

Ag/AAO 纳米有序阵列复合结构等效 光学参量的确定*

王 建¹⁾ 王成伟^{1)†} 李 燕¹⁾ 刘维民²⁾ Zaima Shigeaki³⁾

1) 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2) 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730070)

3) 名古屋大学结晶材料科学系, 日本名古屋 464-8603)

(2005 年 3 月 24 日收到, 2005 年 4 月 30 日收到修改稿)

引入厚度偏差 Δd , 修正了薄膜透射率表达式. 基于 Ag/AAO 纳米有序阵列复合结构实验透射光谱(500—2700 nm)的两条极值包络线, 定义了一个优化函数, 结合最优化数值算法尝试确定具有较强吸收的 Ag/AAO 纳米有序阵列复合结构的等效光学参量. 由此计算了该结构的等效折射率 n 、等效消光系数 k 、平均等效厚度 \bar{d} 以及厚度偏差 Δd . 该方法对 Ag/AAO 纳米复合结构平均等效厚度的相对计算误差仅为 0.3%, 与实测厚度基本一致, 且 Ag/AAO 纳米复合结构的模拟透射谱与实验透射光谱在 500—2700 nm 波段范围内相符. 这表明该计算方法可有效确定 Ag/AAO 纳米复合结构的等效光学参量, 并与实验结果是自洽的.

关键词: 薄膜光学, 光学参量, 纳米复合结构, 最优化算法

PACC: 7865M, 7820D

1. 引 言

金属纳米粒子较强的表面等离子激元共振、局域场增强效应、量子尺寸效应、巨大的比表面积以及与介质之间的强关联效应, 使金属/阳极氧化铝(AAO)纳米有序阵列复合结构具有优异的线性和非线性光学特性, 如 Cu/AAO 纳米复合结构具有很强的三阶非线性响应^[1]; Co/AAO 纳米复合结构在可见近红外波段具有基本稳恒的反射率, 且反射率和吸收边可实现大幅调制^[2]; Pt/AAO, Rh/AAO 纳米复合结构的吸光度与其金属组分有很强的相关性^[3]; Sm(Ru, Tm, Ti, Re, W, V, Tb, Er)Al₂O₃ 复合薄膜在近紫外及可见光区有很强的吸光度, 在近红外波段却有高且基本稳恒的反射率^[4]. 这些新颖的光学特性已在光学领域显示出诱人的应用前景. 对金属/AAO 纳米有序阵列复合结构等效光学参量的确定显然是该领域相关研究中重要的基础性工作.

我们采用极值包络线方法^[5,6]已经有效地确定了结构均匀、表面较为平整的 AAO 模板的光学常

数^[7]. 当采用电化学交流沉积技术在模板内植入金属纳米粒子后, 便形成金属/AAO 纳米有序阵列复合结构. 该结构的特点是其几何厚度不增加, 且复合层与未植入金属的纯 AAO 层之间的分界面为曲率较大的无规则曲面, 使得该类复合结构的等效厚度很不均匀, 直接影响透射率的测量结果. 这导致采用文献[7]的方法确定该结构等效光学参量出现了困难. 因此, 本文引入厚度偏差 Δd , 修正了薄膜透射率表达式. 基于 Ag/AAO 纳米复合结构实验透射光谱(500—2700 nm)的两条极值包络线, 定义了一个优化函数, 结合最优化数值算法^[8]尝试确定了具有较强吸收的 Ag/AAO 纳米复合结构的光学参量, 并理论模拟了透射光谱, 验证了该方法的有效性. 我们认为, 本工作对该类材料光学结构的设计、制备及其光学特性研究都将是非常有益的.

2. 实 验

AAO 模板的制备工艺的细节参见国内外各研究小组已发表的文献^[9-11], 这里不再赘述. 根据需

* 甘肃省自然科学基金(批准号 ZS021-A25-029-C)和西北师范大学科技创新工程(批准号 KJCXGC-214)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zcwang@nwnu.edu.cn

要 采用不同的工艺参数,可得到平均孔径 10—200 nm,孔密度 10^8 — 10^{11} cm^{-2} ,厚度约 500 nm—60 μm 等不同结构参数的系列多孔 AAO 模板. 选定 AAO

模板后,在室温下用本实验室设计的交流电化学沉积装置,将金属 Ag 沉积到 AAO 模板的纳米微孔阵列中即可得到 Ag/AAO 纳米有序阵列复合结构.

