

Ag-SiO₂ 复合薄膜形貌和吸收特性的研究^{*}

赵亚丽^{1,2)} 高帆^{1,2)} 汪壮兵³⁾ 明海²⁾ 许小亮^{1,2)†}

1) 中国科学院中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026)

2) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

3) 合肥工业大学理学院, 合肥 230011)

(2006 年 9 月 22 日收到, 2006 年 11 月 17 日收到修改稿)

通过分层镀膜的方式制备 Ag 和 SiO₂ 的分层结构, 经过快速热退火后, Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近. 通过改变 Ag 颗粒扩散的距离 (SiO₂ 的膜厚), 可很好地控制 Ag 颗粒在复合薄膜表面附近的大小、浓度和形貌, 进而对共振吸收特性产生影响. 在实验中, 根据 Ag 颗粒扩散的长度来调节退火的时间. 发现经过足够长的时间 (17.5 min) 后, Ag 颗粒会形成平行于衬底的平面团簇. 由于 Ag 原子在平面团簇之间容易扩散, 使得 Ag 颗粒的粒径平均值变小并趋于某一特定的半径, 且粒径分布范围变小, 导致吸收谱发生蓝移, 吸收带变窄, 且强度增加.

关键词: 复合薄膜, 共振吸收, 平面团簇

PACC: 7865, 7820, 7320A

1. 引言

Ag 的复合薄膜是纳米 Ag 颗粒或者团簇镶嵌在一种不导电的介质中形成的薄膜. 由于其特殊性, 一直受到人们的关注^[1-4]. 当光从复合薄膜垂直入射以后有下列的关系^[3]:

$$I_1 = I_E + I_T, I_E = I_{\text{asb}} + I_{\text{sca}}, \quad (1)$$

其中 I_1 , I_E , I_T , I_{sca} , I_{asb} 分别表示入射、在薄膜中损失、透过薄膜、在薄膜中散射和吸收的光强, 其中被反射的光强可以忽略. 在 Ag, Au 和 Cu 金属复合薄膜中, 由于其金属颗粒的介电常数虚部 ϵ_i 比较小, 使得薄膜吸收的能量 I_{asb} 很小, 但是由于金属和不导电介质的介电常数实部的符号相反^[5], 在外场的作用下, 金属表面产生电荷, 并发生等离子体震荡, 在这种情况下, I_{sca} 远远大于 I_{asb} , 这样大部分能量被局限在金属颗粒之间, 其局域强度可以达到入射强度的 10^{14} 倍^[4,6], 这样纳米 Ag 颗粒就像一个光增强器, 其增强因子的大小和金属颗粒的大小、形状、颗粒浓度以及不导电介质的介电常数有很大关系^[7,8]. 这些特性彰显了 Ag 复合薄膜作为新型光学器件的应用前景. 有实验组用分层镀 Ag 和 SiO₂ 的方法制

备复合薄膜, 由于 Ag 的岛状生长模式, 最后形成 Ag 颗粒镶嵌在 SiO₂ 薄膜之间的一种分层结构^[9,10]. 但根据理论分析, Ag 复合薄膜形成的光增强效应是一种近场效应, 其局域范围是 $d(\sqrt{rd})$, 其中 d , r 分别表示 Ag 颗粒之间的距离和颗粒半径^[11]. 这样只有 Ag 颗粒分布在复合薄膜的表面附近, 这种局域能量才能够被利用, 这是夹层结构复合薄膜不能满足的. 本文在分层镀 Ag 和 SiO₂ 的基础上, 经过热退火, 使 Ag 颗粒分布在薄膜的表面附近, 使得 Ag 颗粒的增强效应成为可能, 且 Ag 颗粒的大小和能产生局域增强的颗粒大小 (0—100 nm) 相符^[11].

