

铝纳米颗粒表面等离子体共振峰可控性研究

马守宝¹, 刘 琼¹, 钱晓晨¹, 洪瑞金^{1,2,3}, 陶春先^{1,2,3}

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

²上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;

³教育部光学仪器与系统工程中心, 上海 200093

摘要 在石英基底上制备了铝(Al)薄膜,同时加热烘烤制备了 Al 纳米颗粒,研究了不同厚度的 Al 纳米颗粒的吸收特性。结果表明,随着烘烤温度的上升,Al 薄膜的粗糙度越来越大;当温度达到 300 °C 时,Al 薄膜完全转化成 Al 纳米颗粒。在 300 °C 的烘烤温度下,当膜厚从 5 nm 增加到 25 nm 时,薄膜的共振吸收峰红移 40 nm。这种制备 Al 纳米颗粒的工艺简单、省时、成本低、效率高。

关键词 薄膜; 铝纳米颗粒; 烘烤温度; 表面等离子体共振

中图分类号 TB43 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0931001

Controllability Study of Surface Plasmon Resonance Spectra of Aluminium Nanoparticles

Ma Shoubao¹, Liu Qiong¹, Qian Xiaochen¹, Hong Ruijin^{1,2,3}, Tao Chunxian^{1,2,3}

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

²Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China;

³Optical Instrument and Systems Engineering Center of the Ministry of Education, Shanghai 200093, China

Abstract Aluminium (Al) thin films are prepared on the quartz substrate, and meanwhile Al nanoparticles are obtained by baking the Al thin films. The absorption property of Al nanoparticles with different thicknesses are studied. The results show that the roughness of Al thin films increases with the increase of baking temperature. When the baking temperature reaches 300 °C, the Al thin films are completely transformed into Al nanoparticles. When the film thickness varies from 5 nm to 25 nm, the redshift of the thin film resonance absorption peak is 40 nm at the baking temperature of 300 °C. This fabrication process of Al nanoparticles is simple, time-saving, low-cost, and high-efficiency.

Key words thin films; Al nanoparticles; baking temperature; surface plasmon resonance

OCIS codes 310.6860; 310.6628; 310.6188

1 引 言

随着纳米加工技术的发展,局域表面等离子体共振被广泛应用于生物检测^[1]、荧光成像^[2]、太阳能电池^[3]、光学微纳器件^[4]等领域。入射光作用于粗糙的金属表面或金属纳米颗粒时会引起金属中自由电子的集体振荡,这种振荡受金属纳米结构的限制,被称为局域表面等离子体共振^[5]。当入射光频率与自由电子的振荡频率相同时,消光效率会大幅增加,在相应的波段会出现局域表面等离子共振峰。共振峰位置会受到纳

收稿日期: 2017-03-21; **收到修改稿日期:** 2017-05-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1102303)

作者简介: 马守宝(1992—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜与表面等离子体方面的研究。

E-mail: shoubaoma@outlook.com

导师简介: 陶春先(1981—),男,博士,硕士生导师,主要从事光电检测与功能薄膜方面的研究。E-mail: cxtao@live.cn (通信联系人)

米颗粒的形状、尺寸以及周围介质的介电常数的影响。

目前,关于局域表面等离子体共振的研究大多集中于金^[6]、铂^[7]、银^[8-9]等金属纳米颗粒,这些贵金属纳米颗粒在可见光和近红外光波段具有强烈的等离子体共振效应。受带隙跃迁的限制,金纳米颗粒局域表面等离子体共振峰只能在 520 nm 以后的波段出现^[10]。理论上,银纳米颗粒在 350 nm 处会出现等离子体共振峰,但由于银易被氧化,其共振峰会向长波方向移动^[11]。这些因素限制了局域表面等离子体共振在紫外波段的应用。金属铝(Al)中自由电子的等离子体共振频率较高,这一特性使得其表面等离子体共振峰可以出现在紫外波段^[12]。Al 纳米颗粒的制备方法主要有电子束刻蚀^[13]、薄膜自组装^[14]等。电子束刻蚀可以制备出任意形状和不同尺寸的 Al 纳米颗粒,但是加工成本较高,无法实现大面积制备。薄膜自组装是利用薄膜样品通过快速热退火工艺制备纳米颗粒的方法,然而在大气氛围下,Al 薄膜表层易被氧化,表面形成的氧化铝具有很高的熔点,限制了薄膜通过退火向纳米颗粒的转化,因此需要较高的退火温度和繁杂的基底处理工艺才能实现纳米颗粒的制备。

