

反应磁控溅射 Cu_2O 薄膜的结构和电学性质

肖荣辉¹ 林丽梅² 郑明志² 彭福川² 郑冬梅¹

(1. 三明学院物理与机电工程系, 福建 三明 365004; 2. 福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350007)

摘要: 用 X 射线衍射仪检测薄膜的结构; 用分光光度计测量薄膜的透射率和反射率, 采用拟合正入射透射谱数据的方法计算薄膜的厚度; 用 Van der Pauw 方法测量薄膜表面电阻和霍尔迁移率, 并计算出电阻率和载流子浓度. 结果表明, 生成单相 Cu_2O 薄膜的氧气流量范围很小, 在氧气流量为 5–7 sccm 范围, 薄膜主要成分为 Cu_2O , 其中氧氩流量比为 6:25 时, 生成单相多晶结构的 Cu_2O 薄膜, 其表面电阻 $0.68 \text{ M}\Omega/\square$, 电阻率 $58.29 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率 $4.73 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 载流子浓度 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

关键词: Cu_2O ; 反应磁控溅射; 结构; 电学性质

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1009-7821(2010)05-0022-04

Structural and electrical properties of Cu_2O films deposited by DC reactive magnetron sputtering

XIAO Rong-hui¹, LIN Li-mei², ZHENG Ming-zhi², PENG Fu-chuan², ZHENG Dong-mei¹

(1. Department of Physics, Mechanical and Electric engineering, SanMing University, Sanming, Fujian 365004, China;

2. School of Physics and OptoElectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract: The microstructure, surface morphology and optical transmittance of the films were investigated by X-ray diffractometer, atomic force microscopy and double-beam spectrophotometer, respectively. The electrical parameters were measured by van der Pauw method. The results indicated that the main component is Cu_2O when oxygen flows rates were between 5 and 7 sccm. When the rate of oxygen and argon flow rate is 6:25, the single-phase polycrystalline structure of Cu_2O film has been deposited. The surface resistance, resistivity, hall mobility and carrier concentration of the Cu_2O film are $0.68 \text{ M}\Omega/\square$, $58.29 \Omega \cdot \text{cm}$, $4.73 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

Key words: Cu_2O ; reactive magnetron sputtering; structure; electrical properties

氧化亚铜(Cu_2O)是一种能被可见光激发、具有立方结构^[1]、直接带隙的P型半导体材料^[2],其带隙约为 2.17 eV ^[3]. Cu_2O 来源丰富、无毒,制备成本低廉^[2,4],在波长 600 nm 以下有高吸收的特性,具有较高的理论光电转换效率($18\% - 20\%$)^[3,5],是一种非常理想的太阳能光伏材料. Cu_2O 主要应用于超导体、制氢、气敏传感器^[6]、电致变色和异质结太阳能电池^[2,4]和光催化^[7]等方面.

在先前的研究中,研究人员在玻璃、石英等不同基片上,通过不同的生成模式获得 Cu_2O 薄膜.如采用热蒸发或直接溅射铜靶,然后在不同温度、不同保护环境(氮气、氢气、大气)中进行退火的热氧化法^[1,7];或直

收稿日期: 2010-06-28

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2007J0317); 福建省教育厅基金资助项目(JB08065); 福建省教育厅科技项目(JK2009038); 三明学院科学研究发展基金资助项目(B0820/G)

作者简介: 肖荣辉(1976-),男,福建宁化人,三明学院物理与机电工程系讲师.

林丽梅(1983-),女,福建莆田人,福建师范大学物理与光电信息科技学院讲师.

郑明志(1986-),男,福建莆田人,福建师范大学物理与光电信息科技学院讲师.

接溅射铜靶,采用氧氩反应模式的直流^[2,3,4,6,8]磁控溅射法,或采用直接溅射 Cu_2O 靶的射频^[9]脉冲^[10]磁控溅射法,或采用醋酸盐浴的电化学沉积法^[11]等.在这些方法中,直流磁控溅射法是最好的制备 Cu_2O 薄膜的方法之一,具有沉积温度低、制备成本低廉等优点.

采用从铜靶反应磁控溅射 Cu_2O 薄膜,薄膜性质与沉积参数密切相关,而且容易产生 Cu_2O 和 CuO 的混合结构.因此,如何精确地控制沉积参数,探寻获得高质量的单相 Cu_2O 薄膜的最佳参数配置成为研究的热点.例如, Figueiredo^[1]等人对铜膜进行热氧化,发现不同的退火温度将生成不同的氧化物,在 200–300 °C 退火时,生成物为单相 Cu_2O . Reddy^[2,4]等人研究溅射功率、溅射气压对直流磁控溅射 Cu_2O 薄膜的结构和光电学性质的影响,在溅射功率 $1.08 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,获得了电阻率 $46 \Omega \cdot \text{cm}$,霍尔迁移率 $5.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,空穴浓度 $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的单相多晶结构的 p 型 Cu_2O 薄膜;并发现在溅射气压 4 Pa 时, Cu_2O 薄膜沿(111)方向生长,电阻率、透过率随溅射气压的上升而增加,而霍尔迁移率却相反. Pierson^[12]等人研究氧气流量对铜氧化物的影响,发现生成单相 Cu_2O 薄膜的氧气流量范围小于 1 sccm. Chu^[8]等人研究发现直流磁控溅射时只能在一个很小的氧分压范围内生成 P 型 Cu_2O 薄膜,并可通过改变氧分压来调节薄膜的光电学性质.

