

CuO-SiO₂ 和 Cu₂O-SiO₂ 薄膜的制备及其光学性能

辜 敏* 陈应龙 吴亚珍

(煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室,重庆大学资源及环境科学学院,重庆 400044)

摘要: 以 CuSO₄·5H₂O 和正硅酸乙酯为前驱体,配制了稳定透明的 Cu²⁺-SiO₂ 复合溶胶电解液。采用电化学-溶胶凝胶方法,在恒电位-0.9 V 下得到 Cu-SiO₂ 复合膜,该复合薄膜分别在 250 和 450 °C 的热处理后得到 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜。采用 XRD、SEM/EDX 和台阶仪表征了复合薄膜的组成、形貌和厚度;采用紫外-可见光谱和 Z 扫描技术研究了复合薄膜的线性和三阶非线性光学性能。结果表明 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜中的 Cu 含量、Cu 的形态(如 Cu₂O、CuO)及 Cu₂O 或 CuO 颗粒大小影响薄膜的光学带隙和三阶非线性光学性能,2 种薄膜的光学带隙分别是 2.67 和 2.54 eV,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 2.31×10^{-6} 和 1.36×10^{-6} esu。

关键词: 电化学-溶胶凝胶; 热处理; 氧化铜-二氧化硅; 氧化亚铜-二氧化硅; 复合薄膜; 光学带隙; 三阶非线性光学

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0576-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.077

Preparation and Optical Properties of CuO-SiO₂ and Cu₂O-SiO₂ Films

GU Min* CHEN Ying-Long WU Ya-Zhen

(State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The Cu-SiO₂ composite films were first prepared by electrochemical sol-gel method at -0.9 V from Cu²⁺-SiO₂ transparent composite sol which was prepared by using CuSO₄·5H₂O and tetraethoxysilane as precursors. Then, Cu-SiO₂ composite films were transformed into Cu₂O-SiO₂ and CuO-SiO₂ composite films by thermal treatment at 250 and 450 °C, respectively. The composition, morphology and thickness of the two composited films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) and step profiler, respectively. In addition, the linear and nonlinear optical properties were measured by using UV-Vis spectrum and Z-scan methods. It was found that the optical properties of these composite films were influenced by the Cu content, the forms of Cu element (*i.e.* CuO or Cu₂O) and particle size of CuO or Cu₂O in the films. The optical band gaps of Cu₂O-SiO₂ and CuO-SiO₂ composite films were respectively 2.67 and 2.54 eV, and the third-order nonlinear susceptibilities ($\chi^{(3)}$) were 2.31×10^{-6} and 1.36×10^{-6} esu, respectively.

Keywords: electrochemical-sol-gel; thermal treatment; copper oxide-silicon dioxide; cuprous oxide-silicon dioxide; composite film; optical band gap; third-order nonlinear optical property

金属/金属氧化物与介电基质二氧化硅(SiO₂)构筑的纳微米复合材料具有多种优异的性能而应用到许多领域。Cu 的 2 种氧化物, Cu₂O(氧化亚铜)和

CuO(氧化铜)都是优良的 p 型半导体, 它们具有优异的光学、光电、催化、传感等性能, 引起了研究者的广泛关注^[1-5]。半导体通过引入掺杂, 就会极大地改

收稿日期: 2016-08-04。收修改稿日期: 2017-01-03。

国家重点基础研究发展规划项目(No.2014CB239204)和煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室自主项目(No.2011DA105287-ZD201202)资助。

*通信联系人。E-mail: mgu@cqu.edu.cn

变复合物的光学性能^[6], 在非线性光学材料中占有十分重要的地位。Cu₂O、CuO 与 SiO₂ 构成的 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜具有优异的电致变色^[2]、光学等性能^[3-4], 但是, 它们的光学特性研究还很缺乏。

目前制备 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜的方法主要是溶胶-凝胶(sol-gel)方法^[3-4,7], 也有少数采用气相沉积^[8]和电沉积法^[9], 这些方法都需要后续的热处理或是射线处理。常用的 sol-gel 方法是在室温下用提拉法制备 Cu²⁺-SiO₂ 凝胶薄膜, 再将该薄膜在不同气氛中热处理, 如在 N₂ 气氛中在 220 °C 得到 Cu₂O-SiO₂, 在 230 ~250 °C 得到 CuO+Cu₂O-SiO₂ 复合薄膜, 或在 300 °C 得到 CuO-SiO₂ 复合薄膜^[2]; 在空气中加热到 450 °C 得到 CuO-SiO₂ 复合薄膜^[4]; 或是加热到 500 °C, 得到 Cu_xO-SiO₂ (Cu_xO 包括 Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂) 薄膜^[7]; 也可再将 Cu²⁺-SiO₂ 凝胶薄膜经过 γ -射线照射后得到 Cu₂O-SiO₂^[3]。由于 sol-gel 制备一定厚度的薄膜要反复多次提拉, 提拉过程在 sol 液相和气相中反复进行, 这样制备的薄膜界面并不均匀。文献报道的电沉积方法^[9]是将 Cu₂O 电沉积于单晶 Si(001) 基底上, Si 被氧化为 SiO₂, 该方法较为复杂。

本文采用的电化学-溶胶凝胶方法是在 Cu²⁺-SiO₂ 溶胶中将 Cu²⁺和 SiO₂ 共电沉积在 ITO 玻璃上得到 Cu-SiO₂ 复合薄膜, 整个薄膜沉积过程都在液相中进行, 克服了 sol-gel 提拉法制备的凝胶薄膜表面的不均匀的缺点。该方法简单经济, 薄膜的厚度、薄膜中的 Cu 颗粒大小和密度仅由电位/电流和电沉积时间控制, 容易操作。然后将 Cu-SiO₂ 复合薄膜在空气中、不同温度下热处理分别得到 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜。制备的复合薄膜的线性和三阶非线性光学性能采用紫外-可见光谱和 Z 扫描方法研究。

1 实验部分

1.1 Cu²⁺-SiO₂ 复合溶胶的配制

取 5 mL 0.05 mol·L⁻¹ 的 CuSO₄, 加入 12.5 mL 的 0.01 mol·L⁻¹ 的稀硫酸溶液以调节溶液的 pH 值, 然后再加入 5 mL 正硅酸乙酯(TEOS)和 2.5 mL 三次蒸馏水定容至 25 mL。将此配制的混合溶液在室温下充分搅拌 3 h, 即得到均匀、透明澄清的 Cu²⁺-SiO₂ (CuSO₄-SiO₂) 复合溶胶, 其 pH 值为 2, Cu²⁺浓度为 0.01 mol·L⁻¹, Cu²⁺和 SiO₂ 物质的量比值 $n_{\text{Cu}^{2+}}:n_{\text{SiO}_2}$ 为

1:9。该复合溶胶在空气中非常稳定。

1.2 薄膜的制备

所有电化学实验都在 CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上于室温下进行, 电解液均处于静止状态。以配制的 Cu²⁺-SiO₂ 复合溶胶为电解液, 使用三电极电解池, 以 ITO 导电玻璃为工作电极, 铂片为对电极, 饱和硫酸亚汞电极(MSE)为参比电极。进行循环伏安(CV)实验时, 电位是从开路电位向阴极方向扫描到 -1.1 V, 然后反向向阳极方向扫描到 0.45 V, 再反向回到开路电位, 得到 CV 曲线。由 CV 曲线确定薄膜的沉积电位为 -0.9 V, 采用恒电位法, 在该电位下于 ITO 上分别沉积 800 和 200 s 得到复合薄膜 A 和 B。根据本组以前的研究, A 和 B 都为 Cu-SiO₂^[10]。将所制备的复合薄膜 B 经室温自然晾干, 用小刀从 ITO 上刮取薄膜物质, 采用 DTG-60H 热重差热仪测试其热重差热曲线。根据热重实验结果, 确定薄膜的热处理温度为 250 和 450 °C。然后将制备的薄膜 A 和 B, 分别经过 250 和 450 °C 热处理后得到 A-250 °C 和 B-450 °C 复合薄膜。热处理的升温速率为 2.5 °C·min⁻¹, 恒温时间为 90 min。

1.3 薄膜表征

A-250 °C 和 B-450 °C 薄膜使用 Rigaku Ultima IVX 射线衍射仪(XRD, 日本, Cu K α , $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$, $U=40\ \text{kV}$, $I=30\ \text{mA}$, $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$)和 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜/能谱仪(SEM/EDS, 日本, 15 kV)测试薄膜的组成和表面形貌, XP-1 型台阶仪(美国 AMBIOS 公司)测试薄膜厚度。

1.4 薄膜的光学性质测试

采用 U-4100 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计检测薄膜的透射和反射光谱。使用自行组建的 Z-scan 平台光路传导系统测试薄膜的非线性光学性能。光源采用西南技术物理研究所研制的 Nd:YAG 脉冲调 Q 激光光源, 脉冲宽度为 7 ns, 重复频率为 1 Hz, 波长为 1 064 nm, Z 扫描实验装置采用美国 Newport 公司研制的 M-Z-SCAN 系统^[10-11]。

