

(Au, Ag)/Si 复合纳米颗粒薄膜的微结构与光谱特性^{*}

王取泉¹⁾²⁾ 赵同云¹⁾ 杨柏峰¹⁾
Niu Feng³⁾ 周正国¹⁾ 熊贵光¹⁾ 田德诚¹⁾⁴⁾

¹⁾(武汉大学物理系, 武汉 430072)

²⁾(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

³⁾(*Department of Materials, University of Oxford, Oxford OX1 3 pH, U. K.*)

⁴⁾(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1998 年 7 月 20 日收到)

采用复合靶共溅射方法制备了 (Au, Ag)/Si 复合纳米颗粒薄膜, 分别采用 Maxwell-Garnett 理论和微分有效媒质 (DEM) 理论计算了 Ag/Si 复合薄膜的吸收光谱, 实验测量结果与 DEM 理论计算更接近, 讨论了 (Au, Ag)/Si 体系复合薄膜共振吸收峰宽化的微观机制。

PACC: 7865; 8115C

1 引 言

由微细金属颗粒和绝缘媒质 (或半导体媒质) 组成的复合材料, 通过改变其金属颗粒的尺寸形状和浓度及其微结构, 可以获得较强的非线性物理效应^[1-3], 是研究和开发新型复合功能材料的一种有效途径。

金属/非金属媒质纳米复合物的光学和介电特性与其微细结构密切相关, 这方面已经进行了大量的理论和实验研究, 归纳出四类不同微结构模型, 并提出了与之相适应的有效媒质理论: (1) 弥散微结构与 Maxwell-Garnett (M-G) 理论^[4]; (2) 对称微结构与 Bruggeman 自治理论^[5]; (3) 粒状金属微结构与沈平理论^[6]; (4) 级联微结构与微分有效媒质 (DEM) 理论^[5, 7]。

与金属微粒/绝缘基体复合材料相比, 金属微粒/半导体基体复合体系具有一些独特的性能, 如由金属颗粒与半导体接触所特有的势垒界面, 以及有关的红外光导现象和非线性电流-电压关系^[8], 其中还有许多基础研究工作有待进一步深入。本文研究的对象是溅射法制备的 (Au, Ag)/Si 复合颗粒材料, 对该复合薄膜在 300—1200 nm 波段范围内光吸收谱特性进行了实验测试和理论分析。

^{*} 高等学校博士学科点专项基金 (批准号: 9548610) 资助的课题。

2 理论分析

2.1 溅射非晶 Si 光学常数及其特点

溅射法制备的 Si 为非晶态,其介电常数(可转换为光学常数)与单晶 Si 有很大差别^[9],而电子束蒸发与射频溅射两种方法制备的非晶 Si 的介电常数也略有差异. Pierce 等人给出了较宽波段范围内的蒸发非晶 Si 的介电常数^[10], Chen 等人给出了溅射非晶 Si 样品在近紫外和可见光波段范围内的介电常数^[11],溅射法制备的非晶 Si 与蒸发法得到的非晶 Si 相比,折射率 n 和消光系数 κ 都略有增加,而其介电常数的实部 ϵ' ($\epsilon' = n^2 - \kappa^2$) 变化却很小,介电常数虚部 ϵ'' 则稍有增大. 考虑到复合材料的吸收峰的位置由介电函数的实部确定,又未见文献报道从紫外到近红外全部波段范围内溅射非晶 Si 的介电常数,因此,本文的理论计算中非晶 Si 的介电常数采用 Pierce 等人给出的测试结果^[10]. Au, Ag 的介电常数采用 Johnson 得到的实验数据^[13].

如果假设金属颗粒呈球型粒子,其介电常数为 $\epsilon_1(\omega)$,基体的介电常数为 $\epsilon_2(\omega)$,球型粒子表面共振吸收条件为

$$\operatorname{Re}\{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2(\omega)\} = 0. \quad (1)$$

对于非吸收绝缘材料而言,其介电常数的虚部为零,实部为 n^2 ,且近似与光频 ω 无关,因此,只有一个 ω 值满足共振吸收条件(1)式. 而对于 Si 半导体材料而言,其介电常数也与 ω 有关. 图 1 给出 Ag/Si 和 Au/Si 复合体系 $\operatorname{Re}\{\epsilon_{\text{Ag}}(\omega) + 2\epsilon_{\text{Si}}(\omega)\} - \lambda$ 和 $\operatorname{Re}\{\epsilon_{\text{Au}}(\omega) + 2\epsilon_{\text{Si}}(\omega)\} - \lambda$ 的关系曲线.

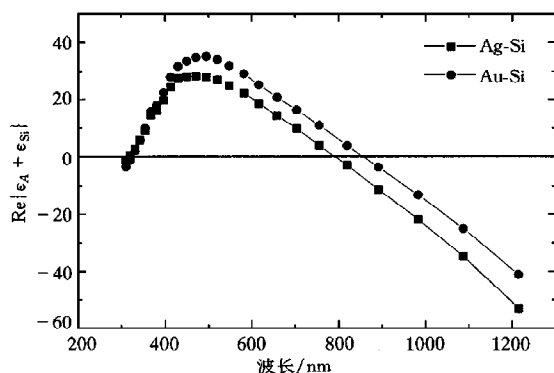


图 1 $\operatorname{Re}\{\epsilon_{\text{Ag}}(\omega) + 2\epsilon_{\text{Si}}(\omega)\} - \lambda$ 和 $\operatorname{Re}\{\epsilon_{\text{Au}}(\omega) + 2\epsilon_{\text{Si}}(\omega)\} - \lambda$ 关系曲线

$-\lambda$ 的关系曲线. 从图 1 可以看出, 有两个波长值满足共振吸收条件(1)式, 一个在紫外(310 nm 左右), 一个在可见波段. 但是实验结果是难以观测到明显的共振吸收峰. 究竟是由于基体 Si 材料的吸收较大埋没了共振吸收峰, 还是 (Au, Ag)/Si 的微结构与 M-G 理论模型有差异导致共振吸收峰不明显? 下面分别采用 M-G 理论和 DEM 理论进行计算.

2.2 弥散微结构与 M-G 理论

设在介电常数为 ϵ_2 的基体媒质中, 均匀地分布着介电常数为 ϵ_1 的球形微粒, 当球形微粒的体积分数 p_1 较小时, 忽略微粒间的相互作用. 在这种弥散微结构的模型下, 该复合体系有效介电函数 ϵ_e 由 M-G 关系式给出

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_2}{\epsilon_e + 2\epsilon_2} = p_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_2} \quad (2)$$

为了比较无吸收绝缘基体与有吸收半导体基体对复合体系共振吸收谱的影响, 将 Ag 与 SiO_2 和 Ag 与 Si 的介电常数代入(2)式进行计算, 求出其复合体系的有效介电常数 ϵ_e ($\epsilon_e = \epsilon_e' + \epsilon_e''$), 消光系数 κ 与复介电常数的关系为

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left(-\epsilon_e' + \sqrt{\epsilon_e'^2 + \epsilon_e''^2} \right), \quad (3)$$

并由消光系数求得吸收系数 α ($\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$). 计算结果见图 2 (其中 $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.25$).

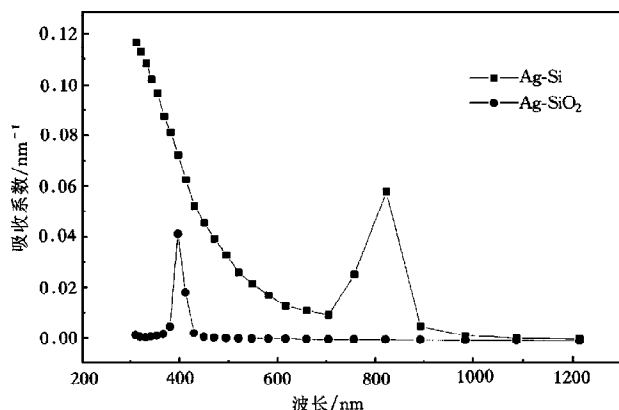


图 2 M-G 理论计算的 Ag-Si 复合体系的 α - λ 关系曲线

2.3 级联微结构与 DEM 理论

DEM 理论首先由 Bruggeman 提出, 该理论模型是利用重复构造程序产生级联复合体系: 将极微少的 2 组分均匀地加入到 1 组分中, 得到第一级复合组分; 再将同样极微少的 2 组分均匀地加入到第一级复合组分中, 得到第二级复合组分; 依此类推. 经过无数次重复构造, 得到最后的复合体系有效介电函数的关系式为^[5,7]

$$\left(\frac{\epsilon_e - \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \right)^3 = p_1^3 \frac{\epsilon_e}{\epsilon_1} \quad (4)$$

虽然实际复合体系的微结构不可能严格符合 DEM 理论的重复构造模型, 然而, 对于具有自相似结构的复合体系, 以及在基体媒质中还存在多级更微细的结构时, DEM 理论近似却是最合适的^[14], 它较好地解释了多孔水成岩的电导率特性^[15]. 图 3 给出利用 DEM 理论计算得到的第一级复合、第二级复合, 直至第十二级复合的 Ag/Si 复合体系的吸收系数 α - λ 的关系曲线.