本文采用真空室烘烤的方式改进了薄膜自组装工艺,在较低的烘烤温度下直接生成了纳米颗粒。通过电子束蒸发的方式控制 Al 薄膜在石英基片上的沉积厚度,有效地控制了 Al 纳米颗粒表面等离子体共振峰的位置。由于没有后续的热处理工艺,制作程序得到简化,制备时间缩短,制备效率和镀膜设备的使用效率均得到提高。

2 实 验

为了降低基片对实验结果的影响,选用对紫外吸收较小的石英基片作为基底。首先将石英基片依次放入丙酮、乙醇/乙醚混合溶液(体积比为 7:3)、去离子水中,分别用超声波清洗机清洗 10 min,然后恒温烘烤 15 min 后取出备用。实验采用真空镀膜机(OPTORUN-900, OPTORUN 公司,日本)进行 Al 薄膜的制备,本底真空度为 5×10^{-4} Pa。镀 Al 薄膜时选择了不同的烘烤温度,具体实验参数见表 1。

表 1 Al 薄膜厚度和相应的烘烤温度

Table 1 Al thin film thicknesses and corresponding baking temperatures

Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Thickness of sample /nm	15	15	15	15	5	8	10	17	20	23	25
Baking temperature /°C	No baking	150	200	300	300	300	300	300	300	300	300

3 结果分析

3.1 烘烤温度对局域表面等离子体共振峰的影响

当入射光频率与纳米颗粒中自由电子的振荡频率相同时,吸收光谱会在相应的波段出现局域表面等离子体共振峰。样品的吸收光谱采用分光光度计(Lambda 1050, Perkins Elmer 公司,美国)表征。如图 1 所示,在膜厚均为 15 nm 的条件下,未烘烤的样品没有出现局域表面等离子体共振峰,且在 300~450 nm 波段的吸光能力较弱。当烘烤温度选择为 150 °C 时,吸收曲线出现共振峰,随着烘烤温度的升高,Al 薄膜表面等离子体共振峰的位置发生蓝移,共振峰的宽度变窄且强度升高。

采用场发射扫描电子显微镜(Auriga, ZEISS 公司,德国)观测薄膜样品的表面形貌,放大倍率为 25000。在电子束蒸发条件下,从蒸发源出来的原子沉积到基底表面,原子在基底表面迁移或扩散到合适的位置。由于 Al 与石英基底间的浸润性较差,因此 Al 原子相互键合形成原子对或小原子团。这些小原子团随着原子数量的增多先后成为临界核与稳定核,稳定核继续与表面原子吸附结合,进一步长大成为纳米岛。在同一薄膜厚度下,纳米岛的形成与基底温度和沉积速率有着密切的关系^[15]。实验中以 $0.3 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率沉积厚度为 15 nm 的 Al 薄膜,同时在 150, 200, 300 °C 的烘烤温度下分别对基底进行烘烤。样品扫描电子显微镜(SEM)图如图 2(a)~(c)所示,其中 T 为烘烤温度。可以看出,当烘烤温度为 150 °C 时,已经形成了纳米颗粒,但不是很明显,薄膜样品类似于连续的粗糙薄膜;当烘烤温度为 200 °C 时,出现了纳米颗粒轮廓,但是颗

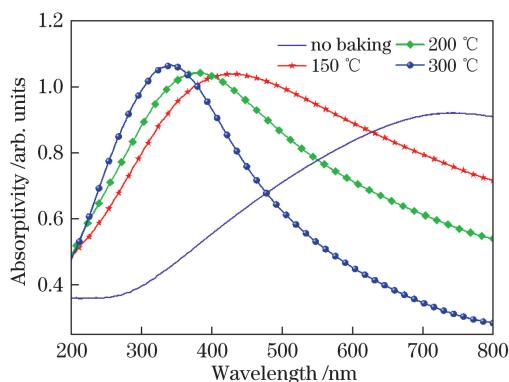


图 1 不同烘烤温度下 Al 薄膜的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Al thin films at different baking temperatures

