

Au/SiO₂ 纳米复合薄膜的微结构及 光吸收特性研究*

张 芸¹⁾²⁾ 张波萍^{1)†} 焦力实¹⁾ 李向阳³⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) 大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024)

3) 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(2005 年 7 月 15 日收到, 2005 年 12 月 2 日收到修改稿)

用多靶磁控溅射技术制备了 Au/SiO₂ 纳米多层薄膜. 利用透射电子显微镜以及吸收光谱对 Au/SiO₂ 复合薄膜的微观结构、表面形貌及光学性能进行了表征和测试. 研究表明: 单层 Au/SiO₂ 薄膜中 Au 沉积时间小于 10 s 时, 分散在 SiO₂ 中的 Au 颗粒随 Au 的沉积时间的延长而增大; 当沉积时间超过 10 s 后, Au 颗粒的尺寸几乎不随沉积时间变化, 但 Au 颗粒的形状由网络状结构变为薄膜状结构. [Au_(x/100)SiO_(600-x)]_n × 5 多层薄膜在 540—560 nm 波长附近有明显的表面等离子共振吸收峰, 且吸收峰的强度随 Au 的沉积时间增加而增强. 基于修正后的 Maxwell-Garnett (M-G) 有效媒质理论, 讨论了金属颗粒的形状对等离子共振吸收峰的峰位和强度的影响. 模拟的吸收光谱与实验吸收光谱形状、趋势及吸收峰位相符合.

关键词: 尺寸效应, 纳米复合薄膜, 吸收光谱, 有效媒质理论

PACC: 7865, 8115

1. 引 言

与连续薄膜或块体材料不同, 金属颗粒分散氧化物薄膜具有较强的光学非线性增强效应, 在特定波长范围内存在共振吸收. 由于金属纳米颗粒的表面等离子体共振和局域场增强效应而产生的显著光学非线性吸收性质使纳米复合薄膜材料具有大的非线性极化率、超快的时间响应等特点, 所以作为光波分离器、光开关等光学元件的最佳选择材料而受到关注.

非线性光学薄膜的制备技术有多种, 至今已被采用的有熔融急冷法^[1]、离子注入法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、单靶及多靶溅射法^[4-7]、脉冲激光沉积法^[8,9]等, 其中多靶溅射技术由于成分容易控制而成为制备多层薄膜的最佳方法之一^[10]. 通过改变金属粒子的形状、浓度及其微观结构可以获得较强的非线性物理效应. 目前的研究大多是通过提高金属粒子的

浓度而实现制备具有优良光吸收特性薄膜的目的^[11], 而金属粒子的尺寸形状对薄膜光吸收性质影响的研究比较少见. 本研究利用多靶磁控溅射技术制备了金属纳米颗粒分散氧化物 Au/SiO₂ 复合薄膜, 讨论了薄膜中金属颗粒的形状对薄膜吸收光谱的影响, 用修正后的 Maxwell-Garnett (M-G) 有效媒质理论模拟了不同形状和尺寸的金颗粒分散氧化物 Au/SiO₂ 复合薄膜的吸收光谱.

2. 实 验

实验使用日本 ULVAC 公司 MB95-1010 型磁控溅射仪制备 Au/SiO₂ 多层膜, 溅射仪装置示意图如图 1 所示. 溅射仪有一对普通的直流磁控管阴极, 在阴极前面放置一个圆形的射频线圈. 感应线圈和磁控管阴极在 13.56 MHz 射频电流与置于靶下面的 Sm-Co 磁体产生的磁场相互作用下受激. Au 和 SiO₂

* 国家自然科学基金(批准号: 50572008)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0105)和辽宁省科学技术基金(批准号: 20042157)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bpzhang@mater.ustb.edu.cn

的沉积速率通过靶前的遮板单独控制.基片为石英玻璃,靶材为 SiO₂(99.99%, ϕ 50 mm)和 Au(99.99%, ϕ 50 mm),溅射气体为 99.995% 的高纯 Ar 气体.溅射前本底真空度优于 5×10^{-5} Pa,溅射压力为 1.6×10^{-1} Pa.成膜温度为室温,基板自转速率为 10 r/min,基板与溅射靶的距离为 180 mm.

