

后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响

蒋行 周玉荣 刘丰珍 周玉琴

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

Jiang Hang Zhou Yu-Rong Liu Feng-Zhen Zhou Yu-Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 177802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180435

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[碳纳米管光学天线的有效波长和谐振特性](#)

Effective wavelength and resonance characteristics of carbon nanotube optical antenna

物理学报.2016, 65(9): 097801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097801>

[半导体材料基因组计划: 硅基发光材料](#)

Semiconductor Materials Genome Initiative: silicon-based light emission material

物理学报.2015, 64(20): 207803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207803>

[金属微结构纳米线中等离激元传播和分光特性](#)

Plasmonic propagation and spectral splitting in nanostructured metal wires

物理学报.2015, 64(9): 097803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097803>

[Au 的金属颗粒对二硫化钼发光增强](#)

PL enhancement of MoS<sub>2</sub> by Au nanoparticles

物理学报.2014, 63(21): 217802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217802>

[内嵌圆饼空心方形银纳米结构的光学性质](#)

Optical properties of silver hollow square embedded disk nanostructures

物理学报.2014, 63(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107803>

# 后退火处理对铟锡氧化物表面等离子激元共振特性的影响\*

蒋行 周玉荣 刘丰珍 周玉琴†

(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2018年3月13日收到; 2018年6月2日收到修改稿)

近年来, 表面等离子激元光子学发展迅速, 并取得了众多新成果. 重掺杂半导体材料的表面等离子激元共振性质的研究, 也得到了人们越来越多的关注. 本文通过纳米球刻印技术制备准三维二氧化硅纳米球阵列, 在阵列上沉积铟锡氧化物薄膜, 通过不同条件下的后退火处理改变铟锡氧化物薄膜的载流子浓度和载流子迁移率, 并研究随着材料性质的改变其相应表面等离子激元共振特性的变化规律. 结果表明: 退火处理均使铟锡氧化物薄膜的晶粒长大, 光学透过率增加; 在空气中退火会导致铟锡氧化物薄膜的载流子浓度减少, 其表面等离子激元共振峰红移; 而真空退火则使铟锡氧化物薄膜的载流子浓度增加, 共振峰蓝移. 这些研究结果可为后续铟锡氧化物表面等离子激元材料及器件的研究提供科学依据和实际指导.

**关键词:** 表面等离子激元共振, 纳米球阵列, 铟锡氧化物, 后退火处理

**PACS:** 78.67.-n, 73.20.Mf, 72.80.Ey

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180435

## 1 引言

近年来, 表面等离子激元 (surface plasmons, SP) 的研究已成为国际上迅猛发展的热点研究领域之一. 金和银是目前研究得最多的两种 SP 材料, 已获得很多重要的应用成果. 然而, 由于金属的载流子浓度不受外电场、光照和温度的影响, 其器件的 SP 共振特性难以通过外场来调控, 限制了器件的更广泛应用, 促使人们开始探索新的替代材料. 人们先后研究了金属合金<sup>[1]</sup>、金属氮化物<sup>[2]</sup>和高掺杂的半导体材料等<sup>[3]</sup>. 在这些探索研究中发现, 高掺杂的半导体材料有可能成为金和银的替代者. 其中, 通过对铟锡氧化物 (ITO) 的研究, 发现它是一种潜在的非金属 SP 材料. 已发表的相关结果包括: Rhodes 等<sup>[4,5]</sup>利用棱镜耦合的方式观测到了 ITO 薄膜的 SP 共振现象; Franzen 等<sup>[6]</sup>利用 kretschmann 结构研究了 ITO 薄膜和 ITO/Au 杂化

