CZU: 538.975:546.56 **https://doi.org/10.59295/tehfizuvs25.18**

CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI MORFOLOGICE ALE FILMELOR DE Cu_2O OBȚINUTE PRIN PULVERIZARE MAGNETRON

CHARACTERIZATION OF THE PHYSICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF Cu_2O FILMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

Victor SUMAN[1] e-mail: victor.suman@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0003-3309-9476
Vadim MORARI[2] e-mail: vadim.morari@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0003-3625-251X
Lidia GHIMPU[3] e-mail: lidia.ghimpu@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0002-5268-9407
Emil V. RUSU[4] e-mail: emil.rusu@iien.utm.md ORCID ID: 0000-0001-9010-4927

[1,2,3,4]IIEN „D. Ghițu", Universitatea Tehnică a Moldovei

Summary. *Nanometric Cu_2O films were fabricated by reactive magnetron RF sputtering and presented as promising materials for use as electron- and hole-transport layers in various solar cell architectures. This study investigates the films' optical and topographical properties, their wetting behavior, as well as the effects of post-deposition thermal treatment. AFM analysis showed an increase in roughness with increasing film thickness from 100–340 nm, while contact angle measurements demonstrated enhanced hydrophobicity, with values rising from 102° to 120°. Thermal treatment at 400 °C for 60 minutes in high vacuum (~10^{-4} Torr) further intensified the hydrophobic character. Raman spectra revealed phonon modes characteristic of the Cu_2O phase at 218 cm^{-1}, 416 cm^{-1}, and 637 cm^{-1}, confirming the structural composition also identified by X-ray diffraction. Optimizing thickness and structural properties may lead to improvements in the electrical and optoelectronic performance of the films.*
Keywords: *AFM, Cu_2O, thin films, hydrophobicity, RF magnetron sputtering.*

1. INTRODUCERE

Oxidul cupru (Cu_2O) este un semiconductor cu banda interzisă directă (~2.17 eV) [1], utilizat intens în cercetarea materialelor pentru celule solare [2], senzori [3], dispozitive optoelectronice și cataliză [4]. Interesul ridicat pentru Cu_2O derivă din mai multe avantaje strategice: abundența și non-toxicitatea cuprului [5], stabilitatea termică [6], costul redus [7] și potențialul său pentru integrarea în dispozitive pe bază de heterojoncțiuni. În fotovoltaică, Cu_2O este explorat ca strat de transport al golurilor sau electronilor, precum și în joncțiuni tandem [8], datorită mobilității bune a purtătorilor [9] și a coeficientului ridicat de absorbție în domeniul vizibil. Performanțele filmelor depind puternic de proprietățile lor fizico-chimice: faza structurală, granularitatea, morfologia, rugozitatea suprafeței, compoziția chimică și energia de suprafață. Controlul acestor parametri se poate obține prin optimizarea tehnicilor de depunere și a tratamentelor post-depunere. Pulverizarea magnetron RF reprezintă una dintre cele mai versatile metode de obținere a filmelor subțiri. Datorită controlului fin oferit asupra ratei de depunere, stoichiometriei și microstructurii, această tehnică permite fabricarea de filme de Cu_2O cu proprietăți reproductibile și adaptabile cerințelor dispozitivului dorit.

Lucrarea de față investighează filmele de Cu_2O obținute prin pulverizare magnetron în condiții specifice de procesare, analizând influența grosimii și a tratamentului termic asupra proprietăților

structurale și morfologice. Structura cristalină a filmelor este analizată prin XRD și Raman, iar morfologia prin AFM și unghiul de contact. Scopul final este de a identifica direcțiile de optimizare a filmelor pentru aplicații în celule solare și optoelectronică.

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1 Depunerea filmelor subțiri

Filmele de Cu_2O au fost depuse pe substraturi de Si (100) prin pulverizare reactivă magnetron RF, utilizând o țintă de cupru de înaltă puritate. Procesul s-a desfășurat într-o atmosferă reactivă de oxigen și argon controlată, asigurând formarea oxidului de cupru prin reacții la suprafața substratului. Depunerea s-a realizat la temperaturi ambientale, evitând astfel stresul termic asupra substratului.

