热氧化溅射镀铜膜制备 CuO 纳米棒及其光致发光特性

唐春梅¹, 廖欣悦², 余红雅¹, 刘仲武^{1*}

1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 执信中学, 广州 510080

* 联系人, E-mail: zwliu@scut.edu.cn

2017-09-04 收稿, 2017-10-30 修回, 2017-11-14 接受, 2017-12-20 网络版发表

中央高校基本科研业务费(2015ZP030)和广东省科技计划(2016B090907001)资助

摘要 CuO纳米结构的物理化学性质使其成为纳米光电子器件、气敏传感器和光检测器等微/纳米器件应用中的关键材料。虽然热氧化法具有简单、高效、低成本和大范围制备等优点, 但加热导致的崩裂问题仍限制了其广泛应用, 目前仍需发展可在不同基体(特别是半导体Si)上直接生长CuO纳米结构的制备技术。本文通过先直流/射频磁控溅射镀金属膜, 再电场辅助热氧化法的方法, 成功在Si基上获得了膜基结合力好的CuO纳米棒, 使用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)分析了Cu膜和CuO的形貌和结构, 并用荧光光谱仪测量了CuO纳米棒的室温光致发光性能。研究结果表明: 直流磁控溅射获得了择优取向为(111)的柱状晶Cu膜, 工艺改进后可完全氧化获得CuO纳米棒/CuO层/Si基的层状结构, 其中纳米棒为单晶单斜CuO。本文还通过进一步添加Cr作为过渡层来改善膜-基结合力, 解决加热Si-Cu膜时因热应力而导致的开裂问题。虽然射频溅射可在Si基底上获得细晶粒Cu膜, 但热氧化后并没有获得一维纳米结构的氧化物。当以紫外光作为激发光源时, CuO纳米棒的发射峰主要为宽的390~470 nm间的深紫到亮蓝发光带, 峰位的蓝移主要是源于纳米尺寸的下降。本文探究了CuO纳米棒的制备和光学性能, 有助于设计和组装基于Si基-CuO纳米阵列的新型纳米器件。

关键词 磁控溅射, 电场辅助热氧化法, 氧化铜纳米棒, 光致发光

过渡金属氧化物纳米结构因其依赖于尺寸和维度的独特物化性质, 以及在微/纳米器件应用中的关键地位, 受到了研究者的广泛关注^[1~5]。作为窄禁带宽度的p型半导体, CuO在太阳能电池、光催化、场发射、气敏传感器和锂离子电池等领域的广泛应用前景使其成为过渡族金属氧化物的研究热点^[6~9]。目前, 研究者已经通过各种制备方法成功获得了不同形貌的CuO纳米结构^[7,10,11]。在众多的制备工艺中, 热氧化法具有工艺简单、无需催化剂、低成本、低温大范围制备等优点^[12~14]。大量的前期研究已经证实了该方法的可行性, 但热应力导致的开裂和剥落问题仍限制了其在构建纳米功能器件方面的应用。

光致发光是一种探究物质光学性能的无损技术, 能灵敏地鉴别半导体材料中引起复合发光的杂质和缺陷, 理解相关的光学性能有助于进一步构建光电器件^[15]。近年来, 研究者已经成功制备并表征了不同CuO纳米结构(多孔、膜、纳米线和纳米晶须等)的光致发光性能, 但大部分的研究是基于粉末状CuO或以Cu片为基底, 对不同基底上CuO的可控制备及发光机理的研究仍较少^[9,16~19]。此外, 直接在Cu基底上制备的CuO纳米结构并不能满足当前半导体行业的器件一体化要求。因此, 需要发展新的可在其他基体(特别是半导体Si)上直接生长CuO纳米结构的制备技术, 以实现基于CuO纳米结构的器件的构建^[20~22]。

引用格式: 唐春梅, 廖欣悦, 余红雅, 等. 热氧化溅射镀铜膜制备 CuO 纳米棒及其光致发光特性. 科学通报, 2018, 63: 224–231

Tang C M, Liao X Y, Yu H Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of thermal oxidized CuO nanorods from sputtered Cu films (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 224–231, doi: 10.1360/N972017-00950