2 结果与讨论

2.1 Cu-SiO₂ 薄膜的电化学形成

TEOS 通过水解和缩聚形成了 -Si-O-Si- 网状结构的 SiO₂ 溶胶, 当 Cu²⁺水溶液与其混合搅拌时, Cu²⁺嵌入网状的 SiO₂ 溶胶中形成 Cu²⁺-SiO₂ 复合溶胶^[1,12]。图 1 是 ITO 电极在 Cu²⁺-SiO₂ 溶胶中的 CV 曲线。CV

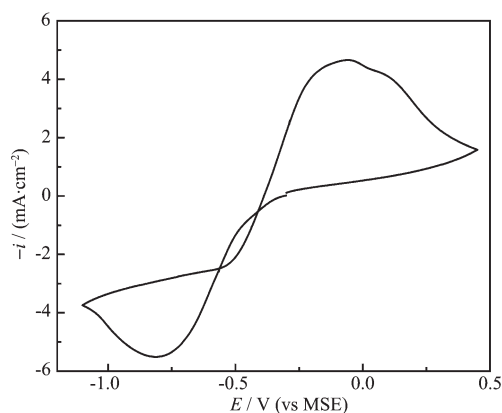
图 1 ITO 电极在 Cu^{2+} - SiO_2 复合溶胶中的 CV 曲线

Fig.1 Cycle voltammogram for the electrodeposition of copper on ITO glasses electrode in Cu^{2+} - SiO_2 composite sol

曲线在 $-1.1 \sim 0.5$ V 只出现 1 个还原峰和 1 个氧化峰。对应 CV 曲线上还原峰 ($-0.4 \sim -1.1$ V) 是溶胶中存在的 Cu^{2+} 发生还原反应生成 Cu, 见反应式(1):



CV 曲线中的氧化峰则对应于 Cu 的氧化过程(2):



在 Cu 电沉积的同时, SiO_2 也通过不同的机理在电极上沉积。在相对较负的电位下, 溶胶里面的 H_2O 在阴极表面放电^[13-15], 见反应(3), 这使阴极表面附近的 pH 值升高, 从而促进 SiO_2 溶胶的凝聚反应而在 ITO 上形成 SiO_2 凝胶膜。在相对较正的电位下, 虽然 H_2O 没有电解, 但是 SiO_2 可以通过电辅助沉积/吸附在电极上形成 SiO_2 凝聚薄膜。Cu 和 SiO_2 的共沉积形成了 Cu- SiO_2 薄膜。不同电位下, SiO_2 和 Cu 的沉积速度是不同的, SiO_2 在薄膜中的含量随着电位的负移而增大^[13]。



随着电位负移, 电极表面的 OH^- 浓度逐渐升高, 可能生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。因此, 由 CV 实验确定薄膜的沉积电位为 -0.9 V, 在该电位下 Cu^{2+} 的还原电流相对较小, 可使 Cu 的沉积速度相对缓慢而均匀, 以保证制备的复合薄膜均匀致密, 而且避免 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形成。

2.2 Cu- SiO_2 薄膜的热重实验结果

电化学-溶胶凝胶方法制备的 Cu- SiO_2 薄膜的热重-差热分析(TGA-DTA)曲线如图 2 所示。由图中可以看出在室温 ~ 200 °C 温度段, 样品相对重量(%) 骤然下降, 对应的差热曲线也有一个吸热峰, 这是

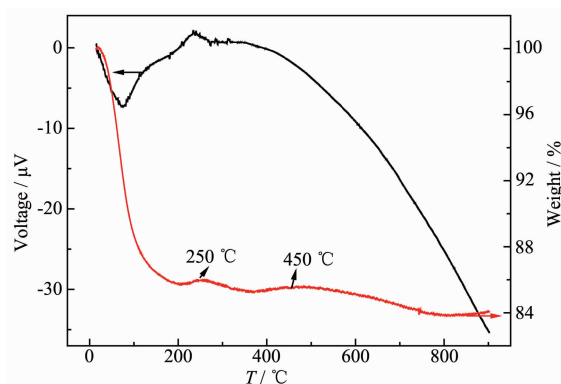
图 2 Cu- SiO_2 薄膜在空气气氛中的热重差热曲线

Fig.2 Thermal weight differential thermal (TG-DTA) curves of Cu- SiO_2 gel film in air atmosphere

薄膜中所含易挥发的有机物质和水分的蒸发引起的。随后 (>200 °C) 是缓慢的失重过程, 对应放热过程, 这是由少量的残存的有机物质缓慢氧化和燃烧引起。这个过程对应 DTA 图上是 2 个放热过程 (围绕 250 和 450 °C), 其热效应非常大, 而失重却很低, 这表明经过高于 200 °C 热处理后得到的薄膜都很稳定, 不容易分解。薄膜的重量热重曲线表明, 薄膜分别在 250 和 450 °C 重量有所增加, 这是因为 Cu 氧化成 Cu_2O 和 CuO 所导致^[16], 因此这 2 个温度确定为本文的薄膜热处理温度。结合文献^[17], 推断薄膜中 Cu 的 2 个氧化过程为:



2.3 薄膜表征

2.3.1 XRD 掠角衍射

A-250 °C 和 B-450 °C 复合薄膜的掠角 XRD 谱图如图 3 所示。根据粉末衍射 JCPDS 卡片 (No.78-

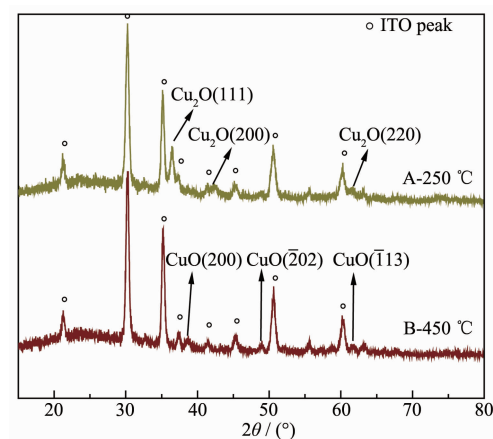


图 3 A-250 °C 和 B-450 °C 薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the composite films of A-250 °C and B-450 °C

2076), A-250 °C 的 XRD 在 2θ 为 36.4°、42.3° 和 61.4° 处出现的衍射峰分别对应于 Cu₂O (111)、Cu₂O(200) 和 Cu₂O(220) 晶面产生的衍射峰, 表明薄膜为 Cu₂O-SiO₂。B-450 °C 薄膜在 2θ 为 38.9°、48.7° 和 61.5° 的衍射峰分别对应于 CuO(200)、CuO($\bar{2}$ 02) 和 CuO($\bar{1}$ 13) 晶面产生的衍射峰(JCPDS 卡片(No.80-0076)), 表明该薄膜为 CuO-SiO₂。Cu-SiO₂ 凝胶复合薄膜中的 SiO₂ 呈现无定型状态, 衍射强度较弱, 在薄膜的 XRD 图中没有出现衍射峰。

A-250 °C 和 B-450 °C 复合薄膜中 Cu₂O 或 CuO 的晶粒尺寸 D 值用 Scherrer 公式(6)计算^[18-19]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

其中 D_{hkl} 为微晶尺寸 (nm), K 为 Scherrer 常数, β 为扣除工具宽度后衍射峰的真实半峰宽度, 单位为弧度(rad), θ 为 Bragg 角, 单位为度(°); λ 为所采用的 X

表 1 A-250 °C 和 B-450 °C 薄膜中 CuO₂ 和 CuO 的微晶尺寸

Table 1 Crystallite size of CuO₂ and CuO in the Cu₂O-SiO₂ and CuO-SiO₂ composite films

Sample	β / rad	θ / (°)	D / nm
$D_{(111)}$ -A-250 °C	0.007 19	18.2	23.5
$D_{(200)}$ -B-450 °C	0.009 25	19.3	16.9

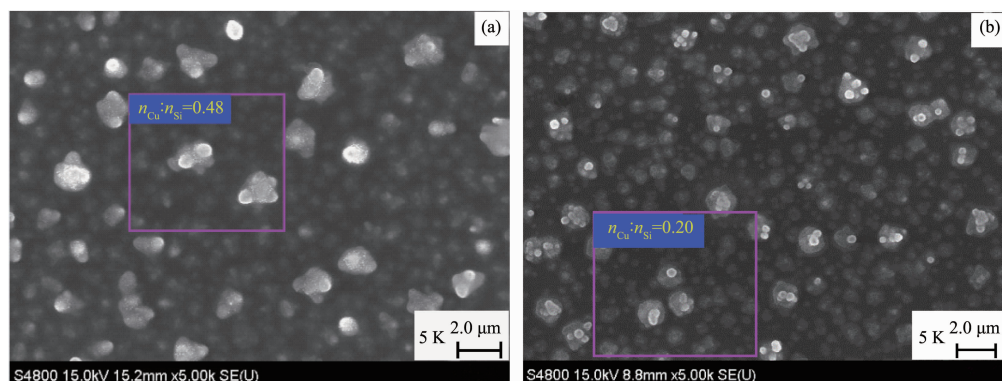


图 4 A-250 °C (a) 和 B-450 °C 薄膜 (b) 的 SEM($\times 5\,000$) 和 EDX 结果

Fig.4 SEM images and EDX results of composite films A-250 °C (a) and B-450 °C (b)

2.3.3 薄膜的厚度

由台阶仪测得的 A-250 °C 的平均厚度为 490 nm, B-450 °C 的平均厚度为 400 nm, 这主要是因为 A 薄膜的沉积时间 800 s 大于 B 薄膜的沉积时间 250 s。台阶仪测得的薄膜厚度比较均匀。

2.4 复合薄膜的光学特性

2.4.1 线性光学性能

A-250 °C 和 B-450 °C 的 UV-Vis 光谱如图 5 所

示, 其中图 5(a) 是薄膜在 200~1 200 nm 范围内的透射光谱。可以看出在 400~1 200 nm 范围内, B-450 °C 薄膜的透射率(T) 大于 60%; A-250 °C 薄膜的透射率在 500~1 200 nm 范围内大于 60%, 表明制备的薄膜具有优良的透光性。从薄膜的反射光谱 5(b) 可以看出在光谱 600~1 000 nm 范围内反射率(R) 较高。

2.3.2 SEM/EDX 数据分析

图 4a 和 b 分别是 A-250 °C 和 B-450 °C 薄膜的 SEM 图。从图中可以看出, 2 种薄膜中的颗粒形貌类似, 表面都有一些较大的颗粒, 这些颗粒由几个小颗粒构成, 可能是由于高温烧结引起的。除此之外, 较小颗粒是比较均匀的, A-250 °C 薄膜中的 Cu₂O 和 CuO 颗粒尺寸较 B-450 °C 大。

EDX 测试薄膜组成的结果表明, A-250 °C 薄膜中 Cu 与 Si 原子百分比 n_{Cu}/n_{Si} 的值为 0.48, B-450 °C 是 0.20, 都远高于配制的溶胶中 n_{Cu}/n_{Si} 的值 0.11, 这表明在 -0.9 V 电位下, 没有明显析氢, SiO₂ 沉积速度慢而 Cu 电沉积的速度较快而在 Cu-SiO₂ 薄膜中富集。如果采用溶胶凝胶方法, 得到的 Cu²⁺-SiO₂ 凝胶薄膜的组成和溶胶组成一致, 而且不能够调控。EDX 结果证实了制备 A-B 复合薄膜的电化学-溶胶凝胶方法原理。A-250 °C 薄膜 Cu 的含量高, 是因为 A 膜电沉积了 800 s, 而 B 膜仅沉积了 200 s。采用电化学沉积技术可以很简单地控制薄膜的组成。

根据薄膜在某个波长处的透光度、反射率和薄

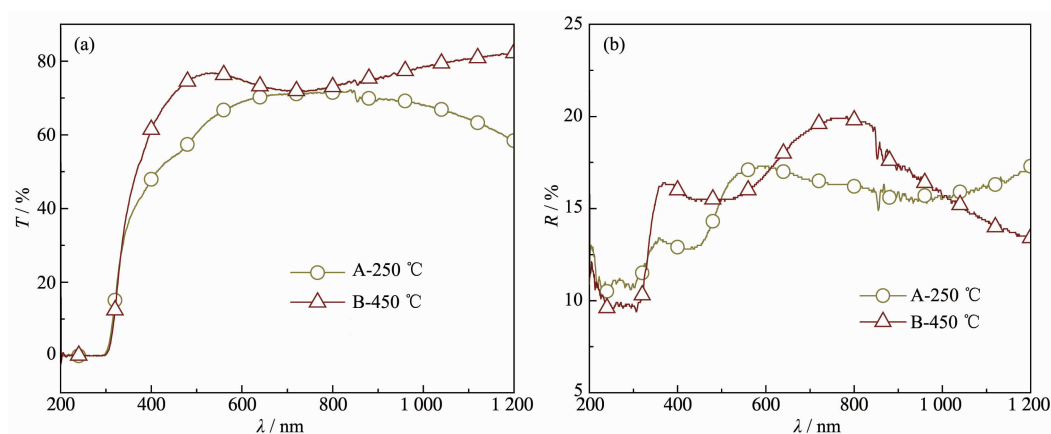


图 5 A-250 °C 和 B-450 °C 复合薄膜的紫外-可见光谱图:(a) 透射光谱(b) 反射光谱

Fig.5 Transmitted spectrum (a) and reflectance spectrum (b) of composite films A-250 °C and B-450 °C

表 2 薄膜材料的线性光学参数(激光波长 1 064 nm)

Table 2 Optical parameters of composite films

Sample	L / nm	$T / \%$	$R / \%$	n_0	α_0 / m^{-1}	$\gamma / (\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	$\beta / (\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	$\chi^{(3)} / \text{esu}$
A-250 °C	490	66	8.9	1.85	6.6×10^{-5}	-8.36×10^{-13}	-6.5×10^{-7}	2.31×10^{-6}
B-450 °C	400	80	7.7	1.77	3.6×10^{-5}	-1.038×10^{-13}	-1.91×10^{-6}	1.36×10^{-6}

膜厚度,由方程(7)和(8)可以计算出薄膜的折射率 n_0 及线性吸收系数 α_0 [10-11]。由图 5(a)和(b)中所示的在 1 064 nm 处的薄膜透射率 T 、反射率 R 和薄膜厚度 L 计算得到的薄膜的折射率 n_0 与线性吸收系数 α_0 列在表 2。

$$n_0 = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (7)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (8)$$

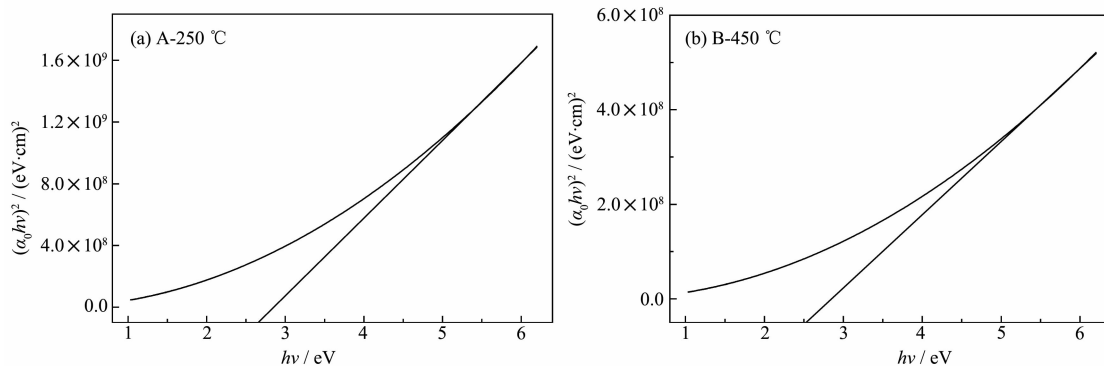
式中, n_0 为样品的线性折射率, R 为反射率, T 为薄膜透射率, L 为样品厚度。

通过 UV-Vis 光谱,薄膜的光学带隙 E_g 可通过 $(\alpha_0 h\nu)^m \sim (h\nu)$ 关系图外推得到 [4,20]:

$$(\alpha_0 h\nu)^m = C(h\nu - E_g) \quad (9)$$

式中, C 是常数, h 是普朗克常数, ν 是光的频率, E_g 是薄膜光学带隙宽度,对于直接带隙材料, m 为 2; 间接带隙材料 m 为 1/2。

已有研究表明, CuO 和 Cu_2O 及其复合物 $\text{Cu}_x\text{O-SiO}_2$ ($x=0,1$) 都是直接带隙材料 [4,20], 本文按照直接带隙材料 ($m=2$) 计算出 A-250 °C ($\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$) 和 B-450 °C (CuO-SiO_2) 的结果如图 6(a)和(b)所示,由截距得到它们的光学带隙分别为 2.67 和 2.54 eV。文献报道 Cu_2O 薄膜的光学带隙宽度是 2.0~2.6 eV [20], CuO 薄膜的光学带隙宽度 2.10 eV [4]。如果把 CuO 薄膜认为是间接带隙半导体,那么计算得到 CuO 薄膜的 E_g 值是 1.3~2 eV, E_g 值较低 [4]。电化学-溶胶凝胶得到

图 6 (a) A-250 °C ($\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$) 和 (b) B-450 °C (CuO-SiO_2) 复合薄膜的 $(\alpha_0 h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系Fig.6 Plots of $(\alpha_0 h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ of composite films (a) A-250 °C and (b) B-450 °C

的复合薄膜中 SiO₂ 是无定型的。无定型 SiO₂ 的光学带隙宽度是 8~8.5 eV^[4], 如果在 SiO₂ 中掺杂 Cu²⁺, 无定型或晶型的 CuO, 都会影响基质 SiO₂ 的带隙结构, 并且降低 SiO₂ 的光学带隙 E_g 。 E_g 的降低程度与 Cu 在其中的含量有关, Cu 含量越高, 降低程度越大。在 SiO₂ 中掺杂其它金属及金属氧化物得到的复合物, 如 SiO₂-ZnS, SiO₂-PbO 和 SiO₂-Nb₂O₅ 的 E_g 值低于 SiO₂^[4]。 Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 薄膜的光学带隙除了与 Cu 含量有关外, 还与 Cu 的存在形式相关, 因为 Cu₂O 的 E_g 值高于 CuO; 此外, 复合薄膜中掺杂的颗粒大小也会影响光学带隙, 晶粒尺寸减小, 带隙增加^[21]。综合起来, 虽然 A-250 °C(Cu₂O-SiO₂) 薄膜中 Cu 的含量高于 B-450 °C(Cu₂O-SiO₂) 薄膜, 颗粒和晶粒较大, 降低了 E_g 值, 但是其中 Cu 是以 E_g 较高的 Cu₂O 形式存在, 导致 2 种的 E_g 值比较接近。从结果看出 Cu 在薄膜中存在的形态对 E_g 的影响较大, 使得 A-250 °C 薄膜的 E_g 略大于 B-450 °C 薄膜。

2.4.2 非线性光学性能

图 7(a) 和 (b) 是薄膜的 Z 扫描结果, 其中开孔

(OA) 实验点构成的实验曲线在焦点(z 是距焦点的距离)处有一个正峰值, 表明薄膜呈非线性饱和吸收特性。根据 Z 扫描测量原理, 对开孔的归一化实验曲线进行拟合可得到三阶非线性吸收系数 β 。闭孔/开孔(CA/OA)归一化后的透射率实验曲线上波峰和波谷的位置相对于焦点位置基本对称, 出现先波峰后波谷的形状, 说明存在自散焦效应, 这表明制备的 2 种复合薄膜具有负的非线性折射效应。由 CA/OA 曲线计算非线性折射系数 γ 的大小。根据 n_0 , β 和 γ 得到三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$, 所有这些光学参数(n_0 , α_0 , β 和 γ) 的具体计算方法和过程见文献^[10-11]。在 1 064 nm 处的结果如表 2 所示。实验中激光波长 1 064 nm 对应的光子能量为 1.17 eV, 小于 2 种复合薄膜的 E_g , 因此单光子的能带填满效应对光学非线性贡献较小。Cu₂O-SiO₂ 的 $\chi^{(3)}$ 为 2.31×10^{-6} esu, CuO-SiO₂ 的 $\chi^{(3)}$ 为 1.36×10^{-6} esu, 两者相近; Cu₂O-SiO₂ 的 $\chi^{(3)}$ 略高于 CuO-SiO₂, 与 E_g 的顺序结果一致, 这是因为 $\chi^{(3)}$ 的影响因素和 E_g 的相同。2 种薄膜的 $\chi^{(3)}$ 较高, 表明了它们是潜在的非线性光学材料。

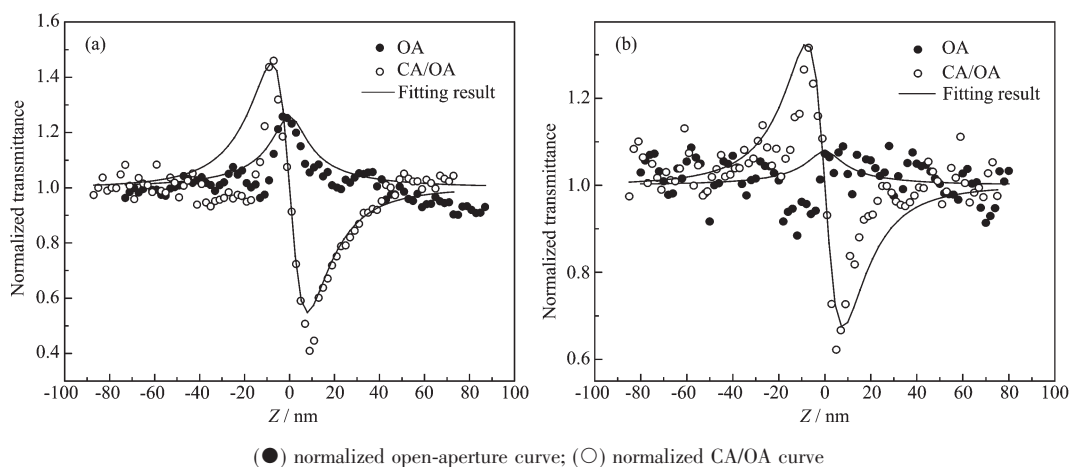


图 7 (a) A-250 °C 和 (b) B-450 °C 复合薄膜的 Z 扫描测试和拟合曲线

Fig.7 Measured and fitted Z-scan curves of composite films of A-250 °C (a) and B-450 °C (b)

3 结 论

(1) 以 CuSO₄·5H₂O 和正硅酸乙酯为前驱体, 配制了 pH 为 2 的透明稳定的 CuSO₄-SiO₂ 复合溶胶电解液。CV 结果表明, Cu²⁺ 和 SiO₂ 在阴极共沉积可以制备 Cu-SiO₂ 薄膜, EDX 测试结果证实了电化学-溶胶凝胶制备 Cu-SiO₂ 复合薄膜的原理。

(2) TGA-DTA 和 XRD 实验结果表明, 在 250 和 450 °C 条件下经热处理 Cu-SiO₂ 薄膜分别得到

Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜。SEM 结果表明复合薄膜的表面形貌类似, Cu₂O 的颗粒较 CuO 的大。

(3) SiO₂ 中掺杂 CuO 和 Cu₂O, 降低了 SiO₂ 的光学带隙。Cu₂O-SiO₂ 和 CuO-SiO₂ 复合薄膜的带隙受其中 Cu 的含量、Cu 的形态和 CuO/Cu₂O 颗粒大小等因素的影响。在本文的制备条件下, 2 种薄膜的光学带隙分别是 2.67 和 2.54 eV; 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 值分别为 2.31×10^{-6} 和 1.36×10^{-6} esu, 是潜在的非线性光学材料。

参考文献:

- [1] WU Ya-Zhen(吴亚珍), GU Min(辜敏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4):617-624
- [2] Akhavan O, Tohidi H, Moshfegh A Z. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**:6700-6707
- [3] Zhang X J, Zhang D G, Ni X M, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**: 248-250
- [4] Vives S, Meunier C. *Mater. Lett.*, **2013**,**91**:165-169
- [5] Armelao L, Barreca D, Bertapelle M, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**442**:48-52
- [6] GE Man-Zhen(葛曼珍), YU Guang-Hui(于光辉), YANG Hui(杨辉), et al. *J. Mater. Sci. Eng.*(材料科学与工程学报), **1996**,**14**(2):31-35
- [7] Shmatko V A, Yalovega G E, Myasoedova T N, et al. *Phys. Solid State*, **2015**,**57**:399-406
- [8] Espinos J P, Morales J, Barranco A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:6921-6929
- [9] Switzer J A, Liu R, Bohannon E W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:12369-12372
- [10] FENG Yan-Yan(冯砚艳). *Master Thesis of Chongqing University*(重庆大学硕士论文). **2012**.
- [11] GAN Ping(甘平), GU Min(辜敏), LI Qiang(李强), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**,**26**(3):295-299
- [12] De G, Epifani M, Licciulli A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, **201**:250-255
- [13] Toledano R, Shacham R, Avnir D, Mandler D. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:4276-4283
- [14] Kuhn A T, Chan C Y. *J. Appl. Electrochem.*, **1983**,**13**:189-207
- [15] Liu L, Mandler D. *Electrochim. Acta*, **2013**,**102**:212-218
- [16] Sánchez M, Rams J, Ureña A. *Oxid. Met.*, **2008**,**69**:327-341
- [17] DING Yu-Tian(丁雨田), LU Zhen-Hua(卢振华), HU Yong(胡勇), et al. *J. Lanzhou Univ. Tech.*(兰州理工大学学报), **2010**,**36**(2):1-4
- [18] Dubal D P, Gund G S, Lokhande C D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**,**48**:923-928
- [19] Diaz-Droguett D E, Espinoza R, Fuenzalida V M. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**:4597-4602
- [20] Pierson J F, Thobor-Keck A, Billard A. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**210**:359-367
- [21] GAN Xin-Hui(甘新慧), LIAO Yuan-Bao(廖远宝), LIU Dong(刘东), et al. *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **2008**,**26**(6): 1076-1080