Al/Al₂O₃复合薄膜的制备及表面等离子体共振性能研究

宋 晓¹ 赵雪薇¹ 洪瑞金^{1,2} 陶春先^{1,2} 张大伟^{1,2}
 '上海理工大学光电信息与计算机工程学院,上海200093
 *上海市现代光学系统重点实验室教育部光学仪器与系统工程中心,上海200093

摘要 为了探究氧化层对金属薄膜表面等离子体共振(SPR)特性的调制作用,实验采用直流磁控溅射技术,通过控制沉积功率和沉积时间制备不同厚度的金属铝基薄膜,而后调控退火时间和温度得到相应的铝/氧化铝(Al/Al_0)复合薄膜。采用X射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见-近红外分光光度计及拉曼光谱仪分别表征样品的结构、表面形貌及SPR特性。XRD测试结果表明,随着金属铝基薄膜厚度的增加,Al/Al_0,复合薄膜由非晶态转变为较低表面能方向择优生长,薄膜结晶质量提高。其吸收光谱在220 nm附近处出现由双层复合薄膜SPR吸收峰,830 nm附近的峰对应金属铝膜的本征吸收峰。以罗丹明B为例的拉曼光谱测试结果表明,拉曼散射强度随着铝薄膜厚度增加表现为先增强后减弱的趋势,当铝膜厚度为14.5 nm时,表面增强拉曼散射(SERS)效果最显著。实验结果表明,氧化铝膜层对不同厚度的金属铝基薄膜的SPR特性有很好的调制作用,氧化铝化学性质稳定,对样品起到很好的保护作用。

关键词 薄膜;表面等离子体共振;Al/Al₂0₃;直流磁控溅射;退火;拉曼光谱
 中图分类号 TB43 文献标识码 A
 doi: 10.3788/AOS201535.1231001

Fabrication and the Surface Plasmon Resonance Properties of Al/Al₂O₃ Composite Films

Song Xiao¹ Zhao Xuewei¹ Hong Ruijin^{1,2} Tao Chunxian^{1,2} Zhang Dawei^{1,2}

¹School of Optical–Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

²Ministry of Education Optical Instrumentand Systems Engineering Center, and Shanghai Key Laboraory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China

Abstract In order to investigate the modulation of the surface oxide layer on the surface plasmon resonance (SPR) properties of the metal thin films, Al metallic films are deposited with different thicknesses by DC magnetron sputtering by controlling the deposition power and deposition time. The as-deposited films are annealed to fabricate Al/Al_2O_3 composite films by regulating the annealing time and temperature. The structures, morphology and SPR properties of the Al/Al_2O_3 composite films are investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), spectro photometer and Raman spectroscopy, respectively. XRD results show that the phases of Al/Al_2O_3 composite films vary from amorphous to polycrystalline with a preferential orientation with the thickness increasing. Optical absorption spectra show that two peaks which correspond to the SPR absorption peak near 220 nm and the intrinsic absorption peak metal aluminum film near 830 nm. Raman spectrum reveals that the surface enhanced Raman scattering (SERS) intensity of Rhodamine B increases with the increasing thickness up to 14.5 nm and then decreases with the thickness further increasing. The results demonstrate that Al_2O_3 film has the capability to modulate the SPR with good properties.

Key words thin films; surface plasmon resonance; Al/Al₂O₃; DC reactive magnetron sputtering; annealing; raman

收稿日期: 2015-06-03; 收到修改稿日期: 2015-07-11

基金项目: 863 计划(2013AA030602)、上海市自然科学基金(13ZR1427800)、国家自然科学基金(61176085)

作者简介: 宋 晓(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜等方面的研究。E-mail:xiaosong_651@163.com

导师简介:洪瑞金(1974—),男,副教授,硕士生导师,主要从事功能薄膜等方面的研究。

E-mail:rjhongcn@163.com(通信联系人)

spectrum OCIS codes 310.6870; 160.4760 ; 160.4670 ; 160.3900

1 引 言

表面等离子体(SPPs)是局域在金属和电介质交界面处传播的表面电磁模式,是一种由光子和自由电子组成的混合激发态^[1]。近 20 年来,表面等离子体共振(SPR)技术已成为很热门的一种光电检测技术。它具有高灵 敏度、高分辨率、抗电磁干扰等显著特性,在生物传感、分子影像、癌症治疗、光电子器件^[2]、药物载体^[3]、全血免 疫检测^[4]和细胞传染等诸多领域中得到了广泛应用,随着研究的深入,其应用领域必将更加广泛。学术界普遍 认同表面增强拉曼散射(SERS)的增强机理的主要来源是 SPR,SERS是将物质分子吸附在金属纳米粒子上,当 入射光与金属纳米粒子相互作用时,就能够激发金属纳米粒子中的传导电子,产生强烈振荡,使金属纳米粒子 表面电场强度增加,形成 SPR,从而增强吸附物分子的振动信号,达到增强拉曼信号的目的¹⁵⁻⁶¹。货币金属能够 作为一种高活性的 SERS基底材料,就是因为它在可见光区间有很强的局域电场增强效果。

然而,在 SPR 技术的研究中,大多数都采用金^[7]、银^[8]、铂^[9]等贵金属纳米颗粒的方法。这些方法制作工艺复杂,污染环境,成本较高,不利于大面积制备具有经济效益的表面等离子体共振基底,在很大程度上限制了 SPR 技术在实际生活中的推广和应用范围。因此,寻找一种具有较好增强效果的廉价基底材料以及简单的制备工艺,已经越来越引起人们的关注。采用 Al/ Al₂O₃复合薄膜来研究表面等离子体特性,金属薄膜沉积比纳米颗粒的制备工艺简单,并且较之贵金属,铝价格低廉,大大地降低了研究成本,其薄膜对玻璃的附着能力强,而金膜、银膜的附着能力相对较差,需要在其中间镀制一层其他介质,这样增加了镀膜工艺的复杂程度,也增加了检测时考虑的因素。通过对铝膜制备工艺及后处理技术进行调控,使其表面生成一层薄的氧化铝,获得牢固、化学性质稳定复合薄膜。因此,实验选用金属铝材作为探究表面等离子体共振特性的材料。

2 实 验

室温下,通过直流磁控溅射法在石英衬底上制备不同厚度的金属 Al薄膜。所用金属 Al靶纯度为 99.99%。实验中首先将镀膜基片先后置于丙酮、乙醇、去离子水中,分别超声清洗 20 min,并在低温中烘干 备用;将基片置于夹具固定后,本底真空抽至5×10⁻⁴ Pa后开始镀膜,通过控制氩气流量和分子泵工作状态, 将真空室压强维持在 0.8 Pa,调整直流磁控溅射沉积系统的功率大小和溅射时间,获得不同厚度的铝膜样 品。而后将薄膜样品放入退火炉内,在大气氛围下退火,控制升温速率,退火温度以及退火时间,具体参数 设置见表 1,退火结束后,终止加热程序,使退火炉温度自然降至室温,取出样品。

表1 Al/Al ₂ O ₃ 复合薄膜退火的温度	 我和时间参数
--	----------------

		0		1		
Sample number	1	2	3	4	5	6
Thickness of samples /nm	9.3	14.5	19.9	32.2	70.1	206.3
Annealing temperature /°C	300	300	300	300	300	300
Annealing time /min	30	30	30	30	30	30

Table 1 Parameters of annealing temperatures and time of $\rm Al/Al_2O_3$ composite films

实验采用台阶仪(AMBIOS XP-1型)测量薄膜厚度。德国 BRUKER, AXS公司的 D8 ADVANCE X-射线衍射 仪(XRD, λ=0.15408 nm)表征薄膜的晶相结构,数据采集范围为 20°~60°(2θ);光学性质表征选用 UV-VIS-NIR 双 光束分光光度计(Lambda 1050, Perkins Elmer),扫描范围为 200~1400 nm,步长值为 2 nm。拉曼光谱信号的测量 选取具有液氮冷却电子耦合探测器的 Jobin-Yvon HR800拉曼测试系统,其固体激光器的激发波长为 473 nm。 表面形貌的表征采用原子力显微镜(AFM, XE-100, Park Systems),测量范围为 5 μm×5 μm。所有测试均在室温 条件下进行。同时用有限时域差分法(FDTD)软件对薄膜结构进行拟合仿真,探究其表面电场分布规律。

3 结果分析

3.1 XRD曲线

图1为退火处理后得到的Al/Al₂O₃复合薄膜样品测试的XRD图谱。从图中可以看出,对于厚度薄的样品

没有出现任何衍射峰,这是由于样品太薄,薄膜为非连续分布,呈现非晶态。随着膜厚继续增加,样品在38°(20) 附近出现一个微弱衍射峰,而后峰值变强,该衍射峰对应于面心立方体铝材料的(100)晶面,这是由于铝(100)晶 面的原子面密度最大,表面自由能最低,在薄膜生长过程中晶粒沿较低表面自由能方向择优生长,易形成(100) 晶面。从图中还可以看出,XRD图谱中没有出现铝氧化物的相关衍射峰。这可能是因为在退火过程中,AI膜 表面生成了一层很薄的氧化层,性质很稳定,阻止了其下面的AI膜继续氧化,由于氧化铝是高熔点氧化物,而 实验采用的退火温度无法使其获得晶态结构,故在XRD测试结果中没有出现相应的衍射峰。



图 1 Al/ Al₂O₃复合薄膜的 XRD 图 Fig.1 XRD patterns of the Al/Al₂O₃ composite films

3.2 吸收曲线

图 2是 Al/Al₂O₃复合薄膜样品吸收光谱,吸收系数可表示为

 $A = 1 - T - R - S , \qquad (1)$

式中*T、R、S*分别为样品的透射率、反射率、散射率^[10]。所有薄膜样品均在 220 nm 和 830 nm 附近处出现吸收 峰,且强度随着膜厚的增加逐渐减弱。2号跟1号相比,两者厚度相近,但是2号样品粗糙度增加,散射率很 大,所以导致吸收强度减弱。而其他4个样品跟1号样品相比,由于薄膜很厚,反射率大大增加,导致吸收强 度大幅降低。其中,220 nm 附近处的吸收峰即为双层复合薄膜 SPR 吸收峰。这与复合薄膜表面自由电子的 运动有关。当光波入射到复合薄膜表面时,复合薄膜内电子的运动发生改变,内部受到某种电磁扰动而使 其一些区域电荷密度不为零,产生静电回复力,使其电荷分布发生振荡,当电磁波的频率和等离子体振荡频 率相同时,就会产生共振,在宏观上就表现为复合薄膜表面对光的吸收^[11]。同时,1号和2号样品在长波方向 出现弱的吸收峰包,这是由氧化层对下面铝金属层表面等离子体的调制作用产生的。由于薄膜的厚度不均 匀,当共振厚度不同时,光强的吸收程度也就不同,产生的表面等离子体共振信号也会不同^[12]。随着铝金属 层厚度增加,消光能力上升,氧化层的调制作用减弱,该吸收峰包逐渐被淹没。而在波长 830 nm 附近处出现 一个微弱的吸收峰,该吸收峰的出现是由于金属铝的价带电子跃迁所引起的^[13],是金属铝膜的本征吸收峰。 这一方法并不能十分准确地表征薄膜样品的 SPR 特性强弱,SPR 特性强弱取决于双层薄膜的耦合作用,它存 在最佳的厚度配比^[14],并不是薄膜越薄或者越厚时,被激发的 SPR 特性就越强。





3.3 AFM测试三维形貌



图 3 用 AFM 测得的样品的表面形貌图 Fig.3 AFM images of the Al/Al₂O₃ composite films

图 3(a)~(f)为用 AFM 测得的 1~6号 Al/Al₂O₃复合薄膜样品的表面形貌图,其对应的粗糙度 R₄分别为 603.749、649.297、461.854、358.056、264.331、204.192 pm,变化趋势如图 4 所示。从图中可以看出,不同薄膜 样品表面形貌变化显著,粗糙度呈先增大后减小的趋势。1号样品最薄,此时薄膜处于不连续状态,表现出 颗粒粒径细小,结构疏松。随着厚度的增加,颗粒粒径慢慢变大且分布不均匀,粗糙度进一步变大。当铝膜 继续增厚时,薄膜由非连续状态过度到连续状态,样品表面缺陷减少,结构致密,致使粗糙度下降¹¹⁵¹,这种结果与 Al/Al₂O₃复合薄膜吸收光谱变化规律一致。



图 4 不同厚度的 Al/Al₂O₃复合薄膜 Rq图 Fig.4 Rq pattern of the Al/Al₂O₃ composite films

3.4 SERS

SERS的增强机理的主要来源是 SPR,为了探究 Al/Al₂O₃复合薄膜的 SPR 特性,采用波长为 473 nm 的激光 作光源对其进行拉曼测试,波数扫描范围为 200~2000 cm⁻¹,曝光时间为 50 s,扫描 3次,实验所用探针分子罗 丹明 B分子水溶液的浓度为 10⁻⁵ mol/L。图 5 为罗丹明 B分子溶液吸附在石英玻璃和不同参数下的 Al/Al₂O₃ 复合薄膜基底上的表面拉曼光谱图。如图显示,在石英玻璃上无法检测到罗丹明 B分子的拉曼光谱。而在 不同厚度的 Al/Al₂O₃复合薄膜基底上均可看到罗丹明 B分子的拉曼信号有很高的增益,包括在 622 cm⁻¹处的 芳香弯曲振动、1200 cm⁻¹处的芳香 C-H弯曲振动、1278 cm⁻¹处的 C-C桥带伸缩振动、1360 cm⁻¹、1506 cm⁻¹和 1648 cm⁻¹处的芳香 C-C伸缩振动模式^[16]。同时,随着样品膜厚的增加,罗丹明 B特征峰的峰值强度呈现先增 强后减弱的趋势,其中 14.5 nm 厚的 2 号样品测得的峰值最强。该结果显示了 Al/Al₂O₃复合薄膜具有很好的 SERS效果,从而表明了该复合薄膜发挥了很好的 SPR效果。

3.5 FDTD 电场拟合结果

FDTD是把麦克斯韦方程式在时间和空间领域上进行差分化,利用蛙跳式——空间领域内的电场和磁场进行交替计算,通过时间领域上更新来模仿电磁场的变化,达到数值计算的目的,目前已成为解决复杂几何



图 5 Al/Al₂O₃复合薄膜和石英玻璃上罗丹明 B分子水溶液的 SERS 图

Fig.5 SERS spectra of Rhodamine B molecules solution on the Al/Al₂O₃ composite films and SiO₂ substrate

模型仿真的一种常用方法^[17]。利用FDTD对Al/Al₂O₃复合薄膜的结构进行拟合仿真,用监测器来探究复合薄 膜表面的电场分布规律,样品编号以及膜厚设计参照表1。图6是利用FDTD仿真得到的电场强度 E 随波长 λ 变化的关系曲线。从中可以得到:当采用波长为473 nm的光源作为激发光源时,Al/Al₂O₃复合薄膜表面电 场强度呈现先增强后减弱的趋势,这是由于样品表面粗糙度的变化引起的。粗糙度越小,薄膜表面分布的 热点越少,激发的局域场强度下降^[18]。所以表面的电场强度随着粗糙度的增加而增强。从而更有利于基底 表面产生 SPR,从而增强吸附在基底表面的物质分子的拉曼信号。这一模拟结果,从理论上证明表面拉曼信 号随表面粗糙度的增加而增强,与实验结果一致。



图 6 FDTD 仿真下的表面电场分布曲线 Fig.6 Distribution curves of the electric field via the FDTD simulation

4 结 论

提出一种 All/Al₂O₃复合薄膜的方法来研究表面等离子体特性。测试结果表明,随着金属铝基薄膜厚度 的增长,复合薄膜的晶面结构和表明形貌发生显著的变化。在铝膜厚度小于 14.5 nm 时,氧化铝介质层对其 SPR 的调控效果显著。当铝膜继续增厚时,薄膜由非晶态转变为(100)晶面择优生长,表面颗粒均匀致密,粗 糙度下降。同时,氧化铝介质层对薄膜 SPR 引起的 SERS 的调制作用减弱,这一实验结果与用 FDTD 模拟的 理论结果一致。综上可知,金属铝基薄膜厚度在 14.5 nm 附近时,Al₂O₃介质膜与铝膜耦合效果最好,Al₂O₃膜 层对金属铝基薄膜 SPR 调制的能力最强,这对进一步探究 SPR 特性以及推广应用具有重要意义。

参考文献

1 Chen Quansheng, Tong Yuying, Zhuang Yuan, *et al.*. Unidirectional excitation of surface plasmon based on metallic slit-groove structure [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0510001.

陈全胜,佟玉莹,庄 园,等.基于金属狭缝-凹槽结构单向激发表面等离子体[J].中国激光,2014,41(5):0510001.

2 Graf C, Van B A. Metallodielectric Colloidal core-shell particles for photonic applications[J]. Langmuir, 2002, 18(2): 524-534.

3 Sershen S R, West C S L, Halas N J. Temperature-sensitive polymer-nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery

[J]. Journal of Biomedical Materials Rasearch, 2000, 51(3): 293-298.

- 4 Hirsch L R, Jackson J B, Lee A, et al.: A whole blood immunoassay using gold nanoshells[J]. Anal Chem, 2003, 75(10): 2377-2381.
- 5 Jensen L, Aikens C M, Schatz G C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 1061-1073.
- 6 Otto A. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36 (6): 497-509.
- 7 Pallavicini P, Chirico G, Collini M, et al.. Synthesis of branched Au nanoparticles with tunable near-infrared LSPR using a zwitterionic surfactant[J]. Chem Commun, 2011, 47(4): 1315-1317.
- 8 Yang C, Zhang C, Li H M, *et al.*. Localized surface plasmon resonances caused by Ag nanoparticles on siN for solar cell applications[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2010, 56(5):1488–1491.
- 9 Langhammer B, Yuan Z. Zoric I, et al.. Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures[J]. Nano Lett, 2006, 6 (4): 833-838.
- 10 Zhao Ling, Wu Xiaoye, Gu Yongqiang, et al.. Measuring the absorptance of deep ultraiolet fluoride coatings with laser calorimetry[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(8): 0807001.

赵 灵,武潇野,谷勇强,等.激光量热法测量深紫外氟化物薄膜吸收[J].中国激光,2014,41(8):0807001.

- 11 Liu Huiyu, Chen Dong, Gao Jining, *et al.*. Liquid phase fabrication of noble metal nanomaterials and their surface plasmon resonance based applications[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(7): 889-895.
 刘惠玉,陈 东,高继宁,等.贵金属纳米材料的液相合成及其表面等离子体共振性质应用[J]. 化学进展, 2006, 18(7): 889-895.
- 12 Zhou Qiang. Based on the Metal/Dielectric Film Surface Plasmon Resonance of the System Research[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2014: 3-8.

周 强.基于金属/介质膜的表面等离子体共振的系统研究[D].黑龙江:东北石油大学, 2014: 3-8.

- 13 Leopold N, Lendl B. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(24): 5723-5727.
- 14 Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al.. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.
- 15 Petrov I, Bama P B, Hultman L, et al.. Microstructural evolution during film growth[J]. J Vac Sci Technol: A, 2003, 21(5): S117-S128.
- 16 NieS, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Science, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- 17 Gao X Y. Numerical simulations of surface plasmons super-resolution focusing and nano-waveguiding[J]. Intech Open Access Publisher, 2012.
- 18 Eshaghi A, Hajkarimi M. Optical and electrical properties of aluminum zinc oxide (AZO) nanostructured thin film deposited on polycarbonate substrate[J]. Optik, 2014, 125(19): 5746-5749.

栏目编辑:张浩佳