

Cu 靶功率和衬底温度对 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的相结构与光吸收性能影响

赵志明, 邢少敏, 张国君, 白力静

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

摘要: 实验利用直流和射频磁控溅射方法交替沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜, 研究不同 Cu 靶功率和衬底温度对纳米复合膜的相结构和光吸收性能的影响。结果表明: 随着 Cu 靶功率的增加, 金属 Cu 纳米颗粒尺寸增大, 导致光吸收峰峰位发生红移; 随着衬底温度的升高, 由于 Cu 再蒸发效应致使金属 Cu 纳米颗粒尺寸减小, 引起光吸收峰峰位发生蓝移; 与室温下沉积态 Cu-SiO₂ 纳米复合膜相比, 在衬底加热条件下沉积的纳米复合膜在可见光波段出现了明显的表面等离子体共振吸收峰。因此, Cu 靶功率和衬底温度对 Cu-SiO₂ 纳米复合薄膜的结晶状况和光吸收性能有显著影响。

关键词: Cu-SiO₂ 纳米复合膜; 磁控溅射; 相结构; 光吸收性能

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2539-05

金属纳米颗粒分散氧化物薄膜是一种新型光学功能材料, 它是由纳米尺寸的金属颗粒镶嵌在介质载体中形成的一种复合材料。金属纳米颗粒具有表面等离子体共振、光致发光、增强拉曼信号等光学特性, 其中表面等离子体共振是其最主要的光学响应特性。由于纳米金属颗粒的表面等离子体共振效应(SPR 效应)和局域场增强效应, 即在特定的波长范围内存在共振吸收, 使得这种薄膜表现出较强的非线性光学效应^[1,2], 并且具有大的非线性极化率、超快的时间响应等特点。这种特性使纳米金属颗粒分散氧化物薄膜在光波分离器、光开关、光学传感器等光通信领域具有广阔的应用前景。

目前, 多种制备技术被用来制备金属纳米颗粒薄膜, 如离子注入法^[3]、溶胶凝胶法^[4]、磁控溅射法^[5]、脉冲激光沉积法^[6]等。其中, 磁控溅射法具有装置性能稳定、操作方便、工艺容易控制、重复性好、可实现低温沉积、适用材料范围广、清洁污染性小以及易于实现工业化大规模生产等优势得到了非常广泛的应用。

Chen-Jui Wang 等^[7]用共溅射法制备 Cu 掺杂 SiO₂ 薄膜是由分散的 Cu₂O 相和连续的 SiO_x 相构成的。S. H. Cho 等^[8]用共溅射法和交替溅射法制备了金属/介质纳米颗粒薄膜, 研究发现分布均匀、球状的金属纳米颗粒更易在交替溅射沉积的薄膜中形成, 并且表现出良好的等离子体共振吸收效果。因此, 本实验采用直流和射频磁控溅射技术在不同 Cu 靶功率下改变衬底温

度来交替溅射沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜。研究不同 Cu 靶功率和衬底温度对 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的相结构及光吸收性能的影响。

1 实验

室温下, 在 MSP-300C 双室多靶磁控溅射设备中, 利用交替溅射的方法分别在 n-Si 和石英衬底上沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜, 磁控溅射仪器装置示意图如图 1 所示。SiO₂ 靶和 Cu 靶的纯度为 99.99%。薄膜沉积腔室初始真空度抽至 8.0×10^{-4} Pa, 溅射气体为 99.99% 的高纯氩气, 工件架转速为 50 r/min, 衬底温度分别为室温、300、350 和 400 °C, 其它主要工艺参数如表 1 所示。

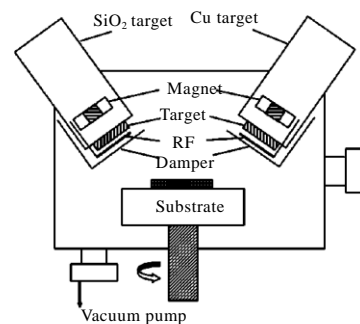


图1 磁控溅射仪器装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of magnetron sputtering instrument

收稿日期: 2014-10-12

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2010JQ6008); 国家自然科学基金 (51202191, 51171148); 陕西省重点学科建设专项资金

作者简介: 赵志明, 男, 1978年生, 博士, 讲师, 西安理工大学材料学院, 陕西 西安 710048, E-mail: zhaozhiming@xaut.edu.cn

为避免共溅射过程中引起的 Cu 被氧化, 实验采用交替沉积技术制备 Cu-SiO₂ 纳米多层复合膜, 即沉积 SiO₂(或 Cu)层时关闭另外一靶电源。实验过程中, 首先利用射频溅射在基片上沉积 SiO₂层, 其沉积时间为 300 s; 接下来, 利用直流溅射沉积金属 Cu, 沉积时间为 20 s; 依次交替沉积获得 Cu-SiO₂ 纳米多层复合膜, 结构模式如图 2 所示。

实验利用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(X 射线源为 Cu K α 射线, 波长为 0.154 0562 nm)检测纳米复合膜的相结构; 纳米复合膜的光吸收性能利用 U-570 型紫外-可见分光光度计进行测试表征。

2 结果与分析

2.1 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的相结构

图 3 为室温下不同 Cu 靶功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 沉积态的 Cu-SiO₂ 纳米复合膜在 43.2°、50.9° 和 74.1° 附近出现了分别属于 Cu 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面衍射峰, 即 Cu-SiO₂ 纳米复合膜主要是由多晶 Cu 和非晶 SiO₂ 组成的。随着 Cu 靶溅射功率的增加, Cu 衍射峰的强度增强, 表明随着 Cu 含量的增加, Cu 的晶相成分增加。

图 4 给出了衬底温度为 300 °C 下不同 Cu 靶功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的 XRD 图谱。由图可知, 300 °C 下沉积的 Cu-SiO₂ 纳米复合膜在 43.3° 和 50.5° 附近分别出现了较明显的属于 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面的衍射峰, 薄膜沿 Cu 的 (111) 晶面择优生长。随着 Cu 靶功率的增加, Cu 衍射峰的强度明显增强, 由 Scherrer 公式^[9]可以得到 Cu 的平均晶粒尺寸增加。衬底温度为 300 °C 时沉积的纳米复合膜与室温沉积的薄膜相比, 相同沉积功率下 Cu(111) 晶面的衍射峰增强, 半高宽减小, 故 Cu 晶粒尺寸增加。

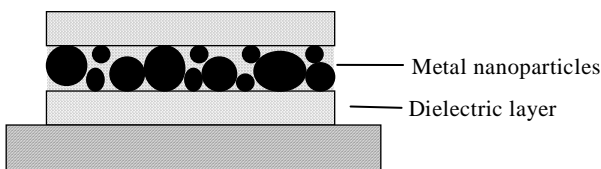


图 2 Cu/SiO₂ 纳米颗粒复合膜结构示意图

Fig.2 Structure of the Cu-SiO₂ nano-composite films

表 1 Cu-SiO₂ 纳米复合膜沉积主要工艺参数

Table 1 Main parameters of Cu-SiO₂ nano-composite films

Layer	Ar flow/ mL min ⁻¹	Target power/W	Time/s	Layer number	Working vacuum/Pa
Cu	40	20, 40, 60	20	7	0.3
SiO ₂	40	200	300	8	0.5

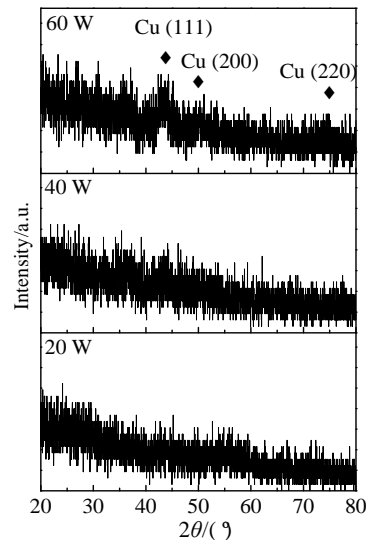


图 3 室温下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at RT

图 5、图 6 分别给出了衬底温度为 350 和 400 °C 下不同 Cu 靶功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的 XRD 图谱, 其 XRD 结果与 300 °C 下沉积纳米复合膜的结果一致。XRD 结果表明, 当 Cu 靶功率固定时, 随着衬底温度升高, Cu 的衍射峰强度降低, (111) 晶面衍射峰的半高宽增加, 晶粒尺寸减小, 其主要原因是在沉积过程中 Cu 蒸发引起 Cu 量减少所致^[10]。

综上所述, 在衬底加热条件下沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜, 能够促进 Cu 原子的扩散和团聚, 促进 Cu 晶粒长大易于形成高密度的纳米颗粒复合膜。

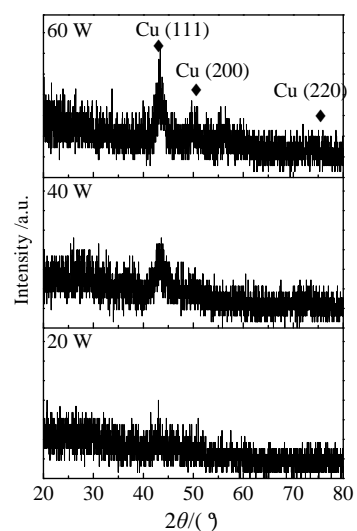


图 4 300 °C 下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 300 °C

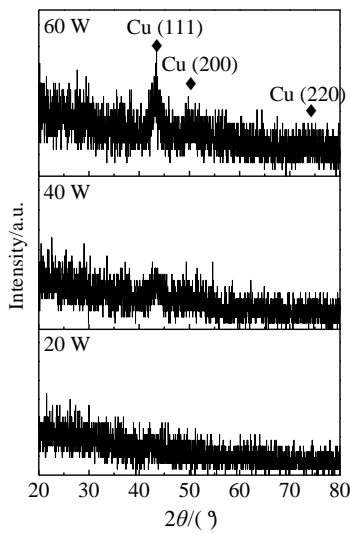


图 5 350 °C 下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜 XRD 图谱
 Fig.5 XRD patterns of the Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 350 °C

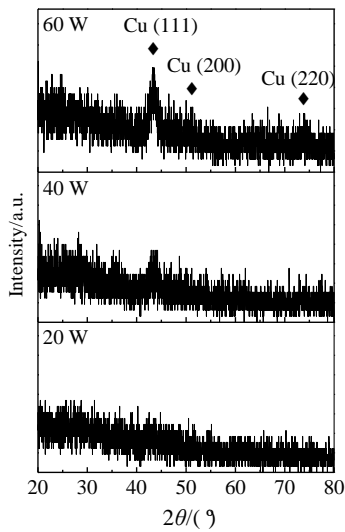


图 6 400 °C 下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜 XRD 图谱
 Fig.6 XRD patterns of the Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 400 °C

2.2 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的光吸收性能

图 7 为室温下不同 Cu 靶功率沉积 Cu/SiO₂ 纳米复合膜的光吸收谱。从图中可见, 当 Cu 靶功率为 20 W 时, 复合膜中 Cu 含量和纳米颗粒较少, 显示出极微弱的等离子共振吸收峰, 其中心位置位于 592 nm 附近; 当 Cu 靶功率为 40 W 时, 复合薄膜出现了较弱且宽的吸收带, 其中心位置位于 635 nm 附近; 当 Cu 靶功率增加到 60 W 时, 吸收光谱出现较明显的宽的吸收带,

其中心位置位于 709 nm 附近, 吸收峰强度如表 2 所示。光吸收谱结果表明, 随着 Cu 靶功率增加等离子共振吸收峰增强, 峰位发生红移, 这是由于 Cu 含量和 Cu 纳米颗粒的尺寸增加所致。

图 8、图 9、图 10 给出了衬底温度分别为 300, 350 和 400 °C 下不同 Cu 靶功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的光吸收谱。由吸收光谱可知, 加热衬底沉积的复合膜吸收光谱在 590~700 nm 范围内出现了明显的吸收峰, 吸收峰峰位和强度如表 2 所示。随着 Cu 靶功率增加, 复合膜吸收峰向长波长方向移动(即发生红移), 吸收峰强度增强; 随着衬底温度增加, 复合膜吸收峰向短波长方向移动(即发生蓝移), 吸收峰强度降低而后又增强, 沉积温度为 300 °C 和 Cu 靶功率为 60 W 时沉积的 Cu-SiO₂ 纳米复合薄膜的表面等离子体共振吸收峰最强。

在薄膜沉积过程中衬底加热有助于表面扩散和表面迁移发生凝结过程, 其促进形核、团聚、合并和核长大; 同时, 衬底加热增强了再蒸发过程, 使得原子脱离衬底, 减少薄膜中原子含量。本实验中, 在相同 Cu 靶功率下, 随着衬底温度升高, 属于 Cu 纳米颗粒的等离子体共振吸收峰蓝移的原因就是再蒸发使得原子逃逸, Cu 层中 Cu 原子含量减少致使纳米颗粒尺寸减小, 与 XRD 结果一致, 吸收峰峰位和强度如表 2 所示。

目前对金属-介质纳米颗粒复合膜特殊的光吸收特性进行了较多的研究报道^[11-14]。结果表明, 吸收峰的出现主要是由于金属纳米颗粒表面等离子体振荡效应引起的, 即当入射光与金属纳米结构表面自由电子气团的振动发生共振时就形成了表面等离子体共振, 在光谱上表现为一个强共振吸收峰。金属纳米颗粒表面等离子体振荡频率和强度与金属纳米颗粒的尺寸、形状、间距等有着密切的关系。因此, Cu 靶功率和衬

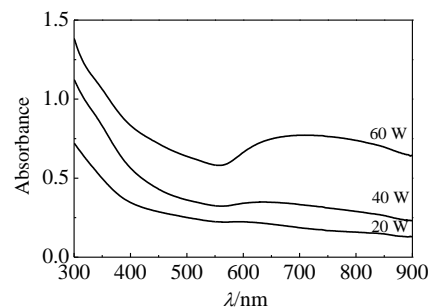


图 7 室温下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的光吸收谱线
 Fig.7 Optical absorption spectra of Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at RT

表2 Cu-SiO₂纳米复合膜的等离子体共振吸收峰的结果

Table 2 Results of plasma resonance absorption peaks of Cu-SiO₂ nano-composite films

Temperature.	20 W		40 W		60 W	
	λ /nm	Abs.	λ /nm	Abs.	λ /nm	Abs.
RT	592	0.22	635	0.35	709	0.77
300 °C	599	0.48	630	1.09	667	1.74
350 °C	591	0.32	626	0.80	664	1.47
400 °C	589	0.5	627	0.93	658	1.50

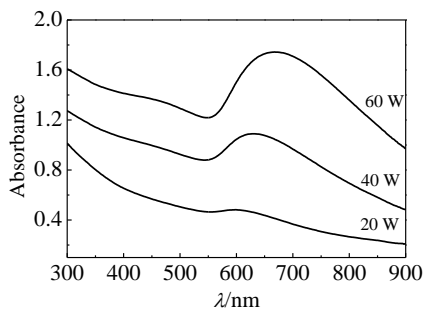


图 8 300 °C 下不同功率沉积Cu-SiO₂纳米复合膜的光吸收谱线
Fig.8 Optical absorption spectra of Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 300 °C

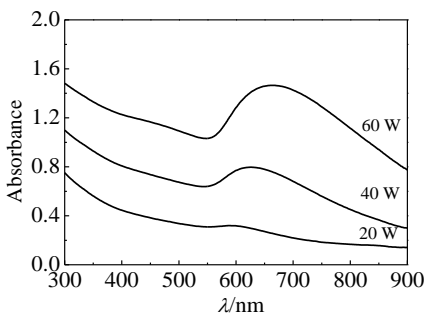


图9 350 °C 下不同功率沉积Cu-SiO₂纳米复合膜的光吸收谱线
Fig.9 Optical absorption spectra of Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 350 °C

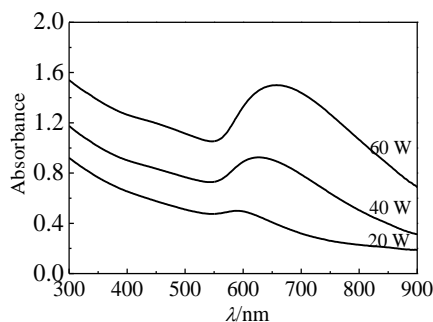


图 10 400 °C 下不同功率沉积 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的光吸收谱线
Fig.10 Optical absorption spectra of Cu-SiO₂ nano-composite films deposited under different Cu target power at 400 °C

