

文章编号:1004-4213(2010)07-1158-5

柔性基底红外波段左手材料制备及光学特性*

吕军,刘宇,赵晓鹏[†]

(西北工业大学 应用物理系 智能材料实验室,西安 7100129)

摘要:采用平板电极化学电沉积的方法,通过调节实验参量,在柔性 ITO 导电薄膜基底上制备了尺度与红外波长匹配、结构单元大小不等、排列无序的银树枝状结构.通过调节聚乙二醇-20000 浓度可以很好地调控银树枝状结构单元的形貌和尺寸,研究发现,在一定范围内增加电解液中的聚乙二醇-20000 浓度,可在基底上形成分布较密、分枝较细、分枝级数较高的银树枝状结构单元.通过在银树枝状结构表面涂覆一定厚度的聚乙烯醇作为绝缘层,组装成了柔性“三明治”结构复合材料,测试得到样品在红外波段的多通带透射谱,平板聚焦实验进一步验证了样品的左手效应.

关键词:柔性基底;化学电沉积;树枝状银;三明治结构;左手材料

中图分类号: TB381

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103907.1158

0 引言

左手材料 (Left-Handed Metamaterials, LHMs) 是一种介电常量 ϵ 和磁导率 μ 同时为负值的人工周期结构材料. 1968 年,前苏联物理学家 Veselago 从 Maxwell 方程出发,分析了电磁波在 ϵ 和 μ 同时为负的介质中传播情况^[1],因其中传播的电磁波的相速度和群速度方向相反,因而表现出一系列反常的电磁特性,如反常 Cherenkov 辐射^[1]、负折射效应^[2] 和完美透镜效应^[3] 等. 20 世纪 90 年代后期, Pendry 从理论上提出用金属杆^[4] 和金属开口谐振环^[5] (Split Ring Resonators, SRRs) 可以分别实现负的 ϵ 和 μ . 2001 年, Smith 等人根据 Pendry 的理论模型,首次制备出微波段具有负 ϵ 、负 μ 材料,并通过实验观察到了负折射现象^[6]. 左手材料要求其结构单元的尺寸远小于响应波长,所以越是在高频段的左手材料,要求其结构单元的尺寸越小,其制备也就越困难. 根据周期结构左手材料理论,左手材料的制备一直沿用“自上而下”的电子束刻蚀或离子束技术,如金属断杆对结构^[7]、双鱼网状结构^[8] 等. 这种“自上而下”的制备途径需要昂贵的设备,制备样品有效面积只能达到平方微米量级,制备成本高,对光频段左手材料来说,结构单元被限制在微米到纳米尺度,其制备尤其困难,这极大地限制了红外及可见光波段左手材料的广泛研究和应用. 本课题组提出了采用金属树枝状结构实现左手效应^[9-10]. 这种金属树枝状结构的最大优点在可以采

用“自下而上”的电化学方法进行制备,而且可以方便的在微纳米的尺度对结构单元的形貌和几何参量进行有效控制,从而为红外及可见光波段左手材料的制备提供了新思路. 2008 年, Liu^[11] 等人利用双模板辅助化学电沉积的方法制备了准周期性银树枝状结构红外波段左手材料. 同年, Liu^[12] 等人利用平板电极化学电沉积方法制备了排列无序的银树枝状结构,也实现了红外波段的左手效应.

至今为止,“自上而下”的物理刻蚀方法^[8-10] 与“自下而上”的化学电沉积方法^[11-12],所制备的左手材料都是刚性的,不易弯曲. 本文以柔性 ITO 导电薄膜为基底采用平板电极化学电沉积的方法,制备了基于树枝状银+聚乙烯醇绝缘薄膜+树枝状银“三明治”结构的柔性红外波段左手材料,测试了其红外波段的透射行为和平板聚焦效应. 柔性基底红外波段左手材料的制备对柔性光学器件的广泛研究和应用将具有重要的意义.

1 银树枝状结构的制备与表征

采用化学电沉积法^[13-14],金属银片(99.99%)为阳极,柔性 ITO 导电薄膜(衬底为 PET,方块电阻 $100\Omega/\square$,面积为 $1\times 5\text{ cm}^2$)为阴极,硝酸银浓度为 16.7%(wt),聚乙二醇-20000(PEG-20000)浓度分别为 0 mM、1.2 mM、3.6 mM 和 7.2 mM 的混合溶液作为电解液,在电极间距为 $600\text{ }\mu\text{m}$,沉积电压为 0.6 V,沉积时间为 3 min 的条件下,可在柔性 ITO 导电薄膜表面上电沉积出面积为 $1\times 2\text{ cm}^2$ 的二维银树枝状结构. 不同聚乙二醇-20000 浓度下制备的银树枝状结构如图 1.

* 国家自然科学基金(50872113)资助

[†] Tel: 029-88431662

Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2009-10-23

修回日期: 2009-12-07

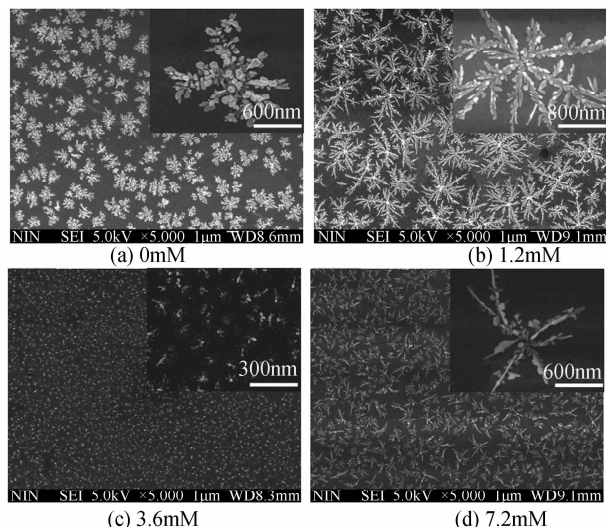


图1 不同聚乙二醇-20000浓度下制备的银树枝状结构扫描电镜照片
Fig. 1 SEM images of the samples fabricated at different PEG-20000 concentrations

在化学电沉积银树枝状结构的过程中,作为分散剂和钝化剂的 PEG-20000 浓度严重地影响着银树枝的形貌结构.当电解液中不添加 PEG-20000 时,如图 1(a),化学电沉积后所得到的银树枝状结构单元具有明显的一级分枝结构,但分枝较粗,其宽度分布范围较大(约为 100~400 nm),且树枝空间连续性不强.而在电解液中加入不同浓度 PEG-20000 时,随着其浓度的增加(图 1(b)、(c)),沉积在基底上的银树枝状结构单元的分枝宽度及宽度分布范围越来越小,当 PEG-20000 浓度为 1.2 mM 时,银树枝状结构单元具有明显的二级分枝结构,分枝尺寸减小,其一、二级分枝的宽度分别为 100~200 nm,30~100 nm.

继续增加 PEG-20000 浓度至 7.2 mM 时,分枝结构基本消失,呈现出银颗粒状.实验结果表明,在一定范围内增加电解液中 PEG-20000 浓度,可在基底上形成分布较密、分枝较细、分枝级数较高的银树枝状结构单元;如果 PEG-20000 浓度过高反而会抑制多级分枝结构的形成.

从分析不难看出,可以通过控制 PEG-20000 浓度,来实现对银树枝状结构单元形貌和几何尺寸的有效调控.由于银树枝状结构单元的谐振频率主要取决于其结构参量^[16],因此银树枝状结构的可控生长对于红外甚至可见光波段左手材料的实现和应用将具有非常重要的意义.

2 柔性红外波段左手材料制备与光学特性测试

2.1 柔性红外波段左手材料制备

鉴于 PEG-20000 浓度为 1.2 mM 时,银树枝状

结构单元的分枝级数较高,且空间连续性较好,故选择它来制备柔性“三明治”结构左手材料.

首先利用加热搅拌的方法制备质量体积分数为 3% 的聚乙烯醇(PVA)溶液,然后采用液面下降法将 PVA 溶液涂覆在电沉积有银树枝状结构的柔性 ITO 导电薄膜基底上,将其放在无尘环境中自然干燥,即得到覆盖在银树枝状结构表面的 PVA 绝缘薄膜.最后,将表面涂覆有 PVA 绝缘薄膜的银树枝状结构样品与另外一片银树枝状结构样品紧密叠合,组装成树枝状银+3%PVA+树枝状银柔性“三明治”结构左手材料.其制备过程如图 2.

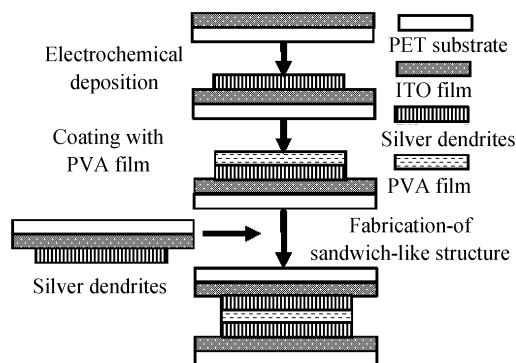


图2 红外波段“三明治”结构左手材料制备示意图
Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication of the sandwich-structured sample

为了在光学特性测试中作为比较,还分别组装了 ITO 导电膜+3%PVA+ITO 导电膜结构的样品,即在 ITO 导电膜表面涂覆一定厚度的 PVA 绝缘薄膜后直接与另一片 ITO 导电膜紧密叠合;和颗粒状银+3%PVA+颗粒状银结构的样品,即在银颗粒状结构样品表面涂覆一定厚度的 PVA 绝缘薄膜后与另外一片银颗粒状结构样品紧密叠合.

2.2 样品的红外透射测试

采用 UV-4100 型分光光度计对样品进行透射光谱测试,样品在红外波段(1 150~1 600 nm)的透射谱曲线如图 3. ITO 导电膜+3%PVA+ITO 导电膜结构的透射谱如图 3(b)1,树枝状银“三明治”结构样品即树枝状银+3%PVA+树枝状银的透射谱如图 3(b)2,颗粒状银+3%PVA+颗粒状银“三明治”结构样品的透射谱如图 3b(3).比较图 3(b)的 3 条曲线可以看出只有银树枝状结构样品的透射谱在 1 150~1 600 nm 波长范围出现了多个透射峰.

根据本文的透射光谱测试结果,并结合本课题组以前的研究结果^[9-10],经过分析认为:出现多个透射峰是由于银树枝状结构的尺寸大小不等造成的.与金属开口谐振环一样,银树枝状结构的谐振频率取决于它的结构参量^[15],某一尺寸或接近某一尺寸的银树枝状结构,在其相应的频段产生谐振,而其它

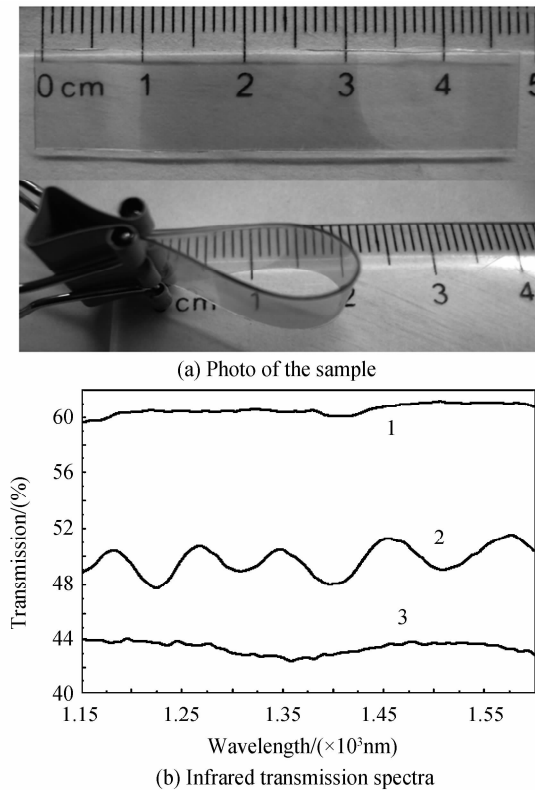


图3 样品实物照片和红外透射谱
Fig. 3 Photograph of a sandwich-structured sample, and infrared transmission spectra of the samples

尺寸的结构则在相应的另一频段产生谐振. 在样品的测试区域内, 由于银树枝状结构的尺寸分布不均匀, 所以会产生多级谐振而出现多个透射峰. 如果结构单元的尺寸非常统一, 那么将在相应的某一频段只出现一个透射峰, 前述本课题组的研究都是采用尺寸均一的结构单元, 所以也都只出现了一个透射峰^[9,16].

2.3 左手材料的平板聚焦验证

鉴于左手材料具有负折射射效应, 可以将入射其中的发散光进行汇聚, 而具有平板聚焦的功能. 为了进一步验证以上实验结果和结论, 采用如图 4(a) 所示的测试装置对样品进行了平板聚焦测试^[13].

平板聚焦测试结果如图 4. 图 4(b) 为 ITO 导电膜+3%PVA+ITO 导电膜的聚焦测试, 图 4(c)、(d) 为树枝状银+3%PVA+树枝状银和颗粒状银+3%PVA+颗粒状银的聚焦测试, 图 4(c) 中的小插图为其对应的透射峰.

从图 4(c) 中可以看出: 实验中制备的银树枝状结构样品出现了明显的平板聚焦行为, 且聚焦点的位置随着波长的增大向更远的位置移动. 从图 4(b)、(d) 可以看出样品沉积银树枝状结构前, 随着探头位置的移动探测到的光强略有下降, 对应的单

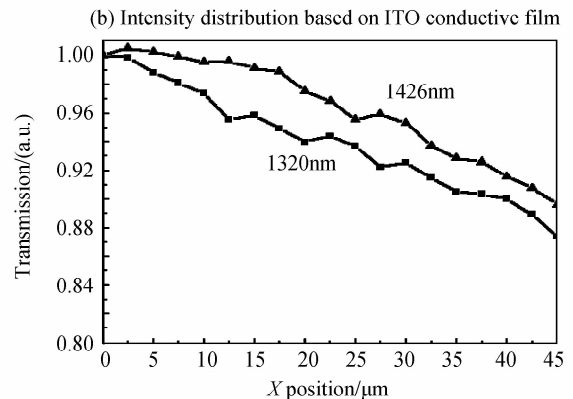
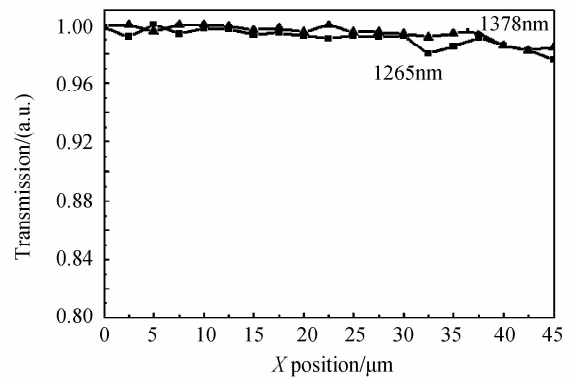
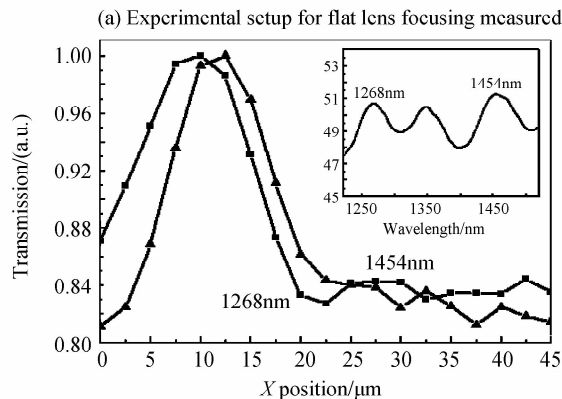
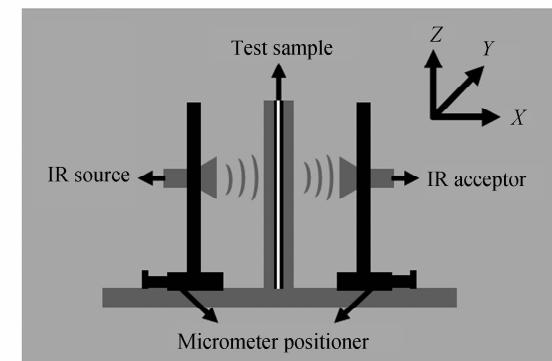


图4 平板聚焦测试装置示意图和样品的归一化平板聚焦光强分布曲线

Fig. 4 Schematic illustration of the experimental setup for flat lens focusing measured and intensity distribution along the x direction of the samples

色光波长分别是 1 265 nm 和 1 378 nm;对于银颗粒状结构样品,随着探头位置的移动探测到的光强下降的比较快,对应的单色波长分别是 1 320 nm 和 1 426 nm. 对比图 4(b)、(c)和(d)可以看出,ITO 导电膜 + 3% PVA + ITO 导电膜结构和颗粒状银 + 3% PVA + 颗粒状银结构样品没有出现平板聚焦行为,而所制备的银树枝状结构样品即树枝状银 + 3% PVA + 树枝状银“三明治”结构样品,出现了明显的平板聚焦行为.

根据测试结果,可以断定所制备的银树枝状“三明治”结构样品具有平板聚焦效应,为左手材料.

3 结论

本文基于树枝状结构左手材料模型,采用“自下而上”的化学电沉积的方法,在柔性 ITO 导电薄膜基底上制备了尺寸与红外波长匹配,单元大小不等、排列无序的银树枝状结构. 通过简单的控制聚乙二醇-20000 浓度,实现了对银树枝状结构单元形貌和几何尺寸的有效调控. 制备了基于聚乙烯醇绝缘薄膜和银树枝状结构的“三明治”复合材料. 对制备的样品进行了红外透射和平板聚焦光学特性测试. 基于银树枝状结构的“三明治”样品在红外波段(1 150~1 600 nm)产生了多频带透射通带谱,在透射谱的峰值波长处出现了平板聚焦效应,表现出明显的左手效应. 通过上述途径,实现了一种操作简便、成本廉价、大面积制备宽频带柔性基底红外波段左手材料的方法,为对柔性光学器件的广泛研究和应用提供了重要的途径.

参考文献

- [1] VESELAGO V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ [J]. *Sov Phys Usp*, 1968, **10**(4): 509-514.
- [2] HOUCK A A, BROCK J B, CHUANG I L. Experimental observations of a left-handed material that obeys Snell's law [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(13): 137401/1-4.
- [3] PENDRY J B. Negative refraction makes a perfect lens[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **85**(18): 3966-3969.
- [4] PENDRY J B, HOLDEN A J, STEWART W J, *et al.* Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **76**(25): 4773-4776.
- [5] PENDRY J B, HOLDEN A J, ROBBINS D J, *et al.* Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena[J]. *IEEE Trans Microwave Theory Tech*, 1999, **47**(11): 2075-2084.
- [6] SHELBY R A, SMITH D R, SCHULTZ S. Experimental verification of a negative index of refraction [J]. *Science*, 2001, **292**(4): 77-79.
- [7] SHALAEV V M, CAI W S, CHETTIAR U K, *et al.* Negative index of refraction in optical metamaterials[J]. *Opt Lett*, 2005, **30**(24): 3356-3358.
- [8] DOLLING G, WEGENER M, SOUKOULIS C M, *et al.* Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength [J]. *Opt Lett*, 2007, **32**(1): 53-55.
- [9] ZHOU X, FU Q H, ZHAO J, *et al.* Negative permeability and subwavelength focusing of quasi-periodic dendritic cell metamaterials[J]. *Opt Exp*, 2006, **14**(16): 7188-7197.
- [10] ZHOU X, ZHAO X P. Resonant condition of unitary dendritic structure with overlapping negative permittivity and permeability[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(18): 181908/1-3.
- [11] LIU H, ZHAO X P, YANG Y, *et al.* Fabrication of infrared left-handed metamaterials via double template-assisted electrochemical deposition [J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(11): 2050-2054.
- [12] LIU B Q, ZHAO X P, ZHU W R, *et al.* Multiple pass-band optical left-handed metamaterials based on random dendritic cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**(21): 3523-3528.
- [13] KANG Z H, WANG E B, LIAN S Y, *et al.* Surfactant-assisted electrochemical method for dendritic silver nanocrystals with advanced structure [J]. *Mater Lett*, 2005, **59**(18): 2289-2291.
- [14] ZHOU Q, WANG S, JIA N Q, *et al.* Synthesis of highly crystalline silver dendrites microscale nanostructures by electrodeposition [J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(29-30): 3789-3792.
- [15] YAO Y, ZHAO X P. Multilevel dendritic structure with simultaneously negative permeability and permittivity [J]. *J Appl Phys*, 2007, **101**(12): 124904/1-6.
- [16] LIU H, ZHAO X P. Metamaterials with dendriticlike structure at infrared frequencies [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(19): 191904/1-3.

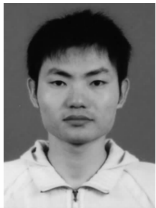
Fabrication of Infrared Left-Handed Metamaterials on the Flexible Film Using Electrochemical Deposition and Their Optical Properties

LÜ Jun, LIU Yu, ZHAO Xiao-peng

(*Smart Materials Laboratory, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

Abstract: Random structures of silver dendriticlike cells, with the scale matching with infrared wavelengths, are prepared on the flexible conductive ITO film substrate, using the electrochemical deposition method by adjusting the experimental parameters. It is shown that the geometry of the silver dendriticlike structure can be fine-tuned by changing the concentration of PEG-20000, and, within certain limits, the branches of the silver dendriticlike structure get more exiguous with increasing PEG-20000 concentration. As a dielectric spacer, a PVA film with a certain-scale thickness is prepared and located on the silver dendriticlike cells by a vertical lifting deposition method. And a sandwich structural composite material is fabricated. The multiple passbands of infrared transmission spectra of the samples are gained, and left-handed effect is validated using a further slab focusing experiment.

Key words: Flexible film; Electrochemical deposition; Silver dendriticlike structure; Sandwich configuration; Left-handed metamaterials



LÜ Jun was born in 1984. He is a M. S. degree candidate at Northwestern Polytechnical University, and his research interests focus on fabrication and properties of infrared left-handed metamaterials.



ZHAO Xiao-peng was born in 1957. He received the Ph. D. degree in material physics from Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, in 1995. Now he is a professor, and his research interests focus on smart materials and structure, left-handed metamaterials, electrorheological fluids and their application.