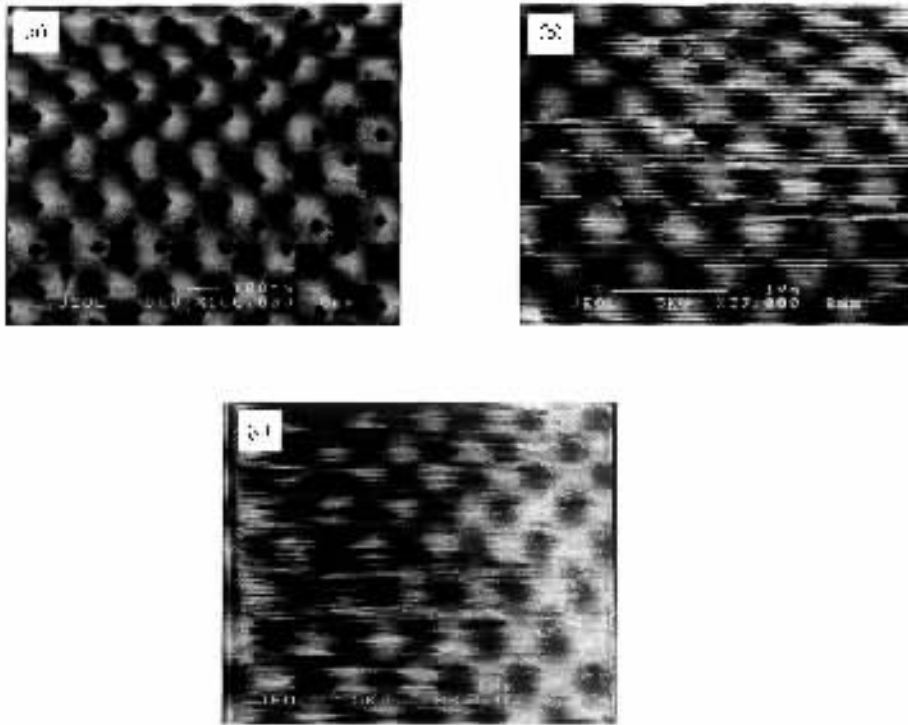


图 1 AAO 和 Ag/AAO 复合结构的形貌 (a)模板表面的 SEM 形貌照片 (b)模板断面的 SEM 形貌照片, (c)Ag/AAO 复合结构断面的 SEM 形貌照片

用扫描电子显微镜(SEM)分别表征了 AAO 模板的表面形貌结构、AAO 模板的断面形貌结构以及 Ag/AAO 复合结构的断面形貌结构(图 1). 用 Lambda-900 型 UV/VIS/NIR 光谱仪测试了 Ag/AAO 复合结构的光透射特性(图 2).

