

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19820131152992

UDC _____

厦门大学

硕士 学位 论文

铁磁同轴纳米线制备及其
磁光特性研究

Fabrication of ferromagnetic coaxial nanowires and their
magneto-optical effects

刘倩雯

指导教师姓名: 吴志明 教授

专业名称: 电子与通信工程专业

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在
文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学
术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为()课题(组)
的研究成果, 获得()课题(组)经费或实验室的
资助, 在()实验室完成。(请在以上括号内填写
课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不
作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

随着光信息技术和纳米制备技术的发展，磁光效应及各种磁光器件因其独特的性能和广阔的应用前景吸引了人们广泛的关注。由于块体材料和单纯薄膜材料的磁光响应不高，限制了磁光器件的发展。因此，如何通过新兴技术实现法拉第效应的增强已成为研究热点。近年来，许多研究表明通过结构优化，如采用纳米线、纳米圆盘等新型纳米结构，可增强材料的法拉第效应；同时，研究发现通过贵金属纳米颗粒诱导的表面等离激元共振也可以增强该效应。本文将结合上述两种增强法拉第效应的方法，制备贵金属 Ag 纳米粒子修饰的铁磁同轴纳米线，进一步提升材料的磁光性能，具体研究内容和成果如下：

1. 铁磁同轴纳米线制备

我们结合化学气相沉积、磁控溅射和快速热退火处理的方法，在 ZnO 纳米线阵列上成功地制备出 ZnO/Fe、ZnO/Fe/Ag(粒子)和 ZnO/Ag(粒子)/Fe 铁磁同轴纳米线。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和透射电子显微镜测试发现，纳米线垂直于衬底生长，呈现出预期的同轴结构；修饰的 Ag 纳米颗粒相对均匀，平均尺寸为 25 nm，超过 70% 的颗粒分布在 20 -35 nm 的尺寸范围内。

2. 铁磁同轴纳米线磁光特性研究

我们利用振动样品磁强计和法拉第测量仪等不同仪器对铁磁同轴纳米线的磁学、磁光性能等进行表征分析。结果表明，纳米线结构和贵金属颗粒引入都可以增强铁磁材料的法拉第效应。相比于 ZnO/Fe 薄膜材料，ZnO/Fe、ZnO/Fe/Ag(粒子)和 ZnO/Ag(粒子)/Fe 纳米线法拉第效应分别增强了 33、52 和 58 倍。

3. 铁磁同轴纳米线磁光效应增强机制探索

我们通过吸收谱测量以及 FDTD Solution 软件模拟研究了铁磁同轴纳米线磁光效应增强机制。研究发现，纳米线具有较长光程，且由于 ZnO 的光学腔作用，增加了入射光的反射，使法拉第偏转角明显增强。同时发现，在光的激发下，Ag 纳米颗粒会产生表面等离子体共振效应，增强周围电磁场促进光与铁磁材料的相互作用，从而引起磁光法拉第效应增强。且 Ag 纳米颗粒嵌入在 ZnO 核层和 Fe 壳层之间时，电磁场和铁磁层的耦合更强，更有利法拉第效应增强。

关键词：磁光效应；表面等离激元；纳米线结构；贵金属纳米颗粒；

Abstract

With the rapid development of optical information technology and nanotechnology, the magneto-optical (MO) effect has attracted considerable research attention because of its special performance and wide range of potential applications. However, the MO Faraday effect in common ferromagnetic (FM) films or bulks are insufficient for device applications. Hence, how to enhance MO effect is a hot problem currently. As such, scholars have focused on improving FM performance through structural optimization. Nanowire arrays are the preferred and widely used structures for the optimization because of their low reflectance and cavity effect. In addition, nanostructures decorated with noble metals have been extensively introduced to enhance the Faraday effect through surface plasmon polariton (SPP) or localized surface plasmon resonance (LSPR). In this work, we attempt to combine these methods to further enhance MO effect through the fabrication of composite coaxial nanowires (NWs) embedded with Ag nanoparticles (NPs). The study results are as follows:

1. Fabrication of FM coaxial nanowires

Different types of nanowires, i.e. ZnO/Fe, ZnO/Fe/Ag(NPs), and ZnO/Ag(NPs)/Fe have been successfully fabrication by chemical vapor deposition, magnetron sputtering method and rapid thermal annealing process. The morphology, structure, and composition were characterized by field-emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and tunneling electron microscopy. The results showed that the coaxial nanowires grew vertically on the substrate. The size of the Ag particles showed Gauss-distribution with a peak at 25 nm. More than 70% particles have a diameter in the range of 20 to 35 nm, demonstrating relatively uniform particles.

