

基于双鱼网结构的可见光波段超材料*

赵延 相建凯 李飒 赵晓鹏[†]

(西北工业大学应用物理系, 智能材料实验室, 西安 710129)

(2010年7月7日收到; 2010年7月26日收到修改稿)

基于双鱼网左手模型的思想, 使用模板辅助化学电沉积的方法制备出不同结构周期的金属银纳米网格, 并进一步实现了可见光波段的双鱼网结构超材料. 随着结构周期的减小, 金属银纳米网格透射通带位置出现蓝移. 使用周期为 420 nm 的金属银纳米网格组装成双鱼网结构, 样品在 610 nm 处出现透射增强及平板聚焦效应. 倘若使用结构周期更小的模板, 有望实现更短波长, 甚至蓝光波段的双鱼网结构超材料.

关键词: 超材料, 双鱼网结构, 可见光, 平板聚焦

PACS: 42.70.-a, 78.20.Ci, 81.05.-t

1. 引言

介电常数 ϵ 和磁导率 μ 是描述材料电磁性质的两个最基本物理量, 最早 Veselago 从理论上预言当这两者同时为负时并不违反自然界基本规律, 并将这类材料定义为左手超材料^[1]. 左手超材料表现出一系列奇异的电磁特性, 如反常 Doppler 效应^[2]、反常 Cherenkov 效应^[3]、完美透镜^[4] 以及负折射效应^[5] 等. 2001 年, Smith 等人在微波频段第一次在实验中制备出左手超材料^[6], 使得人们重新关注这类材料, 并提出了各种各样的模型来实现左手效应, 其中双鱼网结构由于其结构单元简单、易于实现, 引起了人们广泛的关注^[7-12]. 但是传统的超材料加工多采用物理刻蚀方法, 在近红外、可见光波段受到工艺及成本的制约, 急需探索新的更加简单的制备方法.

我们课题组一向致力于从自然界中汲取新思路, 一方面从理论上提出了树枝状结构模型来实现左手超材料, 并进行了一系列的研究^[13-15]; 一方面利用微小粒子的自组装过程, 用自下而上的化学方法来制备左手超材料^[16-19]. 值得一提的是, 相比起物理刻蚀的方法, 化学方法更容易制备出微小的结构, 有利于实现近红外^[16,17] 及可见光^[18,19] 波段的左手效应.

双鱼网结构我们课题组也做了探索^[20], 本文基于双鱼网结构模型, 采用模板辅助化学电沉积的方法^[16], 制备出不同结构周期的金属银纳米网格结构, 并将其组装成为双鱼网结构. 进一步研究了所制备结构的透射行为以及平板聚焦行为, 证明这种结构确实能够在光波段实现左手效应.

2. 实验

采用化学电沉积的方法, 以二维聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体为模板^[16] 制备金属银纳米网格, 并进一步将其组装成为可见光波段双鱼网结构. 二维 PS 胶体晶体模板的制备使用膜转移法^[16], 需要注意的是, 当模板中 PS 球径为 420 nm 时, 转移液用 pH = 13 的 NaOH 溶液.

称取 0.08 g 硝酸银完全溶于 2 ml 水, 再向其中缓慢滴加浓度为 37% 氨水, 配置成银氨溶液作为电解液, 以二维 PS 胶体晶体模板作为阴极, 银片 (含量 99.99%) 作为阳极 (基板间距 670 μm), 使用化学电沉积的方法制备金属银纳米网格.

取两块金属银纳米网格结构的样品, 向其中一块上涂一层 3% 的聚乙烯醇溶液^[19], 晾干后将两块样品正面相对黏起来, 即得金属网格-介电层-金属网格的双鱼网结构.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50632030, 50872113, 50936002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

用 JEOL JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对制备出的金属银纳米网格结构和银膜进行了形貌表征. 用 U-4100 型分光光度计对纳米网格及双鱼网结构样品测试了 360—2600 nm 波段的透射率. 用我们自行设计并搭建的可见光波段平板聚焦测试系统(如图 1), 对所制备的样品做了进一步的平板聚焦实验, 具体步骤见文献[19].

