

ITO 纳米棒结构红外波段消光特性模拟与分析

陈芳, 江睿, 郑昭慧, 柯少颖, 周锦荣, 刘冠洲, 黄志伟*

闽南师范大学物理与信息工程学院, 福建 漳州 363000

摘要 锡锡氧化物(ITO)作为一种高掺杂的半导体材料,其材料介电常数零点波长位于近红外波段,且其在近红外波段的吸收损耗较小,因此ITO可以成为近红外波段理想的局域表面等离子共振(LSPR)材料。采用时域有限差分法模拟长方体状ITO纳米棒阵列的LSPR效应,通过调整ITO纳米棒的载流子浓度、尺寸、间距以及衬底折射率实现其红外波段LSPR共振峰的有效调节。这对于扩宽ITO纳米结构在红外波段LSPR效应的应用具有重要的研究意义。

关键词 材料; 局域表面等离子共振; ITO纳米结构; 时域有限差分法; 消光特性

中图分类号 O484.4+1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS221741

1 引言

表面等离子体(SP)是指入射光子与自由电子相互作用时,自由电子偏离原位,当动能达到最大后又受阻尼力拉回到原来位置而产生的一种周期式集体振荡。SP是众多光学现象中的一种,是入射光子和自由电子相互耦合而成的一种非辐射电磁模式。当入射光频率与自由电子振荡频率一致时会产生共振效应,即表面等离子共振(SPR),若共振被局域在材料的内部或界面附近而不能以波的形式传播出去,产生的则是局域表面等离子共振(LSPR)。共振会使得一部分自由电子获得较高的能量,宏观表现为对光的强吸收作用,即局域表面等离子体共振吸收峰^[1]。

目前,传统的LSPR材料以Au和Ag等贵金属为主,在紫外、红外,甚至太赫兹波段均有LSPR的研究和应用^[2-7]。然而,由于金属材料在近红外波段折射率虚部较大,对红外光有极大的吸收损耗,因此金属材料在红外波段LSPR效应的应用受到限制。为了更好实现红外波段LSPR效应,可以使用高掺杂的n型半导体锡锡氧化物(ITO)^[8]作为LSPR材料。与传统的金属材料相比,ITO具有以下优势:1)ITO材料在近红外波段的吸收损耗较小;2)ITO材料载流子浓度可以通过制备工艺进行调节,便于控制LSPR共振波长;3)ITO作为氧化物材料,与半导体接触时不容易发生互扩散,与传统的半导体加工工艺兼容。因此,ITO材料是实现近红外波段LSPR效应的理想材料。

关于ITO材料LSPR效应的研究已有一些文献报道:Kanchara等^[9]采用改变SnO₂掺杂浓度的方式调节ITO纳米结构的载流子浓度,实现了1618~2200 nm ITO材料LSPR共振峰峰值波长的调节;Fang等^[10]通过改变沉积温度(100~400 °C)调节ITO材料的载流子浓度,使得ITO材料介电常数零点波长由1780 nm蓝移至1270 nm($N=1.34 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$);Tuo等^[11]通过改变退火温度及退火气体氛围的方式调节ITO纳米颗粒的载流子浓度,实现了ITO纳米结构LSPR共振峰峰值波长由1200 nm至1430 nm的有效调节;蔡昕旻^[8]研究了ITO薄膜厚度对ITO材料介电常数零点波长的影响,随着膜厚由16 nm逐渐增大到271 nm,ITO载流子浓度由 $4.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $2.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,对应的ITO材料介电常数零点波长由1802 nm逐渐蓝移到1204 nm。

以上文献报道验证了ITO材料在近红外波段LSPR效应的应用前景。然而,以上文献报道主要集中在ITO材料介电常数零点波长的研究,对于ITO材料LSPR共振波段相关影响参数的研究还相对较少。本文根据德鲁德模型^[12-14]计算获得不同载流子浓度ITO材料的介电常数,并采用时域有限差分(FDTD)法对长方体状ITO纳米棒阵列结构的LSPR效应进行模拟,分析长方体ITO纳米棒的载流子浓度、尺寸、间距以及衬底折射率的变化对其LSPR性能的影响。采用长方体纳米棒结构可以通过改变长、宽、高获得不同尺寸的纳米结构,以便更好地实现LSPR共振波长的调节。

收稿日期: 2022-09-26; 修回日期: 2022-11-02; 录用日期: 2022-12-06; 网络首发日期: 2023-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(62004087)、福建省自然科学基金(2020J01815)、闽南师范大学校长基金(KJ2020006)

通信作者: *zwhuang@mnnu.edu.cn

2 仿真设计与材料特性

2.1 仿真模型设计

局域表面等离子共振现象主要表现为远场散射增强和近场局域增强,远场散射增强特性具体体现在消光光谱中出现的特征消光峰上,消光光谱是指入射光通过样品后减少的部分,包括吸收和散射,消光光谱的极值波长为局域表面等离子共振峰的峰位^[16]。当长方体状 ITO 纳米棒的 LSPR 效应被激发时,入射光便会被部分消光,且自由电子振荡越激烈,消光现象越强。本文基于时域有限差分法获得 ITO 纳米棒的消光光谱,同时,采用控制变量法研究长方体状 ITO 纳米棒的载流子浓度、尺寸、间距以及衬底折射率的变

化与共振峰位、峰强和电场强度的关系,并得出 LSPR 效应的变化趋势。

通过时域有限差分法构建一个长方体状的 ITO 纳米棒阵列模型,结构示意图如图 1(a)所示;图 1(b)所示为模型横截面示意图(XZ 视图),仿真设定 X 方向和 Y 方向为周期性边界,设定 Z 方向为完美匹配层边界;设置入射角为 0°的平面线偏振光源的偏振方向为 X 轴方向,入射方向为 Z 轴方向,波长范围为 780~5000 nm,并在光源上方和 SiO₂ 衬底中分别设置反射率监视器和透射率监视器,设定 XY(Z=0)平面电场监视器和 XZ(Y=0)平面电场监视器检测 ITO 纳米颗粒周围电场变化。

