline and Single Crystalline CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery,” *Journal of Physical Chemistry B*, tom 108, nr 18, pp. 5547-5551, 2004.
- [96] K. Krishnamoorthy i S.-J. Kim, „Growth, characterization and electrochemical properties of hierarchical CuO nanostructures for supercapacitor applications,” *Materials Research Bulletin*, tom 48, nr 9, pp. 3136-3139, 2013.
- [97] K. Zhou, R. Wang, B. Xu i Y. Li, „Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes,” *Nanotechnology*, tom 17, p. 3939, 2006.
- [98] A. Rydosz, „The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications,” *Coatings*, tom 8, nr 12, p. 425, 2018.
- [99] M. Hubner, C. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N. Barsan i U. Weimar, „Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, tom 153, nr 2, pp. 347-353, 2011.

- [100] F. Peng, Y. Sun, Y. Lu, W. Yu, M. Ge, J. Shi, R. Cong, J. Hao i N. Dai, „Studies on Sensing Properties and Mechanism of CuO Nanoparticles to H₂S Gas,” *Nanomaterials* , tom 10, nr 4, p. 774, 2020.
- [101] D.N.Oosthuizen, D. Motaung i H. Swart, „In depth study on the notable room-temperature NO₂ gas sensor based on CuO nanoplatelets prepared by sonochemical method: Comparison of various bases,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, tom 266, pp. 761-772, 2018.
- [102] S. Xia, H. Zhu, H. Cai, J. Zhang, J. Yu i Z. Tang, „Hydrothermally synthesized CuO based volatile organic compound gas sensor,” *RSC Advances*, tom 4, pp. 57975-57982, 2014.
- [103] X. Zhang, G. Wang, X. Liu, J. Wu, M. Li, J. Gu, H. Liu i B. Fang, „Different CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications for Glucose Sensors,” *Journal of Physical Chemistry C*, tom 112, nr 43, pp. 16845-16849, 2008.
- [104] S. Sundar, G. Venkatachalam i S. J. Kwon, „Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine,” *Nanomaterials*, tom 8, nr 10, p. 823, 2018.
- [105] H. Almasi, P. Jafarzadeh i L. Mehryar, „Fabrication of novel nanohybrids by impregnation of CuO nanoparticles into bacterial cellulose and chitosan nanofibers: Characterization, antimicrobial and release properties,” *Carbohydrate Polymers*, tom 168, pp. 273-281, 2018.
- [106] M. Grigore, E. Biscu, A. Holban, M. Gestal i A. Grumezescu, „Methods of Synthesis, Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles,” *Pharmaceuticals*, tom 9, nr 4, p. 75, 2016.
- [107] H. v. Zeijl, „Thin Film Technologies for Micro/Nano Systems; A Review,” *ECS Transactions* , tom 61, nr 3, p. 191, 2014.
- [108] S. Latthe, P. Sudhagar, C. Ravidhas, A. Christy, D. Kirubakaran, R. Venkatesh, A. Devadoss, C. Terashima, K. Nakata i A. Fujishima, „Self-cleaning and superhydrophobic CuO coating by jet-nebulizer spray pyrolysis technique,” *CrystEngComm*, tom 17, pp. 2624-2628, 2015.
- [109] Y. Akaltun, M. Aslan, T. Yetim, T. Cayir i T. Celik, „The effect of wettability on corrosion resistance of oxide films produced by SILAR method on magnesium, aluminum and copper substrates,” *Surface Coatings and Technology*, tom 292, pp. 121-131, 2016.
- [110] B. Ramazanzadeh, A. Jahanbin, M. Yaghoubi, N. Shahtahmassbi, K. Ghazvini, M. Shakeri i H. Shafae, „Comparison of Antibacterial Effects of ZnO and CuO Nanoparticles Coated Brackets against Streptococcus Mutans,” *Journal of Dentistry*, tom 16, nr 3, pp. 200-205, 2015.
- [111] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar i A. Pal, „Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application,”

Journal of Alloys and Compounds, tom 724, pp. 456-464, 2017.

