

Au/SiO₂ 纳米多层薄膜的制备及其性质表征^{*}

张 芸^{1,2)} 张波萍^{1)†} 焦力实¹⁾ 张海龙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 12 月 16 日收到, 2006 年 1 月 16 日收到修改稿)

利用多靶磁控溅射技术制备了 Au/SiO₂ 纳米颗粒分散氧化物多层复合薄膜. 研究了在保持 Au 单层颗粒膜沉积时间一定时薄膜厚度一定、变化 SiO₂ 的沉积时间及 SiO₂ 的沉积时间一定而改变薄膜厚度时, 多层薄膜在薄膜厚度方向的微观结构对吸收光谱的影响. 研究表明: 具有纳米层状结构的 Au/SiO₂ 多层薄膜在 560 nm 波长附近有明显的表面等离子共振吸收峰, 吸收峰的强度随 Au 颗粒的浓度增加而增强. 在 Au 颗粒浓度相同的情况下, 复合薄膜光学吸收强度随薄膜厚度的增加而增强. 但当金属颗粒的浓度增加到一定程度时, 金属颗粒相互接触, 没有观察到纳米层状结构, 薄膜不显示共振吸收峰特征. 用修正后的 M-G (Maxwell-Garnett) 理论对吸收光谱进行了模拟, 得到了与实验一致的结果.

关键词: Au/SiO₂ 纳米复合薄膜, 多靶磁控溅射, 吸收光谱, 有效介质理论

PACC: 7865, 8115

1. 引 言

以 Au/SiO₂ 为代表的金属纳米颗粒分散氧化物复合薄膜, 由于具有大的非线性极化率, 超快的时间响应等特点, 使得它在光波分离器、光开关等光学元件方面有着越来越广泛的应用. 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]等, 而多靶磁控溅射法可以控制金属/氧化物层数来提高金属颗粒的体积分数, 从而增强吸收峰的强度, 并且其稳定的沉积速度使之成为制备多层薄膜的最佳方法之一^[8].

最近我们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^[9], 研究了薄膜中 Au 颗粒的形状对薄膜吸收光谱的影响规律, 发现溅射过程中 Au 的沉积时间影响薄膜中 Au 颗粒的聚集程度. 通过控制 Au 的沉积时间, 能够将 Au 颗粒均匀地分散到 SiO₂ 基质中. 由于 Au 颗粒的表

面等离子共振, Au/SiO₂ 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. 本文用相同的技术制备了 Au/SiO₂ 薄膜, 在保持 Au 颗粒的形状一致的情况下, 分别研究了薄膜厚度一定、SiO₂ 的沉积条件变化以及 SiO₂ 的沉积条件一定而多层薄膜总厚度改变时, 多层薄膜在薄膜厚度方向的微观结构对吸收光谱的影响, 并用修正后的 Maxwell-Garnett (M-G) 有效介质理论进行了解释.

2. 实验方法

2.1. 薄膜的制备

本实验采用多靶磁控等离子溅射技术制备 Au/SiO₂ 复合多层薄膜, 薄膜设计结构如图 1 所示. 溅射制膜是利用具有一定能量粒子的轰击作用把块状的靶材料转移到衬底上形成薄膜, 而多靶磁控溅射技术的特征在于: 在离子溅射设备同时安装金属和氧

^{*} 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

化物溅射靶,在每个溅射靶和基板前分别设置遮板,通过对金属和氧化物的沉积速度的单独控制,实现对金属颗粒的粒度、分散状态、膜层厚度参数的精密控制.基片为可见波段透明的非晶态石英玻璃.靶材为 SiO₂(99.99%, ϕ 50 mm)和 Au(99.99%, ϕ 50 mm),电镜测试的样品用 NaCl 和单晶 Si 作基片.制膜条件同文献[9].