2. 薄膜的制备和分析

2.1. 样品的制备

利用磁控溅射分层镀 Ag 和 SiO₂ 薄膜, 经过几个循环, 形成一种 Ag 颗粒分布在 SiO₂ 薄膜之间的一种分层结构. 通过热处理, 使得 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近. 实验中使用 4N 纯度的 Ag 靶和 SiO₂ 靶, 本底真空为 5×10^{-4} Pa, 溅射工作气体是 Ar, 工作压强 3 Pa, 用经超声清洗的玻璃为衬底.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50472008) 和国家重大基础研究计划 (973) (批准号 2006CB302900) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

通过膜厚测试仪控制膜厚。样品经过快速热处理,其升温的速率为 100℃/s。用 N₂ 作为保护气体,通过热处理,使得 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近。Ag 与 SiO₂ 薄膜的溅射功率分别为 20 和 80 W,生长速率分别为 6.0 和 0.8 nm/min。

在实验中,Ag 的总厚度保持为 4 nm,总的膜厚为 24 nm。通过变化每层 Ag 和 SiO₂ 的厚度,制备出颗粒大小、浓度和形貌不同的 Ag 颗粒。其实验参数如下表所示。

表 1 Ag-SiO₂ 复合薄膜的样品分层制备参数

| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
|------------------------|------|---------|----------|----------|
| Ag/SiO ₂ 膜厚 | 0.24 | (2.6)×3 | (2.10)×2 | (4.20)×1 |

2.2. 实验结果分析

2.2.1. 退火对样品形貌的影响

经快速热处理,每层 Ag 集体向薄膜的表面扩散,并富集于薄膜表面附近。图 1 为 3# 样品的电子能谱分析图,发现其表面主要是 Ag 和 SiO₂ 成分,由于薄膜的表面吸附了一定的 H₂O,使得氧元素的比例相对比较大。

我们在另一篇文章中对快速退火工艺有详细的说明,在制备 Ag 的复合薄膜之前,我们对 SiO₂ 的薄膜做了分析,发现退火温度在 500℃,时间为 7 min 时, SiO₂ 薄膜的表面很平整,且 500℃退火的 Ag 的复合薄膜的等离子体共振的吸收峰远远大于在 350℃和 200℃退火的样品,因此我们选择 500℃等温退火的方式^[12]。如图 1(a)表示 2# 样品,退火时间为 5 min,有一些深色阴影,这是因为 Ag 颗粒处于薄膜内部,还没有到达薄膜的表面。当退火时间为

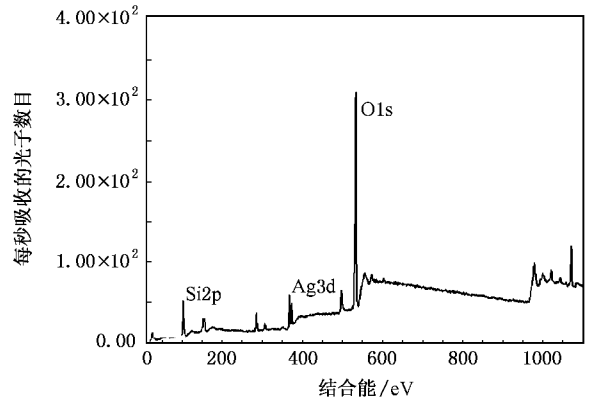


图 1 3# 的电子能谱分析图

17 min 的时候(如图 1(b)),Ag 颗粒已经扩散到复合薄膜的表面。比较图 1 的(a)(b),发现(a)的阴影与(b)颗粒的浓度和大小相差很小。可见利用分层溅射制备复合薄膜的工艺中,在未退火前,Ag 就以团簇或者颗粒的形式镶嵌在 SiO₂ 薄膜之间^[13]。在快速热处理的工艺中,升温的速率比较快(100℃/s),几乎每个 Ag 颗粒都能克服束缚,每层 Ag 颗粒集体向薄膜的表面扩散。

