

超小间距纳米柱阵列中的谐振调制*

吕江涛 赵玉倩 宋爱娟 杨琳娟 张杨宇 刘艳 谷琼婵
姜潇潇 马振鹤 王凤文 司光远†

(东北大学秦皇岛分校控制工程学院, 秦皇岛 066004)

(2013年7月7日收到; 2013年10月3日收到修改稿)

本文首先研究了具有通常柱间距(大于 100 nm)的纳米柱阵列在近红外波段的光学特性并实现了通过改变阵列参数(如周期)来调制局域表面等离子体谐振. 随后, 通过使用电子束直写和离子束刻蚀的方法制备出具有超小柱间距(小于 50 nm)和超高密度(ultrahigh density)的纳米柱阵列并通过对表面等离子体谐振的调制实现了在可见光波段滤出不同颜色的单色光. 本文中所展示的纳米柱功能阵列可以与现有的数字光处理(digital light processing, DLP)技术相兼容进而构造具有超小像素的显示屏, 可以在显示、成像等领域取得广泛的应用.

关键词: 纳米柱, 超小间距, 超高密度, 显示

PACS: 78.67.-n, 78.40.-q, 73.20.mf

DOI: 10.7498/aps.62.237806

1 引言

近年来, 表面等离子体(surface plasmons)因其在纳米光子学^[1-6]、生物学^[7-12]、光谱学^[13-17]等领域的广泛应用而受到物理学、光学、材料科学、纳米科技等研究领域的广泛关注. 表面等离子体技术为能在纳米尺度上操纵和控制光子, 实现全光集成, 发展更小、更快和更高效的纳米光子学器件提供了一条有效的途径. 纳米光子学器件具有体积小、集成度高、速度快、能耗低等优点^[18-20], 纳米器件的这些特点, 使其应用领域已经向其他学科领域交叉渗透, 如亚波长光学^[21-23]、纳米俘获^[24]、纳米波导^[25,26]、超级透镜^[27-29]等等. 近年来的理论和实验研究表明, 可以通过控制金属纳米颗粒的尺寸、几何形状、拓扑结构以及材料组分等来方便地调节表面等离子体共振性质, 共振波长可从紫外连续调谐到红外波段, 这就可以满足我们对于纳米器件的各种不同的实际需要. 尤其是对于间距尺寸在 100 nm 以下的超小间距纳米器件其

应用领域将更加广泛. 如 30—40 nm 的笼状纳米金颗粒的表面等离子体由于其特有的共振波长, 使其特别适合应用在光学相干层析术中, 从而可以为癌细胞的早期诊断和治疗提供依据^[30-34].

在这些可以调制的纳米器件中, 纳米柱阵列是一种重要的结构, 其应用领域日趋广泛. 原因在于纳米柱结构阵列中激发所产生的局域表面等离子体共振, 大大增强了局域电磁场强度, 并且在不同的结构中产生了强烈的近场耦合, 这使得纳米结构具有了较高的传感灵敏度和极大的品质因数以及优值系数. 这种较高的传感灵敏度表现为高折射率, 其来自于纳米柱表面等离子体和入射光之间的相互作用, 这种作用十分稳定, 因此具有很强的可靠性. 但是, 对于间距小于 100 nm 的超小间距纳米柱阵列由于光散射弱、金属-配体作用影响、整体测量不能均一等问题, 其研究和制备非常困难, 使我们很多时候不能检测与控制其等离子体属性. 在以往的小尺寸纳米器件相关研究当中, 制备的方法主要是化学合成方法, 这些化学方法制备出的纳米颗粒分布比较随机, 并且颗粒形状不均匀, 不利于定

* 国家自然科学基金(批准号: 31170956)、东北大学秦皇岛分校校内博士启动基金(批准号: XNB201302)、河北省自然科学基金(批准号: A2013501049)、河北省高等学校科学技术研究重点项目(批准号: ZD20132011)、中央高校基本科研业务费(批准号: N120323014, N120323002)和辽宁省科学技术基金项目(批准号: 20131031)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: siguang0323@hotmail.com

