

纳米铜膜的光吸收性质研究

樊志琴 何源源 李 瑞*

河南工业大学理学院, 河南 郑州 450001

摘要 采用磁控溅射方法在K9光学玻璃基片上沉积一定厚度的铜薄膜,通过X射线衍射仪、紫外-可见分光光度计、光栅光谱仪等检测铜薄膜结构、光吸收性质。检测结果表明:所制备的Cu膜结晶度较好;Cu膜的吸收波段较宽,半峰全宽为201 nm,但光栅光谱仪所得的吸收谱与紫外可见分光光度计所得吸收谱存在差异:对同一金属薄膜,由光栅光谱仪得到的吸收光谱比由紫外可见分光光度计得到的吸收光谱,峰位产生了“红移”,且峰数不同,原因是光源的不同及实验仪器分辨率的不同。

关键词 光谱学;吸收光谱;铜膜;磁控溅射;光栅光谱仪;紫外-可见分光光度计

中图分类号 O433.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.093002

Study on the Absorption Spectrum of Cu Thin films

Fan Zhiqin He Yuanyuan Li Rui

College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China

Abstract Copper thin films are deposited on K9 optical glass substrate by magnetron sputtering method. By X-ray diffraction, the structure of copper film are detected. By Ultraviolet (UV)-visible spectrophotometer and grating spectrometer, the optical absorption properties of copper film are detected. The results show that: for the same Cu thin films, the peak-number and peak position obtained by two different instrument are different. The peak of absorption spectrum is two obtained by grating spectrometer and has a "red shift" to that obtained by UV-visible spectrophotometer, this due to the different instrument resolutions and different light sources.

Key words spectroscopy; absorption spectrometry; copper thin films; magnetron sputtering; grating spectrometer; ultraviolet-visible spectrophotometer

OCIS codes 300.1030; 310.3915; 120.5170

1 引言

金属铜具有良好的导电性、导热性、热膨胀系数小等优良性能,有利于提高电路的抗电迁徙能,被认为是最有可能成为大规模集成电路等元器件使用的金属材料^[1-2]。而在光学方面,金属薄膜是光学薄膜重要的组成部分。随着对金属薄膜光电特性的研究及应用,金属薄膜已广泛用于现代显示技术[液晶显示(LCD),有机发光二极管显示(OLED),显像管(CRT)]、现代传感技术、太阳能电池、节能建筑玻璃等领域。当铜颗粒尺寸减小到纳米尺度范围时,由于其微观结构和性能既不同于原子、分子的微观体系,也不同于显示其本征性质的大颗粒材料宏观体系,其性能发生了巨大改变。对于金属块体材料,电磁波的大部分能量在金属的几何表面被反射回去,其透射忽略不计。然而对于纳米金属薄膜,其尺寸小于穿透深度或与之相当,穿透效应变得十分显著,成了主流效应。因此,无论从基础研究还是从实际应用的角度来讲,研究金属纳米薄膜对光的反射、吸收特性都是十分重要的^[3-9]。光的反射、吸收特性的测量可以利用光栅光谱仪,也可以利用紫外可见分光光度计。本文研究利用直流磁控溅射方法制备的铜纳米薄膜的光吸收特性,并对由光栅光谱仪得到的光谱和由紫外(UV)可见分光光度计得到的光谱进行比较。

收稿日期: 2015-02-02; 收到修改稿日期: 2015-04-30; 网络出版日期: 2015-08-20

基金名称: 河南省基础与前沿项目(122300410129)

作者简介: 樊志琴(1970—),女,博士,教授,主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: fanzhipin69@126.com

*通讯联系人。E-mail: lihd@haut.edu.cn

2 实 验

2.1 铜纳米薄膜的制备

利用JCP-350M2高真空多靶磁控溅射镀膜机在K9光学玻璃基片上制备纳米铜薄膜。

实验参数:共制备3个样品,3个样品的气体流量6.9 mL/min;直流溅射电流为0.25 A;真空度小于等于 3×10^{-3} Pa;3个样品的镀膜时间分别为5、10、15 min。

2.2 Cu膜的X射线衍射(XRD)表征

测试条件:铜靶,X光管电压 $U=35.0$ kV,电流 $I=1.00$ mA,角步幅 $\Delta\beta=0.2^\circ$,上限角为 2.5° ,下限角为 30° ,测量时间 $\Delta t=3\sim 10$ s。

2.3 吸收光谱的测量

分别用WGD-8A光栅光谱仪和TU-1810型紫外可见分光光度计进行测量。

利用光栅光谱仪进行测量时,光源选择溴钨灯。分别测试空气、空白玻璃和Cu膜/玻璃的透射光谱。

利用紫外可见分光光度计进行测量时,光路中已加入K9光学玻璃基片进行补偿。

3 实验结果与分析

3.1 Cu膜的XRD分析

图1为镀膜时间为5 min的样品图,由图1可以观察到有明显的衍射峰: $\beta=6.9^\circ$,说明所研究的Cu膜结晶状况比较好。

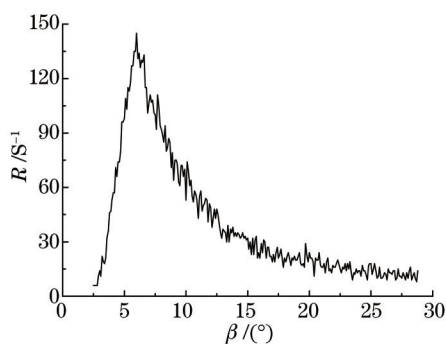


图1 Cu膜XRD衍射谱

Fig.1 XRD spectrum of Cu films

3.2 Cu膜的吸光性分析

图2和图3是用紫外-可见光光度计测得5 min Cu膜的吸收谱和透射谱。由图2可以明显地观察到在波长为362 nm处有一个明显的吸收峰,吸收度为0.21 Abs;由图3也可以观察到在波长为362 nm处有一个明显的透射谷,透射度为62.93%。说明Cu膜对362 nm的紫外光有最好的吸收,这与文献[10]报道的是一致的。通过图2还可以得到Cu膜吸收峰的半峰全宽为201 nm,吸收波段较宽,所以Cu膜呈现出黑色。

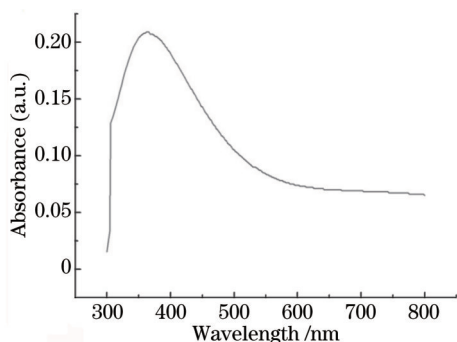


图2 Cu膜吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of Cu films

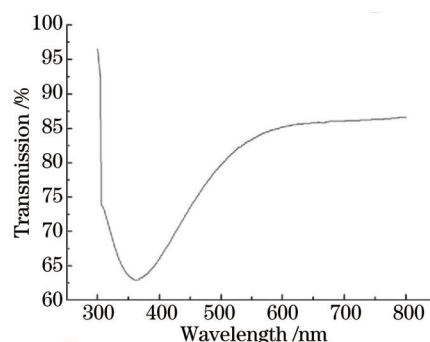


图3 Cu膜透射光谱

Fig.3 Transmission spectrum of Cu films

图4和图5是用光栅光谱仪得到的透射光谱。通过图4和图5可以看出,玻璃对光的吸收强度很大,因此要排除实验中玻璃吸收的光强对实验的影响。空气+空白玻璃的透射光谱减去Cu膜/玻璃的透射光谱即