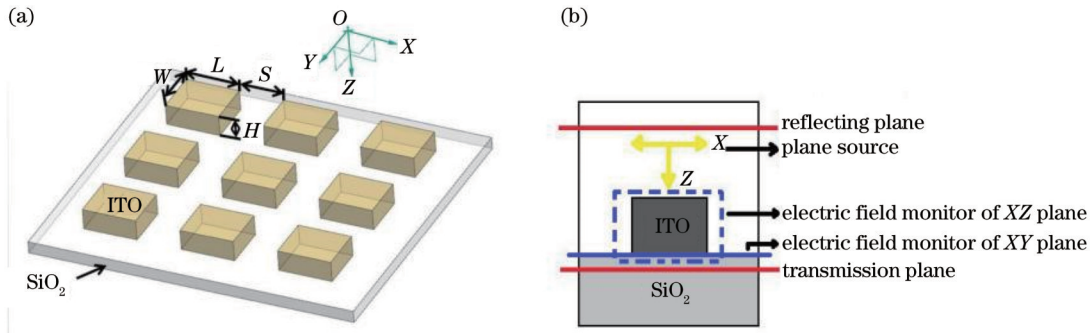


图 1 ITO 纳米结构模型图。(a)长方体状 ITO 纳米结构示意图;(b) ITO 纳米结构模型横截面(XZ)视图

Fig. 1 Model diagram of an ITO nanostructure. (a) Schematic of cuboid ITO nanostructure; (b) cross-sectional (XZ) view of ITO nanostructure model

2.2 ITO 材料在近红外波段的介电常数

介电常数是描述材料电磁性能的一个重要参数,根据德鲁德模型^[12-14]计算获得 ITO 材料的介电常数,计算公式为

$$\epsilon = (n - ik)^2 = \epsilon' + i\epsilon'', \quad (1)$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} \right], \quad (2)$$

$$\epsilon'' = 2nk = \frac{\omega_p^2 \gamma \epsilon_\infty}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (3)$$

式中: ϵ 表示介电常数; ϵ' 和 ϵ'' 分别表示介电常数的实部和虚部; n 和 k 分别为折射率实部和虚部; ϵ_∞ 为 ITO 材料的高频介电常数,其值为 3.5283^[17]; ω_p 为表面等离子共振频率; τ 为弛豫时间。

$$\omega_p^2 = Ne^2 / (\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e^*), \quad (4)$$

$$\gamma = 1/\tau = -e / (m_e^* \mu), \quad (5)$$

式中: m_e^* 为载流子的有效质量, $m_e^* = 0.4 \times m_e$ ($m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg); N 为 ITO 材料的载流子浓度; e 为元电荷,对应值为 1.6×10^{-19} C; ϵ_0 表示自由空间介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m^[18]。 τ 与迁移率 μ 有关,不同 ITO 载流子浓度下的载流子迁移率数据来自参考文献^[19]。计算可得不同掺杂浓度下 780~5000 nm 波段 ITO 材料的介电常数的实部和虚部如图 2 所示。

观察图 2 可知,ITO 介电常数实部随着入射波长

的增加呈现逐渐减小趋势,而介电常数虚部随着入射波长的增加呈现逐渐增加趋势。从图 2(a)可以看出:载流子浓度为 1.1×10^{21} cm⁻³ 时,零介电常数所对应的波长在 1200 nm 处;载流子浓度为 7.8×10^{20} cm⁻³ 时,零介电常数所对应的波长在 1440 nm 处;载流子浓度为 5.2×10^{20} cm⁻³ 时,零介电常数所对应的波长在 1760 nm 处。可见 ITO 材料介电常数零点波长随载流子浓度的增加而减小。总体而言,在同一波长条件下,载流子浓度较大的 ITO 材料,其介电常数实部绝对值也较大。图 2(b)中介电常数的虚部代表 ITO 在实现 LSPR 效应时的损耗,介电常数的虚部值越大,弛豫极化效应越显著,电学损耗越大。在本文讨论的浓度变化范围内,随着 ITO 载流子浓度的增加,其介电常数虚部逐渐增加,损耗也增大。

3 结果及分析

3.1 ITO 载流子浓度的变化对消光光谱的影响

为了研究长方体状 ITO 纳米颗粒的载流子浓度变化对 LSPR 特性的影响,设定长方体长度 $L = 120$ nm,宽度 $W = 100$ nm,高度 $H = 100$ nm,间距 $S = 190$ nm,衬底材料为 SiO₂。此外,本研究将颗粒间距设置为 190 nm,是因为当颗粒间距较小时,相邻颗粒之间可能存在耦合效应,而设定 190 nm 这一较大值可以

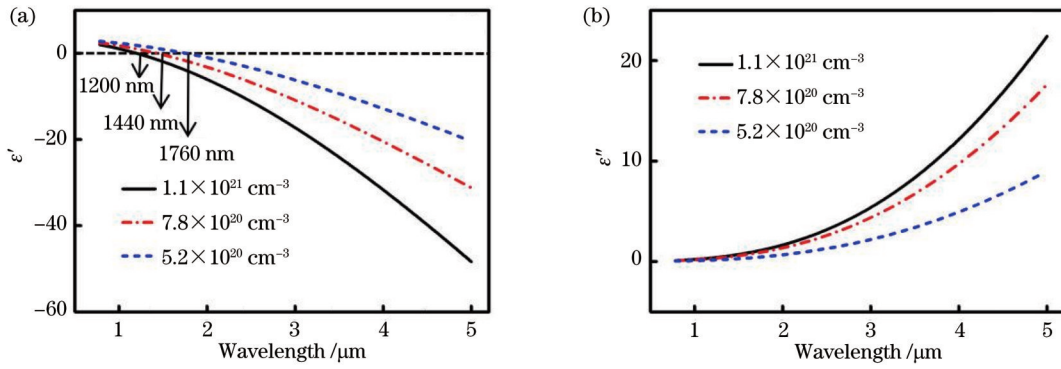


图2 不同载流子浓度下ITO的介电常数。(a) ITO的介电常数实部;(b) ITO的介电常数虚部

Fig. 2 Permittivity of ITO at different carrier concentrations. (a) Real part of the permittivity of ITO; (b) imaginary part of the permittivity of ITO

使消光光谱趋向于单个粒子的消光光谱,以便于后续讨论其他因素,如颗粒尺寸、衬底折射率等对消光光谱的影响。

图3(a)为3种不同载流子浓度下长方体状ITO纳米颗粒的消光光谱图;图3(b)为相应的共振峰位及共振峰强随载流子浓度改变而变化的趋势图。由图3(b)可知,载流子浓度增加,共振峰位发生蓝移,该现象可以用德鲁德自由电子气模型解释,ITO纳米颗粒的载流子浓度增大,其共振频率随之增加,导致共振峰波长减小。图3(b)中,共振峰强随载流子浓度的增加而增大,说明载流子浓度的增大也有利于远程散射的增强。本文选择载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 进行下一步分析,主要是考虑到在实际的实验中,ITO材料载流子浓度要达到 10^{21} cm^{-3} 数量级相对较为困难,而 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 则更容易实现。对ITO纳米颗粒LSPR共振模式进行简单讨论,根据已有研究^[20-21]:当粒子的尺寸远小于光波长时,LSPR辐射模式呈现偶极辐射;当粒子较大时,整个粒子中的电场分布不再均匀,存在四极子、八极子等高阶模式。本文讨论的粒子尺寸相对较大,推测辐射模式中可能存在高阶模式。

载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,波长为1985 nm、2330 nm和2674 nm时对应的XY电场分布分别如图3(c)、图3(e)和图3(f)所示。可以看到,消光光谱的极值波长处电场强度最强,这也验证了ITO纳米棒的LSPR效应在该波段消光光谱极值处被激发。当载流子浓度为 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时,消光光谱极值波长处对应的XY面电场分布情况如图3(d)所示,可以看出,在一定范围内载流子浓度的增加会带来局域场的增强,且电场强度和共振峰强的变化趋势一致。图3(g)和图3(h)分别表示载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时共振峰位对应的XZ面电场分布,通过对比颗粒俯视图(XY面)与侧视图(XZ面)电场强度分布情况,可以发现最强电场出现的空间位置位于ITO纳米柱8个角附近,其中衬底与ITO材料的界面处4个角的电场强度最大。

3.2 ITO纳米棒尺寸的变化对消光光谱的影响

首先,讨论ITO纳米颗粒长度变化对其LSPR特性的影响,设定长方体高度 $H=100 \text{ nm}$,宽度 $W=100 \text{ nm}$,间距 $S=190 \text{ nm}$,衬底材料为 SiO_2 ,选择载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的ITO材料。图4(a)和图4(b)分别为消光光谱图和峰位及峰强随颗粒长度的变化趋势图。可以看到,随着长度的增加,共振峰位和峰强均发生红移,ITO纳米颗粒长度从100 nm增加至400 nm,峰位从2090 nm红移至3710 nm,线性斜率为5.28,这是因为颗粒长度增大,由自由电子弛豫时间增加造成的共振波长红移;且长度更长的颗粒有更大的辐射强度和消光截面。

其次,讨论ITO纳米颗粒高度变化对其LSPR特性的影响,设定长方体长度 $L=300 \text{ nm}$,宽度 $W=100 \text{ nm}$,间距 $S=190 \text{ nm}$,载流子浓度 $N=7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,衬底材料为 SiO_2 。图5(a)表示不同高度下的ITO纳米颗粒的消光光谱图,图5(b)为共振峰位和共振峰强随颗粒高度的变化趋势图,可以看出,颗粒高度从90 nm增加至130 nm时,其峰位从3270 nm蓝移至3080 nm,线性斜率为-4.7。因为在此变化范围内,高度越高的颗粒电荷积累越多,而ITO纳米颗粒的自由电子振荡恢复力又与其积累的电荷量成正比,所以共振峰位会蓝移,同时,共振峰强随颗粒高度的增加而增强,这也是因为颗粒辐射强度和消光截面的增大。此外,通过比较可知,共振峰位随长度的变化比其随高度的变化斜率绝对值要大,这说明长度的变化对共振峰位的影响更大。

最后,讨论ITO纳米颗粒宽度变化对其LSPR特性的影响,设定长方体长度 $L=200 \text{ nm}$,高度 $H=100 \text{ nm}$,间距 $S=190 \text{ nm}$,载流子浓度 $N=7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,衬底材料为 SiO_2 。图6(a)、(b)分别为不同宽度下ITO纳米颗粒的消光光谱图和共振峰位及峰强随颗粒宽度的变化趋势图。可以看到,颗粒宽度增加,共振峰位发生蓝移,这是由颗粒电荷积累增多导致的。同时,颗粒宽度的增加也会导致颗粒辐射强度和