量研究分析其光学特性^[35-38]. 为此, 如何制备小尺寸的且具有特殊光学性能的表面等离子体结构尤其是超小间距纳米柱结构成了制约本领域发展的关键要素. 聚焦离子束刻蚀法可以无掩膜定义微米甚至纳米结构, 但是再沉积效应极大地限制了聚焦离子束的应用. 由再沉积效应所导致的不垂直的器件侧壁会大幅度降低所制备的器件的性能. 此外, 离子束相对较大的动能会使得在轰击样品表面时造成较大的损伤. 使用一般的电子束直写方法可以有效地定义超小尺寸的纳米结构. 但是一般所采用的剥离方法 (lift-off) 对于大面积致密的结构则不适用. 因为, 剥离溶液 (通常是丙酮) 很难进入到致密结构的内部, 故所制备的结构通常具有较大的缺陷 (图案的连接或者大面积的剥离等). 本研究中采用电子束直写的方法定义结构并使用离子束刻蚀的方法转移结构, 可以有效避免使用剥离法带来的缺陷问题, 得到均一的纳米柱阵列.

本工作中着重研究纳米柱间距对表面等离子体谐振的影响并利用此原理在可见光波段实现对表面等离子体谐振的调制. 图 1 中展示了本工作中所主要研究的纳米柱阵列结构. 纳米柱阵列制备于透明的石英衬底上 (折射率为 1.46). 各参数所表示的意义: p 为周期, s 表示柱间距, d 为纳米柱直径, h 为纳米柱高度. 本项研究中, 固定纳米柱阵列的高度为 170 nm 不变, 改变阵列的周期、柱间距和纳米柱直径并进一步研究每项参数对阵列光学特性的影响.

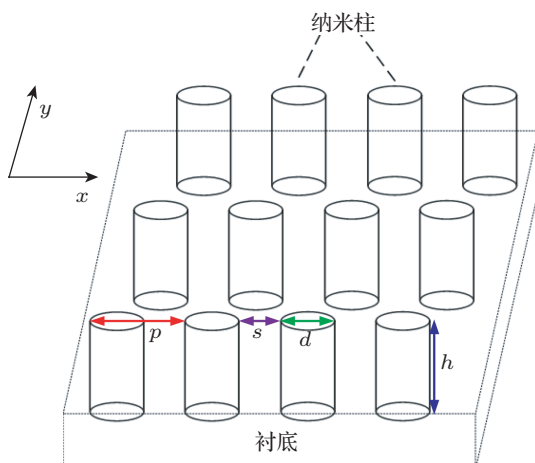


图 1 纳米柱示意图 (p 为周期, s 表示柱间距, d 为纳米柱直径, h 为纳米柱高度)

2 实验制备

本工作中选取银 (Ag) 作为研究对象, 主要考虑到银相较于其他贵金属有更好的附着性和在可

见光波段相对较低的损耗. 通常在使用金时, 都要在金和衬底之间加入铬 (Cr) 或钛 (Ti) 作为粘附层来增强金的附着性, 而引入的粘附层对贵金属的光学特性的影响随着粘附层的厚度增加而增大. 相对地, 银对非金属介质的粘附性更好, 因此可以避免使用粘附层所带来的干扰和损耗. 使用银的另一个原因是银比金和铝有相对较高的离子刻蚀速率 (在使用同样的离子束和相同的刻蚀条件下). 透明的石英衬底首先经过标准的丙酮溶液进行超声清洗并用氮气枪吹干, 随后使用热蒸镀 (Edwards 公司产品, Auto306 Thermal Evaporator) 方法进行银膜的沉积. 为了尽量减小由蒸镀过程带来的表面粗糙度, 蒸镀速率控制在 0.03 nm/s 以下. 另外, 值得注意的是, 由于银非常易被氧化, 因此蒸镀完成后一定要等样品在腔内自然冷却到室温才将样品取出. 随后, 对镀银的石英衬底再次进行清洗并进行甩胶 (负性电子胶 NEB22), 烘焙温度为 110°C. 然后进行电子束直写定义纳米柱图形. 显影前再次烘焙, 温度为 105°C. 使用电子胶为刻蚀掩膜, 用离子束 (Ar) 刻蚀的方法进行纳米柱图形的转移 (从电子胶中转移至银膜中). 在刻蚀过程中, 为了达到均一的刻蚀速率和刻蚀深度, 样品托盘以倾斜 10° 的角度做匀速转动. 为了尽量降低银的氧化对测试所造成的影响, 整个制备过程尽量控制在最短时间内完成, 并且制备完成后迅速进行测试工作. 测试时使用 CRAIC 公司的显微分光光度计 CRAIC QDI 2010™. 这种显微分光光度计可以对小于 10 μm × 10 μm 的面积进行光学性能的测试并能同时捕捉到样品的透射/反射光学图像.