本文选择氧气流量范围为 5–7 sccm,采用直流磁控溅射法制备 Cu_2O 薄膜,用光学拟合的方法计算薄膜的厚度,分析薄膜的结构和电学特性.

1 实验

利用 JGP560B II 型超高真空磁控溅射设备,以直径 50 mm、厚度 3 mm 纯度 99.99% 的铜为溅射靶材,靶基距离 60 mm,在 K9 玻璃基片上直流反应磁控溅射沉积 Cu_2O 薄膜.实验前,玻璃基片用丙酮和无水酒精清洗.溅射前真空腔的气压为 $4.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,氩气作为工作气体,氧气作为反应气体,流量分别用两个质量流量控制器控制;每次沉积薄膜前,用氩离子预溅射 5 min,以清除靶表面的污染物.溅射过程中,溅射功率 90 W、溅射气压 0.9 Pa、氩气流量 25 sccm、沉积时间 10 min,基片温度通过电加热炉和热电偶控制,加热至 200 °C 等参数保持不变,改变氧气流量从 5–7 sccm,制备 3 片 Cu_2O 薄膜样品.

用 Y2000 型 X 射线衍射(XRD)仪(铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射)测量样品的结构.用 CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)观测薄膜的表面形貌.用 PerkinElmer Lambda 950 UV-VIS-NIR 双光束光度计测量薄膜的可见近红外透射光谱,波长范围 400–2500 nm,采用拟合透射光谱数据的方法计算薄膜厚度(d).用 Van der Pauw 方法测量薄膜的方块电阻(R_s)和霍尔迁移率(μ),并计算出电阻率(ρ)和载流子浓度(N_e).

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构和表面形貌

图 1 为不同氧气流量条件制备薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱,分析可知,氧气流量 5 sccm 时,结合薄膜的电学性质,确定薄膜成分为 Cu_2O 和少量未经充分氧化的非晶 Cu; 6 sccm 时,成分为单相多晶结构的 Cu_2O ,而氧气流量为 7 sccm 时,XRD 谱中虽然只有一个衍射峰,但通过分析薄膜的可见近红外透射光谱,确定薄膜主要成分为 Cu_2O ,并伴随少量的非晶 Cu_4O_3 .由此可见,氧气流量为 5、6 和 7 sccm 时,薄膜在生长过程中,氧化物主要成分均为 Cu_2O (JCPDS 05-0667),而生成单相 Cu_2O 的氧气流量范围却很小,与 Chu^[8]、Pierson^[12]等人的研究结果类似.由图 1 知,样品中主要有两个衍射峰,不同晶面指数对应的 2θ 衍射角,晶面间距 d 和晶粒尺寸 D 由软件计算获得,详见表 1.结果显示,(111)晶面衍射峰不断增强,对应的晶粒尺寸随氧气流量的增加而减小,而(200)晶面衍射峰不断减小;随着氧气流量的增加, Cu_2O 薄膜样品颜色从微淡黄色变为微淡红色.

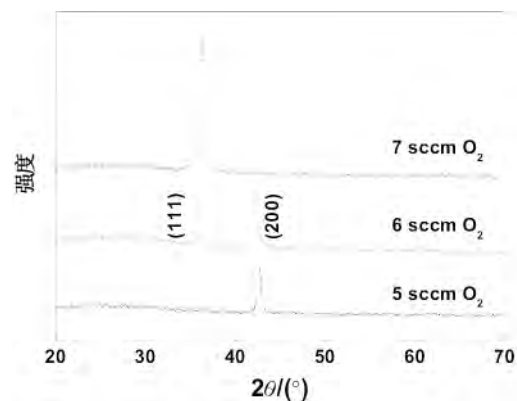


图 1 不同氧气流量条件制备 Cu_2O 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns for Cu_2O films with different oxygen flows rates

图 2 为 5、6 sccm 氧气流量条件制备样品的原子力表面显微图像,面积为 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$,由图可见,样品表面均比较致密、平整、规则,没有明显的空洞缺陷。薄膜的均方根(RMS)表面粗糙度和平均颗粒尺寸由软件计算,分别为 7.51 和 5.13 nm, 60.2 和 62.0 nm。随氧气流量增加,RMS 有所减小,但颗粒尺寸变化不明显。