我们前期通过简单改良基于电热板的热氧化装置,成功在Cu片表面获得了结合力好且场发射性能优异的CuO纳米线,并通过施加电场进一步实现了CuO的形貌调控^[23,24].为了将CuO纳米结构成功组装到Si基上,本文首先使用直流(direct current, DC)和射频(radio frequency, RF)两种磁控溅射方式在Si基上获得了不同形貌的Cu膜,随后研究了热氧化工艺对CuO形貌和结构的影响.本文还通过在溅射过程中添加Cr作为过渡层改善了CuO纳米棒和Si基之间的结合力,并通过室温光致发光光谱研究了获得的Si基-CuO纳米棒的光学性能.

1 材料和方法

实验中镀膜采用的是JGP-560b型高真空磁控溅射系统,所用衬底为N型Si(100)片,溅射靶材为直径60 mm的高纯(99.99%)铜靶和铬靶.溅射时的本底真空度为 1.8×10^{-4} Pa,氩气流量为24 sccm,溅射气压为0.6 Pa氩气.实验过程均采用室温磁控溅射,溅射功率为100 W,其中Cu膜的沉积时间为30 min(直流和射频磁控溅射),Cr过渡层的沉积时间为3 min(直流磁控溅射).随后将Cu膜置于前期自行搭建的基于电热板的电场辅助热氧化装置中加热,其原理如图1所示,其中两块电极板之间的距离为3 mm,可施加向上和向下两个方向的电场^[24].本实验采用的具体热氧化工艺条件如表1所示.

样品的结构和形貌用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, Cu K α , $\lambda=0.15418$ nm)、扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova Nano SEM 430)和透射电子显微

图1 电场辅助热氧化装置示意图

Figure 1 Schematic for electric field assisted thermal oxidation equipment

表1 热氧化工艺条件

Table 1 Thermal oxidation processes in detail

	温度 (℃)	电压 (V)	电场强度 (V m ⁻¹)	电场方向 及时间
工艺一	400	30	10000	向下2 h+向上2 h
工艺二	400	50	16667	向上8 h

镜(TEM, JEOL JEM-2100F)表征.光致发光性能使用HORIBA公司的FluoroMax-4荧光光谱仪在室温下测得,所用紫外激发波长为200和220 nm.

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射和热氧化工艺对CuO形貌的影响

图2(a)和(b)分别为采用直流和射频磁控溅射方式在Si基底上以100 W的功率沉积30 min后获得的Cu膜的截面形貌图.由图2可知,两种溅射方式在Si上得到了不同形貌和厚度的Cu膜,其中直流方式获得的Cu膜为明显的柱状晶,而射频方式获得的膜呈现细晶状,且射频的Cu膜和基底的结合力比直流的差,甚至出现了上百纳米的缝隙.在同一溅射功率和时间下,直流获得的Cu膜更厚,约为1.25 μ m,而射频获得的膜厚仅为0.5 μ m.两种溅射方式获得不同形貌和厚度的膜的原因将在2.2节机理部分讨论.

前期的研究证明,在热氧化过程中施加电场,可以通过调控离子扩散而促进生长方向和电场方向相同的氧化物纳米结构的生长^[24].因此,热氧化工艺一先施加一个向下的电场,目的是想通过控制离子向下运动来提高结合力,然后再施加向上的电场以增加氧化物纳米结构的长径比,获得性能更优异的CuO纳米线.直流和射频镀Cu膜经工艺一热氧化后的截面形貌图分别如图3(a)和(b)所示.为了更好地理解Cu的氧化过程,将Cu片在同一条件下热氧化,其形貌如图3(c)所示.由图3(c)可知,Cu片经工艺一热氧化后,生成了长达10 μ m的纳米线.而Cu膜在氧化后没有生成明显的一维纳米结构,只有直流镀Cu膜表面有少量的凸起,大部分是由颗粒构成的氧化物层,且射频镀Cu膜氧化后的颗粒更细小.与图2的Cu膜相比,图3(a)和(b)中都能清晰地观察到氧化层

