

退火对 Ag-SiO₂ 复合薄膜形貌和光学特性的影响*汪壮兵¹, 赵亚丽², 梁 齐¹, 明 海², 许小亮²

(1. 合肥工业大学 理学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 使用磁控溅射制备 Ag 和 SiO₂ 相间的多层膜, 系统研究了退火对复合薄膜形貌和光学特性的影响。实验发现退火时间越长, Ag 颗粒直径越大, 吸收谱峰位相对较短的退火时间有红移现象, 并且吸收谱峰比较宽, 比较强。在退火时间足够长的情况下, 随着每层 SiO₂ 厚度的减小, Ag 颗粒直径也减小, 吸收峰强度变小, 峰宽变窄, 峰位有蓝移现象。我们做了大量实验, 总结出了退火时间的计算公式。薄膜经过合适的退火时间, 放置 20d 后发现出现小平面的结构, Ag 颗粒分裂, 吸收谱峰宽变窄, 吸收峰位蓝移。不同退火温度下的吸收谱表明 500℃ 是一个比较理想的退火温度。

关键词: 复合薄膜; 退火; 光吸收谱; 原子力显微镜
中图分类号: O782.9 **文献标识码:** A
文章编号: 1001-9731(2007)增刊-0354-04

1 引 言

纳米颗粒由于粒子尺寸小, 比表面积大, 表面原子数多, 表面能和表面张力随粒径减小而增大, 其表现出量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等一系列不同于常规固体的新奇特性, 在催化、信息存储及非线性光学等领域有广阔的应用前景。将金属纳米颗粒镶嵌于光学陶瓷基体中形成的复合纳米金属陶瓷薄膜同时具有传统复合材料和现代纳米材料的优越性, 是一种新型的非线性光学功能材料, 具有较大的光学三阶非线性极化率和超快时间响应特性, 在光开关和光计算机等领域有重要的应用。目前制备这种纳米复合颗粒所涉及的金属纳米颗粒主要有 Au, Ag, Pt, Fe, Ni 等^[1], 尤其是 Au、Ag/SiO₂ 纳米复合颗粒在增强表面等离子共振^[2]、抗体检测^[3]、非线性光学开关、表面拉曼散射增强^[4]等方面有众多潜在的应用而备受瞩目。

Ag 的复合薄膜是纳米 Ag 颗粒或者团簇镶嵌在一种不导电的介质中形成的薄膜。由于其特殊的光学性质, 一直受到人们的关注。制备 Ag-SiO₂ 复合薄膜国内已经有很多报道。例如蒋昌忠等人报道了 Ag 离子注入非晶 SiO₂ 的光学吸收、拉曼谱和透射电镜研究^[5-7], 发现不同注入剂量对形成纳米颗粒的大小、形态、分布、微结构的差异及对复合材料光学性质的影响。迄今的研究还有: Ag/SiO₂ 介孔组装体系的结构与光吸收特性^[8], SiO₂/Ag 核壳结构纳米粒子的制备及表征^[9], 银粒子的

表面修饰及荧光表面增强效应^[10], 纳米银掺杂二氧化硅复合颗粒的制备及表征^[11]。Ag-SiO₂ 多层膜的研究也有报道^[12]。除了文献[7]中提到的不同气氛退火的光吸收研究, 其它退火效应对光吸收的影响甚少见到, 尤其用磁控溅射方法制备 Ag-SiO₂ 相间的多层膜、研究退火对其形貌和吸收谱的影响尚未见报道。

用分层循环镀膜的方法制备 Ag 和 SiO₂ 的复合薄膜, 是一种比较好的镀膜方式, 但是制备得到的复合薄膜是 Ag 颗粒镶嵌在 SiO₂ 薄层之间, 由于 Ag 复合薄膜的光增强效应是一种近场效应, 其局域范围是 Ag 颗粒之间的距离和颗粒半径, 只有 Ag 颗粒分布在复合薄膜的表面附近其局域能量才能被利用, 退火可以使得 Ag 颗粒获取能量而扩散到薄膜的表面。本文的核心就是研究怎样通过热退火工艺使薄膜的光学性能达到最好, 实验发现退火温度、退火时间和每层 SiO₂ 的厚度对薄膜的形貌和光学特性有重要影响。

2 薄膜的制备

用磁控溅射分层镀 Ag 和 SiO₂ 薄膜, 改变 SiO₂ 层的厚度, 经过几个循环, 形成 Ag 膜分布在 SiO₂ 薄膜之间的一种分层的夹层结构, 总的膜厚为 24nm。Ag 与 SiO₂ 薄膜的溅射功率分别为 20W 和 80W, 生长速率分别为 6nm/min 和 0.8nm/min。实验时本底真空为 5×10⁻⁴Pa, 溅射工作气体是 Ar, 工作压强为 3Pa。实验中使用 4N 纯度的 Ag 靶和 SiO₂ 靶, 以超声清洗的玻璃为衬底, 薄膜的厚度是通过膜厚测试仪控制的。样品在快速退火炉中进行热处理, 其升温的速率 100℃/s。用 N₂ 作为保护气体, 经过热处理, 使得 Ag 颗粒扩散到复合薄膜的表面附近。变化每层 Ag 和 SiO₂ 的厚度, 制备出颗粒大小、浓度和形貌不同的 Ag 颗粒。其实验参数如表 1 所示。

表 1 Ag-SiO₂ 复合薄膜的样品分层制备参数Table 1 Fabrication parameters of Ag-SiO₂ composite films

样品编号	1 [#]	2 [#]
(Ag, SiO ₂ 膜厚(nm))×层数	(3,5)×3	(2,10)×2

薄膜的吸收谱是在中国科学技术大学结构分析中心的深紫外-可见-近红外分光光度计 SolidSpec-3700 仪器上测量的, AFM (原子力显微镜) 测试使用的是合肥工业大学理学院的本原 CSPM4000 仪器。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50472008); 安徽省自然科学基金资助项目 (070414187)

收到稿件日期: 2006-03-02

通讯作者: 许小亮

作者简介: 汪壮兵 (1974-), 男, 安徽桐城人, 副教授, 博士, 从事光电功能材料研究。

3 实验结果分析

3.1 退火时间及 SiO₂ 层的厚度对薄膜结构的影响

为了研究退火时间长短对 Ag-SiO₂ 表面形貌的影响, 我们对 2# 样品做了退火温度为 500℃、退火时间分别为 8 和 18min 的原子力显微图像, 见图 1(a) 和图 1(b)。从图中可以看出, 当退火时间为 8min 时(对应图 1(a)), 从薄膜表面看有一些深色阴影, 这是因为退火时间太短, Ag 颗粒虽然获得了足够的迁移能量, 但是没有来得及扩散到薄膜表面, 仍然处于薄膜内部; 当退火时间为 18min 时(对应图 1(b)), Ag 颗粒已经扩散到复合薄膜的表面。比较图 1 的(a)、(b)两图, 可见(a)图的阴影与(b)图颗粒浓度和大小有一定差异, (a)图颗粒较小而浓度较大。我们推测利用分层制备 Ag-SiO₂ 复合薄膜, 在未退火前 Ag 就以团簇或者颗粒的形式镶嵌在 SiO₂ 薄膜之间。在快速退火工艺中, 由于升温速率比较快, 每个 Ag 颗粒都能同时获得足够能量而集体向薄膜的表面扩散, 而在扩散过程中颗粒间有一定的融合所致。

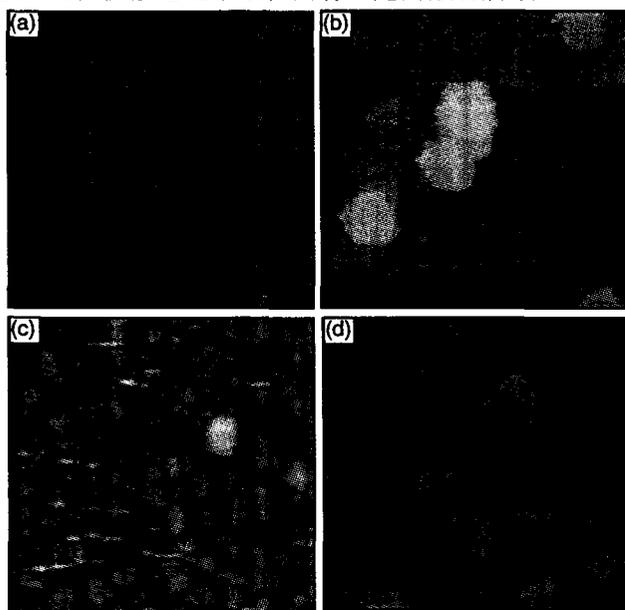


图 1 退火时间及 SiO₂ 层厚度对形貌的影响

Fig 1 The influence of annealing time and thickness of SiO₂ to the morphology of films

在退火温度足够高(500℃)、退火时间足够长的情况下, 我们发现每层 SiO₂ 的厚度影响薄膜表面 Ag 颗粒的大小。图 1(c) 和图 1(d) 分别是 SiO₂ 厚度为 5nm (对应 1# 样品, 退火时间 10min) 和 10nm (对应 2# 样品, 退火时间 20min) 的薄膜形貌, 从图中可以明显看出, SiO₂ 层较厚的薄膜其 Ag 颗粒粒径较大。Ag 颗粒在扩散的过程中, 有两种行为, 一是被 SiO₂ 层中的缺陷所俘获而无法到达表面, 或者是相互融合而形成大的颗粒到达薄膜表面。Ag 颗粒到达表面需要扩散的距离越大(扩散距离对应每层 SiO₂ 厚度), 则被 SiO₂ 层中的缺陷所俘获的概率越大, 同时 Ag 颗粒发生融合的概率也越大, 由于颗粒发生融合和被缺陷俘获相比占优势, 这样扩散的

距离越远(或者说 SiO₂ 层越厚), 薄膜表面的 Ag 颗粒粒径越大。

图 2 是在相同的退火工艺下薄膜表面 Ag 颗粒粒径分布图, 其中图 2(a) 对应 2# 样品, 图 2(b) 对应 1# 样品。从图中可以看出: 2# 样品分布最多的粒径大小为 35nm, 大于 1# 样品的 15nm; 同时, 2# 样品的粒径分布比较宽, 粒径分布在 30~65nm 之间比较多, 而 1# 样品粒径分布比较窄, 粒径分布局限在 5~30nm 之间。换句话说, 随着每层 SiO₂ 厚度的增加, 其颗粒直径分布函数峰值向颗粒直径大的方向移动, 而分布函数的半高宽变大。

3.2 退火时间、退火温度及每层 SiO₂ 厚度对薄膜吸收谱的影响

对于同一个样品(如 2# 样品), 在相同的退火温度下, 退火时间越长, 越有利于 Ag 颗粒获得能量迁移到 SiO₂ 表面, 在迁移的过程中, Ag 颗粒之间发生融合, 使得 Ag 颗粒直径随退火时间的加长而变大, 而退火时间比较短的话, 大部分 Ag 颗粒可能仍然在 SiO₂ 薄层内, 前面的 AFM 图像(图 1(a) 和图 1(b)) 也证实了这一点。其吸收谱波峰相对较短的退火时间有红移现象, 并且吸收谱峰比较宽, 比较强, 见图 3(a)。图中曲线 1 退火时间为 18min, 曲线 2 退火时间为 8min, 退火温度均为 500℃。

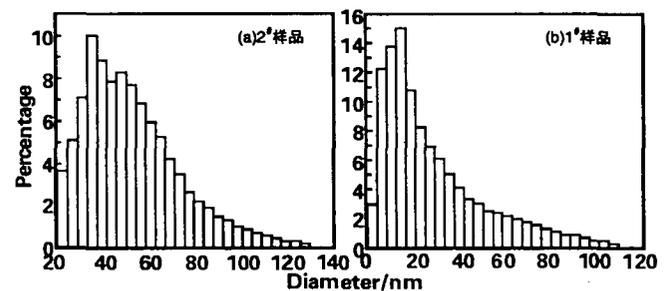


图 2 Ag 粒径分布图

Fig 2 Distribution of Ag diameter

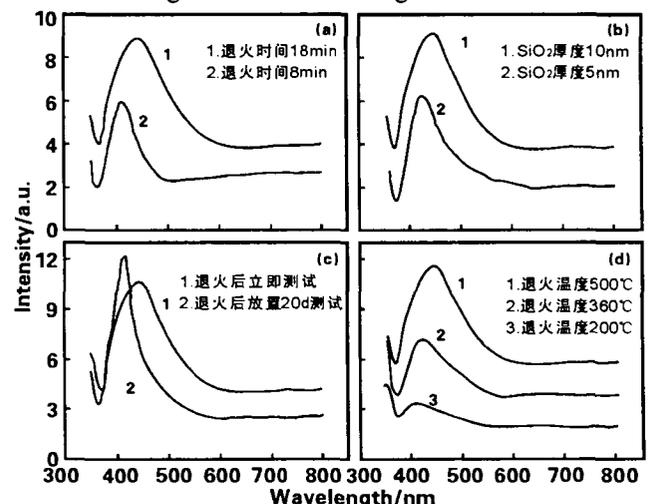


图 3 退火时间、退火温度和每层 SiO₂ 厚度对薄膜的吸收谱的影响

Fig 3 The influence of annealing time, temperature and thickness of SiO₂ to the absorption spectrum of Ag-SiO₂ films

改变每层 SiO₂ 的厚度, 比较 1[#]样品和 2[#]样品, 当退火时间足够长, 让 Ag 有足够能量漂移到 SiO₂ 表面时, 我们发现随着每层 SiO₂ 厚度的减小, 其吸收峰强度变小, 峰宽变窄, 峰位有蓝移现象, 见图 3(b)。图中曲线 1 对应每层 SiO₂ 厚度为 10nm, 曲线 2 对应每层 SiO₂ 厚度为 5nm, 退火时间均为 18min, 退火温度为 500℃。SiO₂ 厚度对吸收谱的影响我们认为与退火时间长短对吸收谱的影响类似, 二者均是由于 Ag 颗粒粒径发生了变化, 随着每层 SiO₂ 厚度增加, 在退火时间足够长的情况下, Ag 颗粒到达表面的扩散距离越大(扩散距离对应 SiO₂ 厚度), 这样 Ag 颗粒在扩散期间就有更多的机会相互融合, 使得薄膜表面 Ag 颗粒粒径变大(AFM 图像也证实了我们的分析, 见图 1(c)和图 1(d)), 因此吸收谱随着 SiO₂ 厚度的增加发生红移, 并且吸收谱峰比较宽, 比较强。

我们经过大量实验, 总结出合适的退火时间 $T=D \times \frac{7}{4}$ min, 其中 D 为 SiO₂ 层的厚度, 单位为 nm。以 2[#] 样品每层 SiO₂ 厚度为 10nm 来说明: Ag 漂移长度根据每层 SiO₂ 厚度而定, 如果 SiO₂ 层较厚, 而退火时间不长, 则 Ag 达不到表面, Ag 颗粒直径较小, 吸收峰谱窄, 强度小, 有蓝移, 这一点我们在上面已经讨论过, 见图 3(a)。我们发现当退火时间 $T < 7$ min, SiO₂ 表面不平整, 因此讨论必须在退火时间 $T > 7$ min 时间段进行。当 $7 < T < 17.5$ min, 在此退火时间段, Ag 颗粒直径不断增大, 颗粒直径分布函数的半高宽 Δd 变大, 其吸收谱强度增强; 当 $T \geq 17.5$ min, 譬如 $T = 20$ min, 此时 Ag 颗粒直径继续增大, 颗粒直径分布函数的半高宽 Δd 也继续变大, 吸收谱强度增大, 将此样品放置 20d 后, 产生小平面, 颗粒分裂, 导致 Ag 颗粒直径减小, 颗粒直径分布函数的半高宽 Δd 也减小, 但吸收谱强度继续增大, 光谱变窄, 吸收峰位蓝移, 其吸收谱特性见图 3(c), 其中曲线 1 为退火后立即测试的光谱, 曲线 2 为退火放置 20d 后的光谱图, 退火温度均为 500℃。

图 4 是 2[#]样品经过退火时间为 20min 放置 20d 后的 AFM 图, 从图中可明显看出小平面的出现, 其原因是面心立方结构中表面自由能比较小的是 (111) 面。在适当的退火条件下, 为了降低体系的表面自由能, 表面 Ag 原子进行重组, 形成一个平行于衬底的 Ag (111) 小平面。而其它样品在放置一段时间没有形成小平面, 原因是形成这样的小平面, 需要有足够高的能量和足够长的时间把小平面的侧面原子移掉, 才能形成小平面结构, 而退火时间比较短退火温度比较低(低于 500℃) 的样品, 有一部分 Ag 原子没有从其侧面移除, 从而无法形成小平面结构。经过上面的实验和分析, 我们得出结论其合适的退火时间为: $T = D \times \frac{7}{4}$ min。



图 4 样品经过退火放置 20d 后的 AFM 图

Fig 4 The AFM pattern of the sample 20 days after annealing

不仅退火时间对吸收光谱有影响, 其退火温度的选择也很重要。图 3(d) 是 2[#]样品退火温度分别为 200、360 和 500℃, 退火时间为 18min 的吸收光谱。从图中可以看出: 当退火温度为 200℃ 时, 由于 SiO₂ 表面不成型, 与 Ag 颗粒混在一起, Ag 迁移不到 SiO₂ 表面, 吸收谱与纯 SiO₂ 一样, 见图 3(d) 中的曲线 3; 当退火温度为 360℃ 时, 吸收光谱得到了改善, 出现了小的吸收峰, 见图 3(d) 中的曲线 2; 而当退火温度达到 500℃ 时, 其吸收峰已经非常明显, 其强度大于 200℃ 和 360℃ 退火, 见图 3(d) 中的曲线 1。由于玻璃衬底高于 500℃ 会熔化, 所以高于 500℃ 的退火我们未做尝试。退火温度比较低(譬如 200℃), Ag 粒子获得的能量有限, 如果这个能量低于其克服 SiO₂ 层的势垒, 无论退火时间多长, Ag 粒子也无法达到薄膜的表面, 因此只有退火温度比较高, 薄膜的吸收谱才有明显的吸收峰。

4 结 论

使用磁控溅射制备了 Ag 和 SiO₂ 相间的多层膜, 研究了退火对其吸收光谱和形貌的影响, 发现随着退火时间的延长, 其吸收谱有红移现象, AFM 显示其颗粒直径变大; 退火时间的选择与每层 SiO₂ 的厚度有关, 经过大量实验分析, 得到了退火时间扩散厚度变化的公式; 我们也做了退火温度对薄膜的吸收谱影响分析, 在退火时间足够的情况下, 每层 SiO₂ 的厚度越薄, 其表面 Ag 颗粒越小, 其吸收峰强度变小, 峰宽变窄, 峰位有蓝移现象。

参考文献:

- [1] Hardikar V V, Matijevic E. [J]. Colloid and Interface Science, 2000, 221(1):133.
- [2] Yguerabide J, Yguerabide E E. [J]. Analytical Biochemistry, 1998, 262(2):137.
- [3] Kalele S A, Ashtaputre S S, Kulkarni S K, et al. [J]. Chem Phys Lett, 2005, 404:136.
- [4] Fornasiero D, Grieser F. [J]. Colloid and Interface Science, 1991, 141:168.
- [5] 陈海波, 蒋昌忠, 石 瑛, 等. [J]. 功能材料, 2003, 34(6):714.

- [6] 刘向绯, 蒋昌忠, 任 峰, 等. [J]. 物理学报, 2005, 54(10): 4633.
- [7] 张 丽, 蒋昌忠, 任 峰, 等. [J]. 物理学报, 2004, 53(9): 2910.
- [8] 吴 侠, 吴玉程, 李广海, 等. [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2004, 27(1):27.
- [9] 胡永红, 容建华, 刘应亮, 等. [J]. 化学学报, 2005, 63(24):2189.
- [10] 庄 严, 周 群, 李晓伟, 等. [J]. 光谱实验室, 2005, 22(4):881.
- [11] 齐 朔, 陈 东, 唐芳琼, 等. [J]. 无机化学学报, 2006, 22(1):161.
- [12] Song Z T, Chen S, Wang Y, et al. [J]. Journal of Photon, 2005, 34(11):1736.

Annealing effect to the morphology and absorption properties of Ag-SiO₂ composite films

WANG Zhuang-bing¹, ZHAO Ya-li², LIANG Qi¹, MING Hai², XU Xiao-liang²

(1. School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Ag/SiO₂ multilayer films on glass substrate were prepared by RF magnetron sputtering. The annealing influence to the morphology and the absorption properties of Ag-SiO₂ composite films was studied. The diameter of Ag particles became bigger with a longer annealing time. The peak width of absorption spectrum became wider and more intensive and red shift occurred, compare to a relative short annealing time. If the annealing time is long enough, the diameter of Ag particles became smaller and absorption peak became weaker and narrower with a thinner thickness of SiO₂, and blue shift occurred in the spectrum. The formula of annealing time was obtained from the experiments. Small facets parallel to substrate appeared and Ag particles under adequate annealing time were split into small particles after 20d. Accordingly, the peak of the absorption spectrum became narrower and blue shift took place. The absorption spectrum after different annealing temperature shows that the idea temperature is 500°C.

Key words: composite films; annealing; absorption spectra; atomic force microscopy