

绝缘体中金属离子注入合成纳米颗粒的理论研究

张大成¹⁾ 申艳艳¹⁾ 黄元杰¹⁾ 王 卓¹⁾ 刘昌龙^{1)2)†}

1) (天津大学理学院物理系, 天津 300072)

2) (天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

(2009 年 11 月 4 日收到; 2010 年 2 月 26 日收到修改稿)

理论上提出了利用离散电子态来计算绝缘体中金属纳米颗粒 Fermi 能级的方法, 给出了金属纳米颗粒的能级结构, 并得到了依据金属纳米颗粒等离子体共振峰计算金属纳米颗粒尺寸的新公式. 该理论可解释相关现象, 通过实验初步验证了该理论的正确性.

关键词: 离子注入, 金属纳米颗粒, 绝缘体, Fermi 能级

PACC: 6180J, 2110P, 6140M

1. 引 言

离子注入固体材料可引起其成分、材料中原子周围环境、电子波函数、能级和相结构的变化^[1-5]. 高剂量金属离子注入绝缘材料可以在浅表层中形成金属纳米颗粒^[6-8], 其大小和密度分布随深度而变化, 这些纳米颗粒的形成可以极大地影响基底材料的光学特性. 处于外场中的微颗粒对外场有吸收和散射作用, 场强随入射到介质表面的距离呈指数衰减趋势, 衰减系数与金属颗粒的体积因子成正比, 因此介质中纳米颗粒的形成会使样品的光学透射率在一定波长范围降低, 并且由于表面等离子体共振 (SPR) 会形成很强的吸收峰. 由于在表面等离子体共振吸收频率附近具有极大的三阶非线性系数, 从而会增强 Kerr 效应, 使其在光电子器件制作中具有巨大的潜在应用前景. 目前, 研究绝缘体中金属纳米颗粒的合成及其物性已成为当今材料科学的一个热点. 此类研究不仅有利于开发具有优良光开关、光运算和光传输特性的非线性光学材料, 而且如果能以光子型为主的光电混合器件代替电子器件, 可以满足未来高度信息社会对高速传输、处理和运行大容量信息的要求. 近年来, 国际上已有用此种材料制备飞秒量级响应时间超快光开关研究的相关报道^[9].

早期, Kubo 等人基于连续积分的方法从理论上提出了绝缘体材料中金属纳米颗粒的 Fermi 能级和 Fermi 面附近的能级差, 并给出了电子的一些性质^[10-12]. 事实上, 由于金属纳米颗粒中自由电子数相对其体材料较少, 金属纳米颗粒表面原子态的不同会造成金属纳米颗粒的电子浓度与块体金属不同, 并且金属纳米颗粒的电子能级间隔较大, 所以采用连续积分的方法来求 Fermi 能级会造成较大的误差. 为了有效的解决这个问题, 本文一方面基于球形势阱模型, 作了电子离散态的量子力学计算, 给出了金属纳米颗粒的能级结构, 并得到了利用金属纳米颗粒表面等离子体共振峰来计算金属纳米颗粒大小的新公式. 另一方面, 利用该公式并结合实验研究获得的表面等离子体共振峰相关信息计算了 Cu 离子注入 Si₃N₄ 样品形成的纳米颗粒的尺寸, 该计算结果与原子力显微镜测得的 Cu 纳米颗粒的尺寸基本符合.

2. 理论分析

金属纳米颗粒中自由电子分布不均匀, 有的区域密度大, 有的区域密度小. 纳米尺寸的金属颗粒在一定波长的光激发下, 其内部自由电子随光的电场周期振荡也将在颗粒内协同运动, 颗粒表面电荷分布随电场周期进行规律性变化, 即产生粒子的表面等离子体共振, 其共振频率与电子密度、颗粒大

† 通讯联系人. E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn

小、形状和周围介质密切相关. 表面等离子体共振为自由电子运动的集体效应, 对纳米颗粒的光学性质有着重要的影响. 针对金属纳米颗粒的这些特征, 本文做了以下几个基本假设: 1) 金属纳米颗粒完全是球形的; 2) 采用金属纳米颗粒的自由电子气模型; 3) 金属纳米颗粒被周围材料包围, 并且材料的禁带较宽, 考虑到金属纳米颗粒的库仑阻效应较大, 可以近似认为金属纳米颗粒在样品材料中是孤立存在的, 即忽略颗粒之间的相互作用; 4) 由于重构、吸附作用等物理化学效应, 纳米颗粒表面层的电子受到束缚, 不再是近自由电子. 假设参与作用的表面原子层数为 s 层.

由假设 3) 可知金属纳米颗粒间无相互作用且被禁带较宽的绝缘体材料包围, 导致金属纳米颗粒中的自由电子被束缚在纳米颗粒中, 所以金属纳米颗粒中电子的势能函数 $V(r)$ 可以表示为

$$V(r) = \begin{cases} 0, & (r \leq a), \\ \infty, & (r > a), \end{cases} \quad (1)$$

式中, a 是金属纳米颗粒的半径.

设 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 为描述金属纳米颗粒中电子状态的波函数, 球坐标下其定态薛定谔方程为^[13]

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} \psi(r, \theta, \varphi) \right\} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi)$$

表 1 电子能级及电子分布

主量子数 g	角量子数 l	每一主量子数上的电子态数
$g = n$	$l = 0$	1
$g = n - 1$	$l = 0, 1, 2$	9
$g = n - 2$	$l = 0, 1, 2, 3, 4$	25
...
$g = n - i$	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, 2i$	$\sum_{l=0}^{2i} (2l + 1) = (2i + 1)^2$
...
$g = 1$	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, 2(n - 1)$	$\sum_{l=0}^{2(n-1)} (2l + 1) = (2n - 1)^2$
$g = 0$	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, 2(n - 1), 2n$	$\sum_{l=0}^{2(n)} (2l + 1) = (2n + 1)^2$

电子能量小于等于 E_F 的电子总数 N 为

$$N = \frac{1}{3} \{ (2n + 2)^2 - (2n + 2) \}, \quad (8)$$

近似有

$$n = \frac{1}{2} \sqrt[3]{3N} - 1, \quad (9)$$

$$N = \frac{4\pi}{3} a^3 K c_e, \quad (10)$$

$$= -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi(r, \theta, \varphi), \quad (2)$$

其中 μ 为电子的约化质量, E 为电子的本征能量. 令 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 代入(2)式可得

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l + 1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left\{ k^2 - \frac{l(l + 1)}{r^2} \right\} R(r) &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

方程(3)的解为球 Bessel 函数

$$J_{l+1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{\pi}{2} l\right) + o(x^{-3/2}), \quad (4)$$

其中 $x = kr$, 根据波函数的边界条件

$$J_{l+1/2}(ka) = 0, \quad (5)$$

采用近似值得到 $x - \frac{\pi}{2} l = g\pi$ (g 为整数), 代入(5)式可得

$$k = \left(g + \frac{l}{2}\right) \frac{\pi}{a}, \quad (6)$$

x 越大, k 越精确. 令 $n = g + \frac{l}{2}$ (n 为整数), 则电子的 Fermi 能级为

$$E_F = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}. \quad (7)$$

其中 c_e 为块体金属的自由电子数密度, K 为比例因子, 可表示为

$$K = \frac{\frac{4}{3} \pi (a - sd)^3}{\frac{4}{3} \pi a^3} = \left(1 - \frac{sd}{a}\right)^3, \quad (11)$$

式中, d 为金属原子的直径. 把(9), (10)和(11)式代入到(7)式中可以得到

$$E_F = 0.377 \left\{ \sqrt[3]{\frac{\pi}{2} c_0 \left(1 - \frac{sd}{a}\right) - \frac{1}{a_0}} \right\}^2, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &\approx \frac{\hbar^2 \pi^2 \{ (n + 0.5)^2 - n^2 \}}{2\mu a^2} \\ &= \frac{E_F}{n} \left(1 + \frac{1}{4n}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{hc}{\lambda} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{E_F}{n} \left(1 + \frac{1}{4n}\right), \quad (14)$$

式中, $a = a_0 \times 10^{-9}$ m, $c_e = c_0 \times 10^{27}$ ions/m³, ΔE 为电子跃迁时吸收的能量, $\Delta\lambda$ 为吸收峰的半高宽, λ 为吸收光谱中吸收峰所对应的波长. 结合(12), (13)和(14)式可以用来计算绝缘体材料中金属纳米颗

粒的直径 d .

图1给出了 Fermi 能级附近的电子能级结构示意图. 由图可知, 电子跃迁能级分裂较大, 当温度较低甚至在常温的情况下, 特别是纳米颗粒较小时, 能级分裂明显. 能级差与纳米颗粒半径密切相关, 当半径为 100 nm 左右时, 纳米颗粒可认为是晶粒, 电子跃迁能量与 kT 相当, 纳米颗粒较小时, 金属纳米颗粒可认为是半导体. 当电子受到扰动时, 特别是在光照射即存在电磁场或受热的情况下, 符合单电子跃迁的选择定则: $\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0$ (l 为角量子数, S 是电子自旋量子数).

对于铜纳米颗粒, 由于电子的共有化运动, 铜

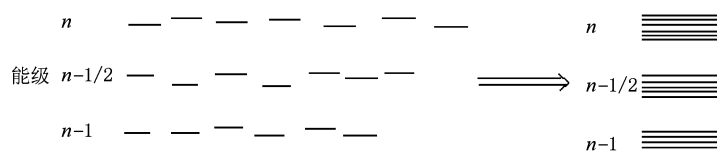


图1 Fermi 能级附近电子的能级结构

原子释放一个电子成为自由电子, 取 $s = 1$. 铜原子的直径 $d = 0.255$ nm, $c_e = 8.45 \times 10^{28}$ ions/m³, 代入(9)式得到

$$n \approx 5.10a_0 - 2.23, \quad (15)$$

代入(12)和(13)式得

$$E_F = 9.94 \left(1 - \frac{0.451}{a_0}\right)^2 \text{ eV}, \quad (16)$$

$$\Delta E = \left(\frac{1.95}{a_0} - \frac{0.84}{a_0^2}\right) \text{ eV}, \quad (17)$$

利用(14)和(16)式可以得到

$$\frac{hc}{\lambda} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \left(\frac{1.95}{a_0} - \frac{0.84}{a_0^2}\right) \text{ eV}. \quad (18)$$

3. 实验与讨论

为了检验理论计算的正确性, 我们进行了相关的实验研究. 实验采用的样品是厚度为 170 nm 的 Si₃N₄ 薄膜, 该薄膜通过热生长即 Si 基底在氮气环境中、1150 °C 下热处理 3 h 形成在 n 型硅(100)基底上. 在室温下对 Si₃N₄ 薄膜进行 45 keV Cu 离子注入, 注入剂量为 1×10^{17} ions/cm². 注入后的样品被切割成小块, 分别用于紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和原子力显微镜测试与分析. 紫外可见分光光度计用来测试注入后样品的光学性质, 测

试波长范围为 300—850 nm, 所用的仪器为 Pekin-Elmer-Lambda 9 UV-vis-NIR. 原子力显微镜用来测样品的表面形貌.

图2给出了 45 keV Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜后样品的紫外可见反射谱. 从图中可以看出样品的反射率在 570 nm 波长处有一个明显的下降, 实验发现 Cu 纳米颗粒的等离子体共振峰峰位在 570 nm 左右^[14,15], 表明 45 keV 的 Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜后形成了 Cu 纳米颗粒. 由图可以得到 $\lambda = 571$ nm,

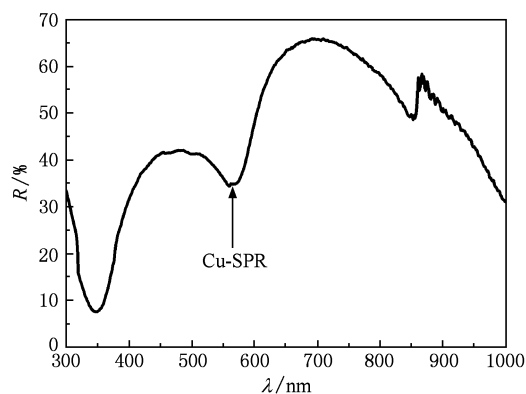


图2 室温下能量为 45 keV, 剂量为 1×10^{17} ions/cm² 的 Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜后的 UV-vis 反射谱

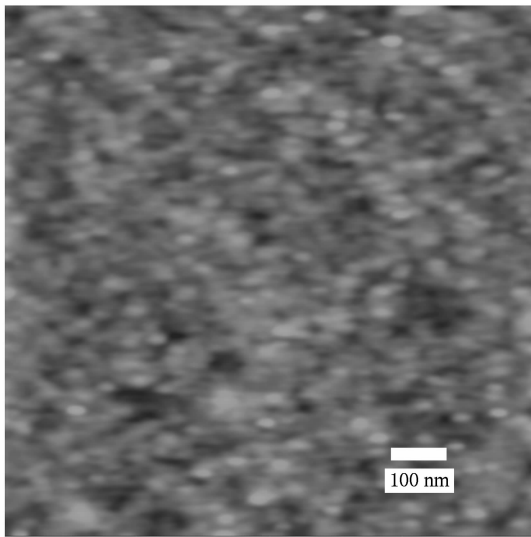


图3 室温下能量为 45 keV, 剂量为 1×10^{17} ions/cm² 的 Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜的 AFM 图像

$\Delta\lambda = 48$ nm, 代入(18)式得到 Cu 纳米颗粒的直径为 $d = 20.4$ nm. 图3为 Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜后样品的 AFM 图. 由图可见样品中的 Cu 纳米颗粒分布比较均匀, 大小约为 22 nm. 理论计算得到的纳米颗粒的大小与实验基本相符, 可见本文的量子力学计算是正确的.

4. 结 论

本文提出球形金属纳米颗粒的能带结构是由量子尺寸效应即球形势垒造成的, 通过量子力学计算得到了不同块体金属的 Fermi 能级、电子跃迁能级和计算金属纳米颗粒直径的新公式, 并估算了 Cu 离子注入 Si₃N₄ 薄膜后在形成的 Cu 纳米颗粒直径的大小, 计算结果与实验基本相符.

- [1] Sood D K, Sekhar P K, Bhansali S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143110
- [2] Amekura H, Umeda N, Sakuma Y, Plaksin O A, Takeda Y, Kishimoto N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153119
- [3] Dumas C, Grisolia J, Ressler L, Arbouet A, Paillard V, Ben Assayag G, Claverie A, Van den Boogaart M A F, Brugger J 2007 *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** 487
- [4] Yang Y, Sun X W, Tay B K, You G F, Tan S T, Teo K L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 253107
- [5] Su H Q, Xue S W, Chen M, Li Z J, Yuan Z L, Fu Y J, Zu X T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7108 (in Chinese) [苏海桥、薛书文、陈猛、李志杰、袁兆林、付玉军、祖小涛 2009 物理学报 **58** 7108]
- [6] Arnold G W, Borders J A 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 1488
- [7] Zhang L, Jiang C Z, Ren F, Chen H B, Shi Y, Fu Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2910 (in Chinese) [张丽、蒋昌忠、任峰、陈海波、石瑛、付强 2004 物理学报 **53** 2910]
- [8] Liu X F, Jiang C Z, Ren F, Fu Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4633 (in Chinese) [刘向绯、蒋昌忠、任峰、付强 2005 物理学报 **54** 4633]
- [9] Inouye H, Tanaka K, Tanahashi I, Nakatsuka H 2000 *Japan. J. Appl. Phys.* **39** 5132
- [10] Kubo R 1962 *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** 975
- [11] Kawabata A, Kubo R 1966 *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 1765
- [12] Kawabata A 1970 *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** 902
- [13] Zeng J Y 2000 *Quantum Mechanics (Vol. 1)* (Beijing: Science Press) p308 (in Chinese) [曾谨言 2000 量子力学(卷1)(北京:科学出版社)第308页]
- [14] Takeda Y, Zhao J P, Lee C G, Gritsyna V T, Kishimoto N 2000 *Nucl. Instr. and Meth. B* **166-167** 877
- [15] Takeda Y, Lee C G, Kishimoto N 2002 *Nucl. Instr. and Meth. B* **191** 422

Theoretical study of nanoparticles in insulators fabricated by metal ion implantation

Zhang Da-Cheng¹⁾ Shen Yan-Yan¹⁾ Huang Yuan-Jie¹⁾ Wang Zhuo¹⁾ Liu Chang-Long^{1)2)†}

1) (*School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

2) (*Tianjin Key Laboratory of Low Dimension Materials Physics and Preparing Technology,
Institute of Advanced Materials Physics Faculty of Science, Tianjin 300072, China*)

(Received 14 November 2009; revised manuscript received 26 February 2010)

Abstract

In this paper, a theoretical method based on the discrete electronic states is proposed to calculate the Fermi-level of metal nanoparticles embedded in an insulator. According to the calculations, the structures of metal nanoparticle energy level are acquired. Meanwhile, the new formula for evaluating the size of metal nanoparticle by using the information about the surface plasmon resonance peak is also provided. Many known phenomena related to the metal nanoparticles can be explained by this theory. The calculation results on size of nanoparticle are found to be in good agreement with the AFM measurements for high dose Cu implanted $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ samples.

Keywords: ion implantation, metal nanoparticles, insulators, Fermi-level

PACC: 6180J, 2110P, 6140M

† Corresponding author. E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn