

Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光吸收特性

李 燕¹, 王成伟^{1,2}, 赵新宏¹, 王 建¹

(1. 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要 采用电化学沉积工艺, 成功制备了铜/氧化铝 (Cu/AAO) 纳米有序阵列复合结构. 研究发现, 在 λ 为 570 nm 附近出现了明显的 Cu 表面等离子共振吸收峰, 且随 Cu 沉积量的增加, 吸收峰位稍有蓝移, 其强度逐渐增强, 峰形由宽变锐; 另外还发现, 该结构的吸收边随着 Cu 沉积量 (或长径比) 的增加大幅度红移, 可以在近紫外至近红外的大范围内移动, 最大频移量超过 500 nm, 且 Cu 表面等离子振荡吸收峰会随着吸收边的大幅度红移被掩盖而逐渐消失. 对该结构光吸收边的调制机理进行了理论分析, 阐释了吸收峰逐渐消失的原因, 并从理论上定性解释了导致吸收峰位蓝移及宽化的主要原因.

关键词 纳米有序阵列; 表面等离子共振; 吸收峰; 吸收边

中图分类号 O644; O443

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1101-05

对由金属纳米粒子埋植于介质薄膜中形成纳米复合结构薄膜的研究始于 20 世纪 80 年代中期^[1], 由于介电限域和量子限域效应, 在其结构的表面等离子共振 (SPR) 波长附近表现出很好的光学特性^[1~4], 其线性光学响应出现一个强的吸收带, 同时其非线性光学响应也表现出明显的增强效应. 由此, 金属/介质纳米复合结构薄膜表面等离子共振波长附近的光学响应及其应用研究 (如表面增强拉曼光谱、表面增强倍频谐振器、传感器及全光学开关器件等) 备受人们关注. 由于表面等离子共振特性本质上依赖于金属纳米粒子与介质宿主材料的构成和相互作用, 因此, 纳米粒子的尺寸和形状的改变, 甚至还包括改变表面等离子共振吸收带的峰位、强度和波带宽度等均被广泛研究^[1~7], 并已具有很好的应用前景^[8~14].

该类结构按金属纳米粒子在介质中埋植和分布形式的不同, 可分为无序结构和有序结构, 而有序结构体系则更易于通过金属组分比来改变复合结构的介电函数, 进而实现对其透射、反射及吸收等光学特性的调制. 金属纳米粒子/介质有序复合结构体系的制备方法有多种, 其中模板合成法是目前较为典型的一种. 该方法具有可直接通过改变模板的结构参数或合成时的工艺参数控制金属纳米粒子的形态和组分比的优点. 以阳极氧化铝 (AAO) 为模板, 我们已成功制备了大面积高度取向的金属/AAO^[15]、半导体/AAO^[16,17] 以及碳纳米管/AAO^[18] 等纳米有序阵列自组装复合结构. 本文报道 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构光吸收特性的研究结果, 所述及的 Cu 表面等离子共振吸收峰是文献[19]所没有观察到的, 同时发现, 在此体系中, 不断增强且变锐的吸收峰会随着吸收边的大幅度红移而逐渐消失, 并对这一现象作了定性的理论解释.

1 实验部分

1.1 AAO 模板的制备

将机械抛光后的高纯铝箔 (99.99%, 25 mm × 20 mm × 0.3 mm) 经丙酮超声脱脂后, 于真空 450 °C 下退火 5 h, 消除铝基内部的应力及缺陷. 用 0.6 mol/L NaOH 浸泡除去表面氧化层后, 于室温下放入

收稿日期: 2005-05-31.

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (批准号: ZS021-A25-029-C) 资助.

联系人简介: 王成伟 (1956 年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料制备及物性研究. E-mail: cwang@nwnu.edu.cn

$V(\text{HClO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 4$ 的混合溶液中, 进行电化学抛光(电流 300 ~ 500 mA, 时间 2 ~ 5 min), 然后在 1.2 mol/L 硫酸(H_2SO_4 , 0 °C) 或 0.3 mol/L 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 0 °C) 溶液中进行二次阳极氧化, 电极工作电压 15 ~ 45 V, 氧化后的基片用去离子水冲洗, N_2 气吹干, 得到符合要求的 AAO 模板.

