

文章编号:1004-4213(2010)07-1176-5

光波段柔性基超材料制备及光学性质*

刘宇,吕军,宋坤,赵晓鹏[†]

(西北工业大学 理学院 智能材料实验室,西安 710072)

摘要:采用化学电沉积方法,通过控制沉积电压,电沉积时间等实验参量,确定出最优实验条件,在冰浴条件下,实验温度范围为 0~2 °C 之间,在氧化铟锡导电薄膜表面沉积二维结构随机排列的纳米银树枝,并在银树枝表面涂覆一定厚度的绝缘薄膜聚乙烯醇后,与另外一层银树枝组装制作成银树枝/聚乙烯醇/银树枝复合结构.实验表明,参比样品在可见光波段 400~750 nm 处没有透射峰的出现,而银树枝/聚乙烯醇/银树枝复合结构在此波段有多个透射通带峰,且在相应波长表现出了聚焦效应.

关键词:化学电沉积;柔性基底;随机排列;二维纳米银树枝;银树枝/聚乙烯醇/银树枝结构

中图分类号: TB381

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103907.1176

0 引言

超材料(metamaterial)通常是指人工微结构复合材料,它们具有天然材料所不具备的超常物理性质.其行为往往不主要取决于构成材料的本征性质,而主要取决于其中的人工设计结构^[1].近年来,具有纳米尺寸的可见光波段超材料已经发展成为科技工作者研究的焦点^[2-3].根据周期性结构左手超材料理论,左手超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,如双鱼网状结构^[4].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,制备成本较高.而目前制备银纳米树枝状结构的化学方法主要有电化学法^[5-7]、置换法^[8]以及模板法^[9]等. Liu^[10]等人用双模板辅助化学电沉积法在聚苯乙烯小球中制备了金属银纳米树枝状结构阵列. Zhou^[11]等人用单一的树枝状结构单元研究了左手超材料的无序效应. Liu^[12]等人采用“自下而上”化学电沉积法制备了基于全无序银纳米树枝状纳米结构单元. Zhao^[13]制作了一种基于二维银纳米树枝状结构的楔形光波导而成功捕获了“彩虹效应”.

迄今为止,大部分银纳米结构都是生长在刚性基底^[14,15]上,不易弯曲组装成特定形状的光学器件.本文基于 Liu^[12]的方法,采用“自下而上”化学电沉积法在柔性氧化铟锡(Indium Tin Oxides, ITO)导电薄膜表面制备二维纳米银树枝状结构,并将其与另一片表面涂覆有聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol,

PVA)薄膜的二维纳米银树枝结构组装为可弯曲的银树枝/聚乙烯醇/银树枝(Ag/PVA/Ag)复合结构,测试了其可见光波段的透射行为和聚焦效应,这对柔性光学器件的制备和性能研究将具有重要意义.

1 实验主要试剂及装置

硝酸银,聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG-20000),ITO 导电薄膜(方块电阻 100Ω/□),银片(纯度为 99.99%),PVA,试剂皆为分析纯.

搅拌器,冰浴锅,低压直流稳压电(0~15 V),光学显微镜(Nikon YS2-H, China),紫外-可见分光光度计(UV-4100 Spectrophotometer, HITACHI),氙灯(LHX150, Spectrum: 200~1 800 nm, Zolix Instruments Co., Ltd.),单色仪(Omni-λ300, Zolix Instruments Co., Ltd.),光纤光谱仪(USB2000, Ocean Optics, Inc.),自动微米步进器.

2 样品的制备

2.1 ITO 导电薄膜上银树枝的制备

在 25 mL 超纯水中加入 8.0 g PEG-20000,搅拌 25 min 待其充分溶解,再缓慢加入 25 mL,0.2 mg/mL 的硝酸银溶液,在冰浴条件下(0~2 °C)搅拌 25 min 得到密度均匀的电解溶液.采用双电极体系^[16],光滑金属银片为阳极,10×40 mm² ITO 导电薄膜为阴极,电极间距为 550 μm.将电极装置垂直固定于电解液中,同时保证电极间隙无气泡出现,此时电解液充分浸润电极.控制低压直流稳压电源为 0.9 V,接通电路,调节电沉积时间为 120 s,就可制备出相应的纳米银树枝状结构.电沉积过程结束后,用超纯

* 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: 2009-12-30

水冲洗样品表面,吹干,放在无尘环境中.

