

# Fabrication and Physical Properties of Cu<sub>2</sub>O:Cu Composite Thin Films

Liuyong Wang

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Suzhou Jiangsu  
Email: 597036796@qq.com

Received: Oct. 23<sup>rd</sup>, 2015; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2015; published: Nov. 11<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by author and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Pulsed deposition method (PLD) was successfully used in the manufacture of Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O:Cu composite thin films. The results showed that we could obtain the pure Cu<sub>2</sub>O film at 600°C, and that the elemental copper particles occurred when the temperature rose to 700°C. In addition, X-ray diffraction, atomic force microscopy and scanning electron microscope were used in the research of growth orientation and surface topography. The orientation between film and substrate is STO(001)//Cu<sub>2</sub>O(002)//Cu(002). Also the microstructure of the composite film was tested by transmission electron microscopy, but Cu particles or clusters' size were too small; so we could hardly observe them directly. The absorption coefficient of the particles doped composite film is higher than the pure Cu<sub>2</sub>O film during some wavelength.

## Keywords

Cu<sub>2</sub>O:Cu, PLD, Particles Doped

---

# 单质铜颗粒掺杂的氧化亚铜复合薄膜制备及物性研究

王刘勇

苏州大学物理与光电能源学部, 江苏 苏州  
Email: 597036796@qq.com

## 摘要

本文采用脉冲激光沉积法成功制备出  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜。结果表明在  $600^\circ\text{C}$  时易获得纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, 当温度升高到  $700^\circ\text{C}$  时, 会有铜单质的出现, 并通过X射线衍射(XRD), 原子力显微镜(AFM), 扫描电子显微镜(SEM), 探究了薄膜的生长取向和表面形貌, 在STO (001)基底上,  $\text{Cu}_2\text{O}$  生长取向为(002), Cu为(022)。同时利用透射电子显微镜测试了薄膜的微结构, 但由于Cu颗粒或团簇尺寸太小, 并不能直接被观察到。薄膜的光吸收测试表明, 这种颗粒掺杂的复合薄膜较纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, 在部分波段具有更高的吸收系数。

## 关键词

$\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$ , 脉冲激光沉积, 颗粒掺杂

## 1. 引言

近年来, 氧化亚铜由于具有无毒, 易获取的优点, 在光伏产业如光电池, 光分解水, 气体传感器等等具有很多潜在的应用, 吸引了科研工作者对它的广泛研究和关注[1]-[3]。氧化亚铜是一种典型的 P 型半导体材料, 其禁带宽度在 2.2 eV 左右, 对 600 nm 波长以下的光具有较强的吸收系数, 比较符合光伏材料的条件[4]。磁控溅射, 热氧化, 电化学沉积, 脉冲激光沉积(PLD)等方法相继应用于氧化亚铜薄膜生长的探索中, 本文旨在通过调节 PLD 的生长条件在适当的温度区间, 激光能量密度下获得了单质铜颗粒掺杂的氧化亚铜薄膜, 并对得到的薄膜表面形貌, 内部微结构, 光学性质等等进行了初步研究。