薄膜的表面等离子极化激元 (surface plasmon polaritons, SPP) 效应; Losego 等<sup>[7]</sup>也通过 kretschmann 结构研究了 ITO 薄膜的沉积条件和后退火对 SP 共振特性的影响. 上述研究表明, 棱镜耦合在研究材料的 SP 共振特性时具有很大的优势. 而在 ITO 纳米晶方面, Kanehara 等<sup>[8]</sup>报道了合成 ITO 纳米颗粒的化学方法和这些颗粒的局域表面等离子 (localized surface plasmons, LSP) 共振特性, 并通过改变 In/Sn 摩尔比来调节其共振峰; Garcia 等<sup>[9]</sup>通过完全可逆的电化学掺杂实现了对 ITO 纳米晶 LSP 共振特性的动态调节; Lounis 等<sup>[10]</sup>则研究了径向掺杂分布对纳米晶的 SP 共振特性的影响. 此外, Matsui 等<sup>[11]</sup>通过掺杂实现了载流子浓度在  $10^{19}$ — $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  范围内的变化, 并以此调节 ITO 纳米颗粒的 LSP 的光学特性, 发现电子和杂质原子的散射作用会显著影响 LSP 共振特性. 基于 ITO 纳米棒的研究相对较少, Li 等<sup>[12]</sup>研究了随机和周期性 ITO 纳米棒阵列的近红外 SP 特性.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61604153, 61674150) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yqzhou@ucas.ac.cn

以上研究结果表明, 虽然已报道了不少关于ITO材料的SP共振研究, 也取得了很多有意义的结果, 但这些研究或多或少存在一些局限. 例如, 棱镜耦合这种激发方式只能用于研究平面型薄膜的SPP效应, 而无法研究LSP特性, 且这种激发方式下的共振特性难以应用于等离子器件中. 相应地, ITO纳米晶可以弥补棱镜耦合的不足, 在研究ITO材料的LSP特性时具备很大优势, 且可通过掺杂实现对SP共振特性的调节, 但一般情况下, ITO纳米晶却存在单分散性不够好、粒度分布比较宽和形貌难以控制等问题. 这些问题对SP的实际应用都是不利的. 此外, ITO材料的SP特性研究目前也仅仅局限在平坦薄膜、纳米颗粒和纳米棒方面. 然而, 人们发现, 对于具有微孔阵列或者周期性起伏的金属膜(如: 表面等离子激元晶体)也可以激发SPP波, 且这些体系通常具有一些很有趣的异常透射现象<sup>[13]</sup>. ITO材料作为一种有潜力的SP材料, 我们希望能够像研究金和银一样多角度地去探讨其SP共振特性, 并尝试着以一种经济、方便且灵活的方式(例如, 基于表面等离子激元晶体上的表面起伏的ITO薄膜, 该方面的工作少有报道)对其进行研究, 进而发现更多的应用价值.

为此, 我们实验室采用纳米球刻印技术(NIL)来制备样品, 系统研究了基于表面等离子激元晶体上的具有起伏表面的ITO薄膜的SP共振特性. NIL技术可方便地制备基于金属的表面等离子激元晶体, 但用其制备重掺杂半导体材料的表面等离子激元晶体并进行研究, 相关报道较少. 我们已经从模拟和实验两方面研究了基于ITO的准三维表面等离子激元晶体的SP共振特性, 探讨了诸如衬底周期、ITO薄膜厚度以及掩模有序度对SP共振特性的影响, 主要结果见文献<sup>[14]</sup>. 考虑到器件工作环境的气氛和温度可能对SP共振特性的影响, 本文通过不同条件下的后退火处理, 研究了退火气氛、退火温度和退火时间对ITO准三维表面等离子激元晶体SP共振特性的影响, 总结出退火处理对ITO的SP共振特性的影响规律, 为后续ITO的SP共振研究及器件的发展提供科学依据和实际指导.

## 2 实验

采用溶胶-凝胶法合成单分散的SiO<sub>2</sub>小球, 合成小球的粒径在250—500 nm之间. 常规制备的

SiO<sub>2</sub>小球由于其表面具备大量羟基而表现为亲水性. 而用Langmuir-Blodgett (LB)法制备单层SiO<sub>2</sub>小球掩模时, 使小球表面具备一定的疏水性是必要的. 为此, 我们采用硅烷偶联剂KH570来对SiO<sub>2</sub>表面进行改性. 然后, 使用三氯甲烷和乙醇混合溶液配制SiO<sub>2</sub>胶体溶液(对于粒径不同的SiO<sub>2</sub>小球, 其最优的三氯甲烷/乙醇浓度比是不同的), 并利用步进提拉设备结合有机LB法制备单层SiO<sub>2</sub>掩模. 得到的掩模并不具备严格的周期性, 局部呈现六角密排, 类似于固体的多晶状态, 可看作是一种准有序的二维结构. 之后, 我们在单层SiO<sub>2</sub>掩模上采用反应热蒸发方法制备ITO薄膜. 其优化的工艺参数为: 本底真空为 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa, 衬底温度为225 °C. 样品的光学透过率通过紫外-可见-红外分光光度计测试得到.