- [112] P. Sawicka-Chudy, G. Wisz, M. Sibiński, Z. Starowicz, Ł. Głowa, M. Szczerba i M. Cholewa, „Performance improvement of TiO₂/CuO by increasing oxygen flow rates and substrate temperature using DC reactive magnetron sputtering method,” *Optik*, tom 206, p. 164297, 2020.
- [113] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin i J. R. -Barrado, „Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells,” *Thin Solid Films*, tom 474, nr 1-2, pp. 133-140, 2005.
- [114] S. Shinde, S. Mohite, A. Kadam, H. Yadav, G. Ghodake, K. Rajpure, D. Lee i D.-Y. Kim, „Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thin films for higher supercapacitor performance,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, tom 850, p. 113433, 2019.
- [115] R. Bari, S. Patil i A. Bari, „Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H₂S gas sensor,” *International Nano Letters*, tom 3, nr 12, 2013.
- [116] J. Ramiro, J. Guerrero-Villalba, M. Mota-Gonzales, F. Aguirre-Tostato, G. Gutiérrez-Heredia, I. Mejía-Silva i A. Carrillo-Castillo, „Optical and microstructural characteristics of CuO thin films by sol gel process and introducing in non-enzymatic glucose biosensor applications,” *Optik*, tom 229, p. 166238, 2021.
- [117] H.-J. Song, M.-H. Seo, K.-W. Choi, M.-S. Jo, J.-Y. Yoo i J.-B. Yoon, „High-Performance Copper Oxide Visible-Light Photodetector via Grain-Structure Model,” *Scientific Reports*, tom 9, nr 7334, 2019.
- [118] P. Raghavendra, J. Bhat i N. Deshpande, „Visible light sensitive cupric oxide metal-semiconductor-metal photodetectors,” *Superlattices and Microstructures*, tom 113, pp. 754-760, 2018.
- [119] C. H. Kim, Y. H. Jang, H. J. Hwang, Z. H. Sun, H. B. Moon i J. H. Cho, „Observation of bistable resistance memory switching in CuO thin films,” *Applied Physics Letters*, tom 94, p. 102107, 2009.
- [120] B. Trinh, N. Dung, N. Hoa, N. Duc, D. Minh i A. Fujiwara, „Solution-Processed Cupric Oxide P-type Channel Thin-Film Transistors,” *Thin Solid Films*, tom 704, p. 137991, 2020.
- [121] K. Sanal, L. Vikas i M. Jayaraj, „Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors,” *Applied Surface Science*, tom 297, pp. 153-157, 2014.
- [122] I. Virt, „Recent Advances in Semiconducting Thin Films,” *Coatings*, tom 13, nr 1, p. 79, 2022.
- [123] J.-P. Locquet, „In-situ MBE growth of epitaxial CuO films with a source of activated oxygen,” *Journal of the Less Common Metals*, Tomy %1 z %2164-165, nr 1, pp. 300-306,

1990.