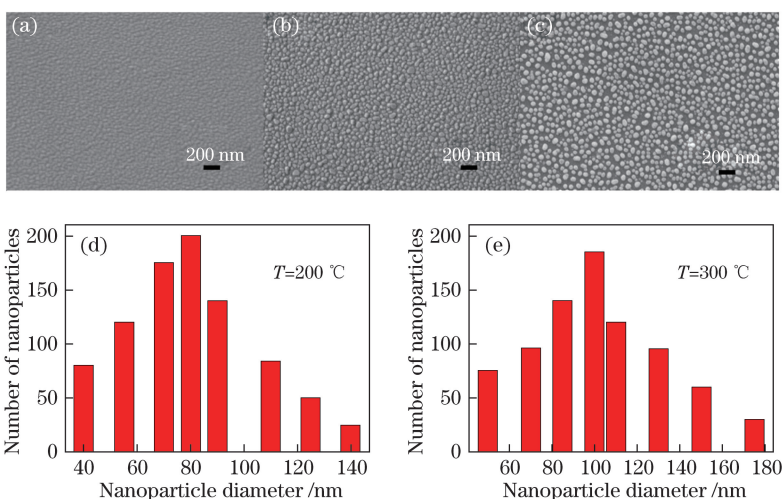


图 2 当烘烤温度为(a)150 °C,(b)200 °C,(c)300 °C时,厚度为 15 nm 的 Al 薄膜样品的 SEM 图;

(d)(e) Al 纳米颗粒的尺寸分布图

Fig. 2 SEM images of 15 nm thick Al thin films when baking temperature is (a) 150 °C, (b) 200 °C,

(c) 300 °C; (d)(e) size distributions of Al nanoparticles

粒间的距离非常小;当温度为 300 °C 时,基底上出现明显分离的 Al 纳米颗粒。这是因为在沉积速率一定的条件下,基底温度越高,所需的临界核尺寸越大,形核的自由能势垒也越高,薄膜首先形成粗大的岛状结构,也就是尺寸较大的 Al 纳米颗粒。烘烤温度分别为 200 °C 和 300 °C 时,面积为 $3 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 的样品中的颗粒数量分布图如图 2(d)、(e) 所示。可以看出,300 °C 时颗粒尺寸比 200 °C 时的大。这是由于温度较低时,临界形核的自由能下降,形成的核心数量增加,容易形成数量众多、尺度较小的纳米颗粒。随着基底温度的升高,所需临界核的尺寸变大,同时沉积在基底表面的原子或原子团的扩散能力增强,容易形成尺寸较大的纳米颗粒^[16]。

3.2 Al 薄膜厚度对局域表面等离子体共振峰的影响

由于 300 °C 烘烤条件下形成的纳米颗粒质量较高,因此在该烘烤温度下,通过在基片上沉积不同厚度的 Al 薄膜来探究膜厚对其表面等离子体共振峰的影响。图 3 所示为不同膜厚下 Al 纳米颗粒的局域表面等离子体的共振吸收光谱。可以看出,当膜厚为 5 nm 时,对应吸收光谱的波峰位置在 324 nm 处,随着薄膜厚度的增加,局域表面等离子体共振峰的峰位发生红移,而且共振峰的强度变强。这可能是由于在相同烘烤温度下,膜厚越大的 Al 薄膜形成的 Al 纳米颗粒的尺寸越大。随着 Al 纳米颗粒尺寸的增加,电场的穿透深度小于 Al 纳米颗粒半径,从而显现出相位延迟效应。Mie 色散理论^[17]指出,金属纳米颗粒内部去极化场的延迟效应会导致共振峰移动;根据 Drude 色散理论^[18]可知,金属纳米颗粒局域表面等离子体共振峰会随着颗粒尺寸的增加而产生红移效应,这很好地解释了图 3 中薄膜样品的吸收曲线波峰红移并展宽的现象。

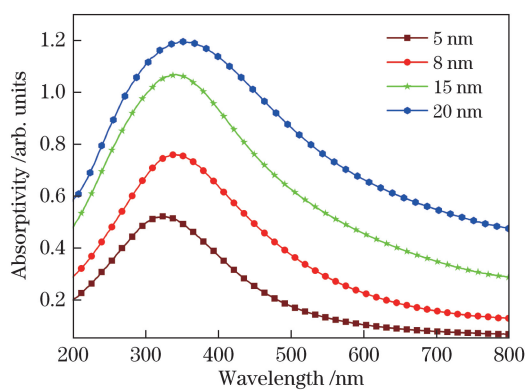


图 3 300 °C 下不同膜厚的 Al 纳米颗粒局域表面等离子体共振吸收光谱

Fig. 3 Surface plasmon resonance absorption spectra of Al nanoparticles with different film thicknesses at baking temperature of 300 °C

图 4 所示为在 300 °C 的烘烤温度条件下, Al 纳米颗粒局域表面等离子体共振峰的位置和强度随膜厚的变化曲线。可以看出, Al 纳米颗粒局域表面等离子体共振峰的位置和强度都会随着膜厚的增加而改变。所取的 8 组数据中, 膜厚为 5 nm 的样品的局域表面等离子体共振峰位置为 324 nm, 峰值强度为 0.51; 当膜厚增加到 25 nm 时, 共振峰的峰位移动到 364 nm 处, 峰值强度增大为 1.32。这些结果表明, 通过改变 Al 薄膜的厚度可以有效地控制局域表面等离子体共振吸收峰的峰位。

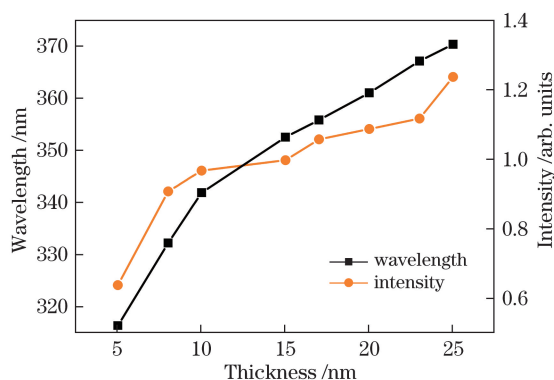


图 4 Al 纳米颗粒共振峰位置和强度随膜厚的变化

Fig. 4 Surface plasmon resonance peak position and intensity of Al nanoparticles versus film thickness

为了说明颗粒大小与共振吸收谱的关系, 利用时域有限差分法对 Al 纳米颗粒进行仿真计算。图 5 所示为仿真得到的纳米颗粒局域表面等离子体共振峰随颗粒尺寸变化的关系曲线, 其中 d 为颗粒直径。在模拟过程中, Al 纳米颗粒尺寸选择实际测量的平均尺寸, 颗粒位置分布呈周期性。与实验结果相比, 理论模拟

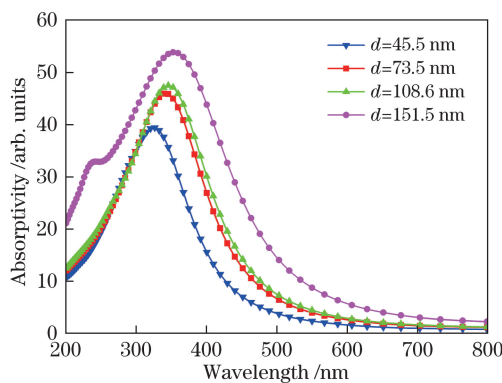


图 5 不同大小的 Al 纳米颗粒的局域表面等离子体共振吸收光谱

Fig. 5 Surface plasmon resonance absorption spectra of Al nanoparticles with different diameters

的表面等离子体共振峰较尖锐,这是因为实验中形成的纳米颗粒大小不均匀,分布无序。从图 5 中还可以发现,随着颗粒直径的增加,样品的表面等离子体共振峰发生红移。这是因为随着纳米颗粒尺寸的增大,电场的延迟效应逐渐显现出来;依据修正的长波近似模型^[18],金属纳米颗粒的表面等离子体共振峰会随着纳米颗粒尺寸的增大而红移。共振峰波长发生红移的现象与实验结果吻合,这从理论上证明了膜厚增加会引起共振峰的红移。

4 结 论

采用电子束蒸发的方式,通过调节薄膜沉积过程中的烘烤温度,制备出了在紫外波段具有不同局域表面等离子体共振峰峰位的 Al 纳米颗粒样品。当烘烤温度从 150 °C 升高至 300 °C 时,出现了明显分离的 Al 纳米颗粒,相应的表面等离子体共振峰发生红移。通过改变 Al 薄膜的厚度,实现了表面等离子体共振峰峰位在 324~364 nm 波段范围内的移动。研究成果可用于紫外波段荧光信号的检测和太阳能电池效率的提高,对表面等离子体共振效应在紫外波段的应用具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] Ye Song, Wang Xiangxian, Hou Yidong, *et al.* Experimental and theoretical study of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) photoluminescence enhanced by self-assembled silver films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(8): 087802.
叶 松, 王向贤, 侯宜栋, 等. 自组装银膜增强 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 光致发光的实验和理论研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(8): 087802.
- [2] Jia Z, Liang D, Yu S H. A selective sensor for cyanide ion (CN⁻) based on the inner filter effect of metal nanoparticles with photoluminescent carbon dots as the fluorophore[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(8): 785-791.
- [3] 周子游. 银纳米颗粒表明等离子体增强有机太阳能电池研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 22-34.
- [4] Shi Weihua, Wu Jing. Photonic crystal fiber sensor based on surface plasmonic and directional resonance coupling[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0206002.
施伟华, 吴 静. 基于表面等离子体共振和定向耦合的光子晶体光纤传感器[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0206002.
- [5] Lin Ying. Metallic localized surface plasmon enhanced near UV-emissions from semiconductors[D]. Wuhan: Wuhan University, 2013: 5-25.
林 颖. 金属局域表面等离子体增强半导体近紫外发光的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2013: 5-25.
- [6] Lü Liu. Localized surface plasmon enhanced photoluminescence of nano metal and fluorescent QDs composite system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009: 86-94.
吕 柳. 纳米金属和荧光量子点复合体系的局域表面等离子体增强荧光的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009: 86-94.
- [7] Langhammer C, Yuan Z, Zorić I, *et al.* Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 833-838.
- [8] Zhang Xu, Wu Yu, Tong Xuan, *et al.* Study of surface plasmon polaritons waveguide of silver nanowire[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(1): 0124001.
张 旭, 吴 禹, 仝 旋, 等. 银纳米线表面等离子体激元导光的研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(1): 0124001.
- [9] Wang Jingjing, Wu Ying, Liu Ying, *et al.* Research on the fluorescence enhancement effect of silver nanoparticles on the cholesterol[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(1): 140-145.
王静静, 吴 莹, 刘 莹, 等. 银纳米颗粒对胆固醇荧光的增强效用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(1): 140-145.
- [10] Knight M W, King N S, Liu L F, *et al.* Aluminum for plasmonics[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 834-840.
- [11] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [12] Gérard D, Gray S K. Aluminium plasmonics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 48(18): 184001.
- [13] Martin J, Plain J. Fabrication of aluminium nanostructures for plasmonics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(18): 184002.
- [14] Martin J, Proust J, Gérard D, *et al.* Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale

- nanostructured aluminum films[J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(7): 954-959.
- [15] Yu Hua, Cui Yun, Shen Yanming, *et al.* Influence of deposition temperature on properties of LaF₃ coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, 19(9): 1507-1511.
余 华, 崔 云, 申雁鸣, 等. 沉积温度对 LaF₃ 薄膜性能的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2007, 19(9): 1507-1511.
- [16] Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei, *et al.* Morphology analysis and growth mechanism of zirconium dioxide thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, 23(8): 974-979.
齐红基, 程传福, 袁景梅, 等. 沉积工艺对二氧化锆薄膜生长特性影响的研究[J]. *光学学报*, 2003, 23(8): 974-979.
- [17] Qu Wengang. Tailoring and applications of surface plasmon resonance in metal nanoparticles[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013: 12-31.
曲文刚. 金属纳米粒子表面等离子体共振效应的调控及相关应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013: 12-31.
- [18] Tong Lianming, Xu Hongxing. Surface plasmons—mechanisms, applications and perspectives [J]. *Physics*, 2012, 41(9): 582-588.
童廉明, 徐红星. 表面等离子激元——机理、应用与展望[J]. *物理*, 2012, 41(9): 582-588.