

退火温度对 $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜结构与光学性能的影响

岳光辉 林友道 王来森 彭栋梁

(厦门大学材料学院 厦门 361005)

摘要: 使用磁控溅射结合惰性气体冷凝的方法制备了 Cu 纳米粒子, 通过将 Cu 纳米粒子沉积与 ZnO 离子束溅射原位复合的方法制得了 $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜, 并研究了退火温度对 $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ 纳米粒子复合薄膜的结构和光学性能的影响。通过对样品的表征发现所得产物中存在着低温条件下难以形成的立方相、岩盐结构的 ZnO。并且样品的微观形貌、结晶性和光学性能随着退火温度的变化而发生显著地变化。

关键词: 退火温度; ZnO 纳米复合薄膜; 离子束溅射; 光学性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2011)05-1136-05

Influences of Annealing Temperature on the Structure and Optical Properties of $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ Nanocomposite Films

YUE Guang-hui, LIN You-dao, WANG Lai-sen, PENG Dong-liang

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 29 July 2011, accepted 9 September 2011)

Abstract: The $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ nanocomposite films were prepared by in-situ compositing the Cu nanoparticles prepared by a magnetron sputtering combined with inert gas condensation method and ZnO films obtained by normal magnetron sputtering. The influences of annealing temperature on the structural and optical properties of the $\text{Cu}_{\text{NPs}} @ \text{ZnO}$ nanocomposite films were investigated. The ZnO growth around the Cu_{NPs} was cubic phase "rock salt" structure which was difficult to obtain at low-temperature. The results indicated that the micromorphology, crystallography, and optical properties were significantly depended on the annealing temperature.

Key words: annealing temperature; ZnO nanocomposite films; ion beam sputtering; optical properties

1 引言

随着科学技术的进步和发展,工业上对材料的物理化学性能(特别是材料的多功能性)要求越来越高,传统的单一功能材料越来越难以满足需求,因此开发新型的复合功能材料引起了人们的普遍重视。纳米粒子由于具有非常小的颗粒尺寸以及大的比表面积,显示出许多不同于常规块体材料的光、电、磁和化学等特性,在工业催化、药物传递、新型传感器以及超灵敏探测器等工业领域有着广泛的应用^[1-3]。而 ZnO 是一种宽禁带 N 型化合物半导体材料,其禁带宽度约为 3.37 eV,由于它具有很多优异的物理化学性能,引起了科

收稿日期: 2011-07-29; 修订日期: 2011-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(50902117, 50825101, 50971108) 资助项目; 福建省自然科学基金(2009J01263) 资助项目

作者简介: 岳光辉(1978-) 男, 河北省人, 副教授, 博士。E-mail: yuegh@126.com

研工作者极大的研究兴趣。并且 ZnO 可以通过掺杂以及与其它材料的复合来提高并优化其物理化学性能^[4-8],这也进一步激发了人们研究 ZnO 基复合材料的兴趣。因此,利用纳米粒子与 ZnO 来设计与制备具有新型纳米结构的高性能、多功能复合材料具有重要的研究价值。目前,纳米粒子复合薄膜材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、离子注入结合高温退火法、磁控共溅射结合高温退火技术、分步化学溶液合成法或这几种方法的组合等^[9,10]。纳米材料的许多优越性能与其尺寸的均一性和表面清洁状况有直接的联系^[11],因此纳米颗粒的尺寸分布与表面状态对于纳米复合材料的性能非常重要。然而离子注入以及磁控共溅射都要进行高温退火处理来析出纳米颗粒,且纳米颗粒的粒径大小很难控制。溶胶-凝胶法以及化学溶液法又不可避免的导致纳米颗粒表面的污染和氧化,不能一步完成纳米粒子复合材料的制备,这就导致后续的研究的复杂化。这些方法在制备纳米复合材料方面都不够完美。因此,急需发展一种简单有效的制备方法来制备纳米粒子复合薄膜材料。本文利用纳米粒子复合沉积系统^[12]制备了 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜。然后对样品进行退火处理和各种表征,研究了退火温度对样品的微观结构、结晶性和光学性能的影响。

2 实 验

本实验利用纳米粒子复合沉积系统(图1)制备 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜。实验中采用高纯 Cu 靶(纯度为 99.99%)与 ZnO 靶(纯度为 99.99%)分别用来制备 Cu 纳米粒子以及 ZnO 薄膜。实验用的基片为 TEM 铜网、石英玻璃片以及硅片。使用前石英玻璃以及硅片分别在丙酮、酒精以及去离子水中超声清洗 15 min。其中用 TEM 铜网沉积厚度很薄(1.5~2 nm)的样品,来进行透射电镜观察。沉积到石英玻璃基片上的样品用来做透射光谱分析以及热处理。沉积到硅片上的样品用来进行热处理、扫描电镜形貌检测以及 EPMA 波谱分析。此实验中 Cu 纳米粒子的直径约为 10 nm,直径的标准偏差较小。关于纳米粒子制备的详细步骤以及实验参数可参看之前的一些工作^[12]。

实验过程中,在 Cu 纳米粒子束流沉积的同时,使用考夫曼离子源溅射 ZnO 靶来制备 ZnO 薄膜。只使用 Cu 纳米粒子束流沉积样品时,得到的是 Cu 纳米粒子以及 Cu 纳米粒子集合体膜;仅使用考夫曼离子源溅射会得到 ZnO 薄膜;如果将 Cu 纳米颗粒束流和考夫曼离子源溅射 ZnO 同时沉积在基片上,得到的样品就是 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜。然后,将沉积到石英玻璃片上以及硅片上的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜在真空管式炉中进行真空退火(退火温度:100~1000 $^{\circ}\text{C}$),并对样品进行各种表征与分析。样品的晶体结构用 Panalytical Xpert-PRO($\text{CuK}\alpha$ 靶,40 kV,30 mA)测定。LEO-4530FE 扫描电镜和 JXA-8100 电子探针显微分析仪来进行微观形貌和化学成分的分析。 Cu 纳米粒子以及 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合材料的颗粒尺寸以及微观形貌是通过 JEM2100HC 透射电镜来观察的。不同温度退火后 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜的透射光谱由 Cary 5000 infrared-UV 分光光度计进行记录。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌特征

图2是为退火处理前的 Cu 纳米颗粒和 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 复合纳米颗粒的透射电镜照片以及 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 复合纳米颗粒的高分辨透射电镜图像。从图2a中可以看出, Cu 纳米颗粒为平均直径约为 10 nm 左右且粒径分布很窄的球形颗粒。而在保持相同的 Cu 纳米颗粒制备参数下,原位复合 ZnO 薄膜后的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 复合纳米颗粒(图2b)则比单独的 Cu 纳米颗粒直径大得多,约为 15 nm。从 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 复合纳米颗粒的高分辨透射电镜照片(图2c)中可以看到较明显的包覆结构,中间颜色较深的为 Cu_{NPs} ,在 Cu 纳米粒子周围以及透

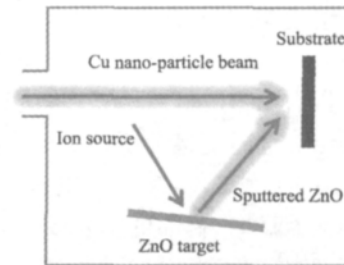


图1 纳米粒子复合薄膜沉积系统示意图
Fig.1 Schematic diagram of the nanoparticle composite deposition system

射电镜铜网碳支持膜上有一些结晶性不是很好的 ZnO 微小晶粒。ZnO 薄膜在生长过程中,会优先在能量较高的位置(Cu 纳米粒子的表面以及碳支持膜上的缺陷) 形核并长大生长以降低体系的能量。因为尺寸很小的 Cu_{NPs} 具有很高表面能量 ZnO 在 Cu 纳米颗粒的表面生长较快,并包裹住 Cu 纳米粒子,形成 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 复合纳米颗粒。并且,仅通过简单的延长沉积的时间就可以得到厚度较大的且连续的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜(图 3a)。

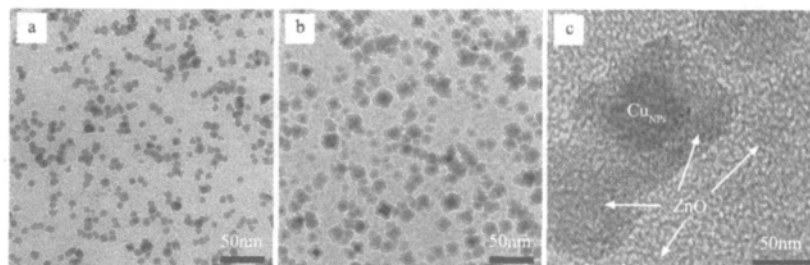


图2 未退火处理的 Cu_{NPs} (a) 和 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ (b, c) 复合纳米颗粒的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of the as-prepared Cu nanoparticles(a) and $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ composites particles(b, c)