2.2 薄膜的厚度

用基于 Forouhi-Bloomer 模型(FBM)和修正的 Drude 自由电子模型(MDM)相结合的介电模型编制软件^[13],拟合薄膜透射光谱的高透区,计算薄膜的厚度。图 3 为氧气流量为 5、7 sccm 时样品的测量透射谱(实线)和拟合的透射谱(虚线),拟合范围分别为 600 - 2 500 nm 和 750 - 2 500 nm。由图可知,拟合曲线与测量曲线符合得很好,说明拟合得到的薄膜厚度是正确的,3 个样品的拟合厚度分别为 1 011 858 和 763 nm。

2.3 电学性质

2.3.1 薄膜的表面电阻和电阻率

用 Van der Pauw 方法测量薄膜的表面电阻^[14]:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \left[\frac{R_{23,14} + R_{34,12}}{2} \right] f(Q), \text{ 其中 } f(Q) \text{ 为与 } Q = \frac{R_{23,14}}{R_{34,12}} \text{ 有关的修正因子,且 } f(Q) = 1 - 0.346 57 \left[\frac{Q-1}{Q+1} \right]^2 - 0.092 36 \left[\frac{Q-1}{Q+1} \right]^4, \text{ 则薄膜的电阻率为 } \rho = R_s d, d \text{ 为薄膜厚度。}$$

2.3.2 薄膜的霍尔迁移率和载流子浓度

根据霍尔效应原理,依据公式 $\mu = \frac{U_H}{R_s B} N_e =$

$\frac{1}{\rho e \mu}$ 计算薄膜的霍尔迁移率 μ 和载流子浓度 N_e ,其中 U_H 为霍尔电压, I 为测量电流, B 为垂直膜面的磁感应强度, e 为电子电量。通过改变电流和磁场的方向来消除测量过程中产生的热电热磁效应,用误差传递函数计算各量的误差。

不同氧气流量条件下制备薄膜的表面电阻 R_s 、电阻率 ρ 、霍尔迁移率 μ 和载流子浓度 N_e 及相应的误差如表 2 所示。数据表明,氧气流量不同时, R_s 和 ρ 随氧气流量的变化而有相同的变化趋势。氧气流量为 5 sccm 时,薄膜电阻率较低,可能是由于有 Cu 和 Cu_2O 共存的结果。而氧气流量 6 sccm 时,单相 Cu_2O 薄膜的表面电阻

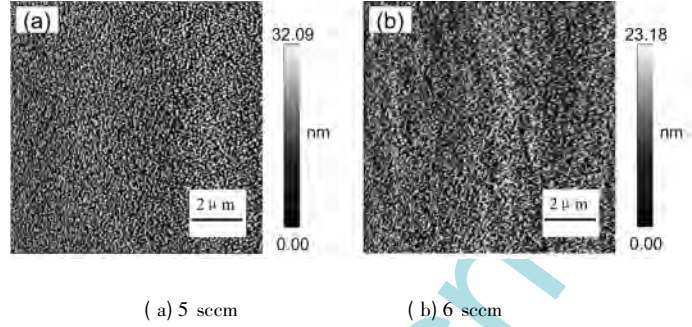


图 2 不同氧气流量条件制备样品的表面形貌图

Fig. 2 AFM images of the Cu_2O films with different oxygen flows rates

表 1 样品不同晶面对应的 2θ 衍射角,晶面间距 d 和晶粒尺寸 D

Tab. 1 Diffraction angle (2θ), interplanar spacing (d) and grain size (D) of samples

氧气流量 /sccm	(111) 晶面			(200) 晶面		
	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{\AA}$	D / nm	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{\AA}$	D / nm
5	36.53	2.457 6	21.1	42.74	2.115 3	18.9
6	36.26	2.475 4	17.6	42.20	2.139 7	14.9
7	36.29	2.473 4	10.6	—	—	—

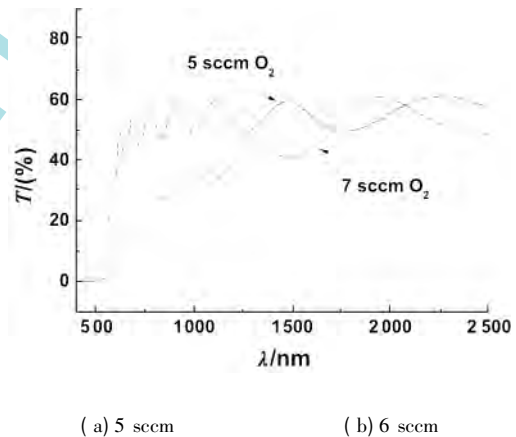


图 3 薄膜的测量和拟合的透射光谱

Fig. 3 Measured (solid line) and simulated (dash line) transmittance for Cu_2O films with different oxygen flows rates