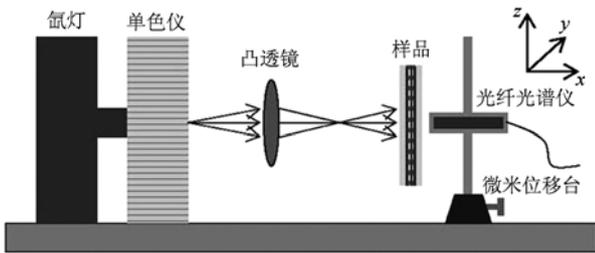


图 1 平板聚焦测试系统示意图

3. 结果与讨论

3.1. 形貌表征

图 2(a) 是用粒径 1000 nm PS 胶体晶体作为模板沉积的金属银纳米网格低倍 SEM 照片, 由图看出样品虽然大面积上存在缺陷, 但是小范围有序, 呈很好的六方密排结构. 图 2(b) 则为高倍 SEM 照片, 进一步展现了样品的高有序度以及六方密排结构, 并且银排列致密, 同时还能看出银网格结构网线宽度约在 400 nm. 另外, 在实验中发现通过控制胶体晶体模板的固化时间能够有效地改变网线宽度, 下面会进一步说明. 通过选择不同粒径 PS 球来制备模板则可以控制纳米网格的结构周期, 详见下面的 SEM 照片及说明.

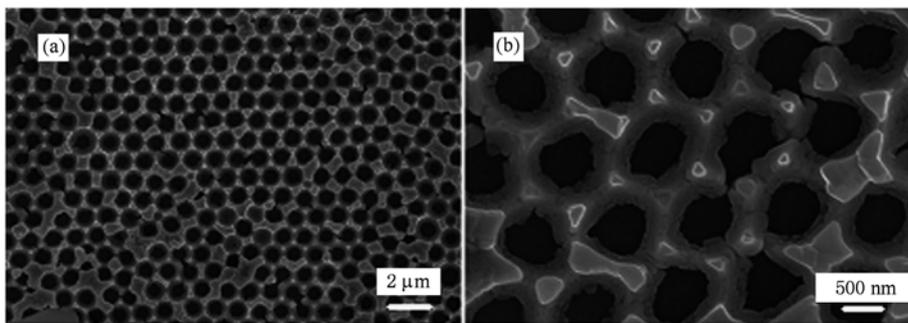


图 2 结构周期为 1000 nm 的金属银纳米网格的 SEM 照片 (a) 低倍; (b) 高倍

图 3(a), (c) 是用粒径 800 nm PS 胶体晶体作为模板沉积的金属银纳米网格低倍 SEM 照片, 两个样品制备过程中最显著的差别是模板固化时间不同, 图 3(a) 中使用的模板固化时间 5 h, 而图 3(c) 模板则固化了 7 h, 可以明显地看出, 随着模板固化时间增加, 最终制备的金属银纳米网格网线宽度减小, 网孔增大, 这给出了一种有效控制纳米网格网线宽度的方法. 图 3(b), (d) 分别是上述两个样品的高倍 SEM 照片, 进一步看出, 模板时间 5 h 时, 最终的纳米网格网线宽度约 400 nm, 网孔径约 400 nm; 而模板固化时间增至 7 h 时, 纳米网格网线宽度减小至 200 nm, 网孔径增至 600 nm.

图 4 是用粒径 420 nm PS 胶体晶体作为模板沉积的金属银纳米网格的 SEM 照片, (a) 是低倍照片, (b) 是高倍照片, 可看出纳米网格虽然大面积上存在缺陷但小范围有序度高, 呈与模板相同的六方密

排结构, 高倍照片中进一步看出网格孔径较大, 网线宽度小于 200 nm.

3.2. 金属银纳米网格的透射实验

图 5(a)—(c) 分别是使用 1000 nm, 800 nm, 420 nm 粒径 PS 胶体晶体作为模板时沉积的金属银纳米网格的典型透射谱, 结构周期不同时相应的透射通带位置也不同, 依次是 750—1250 nm, 700—1150 nm, 500—700 nm, 随着纳米网格结构周期的减小, 透射通带相应地发生蓝移, 这与超材料的理论符合. 图中透射通带较宽且图 5(a), (b) 出现了双峰现象, 这可能是由于化学制备过程中的引入缺陷造成的, 比如 PS 球粒径有一分布、样品大面积存在缺陷等. 引入缺陷会改变超材料的周期性结构, 使其响应频率峰值发生变化^[21], 因而缺陷会使得超材料透射通带变宽. 此外作为对比, 图 5(d) 给出了银

