

Synteza i charakteryzacja powłok azotku miedzi otrzymywanych metodą rozpylania magnetronowego

Streszczenie

Praca doktorska koncentrowała się na syntezie i charakteryzacji warstw azotku miedzi, przy użyciu niekonwencjonalnej metody plazmowej inżynierii powierzchni, jaką jest pulsowe rozpylanie magnetronowe. Azotek miedzi, jako materiał półprzewodnikowy, jest obiecującym materiałem ze względu na swoje unikalne właściwości. Wyróżnia się on niskim współczynnikiem odbicia światła i wysoką rezystancją elektryczną. Ponadto, jego przerwa energetyczna znajduje się w zakresie widma absorpcji światła słonecznego, co czyni go interesującym z punktu widzenia zastosowań w optoelektronicznej konwersji energii. Dodatkowo, materiały wykorzystywane do produkcji azotku miedzi są nietoksyczne, stosunkowo tanie i łatwo dostępne. Niemniej jednak, skuteczna synteza tego materiału napotyka na wiele trudności związanych z wąskim zakresem stabilności termodynamicznej. Faza Cu_3N ulega rozpadowi w relatywnie niskich temperaturach w zakresie temperatur od 100 do 470°C, co jest udokumentowane w literaturze naukowej. Temperatura rozpadu Cu_3N wynika ze struktury materiału, która zależy od warunków syntezy.

Głównym celem pracy było poszerzenie wiedzy na temat mechanizmów syntezy materiału przy wykorzystaniu plazmy nierównowagowej, generowanej w procesie rozpylania magnetronowego w warunkach pulsowych. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że zastosowanie plazmy wyładowania jarzeniowego w procesie rozpylania magnetronowego w warunkach pulsowych umożliwi skuteczną syntezę azotku miedzi w formie warstw. Wykorzystując metodę pulsowego rozpylania magnetronowego (PMS) z oryginalnym układem zasilania działa magnetronowego, pracującym w trybie pulsującym przy częstotliwości 100kHz z modulacją fazową do 2,5kHz, przeprowadzone zostały obszernie badania materiałowe. Wykorzystane metody charakteryzacji materiału obejmowały wysokorozdzielczą elektronową mikroskopię transmisyjną (HR-TEM) i skaningową (SEM), spektroskopię z dyspersją energii (EDS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię Ramana, elipsometrię, a także badania właściwości optoelektronicznych i mechanicznych. Ponadto, wykonane zostały badania diagnostyczne plazmy podczas syntezy za pomocą optycznej spektroskopii emisyjnej (OES).

Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie zakresu parametrów technologicznych, które wpływają na warunki wzbudzenia plazmy i umożliwiają otrzymanie materiału warstw, składającego się wyłącznie z fazy Cu_3N (jednofazowego) lub struktury złożonej $\text{Cu}_3\text{N} + \text{Cu}$ (dwufazowej). Obie fazy tego materiału wykazują duży potencjał aplikacyjny, a zastosowany parametr modulacji głównej częstotliwości źródła zasilania przez dodatkową modulację fazową jest istotnym czynnikiem technologicznym, który wpływa na stan fazowy otrzymywanego kondensatu.

Synthesis and characterization of copper nitride coatings obtained by magnetron sputtering method

Abstract

The doctoral thesis focused on the synthesis and characterization of copper nitride layers using an unconventional plasma surface engineering method, namely modulated magnetron sputtering. Copper nitride, as a semiconductor material, shows promise due to its unique properties: it is characterized by a low coefficient of light reflection and high electrical resistance. Moreover, its bandgap falls within the solar light absorption spectrum, making it of interest for applications in optoelectronic energy conversion.

The materials used to produce copper nitride are non-toxic, relatively inexpensive, and readily available. Nevertheless, the material's effective synthesis presents numerous challenges associated with its narrow range of thermodynamic stability. The Cu_3N phase decomposes at low temperatures, as documented in scientific literature, in a range from 100 to 470°C a range determined by synthesis conditions that influence the material's final structure and thermal stability. The main goal of the study was to broaden understanding of the synthesis mechanisms using non-equilibrium plasma, generated during magnetron sputtering under pulsed conditions. The research hypothesis posited that employing plasma from a glow discharge in the magnetron sputtering process under pulsed conditions would enable effective synthesis of copper nitride layers. Extensive material research was carried out using the pulsed magnetron sputtering (PMS) method with an original magnetron power supply setup, operating in pulsating mode at a frequency of 100kHz with phase modulation up to 2.5kHz. The methods used for material characterization included high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, ellipsometry, and studies of optoelectronic and mechanical properties. Additionally, plasma diagnostic studies during synthesis were performed using optical emission spectroscopy (OES). The results enabled the identification of technological parameters that influence plasma excitation conditions and the production of a material layer consisting solely of the Cu_3N phase (single-phase) or a $\text{Cu}_3\text{N} + \text{Cu}$ composite structure (two-phase). Both material phases demonstrate significant application potential, and the parameter of modulating the main frequency of the power source with additional phase modulation is a crucial technological factor influencing the phase state of the resulting condensate.