

纳米 Cu_2O 薄膜的制备及其表面增强拉曼光谱

王进霞¹, 洪瑞金^{1,2}, 陶春先^{1,2}, 张大伟^{1,2}

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

²教育部光学仪器与系统工程研究中心, 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093

摘要 采用真空电子束蒸发技术及后续热氧化技术, 在玻璃基底上制备了不同厚度的金属铜薄膜。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱分别表征了所制备的金属铜薄膜的晶体结构和元素组成。采用紫外-可见-近红外分光光度计及拉曼光谱仪分别分析了所制备的金属铜薄膜的吸收谱和表面增强拉曼光谱(SERS)活性。随着膜厚的增加, 退火后的薄膜样品由非晶态转变为(111)面择优生长的多晶态, 且其吸收边发生红移。当退火温度为 200 °C、退火时间为 60 min 时, 能够获得单一相的纳米氧化亚铜(Cu_2O)薄膜。薄膜样品 SERS 活性随纳米 Cu_2O 薄膜吸光度的增大而增强。

关键词 材料; 薄膜; 表面增强拉曼光谱活性; 纳米 Cu_2O 薄膜; 真空电子束蒸发; 热氧化

中图分类号 TB43 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0816004

Fabrication and Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Nano- Cu_2O Thin Films

Wang Jinxia¹, Hong Ruijin^{1,2}, Tao Chunxian^{1,2}, Zhang Dawei^{1,2}

¹ School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

² Research Center of Optical Instruments and Systems Engineering, Ministry of Education, Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China

Abstract A series of copper thin films with different thicknesses are fabricated on glass substrates by vacuum electron beam evaporation technology and subsequent thermal oxidation technology. The crystal structure and element compositions of these copper thin films are characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. The absorption spectra and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) activity of these copper thin films are analyzed by using UV-Vis-IR spectroscopy and Raman spectrometer, respectively. With the increase of film thickness, the amorphous state of the annealed thin film samples changes to a polycrystalline state with a preferred orientation in the (111) plane, and the red-shift of absorption edge appears. The single-phase nano- Cu_2O thin films are obtained when the annealing temperature is 200 °C and the annealing time is 60 min. The SERS activity increases with the increase of light absorbance of the nano- Cu_2O thin films.

Key words materials; thin films; surface enhanced Raman spectroscopy activity; nano- Cu_2O thin films; vacuum electron beam evaporation; thermal oxidation

OCIS codes 160.6000; 310.1860; 310.6860; 160.4236

1 引 言

作为一种具有高灵敏度和选择性的分子振动光谱, 表面增强拉曼光谱(SERS)可被用来分析复杂体系中的低浓度分子甚至单分子的结构信息, 并进行原位检测和痕量分析。因此, SERS 是一种非常有潜力的表面

收稿日期: 2017-03-02; **收到修改稿日期:** 2017-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(61378060)、国家重点研发计划(2016YFB1102300)

作者简介: 王进霞(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米氧化物薄膜方面的研究。E-mail: wangandz@163.com

导师简介: 洪瑞金(1974—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事功能薄膜方面的研究。E-mail: rjhongcn@163.com

(通信联系人)

分析和检测工具,被广泛应用于生物医学、表面吸附、生物传感器及有机污染物等领域^[1-2]。传统的 SERS 基底仅依赖于价格昂贵的 Au^[3]、Ag^[4]等极少数贵金属纳米结构材料,这在一定程度上限制了 SERS 技术在实际工业应用中的发展与推广。因此,系统地深入研究 SERS,并寻找一种成本低、具有良好 SERS 活性的基底材料具有极其重要的意义。

氧化亚铜(Cu₂O)是一种典型的、能被可见光激发的 P 型直接带隙半导体材料,其光学禁带宽度范围为 2.10~2.70 eV^[5-6],理论上光电转换效率高达 20%,被广泛应用于异质结太阳能电池、气体感应材料、光催化剂、环境净化等领域^[7-9]。另外,Cu₂O 原材料丰富、廉价、无毒且性能稳定,纳米级的 Cu₂O 还具有独特的光电性能。因此,SERS 技术在 Cu₂O 纳米颗粒上的应用受到密切关注。