2.2 绝缘薄膜的制备

准确称取 0.5 g PVA 溶于 100 g 超纯水中,磁力搅拌并加热至沸腾,充分溶解后,得到 0.5% 的 PVA 水溶液,自然冷却至室温. 在无尘环境下采用滴涂法,使涂液与样品充分浸润,并使液膜在样品表面均匀分布,然后将其置于一 50 mL 玻璃烧杯中加盖培养皿以防由于液膜干燥过快引起成膜厚度不均匀,在室温下放置 6 h 后,样品表面的液膜水分完全蒸发,从而在样品表面形成一层较均匀 PVA 薄膜.

2.3 Ag/PVA/Ag 复合结构的组装

Ag/PVA/Ag 复合结构的制作过程如图 1. 将二维纳米银树枝与表面涂覆有 PVA 绝缘薄膜的二维纳米银树枝叠合,即组装成 Ag/PVA/Ag 的复合结构.

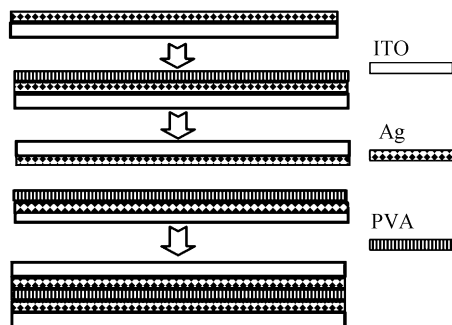


图 1 Ag/PVA/Ag 复合结构组装过程

Fig. 1 Fabricating process of Ag/PVA/Ag configuration

2.4 样品的表征和测试

制备的二维纳米银树枝用 JEOL JSM-6700 型场发射高分辨扫描电子显微镜(HF-SEM)进行观察. 使用 UV-4100 型紫外-可见分光光度计以垂直入射方式、空气为参比测试了 Ag/PVA/Ag 复合结构在可见光波段(400~750 nm)的光学透射行为.

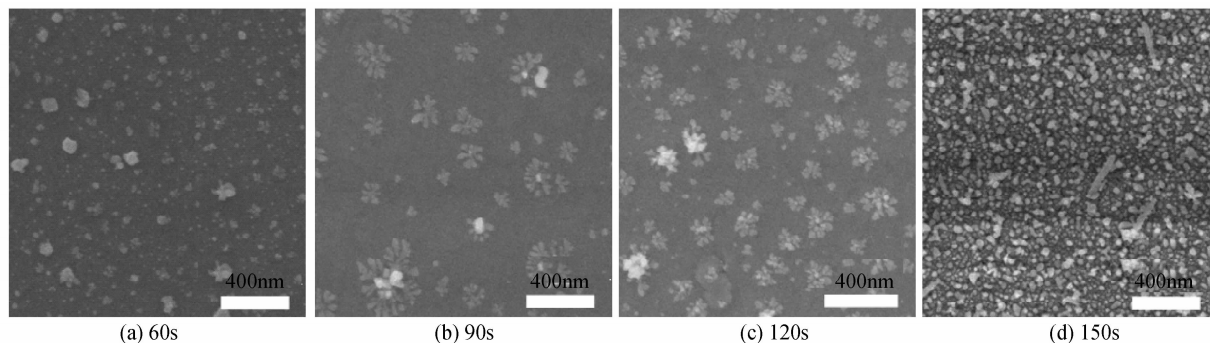


图 3 不同电沉积时间下 ITO 薄膜表面银扫描电镜图

Fig. 3 SEM of the silver dendritic cells prepared with different time

3.2 沉积电压对银树枝生长的影响

在 AgNO_3 浓度为 0.1 mg/mL, 沉积时间为 2 min, 反应温度为冰浴, 两电极间距为 $550 \mu\text{m}$ 的条件下, 调节沉积电压为 0.5 V~1.1 V. 图 4 是沉积电压分别为 0.5 V, 0.7 V, 0.9 V, 1.1 V 时, 沉积

样品的可见光聚焦测试按照图 2 的装置进行, 聚焦实验中的光源波长通过单色仪随意调节, 通过凸透镜汇聚的点光源作为发射源, 使用光纤光谱仪作为探测器, 样品与探测器之间的距离通过微米步进器进行自动调节. 聚焦测试时, 调节探测器与样品之间的距离为零, 然后分别在 X 和 Y 方向上调节探测器与样品距离, 同时记录探测到的光强.

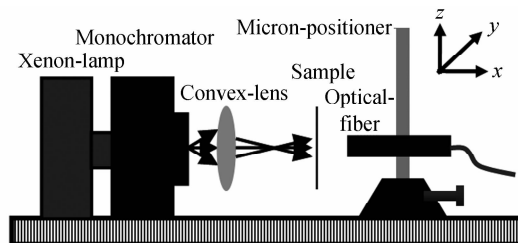


图 2 平板聚焦装置图

Fig. 2 Schematic illustration of the focusing apparatus

3 结果与讨论

3.1 电沉积时间对银树枝生长的影响

在 AgNO_3 浓度为 0.1 mg/ml, 沉积电压为 0.9 V, 电解液温度为冰浴, 两电极间距为 $550 \mu\text{m}$ 的条件下, 通过改变电沉积时间, 在 ITO 导电薄膜基底上制备了不同形貌的样品. 图 3 依次是电沉积时间为 60 s, 90 s, 120 s, 150 s 银树枝的扫描电镜图. 从图观察到, 银树枝的生长先从银颗粒开始, 在二维平面上随机堆积. 颗粒堆积的越多, 外半径越大, 俘获银颗粒的几率也越大, 随着沉积时间的延长, 缓慢生长成如图 3(c) 所示的由中心核向四周辐射的二维纳米树枝状结构. 这种现象服从经典扩散限制凝聚^[17] (Diffusion-limited Aggregation, DLA) 生长过程. 但是当电沉积时间超过一定值时, 就会在 ITO 导电薄膜表面生成一层致密的银膜.

产物的扫描电镜图. 银树枝的尺寸和密度与沉积电压有很大关系. 当电压为 0.5 V 时, 在 ITO 导电薄膜表面生长的树枝尺寸较大, 树枝之间间距较宽. 电压为 0.7 V 时, 树枝尺寸逐渐变小, 树枝密度逐渐增大. 电压为 0.9 V 时, 树枝密度进一步增加, 单元尺

寸进一步变小,且多级分支结构明显.进一步提高电压为 1.1 V 时,虽然该条件下存在少许银树枝,但大部分为纳米银颗粒.因此,树枝单元的尺寸分布随沉积电压的升高而减小,分布密度随沉积电压的升高

而加增大.当沉积电压过低(0.5 V)或过高(1.1 V)均不利于沉积产物的形成,只有在合适的沉积电压下(0.9 V),才能形成尺寸较好,密度较高的银树枝状结构.

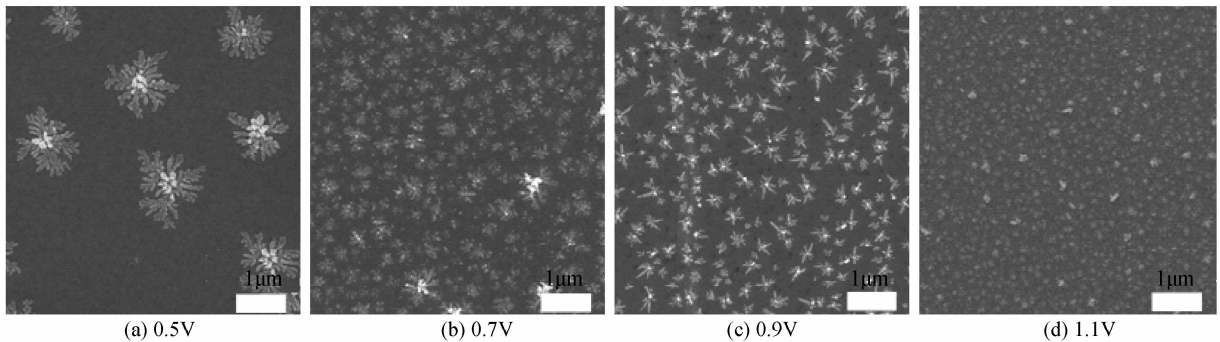


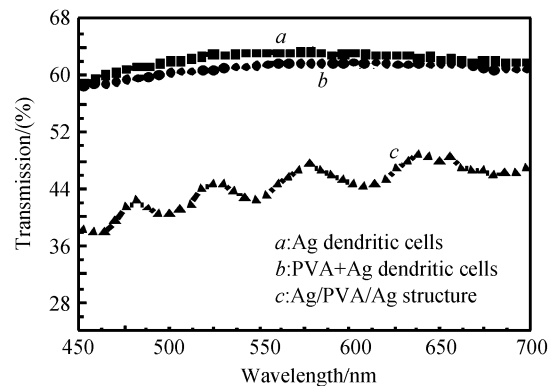
图 4 不同沉积电压下银生长的扫描电镜图

Fig. 4 SEM of the silver dendritic cells prepared with different voltage

3.3 Ag/PVA/Ag 复合结构可见光透射光谱

为了验证 Ag/PVA/Ag 复合结构在可见光波段的透射行为,本文分别对 ITO 导电薄膜、ITO 导电薄膜+PVA、ITO 导电薄膜+Ag、ITO 导电薄膜+Ag+PVA、ITO 导电薄膜+PVA+ITO 导电薄膜及 Ag/PVA/Ag 复合结构进行了可见光范围(400~700 nm)的测试.此处作为测试材料的银树枝均是在 2.1 所述条件下制备的.

图 5(a)为参比样品的可见光透射曲线,由图可见,空白 ITO 导电薄膜和涂覆 PVA 的 ITO 导电薄膜以及把二者组合后均未出现透射通带峰(分别为曲线 a, b 和 c).图 5(b)是 Ag/PVA/Ag 复合结构组合前后的可见光透射曲线,由图可知,银树枝状结构和涂覆 PVA 薄膜的银树枝状结构在单独测试时均未出现透射通带峰(分别为曲线 a 和 b),然而,当二者组装为 Ag/PVA/Ag 复合结构以后(曲线 c),在 526 nm、586 nm 和 640 nm 处出现了三个透射通带峰,峰高为 3%~5%.根据 Ag/PVA/Ag 复合结构透射曲线以及本课题组以前研究结果^[18-19],本文分析认为:银树枝状结构与金属开口谐振环一样,其谐振频率取决于它的结构参量^[20],某一尺寸或接近某



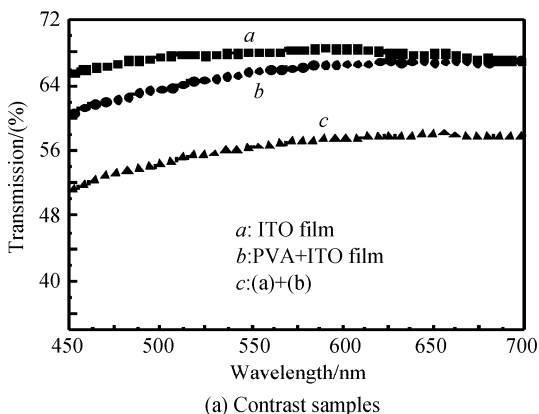
(b) Before and after fabricated into the Ag/PVA/Ag structure

图 5 参比样品和 Ag/PVA/Ag 复合结构组合前后透射曲线
Fig. 5 Visible transmission spectrum of the contrast samples and the samples before and after fabricated into the Ag/PVA/Ag structure

一尺寸的银树枝状结构,在其相应的频段产生谐振,而其它尺寸的结构则在相应的另一频段产生谐振.在 Ag/PVA/Ag 复合结构的测试区域内,由于银树枝状结构尺寸的不均匀分布,所以会产生多级谐振而出现多个透射通带峰.

3.4 Ag/PVA/Ag 复合结构可见光波段的聚焦效应

为进一步证实实验结果,本文对具有多个透射峰的 Ag/PVA/Ag 复合结构进行了平板聚焦实验.图 6 给出了样品的平板聚焦结果,图中三条曲线说明:透过样品的波长为 526 nm、586 nm 和 640 nm 的单色光在距离样品分别为 20 μm 、22.5 μm 和 24.8 μm 处发生了明显的汇聚现象,且在聚焦点探测到的单色光比相应波长的光源强度高 10%~15%.聚焦结果进一步说明制备的基于银树枝状单元的 Ag/PVA/Ag 复合结构具有聚焦效应.结合先前的研究结果,本文认为测得的透射峰为银树枝状结构谐振所致,多频带透射峰的出现是由于银树枝状结构单元的大小不同引起的.



(a) Contrast samples

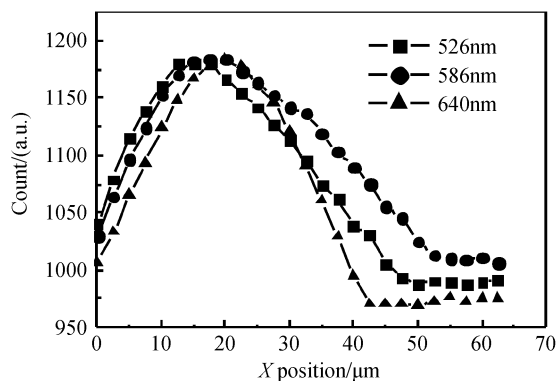


图 6 Ag/PVA/Ag 复合结构聚焦强度图

Fig. 6 Focusing intensity distribution of Ag/PVA/Ag configuration along the x direction

4 结论

本文采用化学电沉积在柔性基 ITO 导电薄膜上制备银树枝状单元随机分布的样品,并将样品制成 ITO 导电薄膜 + Ag + PVA + Ag + ITO 导电薄膜的复合结构.这种结构在可见光波段(400~750 nm)范围内出现多个透射峰,并在相应波长有明显光线汇聚行为,证实这种基于银树枝状单元的 Ag/PVA/Ag 复合结构具有聚焦效应.实验结果突破了传统的只有周期排列的阵列才能实现超材料聚焦效应的观念,柔性基超材料的实现将为光学隐身装置的突破提供重要的材料基础.

参考文献

[1] WALSER R M. Complex mediums II: Beyond linear isotropic dielectrics[M]. Washington: International Society for Optical Engineering, 2001:1-15.

[2] SOUKOULIS C M, LINDEN S, WEGENER M. Negative refractive index at optical wavelengths[J]. *Science*, 2007, **315** (5808): 47-49.

[3] SHALAEV V M. Optical negative-index metamaterials[J]. *Nat Photonics*, 2007, **1**(1): 41-48.

[4] DOLLING G, WEGENER M, SOUKOULIS C M, *et al.* Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength[J]. *Opt Lett*, 2007, **32**(1): 53-55.

[5] JING Cui-yu, FANG Yan. Simple method for electrochemical preparation of silver dendrites used as active and stable SERS substrate[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2007, **314**(1): 46-51.

[6] ZHOU Qin, WANG Shu-ai, JIA Neng-qin, *et al.* Synthesis of highly crystalline silver dendrites microscale nanostructures by electrodeposition[J]. *Mater Lett*, 2006, **60** (29-30): 3789-3792.

[7] ZHU Jun-jie, LIAO Xue-hong, CHEN Hong-yuan. Photochemical synthesis and characterization of PbSe nanoparticles[J]. *Mater Res Bull*, 2001, **36** (7-8): 1169-1176.

[8] FANG Ji-xiang, YOU Hong-jun, ZHU Chao, *et al.* Thermodynamic and kinetic competition in silver dendrite growth[J]. *Chem Phys Lett*, 2007, **439**(1-3): 204-208.

[9] GAO Peng, ZHANG Mi-lin, HOU Hong-wei, *et al.* A simple template method for hierarchical dendrites of silver nanorods and their applications in catalysis[J]. *Mater Res Bull*, 2008, **43**(3): 531-538.

[10] LIU Hui, ZHAO Xiao-peng, YANG Yang, *et al.* Fabrication of infrared left-handed metamaterials via double template-assisted electrochemical deposition[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(11): 2050-2054.

[11] ZHOU Xin, ZHAO Xiao-peng, LIU Yu. Disorder effects of left-handed metamaterials with unitary dendritic structure cell [J]. *Opt Express*, 2008, **16**(11): 7674-7679.

[12] LIU Bao-qi, ZHAO Xiao-peng, ZHU Wei-ren, *et al.* Multiple pass-band optical left-handed metamaterials based on random dendritic cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**(21): 3523-3528.

[13] ZHAO Xiao-peng, LUO Wei, HUANG Jing-xing, *et al.* Trapped rainbow effect in visible light left-handed heterostructures[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**(7):071111.

[14] ZHU Yong-chun, ZHENG Hua-gui, LI Yu-an, *et al.* Synthesis of Ag dendritic nanostructures by using anisotropic nickel nanotubes[J]. *Mater Res Bull*, 2003, **38**(14): 1829-1834.

[15] SONG Wei, CHENG Yu-chuan, JIA Hui-ying, *et al.* Surface enhanced Raman scattering based on silver dendrites substrate[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2006, **298**(2): 765-768.

[16] ZHENG M J, ZHANG L D, LI G H, *et al.* Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, **363**(1-2): 123-128.

[17] BOGOYAVLENSKIY V A, CHERNOVA N A. Diffusion-limited aggregation: A relationship between surface thermodynamics and crystal morphology[J]. *Phys Rev E*, 2000, **61**(2): 1629-1633.

[18] ZHOU Xin, Fu Quan-hong, ZHAO Jing, *et al.* Negative permeability and subwavelength focusing of quasi-periodic dendritic cell metamaterials[J]. *Opt Express*, 2006, **14**(16): 7188-7197.

[19] ZHOU Xin, ZHAO Xiao-peng. Resonant condition of unitary dendritic structure with overlapping negative permittivity and permeability[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(18): 181908.

[20] YAO Yuan, ZHAO Xiao-peng. Multilevel dendritic structure with simultaneously negative permeability and permittivity [J]. *J Appl Phys*, 2007, **101**(12): 124904.

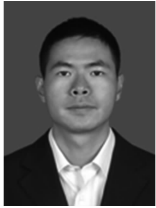
Preparation and Optical Properties of Visible Metamaterials on Flexible Film

LIU Yu, LÜ Jun, SONG Kun, ZHAO Xiao-peng

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

Abstract: Random nanostructures of two-dimensional silver dendritic cells are prepared on the flexible Indium Tin Oxides film using the electrochemical deposition method at $0\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. The Polyvinyl Alcohol film, acted as a dielectric medium, is coated on the silver dendritic cells and combined with the uncoated cells face-to-face to fabricate a Ag/Polyvinyl Alcohol /Ag configuration. This dendritic nano-assembled Ag/Polyvinyl Alcohol/Ag configuration reveals a multiband resonance and different transmission peaks at optical frequencies, while the several contrast samples fail to show any transmission peaks at the same frequencies. The focused points are present when the wavelengths utilized are corresponding to the peaks of the transmission spectrum for the Ag/Polyvinyl Alcohol /Ag configuration.

Key words: Electrochemical deposition; Flexible substrate; Random array; Two-dimensional silver dendritic nanostructure; Ag/PVA/Ag configuration



LIU Yu was born in 1983. Now he is pursuing the M. S. degree, and his research interests focus on fabrication and properties of visible 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. He is currently a professor, and his research interests focus on biomimetical materials, intelligent materials and structure, nanotechnology, left-handed metamaterials, and their applications.