2. MO effect in FM coaxial nanowires

The magnetic properties were studied by a vibration sample magnetometer, and the MO effect was measured using a home-made Faraday system. The results showed that both the introduction of nanowire structure and Ag NPs decoration are

helpful to enhance Faraday effect. The faraday effect in ZnO/Fe, ZnO/Fe/Ag (NPs) and ZnO/Ag(NPs)/Fe NWs were enhanced by 33, 52 and 58 times compared with that in ZnO/Fe film, respectively.

3. Mechanism for MO effect Enhancement in FM coaxial nanowires

To explore the intrinsic mechanism, the absorption spectra were measured and the electromagnetic field distribution was simulated through FDTD solution software as well. It is found that on the one hand, nanowire structure has the longer optical path in the longitudinal direction compared with film structure, which results in the increase of Faraday rotation angle. On the other hand, a cavity is formed in the ZnO nanowires, and the multiple reflection of light in the cavity enhances the interaction between light and Fe layer, which accordingly enhances the Faraday effect. Meanwhile, the larger Faraday effect in ZnO/Fe/Ag(NPs) NWs and ZnO /Ag(NPs) /Fe NWs, compared with that in ZnO/Fe NWs, is due to the the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect induced by the Ag NPs. The enhanced electromagnetic field due to LSPR effect is in favor of the interaction of light and FM material, and thus improves the Faraday effect. In addition, as for the structure with the Ag NPs embedded between ZnO and Fe layer, the coupling of electromagnetic field and FM layer is stronger, resulting in the larger Faraday effect.

Key words: Magneto-optical effects; Localized surface plasmons; Nanowire structure; Noble metal nanoparticles.

目录

中文摘要	I
------------	---

英文摘要	II
------------	----

第一章 绪论	1
--------------	---

1.1 引言	1
1.2 磁光效应	1
1.3 表面等离激元	3
1.4 表面等离激元增强磁光效应的研究进展	6
1.5 本论文的选题意义与框架	8
参考文献	9

第二章 实验技术与理论模拟方法	15
-----------------------	----

2.1 样品制备方法及其设备	15
2.1.1 化学气相沉积	15
2.1.2 磁控溅射	16
2.1.3 快速退火	17
2.2 材料表征技术	19
2.2.1 扫描电子显微技术	19
2.2.2 X 射线衍射技术	20
2.2.3 透射电子显微技术	20
2.2.4 紫外-可见-近红外分光光度计	21
2.2.5 振动样品磁强计	22
2.2.6 法拉第测量仪	23
2.3 理论模拟方法	23
2.3.1 时域有限差分法	23
2.3.2 FDTD solution 软件	25
2.4 本章小结	25
参考文献	27

第三章 铁磁同轴纳米线的制备及其性质	29
--------------------------	----

3.1 铁磁同轴纳米线的制备	29
3.1.1 ZnO 纳米线的生长与特性	30
3.1.2 Fe 壳层的生长与特性	31
3.1.3 Ag 纳米颗粒的制备	33
3.2 铁磁同轴纳米线性能表征	33
3.2.1 表面形貌和材料结构	33
3.2.2 光学、磁学及磁光性能	37

3.3 本章小结	41
参考文献	43
第四章 理论模拟	44
4.1 模型建立	44
4.2 模拟结果分析	46
4.3 本章小结	49
参考文献	51
第五章 总结与展望	52
附录 硕士期间发表的论文	54
致谢	55