同时考虑到不同样品中的扩散距离,我们选择退火的时间为 $T(\text{min}) = D \times 7/4$,其中 D 表示每层 SiO₂ 的厚度,发现可以通过改变扩散的距离来控制 Ag 颗粒在复合薄膜表面附近的粒径和浓度。

比较 2# 和 3# 样品的 AFM 图(如图 2(a)(b)所示),发现 Ag 颗粒到达表面需要扩散的距离越大,则在薄膜的表面附近,Ag 颗粒粒径越大,颗粒浓度越小。其原因是 Ag 扩散的距离越大,被缺陷所俘获的 Ag 原子越多,扩散到表面的 Ag 粒子相对比例

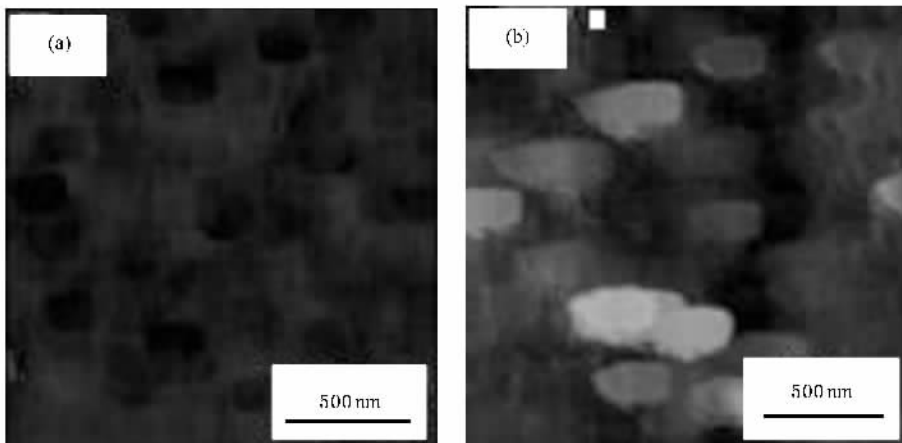


图 2 3# 样品在不同的退火时间下的样品形貌图 退火时间分别为(a)7 min,(b)17 min

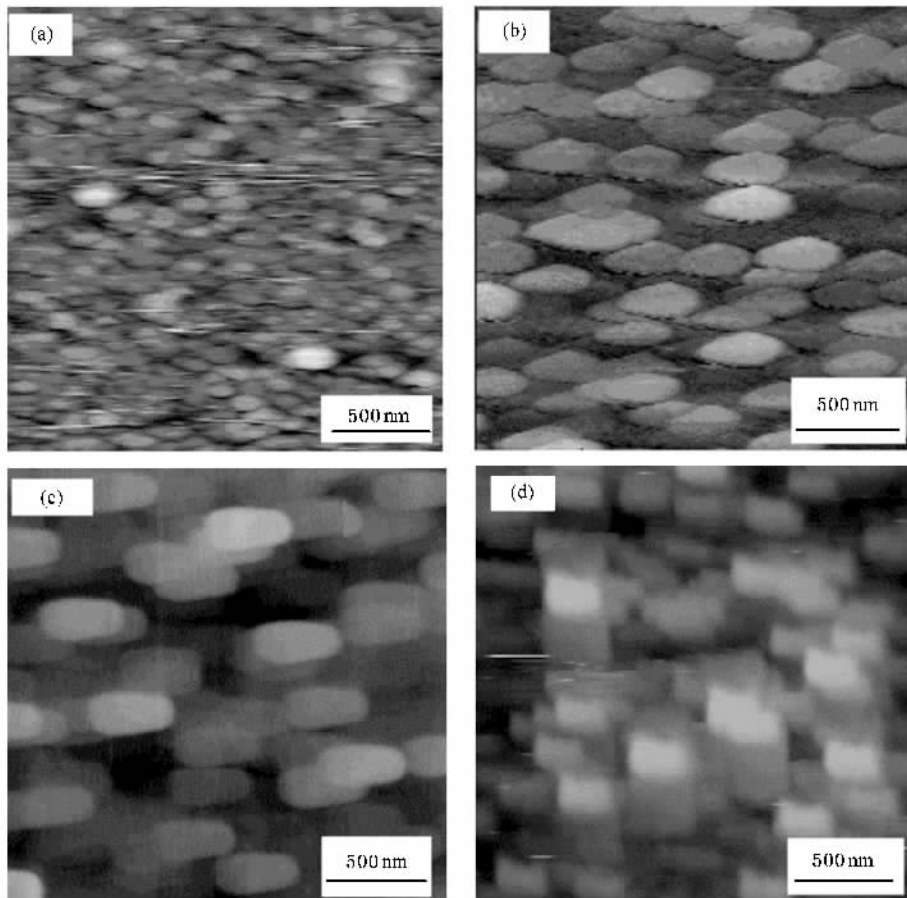


图3 Ag和SiO₂膜厚在不同比例下的AFM形貌图 其每层Ag和SiO₂的厚度分别为(a)2 nm/6 nm;(b)2 nm/10 nm(刚退火);(c)2 nm/10 nm(退火后放置15 d);(d)4 nm/20 nm

越小.同时扩散到表面所需要的时间越长(退火时间较长),颗粒发生融合的概率越大.由于颗粒发生融合和与被缺陷俘获Ag颗粒相比占优势,这样扩散的距离越远,Ag颗粒越大,薄膜表面附近Ag颗粒浓度越小.

比较图2的(b)和(c),发现3#样品在退火后,放置一段时间,在Ag颗粒上出现一个平行于衬底的小平面.其原因是fcc结构中表面自由能比较小的是(111)和(100)面,其中 $\sigma_{100}/\sigma_{111} = 2\sqrt{3}$ ($T = 0$ K).