

文章编号: 1000-324X(2008)02-0351-06

Ag 颗粒形貌对 Ag-SiO₂ 复合薄膜表面共振吸收特性的影响

赵亚丽^{1,2}, 许小亮^{1,2}, 明海²

(1. 中国科学院 结构分析重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学 物理系, 合肥 230026)

摘 要: 利用磁控溅射制备了 Ag 和 SiO₂ 分层结构, 通过快速热处理, 使 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近. 在实验中, 通过改变每层 Ag 和 SiO₂ 的厚度, 制备出不同形貌的 Ag 纳米颗粒. 分析了 Ag 颗粒的形貌对其费米能级的影响. 发现 Ag 颗粒的曲率越大, 颗粒层间的台阶越宽, 颗粒费米能级上的电子数目越多, 共振吸收相应地增强.

关 键 词: 共振吸收; 表面电子态; 表面能级; 费米能级

中图分类号: TB34, TB43 **文献标识码:** A

Effects of Ag Particles' Shape in Ag-SiO₂ Composite Films on Surface Resonance Absorption Properties

ZHAO Ya-Li^{1,2}, XU Xiao-Liang^{1,2}, MING Hai²

(1. Structure Research Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China; 2. Department Physics, University of Science and technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Ag/SiO₂ multilayer thin films were prepared by RF magnetron sputtering. The Ag nanoparticles diffuse towards and mostly assemble near the surface of the Ag-SiO₂ films *via* rapid thermal treatment. Ag nanoparticles with different shapes can be obtained by changing the thickness of Ag and SiO₂ layers. It is found that the Ag particles with sharper edges and wider terrace between steps have more electrons at Fermi level. Accordingly, the intensity of resonance absorption is obviously enhanced.

Key words: resonance absorption; surface state; energy of surface state; Fermi level

1 引言

当外电场 (或光场) 作用于由 Au、Ag、Cu、Al 金属颗粒镶嵌在不导电介质中形成的复合薄膜时, 在金属颗粒表面会形成极化电荷. 当颗粒粒径 $d \ll \lambda$ 时, 在金属颗粒与介质界面上产生表面等离子激元 (SPR)^[1,2]. 一方面, SPR 具有表面局域和近场增强特性^[1,2]; 另一方面, 由于金属颗粒的粒子性, 产生表面等离子共振吸收和非线性光学特性^[3,4]. SPR 在非线性光学和纳米器件领域有潜在应用前景, 因此金属颗粒复合薄膜的研究一直备受人们的关注. 其中制备 Ag 颗粒复合薄膜的工艺很多, 如粉末烧结^[5]、溶胶-凝胶^[6]、分层^[7]和共

溅射^[8]等. 其结果是 Ag 颗粒镶嵌在介质中^[5,6,8], 或者与介质构成一种分层结构^[7]. 但由于近场增强区域被局限在金属颗粒周围几个纳米的范围内, 因此采用合适的工艺使 Ag 颗粒富集在薄膜表面附近, 使其产生的 SPR 能够应用于纳米器件是十分重要的. 而这是上述生长模式所不能满足的. 本工作在研究中, 通过快速热处理工艺, 使 Ag 颗粒富集在复合薄膜表面. 由于产生 SPR 增强效应和产生表面共振吸收的机理相同, 因此, 通过测量复合薄膜的表面等离子共振吸收特性, 对其表面近场增强效应做了定性分析, 并通过对复合薄膜吸收谱的分析, 得出复合薄膜光学性质与 Ag 颗粒形貌的关系.