Grosimea filmelor depuse a variat între 100–340 nm, obținută prin reglarea duratei de pulverizare. Controlul grosimii este esențial deoarece afectează structura granulară, distribuția suprafeței, hidrofobicitatea și proprietățile optice ale filmelor.

2.2 Tratamentul termic post-depunere

Pentru a studia efectul tratamentului termic asupra structurii și morfologiei filmelor, probele au fost tratate termic la 400°C timp de 60 de minute în vid (~10^{-4} Torr). Acest tratament permite: recristalizarea filmelor, reducerea defectelor, reorganizarea suprafeței, o posibilă creștere a granularității, modificarea energiei de suprafață. Prin aceste efecte, tratamentul termic poate îmbunătăți calitatea filmelor pentru aplicații electronice.

2.3 Analiza AFM, umectabilitatea, RAMAN, XRD

Microscopia cu forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru analiza topografiei suprafeței. Imaginile realizate pe zone de 5×5 μm au oferit informații despre: rugozitatea suprafeței, densitatea și dimensiunea granulelor, uniformitatea stratului și efectele tratamentului termic. Unghiul de contact dintre o picătură de apă și suprafața filmului a fost măsurat pentru evaluarea energiei de suprafață. Probele au fost studiate înainte și după tratamentul termic. O creștere a unghiului de contact este asociată cu un comportament hidrofob, benefic în dispozitive unde adsorbția umidității poate afecta performanța electrică. Difracția de raze X (XRD) a fost utilizată pentru determinarea fazei cristaline. Spectroscopia Raman a fost utilizată complementar pentru identificarea fazei Cu_2O prin modurile caracteristice ale vibrațiilor fononice.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1 Morfologia filmelor

Imaginile AFM (Figura 1) au evidențiat o variație sistematică a morfologiei odată cu creșterea grosimii filmelor. Filmele subțiri (100–200 nm) au prezentat o structură granulară mai puțin uniformă, cu cristalite bine individualizate. Pe măsură ce grosimea crește (200-340 nm), filmele devin vizibil mai compacte, iar suprafața capătă o textură uniformă, ceea ce sugerează o densificare progresivă a filmului. Acest comportament este frecvent asociat cu creșterea energiei cinetice a particulelor depuse și cu formarea unor nuclee multiple, care se extind lateral până la conglomerare. Creșterea în densitate

a cristalitelor are implicații pozitive pentru aplicațiile fotovoltaice deoarece reduce numărul de defecte superficiale care pot acționa ca centre de recombinare.

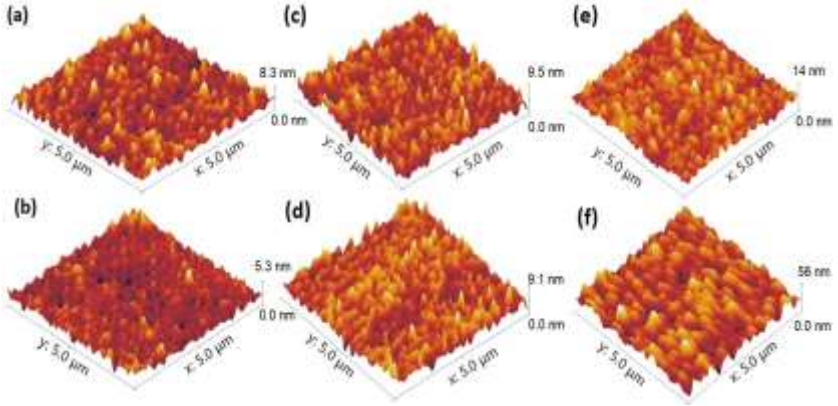


Figura 1. Imagini AFM 3D (5x5 μm) ale filmelor de Cu_2O obținute prin pulverizare magnetron RF (a, c, e) și tratate termic la temperatura de 400°C (b, d, f).

Tratamentul termic a condus la o reorganizare a suprafeței filmelor. AFM indică o reducere moderată a rugozității pentru filmele tratate, sugerând o recristalizare a granulelor și o uniformizare a reliefului. Efectul variază în funcție de grosime, fiind mai pronunțat pentru filmele groase.