表 2 样品的表面电阻 R_s 、电阻率 ρ 、霍尔迁移率 μ 和载流子浓度 N_e

Tab. 2 The surface resistance (R_s), resistivity (ρ), hall mobility (μ) and carrier concentration (N_e) of samples

O_2 / sccm	$R_s / \text{M}\Omega / \square$	$\rho / \Omega \cdot \text{cm}$	$\mu / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{S}^{-1})$	$N_e / 10^{16} \text{cm}^{-3}$
5	0.04 ± 0.001	3.99 ± 0.03	1.69 ± 0.34	96.47 ± 17.03
6	0.68 ± 0.030	58.29 ± 2.93	4.73 ± 0.38	3.00 ± 0.39
7	0.26 ± 0.010	20.14 ± 1.02	0.44 ± 0.05	78.40 ± 10.15

为 $0.68 \text{ M}\Omega/\square$, 电阻率为 $58.29 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $4.73 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比 5、7 sccm 薄膜的相应值都大, 但载流子浓度 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 却最小, 载流子浓度随氧气流量的增加先减小而后再增加, 主要是由于薄膜成分的变化所引起. 氧气流量 6 sccm 条件下制备薄膜的电学性质与 Figueiredo^[1] 等人对铜膜在 200、250 °C 进行退火时获得的 p 型 Cu_2O 薄膜的电学性质接近, 也与 Reddy^[2] 等人在溅射功率 $1.08 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 获得的单相多晶结构的 p 型 Cu_2O 薄膜的电学性质相近.

3 结论

用反应磁控溅射方法在 K9 玻璃基片上沉积不同氧气流量的 Cu_2O 薄膜. XRD、AFM、分光光度计等分别用于检测薄膜的结构、表面形貌和透射谱, 用 FBM + MDM 相结合的介电模型编制软件, 对正入射透射光谱进行拟合, 计算薄膜的厚度, Van der Pauw 方法用于测量薄膜的电学性质. 结果表明, 生成单相 Cu_2O 薄膜的氧气流量范围很小, 在氧气流量为 5–7 sccm 范围, 薄膜主要成分为 Cu_2O . 当氧氩流量比为 6:25 时, 生成单相多晶结构的 Cu_2O 薄膜, 其表面电阻为 $0.68 \text{ M}\Omega/\square$, 电阻率为 $58.29 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $4.73 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 载流子浓度为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

参考文献:

- [1] Figueiredo V, Elangovan E, Goncalves G, et al. Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254 (13): 3 949–3 954.
- [2] Reddy A S, Park H H, Reddy V S, et al. Effect of sputtering power on the physical properties of dc magnetron sputtered copper oxide thin films [J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 110 (2/3): 397–401.
- [3] Hsieh J H, Kuo P W, Peng K C, et al. Opto-electronic properties of sputter-deposited Cu_2O films treated with rapid thermal annealing [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (16): 5 449–5 453.
- [4] Reddy A S, Uthanna S, Reddy P S. Properties of dc magnetron sputtered Cu_2O films prepared at different sputtering pressures [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253 (12): 5 287–5 292.
- [5] Ghosh S, Avsthi D K, Shah P, et al. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization [J]. *Vacuum*, 2000, 57 (4): 377–385.
- [6] Reddy A S, Venkata R G, Uthana S, et al. Structural and optical studies on dc reactive magnetron sputtered Cu_2O films [J]. *Mater Lett*, 2006, 60 (13/14): 1 617–1 621.
- [7] Jayatissa A H, Guo K, Jayasuriva A C. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255 (23): 9 474–9 479.
- [8] Chu Chun-Lung, LU Hsin-Chun, LO Chen-Yang, et al. Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures [J]. *Physica B*, 2009, 404(23/24): 4 831–4 834.
- [9] Yang W Y, Kim W G, Rhee S W. Radio frequency sputter deposition of single phase cuprous oxide using Cu_2O as a target material and its resistive switching properties [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517 (2): 967–971.
- [10] Alkoy E M, Kelly P J. The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets [J]. *Vacuum*, 2005, 79 (3/4): 221–230.
- [11] Wijesundera R P, Hidaka M, Koga K, et al. Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu_2O and Cu thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500 (1/2): 241–246.
- [12] Pierson J F, Thobor-Keck A, Billard A. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Appl Surf Sci*, 2003, 210 (3/4): 359–367.
- [13] Lai F C, Lin L M, Gai R Q, et al. Determination of optical constants and thicknesses of In_2O_3 :Sn films from transmittance data [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515 (18): 7 387–7 392.
- [14] 林丽梅, 赖发春, 林永钟, 等. 热处理对直流磁控溅射 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 22(3): 42–46.