1.2 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的制备

室温下用本实验室设计的交流电化学沉积装置, 在硫酸铜溶液(CuSO_4 , 120 g/L) 中进行电化学沉积, 将 Cu 纳米粒子植入 AAO 模板中. 辅助电极选用石墨, 电解液的 pH 值为 2.0 ~ 3.0, 工作电压 12 V(有效值), 工作频率 300 Hz. Cu 纳米粒子沉积量(或长径比)可由沉积时间来控制, 样品的沉积时间分别为 10, 20, 35, 70, 120, 180 和 270 s. 之后, 将样品浸入饱和 HgCl_2 溶液中, Al 基与饱和 HgCl_2 发生汞齐化反应后, 得到 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构膜.

1.3 结构与物性的表征

用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)表征了 AAO 模板及 Cu/AAO 的形貌结构. 用 UV-VIS-NIR(Lambda-900) 光谱仪测量了解离后 Cu/AAO 有序阵列复合结构的光吸收特性.

2 结果与讨论

通过 TEM 对 AAO 模板形貌结构的观察[图 1(A)], 可清晰地看到呈六方点阵排列的有序孔洞阵列, 孔径分布均匀. 采用不同的工艺条件, 可以得到平均孔径为 10 ~ 200 nm, 孔密度为 $10^{11} \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 厚度约 30 ~ 60 μm 等不同结构参数的系列多孔 AAO 模板. 从图 1(B) 给出的对 AAO 模板孔径大小的统计分布图可以看到, 所采用的模板平均孔径均为 47 nm, 孔密度约 $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. SEM 对 AAO 模板截面的表征结果表明, 模板内形成的微孔取向一致, 互不连通, 彼此平行且垂直于膜面[图 1(C)]. 在此孔洞阵列中沉积 Cu 后, Cu 组分的长径比(长度/直径, l/d)会随着沉积时间的逐渐延长而增加, 且长成的纳米线相互分立, 彼此平行, 表观形状与模板的柱形微孔一致^[15,17,18,20].

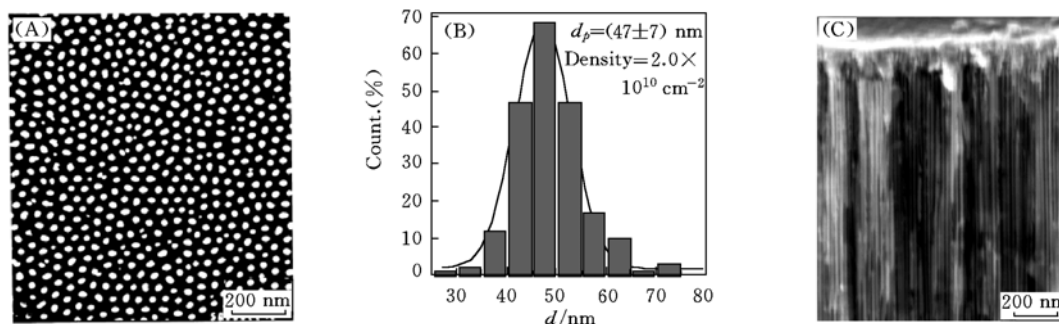


Fig. 1 Typical photographs of AAO template prepared in sulfuric acid

(A) TEM micrograph of the surface view of AAO; (B) the distribution diagram of the pore diameters of AAO; (C) SEM micrograph of the cross-section view of AAO. Size of the sample; 0.10 mm \times 20 mm \times 30 mm; electrolyte: 0.2 mol/L H_2SO_4 ; temperature: 0 °C; voltage: 18 V; anodizing time: 4 h.

图 2 是 AAO 空模板的光吸收谱. 由图 2 可见, AAO 在近紫外至近红外(340 ~ 2700 nm)范围内的吸收系数平均约为 0.166, 这说明 AAO 对整个复合体系吸收的贡献很小. 从图谱上迭加的干涉条纹可知, AAO 模板厚度均匀, 且上下两个表面均非常平整.

在 AAO 模板中沉积 Cu 纳米粒子时, Cu 的沉积量主要取决于两个基本条件, 即模板的结构参数和沉积时间. 本文主要通过沉积时间来调节 Cu 的沉积量. 在采用交流电沉积工艺时, 在起始阶段, 复合结构中 Cu 的沉积量随沉积时间近似为线性增加, 而后逐渐趋于饱和. 这是由于采用交流电沉

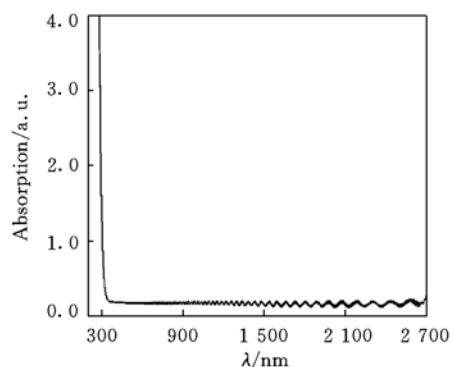


Fig. 2 Absorption spectrum of AAO membrane

积,当沉积量接近孔口时,沉积周期中的氧化与还原过程达到平衡,净沉积量不再增加所致.

沉积 Cu 后, Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光吸收谱见图 3. 图 3 谱线 *a* 为空模板的光吸收谱,与图 3 谱线 *b*~*h* 相对应的复合结构中 Cu 的沉积时间分别为 10, 20, 35, 70, 120, 180 和 270 s. 由图 3 可以看到,在可见光区,谱线 *b*, *c*, *d*, *e* 和 *f* 上出现明显的 Cu 表面等离子共振吸收峰,分别位于 577, 575, 572, 568 和 562 nm, 其强度不断增加,峰形逐渐由宽变锐,且峰位随着 Cu 沉积量的增加而稍有蓝移,但随着沉积时间的进一步延长,吸收峰逐渐消失. 然而,在此体系中出现 Cu 表面等离子共振吸收峰的实验现象在文献[19]中却未被观察到,可认为,模板中与大气相通的微孔使得具有高表面活性的 Cu 纳米粒子易于吸附氧气,甚至与氧气结合,是导致 Cu 表面等离子共振吸收峰消失的主要原因. 而实验结果表明, O₂ 的吸附可能不是抑制 Cu 表面等离子共振吸收峰出现的主要原因. 由于 AAO 空模板为宽带隙材料,在 340~2 700 nm 的范围内吸收系数很小(平均约为 0.166),因此,可认为在此波段出现的吸收峰应与 Cu 的沉积有关,且根据与 Cu 等离子激元相对应的吸收波长,可确定在实验中观察到的位于 570 nm 附近的吸收峰是 Cu 纳米粒子所产生的表面等离子激元共振吸收,与 Cu/Al₂O₃ 无序埋植体系观察到的结果一致^[1~3,7].

由图 3 可见,与谱线 *a*~*h* 对应的吸收边分别位于 320, 354, 405, 467, 575, 677, 767 和 866 nm, 这说明:(1) 沉积 Cu 后, Cu/AAO 复合体系的吸收边随 Cu 沉积量的增加而大幅度红移,相对于 AAO 空模板,最大红移量超过了 500 nm,这远大于金属/介质无序复合体系对吸收边的调制幅度^[11,12];(2) 吸收边位置随 Cu 沉积量的改变可在近紫外、整个可见光区至近红外区的大范围内移动;(3) 由图 4 的复合体系吸收边红移量随沉积时间的变化曲线可以看出,吸收边的红移量随 Cu 沉积时间的延长而不断增加. 说明,随 Cu 沉积量的增加,吸收峰位蓝移的同时吸收边在发生红移,且红移幅度远大于峰位蓝移量 15 nm,因此,随着 Cu 纳米粒子在复合结构中的组分比的进一步增加,吸收峰必将很快地被吸收边掩盖而消失.

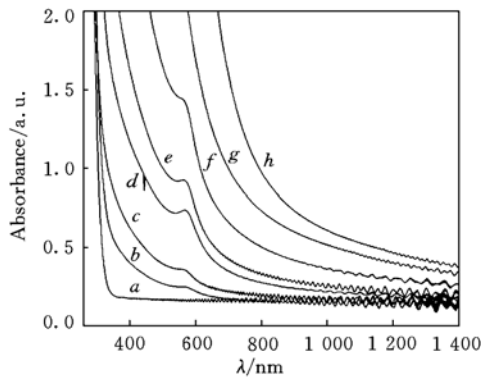


Fig. 3 Absorption spectra of the Cu/AAO nano-array composites

a. AAO; *b.* Cu/AAO, 10 s; *c.* Cu/AAO, 20 s;
d. Cu/AAO, 35 s; *e.* Cu/AAO, 70 s; *f.* Cu/AAO,
120 s; *g.* Cu/AAO, 180 s; *h.* Cu/AAO, 270 s.

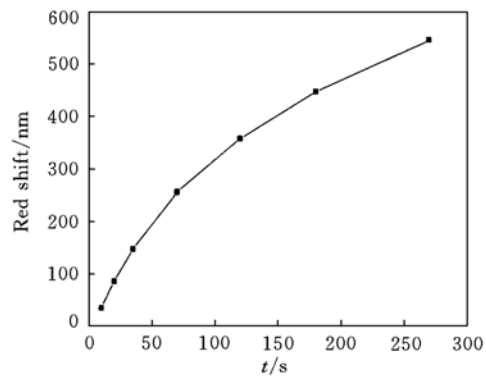


Fig. 4 The quantity of red-shift of absorption band-edge variation curve with the time of Cu deposition

Structural parameter of AAO: diameter of the pore 47 nm; density 10^{10} cm^{-1} ; thickness 15 μm .

在 Cu/AAO 有序阵列复合结构中,受模板限制,微孔中生长的 Cu 纳米线(或棒)之间均相互独立、彼此平行且与入射光取向一致,根据 Martin 等^[21,22]的研究结果,此结构可能为 Maxwell-Garnett (M-G) 有效介质理论比较理想的模型^[23],因此,可采用 M-G 理论对 Cu/AAO 复合结构的光吸收特性进行讨论. 基于 M-G 理论,金属/介质有序阵列复合结构的总线性吸收系数由下式给出:

$$\alpha = \frac{18\pi f_m \epsilon_0'^{3/2} \epsilon_m''}{(\epsilon_m' + k_m \epsilon_0')^2 + \epsilon_m''^2} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

式中, ϵ_m' , ϵ_m'' 分别是金属组分复介电常数的实部和虚部; ϵ_0' 为介质载体复介电常数的实部; f_m 是金属组分的体积分数; λ 是入射光波长; k_m 为处于入射光场中金属纳米粒子的屏蔽参量,它与金属纳米棒(线)的形状及相对于入射电场的取向有关,可由纳米线长度 l 和直径 d 近似表达为 $k_m \approx 1 + d/l$.

图 5 给出的屏蔽参量 k_m 随长径比 (l/d) 的变化曲线表明, k_m 随 Cu 沉积量的增加而迅速减小. 显然, 当 $\varepsilon'_m + k_m \varepsilon'_0 = 0$ 时, 吸收取得极大值,

$$\alpha = \frac{18\pi f_m \varepsilon_0^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{1}{\varepsilon_m''}$$

并且 Cu 表面等离子共振吸收峰位取决于 Cu 纳米粒子和基质的介电函数; 吸收峰强度随 Cu 沉积量的增加而增大, 这与实验结果一致. 这里, Cu 的沉积量对等离子共振吸收峰位的影响可被认为是偶极共振. 在金属复合体系中, 当金属组分的感应电场达最大值时, 吸收峰强度也相应地达到最大值, 在 Cu/AAO 有序阵列复合结构中, 这一位置出现在 $\varepsilon'_m = k_m \varepsilon'_0$ 处, 由于 ε'_m 为负值并在等离子吸收边附近递减, 因此, 随着屏蔽参量 k_m 的减小, 亦即随 f_m 的增加, 偶极共振出现的位置会逐渐蓝移, 从而引起吸收峰位的蓝移. 在本文实验所提供的工艺条件下, 峰位蓝移量约为 15 nm.

M-G 理论还给出, Cu/AAO 阵列复合结构的吸收边位置取决于 $18\pi f_m \varepsilon_0^{3/2} \varepsilon_m'' / [(\varepsilon'_m + k_m \varepsilon'_0)^2 + \varepsilon_m''^2]$, 令

$$\beta = \frac{18\pi f_m \varepsilon_0^{3/2} \varepsilon_m''}{(\varepsilon'_m + k_m \varepsilon'_0)^2 + \varepsilon_m''^2}$$

则吸收边随 β 的增加而红移. 由此可见, ε'_0 , ε_m , f_m 及 k_m 的变化都会引起吸收边的移动. 而金属沉积量的变化并不引起 $\varepsilon_0(\omega)$ 的改变, 且尺寸效应引起 ε_m 的变化亦很小, 因此, 若忽略介电函数的变化, 则 f_m 和 k_m 是引起吸收边移动的主要因素. 随着 Cu 沉积量的增加, 组分比 f_m 增加的同时, 屏蔽参量 k_m 迅速减小, 二者的变化均使 β 迅速增大而引起吸收边的大幅度红移. 这与实验中观察到该复合结构吸收边大幅度红移的实验规律相吻合 (见图 3).

实际的 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构的光吸收特性除受粒子尺寸、形状、沉积量和介电常数的影响外, 还受金属的晶态、缺陷结构和杂质分布等因素的影响, 并且 M-G 理论基于经典电磁理论而没有考虑对金属微粒介电函数的修正, 但以上理论分析结果与实验规律基本相符. 因此, 可认为, 导致 Cu 纳米粒子表面等离子共振吸收峰逐渐消失的原因是吸收边的大幅度红移, 并由此推测, 文献 [19] 未观察到 Cu 表面等离子共振吸收峰的原因可能是吸收峰已被大幅度红移的吸收边掩盖而消失. 同时, 实验结果还给出, 对于 Cu/AAO 有序阵列复合结构, 通过调节模板结构参数和合成时的工艺参数, 用 f_m 及 k_m 对 β 的增量进行控制, 便可实现对复合体系吸收边的大幅度可控调制, 这里观察到的对吸收边超过 500 nm 的调制幅度尚未见文献报道.

3 结 论

研究了由电化学沉积工艺制备的 Cu/AAO 纳米有序阵列复合结构体系的表面等离子共振吸收特性. 研究表明, 样品的光吸收谱中出现了明显的 Cu 纳米粒子的表面等离子共振吸收峰, 位于 $\lambda = 570$ nm 附近. 随着 Cu 沉积量 (或长/径比) 的不断增大, 吸收峰位稍有蓝移, 强度逐渐增加, 峰形由宽变锐, 但逐渐在谱中消失; 另外还发现该结构的吸收边随 Cu 沉积量 (或长/径比) 的增加大幅度红移, 可实现在近紫外至近红外的大范围内移动, 最大频移量超过 500 nm, 且 Cu 表面等离子共振吸收峰会随着吸收边的大幅度红移被掩盖而逐渐消失; 对该结构光吸收边的调制机理作了理论分析, 阐释了吸收峰逐渐消失的主要原因源于复合结构吸收边的大幅度红移, 并从理论上定性解释了导致吸收峰位蓝移及宽化的主要原因.

参 考 文 献

[1] Requejo I. J., Coso R. D., Solis J. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2005, **86**: 1931041-3

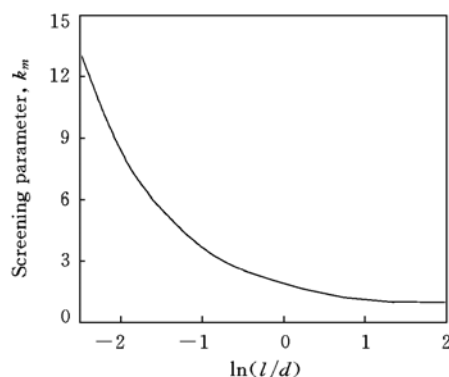


Fig. 5 The screening parameter (k_m) variation curve with the aspect ratio

- [2] Serna R. , Suarez G. A. , Jimenez C. M. *et al.* . Applied Surface Science[J] , 2005 , **247** : 8—17
- [3] Coso R. , Requejo I. J. , Solis J. *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **95** (5) : 2755—2762
- [4] Gonzalo J. , Babonneau D. , Afonso C. N. *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2004 , **96** (9) : 5163—5168
- [5] Suarez-Garcia A. , del Coso A. , Serna R. *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2003 , **83** (9) : 1841—1844
- [6] Gonzalo J. , Serna R. , Solis J. *et al.* . J. Phys. : Condens. Matter [J] , 2003 , **15** : S3001—S3010
- [7] Serna R. , Babonneau D. , Suarez G. A. *et al.* . Physical Review B [J] , 2002 , **66** : 2054021-9
- [8] Xu W. H. , Takashi K. , Bhabendra K. P. *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2003 , **15** : 1087—1090
- [9] Melissa S. S. , Le-Shon T. . Adv. Funct. Mater. [J] , 2003 , **13** : 393—197
- [10] Liang J. Y. , Hope C. , Xu J. . Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics [J] , 2002 , **8** : 998—1008
- [11] Lee J. K. , Koh W. K. , Chae W. S. *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2002 : 138—139
- [12] Yin A. J. , Li J. , Jian W. *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2001 , **79** (7) : 1039—1041
- [13] Hongyou F. , Kai Y. , Daniel M. B. *et al.* . Science [J] , 2004 , **304** : 567—571
- [14] Benedetta D. , Thomas S. , Alexandra K. *et al.* . Science [J] , 2004 , **306** : 1571—1573
- [15] WANG Cheng-Wei (王成伟) , PENG Yong (彭 勇) , PAN Shan-Lin (潘善林) . Acta Phys. Sin. (物理学报) [J] , 1999 , **48** : 2146—2150
- [16] LI Meng-Ke (李梦轲) , WANG Cheng-Wei (王成伟) , LI Hu-Lin (力虎林) . Chinese Science Bulletin (科学通报) [J] , 2001 , **40** : 1172—1176
- [17] WANG Cheng-Wei (王成伟) , LI Meng-Ke (李梦轲) , LI Hu-Lin (力虎林) . Science in China, Series A (中国科学, A 辑) [J] , 2000 , **30** : 1019—1024
- [18] WANG Cheng-Wei (王成伟) , LI Meng-Ke (李梦轲) , LI Hu-Lin (力虎林) . Chinese Science Bulletin (科学通报) [J] , 2000 , **45** : 493—495
- [19] WANG Yin-Hai (王银海) , MOU Ji-Mei (牟季美) , CAI Wei-Li (蔡维理) *et al.* . Acta Phys. Sin. (物理学报) [J] , 2001 , **50** : 1751—1755
- [20] YAO Su-Wei (姚素薇) , CHI Guang-Jun (迟广俊) , CUI Lan (崔 兰) *et al.* . Acta Phys. -Chim. Sin. (物理化学学报) [J] , 2002 , **18** : 930—933
- [21] Foss C. A. , Martin C. R. , Tierney M. J. *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1992 , **96** : 9001—9007
- [22] Foss C. A. , Martin C. R. , Hornyak G. L. *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1994 , **98** : 2963—2971
- [23] Choy T. C. . Effective Medium Theory, Principles and Applications [M] , Oxford: Oxford University Press, 1999

Absorption Properties of Ordered Cu/AAO Nano-array Composite Structures

LI Yan¹ , WANG Cheng-Wei^{1,2*} , ZHAO Xin-Hong¹ , WANG Jian¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract Ordered Cu/AAO nano-array composite structures were fabricated by the electrodeposition method within the cylindrical pores of anodic aluminum oxide (AAO) membranes and their optical properties were characterized by absorption spectrum in the range of 200—1 000 nm. The experiments show that the surface plasma resonance (SPR) peak appeared around a wavelength of 570 nm, which had a little blue shift and strengthened with the increase of Cu deposition, and gradually disappeared with a larger red shift of the absorption edge over 500 nm. These interesting phenomenon can be well qualitatively described in the framework of the Maxwell-Garnett (M-G) theory. Here, the theoretically analyzed modulation mechanism of the composites' absorption edge expatiates the absorption peak disappearance with the increase of Cu deposition.

Keywords Ordered nano-array; Surface plasma resonance; Absorption peak; Absorption edge

(Ed. : S, I)