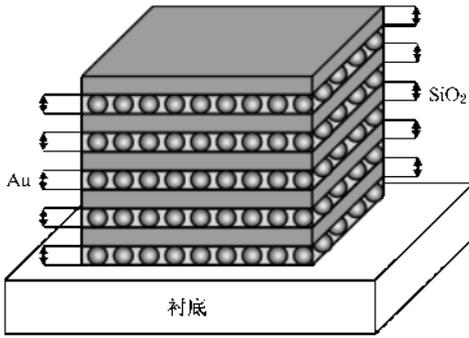


图1 Au/SiO₂ 纳米复合多层薄膜结构示意图

具体步骤为:通过开关溅射靶和基板前设置的遮板,分别制备纳米 Au 颗粒单层膜和 SiO₂ 氧化物单层膜,之后两者交替沉积,得到 Au/SiO₂ 多层薄膜.当 Au 沉积时间小于 10 s 时,分散在 SiO₂ 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 时,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^[9].因此,为了均匀分散纳米 Au 颗粒,本文将 Au 颗粒单层膜的沉积时间固定为 8 s.具体制备了两种类型的 $[Au_{(t_{Au})}SiO_{(t_{SiO_2})}] \times z$ 薄膜,其中 t_{Au} 和 t_{SiO_2} 为 Au 颗粒单层膜和 SiO₂ 氧化物单层膜的沉积时间, z 为 Au 或 SiO₂ 膜的沉积层数,各种制备条件如表 1 所示.表中 t 为薄膜中 Au 的总沉积时间, f 为 Au 的体积分数, d 为多层薄膜总厚度.

表1 Au/SiO₂ 多层薄膜的制备条件

系列	样品	t_{Au}/s	t_{SiO_2}/s	z	t/s	$f/\%$	d/nm
$[Au_{(8)}SiO_{(3000/z)}] \times z$	a	8	600	5	40	3	55
	b	8	300	10	80	5	55
	c	8	150	20	160	10	55
	d	8	60	50	400	37	55
$[Au_{(8)}SiO_{(600)}] \times z$	a	8	600	5	40	3	55
	e	8	600	11	88	3	130

2.2. 结构与性能表征

用日本电子 JEM-2000EX II 型透射电子显微镜 (TEM) 观察薄膜表面和断面的显微结构;用 TEM-EDX 分析 Au 的体积分数;用分光光度计 (UV3100) 室温下测量薄膜在 200—2000 nm 范围内的吸收光谱.薄膜试样放入光吸收谱仪进行测试时,在参考光路中放入未沉积薄膜的玻璃基底,以扣除基底光吸收对试样光吸收产生的影响;用台阶法测量薄膜的厚度.

3. 结果与讨论

3.1. $[Au_{(8)}SiO_{(3000/z)}] \times z$ 多层膜

3.1.1. 微观结构特征

本系列薄膜 SiO₂ 的总沉积时间固定为 3000 s,单层 Au 的沉积时间为 8 s.图 2 为 $[Au_{(8)}SiO_{(3000/z)}] \times z$ 复合多层薄膜的 TEM 照片,由于 Au 颗粒单层膜的沉积时间固定为 8 s,可以看出, z 为 5,10,20 层时,Au 颗粒均匀的分布在 SiO₂ 基体中,Au 颗粒为椭圆形,直径约为 6—9 nm.随 z 增加,Au 的数量增加,但颗粒的尺寸变化不明显;当 z 为 50 层时,Au 颗粒的数量明显增加,Au 颗粒几乎密集在一起,颗粒间隙很小.

图 3 为 $[Au_{(8)}SiO_{(600)}] \times 5$ 及 $[Au_{(8)}SiO_{(600)}] \times 50$ 复合多层薄膜的截面 TEM 照片.前者可以清楚地看到 Au 和 SiO₂ 的纳米层状结构,其中 SiO₂ 层的厚度约为 10 nm,Au 颗粒的直径为 6—8 nm.截面照片显示了 Au 和 SiO₂ 之间具有界线分明的界面,在大面积范围内纳米 Au 颗粒层完全平行,间隔均匀.而 $[Au_{(8)}SiO_{(600)}] \times 50$ 薄膜由于单层 SiO₂ 的沉积时间太短,Au 颗粒层相互接触,所以在其断面图上没有观察到纳米层状结构.