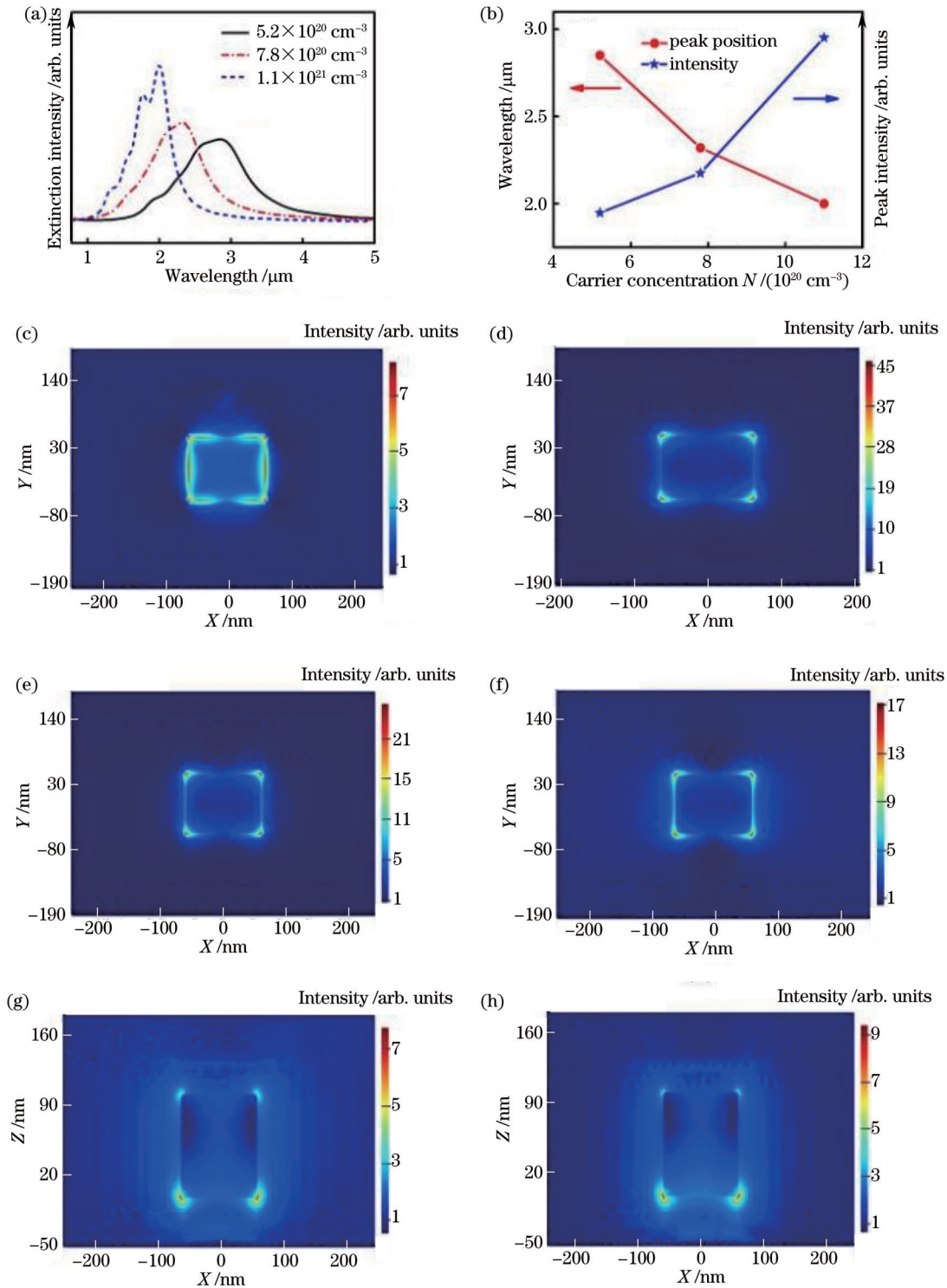


图 3 不同载流子浓度下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同载流子浓度下 ITO 纳米颗粒的消光光谱;(b) 共振峰位及峰强随载流子浓度的变化趋势;(c) 载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 1985 nm 时的 XY 面电场分布;(d) 载流子浓度为 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 1985 nm 时的 XY 面电场分布;(e) 载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 2330 nm 时的 XY 面电场分布;(f) 载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 2674 nm 时的 XY 面电场分布;(g) 载流子浓度为 $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 2330 nm 时的 XZ 面电场分布;(h) 载流子浓度为 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、波长为 1985 nm 时的 XZ 面电场分布

Fig. 3 Simulation results for the LSPR effect in ITO materials with different carrier concentrations. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different carrier concentrations; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with carrier concentrations; electric field distribution in the XY plane at carrier concentration of (c) $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in 1985 nm, (d) $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ in 1985 nm, (e) $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in 2330 nm, (f) $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in 2674 nm; electric field distribution in the XZ plane at carrier concentration of (g) $7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in 2330 nm and (h) $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ in 1985 nm

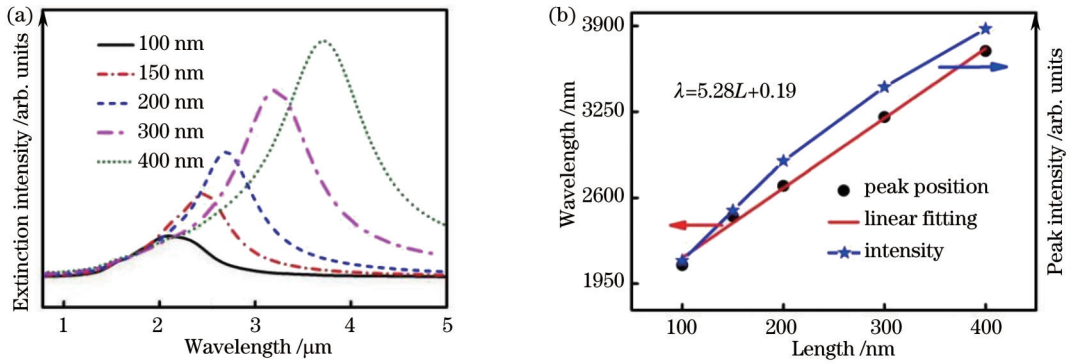


图 4 不同长度下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同长度下 ITO 纳米颗粒的消光光谱; (b) 共振峰位及峰强随长度的变化趋势
Fig. 4 Simulation results of LSPR effect for ITO materials with different lengths. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different lengths; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with length

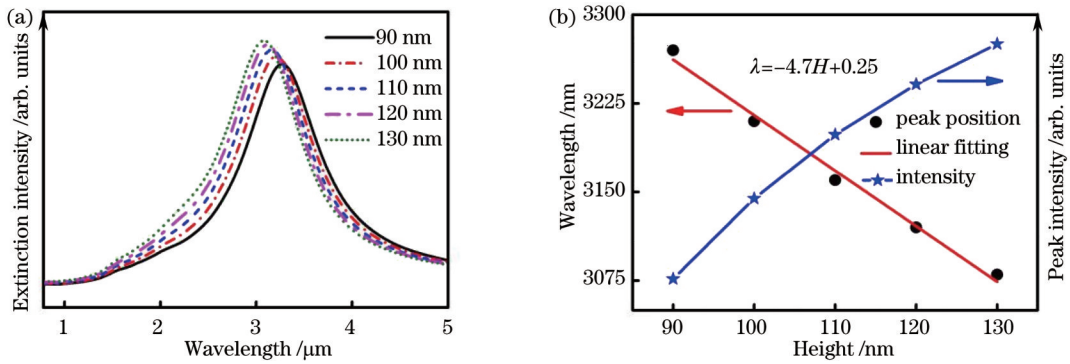


图 5 不同高度下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同高度下 ITO 纳米颗粒的消光光谱; (b) 共振峰位及峰强随高度的变化趋势
Fig. 5 Simulation results of LSPR effect for ITO materials with different heights. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different heights; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with height