底温度对 Cu-SiO₂ 纳米复合膜的吸收峰演化可解释为: (1) 随着 Cu 靶功率的增加, Cu 层沉积原子数增加将形成大粒径的铜颗粒。金属纳米颗粒粒径越大, 纳米颗粒内电子的弛豫时间越长, 引起等离子体共振频率降低、表面等离子体共振吸收峰发生红移^[15]; (2) 随着金属纳米颗粒粒径的增大, 颗粒间距减小, 激发的表面等离子体激元之间通过光子间的透穿作用发生耦合, 促使表面等离子体共振吸收峰红移^[16]; (3) 随着衬底温度的增加, Cu 再蒸发效应显著, 使得 Cu 层原子数量减少, 易形成小粒径 Cu 纳米颗粒, 诱发表面等离子体共振吸收峰发生蓝移。

3 结 论

- 1) 实验采用磁控溅射方法交替沉积制备了 Cu-SiO₂ 纳米复合膜。
- 2) 随着 Cu 靶功率增加, 复合膜沿 Cu 的(111)晶面择优生长明显, 晶粒尺寸增加, 光吸收峰强度增强且发生红移。
- 3) 随着衬底温度升高, Cu 再蒸发效应减小晶粒尺寸引起光吸收峰发生蓝移现象。

参考文献 References

- [1] Wang Weitian, Yang Guang, Chen Zenghao *et al. China Physics*[J], 2002(11): 1324
- [2] Liu Ningning(刘宁宁), Sun Jiaming(孙甲明), Pan Shaohua(潘少华) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2000, 49(5): 1019
- [3] Takeda Y, Lu J, Plaksin O A *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2004(219-220): 737
- [4] Oleg Yeshchenko, Igor Dmitruk, Alexandr Alexeenko *et al. Physica E*[J], 2008, 41(1): 60
- [5] Hsieh J H, Li Chuan, Wu Y Y *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, (519): 7124
- [6] Wang Weitian(王伟田), Sun Yuming(孙玉明), Dai Zhenhong(戴振宏) *et al. Acta Optica Sinica(光学学报)*[J], 2006, 26(8): 1265
- [7] Wang Chen-Jui, Jou Shyankay. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2008, 69(2-3): 523
- [8] Cho S H, Lee S, Ku D Y *et al. Thin Solid Films*[J], 2004, (447-448): 68
- [9] Cullity B D. *Elements of X-Ray Diffraction*[M]. London: Addison Wesley, 1978: 260
- [10] Jiang C Z, Fan X J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 131(1-3): 330
- [11] Cao Bo(曹博), Bao Liangman(包良满), Li Gongping(李公

- 平) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2006, 55(12): 6550
- [12] Zhang Yun(张芸), Zhang Boping(张波萍), Jiao Lishi(焦力实) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2006, 55(4): 2078
- [13] Cecilia Noguez. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111: 3806
- [14] Ichiro Tanahashi, Yoshio Manabe *et al. Apply Physics*[J], 1996, 79(3): 1244
- [15] Zhu Baohua(朱宝华), Wang Fangfang(王芳芳), Zhang Kun(张琨) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(5): 3086
- [16] Su K H, Wei Q H, Zhang X *et al. Nano Letter*[J], 2003, 3(8): 1087

Effects of Cu Target Power and Substrate Temperature on Phase Structure and Optical Absorption Properties of Cu-SiO₂ Nano-Composite Films

Zhao Zhiming, Xing Shaomin, Zhang Guojun, Bai Lijing
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The Cu-SiO₂ nano-composite thin films with different Cu target powers and substrate temperatures were prepared by DC and RF magnetron sputtering in an alternating deposition method. The phase structure and optical absorption properties of Cu-SiO₂ nano-composite films were studied. The results indicate that with the increase of the Cu target power, the size of the Cu nanoparticles increases, and the peak in the optical absorption spectra presents a red-shift. Due to the re-evaporation effect, the size of Cu nanoparticles decreases and the peak exhibits a blue-shift with increasing of the substrate temperature. Compared with the films deposited at RT, the films at different substrate temperatures display a clear surface plasmon resonance absorption peak in the visible band. Therefore, the Cu target power and the substrate temperature significantly influence the crystallization states and optical absorption properties of the Cu-SiO₂ nano-composite films.

Key words: Cu-SiO₂ nano-composite films; magnetron sputtering; phase structure; photoabsorption properties

Corresponding author: Zhao Zhiming, Ph. D., Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: zhaozhiming@xaut.edu.cn