在适当的退火条件下,原子进行重组,形成一个平行于衬底的Ag(111)小平面^[14].而2#样品在放置一段时间没有形成小平面的原因,是形成这样的小平面,需要有足够高的能量,并且保持足够长的时间,把小平面的侧面原子移掉,从而形成小平面的结构.而2#样品的退火时间比较短(10.5 min),有一部分Ag原子没有从其侧面移除,从而没有形成小平面的结构.由于复合薄膜比较薄,同时Ag的含量比较小,Ag的XRD信号不明显,用XRD图来表征Ag的结晶情况

是不可行的.

比较3#和4#样品的形貌图,如图3(c)(d)所示,尽管每层Ag的厚度由2 nm增加到4 nm,Ag颗粒扩散距离由10 nm增加到20 nm,但是Ag颗粒的大小和浓度没有像图3(a)和(b)那样,随着扩散距离增大,Ag颗粒粒径明显增大,而浓度相应减小.主要是因为经一定的退火时间而形成小平面的团簇,Ag原子在小平面的团簇之间容易扩散,且在Ag形成的团簇Ag_N中,当N为某些特定值时,其团簇比较稳定,这些特定值称为Ag幻数^[15].可见小平面的形成,阻碍了颗粒的大小随扩散距离增大而增大,并且其颗粒有原来的椭球形状,变成了长方体形状.

2.2.2. Ag颗粒大小和浓度对吸收谱的影响

为了分析复合薄膜的共振吸收特性,我们把不含Ag颗粒的SiO₂薄膜,和含Ag复合薄膜的吸收特性做了比较.如图3所示,发现没有镶嵌Ag颗粒的SiO₂薄膜的吸收谱和衬底玻璃的吸收谱没有明显差别,其中375 nm吸收峰是衬底玻璃造成的.从图3

可以发现, 镶嵌 Ag 颗粒的复合薄膜的共振吸收特性很明显.

