

基于表面等离子激元的超薄金属 减色滤波器的研究*

吴青峻¹⁾ 吴凡¹⁾ 孙理斌¹⁾ 胡晓琳¹⁾ 叶鸣¹⁾ 徐越¹⁾ 史斌¹⁾
谢昊¹⁾ 夏娟¹⁾ 蒋建中²⁾ 张冬仙^{1)†}

1) (浙江大学, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (浙江大学, 新结构材料国际研究中心, 杭州 310027)

(2014年4月15日收到; 2014年6月8日收到修改稿)

基于表面等离子激元的新型超薄金属减色滤波器具有可靠、易制备、高透射率等诸多优点. 本文对银、铜、铝、镍等不同金属材料的超薄一维光栅减色滤波器进行了系统研究. 仿真获得了透射光谱, 理论计算了对应透射光谱的色品坐标, 并推导出了银、铜、铝三种材料透射率最低点波长与膜厚、周期关系的经验公式. 仿真研究发现: 除了镍的选波性较差外, 银、铜、铝均表现出较好的、不同的滤波特性, 其中银的滤波范围较广, 而铜、铝则分别在长、短波段表现出较好的滤波性能. 为了验证仿真结果, 利用磁控溅射技术和聚焦离子束刻蚀技术进行了三种材料的一维光栅减色滤波器的制备实验, 并在显微镜下观察滤波器的颜色效应, 结果与理论仿真相符合. 研究表明: 不同金属材料在相同微结构下的颜色效应存在较大差异, 可根据实际滤波需要, 选择材料和微结构参数来获得最佳性价比的滤波器.

关键词: 表面等离子激元, 超薄金属薄膜, 减色滤波器, 颜色效应

PACS: 78.20.-e, 42.25.Bs, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.207801

1 引言

颜色滤波器是一种在图像传感器、液晶显示等领域用途广泛的重要光学元件. 传统着色剂的颜色滤波技术使用的是有机染料或化学颜料, 易受到其他化学物质的影响, 并且容易在紫外或高温条件下发生性能退化, 具有化学性质不稳定的缺点. 近年来, 基于表面等离子激元的金属薄膜颜色滤波器成为人们研究的热点, 其特点是利用了金属表面等离子激元来达到增色滤波的目的, 可以克服上述传统颜色滤波器的缺陷, 但其透射率大多低于30%, 难以满足实际应用的需求^[1-9]. 日前, 有学者报道了一种基于等离子激元的超薄银膜减色滤波器^[10], 可以达到60%的透射率. 此种滤波器具有颜色可靠、易于加工、具有较大颜色可调性等特点, 在未来

的颜色显示相关领域有很大的应用前景. 如我们所知, 此种颜色滤波器的滤波特性取决于金属薄膜的材料和微结构. 虽然减色滤波器实现高透射率的原理已在文献^[10]中报道, 但材料、膜厚和周期对这种结构滤波特性的影响仍有待研究. 本实验室前期已针对不同周期、厚度的超薄银减色滤波器进行了系统的研究, 仿真、推导并实验验证了透射光谱与周期、厚度的关系^[11], 但尚未对不同材料的金属对颜色滤波性能的影响展开系统研究. 由于复介电常数等等离子特性的差异, 使得不同材料对不同频率的光波具有不同的损耗特性(如铜在高波段光波损耗小)^[12], 从而影响薄膜颜色滤波器的颜色效应. 本文主要针对银、铜、铝、镍等不同金属材料对颜色滤波性能的影响展开系统研究. 仿真了在不同周期下不同金属材料薄膜的透射光谱, 通过数据处理推

* 国家自然科学基金(批准号: 11179026, U1432110)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2012CB825705)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn

导出了银、铜、铝三种材料透射率最低波长与膜厚、周期关系的经验公式, 并根据仿真结果, 实际制备了不同材料的一维光栅, 实验结果与仿真相符合, 验证了不同材料对选波性的影响, 可根据实际选波所需选择材料和微结构.

2 仿真研究

本文通过时域有限差分方法(FDTD)对于不同超薄金属材料的一维光栅减色滤波器进行了仿真, 其结构如图1所示, 周期为 P , 膜厚为 d .

不同金属材料的复折射率(n, k)数据是采用FDTD软件库中Palik 0—2 μm 波长范围所测值. 由于该结构仅在 x 方向是周期性排列的, 边界条件 x 方向设定为周期性边界条件(periodic), y, z 方向设定为理想匹配吸收边界条件(perfect matched layer, PML), 光源为波段380—780 nm的白光平面波. 由于前期研究^[11]已经发现一维光栅只有在TM (transverse-magnetic) 模式下才会有颜色滤波特性, TE (transverse-electric) 下为全透, 因此光源采用TM极化方式, 从玻璃基层层入射, 仿真有光栅结构的金属薄膜层的出射光光谱. 本文对四种材料(银、铜、铝、镍)在占空比为0.5条件下, 不同膜厚

($d = 15\text{—}50\text{ nm}$), 不同周期($P = 160\text{—}360\text{ nm}$) 的情况进行了仿真. 图2给出了四种金属材料的透射光谱曲线图, 仿真结果表明, 银、铜、铝均具有较好的选波性(其光谱曲线均存在一个较窄的波谷, 透射率接近0), 最高透射率可以达到50%—70%. 而镍的光谱曲线趋于平整, 透射率曲线峰谷差值小于0.2, 说明其选波性较差, 不适宜作为制备滤波器的材料. 故本文集中对铜、铝和银开展进一步的研究.