## 2. 靶材及薄膜的制备

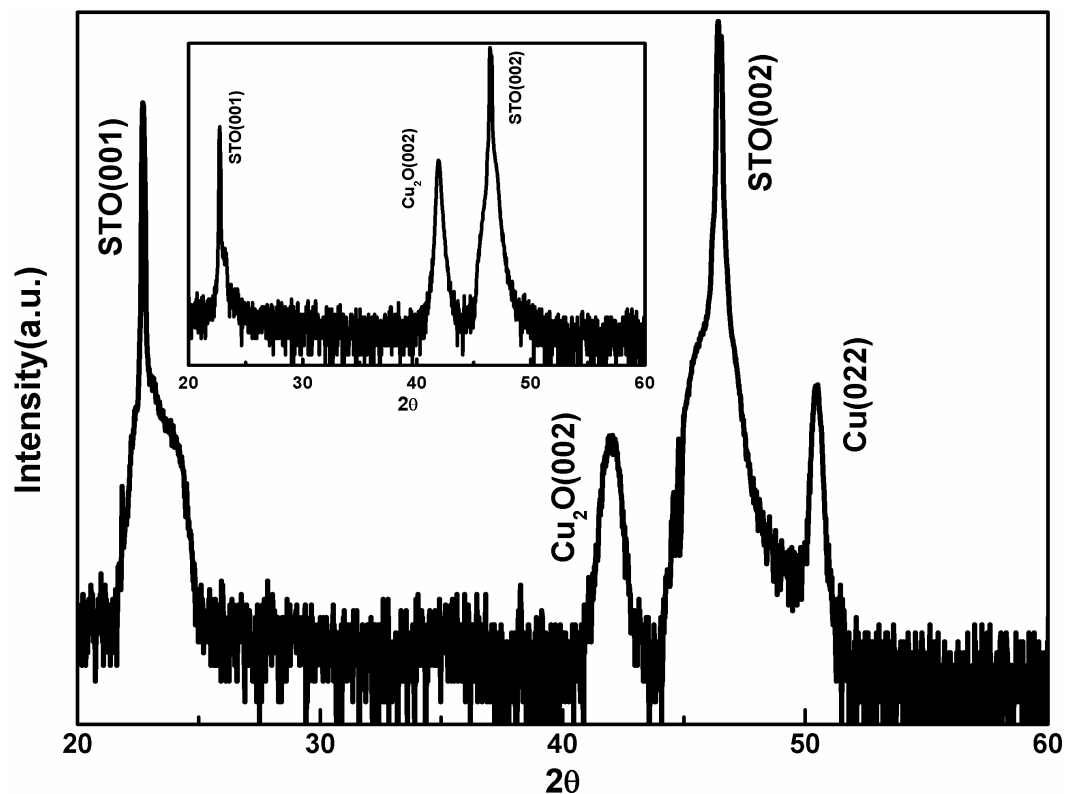
靶材的制备我们选取的是 99.99% 纯度的  $\text{CuO}$  粉末预先在箱式炉  $1000^\circ\text{C}$  下煅烧后取出, 升温 and 降温速率均为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 并在研磨之后压制成直径 2.54 cm 的靶材, 最后在管式炉中以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  升温 and 降温,  $700^\circ\text{C}$  下氧气氛围中退火八小时来获得我们所需要的  $\text{CuO}$  靶材, 并通过 XRD  $\theta$ - $2\theta$  扫描结果知道, 已制得我们下一步实验所需要的纯的  $\text{CuO}$  靶材。

脉冲激光沉积法(PLD)因其沉积速率高, 试验周期短衬底温度要求低, 沉积效率高, 制备的薄膜覆盖均匀, 工艺参数任意调节, 对靶材种类没有限制, 发展潜力巨大, 被广泛应用于薄膜的制备[5]。本文主要通过工艺的调节在合适的温度获得了单相的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜和有单质铜掺杂的复合薄膜, 并研究了这种铜单质颗粒的掺杂对薄膜光学性质的影响(主要为光的吸收影响) [6]。工艺参数如下: 氧压 0.5 mbar; 衬底温度  $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$ ; 激光的频率为 5 Hz; 激光能量密度分别为 2.3 和  $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜为  $2.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ , 复合薄膜为  $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ ; 沉积时间为 30 min; 衬底和靶材之间距离约为 4.5 cm。图 1 给出了在不同温度下  $\text{SrTiO}_3(001)$  衬底上所制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜和  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜的 XRD 测试图。我们可以看到在较低的温度  $600^\circ\text{C}$ , 激光能量密度  $2.3 \text{ J}/\text{cm}^2$  时, 获得了纯的氧化亚铜薄膜如图 1(b)所示, 生长取向为(002), 这与其他文献中的报道是一致的[7] [8], 当温度提高到  $700^\circ\text{C}$  时, 激光能量密度  $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ , 会产生单质 Cu, 其生长取向为(022), 氧化亚铜依然保持着原来的生长取向, 这时候得到的是两者的复合薄膜如图 1(a)所示。