图2 直流(a)和射频磁控溅射(b)获得的Cu膜的截面SEM图

Figure 2 Cross-sectional SEM images of Cu films obtained from DC (a) and RF (b) magnetron sputtering method

图3 不同工艺条件下, 直流((a), (d))、射频((b), (e))磁控溅射镀Cu膜和Cu片((c), (f))热氧化后的截面SEM图. (a)~(c) 工艺一; (d)~(f) 工艺二
Figure 3 Cross-sectional SEM images of DC ((a), (d)), RF ((b), (e)) sputtered Cu films, and cross-sectional SEM images of Cu foil ((c), (f)) after different thermal oxidation process. (a)~(c) Process one, (d)~(f) process two

和Si基在热氧化后发生了明显的剥离. 热氧化后的形貌结果表明, 虽然Cu片经过工艺一热氧化后能生成纳米线, 但由于Cu膜中Cu原子有限, Cu膜热氧化后并没有成功获得一维CuO纳米结构. 因此, 我们改进设计了能促进CuO纳米结构生长的热氧化工艺二(表1), 只施加向上的电场, 同时加大电场强度, 将加热时间延长到8 h.

图3(d)~(f)分别是直流、射频镀Cu膜和Cu片经工艺二热氧化后的截面形貌图. 与工艺一热氧化后相比(图3(a)~(c)), Cu片表面获得的纳米线长度更长(图3(f)). 除Cu片外, 直流镀Cu膜经工艺二热氧化后也成功获得了长度小于1 μm , 直径在几十~100 nm的短粗纳米棒, 稍长的纳米棒则出现了明显的倒伏, 且氧化层与基底间出现了明显剥离(图3(d)). 这表明虽然直流镀Cu膜在改进工艺后可以获得纳米棒, 但是柱状晶Cu膜和光滑的Si基底直接接触的结构使得热应力最终以剥离的形式释放了. 射频镀Cu膜在工艺改进后仍没有获得一维纳米结构, 表明纯细晶的Cu膜并不利于生长一维CuO纳米结构, 纯柱状晶的直流镀Cu膜仍需解决热氧化后结合力差的问题. 为了在不同基底上获得CuO纳米结构, 大部分研究者会先沉积几十~100 nm厚的膜作为过渡层^[21,25,26]. Cr是常

用的过渡层材料, 参考其晶格参数和热膨胀系数, 以及与Si和CuO的关系等, 本文选择Cr作为过渡层, 并且磁控溅射易获得细晶膜. 因此, 本文选择直流磁控溅射和热氧化工艺二作为实验条件, 同时先镀上一层细晶Cr膜作为过渡层, 以此来改善热氧化后CuO纳米棒和基底的结合力.

本文选择溅射3 min的Cr作为过渡层, 其厚度约100 nm. 采用直流溅射方法, 先镀Cr膜3 min, 再镀Cu膜30 min的样品截面、表面和热氧化后的截面形貌如图4(a)~(c)所示, 功率均为100 W. 由图4(a)可知, Cr的添加使Si和Cu柱状晶膜的界面间出现了明显的细晶层, 打破了直流镀Cu膜的单一柱状晶形式, 最终得到的膜层厚度约1.6 μm . 从图4(b)的表面形貌图可以看出, 柱状晶Cu膜的表面随机分布着宽度为几十纳米的缝隙, 在热氧化过程中为原子的扩散提供了快速通道, 有利于生成CuO纳米棒. 与未添加Cr层相比(图3(d)), 添加Cr层后的氧化层未和基底剥离(图4(c)), 表明Cr层的添加改善了其结合力, 且纳米棒平均长度约1 μm , 直径为几十~100 nm, 致密度变低. 以上形貌分析结果表明, 添加Cr层能够改善氧化后的膜基结合力.