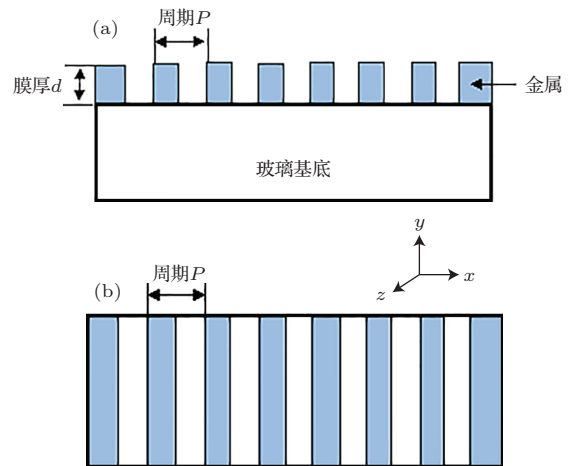


图1 一维光栅超薄金属减色滤波器结构示意图 (a) 剖面图; (b) 俯视图

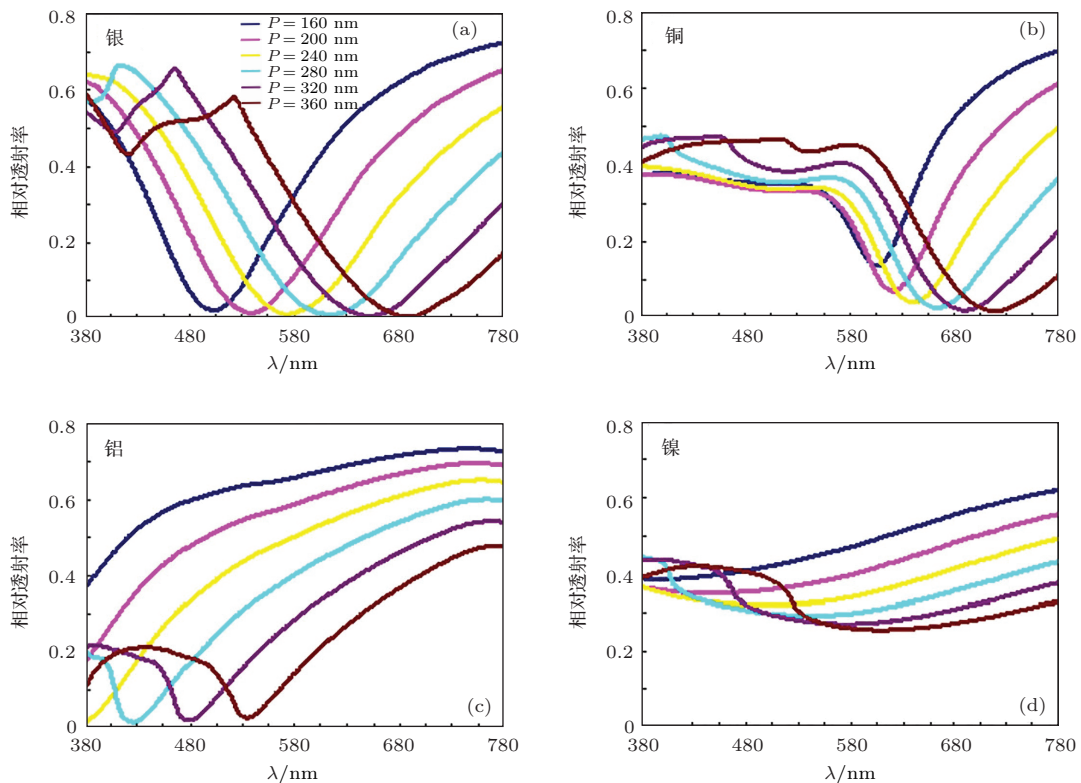


图2 (网刊彩色) 使用FDTD仿真获得银、铜、铝和镍在 $d = 20\text{ nm}$ 条件下不同周期($P = 160\text{—}360\text{ nm}$, 间隔40 nm)的透射光谱

不同种类的金属在周期变化中表现出了相似的性质, 即周期增大时, 透射光谱中的波谷位置发生了红移. 对比四组图(图2)不难发现, 不同种材料的透射光谱表现出了不同的特性. 在相同周期范围内(160—360 nm), 银的波谷位置变化范围较大, 除波谷外整体透射率高; 铜的透射光谱曲线的波谷位置主要集中在波长600 nm以上的长波段, 铝的透射光谱则主要集中在波长540 nm以下的短波段. 结合上述仿真结果, 可以得出银制备出的减色滤波器适宜在宽波段滤波器中使用, 铜制备出减色滤波器适宜在长波段的低通滤波器中使用, 而铝制备的减色滤波器适宜在短波段的高通滤波器中使用.

基于我们课题组前期对银的研究基础, 本文进一步对三种材料(Ag, Cu和Al)透射光谱中透射率最低点对应的波长 λ_{\min} 和周期 P 、膜厚 d 的定量关系开展研究, 选取了周期 $P = 220\text{--}360\text{ nm}$, 步长10 nm, 膜厚 $d = 15\text{--}50\text{ nm}$, 步长5 nm的所有数据点进行二变量多项式的拟合^[11], 得到空间曲面形状(如图3所示)的最优拟合多项式为

$$\lambda_{\min} = C_0 + C_1d^1 + C_2d^2 + C_3d^3 + C_4P + C_5P^2 + C_6Pd + C_7P^2d,$$

其具体拟合系数见表1. 利用经验公式, 人们可以

对一维银膜、铜膜和铝膜光栅, 在已知膜厚和周期的情况下, 求出其透射率最低点所对应的波长, 从而根据补色原理进一步预测出该器件的颜色特性. 图3表明, 铜的最低透射波长随着膜厚的增加而降低, 在 $d = 15\text{--}50\text{ nm}$ 范围内降低速度逐渐变慢, 铝的最低透射波长则随着膜厚的增加而以极其缓慢的速度降低, 说明在 $d = 15\text{--}50\text{ nm}$ 范围内其受膜厚的影响不大. 同时, 两种材料的最低透射波长均随着周期的变大而近似均匀变大, 铝受周期的影响更大.