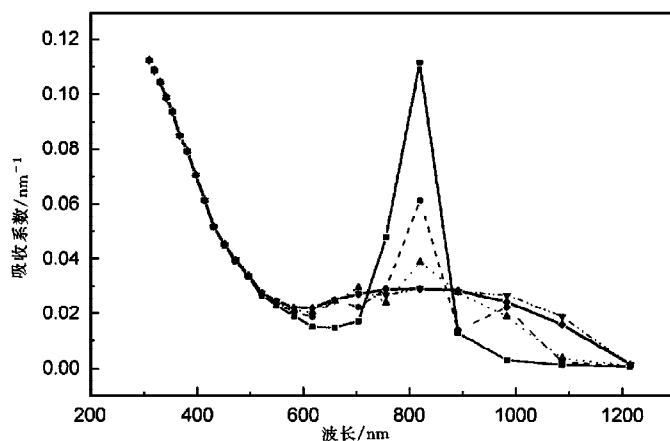


图3 DEM理论计算的Ag/Si复合体系的 α - λ 关系曲线 ■为第一级复合, ●为第二级复合, ▲为第三级复合, ▼为第六级复合, ◆为第十二级复合

3 实验结果

采用复合靶及磁控射频溅射方法制备Ag/Si, Au/Si以及(Au, Ag)/Si复合薄膜, 本底真空抽至 8.0×10^{-4} Pa, 然后充入高纯Ar气至2.7 Pa, 溅射功率为 $1.8 \text{ kV} \times 100 \text{ mA}$, 衬底温度为室温, 溅射薄膜的组分由复合靶材料的面积比例来控制. (Au, Ag)/Si复合薄膜中Ag, Au与Si的原子比例约为8:5:87. 透射电子显微镜样品用NaCl单晶作衬底材料, 放大5.8万倍的透射电子显微镜照片中观测到Ag/Si和Au/Si复合薄膜Au和Ag的颗粒直径均为2—10 nm左右, 在(Au, Ag)/Si复合薄膜观测到粒径不同大小(2—15 nm)的颗粒. 测量吸收光谱的样品采用玻璃基片作衬底材料, 玻璃基片经过超声波、丙酮和去离子水清洗, 其测量的透射电子显微镜照片和透射光谱曲线见图4.

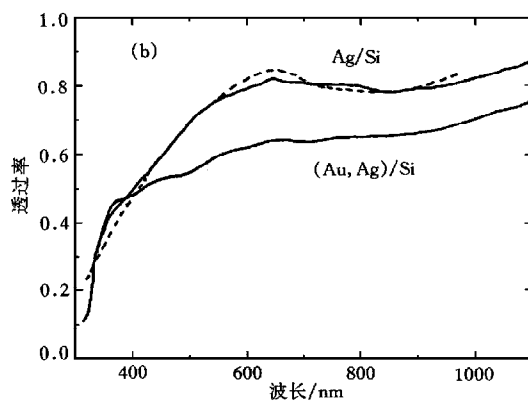
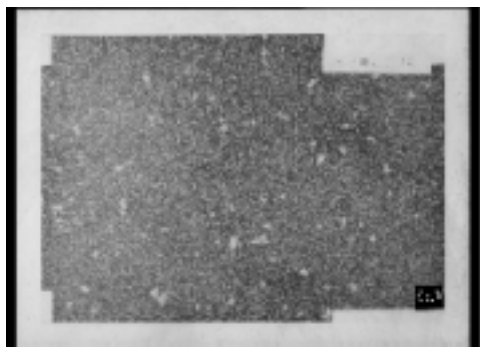


图4 测量的透射电子显微镜照片(a)和透射光谱曲线(b)

4 分析与讨论

1. 如果复合薄膜的基体为纯非晶 Si, 对于 Ag/Si 复合体系, 根据 M-G 理论计算结果 (图 3), 在视区 (820 nm 左右) 应该存在一个强的共振吸收峰, 在紫外区 (310 nm 左右) 的共振吸收峰被基体非晶 Si 的强吸收淹没了. 而实验测试结果是在紫外到近红外区都没有明显的吸收峰, 说明 Ag/Si 复合体系的微结构不符合 M-G 理论的模型. 我们认为其原因是复合薄膜的基体中并非纯非晶 Si, 而是混溶了少量更微细的 Ag.

