

文章编号: 0253-2239(2006)05-0783-4

Au/SiO₂ 纳米复合型材料的光吸收性质

王勤诚¹ 俞国庆²

(¹ 宁波大学理学院物理系, 宁波 315211
² 新加坡南洋理工大学电子工程学院, 新加坡 639798)

摘要: 在室温下用离子束溅射-沉积工艺在石英基材上生成 Au-SiO₂ 复合薄膜。把生成薄膜从 500~900 °C (分别保温 5 min) 分五个不同温度进行退火处理。用 X 光衍射方法(XRD)对薄膜结构进行了测试, 得到 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜未退火(as-dep)和退火后的 X 射线衍射谱; 透射电子显微镜(TEM)观察了经过 700 °C 退火处理复合薄膜中 Au 粒子在薄膜中分布状态和颗粒大小。用分光计测试薄膜光吸收特性, 吸收光谱范围为 190~1000 nm, 发现退火温度从 500~700 °C, 光谱吸收峰有明显红移存在, 而在更高温度吸收峰的位置和强度几乎都不变。这与 X 射线衍射检测吻合。并用德鲁特(Drude)模型给予理论解释。

关键词: 纳米复合薄膜; 光吸收; 离子束溅射-沉积工艺; Au-SiO₂

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Optical Absorption Properties of Au-SiO₂ Nanocomposites

Wang Qincheng¹ Yu Guoqing²

(¹ Department of Physics, School of Science, Ningbo University, Ningbo 315211
² School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798)

Abstract: Ion beam co-sputtering technique is used to deposit Au-SiO₂ nanocomposite films on quartz at room temperature. The nanocomposite films are annealed at different temperatures from 500~900 °C for 5 minutes. The film phases are identified by X-ray diffraction (XRD), the XRD spectra of Au-SiO₂ nanocomposite as-deposited and annealed are obtained. Transmission electronic microscopy (TEM) is used to check Au particles distribution and size in the film annealed at 700 °C. Optical absorption spectra are recorded in 190~1000 nm with a spectrometer. The absorption peak has a clear red-shift with increasing temperature in 500~700 °C, and both position and intensity of the peak seem not to alter at higher temperature. It agrees well with the detection in XRD. With Drude model the absorption peak is explained theoretically.

Key words: nanotomposite film; optical absorption; ion beam co-sputtering technique; Au-SiO₂

1 引 言

由镶嵌在透明介质中的纳米尺寸大小金属粒子组成的纳米复合型材料, 在光学特性上呈现出透明介质材料性能, 无论在基础研究还是应用技术、尤其在非线性光学方面它都有极大应用前景^[1~9]。但制备这样一类纳米复合型材料需要许多技术的综合。其中离子束溅射-沉积纳米复合型材料生产工艺偶见报道^[10], 而该技术优点是, 靶材既可以是导电的, 也可以是绝缘的, 且它的几何布局也能够方便的改变。纳米复合材料中的金属含量也可以因此而变

化。选用何种金属和基体材料也是大家感兴趣内容之一, Au/SiO₂ 纳米复合型材料是极佳一组纳米复合型材料。Au 难以氧化, 而基体 SiO₂ 特别适宜于小颗粒金属粒子生成。

本文用离子束溅射沉积工艺, 在室温下生成 Au 粒子含量 2.59% 的 Au-SiO₂ 纳米复合型薄膜材料。然后把材料在不同温度进行退火处理, 用 X 射线衍射技术(XRD, Cu K α , 1.54 Å), 透射电子显微镜, 光吸收谱进行分析, 研究了此纳米复合薄膜的结构和光学性能。

作者简介: 王勤诚(1946~), 男, 浙江宁波人, 宁波大学理学院物理系副教授, 主要从事电磁场理论与微波技术与教学。E-mail: wangqincheng@nbu.edu.cn

收稿日期: 2005-05-17; 收到修改稿日期: 2005-08-24

2 实 验

离子束溅射沉积工艺如图 1 所示,其中离子源直径为 127 mm、工作压力 3.73×10^{-2} Pa,其他参量为:阴极灯丝 6.5 V/15 A,放电 50 V/0.2 A,加速极 620 V/2 mA,离子束 800 V/35 mA,中和电流 16 A/10 mA。靶和离子束及衬底彼此呈 45° 。整个工艺是在在室温条件下进行。

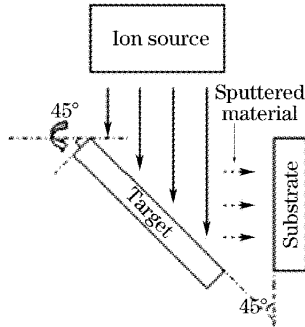


图 1 离子束溅射沉积示意图

Fig. 1 The schematic diagram of ion-sputter deposition

为了清除来自离子束与 SiO_2 碰撞所产生的电荷积累,离子源上配备一个电子中和器。复合靶材表面由高纯的 SiO_2 及对称地镶嵌在其中的 Au 条组成,用离子束溅射方法把它们沉积在石英上。薄膜厚度约为 150 nm、透明且呈浅褐色。

实验发现退火处理对薄膜结构和光学特性有明显影响^[11~13]。在石英加热炉里把生成薄膜进行退火处理。为了研究不同退火温度对薄膜微结构及光学性能影响,分别选择从 500~900 °C 五个不同退火温度,间隔温度为 100°,并且用 5 min 时间保温。

3 实验结果和讨论

图 2 给出了 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜未退火(as-dep)和退火后的 X 射线衍射图。未经退火处理原始薄膜由于 Au 粒子太小,约在 2 nm 左右^[8],未能被 X 射线衍射(XRD)所检测。图 2 中最下面一条曲线反映了这一事实。退火处理使得薄膜中 Au 粒子由于扩散作用,原子或比临界尺寸小的颗粒将在晶核位置优先结合从而因聚集逐步形成大的纳米颗粒。但经过 500~600 °C 退火处理的薄膜 Au 颗粒显然还未有足够结合而未能被 X 射线衍射所检测。也就无法观察到其衍射峰。薄膜经过 700 °C 且保温 5 min 退火处理后,有较大且均匀 Au 纳米颗粒形成。能被 X 射线衍射所检测,出现可观察衍射峰。在更高温度(800 °C)退火处理后,Au(111)处衍射峰得到加强,且在 Au(200)处也出现衍射峰。然而

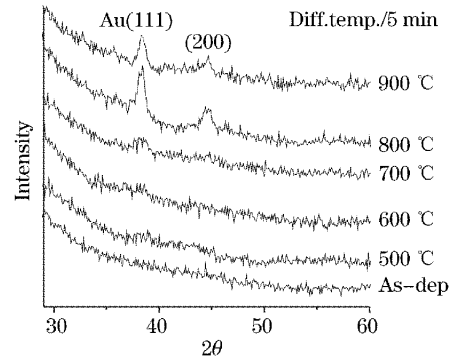


图 2 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜未退火(as-dep)和退火后的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectra of Au-SiO₂ nanocomposites as-deposited and annealed

当退火温度升高到 900 °C 时,无论是 Au(111)还是 Au(200)处的衍射峰都有所减弱。这是由于当纳米颗粒大于其临界尺寸时颗粒趋向稳定。此外,Au 因高温而蒸发使得其含量有所下降;还有一个原因是在高温时,嵌埋在 SiO_2 基质中 Au 颗粒会象液体一样在 SiO_2 基质中流动而不是扩散。薄膜中 Au 颗粒视为球状颗粒,其平均大小可根据谢乐(Scherrer)公式得到:

$$D = 0.9\lambda / (B \cos \theta),$$

其中 D 为 Au 颗粒直径平均值; λ 为衍射 X 射线波长; B 为衍射峰半峰全宽。 θ 为布拉格衍射角。

显然,700 °C 退火温度是一个特别重要退火温度。用透射电子显微镜(TEM)又对其进行观察,图 3 给出退火温度 700 °C、保温 5 min 复合薄膜平面电子显微镜视图。

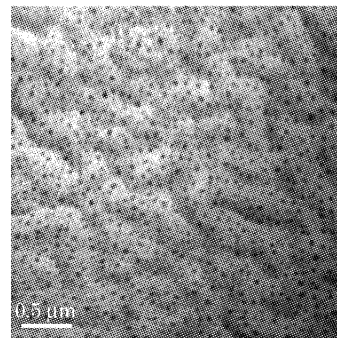


图 3 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜电子显微镜平面图 (经 700 °C 退火)

Fig. 3 TEM plan-view image of film annealed at 700 °C

嵌入 Au 颗粒的 Au-SiO₂ 复合薄膜光学性质是研究目的之一,用分光计测试薄膜的光吸收特性,吸收光谱范围从 190~1000 nm,光吸收特性如图 4 所示。

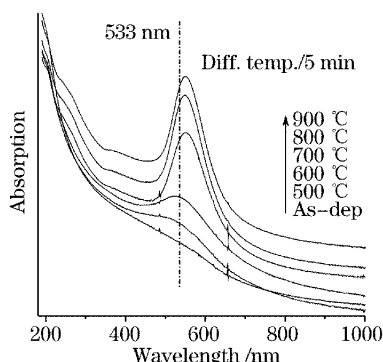


图 4 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜未退火 (as-dep) 和退火后的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of Au-SiO₂ nanocomposites as-deposited and annealed

位于图 4 中最下一条曲线是未经过处理的薄膜光吸收曲线。它与其它曲线最明显区别是没有吸收峰,这是由于沉积过程在室温下进行,使得 Au 原子均匀分散在 SiO₂ 中而没有积聚(热迁移可忽略),只形成小颗粒。位于 SiO₂ 基体中的 Au 颗粒直径不超过 2 nm,远小于光波长。它对入射光波呈现散射特性、且为不相干散射,与入射光波长(-4)次方成正比,即为瑞利(Rayleigh)散射,图 5 单独给出该薄膜光吸收特性,横坐标为波长(-4)次方,纵坐标为光吸收,它们之间有线性关系。与文献[8]吻合。

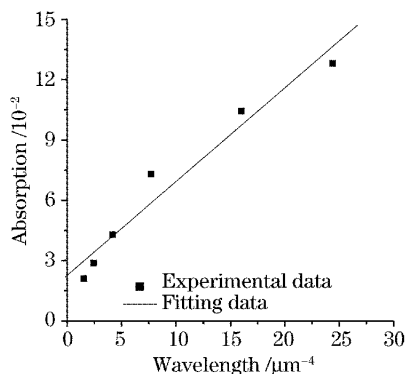


图 5 未退火 Au-SiO₂ 纳米复合薄膜的吸收与波长的关系
Fig. 5 Absorption of as-deposited Au-SiO₂ nanocomposites versus wavelength

薄膜在经过不同温度退火之后,小颗粒 Au 粒子通过热扩散在晶核位置或在晶体缺陷周围聚集形成大的颗粒,直径有几十纳米或更大。退火温度为 500 °C,吸收峰位于 533 nm;退火温度为 600 °C,吸收峰位于 541 nm;退火温度为 700 °C,吸收峰位于 549 nm;退火温度为 800~900 °C 时,与退火温度为 700 °C 时比较,吸收峰无明显改变。即当退火温度从 500 °C 升到 700 °C 过程中,光谱吸收峰有明显红

移,而在更高温度(800 °C 或 900 °C)时,红移几乎不存在。由此可见,当退火温度从 500 °C 升到 700 °C 过程中,小颗粒 Au 粒子通过热扩散在晶核位置或在晶体缺陷周围聚集形成大的颗粒;而在更高温度(800 °C 或 900 °C)时,薄膜中 Au 颗粒不再生长。这与 X 射线衍射观察吻合。

把大颗粒 Au 粒子作为电介质处理。这时金属 Au 的相对介电常量可以用简单德鲁特(Drude)模型来说明。在该模型中,大颗粒 Au 中电子在光波作用下运动类似于电介质中分子极化。大颗粒 Au 粒子呈现相对介电常量^[14]:

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2 - \omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{(\omega_p^2 - \omega_0^2)(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\omega(\omega_p^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (1)$$

式中 ω_0 为电子谐振频率、 ω_p 为电子等离子体频率、 ω 则是入射光波频率;而 γ 为唯象阻尼力、约为 $10^{13}/\text{S}$ 数量级。 $\omega_p > \omega_0$ 。

ϵ_r 中虚部代表了介质损耗,显然,当 $\omega_0 = \omega$ 时,介质有最大损耗,出现吸收(损耗)峰。而 ω_0 取决于 Au 颗粒中电子自由程度。颗粒大则自由程度大, ω_0 下降而波长变大。与图 4 中所看到随着退火温度增加,颗粒随之变大,而吸收峰则发生红移一致。然而在更高退火温度(800 °C 或 900 °C),吸收峰强度和位置都无明显变化。那是由于 Au 颗粒并不随温度增加而变大,X 光衍射测试证实这一点。

经过退火处理后薄膜内既有大颗粒 Au 粒子也有小颗粒 Au 粒子。大颗粒 Au 粒子呈现有耗电介质性质,有吸收峰;而小颗粒 Au 粒子呈现瑞利散射特性,薄膜整体则表现为两者结合,即呈现图 4 所示曲线。

4 结 论

在室温条件下,用离子束溅射-沉积工艺在石英基材上生成 Au-SiO₂ 复合薄膜。把薄膜在不同温度(保温 5 min)进行退火处理。500 °C 退火处理后发现在 533 nm 波长附近有一高斯型特征吸收峰。随着退火温度提高,吸收峰逐步红移且峰值增大。退火温度超过 700 °C 后,趋向饱和。这是由于退火使得 Au 纳米颗粒增大,但当退火温度超过 700 °C 后颗粒大小无明显变化,与 X 光衍射测试吻合。

参 考 文 献

- 1 Jun Sasai, Kazuyuki Hirao. Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(8): 4548~4553
- 2 J. P. Zhao, Z. Y. Chen, J. W. Rabalais. Dose dependence of surface plasmon resonance of a Ti-SiO₂ nanoparticle composite [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(4): 1909~1915
- 3 H. Hofmeister, S. Thiel, M. Dubiel *et al.*. Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(13): 1694~1696
- 4 J. M. Ballesteros, J. Soils, R. Serma *et al.*. Nanocrystal size dependence of the third-order nonlinear optical response of Cu: Al₂O₃ thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(19): 2791~2793
- 5 Ichiro Tanahashi, Yoshio Manabe, Takao Tohda. Optical nonlinearities of Au/SiO₂ composite thin films prepared by a sputtering method[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1244~1249
- 6 W. T. Wang, Z. H. Chen, G. Yang *et al.*. Resonant absorption quenching and enhancement of optical nonlinearity in Au:BaTiO₃ composite films by adding Fe nanoclusters[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10): 1983~1985
- 7 Q. Wan, C. L. Lin, N. L. Zhang *et al.*. Linear and third-order nonlinear optical absorption of amorphous Ge nanoclusters embedded in Al₂O₃ matrix synthesized by electron-beam coevaporation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(19): 3162~3164
- 8 Robertt Doremus, Pratima Rao. Optical properties of nanosized gold particles[J]. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**(11): 2834~2840
- 9 B. N. Pal, T. K. Kundu, S. Banerjee *et al.*. Humidity sensing by nanocomposites of silver in silicate glass ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7): 4201~4206
- 10 Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis of titanic thin film prepared by ion beam sputtering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 480~484 (in Chinese)
齐红基, 程传福, 袁景梅等. 用离子束溅射方法制备的钛薄膜表面形貌分析[J]. 光学学报, 2003, **23**(4): 480~484
- 11 Wang Jinzhong, Du Guotong, Wang Xinqiang *et al.*. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 178~180 (in Chinese)
王金忠, 杜国同, 王新强等. 退火对 ZnO 薄膜结构及发光特性的影响[J]. 光学学报, 2002, **22**(2): 178~180
- 12 Ma Zheguo, Xia Yiben, Wang Linjun *et al.*. Effects of growth conditions and annealing on optical properties of diamond film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8): 989~992 (in Chinese)
马哲国, 夏义本, 王林军等. 生长条件和退火对金刚石薄膜光学性质的影响[J]. 光学学报, 2003, **23**(8): 989~992
- 13 Wenyan Li, Sudipta Seal, Edward Megan *et al.*. Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **3**(12): 9553~9561
- 14 J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics* [M]. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc. 1975. 285