3. Ag/AAO 复合结构等效光学参量的计算

3.1. Ag/AAO 复合结构的透射率

根据 Ag/AAO 的几何结构特征和样品光透射特性的测试光路,可给出如图 3 所示的 Ag/AAO 复合

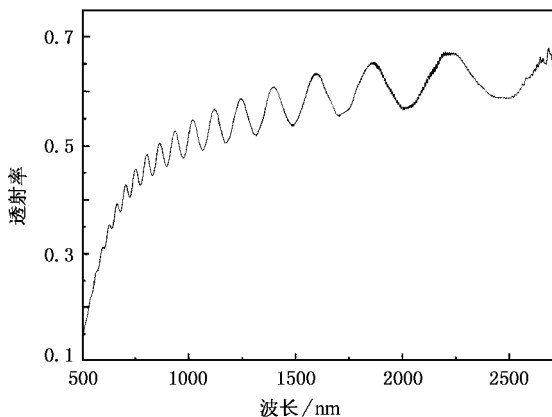


图 2 Ag/AAO 复合结构的实验透射光谱

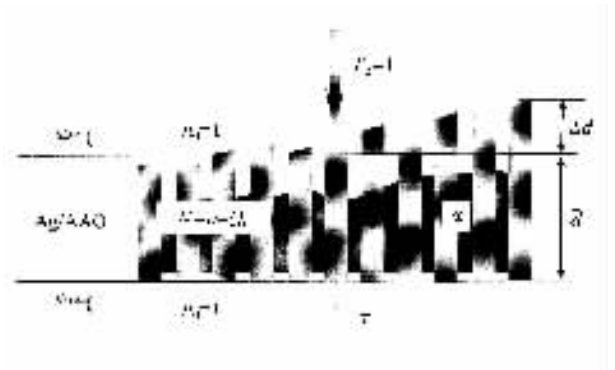


图 3 Ag/AAO 复合结构透射光路模型图

结构透射光路模型图. 设 n_0 为空气的折射率, d 为 Ag/AAO 复合结构的等效厚度, N 为 Ag/AAO 复合结构的等效复折射率, 它与等效折射率 n 及等效消光系数 k 之间的关系为 $N = n - ik$, α 是 Ag/AAO 复合结构的等效吸收系数, 可表达为 $\alpha = 4\pi k/\lambda$. 因此根据多层对称膜系的等效性原理^[12]可给出厚度均匀的 Ag/AAO 复合结构等效单层吸收薄膜在空气中 (设 $n_0 = 1$) 的透射率^[5]

$$T(n, x, d) = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2}, \quad (1)$$

式中,

$$\begin{aligned} A &= 16n^2, \\ B &= (n + 1)^2, \\ C &= \alpha(n^2 - 1)^2, \\ D &= (n - 1)^2, \\ \phi &= 4\pi nd/\lambda, \\ x &= \exp(-\alpha d). \end{aligned}$$

采用电化学方法所制备的 Ag/AAO 复合结构, 由于模板表面本身就存在一定粗糙度, 且 Ag/AAO 复合结构的复合层与未植入金属的纯 AAO 层之间的分界面为曲率变化较大的无规则曲面, 致使其等效厚度很不均匀, 并存在一定的分布. 设在光照区域内, Ag/AAO 复合结构等效厚度满足线性分布, 则其等效厚度可表达为

$$d = \bar{d} \pm \Delta d,$$

其中 Δd 为该结构的厚度偏差, \bar{d} 为平均等效厚度, 两者均不随入射波长而变化. Ag/AAO 复合结构的透射率由此可作如下修正^[6]:

$$T_{\Delta}(n, x, \bar{d}, \Delta d) = \frac{1}{\phi_2 - \phi_1} \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} d\phi, \quad (2)$$

式中,

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 4\pi n(\bar{d} - \Delta d)/\lambda, \\ \phi_2 &= 4\pi n(\bar{d} + \Delta d)/\lambda. \end{aligned}$$

图 4 给出了厚度 $d = 2 \mu\text{m}$ 的理想薄膜和 $\bar{d} = 2 \mu\text{m}$, $\Delta d = 0.04 \mu\text{m}$ 厚度不均匀薄膜的模拟透射光谱. 若以 T_{Md} , T_{md} 分别表示叠加在透射光谱中干涉波形的极大值和极小值, 且假定它们均为波长 λ 的连续函数, 便会出现如图 4 中所示的两条透射极值包络线. 从图 4 可以看出, 薄膜厚度偏差 Δd 与叠加在薄膜透射光谱上的干涉波形有较强相关性, 即薄膜厚度不均匀可使叠加在薄膜透射光谱上的干涉波形强度减弱, 两条透射极值包络线迅速收缩, 但

薄膜平均透射率未发生变化.

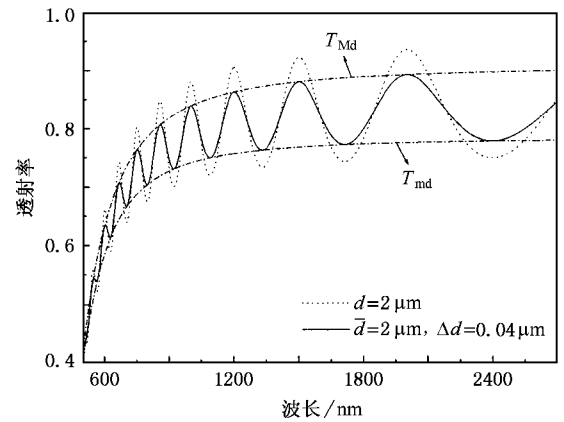


图 4 厚度 $d = 2 \mu\text{m}$ 和 $d = 2 \pm 0.04 \mu\text{m}$ 的单层吸收薄膜模拟透射光谱的比较

显然, 在叠加干涉波形的任意 λ 处, 均有一对相应的 T_{Md} 和 T_{md} 与之对应, 从而由 (2) 式可得透射极大值 T_{Md} 和极小值 T_{md} 的表达式,

$$\begin{aligned} T_{\text{Md}}(n, x, \Delta d) &= \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \\ &\times \arctan \left[\frac{1 + b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{md}}(n, x, \Delta d) &= \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \\ &\times \arctan \left[\frac{1 - b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

