

磁控溅射制备 Cu-Al 合金薄膜及光吸收性能研究

王明腾¹, 宋娟¹, 高宇浩¹, 张力¹, 侯贵华², 关荣锋², 杨子润¹

(1. 盐城工学院 材料科学与工程学院, 江苏 盐城 224051;)
(2. 江苏省新型环保重点实验室, 江苏 盐城 224051)

摘要:为使沉积态 Cu-Al 合金薄膜有显著的表面等离子体共振 (SPR) 吸收峰, 采用磁控溅射法分别制备了纯 Cu、纯 Al 和 Cu-Al 合金薄膜, 并采用 X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计对其物相和光吸收性能进行了测试。结果表明, 不连续的较薄 Cu 膜在沉积态下可观察到 540 nm 处的吸收峰, 较厚的 Cu 膜通过在 400 °C 下进行 1 h 热处理可在 400 nm 处获得微弱的吸收峰。沉积态的 Al 膜在可见光范围内无吸收峰, 在热处理后, 不连续的较薄 Al 膜可获得 580 nm 处的吸收峰, 而较厚 Al 膜通过长时间热处理后可获得 730 nm 处的吸收峰。共溅射制得的较薄 Cu-Al 合金薄膜无须经过热处理, 即可在可见光范围内获得吸收峰。

关键词: Cu-Al 合金薄膜; 表面等离子体共振; 纳米颗粒; 热处理

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2019)01-0006-06

近年来, 贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振 (SPR) 吸收带来的光学和电学性能的增强, 引起了材料、物理等领域研究人员的广泛关注。贵金属中尤其是 Ag 纳米颗粒具有优异的 SPR 吸收性能, 能大大增强光学材料的发光效率或薄膜太阳能电池的光电转换效率^[1], 其原理主要是通过金属纳米颗粒表面的等离子体共振来增强其附近的电场场强。但 Ag 在空气中较易与 S 和 O 发生反应, 且利用 Ag 一种材料无法满足不同光学薄膜具有不同吸收或发射波长的应用需要, 必须通过热处理等方法获得不同位置的共振吸收峰。除 Ag 以外, 对于其他金属材料的 SPR 性能的研究也较多。如 Cu-Ag 纳米颗粒的光学吸收性能^[2,3], Cu/C 核/壳纳米结构的光学性能^[4]。严丽平等^[5]则通过理论模拟计算了 Ag-Cu 二元合金分散复合薄膜的光吸收性能。Yue G B、A. Azarian 等人^[6,7]研究了 Cu 纳米线的光学性能。Li J 等人^[8]研究了碳包覆的 Cu 和 Co 纳米颗粒的可见光吸收性能。G. Mattei 等人^[9]通过共溅射制备了 Au-Cu 合金纳米团簇。T. Ghodselahi 等

人通过共沉积制备 Cu-Ni 纳米合金颗粒^[10], 还制备了 Cu@Cu₂O 核壳纳米颗粒^[11], 分别对其局域表面等离子体共振性能进行了研究。这些材料大多都需要进行热处理来获得可见光范围的 SPR 峰。本实验通过研究纯 Cu、纯 Al 膜的 SPR 性能, 利用共溅射法制备 Cu-Al 合金薄膜, 使其在沉积态下即获得可见光区域内的 SPR 峰, 而无须进行热处理。

1 实验

利用沈阳科学仪器公司生产的超高真空磁控溅射系统溅射, 制备一系列不同厚度的纯 Cu 和纯 Al 膜, 以及不同成分比例的 Cu-Al 合金薄膜。实验使用的 Cu 靶和 Al 靶纯度均为 99.99%。当溅射室达到本底真空度 3×10^{-4} Pa 时, 通入溅射气体氩气, 流量为 20 mL/min, 工作气压为 0.9 Pa。对于纳米颗粒薄膜, 由于 Cu 靶溅射率较高, 直流溅射功率为 50 W, 溅射时间分别为 1.5 s、3 s、5 s、7 s; Al 靶溅射率较低, 直流溅射功率为 50 W, 溅射时间分别为 5 s、14 s、42 s。采用光学薄

收稿日期: 2018-11-22

基金项目: 盐城工学院 2018 年大学生创新创业训练计划项目 (2018146)

作者简介: 王明腾 (1995—), 男, 贵州遵义人, 主要研究方向为光增强薄膜。

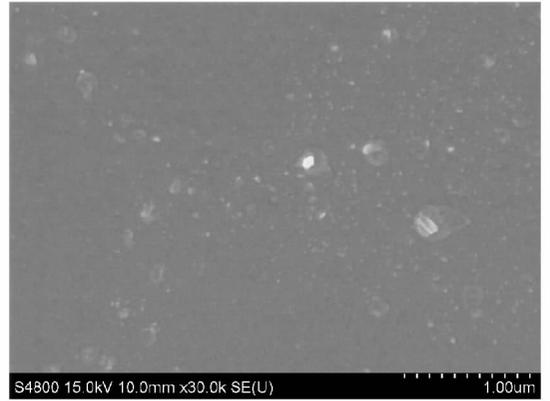
通讯作者: 宋娟 (1982—), 女, 江苏南通人, 讲师, 硕士, 主要研究方向为贵金属纳米颗粒光增强。

膜分析系统 (Optical Thin Film Analysis System, nkd-8000 V) 拟合得到薄膜的厚度。采用 UV752 型紫外 - 可见分光光度计测试在 340-800 nm 范围内的光吸收曲线。采用场发射扫描电子显微镜 (S4800) 检测不连续纯 Cu 膜的颗粒形貌。对于沉积态下无法测得 SPR 峰的较厚金属膜在管式炉内进行真空热处理。并利用 X 射线衍射仪检测金属膜的物相结构,以观察热处理过程中是否有氧化物的产生以及晶化程度的变化。

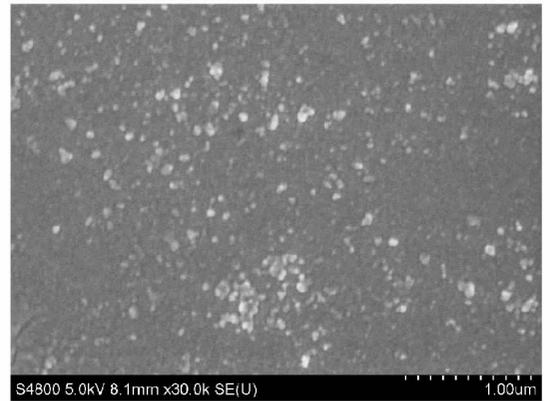
2 结果与讨论

2.1 Cu 膜

图 1 中厚度为 5 nm 的沉积态 Cu 膜并未出现明显的 SPR 峰。对于厚度较薄 (5 nm 以下) 的沉积态 Cu 膜,在 540 nm 处均出现吸收峰,如图 1 所示,与文献 [1 - 2] 中所述的 570 nm 吸收峰相比略有蓝移。根据图 2 中 Cu 膜的扫描电镜照片可知,Cu 颗粒的尺寸较小,多数为 20 nm 左右,故能产生金属纳米颗粒的表面等离子体共振吸收现象。图 3 为厚度较厚 (大于 5 nm) 的 Cu 膜光吸收谱。由于已形成半连续或连续 Cu 膜,故沉积态下无 SPR 峰,如图 3a 所示。图 3b 为较厚 Cu 膜进行 400 °C、20 min 热处理的光吸收谱,薄膜仍未出现共振吸收峰,吸收曲线形态同沉积态。而延长热处理时间达 60 min,如图 3c,在 400 nm 处出现微弱的吸收峰。这说明较厚的连续 Cu 膜很难通过热处理形成聚集状态的纳米颗粒。



a 厚度为 2 nm



b 厚度为 3 nm

图 2 沉积态较薄 Cu 膜的扫描电镜形貌图
Fig.2 The SEM images of morphologies for as-deposited Cu thin films

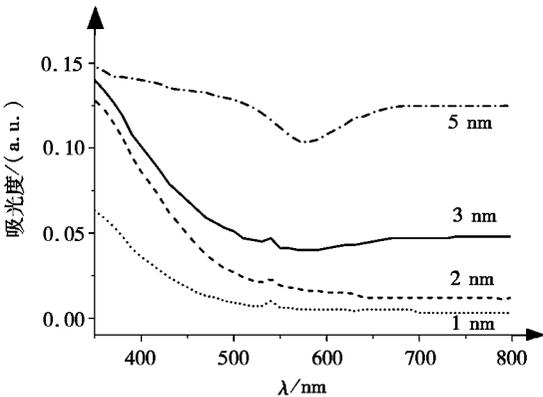
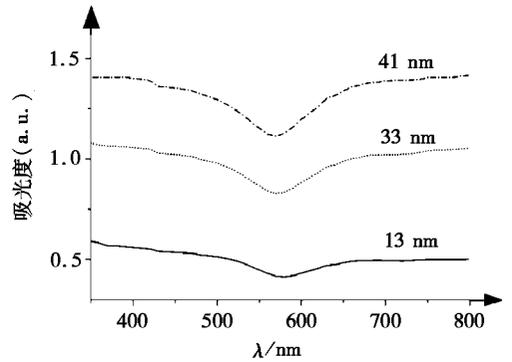
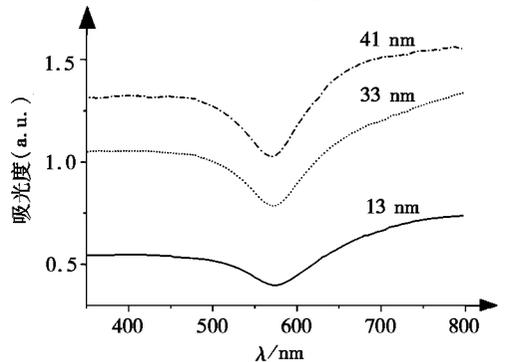


图 1 沉积态较薄 Cu 膜的吸收光谱

Fig.1 The absorbance spectra of the as-deposited Cu thin films



a 沉积态



b 400 °C/20 min

为检验沉积态 Cu 膜的结晶程度,以及真空热处理后 Cu 膜是否发生氧化以及晶化程度是否发生变化,对热处理前后的 Cu 膜进行 XRD 检测。由图 4a 可见,较薄的 Cu 膜可观察到明显右移的

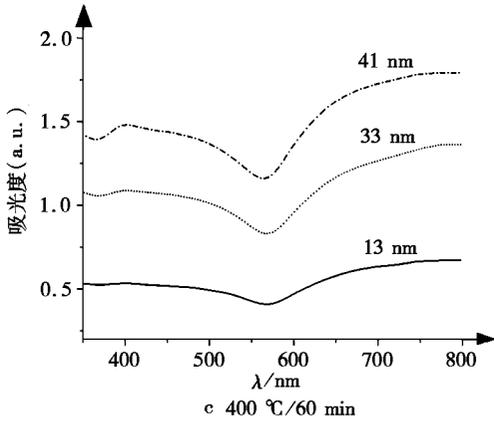
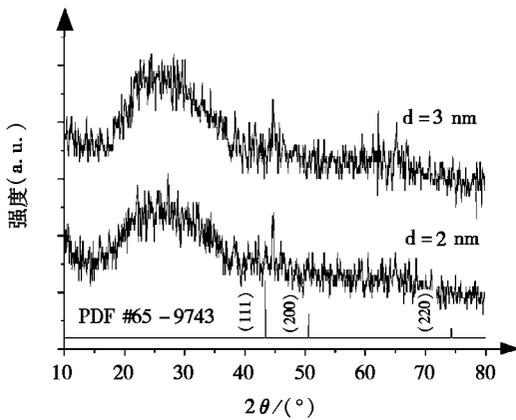
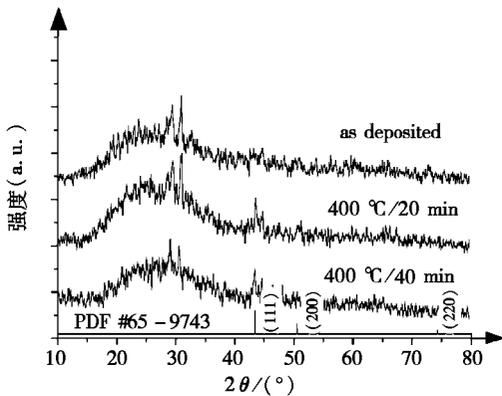