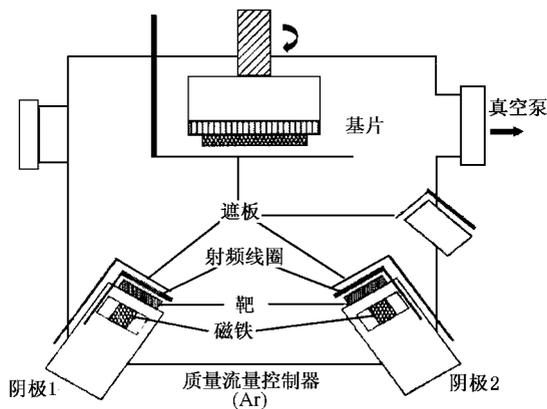


图1 溅射仪装置示意图

首先通过开关溅射靶和基板前设置的遮板,将 SiO₂ 和 Au 分别沉积到基片上,制备了 SiO₂/Au/SiO₂ 三明治型结构的单层 Au 膜,结构模式如图 2 所示,其中 Au 的沉积时间分别为 5, 10 和 15 s,而 SiO₂ 的沉积时间固定为 300 s.然后制备了 [Au_{x(t₁)}SiO_{x(t₂)}] \times Γ 型结构的多层薄膜.这里,下标 t_1 和 t_2 分别表示单层 Au 膜和单层 SiO₂ 膜的沉积时间, Γ 表示 Au 或 SiO₂ 的沉积层数, w 表示 Au 膜的总沉积时间.实验条件如表 1 所列.

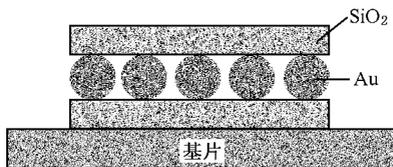


图2 SiO₂/Au/SiO₂ 纳米薄膜结构示意图

表1 [Au_{x(t₁)}SiO_{x(t₂)}] \times Γ 多层薄膜的制备条件

t_1/s	t_2/s	Γ	w/s
2	600	5	10
5	600	5	25
8	600	5	40
10	600	5	50

实验使用日本电子 JEM-2000EX II 型透射电子

显微镜(TEM)观察薄膜的显微结构.使用日本岛津 UV3100 型分光光度计在室温下测量薄膜在 200—2000 nm 范围内的吸收光谱.用能量色散 X 射线(TEM-EDX)分析 Au 的体积分数.用台阶法测量薄膜的厚度.

3. 结果及讨论

3.1. SiO₂/Au/SiO₂ 薄膜微观结构表征及分析

图 3 比较了 Au 颗粒的沉积时间对 SiO₂/Au/SiO₂ 薄膜显微结构的影响.如图 3(a)所示,Au 颗粒的沉积时间为 5 s 的薄膜中,Au 颗粒接近圆形,直径为 3—5 nm,颗粒均匀地分散在基质中.沉积时间为 10 s 时,Au 颗粒直径长大到 6—9 nm 且数目增加,Au 颗粒开始聚集,颗粒间相互联结显示出网络结构.当沉积时间为 15 s 时,Au 颗粒在尺寸上变化不明显,但其聚集程度更为显著,显示出膜状显微结构.分析结果表明,Au 的沉积时间影响 SiO₂/Au/SiO₂ 薄膜中 Au 颗粒的聚集程度,控制 Au 的沉积时间能够将 Au 颗粒均匀地分散到 SiO₂ 基质中.

3.2. Au/SiO₂ 多层复合薄膜吸收光谱及理论分析

3.2.1. 实验吸收光谱

图 4 为 [Au_{x(t₁)}SiO_{x(600)}] \times 5 多层薄膜中 Au 的体积分数 f 与 Au 沉积时间 t_1 的关系.从图 4 可以看出,随着 Au 沉积时间的延长,Au 的含量增加.当沉积时间分别为 2, 5, 8 和 10 s 时,Au 的体积分数 f 相应为 0.7%, 2.1%, 3.5% 和 5.3%.复合层的厚度大约为 55—60 nm.

