

# 金属纳米团簇复合薄膜 Au/BaTiO<sub>3</sub> 与 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 的 PLD 制备及其光吸收特征\*

王伟田<sup>1)</sup> 杨光<sup>1)</sup> 关东仪<sup>1)</sup> 吴卫东<sup>2)</sup> 陈正豪<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所光物理开放实验室,北京 100080)

<sup>2)</sup>中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900)

(2003 年 6 月 17 日收到,2003 年 9 月 8 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积技术制备了掺杂纳米金属颗粒 Au 或 Fe 的 BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜.用透射电子显微镜和 x 射线光电子能谱表征了金属颗粒的形态和化学态.330—800nm 范围的吸收谱研究表明,掺 Au 颗粒的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在 580nm 附近有一个明显的共振吸收峰,而掺 Fe 颗粒的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜没有这样的吸收峰.用 Mie 散射理论对结果进行了分析.

关键词:复合薄膜,金属颗粒,脉冲激光沉积,吸收谱

PACC:7865,81151

## 1. 引言

金属纳米团簇复合薄膜是由纳米大小的金属颗粒镶嵌在介质载体中形成的一种复合材料.由于微细金属颗粒的表面等离子体共振和局域场增强效应,使得这种薄膜表现出奇异的线性和非线性光学效应<sup>[1,2]</sup>,从而成为一种颇有吸引力的光学功能材料.研究表明,不同性质的介质载体和金属颗粒会使复合薄膜表现出不同的光学特征. BaTiO<sub>3</sub> 是一种优良的铁电、介电材料,而且 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在可见光波段有较好的透明性<sup>[3]</sup>.目前,对于以 BaTiO<sub>3</sub> 为载体镶嵌贵金属或磁性金属颗粒的复合薄膜光学性质的研究尚少见报道.

高质量的光学薄膜依赖于薄膜的制备方法.长期以来,人们发展了多种制膜技术和方法,比如分子束外延(MBE)<sup>[4]</sup>、溶胶-凝胶(sol-gel)<sup>[5]</sup>、溅射<sup>[6,7]</sup>等等.而脉冲激光沉积(PLD)技术以其方法简单、沉积速率高、容易控制化学组分比而越来越被科研人员采用.激光熔蚀靶材表面而产生的高能粒子到达加热的衬底表面后能够产生表面平滑、附着性好的高密度薄膜,尤其适合制备特殊光学性质的薄膜.

本文用 PLD 方法,制备了掺 Au 的 BaTiO<sub>3</sub>(Au/

BaTiO<sub>3</sub>)和掺 Fe 的 BaTiO<sub>3</sub>(Fe/BaTiO<sub>3</sub>)复合薄膜,并研究了复合薄膜在 330—800nm 范围的光吸收特征.用 Mie 散射理论<sup>[8]</sup>对结果进行了分析讨论.

## 2. 样品的制备及表征

PLD 制膜的实验装置参见文献[9].激光光源采用 XeCl 准分子激光器产生的波长为 308nm 的脉冲激光,脉冲宽度为 17ns,脉冲重复频率为 4Hz.激光束经石英透镜聚焦至靶材表面,能量密度为 2J/cm<sup>2</sup>.靶材为 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷靶,并在表面贴有金属块(Au 或 Fe).在制备过程中,由于靶的转动而分别沉积 BaTiO<sub>3</sub> 和金属,从而使金属颗粒埋藏在 BaTiO<sub>3</sub> 载体中形成复合薄膜.基片选用双面抛光的 MgO(100),厚度为 0.5mm.单晶 Si 加热器使基片温度在沉积过程中保持在 650°C.靶材与基片的距离为 35mm.

金属颗粒的大小形貌是在 Philips CM200-FEG (field-emission gun)透射电子显微镜(TEM)上分析得出.x 射线光电子能谱(XPS)确定了金属颗粒的化学状态,采用的分析设备是 VGESCALab-5 x 射线光电子能谱仪.样品在 330—800nm 范围的线性光吸收特征是在 SpectraPro-500i spectrophotometer (Acton Research Corporation)上测量得到.

\* 中国工程物理研究院联合基金(批准号:10276037)资助的课题.