收稿日期: 2007-03-22, 收到修改稿日期: 2007-05-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50472008); 国家 973 计划 (2006cb302900); 安徽省自然科学基金 (070414187)

作者简介: 赵丽亚 (1981-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 许小亮. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

2 薄膜的制备和分析

2.1 样品的制备

利用磁控溅射交替沉积 Ag 和 SiO₂ 薄膜, 形成一种分层结构. 通过热处理, 使 Ag 颗粒扩散到复合薄膜表面附近. 实验中使用 99.99% 的 Ag 靶和 SiO₂ 靶, 本底真空为 5×10^{-4} Pa, 溅射工作气体是 Ar, 工作压强为 3 Pa, 用经过超声清洗的玻璃为衬底. 通过石英晶振监测仪控制膜厚. Ag 与 SiO₂ 薄膜的溅射功率分别为 20 和 80 W, 生长速率分别为 60 和 8 Å/min. 变化每层 Ag 薄膜的厚度和 Ag 扩散的距离 (即 SiO₂ 的膜厚) 制备了不同形貌和不同浓度的 Ag 颗粒复合薄膜样品. 实验参数如表 1 所示, 其中 (2, 4)×4 表示每层 Ag 和 SiO₂ 的膜厚分别为 2 和 4 nm, 共 4 个循环, 表中 runs 表示沉积循环的次数.

对样品实行快速热处理的升温速率为 100 °C/s. 用 N₂ 作为保护气体, 退火温度为 500 °C, 退火时间 $t = d \times 7/4 \text{ min}^{[9]}$, 其中 d 在数值上等于每层 SiO₂ 膜厚, 单位为 nm. 通过热处理, 使 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近.

2.2 实验结果分析

2.2.1 样品形貌分析

在氧化物上生长 Ag 薄膜时, 由于相邻 Ag 原子之间的结合力大于相邻 Ag 原子与衬底原子之间的结合力, 使 Ag 薄膜的生长为三维模式^[10], 并且 Ag 在生长方向的尺度大于其在平行于衬底方向的尺度^[11], 如图 1 所示.

当每层 Ag 膜的厚度 < 4 nm 时, Ag 没有完全覆盖衬底表面, 而是以金字塔形状的小团簇或颗粒形式存在, 在退火作用下, 颗粒向薄膜表面扩散过程中, 大颗粒吞并小颗粒, 并趋向于大小均匀^[11,12], 由于采用了快速热处理工艺, 升温速率比较快, 每层的 Ag 颗粒作为一个整体向薄膜的表面扩散^[12].

图 2、图 3 为样品的 AFM 形貌图和颗粒粒径分布图. 比较 2[#]、3[#] 样品的 AFM 图 (如图 2 a, b), 发现在总膜厚和 Ag 的层数相同且 Ag 颗粒扩散的

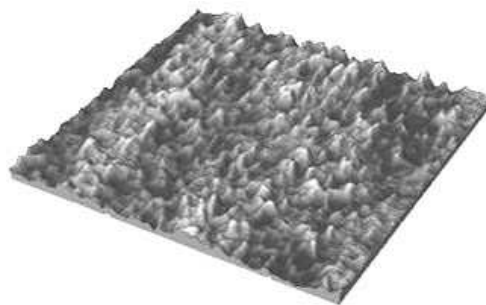


图 1 1[#] 样品的 AFM 图, 面积为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$

Fig. 1 AFM image of sample 1[#] (in an area of $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)

距离 (SiO₂ 的厚度) 相差不太大时, 随着每层 Ag 厚度的增加, 颗粒的粒径没有明显的变化 (如图 3), 表明颗粒的粒径主要是由扩散距离决定的, 但在平行于衬底的 2D 方向上, 其长轴与短轴的比值 a/b 由原来的 3 减小到 2 (即 2[#] 样品更加椭球化), 颗粒顶端曲率也减小.

比较 3[#] 和 4[#] 样品的形貌 (如图 2 b, c), 发现如果保持每层 Ag 厚度不变, 当 Ag 颗粒扩散距离 (SiO₂ 膜厚) 增加时, Ag 颗粒在扩散过程中发生融合的概率也增大, 因此 Ag 颗粒粒径也相应变大 (如图 3), 颗粒浓度也相应减小.

如将 3[#] 和 4[#] 样品形貌图相比较, 由于退火时间 (17.5 min) 的加长, 在退火结束后一段时间 (15 d), Ag 颗粒经过原子重组, 会形成一个平行于衬底的小平面^[12]. 这种小平面的结构使得 Ag 原子很容易从一个颗粒扩散到另一个颗粒上, 其结果使得 Ag 颗粒的粒径趋于某一特定的值^[13], 而维持颗粒的稳定性 (如图 3). 当 Ag 原子扩散到小平面上时, 所受阻力较小, 很难停留在小平面上, 通过扩散、结核形成新的分子层, 其颗粒合并模式只能是一个 Ag 颗粒作为一个整体扩散到另一个颗粒的上面^[11] (如图 4 中椭圆标注). 两个颗粒的尺度相差很小, 并且颗粒在随机扩散, 这样使得上面颗粒的边界很容易和下面颗粒的边界接触, 甚至堆出于下面的边界之外, 从而使得 Ag 原子从上面的颗粒扩散到下面的颗粒所需要克服势垒 E_s 减小^[14]. 其中 E_s 势垒是由于原子跃过岛边界发生层间转移时, 在跳跃的过程中, 原子周围配位数减小, 由此需要克服的一个

表 1 Ag/SiO₂ 样品的沉积参数

Table 1 Growth parameters of Ag/SiO₂ samples

Sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Thickness(nm) of (Ag, SiO ₂)×runs	(24, 0)×1	(1, 5)×4	(2, 4)×4	(2, 10)×2	(4, 20)×1

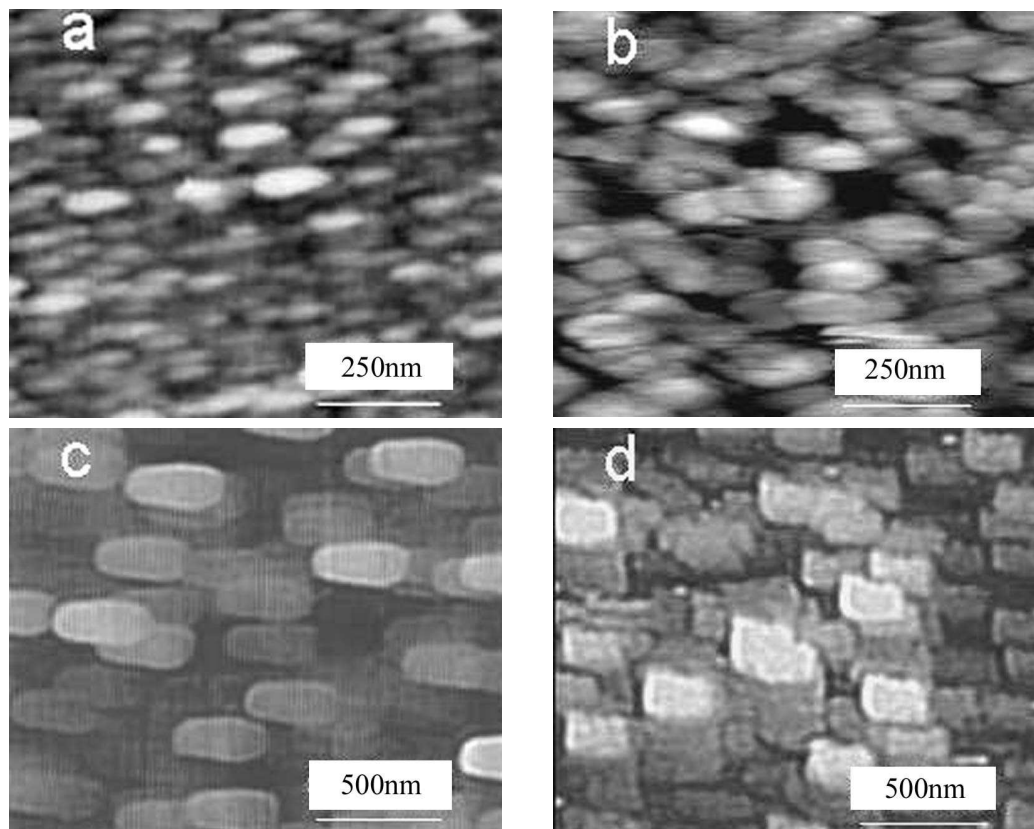


图 2 Ag-SiO₂ 样品的 AFM 形貌图, a、b、c、d 分别对应 2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 样品

Fig. 2 AFM images of samples, a,b,c and d corresponding to samples 2[#], 3[#], 4[#], 5[#]

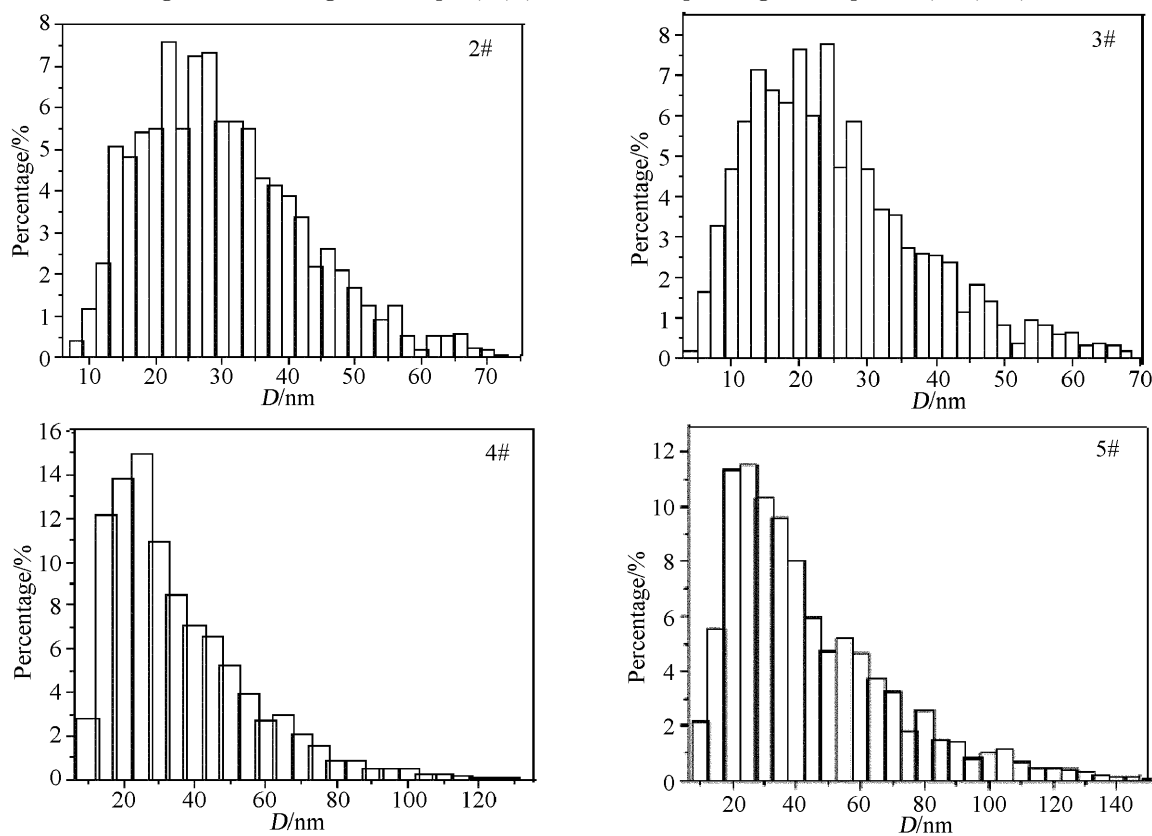


图 3 2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#] 样品的颗粒粒径分布图

Fig. 3 Patterns of the size distribution of Ag particles, corresponding to samples 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], respectively

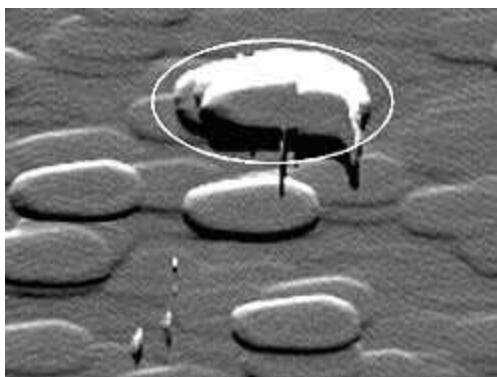


图 4 小平面颗粒融合的最初形貌图

Fig. 4 Image of Ag particles at beginning of amalgamation

能量势垒^[15]. 这样使得颗粒退化的速率增大, 特别是颗粒的一些棱角 (因为它更容易堆出到下面的边界之外). 这样两个颗粒之间的台阶慢慢减小, 棱角慢慢退化, 形成一种近似长方体的小颗粒, 如图 2d 所示.

比较图 3 样品 4# 和 5# 发现, 虽然每层 Ag 的厚度由 2nm 增加到 4nm (表 1 所示), Ag 颗粒扩散的距离由 10nm 增加到 20nm, 但 Ag 颗粒的大小和浓度没有像图 3 样品 3# 和 4# 结果那样, 随着扩散距离增大, 粒径增大, 而浓度相应减小, 而颗粒粒径没有明显变化, 浓度明显增大. 原因是形成小平面结构后, 由于 Ag 原子从一个颗粒扩散到另外一个颗粒变得容易, 抑制了颗粒粒径随着扩散距离增加而增大. 而颗粒粒径趋于某一值 (偏离高斯分布) (如图 3 样品 5# 所示), 以保持其稳定性, 但颗粒形貌发生很大的变化, 且随着每层 Ag 厚度的增加, Ag 颗粒浓度也相应地增大.

2.2.2 形貌对光学性质的影响

在入射电磁波的作用下, 对金属颗粒满足如下关系^[16]:

$$P = ner \quad (1)$$

其中 P 表示在电场作用下金属颗粒产生的极化强度 (忽略了金属颗粒之间的极化耦合), n 表示离开平衡位置的电子数目. 由于费米能级附近的电子功函数较小, 在弱电场作用下, 只有费米能级附近的电子可离开平衡位置^[16], 对颗粒的极化产生影响, 故在弱场的作用下, n 的大小由费米能级 E_F 上的电子数决定. 根据以往的研究, 发现复合薄膜发生共振吸收时, 主要是费米能级 E_F 上的电子吸收光子后跃迁到 SPR 能级^[8]. 由此费米能级 E_F 上电子数目越多, 产生的共振吸收越强; 另一方面, 离开平衡位置的电子数目也越多, 集中

到 Ag 颗粒表面的电子数目越多, 表面电荷密度越大, 产生近场增强效应也越强^[15]. 因此, 可以通过提高费米能级上的电子数目来提高共振吸收的强度和近场增强效应.

而在金属颗粒中存在一个费米能级 E_F , 颗粒表面形成一个表面态, 其能级为 E_0 , 如图 5 所示, 在一般情况下, 表面能级 E_0 小于费米能级 E_F . 这样金属颗粒内部的电子向颗粒表面迁移, 形成新的费米能级^[18] (如图 5).

由于 2# 和 3#, 4# 和 5# 颗粒粒径相差较小, 讨论中忽略颗粒大小对费米能级 E_F 的影响, 即假设 E_F 上的电子数相同时, E'_F 上的电子数目是由表面态的电子数和费米能级与表面能级差值共同决定的. 表面态容纳的电子数越多, E_F 和 E_0 差值越大, 通过电子移动形成的新费米能级 E'_F 上的电子数越多.

在金属颗粒内部, 金属原子排列比较紧凑, 而在颗粒边缘, 比较稀疏. 这样颗粒内部的电子云互相重叠, 电子云密度大于其边缘密度. 根据单电子的 Kohn-Sham 方程^[19]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}([\rho(r)]r) \right\} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (2)$$

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{occ}} |\varphi_i(r)|^2 n_i \quad (3)$$

其中 $\rho(r)$ 表示电子密度; 对于占据态, $n_i=1$; 对于非占据态, $n_i=0$. V_{eff} 表示有效势, 表达如下:

$$V_{\text{eff}}([\rho(r)], r) = V(r) + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (4)$$

式中 $V(r)$ 是电子在离子中的势能加上电子间的哈特利势能, $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 是密度为 ρ 的均匀电子气的交换关联势, 是化学势的组成部分. 对于金属颗粒而言, 由于其内部的电子云密度大于边缘电子云密度, 使交换关联势较大, 相应的化学势也较大, 即 $E_F > E_0$. 这样使得颗粒内部的电子向边缘迁移, 从而在金属表面出现负电荷, 形成新的费米能级. 而 Ag 颗粒的边缘曲率越大, 层与层之间的台阶越宽, 表面电子云分布就越稀疏, 使 Ag 颗粒内外电

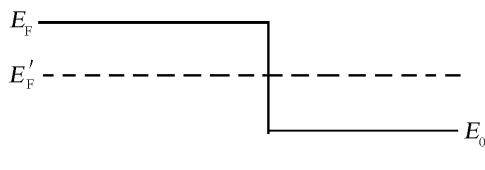


图 5 金属颗粒的能带结构示意图

Fig. 5 The energy band of the metal particle

子云的密度相差愈悬殊, 这样电子气引起的交换关联势的差值也愈大, 即 E_F 和 E_0 的差值愈大, 在新的费米能级 E_F 处集中的电子数越多. 这样在一定外场的作用下, 离开平衡位置的电子越多, 共振吸收和近场增强效应相应增强.

2# 和 3# 样品吸收谱充分说明了这一点 (如图 6). 虽然 3# 样品 Ag 膜的总厚度大于 2# 样品, 但共振吸收强度却明显的小于 2#. 其原因是因为 2# 样品的颗粒顶端曲率大于 3#, 即, 2# 比 3# 更加的椭球化, 使 E_F 和 E_0 差值增大, 在新费米能级 E_F' 上形成的电子数增多.

在 Ag 颗粒微观结构中, 层之间所排的原子数不同, 即层与层之间存在一个台阶. 比较 4# 和 5# 的吸收谱图图 7 发现, 虽然 5# 样品的颗粒浓度较大, 但其共振吸收信号却很弱.

根据前面的分析, 由于平面颗粒之间特有的融合模式, 使 5# 样品的 Ag 颗粒近似为长方体, 层间台阶很小. 对于表面态而言, 每一个台阶相当于一个波节^[14,17,20], 这样使一部分的电子被局域到台阶上. 根据周期性边界条件, 台阶上的表面态满足 $T = (\frac{\pi}{2}\lambda)$, 其中 T 表示台阶的宽度, λ 表示台

阶上电子态对应的波长, n 表示表面态量子数. 当 $n=1$ 时, λ 对应台阶表面态的基态, 可见随着台阶宽度的减小, 其电子态波长相应减小, 能级能量相应增大. 当波长减小到一定程度时 (理论为 3.9nm), 使表面能级高于费米能级 E_F , 这样表面态电子数由最大变成最小^[21]. 表面电子态容纳电子数目减少, 使得新费米能级 E_F' 上电子数目也相应的减少, 从而共振吸收峰和近场增强效应减弱, 甚至消失.

3 结论

在 Ag 颗粒没有形成小平面时, 一方面随着每层 Ag 薄膜减小, Ag 颗粒的曲率在增大; 另一方面随着扩散距离 (SiO₂ 厚度) 的增大, Ag 颗粒的粒径变大, 浓度明显减小. 同时颗粒粒径分布满足高斯分布. 但当颗粒形成小平面后, 由于在平面颗粒之间原子较易迁移, 颗粒粒径趋于某一值, 颗粒粒径不再随扩散距离的增大而增大, 且由于小平面颗粒独有的合并方式, 使颗粒形貌由原来椭球形状转变为近似长方体.

在颗粒粒径几乎不变时, 颗粒曲率越大, 颗粒费米能级上电子数目越多, 表面等离子体吸收和近场增强特性愈强. 但当 Ag 颗粒微观结构中 层与层之间台阶小于某一值时 (理论台阶宽度为 3.9nm), Ag 颗粒表面电子数由最大变为最小, 其结果是 Ag 复合薄膜表面等离子体共振吸收和增强效应减弱, 甚至消失.

参考文献

- [1] Xu H X, Mikael K. *Phys. Rev. E*, 2000, **62** (3): 4318–4323.
- [2] Xu H X, Mikael K. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89** (24): 2468021–1–4.
- [3] Kerker M. *The scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, New York: Academic Press, 1969. 39–44.
- [4] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: Wiley, 1983. 22–27.
- [5] 张海龙, 李敬锋, 张波萍 (ZHANG Hai-Long, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21** (2): 448–452.
- [6] 何超, 于云, 周彩华, 等 (HE Chao, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2002, **17** (5): 1025–1033.
- [7] Camelio S, Toudert J, Babonneau D, *et al.* *Appl. Phys. B*, 2005, **80** (10): 89–96.
- [8] Yang L, Li G H, Zhang L D. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (12): 1537–1539.

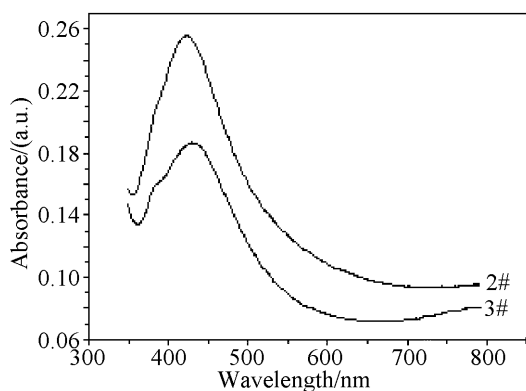


图 6 2# 和 3# 样品的吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra of samples 2# and 3#

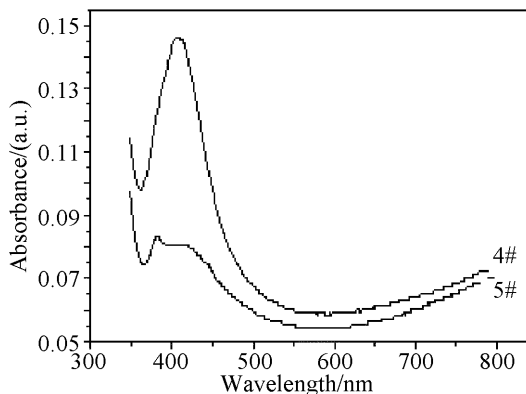


图 7 4# 和 5# 样品的吸收谱

Fig. 7 Absorption spectra of samples 4# and 5#

- [9] 汪壮兵, 许小亮, 赵亚丽. 功能材料, 2007, **38** (12 增刊): 256–260.
- [10] Henry C R. *Surf. Sci. Rep.*, 1998, **31** (7-8): 231–325.
- [11] Zhao J P, Chen Z Y, Cai X J, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2005, **24** (3): 1104–1108.
- [12] 赵亚丽, 高帆, 王壮兵, 等. 物理学报, 2007, **56** (6): 528–533.
- [13] 王广厚. 团簇物理. 上海: 上海科学技术出版社, 2003. 87–87.
- [14] Giesen M G, Schulze Lcking-Konert Ibach H. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82** (15): 3101–3104.
- [15] 王恩哥. 物理学进展, 2003, **23** (1): 1–6.
- [16] 谢希德, 陆 栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998. 200–201.
- [17] Garcia-Vidal F J, Pendry J B. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (6): 1163–1166.
- [18] 熊 欣, 宋常立, 仲玉林. 表面物理. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985. 76–80.
- [19] 谢希德, 陆 栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998. 80–82.
- [20] Hasegawa Y, Avouris P H. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71** (7): 1071–1075.
- [21] Garcia N, Serena A P. *Surf. Sci.*, 1995, **330** (7): 665–667.