Contents

Chinese abstract.....	I
English abstract	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface	1
1.2 Magneto-optical effects	1
1.3 Surface plasmon.....	3
1.4 The research progress of magneto-optical effects enhanced by surface plasmon polariton	6
1.5 Thesis outline	8
References	9
Chapter 2 Experiments and simulation methods	15
2.1 Methods of fabrication and equipment	15
2.1.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)	15
2.1.2 Magnetron Sputtering	16
2.1.3 Rapid Thermal Annealing (RTA)	17
2.2 Materials characterization techniques	19
2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM)	19
2.2.2 X-ray diffraction (XRD)	20
2.2.3 Transmission electron spectroscopy (TEM).....	20
2.2.4 UV-Vis-NIR Spectrophotometer.....	21
2.2.5 Vibrating Sample Magnetism (VSM)	22
2.2.6 Faraday measurement instrument	23
2.3 Simulation method.....	23
2.3.1 Finite Difference Time Domain method (FDTD)	23
2.3.2 FDTD solution software	25
2.4 Conclusions	25
References	27
Chapter 3 Fabrication and characterization of composite magnetic nanowires	29
3.1 Fabrication of ferromagnetic coaxial nanowires	29
3.1.1 Growth and characterization of ZnO nanowires	30
3.1.2 Growth and characterization of Fe layer	31
3.1.3 Fabrication of Ag nanoparticles	33
3.2 Characterization of ferromagnetic coaxial nanowires	33
3.2.1 Surface morphology and materials structure.....	33
3.2.2 Optical, magnetism and magneto-optical properties	37

3.3 Conclusions	41
References	43
Chapter 4 Theoretical simulation	44
 4.1 Model building	44
 4.2 The analysis of simulation results	46
 4.3 Conclusions	49
 References	51
Chapter 5 Summary and prospect	52
Appendix	54
Acknowledgements.....	55

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

随着光信息技术的发展，磁光效应以及各种磁光器件因其独特的性能和广阔的应用前景吸引了人们广泛的关注。自 1845 年法拉第效应被发现以来，磁光效应在理论及其应用方面都取得了巨大进步，尤其是以光学信息存储、光纤通讯磁光隔离器等为代表的光电子学器件获得了较大发展，从深度和广度上促进了磁光记录和光传输控制技术两个领域的发展^[1-8]。在纳米尺度上探索磁光效应增强的新结构、新原理已成为目前的研究热点。近年来，在纳米尺度上调控的手段主要有：一是采用新型纳米结构来增强磁光效应，比如采用纳米阵列、纳米圆盘和光子晶体 (Photonic Crystals)^[9-14]，另一种则是利用表面等离子体激元 (Surface Plasmon Polaritons, SPPs) 或者局域表面等离子体 (localized surface plasmons, LSPs)^[12, 13, 15-23] 增强磁光效应。

纳米阵列具有周期性结构，会增加有效光程并容易和周围介质产生光学腔，可实现磁光效应的增强^[24-26]。表面等离激元是由金属表面的自由电子和光子相互作用而形成的，是沿着金属表面进行传播的激发态倏逝波^[27]，具有较强的局域性^[28-33]，可实现局域电磁场增强^[34-36]，有利于提高材料的磁光性能。这些特性都可以在传感、集成化的光学隔离器和磁光记忆存储等新型纳米光子器件直接应用。因此设计一个表面等离激元和磁性能够有效地相互耦合的纳米阵列结构系统，具有非常重要的理论意义和实用价值。本文主要开展利用表面等离激元增强铁磁同轴纳米线磁光效应的研究。

1.2 磁光效应

磁光效应 (magneto-optical effects)，是指光和具有固有磁矩的物质发生相互作用时，光波的偏振状态或散射特性发生变化的物理现象，即介质对电磁波的电场 E 和磁场 H 的相互作用具有张量（磁导率张量 μ 和介电张量 ϵ ）的性质^[37]。磁光效应包括偏振光偏振面的旋转（法拉第效应，克尔效应）、左旋和右旋圆偏

振光的互补差分吸收(圆偏振二向色性)、塞曼效应(Zeeman Effect)。其中研究最多、应用最广的磁光效应是法拉第效应(Faraday Effect)和克尔效应(Kerr Effect)。现如今，人们对磁光效应起源的理论解释有宏观和微观两种，一种是宏观的电介质理论：外磁场改变了材料光吸收系数的色散关系，从而导致了光学各向异性和介电张量非对角元的出现，可以说磁光效应是塞曼效应的直接或间接后果；另一种是微观量子理论：磁光效应产生于材料的对称性破缺，并通过自旋轨道耦合(spin-orbit coupling)对光产生作用^[38]。磁光效应可以通过光依赖于自旋体系的介电张量来描述^[3]。

本文主要关注磁光法拉第效应。法拉第效应是指入射光通过置于磁场中的磁光介质时，平面偏振光的偏振面随着磁场发生旋转的现象，如图 1.1 所示。法拉第效应是由于电子对左旋圆偏振光(LCP)和右旋圆偏振光(RCP)的不同响应造成的，其原理如图 1.1 所示。即当材料被施加磁场时，左旋圆偏振光和右旋圆偏振光在材料中的折射率 n_+ 和 n_- 发生改变，它们在物质中的传播速度将不同，造成两者相位差的改变，最终导致出射时线偏振光的偏振面发生旋转角 θ_F ：

$$\theta_F = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-)d \quad (1.1)$$

其中 ω 是光的角频率， c 是真空中的光速， d 是光在介质中的传播距离。

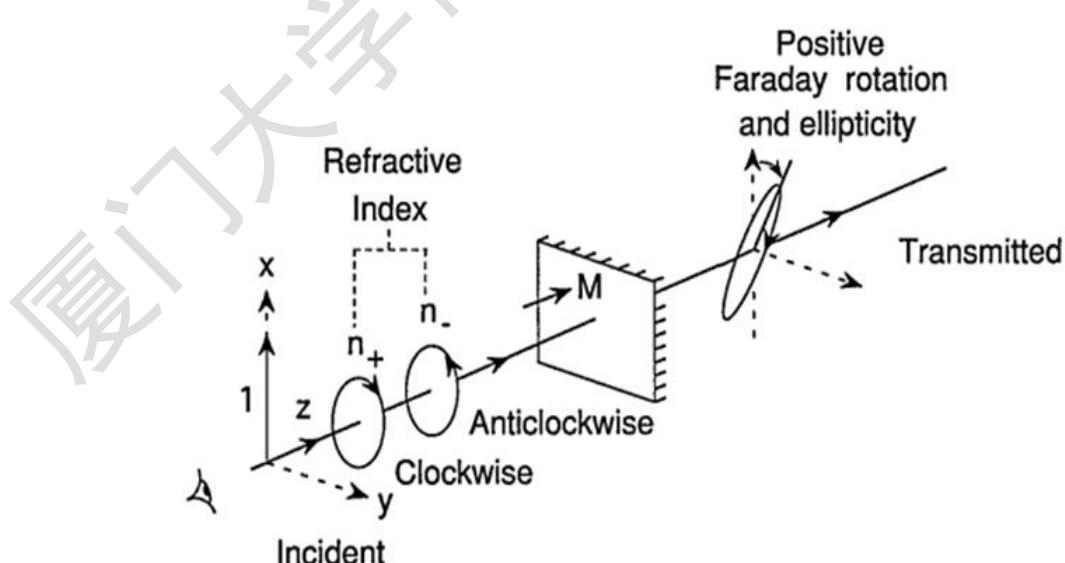


图 1.1 法拉第效应原理图^[39]。

光从磁性物质透过或反射后其偏振状态发生变化，是光电磁波的电场强度

E 和磁场强度 H 与磁性物质的自发磁化强度 M_s 相互作用的结果，因此磁光效应必然与磁性物质的介电张量 ϵ 、电导率张量 σ 和磁导率张量 μ 密切相关^[37]。但在光频下，磁性物质的磁导率 $\mu \approx 1$ ，由于磁性物质电阻较大，电导率 $\sigma \approx 0$ ，因此磁光效应可以用介电张量 ϵ 来描述。对于任意材料，介电张量的一般表达为：

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

忽略非线性效应时，光频下的电介质张量具有对称性，介电张量可以进一步简化。在没有磁场作用时，大多数磁光介质的电介质张量是对称的。若施加磁场，电介质张量^[40]时间反演对称性被破坏，吸收和色散关系可表示为：

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & i\epsilon_{xy} & 0 \\ -i\epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

对角元素 ϵ_{xx} 的实部和非对角元素 ϵ_{xy} 的虚部分别描述了平常光和磁光的吸收，且左旋偏振光和右旋偏振光吸收的差异是成比例的。可以认为介电张量的对角元和非对角元是描述磁性材料光学特性的物理量，由它们决定了磁性材料的法拉第旋转和椭偏率等性质。结合介电张量，法拉第偏转角可以表示为：

$$\theta_F + i\eta_F \approx \frac{i\epsilon_{xy}}{\frac{1}{\epsilon_{xx}^2}} \frac{\omega d}{2c} \quad (1.4)$$

1.3 表面等离激元

表面等离激元 (Surface Plasmon, SP)，是指约束在金属表面的自由电子的集体振荡。当表面等离子体 (Surface Plasmons, SPs) 与入射光发生耦合，会形成具有独特性质的沿着金属表面传播的电子倏逝波，其原理如图 1.2 所示。SPs 是一种沿着金属和介质的表面传播的电磁表面波，可以被电子、光波等激发。表面等离子体在垂直方向的场被称为消逝场或近场，该场在表面处的场强最大，并呈指数衰减，可有效阻止能量从金属表面传导出去。因此，表面等离子体具有局域场增强效应和受限、非辐射性这两个独特的性质。如果由光激发表面等离激元，会引入光极化子而产生电磁波振荡与带电粒子振荡之间的耦合，因此表面等离激元也被称为表面极化等离激元 (Surface Plasmon Polaritons, SPPs)。

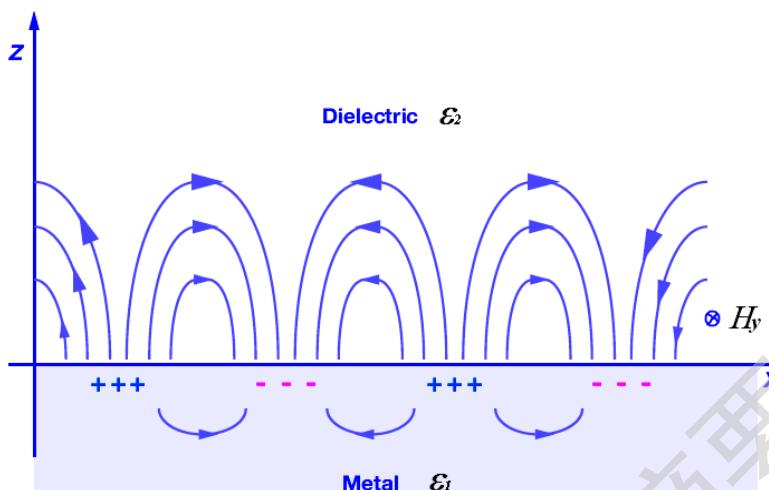


图 1.2 金属膜与电介质表面间的等离子体振荡^[41]。

金属中存在大量的自由电子，当它们受到电磁作用时，就会依照电场方向形成一种电子的疏密分布，并以某一特定频率进行集体振荡，表面等离子体形成的振荡可称为表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR)。SPR 存在不同的分类方式^[42]: 1). 横向 (transverse surface plasmon resonance) 和纵向 (longitude surface plasmon resonance); 2). 局域等离子体共振 (localized surface plasmon resonance) 与传播等离子体共振 (propagating surface plasmon resonance)，其中第二种分类方式应用较为广泛。局域的表面等离子体 (Localized SPPs, LSPs)，是指带电粒子的振荡被局域在一个较小的范围内，比如在金属纳米颗粒的表面振荡；另一种是传播的表面等离子体 (propagating SPPs, 即狭义的 SPPs)，由于金属损耗，在传播过程中会发生衰减，因此传播距离有限。

当平面光入射到金属表面时，表面等离子体波的波矢量在一般情况下是大于光波的，波矢匹配较差，因此不能直接激发出沿界面传播的表面等离子体。为了激发表面等离子体，则需要引入特殊的结构使入射光与 SPPs 达到波矢匹配进而产生表面等离子体激元，其中常用的结构^[42]有：

- 1) 棱镜耦合，主要包括 Kretschmann 和 Otto 两种结构，如图 1.3 所示。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.