

脉冲激光沉积 Ag :BaTiO₃ 纳米复合 薄膜及其光学特性^{*}

杨 光^{1,2)†} 陈正豪²⁾

1) 华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 12 月 8 日收到, 2006 年 3 月 31 日收到修改稿)

在 MgO(100) 基片上利用脉冲激光沉积技术制备了掺有 Ag 纳米颗粒的 BaTiO₃ 复合薄膜. 通过 X 射线衍射对薄膜的结构进行了表征, 利用透射电子显微镜对 Ag 纳米颗粒的尺寸、形态进行了观测, X 射线光电子能谱结果表明 Ag 呈金属态. 在 410—500 nm 范围内观测到了 Ag 纳米颗粒引起的等离子振荡峰, 随着后处理温度和 Ag 颗粒浓度的增加, 吸收峰发生红移, 并出现了双峰现象.

关键词: 金属纳米复合薄膜, 激光沉积, 光吸收

PACC: 7865, 81151

1. 引 言

纳米复合薄膜是一类具有广泛应用前景的纳米材料, 它主要利用纳米粒子所具有的光、电、磁方面的特异性能, 通过复合从而赋予基体所不具备的性能. 当金属纳米颗粒(如 Au, Ag, Cu 等)镶嵌于介质薄膜(如 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 等)中^[1-4], 由于金属颗粒的表面等离子振荡(surface plasmon resonance)效应, 导致在可见光范围内光吸收峰的出现, 并且随着金属纳米颗粒形状、尺寸和分布的变化, 其光学吸收峰出现蓝移或红移的现象.

金属纳米复合薄膜的光吸收特性不仅与所选的金属材料有关, 而且与所选的基质材料也有关系. 从以往的研究看, 金属纳米复合薄膜光学性质的研究主要集中于金属-介质体系, 而对于金属-铁电体体系的报道较少. BaTiO₃ 材料具有优良的铁电、压电、电光、光折变和非线性光学性能, 一直是研究者们关注的热点. 近年来有关掺杂 BaTiO₃ 薄膜材料的研究得到了很大的发展, 相继制备出 Ce :BaTiO₃, Co :BaTiO₃, CdS :BaTiO₃, Nb :BaTiO₃, Er :BaTiO₃, Mn :BaTiO₃ 等薄膜, 使得 BaTiO₃ 薄膜的各项性能得

到很大提高.

本工作将通过脉冲激光沉积(PLD)制备不同掺杂浓度的 Ag :BaTiO₃ 纳米复合薄膜, 对 Ag 金属颗粒的大小和分布进行了观测, 并对复合薄膜的光吸收特性进行了详细探讨.

2. 实 验

BaTiO₃ 靶材通过传统的陶瓷烧结工艺在 1340 °C 保温 2 h 烧结而成, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术对其组分进行了测量, 结果表明 Ba 与 Ti 的原子比接近于 1:1. X 射线衍射(XRD)结果表明除了 BaTiO₃ 的衍射峰, 没有其他杂峰. 纯度为 99.99% 的 Ag 片贴在 BaTiO₃ 靶材表面, 沉积过程中, Ag/BaTiO₃ 靶材以均匀的速度旋转, 从而使得 Ag 和 BaTiO₃ 同时沉积在衬底上, 通过改变 Ag 片与 BaTiO₃ 的面积比例, 可以得到不同 Ag 浓度的复合薄膜.

采用德国 Lambda Physik 公司生产的准分子激光器, 工作气体为 XeCl, 输出波长为 308 nm, 重复频率在 1—20 Hz 范围内可调, 脉冲宽度为 20 ns, 靶材表面的激光能量密度约为 1.5—3 J/cm². 基片选用双

^{*} 国家自然科学基金(批准号 5001161952)资助的课题.

[†] E-mail: gyang@hust.edu.cn

面抛光 MgO(100)单晶 靶材与基片的距离为40 mm.

