文章编号:1672-3392(2024)04-0043-06

锂掺杂对氧化铜薄膜光电性能的影响

向玉春[1] 朱建雷[1] 刘晓静[2]

(1 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000; 2 陕西科技大学, 陕西 西安 710000)

摘要 通过脉冲激光沉积的方法在玻璃衬底上制备 Li 掺杂的 CuO 薄膜,并研究了 Li 掺杂对 CuO 薄膜结构及性能的影响。Li 掺杂浓度从 0 wt%增加到 2 wt%时 CuO 薄膜的结晶性变好,再由 2 wt%增加到 3 wt%时结晶性变差;在掺杂了 Li 之后,载流子浓度提高了至少 3 个数量级,并且呈现出先增大后减小的趋势,迁移率的变化正好与之相反。当掺杂浓度为 2 wt%时,载流子浓度达到最大,为 1.10×10^{19} cm^{-3},电阻率低至 76 Ω·cm。这主要是由于不同浓度 Li 掺杂时,Li 原子进入 CuO 不同的晶格位置造成的。通过 Li 掺杂,CuO 薄膜光电性能有了一定改善,为下一步研究 CuO 薄膜太阳能电池提供了理论指导。

关键词 脉冲激光沉积; 氧化铜; Li 掺杂; 导电类型; 电阻率

中图分类号 TB383.2 **文献标识码** A

1 引 言

随着全球能源需求的日益增长,可再生能源的开发和利用已成为各国的重要战略。薄膜太阳能电池作为一种新型的太阳能技术,具有光电生产成本低、应用领域广泛等优势。氧化铜因光学带隙与太阳光谱基本匹配,理论转化效率高等优点,被认为是制备太阳能电池的理想材料之一。然而,目前氧化铜薄膜光学和电学性能不佳,制约了其发展。因此,提高氧化铜薄膜各项性能指标,具有十分重要的意义。

氧化铜(CuO)是一种重要的本征 p 型半导体材料[1],其禁带为 1.2~1.9 eV[2],具有良好的气敏性和压电性[3-5]。此外,CuO 无毒,制备成本低,储量丰富,其 p-n 结太阳能电池可以达到很高的转换效率,是一种应用前景广泛的半导体材料[6]。目前,氧化铜的研究主要集中在催化、锂离子电池和异质结太阳能电池等方面,制备的 CuO 性能较差限制了其发展。因此,寻找具有优良性能的 CuO 的制备方法,对 CuO 在光电子器件中的应用具有重要意义[7-9]。

CuO 薄膜制备方法较多[10,11],且会得到不同导电类型的 CuO 薄膜[12],但制备的 CuO 薄膜电学性能都很差,阻碍了其应用[13-15]。掺杂是改善 CuO 薄膜电学性能的有效方法。

自然状态下,本征 CuO 薄膜是 p 型半导体,存在各种本征缺陷,且具有较低的电学和光学特性,尤其是在高温环境下电学性能更加不稳定。为了使 CuO 薄膜能够应用于 CuO 基光电器件,就必须提高其光、电性能。掺杂是提高 CuO 薄膜光电性能最有效、最直接的方式之一。CuO 中掺入的元素不同,离子转变能级也不同,Na、Li 受主能级较浅,容易实现 p 型掺杂[16]。因此,本文根据密度泛函理论[17-19]的指导,在 CuO 薄膜中掺入 Li,并研究了掺杂后薄膜的光学和电学性能。

收稿日期 2023-09-02 **收修改稿日期** 2023-11-08
作者简介 向玉春(1990—),女,硕士,讲师,主要研究方向为光学薄膜制备。
基金项目 陕西省自然科学基础研究计划(2022JQ416)、咸阳职业技术学院 2024 年度科研基金(2024KJC04)资助项目