- [124] K. Muthe, J. Vyas, S.N.Narang, D. Aswal, S. Gupta, D. Bhattacharya, R. Pinto, G. Kothiyal i S. Sabharwal, „A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy,” *Thin Solid Films*, tom 324, nr 1-2, pp. 37-43, 1998.
- [125] K. Kawaguchi, R. Kita, M. Nishiyama i T. Morishita, „Molecular beam epitaxy growth of CuO and Cu₂O films with controlling the oxygen content by the flux ratio of Cu/O+,” *Journal of Crystal Growth*, tom 143, nr 3-4, pp. 221-226, 1994.
- [126] A. Shukor, H. Alhattab i I. Takano, „Electrical and optical properties of copper oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, tom 38, p. 012803, 2020.
- [127] T. Itoh i K. Maki, „Preferentially oriented thin-film growth of CuO(1 1 1) and Cu₂O(0 0 1) on MgO(0 0 1) substrate by reactive dc-magnetron sputtering,” *Vacuum*, tom 81, nr 7, pp. 904-910, 2007.
- [128] X. Hu, F. Gao, Y. Xiang, H. Wu, X.Zheng, J. Jiang, J. Li, H. Yang i S. Liu, „Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Materials Letters*, tom 176, pp. 282-284, 2016.
- [129] A. Chen, G. Yang, H. Long, F. Li, Y. Li i P. Lu, „Nonlinear optical properties of laser deposited CuO thin films,” *Thin Solid Films*, tom 517, nr 15, pp. 4277-4280, 2009.
- [130] V. Dahiya, G. Kaur, A. Mitra i A. Kumar, „Investigation of variation of energy of laser beam on structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited CuO thin films,” *AIP Conference Proceedings*, tom 1591, nr 1, pp. 941-943, 2014.
- [131] A. Nanda, V. Singh, R. Jha, J. Sinha, S. Avasthi i N. Bhat, „Growth-Temperature Dependent Unpassivated Oxygen Bonds Determine the Gas Sensing Abilities of Chemical Vapor Deposition-Grown CuO Thin Films,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, tom 13, nr 18, pp. 21936-21943, 2021.
- [132] T. Maruyama, „Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, tom 56, nr 1, pp. 85-92, 1998.
- [133] H. Holzschh i H. Suhr, „Deposition of copper oxide (Cu₂O, CuO) thin films at high temperatures by plasma-enhanced CVD,” *Applied Physics A*, tom 51, pp. 486-490, 1990.
- [134] T. Tripathi, I. Teresaki i M. Karppinen, „Anomalous thickness-dependent optical energy gap of ALD-grown ultra-thin CuO films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 28, nr 47, p. 475801, 2016.
- [135] A. Tamm, A. Tarre, V. Verchenko, H. Seemen i R. Stern, „Atomic Layer Deposition of Superconducting CuO Thin Films on Three-Dimensional Substrates,” *Crystals*, tom 10, nr 8, p. 650, 2020.

- [136] W. Maeng, S.-. Lee, J.-D. Kwon, J. Park i J.-S. Park, „Atomic layer deposited p-type copper oxide thin films and the associated thin film transistor properties,” *Ceramics International*, tom 45, nr 4, pp. 5517-5522, 2016.
- [137] C. Zhu i M. Panzer, „Seed Layer-Assisted Chemical Bath Deposition of CuO Films on ITO-Coated Glass Substrates with Tunable Crystallinity and Morphology,” *Chemistry of Materials*, tom 26, nr 9, pp. 2960-2966, 2014.
- [138] N. Saadaldin, M. Alsloum i N. Hussain, „Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application,” *Energy Procedia*, tom 74, pp. 1459-1465, 2015.
- [139] V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, S. Valanarasu i A. Benial, „Studies on chemical bath deposited CuO thin films for solar cells application,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, tom 26, pp. 8489-8496, 2015.
- [140] K. Mageshwari i R. Sathyamoorthy, „Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, tom 16, nr 2, pp. 337-343, 2013.
- [141] O. Daoudi, Y. Qachaou, A. Raidou, K. Nouneh, M. Lharch i M. Fahoume, „Study of the physical properties of CuO thin films grown by modified SILAR method for solar cells applications,” *Superlattices and Microstructures*, tom 127, pp. 93-99, 2019.
- [142] O. Daoudi, A. Elmadani, M. Lharch i M. Fahoume, „A new efficient synthesis of CuO thin films using modified SILAR method,” *Optical and Quantum Electronics*, tom 52, p. 413, 2020.
- [143] S. Shariffudin, S. Khalid, N. Sahat, M. Sarah i H. Hashim, „<https://sci-hub.se/https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/99/1/012007/meta>,” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, tom 99, p. 012007, 2015.
- [144] A. Bougharouat, N. Touka, D. Talbi i K. Baddari, „Hydrophobic Properties of CuO Thin Films Obtained by Sol-Gel Spin Coating Technique-Annealing Temperature Effect,” *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, tom 45, nr 6, pp. 439-445, 2021.
- [145] L. Armelao, D. Barreca, G. B. C. S. M. Bertapelle i E. Tondello, „A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films,” *Thin Solid Films*, tom 442, nr 1-2, pp. 48-52, 2003.
- [146] O. Diachenko, J. Kovac, O. Dobrozhan, P. Novak, J. Kovacl, J. Skriniarova i A. Opanasyuk, „Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method,” *Coatings*, tom 11, nr 11, p. 1392, 2021.
- [147] A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin i M. Siadat, „Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis,” *Optical and Quantum Electronics*, tom 49, nr 70, 2017.
- [148] H. Güney, D. İskenderoğlu, M. Güldüren, K. Demir i S. Karadeniz, „An investigation on CuO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis at different substrate temperatures:

- Structural, optical and supercapacitor electrode characterizations,” *Optical Materials*, tom 132, p. 112869, 2022.
- [149] A. Al-Jenaby, A. Ramizy i A.-M. Al-Samarai, „Influence Different Substrates on the Sensing Performance of Copper Oxide Thin Films Synthesis via the Hydrothermal Method,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, tom 1095, p. 012006, 2021.
- [150] G. Gund, D. Dubal, D. Dhawale, S. Shinde i C. Lokhande, „Porous CuO nanosheet clusters prepared by a surfactant assisted hydrothermal method for high performance supercapacitors,” *RSC Advances*, tom 3, pp. 24099-24107, 2013.
- [151] D. Dubal, G. Gundb, R. Holzea, H. Jadhavc, C. Lokhandeb i C.-J. Park, „Surfactant-assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors,” *Dalton Transactions*, tom 42, pp. 6459-6467, 2013.
- [152] Z. R. M.Y. Ghotbi, „Nanostructured copper and copper oxide thin films fabricated by hydrothermal treatment of copper hydroxide nitrate,” *Materials & Design*, tom 85, pp. 719-723, 2015.
- [153] N. T. T. N.H. Lam, M. Tamboli, A. Tamboli, J. Jung, K.-S. Ahn, C.-D. Kim i J. Jung, „Fabrication and Characterization of the Broccoli-like Structured CuO Thin Films Synthesized by a Facile Hydrothermal Method and Its Photoelectrochemical Water Splitting Application,” *Metals*, tom 12, nr 3, p. 484, 2022.
- [154] M. Ozga, J. Kaszewski, A. Seweryn, P. Sybilski, M. Godlewski i B. Witkowski, „Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, tom 120, p. 105279, 2020.
- [155] F. Zahoor, T. Zulkifli i F. Khanday, „Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications,” *Nanoscale Research Letters*, tom 15, nr 90, 2020.
- [156] J. Meena, S. Sze, U.Chand i T.-Y. Tseng, „Overview of emerging nonvolatile memory technologies,” *Nanoscale Research Letters volume*, tom 9, nr 526, 2014.
- [157] The Storage Networking Industry Association, „Non-Volatile Memory and Its Use in Enterprise Applications,” 2014.
- [158] D. Ielmini, „Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling,” *Semiconductor Science and Technology*, tom 31, nr 6, p. 063002, 2016.
- [159] L. Chua, „Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Transactions on Circuit Theory*, tom 18, nr 5, pp. 507-519, 1971.
- [160] S. Adhikari, M. Sah, H. Kim i L. Chua, „Three Fingerprints of Memristor,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, tom 60, nr 11, pp. 3008-3021, 2013.

- [161] M. P. J.J. Yang, X. Li, D. A. Ohlberg, D. Stewart i R. S. Williams, „Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nature Nanotechnology*, tom 3, pp. 429-433, 2008.
- [162] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart i R. S. Williams, „The missing memristor found,” *Nature*, tom 453, pp. 80-83, 2008.
- [163] T. Hickmott, „Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films,” *Journal of Applied Physics*, tom 33, pp. 2669-2682, 1962.
- [164] G. Dearnaley, A. Stoneham i D. Morgan, „Electrical phenomena in amorphous oxide films,” *Reports on Progress in Physics*, tom 33, nr 3, p. 1129, 1970.
- [165] A. Thomas, „Memristor-based neural networks,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 46, nr 9, p. 093001, 2013.
- [166] S. Liu, Y. Wang, M. Fardad i P. Varshney, „A Memristor-Based Optimization Framework for Artificial Intelligence Applications,” *IEEE Circuits and Systems Magazine*, tom 18, nr 1, pp. 29-44, 2018.
- [167] Y. Li, Z. Wang, R. Midya, Q. Xia i J. Yang, „Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 51, p. 503002, 2018.
- [168] L. Chua, „Resistance Switching Memories are Memristors,” w *Handbook of Memristor Networks*, Springer, 2019, pp. 197-230.
- [169] B. Hafner, Scanning Electron Microscopy, Characterization Facility, University of Minnesota, 2007.
- [170] B. Hafner, Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer, Characterization Facility, University of Minnesota.
- [171] R. Howland i L. Benatar, STM/AFM: Mikroskopy ze skanującą sondą – elementy teorii i praktyki, WIM PW, 2002.
- [172] Bruker, „NanoScope Analysis v.1.50 User Manual,” Bruker.
- [173] A. Bajpai, R. Bhatt i R. Katare, „Atomic force microscopy enabled roughness analysis of nanostructured poly (diaminonaphthalene) doped poly (vinyl alcohol) conducting polymer thin films,” *Micron*, tom 90, pp. 12-17, 2016.
- [174] B. Kumar i T. Rao, „AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, tom 7, nr 4, pp. 1881-1889, 2012.
- [175] I. Visoly-Fisher, S. Cohen, K. Gartsman, A. Ruzin i D. Cahen, „Understanding the Beneficial Role of Grain Boundaries in Polycrystalline Solar Cells from Single-Grain-Boundary Scanning Probe Microscopy,” *Advanced Functional Materials*, tom 16, pp.

649-660, 2006.

- [176] W. Melitz, J. Shen, A. Kummel i S. Lee, „Kelvin probe force microscopy and its application,” *Surface Science Reports*, tom 66, pp. 1-27, 2011.
- [177] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk i O. Kazakova, „Standardization of surface potential measurements of graphene domains,” *Scientific Reports*, tom 3, nr 2597, 2013.
- [178] Y. Lv, J. Cui, Z. Jiang i X. Yang, „Nanoscale electrical property studies of individual GeSi quantum rings by conductive scanning probe microscopy,” *Nanoscale Research Letters*, tom 7, nr 1, p. 659, 2012.
- [179] N. Lee, J. Yoo, Y. Choi, C. Kang, D. Jeon, D. Kim, S. Seo i H. Chung, „The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy,” *Applied Physics Letters*, tom 95, p. 222107, 2009.
- [180] U. Gysin, T. Glatzel, T. Schmolzer, A. Schoner, S. Reshanov, H. Bartolf i E. Meyer, „Large area scanning probe microscope in ultra-high vacuum demonstrated for electrostatic force measurements on high-voltage devices,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, tom 6, pp. 2485-2497, 2015.
- [181] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai i N. Nakagiri, „Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy,” *Applied Physics Letters*, tom 80, pp. 1459-1561, 2002.
- [182] P. Scherrer, „Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen,” *Mathematisch-Physikalische Klasse*, tom 2, pp. 98-100, 1918.
- [183] A. West, *Solid state chemistry and its applications*, Wiley, 2022.
- [184] A. Ali, Y. Chiang i R. Santos, „X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, tom 12, nr 2, p. 205, 2021.
- [185] J. Tauc, „Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Materials Research Bulletin*, tom 3, nr 1, pp. 37-46, 1968.
- [186] X. Wen, W. Wu, Y. Ding i Z. Wang, „Seedless synthesis of patterned ZnO nanowire arrays on metal thin films (Au, Ag, Cu, Sn) and their application for flexible electromechanical sensing,” *Journal of Materials Chemistry*, tom 19, 2012.
- [187] S. Boubenia, A.S. Dahiya, G. Poulin-Vittrant, F. Morini, K. Nadaud i D. Alquier, „A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations,” *Scientific Reports*, tom 7, p. 15187, 2017.
- [188] P. D.-F. F.J. Cerino-Córdova, R. García-Reyes, E. Soto-Regalado, R. Gómez-González, M. Garza-González i E. Bustamante-Alcántara, „Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains,” *International Journal of*

Environmental Science and Technology, tom 1, pp. 611-622, 2013.