3 结果与讨论

我们首先研究通常间距 (大于 100 nm) 时的纳米柱阵列的反射光学特性. 通过有限时域差分法的理论模拟可以看出, 通过使用周期 (periodicity, p) 不同的银柱阵列 (间距为周期的一半, 即周期为 400 nm 时, 间距为 200 nm, 以此类推), 可以实现对纳米柱阵列反射谱中谐振峰的峰位进行调制, 如图 2(a) 中所示. 图 2(b) 中所示为仿真得到的纳米柱表面及其周围空间的场强分布, 从中可以看出对于间距较大的阵列, 谐振发生时能量主要集中于纳米柱的边缘. 根据周期的大小不同, 可以在近红外和部分可见光波段 (如红光范围内) 进行调制. 值得注意的是, 由于理论模拟中选取的模型中对金属材

料的介电常数的取值与真实情况的差异以及实际样品的缺陷(如氧化、粗糙的器件表面和倾斜的纳米柱侧壁)与模拟中完美的参数(无氧化、完全光滑的表面和完全垂直的纳米柱侧壁)之间的差异造成了实际测得的谐振峰相较于理论模拟值都会有普遍的红移. 也就是说, 对于在理论模拟中其反射谐振峰处于可见光波段的纳米柱阵列而言, 其真实的测量值的反应波段会移至近红外波段. 因此, 为了能够在可见光波段实现对谐振的调制, 必须进一步减小阵列的周期等参数. 这样, 便极大的提高了实验制备的难度.

为了进一步探究相应的纳米柱结构在可见光

波段的光学特性以及纳米柱间距对阵列的影响, 本实验特使用同时改变纳米柱阵列周期和间距(纳米柱直径也会相应变化)的方法以便对不同间距下的阵列反应进行对比. 图 3(a) 所示为周期为 750 nm (柱间距为 250 nm) 的纳米柱阵列的扫描电镜俯视图. 从图中可以看出, 所制备的纳米柱具有均一的外形和良好的形态特性. 纳米柱边缘相较于其中心部分具有相对偏白的颜色是由于银的再沉积效应所造成的图像的对比度的差异导致的. 图 3(b) 所示为间距被大幅度减小后的纳米柱阵列, 对应的周期为 400 nm (柱间距为 50 nm). 从图中可以看出, 纳米柱的形态特征已经退化, 趋近于圆角形的正方形