为了得到更加直观的颜色滤波结果, 对仿真得到的一系列透射光谱数据进行提取, 并对其透射光的色品坐标进行了计算, 计算以1 nm为步长, 光源采用标准光源D65, 三刺激值使用CIE2°标准观察者数据^[13]. 图4为其中膜厚 $d = 20\text{ nm}$, 周期 $P = 280\text{ nm}$ 的三种材料(银、铜、铝)的透射光的色品坐标. 三种材料的色品坐标分别为: Ag($x = 0.17, y = 0.18$); Cu($x = 0.27, y = 0.32$); Al($x = 0.43, y = 0.44$). 可以看出, 银膜光栅的透射光呈现出深蓝色, 铜膜光栅的透射光呈现出浅蓝色, 而铝膜光栅的透射光呈现出的则是黄色, 说明相同结构下, 不同材料的颜色效应存在较大的差异.

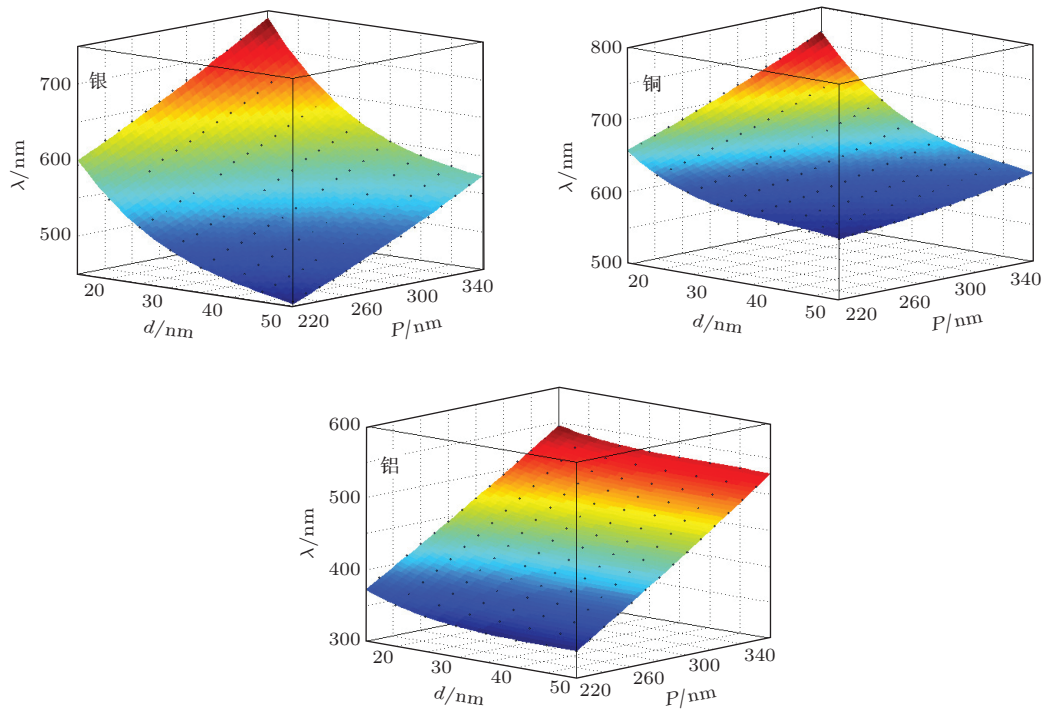


图3 (网刊彩色) 银、铜和铝三种材料透射率最低点对应的波长与膜厚($d = 15\text{--}50\text{ nm}$)和周期($P = 220\text{--}360\text{ nm}$)的函数关系的空间曲面形状, 其中银的数据来自文献^[11]

表1 银、铜和铝三种材料透射率最低点对应的波长与膜厚和周期的函数关系式 $\lambda_{\min} = C_0 + C_1d^1 + C_2d^2 + C_3d^3 + C_4P + C_5P^2 + C_6Pd + C_7P^2d$ 的具体拟合参数值以及该式的均方根误差 (RMSE)

参数	银	铜	铝
C_0	618.8	613.3	262.2
C_1/nm^{-1}	-15.43	-6.252	-10.03
C_2/nm^{-2}	0.3333	0.2794	0.1828
C_3/nm^{-3}	-0.00276	-0.003079	-0.001049
C_4/nm^{-1}	0.7044	0.6979	0.697
C_5/nm^{-2}	0.0009285	0.001092	0.0006414
C_6/nm^{-2}	-0.0198	-0.04301	0.01398
C_7/nm^{-3}	0.0002441	0.0004326	-0.0001594
RMSE	2.078	0.931	0.746

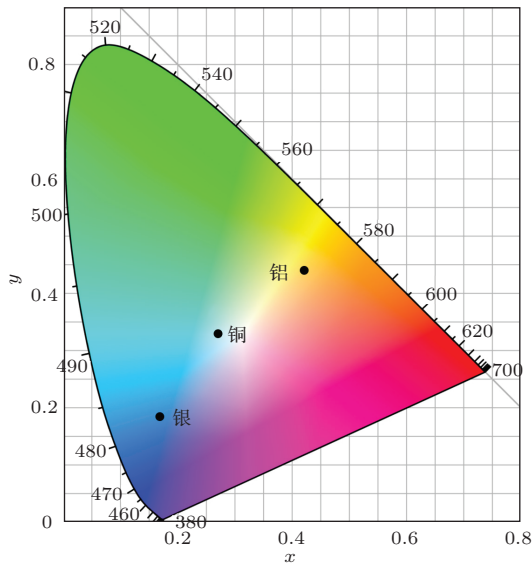


图4 (网刊彩色) 银、铜、铝在 $d = 20 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$, TM 白光平面波照射下由透射光谱计算得出的色品坐标图

3 实验结果

本文对于银、铜、铝三种不同材料的超薄金属减色滤波器的仿真计算结果进行了实验验证。制备过程如下：首先在粗糙度小于 1 nm 的石英玻璃基底上使用直流磁控溅射设备 (DCMS, JZCK-400) 沉积不同材料金属薄膜，然后使用聚焦等离子束刻蚀设备 (FIB) 在金属薄膜上制备 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 的以 280 nm 为周期的一维光栅结构，其中，膜厚的测量使用的是椭圆偏振光谱仪 (GSE-5E)，微结构的观察使用的是场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi S-4800)，由于一维光栅颜色滤波器只对 TM 偏振光有效，颜色滤波效果的观察使用的是偏振镜以及光学显微镜 (Nikon 80i)。利用上述实验方法

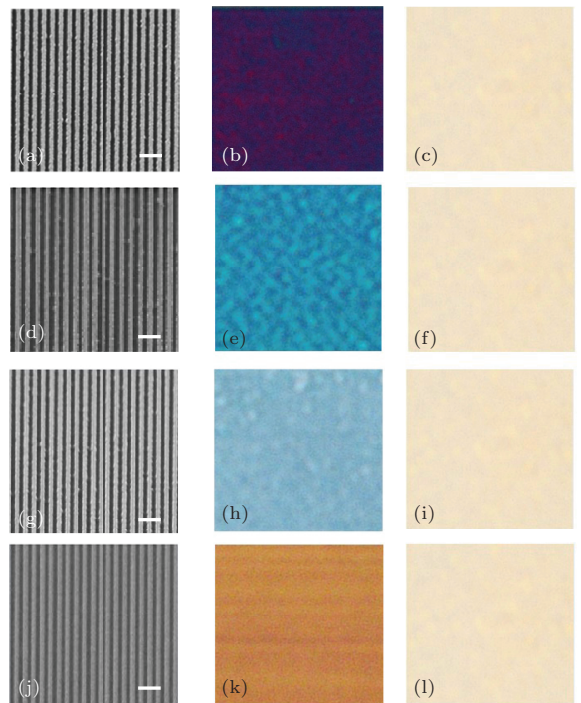


图5 (网刊彩色) 扫描电子显微镜与颜色效应 (标尺为 700 nm) 及扫描电子显微镜下一维光栅结构图 (a) 银光栅 ($d = 22.7 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$), (d) 银光栅 ($d = 22.7 \text{ nm}$, $P = 320 \text{ nm}$), (g) 铜光栅 ($d = 20 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$), (j) 铝光栅 ($d = 20 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$); 对应的 (b), (e), (h), (k) 为 TM 偏振光照射 100 倍光学显微镜下颜色效应图; (c), (f), (i), (l) 是在 TE 偏振光照射下的 100 倍光学显微镜下几乎白色的颜色图

得到了如图 5 所示图样，其中图 5 (a), (d), (g), (j) 分别为银 ($d = 22.7 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$, $P = 320 \text{ nm}$)、铜 ($d = 20 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$)、铝 ($d = 20 \text{ nm}$, $P = 280 \text{ nm}$) 在扫描电子显微镜下的一维光栅结构。其中银膜厚度为 22.7 nm ，这是由于磁

控溅射技术的精确度造成的. 为了使实验与仿真的结果相符合, 对 22.7 nm 的银膜进行仿真后发现, 周期 280 nm 时的颜色效应为紫色, 周期 320 nm 的颜色效应为蓝色. 图 5 (b), (e), (h), (k) 分别为四种样品在 TM 偏振光照射下的 100 倍光学显微镜下的透射光颜色图, 由于经过白平衡处理, 所以光源可看成标准 D65 光源. 图中存在的一些杂散颜色点和条纹是由 FIB 刻蚀过程中的瑕疵造成的, 但对整体的色系并无影响. 可以看出四者的颜色 (紫色、深蓝色、浅蓝色、黄色) 与本文的仿真结果均符合. 银膜颜色从紫色跳变为深蓝色的现象可由图 4 中银的色品坐标所处的位置和透射光谱波谷位置随周期变大而红移的规律进行解释, 这种现象也再次验证了周期对颜色的可调性. 图 5 (c), (f), (i), (l) 分别为四种样品在 TE 偏振光照射下的 100 倍光学显微镜下的透射光颜色图, 此时, 四种颜色均接近于白色, 即此时不存在滤波特性.

4 结 论

本文对以石英玻璃为基底的 4 种金属材料的 一维光栅超薄金属减色滤波器开展了系统研究. 首先使用 FDTD 进行了理论仿真获得透射光谱, 通过对仿真数据的拟合, 获得了最低透射率波长与膜厚和周期关系的经验公式. 利用该经验公式既可以预测给定膜厚和周期的超薄银膜、铜膜或铝膜一维光栅的最低透射波长, 反过来也可以根据颜色滤波的需要设计滤波器的微结构参数. 利用算法把透射光谱转换为色品坐标, 得到了直观的颜色特性. 利用磁控溅射和 FIB 技术制备了不同材料的一维光栅, 并在光学显微镜下观察颜色特性, 发现与仿真结果相一致. 在相同周期范围内, 银的颜色滤波效果调节范围最大, 铜调节范围主要集中在长波段, 铝集中在短波段, 而镍滤波效果差. 因此银制备出的减

色滤波器适合在宽波段滤波器中使用, 而铜和铝则分别适宜于在低通滤波器和高通滤波器中使用. 这种利用不同金属材料制备的带有一维光栅微结构的超薄金属减色滤波器呈现出不同的颜色透射特征, 证明了材料对颜色滤波具有重要影响, 因此本文的研究工作为这种减色滤波器的实际推广应用提供了技术支持, 可根据实际滤波所需有的放矢地选择材料和微结构.

参考文献

- [1] Yokogawa S, Burgos S P, Atwater H A 2012 *Nano Lett.* **12** 4349
- [2] Lee H S, Yoon Y T, Lee S S, Kim S H, Lee K D 2007 *Opt. Express* **15** 15457
- [3] Landis S, Brianceau P, Reboud V, Chaix N, Dsieres Y, Argoud M 2013 *Microelectron. Eng.* **111** 193
- [4] Laux E, Genet C, Skauli T, Ebbesen T W 2008 *Nat. Photon.* **2** 161
- [5] Zhang J, Ou J Y, MacDonald K F, Zheludev N I 2012 *J. Opt.* **14** 114002
- [6] Xu T, Wu Y K, Luo X, Guo L J 2010 *Nat. Commun.* **1** 59
- [7] Ma J Y, Xu C, Liu S J, Zhang D W, Jin Y X, Fan Z X, Shao J D 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1029
- [8] Wang P P, Yang C J, Li J, Tang P, Lin F, Zhu X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167302 (in Chinese) [王培培, 杨超杰, 李洁, 唐鹏, 林峰, 朱星 2013 物理学报 **62** 167302]
- [9] Hong L, Yang C Y, Shen W D, Ye H, Zhang Y G, Liu X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 064204 (in Chinese) [洪亮, 杨陈楹, 沈伟东, 叶辉, 章岳光, 刘旭 2013 物理学报 **62** 064204]
- [10] Zeng B B, Gao Y K, Bartoli F J 2013 *Sci. Rep.* **3** 2840
- [11] Hu X L, Sun L B, Shi B, Ye M, Xu Y, Wang L S, Zhao J, Li X L, Wu Y Q, Yang S M, Tai R Z, Fecht H J, Jiang J Z, Zhang D X 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 113104
- [12] West P R, Ishii S, Naik G V, Emami N K, Shalaev V M, Boltasseva A 2010 *Laser Photon. Rev.* **4** 795
- [13] Xu H S 2005 *Color Information Technology* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p65 (in Chinese) [徐海松 2005 颜色信息工程 (杭州: 浙江大学出版社) 第 65 页]

Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives*

Wu Qing-Jun¹⁾ Wu Fan¹⁾ Sun Li-Bin¹⁾ Hu Xiao-Lin¹⁾ Ye Ming¹⁾ Xu Yue¹⁾
Shi Bin¹⁾ Xie Hao¹⁾ Xia Juan¹⁾ Jiang Jian-Zhong²⁾ Zhang Dong-Xian^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

2) (International Center for New-Structured Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 15 April 2014; revised manuscript received 8 June 2014)

Abstract

Based on the surface plasmon primitives, subtractive color filters fabricated from ultrathin metallic film nanogratings, have many advantages, such as reliability, easy fabrication and high transmittance. In this work, color filter behaviors of films of four metals, i.e., silver, copper, aluminum and nickel, with one-dimensional nanogratings are systematically studied. We obtain their transmission spectra, the chromaticity coordinates and the empirical formulas of the relationship of the wavelength of transmission minimum with film thickness and period. It is found that nickel has a poor ability to select waves, which is not an ideal material for color filter. Silver, copper and aluminum perform better in selecting the wavelength. They have different transmission spectra, specifically, silver has a wide range of wavelength selection, copper is appropriate for the long wavelength filtering, and aluminum for short wavelength filtering. To verify the simulation results, we fabricate some one-dimensional nanogratings with different materials by using a direct-current magnetron sputtering system and focused ion beam machine. The experimentally observed colors for all fabricated Ag, Cu, and Al film nanogratings are consistent with their simulation results. Both simulation and experimental results reveal that different metal materials and different nanostructures exhibit larger differences in color filter behavior. The obtained results here are useful for designing desirable color filters by selecting the appropriate material and nanostructure.

Keywords: surface plasmon primitive, ultrathin metallic film, subtractive color filter, color effect

PACS: 78.20.-e, 42.25.Bs, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.207801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11179026, U1432110) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012CB825705).

† Corresponding author. E-mail: zhangdx@zju.edu.cn