### 3. 结果与讨论

TEM 的分析结果表明,当金属块与 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷靶的面积比为 1/8 时,在我们的实验条件下制备的 Au/BaTiO<sub>3</sub> 和 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中金属颗粒的大小约为 10—15nm,并且均匀分布于 BaTiO<sub>3</sub> 介质载体中.图 1 给出 Au/BaTiO<sub>3</sub> 的 TEM 图像,其中黑色的点即为 Au 的纳米颗粒,而背景即为 BaTiO<sub>3</sub> 载体.由图 1 可以看出,除了圆形的金属颗粒外,大部分颗粒呈椭圆形并都在某一方向拉长,而以 SiO<sub>2</sub> 为载体时,金属颗粒基本都呈圆形<sup>[10]</sup>.因为在 650℃ 条件下,BaTiO<sub>3</sub> 在 MgO 上有很好的结晶性和平面内取向,金属颗粒周围介质的结晶性会影响金属颗粒的形状,从而使 Au/BaTiO<sub>3</sub> 中的 Au 颗粒在某一个方向拉长,呈椭圆形.

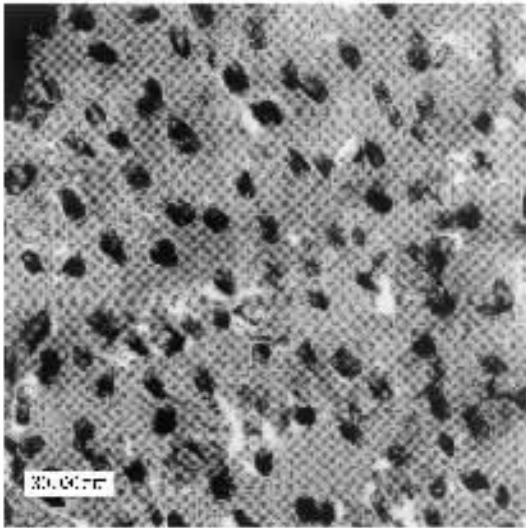


图 1 Au/BaTiO<sub>3</sub> 的 TEM 图像

图 2 给出复合薄膜中金属颗粒的芯能级结合能谱,其中(a)为 Au/BaTiO<sub>3</sub> 中 Au4f 的 XPS.通过谱分解可以得到 4 个峰:谱线 a 为 84.00eV,谱线 b 为 87.67eV,谱线 c 为 90.02eV,谱线 d 为 93.05eV,分别对应于 Au4f<sub>7/2</sub>,Au4f<sub>5/2</sub>,Ba4d<sub>5/2</sub>,Ba4d<sub>3/2</sub> 的结合能.图 2(b)为 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 中 Fe2p 的 XPS,可以看出 Fe2p<sub>3/2</sub> 的结合能约为 707.0eV. Au4f 和 Fe2p 的 XPS 说明在我们制备的 Au/BaTiO<sub>3</sub> 和 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜中,Au 和 Fe 都是以金属态存在的.在 XPS 测量中,根据光电子谱线的强度也可以定量分析元素的相对含量.通过计算得到在 Au/BaTiO<sub>3</sub> 中 Au/Au + Ba

+ Ti 的原子比约为 11.8at%,而在 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 中 Fe/Fe + Ba + Ti 的原子比约为 15.6at%.这里没有给出载体介质的 Ba3d 和 Ti2p 的 XPS.

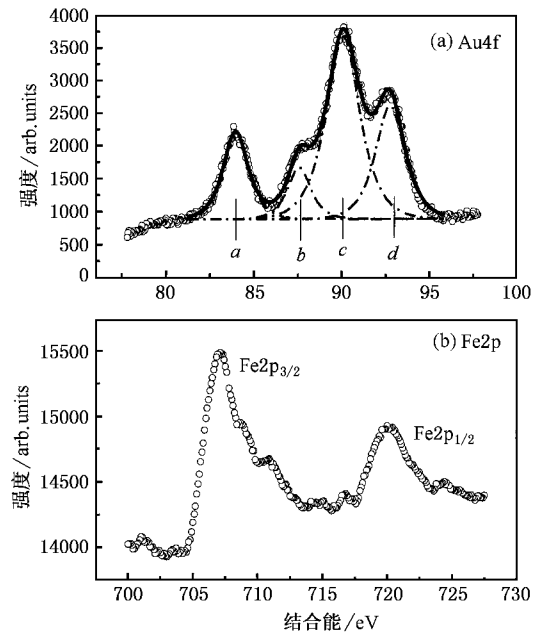


图 2 (a)Au/BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中 Au4f 的 XPS 谱线 a, b, c, d 分别对应 Au4f<sub>7/2</sub>, Au4f<sub>5/2</sub>, Ba4d<sub>5/2</sub>, Ba4d<sub>3/2</sub> 的结合能位置 (b)Fe/BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中 Fe2p 的 XPS

