

Cr-Ag 颗粒膜的尺寸效应对光学效应的影响

王松有 周鹏 郜小勇 郑玉祥 李 晶 杨月梅 陈良尧

(复旦大学光科学与工程系, 先进光子材料和器件国家重点实验室, 上海, 200433)

摘要 采用离子束共溅射的方法分别制备了一系列 $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x = 19, 28, 36$) 样品, 经 1h 的真空退火, 通过 X 射线衍射和原子力显微镜和光学测量, 研究了它们在不同退火温度下的结构、表面形貌和光学性质. 结果表明其光学性质与颗粒尺寸密切相关.

关键词 颗粒膜, 光学常数, 尺寸效应, Cr-Ag.

SIZE EFFECT ON OPTICAL EFFECT IN Cr-Ag GRANULAR FILMS

WANG Song-You ZHOU Peng GAO Xiao-Yong ZHENG Yu-Xiang LI Jing
YANG Yue-Mei CHEN Liang-Yao

(State key Laboratory of Advance Photonic Material and Device, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract A series of $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x = 19, 28, 36$) samples were prepared by ion beam co-sputtering and post-annealed in vacuum at different temperatures for one hour. The structure, surface topography and optical properties of the samples for different annealing temperatures were studied by using X-ray diffraction, AFM and optical measurement. Results show that the optical properties are closely related to the particle size.

Key words granular films, optical constant, size effect, Cr-Ag.

引言

近年来, 由于纳米材料具有许多不同于常规材料的奇异性质和诱人的应用前景, 因此引起了人们极大的兴趣, 许多实验已经表明在金属型颗粒膜材料中, 具有光学非线性增强效应, 这种非线性性质可以广泛应用于光学、半导体、信息通讯等领域, 因此对纳米材料的结构和性质的研究将有助于开发纳米材料的应用. 由溅射方法生长的二元颗粒膜材料, 不仅具有微颗粒的性质, 而且具有薄膜的双重特性及其交互作用的效应. 早期人们对金属-绝缘体组成的颗粒膜材料如 Au-SiO_2 、 Ag-SiO_2 等电学性质随金属颗粒尺寸的变化进行了广泛的研究^[1,2], 发现这类材料存在尺寸效应. 材料的输运性质与颗粒的大小、形状、和分布有密切的关系, 因此研究制膜后的退火处理过程, 对寻找最优的颗粒膜性质十分重要.

由于 Ag 的表面自由能约为 Cr 的一半 (Ag 和

Cr 的表面自由能^[3]分别为 1250mJ/m^2 和 2400mJ/m^2), Ag 和 Cr 具有较大正的形成热^[4] ($\Delta H_m = +27\text{kJ/mol}$), 这表明在通常情况下 Cr 和 Ag 两种金属材料很难形成合金, 因此 Cr-Ag 体系是研究颗粒膜输运性质的合适材料. 本文用直流溅射的方法制备的一系列 $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ 颗粒膜样品, 利用原子力显微镜、X-射线衍射及椭偏谱的测量, 研究了退火温度对样品形貌、结构及其光学性质的影响. 结果表明: 随退火温度的升高, 颗粒的尺寸变大, 导致其光学性质也发生了相应的变化, 能量损失谱的峰值随退火温度的升高而增加, 利用有效介质模型可以解释 Cr-Ag 颗粒膜的尺寸效应对光学性质的影响.

1 实验

采用离子束共溅射的方法分别制备了一系列 $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x = 19, 28, 36$) 样品, 实验时本底的真空度为 $4.5 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 衬底为 Si(100), 溅射时 Ar 气压为

0.3Pa. CrAg 颗粒膜采用在 Ag 靶上放置 Cr 片的方法,通过放置 Cr 片的相对面积来调节样品的成份,利用直流溅射获得,制备好的样品分别切成若干个 $20 \times 6 \text{mm}^2$ 的小块,在真空中对样品进行不同温度的退火处理,时间为 1h. 样品的成分利用卢瑟福背散射(RBS)的方法测量,利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察样品的表面形貌. 所制备的薄膜样品都有足够的厚度以克服由衬底引起的光学干涉效应的影响. 采用 X 光衍射法测定了其结构. 室温光学常数用扫描型椭偏仪^[5]测量. 光学常数测量的光子能量范围分别为 1.5 ~ 4.5eV.

2 结果与讨论

$\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ 颗粒膜的成分是用 RBS 和 SEM 测量的,2 种手段其测量原理虽然不同,但测量的结果基本相同,3 块样品中 Cr 的含量分别为 19、28、36. 样品的结构用 X 光衍射法测量,图 1 是其中一典型样品($\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$)在不同退火温度处理后的 X-射线衍射谱. 从图中可以看出,在测量的角度范围内,除了衬底 Si 的衍射峰以外,主要出现了 Ag 的衍射峰,其原

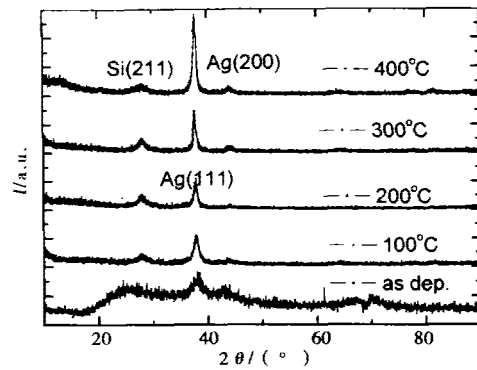


图 1 不同退火温度下 $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ 颗粒膜的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ granular films at different annealing temperatures

因为 Ag 的晶格常数(4.09Å)大于 Cr 的晶格常数(2.88Å),而 Cr 的衍射主峰不在该测量角度内. 而 Ag 的衍射主峰为 Ag(111)峰,该峰的高度随退火温度的升高而升高,峰的半高宽相应的减小,表明 Ag 晶粒的尺寸随退火温度的升高而变大.

图 2 给出了 $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ 经不同温度退火后测得的原子力显微镜形貌图. 对应的退火温度分别 $100^\circ \sim 400^\circ$. 从中可以看出,在 100° 退火后,颗粒的大小均匀分布,颗粒直径约为 24.0nm ,样品的表面基本平

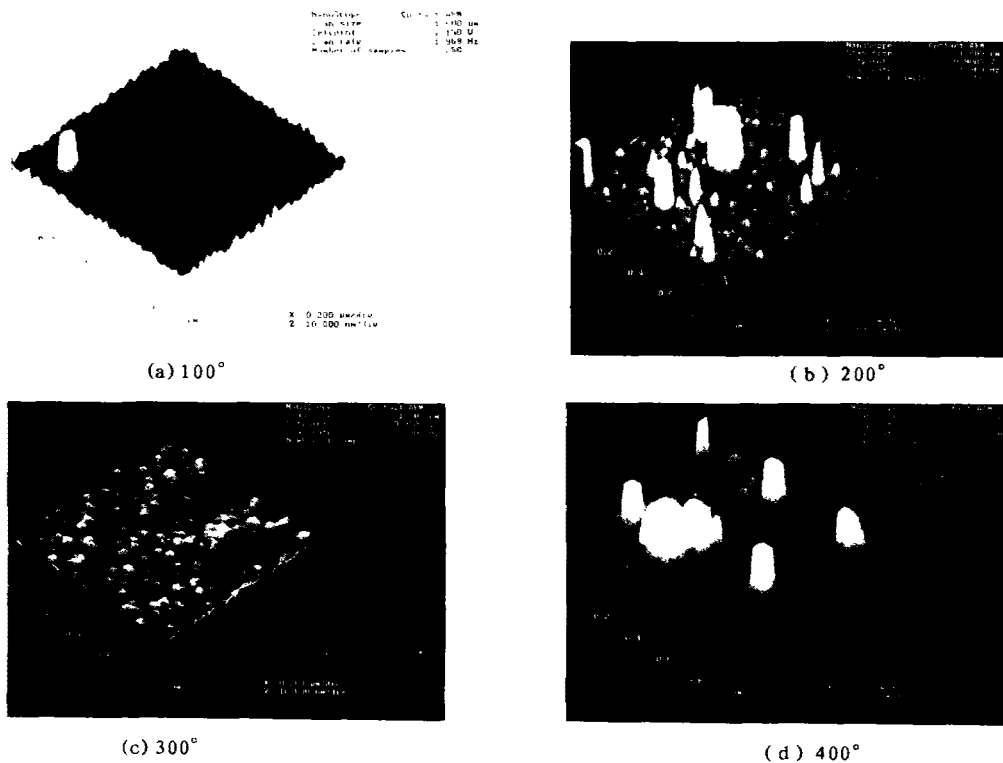


图 2 不同退火温度下 $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ 颗粒膜的表面形貌图
Fig. 2 Surface morphology of $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ granular films at different annealing temperatures by AFM

整. 200°退火后颗粒的直径略有增加, 表面出现了许多岛状结构. 当退火温度为 300°时, 颗粒的尺寸进一步增大, 但岛状结构消失, 表面变得相对平整. 退火温度升高到 400°后, 颗粒的尺寸持续增大, 表面再次出现岛状结构, 且岛的高度较 200°时有明显增大. 上述结果和 X-射线衍射结果相符. 因此对于 Cr-Ag 颗粒膜材料来说, 退火可以使得颗粒的尺寸增大, 表面的形貌出现不规则的变化. 这种颗粒尺寸和表面形貌的变化将直接影响其光学性质.

材料的光学性质不仅与材料内部的电子结构有关, 对于颗粒膜材料来说还与组成材料的颗粒尺寸有关, 这就是材料的光学尺寸效应. 这种尺寸效应在颗粒膜中可以明显地表现出来. 图 3 给出了利用椭偏仪测量的不同退火温度下的介电常数的实部和虚部. 介电常数谱的基本特征与纯 Ag 相似, 随着退火温度的升高介电常数实部的绝对值和虚部逐渐减小, 且与纯 Ag 相比, 实部的变化相对较小, 但虚部变化相对较大. 由于介电常数的虚部反映了材料的吸收情况, 所以它与样品中颗粒的尺寸和表面的形貌密切相关.

根据介电常数的测量值, 利用公式 $L = \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$, 可以计算出能量损失谱, 结果如图 3 (c) 所示. 对于 Cr-Ag 样品, 能量损失谱曲线中最大值对应的能量位置在 3.8 eV 附近与 Ag 的能带结构中的带间跃迁的起始位置相关, 且随退火温度的升高, 等离子的吸收增强. 同时能量损失谱的峰值也

向低能方向移动, 这一现象与在 Co-Ag, Ag-SiO₂ 等颗粒膜中观察到的现象相似, 这些都归因于 Ag 颗粒的光学尺寸效应. 对于纳米量级的材料由于量子尺寸效应, 随着颗粒尺寸的减小, 对某种波长的光吸收具有蓝移现象. 从 X 射线衍射和 AFM 结果可以看出, 随着退火温度的升高, Ag 颗粒的尺寸不断增大, 能量损失谱的峰值向低能方向移动且峰的高度逐渐增加. 利用有效介质模型(EMA)可以定量地解释介电常数随退火温度的变化^[6], 结果如图 4 所示, 由于该样品中 Ag 的相对含量较大, 因此在计算中仅考虑了 Ag 的晶粒尺寸的变化而没有考虑 Cr 晶粒尺寸的变化. 计算介电常数的结果基本与实验结果相一致, 但能量损失谱与实验结果相差较大. 其中的原因可能是在利用有效介质模型时没有考虑样品表面粗糙度和 Cr 晶粒尺寸等对光学常数的影响. 其真正原因有待于进一步的研究.

3 结论

通过对 Cr-Ag 颗粒膜在不同退火条件下的结构、表面形貌和光学性质的详细研究, 发现 Cr-Ag 颗粒膜的光学性质的变化与颗粒尺寸和表面形貌的变化有密切的联系. 随着退火的升高, 颗粒尺寸逐渐增大, 表面形貌出现从平整到岛状再到平整到岛状的变化, 其结构的变化导致了光学常数实部的绝对值和虚部随退火温度的升高而减小, 能量损失谱的峰值出现向低能方向移动, 峰的高度增加, 表现出光学性质的尺寸效应.

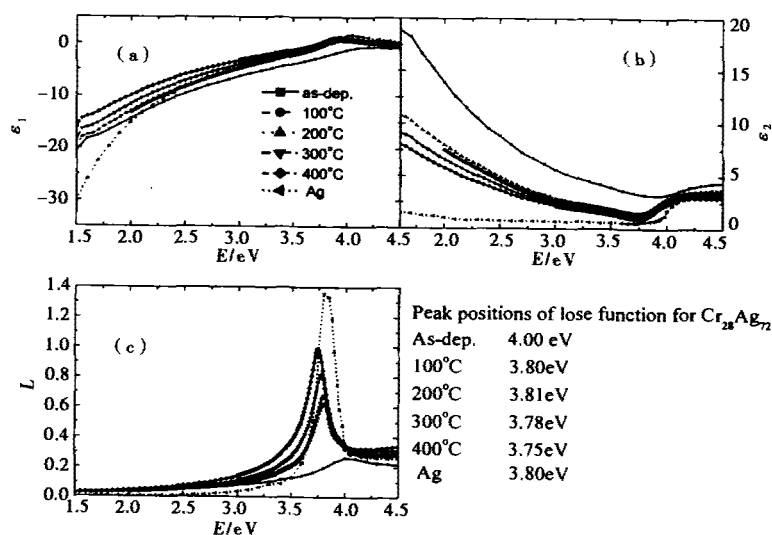


图 3 Cr₂₈Ag₇₂ 样品不同退火温度下的介电常数和能量损失谱随退火温度的变化

Fig. 3 The dielectric functions and energy loss functions of Cr₂₈Ag₇₂ granular films at different annealing temperature

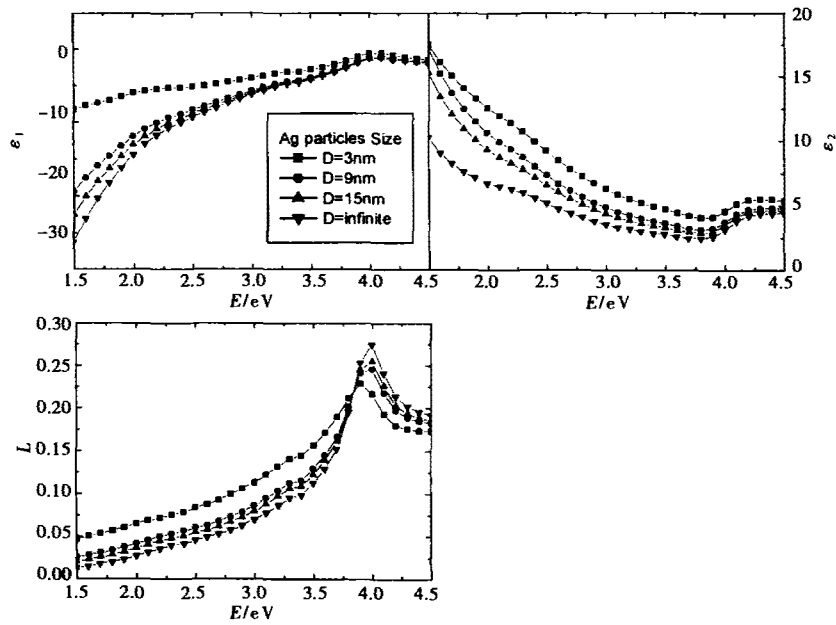


图4 利用EMA计算的 $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ 样品的介电常数和能量损失谱随Ag颗粒尺寸的变化

Fig. 4 Calculated dielectric functions and energy loss functions of $\text{Cr}_{28}\text{Ag}_{72}$ granular films at different annealing temperature by EMA

REFERENCES

- [1] Sunhun Cho, Soonil Lee, Soo-ghee Oh, *et al.* Optical properties of Au nanocluster embedded dielectric films. *Thin Solid Films*, 2000, **377/378**: 97—102
- [2] Dan Dalacu, Ludvik Martinu. Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO₂ nanocomposite films. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(1): 228—235
- [3] Simko S J, Cheng Y T, Militello M C. The effects of elevated-temperature on sputter depth profiles of silver nickel bilayers. *J. Vac. Sci. Technol A*, 1991, **19**(3): 1477—1481
- [4] Smithells C J, Brandes E A. *Smithells Metal Reference Book*. 6th edition. London: Butterworth, 1983, 11—12
- [5] Chen L Y, Feng X W, Su Y, *et al.* Design of a scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(7): 1299—1305
- [6] WANG Song-You, JU Xiao-Hua, LI He-Yin, *et al.* The size effect on optical and magneto-optical properties in Fe-Ag granular films. *Acta physica Sinica* (王松有, 巨晓华, 李合印, 等. Fe-Ag 颗粒膜的光学及磁光尺寸效应. *物理学报*) 2001, **50**(11): 2252—2257