复合薄膜的厚度采用台阶测厚仪测量,通过 XRD 对薄膜的结构进行表征,样品表面成分以及 Ag 的价态和浓度(原子百分比)用 VG ESCALab 220I-XL 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测量,Ag 纳米颗粒的尺寸、形状和分布用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)观测,Ag :BaTiO₃ 复合薄膜的光吸收特性(300—800 nm)利用 ARC SpectraPro 500I 型自动扫描单色仪测量.

3. 结果和讨论

为了进行 XRD 测量,我们在 750 °C,10 Pa 的 N₂ 气氛下制备了不同 Ag 浓度的 Ag :BaTiO₃ 薄膜,沉积时间为 1 h.图 1 是 Ag :BaTiO₃ 薄膜的 XRD θ — 2θ 扫描图,其中曲线 a、曲线 b、曲线 c 和曲线 d 表示 Ag 片在靶材中的面积比分别为 1:8,2:8,3:8 和 4:8(分别对应样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D).从图 1 可以看到,在 750 °C 生长的 Ag :BaTiO₃ 薄膜具有较好的结晶性,在 38.27° 处的衍射峰的 d 值为 0.2357 nm,对应着 Ag(111)衍射峰.随着 Ag 浓度的增加,Ag(111)衍射峰越来越强,且有尖锐的趋势,在高浓度时开始出现 Ag(220)的衍射峰(样品 D,图 1 曲线 d);同时随着 Ag 浓度的增加,BaTiO₃(110), (211)衍射峰则随之减弱.这表明在 Ag :BaTiO₃ 复合薄膜中 Ag 的结晶性随着 Ag 浓度的增加而优化,而 BaTiO₃ 的结晶性则随之降低.根据 Scherrer 公式在理论上计算出对于样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 中 Ag 颗粒的平均尺寸分别为 13.5,18.6,22.6 和 28.8 nm.

为了进行 TEM 的测量,在 NaCl 单晶衬底上制备了 Ag :BaTiO₃ 薄膜,靶材中 Ag 与 BaTiO₃ 的面积比为 2:8,然后将 NaCl 衬底放入去离子水中,由于 NaCl 的溶解使得其表面的薄膜浮在水上,然后用直径为 3 mm 的铜网将薄膜捞出来,从而制成 TEM 的样品,图 2 给出了该样品的 TEM 图像.从图 2 可以看到,Ag 颗粒基本上呈球状且随机地分布在 BaTiO₃ 基质中.Ag 颗粒的尺寸约在 10—20 nm 范围,与 XRD 理论计算的结果相符合.

薄膜的组分和电子状态利用 XPS 测量.将 Ba 3d_{5/2} 和 Ba 3d_{3/2} 的结果与标准的 XPS 数据对照,表明 Ba 是以 BaO 的形式存在,为 +2 价.用同样方法可以得到薄膜中 Ti 以 TiO₂ 的形式存在,为 +4 价,而

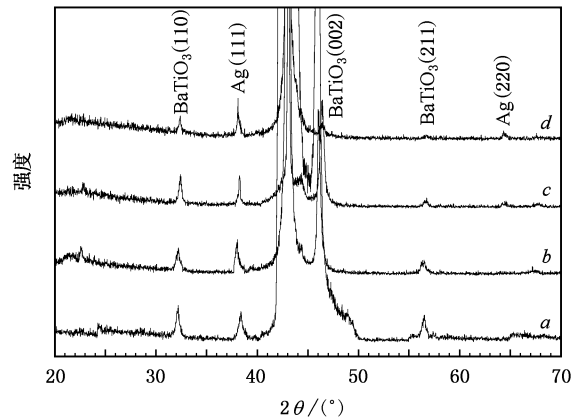


图 1 Ag :BaTiO₃ 薄膜的 XRD 谱

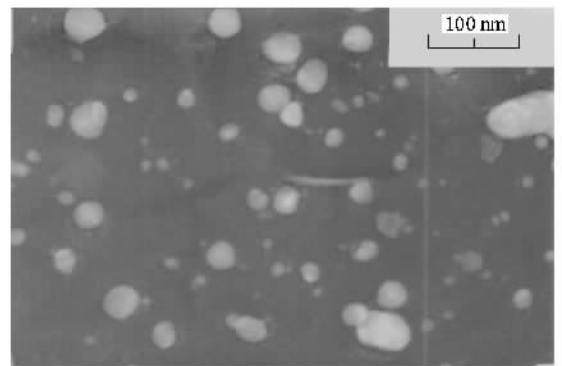


图 2 Ag :BaTiO₃ 薄膜的 TEM 图像

Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 的结合能分别位于 368.23 和 374.20 eV,表明了 Ag 在薄膜中呈金属状态,没有与其他元素发生反应而生成 Ag 的化合物.通过对薄膜样品 XPS 数据的处理,我们得到薄膜中 Ba 和 Ti 的原子比约为 1:0.995,说明 BaTiO₃ 薄膜通过 PLD 方法已成功制备;通过计算,我们得到对于样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 中 Ag 的原子百分比浓度(Ag/(Ag + Ba + Ti))分别为 6.7at%,14.3at%,21.6at% 和 34.4at%.

为了研究后处理温度对 Ag :BaTiO₃ 薄膜吸收光谱的影响,我们在室温下 MgO 基片上生长了 Ag :BaTiO₃ 薄膜(靶材中 Ag 与 BaTiO₃ 的面积比为 1:8)然后分别在 400,600,800 °C 进行了热处理,样品的吸收光谱如图 3 所示.从图 3 可以看到,退火前吸收峰在 410 nm 附近,随着后处理温度的增加,Ag :BaTiO₃ 薄膜的吸收峰强不断增大,吸收峰位明显往长波方向移动(红移),而且吸收峰的半高宽有增大的趋势,当样品在 800 °C 下处理后,吸收峰在 500

nm 附近,但是其吸收峰强反而减弱.我们对于更高浓度的 Ag :BaTiO₃ 薄膜也进行了热处理,得到的实验结果是一样的.

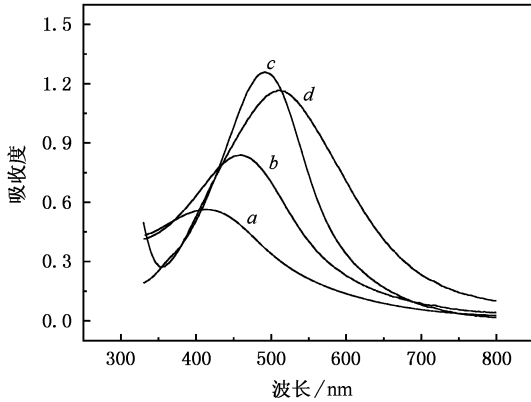


图3 退火温度对 Ag :BaTiO₃ 薄膜吸收光谱的影响

为了研究 Ag 颗粒浓度对薄膜吸收特性的影响,我们测量了图 1 中样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 的光吸收谱,结果如图 4 所示.从图 4 可以看到,随着薄膜中 Ag 浓度的增加吸收峰位向长波方向移动,当 Ag 浓度达到很大时(样品 D,图 4 曲线 d),吸收峰强开始减弱,同时出现了双峰现象,即不仅在长波处(500 nm 附近)出现了一个吸收峰,而且在短波处(390 nm 附近)也出现了一个吸收峰(图 4 曲线 d).

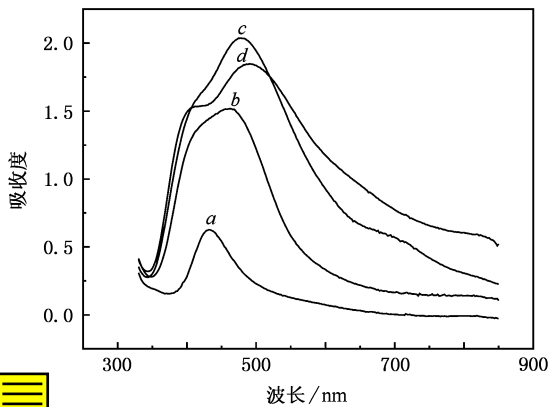


图4 在 750 °C 下制备的不同浓度的 Ag :BaTiO₃ 薄膜的吸收光谱.曲线 a、曲线 b、曲线 c 和曲线 d 分别表示样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 的光吸收谱

对于金属纳米复合薄膜奇特的光吸收特性,主要来自于金属颗粒的表面等离子振荡效应(金属自由电子在入射光作用下的共振现象),从而对某一波长产生共振吸收^[5-9].

假设金属颗粒为球形,尺寸远远小于入射波长

时,复合材料的有效介电常数 ϵ_{eff} 通过 Lorentz 局域场理论可得^[10]

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_d}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_d} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (1)$$

这里, p 为复合材料中金属颗粒的体积分数; ϵ_m 是金属的介电常数(复数),它是频率 ω 的函数; ϵ_d 是基质材料的介电常数,通常认为其在可见光范围内为常数.

由(1)式可进一步得到有效介电常数的表达式,

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_d + 3p\epsilon_d \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (2)$$

根据电子偶极子近似(electric dipole approximation)和 Mie 共振理论^[11],得到材料的光吸收特性,

$$\alpha = \frac{18\pi\epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{p\epsilon_m''}{(\epsilon_m' + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_m''^2}. \quad (3)$$

这里 ϵ_m' 和 ϵ_m'' 为金属颗粒介电常数 ϵ_m 的实部和虚部.从(3)式可知,当满足 $\epsilon_m' + 2\epsilon_d = 0$ 的条件时,即出现金属自由电子的表面等离子共振现象,从而导致吸收峰的出现,吸收峰的半高宽则主要决定于 ϵ_m'' .因此,要得到表面等离子振荡频率,关键要得到金属介电常数的实部 ϵ_m' 的表达式.

介电常数和折射率以及吸收系数存在以下关系:

$$\epsilon_m' + i\epsilon_m'' = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk. \quad (4)$$

对于 Ag 金属,图 5 给出其体材料介电常数的曲线.图 5 的虚线表示基质 $\epsilon_d = 1$ (空气中)的情况,在 $\epsilon_m' + 2\epsilon_d = 0$ 时,其表面等离子振荡峰在 357 nm 附近.图 5 的实线表示基质为 BaTiO₃ 的情况(这里我们取 $n = 2.3$)^[12],得到 Ag :BaTiO₃ 复合薄膜的表面等离子振荡峰为 512 nm.在我们的实验中,Ag :BaTiO₃ 复合薄膜的吸收峰随着 Ag 纳米颗粒的增大在 410—500 nm 范围变化,与理论符合得很好.同时应该注意到,以上的理论结果是采用 Ag 体材料的介电常数得到的,而实际上 Ag 纳米颗粒的介电常数是随着颗粒尺寸、形状、分布的变化而变化的.当金属颗粒增大时,Ag 颗粒的介电性质越来越接近体材料,这正是在图 3 中看到的吸收峰向着长波方向移动的原因.

当金属颗粒较小时(20 nm 左右),此时吸收峰可以用偶极子模式来解释,即(3)式的表示,这时多极子的贡献可以忽略.当颗粒增大时(40 nm 左右),此时四极子模式将对吸收峰有贡献,使得双峰现象

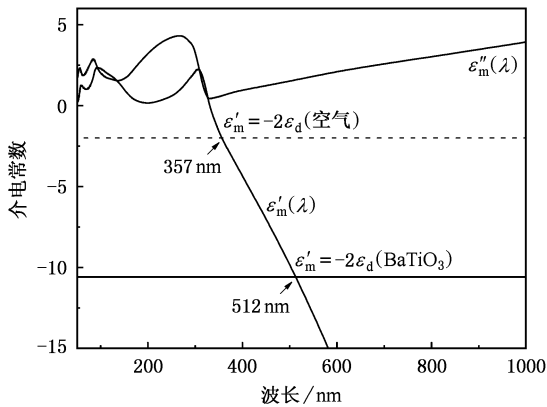


图5 Ag金属介电常数与波长的关系 ϵ'_m 和 ϵ''_m 分别表示 Ag 介电常数的实部和虚部

出现.当颗粒进一步增大时,四极子的贡献将逐渐占据主导地位,偶极子的贡献慢慢减小.当颗粒增大到 100 nm 左右时,八极子的贡献将出现,此时相对于四极子和八极子效应,偶极子的贡献基本上可以忽略^[13].图 4 中高浓度的样品 D 在 390 和 500 nm 附近都出现了一个吸收峰(双峰现象),表明此时 Ag 颗粒尺寸较大,说明四极子模式将对吸收峰产生贡献,使得在短波处吸收峰出现.可以预测,当金属颗粒

继续增大时,在短波处的吸收峰将越来越强,而长波处的吸收峰越来越弱.文献 [14,15]在对 Ag 颗粒光学性质研究中也观测到了这种现象.

以上结果表明,可以通过选择合适的基质材料以及控制金属颗粒的尺寸和分布来达到控制金属纳米复合薄膜吸收峰位置的目的,从而可望在所需光波段提高金属纳米复合薄膜的优值比(三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 与吸收系数 α 的比值),进一步提高金属纳米复合薄膜在光学非线性方面应用的可能性.

4. 结 论

通过 PLD 技术成功地在 MgO 基片上制备了不同掺杂浓度的 Ag :BaTiO₃ 复合薄膜,XRD,TEM 和 XPS 结果表明 Ag 呈金属态,并以纳米颗粒的形式镶嵌在 BaTiO₃ 基质中.在 300—800 nm 范围内对 Ag :BaTiO₃ 的光吸收特性进行了研究.随着后处理温度和 Ag 颗粒浓度的增加,复合薄膜的吸收峰向着长波方向移动.通过控制吸收峰的位置,将为金属纳米复合薄膜在非线性光学领域的应用打下基础.

- [1] Liao H B , Xiao R F , Fu J S *et al* 1997 *Appl. Phys. B* **65** 673
 [2] Rodriguez J A , Liu G , Jirsak T *et al* 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 5242
 [3] Yang L , Li G H , Zhang J G *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 102
 [4] Battaglin G , Calvelli P , Cattaruzza E *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3953
 [5] Barma M , Subrahmanyam V 1989 *J. Phys. : Condens. Matter* **1** 7681
 [6] Kresin V V 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1844
 [7] Wang W T , Yang G , Chen Z H *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1324
 [8] Baba K , Okuno T , Miyagi M 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 437
 [9] Wang W T , Yang G , Guang 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]

- [10] Hale D K 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 2105
 [11] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
 [12] Beckers L , Zander W , Ziesmann J *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3305
 [13] Keibig V , Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin : Springer)
 [14] Uchida K , Kaneko S , Omi S *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 1236
 [15] Russell B K , Mantovani J G , Anderson V E *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **35** 2151

Optical properties of laser ablated Ag :BaTiO₃ composite films^{*}

Yang Guang^{1,2)†} Chen Zheng-Hao²⁾

¹ *School of Optoelectronics Science and Engineering , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)*

² *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

(Received 8 December 2005 ;revised manuscript received 31 March 2006)

Abstract

Nanocomposite films composed of Ag particles embedded in BaTiO₃ matrix were grown on MgO(100) substrates by pulsed laser deposition. The structures of the films were determined by X-ray diffraction. The size and shape of the Ag particles were observed by transmission electron microscopy. The X-ray photoelectron spectroscopy results showed that Ag is in the metallic state. The optical absorption properties were measured from 300 to 800 nm , and the absorption peaks due to the surface plasmon resonance of Ag particles were observed. With increasing annealing temperature and Ag concentration , the peak absorption increased and shifted to longer wavelength(red-shift).

Keywords : metal nanocomposite films , laser deposition , optical absorption

PACC : 7865 , 81151

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 5001161952).

[†] E-mail : gyang@hust.edu.cn