2 实验材料与方法

利用脉冲激光沉积(PLD)的方法制备掺杂CuO薄膜,具体步骤如下:1)沉积前,将衬底进行清洗并吹干;2)以不同锂掺杂浓度的CuO为靶材,锂的质量百分比分别为0、0.3、0.5、1、2、3,将CuO和Li_2O粉末充分混合制备靶材;3)利用PLD沉积制薄膜,具体沉积参数如表1所示。之后,利用X射线衍射仪(XRD)表征沉积样品的晶体结构,通过X射线光电子能谱分析(XPS)研究沉积样品中Cu、O和Li的化学状态,利用紫外可见近红外分光光度计测试光学性能,通过霍尔效应测试仪测试电学性能。

表1 脉冲激光沉积参数设置

Table 1 Pulsed laser deposition parameters settings

激光能量/(mJ/Plus)	沉积时间/h	沉积频率/Hz	氧气流速/sccm	氧压/Pa	衬底温度/℃
150	2	5	18	8	400

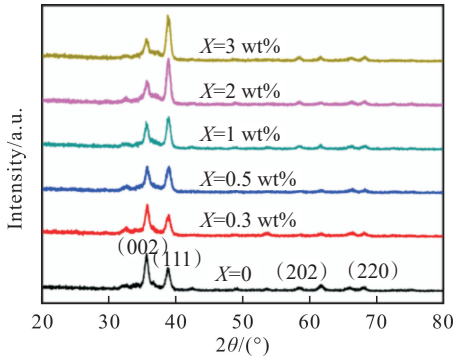
3 结果与讨论

3.1 XRD分析

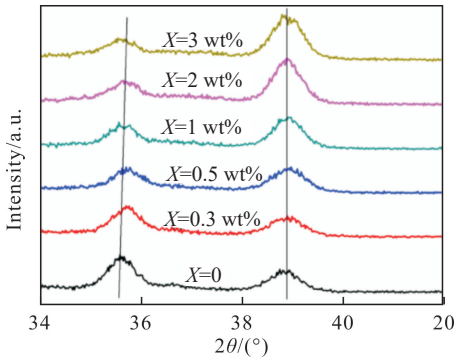
图1(a)为不同Li掺杂浓度CuO薄膜的XRD图谱,图1(b)为角度范围在33°~42°范围未掺杂和不同Li掺杂浓度CuO薄膜的XRD图谱。可以看出,掺杂薄膜出现(002)和(111)两个明显的衍射峰,并且随着掺杂浓度的增大,衍射峰有明显偏移,(002)峰的2θ角先增后减,(111)峰也出现相同趋势,掺杂浓度在2 wt%时,2θ角最接近CuO薄膜峰位的标准值。而峰强变化与之相反,随着掺杂浓度增大,(002)峰强逐渐减小,而(111)峰强先增后减,主要原因是Li掺杂浓度较小时,Li^+进入CuO晶格并替换Cu^{2+},由于Li^+半径小于Cu^{2+},故使晶体结构松弛[20],导致薄膜向生成能量低的(111)方向生长。当掺杂浓度过大时,一部分Li+无法进入晶格中,而处于间隙位置,阻碍晶体生长通道,因此(111)方向在掺杂浓度较高时,峰强变弱。根据谢乐公式:

$$D = 0.94\lambda/B\cos\theta_B$$

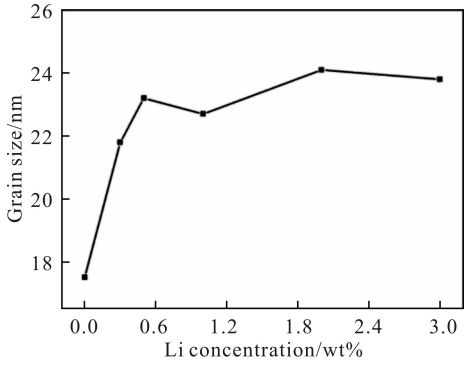
可以估算出CuO薄膜的平均晶粒尺寸D。其中,λ为入射X射线的波长,B为最大衍射峰的半高宽(单位:弧度),θ_B为相应的衍射角。计算出不同掺杂浓度时平均晶粒尺寸,结果如图1(c)所示,在掺杂浓度为2 wt%时,晶粒尺寸最大,与上述分析一致。因此,可以证明适度掺杂(2 wt%)可以得到结晶状态最佳的CuO薄膜。