- [189] B. Witkowski, P. Dłuzewski, J. Kaszewski, L. Wachnicki, S. Gieraltowska, B. Kurowska i M. Godlewski, „Ultra-fast epitaxial growth of ZnO nano/microrods on a GaN substrate, using the microwave-assisted hydrothermal method,” *Materials Chemistry and Physics*, tom 205, pp. 16-22, 2018.
- [190] M. Haruta, „Size- and support-dependency in the catalysis of gold,” *Catalysis Today*, tom 36, pp. 153-166, 1997.
- [191] T. Smith, „The hydrophilic nature of a clean gold surface,” *Journal of Colloid and Interface Science*, tom 75, nr 1, pp. 51-55, 1980.
- [192] Z. Li, F. Calaza, F. Gao i W. Tysoe, „The adsorption of acetic acid on Au/Pd(111) alloy surfaces,” *Surface Science*, tom 601, nr 5, pp. 1351-1357, 2007.
- [193] S. H. W. S. W. Paik i Y. Kim, „Adsorption of Carboxylic Acids on Gold by Anodic Reaction,” *Langumir*, tom 19, nr 10, pp. 4211-4216, 2003.
- [194] K. Edalati, A. Shakiba, J. Vahdati-Khaki i S. Zebarjad, „Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: Effects of zinc salt concentration, various solvents and alkaline mineralizers,” *Materials Research Bulletin*, tom 74, pp. 374-379, 2016.
- [195] A. Gruszecki, Praca inżynierska: Charakterystyki elektryczne i optyczne złączy półprzewodnikowych na bazie CuO przeznaczonych na ogniwa fotowoltaiczne, PWR, 2022.
- [196] M. Chaves, R. Ramos, E. Martins, W. Rangel, N. d. Cruz, S. Durrant i J. Bortoleto, „Al-doping and Properties of AZO Thin Films Grown at Room Temperature: Sputtering Pressure Effect,” *Materials Research*, tom 22, nr 2, 2019.
- [197] I. Vladimirov, M. Kuhn, T. Gessner, F. May i R. Weitz, „Energy barriers at grain boundaries dominate charge carrier transport in an electron-conductive organic semiconductor,” *Scientific Reports*, tom 8, nr 14868, 2018.
- [198] R. Egerton, P. Li i M. Malac, „Radiation damage in the TEM and SEM,” *Micron*, tom 35, nr 6, pp. 399-409, 2004.
- [199] P. Sedzicki, E. Nowak, M. Szybowicz i B. D. -. Zelińska, „Thermal Treatment for Elimination of,” *Acta Physica Polonica A*, tom 141, nr 4, 2022.
- [200] M. Greiner i Z.-H. Lu, „Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces,” *NPG Asia Materials*, tom 5, nr e55, 2013.
- [201] P. S. -. Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. R. -. Wilusz i M. Cholewa, „Numerical analysis and optimization of Cu₂O/TiO₂, CuO/TiO₂, heterojunction solar cells using SCAPS,” *Journal of Physics: Conference Series*, tom 1033, p. 012002, 2008.

- [202] H. Li, B. Chen i Y. Qian, „Effect of fatigue fracture on the resistive switching of TiO₂-CuO film/ITO flexible memory device,” *Current Applied Physics*, tom 18, nr 9, pp. 953-960, 2018.
- [203] F. Yang, M. Wei i H. Deng, „Bipolar resistive switching characteristics in CuO/ZnO bilayer structure,” *Journal of Applied Physics*, tom 114, p. 134502, 2013.
- [204] T. Kotwica, Praca doktorska: Analiza właściwości cienkowarstwowych struktur z efektem pamięciowym na bazie wybranych tlenków metali przejściowych, PWR, 2020.
- [205] C.-C. Hsu, X.-Z. Zhang, W.-C. Jhang, C.-W. Cheng, Y.-M. Wu, J.-E. Tsai i M. Joodaki, „Write-once-read-many-times characteristics of CuO layer with Ag conductive bridges,” *Semiconductor Science and Technology*, tom 36, nr 9, p. 095016, 2021.
- [206] C.-C. Hsu, Y.-S. Lin, C.-W. Cheng i W.-C. Jhang, „Annealing Effect on the Performance of Copper Oxide Resistive Memory Devices,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, tom 67, nr 3, pp. 976-983, 2020.
- [207] C.-C. Hsu i Y.-S. Lin, „Electrode dependence of resistive switching characteristics in copper (II) oxide memory devices,” *Semiconductor Science and Technology*, tom 34, p. 075012, 2019.
- [208] K. D'Aquila, C. Phatak, M. Holt, B. Stripe, S. Tong, W. Park, S. Hong i A. Petford-Long, „Bipolar resistance switching in Pt/CuO_x/Pt via local electrochemical reduction,” *Applied Physics Letters*, tom 104, nr 24, p. 242902, 2014.
- [209] T. Dongale, P. Pawar, R. Tikke, N. Mullani, V. Patil, A. Khot i S. Mohite, „Mimicking the Synaptic Weights and Human Forgetting Curve Using Hydrothermally Grown Nanostructured CuO Memristor Device,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, tom 18, nr 2, pp. 984-991, 2018.
- [210] R. Mroczynski, M. Ozga, M. Godlewski i B. Witkowski, „Hydrothermally formed copper oxide (CuO) thin films for resistive switching memory devices,” *Solid-State Electronics*, tom 194, p. 108357, 2022.
- [211] J. Ouyang, *Emerging Resistive Switching Memories*, Springer, 2016.
- [212] H.-P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. Chen i M.-J. Tsai, „Metal–Oxide RRAM,” *Proceedings of the IEEE*, tom 100, nr 6, pp. 1951-1970, 2012.
- [213] E. Lim i R. Ismail, „Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey,” *Electronics*, tom 4, nr 3, pp. 586-613, 2015.
- [214] X. Zou, H. Ong, L. You, W. Chen, H. Ding, H. Funakubo, L. Chen i J. Wang, „Charge trapping-detrapping induced resistive switching in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃,” *AIP Advances*, tom 2, nr 032166, 2012.

