

# 磁控溅射制备 Au 纳米颗粒及其局域表面 等离激元共振特性研究

董大银, 潘傲秋, 李培刚, 沈静琴, 王顺利, 李超荣

(浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 通过磁控溅射的方法在石英衬底上沉积了 Au 薄膜, 经过热退火处理形成了不同表面形貌和尺寸的 Au 纳米颗粒。通过 XRD、AFM 和紫外可见光谱研究了薄膜的质量、表面形貌、尺寸和光谱特性, 分析了不同表面形貌和尺寸的 Au 纳米颗粒对局域表面等离激元共振的影响。研究表明: 随着退火温度的升高, Au 薄膜由各向异性的蠕虫状结构逐渐变成规则的纳米颗粒, 退火温度越高, Au 纳米颗粒越接近于圆形, 颗粒间距越大, 导致局域表面等离激元共振峰位发生蓝移, 半峰宽变窄; 另外溅射时间对 Au 纳米颗粒的影响也很大, 随着溅射时间的增加, 颗粒尺寸变大, 变得不再均匀, 局域表面等离激元共振峰发生红移、宽化和向长波段上扬。

**关键词:** Au 薄膜; 局域表面等离激元共振; 热退火; 表面形貌

**中图分类号:** O531, O433.4

**文献标志码:** A

## 0 引 言

表面等离激元 (surface plasmon polariton, SPP) 是光和金属表面电子相互作用产生的一种电磁模式, 或者说是金属表面的自由电子和光子相互作用形成的一种激发态<sup>[1]</sup>。表面等离激元在界面处的场强最大, 而在垂直方向上场强成指数衰减<sup>[2]</sup>。在金属薄膜和介质的表面激发产生表面等离激元, 表面等离激元可以沿着界面传播, 因此称为传导的表面等离激元。金属纳米颗粒中自由电子振动受到尺寸影响, 传播受到限制, 因此这些自由电子的振荡是局域化的, 这种形式的表面等离激元称为局域表面等离激元 (localized surface plasmon, LSP)<sup>[3-4]</sup>。

近年来, 研究人员利用各种技术制备了多种多样的金属纳米结构和粗糙表面, 实现了极大的局域电磁场增强效应。金属纳米颗粒在一定频率外加电场的作用下, 其表面电子会发生集体振荡<sup>[5]</sup>, 并激发局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon

resonance, LSPR), 这种共振极大地增强了颗粒表面的电磁场。影响金属局域表面等离激元共振的因素很多, 主要包括金属颗粒的尺寸、形貌、周围介质环境等因素。通过调控这些因素可以很好地控制 LSPR 的特性, 使共振波长从紫外波段延伸到红外波段范围。这种增强作用在近场信号放大方面作用很显著, 表现为表面荧光增强<sup>[6-8]</sup>、表面拉曼增强<sup>[9-10]</sup>、表面增强吸收、透射<sup>[11-12]</sup>等。

本文采用磁控溅射的方法在石英衬底上制备了 Au 纳米颗粒, 分析了不同的热退火温度以及不同的溅射时间对 Au 纳米颗粒表面形貌、尺寸及 LSPR 特性的影响。本文的研究可以为 Au 纳米颗粒 LSPR 特性的调控提供了一定参考。

## 1 实 验

采用磁控溅射的方法在石英衬底上沉积一层 Au 薄膜, 经热退火处理形成 Au 纳米颗粒。Au 靶材的纯度为 99.99%、直径和厚度的尺寸为  $\Phi 50$

收稿日期: 2014-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61274017); 浙江省大学生科技创新活动计划 (2014R406083); 浙江理工大学 521 人才计划; 浙江省钱江人才计划 (QJJD1202004); 浙江省科技厅公益性技术应用研究计划项目 (2014C37073)

作者简介: 董大银 (1989-), 男, 安徽宣城人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料与器件方面的研究。

通信作者: 李超荣, E-mail: crli@zstu.edu.cn

mm×5 mm,靶基距为 50 mm。石英衬底在去离子水、无水乙醇、丙酮中依次超声清洗 15 min 之后, N<sub>2</sub> 气吹干备用。溅射腔体的本底真空, 压力为  $9.6 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射过程中衬底保持室温, 通入流量 22 sccm 的 Ar 气, 工作压强为 0.8 Pa, 功率 60 W。溅射时间分别为 30、60、90、120 s。

本文使用德国公司 Bruker D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析, X 光电管电压 40 V, 电流 40 mA, 扫描步宽  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $0.2^\circ/\text{min}$ , 采用韩国 PSIA 公司的 XE-100E 原子力显微镜 (AFM) 观察样品表面形貌, 采用日立 UV-4802H 型紫外-可见分光光度计测量样品的吸收光谱。

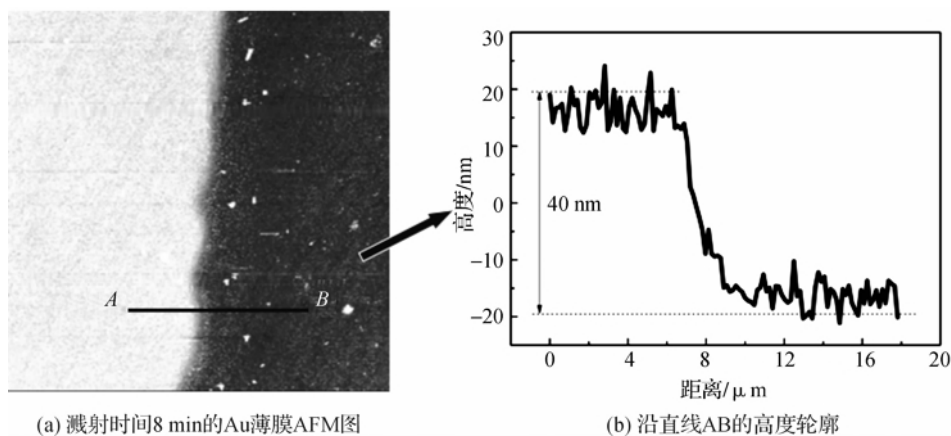


图1 溅射 8min 的 Au 薄膜

溅射时间 60 s 的 Au 薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示, 从图 2 中可以看到 Au 薄膜出现了 (111)、(200)、(200)、(311)、(222) 的衍射峰, 相应衍射峰位  $38.3^\circ$ 、 $44.5^\circ$ 、 $64.9^\circ$ 、 $77.9^\circ$ 、 $82.1^\circ$ ; 衍射峰没有杂峰, 半峰宽较小, 薄膜的结晶质量较好。

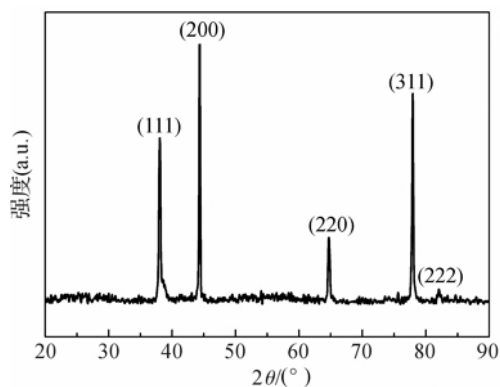


图2 Au 薄膜的 XRD 图谱

## 2.2 退火温度对 Au 纳米颗粒表面形貌和 LSPR 的影响

为了研究退火温度对 Au 纳米颗粒的表面形貌

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au 薄膜厚度和晶体结构分析

本文实验条件下溅射时间 8 min 的 Au 薄膜 AFM 图如图 1 所示。图 1(a) 中的图片尺寸为  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ , 左边区域为 Au 薄膜, 右边区域为石英衬底, 图 1(b) 所示为沿直线 AB 的高度轮廓, 通过计算得出 Au 薄膜的溅射速率  $V$  为 5 nm/min, 计算公式如下:

$$V = \frac{d}{t}$$

其中:  $d$  为薄膜厚度,  $t$  为溅射时间。

和 LSPR 特性的影响。本文对溅射时间为 60 s 的 Au 薄膜进行热退火处理, 退火温度分别为  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ , 退火时间 1 h。

不同退火温度下所得 Au 纳米颗粒的 AFM 图如图 3 所示。图 3(a) 所示为未退火的 Au 薄膜表面形

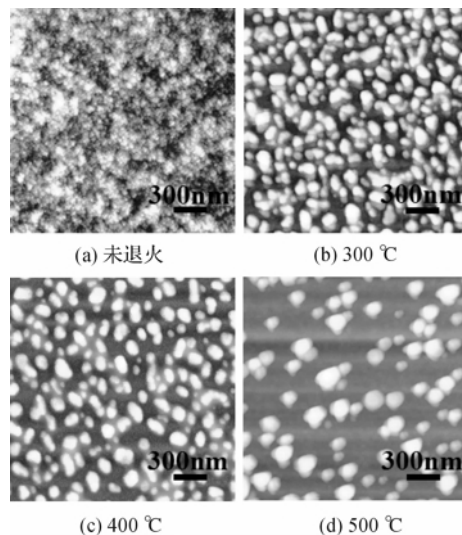


图3 不同退火温度下的 Au 纳米颗粒 AFM 图

貌,可以看出未经退火处理的 Au 薄膜在衬底上形成厚度不均匀的薄膜。300℃退火处理后,Au 薄膜表面形貌变化非常明显,如图 3(b)所示。Au 薄膜变成由很多不规则的蠕虫状纳米颗粒组成,而且出现了邻近颗粒之间的相连。退火温度升高到 400℃时,形成的纳米颗粒变得规则,颗粒分离较好,如图 3(c)所示。退火温度升高到 500℃时,纳米颗粒已经基本分离,间距很大,颗粒形状接近圆形,如图 3(d)所示。

不同退火温度下 Au 纳米颗粒的尺寸分布如图 4 所示。利用分析软件 Nano Measurer 1.2 对不同退火温度下的 Au 纳米颗粒 AFM 图进行了分析,得出在 300、400、500℃温度退火下,颗粒的尺寸主要分别分布在 60~170 nm、80~120 nm、100~130 nm 范围内。因此可以看出随着退火温度的增加,颗粒尺寸分布变得集中,颗粒变得均匀,颗粒间距变大。

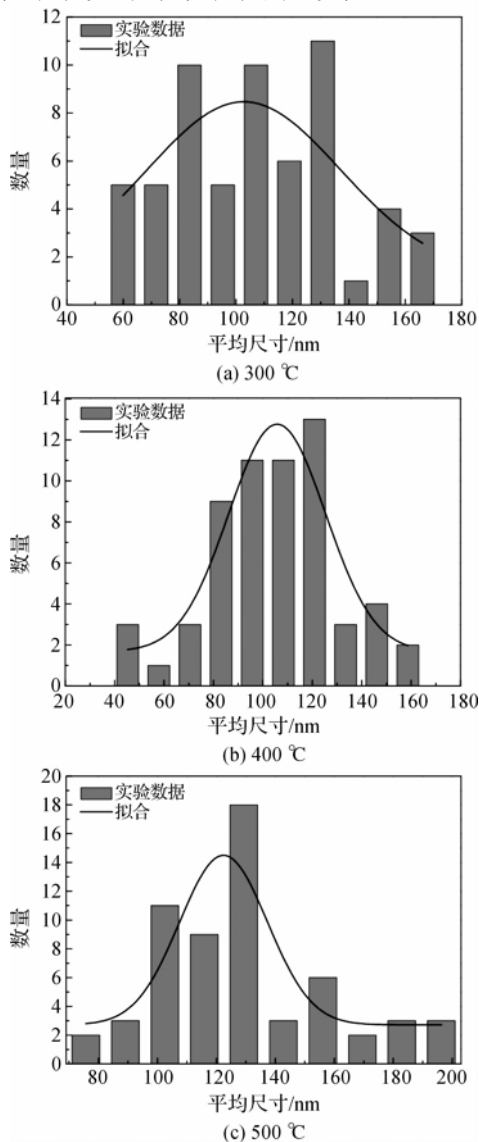


图 4 不同退火温度下 Au 纳米颗粒的尺寸分布

Au 纳米颗粒的形貌和尺寸会直接影响 LSPR 特性,而热退火处理会改变 Au 纳米颗粒的形貌和尺寸。为了研究 LSPR 跟 Au 纳米颗粒表面形貌和尺寸的关系,本文通过实验,测试不同温度的热退火处理下 Au 纳米颗粒的吸收光谱,结果如图 5 所示。热退火处理下,所有样品都出现了共振吸收峰,而且共振峰对退火温度很敏感;未退火处理时,可见光范围没有共振峰,并且随着退火温度的升高共振峰位发生蓝移,半峰宽逐渐变窄。

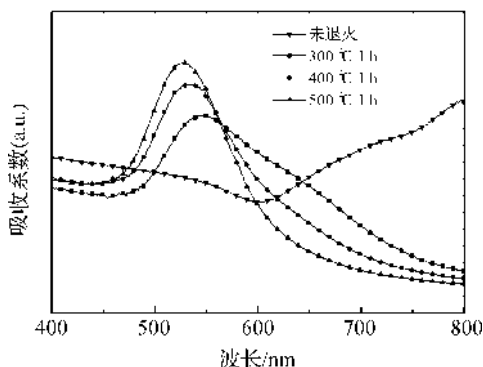


图 5 不同退火温度处理后样品的吸收光谱

Au 纳米颗粒 LSPR 峰位和半峰宽对退火温度非常敏感。Au 纳米颗粒 LSPR 峰位及半峰宽随退火温度变化的关系如图 6 所示。从图 6 可以看出随着退火温度升高,LSPR 峰位发生蓝移,半峰宽减小。退火温度升高,形状不规则的蠕虫状颗粒变成较为规范的圆形颗粒,尺寸变大,间距变大。间距变大导致颗粒之间的耦合作用减弱<sup>[13]</sup>,进而使的 LSPR 峰发生蓝移,半峰宽变窄。尺寸分布是决定 LSPR 半峰宽的另外一个因素,不同的尺寸对应不同的 LSPR 半峰宽,较高的退火温度使得尺寸分布较为集中,从而导致半峰宽变窄,这跟文献<sup>[14]</sup>所述一致。

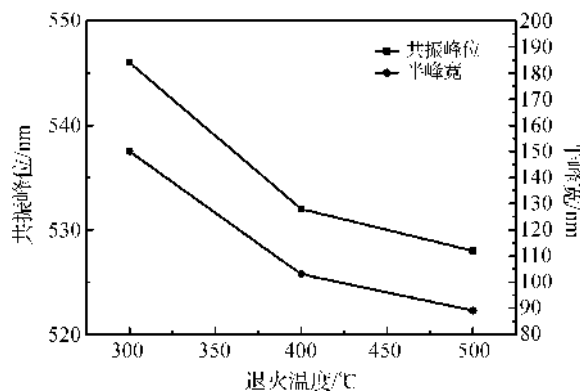


图 6 Au 纳米颗粒 LSPR 峰位及半峰宽随退火温度的变化

### 2.3 溅射时间对 Au 纳米颗粒的形貌和 LSPR 特性的影响

为了研究不同溅射时间对 Au 纳米颗粒的影

响,本文实验制备了溅射时间为 30、60、90、120 s 的 Au 薄膜,然后在管式炉中进行热退火处理,退火温度为 750℃,退火时间为 1 h。不同溅射时间的 Au 纳米颗粒 AFM 图如图 7 所示。

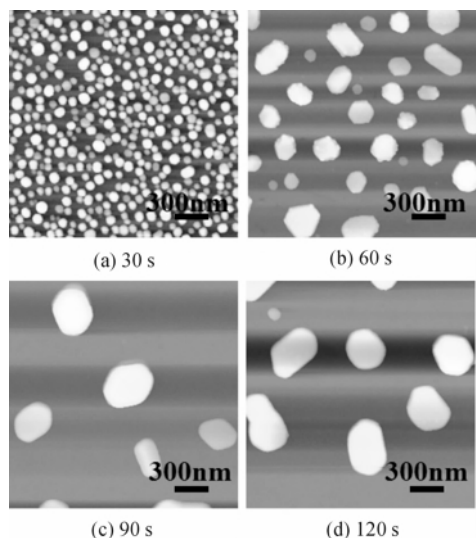


图 7 不同溅射时间的 Au 纳米颗粒 AFM 图

从图 7 可知,溅射时间 30 s 的 Au 纳米颗粒尺寸比较小,形貌较为规则,通过图片分析可以知道,颗粒的平均尺寸大概为 60 nm。溅射时间 60 s 的颗粒平均尺寸增加到 200 nm 左右,形貌开始变得不规则,溅射时间 90 s 和溅射 120 s 的颗粒尺寸特别大,平均为 400 nm 左右,而且从图 7 中可以看出 Au 纳米颗粒出现了不同晶形变化。为了更好地显示 Au 纳米颗粒在空间尺寸上的变化,本文给出了不同溅射时间的 Au 纳米颗粒 AFM 三维形貌图,如图 8 所示,图像 X、Y 轴尺寸为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。

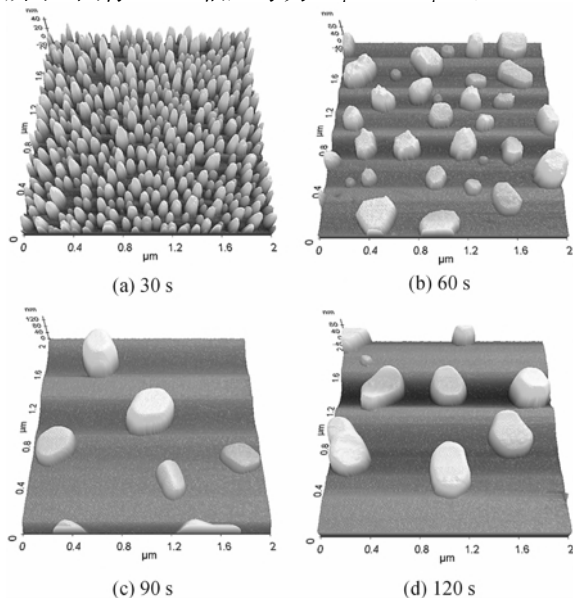


图 8 不同溅射时间下获得的 Au 纳米颗粒三维 AFM 图片

从图 8 可以看出,溅射时间 30 s 的 Au 纳米颗粒尺寸、间距、高度较为均匀,高度大概 45 nm 左右。溅射时间 60 s 的颗粒尺寸变得不均匀,尺寸变大,并且可以看到部分颗粒具有尖锐的拐角,成多边形,颗粒间距开始变大,颗粒高度在 110 nm 左右。溅射时间为 90 s 的颗粒尺寸、间距变得更大,高度在 140 nm 左右。溅射时间为 120 s 的 Au 纳米颗粒相对于溅射时间 90 nm 的颗粒,尺寸、高度变化不大,但是颗粒较为均匀,间距有所减小。

不同溅射时间的 Au 纳米颗粒吸收光谱如图 9 所示。从图 9 中可以看到,溅射时间对 Au 纳米颗粒的 LSPR 特性的影响很大。溅射时间 30 s 的颗粒的共振峰位 525 nm,溅射时间 60 s 的共振峰位 576 nm,而溅射时间 90 s 和 120 s 的颗粒峰位峰位发生了很大的红移,半峰宽变得很宽。随着溅射时间的增加,不连续的薄膜间距变小,厚度变大,并且可能形成连续的薄膜,热退火处理后,颗粒形成不规则的形状,并且分布不均匀,较大尺寸的增加导致了共振峰的红移和向长波段的上扬,尺寸分布的宽化,导致 LSPR 峰变宽<sup>[15]</sup>。

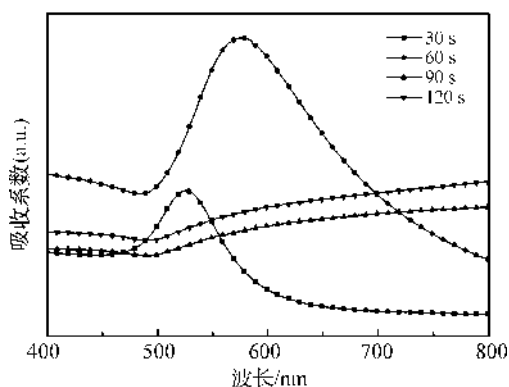


图 9 不同溅射时间的 Au 纳米颗粒吸收光谱

### 3 结 论

本文采用磁控溅射法制备了 Au 纳米颗粒,研究了不同热退火温度,不同溅射时间对其形貌、尺寸和 LSPR 特性的影响。随着热退火温度的增加,纳米颗粒由不规则的蠕虫状变成规则的圆形颗粒,颗粒的尺寸分布变均匀,间距增加,导致颗粒之间的耦合作用减弱,使得 LSPR 峰发生蓝移,半峰宽变窄。不同溅射时间形成的 Au 薄膜,经过热退火处理后形成不同尺寸的纳米颗粒,颗粒尺寸逐渐变大,而且变得不再规则,30 s 溅射时间形成的颗粒形貌很规则,基本上为圆形颗粒,随着溅射时间的增加,颗粒形貌变得不在规则,溅射时间的增加导致了 LSPR

峰的红移和向长波段的上扬,尺寸分布的不均,导致 LSPR 峰变宽。因此可以通过改变这些条件,达到调控金属纳米颗粒 LSPR 特性的目的。

### 参考文献:

- [1] Raether H. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings[M]. Berlin: Springer, 1988:1-3.
- [2] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. Nature, 2003, 424: 824-830.
- [3] Wei H, Ratchford D, Li X Q, *et al.* Propagating surface plasmon induced photon emission from quantum dots[J]. Nano Lett, 2009, 9(12): 4168-4171.
- [4] Tong L M, Wei H, Zhang S P, *et al.* Optical properties of single coupled plasmonic nanoparticles [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(12): 4100-4109.
- [5] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance [J]. Adv Mater, 2004, 16 (19): 1685-1706.
- [6] Ito Y, Matsuda K, Kanemitsu Y. Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces[J]. Phys Rev B, 2007, 75(3): 033309.
- [7] Xiao S, Gong H M, Su X R, *et al.* Two- and three-photon luminescence of au nanoparticles and resonant energy transfer from cdse quantum dots[J]. Phys Chem C, 2007, 111(28): 10185-10189.
- [8] Atwater H A, Polman A. Plasmonic for improved photovoltaic devices[J]. Nature Materials, 2010, 9(3): 205-213.
- [9] 刘燕楠, 邹祖全, 刘燕青, 等. 肺正常组织与癌变组织的表面增强拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27 (10): 2045-2048.
- [10] Kang A, Yoo S M, Yoon I, *et al.* Patterned multiplex pathogen dna detection by au particle-on-wire sers sensor[J]. Nano Lett, 2010, 10(4): 1189-1193.
- [11] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, *et al.* Enhanced emission from thin Si based LEDs using surface plasmons[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(16): 161102.
- [12] Brown M D, Suteewong T, Kumar R S S S, *et al.* Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles[J]. Nano Lett, 2011, 11 (2): 438-445.
- [13] Sun H T, Yu M P, Wang G K, *et al.* Temperature-dependent morphology evolution and surface plasmon absorption of ultrathin gold island films [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(16): 9000-9008.
- [14] 于 威, 刘玉梅, 戴万雷, 等. 热退火诱导纳米银膜形态变化对表面等离子共振特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(4): 906-910.
- [15] Yeh D M, Huang C F, Chen C Y, *et al.* Localized surface plasmon-induced emission enhancement of a green light-emitting diode[J]. Nanotechnology, 2008, 19(34): 345201.

## Preparation of Au Nanoparticles by Magnetron Sputtering and Study on Its Localized Surface Plasmon Resonance

DONG Da-yin, PAN Ao-qi, LI Pei-gang, SHEN Jing-qin, WANG Shun-li, LI Chao-rong

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Au films were deposited on the quartz substrate by magnetron sputtering, and Au nanoparticles with different surface morphologies and sizes formed through thermal annealing treatment. The quality, surface morphology, size and optical properties of the nanoparticles were studied by X-ray diffraction, Atomic Force Microscope and Ultraviolet-Visible spectroscopy. The effects of morphologies and sizes on the localized surface plasmon resonance were studied. The results show that, with the increase in the thermal annealing temperature, Au films gradually change to regular nanoparticles from anisotropic wormlike structure; when the annealing temperature is higher, Au nanoparticles are closer to roundness; larger particle space results in blue shift of localized surface plasmon resonance peak position and narrow half-peak breadth. In addition, sputtering time also imposes great impacts on Au nanoparticles. As sputtering time rises, particle size increases and becomes on longer even. Red shift, broadening and lifting to long-wave band happen to localized surface plasmon resonance peak position.

**Key words:** Au film; Localized surface plasmon resonance; thermal annealing; surface morphologies

(责任编辑: 康 锋)