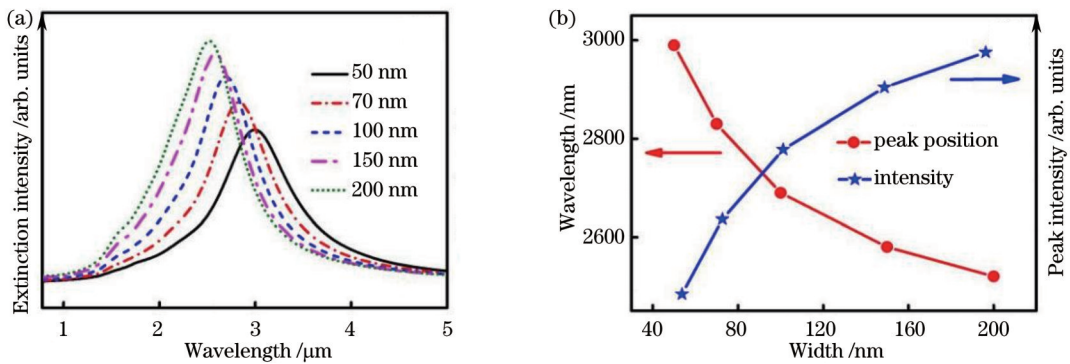


图 6 不同宽度下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同宽度下 ITO 纳米颗粒的消光光谱; (b) 共振峰位及峰强随宽度的变化趋势
Fig. 6 Simulation results of LSPR effect for ITO materials with different widths. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different widths; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with width

消光截面增大,使得共振峰增强。

3.3 ITO 纳米棒间距的变化对消光光谱的影响

当颗粒间距较小时,自由电子之间的隧穿效应将影响电磁场的耦合,为了研究长方体状 ITO 纳米颗粒的颗粒间距变化对 LSPR 特性的影响,设定长方体长度 $L = 120 \text{ nm}$,高度 $H = 100 \text{ nm}$,宽度 $W = 100 \text{ nm}$,载流子浓度 $N = 7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,衬底材料为 SiO_2 ,通过设定不同的颗粒间距获得相应的 ITO 纳米颗粒消

光光谱图。从图 7(a)、(b)可以看出,随着颗粒间距的增加,共振峰位和峰强均发生蓝移,颗粒间距从 25 nm 增加至 190 nm 时,共振峰位从 2380 nm 蓝移至 2320 nm ,且当间距大于 150 nm 时,共振峰位的变化较平缓,间距变化对共振峰位的影响不大。此外,增大颗粒间距时,电磁场耦合作用的减弱也会导致共振峰强和共振峰半峰全宽减小^[22]。图 7(c)~(f)分别表示颗粒间距为 25 、 50 、 150 、 190 nm 时 XY 面的电场分布。可

以看到,随着颗粒间距增加,场局域效应先增强后趋于稳定。电场强度的变化与消光光谱不一致,这是因为间距变大会导致总体颗粒占空比减少,而消光强度体现的是整体效果,所以下降,但从单个颗粒的角度来看电场强度并没有减小。

同时,为讨论其他结构参数的 ITO 材料是否与上文所讨论的 ITO 结构参数表现出类似的规律,本研究进一步采用圆柱状的 ITO 纳米结构来进行模拟分析。

设定圆柱体半径 $r = 60 \text{ nm}$, 高度 $H = 100 \text{ nm}$, 载流子浓度 $N = 7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 衬底材料为 SiO_2 。图 8(a)、(b)分别为圆柱状 ITO 纳米颗粒在不同间距下的消光光谱图和共振峰位及共振峰强的变化趋势图。通过对比图 8(a)、(b)与图 7(a)、(b)可以发现,间距变化对这两种结构消光光谱的影响规律类似,随着颗粒间距的增加,两种结构的共振峰位均缓慢减小,共振峰强也逐渐减弱。

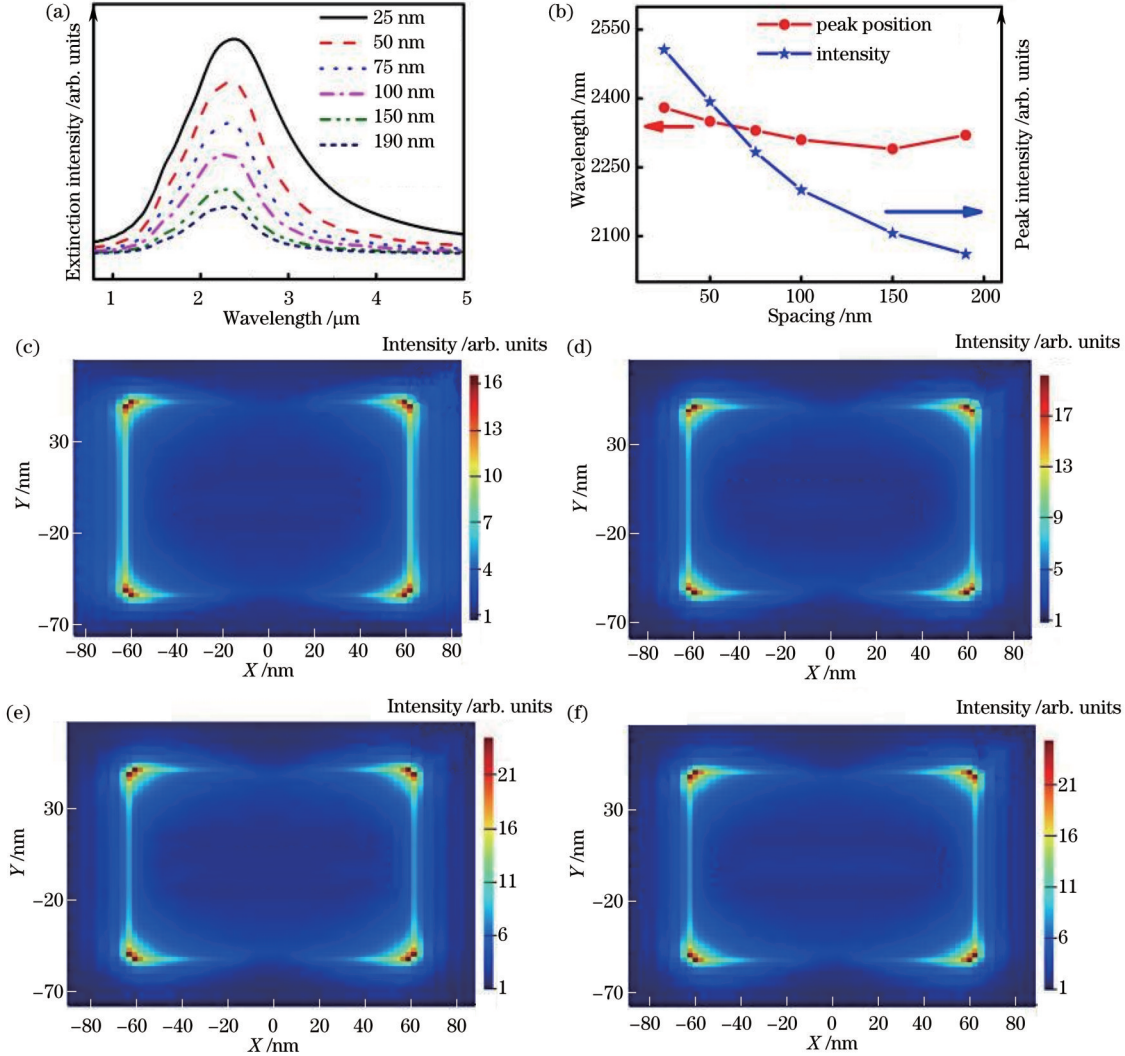


图 7 不同间距下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a)不同间距下 ITO 纳米颗粒的消光光谱;(b)共振峰位及峰强随间距的变化趋势;(c)间距为 25 nm 时的 XY 面电场分布;(d)间距为 50 nm 时的 XY 面电场分布;(e)间距为 150 nm 时的 XY 面电场分布;(f)间距为 190 nm 时的 XY 面电场分布

Fig. 7 Simulation results of LSPR effect for ITO materials with different spacings. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different spacings; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with spacing; electric field distribution in the XY plane with the spacing of (c) 25 nm, (d) 50 nm, (e) 150 nm, and (f) 190 nm

3.4 ITO 纳米棒衬底折射率的变化对消光光谱的影响

为了研究长方体状 ITO 纳米颗粒的衬底折射率变化对 LSPR 特性的影响,设定长方体长度 $L = 300 \text{ nm}$, 高度 $H = 100 \text{ nm}$, 宽度 $W = 100 \text{ nm}$, 间距 $S = 190 \text{ nm}$, 载流子浓度 $N = 7.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 衬底折射率

数值从 1.0 开始以 0.1 为间隔依次增加到 1.5。分析图 9(a)、(b)可知,增大衬底折射率,共振峰位发生红移,而共振峰强发生蓝移,衬底折射率从 1.0 增加至 1.5, 峰位从 2870 nm 红移至 3250 nm, 线性斜率为 760, 这表明共振峰位受衬底折射率变化的影响较大。峰位红移是因为衬底折射率的增大会诱导出许多极

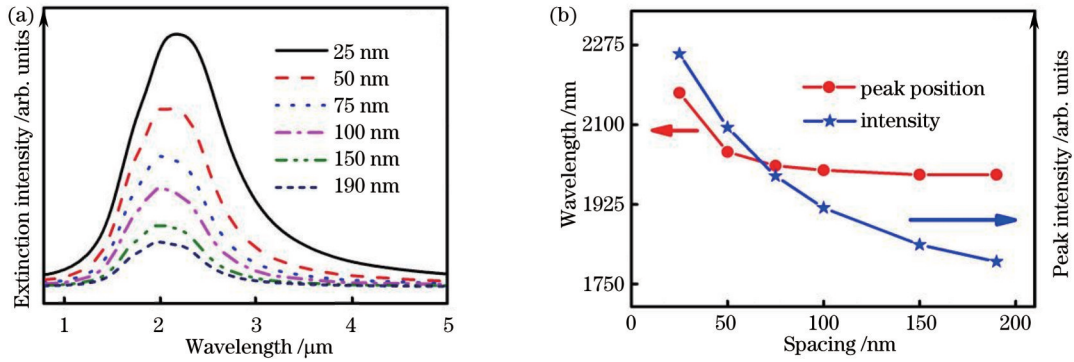


图 8 不同间距下圆柱状 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同间距下圆柱状 ITO 纳米颗粒的消光光谱;(b) 共振峰位及峰强随间距的变化趋势

Fig. 8 Simulation results of LSPR effect for cylindrical ITO materials under different spacings. (a) Extinction spectra of cylindrical ITO nanoparticles with different spacings; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with spacing

化电荷, 这些极化电荷产生的电场会抵消一部分位于 ITO 纳米颗粒内部的自由电子振动库仑力, 使得自由电子所受总的库仑回复力减小, LSPR 共振频率降

低^[23], 且衬底的折射率越大, 诱导出的极化电荷越多, 力的抵消效果越强, 对 LSPR 效应的影响越显著。

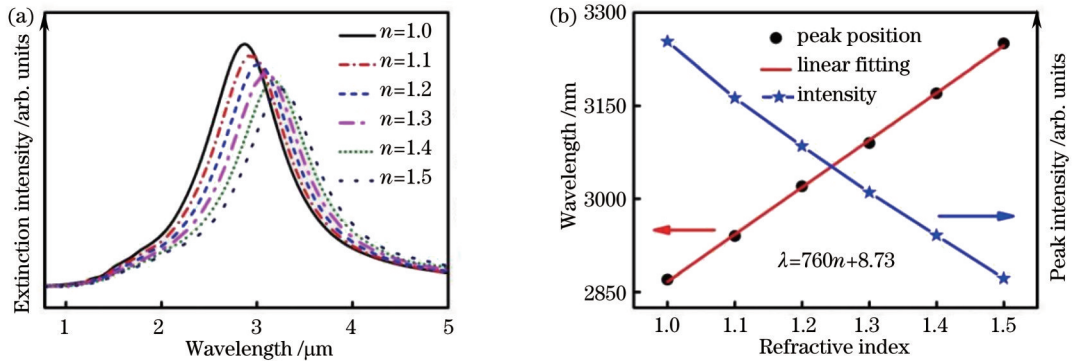


图 9 不同衬底折射率下 ITO 材料 LSPR 效应的模拟结果。(a) 不同衬底折射率下 ITO 纳米颗粒的消光光谱;(b) 共振峰位及峰强随衬底折射率的变化趋势

Fig. 9 Simulation results of LSPR effect for ITO materials with different substrate refractive indices. (a) Extinction spectra of ITO nanoparticles with different substrate refractive indices; (b) variation trend of resonance peak position and peak intensity with substrate refractive index

4 结 论

利用时域有限差分法研究了 ITO 材料局域表面等离子体共振现象, 探讨了长方体 ITO 纳米棒载流子浓度、尺寸、间距及衬底折射率的变化对其 LSPR 效应的影响。通过 ITO 自身载流子浓度可调以及采用 ITO 纳米棒结构的优势, 实现了红外波段 LSPR 共振波长的有效调制。在相同的结构下, 调节载流子浓度从 $5.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 变化至 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 相应的 LSPR 共振波长由 2850 nm 调节至 1985 nm。在其他条件不变的情况下, 调整 ITO 纳米颗粒长度从 100 nm 增加至 400 nm, 其 LSPR 共振峰位可以从 2090 nm 红移至 3710 nm, 这表明采用纳米棒结构的 ITO 材料激发 LSPR 效应对于实现 LSPR 共振波长的调节具有良好的效果。通过调整以上各项参数来实现红外范围内长方体状 ITO 纳米结构 LSPR 共振波长的有效调制,

对于 ITO 材料 LSPR 效应的应用具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] 金叶陆. 基于 SPR 技术的 ITO 薄膜气敏特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
Jin Y L. Gas sensitivity of ITO film based on SPR technology [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2019.
- [2] 赖淑妹, 黄志伟, 王仰江, 等. Ag 纳米结构局域表面等离子体共振模拟与分析[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(12): 122601.
Lai S M, Huang Z W, Wang Y J, et al. Simulation and analysis of local surface plasmon resonance of Ag nanostructures[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(12): 122601.
- [3] 夏伊丁·亚库普, 帕尔哈提江·吐尔孙. 旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的优化[J]. 光学学报, 2021, 41(23): 2329001.
Yakup X, Tuersun P. Rotation-symmetrical gold nanoparticles optimized for biological imaging[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(23): 2329001.

- [4] 武盼盼, 帕尔哈提江·吐尔孙, 热米莱·阿卜来提, 等. Au-Ag 合金纳米球壳光吸收和后向散射特性的优化[J]. 光学学报, 2021, 41(11): 1129001.
Wu P P, Tuersun P, Abulaiti R, et al. Optimization of light absorption and backscattering characteristics of Au-Ag alloy nanoshells[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(11): 1129001.
- [5] 向松, 张新宇, 邓罗根. 复合结构的等离激元模式耦合关系及光学特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(9): 0924001.
Xiang S, Zhang X Y, Deng L G. Plasmon mode coupling relationship and optical properties of composite structure[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(9): 0924001.
- [6] Boltasseva A, Atwater H A. Low-loss plasmonic metamaterials [J]. Science, 2011, 331(6015): 290-291.
- [7] West P R, Ishii S, Naik G V, et al. Searching for better plasmonic materials[J]. Laser & Photonics Reviews, 2010, 4(6): 795-808.
- [8] 蔡昕旸. ITO 薄膜的制备及其表面等离子体特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2018.
Cai X Y. Preparation and surface plasmon properties of ITO films[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2018.
- [9] Kanehara M, Koike H, Yoshinaga T, et al. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(49): 17736-17737.
- [10] Fang X, Mak C L, Zhang S Y, et al. Pulsed laser deposited indium tin oxides as alternatives to noble metals in the near-infrared region[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(22): 224009.
- [11] Tuo Y F, Wu Y P, Huang M, et al. The surface plasmon resonance absorption of indium tin oxide nanoparticles and its control[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1118: 160-165.
- [12] Kim H, Gilmore C M, Piqué A, et al. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(11): 6451-6461.
- [13] 童廉明, 徐红星. 表面等离激元: 机理、应用与展望[J]. 物理, 2012, 41(9): 582-588.
Tong L M, Xu H X. Surface plasmons: mechanisms, applications and perspectives[J]. Physics, 2012, 41(9): 582-588.
- [14] 王哲玮. n 型掺杂半导体材料的表面等离激元性能及相关应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
Wang Z W. Study on surface plasmonic properties and applications of doped n-type semiconductors[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [15] Yee K E. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media[J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 1966, 14(3): 302-307.
- [16] 陈雪. Al 纳米颗粒的局域表面等离激元效应及其在深紫外 LED 上的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2013: 34.
Chen X. Local surface plasmon effect of Al nanoparticles and its application in deep ultraviolet LED[D]. Xiamen: Xiamen University, 2013: 34.
- [17] Kim J, Naik G V, Emami N K, et al. Plasmonic resonances in nanostructured transparent conducting oxide films[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2013, 19(3): 4601907.
- [18] Askari H, Fallah H, Askari M, et al. Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings[EB/OL]. (2014-09-18) [2022-06-08]. <https://arxiv.org/abs/1409.5293>.
- [19] Song S M, Yang T L, Liu J J, et al. Rapid thermal annealing of ITO films[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(16): 7061-7064.
- [20] Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(21): 4212-4217.
- [21] Jensen T, Kelly L, Lazarides A, et al. Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters[J]. Journal of Cluster Science, 1999, 10(2): 295-317.
- [22] Huang J X, Hu H, Wang Z W, et al. Analysis of light-emission enhancement of low-efficiency quantum dots by plasmonic nanoparticle[J]. Optics Express, 2016, 24(8): 8555-8573.
- [23] 彭浩程. Al 纳米颗粒 LSPR 近场增强与远场特性研究[D]. 南京: 南京大学, 2020: 44.
Peng H C. Study on the near-field enhancement and far-field properties of LSPR of Al nanoparticles[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020: 44.

Simulation and Analysis of Infrared Extinction Characteristics of ITO Nanorod Structures

Chen Fang, Jiang Rui, Zheng Zhaohui, Ke Shaoying, Zhou Jinrong, Liu Guanzhou, Huang Zhiwei*

College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, Fujian, China

Abstract

Objective The traditional localized surface plasmon resonance (LSPR) stimulated in metal materials has been studied and applied in the ultraviolet, infrared, and even terahertz band. Unfortunately, it has limited application in the infrared LSPR because of the large absorption loss. Indium tin oxide (ITO), a highly doped semiconductor material, can be an ideal LSPR material in the near-infrared (NIR) band. This is due to the wavelength corresponding to the zero dielectric constant that is located in the NIR band, as well as its small absorption loss in the NIR band. In addition, the LSPR wavelength can be controlled by the tuning of the carrier concentration of the ITO material, and the ITO is unsusceptible to mutual diffusion when in contact with a semiconductor. Although there have been some reports on the promising applications of the LSPR effect in ITO materials, there have been relatively few studies on the relevant impact parameters of the LSPR

bands in ITO materials. In this study, the ITO material is chosen to simulate and analyze the LSPR effect, and the effective modulation of the LSPR wavelength of the ITO nanorods in the infrared band is achieved by the tuning of relevant parameters.

Methods In this paper, we systematically simulate and analyze the extinction characteristics and the field intensity profiles of cuboid ITO nanostructures in the 780–5000 nm band using the finite-difference time-domain (FDTD) method. The dielectric constants of ITO materials with different carrier concentrations are calculated according to Drude's model. The construction of LSPR simulations for ITO nanostructures involves the following steps: first, a cuboid ITO model is constructed on the SiO₂ substrate, where the X and Y directions are set as periodic boundaries, and the Z direction is set as the boundary of a perfectly matched layer; second, a 780–5000 nm linearly polarized plane light source with an incident angle of 0° is set directly above the ITO nano model; third, reflectance and transmittance monitors are set to detect the intensity of reflected and transmitted light, and the electric field monitors for the XY ($Z=0$) plane and XZ ($Y=0$) plane are set to obtain the changes in the electric field around ITO nanoparticles (Fig. 1). The corresponding extinction spectra and the electric field intensity profiles are obtained by the tuning of the carrier concentration, size, spacing, and substrate refractive index of the ITO nanorods to tune their infrared-band LSPR peaks effectively.

Results and Discussions According to the calculations by Drude's model, the real part of the dielectric constant of the ITO gradually decreases while the imaginary part increases with the incident wavelength. In addition, the wavelength corresponding to the zero dielectric constant decreases with the increasing carrier concentration (Fig. 2). The influence of the carrier concentration, size, spacing, and substrate refractive index on the LSPR effect of cuboid ITO nanorods in the NIR band is investigated. It is shown that when the carrier concentration of cuboid ITO nanoparticles rises, the resonance peak position undergoes a blue shift, and the peak intensity is increased. Within a certain range, an increase in the carrier concentration leads to an enhancement of the local field, and the trends of the electric field intensity and the peak intensity are consistent (Fig. 3). As the length of cuboid ITO nanoparticles increases, the resonance peak position goes through a redshift, and the peak intensity increases (Fig. 4). As the height or width of the cuboid ITO nanoparticle grows, the resonance peak position undergoes a blue shift, and the peak intensity increases (Figs. 5 and 6). As the spacing of the cuboid ITO nanoparticles widens, the resonance wavelength changes slightly while the peak intensity declines significantly (Fig. 7). As the value of the refractive index of the substrate enlarges, the resonance peak position goes through a redshift while the intensity of the peak drops (Fig. 9). The adjustment to the above parameters enables the localized surface plasmon resonance wavelength of cuboid ITO nanostructures to be modulated effectively in the NIR band.

Conclusions In this paper, the FDTD method is used to research the LSPR phenomenon of the ITO material, and the influence of the carrier concentration, size, spacing, and substrate refractive index on the LSPR effect of cuboid ITO nanorods is discussed. The effective modulation of the LSPR wavelength in the infrared band is achieved thanks to the carrier concentration tunability of the ITO and the advantages of the ITO nanorod structure. Under the same structure, the corresponding LSPR wavelength is tuned from 2850 nm to 1985 nm by the adjustment to the change in the carrier concentration. Under the same conditions, the corresponding LSPR wavelength is tuned from 2090 nm to 3710 nm by the adjustment to the length of ITO nanoparticles from 100 nm to 400 nm. This indicates that the LSPR effect stimulated by ITO materials with nanorod structure has a great effect on the tuning of the LSPR wavelengths. The above parameters can be adjusted to achieve an effective modulation of the LSPR wavelength of cuboid ITO nanostructures in the infrared band, which has important research implications for broadening the application of ITO nanostructures to LSPR effects in the infrared band.

Key words materials; localized surface plasmon resonance; ITO nanostructures; finite-difference time-domain method; extinction characteristics