

# 不同气氛保护下退火制备的 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜微观结构分析

石 锋 李玉国<sup>†</sup> 孙钦军

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

**摘要:** 采用射频磁控共溅射法在 Si (111) 衬底上沉积 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 然后在 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 保护下高温退火, 再于空气中自然冷却氧化, 制备出 CuO 结构, 并对其微观结构进行分析. N<sub>2</sub> 保护下退火温度为 1100°C 时样品中主晶相为立方晶系的 CuO(200) 晶面, 薄膜样品表面出现纳米线状结构, 表面组分主要包括 Cu、O 元素, 冷却氧化形成 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜. NH<sub>3</sub> 气氛保护下退火, 随着退火温度的升高, CuO 由单斜晶相逐渐转变为立方晶相, CuO 薄膜结晶质量提高. 样品于 900°C 和 1100°C 退火后, 形成有序散落的微米级颗粒, 前者由粒状团簇组成, 颗粒表面比较粗糙; 后者由片融状小颗粒融合而成, 颗粒表面比较光滑.

**关键词:** 射频磁控共溅射法; CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜; 微观结构; 退火气氛

**PACC:** 6855; 8115

**中图分类号:** O484.8      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2008)12-2381-04

## 1 前言

SiO<sub>2</sub> 具有的特殊的物理化学特性, 使其成为半导体器件产业主要的原料之一, 人们常选用 SiO<sub>2</sub> 作为母体, 来生长一些金属纳米结构. CuO 是一种间接带隙半导体材料, 室温下带隙为 1.0eV, 具有独特的电、磁、催化特性, 已被广泛应用于催化剂、超导材料、热电材料、传感材料、玻璃、陶瓷等领域<sup>[1-2]</sup>. 本文采用一种简单新颖的方法, 在 Si 衬底上沉积 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 然后在 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 气保护下高温退火, 再在空气中自然冷却氧化, 制备出 CuO 结构, 对其微观结构进行分析和比较.

## 2 实验

采用射频磁控共溅射法(JCK-500A 型磁控溅射台) 并利用 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合靶在经清洗后的 n 型 Si (111) 衬底上制备 CuO/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜, 在 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 气氛中退火 30min, 在空气中自然冷却并氧化. Cu/SiO<sub>2</sub> 复合靶是采用条形高纯(99.9%)的金属铜片粘压在直径为 62mm 的无定形 SiO<sub>2</sub> 靶上制成, 通过改变金属 Cu 片的面积可调节复合薄膜中 Cu 和 SiO<sub>2</sub> 的组分比. 采用 Rigaku (Tokyo, Japan) D/max-r B 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K $\alpha$  线) 进行 XRD 相分析; 采用日立 H-8010 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌.

## 3 结果与讨论

### 3.1 N<sub>2</sub> 气氛中退火的微观结构分析

#### 3.1.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 是未退火和在 N<sub>2</sub> 气氛中不同温度下退火

30min 后的 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 XRD 图谱.

由图 1a 可以看出, 未退火样品在  $2\theta = 43.5^\circ$  左右有一个微弱的波包, 为 Cu 衍射峰, 说明溅射过程中有部分 Cu 晶体形成. 由于采用水冷的办法来降低衬底温度, 且与溅射的 SiO<sub>2</sub> 互相掩埋, 故测试出的 Cu 衍射峰强度较小, 成波包状. 未退火样品位于  $2\theta = 59.0^\circ$  处的强峰则为单晶硅基片的 Si(111) 衍射峰. 图 1b 中样品在  $2\theta = 35.6^\circ$  和  $2\theta = 38.9^\circ$  附近出现的较强的衍射峰为单斜晶系 CuO(111) 峰和 CuO(200) 峰. 除了单晶硅的强衍射峰 Si(111) 外, Cu 波包明显下降, 说明在 800°C 退火后, 晶体 Cu 减少了; 出现了较强的单斜晶系 CuO 的衍射峰, 说明退火过程中, Cu 在 N<sub>2</sub> 气保护下从共溅射的 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合体中析出, 在冷却过程中被氧化为 CuO.

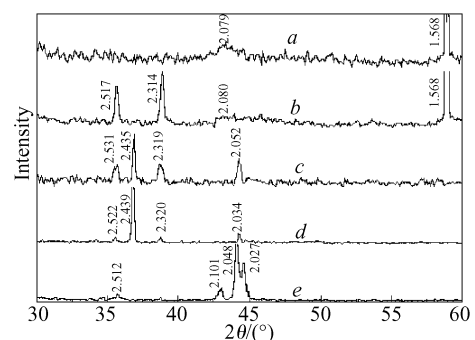


图 1 未退火和在 N<sub>2</sub> 气氛中不同温度下退火的 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 XRD 图谱 a: 未退火; b: 800°C 退火; c: 900°C 退火; d: 1000°C 退火; e: 1100°C 退火

Fig.1 XRD patterns of CuO/SiO<sub>2</sub> composite thin film samples annealing at different temperature with N<sub>2</sub> atmosphere and sample non-annealing a: non-annealing; b: 800°C; c: 900°C; d: 1000°C; e: 1100°C

<sup>†</sup> 通信作者. Email: liyuguo-sd@126.com

2008-06-22 收到, 2008-07-24 定稿

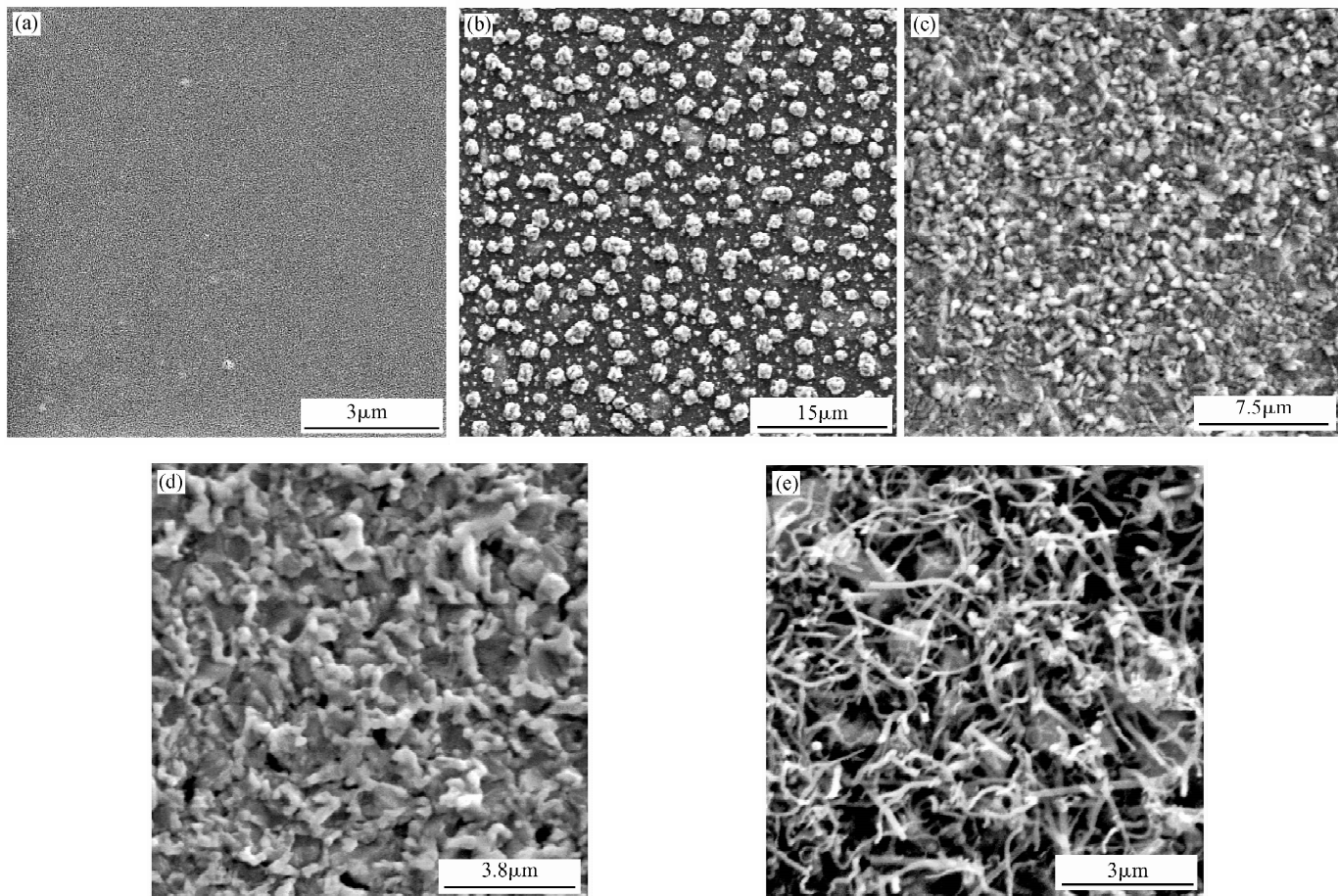


图 2  $N_2$  气氛中未退火和不同温度下退火后  $CuO/SiO_2$  复合薄膜样品的 SEM 图谱 (a) 未退火; (b)  $800^\circ C$ ; (c)  $900^\circ C$ ; (d)  $1000^\circ C$ ; (e)  $1100^\circ C$

Fig. 2 SEM micrographs of  $CuO/SiO_2$  composite thin film samples after annealing at different temperatures with  $N_2$  atmosphere and non-annealing

由图 1c 和 d 可知,当退火温度达到  $900^\circ C$  以上时,Cu 波包基本消失,同时单斜晶系的  $CuO(111)$  峰和  $CuO(200)$  峰衍射强度都有所下降,而在  $2\theta = 36.88^\circ$  和  $2\theta = 44.64^\circ$  处出现了立方晶系的  $CuO(111)$  峰和  $CuO(200)$  峰.随着退火温度升高,从  $Cu/SiO_2$  复合体中析出 Cu 晶体,在冷却过程中氧化生成 CuO 并由单斜晶型向立方晶型转化;当退火温度达到  $1000^\circ C$  时,主要形成立方晶系的  $CuO(111)$ . 温度升高到  $1100^\circ C$  时,图 1e 样品中主要以立方晶系的  $CuO(200)$  存在,其他 CuO 峰都比较小.图 1c, d 和 e 中没有出现单晶硅基片的衍射强峰,说明 CuO 薄膜结晶质量较好,将衬底硅片完全掩埋.

### 3.1.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 2 为未退火和在不同温度下退火 30min 后  $CuO/SiO_2$  复合薄膜样品的 SEM 表面形貌图.

由图 2 可以看出,经  $800^\circ C$  高温退火 30min 后,薄膜开始发生晶化,颗粒尺寸约为  $1\sim 2\mu m$ ;当温度升高到  $900^\circ C$  时,颗粒更加密集,但尺寸未见明显增大,薄膜结晶化程度提高.这与文献[2]的结果一致,即随着退火温度的升高,CuO 晶粒显著增加,说明粒子的生长主要受温度控制[3].图 2(c)中白色颗粒为 CuO 纳米颗粒,较均匀的分布在  $SiO_2$  基质中.从图 2(d)中可以看出,当退火

温度升高到  $1000^\circ C$  时,薄膜表面呈现片熔融状,完全覆盖在样品表面.当退火温度为  $1100^\circ C$  时,如图 2(e),薄膜样品表面出现纳米线状结构,比较均匀的覆盖在颗粒薄膜的表面,纳米线的线宽约为  $100\sim 200nm$ .

## 3.2 $NH_3$ 气氛中退火 30min 后的微观结构分析

### 3.2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 3 是  $NH_3$  气氛中不同温度下退火 30min 后所得  $CuO/SiO_2$  复合薄膜样品的 XRD 图谱.

从图 3(a)中可以看出,在退火温度为  $900^\circ C$  时,薄膜样品表面在  $2\theta = 35.5^\circ, 39.2^\circ$  处出现了单斜晶相的  $CuO(111)$  峰和  $CuO(200)$  峰,在  $2\theta = 45.5^\circ$  处出现了立方晶相的  $CuO(200)$  峰.在  $2\theta = 59.0^\circ$  处有单晶硅基片的衍射峰,但强度都很弱.从图 3(b)中可以看到,单斜晶系的峰都变弱,而在  $2\theta = 45.8^\circ$  处立方晶相的  $CuO(200)$  峰变得很强.图 3(c)中单斜晶系的 CuO 峰消失,立方晶相的  $CuO(200)$  峰更强了,而且在  $2\theta = 37.2^\circ$  处出现了立方晶系  $CuO(111)$  峰,说明薄膜样品表面形成的 CuO 基本为立方晶系.总的来看,随着退火温度升高,CuO 薄膜结晶质量越来越好.

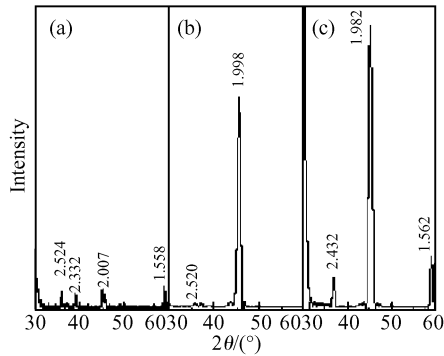


图 3 NH<sub>3</sub> 中不同温度下退火所得 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 XRD 图谱 (a) 900°C ;(b) 1000°C ;(c) 1100°C

Fig.3 XRD patterns of CuO/SiO<sub>2</sub> composite thin film after annealing at different temperatures with NH<sub>3</sub> atmosphere (a) 900°C ;(b) 1000°C ;(c) 1100°C

### 3.2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 4 是在 NH<sub>3</sub> 气中 900°C 退火 30min 后所得的 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 SEM 图谱.从图 4(a)可以看到,在薄膜样品表面形成颗粒团簇(0.5~2.0μm),有序地分布在薄膜表面.从图 4(b)中可以清晰地看到呈粒状花蕾的团簇.背景散落着许多小孔,可能是 Si 衬底的缺陷,也可能是 Cu 从共溅射的 Cu/SiO<sub>2</sub> 混溶体中析出留下的缺陷.

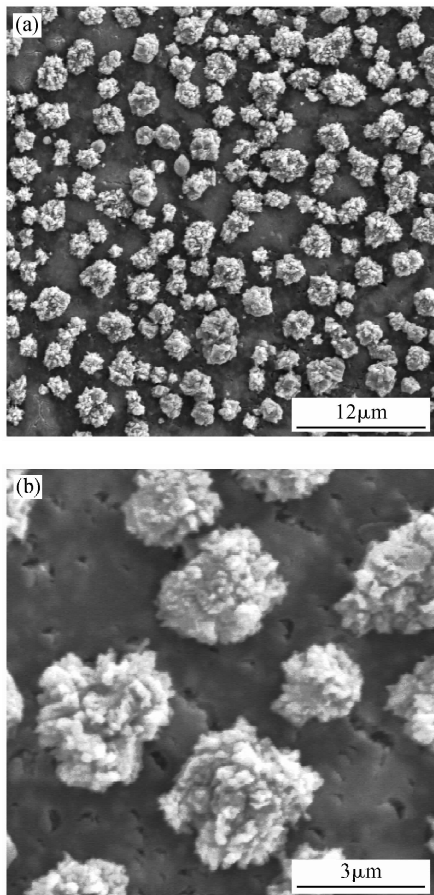


图 4 NH<sub>3</sub> 气氛中 900°C 退火 30min 后所得 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 SEM 图谱 (a)放大 2500 倍;(b)放大 10000 倍

Fig.4 SEM micrographs of CuO/SiO<sub>2</sub> composite thin film after annealing at 900°C for 30min with NH<sub>3</sub> atmosphere

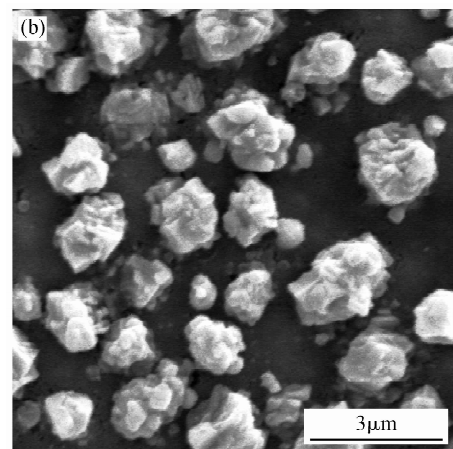
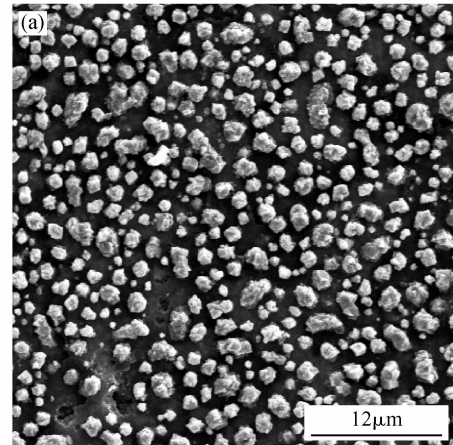


图 5 NH<sub>3</sub> 气氛中 1100°C 退火 30min 所得复合薄膜样品的 SEM 图谱 (a)放大 2500 倍;(b)放大 10000 倍

Fig.5 SEM micrographs of CuO/SiO<sub>2</sub> composite thin film after annealing at 1100°C for 30min with NH<sub>3</sub> atmosphere

图 5 是在 NH<sub>3</sub> 气氛中 1100°C 退火 30min 所得 CuO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品的 SEM 图谱.

从图 5(a)可以看到,在薄膜样品表面形成较大颗粒(0.6~1.5μm),均匀有序地分布在薄膜表面.从 5(b)中可以清晰地看到大颗粒是由片融状的小颗粒融合而成,这些小颗粒是结晶质量比较好的立方相的 CuO 晶体颗粒,这与样品薄膜的 XRD 测试结果一致.

从图 4 和图 5 中可以看出,溅射薄膜样品在 NH<sub>3</sub> 气氛中于 900°C 和 1100°C 退火后,均由有序散落的大颗粒形成,但颗粒的形态不同:前者由粒状颗粒团簇组成,颗粒表面比较粗糙,后者则是片融状小颗粒融合而成,颗粒表面比较光滑.

在 N<sub>2</sub> 气中高温退火的薄膜样品出现了 CuO 纳米线,而在 NH<sub>3</sub> 气中高温退火的薄膜样品只有微米级 CuO 颗粒生成.这是由于 N<sub>2</sub> 在退火过程中,不与 Cu 发生反应,只起到保护作用,使 Cu 从 Cu/SiO<sub>2</sub> 混合体中析出的过程中不与空气中的氧气反应,但在空气中冷却时被氧化,生成了 CuO 纳米线;而高温下 NH<sub>3</sub> 能部分分解为 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>,其中的 H<sub>2</sub> 具有还原作用,使 NH<sub>3</sub> 总的效果是具有还原作用的保护气体,从而加速了 Cu 从 Cu/SiO<sub>2</sub> 混合体中析出,使析出的 Cu 更容易发生团聚,

随后在空气中冷却氧化时,生成了由 CuO 小颗粒团聚成的大颗粒,不形成纳米线结构.