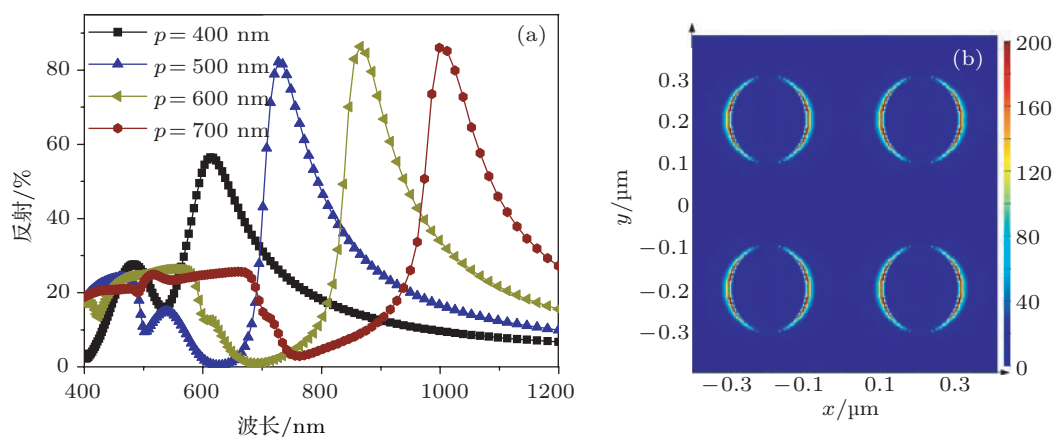


图 2 (a) 具有通常间距(大于 100 nm)不同周期的纳米柱阵列的反射谱理论模拟值, 可以在近红外波段和部分可见光波段实现调制的效果; (b) 周期为 400 nm (间距为 200 nm) 的银柱阵列在谐振发生时的表面处近场场强分布

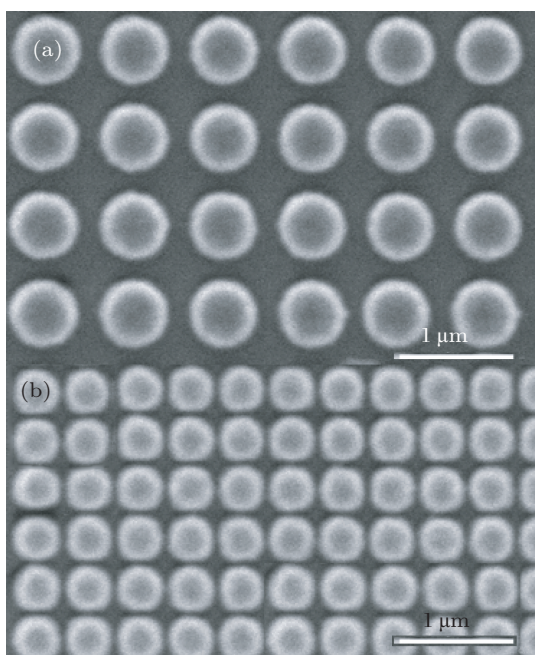


图 3 (a) 周期为 750 nm (柱间距为 250 nm) 的纳米柱阵列的扫描电镜俯视图; (b) 周期为 400 nm (柱间距为 50 nm) 的纳米柱阵列的扫描电镜俯视图

已经取代了原来的标准圆形结构. 这是由电子束直写和离子束刻蚀对于小尺寸下的图形限制造成的制备的缺陷, 在目前的制备技术条件下是不可避免的.

图 4 所示为超小间距下不同的间距值所对应的纳米柱阵列在谐振发生时表面场强的对比图. 从图中可以看出, 与相对较大间距下的纳米柱阵列在发生谐振时的能量分布不同, 对于超小间距的阵列而言, 在谐振发生时能量的绝大部分集中于柱与柱之间的腔体里. 这是由于随着间距的变小, 相邻纳米柱之间的耦合作用越来越明显, 从原来谐振发生时的弱耦合状态逐渐转变为强耦合状态. 而且, 随着间距的进一步减小, 在谐振发生时纳米柱表面处的场强会进一步增强. 更多有关纳米柱之间耦合效应的研究可以参考以文献 [39—42].