(a) XRD图谱



(b) 角度在33°到42°的XRD图谱



(c) 晶粒尺寸图

图1 不同Li掺杂浓度CuO薄膜的XRD图谱和晶粒尺寸变化图

Fig. 1 XRD patterns and grain size of the CuO thin films deposited at different Li doping concentration

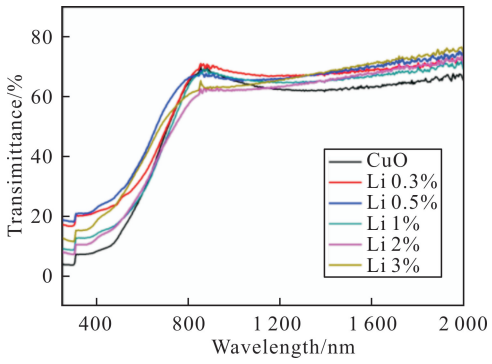
3.2 透射光谱分析

图2(a)为不同Li掺杂浓度CuO薄膜的透射光谱图,观察发现,在近红外波段,所有样品的

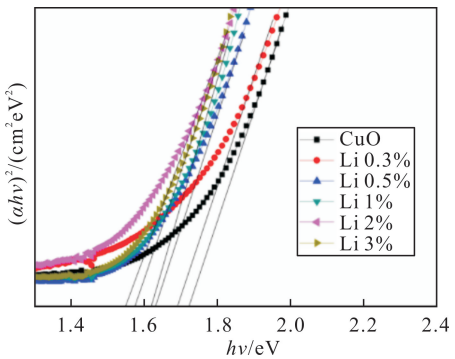
透过率均在 70% 左右，且掺杂对薄膜透过率影响不大。对于半导体材料，吸收系数和光学带隙 Eg 存在以下关系：

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中，α 是吸收系数，h 为普朗克常数，ν 为入射光子的频率，A 为与材料相关的常数，E_g 是光学禁带宽度。根据式(1)可以计算出不同 Li 掺杂浓度 CuO 薄膜的光学带隙。图 2(b)为不同样品的$(\alpha h\nu)^2$与 $h\nu$ 图谱，6 个样品的光学带隙分别为 1.73 eV、1.70 eV、1.63 eV、1.60 eV、1.56 eV、1.58 eV，结果表明，Li 掺杂影响 CuO 薄膜的光学带隙的大小，掺杂的 CuO 的带隙较未掺杂的氧化铜带隙小，掺杂浓度为 2 wt%时具有最小的光学带隙 1.56 eV。光学带隙的变化主要和结晶质量和薄膜内载流子浓度有关。该结果与 XRD 分析和电学性能分析结构一致。



(a) 透射光谱图



(b) $(\alpha h\nu)^2$与 $h\nu$ 图谱

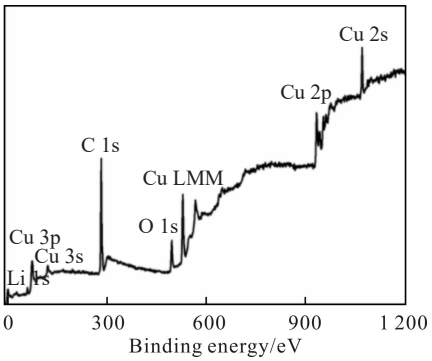
图 2　不同 Li 掺杂浓度 CuO 薄膜的透射光谱图和光学带隙图

Fig. 2　Optical transmittance and tauc plot of different doping concentration CuO thin films

