

文章编号: 1000-7032(2015)02-0231-06

纳米 Ag 颗粒复合薄膜的制备及其吸收特性

赵亚丽^{1,2*}, 李克训², 马富花², 孙继伟², 谷建宇², 魏学红^{1*}

(1. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006;

2. 中国电子科技集团公司第三十三研究所 电磁防护技术山西省重点实验室, 山西 太原 030006)

摘要: 利用磁控溅射分层制备 Ag 和 SiO₂ 薄膜, 通过快速热处理, 使 Ag 颗粒富集在复合薄膜的表面。研究了 Ag 膜层厚度、退火时间、退火温度和退火方式对 Ag 颗粒形貌的影响, 以及 Ag 颗粒致密度对其共振吸收的影响。结果表明: 通过控制每层 Ag 膜的厚度, 可有效控制 Ag 颗粒形貌。当每层金属为 2 nm、退火温度为 500 °C 时, 形成的颗粒粒径大小均匀且致密度较高。通过间断退火可有效降低 Ag 颗粒的粒径。发现 Ag 颗粒表面等离子共振吸收并没有随颗粒粒径的减小而明显降低, 甚至提高。这和以往报道不同。通过深入研究金属颗粒表面等离子体产生机理, 发现其表面等离子共振吸收增强的原因是致密度较高的颗粒表面能级与费米能级差值较大, Ag 颗粒内部的电子向颗粒表面迁移越多, 形成新的费米能级 E'_f 的电子数就越多, 表面等离子共振吸收就越强。最终得出了金属颗粒共振吸收不单纯依赖于金属粒径、和颗粒的致密度也有很大关系的结论。

关键词: 颗粒致密度; 表面等离子体; 退火; 费米能级; 共振吸收

中图分类号: TG156.2, O614.122 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153602.0231

Ag Nano Particle Composite Film Preparation and Surface Absorption Characteristics

ZHAO Ya-li^{1,2*}, LI Ke-xun², MA Fu-hua², SUN Ji-wei², GU Jian-yu², WEI Xue-hong^{1*}

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering of Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. The Electromagnetic Protection Technology Key Laboratory of Shanxi of No. 33 Institute of China Electronic Technology Group Corporation, Taiyuan 030006, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yaliz12@163.com; xhwei@sxu.edu.cn

Abstract: Ag and SiO₂ films were prepared by RF magnetron sputtering layer by layer. Ag nanoparticles diffused towards and mostly assembled near the surfaces of composite films via rapid thermal treatment. The effects of the thickness of each Ag film, the thermal treatment time, temperature and process on the Ag particle morphology were investigated. The relationship of Ag particles density with the resonance absorption was researched, too. It is found that different Ag particle shapes can be obtained by changing the thickness of each Ag film. The smaller Ag particles can be obtained by intermittent thermal treatment. The Ag particle density and particle uniformity can be improved by annealing at 500 °C. The result in this paper is different from previous reports. Namely, the surface plasmon resonance absorption of Ag particles does not significantly decrease with the decreasing of particle size, even improves. It is found that the higher the density of the Ag particles is, the larger of the difference between the particle surface energy level and Fermi level is. With the migrating of the electrons from the particle interior to the surface, the electron number to form new Fermi level

收稿日期: 2014-11-13; 修订日期: 2014-12-04

基金项目: 山西省青年科学基金(2012021020-4, 2014021020-1, 预研项目 201262401090404); 山西省自然科学基金(2014011049-26)资助项目

E'_F increases, so the surface plasmon resonance absorption becomes stronger. Finally, we draw a conclusion that the metal particle resonance absorption not only relies on the metal particle size, but also greatly relies on the particle density.

Key words: particle density; surface plasma; thermal treatment; Fermi level; resonance absorption

1 引 言

当外电场(或光场)作用于由 Au、Ag、Cu、Al 等金属颗粒组成的薄膜时,在金属颗粒表面会形成极化电荷。当颗粒粒径 $d \ll \lambda$ 时,在金属颗粒与介质界面上就会产生表面等离子激元(SPR)^[1-2]。通过对金属结构调整可以控制表面等离子体激元的性质^[3-4],这种可调控性使其在亚波长光学、光存储、光激发、显微术等领域具有广阔的应用前景^[5-10]。特别是利用金属表面等离子体激元的表面增强拉曼效应,可提高微量元素的探测灵敏度。

制备 Ag 颗粒复合薄膜的工艺很多,如粉末烧结、溶胶-凝胶、分层和共溅射^[11-13]等,其结果是 Ag 颗粒镶嵌在介质中或与介质构成一种分层结构。但由于近场增强区域被局限在金属颗粒周围几个纳米范围内,因此只有富集在薄膜表面的 Ag 颗粒产生 SPR 才能发挥作用。这是上述生长模式所不能满足的。我们通过快速热处理工艺,使 Ag 颗粒富集在复合薄膜表面,取得了极佳表面等离子体激元效果^[8]。但在以往的实验中制备的 Ag 颗粒粒径较大,缩小了表面等离子体激元可调节的范围。本文通过间断退火工艺,有效降低了 Ag 颗粒的粒径。按照现有文献报道,Ag 颗粒粒径越大,则其表面共振吸收特性越强^[14]。通过本文的研究,我们发现表面等离子体共振吸收并不单纯地依赖于颗粒粒径,和颗粒的致密度也有较大关系。即使粒径较小的 Ag 颗粒,在颗粒致密度较高的情况下,表面等离子体共振吸收也会相应增强。本文还着重分析了每层 Ag 薄膜厚度和退火工艺对 Ag 颗粒形貌的影响,制备了颗粒粒径均匀、致密度较高的金属颗粒复合薄膜。

2 样品的制备及测试

利用磁控溅射交替沉积 Ag 和 SiO₂ 薄膜,经过几个循环,形成一种 Ag 颗粒分布在 SiO₂ 薄膜之间的分层结构。通过快速热处理,使 Ag 颗粒扩散到复合薄膜表面附近。实验中使用 99.99% 纯度的 Ag 靶和 SiO₂ 靶,溅射前的真空度抽至 5×10^{-4} Pa,溅射工

作气体是 Ar,工作压强为 3 Pa,采用超声清洗的浮法平板玻璃为衬底。Ag 与 SiO₂ 薄膜的溅射功率分别为 20 W 和 80 W,生长速率分别为 6 nm/min 和 0.8 nm/min。通过膜厚测试仪控制膜厚。样品快速热处理时用 N₂ 作为保护气体,升温速率为 100 °C/s,使 Ag 颗粒扩散到复合薄膜表面附近。

在下文中,(2,4)×4 表示每层 Ag 和 SiO₂ 的膜厚分别为 2 nm 和 4 nm,共 4 个循环。其中每个样品都是先沉积 Ag 膜层,再沉积 SiO₂ 膜层。由于产生表面等离子体共振吸收与 SPR 增强效应的机理相同^[14],因此,本文通过测量复合薄膜的表面等离子体共振吸收特性,对其表面场增强效应做了定性分析。样品的形貌和吸收特性分别用 SPA-400 型原子力显微镜(AFM)和 Unico2012 型紫外-可见分光光度计进行测试。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

3.1.1 Ag 薄膜厚度对颗粒形貌的影响

每层 SiO₂ 的厚度固定为 4 nm,每层 Ag 的厚度分别为 1, 2, 4 nm,3 个样品的膜层都循环 3 次。退火温度和时间分别为 500 °C 和 7 min。随着每层 Ag 膜厚的不同,颗粒形貌发生较大变化(图 1)。因为 Ag 原子之间的化学键强度大于 Ag 与 SiO₂ 之间的化学键,所以在热处理作用下,金属之间融合形成了稳定的金属颗粒。在退火作用下,Ag 颗粒或团簇越大,Ag 原子、团簇或颗粒迁移所需要克服的势垒就越大,扩散的速度就越慢。当每层 Ag 厚度为 1 nm 时,在退火之前形成的颗粒或团簇较小,颗粒在退火过程中的扩散速度较快。达到复合薄膜表面的 Ag 颗粒的扩散自由程较大,从而形成粒径不同的 Ag 颗粒,如图 1(a)所示。与图 1(b)和(c)中两个样品的形貌相比,图 1(a)颗粒形状变为椭圆形,这是由于初始的球形颗粒不断融合的结果。而每层 Ag 厚度为 2 nm 和 4 nm 的样品,由于初始形成的颗粒或团簇较大,所以在退火过程中

的扩散速度较慢。Ag 主要从复合薄膜内部向外扩散, 扩散自由程较小, 形成的 Ag 颗粒粒径较均匀, 但颗粒形貌略有不同。可见在扩散过程中, 每层 Ag 膜越薄, 初始形成的 Ag 颗粒越小, 则扩散到表面所用的时间越短。从图 1 可以看出, 每层 Ag 膜厚度为 2 nm 时, 形成的颗粒粒径最为均匀, 致密度也最高。由此, 我们固定每层 Ag 膜厚度为 2 nm, 再优化其他工艺参数。

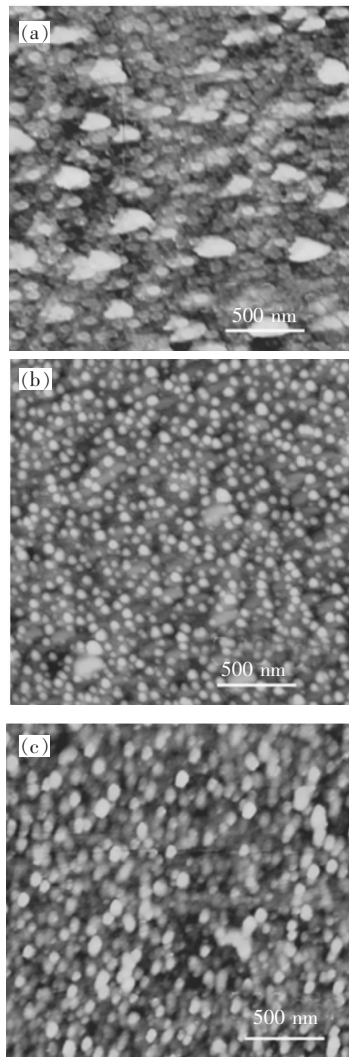


图 1 不同膜层厚度的 Ag 颗粒形貌。(a) 1 nm; (b) 2 nm; (c) 3 nm。

Fig. 1 AFM images of the samples with different thickness of Ag film. (a) 1 nm. (b) 2 nm. (c) 3 nm.

3.1.2 退火温度对 Ag 颗粒形貌的影响

将(2,4) × 3 样品在 200, 400, 500 °C 分别退火, 退火时间都为 7 min。其颗粒形貌如图 2 所示。在 200 °C 下退火的样品, Ag 颗粒粒径不均匀, 且相差较大(图 2(a))。原因是热处理温度

较低, 颗粒之间融合的速度较慢。而且 Ag 原子没有获得足够高的能量达到自己的平衡位置, 从而形成的 Ag 颗粒致密度也较差。当退火温度为 400 °C 时, 样品形貌为粒径分布较均匀的球形颗粒, 如图 2(b) 所示。当退火温度继续升高到 500 °C 时, 样品形貌为大小均匀的球形颗粒, 如图 2(c) 所示。但随着退火温度的升高, 颗粒粒径明显变小。在未退火时, 金属 Ag 主要以薄膜或团簇的形式存在。在退火温度较低(200 °C)时, Ag 颗粒获得的能量较小, 致使扩散速度和颗粒之间的融合速度都较慢, 形成的颗粒复合薄膜的致密度较差, 晶粒球形度差, 粒径较大, 此时的 Ag 颗粒为非晶态^[15]。当退火温度为 400 °C 时, 出现明

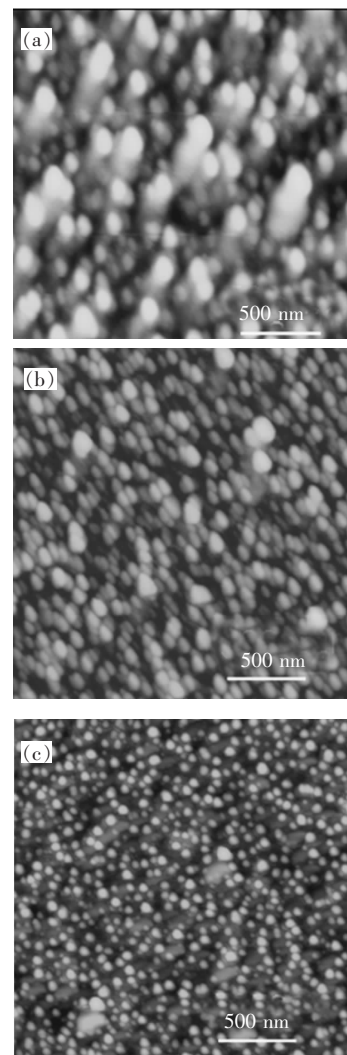


图 2 不同退火温度下的(2,4) × 3 样品的 Ag 颗粒形貌。(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C。

Fig. 2 AFM images of (2, 4) × 3 sample annealed at different temperature. (a) 200 °C. (b) 400 °C. (c) 500 °C.

显结晶态。随着温度升高至 500 °C, Ag 颗粒的结晶程度明显提高。从图 2 可以看出, 500 °C 下退火的样品的颗粒粒径最为均匀, 致密度最高。

3.1.3 退火方式对 Ag 颗粒形貌的影响

在固定每层金属薄膜为 2 nm、退火温度为 500 °C 的情况下, 研究退火方式对金属颗粒形貌的影响。图 3 为 (2, 10) × 2 样品经过 21.5 min 退火处理后的形貌图。其中图 3(a) 的样品是在退火时间为 10 min 时, 使其温度以 60 °C/s 降温速率迅速降到室温, 保持 4 min 后, 以 100 °C/s 升温速率再升高到 500 °C 继续退火, 实际总退火时间为 17.5 min, 这种退火方式为间断退火。图 3(b) 样品为连续退火 21.5 min 后的形貌图。比较图 3(a) 和 (b), 可以发现间断退火后, Ag 颗粒平均粒径由 60 nm 减小到 30 nm。图 4 为 Ag 颗粒扩散示意图。在退火过程中, 一部分退火能量使得金属颗粒沿着薄膜表面扩散, 速度为 V_x 和 V_y , 使颗粒之间相互融合, 即大颗粒吞并小颗粒; 另一部分能量使得颗粒以 V_z 的速度沿垂直方向扩散, 由于 Ag 薄膜的特殊性质, Ag 颗粒向下扩散的速度为零。

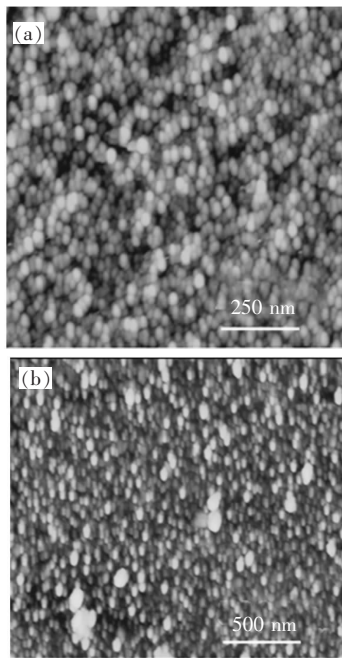


图 3 两种不同退火工艺下的样品的形貌图。(a) 间断退火; (b) 连续退火。

Fig. 3 AFM images of the samples with different annealing process. (a) Intermittent annealing. (b) Continuous annealing.

金属膜层之间的势能是相同的, 而金属膜层扩散到电介质的势能是增加的, 因此金属扩散到

介质层所需要的能量更大。并且金属原子之间的化学键大于金属与电介质的化学键, 因此金属 Ag 颗粒在扩散过程中的 V_x 和 V_y 大于 V_z 。随着退火时间的延长, 颗粒在薄膜平行方向运动速度会相应提高, 颗粒融合的速度加快。相比而言, 受到较高的势垒阻碍, 金属 Ag 颗粒沿垂直薄膜表面方向的运动速度, 即向复合薄膜表面扩散的速度对时间依赖较小。即在一定程度上, 随着退火时间的延长, 转化成颗粒相互吞并的能量比会增加, 而扩散能量比会减小。这使得在两种退火方式下, 金属颗粒都扩散到表面, 而颗粒粒径相差比较大。

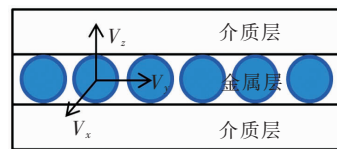


图 4 金属 Ag 颗粒扩散示意图

Fig. 4 Map of Ag particle diffuse

3.2 退火工艺对 Ag 颗粒表面共振吸收性能的影响

通过以上分析, 通过退火可以提高其颗粒的致密度, 由此在本节中, 主要分析颗粒的致密度对其吸收特性的影响。按照理论分析, 颗粒粒径越大, 吸收性能越好^[11]。而 (2, 4) × 3 在 200 °C 退火的样品的粒径明显大于 400 °C 和 500 °C (图 2), 但其表面等离子体吸收性能却明显减弱 (图 5)。分析其原因是在 200 °C 退火下样品的粒径较大, 不是所包含的 Ag 原子数量多, 而其致密度差。由此, 尽管 200 °C 退火的样品颗粒粒径较大, 但不能增强其表面等离子共振吸收特性。随着退火温度的升高, 样品的表面等离子共振吸收明显增强。

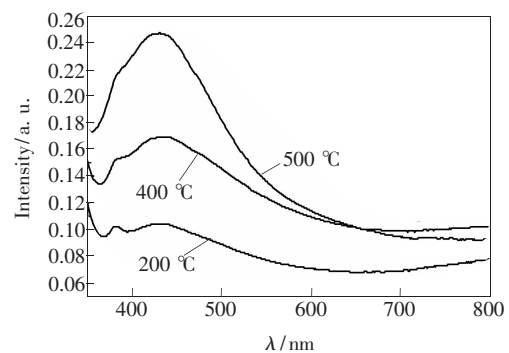


图 5 不同退火温度下 (2, 4) × 3 样品的吸收谱

Fig. 5 Absorption spectra of (2, 4) × 3 sample annealed at different temperature

下面着重分析金属颗粒形貌和致密度对其共振吸收特性的影响。一方面,在电磁场的作用下,只有费米能级 E_F 上的电子离开平衡位置,产生极化电荷,从而产生局域增强的效果;另一方面,其表面等离子体共振吸收主要是因为费米能级 E_F 上的电子吸收光子后跃迁到 SPR 能级。由此,通过提高费米能级 E_F 上的电子数,可有效提高其局域增强和表面等离子体共振吸收^[14-18]。

对于金属颗粒而言,费米面的电子浓度主要取决于费米能级电子数目、表面能级的电子数目以及 E_F 和表面能级 E_0 的能量差值^[15]。在退火作用下,一方面,颗粒致密度变大,颗粒粒径变小,颗粒的比表面积相应增大,使得金属 Ag 颗粒表面悬挂键增多,表面电荷数目相应增加,表面能级 E_0 电子数目相应增加;另一方面,Ag 颗粒的致密度越大,则 Ag 颗粒内外电子云的密度相差愈悬殊,这样电子气引起的交换关联势的差值就愈大,即在新的费米能级处集中的电子数越多。在以上两种物理机制的作用下,费米面上的电子数目增多,在一定程度上增强了表面等离子体共振吸收。

但随着颗粒的纳米化,Ag 颗粒费米面上的能级被分裂成不同的能级(图 6)。Ag 颗粒粒径越小,被分化的能级数目就越多,这使得能量最高的能级上电子数目减少。在外电场作用下,离开平衡位置的电子数量相应减少,局域增强减弱,同时参与表面共振吸收的电子数目也相应减少。这在一定程度上降低了其表面等离子体共振吸收。

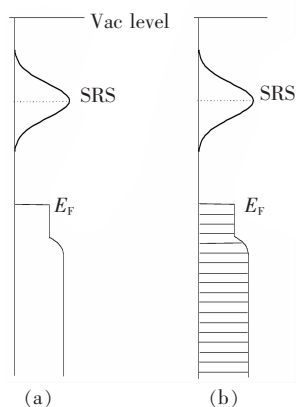


图 6 Ag 块体(a)及 Ag 颗粒(b)的费米能级图

Fig. 6 Femi energy level of Ag bulk (a) and Ag particle (b)

最后,费米面上的电子数目是上述 3 种物理过程相互竞争的一种结果。由于前两种物理机制起主要作用,所以在一定外场的作用下,离开平衡位置的电子增多,共振吸收和近场增强效应相应增强。

我们对 $(2,10) \times 2$ 经过 500°C 退火和没有退火的样品的表面等离子体共振吸收也进行了测试,结果见图 7。可以看出在退火作用下,Ag 复合薄膜的表面等离子体共振吸收明显增强。Ag 薄膜在氧化物 SiO_2 上的生长模式为岛状,在 Ag 薄膜为 2 nm 时,主要是以团簇的形式存在。而在退火作用下,样品形成了致密的 Ag 颗粒复合薄膜。Ag 颗粒结晶球形度的提高使得 E_F 和 E_0 差值变大,进而在新费米能级 E_F 上的电子数增多,产生的表面等离子体共振吸收相应增强。

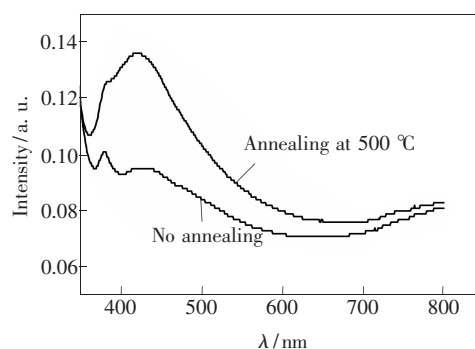


图 7 退火对 $(2,10) \times 2$ 样品吸收谱的影响

Fig. 7 Effect of annealing on the absorption spectra of sample $(2, 10) \times 2$

4 结 论

采用交替沉积金属 Ag 和 SiO_2 薄膜的方式,通过快速热处理形成了纳米 Ag 颗粒富集表面的复合薄膜。当每层 Ag 膜厚度为 2 nm 时,形成的 Ag 颗粒大小均匀、致密度较高。间断退火的方式能够有效降低纳米颗粒的粒径,扩大了粒径的调节范围。随着退火温度的升高,Ag 纳米颗粒的均匀性和致密度明显提高。Ag 颗粒的表面等离子体共振吸收并没有随粒径的变小而减弱,相反却明显增强。这和以往结论是不一致的。其主要原因是退火温度升高使得 Ag 颗粒结晶度提高,颗粒费米能级上电子数目增多,表面等离子体共振吸收与近场增强效应相应增强。

参 考 文 献:

- [1] Maier S A, Kik P G, Atwater H A. Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(9):1714-1716.
- [2] Tenzel O, Stendal A, Voigtsberger K, *et al.* Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin-film devices by incorporation of metal-clusters [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1995, 37(3-4):337-348.
- [3] Neutens P, Van Dorpe P, De Vlaminc I, *et al.* Electrical detection of confined gap plasmons in metal-insulator-metal waveguides [J]. *Nat. Photon.*, 2009, 3(5):283-286.
- [4] Xu L M, Zhang Z L, Cai Y, *et al.* Physical mechanisms of fluorescence enhancement at metal surface [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(3):373-378 (in Chinese).
- [5] Pala R A, White J, Barnard E, *et al.* Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(34):3504-3509.
- [6] Konstantatos G, Sargent E H. Nanostructured materials for photon detection [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5:391-400.
- [7] Yang Y M, Yang Z P, Zhang F S, *et al.* Spectroscopic properties of Er^{3+} doped borate glass containing more silver [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(1):47-50 (in Chinese).
- [8] Boltasseva A, Volkov V S, Nielsen R B, *et al.* Triangular metal wedges for subwavelength plasmon-polariton guiding at telecom wavelengths [J]. *Opt. Express*, 2008, 16(8):5252-5260.
- [9] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9(3):193-204.
- [10] Moreno E, Garcia-Vidal F J, Rodrigo S G. Channel plasmon-polaritons: Modal shape, dispersion, and losses [J]. *Opt. Lett.*, 2006, 31(23):3447-3449.
- [11] Venables J A, Spiller T G D, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 1984, 47(4):399-459.
- [12] Seol M L, Kim J H, Kang T, *et al.* Multi-layer nanogap array for high-performance SERS structure [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(6):235303-1-5.
- [13] Blanco L A, Garcia de Abajo F J. Spontaneous light emission in complex nanostructures [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69(13):205414-1-5.
- [14] Zhao Y L, Gao F, Wang Z B, *et al.* Morphology and absorption properties of Ag-SiO₂ composite film [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2007, 56(6):3564-3569 (in Chinese).
- [15] Zhao Y L, Xu X L, Ming H. Effect of Ag particle morphology absorption properties of Ag-SiO₂ composite film [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2008(2):351-356 (in Chinese).
- [16] Zhao Y L, Ming H, Xu X L. Ag-MgF₂ composite films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *J. Func. Mater.* (功能材料), 2007, 38(3):386-388 (in Chinese).
- [17] Giesen M G, Schulze L K, Ibach H. Interlayer mass transport and quantum confinement of electronic states [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(15):3101-3104.
- [18] Vidal G F J, Pendry J B. Collective theory for surface enhanced Raman scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(6):1163-1166.



赵亚丽(1981-),女,山西临汾人,博士研究生,高级工程师,2007年于中国科学技术大学获得硕士学位,主要从事光电功能材料的研究。
E-mail: yaliz12@163.com



魏学红(1966-),男,山西潞城人,博士,教授,1993年于中国科学院兰州化学物理研究所获得博士学位,主要从事精细化学品合成的研究。
E-mail: xhwei@sxu.edu.cn