

纳米氧化铜膜的制备及其光学特性

詹迪妮¹, 张会平², 张桂兰³, 张宏壮³, 刘先黎³

(1. 吉林大学 通信工程学院, 长春 130022; 2. 北汽福田汽车股份有限公司 工程研究院, 北京 102206; 3. 吉林大学 生物与农业工程学院, 长春 130022)

摘要: 利用改进的化学镀铜技术制备了纳米铜膜, 并采用热氧化技术对纳米铜膜直接氧化处理, 在未经刻蚀的玻璃表面制备了纳米氧化铜膜。采用 XRD、FTIR 和 XPS 技术研究了铜膜氧化过程及晶体结构, 计算了晶粒尺度。使用 FESEM 对不同厚度的氧化铜膜表面进行了观察。结果表明: 在 350 °C 加热 1 h 条件下, 纳米铜膜可直接被氧化成纳米氧化铜膜; 获得的氧化铜膜具有纳-纳结构(即双重纳米结构)。氧化铜膜厚由 54 nm 增加到 113 nm 时, 相应的平均晶粒尺度从 12 nm 增加到 23 nm, 团簇尺寸从 30 ~ 50 nm 增加到 60 ~ 100 nm, 透光率从 74.7% 降到 65.17%, 禁带宽度范围为 2.83 ~ 2.94 eV。

关键词: 化学镀; 热氧化; 纳米氧化铜膜; 透光率; 禁带宽度

中图分类号: TB383.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2010)Sup. -0252-05

Fabrication and optical property of nano-sized cupric oxide films

ZHAN Di-ni¹, ZHANG Hui-ping², ZHANG Gui-lan³, ZHANG Hong-zhuang³, LIU Xian-li³

(1. College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. Automotive Engineering Product Research & Development Institute, Beiqi Foton motor Co., Ltd., Beijing 102206, China; 3. College of Biology and Agriculture Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: Thin nanocrystalline Cu films are deposited on a glass substrate using an improved electroless plating technique and Cu films oxidized using heat oxidation technology, Nanocrystalline Cupric Oxide (CuO) films were fabricated on unetched glass substrate. The process of Cu films oxidized and crystalline structure and grains size were investigated by XRD、FTIR and XPS. The surface morphologies of CuO films with different thickness were characterized by FESEM. Experimental results show that nanocrystalline Cu films were directly oxidized to form nanocrystalline CuO films which have nano-nano structure at 350 °C for 1 h. With the thickness of CuO films increasing from 54 nm to 113 nm, the average grains size increases from 12 nm to 23 nm, and the agglomerates size increases from 30 ~ 50 nm to 60 ~ 100 nm, and the optical transmittance ratio decreases from 74.7% to 65.17%, and the range of band gaps is from 2.83 eV to 2.94 eV.

Key words: electroless plating; heat oxidation; nanocrystalline cupric oxide films; optical transmittance ratio; band gap

收稿日期: 2010-04-28.

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(20080430159).

作者简介: 詹迪妮(1974-), 女, 讲师. 研究方向: 电子元器件新材料. E-mail: zhandn1974@126.com

通信作者: 刘先黎(1965-), 男, 副教授, 博士. 研究方向: 纳米材料及工程仿生. E-mail: lx15211@126.com

作为新型光电材料,CuO 膜具有广泛的潜在应用前景^[14]。研究表明,CuO 薄膜的性能与其制备技术和表面微观结构有着密切关联。目前,制备 CuO 薄膜的技术通常有化学气相沉积^[5]、类溶胶-凝胶浸泡^[6]、热氧化^[7]、磁控溅射^[8]、前驱体热分解^[9]、分子束外延^[10]及电沉积^[11]等。其中,热氧化方法具有成本低、工艺简单、可规模化制备等特点。目前,热氧化采用的基体通常为较厚的铜箔^[11-13],很少有采用较薄的纳米铜膜做氧化基体。本课题组已经利用改进的化学镀铜技术,在光滑的玻璃表面制备了纳米晶粒的铜膜。结果表明,沉积时间为 1 min 就能形成均匀、连续且具有纳米晶粒尺寸的铜膜;铜膜厚度与沉积时间几乎成线性变化关系,且铜膜与玻璃基体之间具有良好的附着强度^[14]。

本文拟采用化学镀技术在玻璃表面制备纳米铜膜和利用热氧化法制备纳米氧化铜(CuO)薄膜,并研究氧化温度对铜膜的氧化过程、结构、形貌和性能的影响。

1 制备与测试

1.1 CuO 薄膜的制备

采用改进的化学镀铜技术在厚度为 0.7 mm、尺寸为 70 mm×25 mm 的无碱玻璃表面制备纳米铜膜,制备过程和工艺如下:超声清洗 15 min→敏化处理 3 min→活化处理 5 min→还原处理 30 s→40℃施镀→清洗吹干^[14]。铜膜在空气炉内进行等温加热处理 1 h,温度分别为 250,300 和 350℃。采用接触式膜厚仪(Dektak16000, Veeco, USA)测定等温处理后薄膜厚度。

1.2 组织结构表征

采用日本理学 CuKα 的 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500PC)对不同温度下等温处理后的薄膜组成相进行分析并计算晶粒尺寸,扫描速度为 4 (2θ)/min,扫描角度范围为 20°~80°;采用美国热电集团尼高力仪器公司的智能型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Nexus 670)测量 300℃、1 h 处理的薄膜的吸收峰,确定其物相,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALABMK II, VG, U. K)分析试样表面元素及结合态,光电子由 AlKα(1486.6 eV)X 射线激发,功率 150 W,分析室真空度 5×10⁻⁸ Pa;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)对 CuO 表面形貌进行观察分析。

1.3 CuO 薄膜透光性测试

室温下,采用上海光谱仪器有限公司紫外-可见分光光度计(Spectrum752PC),以无碱玻璃的透光率曲线为基线,测量 CuO 薄膜的紫外、可见光和近红外区的透光率并计算其禁带宽度数值,扫描宽度为 300~1000 nm。

2 结果与讨论

图 1 中曲线 a 为采用改进的化学镀铜技术在玻璃表面沉积的纳米 Cu 膜(厚度为 120 nm)曲线 b、c、d 分别为其在 250、300 和 350℃氧化 1 h 的 X 射线衍射图谱。由图可以看出,纳米 Cu 膜的 X 射线衍射图谱中有明显的 Cu(JCPDS 04-0836)的(111)、(200)和(220)^[15]衍射峰谱线;Cu 膜在 250℃氧化 1 h 后,出现氧化亚铜(Cu₂O, JCPDS 03-0892)的(111)^[15]衍射峰谱线,而 Cu 衍射峰减弱,但仍旧存在,说明此时 Cu 膜没有完全被氧化而是部分被氧化成 Cu₂O;Cu 膜在 300℃氧化 1 h 后,出现 Cu₂O 和 CuO 的衍射峰谱线,而 Cu 衍射峰消失,说明此时 Cu 膜被完全氧化,薄膜中同时存在 Cu₂O 和 CuO 两种氧化物;Cu 膜在 350℃氧化 1 h 后,Cu₂O 衍射峰消失,可以明显地看出单一的 CuO(JCPDS 05-0661)的(-111)、(111)^[15]等衍射峰,说明 Cu 膜已被完全氧化成 CuO。

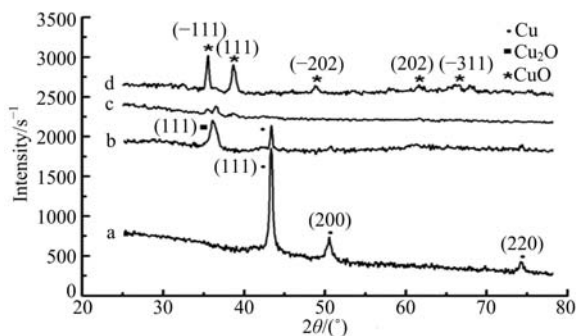


图 1 化学镀纳米铜膜及其在不同温度氧化 1 h 后的 X-射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of electroless plating nano-sized Cu film and those oxidized for 1 h

图 2 为纳米 Cu 膜在 300℃氧化后的 FTIR (Fourier-transform infrared transmission) 光谱图。可以清楚地看出:曲线 a 在 615 cm⁻¹处和 480 cm⁻¹处分别有对应于 Cu₂O 和 CuO 的吸收峰^[16-18],而其他的吸收峰并没有被发现。说明 300℃氧化后,部分纳米 Cu 被氧化成 Cu₂O,而另一部分被氧化成 CuO,这与 XRD 结果相符(见图

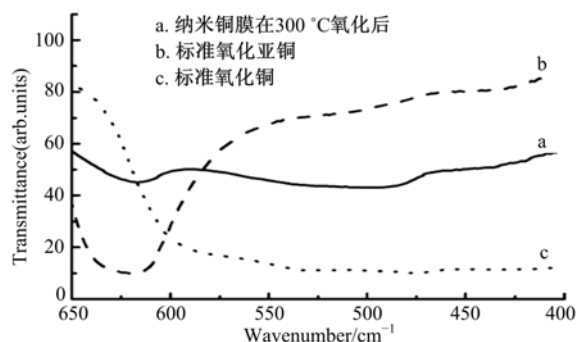


图2 试样的傅立叶变换红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of samples

1 中曲线 c)。图3所示为化学镀铜膜在 350 °C 氧化 1 h 后的 X 射线光电子能谱(X-ray photoelec-

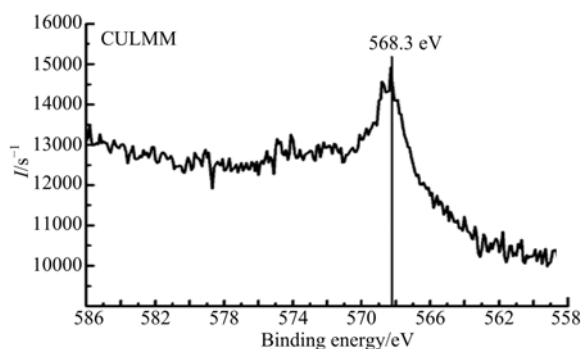


图3 纳米铜膜在 350 °C 氧化后试样的 X 射线光电子能谱

tron spectroscopy spectra)图,图中显示,在 CuLMM 区域内只有一个对应于 CuO 特征的能峰(568.3 eV)而没有 Cu 和 Cu₂O 的特征能峰,说明此试样中只有 CuO 存在而没有 Cu 和 Cu₂O 存在,这与 XRD 结果相符(见图 1 中曲线 d)。XRD、FTIR 和 XPS 的实验结果显示,Cu 膜被完全氧化成 CuO 的热氧化工艺为:空气炉中,350 °C 加热 1 h。根据 Cu 膜的制备过程和热氧化产物结果,可以写出采用化学镀-热氧化技术制备 CuO 的过程反应式:

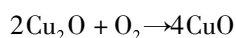
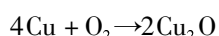
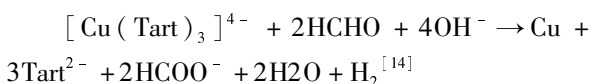


图4所示为 CuO 膜的厚度与平均晶粒尺度之间的关系曲线。图中数据是不同厚度的纳米 Cu 膜经 350 °C 加热 1 h 热氧化后用接触式膜厚仪测量的数据。平均晶粒尺度是根据不同厚度 CuO 膜的 XRD 衍射曲线中(-111)、(111)、(-

202)、(202)和(-311)的衍射峰数据,运用 Scherrer 公式^[19]($D_{hkl} = K\lambda/B_{1/2}\cos\theta$)计算出的结果。从图中可以看出,膜的厚度低于 80 nm 时,随着膜的厚度增加,CuO 的尺寸增加缓慢;厚度大于 80 nm 时,CuO 的平均晶粒尺寸增加较快。CuO 膜的厚度从 54 nm 增加到 113 nm 时,对应的晶粒尺寸从 12 nm 增加到 23 nm。

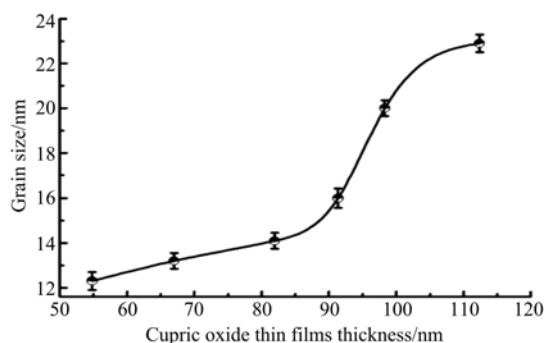


图4 氧化铜膜的厚度与平均晶粒尺寸之间的关系

Fig. 4 Relationship between cupric oxide thin film thickness and the mean grain sizes

图5所示为膜厚为 54 nm 和 98 nm 的 CuO 膜试样表面的场发射扫描电子显微镜照片。从图 5 (a)可以看出,玻璃表面完全被 CuO 团簇覆盖,没有空洞存在,团簇的尺寸非常小,大约为 30 ~ 50 nm。随着 CuO 膜厚度的增加,CuO 团簇尺寸增加。当厚度增加到 98 nm 时,团簇尺寸增加到 60 ~ 100 nm。结合 XRD 实验结果,可以分析出 CuO 膜表面是由小纳米尺度的 CuO 颗粒组成的较大纳米尺度的 CuO 团簇体。因此,CuO 膜表面的微观结构属于纳-纳结构。

图6所示为膜厚为 54、82 和 98 nm 的 CuO 膜试样表面的透光率曲线和 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 曲线。从图中可以看出,不同厚度 CuO 膜透光率曲线的变化趋势几乎相同,光波波长低于 400 nm 时,纳米 CuO 膜几乎不透光;波长高于 400 nm 时,透光率随着波长增大而快速增长;波长为 850 nm 左右时,相对应的透光率达到最大;随着波长的进一步增加,透光率逐渐降低。同时,随着 CuO 膜厚增加,透光率逐渐降低。当 CuO 膜厚从 54 nm 增加到 98 nm 时,透光率从 74.7% 下降到 65.17%。

根据 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$,可以估计 CuO (直接禁带半导体材料)膜的禁带宽度(E_g)^[20]。公式中,A 为一个不依赖于 ν 的常数, α 为吸收系数, $h\nu$ 为入射光子能量。利用图 6(b)中曲线的外延可直接得到 CuO 膜的禁带宽度数值。对于

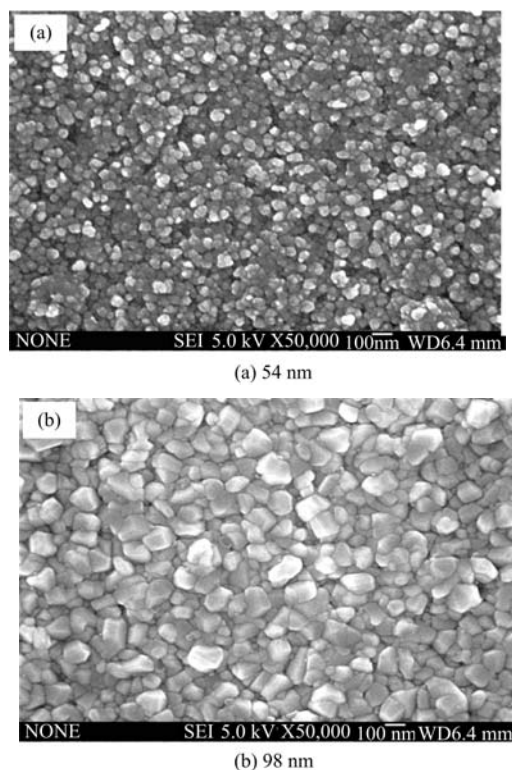
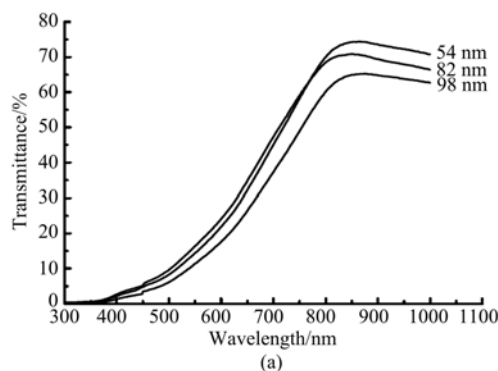


图5 CuO膜试样表面的场发射扫描电子显微镜照片
Fig.5 FESEM images of the cupric oxide thin films



厚度为 54、82 和 98 nm 的 CuO 膜,它们的禁带宽度分别为 2.86、2.94 和 2.83 eV。本实验中获得的 CuO 膜禁带宽度是目前文献报道的最大数据。