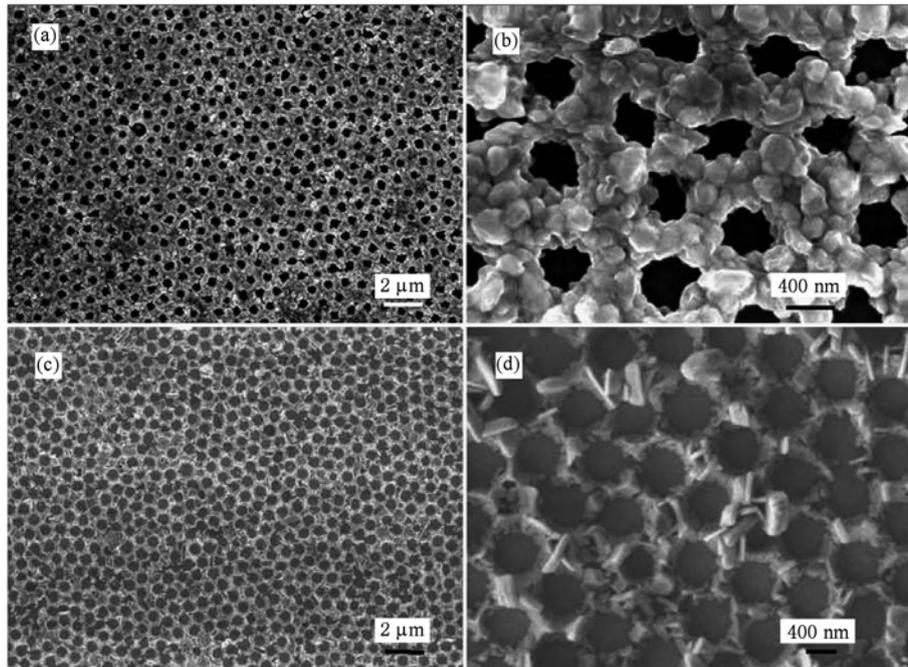


图3 结构周期为 800 nm 的金属银纳米网格 SEM 照片 (a),(b)模板固化时间为 5 h 时纳米网格的低倍、高倍 SEM 照片; (c),(d)模板固化时间为 7 h 时纳米网格的低倍、高倍 SEM 照片

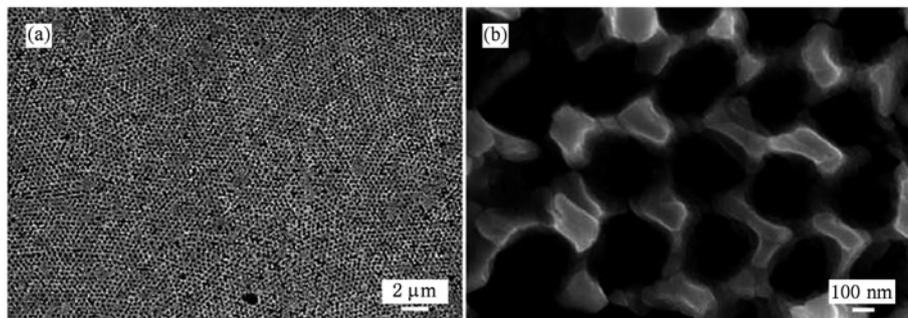


图4 结构周期为 420 nm 金属银纳米网格的 SEM 照片 (a)低倍; (b)高倍

膜的透射谱(左上角的插图为直接在 ITO 玻璃上沉积的银膜的 SEM 照片,图中标尺是 $1 \mu\text{m}$),如图仅仅是银膜并不会出现透射通带,说明我们制备的超材料确实由于特殊的结构造成了对电磁波的特殊响应.

3.3. 双鱼网结构的平板聚焦实验

金属银纳米网格对电磁波的特殊响应已经通过测试其透射谱进行了研究,接下来要分析金属网格-介电层-金属网格的双鱼网结构对电磁波的响应.在此选用结构周期为 420nm 的银纳米网格制备双鱼网结构.

图 6(a)是所制备结构周期为 420 nm 的双鱼网

结构的透射谱,与单层纳米网格相比,透射通带位置并未发生变化,只是由于结构变复杂峰值降低,说明金属网格-介电层-金属网格的双鱼网结构同样在特定波长处会对电磁波有特殊的响应,出现透射增强现象.根据平板聚焦原理,在左手超材料中,出现透射通带的光束透过超材料后会在样品的另一侧出现聚焦现象,图 6(b)是进一步对样品做的平板聚焦实验结果图.测量装置如图 1 所示,根据图 6(a)的透射通带峰值在 610 nm 处,所以我们选用的光波长为 610 nm.如图所示,光强增加的相对值是 7%,聚焦距离为 $17.5 \mu\text{m}$,这与平板聚焦的原理相符合.