由以上讨论可知, 直流和射频磁控溅射能在Si

图4 直流磁控溅射镀Cr(3 min)+Cu(30 min)膜氧化前的截面(a), 表面(b)和工艺二热氧化后(c)的截面SEM图

Figure 4 Cross-sectional (a) and surface (b) SEM images of Cr (3 min)+Cu (30 min) film obtained from DC magnetron sputtering. (c) Cross-sectional SEM image of Cu film after thermal oxidation process two

基底上分别获得柱状晶和细晶Cu膜, 且只有以直流方式得到的柱状晶Cu膜在热氧化后成功获得了纳米棒, 但仍存在膜基结合力差的问题. 本文通过先镀上厚度约100 nm的Cr细晶层作为过渡层, 再镀柱状晶Cu膜的方法, 改善了热氧化后的膜基结合力.

2.2 Cu膜和CuO纳米棒的结构及机理

不同直流溅射工艺镀Cu膜和经工艺二热氧化后样品的XRD图谱如图5所示, 其中Cu和CuO分别表示Cu膜和Cu膜热氧化后的CuO纳米棒, 各元素后的数字表示镀膜时间. XRD测试使用的是块体光路, 其探测深度远深于薄膜光路, 所以很容易探测到Si基底, 图5中大部分样品的最强峰为单晶Si基的(400)峰, 即 $2\theta=69.1^\circ$. 除基底Si的峰, 直流磁控溅射获得的Cu膜

图5 (网络版彩色)不同直流溅射镀Cu膜和经工艺二热氧化后CuO纳米结构的XRD图谱

Figure 5 (Color online) XRD patterns of different DC magnetron sputtered Cu films and thermal oxidized CuO nanostructures via oxidation process two

样品中都有明显变宽的Cu相峰, 表明得到的Cu膜晶粒较小. Cu膜的峰强与标准PDF卡片(PDF No. 01-089-2838)对比发现, 直流方式制备的柱状晶Cu膜的择优取向为(111). 经工艺二热氧化后, 所有样品均出现了CuO相, 且没有Cu₂O和Cu相, 表明在此热氧化工艺下, Cu膜完全氧化, 且生成了单一的氧化物CuO; 即图3(d)和图4(c)中所示的纳米棒和层状膜均为CuO, 最终获得的层状结构为CuO纳米棒/CuO层/Si基. 该结构不同于之前Cu片热氧化后获得的CuO纳米线/CuO层/Cu₂O层/Cu层的层状结构, 其中不完全氧化物Cu₂O层的存在是因为加热过程中, Cu片能一直提供Cu原子^[14,23,24]. 而Cu膜在热氧化过程中提供的Cu原子有限, Cu最终能充分氧化获得纯CuO相. 对于过渡层Cr, 由于Cr的峰位和峰强与Cu十分接近, 并且氧化后没有出现明显的Cr氧化物峰, 所以较难从XRD图谱中区分Cu和Cr. XRD图谱(图5)中, 除以上Cu, CuO和单晶Si(400)峰外, 还存在几个结晶度高的峰, 其峰强虽远低于Si(400)峰, 约为其峰强的1/500, 但与Cu和CuO的峰强相当, 且无法与Cu和Cr及其化合物匹配, 因此最终判断为基底Si引起的峰. 在这些峰中, 一定伴随单晶Si的最强衍射峰(69.1°)出现的峰是 61.9° , 66.7° 和 76.3° , 但其他峰的出现是随机的(包括 29.3° , 30.8° , 33.2° 和 56.4°). 这是因为择优取向、界面和消光面的出现等会使基底和膜的某些晶面恰好满足XRD衍射条件, 但并不是所有探测角度下都会出现, 且氧化使基底和膜的界面不同, 所以这些峰并不完全相同.

通过TEM进一步探究了直流磁控溅射镀膜(Cr(3 min)+Cu(30 min))经工艺二热氧化后的单根纳米棒的精细微观结构(图6). 由图6可知, 纳米棒的直径约

40 nm, 对应的SAED和HRTEM谱图都表明纳米棒为单晶CuO单斜相, 其中SAED的晶带轴为 $[\bar{1}10]$. 由HRTEM图(图6(c))测量得到的晶面间距值为0.267和0.189 nm, 分别与单斜CuO相的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 和 (112) 的晶面间距相匹配, 并且比标准晶面间距值大0.012 nm左右, FFT谱图也证明了该结果.

由XRD结果可知, 直流磁控溅射获得的柱状晶Cu膜的择优取向为 (111) , 由于Cu为面心立方结构, (111) 为最密排面, 表面能最小, 所以离子能量相对较小的直流磁控溅射制备的薄膜更易沿 (111) 面生长^[27]. 齐雪莲等人^[27]也证明了加射频会使离子能量普遍升高, 使Cu膜有足够的能量沿着 (111) 以外的面生长, 因此择优取向变弱, 最后获得平均晶粒尺度变小、表面光滑均匀、没有裂纹和空洞的Cu膜. 类似地, 本文中射频方式获得了择优取向变弱的细晶状薄膜. 同时, 由于射频获得的薄膜晶粒尺度更小, 致密度更高, 且没有柱状晶之间的缝隙, 所以在相同镀膜功率和时间下获得的薄膜厚度更小. 加Cr层前后的Cu膜厚度分别为1.25和1.60 μm , 膜层厚度的不同一方面是由于多镀了厚度约100 nm的Cr; 另一方面是因为加Cr后, Cu沉积时的表面由光滑变粗糙, 且Cr和Si的晶格参数不同, 所以最终获得的膜厚略有不同.

虽然热氧化法已经被广泛用于制备金属氧化物, 其机制仍存在争议. 前期工作中, 我们以Cu片为源, 探究了温度梯度和电场对Cu和O离子扩散及最终产物形貌和结构的影响^[23,24]. 本文将Cu源由Cu片换成Cu膜后, 在同样的热氧化温度梯度下探究了不同的Cu膜和电场对氧化物生长的影响. 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, Cu离子的扩散主要由晶界扩散控制^[12,13,28,29], 且 $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$, $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ 和 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ 这3个反应的吉布斯自由能均小于0, 即在热力学上均是可行

的, 但是产物还与动力学以及扩散路径相关^[14,23]. 近年来, 应力和晶界扩散被很多研究者用来解释一维CuO纳米结构的生长^[14,28,30]. 由实验结果可知: 具有择优取向的直流镀柱状晶Cu膜比射频镀细晶Cu膜更易获得CuO纳米棒, 这是由于柱状晶为离子的扩散提供了高扩散率通道. 虽然将Cu片换成Cu膜后, 最终产物没有出现 Cu_2O 层, 但是根据之前的研究, Cu_2O 在热氧化初始阶段是存在的, 只是因为Cu膜中的Cu源有限, 所以在本文的工艺条件下被完全氧化, 生成了纯CuO. 此外, Cr过渡层的添加使得两者的界面不同, 因此热氧化过程中应力释放的方式不同. 未加Cr时, 加热过程中Si基和Cu膜之间更大的热应力驱使Cu在表面产生更多的CuO形核点, 因此其致密度更高. 但是, 过大的应力很快通过使膜层和基底产生剥离的方式释放, 剥离又使获得的CuO纳米棒更短. 加Cr作为过渡层后, Si和膜层之间的热应力变小, 获得的CuO纳米棒更长, 致密度更低, 且没有出现明显的脱落.

2.3 CuO纳米棒的光致发光性能

光致发光光谱是分析半导体金属氧化物光学性能的强有力工具, 能灵敏地鉴别半导体材料中引起复合发光的杂质和缺陷, 特别是室温光致发光光谱(PL)^[9]. 由于存在电子跃迁的选择定则、量子限域效应、缺陷能级和杂质能级等, CuO纳米棒阵列的光致发光性能明显不同于块体CuO^[17,31]. 图7为图4(c)中的CuO纳米棒的室温光致发光谱, 即直流镀Cr(3 min)+Cu(30 min)膜并经过工艺二热氧化后的纳米棒. 由XRD(图5)和TEM(图6)结果可知, 热氧化后只存在CuO相, 且CuO纳米棒为单晶结构, 因此, 室温光致发光谱中的发光带全部来源于CuO. 由图7可知, 当

图6 单根CuO纳米棒的TEM图(a), 电子衍射斑点(SAED)图(b)和高分辨TEM(HRTEM)图(c). (c)中的插图为对应的傅里叶变换(FFT)谱图
Figure 6 TEM image (a), SAED pattern (b), and HRTEM image (c) of CuO nanorod. Inset in (c) is the corresponding FFT pattern

图7 (网络版彩色)直流磁控溅射镀膜(Cr(3 min)+Cu(30 min))经工艺二热氧化后的室温光致发光光谱

Figure 7 (Color online) PL spectrum of the DC magnetron sputtered films (Cr(3 min)+Cu(30 min)) after thermal oxidation process two at room temperature

以200和220 nm这2个紫外光作为激发光源时, 激发的发射峰的位置基本相同, 即主要为宽的390~470 nm深紫到亮蓝的发光带, 其中, 396, 467和482 nm的峰分别来源于CuO本征发射、缺陷相关或表面杂质发射和深能级缺陷, 并且与Chang等人^[16]和Zhao等人^[9]的结果相比, 都有约7 nm的蓝移。一般来说, 发光峰位的蓝移归因于维度结构和纳米材料尺寸的下降引起的量子限域效应的增强^[32]。因此, 本研究中的峰位与Zhao等人^[9]的研究结果相比出现蓝移是因为纳米棒直径更小; Mukherjee等人^[18]获得的纳米晶须直

径更小, 因此蓝移量更大(395 nm)。此外, 在450和491 nm附近也存在较弱的蓝色发光带, 其发光来源于与CuO纳米棒不同的缺陷或杂质。

3 结论

本文通过磁控溅射结合电场辅助热氧化法成功地在Si基上获得了膜基结合力较好的CuO纳米棒, 探究了2组工艺参数对CuO生长的影响, 并研究了CuO纳米棒的室温光致发光性能。研究结果表明, 直流磁控溅射获得了择优取向为(111)的柱状晶Cu膜, 热氧化工艺改进后可成功获得CuO纳米棒, 其层状结构为CuO纳米棒/CuO层/Si基, 并且没有Cu片热氧化后常出现的Cu₂O层。然而, 柱状晶Cu膜热氧化过程中过大的热应力使氧化后的CuO纳米棒与基底之间出现了明显的剥离。射频磁控溅射方式能够得到细晶Cu膜, 但热氧化后并没有获得一维纳米结构的氧化物。因此, 本文选用直流磁控溅射方式制备Cu膜, 并通过添加Cr过渡层使Si基和柱状晶Cu膜的界面间出现了明显的细晶层, 成功改善了热氧化后CuO和Si基的结合力。光致发光光谱结果表明, 得到的CuO纳米棒在紫外光激发下, 在室温下具有宽的390~470 nm深紫到亮蓝的发光带。本研究结果有利于进一步将CuO纳米结构设计组装到不同基底上, 满足不同功能纳米器件的应用需求, 这些技术对纳米系统的集成和功能纳米器件的设计至关重要。

参考文献

- 1 Fang X S, Zhang L D. Controlled growth of one-dimensional oxide nanomaterials. *J Mater Sci Technol*, 2006, 22: 1–18
- 2 Fang X, Bando Y, Gautam U K, et al. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. *J Mater Chem*, 2008, 18: 509–522
- 3 Comini E, Baratto C, Faglia G, et al. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Prog Mater Sci*, 2009, 54: 1–67
- 4 Devan R S, Patil R A, Lin J H, et al. One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3326–3370
- 5 Han N, Yang Z, Shen L, et al. Design and fabrication of 1-D semiconductor nanomaterials for high-performance photovoltaics. *Sci Bull*, 2016, 61: 357–367
- 6 Qiao Z C, Cheng K, Yuan Z Q, et al. Synthesis and gas-sensing properties of CuO nanowires array film by magnetron sputtering method (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2011, 56: 2383–2388 [乔振聪, 程珂, 袁占强, 等. 磁控溅射法制备氧化铜纳米线阵列薄膜及其气敏性质. *科学通报*, 2011, 56: 2383–2388]
- 7 Zhang Q, Zhang K, Xu D, et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Prog Mater Sci*, 2014, 60: 208–337
- 8 Hu H, Zhang D, Liu Y, et al. Highly enhanced field emission from CuO nanowire arrays by coating of carbon nanotube network films. *Vacuum*, 2015, 115: 70–74