3 结束语

采用改进的化学镀 Cu 技术直接在玻璃基体上沉积纳米 Cu 膜,利用热氧化技术直接氧化 Cu 膜。XRD、XPS 和 FTIR 实验表明,在 350 ℃ 加热 1 h 条件下,纳米 Cu 可直接被氧化成纳米 CuO。XRD 和 FSEM 实验表明:随着膜厚增加,CuO 颗粒的尺度增加;纳米 CuO 膜的微观结构为纳-纳结构,膜厚为 54 nm 的 CuO 膜表面是由 12 nm 的 CuO 颗粒组成的尺寸为 30 ~ 50 nm 的 CuO 团簇

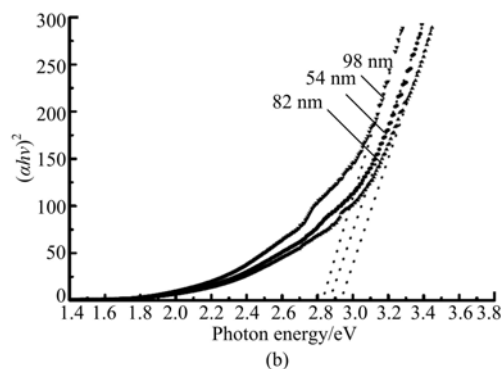


图6 不同厚度 CuO 膜透光率曲线 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 曲线
Fig.6 Optical transmittance spectra of CuO films with different thickness and curve of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$

体。具有双重纳米结构的 CuO 膜的最大透光率为 74.7%,CuO 膜的最大禁带宽度为 2.94 eV。

参考文献:

- [1] Ogwu A A, Bouquerel E, Ademosu O, et al. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Acta Materialia, 2005, 53 : 5151-5159.
- [2] Oral A Y, Mensur E, Aslan M H, et al. The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83 : 140-144.
- [3] Anandan S, Wen X, Yang S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1) : 35-40.
- [4] Hsieh C T, Chen J M, Lin H H, et al. Field emission from various CuO nanostructures[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83 (16) : 3383-3385.
- [5] Yates H M, Brook L A, Sheel D W, et al. The growth of copper oxides on glass by flame assisted chemical vapour deposition[J]. Thin Solid Films, 2008, 517 : 517 - 521.
- [6] Ray Sekhar C. Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 68 : 307-312.
- [7] Kaur M, Muthe K P, Despande S K, et al. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper[J]. Crystal Growth, 2006, 289(2) : 670-675.
- [8] Reddy A S, Uthanna S, Reddy P S. Properties of dc magnetron sputtered Cu_2O films prepared at different

- sputtering pressures [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(12): 5287-5292.
- [9] Chen D, Shen G, Tang K, et al. Large-scale synthesis of CuO shuttle-like crystals via a convenient hydrothermal decomposition route [J]. 2003, 254(1/2): 225-228.
- [10] Muthe K P, Vyas J C, Narang S N, et al. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 324(1/2): 37-43.
- [11] Wang L C, de Tacconi N R, Chenthamarakshan C R, et al. Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 3090-3095.
- [12] Jiang X, Herricks T, Xia Y. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(12): 1333-1338.
- [13] Xu C H, Woo C H, Shi S Q. Formation of CuO nanowires on Cu foil [J]. *Chemistry and Physics of Letters*, 2004, 399: 62-66.
- [14] Zhang Hui-ping, Jiang Zhong-hao, Liu Xian-li, et al. An investigation of smooth nanosized copper films on glass substrate by improved electroless plating [J]. *Surface Review and Letters*, 2006, 13(4): 471-478.
- [15] JCPDS-International Centre for Diffraction Data [DB].
- [16] Balamurugan B, Mehta B R. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 396(1/2): 90-96.
- [17] Muthe K P, Vyas J C, Narang S N, et al. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 324(1/2): 37-43.
- [18] Papadimitropoulos G, Vourdas N, Vamvakas V E, et al. Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 2428-2432.
- [19] Scherrer P. Bestimmung der grosse und inneren Struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen [J]. *Nachrichten Gesellschaft Wissenschaft Gottingen*, 1918, 26: 98-100.
- [20] Neskovska R, Ristova M, Velevska J, et al. Electrochromism of the electroless deposited cuprous oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(11): 4717-4721.