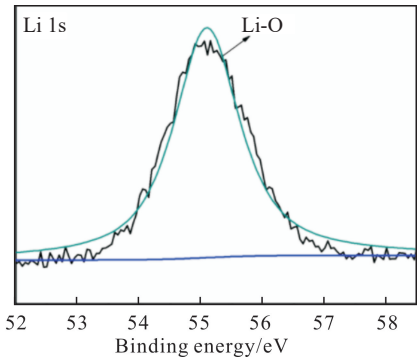
3.3　掺杂 Li 的 CuO 薄膜 XPS 的分析

对掺 Li 的 CuO 薄膜用 X 射线光电子能谱仪进行了分析。图 3(a)是 Li 掺杂的 CuO 薄膜在 0~1 200 eV 结合能下的完整 XPS 光谱，显示样品中只有 Cu、O 和 Li 存在，说明 Li 已经有效掺杂进入 CuO 薄膜，没有引入杂质。

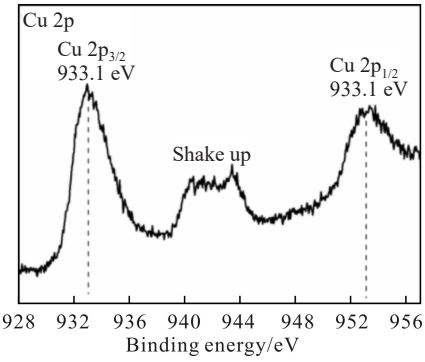
图 3(b)是 Li 1s 的分峰 XPS 能谱，通过拟合发现 Li 1s 峰是一个单峰，说明 Li 和 O 形成的化合物只有一种成键形式，峰顶的结合能为 55 eV，为 O 配位的 Li 原子。在图 3(c)中，高结合能处的振激峰是 CuO 的特征峰[21]。此外，Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 峰两个次能级之差为 19.9 eV，符合文献数据(20±0.1) eV。结果表明，Li 已经成功掺杂进入 CuO 薄膜中，且没有其他杂质，与 XRD 的结果一致，Li 呈现+1 价。



(a) 在0~1 200 eV结合能下的XPS图谱



(b) Li 1s图谱



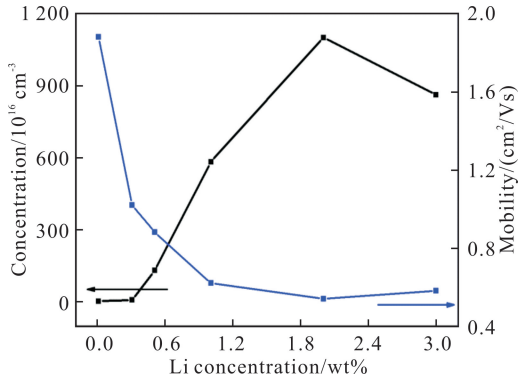
(c) Cu 2p图谱

图 3　Li 掺杂 CuO 薄膜

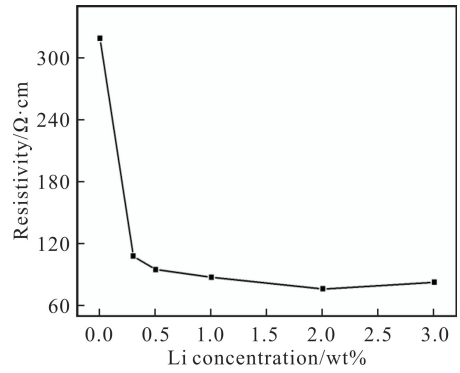
Fig. 3　XPS patterns of Li doping CuO films

3.4 霍尔分析

利用 Hall 效应测试仪，测得不同掺杂浓度下薄膜的载流子浓度、迁移率、电阻率和导电类型，结果如图 4 所示。随着掺杂浓度的增大载流子浓度先增后减，且载流子浓度在 Li 掺杂后增大了 3 个数量级，迁移率的变化与之相反。



(a) 载流子浓度和迁移率



(b) 电阻率

图 4 不同 Li 掺杂浓度时 CuO 薄膜的电学性能

Fig. 4 Electrical properties of different Li doping concentration CuO thin films

掺杂后薄膜的电学性能有了明显提高，在掺杂浓度为 2 wt%时，载流子浓度最大，为 1.10×10^{19} cm^{-3}，电阻率最小为 76 Ω·cm。掺杂浓度较小时，Li^+进入 CuO 晶格，O 形成空位，载流子浓度增加；掺杂浓度过大时，一部分 Li^+无法进入晶格中，而处于间隙位置，影响晶格的完整性，载流子浓度降低。由此说明，掺杂对薄膜的载流子浓度、迁移率、电阻率都有较大影响。

4 结 论

利用 PLD 方法制备了不同 Li 掺杂浓度的 CuO 薄膜，研究发现，Li 掺杂不会改变 CuO 的晶体结构，但会影响晶体的优先生长方向，Li 掺杂之后 CuO 的晶粒尺寸呈增加的趋势。在光学性能方面，掺杂影响 CuO 薄膜的光学带隙的大小。未掺杂的 CuO 薄膜的光学带隙为 1.73 eV，随掺杂浓度增大至 2 wt%，带隙最小为 1.56 eV。掺杂可以提高 CuO 薄膜的电学特性，并且在掺杂浓度为 2 wt%时载流子浓度最大电阻率最小，分别为 1.10×10^{19} cm^{-3} 和 76 Ω·cm。因此，只有在适当的掺杂浓度下，才能获得具有良好光学和电学性能的 p 型 CuO 薄膜。

参考文献

[1] M Muhibbullah, M O Hakim, M G M Choudhury. Studies on seebeck effect in spray deposited CuO thin film on glass substrate[J]. Thin Solid Films, 2003, 423: 103-107.

[2] R D Prabu, S Valanarasu, V Ganesh, *et al*. An effect of temperature on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of copper oxide thin films deposited by nebulizer spray pyrolysis technique[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 74: 129-135.

[3] M Balaji, J Chandrasekaran. Optimization and characterization of CuO thin films for P-N junction diode application by JNSP technique[J]. Optik. (Stuttg.), 2017, 140: 476-484.

[4] 赵凡，张亚萍，潘礼庆，等. 锰掺杂氧化铜稀磁半导体薄膜的微结构和磁性[J]. 材料导报，2007，21(12)：115-117.

ZHAO Fan, ZHANG Ya-ping, PAN Li-qing, *et al*. Microstructure and ferromagnetism of Mn doped CuO diluted magnetic semiconductor thin films[J]. Materials Reports, 2007, 21(12): 115-117.

［5］ 贺蒙，李思涵，胡校兵，等．掺杂 CuO 微纳米材料及其低温气敏性能的研究[J]．传感器技术学报，2019，32（4）：508-513.
HE Meng，LI Si-han，HU Xiao-bing，*et al*. Doping CuO based nano /micro materials and its sensing performance at low operating temperature[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators，2019，32(4)：508-513.

［6］ 向玉春．衬底温度对脉冲激光沉积法制备的CuO薄膜性能的影响[J]．真空，2020，57(5)：24-27.
XIANG Yu-chun. Effect of substrate temperature on the properties of CuO films deposited by pulse laser deposition [J]. Vacuum，2020，57(5)：24-27.

［7］ 季振国．半导体物理[M]．杭州：浙江大学出版社，2005.
JI Zhe-guo. Semiconductor physics[M]. Hangzhou：Zhejiang University Press，2005.

［8］ 王小梅，黄祖臻，孙发哲．氧化铜纳米薄膜、制备方法、电极及气体传感器：CN201911159600.1[P]．2020-03-10.

［9］ 宋瑛，王学雷，杨建林．一种以氧化铜作为光吸收层的pin结构太阳能电池的制备方法：CN202010162557.0[P]．2020-07-24.

［10］ Y Akaltun. Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction[J]. Thin Solid Films，2015，594：30-34.

［11］ D M Jundale，B Joshi，S Sen，*et al*. Nanocrystal line CuO thin films：synthesis，microstructural and optoelectronic properties[J]. J.Mater.Sci.Mater.Electron，2012，23(8)：1492-1499.

［12］ 杜永利，郜小勇，高旭斌，等．单斜氧化铜薄膜的磁控溅射制备及表征[J]．真空科学与技术学报，2018，38（5）：375-379.
DU Yong-li，GAO Xiao-yong，GAO Xu-bin，*et al*. Growth and property characterization of monoclinic CuO coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology，2018，38(5)：375-379.

［13］ J Sultana，S Paul，A Karmakar，*et al*. Chemical bath deposited（CBD）CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications：impact of growth time[J]. Appl. Surf. Sci.，2017，418：380-387.

［14］ M Muhibbullah，M Hakim，Choudhury. Studies on Seebeck effect in spray deposited CuO thin film on glass substrate[J]. Thin Solid Films，2003，423：103-107.

［15］ AJ Kulandaiswamy，JB Balaguru，K Kasinathan，*et al*. Stalling behaviour of chloride ions：a non-enzymatic electrochemical detection of α-endosulfan using CuOisnterface[J]. Sens. Actuators. B. Chem.，2019，293(15)：100－106.

［16］ Y Peng，Z Zhang，Thien Viet Pham. Density functional theory analysis of dopants in cupric oxide [J]. 2012，111：103708.

［17］ 熊明姚，刘丹，罗玲．Mn，Fe，Co掺杂GaAs电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]．原子与分子物理学报，2022，39(1)：115-120.
XIONG Yao-ming，LIU Dan，LUO Ling. First principles study on electronic structures and optical properties of Mn，Fe and Co doped GaAs[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics，2022，39(1)：115-120.

［18］ 尹翔鹭，滕艾均，曾泽华，等．氮掺杂对锐钛矿相 TiO_2 的电子结构及光学性质的影响研究[J]．钢铁钒钛，2022，43(2)：1-6.
YIN Xiang-lu，TENG Ai-jun，ZENG Ze-hua，*et al*. Study of electronic structures and optical properties of N-doped anatase TiO_2[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2022，43(2)：1-6.

［19］ P Chand，A Gaura，A Kumar. Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si（1 0 0）substrate deposited by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science，2014，307：280-286.

［20］ K Zhu，Y Yang，W. J Song. Effects of substrate temperature on the structural，morphological，electrical and opticalproperties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetr on sputtering [J]. Materials Letters. 2015，145：279-282.

［21］ 林龙，李斌斌，鲁林峰，等．氧气流量对射频磁控溅射制备 Cu_2O 薄膜性能的影响[J]．人工晶体学报，2010，39

（5）：1221-1226.

LIN Long，LI Bin-bin，LU Lin-feng，*et al*. Effect of oxygen flow rate on the proper ties of cuprous oxide thin films sputtered by RF magnetron[J]. Journal of Synthetic Crystals，2010，39(5)：1221-1226.

Effect of Li Doping on the Properties of CuO Films Deposited by Pulse Laser Deposition

XIANG Yu-chun[1] ZHU Jian-lei[1] LIU Xiao-jing[2]

（1 Xianyang Vocational & Technical College，Xianyang 712000，China；

2 Shaanxi University of Science and Technology，Xi'an 710000，China）

Abstract Li doped CuO films are prepared on glass substrate by pulsed laser deposition，and the effect of Li doping on the structure and properties of CuO films is studied. The crystallinity of CuO films becomes better when Li doping concentration increases from 0 wt% to 2 wt%，and then becomes worse when Li doping concentration increases from 2 wt% to 3 wt%. After doping Li，the carrier concentration increases by at least three orders of magnitude，and it shows a trend of first increasing and then decreasing. The change of mobility is just the opposite. When the doping concentration is 2 wt%，the carrier concentration reaches the maximum，which is 1.10×10^{19} cm^{-3}，and the resistivity is as low as 76 Ω·cm. This is mainly due to the fact that Li atoms enter different lattice positions of CuO when doped with different concentrations of Li. The electrical and optical properties of CuO thin films doped with Li have been improved to some extent，which provides theoretical guidance for further research of CuO thin film solar cells.

Key words pulse laser deposition；CuO；Li doping；conduction type；electrical resistivity