为了更进一步研究纳米柱的间距对阵列反射特性的影响, 我们使用不同周期且具有超小柱间距的阵列结构. 从图 5 中的理论计算的反射谱中可以

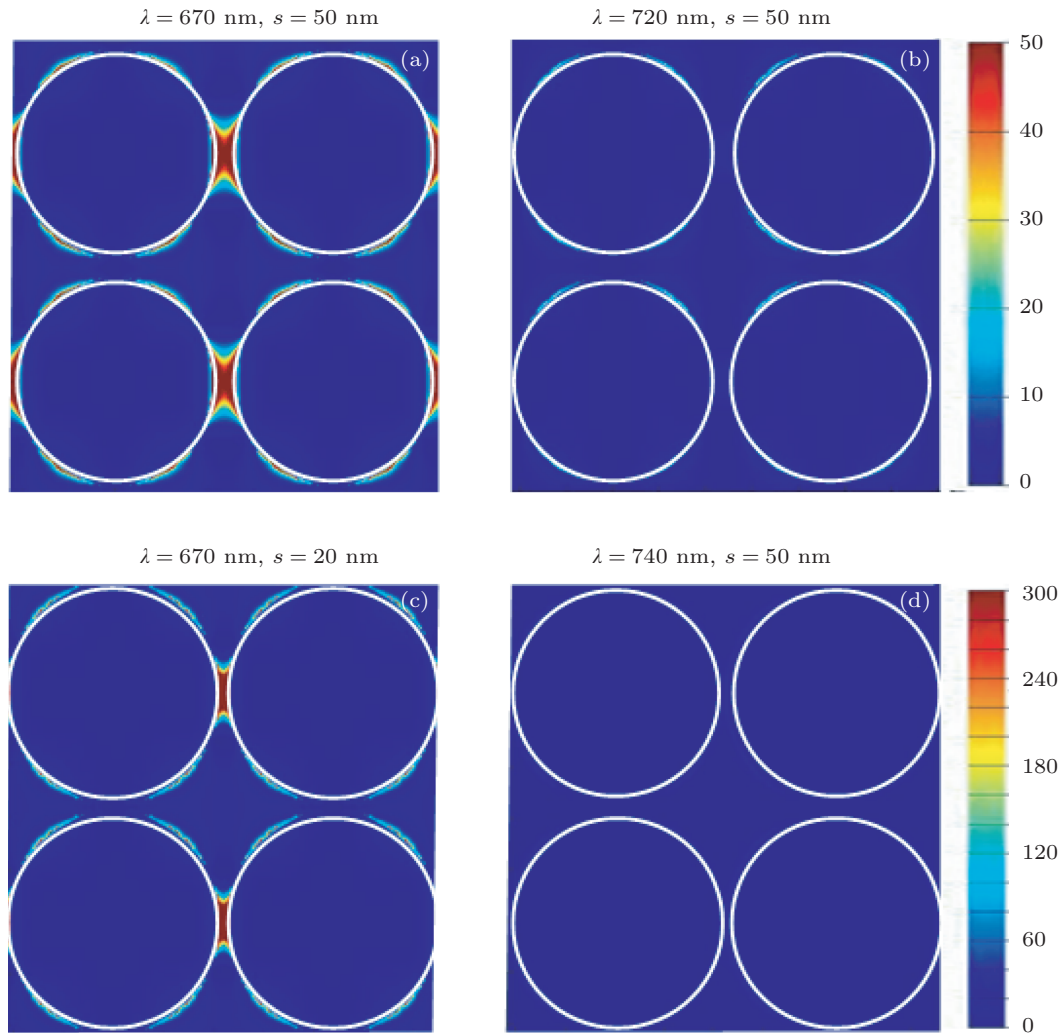


图4 超小间距下不同的间距值所对应的纳米柱阵列在谐振发生和未发生时的表面场强的对比图 (a)、(b)和(c)、(d)两排对应间距分别为 50 nm 和 20 nm 的阵列; (a)、(c)和(b)、(d)两列分别对应共振发生和未发生时的情况

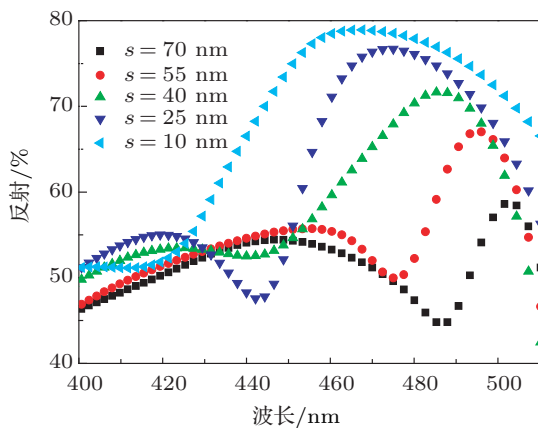


图5 具有超小间距的不同周期的纳米柱阵列在可见光波段的反射谱理论模拟值

看出, 通过使用不同结构参数的阵列, 可以在可见光波段实现对谐振峰的调制. 而且, 随着柱间距的减小, 反射回来的能量会得到显著的提高, 当柱间距减小到 10 nm 左右时, 反射强度可达到 80% 左右.