- 9 Zhao X, Wang P, Yan Z, et al. Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Opt Mater*, 2015, 42: 544–547
- 10 Shrestha K M, Sorensen C M, Klabunde K J. Synthesis of CuO nanorods, reduction of CuO into Cu nanorods, and diffuse reflectance measurements of CuO and Cu nanomaterials in the near infrared region. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14368–14376
- 11 Filipic G, Cvelbar U. Copper oxide nanowires: A review of growth. *Nanotechnology*, 2012, 23: 194001
- 12 Jiang X C, Herricks T, Xia Y N. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. *Nano Lett*, 2002, 2: 1333–1338
- 13 Chen J T, Zhang F, Wang J, et al. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *J Alloys Compd*, 2008, 454: 268–273
- 14 Zhong M L, Zeng D C, Liu Z W, et al. Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires. *Acta Mater*, 2010, 58: 5926–5932
- 15 Chahrour K M, Ahmed N M, Hashim M R, et al. Self-assembly of aligned CuO nanorod arrays using nanoporous anodic alumina template by electrodeposition on Si substrate for IR photodetectors. *Sensor Actuat A Phys*, 2016, 239: 209–219
- 16 Chang S S, Lee H J, Park H J. Photoluminescence properties of spark-processed CuO. *Ceram Int*, 2005, 31: 411–415
- 17 Huang C Y, Chatterjee A, Liu S B, et al. Photoluminescence properties of a single tapered CuO nanowire. *Appl Surface Sci*, 2010, 256: 3688–3692
- 18 Mukherjee N, Show B, Maji S K, et al. CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Mater Lett*, 2011, 65: 3248–3250
- 19 Wang Y, Jiang T, Meng D, et al. Controllable fabrication of nanowire-like CuO film by anodization and its properties. *Appl Surface Sci*, 2015, 349: 636–643
- 20 Zhang K, Rossi C, Tenaillon C, et al. Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate. *Nanotechnology*, 2007, 18: 275607
- 21 Cheng S L, Chen M F. Fabrication, characterization, and kinetic study of vertical single-crystalline CuO nanowires on Si substrates. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 119
- 22 El Mel A A, Buffiere M, Bouts N, et al. Growth control, structure, chemical state, and photoresponse of CuO-CdS core-shell heterostructure nanowires. *Nanotechnology*, 2013, 24: 265603
- 23 Tang C M, Wang Y B, Yao R H, et al. Enhanced adhesion and field emission of CuO nanowires synthesized by simply modified thermal oxidation technique. *Nanotechnology*, 2016, 27: 395605
- 24 Tang C, Liao X, Zhong W, et al. Electric field assisted growth and field emission properties of thermally oxidized CuO nanowires. *RSC Adv*, 2017, 7: 6439–6446
- 25 Hsueh H T, Chang S J, Hung F Y, et al. Ethanol gas sensor of crabwise CuO nanowires prepared on glass substrate. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: J106
- 26 Chang S P, Yang T H. Sensing performance of EGFET pH sensors with CuO nanowires fabricated on glass substrate. *Int J Electrochem Soc*, 2012, 7: 5020–5027
- 27 Qi X L, Ren C S, Zhang J, et al. Radio-frequency influences on Cu film deposited by unbalanced magnetron sputtering (in Chinese). *Nucl Fus Plas Phys*, 2007, 27: 264–268 [齐雪莲, 任春生, 张健, 等. 射频对非平衡磁控溅射沉积 Cu 膜的影响. 核聚变与等离子体物理, 2007, 27: 264–268]
- 28 Gonçalves A M B, Campos L C, Ferlauto A S, et al. On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation. *J Appl Phys*, 2009, 106: 034303
- 29 Yuan L, Wang Y, Mema R, et al. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. *Acta Mater*, 2011, 59: 2491–2500
- 30 Mema R, Yuan L, Du Q, et al. Effect of surface stresses on CuO nanowire growth in the thermal oxidation of copper. *Chem Phys Lett*, 2011, 512: 87–91
- 31 Devi L V, Selvalakshmi T, Sellaiyan S, et al. Effect of La doping on the lattice defects and photoluminescence properties of CuO. *J Alloys Compd*, 2017, 709: 496–504
- 32 Maji S K, Mukherjee N, Mondal A, et al. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: Structural, optical and electrical properties. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 1900–1904

Summary for “热氧化溅射镀铜膜制备 CuO 纳米棒及其光致发光特性”

Synthesis and photoluminescence properties of thermal oxidized CuO nanorods from sputtered Cu films

Chunmei Tang¹, Xinyue Liao², Hongya Yu¹ & Zhongwu Liu^{1*}

¹ School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

² Zhixin High School, Guangzhou 510080, China

* Corresponding author, E-mail: zwliu@scut.edu.cn

The unique physical and chemical properties of CuO nanostructures make them as the key materials for the application of nano-optoelectronic devices, gas sensors and photodetectors. Although thermal oxidation is a simple, high efficient and low-cost preparation method, the cracking problem caused by heating still limits its wide application in nano-devices. Therefore, it is still necessary to develop the preparation techniques, which can grow CuO nanostructures directly on various substrates, especially the widely-used Si wafer. Photoluminescence (PL) is a nondestructive technique to explore the optical properties and investigate the electronic transitions in semiconductors, which is important to develop the photo-electronic devices. This research is important to promote the practical applications of CuO nanostructures in functional devices.

In this work, Cu films with different morphologies are firstly achieved from two different direct current (DC) and radio frequency (RF) magnetron sputtering method. Then, the electric field assisted thermal oxidation method is introduced to grow CuO nanostructures from Cu films. Two different thermal oxidation processes are used to explore the effect of the electric field directions. Besides, Cu foils are also oxidized in the same condition for comparison. The morphologies and crystal structures of Cu films and CuO nanostructures synthesized in different technologies are characterized via scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscope (TEM). Finally, PL spectra of CuO nanorods are also measured at room temperature by Horiba FluoroMax-4 fluorescence spectrometer.

The results show that a columnar Cu film with the thickness of 1.25 μm is obtained from DC magnetron sputtering, whose preferred orientation is (111) plane. CuO nanowires are found on the Cu foils oxidized under two heating conditions. However, for the columnar Cu films, CuO nanorods are only obtained under an upward electric field, which is same to the growth direction of the nanorods. A layer structure of CuO nanorods/CuO layer/Si substrate is formed after thermal oxidation, and it is found exfoliated from the Si substrate. So, a thin Cr buffer layer of about 100 nm is deposited before Cu layer to enhance the film-substrate bonding force. It turns out that the Cr layer can solve the cracking problem caused by thermal stress. The TEM results show that the CuO nanorod is a monocrystal monoclinic phase with diameter of about 40 nm. Besides, the lattice spacings of the CuO nanorod are bigger than the standard spacings. As for the RF magnetron sputtering, although fine grain Cu film of about 0.5 μm is successfully obtained on Si substrate, no one-dimensional nanostructured oxides are found after two thermal oxidation conditions. The most close-packed plane of FCC Cu structure is (111) plane, whose surface energy is minimum. Therefore, it is easier for the film deposited by DC magnetron sputtering to grow along the (111) plane due to the smaller ion energy compared with the RF magnetron sputtering. Furthermore, the DC-deposited columnar Cu film are easier to form CuO nanorods than the RF-deposited fine grain Cu film, because the cracks among columnar crystals provide a high diffusion rate channel for the diffusion of ions. No Cu_2O phase is found in this work due to the limited supply of Cu compared with the Cu foils. The CuO nanorods excited with ultraviolet light show wide dark violet to bright blue luminescence band in the range from 390 to 470 nm at room temperature. This study is beneficial to further understand the growth mechanism and optical properties of CuO nanorods and assemble novel functional devices based on Si-CuO nano-arrays.

magnetron sputtering, electric field assisted thermal oxidation, CuO nanorods, photoluminescence

doi: 10.1360/N972017-00950