Măsurătorile unghiului de contact (Figura 2) au demonstrat că filmele mai groase (>300 nm) prezintă valori ridicate ale unghiului de contact, atingând 125°, ceea ce indică un caracter hidrofob pronunțat. Filmele mai subțiri sunt moderate hidrofobe, cu unghiuri în jurul valorii de 102°. Tranziția către hidrofobicitate poate fi explicată prin creșterea granularității, reducerea energiei de suprafață sau orientarea diferită a planurilor cristaline după tratamentul termic. Pentru dispozitivele optoelectronice, hidrofobicitatea oferă stabilitate îmbunătățită în condiții de umiditate, reducând degradarea asociată interacțiunii cu apa.

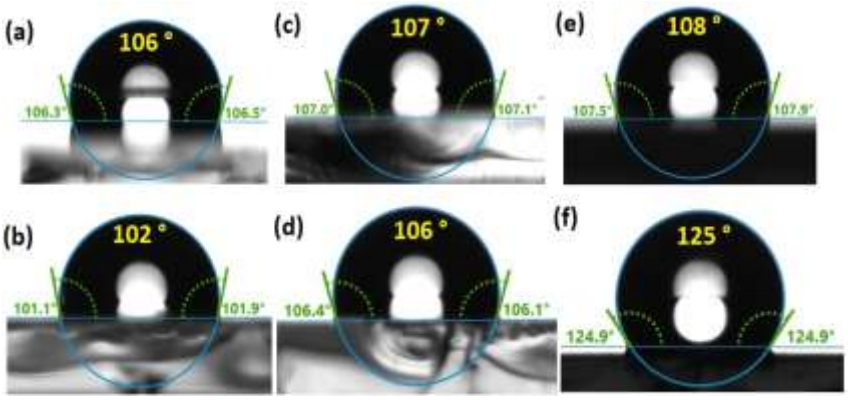


Figura 2. Măsurători ale unghiului de contact între o picătură de apă și suprafața filmelor de Cu_2O.

Spectrele Raman (Figura 3) au prezentat modurile fononice caracteristice Cu_2O la 218, 416 și 637 cm^{-1}, confirmând formarea fazei dorite. Difractograma XRD (Figura 4) a indicat o structură policristalină cu orientări preferențiale ale planurilor caracteristice Cu_2O.

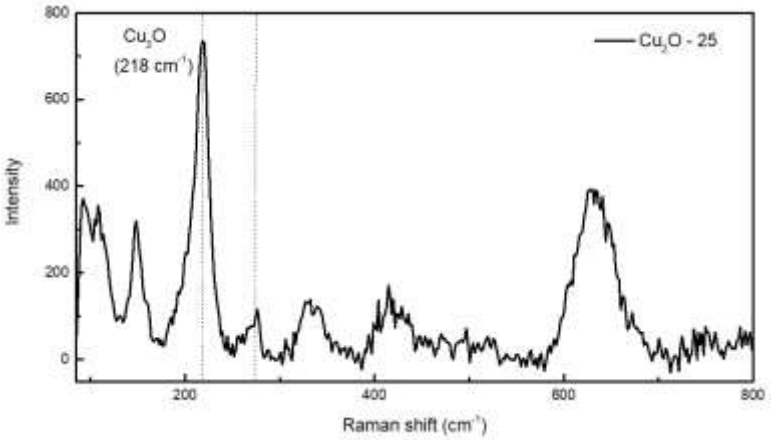


Figura 3. Spectrul raman al stratutului de Cu_2O.

Concordanța între rezultatele Raman și XRD confirmă formarea uniformă a fazei Cu_2O, fără faze secundare semnificative precum CuO sau Cu metalic. Acest lucru sugerează că raportul O_2/Ar în timpul depunerii a fost optim, iar tratamentul termic nu a condus la oxidări suplimentare nedorite.