- [215] D. Kumar, R. Aluguri, U. Chad i T. Tseng, „Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms,” *Ceramics International*, tom 43, nr 1, pp. S547-S556, 2017.
- [216] M. Asif i A. Kumar, „Resistive switching in emerging materials and their characteristics for neuromorphic computing,” *Materials Today Electronics*, tom 1, p. 100004, 2022.
- [217] R. Wasser, „Redox-Based Resistive Switching Memories,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, tom 12, nr 10, pp. 7628-7640, 2012.
- [218] F. Athena, M. West, J. Hah, R. Hanus, S. Graham i E. Vogel, „Towards a better understanding of the forming and resistive switching behavior of Ti-doped HfOx RRAM,” *Journal of Materials Chemistry C*.
- [219] J. L. H. C. M. M. B. R. W.A. Hubbard, „Imaging Dielectric Breakdown in Valence Change Memory,” *Advanced Functional Materials*, tom 32, nr 2, p. 2102313, 2021.
- [220] F. Gul i H. Efeoglu, „Bipolar resistive switching and conduction mechanism of an Al/ZnO/Al-based memristor,” *Superlattices and Microstructures*, tom 101, pp. 172-179, 2017.
- [221] P. Wisniewski, J. Jasinski, A. Mazurak, B. Stonio i B. Majkusiak, „Investigation of Electrical Properties of the Al/SiO₂/n⁺⁺-Si Resistive Switching Structures by Means of Static, Admittance, and Impedance Spectroscopy Measurements,” *Materials*, tom 14, nr 20, p. 6042, 2021.
- [222] D. Loy, P. Dananjaya, X. Hong, D. Shum i W. Lew, „Conduction Mechanisms on High Retention Annealed MgO-based Resistive Switching Memory Devices,” *Scientific Reports*, tom 8, nr 14774, 2018.
- [223] C. Weng, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang i H. Qian, „Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs,” *Microelectronic Engineering*, Tomy %1 z %2187-188, pp. 121-133, 2018.
- [224] A. Zaman, G. Subramanyam, E. Shin, C. Yakopcic, T. Taha, A. Islam, S. Ganguli, D. Dorsey i A. Roy, „Experimental Verification of Current Conduction Mechanism for a Lithium Niobate Based Memristor,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, tom 9, nr 10, p. 103003, 2020.
- [225] J. Rohr, X. Shi, S. Haque, T. Kirchartz i J. Nelson, „Charge Transport in Spiro-OMeTAD Investigated through Space-Charge-Limited Current Measurements,” *Physical Review Applied*, tom 12, nr 044017, 2018.
- [226] C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki i Y. Sugiyama, „Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film,” *Applied Physics Letters*, tom 93, nr 042106, 2008.