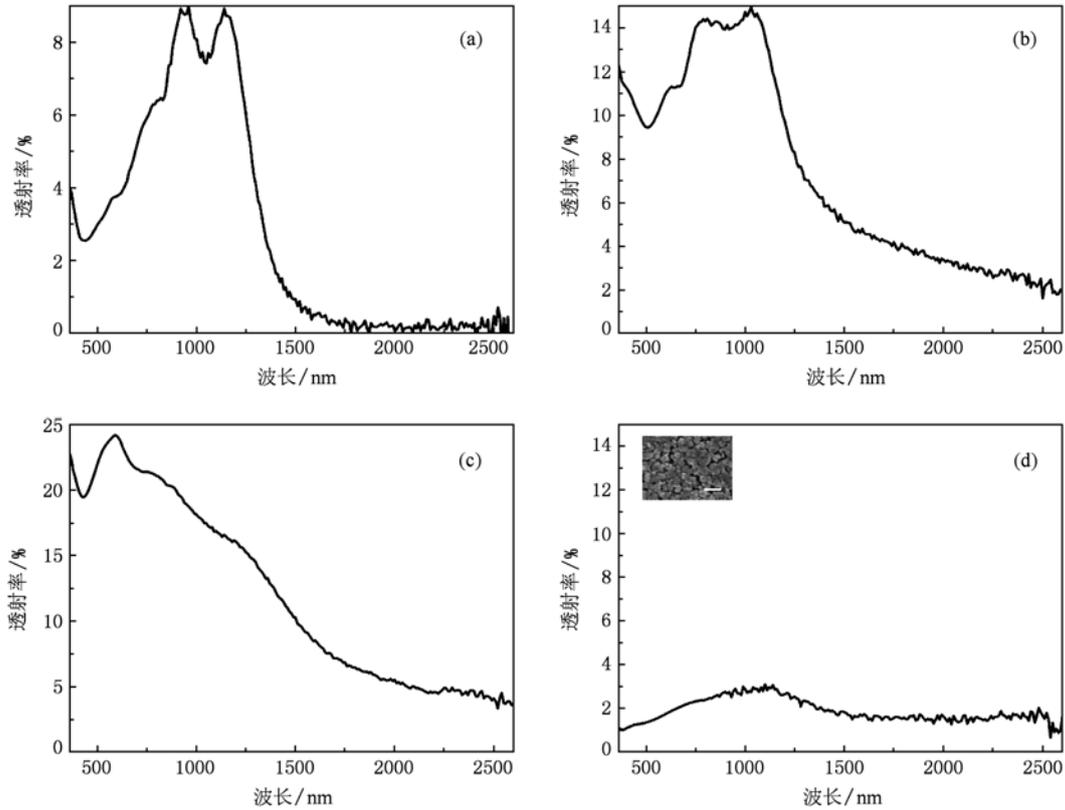


图5 不同周期的金属银纳米网格及银膜在可见及近红外波段的透射谱 (a)周期1000 nm; (b)周期800 nm; (c)周期420 nm; (d)银膜

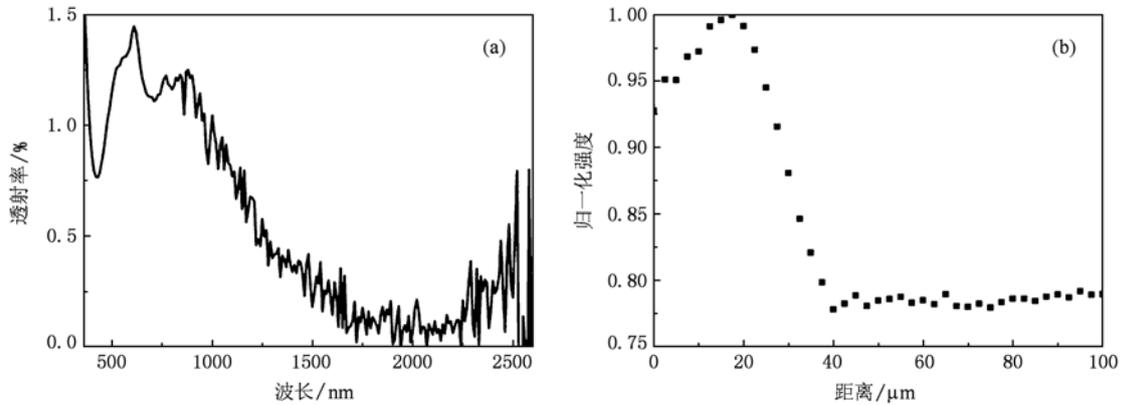


图6 周期为420 nm的双鱼网结构图谱 (a)透射谱; (b)平板聚焦实验图

4. 结 论

本文基于双鱼网左手模型的思想,使用模板辅助化学电沉积的方法制备出结构周期分别为1000 nm,800 nm,420 nm的金属银纳米网格,并进一步实现了金属网格-介电层-金属网格的双鱼网结构.三种周期的金属银纳米网格分别在750—1250 nm,700—1150 nm,500—700 nm波长处出现透射通带,