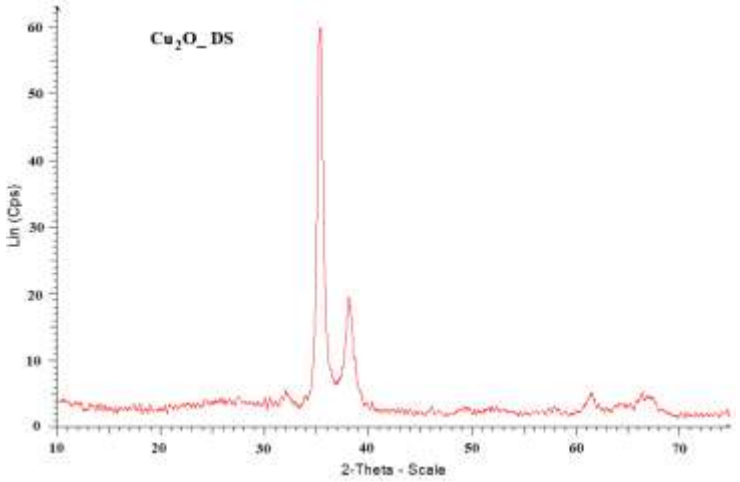


Figura 4. Difractograma staratului de Cu_2O extras la incidenta razanta

4. CONCLUZII

Studiul a demonstrat că filmele subțiri de Cu_2O obținute prin pulverizare magnetron RF prezintă proprietăți structurale și morfologice adecvate pentru aplicații optoelectronice. Creșterea grosimii conduce la un film mai compact, în timp ce tratamentul termic sporește caracterul hidrofob al acestuia. Spectroscopia Raman și analiza XRD confirmă formarea fazei pure Cu_2O, fără impurități semnificative. Optimizarea grosimii și a tratamentelor termice poate contribui la creșterea

performanțelor electrice ale filmelor, făcându-le potrivite pentru utilizarea în celule solare și dispozitive fotonice avansate.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE:

1. MARKUS, H., BIANCA, E., CHRISTIAN, H. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O, CuO, and Cu_4O_3. În: *Physical Review B* 2013, 87, 115111. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111.
2. BINGHAO, W., ZHIQIANG, C., FENG, Z. Cu_2O Heterojunction Solar Cell with Photovoltaic Properties Enhanced by a Ti Buffer Layer. În: *Sustainability* 2023, 15, 14, 10876. https://doi.org/-10.3390/su151410876.
3. STEINHAUER, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. În: *Chemosensors* 2021, 9, 3, 51. https://doi.org/10.3390/chemosensors9030051.
4. Qian, S., Cheng, Z., Meifang, L., Xishi, T. A Review on Cu_2O-Based Composites in Photocatalysis: Synthesis, Modification, and Applications. În: *Molecules* 2023, 28, 14, 5576. https://doi.org/10.3390/molecules28145576.
5. YONGWOO, K., ALOYSIUS, S., HAKSOO, H., HYUNJOO, L. Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting. În: *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3. https://doi.org/10.1039/C4TA04863F.
6. JEONG, Y. P., SIWOO, L., YANGDO, K., YOUNG, B.R. Antimicrobial Activity of Morphology-Controlled Cu_2O Nanoparticles: Oxidation Stability under Humid and Thermal Conditions. În: *Materials* 2024, 17, 1, 261. https://doi.org/10.3390/ma17010261.
7. LUIS, AB D., VELIZ-SILVA, F., et al. Improved ammonia production using Cu_2O@poly-carbazole electrocatalysts in the electrochemical reduction of molecular nitrogen. În: *Journal of Materials Chemistry A* 2024, 12, 25011. https://doi.org/10.1039/D4TA02904F.
8. FARA, L., et al. On Numerical Modelling and an Experimental Approach to Heterojunction Tandem Solar Cells Based on Si and Cu_2O/ZnO—Results and Perspectives. În: *Coatings* 2024, 14, 3, 244. https://doi.org/10.3390/coatings14030244.
9. LINFENG, Pan., et al. High carrier mobility along the [111] orientation in Cu_2O photoelectrodes. În: *Nature* 2024. https://doi.org/10.1038/s41586-024-07273-8.

MULȚUMIRI. Această lucrare a fost susținută financiar de Ministerul Educației și Cercetării din Republica Moldova, prin proiectul de cercetare și inovare „Stimularea Excelenței în Cercetare 2024–2025”: #25.80012.5007.88SE – Celule solare tandem în baza heterojoncțiunilor Cu_2O.