

超薄金膜-发光层-光子晶体三明治结构的光学特性及 荧光调制

陈元浩^{1,2} 刘桂强^{1,2} 龚丽霞^{1,2} 唐发林^{1,2} 黎磊^{1,2} 黄宽^{1,2}

(¹ 江西师范大学物理与通信电子学院, 江西 南昌 330022)
(² 江西省光电子与通信重点实验室, 江西 南昌 330022)

摘要 结合垂直沉积自组装法和旋涂法制备了由超薄金膜、发光层和三维光子晶体组成的三明治结构。通过对样品的衰减全反射曲线进行测量和分析,发现该三明治结构的光学特性取决于光子晶体的质量,高质量三维光子晶体使得三明治结构的衰减全反射曲线在 48°和 63°两个位置出现了反射波谷,而低质量三维光子晶体的三明治结构的反射波谷完全消失。与薄金膜-发光层双层结构相比,该三明治结构的荧光特性曲线也出现了显著变化,单一辐射峰分裂为双峰,且位于 600 nm 的辐射峰比位于 620 nm 处的辐射峰要弱 30%。

关键词 光学制造;光子晶体;自组装;表面等离子体;表面模式;耦合

中图分类号 O472⁺.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.1016001

Optical Properties and Fluorescence Modification of the Sandwich Structure Composed of Ultra-Thin Gold films, Light-Emitting Layers and Photonic Crystals

Chen Yuanhao^{1,2} Liu Guiqiang^{1,2} Gong Lixia^{1,2} Tang Falin^{1,2} Li Lei^{1,2} Huang Kuan^{1,2}

¹ Institute of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University,
Nanchang, Jiangxi 330022, China

² Key Laboratory of Optoelectronic and Telecommunication of Jiangxi, Nanchang, Jiangxi 330022, China

Abstract Sandwich structures composed of an ultra-thin gold film, a light-emitting layer and a three-dimensional (3D) photonic crystal (PC) are fabricated by the vertical deposition method and spin-coating method. Attenuated total reflection measurements show that the 3D PC plays a crucial role in the formation of significant optical properties. For the sandwich structure with a high-quality 3D PC, two reflection troughs are clearly observed at the incidence angles of 48° and 63°, while the reflection troughs disappear in the attenuated total reflection curves of the sandwich structures for those with a low-quality 3D PC. Compared with the two-layer structures of ultra-thin gold film and light-emitting layer, pronounced changes are found in the curves of the fluorescence properties of the sandwiches, the single emitting peak at 600 nm of quantum dots (QDs) is split into two peaks, and the intensity of peak positioned at 600 nm is weaker than that positioned at 620 nm by 30%.

Key words optical fabrication; photonic crystals; self-assembly; surface plasmons; surface modes; coupling

OCIS codes 160.4670; 050.2230; 120.5820; 290.5820

1 引 言

光子晶体^[1~3]因能够利用其带隙效应和缺陷效

应控制光的传输,在传感器^[4]、循环器^[5]和偏振器^[6]等方面具有广泛的应用前景。基于光子晶体的表面

收稿日期: 2012-04-06; 收到修改稿日期: 2012-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(11004088)、江西省自然科学基金(2010GQW0025)、江西省科技攻关项目(20112BBE50033)和江西省教育厅科技项目(GJJ10099)资助课题。

作者简介: 陈元浩(1988—),男,硕士研究生,主要从事光电技术和光子晶体等方面的研究。E-mail: liugq@jxnu.edu.cn

导师简介: 刘桂强(1977—),女,副教授,主要从事光电技术和光子晶体等方面的研究。E-mail: liougq@yahoo.com.cn (通信联系人)

模式操纵光子行为的研究^[7~13],为建立基于三维光子晶体表面科学、搭建金属表面等离子体效应与光子晶体表面特性的桥梁奠定了基础。而当研究对象扩展到较为复杂的结构时,则出现了一些令人惊奇的物理现象,例如将表面光栅置于金属薄膜上时,会激发出多个波导模式^[14,15]。然而,以往的复合结构主要利用聚焦离子光刻或者多步印刷技术制得,价格昂贵、工艺复杂、结构可控性差。最近研究发现,通过在光子晶体上沉积褶皱形金属薄膜,可得到增强的超透射现象^[16~18]。

本文设计和制备了能将光子成分和表面等离子体成分整合在一起,且能操纵光子在光子晶体表面传输的金(Au)膜-发光层-光子晶体三明治结构,通过利用光栅/光纤光谱仪和衰减全反射装置测量了该三明治结构体系的反射、荧光及表面等离子体特性,深入分析了该三明治结构体系中,金属的表面等离子体与光子晶体的表面模式之间的相互作用以及该作用对镶嵌在样品中的量子点(QDs)自发辐射的调制行为,并对其物理机理进行了研究。

2 实验方法

实验所使用的聚苯乙烯(PS)胶体微球为 Duke 公司生产,直径为 260 nm,质量分数为 15%,标准偏差在 3% 内,折射率为 1.59。SU8 光刻胶为

Microchem 公司生产,折射率为 1.58,浓度为 16%。

将含有 PS 微球的悬浮溶液每隔 10 min 低温处理 20 min,连续处理三次,使之成为单分散的均一胶体溶液,然后用去离子水稀释,使质量分数达到 0.5%。将 CdSe/ZnS 核壳量子点与光刻胶溶液混合,使之均匀分布。玻璃基底为常见的显微镜载玻片,用浓硫酸浸泡 5 d 后经无水乙醇和丙酮清洗干净,再放到去离子水中浸泡,最后用高纯氮气吹干。

薄金膜-发光层-光子晶体三明治结构主要利用旋涂法^[19,20]和垂直沉积自组装法^[21~23]制得,垂直沉积自组装装置见文献^[21~23]。利用旋涂法在玻璃基底上旋涂厚度约为 50 nm 的金膜;将光刻胶与 CdSe/ZnS 核壳量子点的混合溶液旋涂到金膜上,形成平坦而光滑的发光层,发光层的厚度约为 40 nm,接着将该双层结构置于真空干燥箱,在 90 °C 的环境下烘焙 30 min 使之稳定;最后,将覆盖有金膜-发光层的双层结构的玻璃基底竖直插入到垂直沉积自组装系统内的玻璃生长皿中,再将事先准备好的 PS 胶体微球溶液平缓注入生长皿中,然后等温加热水槽中的水,使得生长皿中的溶剂稳定蒸发,这样,在恒温控压环境下,PS 球就会在双层结构上沉积,形成高质量的三维光子晶体结构。生成的样品在真空箱中放置 20 h,使之自然晾干,从而得到稳定的三明治结构。

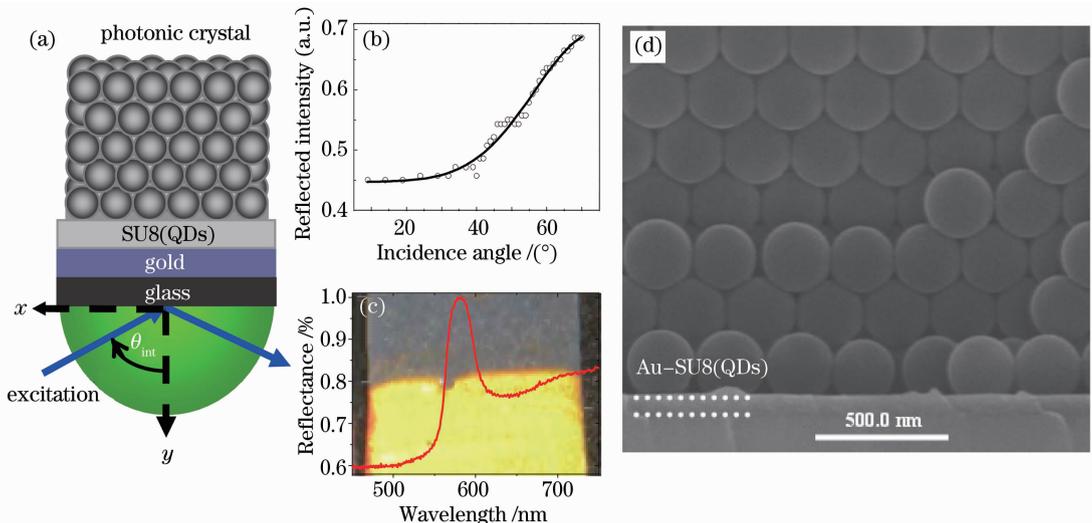


图 1 (a) 三明治结构衰减全反射测量的系统图; (b) s-偏振激发时金膜的反射率曲线; (c) 三明治结构的归一化反射光谱, 背景图为三明治结构的光学照片; (d) 三明治结构的扫描电子显微图像

Fig. 1 (a) Systematic diagram of the sandwich structure; (b) reflectivity curve of s-polarized light for the gold film; (c) normalized reflection spectrum of the sandwich structure, whose background is the optical photograph of the sandwich structure; (d) scanning electronic microscopy images of the sandwich structure

金膜-发光层-光子晶体三明治结构的反射特性和荧光特性主要利用光栅/光纤光谱仪来测量,采用卤素灯作为照射光源来测量金膜对光子晶体反射光谱特性的影响以及三明治结构对量子点自发辐射的调制行为,入射光斑直径为 0.1 mm。光线经显微物镜聚焦后,进入光栅/光纤光谱仪狭缝,并平行入射到光子晶体样品的(111)面上,出射信号由光电探测器接收。样品的衰减全反射测量主要采用 Kretschmann 结构^[24~26][如图 1(a)所示],三明治结构和半球形棱镜之间填充有折射率匹配液。利用 532 nm 的连续波从半球形棱镜一侧对样品进行激发。由于 s 偏振光激发不会诱导金属的表面等离子体^[24][如图 1(b)所示],因此,只考虑入射光的 p 偏振。衰减全反射测量的角度范围为 10°~70°。

3 实验结果与分析

图 1(c)为金膜-发光层-光子晶体三明治结构的反射光谱和光学图像,沿着[111]方向可以看到均匀的黄色,而且在 590 nm 附近可以观察到很明显的反射峰,这说明样品的整体结构均匀,且光子晶体

的带隙特性并没有因为金膜-发光层的存在而受到破坏,这也可以从图 1(d)中的扫描电子显微图像得到验证。理论计算表明,在光子晶体表面由于其结构周期性的中断,导致特殊光子行为即表面模式的产生^[9~11]。最近, Ishizaki 等^[7]利用 Kretschmann 结构发现了三维木堆光子晶体的表面模式,为三维光子晶体的表面科学研究奠定了基础。在此,本文也利用 Kretschmann 结构测试了超薄金膜和光子晶体的衰减全反射曲线,结果如图 2 所示。金膜的反射率最低值在 50°附近,而光子晶体表面的反射率最低值在 61°附近,这说明纯金膜表面等离子体激发的最佳角度为 50°,而光子晶体表面模式激发的最佳角度为 61°。表面模式一般出现在光子晶体的带隙中。当光子晶体的周期性终结时,就容易激发其表面模式,一旦激发,表面模式就会将它们的能量集中在光子晶体表面,形成一个强局域场,当表面等离子体位于该强局域场时,就会被调制^[7~13]。

图 3 是金膜、金膜-发光层双层结构、金膜-发光层-光子晶体三明治结构的衰减全反射曲线图。当

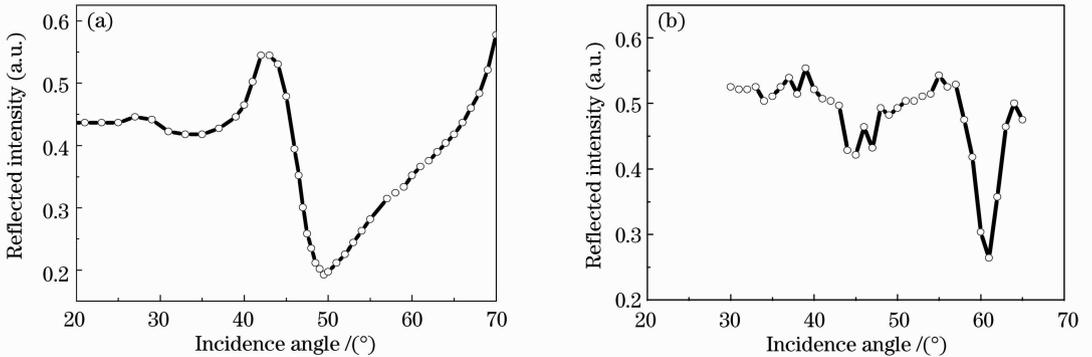


图 2 (a)超薄金膜及(b)光子晶体的反射率曲线

Fig. 2 Reflectivity curves of the (a) ultra-thin gold film and (b) photonic crystal

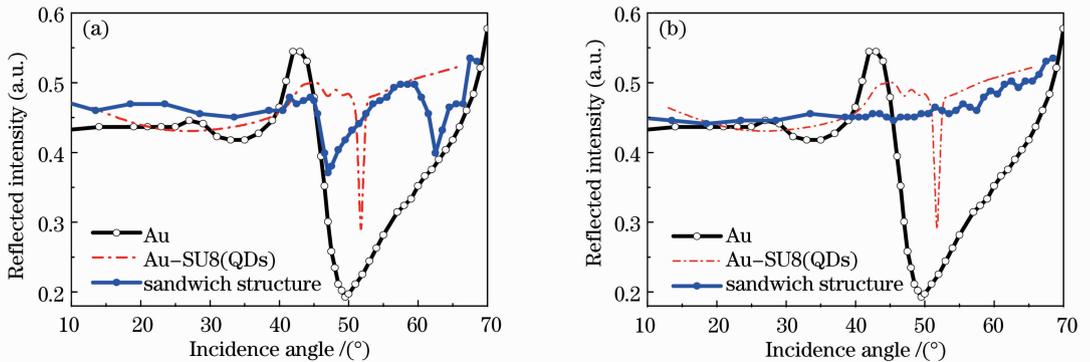


图 3 (a)具有高质量及(b)低质量光子晶体的三明治结构的反射率曲线

Fig. 3 Reflectivity curves of the sandwich structure of photonic crystal with (a) high-quality and (b) low-quality

在薄金膜上沉积含有量子点的光刻胶薄膜,形成金膜-发光层双层结构后,其衰减全反射曲线的波谷变窄,且最小值转移到了 53° 附近,这是由于发光层的添加,导致系统结构的有效折射率发生改变所引起;波谷变窄则可能是由于发光层对部分入射光的漫反射作用引起。但当在金膜-发光层双层结构沉积高质量的三维光子晶体形成三明治结构后,出现了奇特的物理现象。与薄金膜和金膜-发光层双层结构的衰减全反射曲线相比,三明治结构的衰减全反射曲线中出现了两个波谷,一个位于 48° , 另外一个位于 63° 。对比纯金膜的表面等离子体特性和光子晶体的表面模式特性,不难发现,图 3(a) 中出现的双波谷行为,主要是因为光子晶体的表面模式和薄金膜的表面等离子体之间出现了能量耦合行为。

为了进一步了解三明治结构中的光子成分与表面等离子体成分之间的相互作用,在同等条件下制备了另外一个三明治结构,不同的是这个三明治结构制备好后直接放置在 90°C 的烘箱中烘焙了 30 min。根据文献[22,23]可知,在烘焙温度为 90°C 、烘焙时间为 30 min 的条件下,光子晶体的质量受损严重,光子带隙变得不明显。图 3(b) 为该三层结构的衰减全反射曲线图,与图 3(a) 相比,双波谷现象已经完全消失,取而代之的是一条光滑曲线,可见,光子晶体结构的受损,不仅破坏了其表面模式,同时还阻碍了金膜表面等离子体的激发。这说明,金膜-发光层-光子晶体组成的三明治结构中,光子成分与表面等离子体成分的相互作用取决于光子晶体结构的质量。

利用光栅/光纤光谱仪测量了纯量子点、金膜-发光层双层结构以及金膜-发光层-光子晶体三明治结构的归一化光致发光(PL),结果如图 4 所示。从峰型来看,薄金膜对量子点的发光辐射影响并不大,然而当双层结构上沉积了高质量的三维光子晶体结构后,量子点的 PL 曲线发生了较大变化,除了量子点原本位于 600 nm 的波峰之外,在 620 nm 位置还出现了一个显著的宽峰,而且在 620 nm 位置的波峰强度比 600 nm 的波峰强度要强 30%。双峰的出现,进一步证明在具有薄金膜和光子晶体的三明治结构中,金膜的表面等离子体与光子晶体的表面模式之间产生了相互作用,光子成分和表面等离子体成分在超薄发光层内发生了能量耦合行为,使得中间层的光子态密度发生显著变化,量子点的光致发光行为故而发生明显变化。

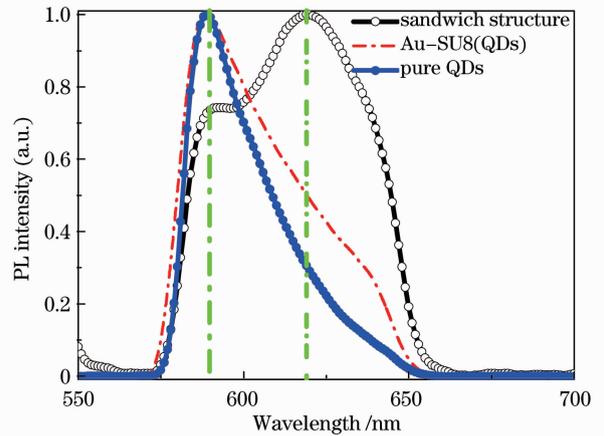


图 4 纯量子点、金膜-发光层以及三明治结构的光致发光光谱

Fig. 4 PL spectra of the pure QDs, Au-SU8(QDs) and the sandwich structure

4 结 论

制备了由超薄金膜、发光层和三维光子晶体组成的三明治结构,通过对该样品的衰减全反射、荧光特性进行测量和分析,发现光子晶体结构的质量对其光学特性起到了至关重要的作用,高质量的三维光子晶体,由于其表面模式与超薄金膜的表面等离子体之间的耦合作用,使得该三明治结构的衰减全反射曲线在激发角度为 48° 和 63° 的两个位置出现了反射波谷,而低质量的三维光子晶体,由于其表面模式和光子带隙的消失,导致其衰减全反射曲线中的反射波谷完全消失。同时,由超薄金膜、发光层和三维光子晶体组成的三明治结构的荧光特性与薄金膜-发光层双层结构的荧光特性相比,也出现了显著变化,量子点的单一辐射峰由于光子晶体的作用被分裂为双峰,且位于 600 nm 的辐射峰强度比位于 620 nm 处的辐射峰强度要弱 30%。这为基于光子与表面等离子体相互作用的研究提供了很好的结构模型,有助于促进其在新型光学设备领域的应用发展。

参 考 文 献

- Guo Wenhua, Wang Ming, Liu Qing *et al.*. Self-assembly of colloidal microspheres on the cylindrical substrate of optical fibers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(10): 2869~2873
郭文华,王鸣,刘青等. 光纤圆柱曲面基底胶体微球的自组装[J]. *光学学报*, 2010, **30**(10): 2869~2873
- Yan Hongwei, Zhang Lin, Zhu Fanghua *et al.*. Fabrication and properties of silica photonic crystal heterostructures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3592~3596

- 严鸿维, 张林, 朱方华等. 二氧化硅光子晶体异质结构的制备与性质研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(12): 3592~3596
- 3 Yu Ping, Jiang Xiaoqing, Yang Jianyi *et al.*. Minimum mode spot size in a three-layer dielectric optical waveguide[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3530~3536
- 喻平, 江晓清, 杨建义等. 三层介质平板光波导的最小光斑[J]. 光学学报, 2010, **30**(12): 3530~3536
- 4 Li Yan, Fu Haiwei, Zhen Yankun *et al.*. Stress characteristic of photonic crystals sensor made by GaAs pillars in air with graphite lattice[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2829~2833
- 李岩, 傅海威, 甄艳坤等. 砷化镓石墨点阵柱状光子晶体传感器的应用特性[J]. 中国激光, 2010, **37**(11): 2829~2833
- 5 Q. Wang, Z. Ouyang, K. Tao *et al.*. T-shaped optical circulator based on coupled magneto-optical rods and a side-coupled cavity in a square-lattice photonic crystal[J]. *Phys. Lett. A*, 2012, **376**(4): 646~649
- 6 D. Mao, Z. Ouyang, J. C. Wang *et al.*. A photonic-crystal polarizer integrated with the functions of narrow bandpass and narrow transmission-angle filtering [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **90**(1): 127~131
- 7 K. Ishizaki, S. Noda. Manipulation of photons at the surface of three-dimensional photonic crystals [J]. *Nature*, 2009, **460**(7253): 367~371
- 8 G. Q. Liu, Y. B. Liao, X. Y. Tao. Characteristic of spontaneous emission from CdSe/ZnS core-shell quantum dots near the surface of self-assembled three-dimensional photonic crystals[J]. *J. Mod. Opt.*, 2010, **57**(14-15): 1300~1304
- 9 I. Bulu, H. Caglayan, E. Ozbay. Beaming of light and enhanced transmission via surface modes of photonic crystals [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(22): 3078~3080
- 10 E. Moreno, F. J. García-Vidal, L. Martín-Moreno. Enhanced transmission and beaming of light via photonic crystal surface modes[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(12): 121402
- 11 J. M. Elson, K. Halterman. Local density of states analysis of surface wave modes on truncated photonic crystal surfaces with nonlinear material[J]. *Opt. Express*, 2004, **12**(20): 4855~4863
- 12 G. A. Vesu, Z. Liu, T. Feng *et al.*. Modification of the spontaneous emission of quantum dots near the surface of a three-dimensional colloidal photonic crystal[J]. *Chin. Phys. B*, 2010, **19**(11): 114301
- 13 G. Liu, Y. Chen, Z. Ye. Engineering a light-emitting planar defect within three-dimensional photonic crystals [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009, **10**(5): 055001
- 14 A. Gitsas, B. Yameen, T. D. Lazzara *et al.*. Polycyanurate nanorod arrays for optical-waveguide-based biosensing[J]. *Nano. Lett.*, 2010, **10**(6): 2173~2177
- 15 K. H. Lau, H. Duran, W. Knoll. In situ characterization of N-carboxy anhydride polymerization in nanoporous anodic alumina [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(10): 3179~3189
- 16 L. Landström, D. Brodoceanu, D. Bäuerle *et al.*. Extraordinary transmission through metal-coated monolayer of microspheres [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(2): 761~772
- 17 C. Farcau, S. Atilean. Probing the unusual optical transmission of silver films deposited on two-dimensional regular arrays of polystyrene microspheres [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2007, **9**(9): S345
- 18 B. Ding, M. E. Pemble, A. V. Korovin *et al.*. Three-dimensional photonic crystals with an active surface: gold film terminated opals[J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**(3): 035119
- 19 G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. B. Liao *et al.*. Synthesis and photonic bandgap characterization of colloidal crystals with planar defects[J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2009, **11**(8): 085104
- 20 G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. B. Liao *et al.*. High-quality photonic crystal heterostructures fabricated by a modified self-assembly method[J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(13): 2480~2484
- 21 Z. Liu, T. Feng, Q. Dai *et al.*. Fabrication of high-quality three-dimensional photonic crystal heterostructures [J]. *Chin. Phys. B*, 2009, **18**(6): 2383~2388
- 22 G. Q. Liu, Z. S. Wang, Y. H. Ji. Influence of growth parameters on the fabrication of high-quality colloidal crystals via a controlled evaporation self-assembly method [J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(18): 5083~5090
- 23 G. Q. Liu, Y. B. Liao, Z. Liu *et al.*. Characteristic investigation of high quality three-dimensional photonic crystals fabricated by self-assembly; theory analysis, simulation and measurement[J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2008, **10**(11): 115202
- 24 K. Aslan, M. J. R. Previte, Y. Zhang *et al.*. Surface plasmon coupled fluorescence in the ultraviolet and visible spectral regions using zinc thin films [J]. *Anal. Chem.*, 2008, **80**(19): 7304~7312
- 25 K. Aslan, Y. Zhang, C. D. Geddes. Surface plasmon coupled fluorescence in the visible to near-infrared spectral regions using thin nickel films; application to whole blood assays [J]. *Anal. Chem.*, 2009, **81**(10): 3801~3808
- 26 D. E. Gómez, K. C. Vernon, P. Mulvaney *et al.*. Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals [J]. *Nano. Lett.*, 2010, **10**(1): 274~278

栏目编辑: 韩峰