随着结构周期减小,透射通带位置出现蓝移.使用周期为420 nm的金属银纳米网格组装成双鱼网结构,此时最大透过率出现在610 nm处,进一步对其进行平板聚焦实验,610 nm波长处光强增加达到7%,具有明显的平板聚焦效应.这种模板辅助化学电沉积的方法工艺简单、成本低廉,制得的样品可达到平方厘米量级,并且倘若使用结构周期更小的模板,有望实现更短波长,甚至蓝光波段的双鱼网结构超材料.

- [1] Veselago V G 1968 *Sov. Hys. Usp.* **10** 509
- [2] Seddon N, Bearpark T 2003 *Science* **302** 1537
- [3] Parazzoli C G, Greeger R B, Li K, Koltenbah B E C, Tanielian M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 107401
- [4] Pendry J B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3966
- [5] Houck A A, Brock J B, Chuang I L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 137401
- [6] Shelby R, Smith D R, Schulz S 2001 *Science* **292** 77
- [7] Shelby R, Smith D R, Schulz S 2001 *Science* **292** 77
- [8] Yen T J, Padilla W J, Fang N, Vier D C, Smith D R, Pendry J B, Basov D N, Zhang X 2004 *Science* **303** 1494
- [9] Enkrich C, Wegener M, Linden S, Burger S, Zschiedrich L, Schmidt F, Zhou J F, Koschny T, Soukoulis C M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 203901
- [10] Dolling G, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2007 *Opt. Lett.* **32** 53
- [11] Mary A, Rodrigo S G, Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 103902
- [12] Rill M S, Plet C, Thiel M, Staude I, Von Freymann G, Linden S, Wegener M 2008 *Nat. Mater.* **7** 543
- [13] Zhou X, Zhao X P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181908
- [14] Zhu W R, Zhao X P, Guo J Q 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241116
- [15] Yao Y, Fu Q H, Zhao X P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 024911
- [16] Liu H, Zhao X P, Yang Y, Li Q W, Lv J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2050
- [17] Liu B Q, Zhao X P, Zhu W R, Luo W, Cheng X C 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3523
- [18] Zhao X P, Luo W, Huang J X, Fu Q H, Song K, Cheng X C, Luo C R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 071111
- [19] Xiang J K, Ma Z H, Zhao Y, Zhao X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4023 (in Chinese) [相建凯、马忠洪、赵延、赵晓鹏 2010 物理学报 **59** 4023]
- [20] Tang S W, Zhu W R, Zhao X P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3220 (in Chinese) [汤世伟、朱卫仁、赵晓鹏 2009 物理学报 **58** 3220]
- [21] Zheng Q, Zhao X P, Li M M, Zhao J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6441 (in Chinese) [郑晴、赵晓鹏、李明明、赵晶 2006 物理学报 **55** 6441]

Visible light metamaterials based on the double-fishnet structure *

Zhao Yan Xiang Jian-Kai Li Sa Zhao Xiao-Peng[†]

(Smart Materials Laboratory, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 7 July 2010; revised manuscript received 26 July 2010)

Abstract

A novel method was proposed to fabricate double-fishnet structure metamaterials working at visible frequencies. Via template-assisted electrochemical deposition, silver nanonets with different lattices were fabricated, which were used to achieve final double-fishnet structures. It was revealed that the passband of the silver nanonet structure was shift to shorter wavelength when changing the lattice of structure smaller, according to the transmission spectra. Silver nanonet with lattice of 420 nm was used to achieve double-fishnet structure, which has novel effects at 610 nm wavelength, such as enhanced transmission and planar focusing. Furthermore, it is possible to fabricate double-fishnet structure metamaterials working at shorter wavelengths even for blue light when using template with smaller lattice.

Keywords: metamaterials, double-fishnet structure, visible light, planar focusing

PACS: 42.70.-a, 78.20.Ci, 81.05.-t

* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant Nos. 50632030, 50872113, 50936002).

[†] Corresponding author. E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn