

用于飞秒激光纳米加工的TiO₂粒子阵列诱导多种基底表面近场增强

焦悦 陶海岩 季博宇 宋晓伟 林景全

Near field enhancement of TiO₂ nanoparticle array on different substrates for femtosecond laser processing

Jiao Yue Tao Hai-Yan Ji Bo-Yu Song Xiao-Wei Lin Jing-Quan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 144203 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.144203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.144203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

毫秒脉冲激光致硅光电二极管电学损伤的有限元分析及实验研究

Finite element analysis and experimental study on electrical damage of silicon photodiode induced by millisecond pulse laser

物理学报.2017, 66(10): 104203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.104203>

激光诱导等离子体的气体动力学和燃烧波扩展速度研究

Gas dynamics and combustion wave expanding velocity of laser induced plasma

物理学报.2017, 66(9): 094202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.094202>

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合双谱线内标法定量分析植物油中的铬

Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method

物理学报.2017, 66(5): 054206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054206>

近表面层黏性模量梯度变化的复合平板中激光热弹激发声表面波的传播特性

Propagation characteristics of laser-generated surface acoustic waves in composite plate with gradient changes of near-surface viscous moduli

物理学报.2016, 65(22): 224201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.224201>

浓悬浮液中纳米SiO₂团聚体的渗透率

Permeability of nano SiO₂ aggregates in concentrated suspension

物理学报.2016, 65(14): 144203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.144203>

用于飞秒激光纳米加工的TiO₂粒子阵列诱导多种基底表面近场增强*

焦悦 陶海岩[†] 季博宇 宋晓伟[‡] 林景全

(长春理工大学理学院, 长春 130022)

(2017年1月20日收到; 2017年3月11日收到修改稿)

利用纳米粒子辅助对飞秒激光能量进行空间局域化, 使其在基底表面诱导产生纳米尺度的近场增强, 这对超衍射极限微结构加工具有重要意义. 目前对于粒子阵列诱导飞秒激光纳米孔加工的研究仅限于金属 Au 粒子及低折射率聚苯乙烯介电粒子等, 本文提出并开展了应用高折射率 TiO₂ 介电粒子阵列作为辅助诱导激光近场增强从而进行飞秒激光超衍射纳米孔加工的研究. 对 TiO₂ 介电粒子阵列在 Si, Pt 及 SiO₂ 表面的近场强度分布进行了数值模拟, 研究其基底表面近场增强的规律及物理过程. 研究结果发现, 使用硅基底时, 阵列与单一 TiO₂ 球形粒子相比其近场增强仅下降约 30%; 相对于入射激光强度而言, 在直径约为 100 nm 的空间范围内获得 140 倍近场增强, 这一现象可用于百纳米孔的激光加工. 同时在其他典型基底的理论计算结果中也表明, 几乎在所有金属及介电材料表面均可以实现良好的百纳米空间范围内的近场增强, 并且具有近场随着基底折射率变大而增强的规律. 这些现象的产生归因于 TiO₂ 粒子中磁四极振荡产生的激光前向场增强及粒子与基底的耦合作用. 进一步引入镜像电荷模型对基底光学参数对其表面近场增强的影响规律进行了分析和解释. 本文的模拟结果对飞秒激光近场超衍射极限纳米加工的应用有着重要的意义.

关键词: 飞秒激光, 超衍射极限加工, 近场光学, TiO₂ 粒子

PACS: 42.62.-b, 79.20.Eb, 11.10.-z

DOI: 10.7498/aps.66.144203

1 引言

器件微小型化一直是医疗、生物、信息等领域的发展需求, 也是先进制造发展的重要方向. 短脉冲激光同时具有超强和超快的独特优势, 特别是飞秒激光, 非热的激光烧蚀机制使其具有加工精度高及低损伤等诸多优点. 因此飞秒激光微纳制备技术在多个领域都有着广泛的应用^[1-3]. 但由于光学衍射极限的制约 ($\approx \lambda/2$, λ 为入射激光波长), 使超衍射极限尺度下纳米结构的激光加工应用受到了限制. 近年来, 研究人员提出了一种基于纳米结构辅助的超衍射极限激光加工方案: 利用纳米结构可对激光近场进行空间局域化的特点, 在待加工基

底表面产生超衍射极限空间尺度的激光近场增强, 从而借助此区域内增强激光场的烧蚀效应形成纳米孔. 例如: 利用激光照射显微系统的金属探针尖端 (如原子力显微镜^[4,5]等) 与基底的间隙, 形成局域近场增强, 这一方式可实现百纳米特征尺寸的纳米加工. 但这种方法速度非常缓慢, 实现大面积阵列加工困难. 在待加工的硅基底表面放置 Au 纳米粒子也能取得相似的烧蚀效果^[6]. 研究发现, 这种通过放置纳米粒子的方式更有利于大面积、高效率的加工, 因此纳米粒子辅助激光近场纳米加工得到了广泛的关注. 到目前为止, 国外已经开展了对单一粒子近场增强及应用于纳米烧蚀的研究^[7], 实现了不同形状 Au 纳米结构 (Au 纳米棒^[8] 和 Au 纳米球等^[9]) 对硅表面的辅助加工. 另外, 还研究了 Au

* 国家自然科学基金 (批准号: 61605017) 和长春理工大学青年科学基金 (批准号: XQNJJ-2015-01) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hytao@cust.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: songxiaowei@cust.edu.cn

纳米球对不同基底辅助加工效果的影响^[10]. 实验结果表明, Au 粒子可有效应用于半导体 (Si)^[10] 和金属 (Pt) 等^[11] 基底表面的纳米孔加工. 这是由于基底表面可提供自由电子参与等离激元共振, 使基底与粒子间局域化的近场强度得到大幅度提升^[12]. 但是由于等离激元共振的产生对粒子所处介电环境要求很高 (对基底材料选择局限)^[13,10], 因此, Au 纳米粒子在应用于其他低折射率基底上 (如 SiO₂, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等) 时, 表面等离激元几乎不能被激发, 其近场强度要较 Si 基底表面的情况低几个量级, 实验上也证实无法得到清晰的纳米孔加工效果^[14].

对于单一粒子研究的主要目的是对其机理的研究, 而粒子辅助激光纳米加工的提出, 是基于其阵列应用时的快速制备优势, 因此阵列情况下的研究十分必要. 然而研究发现, 粒子阵列紧密排列时与单一放置情况下相比, 其在基底表面近场增强效果并不相同, 而且相差甚远. 例如 Au 粒子, 即使 Au 粒子在单一放置情况下, 在近场增强效果最为明显的 Pt 基底上^[11] 紧密排布时, 基底表面的近场增强效果不但不能保持而且还会变得微弱, 这是由于粒子间强的场耦合作用, 使得基底表面加工难以实现. 目前报道的有效阵列纳米孔制备方式是聚苯乙烯 (PS) 粒子阵列排布在 PMMA 基底表面, PS 粒子的直径接近入射激光波长时可以产生粒子透镜效应, 对光进行“聚焦”^[15,16], 但是这种方式对基底介电环境要求苛刻, PS 粒子与其他基底组合后聚焦位置会脱离靶材, 进而失去加工能力. 因此, 如硅等具有广泛应用价值的基底如何实现粒子阵列辅助激光纳米加工成为亟待解决的难题. 最近人们发现, 单一的小尺寸高折射率 TiO₂ 介电粒子在低折射率基底 SiO₂ 上通过飞秒激光照射可实现直径为百纳米孔的加工^[17]. 然而到目前为止, 尚未开展对 TiO₂ 粒子在不同基底表面近场增强的研究. 同时, 由于金属粒子与高折射率介电粒子对激光吸收及近场增强机理存在差异^[18], TiO₂ 粒子阵列诱导纳米孔加工效果有望区别于 Au 粒子阵列的情况, 有必要开展其加工能力的研究.

本文利用时域有限差分法 (FDTD) 数值计算方法对 Si, SiO₂ 及 Pt 基底表面 TiO₂ 纳米粒子的近场分布进行数值模拟, 研究了当 TiO₂ 球形粒子阵列排布时, 在基底表面实现超衍射极限近场纳米加

工的能力. 模拟结果发现, 在硅基底表面, 纳米球形粒子阵列与单一情况下获得的近场增强相比, 并没有出现 Au 粒子阵列那样因粒子间相互作用使基底表面处近场发生大幅度下降的情况. 所获得的增强因子使加工区域与其周围的环境具有很好的强度差, 这对于纳米加工是十分理想的. TiO₂ 纳米粒子在 SiO₂ 及 Pt 等典型基底表面均可以实现纳米加工的近场增强. 进一步对基底光学参数对其表面近场增强的影响规律进行了分析和解释. 研究结果表明, 原理上 TiO₂ 粒子可以应用于各种金属及介电基底上超衍射极限纳米孔的飞秒激光加工. 这一工作对纳米结构辅助的激光超衍射极限纳米加工的发展具有重要意义.

2 数值模拟方法

本文通过基于 FDTD 的数值计算软件 FDTD solutions (Lumerical, Ltd) 对基底表面单一及阵列 TiO₂ 纳米球形粒子周围的近场分布进行了模拟计算^[19]. 因在实际应用中, 通过一定的技术工艺 (通常为旋涂法) 可获得基底表面单层球紧凑排布的阵列^[15], 因此在本文研究过程中使用的粒子阵列均为这种排列方式, 如图 1(a) 所示. 在模拟研究中, 将单一或阵列排列的 TiO₂ 纳米粒子分别放置在 Si, SiO₂ 及 Pt 三种不同材料的基底表面. 粒子直径为 D , 计算中使用参考文献^[20, 21] 中给出的 Si, SiO₂ 及 Pt 的介电常数值, TiO₂ 介电常数的实部和虚部分别取为 2.66 和 0.024^[22]. 入射激光场波长选择了 400 nm, 这样选择的原因主要是考虑了这一波长在 TiO₂ 磁四极共振谱线内, 同时也是近红外飞秒激光输出经倍频后的工作波长. 电场强度设置为 1 V/m, 为了确保基底表面的近场分布为对称分布, 所有模拟中均使用圆偏振光. 为了更好地从近场强度推测加工能力, 在这里引用增强因子的概念, 将基底表面有无粒子情况下同一位置光强的比值定义为增强因子, 即

$$Q = \left| \frac{E}{E_{\text{sub}}} \right|^2,$$

其中 E 为有粒子情况下基底表面在入射光照射后获得的电场值, E_{sub} 为同一位置无粒子情况下的基底表面在入射光照射后获得的电场值 (区别于入射光场电场值 E_0). 通过增强因子值, 可以从理论上

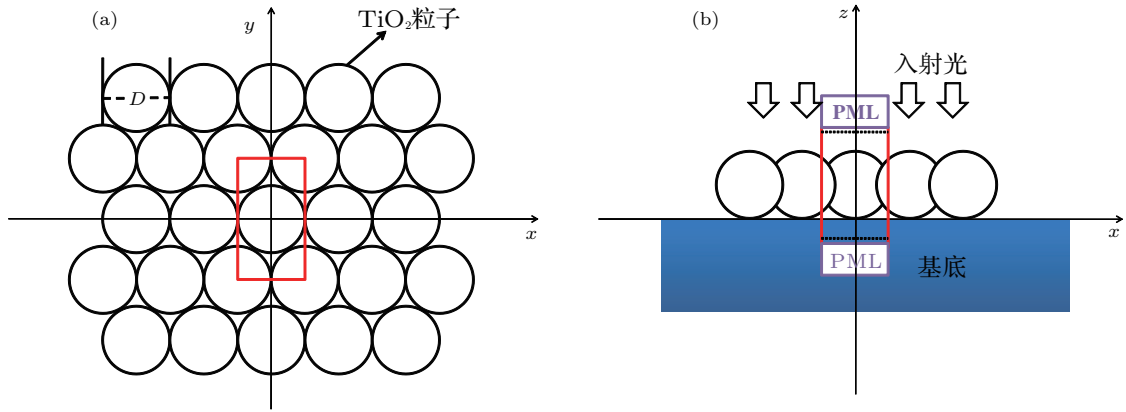


图1 (网刊彩色) 纳米粒子阵列(黑色圆)六角排列在基底表面(蓝色区域)的示意图。模拟计算时选择周期性边界条件(红色线)和完美吸收边界条件(紫色线),入射光为波长400 nm的圆偏振光,逆着 z 方向垂直入射,电场强度为1 V/m
 Fig. 1. (color online) Arrayed particles (black circles) hexagonally close-packed on the substrate (blue area) is shown in the (a) and (b). The boundaries with periodic conditions and perfectly matched layers (PMLs) are shown with red and purple lines, respectively. The total field/scattered field technique was employed to simulate the incident field. The incident electromagnetic wave is circularly polarized in x - y plane, and it propagates along the $-z$ direction. The wavelength is 400 nm. The incident electric field intensity is 1 V/m.

获得近场增强点和基底之间的激光场强度差,从而在加工过程中更好地控制激光能量密度,使其在确保不损伤基底无粒子区域表面的情况下,在有粒子区域进行纳米加工。

如图1所示,在模拟计算中,入射光逆着 z 方向入射。将基底表面所在的平面设为 x - y 平面,基底表面上方为 z 轴正方向,粒子与基底接触点在 x - z 平面内。 x 和 y 方向的边界条件为周期性边界(period boundary), z 方向为完美吸收边(PML boundary),监视器位于粒子中心和基底接触点所在的 x - z 平面和基底表面 x - y 平面。

3 结果与分析

图2(a)为单一TiO₂纳米粒子在Si基底表面近场增强因子随粒子直径 D 的变化曲线,其中 D 的取值范围是100—800 nm。从图2(a)中可以看出,随粒子直径 D 的增大,增强因子 Q 先快速增大,后又快速减弱,之后趋于稳定。在 $D = 300$ nm时, Q 值最大。图2(b)为基底表面的俯视近场分布图,可以发现基底表面近场增强主要区域直径小于100 nm,其场聚集的空间尺度已远突破入射激光的衍射极限。

为了对比粒子阵列排布与单一放置时对基底表面近场分布的影响,进一步对TiO₂纳米粒子阵列的增强因子及近场分布进行了模拟研究,如图3所示。图3(a)为Si基底表面TiO₂纳米粒子阵

列的近场增强因子 Q 随粒子直径 D 的变化曲线,其中 D 值与单一粒子的情况取值相同,可以看出,阵列情况与单一粒子的情况增强因子的变化趋势相似,也是粒子直径为300 nm时,增强因子值最大。图3(b)为粒子直径为300 nm时基底表面的近场分布图,从图中可以观察到,当纳米粒子阵列紧密排列在基底表面时,可以获得规则排列的近场分布,且基底表面光场增强区域由直径均小于100 nm的阵列组成,与单一粒子时近场增强情况相似。但是粒子阵列相对单一粒子情况,基底表面近场增强强度下降约30%。根据米氏散射理论可知,当激光照射纳米球形粒子时,纳米球形粒子会对其吸收截面放大,增加能量的吸收^[14]。当球形粒子紧密排列时,阵列中的单个球体的散射截面会相对减小^[11],因此对入射激光的吸收也会减小,球形粒子整体近场总强度也会随之减小,这样球与基底间电场增强幅度也会随之减小。

基底表面近场强度的增强幅度与球形粒子整体的电荷分布有关,为探知TiO₂纳米粒子内近场的分布,分别对单一及阵列TiO₂纳米粒子 x - z 面的近场分布进行了数值模拟。图4(a)和图4(b)给出了TiO₂单一纳米粒子以及阵列排布时在硅表面及两相邻粒子接触点附近的近场增强模拟图。由图4(c)和图4(d)可知,球形粒子阵列排列后,球与球接触点位置出现了近场增强,同时球形粒子底部与基底接触处的近场有所减小。高折射率的TiO₂是一种半导体材料,在外界光电场的作用下,粒子

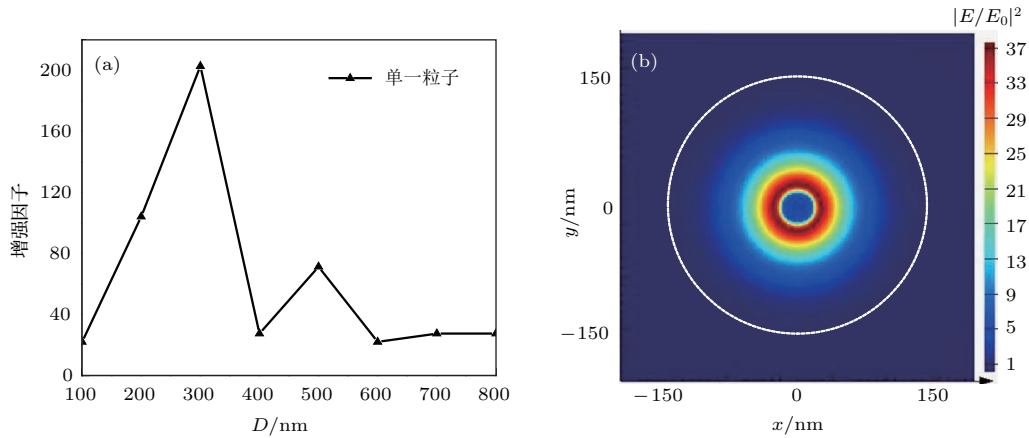


图2 (网刊彩色) (a) Si 基底表面单一 TiO₂ 纳米粒子的光强增强因子随粒子直径 D 的变化曲线; (b) $D = 300$ nm(图(a)中增强因子最大值对应的粒子尺寸)时基底表面的近场分布图, 其中虚线代表粒子的外围轮廓, 入射光为波长 400 nm 的圆偏振光, 逆着 z 方向垂直入射, 入射电场强度为 1 V/m

Fig. 2. (color online) A single TiO₂ particle with different diameter deposited on Si substrate surface: (a) Simulated optical intensity enhancement factor as a function of diameter of TiO₂ particle; (b) electric field intensity distribution on the substrate surface when a single particle with diameter $D = 300$ nm is placed (large peak value of enhancement factor is obtained at diameter of 300 nm), the white dotted line represents the particle delineation. The incident electromagnetic wave is circularly polarized in x - y plane, and it propagates along the $-z$ direction; the wavelength is 400 nm, the incident electric field intensity is 1 V/m.

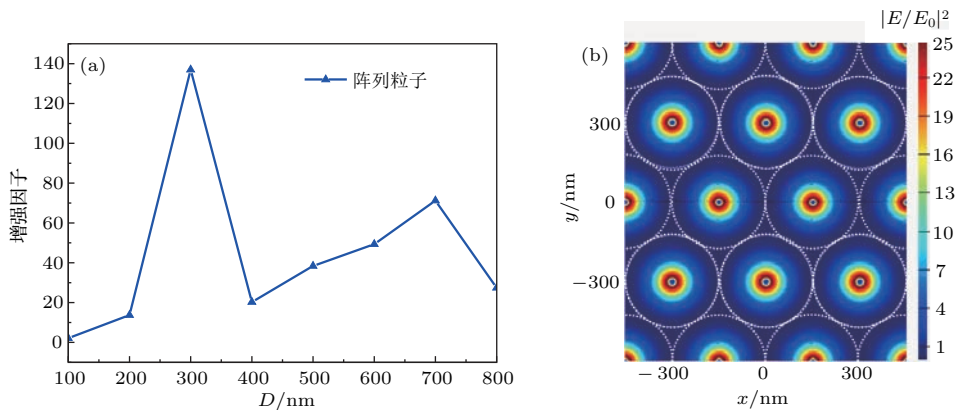


图3 (网刊彩色) (a) TiO₂ 纳米粒子阵列排列在 Si 基底表面的光强增强因子随粒子直径 D 的变化曲线; (b) $D = 300$ nm (图(a)中增强因子最大值对应的粒子尺寸)时基底表面的近场分布图, 其中虚线代表球的外围轮廓, 入射光为波长 400 nm 的圆偏振光, 逆着 z 方向垂直入射, 入射电场强度为 1 V/m

Fig. 3. (color online) Arrayed TiO₂ particles with different diameter deposited on Si substrate surface: (a) Simulated optical intensity enhancement factor as a function of diameter of TiO₂ particle; (b) electric field intensity distribution on the substrate surface when arrayed particles with diameter $D = 300$ nm are placed (large peak value of enhancement factor is obtained at diameter of 300 nm), the white dotted line represents the particle delineation. The incident electromagnetic wave is circularly polarized in x - y plane, and it propagates along the $-z$ direction, the wavelength is 400 nm, the incident electric field intensity is 1 V/m.

表面会诱导产生少量表面电荷. 当球形粒子紧密排列时, 球的接触点处会发生类似金属尖端的避雷针效应(lightning rod effect)^[23], 诱导近场的增强. 这一近场的产生与增强会对粒子内的电荷分布产生影响, 进而对基底表面的近场增强产生作用, 使整个球体的电场分布发生变化, 削弱了基底表面

的近场增强. 由于两粒子接触点的近场增强相对基底并不高, 因此对基底近场的影响有限. 对比于 Au 球形粒子阵列排布的情况, 金属材料富含自由电子, 在激光辐照 Au 粒子后, 由于发生电偶极振荡, 大量电荷会分布在球体表面, 由于粒子间隙的存在会产生十分显著的避雷针效应, 使大量的电荷发生

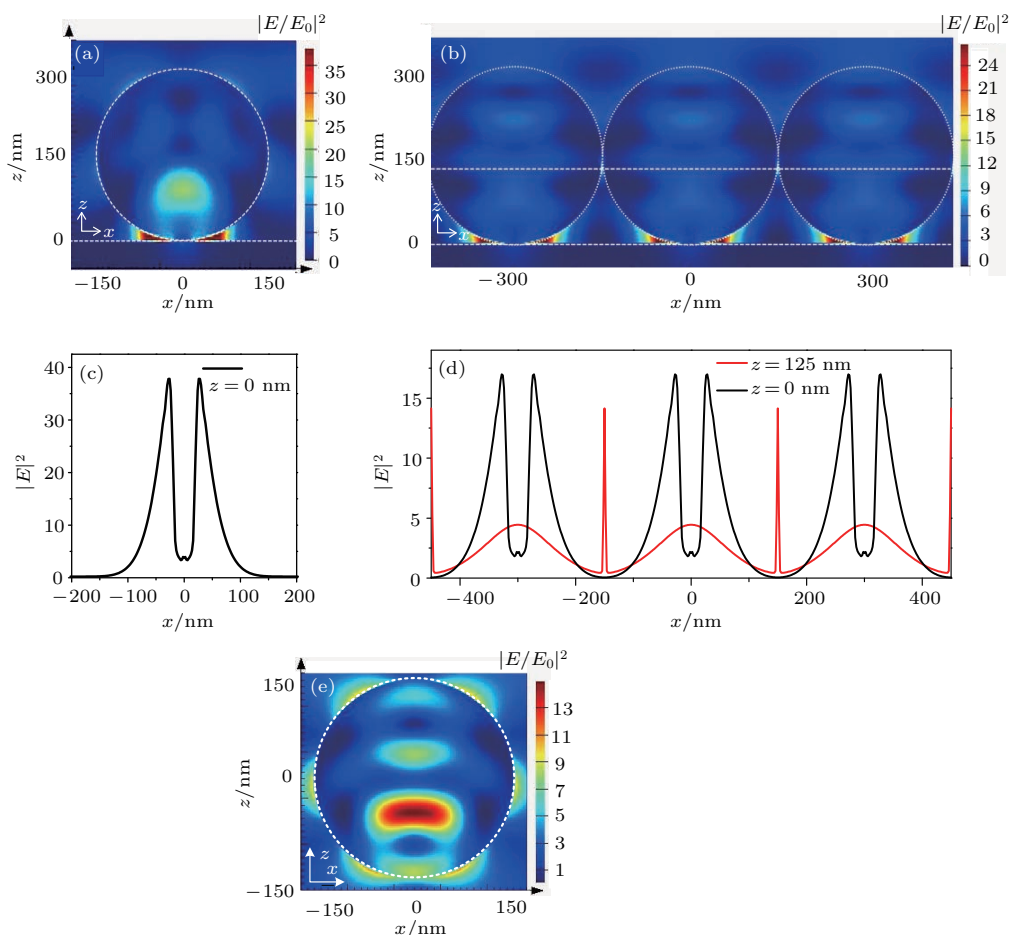


图4 (网刊彩色) Si 基底表面 (a) 单一 TiO_2 纳米粒子 ($D = 300$ nm) 和 (b) TiO_2 纳米粒子阵列的 $x-z$ 截面 (通过粒子中心点与基底接触点的面) 近场分布图, (c) 沿着图 (a) 中基底表面 $z = 0$ nm (白色虚线) 的光强分布, (d) 为图 (b) 中基底表面 $z = 0$ nm 和粒子之间接触点 $z = 125$ nm 的光强分布; (e) 无基底时单一 TiO_2 纳米粒子近场分布图; 入射光为波长 400 nm 的圆偏振光, 逆着 z 方向垂直入射, 入射电场强度为 1 V/m

Fig. 4. (color online) Electric field intensity distribution on an $x-z$ plane for simulation system with (a) a single TiO_2 particle, (b) arrayed TiO_2 particles with diameter of 300 nm deposited on Si substrate surface. The intensity distribution is shown on the plane through the center of the particle and the contact point between the particle and the substrate consisting of two touching gold nanoparticle placed on silicon substrate. The intensity distribution is shown in the (c) along the white dashed line in Fig. (a) (on the substrate surface, $z = 0$ nm) and (d) along the white dashed line in Fig. (b) (through the center of the particles and the contact point between the particles and the substrate, $z = 125$ nm and $z = 0$ nm). (e) shows the electric field intensity distribution with a single TiO_2 particle in vacuum. The incident electromagnetic wave is circularly polarized in $x-y$ plane, and it propagates along the $-z$ direction. The wavelength is 400 nm. The incident electric field intensity is 1 V/m.

汇聚, 从而产生极强的增强区域, 此时基底表面的光强相较于单一粒子情况会被削弱很多. 这会严重影响甚至丧失对基底进行烧蚀加工的能力, 这一现象已被实验证实^[11]. 最后对比于空气中单一粒子, 如图 4(e) 所示, 通过在入射光照射粒子后 $x-z$ 面的近场分布结果发现, 粒子内有较为明显的场增强现象, 但在球底部并未形成近场增强区域. 当基底材料引入后, 与球底接触处产生了局域近场增强效果 (如图 4(a)—图 4(d), 这说明基底材料的引入对纳米球的近场分布产生了显著的影响.

在纳米粒子辅助激光近场纳米加工中, 能流密度分布是决定基底烧蚀质量的关键因素之一^[18], 为此, 对在球内及 Si 基底的能流分布进行了计算, 结果如图 5 所示. 图中箭头方向为能流矢量的方向, 箭头的宽度和长度表示能流密度大小. 从图 5(a) 中可以观察到, 单一球形粒子内的能流是从球上半部中心绕行后在下半部分进行汇聚, 并流向基底表面, 激光场的能流密度通过粒子后强度有明显增强. 这是由于 TiO_2 纳米粒子存在磁四极共振模式, 在入射光的激发下会有前向延伸激发模式的产

生^[17],使电磁场通过粒子后产生强度增强.当粒子以阵列排布时,如图5(b)所示,由于粒子与粒子接触处场强的增加(如图4(b)),使能流路径相对于单一粒子更集中于球的中间区域,能流方向未发生改变,仍集中向基底流动.因此,阵列排列的粒子内的能流的方向及大小没有受到很大的影响,从而保证了基底表面获得较强的近场增强.进一步发现,阵列情况下的能流更深入到基底的内部,这样的能流空间分布对表面加工更加有利.而对于Au粒子的情况,其外界光场照射诱导的电偶极振荡使电荷分布于球表面,对球内形成了电磁屏蔽,使光电磁场(光能流)不能进入球的内部^[18],其基底表面的近场增强主要依靠等离激元振荡.可见,TiO₂和Au粒子不同的振荡机制导致了其场增强产生了显著差异.

著差异.

以上工作中基底材料为半导体Si,接下来进一步对TiO₂纳米粒子阵列在SiO₂和Pt典型基底表面(金属和透明介质材料)的近场分布进行数值模拟研究.模拟结果如图6(a)和图6(b)所示,可以发现Pt和SiO₂基底表面增强因子及近场分布与Si基底类似.同时对比于单一粒子近场分布情况(如图6(c)和图6(d)所示)也发现,阵列粒子排布的基底表面近场强度小于单一粒子情况,这也与Si基底情况的规律相一致.基于计算的增强因子有望在这两种材料表面实现超衍射纳米孔加工^[17].综上,在三种不同类型的典型基底表面均可实现较好的近场增强效果.同时也发现,基底材料不同时,基底对增强近场的耦合效果也有所不同.

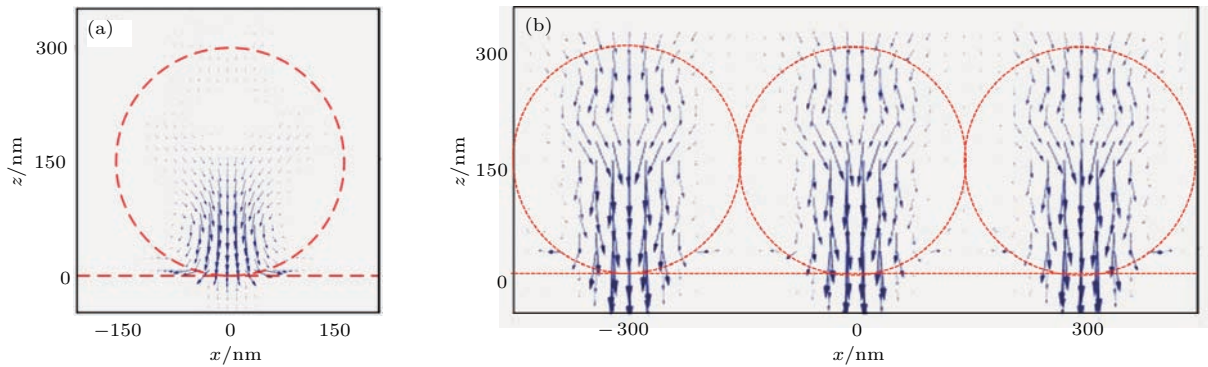


图5 (网刊彩色) (a)单一TiO₂纳米粒子和(b)纳米粒子阵列在Si基底表面的能流密度分布, $D = 300$ nm

Fig. 5. (color online) Intensity flow distributions on Si substrate using (a) a single TiO₂ particle and (b) arrayed TiO₂ particles, both with 300 nm diameter.

为探索基底材料参数对TiO₂纳米粒子阵列近场增强的影响机制,在以上材料参数的基础上,将基底材料折射率($N = n + ik$)中的 n 及 k 分别取不同值,并对其增强因子进行计算.在金属材料中,400 nm对应的折射率实部 n 变化较小,因此在这里保持Pt基底材料的 n 值不变,改变其虚部 k 值(k 取值参考常用材料的取值范围^[20]).模拟结果如图7所示,增强因子与基底折射率虚部 k 成线性关系——随着折射率虚部 k 数值的增加,增强因子整体呈上升趋势.而在一般介电材料中,折射率虚部 k 很小或不存在,因此,保持SiO₂基底材料的 k 值不变($k = 0$),改变折射率实部 n 值来选定介电材料(n 取值范围参考常用材料的范围^[20]).模拟结果如图8所示,随着基底材料折射率实部 n 数值的增加,近场增强因子也逐渐增加.根据图7和图8的模拟

结果可知,原理上TiO₂纳米粒子阵列在不同材料基底表面均可以诱导产生较好的近场增强效果.

激光辐照球形粒子时,其粒子本身的散射效率及近场分布在有无基底的情况下具有很大的差别^[18].因此,在研究粒子辅助基底表面获得增强近场分布时,必须要考虑基底的影响.基底表面近场增强的获得主要源于粒子辅助获得的增强电磁场与基底表面的耦合.因此,耦合过程可引入镜像电荷模型对光强增强因子与基底折射率关系进行分析.表面形成镜像电荷越多表示耦合得越好.因此基底材料不同时,通过粒子内增强电场产生的镜像电荷效应也不同,也就是电场耦合的程度不同.对于金属材料,表面存在大量的自由电子,很容易被外加电场所极化,因此可近似认为吸收的激光可以使所有的表面自由电子形成镜像电荷.而对于入射

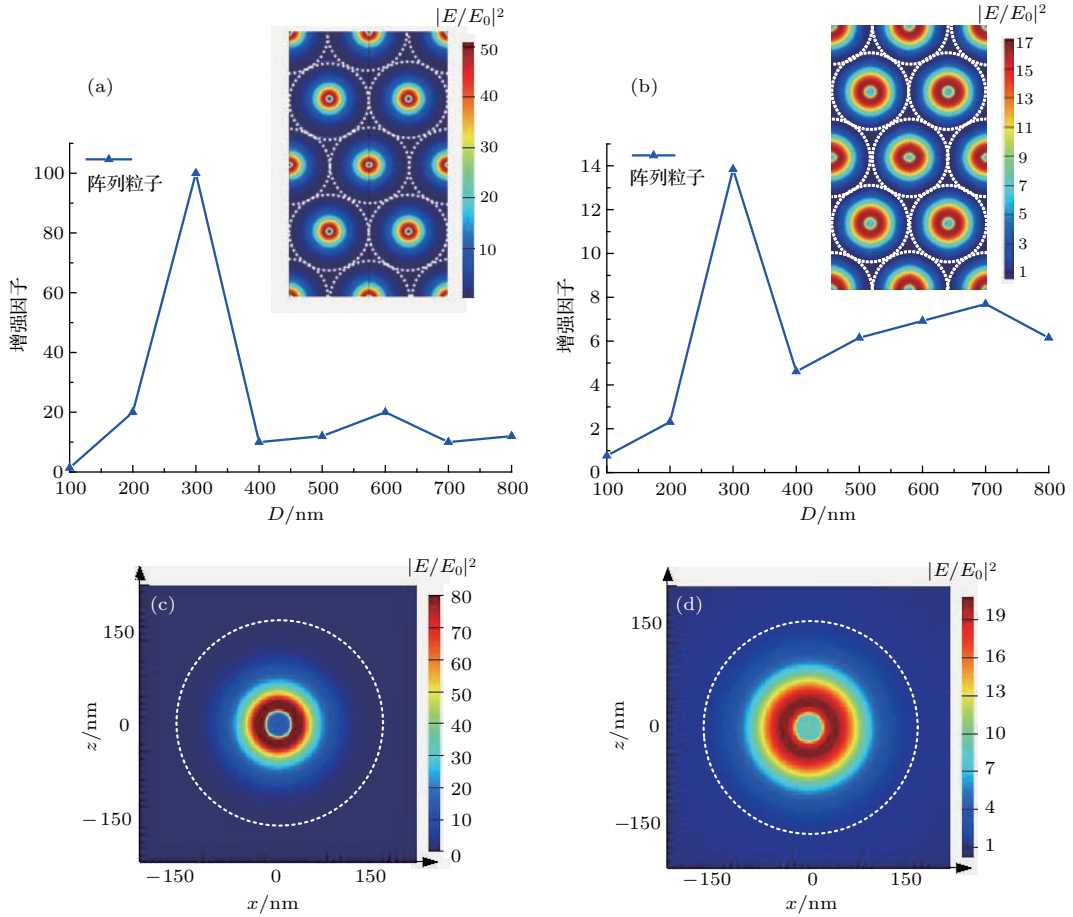


图6 (网刊彩色) TiO₂ 纳米粒子阵列在 (a) Pt 基底和 (b) SiO₂ 基底表面光强增强因子随粒子直径 D 的变化曲线, 图中插图分别为 Pt 和 SiO₂ 基底表面粒子直径 $D = 300$ nm 时的近场分布图; (c), (d) 分别为单一情况下基底表面近场分布, 其中虚线代表球的外围轮廓; 入射光为波长 400 nm 的圆偏振光, 逆着 z 方向垂直入射, 入射电场强度为 1 V/m

Fig. 6. (color online) Simulated optical intensity enhancement factors with different diameter arrayed particles deposited on (a) Pt substrate and (b) SiO₂ substrate surfaces as a function of diameter of TiO₂ particle, the inset shows the electric field intensity distribution on the substrate surface with diameter of 300 nm of particle; (c), (d) show the electric field intensity distribution on the Pt and SiO₂ substrate surface in the case of a single TiO₂ particle, separately, the white dotted line represents the particle delineation. The incident electromagnetic wave is circularly polarized in x - y plane, and it propagates along the $-z$ direction. The wavelength is 400 nm. The incident electric field intensity is 1 V/m.

光的吸收(在趋肤深度内)取决于其折射率的虚部 k , 所以 k 也称为吸收系数(the index of absorption), k 越大对入射光的吸收越强, 而 n 仅贡献于相位效应(phase effects), 对光吸收没有贡献^[20].

通过之前的研究结果可知, 基底表面获得的近场源于激光的前向场增强, 更多增强的激光近场吸收会使基底表面极化电荷数量相应增加, 从而其表面近场也会随之增强(如图7). 而对于介电材料基底, 基底表面受外场作用产生感应电荷, 此时基底内镜像电荷表达式为^[18]

$$q' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_a}{\varepsilon_s + \varepsilon_a} q, \quad (1)$$

其中, q' 是镜像电荷, q 为原始电荷; ε_s 和 ε_a 分别为

基底和空气的介电常数, 并且 $\varepsilon_s = n_s^2$, n_s 为基底折射率. 由(1)式可知, 对于介电材料基底而言, 当基底介电常数 ε_s 越大, 也就是 n_s 越大基底表面镜像电荷数量越多, 此时基底与近场耦合会越强. 因此, 增强因子 Q 会随着折射率的增加而增强(如图8). 综上, 基底材料折射率的实部 n 值和虚部 k 值都会对基底表面近场增强产生影响, 这可以归结于粒子增强的近场与基底耦合过程——基底折射率越大(折射率实部或虚部增加)越有利于其表面耦合 TiO₂ 球形粒子辅助获得的球内增强近场. 目前飞秒激光技术发展迅速, 可以实现充足的激光强度供给. 因此只要通过粒子阵列排布获得相当的激光强

度对比度(增强因子 Q)就可将其应用于激光纳米超衍射加工. 图7和图8所取基底光学参数(折射率)范围几乎包含了所有常见的典型固体材料, 通过参考已有实验研究结果^[17], 本文计算所得的近场增强模拟结果(图3及图6—图8)在实验中都有望达到很好的加工效果. 因此, 本文的模拟结果说明TiO₂粒子阵列辅助飞秒激光近场纳米加工可以适用于多种基底.

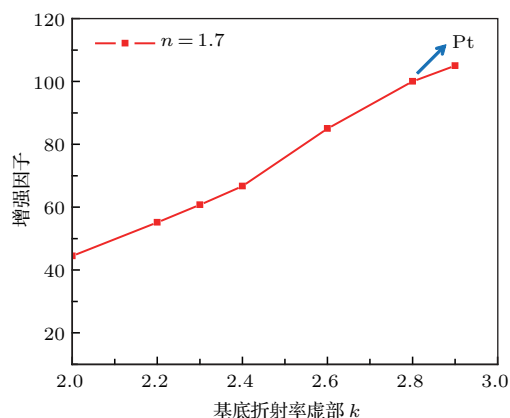


图7 TiO₂ 纳米粒子阵列在金属材料基底表面的光强增强因子与基底折射率虚部(k)的函数关系($n = 1.7$)

Fig. 7. Simulated optical intensity enhancement factors with 300 nm diameter arrayed TiO₂ particles deposited on metal substrate surface as a function of extinction coefficient (k) of substrate with refractive index $n = 1.7$.

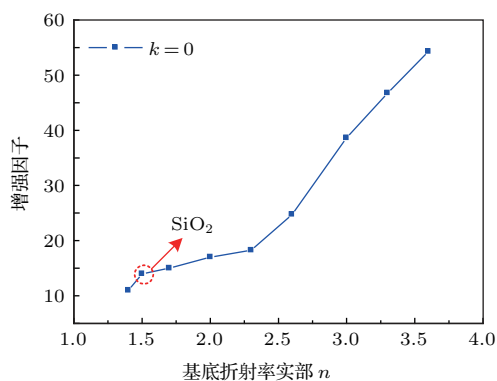


图8 TiO₂ 纳米粒子阵列在非金属材料基底表面的光强增强因子与基底折射率实部(n)的函数关系($k = 0$)

Fig. 8. Simulated optical intensity enhancement factors with 300 nm diameter arrayed TiO₂ particles deposited on metal substrate surface as a function of refractive index (n) of substrate with extinction coefficient $k = 0$.

4 结 论

本文通过FDTD数值计算方法对TiO₂粒子阵列辅助提高Si, Pt及SiO₂基底表面局域近场进行

了模拟研究. 结果发现, 在Si基底时, 阵列与单一TiO₂相比近场增强下降小于30%, 但相对于入射激光场强具有140倍的增强, 可实现飞秒激光的超衍射加工所需的场强度差. 同时, Pt和SiO₂(常用于纳米孔加工的基底表面)基底表面TiO₂粒子阵列近场分布的计算结果表明均获得了很好的增强效果. 通过能流密度分布计算发现, 基于粒子磁四极振荡吸收的激光电磁场, 能流透射粒子过程中电场会逐渐增强, 产生激光前向场增强效应, 在阵列排布时其增强及能流方向也不受影响, 这为各种基底的近场增强提供了保障. 这也是TiO₂粒子阵列对各种基底材料均可以产生近场增强的原因. 进一步对基底材料的折射率取不同值, 发现随着折射率的增加, 近场增强效果也随之增强. 这一现象的发生归因于粒子内增强的近场和基底相互作用的结果, 镜像电荷模型分析表明该现象与基底表面等效电荷形成有关. 这一现象的发现也验证了在其他金属和介电材料基底表面, 原理上都可以获得良好的增强效果. 本研究结果对TiO₂粒子阵列辅助飞秒激光近场超衍射纳米加工的应用有着重要的意义.

参考文献

- [1] Tao H, Song X, Hao Z, Lin J 2015 *Chin. Opt. Lett.* **13** 061402
- [2] Tao H, Lin J, Hao Z, Gao X, Song X, Sun C, Tan X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 201111
- [3] Li G Q, Li X H, Yang H D, Qiu R, Huang W H 2011 *Chin. Opt.* **4** 72 (in Chinese) [李国强, 李晓红, 杨宏道, 邱荣, 黄文浩 2011 中国光学 **4** 72]
- [4] Zenhausern F, Martin Y, Wickramasinghe H K 1995 *Science* **269** 1083
- [5] Merlein J, Kahl M, Zuschlag A, Sell A, Halm A, Boneberg J, Leiderer P, Leitenstorfer A, Bratschitsch R 2008 *Nature Photon.* **2** 230
- [6] Wang Z B, Luk'yanchuk B S, Li L, Crouse P L, Liu Z, Dearden G, Watkins K G 2007 *Appl. Phys. A* **89** 363
- [7] Plech A, Kotaidis V, Lorenc M, Boneberg J 2006 *Nature Phys.* **2** 44
- [8] Robitaille A, Boulais É, Meunier M 2013 *Opt. Express* **21** 9703
- [9] Nedyalkov N, Miyanishi T, Obara M 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6558
- [10] Atanasov P A, Nedyalkov N N, Sakai T, Obara M 2007 *Appl. Surf. Sci.* **254** 794
- [11] Nedyalkov N, Sakai T, Miyanishi T, Obara M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 123106
- [12] Quan S, Kosei U, Han Y, Atsushi K, Yasutaka M, Hiroaki M 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e118

- [13] Peñarodríguez O, Pal U, Campoyquiles M, Rodríguezfernández L, Garriga M, Alonso M I 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 6410
- [14] Terakawa M, Takeda S, Tanaka Y, Obara G, Miyanishi T, Sakai T, Sumiyoshi T, Sekita H, Hasegawa M, Viktorovitch P, Obara M 2012 *Prog. Quantum Electron* **36** 194
- [15] Afanasiev A, Bredikhin V, Pikulin A, Ilyakov I, Shishkin B, Akhmedzhanov R, Bityurin N 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 183102
- [16] Pikulin A, Afanasiev A, Agareva N, Alexandrov A P, Bredikhin V, Bityurin N 2012 *Opt. Express* **20** 9052
- [17] Tanaka Y, Obara G, Zenidaka A, Terakawa M, Obara M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 261103
- [18] Tanaka Y, Obara M 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 122002
- [19] Taflove A, Hagness S C 2000 *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Boston: Artech House)
- [20] Palik E D 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 1) (San Diego, CA: Academic) p333
- [21] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [22] Messinger B J, Raben K U, Chang R K, Barber P W 1981 *Phys. Rev. B* **24** 649
- [23] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer)

Near field enhancement of TiO₂ nanoparticle array on different substrates for femtosecond laser processing*

Jiao Yue Tao Hai-Yan[†] Ji Bo-Yu Song Xiao-Wei[‡] Lin Jing-Quan

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 20 January 2017; revised manuscript received 11 March 2017)

Abstract

Optical near field enhancement on substrate can be achieved by localizing femtosecond laser energy with nanoparticles. The enhanced field is located in the region between nanoparticles and the substrate. The localized femtosecond optical field is of great significance for fabricating the micro/nano structure with characteristic size beyond the diffraction limit. Up to now, femtosecond processing nanohole assisted by particle array is only possible for metal particle (Au) and low-refractive-index dielectric polystyrene particle. However, previous research results show that it cannot be realized for metal particle arrays (Au) to form periodic nanohole arrays, and it is limited for polystyrene particle to choose the corresponding substrate. In this paper, a novel method is proposed, in which high refractive index TiO₂ arrayed particles are placed on the substrate to achieve laser induced near field enhancement. This makes feasible the nanoscale processing beyond the diffraction limit. In this paper, near field distributions of TiO₂ particle array on Si, Pt and SiO₂ substrates are simulated by the finite-difference time-domain (FDTD) method. The results show that TiO₂ particles concentrate the laser energy to a region with a diameter of 100 nm around the particle and the near field enhancement is 140 times higher than the incident laser intensity, which is beneficial to fabricating the nanostructure of super diffraction limit, such as sub-hundred nanometer nanohole ablation by femtosecond laser. For Si substrate, the near field enhancement is only about 30% lower for TiO₂ particle array than that for single TiO₂ particle. In order to explore the influence mechanism of the substrate material parameters on the near field enhancement of TiO₂ nanoparticle array, we further simulate the enhancement factor for the substrates of different refractive indices. It is found that the near field is enhanced with the increase of substrate refractive index, and this is attributed to an increased interaction of the particle with the near field of substrate and the scattering effect in which the TiO₂ particle supports forward near field intensity pattern. Moreover, the image charge model is introduced to analyze the effect of substrate optical parameters on local field enhancement. Results in this paper can be applied to most metals as well as dielectric substrate surfaces, and they open a new way for femtosecond laser near field nano-processing with characteristic size beyond the diffraction limit.

Keywords: femtosecond laser, beyond diffraction limit processing, near field optics, TiO₂ nanoparticles

PACS: 42.62.-b, 79.20.Eb, 11.10.-z

DOI: 10.7498/aps.66.144203

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61605017) and the Foundation for Young Scientists of Changchun University of Science and Technology, China (Grant No. XQNJJ-2015-01).

[†] Corresponding author. E-mail: hytao@cust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: songxiaowei@cust.edu.cn