正是利用对表面等离子体谐振峰的这种调制效应, 纳米柱结构可以实现在可见光范围的分光作用, 进而制备成滤光器件, 可以在显示成像等领域取得广泛的应用.

为了实验演示纳米柱的反射分光效果, 我们使用显微分光光度计对具有不同结构参数的纳米柱阵列的反射谱及其对应光学图像进行采集, 主要结果展示在图 6 中. 其中图 6(a) 为使用 36 倍的物镜所采集到的光学图像, 可以看出不同颜色的光可以在反射状态下从一束宽带的白光光源中分离出来, 图中所标注的阵列 (1) 至 (9) 分别对应柱间距为 70 nm (周期为 520 nm) 和柱间距为 10 nm (周期为 280 nm) 且周期和柱间距分别以 30 nm 和 7.5 nm 递减. 图 6(b) 中所示为纳米柱阵列的反射谱的实验测得值. 与图 5 中所示的理论模拟结果对比可以发现, 反射回的能量随着柱间距的减小而显著增强的趋势相一致. 也就是说, 对于纳米柱反射型滤光

器而言,超小的柱间距可以提高滤光器的工作效率。值得注意的是,虽然反射谱线具有相对较大的半幅全宽 (full width at half maximum, FWHM),但是由于单一阵列所涵盖的波段对应的颜色相近,因此并未对分光的效果产生较大的影响。此外,由于共振发

生时,能够透射过纳米柱阵列的能量相对较少(且吸收较小),因此反射谱会呈现相对较大的强度,形成波峰,由于波峰的位置可以通过控制纳米柱阵列的形态参数进行精确调控,因此可以制备得到以此为工作机理的反射滤光器件。

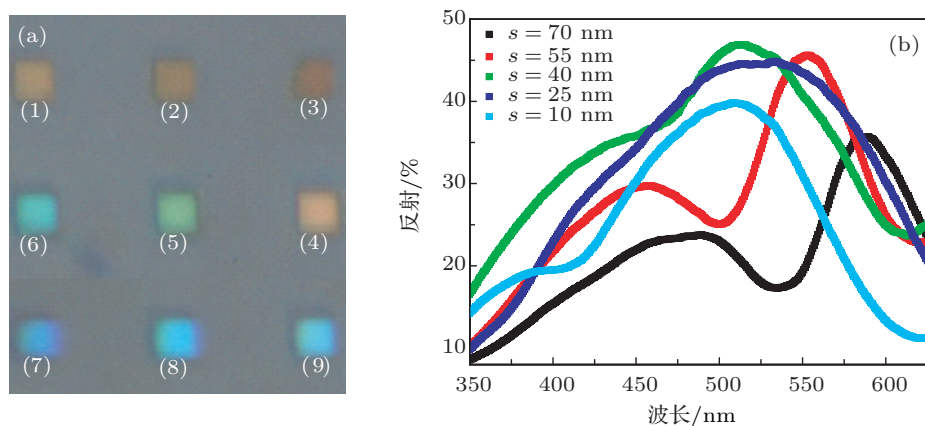


图6 (a) 具有超小间距的不同周期的纳米柱阵列的光学图像; (b) 具有超小间距的不同周期的纳米柱阵列在可见光波段的反射谱实验测得值

4 结论

本文中首先展示了使用纳米柱阵列结构进行局域表面等离子体在近红外和部分可见光波段的调制效应,所使用的阵列具有不同的周期和通常的柱间距(大于 100 nm)等参数。在弱耦合(相对较大的柱间距)条件下,在谐振发生时能量大部分集中于纳米柱的表面边缘处。论文有新意的工作在于通过大幅度减小纳米柱之间的距离,我们使用电子束