图 5 为实验测得的 [Au_{x(t₁)}SiO_{x(600)}] \times 5 复合薄膜的光学吸收谱.从图 5 可见,当单层 Au 的沉积时间为 2 s 时,由于 Au 含量($f=0.7%$)太少,对应的薄膜没有观察到吸收峰;当单层 Au 沉积时间为 5 s 时,复合薄膜在 540—560 nm 波长出现比较弱的弥散状吸收峰;当单层 Au 沉积时间为 8 s 时,在 560 nm 波长下可以清楚地观察到吸收峰;当沉积时间进一步增加到 10 s 时,吸收光谱在较宽波长范围内显示出强的吸收峰.图 5 说明随着 Au 的体积分数的增加 [Au_{x(t₁)}SiO_{x(600)}] \times 5 复合薄膜的吸收峰强度增大,且当单层 Au 膜的沉积时间为 8 s 时,可获得具有良好吸收性能的光学薄膜.

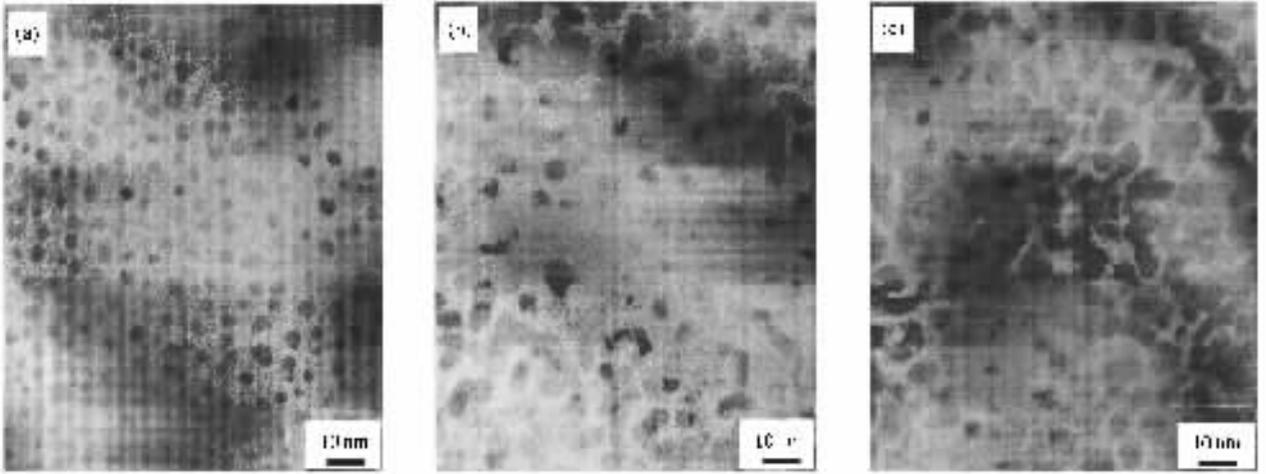


图3 SiO_{x300}/Au_{x_{t1}}/SiO_{x300}薄膜的TEM形貌图 (a) $t_1 = 5\text{ s}$, (b) $t_1 = 10\text{ s}$, (c) $t_1 = 15\text{ s}$

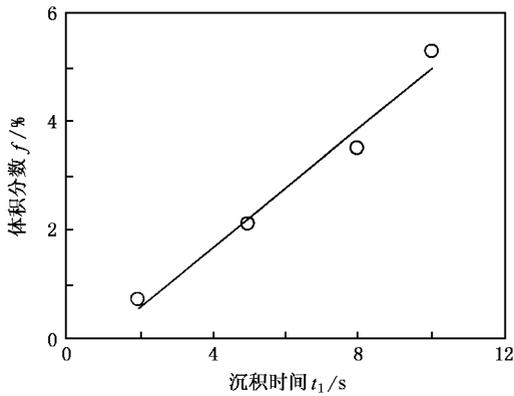


图4 $[\text{Au}_{x_{t_1}}\text{SiO}_{x600}] \times 5$ 薄膜中 Au 体积分数 f 与沉积时间 t_1 的关系

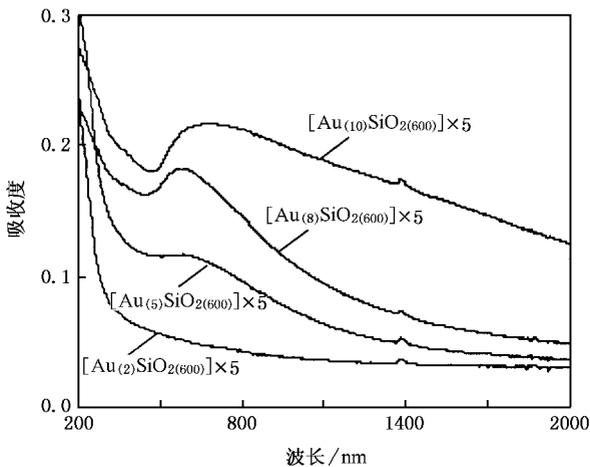


图5 $[\text{Au}_{x_{t_1}}\text{SiO}_{x600}] \times 5$ 薄膜的吸收光谱

3.2.2. 理论分析

讨论金属纳米粒子分散氧化物复合体系的光吸

收问题一般采用 M-G 有效介质理论^[12,13]来描述. 根据 M-G 理论, 当金属粒子为一种颗粒时, 金属氧化物薄膜的平均有效介电常数 $\bar{\epsilon}$ 可以表示为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3}f\alpha}{1 - \frac{1}{3}f\alpha}, \quad (1)$$

式中

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + \frac{1}{3}(\epsilon - \epsilon_m)}. \quad (2)$$

(1)(2)式中 ϵ 为金属粒子的介电常数, ϵ_m 为氧化物介质的介电常数, f 为金属粒子的体积分数, 可表示为

$$f = \frac{W/A}{\rho t}, \quad (3)$$

式中 A 为金属氧化物薄膜的面积, W 为金属粒子的总重量, W/A 为金属粒子单位面积的添加量, ρ 为金属粒子的密度, t 为薄膜的厚度.

根据(1)式, 可以计算出不同波长下 Au/SiO₂ 薄膜的有效介电常数, 据此及相关公式可依次求出 Au/SiO₂ 薄膜的折射率、消光系数、透过率 $\tau(\lambda)$ 及反射率 $R(\lambda)$, 最后根据 $\tau(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1$ 关系可求出金属粒子复合介质薄膜的光吸收强度 $A(\lambda)$.

这里应当指出(1)式是在下面的假设条件下推导所得的 (i) 金属粒子为球形, 并且均匀分布在薄膜中 (ii) 满足 $\lambda \gg r \gg a$ 条件, 其中 λ 为入射光的波长, r 为粒子之间的距离, a 为粒子的直径, 即颗粒之间距离较大时, 微粒之间无相互作用. 实际上, 当溅射时间很短时, 金属颗粒溅射到基底最初尽量

占据基底的各个位置,此时金属颗粒容易形成球形;随溅射时间延长,金属颗粒数目增加,这时颗粒不再是球形.当金属颗粒为非球体时,文献[14]引入等效极化系数 L_i (L_1, L_2, L_3),对(2)式进行了修正,修正后的公式为

$$\alpha^* = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \quad (4)$$

引入的 L_i 满足 $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$.当然,这里仍假设非球体的尺寸比光波波长小很多,并且非球体的方向是随机的.对于球形颗粒, L_i 为(0.333, 0.333, 0.333),此时(4)式与(2)式相同,这与 M-G 理论一致.当分散的金属颗粒为椭球时,随椭球的形状大小

不同,其对应的 L_i 也不同,但总是满足 $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$.根据理论推导结果,用专用计算机模拟程序计算了一系列 $[\text{Au}_{\chi_{(1)}}\text{SiO}_{\chi_{(60)}}] \times 5$ 多层薄膜不同 L_i 条件下的吸收光谱.计算中所用参数如 Au 的折射率 n_m 、线性消光系数 k_m 以及 SiO₂ 的折射率 n_s 数据均可从文献[15]查出, f 分别为 0.7%、2.1%、3.5% 及 5.3%,薄膜厚度 t 为 60 nm.图 6 表示不同 L_i 时 $[\text{Au}_{\chi_{(1)}}\text{SiO}_{\chi_{(60)}}] \times 5$ 薄膜的理论模拟吸收光谱,这里只列出了与实验吸收光谱比较接近的计算光谱.上述计算过程考虑了金属颗粒的尺寸形状、体积分数、薄膜厚度等多因素对薄膜光吸收性质的影响.

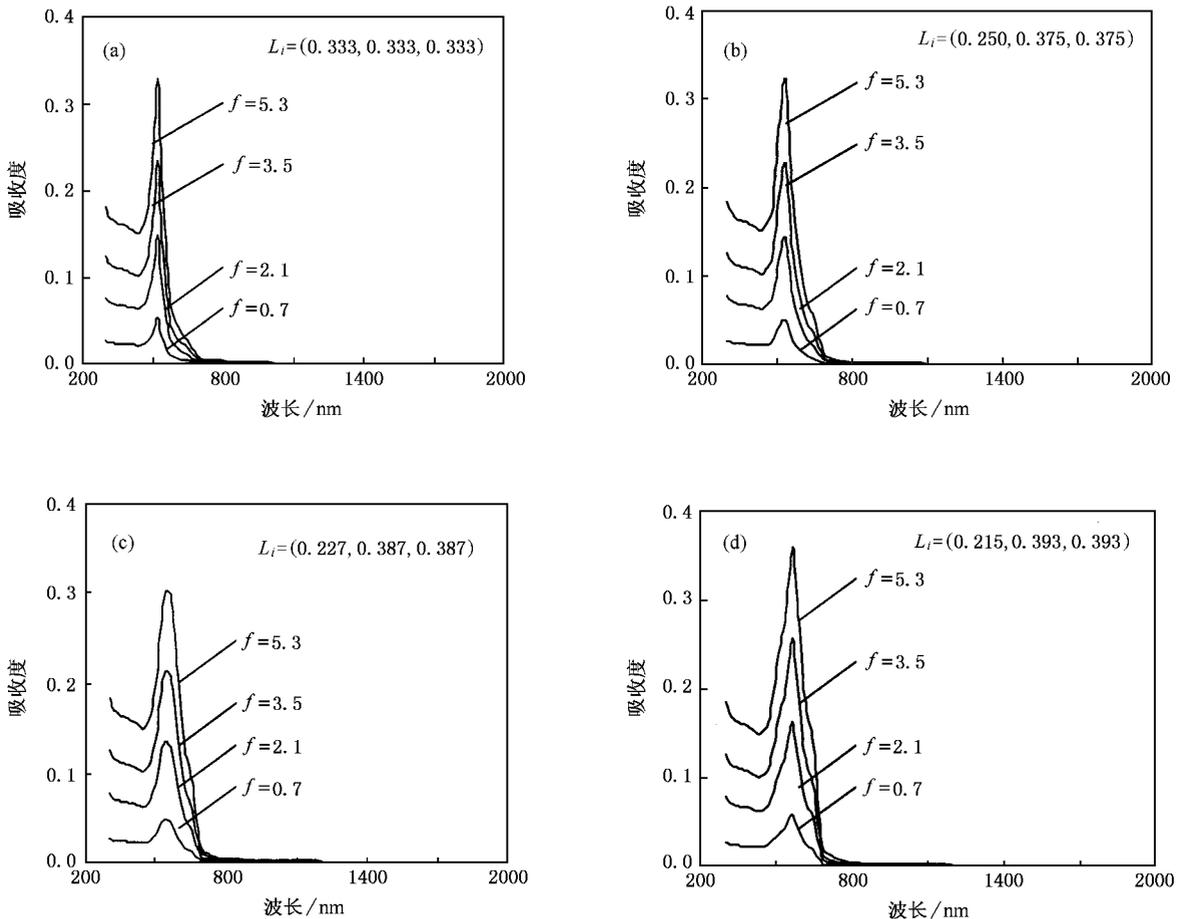


图 6 不同 L_i 时 $[\text{Au}_{\chi_{(1)}}\text{SiO}_{\chi_{(60)}}] \times 5$ 薄膜的理论模拟吸收光谱

将 $[\text{Au}_{\chi_{(1)}}\text{SiO}_{\chi_{(60)}}] \times 5$ 复合薄膜的实验吸收光谱(图 5)与理论模拟吸收光谱(图 6)进行比较可以看出(1)当金属粒子的体积分数很低时,理论上计算应有吸收峰,但吸收峰的强度极低,而实验吸收光谱没有观察到吸收峰.(2)随金属粒子体积分数的增

加吸收峰的强度增大,理论计算与实际相符.(3)与图 6 所示的理论模拟吸收光谱相比,实际的表面等离子共振吸收峰(图 5)峰宽较大,这是因为理论计算假设金属颗粒为大小相等的椭球,实际上金属颗粒的大小是不同的.不同尺寸金属颗粒的吸收光谱

叠加是造成吸收峰宽化的主要原因。(4)理论吸收谱中等离子共振吸收峰出现在 516, 539 和 563 nm 附近, 实际谱的吸收峰出现在 540—560 nm 处, 从图 6 所示曲线的形状、趋势、吸收峰位及吸收峰强度来判断, 图 6(c)中各曲线与实际吸收光谱(图 5)中各曲线形状较接近, 说明本实验制备的 $[\text{Au}_{(t_1)}\text{SiO}_{(600)}] \times 5$ 复合薄膜中金属粒子的形状应为椭球形, 且对应的 L_i 为(0.227, 0.387, 0.387)。

当 $f = 3.5\%$, L_i 分别为(0.333, 0.333, 0.333), (0.250, 0.375, 0.375), (0.227, 0.387, 0.387), (0.215, 0.393, 0.393) 时, 上述计算条件下的理论吸收光谱如图 7 所示。为清楚起见, 图 7 中仅画出波长在 400—800 nm 范围的吸收光谱。从图 7 可以看出, 在 f 一定的条件下, 随 L_i 值变小吸收峰宽化, 最高峰位发生红移, 即金属粒子的尺寸、形状影响吸收曲线的峰位。对照图 7 中的曲线 a 与曲线 d 可以看出, 在其他条件相同的情况下, 与球形金属颗粒相比, 椭球形金属颗粒的吸收峰发生宽化, 吸收光谱曲

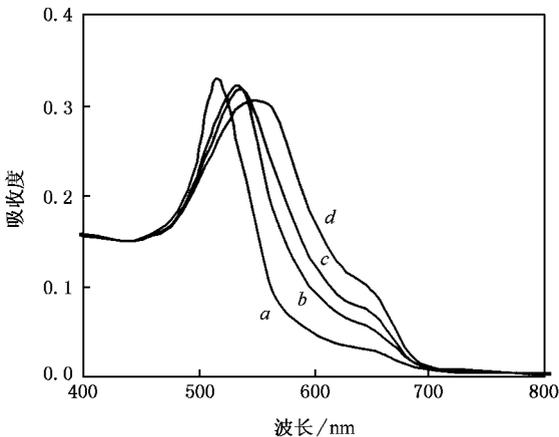


图 7 当 $f = 3.5\%$ 时不同 L_i 值的 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{(600)}] \times 5$ 薄膜的理论模拟吸收光谱。曲线 a 为 $L_1 = L_2 = L_3 = 0.333$; 曲线 b 为 $L_1 = 0.250, L_2 = L_3 = 0.375$; 曲线 c 为 $L_1 = 0.227, L_2 = L_3 = 0.387$; 曲线 d 为 $L_1 = 0.215, L_2 = L_3 = 0.393$

线发生红移, 吸收强度也有所下降。我们发现溅射后薄膜经热处理使金属颗粒由椭球形变为球形后, 相应的复合薄膜的吸收光谱变得尖锐且吸收峰强度增

加, 与图 7 模拟结果一致, 详细结果将另文报道。

图 8 为 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{(600)}] \times 5$ 薄膜的 TEM 图, 对应的 $f = 3.5\%$, 其中深色的部分为 Au 的纳米颗粒, 而背景为 SiO_2 介质。从图 8 可以看出, Au 颗粒的形状不再是球形, 与以上的分析一致。上述计算假设颗粒为等尺寸的椭球, 实际上颗粒不完全是椭球形, 也不一定是大小相等的, 因此理论计算与实际光谱有一些偏差, 但可以看出其形状、趋势是相符的。

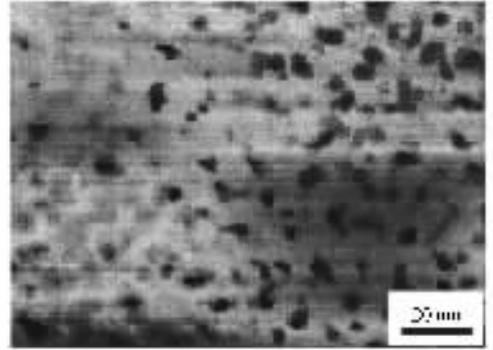


图 8 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{(600)}] \times 5$ 薄膜的 TEM 图

4. 结 论

1) 利用多靶磁控溅射技术制备了 Au 纳米颗粒分散 SiO_2 多层复合薄膜。结果表明, 单层 $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2$ 薄膜中 Au 沉积时间小于 10 s 时, 分散在 SiO_2 中的 Au 颗粒随沉积时间的延长而增大, 当沉积时间超过 10 s 后, Au 颗粒的尺寸几乎不随沉积时间变化, 但 Au 颗粒的聚集状态由网络状结构变为薄膜状结构。

2) 吸收光谱研究显示, Au/SiO_2 多层薄膜在 540—560 nm 波长附近有明显的表面等离子共振吸收峰, 且吸收峰的强度随 Au 含量的增加而增强。

3) 用修正后的 M-C 理论对吸收光谱进行了模拟。模拟的吸收光谱与实验吸收光谱形状、趋势及吸收峰位基本相符。这表明利用本文制备技术得到的 Au/SiO_2 复合薄膜中分散的 Au 颗粒为椭球形。

[1] Maurer R D 1958 *J. Appl. Phys.* **29** 1

[2] Fukumi K, Chayahare A, Kadono K et al 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3075

[3] Chen W, Cai W P, Liang C H et al 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 335

[4] Ferreira F F, Tabacniks M H, Fantini M C A et al 1996 *Solid State*

- Ionics* **86—88** 971
- [5] Dalacu D , Martinu L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 228
- [6] Zhao K , Zhu F , Wang L F *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵 坤、朱 凤、王莉芳等 2001 物理学报 **50** 1390]
- [7] Liu N N , Sun J M , Pan S H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1019 (in Chinese) [刘宁宁、孙甲明、潘少华等 2000 物理学报 **49** 1019]
- [8] Wang W T , Yang G , Guan D Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 932 (in Chinese) [王伟田、杨 光、关东仪等 2004 物理学报 **53** 932]
- [9] Wang W T , Guan D Y , Zhou Y L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3429 (in Chinese) [王伟田、关东仪、周岳亮等 2005 物理学报 **54** 3429]
- [10] Masaki K 1995 *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2141
- [11] Liao H B , Xiao R F , Fu J S *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1
- [12] Maxwell-Garnett J C 1904 *Phil. Trans. R. Soc. B* **203** 385
- [13] Maxwell-Garnett J C 1906 *Phil. Trans. R. Soc. B* **205** 237
- [14] Granqvist C G , Hunderi O 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3513
- [15] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego : Academic Press)

Microstructure and photoabsorption of Au/SiO₂ nano-composite films *

Zhang Yun¹⁾²⁾ Zhang Bo-Ping^{1)†} Jiao Li-Shi¹⁾ Li Xiang-Yang³⁾

1) *School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*)

2) *School of Environmental and Biological Science and Technology , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*)

3) *Division of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China*)

(Received 15 July 2005 ; revised manuscript received 2 December 2005)

Abstract

Au/SiO₂ nano-composite multilayer thin films were prepared by magnetron plasma sputtering. The microstructure , morphology and optical properties were investigated using transmission electron microscopy and absorption spectra. The Au particles dispersed in the SiO₂ matrix of one single Au layer grew with increasing deposition time in the initial time interval of less than 10 s. No obvious change in the size of Au particles was observed in the films deposited for more than 10 s , however , the shape of Au particles changed. The optical absorption peaks due to the surface plasma resonance appeared at a wavelength of 540—560 nm for [Au_(t₁)SiO₂(₆₀₀)] × 5 thin films. The intensity of the absorption peak increased with increasing deposition time. Influence of the Au particle shape on the position and intensity of plasma resonance absorption peak was also discussed. The optical absorption spectra of Au/SiO₂ thin films are well in agreement with the theoretical optical absorption spectra calculated from reformed Maxwell-Garnett effective medium theory.

Keywords : size effect , nano-composite film , optical absorption spectra , effective medium theory

PACC : 7865 , 8115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572008) , the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (NCET-04-0105) and the Science and Technology Foundation of Liaoning Province , China (Grant No. 20042157) .

† Corresponding author. E-mail : bpzhang@mater.ustb.edu.cn