(3)(4) 两式中,

$$\begin{aligned} a &= \frac{Ax}{B + Dx^2}, \\ b &= \frac{Cx}{B + Dx^2}. \end{aligned}$$

3.2. Ag/AAO 复合薄膜等效光学参量的确定

由于在求解波段 Ag/AAO 复合薄膜的吸收不可忽略, 则不能直接由 (3)(4) 两式所联立的方程组确定出其等效折射率 n 、厚度偏差 Δd 和 x 值. 本文因此结合最优化数值算法^[8], 定义了如下一个优化函数:

$$\Omega = \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}, \quad (5)$$

式中 λ 为波长, 而 χ_{λ} 可表达为

$$\begin{aligned} \chi_{\lambda} &= [T_{\text{Md}}(n, x, \Delta d, \lambda) - t_{\text{max}}(\lambda)]^2 \\ &+ [T_{\text{md}}(n, x, \Delta d, \lambda) - t_{\text{min}}(\lambda)]^2, \quad (6) \end{aligned}$$

式中, $T_{M}(n, x, \Delta d, \lambda)$ 和 $T_{m}(n, x, \Delta d, \lambda)$ 分别表示波长 λ 处薄膜透射极大值和极小值的计算值, $t_{\max}(\lambda)$ 和 $t_{\min}(\lambda)$ 分别表示波长 λ 处薄膜透射极大值和极小值的实测值.

本文确定 Ag/AAO 复合结构等效光学参量的波段范围是 500—2700 nm, 即(6)式中的波长 λ 取为 500—2700 nm, 从而可以通过求解函数 Ω 极小值来获得薄膜厚度偏差 Δd . 而在此过程中, 直接求解每一个函数 χ_{λ} 的极小值可获得波长 λ 对应的薄膜等效折射率 n 和 x 值. 则薄膜的等效消光系数为

$$k = -\frac{\lambda \ln x}{4\pi \bar{d}}. \quad (7)$$

Ag/AAO 复合结构的平均等效厚度可由下式计算得到:

$$\bar{d} = \frac{m\lambda_m}{2n_m}, \quad (8)$$

式中 m 为干涉级数,

$$m = \frac{xn_m\lambda_{m+x}}{n_{m+x}\lambda_m - n_m\lambda_{m+x}}. \quad (9)$$

这里的 n_m, n_{m+x} 分别为透射光谱中第 $m, m+x$ 级极大(或极小)值处的 λ_m, λ_{m+x} 所对应的等效折射率.

上述方法是建立在单色光源基础之上的, 而实际测试光源具有一定的带宽(约 0.5 nm), 这可引起 Ag/AAO 复合结构等效光学参量计算精度的降低^[13]. 我们因此对 Ag/AAO 复合结构透射光谱的实验数据做光滑预处理, 并利用柯西色散公式

$$T(\lambda) = A_1 + A_2/\lambda^2 + A_3/\lambda^4$$

对其透射极值包络线进行数据拟合. 计算结果表明, 这些措施有效地提高了等效光学参量的计算精度和与实验结果的自洽性.

4. 结果及讨论

AAO 模板表面、断面以及 Ag/AAO 复合结构断面的 SEM 形貌照片(图 1)表明: AAO 模板表面上的微孔分布均匀且呈近乎精确的六方点阵周期性结构, 其断面上的柱形微孔取向一致、互不连通、彼此平行且垂直于膜面. Ag/AAO 复合结构为两层结构, 且 Ag/AAO 复合层和 AAO 模板层之间的界面为曲率变化较大的曲面, 说明 Ag/AAO 复合结构的等效厚度不均匀. 对 Ag/AAO 复合结构光透射特性的测试结果如图 2 所示, 在近红外波段有较高的透射

率, 且随波长的减小而逐渐降低. 从谱图上叠加的均匀干涉条纹可知, 所制备的 Ag/AAO 复合结构上下两表面均比较平整.

采用本文所述的计算方法, 我们分别计算了 Ag/AAO 复合结构的等效折射率 n 、等效消光系数 k 、平均等效厚度 \bar{d} 以及厚度偏差 Δd . 图 5 给出了 Ag/AAO 复合结构等效折射率 n 在 500—2700 nm 波段范围内的计算谱. 由图 5 易见, 在近紫外及可见波段, Ag/AAO 复合结构等效折射率色散曲线随波长的增加而迅速降低, 并于 542 nm 处出现极小值. 当波长大于 542 nm 时, 等效折射率色散曲线随波长的增加又逐渐升高, 且在 542—1050 nm 波段, 折射率色散较强, 而在 1050—2700 nm 波段, 折射率色散曲线变化趋缓.