3.1.2. 吸收光谱

图 4 为 $[Au_{(8)}SiO_{(3000/z)}] \times z$ 系列在 200—2000 nm 波长范围内的吸收光谱.可以看出,由于 Au 颗粒表面等离子共振,体积分数为 3%,5%,10% 的薄膜样品 a,b,c 在 560 nm 波长附近出现吸收峰,且随着 Au 体积分数的增加,吸收峰的峰值强度增加,但峰位几乎没有变化;而体积分数为 37% 的薄膜没有观察到吸收峰.上述实验表明薄膜的光学吸收特性除与金属颗粒的浓度有关外,还与金属颗

粒的形状、分布状态有关.即复合薄膜中金属颗粒的浓度存在一定的限度,只有当金属颗粒以一定间隔均匀地分布在基体中时,复合薄膜才具有非线性吸

收特性,如果金属颗粒相互接触表现出膜状显微结构时,共振吸收峰将消失.

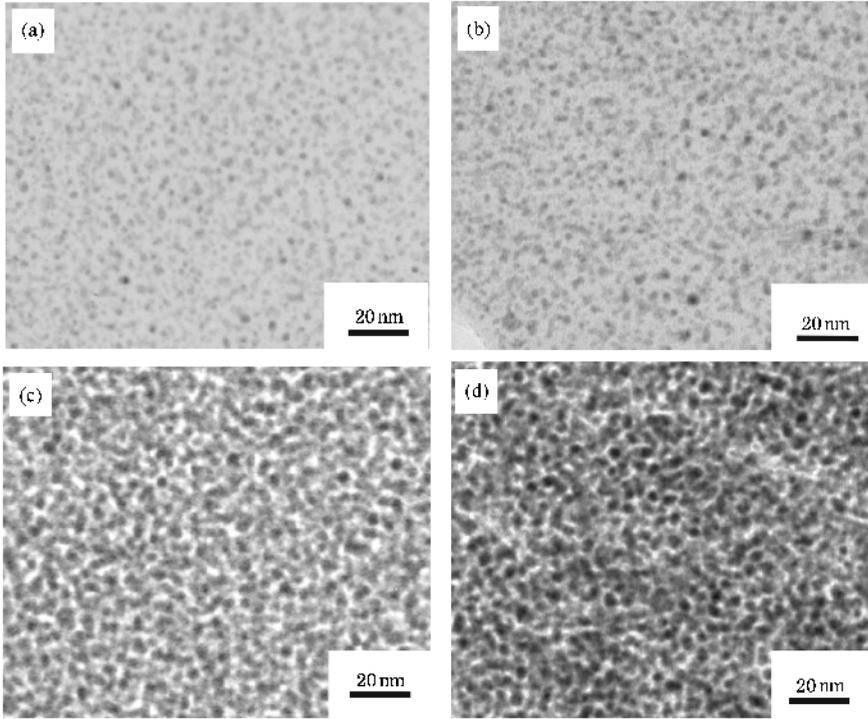


图 2 [Au_{x8}SiO_{x3000/z}] × z 层薄膜的 TEM 形貌图 (a) z = 5 ,(b) z = 10 ,(c) z = 20 ,(d) z = 50

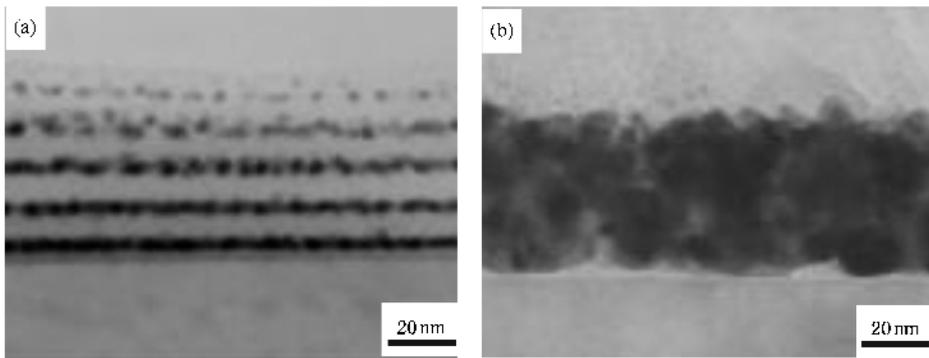


图 3 [Au_{x8}SiO_{x3000/z}] × z 薄膜断面的 TEM 形貌图 (a) z = 5 ,(b) z = 50

3.2. [Au_{x8}SiO_{x600}] × z 多层膜

3.2.1. 微观结构特征

本系列薄膜单层 SiO₂ 的沉积时间固定为 600 s , 单层 Au 的沉积时间为 8 s . 图 5 为 [Au_{x8}SiO_{x600}] × 11 复合多层薄膜的 TEM 照片. 比较图 5(a) 与图 2(a) 发现, 尽管两试样的层数不同, 由于单层 Au 和单层 SiO₂ 的沉积条件完全一样, 所以 Au 颗粒的尺寸