## 3. 薄膜的表面形貌与结构表征

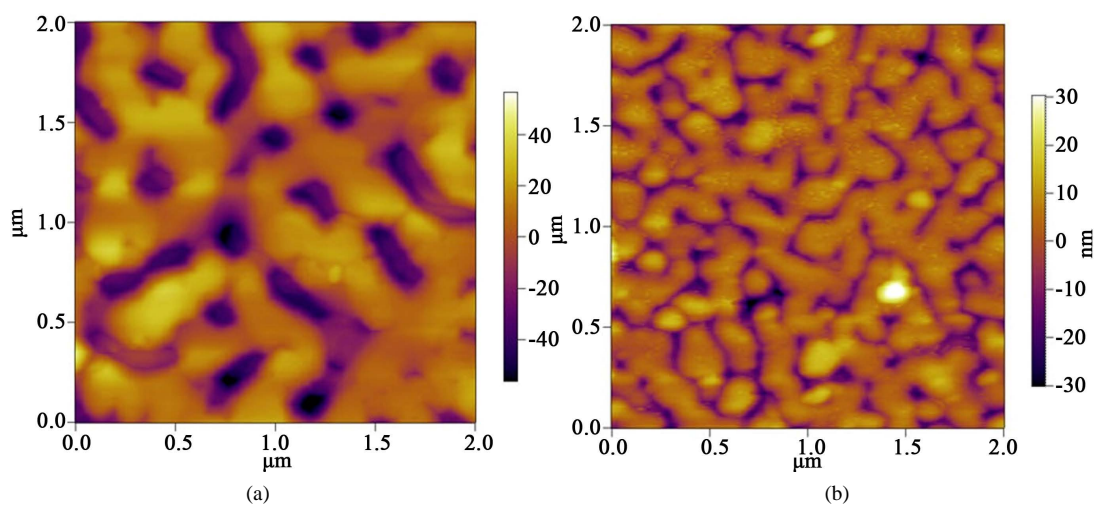
为了探究薄膜的表面形貌, 我们选择了原子力显微镜(AFM), 对  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜的表面

进行了测试。如图 2 所示，图 2(a) 中为纯氧化亚铜薄膜的表面高度测试图，图 2(b) 为氧化亚铜和单质铜的复合薄膜测试图。从图中可以看出纯氧化亚铜表面粗糙程度较复合薄膜略微粗糙一点。这可能是由于不同的温度，激光能量频率影响，或者是 Cu 颗粒的出现引起的沉积过程的变化所导致，但是薄膜的质量



**Figure 1.** XRD scan of the  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  composite film grown on  $\text{STO}(001)$  at  $700^\circ\text{C}$ ; the illustration is XRD scan of the pure  $\text{Cu}_2\text{O}$  film grown on  $\text{STO}(001)$  at  $600^\circ\text{C}$

**图 1.**  $700^\circ\text{C}$ ， $\text{STO}(001)$  基底生长的  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜 XRD 测试图；插图为  $600^\circ\text{C}$ ， $\text{STO}(001)$  基底生长的  $\text{Cu}_2\text{O}$  单相薄膜 XRD 测试图



**Figure 2.** (a) Surface AFM measurement of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film; (b) Surface AFM measurement of  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  composite film

**图 2.** (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面 AFM 测试图；(b)  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜表面 AFM 测试图

确实更为优秀，表面生长更均匀了。由于在氧化亚铜薄膜中有了单质铜的出现，所以具备一定的导电性，所以可以通过扫描电子显微镜(SEM)，来更为直观的观察复合薄膜的表面形貌如图 3 所示，可以看到薄膜表面与 AFM 测试结果也是吻合的。

当然我们更为关心的  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜的内部微结构的变化，所以对复合薄膜进行了透射电子的显微镜的测试(TEM)，如图 4 所示的是测试 40 nm 厚度的复合薄膜的测试图，从图中可以看出基底 STO 和复合薄膜之间的界限是非常明显的。但是可能由于铜纳米团簇，或这纳米铜颗粒的体积较小，所以在 TEM 测试图中并不能非常明显的看出它们的区别。

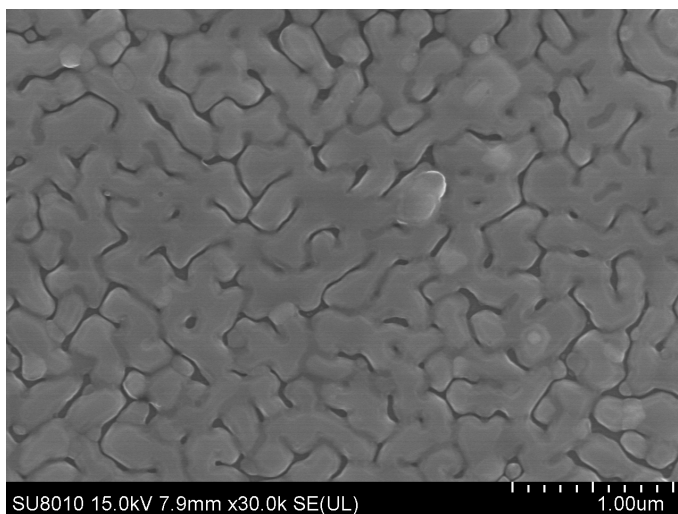


Figure 3. Surface SEM measurement of  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  composite film

图 3.  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜表面 SEM 扫描测试图

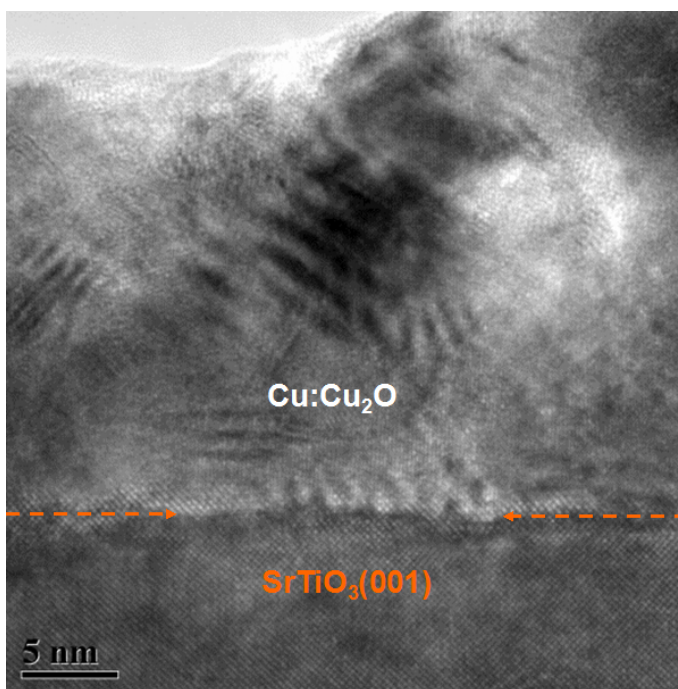


Figure 4. Low-resolution TEM image of the composite  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  film

图 4.  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜 TEM 测试图

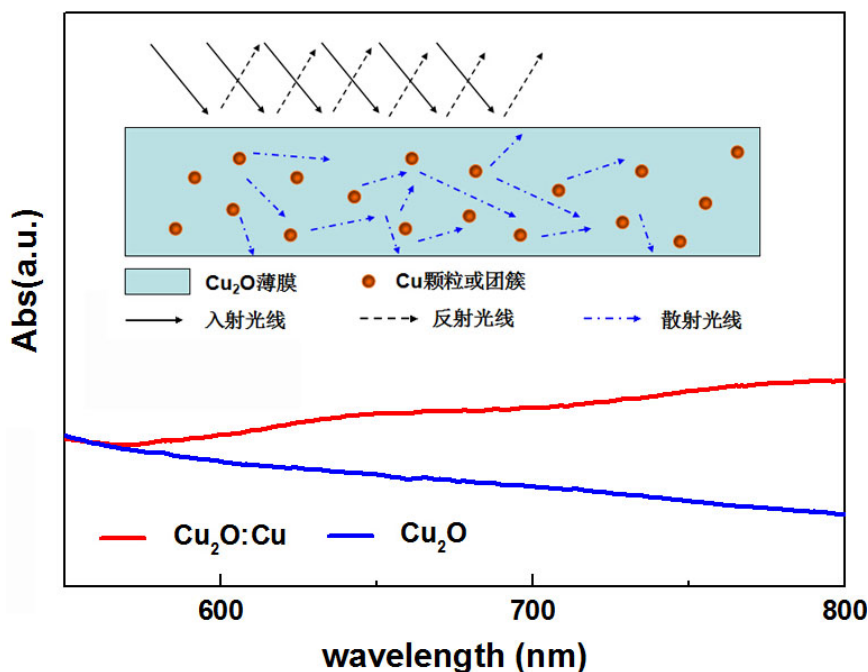


Figure 5. The optical absorption of  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  films during the wavelength of 550 - 800 nm. The illustration is the sketch map of the optical scattering

图 5. 550~800 纳米波长范围  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜光的吸收测试图, 插图为光的入射散射示意图

#### 4. 薄膜光学性质测试及分析

氧化亚铜, 铜和氧化亚铜复合薄膜的光的吸收测试如图 5 所示, 由于在 600 nm 以下, 复合薄膜相对有略微强一点的吸收系数, 但是区别不是很大, 这里只给出了 600~800 nm 光的吸收测试图。从图中可以清楚的看到, 复合薄膜在 600~800 nm 波长范围内的吸收系数比纯氧化亚铜薄膜的要高出很多, 且还有上升趋势。这里我们的理解是在薄膜的生长过程中, 由于开始是由大量粒子汇聚成岛状最终演变成薄膜, 在这个生长过程中由于晶格的不匹配, 产生的 Cu 单质粒子会聚集到一起形成颗粒团簇, 或者会有一些缺陷的产生等等。由于光在通过不同的介质是其传播方向会发生改变, 由于这些铜单质颗粒团簇等等分散在氧化亚铜薄膜中, 当入射光进入薄膜时, 这些颗粒, 团簇会对光产生散射作用[9] [10], 从而使得反射出的光更少, 如图 5 中插图所示, 所以导致了颗粒掺杂复合薄膜的吸收系数较纯氧化亚铜薄膜要高[11]。或者说当光通过 Cu 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  这两种不同的介质表面时, 一部分光被反射, 一部分光产生折射, 一部分光被吸收, 所以在薄膜中的反复反射, 折射, 吸收从而提高了薄膜的整体的吸收系数。当然这种生长方式以及对光的吸收的增加是否也可适用于其他薄膜的制备还需要进一步的实验测试。