在固体薄膜的制备中,常见的沉积方式有磁控溅射(MS)^[10]、脉冲激光沉积(PLD)^[11]、化学气相沉积(CVD)^[12]、电子束蒸发(EBE)^[13]、分子束外延(MBE)等。其中,EBE 沉积方式由于具有沉积速率可控,成本低,制备出的薄膜生长均匀、膜厚可控、成膜面积大等特点而备受青睐^[13-15]。受各种因素的影响,实验中制备出的 Cu₂O 薄膜通常有 Cu、CuO 成分的存在,即使制备出纯相的 Cu₂O,也难以获得单一相的 Cu₂O,从而导致无法精确分析薄膜的生长机理及特性。本文采用真空 EBE 技术及其后续热氧化技术,获得了单一相纳米 Cu₂O 薄膜,并探究了不同厚度纳米 Cu₂O 薄膜的晶体结构、光学性质及其 SERS 活性。

2 实 验

2.1 样品制备

如图 1 所示,在室温下,采用真空镀膜机(ZZS-630,成都南仪电子电气有限责任公司,中国),通过真空 EBE 技术在玻璃基底上制备金属铜薄膜。实验前,首先采用阴离子介面活性剂对玻璃基底进行预清洗;然后将基底依次置于丙酮、酒精和去离子水中,分别用超声波清洗 15 min,并在低温下烘干备用。镀膜机是机械泵和分子泵级联的二级抽气系统,用夹具固定玻璃基底,室内真空抽至 5×10^{-4} Pa,设定电子束电压为 9.3 kV,束流为 50 mA,合理调节电子束的聚焦、光斑位置与大小、光斑 XY 扫描方向,最后以稳定的沉积速率在玻璃基底上获得金属铜薄膜。将薄膜样品放入马弗炉中,在大气氛围下进行热氧化处理,退火温度为 200 °C,退火时间为 60 min,退火结束后,终止加热程序,使马弗炉温度自然降至室温,取出样品,分别标记为 S1、S2、S3、S4、S5 和 S6。具体参数设置见表 1。

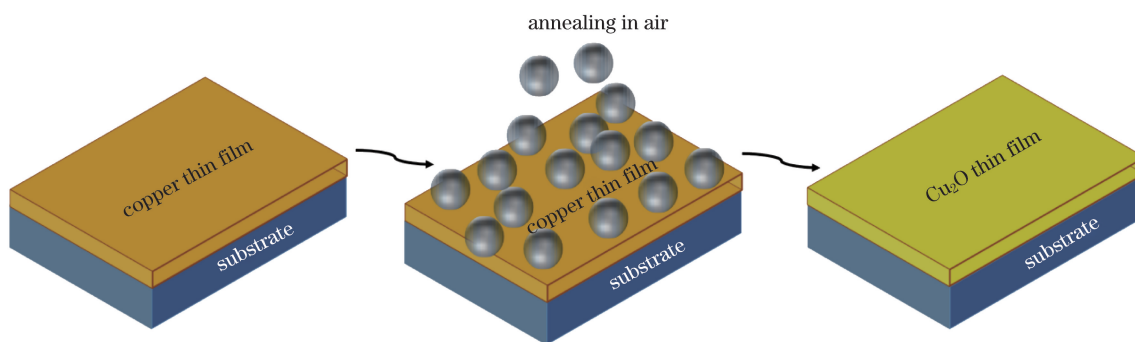


图 1 实验结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of experiment

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

Parameter	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Thickness of sample /nm	10	20	30	40	50	100
Annealing temperature /°C	200	200	200	200	200	200
Annealing time /min	60	60	60	60	60	60

2.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE,布鲁克 AXS 公司,德国)表征薄膜的晶体结构,其扫描角

度 2θ 为 $20^\circ\sim 60^\circ$, 步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha+ 型, 赛默飞世尔公司, 美国) 分析薄膜的元素组成。采用双光束紫外-可见-近红外分光光度计 (Lambda 1050, 珀金埃尔默公司, 美国) 测试样品的光学吸收谱, 其扫描范围为 $200\sim 1400\text{ nm}$, 步长为 2 nm 。选取具有液氮冷却电子耦合探测器的拉曼光谱仪 [HR 800, 堀场 (中国) 贸易有限公司, 日本] 测试样品的 SERS 信号, 其固体激光器的激发波长为 473 nm 。所有样品的测试均在室温条件下进行。

3 结果分析

3.1 XRD 图谱

图 2 为 200°C 退火处理后得到的纳米 Cu_2O 薄膜样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, 所有的样品在 22° 左右都有一个较宽的峰, 这是由玻璃基底产生的。薄膜样品 S1 没有出现任何衍射峰, 即 S1 表现为非晶态, 这是薄膜厚度太薄而其表层吸附原子为非连续随机排列所导致的。随着膜厚的增加, 样品 S2~S6 均在 $2\theta=36.2^\circ$ 附近出现了一个衍射峰, 该衍射峰对应于 Cu_2O 晶体结构的 (111) 晶面。可以看出, (111) 晶面的衍射峰强度逐渐增强, 说明薄膜样品为 c 轴择优取向生长。这是由于 Cu_2O 薄膜的 (111) 晶面具有最低的表面自由能, 而在薄膜的生长过程中, 晶粒的结晶方向具有沿较低表面自由能方向择优生长的趋势, 容易形成 (111) 晶面。从图中还可以看出, 样品 S2 和 S3 只有 (111) 晶面的衍射峰, 表现为单一相的 Cu_2O 薄膜; 而样品 S4、S5 和 S6 还在 30.3° 附近出现了一个非常微弱的衍射峰, 该衍射峰对应于 Cu_2O 晶体结构的 (200) 晶面。图 2 中只有 Cu_2O 的特征峰, 没有出现 Cu 或 CuO 的衍射峰, 因此可以判断薄膜样品中的成份为单一的 Cu_2O 。

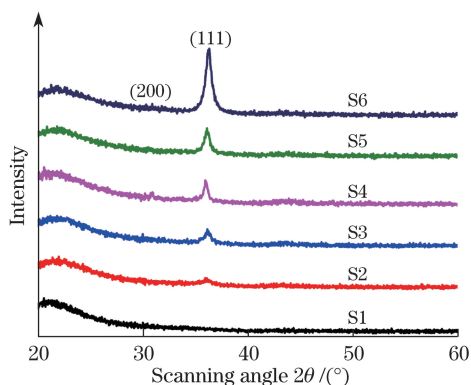


图 2 200°C 退火条件下的纳米 Cu_2O 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of nano- Cu_2O thin films under annealing temperature of 200°C

3.2 XPS 图谱

图 3 为 200°C 退火处理后的纳米 Cu_2O 薄膜样品的 XPS 图谱。采用 XPS 对 Cu_2O 薄膜表面的化学元素进行了分析。从图 3(a) 的 Cu 2p 峰的 XPS 能谱中可以看出, Cu 2p_{3/2} 特征峰位于 932.50 eV , 与文献 [16] 中的一致, 可以判定薄膜样品中的 Cu 为 +1 价; Cu 2p_{1/2} 特征峰位于 952.29 eV 。另外, Cu 2p 峰的 XPS 能谱中没有伴峰, 进一步确定薄膜样品为单一成份的 Cu_2O , 这与 XRD 图谱的分析结果一致。从图 3(b) 中 O 1s 峰的 XPS 能谱可以看出, 在 530.40 eV 处有一个特征峰, 与文献 [16] 中的结论相符。因此, 通过分析图 3 中 Cu 2p 和 O 1s 的结合能, 确定样品中的 Cu 为 +1 价。

3.3 吸收谱

图 4 为 200°C 退火处理后的纳米 Cu_2O 薄膜样品的吸收谱。通过光学带隙与吸收谱之间的关系式可计算出薄膜样品的光学带隙 [17], 即

$$E_g = h\nu - \frac{(ah\nu)^2}{A^2}, \quad (1)$$

式中 a 为光学吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光子频率, E_g 为样品的光学带隙, A 为常数。将 $(ah\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 关系图中的线性吸收边反向延长, 获得的能量轴上的截距就是薄膜的光学带隙, 如图 4 中右上角小图所示, 可以看出, 样品 S1~S6 的光学带隙分别为 $2.91, 2.86, 2.85, 2.81, 2.75, 2.67\text{ eV}$ 。从图 4 中还可以

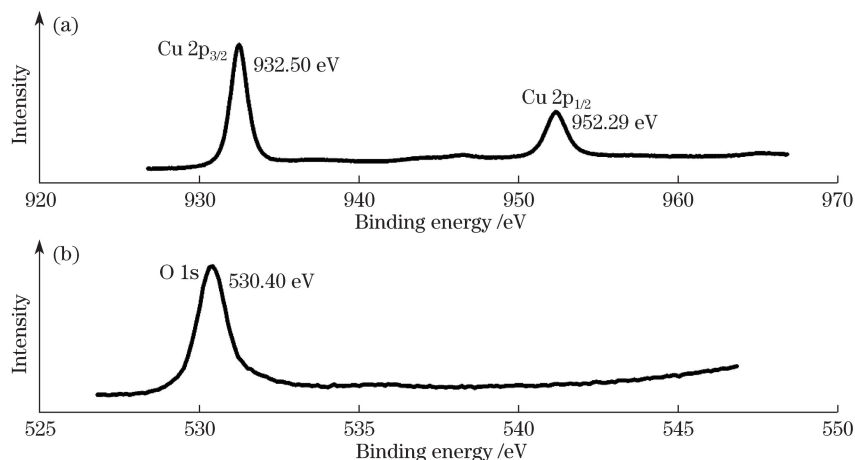


图 3 纳米 Cu₂O 薄膜的 XPS 图谱。(a) Cu 2p; (b) O 1s

Fig. 3 XPS patterns of nano-Cu₂O thin films. (a) Cu 2p; (b) O 1s

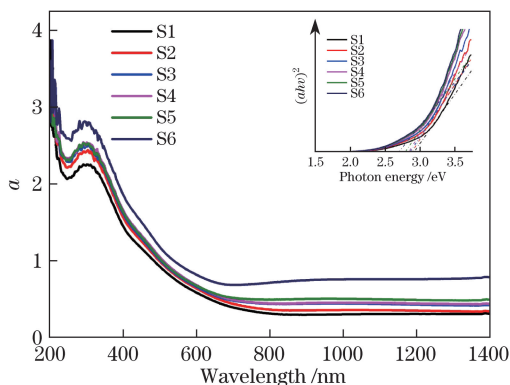


图 4 纳米 Cu₂O 薄膜的吸收图谱

Fig. 4 Absorption spectra of nano-Cu₂O thin films

看出,样品 S1~S6 均在 300 nm 附近出现吸收峰且强度逐渐增强,并且其吸收边发生红移。

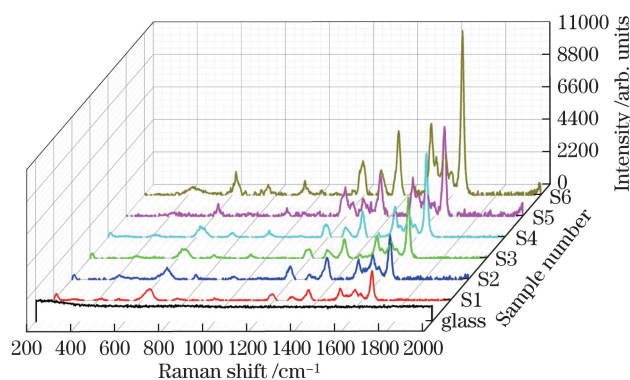
波长和光学带隙之间的关系式可表示为

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}, \tag{2}$$

式中 c 为光速, λ 为波长。当光学带隙 E_g 减小时,波长 λ 增大,吸收边往长波方向移动,即发生红移。由于金属薄膜的氧化过程从薄膜表面开始,在氧化过程的初始阶段,薄膜表面活性较强,反应极易进行,随着膜厚的增加及氧化的深入,薄膜的氧化速率逐渐降低,内部存在大量的空洞和缺陷,导致光学带隙减小,进而发生红移^[18-19]。

3.4 SERS 图谱

图 5 为纳米 Cu₂O 薄膜中罗丹明 B 分子的 SERS 图谱。实验采用波长为 633 nm 的激光对样品进行拉曼测试,波数扫描范围为 200~2000 cm⁻¹,曝光时间为 50 s,扫面次数为 3。所用罗丹明 B 探针分子溶液浓度为 10⁻⁵ mol/L。从图 5 可以看出,在玻璃基底上无法检测出罗丹明 B 分子的 SERS 信号,而退火处理后的薄膜样品,随着膜厚的增加,罗丹明 B 分子特征峰强度呈逐渐增强的趋势。还可以看出,罗丹明 B 分子的 SERS 信号具有不同强度的增益,分别为在 622 cm⁻¹ 处的芳香弯曲振动、1200 cm⁻¹ 处的芳香 C-H 弯曲振动、1278 cm⁻¹ 处的 C-C 伸缩振动及 1360,1506,1648 cm⁻¹ 处的芳香 C-C 伸缩振动模式^[20]。SERS 的强度与薄膜的吸收光谱有关,纳米 Cu₂O 薄膜吸收率的增大使得薄膜表面分布的“热点”增多,激发了更强的局域场强度,更有利于增强吸附在基底表面的物质分子的 SERS 信号,因此使得罗丹明 B 分子的 SERS 信号增强。总之,SERS 图谱表明所制备的纳米 Cu₂O 薄膜具有良好的 SERS 活性。

图 5 纳米 Cu_2O 薄膜中罗丹明 B 分子的 SERS 图谱Fig. 5 SERS spectra of Rhodamine B molecules in nano- Cu_2O thin films

4 结 论

利用真空电子束蒸发技术及后续的热处理技术制备纳米 Cu_2O 薄膜, 并对其晶体结构、元素组成、光学吸收谱及 SERS 活性进行研究, 得到如下结论:

1) XRD 结果表明, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下, 能够制备出单一相 Cu_2O 薄膜, 且所有样品均具有较为明显的 (111) 晶面的择优取向;

2) XPS 结果表明, 薄膜样品中的 Cu 以 +1 价存在, 样品为单一成份的 Cu_2O ;

3) 吸收谱表明, 随着膜厚的增加, 吸光系数逐渐增大, 光学带隙减小, 吸收边发生红移;

4) SERS 结果表明, 玻璃基底上无法检测出罗丹明 B 分子的 SERS 信号, Cu_2O 薄膜的 SERS 信号强度随其吸收系数的增大而增强, 进一步表明纳米 Cu_2O 薄膜具有良好的 SERS 活性。

参 考 文 献

- [1] Otto A, Bruckbauer A, Chen Y X. On the chloride activation in SERS and single molecule SERS[J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 661: 501-514.
- [2] Morjani H, Riou J F, Nabiev I, *et al.* Molecular and cellular interactions between intopicine, DNA, and topoisomerase II studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. Cancer Research, 1993, 53(20): 4784-4790.
- [3] Liu R, Liu J F, Zhang Z M, *et al.* Submonolayer-Pt-coated ultrathin Au nanowires and their self-organized nanoporous film: SERS and catalysis active substrates for operando SERS monitoring of catalytic reactions[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(6): 969-975.
- [4] Iga M, Kakuryu N, Tanaami T, *et al.* Development of thin-film tunable band-pass filters based hyper-spectral imaging system applied for both surface enhanced Raman scattering and plasmon resonance Rayleigh scattering[J]. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(10): 103707.
- [5] Chen A, Long H, Li X C, *et al.* Controlled growth and characteristics of single-phase Cu_2O and CuO films by pulsed laser deposition[J]. Vacuum, 2009, 83(6): 927-930.
- [6] 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.
- [7] Xiao Xiudi, Xu Gang, Miao Lei. Research progress of cuprous oxide solar cells[J]. Materials Review, 2013, 27(6): 148-152.
肖秀娣, 徐 刚, 苗 蕾. 氧化亚铜太阳能电池的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 148-152.
- [8] Zheng Z K, Huang B B, Wang Z Y, *et al.* Crystal faces of Cu_2O and their stabilities in photocatalytic reactions[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(32): 14448-14453.
- [9] Deng S, Tjoa V, Fan H M, *et al.* Reduced graphene oxide conjugated Cu_2O nanowire mesocrystals for high-performance NO_2 gas sensor[J]. Journal of American Chemical Society, 2012, 134(10): 4905-4917.
- [10] Kelly P J, Arnell R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [11] Ao Yuhong, Hu Shaoliu, Long Hua, *et al.* Study on pulsed deposition technology[J]. Laser Technology, 2003,

- 27(5): 453-456.
- 敖育红, 胡少六, 龙 华, 等. 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展[J]. 激光技术, 2003, 27(5): 453-456.
- [12] Li Fan, Wang Li, Dai Jiangnan, *et al.* Optical properties of ZnO:H films grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(10): 1585-1588.
- 李 璠, 王 立, 戴江南, 等. 常压化学气相沉积技术生长 ZnO:H 薄膜的光学性质[J]. 光学学报, 2006, 26(10): 1585-1588.
- [13] Zhang Yibing, Ke Yiqing, Zhou Difan, *et al.* A full automatic UHV e-beam evaporation control system for thin film growth[J]. *Vacuum*, 2009, 46(3): 46-48.
- 张义邴, 柯一青, 周迪帆, 等. 一种全自动超高真空电子束蒸发薄膜生长系统[J]. 真空, 2009, 46(3): 46-48.
- [14] Nakanishi Y, Miyake A, Kominami H, *et al.* Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 142(1): 233-236.
- [15] Guo Jialu, Liu Xiaofeng, Zhao Yuanan, *et al.* Effect of substrate's crystalline structure on crystalline and mechanical properties of HfO₂ thin films[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(6): 0603001.
- 郭佳露, 刘晓凤, 赵元安, 等. 基底晶态对 HfO₂ 薄膜晶向结构和力学特性的影响[J]. 中国激光, 2016, 43(6): 0603001.
- [16] Ghodselahe T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, *et al.* XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2730-2734.
- [17] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, *et al.* Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(1): 162-167.
- [18] Sahay P P, Nath R K, Tewari S. Optical properties of thermally evaporated CdS thin films[J]. *Crystal Research and Technology*, 2007, 42(3): 275-280.
- [19] Ryu S W, Kim E J, Ko S K, *et al.* Effect of calcination on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(5): 582-587.
- [20] Nie S M, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.