图3 是一组膜厚约为 200 nm 的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜样品在经过不同退火温度真空退火后的 SEM 照片。从图中可以看出,所得样品在未经退火前保留了原有的纳米结构并且呈松散的多孔状结构(图 3a)。图3(b-f) 中可以看出,样品在退火过程中有不同程度的烧结现象。当退火温度达到 600 °C 以上时,样品表面有较大颗粒析出。通过能谱分析结果证实纳米粒子复合薄膜的表面析出的大颗粒是 Cu 粒子。而当退火温度达到 1000 °C 的时候, $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜呈现出一种类似于网络状的结构,并且有一些较大的 Cu 颗粒吸附在表面。此时,样品的主要成分为铜,在能谱分析中未检测到 Zn。

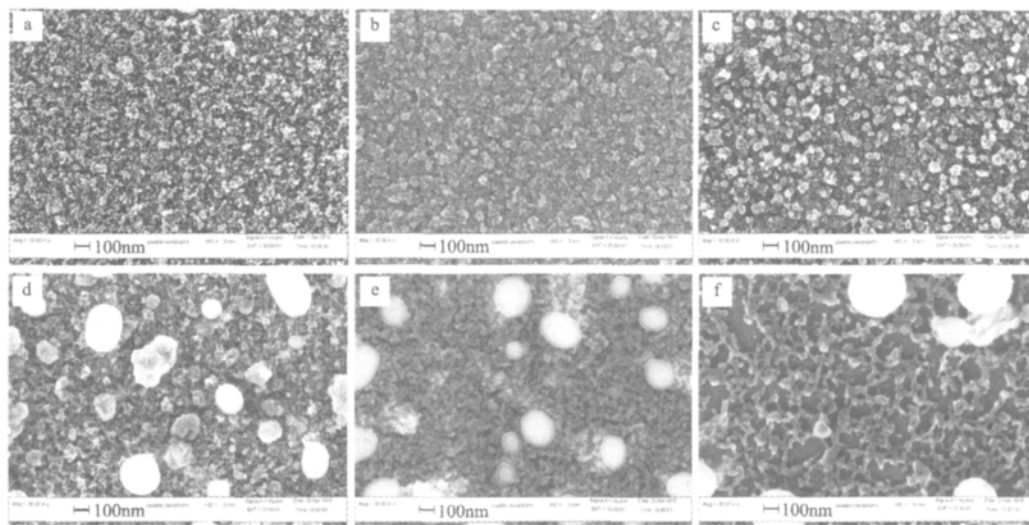


图3 不同退火温度下的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ composites films that annealed with different temperatures

(a) unannealed; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 800 °C; (f) 1000 °C

3.2 晶体结构与成分

图4 是 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜在不同的退火温度下退火后的 XRD 图谱。从图中可以看出,在退火温度低于 400 °C 的情况下,样品的 XRD 图谱中并没有发现明显的衍射峰,这是由于样品在低于 400 °C 的温度下退火处理后结晶性仍然不好或为微晶状态的纳米粒子膜。当退火温度达到 500 ~ 700 °C 之间的时候,由于退火温度的升高,原子的扩散速度加快,样品的结晶性有所改善。于是此时的样品在 36.3° 左右出现了 ZnO 的衍射峰,由于立方相结构 ZnO 的(111) 晶面与纤锌矿结构 ZnO 的(101) 晶面的衍射峰峰位非常接近,

因此很难确定 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品中 ZnO 的晶体结构。尽管在此过程中部分 Cu 扩散到样品的表面形成了粒径较大的 Cu 颗粒,但是并没有 Cu 的衍射峰出现。在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品中,样品的结晶性进一步增强,此时样品在 36.4° 、 42.3° 、 61.3° 以及 73.6° 出现了四个衍射峰,这些衍射峰的位置与立方相 ZnO 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 面的衍射峰峰位符合的比较好,这可以判断样品中 ZnO 以立方相结构为主。这与利用磁控溅射法得到的 ZnO 通常具有同样的纤锌矿结构不同^[13]。通常亚稳态立方相岩盐结构的 ZnO 是在高温和高压条件下制备的,高温与高压环境可以使得稳态的纤锌矿结构的 ZnO 转变成亚稳态立方相的岩盐结构 ZnO^[14]。然而,在低温条件下制备的样品中就出现了亚稳态的立方相 ZnO,这可能与样品的特殊结构有关。当退火的温度达到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,ZnO 的衍射峰消失,只能在衍射图谱中观察到 Cu 的 (111) 和 (200) 峰。ZnO 衍射峰的消失可能是由于 ZnO 在较高温度真空退火过程中氧元素的流失以及锌的气化导致 ZnO 相的减少。这与扫描电镜以及波谱分析的结果相一致。

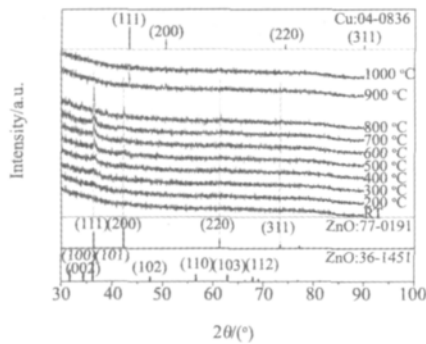


图4 退火后 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米粒子复合薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ composites films annealed at different temperature

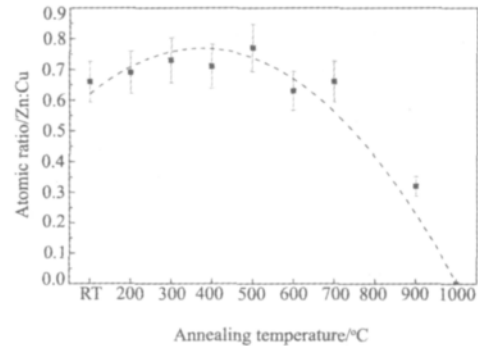


图5 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米粒子复合薄膜中的 Zn: Cu 的原子比

Fig. 5 Atomic ratio of Zn: Cu in $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ composites films

图5是 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜的波谱测试结果。从图5中可以看出,在退火温度较低的情况下,Zn:Cu 的比例基本不变。而在 $400 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 这个区间,虽然有了大量铜颗粒的析出(见图3),但是 Zn:Cu 比值仍然是稳定的,没有明显变化。温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时候,样品中的 Zn 的含量显著下降。当退火温度上升到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品中已经基本上检测不到 Zn 元素,样品只剩下 Cu 元素,这是因为在较高温度真空退火过程中 ZnO 的流失所引起的。

3.3 光学特性

图6是不同退火温度处理后的样品的透射光谱图。从图中可以看出,未经退火处理的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜在波长为 620 nm 处有一个由 Cu 纳米粒子表面等离子共振吸收引起的一个吸收峰^[15]。但是这个峰在经过 $200 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火之后消失了,这可能是因为退火过程中 Cu 纳米颗粒与 ZnO 薄膜之间的原子扩散所导致的 Cu 纳米颗粒表面钝化。但是在经过 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的样品中在 600 nm 左右又出现了吸收峰。从成分分析和扫描电镜分析可知,在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的样品只剩下 Cu,并且残留的 Cu 呈现“网络状”的纳米结构,因此这个 600 nm 附近的吸收峰也应该是 Cu 纳米结构的表面等离子体共振吸收峰。这个峰的位置与未退火处理的 Cu 纳米粒子表面等离子共振吸收峰有一定的偏移,这可能是与这两种条件下,Cu 纳米结构的尺寸以及形貌不同有一定的关系。在 $200 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火温度区间,从透射

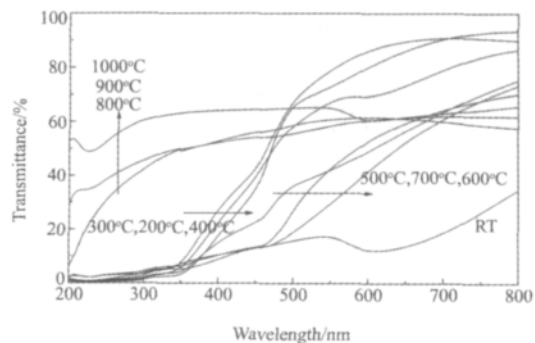


图6 退火处理后 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜的透射光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ composites films annealed at different temperatures

光谱中可以明显的看到 ZnO 的光吸收边。但是,在退火温度区间为 500 ~ 700 °C 之间,样品的可见光透射率很低并且没有明显的吸收边,这可能是与 Cu 颗粒的析出过程中导致 Cu 与 ZnO 的混合有关。当退火温度达到 800 ~ 1000 °C 时,由于 ZnO 的大量气化流失,此时的样品只剩下不连续的“网络状”纳米结构的 Cu 以及少量的颗粒状的 Cu,可见光经过时除一定的散射与表面的等离子体共振吸收外,仍有一部分光可以直接从缝隙中未经干扰的通过,这是样品在整个可见光范围内都有较高透射率的原因。

4 结 论

本文利用磁控溅射结合惰性气体冷凝的方法制备了 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜。该方法是在真空环境中将尺寸均一、表面洁净无污染的 Cu 纳米颗粒原位包埋到 ZnO 薄膜中,直接一步完成纳米粒子复合薄膜的制备。得到的 $\text{Cu}_{\text{NPs}}@ \text{ZnO}$ 纳米复合薄膜中的 ZnO 呈现出在低温环境下很难获得的立方相岩盐结构。试验中得知,随着退火温度的升高,Cu 纳米颗粒从样品中逐渐析出并在薄膜表面长成较大颗粒;而 ZnO 则随着温度升高而减少,最终在 1000 °C 退火后,样品中只剩下 Cu。该制备方法简单高效,并且制备的纳米粒子复合材料可以方便的通过控制功率来调节成分。该工作为后来的纳米粒子复合材料的应用与开发提供了必要的实验和理论依据。

参 考 文 献

- [1] French S A, Sokola A A, Bromley S T, et al. Identification and Characterization of Active Sites and Their Catalytic Processes—the Cu/ZnO Methanol Catalyst[J]. *Topics in Catalysis* 2003 **24**(1-4): 161-172.
- [2] Nie L, Gao L Z, Feng P, et al. Three-dimensional Functionalized Tetrapod Like ZnO Nanostructures for Plasmid Dna Delivery[J]. *Small* 2006, **2**(5): 621-625.
- [3] Bender M, Fortunato E, Nunes P, et al. Highly Sensitive ZnO Ozone Detectors at Room Temperature[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003 **42**: 435-437.
- [4] Hong R J, Jiang X, Szyszka B, et al. Studies on ZnO: Al Thin Films Deposited by In-line Reactive Mid-frequency Magnetron Sputtering[J]. *Applied Surface Science* 2003 **207**(1-4): 341-350.
- [5] Bamiduro O, Mustafa H, Mundle R, et al. Metal-like Conductivity in Transparent Al: ZnO films [J]. *Applied Physics Letters* 2007 **90**(25): 252108.
- [6] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, et al. Next Generation of Oxide Photonic Devices: ZnO-based Ultraviolet Light Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters* 2003 **88**(24): 87-89.
- [7] Norton D P, Overberg M E, Pearton S J, et al. Ferromagnetism in Cobalt-implanted ZnO[J]. *Applied Physics Letters* 2003 **83**(26): 5488-5490.
- [8] Wu P, Saraf G, Lu Y, et al. Ferromagnetism in Fe-implanted a-plane ZnO Film[J]. *Applied Physics Letters* 2006 **89**(1): 012508.
- [9] Lee J H, Park B O. Transparent Conducting ZnO: Al, In and Sn Thin Films Deposited by the Sol-gel Method[J]. *Thin Solid Films* 2003 **426**(1-2): 94-99.
- [10] Shigemi K, Mikihiro N, Takahiro W, et al. Enhanced Electrical Conductivity of Zinc Oxide Thin Films by Ion Implantation of Gallium, Aluminum, and Boron Atoms[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994 **75**(4): 2069-2072.
- [11] Hao X T, Ma J, Zhang D H, et al. Thickness Dependence of Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO: Al Films Prepared on Flexible Substrates[J]. *Applied Surface Science* 2001 **183**(1-2): 137-142.
- [12] Wang L S, Wen R T, Chen Y Z, et al. Gas-phase Preparation and Size Control of Fe Nanoparticles[J]. *Applied Physics A* 2011 **103**(4): 1015-1020.
- [13] Wang X B, Song C, Geng K W, et al. Photoluminescence and Raman Scattering of Cu-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Applied Surface Science* 2007 **253**(16): 6905-6909.
- [14] Sokolov P S, Baranow A N, Dobrokhoto V Z, et al. Synthesis and Thermal Stability of Cubic ZnO in the Salt Nanocomposites[J]. *Russian Chemical Bulletin* 2010 **59**(2): 325-328.
- [15] Olivares J, Isidro J R, Coso R, et al. Large Enhancement of the Third-order Optical Susceptibility in Cu-silica Composites Produced by Low-energy High-current Ion Implantation[J]. *Journal of Applied Physics* 2001 **90**(2): 1064-1066.