## 4 结论

(1) 在  $N_2$  气氛保护下退火,随着退火温度升高,从 Cu/SiO<sub>2</sub> 复合体中析出的 Cu 晶体在冷却过程中氧化生成 CuO,并由单斜晶型向立方晶型转化;当退火温度达到 1000°C 时,主要形成立方晶系的 CuO(111);温度升高到 1100°C 时,主要形成立方晶系的 CuO(200)晶面,CuO 晶粒显著增加,薄膜样品表面出现纳米线状结构.

(2) 在  $NH_3$  气氛中退火后,复合薄膜样品随着退火温度的升高,CuO 由单斜晶相逐渐转变为立方晶相,CuO 薄膜结晶质量越来越好.样品于 900°C 和 1100°C 退火后,均由有序散落的大颗粒形成,但颗粒的形态不同:前者由粒状颗粒团簇组成,颗粒表面比较粗糙,而后者则是片融状小颗粒融合而成,颗粒表面比较光滑.

(3) 在  $N_2$  气氛中高温退火的薄膜样品出现了 CuO 纳米线,而在  $NH_3$  中高温退火的薄膜样品只有微米级 CuO 颗粒生成.

## 参考文献

- [1] Wang Wenliang, Li Dongsheng, Wang Zhenjun, et al. Study on the morphology and infrared spectrum behavior of ultrafine powder CuO. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(8): 823 (in Chinese) [王文亮, 李东升, 王振军, 等. CuO 超细粉体的形貌与红外特性研究. *无机化学学报*, 2002, 18(8): 823]
- [2] Wu Dangxin, Zhang Qiming, Tao Meng. LSDA + U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Phys Rev B*, 2006, 73: 235206
- [3] Hong Liangwei, Zhao Fengqi, Liu Jianhong, et al. A novel preparation method to nanometer CuO powder. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2000, 23(3): 7 (in Chinese) [洪良伟, 赵凤起, 刘剑洪, 等. 制备纳米氧化铜的新方法. *火炸药学报*, 2000, 23(3): 7]

# Analysis to Microstructure of CuO/SiO<sub>2</sub> Composite Thin Films Annealing at Different Atmospheres

Shi Feng, Li Yuguo<sup>†</sup>, and Sun Qinjun

(College of Physics and Electronic, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

**Abstract:** Cu/SiO<sub>2</sub> composite thin films were deposited on n-type Si (111) substrates using radio frequency (RF) magnetron co-sputtering method, annealed at high temperature in  $N_2$  and  $NH_3$  atmosphere, and then cooled and oxidated in the air to form CuO structure. Microstructure of the films was analyzed. The main phase of sample is cubic CuO(200) crystal face and nano-line structure forms with Cu, O elements as the main components to form CuO/SiO<sub>2</sub> composite thin films in the sample surface after annealed at 1100°C in  $N_2$  atmosphere. As the annealing temperature increases in  $NH_3$  atmosphere, the structure of CuO turns from monoclinic crystal phase to cubic phase and the crystal quality of CuO thin films improves. After annealed at 900 and 1100°C, ordered and scattered micro-particles are formed in samples, and the former is made up of granular clusters with rough surface while the latter is constituted by flake small particles with smooth surface.

**Key words:** radio frequency magnetron co-sputtering; cupric oxide/silica composite thin films; microstructure; annealing atmosphere

**PACC:** 6855; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2008)12-2381-04

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: liyuguo-sd@126.com

Received 22 June 2008, revised manuscript received 24 July 2008