直写和离子束刻蚀的方法制备出具有不同周期的阵列并实现了在可见光波段进行谐振调试的目的并进一步将一束白光分成了单色光。同时我们发现,当柱间距显著减小后(小于 50 nm),原来的纳米柱之间的弱耦合状态转换为强耦合状态,能量大部分集中于纳米柱之间的腔体里,并且增强的效应随着柱间距的减小而增大。本工作中所展示的纳米柱阵列结构和现有的数字光处理技术相兼容,可以在显示、成像和传感等领域取得广泛的应用。

- [1] Wang K, Long H, Fu M, Yang G, Lu P X 2010 *Opt. Lett.* **35** 1560
- [2] Si G Y, Zhao Y H, Liu H, Teo S, Zhang M S, Huang T J, Danner A J, Teng J H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 033105
- [3] Han Q Y, Tang J C, Zhang C, Wang C, Ma H Q, Yu L, Jiao R Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 135202 (in Chinese) [韩清瑶, 汤俊超, 张韶, 王川, 马海强, 于丽, 焦荣珍 2012 物理学报 **61** 135202]
- [4] Jeong-Ryeol C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 010306
- [5] Wu Z Y, Yang Y T, Wang J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1890 (in Chinese) [吴振宇, 杨银堂, 汪家友 2010 物理学报 **59** 1890]
- [6] Lv J T, Wang F W, Ma Z H, Si G Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057804 (in Chinese) [吕江涛, 王凤文, 马振鹤, 司光远 2013 物理学报 **62** 057804]
- [7] Liu P B, Huang H, Cao T, Liu X Y, Qi Z B, Tang Z N, Zhang J N 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 163701
- [8] Wang Y, Wang X, He X J, Mei J S, Chen M H, Yin J H, Lei Q Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137301 (in Chinese) [王玥, 王暄, 贺训军, 梅金硕, 陈明华, 殷景华, 雷清泉 2012 物理学报 **61** 137301]
- [9] Zhang C L, Wang R, Min C J, Zhu S W, Yuan X C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 011114
- [10] Swaim J D, Knittel J, Bowen W P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 243109
- [11] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [12] Zheng X H, Wang Y Q, Zhang Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8751 (in Chinese) [郑显华, 王瑛琪, 张岩 2009 物理学报 **58** 8751]
- [13] Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2679
- [14] Huang Q, Xiong S Z, Zhao Y, Zhao X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157801 (in Chinese) [黄茜, 熊绍珍, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 **61** 157801]
- [15] Sajan D, Hubert Joe I, Jayakumar V S 2006 *J. Raman Spectrosc.* **37** 508
- [16] Grubisic A, Schweikhard V, Baker T A, Nesbitt D J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 10616
- [17] Zhang Z, Liu Q, Qi Z M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 060703 (in Chinese) [张喆, 柳倩, 祁志美 2013 物理学报 **62** 060703]
- [18] Jiang X X, Gu, Q C, Wang F W, Lv J T, Ma Z H, Si G Y 2013 *Mater. Lett.* **100** 192
- [19] Li Z Y, Li J F 2011 *Chinese Sci. Bull. (Chinese Ver)* **56** 2631
- [20] Si G Y, Zhao Y H, Lv J T, Lu M Q, Wang F W, Liu H L, Xiang N,