图 3 较厚 Cu 膜的吸收光谱

Fig. 3 The absorbance spectra of Cu thick films



a 沉积态 Cu 膜



b 热处理前后 Cu 膜(厚度为 33 nm)

图 4 Cu 膜 XRD 谱

Fig. 4 The XRD patterns of the Cu films

衍射峰,根据布拉格公式可知,晶面间距显著减小,由于溅射时间短,晶粒小且数量少,使得颗粒尺寸也较小,故能观察到如图 1 的 SPR 峰。图 4b 为厚度为 33 nm 的 Cu 膜热处理前后的衍射图谱,沉积态 Cu 膜为非晶态;经热处理后,并未见 Cu 膜发生氧化,Cu 衍射峰强度有所升高,说明 Cu 的

结晶程度增大。随着热处理时间的延长,衍射峰宽度略有增大,说明经过高温的热处理之后,发生了晶粒的细化,晶粒细化使原子迁移形成纳米颗粒所需要的能量更高,故热处理时间达到 40 min 以上时,才在 400 nm 处出现微弱的吸收峰。而图 3c 中 13 nm 的 Cu 膜并未出现 SPR 峰,可能因热处理时间过长而 Cu 的蒸汽压较大,故产生了一定的蒸发使 SPR 峰不显著。

2.2 Al 膜

图 5 为不同厚度的 Al 膜热处理前后的吸收光谱。沉积态 Al 膜在可见光区域均未出现 SPR 峰,如图 5a 所示,这说明沉积态 Al 膜不易通过磁控溅射获得规则形状的纳米颗粒。图 5b 为 400 °C、20 min 热处理后 Al 膜的吸收光谱。1.5 nm 的 Al 膜未观察到 SPR 峰是由于膜太薄,颗粒数量太少,在热处理过程中又出现一定程度的蒸发。厚度为 5 nm 的 Al 膜产生了位于 580 nm 处的共振吸收峰。而厚度较厚(9 nm)的 Al 膜,由于已成为连续薄膜,难以通过短时间热处理使其形成具有一定间距和尺寸的纳米颗粒,故未观察到共振吸收峰的出现,曲线形态与沉积态无显著差别。对上述厚度为 9 nm 的 Al 膜进行更长时间的热处理,分别是 40 min、60 min 和 80 min,发现在热处理时间达到 60 min 以上时才观察到位于 730 nm 处的共振吸收峰,如图 5c 所示。这说明 Al 原子迁移并形成独立的岛状颗粒,需要在一定温度下足够长的时间才能完成。较厚膜进行长时间热处理后 SPR 峰相对于 580 nm 红移较多,这是由于长时间热处理使颗粒团聚,尺寸增大。

为了观察沉积态 Al 膜的结晶程度,以及真空热处理后 Al 膜是否发生氧化以及晶化程度是否发生变化,对热处理前后的 Al 膜进行 XRD 检测,如图 6 所示。沉积态 Al 膜为晶态膜,热处理态 Al 膜的结晶程度与沉积态相比未有明显提高。衍射图中并未观察到 Al₂O₃ 峰的出现,说明热处理过程中并未发生氧化。从图 6 可见,热处理后的半高峰宽几乎都有所增大,说明较高温度下短时间热处理后重结晶使晶粒发生了细化。由于薄膜的岛状生长模式,厚度为 9 nm 的 Al 膜中“岛”的数量比 5 nm 的膜更多,晶粒细化造成原子迁移形成纳米颗粒所需要的能量也更高,故在较短的时间内热处理无法使 9 nm 的 Al 膜形成显著的 SPR 吸收效应。

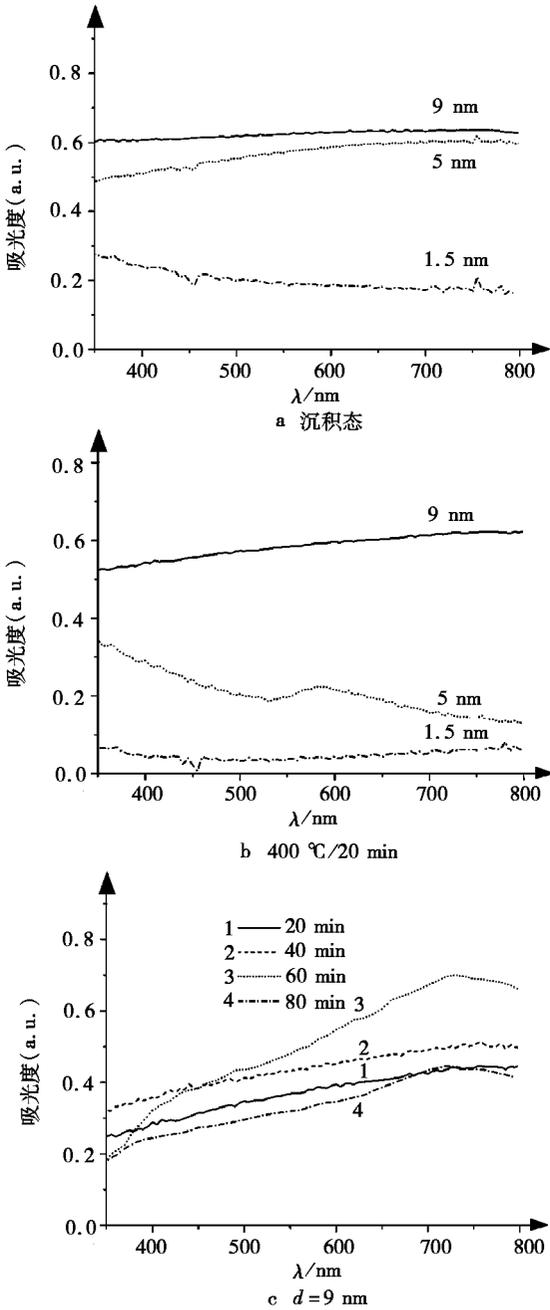


图 5 Al 膜的吸收光谱

Fig.5 The absorbance spectra of Al films

2.3 Cu-Al 合金薄膜

溅射设备设有一个直流溅射电源和一个射频溅射电源,通过调整 Cu 靶和 Al 靶的溅射功率制备 Cu-Al 合金薄膜。Cu 靶直流溅射参数为 25 W/10 s,Al 靶射频溅射参数为 200 W/10 s,制备了原子比例为 1:1 的 Cu-Al 合金颗粒薄膜。沉积态 Cu-Al 合金颗粒薄膜的共振吸收峰位于 625 nm 处,与纯 Cu 薄膜的 540 nm 和纯 Al 薄膜的 580 nm 相比产生了红移,如图 7 所示。这与形成合金后自由电子浓度降低有关,使得共振频率降