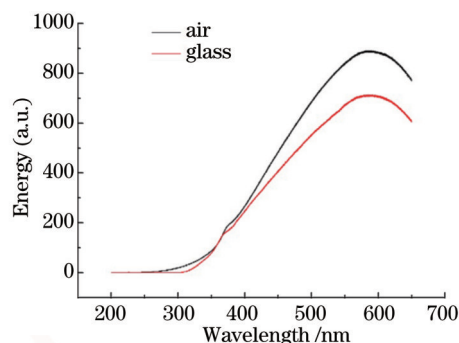


图4 空气与空白玻璃的透射光谱

Fig.4 Transmission spectra of air(black line) and glass (red line)

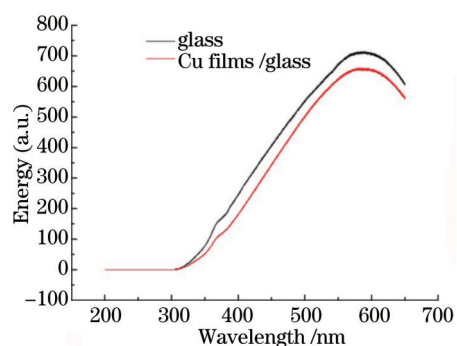


图5 空白玻璃与Cu膜/玻璃的透射光谱

Fig.5 Transmission spectra of glass(black line) and Cu films/glass(red line)

为Cu膜的吸收光谱,如图6所示。从图6可看出,Cu膜有两个吸收峰位,分别是408.1 nm和598.3 nm,这与文献[11]报道的也是一致的。

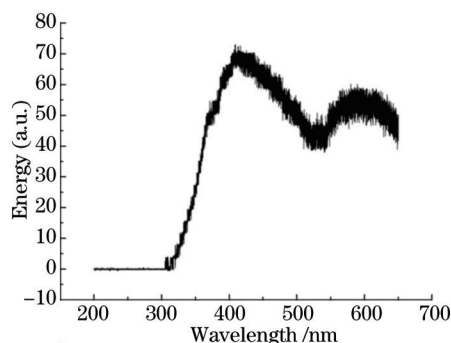


图6 Cu膜的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectrum of Cu films

从图2和图6可以看出,光栅光谱仪所得的吸收谱与紫外可见光分度计所得吸收谱存在差异。紫外可见光分度计所得的吸收谱只在362 nm处出现峰位,而光栅光谱仪所得的吸收谱在408.1 nm和598.3 nm位置均出现了吸收峰,这是Cu纳米颗粒等离子体共振吸收峰,双峰的存在说明Cu膜上的Cu颗粒的不对称性^[11]。光栅光谱仪所得的吸收谱相对紫外可见光分度计所得的吸收谱存在“红移”。通过查阅文献发现,对金属纳米材料光吸收特性研究的测量方法有用光栅光谱仪的^[11],也有用紫外可见光分度计的^[10]。但是同时运用这两种仪器来探究纳米材料光吸收或研究这两种仪器对纳米材料光吸收的影响的报道却没有。本文认为造成两种光谱存在差异的原因有两个:1)是光源的影响。不同光源对金属颗粒的散射不同,导致了光栅光谱仪测得值与紫外可见光分度计测得值相比产生了“红移”;2)是分辨率问题。这两种仪器的分辨率不相同导致峰位数目不同。

解释红移现象应从光源的能量图上进行分析。光栅光谱采用的卤钨灯(最常用的是溴钨灯),而紫外可见

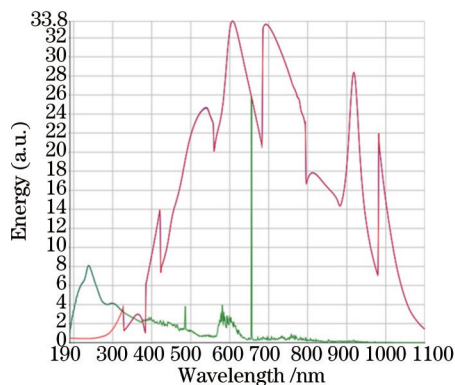


图7 紫外氘灯与溴钨灯的能量分析图

Fig.7 Energy analysis diagram of UV deuterium lamp and bromine tungsten lamp

光分光光度计采用的是紫外氙灯,图7是紫外氙灯与溴钨灯的能量分析图,红线是溴钨灯,绿线是紫外氙灯。

从图7中可以得到,溴钨灯的平均能量较高,变化起伏较明显。而紫外氙灯平均能量较低,但在约650 nm处有一个较大的起伏。正是由于这种情况,才导致了紫外可见分光光度计与光栅光谱仪所得出Cu膜的吸收峰位置是不同的。

4 结 论

利用直流磁控溅射法在K9玻璃衬底上制备了Cu膜,利用XRD、紫外可见分光光度计、多功能光栅光谱仪对其进行结构和性能进行了表征,得出以下结论:所制备的Cu膜结晶度较好;Cu膜的吸收波段较宽,半峰全宽为201 nm,但光栅光谱仪所得的吸收谱与紫外可见分光光度计所得吸收谱存在差异:对同一金属薄膜,由光栅光谱仪得到的吸收光谱比由紫外可见分光光度计得到的吸收光谱,峰位产生了“红移”,且峰数不同,原因是光源的不同及实验仪器分辨率的不同造成的。

参 考 文 献

- 1 Ehasarian A, Pulgarin C, Kiwi J. Inactivation of bacteria under visible light and in the dark by Cu films. Advantages of Cu-HIPIMS-sputtered films[J]. Environ Sci Pollut Res, 2012, 19(9): 3791-3797.
- 2 Lim J W, Isshiki M. Precise analysis of H, C, N, and O as dominant impurities in Cu films: Complementary use of SIMS and GDMS[J]. Metals and Materials International, 2005, 11(4): 273-278.
- 3 Sarac U, Baykul M C. Properties of electrodeposited Fe-Cu films grown on ITO coated glass substrates at different electrolyte temperatures[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2013, 24(3): 952-957.
- 4 Sun kewei. Opt Properties of Nanometer Metal Thin Films[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2006.
孙可为. 纳米金属薄膜的光学性质[D]. 兰州: 兰州大学硕士学位论文, 2006年.
- 5 Cheng Bingxun. A Study of the Structure and Properties of Al and Cu Films Fabricated by Magnetron Sputtering[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
程丙勋. 磁控溅射制备Al膜和Cu膜的结构与性能研究[D]. 成都: 四川大学硕士学位论文, 2007年.
- 6 Fan Zhengxiu. Development and recent progress of optical thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900131.
范正修. 光学薄膜及其进展[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900131.
- 7 Li Yongqian, Su Lei, Wang Binbin, *et al.* Optical properties of cross-shaped array optical absorber in the infrared region[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0123002.
黎永前, 苏磊, 王斌斌, 等. 红外波段十字阵列光吸收材料光学特性研究[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0123002.
- 8 Lu Suqing, Chao Xiaogang, Chen Xianfeng, *et al.* TE polarization perfect absorption with dual-band in metal-photonic crystal-metal structure[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1): 0116003.
陆苏青, 巢小刚, 陈宪锋, 等. 金属-光子晶体-金属结构中的双波TE偏振完美吸收[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0116003.
- 9 Xu Lei, Xia Haiping, Hu Minjie. Nano-copper sulfide for absorbing near infrared light[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(1): 0116001.
徐磊, 夏海平, 胡敏杰. 纳米硫化铜近红外吸收材料[J]. 光学学报, 2013, 33(1): 0116001.
- 10 Zhang Jinsheng, Chen Fuyi, Yan Xiaohong, *et al.* Growth of silver-copper nanodendrites and their opt absorption[J]. Precious Metals, 2011, 32(4): 29-35.
张金生, 陈福义, 闫晓红, 等. 银铜纳米枝晶的生长及光学吸收性质[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 29-35.
- 11 Zhu zhenbang, Zhao Liang, Zhou Huijun, *et al.* Study on the absorption spectrum of Cu nanoparticle[J]. Journal of Nantong University (Natural Science Edition), 2008, 7(3): 15-18.
朱振邦, 赵亮, 周惠君, 等. 铜纳米颗粒吸收光谱特性研究[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2008, 7(3): 15-18.

栏目编辑: 张浩佳