#### 5. 总结

本文使用脉冲激光沉积法成功制备了  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, 并通过沉积条件的改变获得了铜颗粒掺杂的  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}$  复合薄膜。结果显示在温度为 600°C, 0.5 mbar 氧压下时可以获得纯氧化亚铜薄膜, 当温度升高到 700°C 时可以得到有铜颗粒掺杂的复合薄膜。并通过 XRD, AFM, SEM 等测试对薄膜的生长取向, 表面形貌进行了表征, 生长取向为  $\text{Cu}_2\text{O}(002)//\text{STO}(001)$ ,  $\text{Cu}(022)//\text{Cu}_2\text{O}(002)//\text{STO}(001)$ , 纯氧化亚铜薄膜表面较复合薄膜略微粗糙一点。通过 TEM 测试发现, 铜单质颗粒或团簇可能较小, 无法直接观察到。最后在光的吸收测试中发现, 这种颗粒掺杂的复合薄膜比纯相的薄膜其吸收系数提高了, 这为一些其他薄

膜的生长提供了一种有趣的生长模式，当然还需要大家的进一步摸索研究。

## 基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(51202153, 11004145, 11274237, 51228201)和教育部基金(20123201120028)及苏州大学的支持。

## 参考文献 (References)

- [1] Lee, S., Liang, C.W. and Martin, L.W. (2011) Synthesis, Control, and Characterization of Surface Properties of Cu<sub>2</sub>O Nanostructures. *ACS Nano*, **5**, 3736-3743. <http://dx.doi.org/10.1021/nn2001933>
- [2] Wang, Y., Miska, P., Pilloud, D., Horwat, D., Mücklich, F. and Pierson, J.F. (2014) Transmittance Enhancement and Optical Band Gap Widening of Cu<sub>2</sub>O Thin Films after Air Annealing. *Journal of Applied Physics*, **115**, Article ID: 073505. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4865957>
- [3] Xiang, J.Y., Tu, J.P., Huang, X.H. and Yang, Y.Z. (2008) A Comparison of Anodically Grown CuO Nanotube Film and Cu<sub>2</sub>O Film as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **12**, 941-945. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-007-0422-1>
- [4] Goetzberger, A., Hebling, C. and Schock, H.W. (2003) Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **40**, 1-46. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00092-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00092-X)
- [5] Willmott, P.R. and Huber, J.R. (2000) Pulsed Laser Vaporization and Deposition. *Reviews of Modern Physics*, **72**, 315. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.72.315>
- [6] 张瑞明, 李智华, 钟志成, 李小刚, 关丽. 脉冲激光沉积动力学原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [7] Lee, S., Liang, C.W. and Martin, L.W. (2011) Synthesis Control and Characterization of Surface Properties of Cu<sub>2</sub>O Nanostructures. *ACS Nano*, **5**, 3736-3743. <http://dx.doi.org/10.1021/nn2001933>
- [8] Chen, A., Long, H., Li, X., Li, Y., Yang, G. and Lu, P. (2009) Controlled Growth and Characteristics of Single-Phase Cu<sub>2</sub>O and CuO Films by Pulsed Laser Deposition. *Vacuum*, **83**, 927-930. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.10.003>
- [9] 夏春雷. 钠纳米团簇的光吸收和体等离子激元: 理论分析(英文)[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2011, 30(1): 59-63.
- [10] Shao, F., Sun, J., Gao, L., Luo, J., Liu, Y. and Yang, S. (2012) High Efficiency Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells Based on Cu/Cu<sub>2</sub>O. *Advanced Functional Materials*, **22**, 3907-3913. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201200365>
- [11] Xia, C., Yin, C. and Kresin, V.V. (2009) Photoabsorption by Volume Plasmons in Metal Nanoclusters. *Physical Review Letters*, **102**, Article ID: 156802. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.156802>