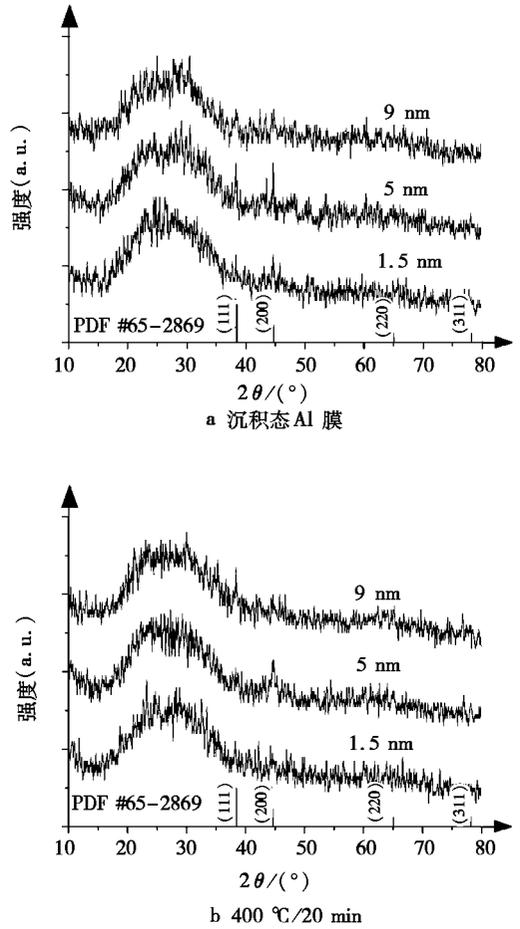


图 6 Al 膜热处理前后 XRD 谱

Fig.6 The XRD patterns of Al films before and after heat treatment

低^[12]。为了使沉积态 Cu-Al 合金颗粒薄膜的共振吸收峰波长减小,本实验还制备了原子比例为 4:1 的 Cu-Al 合金颗粒薄膜(Cu:50 W/10 s,Al:100 W/10 s),其吸收曲线形态接近纯铜膜,吸收峰位于 550 nm 处。这是由于 Cu 的比例增加后,自由电子浓度增加,共振吸收峰发生蓝移。同时由于 Al 的溅射率和沉积率较低,其共振吸收峰被淹没。故要获得较明显的 Cu-Al 合金颗粒薄膜的共振吸收峰,需使 Cu 与 Al 的原子比小于 4:1。Al 膜不易通过磁控溅射获得规则形状的纳米颗粒,而规则形状的 Cu 纳米颗粒较易形成,通过 Cu 纳米颗粒为 Al 的沉积提供形核位置,使得 Cu-Al 合金薄膜在沉积态下即为颗粒状,产生可见光范围内的共振吸收峰,从而避免了热处理工序。由于共溅射时 Cu 靶和 Al 靶均为 45°角倾斜放置,靶基距较大,基体上的沉积量较少,故未进行 XRD 测试。

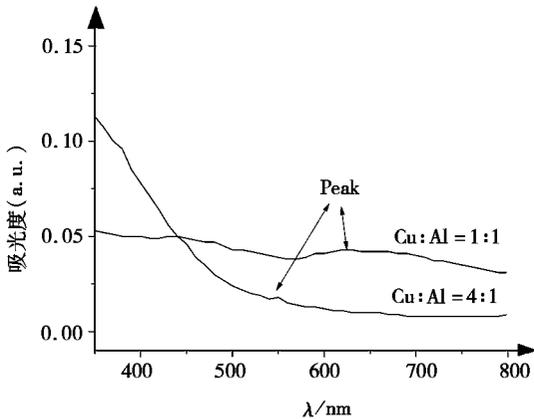


图 7 沉积态 Cu-Al 合金薄膜吸收光谱

Fig. 7 The absorbance spectra of as-deposited Cu-Al alloy films

3 结论

以磁控溅射法分别制备了纯 Cu、纯 Al 和 Cu-Al 合金薄膜,对其在可见光范围内进行了光吸收性能的测试。不连续的较薄沉积态 Cu 膜在 540 nm 处有 SPR 峰,而较厚的 Cu 膜则需要经较长时间热处理才能获得 400 nm 处的 SPR 峰。沉积态 Al 膜均没有出现 SPR 峰,而经过一定时间的热处理后,较薄的 Al 膜在 580 nm 处出现 SPR 峰,较厚 Al 膜的 SPR 峰则红移至 730 nm 处。通过调整共溅射参数获得 Cu-Al 合金薄膜,形成合金后由于自由电子浓度降低,使得共振波长增大。本研究表明,通过共溅射法制得的 Cu-Al 合金薄膜不需进行热处理即可获得较显著的可见光范围内的 SPR 峰。

参考文献:

- [1] 陈凤翔,汪礼胜,祝霖洺. 表面等离子体激元增强薄膜太阳能电池研究进展[J]. 半导体光电, 2011, 32: 158-164.
- [2] 肖湘衡,蒋昌忠,任峰,等. Ag-Cu 离子注入 SiO₂ 玻璃后形成纳米颗粒的研究[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1555-1557.
- [3] 兰新哲,杨勇,宋永辉,等. 化学还原法制备核壳铜-银包覆粉的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 55-62.
- [4] 黄小林,侯丽珍,喻博闻,等. Cu/C 核/壳纳米结构的气相合成、形成机理及其光学性能研究[J]. 物理学报, 2013, 62(10): 108102.
- [5] 严丽平,张波萍,赵翠华,等. (Au, Ag, Cu)/SiO₂ 二元合金分散复合薄膜非线性光吸收的 Mie 理论模拟[J]. 无机化学学报, 2011, 27: 1105-1110.
- [6] YUE G B, MENG G W, XU Q L, et al. Manipulation of crystalline orientation and optical absorption of Cu nanowire arrays embedded in anodic aluminum oxide templates[J]. Materials Letters, 2009, 63: 998-1000.
- [7] AZARIAN A, BABAEI F. Surface plasmon resonance of Cu nanowires in polycarbonate template[J]. Optics Communications, 2013, 289: 1-5.
- [8] LI J, LIU C Y, XIE Z. Synthesis and surface plasmon resonance properties of carbon-coated Cu and Co nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 743-747.
- [9] MATTEI G, BATTAGLIN G, CATTARUZZA E, et al. Synthesis by co-sputtering of Au-Cu alloy nanoclusters in silica[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 697-702.
- [10] GHODSELAHI T, VESAGHI M A, GELALI A, et al. Morphology, optical and electrical properties of Cu-Ni nanoparticles in a-C:H prepared by co-deposition of RF-sputtering and RF-PECVD[J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 727-731.
- [11] GHODSELAHI T, VESAGHI M A. Localized surface plasmon resonance of Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles: Absorption, scattering and luminescence[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406: 2678-2683.
- [12] LI Y W, LING W D, HAN Q F, et al. Localized surface plasmon resonances and its related defects in orthorhombic Cu₃SnS₄ nanocrystals[J]. Journal of Alloys Compounds, 2015, 633: 347-352.

Preparation of Cu-Al Alloy Film by Magnetron Sputtering and Investigation of Their Optical Absorption Properties

WANG Mingteng¹, SONG Juan¹, GAO Yuhao¹, ZHANG Li¹,
HOU Guihua², GUAN Rongfen², YANG Zirun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China;
2. Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province,
Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: In order to get significant surface plasma resonance (SPR) absorption peak for as-deposited Cu-Al alloy film, pure Cu and Al films, and Cu-Al alloy films were prepared by magnetron sputtering. X-ray diffractometer and UV-visible spectrophotometer were used to investigate the phases and optical absorption properties. The results showed that, discontinuous thinner Cu films of as-deposited state had a weak absorption peak at 540 nm, while thicker Cu films could get a low absorption peak by heat treatment at 400 °C for 1 h. The as-deposited Al films didn't manifest absorption peak in the region of visible range. Discontinuous thinner Al film got absorption peak at 580nm by heat treatment, and the thicker Al film showed absorption peak at 730 nm after heat treatment for a long time. There was obvious absorption peak of co-sputtered Cu-Al alloy film observed in the visible region without any heating process.

Keywords: Cu-Al alloy films; surface plasma resonance; nanoparticle; heat treatment

(责任编辑:熊璐璐)

(上接第 5 页)

Effect of Solution Temperature on Microstructures and Corrosion Resistance of 0Cr32Ni7Mo3N Duplex Stainless Steel

WANG Yongxia, WANG Yujia, HANG Bo, CHEN Shuai, LI Dasheng

(School of Mechanical and Vehicle Engineering, Bengbu University, Bengbu Anhui 233030, China)

Abstract: 0Cr32Ni7Mo3N duplex stainless steel was treated at 1 800 °C ~ 1 220 °C, and effects of solution temperature on microstructure and corrosion resistance were investigated by using XRD, OM, EDS and electrochemical workstation. The results show that, with the solution temperature increasing, γ phase content gradually reduce, the distribution of Cr, Mo and Ni in two phase tend to be more uniform. The distribution coefficient of Cr (K_{Cr}) and Mo (K_{Mo}) plays a leading role on corrosion resistance. K_{Cr} and K_{Mo} gradually decrease with the increase of solution temperature, corrosion resistance can be reduced.

Keywords: solution treatment; microstructure; γ phase; K_{Cr} ; K_{Mo} ; corrosion resistance

(责任编辑:熊璐璐)