几乎不变, 但 [Au_{x8}SiO_{x600}] × 11 薄膜中 Au 颗粒的数量有所增加. 与 [Au_{x8}SiO_{x600}] × 5 复合多层薄膜 (图 3(a)) 一样, 从 [Au_{x8}SiO_{x600}] × 11 复合多层薄膜的断面图 5(b) 中也可以清楚看到 Au 和 SiO₂ 的纳米层状结构, 薄膜的总厚度为 130 nm.

3.2.2. 吸收光谱

图 6 为 [Au_{x8}SiO_{x600}] × z 样品系列的吸收光谱. 同样, 薄膜在 560 nm 波长附近出现吸收峰, 吸收

峰的强度随着复合薄膜的层数的增加而增强.

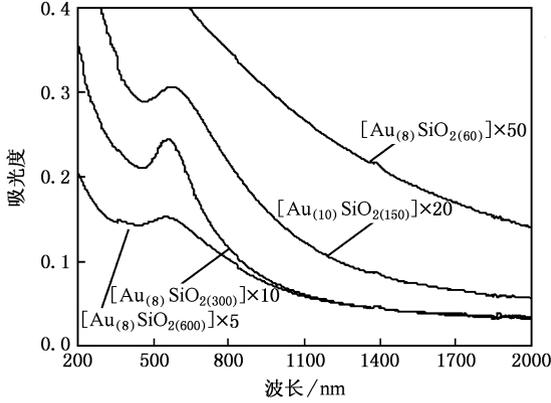


图 4 [Au₍₈₎SiO_{2(x)}]_x 薄膜的吸收光谱

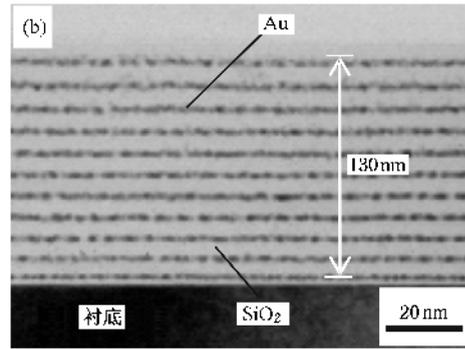
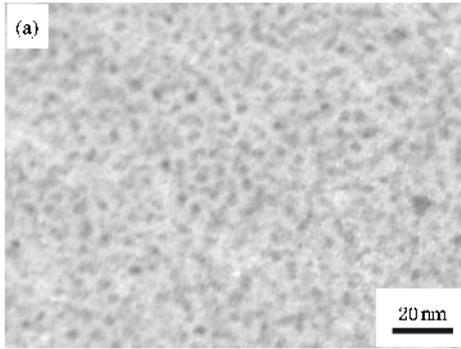


图 5 [Au₍₈₎SiO₂₍₆₀₀₎]_x11 多层薄膜的 TEM 形貌图 (a) 平面图 ,(b) 截面图

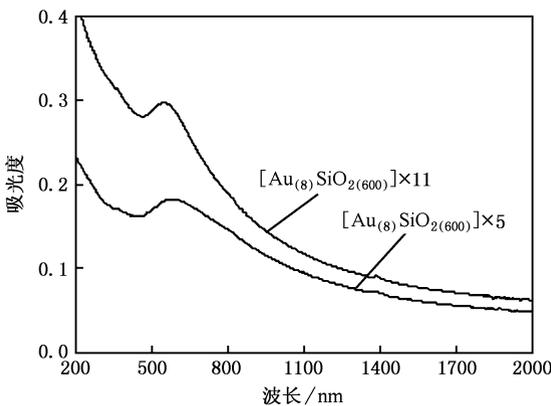


图 6 [Au₍₈₎SiO_{2(x)}]_x 薄膜的吸收光谱

(1) 式和 (2) 式中 ϵ 、 ϵ_m 分别为金属粒子和氧化物介质的介电常数, f 为金属粒子的体积比, 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

3.3. 理论模拟

基于 M-G 理论^[10-11], 用 matlab 软件对复合薄膜的吸收光谱进行了模拟计算. 当金属为一种颗粒时, 金属颗粒分散氧化物薄膜的平均有效介电常数 $\bar{\epsilon}$ 可以表示为

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

其中

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

金属粒子的比重, t 为薄膜的厚度.

(1) 式假设了金属粒子是球形, 并且均匀分布在薄膜中, 且满足 $\lambda \gg r \gg a$, 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, 微粒之间无相互作用, 各自散射.

当金属颗粒为非球形时, 文献^[12]认为应引入与颗粒形状有关的等效极化系数 L_i (L_1, L_2, L_3) 对 (2) 式进行修正, 修正后 (2) 式为

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

则 $\bar{\epsilon}$ 可改写为

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3}f\alpha^*}{1 - \frac{1}{3}f\alpha^*}, \quad (5)$$

其中 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长小很多, 并且其方向是随机的. 对于球形颗粒来讲, L_i 为 (0.333, 0.333, 0.333), 此时 (4)

式与(2)式相同,与 M-G 理论一致.文献[12]把金属颗粒的形状分为球形、长球形和扁球形.颗粒为球形时, $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$;颗粒为长球形时, $L_1 < L_2 = L_3$;颗粒为扁球形时, $L_1 = L_2 < L_3$;对于长球形颗粒, L_1/L_2 的比值越小,偏离球形的程度越大,反过来,扁球形颗粒也是如此.

根据(5)式,可以计算出不同波长下 Au/SiO₂ 薄膜的 $\bar{\epsilon}$,据此及相关公式^[12]可依次求出 Au/SiO₂ 薄膜的折射率、消光系数、透过率 $T(\lambda)$ 及反射率 $R(\lambda)$,最后根据 $T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1$ 关系可求出金属粒子复合介质薄膜的光吸收强度 $A(\lambda)$.上述计算模型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的光吸收性质的影响.

根据上述公式,用专用的计算机模拟程序分别计算了 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{2(3000/z)}] \times z$ 和 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{2(600)}] \times z$ 薄膜系列在不同 L_i 条件下的吸收光谱.计算中所用参数如下: Au 的折射率 n_m 和线性消光系数 k_m 以及 SiO₂ 的折射率 n_s 数据均由文献[13]查出,体积分数 f 和薄膜厚度 t 由测量所得如表 1 所示.

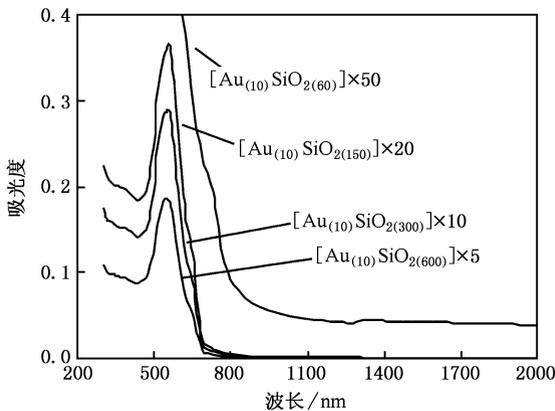


图 7 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{2(3000/z)}] \times z$ 薄膜的理论模拟吸收光谱

图 7 表示与实验吸收光谱比较接近的 $[\text{Au}_{(8)}\text{SiO}_{2(3000/z)}] \times z$ 薄膜的理论模拟吸收光谱.其中 z 为 5, 10, 20 曲线的 $L_i = (0.226, 0.387, 0.387)$, z 为 50 曲线的 $L_i = (0.0865, 0.0865, 0.827)$.如图所示,在上述计算条件下,随着 f 的增加,薄膜的吸收强度增

大.表面等离子共振吸收峰出现在 560 nm 波长附近.这与本实验中 z 为 5, 10, 20 样品的实验结果符合.但当 f 增大到一定程度时, Au 粒子将不再是以孤立岛状分散在介质中,而是连在一起,形成迷津结构.此时光吸收特性将与颗粒形状因子 L_i (L_1, L_2, L_3) 有关.

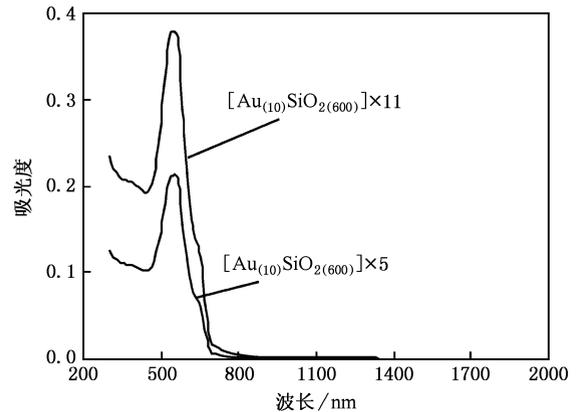


图 8 $[\text{Au}_{(10)}\text{SiO}_{2(600)}] \times z$ 薄膜的理论模拟吸收光谱

图 8 为 $[\text{Au}_{(10)}\text{SiO}_{2(600)}] \times z$ 薄膜的理论模拟吸收光谱,计算中 $L_i = (0.226, 0.387, 0.387)$.从图中可以清楚地看出,薄膜中 f 相同时,随着薄膜厚度的增加,吸收峰强度增强,表面等离子共振吸收峰出现在 560 nm 波长附近,与图 6 实验光谱基本符合.

4. 结 论

1. 用多靶磁控溅射技术制备了 Au/SiO₂ 多层复合薄膜,具有纳米层状结构的 Au/SiO₂ 多层薄膜在 560 nm 波长附近有明显的表面等离子共振吸收峰,吸收峰的强度随 Au 颗粒的浓度增加而增强,在 Au 颗粒浓度相同的情况下,复合薄膜光学吸收强度随薄膜厚度的增加而增强.

2. 当金属颗粒的浓度增加到一定程度时,金属颗粒相互接触,没有观察到纳米层状结构,薄膜也不再显示共振吸收峰特征.

3. 用修正后的 M-G 理论对吸收光谱进行了模拟,得到了与实验数据一致的结果.

[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] Masaki K 1995 *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2141
- [9] Zhang Y , Zhang B P , Jiao L S *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 516 (in Chinese) [张 芸、张波萍、焦力实等 2006 物理学报 **55** 516]
- [10] Maxwell-Garnett J C 1904 *Phil. Trans. R. Soc. B* **203** 385
- [11] Maxwell-Garnett J C 1906 *Phil. Trans. R. Soc. B* **205** 237
- [12] Granqvist C G , Hunderi O 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3513
- [13] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego , Academic Press)

Preparation and characterization of Au/SiO₂ nano-composite multilayer films *

Zhang Yun¹⁾²⁾ Zhang Bo-Ping^{1)†} Jiao Li-Shi¹⁾ Zhang Hai-Long¹⁾ Li Xiang-Yang³⁾

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

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

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

(Received 16 December 2005 ; revised manuscript received 16 January 2006)

Abstract

Au/SiO₂ nano-composite multilayer thin films were prepared by magnetron plasma sputtering. The effect of microstructure on the absorption spectra of films of the same thickness but under different deposition conditions , and films deposited under the same conditions but having different thicknesses was investigated. The results show that the optical absorption peaks appeared at 560 nm for the Au/SiO₂ nano-composite multilayer films , the intensity of the absorption peak increased with increasing Au content and thickness of films. No nano-multilayer structure and absorption peak was observed when Au particle connected together due to high Au content. The optical absorption spectra of Au/SiO₂ multilayer thin films well agree with the theoretical optical absorption spectra calculated from modified Maxwell-Garnett effective medium theory.

Keywords : Au/SiO₂ nano-composite film , magnetron plasma sputtering , optical absorption spectra , effective medium theory

PACC : 7865 , 8115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572008) , the New Century Excellent Talents in University (Grant No. 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