以下分析 Ag 颗粒大小和浓度对吸收谱的影响. 2# 和 3# 样品的吸收峰相比较, 发现吸收强度增大, 吸收带展宽, 吸收发生红移. 这是因为等离子体震荡是一种颗粒之间耦合的集体现象, 一方面当颗粒粒径变小时, 根据量子力学模型, 在复合薄膜中, 由于等离子体震荡, 在 Ag 的费米能级和真空能级之间出现一个 SP 能级^[16]. 其吸收光子的能量为

$$\hbar\omega = E_{sp} - (E_F - c/d^2) + \delta E, \quad (2)$$

其中 E_{sp} , E_F 分别表示 SP 能级和 Ag 颗粒的费米能级, c/d^2 是由于量子效应引起的费米能级的能量位移 ΔE , c 是维数化常数^[16], δE 是由于量子效应, 使得费米能级分裂成几个能级造成的能量位移^[9]. 我们简要对 Ag 颗粒的费米能级做个说明, 在颗粒的表面, 由于晶格突然中断, 会在表面聚集电荷, 形成表面能级, 而在颗粒的体内存在一个费米能级, 在一般情况下, 表面能级小于费米能级, 通过电子由颗粒体内向外运动, 使得两者相等, 从而形成一个新的费米能级 E_F . 其中表面电子态由表面形貌决定, 体内的费米能级由颗粒的大小决定. 由(2)式可得, 当颗粒减小, 吸收光子的能量增大, 共振吸收带发生蓝移. 由于 δE 是一个变量, 使得共振吸收带变宽. 同时由于费米能级的分裂, 使得参与共振吸收效应的电子数目减少, 吸收谱强度减弱. 另一方面颗粒之间的距离减小, 使得吸收带发生红移, 吸收峰增强. 根据吸收截面公式^[17]

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m_e c \gamma \epsilon_0} \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + (\omega \gamma)^2}, \quad (3)$$

其中 N 为团簇所含的电子数, m_e 为电子的质量, c 为光在真空中的光速, γ 为衰减系数, ω , ω_0 分别为入射电磁场和金属团簇中电子振动频率, ω_0^2 与电子相对于平衡位置的位移 r 的乘积定义为恢复力, 它是来自屏蔽离子芯的库仑力, 吸收截面在 $\omega^2 - \omega_0^2 + (\omega \gamma)^2 = 0$ 时, 吸收截面对应最大, 发生共振吸收. 当周围颗粒在外场的作用下产生的感应电荷, 使得恢复库仑力减小, 即 $\omega_0^2 r$ 减小, 从而使得发生共振吸收的 ω 减小, 共振吸收带发生红移. 同时颗粒之间的距离减小, Ag 颗粒之间的耦合加强, 吸收峰的强度增强. 可见 2# 和 3# 的共振吸收带的位置是颗粒粒径减小和颗粒之间距离减小之间相互竞争的结果. 2# 样品的颗粒之间距离较小, 因此颗粒之间的耦合作用大于 3#, 其共振强度也比较大.

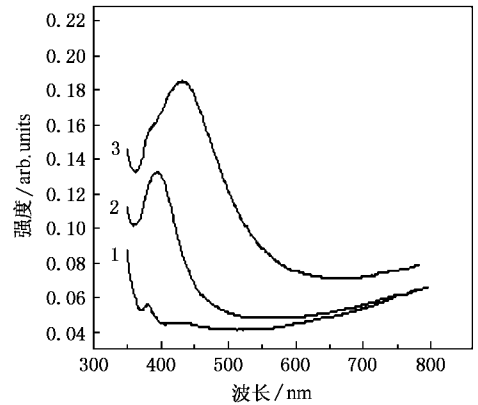


图4 复合薄膜吸收谱图 曲线1—3分别对应1#, 3#, 2# 样品的吸收谱

2.2.3. Ag 颗粒粒径分布对共振吸收的影响

Ag 颗粒经过自组装, 颗粒的粒径分布发生了很大变化. 如上所述, Ag 原子在小平面团簇之间容易扩散. 团簇之间经过原子扩散、融合, 大于稳定结构的团簇可能会分裂, 形成小的团簇, 使得幻数 N 趋向于某一值, 达到其稳定结构, 即颗粒粒径趋向于某一值(偏离高斯分布), 如图 5 所示, 粒径的分布范围变小, 颗粒粒径的平均值 \bar{d} 变小.

我们也研究了颗粒粒径分布对吸收谱的影响. 如图 6 所示, 经过退火的样品吸收特性得到显著增强. 而样品放置一段时间后, 形成小平面结构, 其共振吸收带发生蓝移, 吸收带的宽度变小. 由(2)式可得, 由于量子效应引起吸收光子的能量增大 $\Delta E = c/d^2$, 其吸收光子的能量满足 $\hbar\omega = E_{sp} - (E_F - c/d^2)$ 所占的比例为

$$P(\Delta E) = \int_0^\infty b \delta\left(\Delta E - \frac{c}{d^2}\right) f(d), \quad (4)$$

其中 $f(d)$ 表示粒径为 d 的颗粒所占的比例, b 为归一化常数. 其吸收谱对应的强度

$$I_{h\omega} = \int_0^\infty b N \delta\left(\Delta E - \frac{c}{d^2}\right) f(d), \quad (5)$$

其中 N 代表费米能级附近被光子激发的电子的数目, $I_{h\omega}$ 与入射光强度 I_i 的比值为当吸收光子的能量为 $\hbar\omega = E_{sp} - (E_F - c/d^2)$ 时吸收谱的纵坐标值^[18]. 由(4)式得, Ag 粒子 $f(d)$ 的分布情况直接影响着共振吸收光谱的强弱, d 的分布的范围越广, 共振吸收带越宽; $P(\Delta E)N$ 越大, 吸收越强. 由于复合薄膜在放置一段时间后, Ag 颗粒的大小趋向一致, 颗粒的粒径分布范围变小, 使得 $\Delta E(c/d^2)$ 的变化范围变小, 共振吸收带相应变窄. 同时从图 7 中可以

发现,在样品放置一段时间后,粒径 d 的平均值 \bar{d} 变小,使得量子效应引起的平均能量位移(c/\bar{d}^2)增大,由(2)式可得吸收谱将发生蓝移.

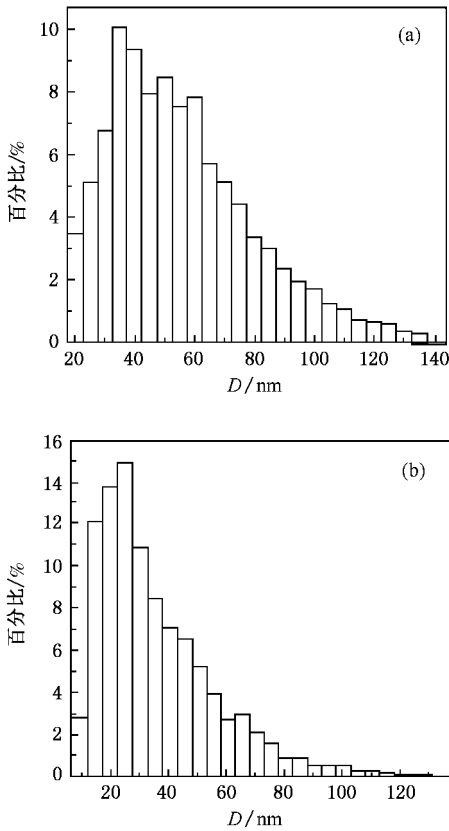


图5 3# 样品颗粒粒径分布图 (a)刚退火 (b)放置一段时间后(15 d)

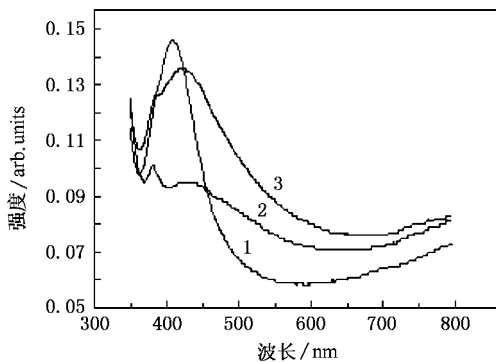


图6 3# 样品在不同阶段的吸收谱 1——退火处理 15 d 后, 2——没有经过热处理 3——刚退过火

2.2.4. Ag 颗粒的形状对共振吸收的影响

下面分析颗粒的形貌对吸收谱的影响(图7),同时指出发生共振吸收对颗粒形貌的要求.

比较3#和4#的吸收谱图,发现虽然4#样品

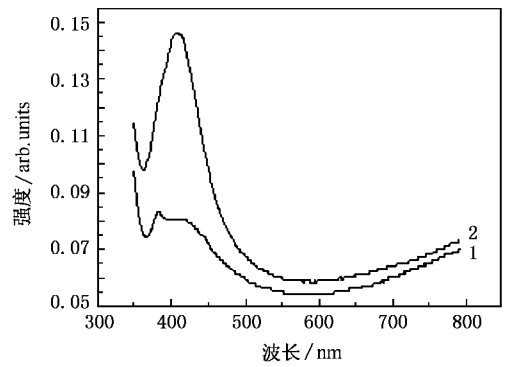


图7 薄膜的吸收谱图 曲线1 2 分别对应4#和3#样品

的颗粒浓度较大,但是其共振吸收的信号却很弱.其原因是4#样品具有小平面团簇之间的融合,最终会形成一种近似长方体的团簇,其每层之间的台阶很小.对于表面态而言,每一个台阶相当于一个波节^[19-21],这样使得一部分的电子被局域到台阶上.根据周期性边界条件,台阶上的表面态满足 $T = \left(\frac{n}{2}\lambda\right)$,其中 T 表示台阶的宽度, λ 表示台阶上电子态对应的波长, n 表示其表面态的量子数.当 $n = 1$ 时, λ 对应其台阶表面电子态的基态,可见随着台阶宽度的减小,其电子态的波长也相应减小.当波长减小到一定程度时(台阶的宽度为 3.9 nm),使得表面电子态的能量高于费米能级 E_F ,这样表面态的电子数由最大变成最小^[22].使得 Ag 颗粒费米能级上的电子数目减少,从而使得共振吸收峰减弱,甚至消失.

3. 结 论

本文通过磁控溅射制备 Ag 和 SiO₂ 的分层结构,经过热处理使得 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近.在实验中,通过改变每层 Ag 和 SiO₂ 的厚度,制备了浓度、大小和形貌不同的 Ag 颗粒.分析发现 Ag 颗粒粒径变大,浓度变小,吸收带发生红移.当 Ag 颗粒中层与层之间的台阶小到一定程度时,由于表面电子态数目由最大变为最小,共振吸收强度明显减弱.同时扩散的深度不同,需要退火的时间也不同.样品经过足够长的退火时间(17.5 min)后,放置一段时间,会形成一个平行于衬底的小平面的稳定结构,其颗粒粒径的分布范围变小,平均粒径变小,使得吸收谱发生明显的蓝移,吸收带变窄.

- [1] Li L J , Wu J L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 790 (in Chinese) [李君、吴锦雷 2003 物理学报 **47** 790]
- [2] Cao C B , Cai Q , Jang X S , Song X P , Sun Z Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3147 (in Chinese) [曹春斌、蔡琪、江锡顺、宋学萍、孙兆奇 2006 物理学报 **55** 3147]
- [3] Messinger B J , Raben K U , Chang R K , Barber P W 1981 *Phys. Rev. B* **24** 649
- [4] Blanco L A , Garcia de Abajo F J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205414
- [5] Xu B , Chen L R , Zhang R J , Zheng W M , Cai D L , Zhen Y X , Yang Y M , Zhou S M , Dai N 1997 *Acta Phys. Sin.* **47** 835 (in Chinese) [许波、陈良尧、张荣君、郑卫民、蔡栋梁、郑玉祥、杨月梅、周仕明、戴宁 1997 物理学报 **47** 835]
- [6] Mandal S K , Roy R K , Pal A K 2002 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **35** 2198
- [7] Hovel H , Fritz S , Hilger A , Kreibitz U 1993 *Phys. Rev. B* **48** 18178
- [8] Girardeau T , Camelio S , Babonneau J , Barranco A 2004 *The Solid Films* **455—456** 313
- [9] Roy R K , Mandal S K , Bhattacharyya D , Pal A K 2003 *J. Eur. Phys. B* **34** 25
- [10] Zhang Y , Zhang B P , Jiao L S , Zhang H L , Li X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3731 (in Chinese) [张芸、张波萍、焦力实、张海龙、李向 2006 物理学报 **55** 3731]
- [11] Xu H X , Aizpurua J , Apell P , Aizpurua J , Kall M 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318
- [12] Wang J B , Xu X L , Zhao Y L 2006 *J. Func. Mater* 2006 (submit) [汪壮兵、许小亮、赵亚丽 2006 功能材料 (已投稿)]
- [13] Camelio S , Toudert J , Babonneau D , Girardeau T 2005 *Appl. Phys. B* **80** 89
- [14] Henry C R 1998 *Surf. Sci. Rep.* **31** 235
- [15] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers) p87 [王广厚 2003 团簇物理 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 87 页]
- [16] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers) p221 [王广厚 2003 团簇物理 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 221 页]
- [17] Fang R C 2003 *Solid State Spectroscopy* (Hefei : University of Science and Technology of China Press) p12 [方容川 2003 固体光谱学 (合肥 : 中国科学技术大学出版社) 第 12 页]
- [18] Yang L , Li G H , Zhang L D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1537
- [19] Giesen M , Schulze Leking-Konert G , Ibach H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3101
- [20] Hasegawa Y , Avouris Ph 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1071
- [21] Garcia N , Serena A P 1995 *Surf. Sci.* **330** 665
- [22] Garcia-Vidal F J , Pendry J B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1163

Morphology and absorption properties of Ag-SiO₂ composite films^{*}

Zhao Ya-Li^{1,2)} Gao Fan^{1,2)} Wang Zhuang-Bing³⁾ Ming Hai²⁾ Xu Xiao-Liang^{1,2)†}

1) *Structure Research Lab , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*

2) *Department Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*

3) *School of Science , Hefei University of Technology , Hefei 230011 , China*

(Received 22 September 2006 ; revised manuscript received 17 November 2006)

Abstract

Ag/SiO₂ multilayers were prepared by RF magnetron sputtering. Via rapid thermal treatment , most of Ag nanoparticles move up to the surface. By changing the layer thickness of Ag and SiO₂ , Ag particles of different size , density and shape were obtained. The effect of factors such as size , density and shape of the Ag particle , on resonance absorption is also investigated. We change the annealing time according to the diffusion length. Ag particles with a facet parallel to substrate are obtained under adequate annealing time (17.5 min). Since the atoms easily transport between particles within the facets , the radius of Ag particle decreases , and tends to a critical size. Correspondingly , the resonance absorption band becomes narrower and blueshift occurs.

Keywords : composite film , absorption band , facet cluster

PACC : 7865 , 7820 , 7320A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472008) and the Key Basic Research Foundation of China (973) (Grant No. 2006CB302900).

[†] Corresponding author. E-mail : xlxu@ustc.edu.cn