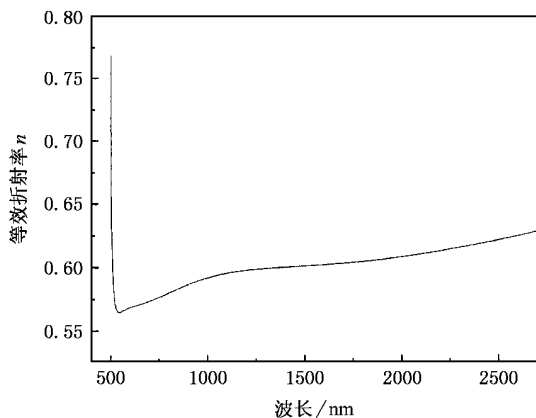


图 5 Ag/AAO 复合结构等效折射率的计算谱

Ag/AAO 复合结构等效消光系数 k 的计算结果如图 6 所示. 从图 6 可见, 在 500—2700 nm 波段, 由于从 Ag/AAO 复合结构透射谱计算得到的等效吸收系数 α 色散较弱, 因此由关系式 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 计算得

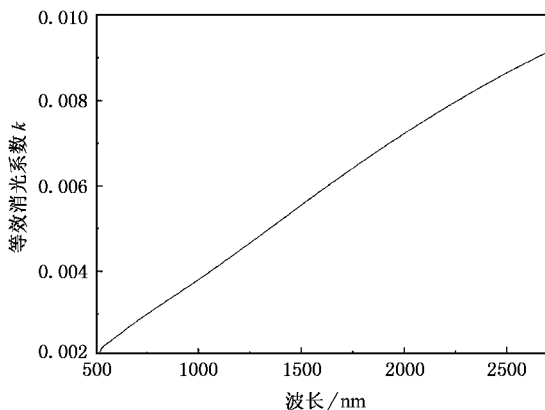


图 6 Ag/AAO 复合结构等效消光系数的计算谱

到的等效消光系数色散曲线随着波长的增加呈线性上升趋势. 这与块材 Ag 消光系数色散曲线^[14]变化趋势相一致.

表 1 列出了 Ag/AAO 复合结构平均等效厚度的计算结果及实测厚度. 从表 1 可以看出, Ag/AAO 复合结构平均等效厚度的相对计算误差仅为 0.3%,

表 1 Ag/AAO 复合结构计算厚度与实测厚度的比较

波长 λ/nm	859	800	747	701	565	平均值	实测值
计算厚度 $\bar{d}/\mu\text{m}$	11.030	11.033	11.015	10.999	10.980	11.011	12.57
厚度偏差 $\Delta d/\text{nm}$							162.7

且与实测厚度基本一致. 表 1 中 $\Delta d = 162.7 \text{ nm}$ 为 Ag/AAO 复合结构厚度偏差的计算结果, 表征了该结构等效厚度的起伏变化. 图 7 给出了 Ag/AAO 复合结构的理论模拟透射光谱和实验透射光谱, 其中理论模拟透射光谱时所需各光学参量均取自上述计算结果. 从图 7 可见, 理论模拟透射光谱与实验透射谱在

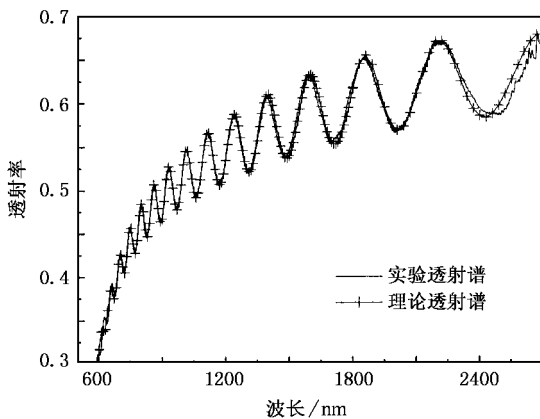


图 7 Ag/AAO 复合结构的实验透射谱与模拟透射谱的比较

500—2700 nm 的宽波段范围内基本重合, 两者的相对误差均在 1% 以内. 以上结果表明: 本文所述计算方法可有效确定等效厚度不均匀、有较强吸收的 Ag/AAO 复合结构的等效折射率 n 、等效消光系数 k 、平均等效厚度 \bar{d} 以及厚度偏差 Δd . 而等效厚度计算结果与实测厚度基本一致. 理论模拟透射谱与实验透射谱相符的事实又同时说明计算结果与实验值之间是自洽的.