图 3 给出样品在 330—800nm 的吸收谱,其中谱线 a 为在同样条件下制备的没有掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 的吸收特征,可以看出 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在可见光范围有很好的透明性.当有 Au 的纳米颗粒掺杂在 BaTiO<sub>3</sub> 中,其吸收谱在 580nm 附近有一个明显的吸收峰,如图 3 谱线 b 所示.而当在 BaTiO<sub>3</sub> 中掺杂 Fe 的纳米颗粒时,其吸收曲线在 330—800nm 范围没有什么突出特征,随着波长的增长,吸收平坦地减少,如图 3 谱线 c 所示.这种由于金属颗粒的不同而引起的光吸收特征的明显变化可以用 Mie 散射理论来解释.

对于金属颗粒薄膜,如果金属颗粒的大小小于  $\lambda/2\alpha$  ( $\lambda$  为入射光的波长),根据 Mie 散射理论,这种复合薄膜的线性光吸收特征可以由以下公式给出<sup>[11]</sup>:

$$\alpha = \frac{18\pi n_d^3}{\lambda} \left( \frac{p\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2n_d^2] + \epsilon_2} \right),$$

其中  $\alpha$  为吸收系数,  $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  为金属的介电常数,  $p$  为金属颗粒的体积占空比,  $n_d$  为载体介质的折射率.当  $\epsilon_1 + 2n_d^2 = 0$  时,对应的入射光频率称为表面等离子体共振频率,这时  $\alpha$  会表现出一个吸

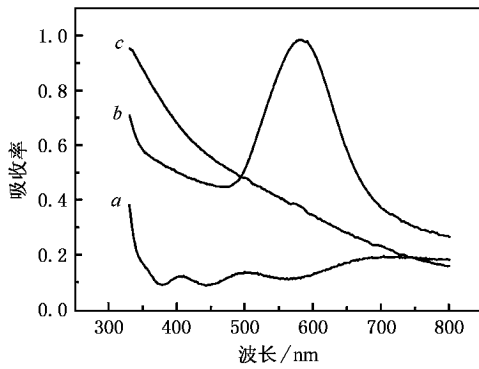


图3 样品的吸收谱 谱线 *a* 为 BaTiO<sub>3</sub>, 谱线 *b* 为 Au/BaTiO<sub>3</sub>, 谱线 *c* 为 Fe/BaTiO<sub>3</sub>

收峰. 显然, 不同的金属(不同的  $\epsilon(\lambda)$ ) 和不同的载体介质(不同的  $n_d$ ) 都会影响吸收峰的位置或强弱.

金属的  $\epsilon(\lambda)$  可以通过其折射率  $n(\lambda)$  和消光系数  $k(\lambda)$  计算得到, 即  $\epsilon(\lambda) = (n(\lambda) + ik(\lambda))^2$ . 根据文献 [13] 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$ , 我们计算了 Au 和 Fe 的  $\epsilon(\lambda)$ , 其中  $\epsilon_1$  与光波长的关系如图 4 所示. 图 4 中虚线为  $-2n_d^2$ , 对于 BaTiO<sub>3</sub> 载体介质, 我们选取  $n_d = 2.3$ . 从图 4 可以看出, 对于 Au/BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜, 共振吸收峰应该出现在  $\lambda = 620\text{nm}$  附近, 而对于 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜, 在 330—800nm 范围内, 共振条件  $\epsilon_1 + 2n_d^2 = 0$  无法满足, 因此就没有明显的吸收峰.

另外也注意到, 对于 Au/BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜, 理论计算的吸收峰位置(620nm)与实验测得的吸收峰位置(580nm)有一些差别. 这主要是由于金属颗粒大小会影响其介电常数<sup>[15]</sup>, 而我们的理论计算中用的是

金属材料介电常数. 当金属颗粒变小时, 共振吸收峰的位置应该向短波方向移动<sup>[16]</sup>, 因此实验得到的 Au/BaTiO<sub>3</sub> 的吸收峰对应的光波长要小于理论计算值. 同时, 不同制备方法得到的载体介质 BaTiO<sub>3</sub> 的折射率也会稍稍不同, 这也会影响理论计算的结果.

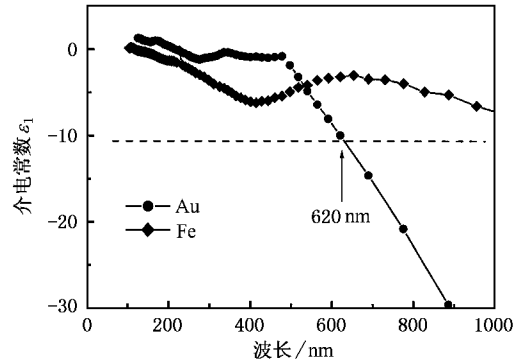


图4 Au 和 Fe 的介电常数  $\epsilon_1$  与波长的关系 — — — 为  $-2n_d^2$ ,  $n_d$  为 BaTiO<sub>3</sub> 载体的折射率

## 4. 结 论

本文用 PLD 方法, 采用金属和 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的复合靶, 成功地制备了金属纳米团簇复合薄膜 Au/BaTiO<sub>3</sub> 和 Fe/BaTiO<sub>3</sub>. 在 330—800nm 范围内的光吸收谱表明, 由于金属颗粒的表面等离子体共振, Au/BaTiO<sub>3</sub> 在 580nm 附近有一个尖锐的吸收峰. 而对于 Fe/BaTiO<sub>3</sub>, 由于共振条件不满足, 所以在这一范围内没有明显的吸收峰. 金属纳米团簇复合薄膜的线性光吸收性质是研究和改良其非线性光学特性的重要依据.

[1] Wang W T *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1324  
 [2] Liu N N *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1019 [in Chinese] 刘宁宁等 2000 物理学报 **49** 1019  
 [3] Zhao T *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4338  
 [4] Yoneda Y *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2458  
 [5] Muto S *et al* 1998 *Thin Solid Films* **322** 233  
 [6] Zhao K *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 [in Chinese] 赵 坤等 2001 物理学报 **50** 1390  
 [7] Xie D T *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 [in Chinese] 谢大猷等 2002 物理学报 **51** 1377  
 [8] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377

[9] Xu S F *et al* 1994 *Chin. Sci. Bull.* **39** 1280 [in Chinese] 许世法等 1994 科学通报 **39** 1280  
 [10] Tanahashi I *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1244  
 [11] Magruder III R H and Zuhr R A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3546  
 [12] Johnson P B and Christy R W 1974 *Phys. Rev. B* **9** 5056  
 [13] Weast R C, Lide D R, Astle M J and Beyer W H 1989-1990 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Florida: CRC Press) section E-389  
 [14] Beckers L *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3305  
 [15] Kreibig U and Genzel L 1985 *Surf. Sci.* **156** 678  
 [16] Uchida K *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 1236

# Optical absorption of Au/BaTiO<sub>3</sub> ,Fe/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite films prepared by PLD \*

Wang Wei-Tian<sup>1)</sup> Yang Guang<sup>1)</sup> Guan Dong-Yi<sup>1)</sup> Wu Wei-Dong<sup>2)</sup> Chen Zheng-Hao<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> *Laboratory of Optical Physics ,Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China )*

<sup>2)</sup> *Center of Laser-Fusion Research ,Chinese Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 ,China )*

( Received 17 June 2003 ; revised manuscript received 8 September 2003 )

## Abstract

Nanocomposite thin films formed by nanometer-sized metal particles embedded in BaTiO<sub>3</sub> matrices ( Au/BaTiO<sub>3</sub> ,Fe/BaTiO<sub>3</sub> ) were fabricated using pulsed laser deposition technique. The morphology and chemical state of the embedded metal particles were analyzed by transmission electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy ,respectively. The absorption peak due to the surface plasmon resonance of Au particles was observed at the wavelength of about 580nm in Au/BaTiO<sub>3</sub> films. However ,optical absorption spectra in the wavelength range of 330—800nm showed no significant resonance peak in Fe/BaTiO<sub>3</sub> films. The results were explained by Mie theory.

**Keywords** : composite films , metal particles , pulsed laser deposition , absorption spectra

**PACC** : 7865 , 81151

\* Project supported by the Natural Science Associate Foundation of Chinese Academy of Engineering Physics ( Grant No. 10276037 ).