## 3 实验结果与讨论

对厚度为40 nm的ITO薄膜进行了X射线衍射(XRD)测试, 如图1(a)所示, 其晶面取向主要为(222), (400)和(440), 其中(222)为优先取向. 图1(b)是ITO薄膜表面形貌的扫描电子显微镜(SEM)图像. 可以看出, 薄膜均匀性较好, 晶粒尺寸约为100 nm. 从其表面形貌也可看出(222)优先取向生长. 测量了ITO薄膜的电学性质, 得到ITO的方块电阻约 $(14 \pm 2) \Omega/\square$ , 载流子浓度约为 $5.0\text{—}5.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 载流子迁移率约为 $32\text{—}41 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

图2给出了玻璃(glass)、玻璃/二氧化硅小球(glass/sphere)、玻璃/ITO薄膜(glass/ITO)和玻璃/二氧化硅小球/ITO薄膜(glass/sphere/ITO)的光学透过率随波长的变化曲线. 如图2所示, 所有样品的透过率在波长约为800, 1400和2200 nm附近都有一个小谷, 这是由于测量时系统更换滤光片引起的. 对于glass/sphere样品, 其透过率在2100 nm以上, 与玻璃几乎一致, 而在400—2100 nm范围内透过率小于玻璃的透过率, 这是由小球引起的. 对于glass/ITO样品, 则在整个波段内都比较平滑. 比较有意思的是glass/sphere/ITO样品, 其透过率曲线呈现出了其他曲线不具备的特征. 其一是在波长为1780 nm附近出现透射谷. 为了研究表面等离子激元的激发, 需要研究吸收特性, 因为表面等离子激元的激发需要对入射光有一个强

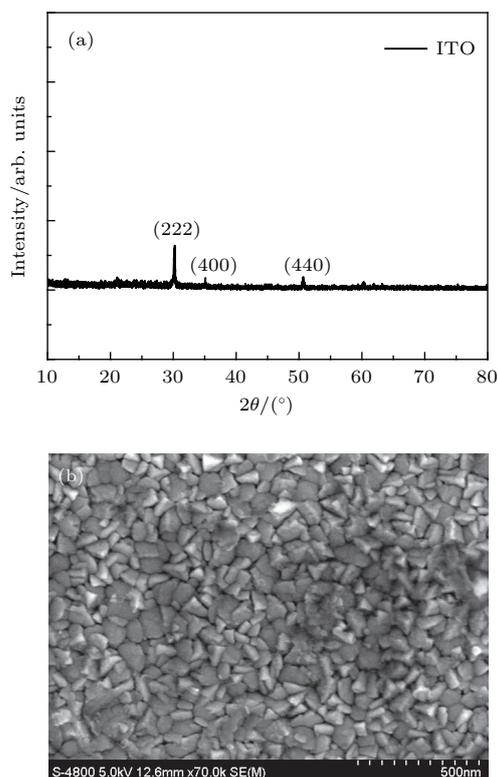


图1 (a) ITO 薄膜的 XRD 谱; (b) ITO 薄膜的 SEM 图像, 膜厚度为 40 nm

Fig. 1. (a) XRD spectrum of ITO thin film; (b) SEM image of a 40 nm thick ITO thin film.

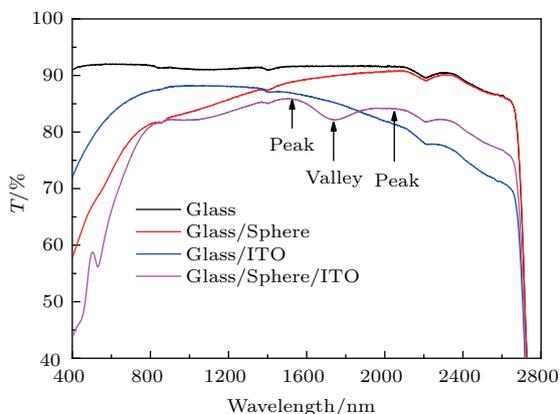


图2 玻璃、玻璃/小球、玻璃/ITO、玻璃/小球/ITO 的光学透过率随波长的变化

Fig. 2. The curves of optical transmittance with wavelength for the samples: Glass, glass/sphere, glass/ITO and glass/sphere/ITO.

的吸收. 因此, 除了测量 glass/sphere/ITO 样品的透射谱之外, 还测量了该样品的反射光谱, 并由公式  $A = 1 - T - R$  (其中  $T$ ,  $R$ ,  $A$  分别表示透过率、反射率和吸收率) 得到吸收光谱. 可以发现, 在波长为 1780 nm 处, 透射谷与吸收峰的位置一致. 因此, 将 1780 nm 处的透射谷视为吸收谱上的吸收峰. 其二是在 550 nm 附近出现了一个小的透射峰

(经初步研究, 此透射峰的起因较为复杂, 此处不展开讨论). 值得注意的是, glass/sphere/ITO 样品并没有表现出明显的异常透射现象, 而这种现象在金属覆盖二维介质小球的实验中则是普遍存在的<sup>[13]</sup>, 这可能是由于掩模缺乏严格的周期性所致.

重点讨论 glass/sphere/ITO 样品在波长为 1780 nm 附近出现的透射曲线起伏. 首先, glass/sphere 样品在 1780 nm 附近并没出现这些起伏, 说明起伏不是由小球的透过率引起的; 其次, glass/ITO 样品在 1780 nm 附近也没出现这些起伏, 说明平滑的 ITO 薄膜并没造成这些透射率起伏, 则该现象不是 ITO 薄膜的干涉现象引起的. 排除了以上两点之后, 可以认为, 1780 nm 附近出现的透射曲线起伏是由覆盖在二氧化硅小球上的呈蛋壳形连续表面的 ITO 薄膜造成的. 采用 FDTD 程序模拟了蛋壳形连续表面 ITO 薄膜的表面等离激元共振特性, 得到了与图 2 较为一致的结果<sup>[14]</sup>. 通过实验结果和模拟结果的比较, 表明在 1500—2000 nm 的波长范围内 SP 共振模式可能被激发了.

对于 SP 共振效应以谷的形式出现在透射谱中, 我们认为这可能是 LSP 和 SPP 的共同作用所致. 研究表明, 对于周期有序金属孔阵列, 当固定小孔的大小和尺寸(固定 LSP 频率)而改变孔周期时, LSP 和 SPP 的相互作用会对透射光谱产生影响<sup>[15]</sup>: 当两者在能量上比较接近时会得到一个强度更大的透过率, 反之强度都会有所减弱. 而对于准周期的结构, 其透射谱也会受到 LSP 和 SPP 相互作用的影响. 另外的研究还表明, 在准周期结构中要得到一个较高的透过率, SPP 共振模需要处于小孔连续谱带宽范围之内<sup>[16]</sup>. 而对于引入环形孔阵列的情况<sup>[17]</sup>, 当 SPP 的频率高于 LSP 中心频率时, 因为两者的干涉相消而产生的透射极小; 当 SPP 的频率低于 LSP 中心频率时, 则因为两者的干涉相长而产生的透射极大. 此外, 大量的研究发现, 沉积在 2D 胶体晶体上的金属薄膜的透射谱特性与带孔洞金属薄膜的透射谱特性非常类似<sup>[18]</sup>.

考虑到实验所用掩模的准周期性以及 ITO 薄膜厚度较小, 当光照射到这种样品表面时, LSP 肯定是存在的, 它可能由小球上的 ITO 膜激发的, 也有可能由掩模间隙的三角岛状 ITO 阵列引起的; 而 SPP 可视为 LSP 在空间中的传播. 我们知道, 当两个系统在空间上足够靠近以及共振频率值足够接近时, 近场耦合才可能发生. 这里, 样品存在同时

激发LSP与SPP的可能,发生耦合的空间条件也是满足的.但由于没法单独测量出LSP和SPP的频率,我们只能定性地认为1780 nm处的透射谷是LSP或SPP或两者共同作用的结果.无论是哪一种结果,都可以将1780 nm处的透射谷视为SP激发的一种表现.

考虑到绝大部分器件都是在空气中使用的,我们拟从退火时间和退火温度两方面来研究空气中后退火处理对glass/sphere/ITO体系的SP共振特性的影响.

图3(a)是样品退火前的透射谱.可以看出样品C1—C4的SP共振峰强度略有差别,但它们共振峰的位置几乎一致,基本满足对退火备用样的要求.图3(b)给出了在空气中退火后样品的透射谱,退火温度为225 °C,退火时间分别为0.5, 1.0, 3.0

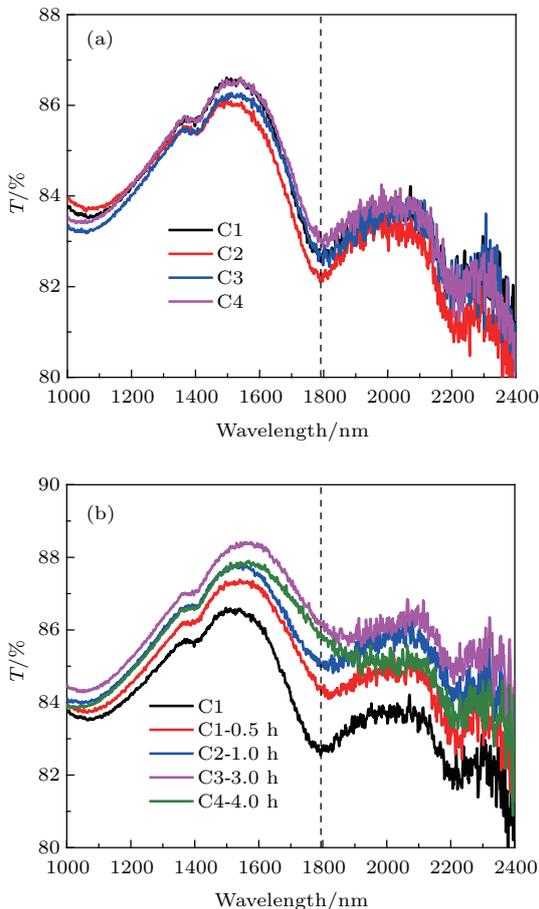


图3 (a) 退火前 glass/sphere/ITO 的透射谱; (b) 空气中退火不同时间后样品的透射谱 (退火温度为 225 °C)

Fig. 3. (a) Transmission spectrum of glass/sphere/ITO before annealed; (b) transmission spectrum of glass/sphere/ITO after annealed in the air for different time (annealing temperature is 225 °C).

和 4.0 h. 从图中可以看出: 退火后样品的透过率均高于退火前的; 随着退火时间的增加, 样品共振峰的位置发生红移, 共振强度也随之减弱; 当退火时间为 4 h 时, SP 共振特性基本消失. 一般地, 对于 SP 共振峰, 峰高反映 SP 耦合效率, 峰宽与样品内部的损耗情况密切相关, 而峰位则由共振频率决定<sup>[19]</sup>. ITO 的导电机理源于掺杂的 Sn 原子和氧空位<sup>[20]</sup>. 氧空位导电是因为其可以提供两个电子, Sn 原子的导电机理是因为其四价离子 Sn<sup>4+</sup> 可在结晶性的 ITO 膜中作为替位式杂质处于 In 的位置, 从而提供一个电子<sup>[21]</sup>. Guillén 等<sup>[22]</sup> 指出, ITO 薄膜的透过率在可见光波段是由结晶性决定的, 而在近红外, 其透过率则更多地依赖于材料制备时的氧含量和后退火氛围中的氧含量, 氧空位增加而带来的载流子浓度增加会降低薄膜在长波段的透过率. 由于空气中含有 21% 的氧气以及 ITO 薄膜的厚度只有 40 nm 左右, 所以在退火过程中这些氧气会占据 ITO 中的氧空位, 使得氧空位减少, 载流子浓度减少, 样品的透过率整体增加, 同时 SP 共振频率红移.

为了研究温度对 glass/sphere/ITO 样品 SP 特性的影响, 需要对 C1—C4 分别进行不同温度的退火. C1—C4 的退火温度分别为: 175, 225, 275 和 325 °C, 退火时间均为 2 h, 退火氛围为空气. 样品退火后的透射谱如图 4(b) 所示, 可以发现: 退火使样品的透过率整体增加, SP 共振峰位红移, 强度减弱. 到 325 °C 时, 共振峰已经消失. 这也是由于空气中的氧在退火时占据 ITO 材料中的氧空位, 导致载流子浓度降低所致. 从实验结果来看, 无论是退火时间还是退火温度均会使样品的 SP 共振特性呈现出规律性的变化, 这些变化有助于指导相关器件的设计. 但是由于空气中存在着多种气体, 有必要进一步研究真空环境下退火对 glass/sphere/ITO 样品 SP 共振特性的影响.

图 5 给出了真空中 225 °C 下退火不同时间的样品的透射谱. 可以看出: 随退火时间的增加, 样品的透过率增加, 样品的 SP 共振峰蓝移, 同时峰的强度也增加. 我们知道, 退火会导致 ITO 的晶粒长大, 而大的晶粒尺寸会降低晶界密度, 减小晶界对载流子的束缚和散射, 从而提高样品的载流子浓度和载流子迁移率, 所以使得样品 SP 共振峰蓝移和峰强增加.

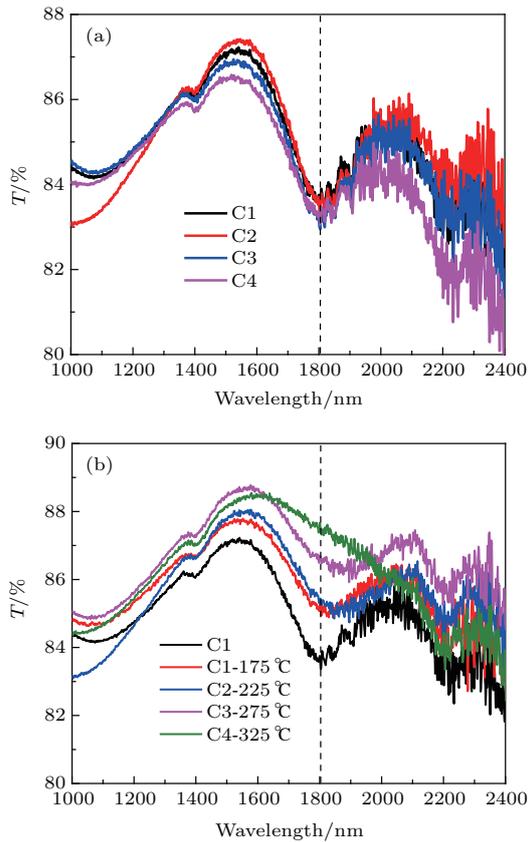


图4 (a) 退火前 glass/sphere/ITO 的透射谱; (b) 空气中以不同的温度退火 2 h 后 glass/sphere/ITO 的透射谱  
Fig. 4. (a) Transmission spectrum of glass/sphere/ITO before annealed; (b) transmission spectrum of glass/sphere/ITO after annealed in the air under different temperatures (annealing time is 2 h).

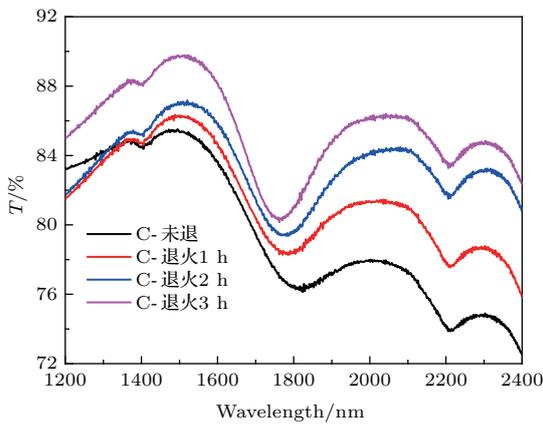


图5 真空中 225 °C 下退火不同时间后 glass/sphere/ITO 样品的透射谱  
Fig. 5. Transmission spectrum of glass/sphere/ITO after annealed in vacuum for different time (annealing temperature is 225 °C).

图6 是不同温度下真空退火样品的透射谱, 退火时间为 2 h. 从图中可以看出, 随着退火温度的增加, 样品透射率增加, SP 共振峰蓝移. 这是因为退

火温度越高, 样品晶粒长得越大, 晶界对载流子的束缚和散射减少, 样品的载流子浓度和载流子迁移率增加, 使得样品 SP 共振峰蓝移和峰强增加.

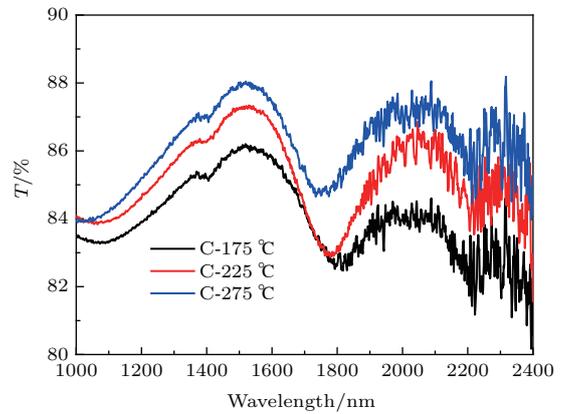


图6 在真空中不同温度下退火后 glass/sphere/ITO 的透射谱, 退火时间为 2 h  
Fig. 6. Transmission spectrum of glass/sphere/ITO after annealed in vacuum under different temperatures (annealing time is 2 h).

综上所述, 退火对 glass/sphere/ITO SP 共振特征的影响, 不仅与退火温度和退火时间有关, 还受到退火气氛的影响. 温度对 ITO 结构的影响主要体现在对结晶度的影响上. 通过反应热蒸发法低温制备的 ITO 薄膜, 一般是多晶态的. 当进行后退火处理时, 退火温度越高, 退火时间越长, 晶粒就越大. 大晶粒会降低晶界密度, 减少对载流子的散射和束缚作用, 从而增加载流子浓度和迁移率. 而载流子浓度和迁移率的增加会使 SP 共振峰的位置向短波方向移动且减弱阻尼损耗. 因此, 通过延长退火时间和增加退火温度, 使 ITO 薄膜结晶更好, 从而有效地减少共振阻尼, 增强共振峰, 这对于器件的应用是非常必要的. 此外, 晶粒长大也会使光入射到薄膜上时散射作用减弱, 从而样品的光学透过率增加. 另外, 由于 ITO 的导电机理主要源于 Sn 原子和氧空位, 所以退火时是否存在氧气是一个重要的因素. 当有氧气存在时, 氧会占据 ITO 中的氧空位, 导致样品中载流子浓度减小, 从而使 SP 共振峰位红移.

考虑到 SP 器件的实际使用环境, 我们仅研究了低温退火的影响. 实际上, 高温退火也会给 ITO 材料的结构、光学、电学及 SP 特性带来很大的影响. 高温退火的研究在本文中虽未开展, 但它们对基于 ITO 材料 SP 特性的器件设计也是必要的.

## 4 结 论

本文主要研究了后退火处理对 glass/sphere/ITO 样品 SP 特性的影响. 研究发现, 在空气中退火, 退火时间和温度对样品 SP 特性的影响呈现类似的效果. 其主要原因在于空气中退火使氧空位减少, 导致载流子浓度减少, 故 SP 共振峰红移甚至消失. 而在真空中退火, 增加退火温度和延长退火时间均能使样品的晶粒长大, 减少晶界对载流子的束缚和散射, 使得载流子浓度和迁移率均增加, 从而使 SP 共振峰蓝移. 而延长退火时间和增加退火温度, 都有助于 ITO 薄膜结晶更好, 可以有效地减少共振阻尼, 从而获得更强的表面等离子共振峰. 这些结果皆有助于基于 ITO 材料的 SP 器件的设计和使用的.

## 参考文献

- [1] Bobb D A, Zhu G, Mayy M, Gavrilenko A V, Mead P, Gavrilenko V I, Noginov M A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 151102
- [2] Naik G V, Kim J, Boltasseva A 2011 *Opt. Mater. Express* **1** 1090
- [3] Noginov M A, Gu L, Livenere J, Zhu G, Pradhan A K, Mundle R, Bahoura M, Barnakov Y A, Podolskiy V A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 021101
- [4] Rhodes C, Franzen S, Maria J P, Losego M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 054905
- [5] Rhodes C, Cerruti M, Efremenko A, Losego M, Aspnes D E, Maria J P, Franzen S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093108
- [6] Franzen S, Rhodes C, Cerruti M, Gerber R W, Losego M, Maria J, Aspnes D E 2009 *Opt. Lett.* **34** 2867
- [7] Losego M D, Efremenko A Y, Rhodes C L, Cerruti M G, Franzen S, Maria J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 024903
- [8] Kanehara M, Koike H, Yoshinaga T, Teranishi T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17736
- [9] Garcia G, Buonsanti R, Runnerstrom E L, Mendelsberg R J, Llordes A, Anders A, Richardson T J, Milliron D J 2011 *Nano Lett.* **11** 4415
- [10] Lounis S D, Runnerstrom E L, Bergerud A, Nordlund D, Milliron D J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7110
- [11] Matsui H, Furuta S, Tabata H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 211903
- [12] Li S Q, Guo P, Zhang L, Zhou W, Odom T W, Seideman T, Ketterson J B, Chang R P H 2011 *ACS Nano* **5** 9161
- [13] Zhan P, Wang Z L, Dong H, Sun J, Wu J, Wang H, Zhu S, Ming N, Zi J 2006 *Adv. Mater.* **18** 1612
- [14] Jiang H, Zhou Y, Zhou Y 2016 *Opt. Lett.* **41** 1857
- [15] Degiron A, Ebbesen T W 2005 *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* **7** S90
- [16] Matsui T, Agrawal A, Nahata A, Vardeny Z V 2007 *Nature* **446** 517
- [17] Bao Y J, Peng R W, Shu D J, Wang M, Lu X, Shao J, Lu W, Ming N B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087401
- [18] Landström L, Brodoceanu D, Piglmayer K, Langer G, Bäuerle D 2005 *Appl. Phys. A* **81** 15
- [19] Liu X, Park J, Kang J H, Yuan H, Cui Y, Hwang H Y, Brongersma M L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **202** 181117
- [20] Song S, Yang T, Liu J, Xin Y, Li Y, Han S 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 7061
- [21] Han H, Adams D, Mayer J W, Alford T L 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 083705
- [22] Guillén C, Herrero J S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 073514

# Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide\*

Jiang Hang Zhou Yu-Rong Liu Feng-Zhen Zhou Yu-Qin<sup>†</sup>

(College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 13 March 2018; revised manuscript received 2 June 2018 )

## Abstract

With the development of modern micro-processing technology, the basic theory and relevant applications for surface plasmon have formed a new research direction which is known as surface plasmon photonics. The traditional plasmonic materials are noble metals, such as gold and silver, but they have some limitations that may hinder their application in plasmonic devices, such as lack of the chemical stability in air, difficulty in modulating by external field, large optical losses in the infrared wavelength range, etc. It has been demonstrated that transparent conducting oxides are a good candidate of plasmonic materials working in the infrared frequency range because of their low optical loss and tenability. Here in this work, the quasi-three dimensional silica nano-sphere array is prepared by nano-imprint lithography. Indium tin oxide (ITO) film is deposited on the array. The transmission properties are measured and the excitation modes of surface plasmons are analyzed for the samples obtained. Then, we focus on the effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for ITO thin films. The carrier concentration and carrier mobility of the ITO thin films annealed under different conditions are changed, and the corresponding surface plasmon resonance characteristics are investigated. The main results obtained in this work are as follows. 1) Mono-disperse SiO<sub>2</sub> spheres, quasi-ordered monolayer SiO<sub>2</sub> mask and ITO films with high transmittance ( $\geq 85\%$ ) and high electrical conductivity are obtained. Experimental results show that a surface plasma resonance at a wavelength of 1780 nm is excited for the glass/sphere/ITO system. 2) The grain size of ITO thin film after being annealed turns large, resulting in the increased optical transmittance of samples. 3) The carrier concentration of ITO film annealed in the air decreases, leading the resonance peak of surface plasmon to be red-shifted. 4) The carrier concentration of ITO thin film annealed in vacuum increases and the resonance peak is blue-shifted. These results obtained in this work contribute to the application of surface plasmon devices fabricated by ITO materials.

**Keywords:** surface plasmon resonance, nano sphere array, indium tin oxide, annealing treatment

**PACS:** 78.67.-n, 73.20.Mf, 72.80.Ey

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180435

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61604153, 61674150).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yqzhou@ucas.ac.cn](mailto:yqzhou@ucas.ac.cn)