- Huang T J, Danner A J, Teng J H, Liu Y J 2013 *Nanoscale* **5** 6243
- [21] Dong T Y, Ye K T, Liu W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 145202 (in Chinese) [董太源, 叶坤涛, 刘维清 2012 物理学报 **61** 145202]
- [22] Song G F, Wang W M, Cai L K, Guo B S, Wang Q, Xu Y, Wei X, Liu Y T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5105 (in Chinese) [宋国峰, 汪卫敏, 蔡利康, 郭宝山, 王青, 徐云, 韦欣, 刘运涛 2010 物理学报 **59** 5105]
- [23] Wang Y, Wang X, He X J, Mei J S, Chen M H, Yin J H, Lei Q Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137301 (in Chinese) [王玥, 王暄, 贺训军, 梅金硕, 陈明华, 殷景华, 雷清泉 2012 物理学报 **61** 137301]
- [24] Quidant R, Girard C 2008 *Laser & Photon. Rev.* **2** 47
- [25] Davoyan A R, Shadrivov I V, Kivshar Y S 2008 *Opt. Express* **16** 21209
- [26] Wang L, Cai W, Tan X H, Xiang Y X, Zhang X Z, Xu J J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067305 (in Chinese) [王垒, 蔡卫, 谭信辉, 向吟啸, 张心正, 许京军 2011 物理学报 **60** 067305]
- [27] Xiao X, Zhang Z Y, Xiao Z G, Xu D F, Deng C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 114201 (in Chinese) [肖啸, 张志友, 肖志刚, 许德富, 邓迟 2012 物理学报 **61** 114201]
- [28] Zhang Z Y, Du J L, Guo Y K, Niu X Y, Li M, Luo X G, Du C L 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 014211
- [29] Zhang Z Y, Du J L, Guo X W, Luo X G, Du C L 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 074301
- [30] Si G Y, Teo E J, Bettiol A A, Teng J H, Danner A J 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 316
- [31] Chen J, Saeki F, Wiley B J, Cang H, Cobb M J, Li Z Y 2005 *Nano Lett.* **5** 473
- [32] Si G Y, Danner A J, Teo S L, Teo E J, Teng J H, Bettiol A A 2011 *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** 021205
- [33] Chen J Y, Wiley B, Li Z Y, Campbell D, Saeki F, Cang H, Au L, Lee J, Li X D, Xia Y N 2005 *Adv. Mater.* **17** 2255
- [34] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15666
- [35] Si G Y, Zhao Y H, Lv J T, Wang F W, Liu H L, Teng J H, Liu Y J 2013 *Nanoscale* **5** 4309
- [36] Wang K, Long H, Fu M, Zhang L C, Yang G, Lu P X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 034209 (in Chinese) [王凯, 龙华, 付明, 张莉超, 杨光, 陆培祥 2011 物理学报 **60** 034209]
- [37] Boni L D, Wood E L, Hernandez F E 2008 *Plasmonics* **3** 171
- [38] Yang G, Wang W T, Chen Z H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3969
- [39] Lecarme O, Pinedo-Rivera T, Berton K, Berthier J, Peyrade D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 083122
- [40] Chu Y Z, Schonbrun E, Yang T, Crozier K B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181108
- [41] Nordlander P, Oubre C, Prodan E, Li K, Stockman M I 2004 *Nano Lett.* **4** 899
- [42] Atay T, Song J H, Nurmikko A V 2004 *Nano Lett.* **4** 1627

Tuning surface plasmons in nanorod arrays with ultrasmall spacing*

Lü Jiang-Tao Zhao Yu-Qian Song Ai-Juan Yang Lin-Juan
Zhang Yang-Yu Liu Yan Gu Qiong-Chan Jiang Xiao-Xiao
Ma Zhen-He Wang Feng-Wen Si Guang-Yuan[†]

(School of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuandao, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 7 July 2013; revised manuscript received 3 October 2013)

Abstract

In this work, we first investigate the optical properties of nanorod arrays with normal inter-rod spacing (> 100 nm) and realize the tuning of nanorod localized surface plasma resonance (LSPR) by changing array parameters (e.g., periodicity). Then we filter our individual colors in the visible range using nanorod arrays with ultrasmall inter-rod spacing and ultrahigh density fabricated by electron beam lithography (EBL) and ion etching. The functional nanorod arrays developed in this work are compatible with current digital light processing technique, enabling screen with ultrasmall pixels which can find extensive applications in display and imaging.

Keywords: nanorod, ultrasmall spacing, ultrahigh density, display

PACS: 78.67.-n, 78.40.-q, 73.20.mf

DOI: 10.7498/aps.62.237806

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31170956), NEUQ internal funding (Grant No. XNB201302), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2013501049), the Science and Technology Research Funds for Higher Education of Hebei Province, China (Grant No. ZD20132011), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant Nos. N120323014, N120323002), and the Science and Technology Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20131031).

[†] Corresponding author. E-mail: siguang0323@hotmail.com