2. 当 Ag/Si 复合薄膜的基体中混溶有更微细的 Ag 时, 可以尝试利用 DEM 理论近似. 从图 4 看出, 对于 Ag/Si 体系而言, M-G 理论预言的共振吸收峰在 DEM 理论中消失了. 其原因是由于 DEM 理论模型是由重复构造而形成, 每一次重复构造都使其共振吸收峰在一定程度上被宽化, 经过多次重复构造之后, 吸收峰越来越不明显, 导致实际上无法观测到. 另外, 非晶 Si 基体的强吸收也对复合体系共振吸收峰的宽化起着一定的作用.

3. DEM 理论给出了经过无数次重复构造得到的极限情况, 实际体系更接近有限数次的重复构造. 当 Si 的浓度较低时 (即 Ag 的浓度较高时), 仍然可见峰值很小的吸收峰, 当 Si 的浓度较高时 (即 Ag 的浓度较低时), 无明显的吸收峰, 所测的 Ag/Si 复合薄膜的透射谱 (图 4 实线) 与用 DEM 理论的六次重复构造计算的吸收谱 (图 4 虚线) 符合得较好. Ag/Si, Au/Si 和 (Au, Ag)/Si 复合薄膜的吸收谱特征基本相同.

通过以上的分析和讨论, 我们认为 (Au, Ag)/Si 体系复合纳米颗粒薄膜表面等离子体共振吸收峰宽化和淹没的主要原因是由于非晶 Si 基体中还混溶有更微细的 Au 和 Ag. 其混溶的机制与超微细结构有待进一步探讨.

- [1] Ma Hong-ru, Proceedings of 9th National Conference on Condensed Matter Theory and Statistical Physics, 1997, p. 103 (in Chinese).
- [2] Li Zhen-ya, Proceedings of 9th National Conference on Condensed Matter Theory and Statistical Physics, 1997, p. 120 (in Chinese).
- [3] K. W. Yu, Proceedings of 9th National Conference on Condensed Matter Theory and Statistical Physics, 1997, p. 143 (in Chinese).
- [4] J. C. Maxwell-Carnett, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A203**(1904), 385.
- [5] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**(1935), 636.
- [6] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 60.
- [7] A. N. Norris, A. T. Callegari, P. Sheng, *J. Mech. Phys. Solids*, **33**(1985), 525.
- [8] Niu Feng, *Materials Review, Supplement* (1996), 126 (in Chinese).
- [9] E. C. Freeman, W. Paul, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 716.
- [10] D. T. Pierce, W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 3017.
- [11] Chen Shu-guang, Jiang Ren-rong, Mo Dang, *Acta Optica Sinica*, **4**(1984), 149 (in Chinese).
- [12] Chen Shu-guang, Ye Xian-xi, Mo Dang, *Chinese Journal of Semiconductor*, **3**(1982), 23 (in Chinese).
- [13] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 4370.
- [14] R. Fuchs, K. Ghosh, *Physica*, **A207**(1994), 185.
- [15] F. Yonezawa, M. H. Cohen, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 2895.

MICROSTRUCTURE AND ABSORPTION SPECTRA OF (Ag, Au)/Si NANOCOMPOSITE FILM*

WANG QU-QUAN¹⁾²⁾ ZHAO TONG-YUN¹⁾ YANG BAI-FENG¹⁾ NIU FENG³⁾

ZHOU ZHENG-GUO¹⁾ XIONG GUI-GUANG¹⁾ TIAN DE-CHENG¹⁾⁴⁾

¹⁾ (Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

²⁾ (State Key Laboratory of Novel Technologies for Composite Materials,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

³⁾ (Department of Materials, University of Oxford, Oxford OX1 3 pH, U. K.)

⁴⁾ (International Center of Materials Physics, Shenyang 110015)

(Received 20 July 1998)

ABSTRACT

(Ag, Au)/Si nanocomposite films were deposited using the rf co-sputtering method. The absorption coefficient of Ag/Si nanocomposite film was calculated based on the Maxwell-Garnett theory and differential effective medium (DEM) theory; the experimental results of spectra agreed with the DEM theory. And the possible microstructure and the reason why the plasma resonance absorption peaks were broadened have been discussed.

PACC: 7865; 8115C

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 9548610).