5. 结 论

用电化学方法, 制备了高度有序的多孔 AAO 模板, 其表面上的微孔呈近乎精确的六方点阵周期性结构, 模板内的柱形微孔取向一致、互不连通、彼此平行且垂直于膜面. 向模板微孔阵列中沉积金属 Ag 合成了 Ag/AAO 纳米有序阵列复合结构, 其内部包含 Ag/AAO 复合层与 AAO 模板层, 两层之间的界面为曲率变化较大的曲面, 导致其等效厚度不均匀, 强烈影响该结构透射率的测量结果. 因此引入厚度偏差概念 Δd , 修正了薄膜透射率表达式. 基于 Ag/AAO 复合结构实验透射光谱(500—2700 nm)的两条极值包络线, 定义了一个优化函数, 结合最优化数值算法尝试确定了具有较强吸收的 Ag/AAO 复合结构的等效光学参量, 其中平均等效厚度的相对计算误差仅为 0.3%, 与实测厚度基本一致. 在此基础上, 理论模拟了 Ag/AAO 复合结构透射光谱, 与实验透射光谱在 500—2700 nm 宽波段范围内相符. 这表明该方法可有效确定具有较强吸收的 Ag/AAO 复合结构的等效光学参量, 并与实验之间是自洽的.

[1] Coso R D, Isidro J R, Solis J *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2755
 [2] Li Y, Wang C W, Tian J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1594 (in Chinese) [李 燕、王成伟、田 军等 2004 物理学报 **53** 1594]
 [3] Lévy P J, Pitchon V, Perrichon V *et al* 1998 *J. Catalysis* **178** 363
 [4] Farooq M, Lee Z H 2003 *Renewable Energy* **28** 1421
 [5] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214
 [6] Swanepoel R 1984 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17** 896
 [7] Wang C W, Wang J, Li Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 439 (in Chinese) [王成伟、王 建、李 燕等 2005 物理学报 **54** 439]
 [8] Birgin E G, Chambouleyron I, Martínez J M 2003 *Appl. Numer. Math.* **47** 109

[9] Du Y, Cai W L, Mo C M *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2951
 [10] Asoh H, Ono S, Hirose T *et al* 2003 *Electrochim. Acta* **48** 3171
 [11] Wang C W, Peng Y, Pan S L *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2146 (in Chinese) [王成伟、彭 勇、潘善林等 1999 物理学报 **48** 2146]
 [12] Yin S B 1987 *Films Optics—Theory and Practice* (Beijing: Science Press) p155 (in Chinese) [尹树百 1987 薄膜光学——理论与实践(北京: 科学出版社)第 155 页]
 [13] Bakr N A, Hadidy H E, Hammam M *et al* 2003 *Thin Solid Films* **424** 296
 [14] Paulik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic Press) p353

Determination of optical parameters of ordered Ag/AAO nano-array composite structure *

Wang Jian¹⁾ Wang Cheng-Wei^{1)†} Li Yan¹⁾ Liu Wei-Min²⁾ Zaima Shigeaki³⁾

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering , Northwest Normal University , Lanzhou 730070 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730070 , China)

³⁾ Department of Crystalline Materials Science , Nagoya University , Nagoya 464-8603 , Japan)

(Received 24 March 2005 ; revised manuscript received 30 April 2005)

Abstract

The optical transmission function is modified by taking account of the influence of thickness variation Δd on transmission of thin films. Meanwhile, we introduce an optimization technique and define an evaluating function, such that a simple method is developed based on the envelope curves of the optical transmission spectrum over the wavelength range 500—2700 nm at normal incidence, which is used for the determination of the equivalent refractive index n , equivalent extinction coefficient k , average equivalent thickness \bar{d} and thickness variation Δd of the ordered Ag/AAO nano-array composite structure. The relative error is about 0.3% in the calculation of average equivalent thickness \bar{d} . The simulated transmission of Ag/AAO nano-array composite structure is in satisfactory agreement with the measuremental values. All these results show that with this simple method the optical parameters of Ag/AAO nano-array composite structure can be calculated accurately and the results are consistent with the experiment.

Keywords : film optics , optical parameters , nano-composite , optimization technique

PACC : 7865M , 7820D

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. ZS021-A25-029-C) and the Foundation of Northwest Normal University , China (Grant No. KJXCXGC-214).

† Corresponding author. E-mail : cwwang@nwnu.edu.cn