

文章编号:1004-4213(2011)12-1850-5

大面积金纳米线光栅的制备

李响¹, 庞兆广^{1,2}, 张新平¹

(1 北京工业大学 应用数理学院, 北京 100124)

(2 河北师范大学 物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

摘要:利用激光干涉光刻和金纳米颗粒胶体溶液制备了宽度在 100 nm 以下且总面积达到平方厘米量级的金纳米线光栅结构. 制备过程中, 首先在表面镀有厚度约为 200 nm 的锡锡氧化物薄膜的面积为 1 cm×1 cm 的玻璃基片表面旋涂光刻胶, 然后利用紫外激光干涉光刻制备光刻胶纳米光栅结构. 有效控制干涉光刻过程中的曝光量、显影时间, 获得小占空比的光刻胶光栅. 再以光刻胶纳米光栅作为模板, 旋涂金纳米颗粒胶体溶液, 充分利用金纳米颗粒胶体溶液在光刻胶表面浸润性差的特点, 限制旋涂后留存在光刻胶光栅槽中金纳米颗粒的数量, 从而达到限制金纳米线宽度的目的. 最后在 250℃ 将样品进行退火处理 5 min, 获得了周期为 400 nm 且占空比小于 1:4 的金纳米线光栅结构, 其有效面积为 1 cm². 以波导共振模式与粒子等离子共振模式间耦合作用为特征的光谱学响应特性验证了波导耦合金属光子晶体的成功制备, 为小传感体积新型生物传感器的开发提供了性能良好的金属光子晶体芯片.

关键词:干涉光刻; 金纳米颗粒胶体; 波导耦合金属光子晶体; 粒子等离子共振模式; 角分辨调谐特性

中图分类号: O436.3

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114012.1850

0 引言

光子晶体通常是指采用介电常量或折射率周期性调制构成的光学晶格阵列^[1-3]. 当利用金属材料构造光子晶体结构时, 所产生的结构被称为金属光子晶体. 在金属光子晶体中呈周期性排列的金属单元可以具有不同的形式, 如纳米线^[4-5]或纳米颗粒^[6-7]等. 金属中的自由电子在光波电场激发下形成集体性的振荡, 称为粒子等离子共振 (Particle Plasmon Resonance, PPR) 或局域化的表面等离子共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR). 粒子等离子共振会导致对入射光波电场的吸收和散射. 同时, 金属光子晶体周期性结构中的光子共振模式与等离子共振模式发生强烈的耦合作用, 从而产生丰富的光物理学现象^[8-12]. 这些特殊的光物理学特性使得金属光子晶体具备许多特殊的功能而广泛应用于光开关^[13]、分布式反馈激光器^[14-15]、生物传感器^[16]等方面.

正是由于这类纳米器件重要的物理学功能和广泛的应用前景, 实现这类器件的大面积、低成本、可控性制备显得尤为重要. 传统的金属光子晶体制备方法需要涉及电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀、反应离子束刻蚀、真空镀膜、剥离等复杂而昂贵的工艺过

程, 不仅所采用的设备复杂昂贵, 而且其工艺过程繁琐, 大大降低了制备工艺的可重复性和成功率. 因此, 传统技术普遍存在制备面积小、效率低、成本高等缺点, 从而限制了金属光子晶体光物理学研究的深入和技术开发的进一步拓展. 溶液法制备技术^[17]不仅可以简化工艺过程、提高制备效率、降低制备成本, 而且可以实现金属光子晶体大面积和高成功率制备.

本文在已开发的波导耦合金属光子晶体溶液法制备技术^[17]的基础上, 改进了制备工艺, 提出利用小占空比的纯光刻胶光栅实现大面积高分辨率金属光子晶体的简单制备技术, 对于基于粒子等离子共振的生物传感器的开发具有重要意义.

1 金纳米线光栅结构的制备

实验中, 首先采用紫外激光干涉光刻法制备一维光刻胶光栅结构, 然后将金属纳米颗粒胶体溶液旋涂在光刻胶光栅的上表面, 进一步进行热处理工艺, 使得金纳米颗粒熔化并被限制在光刻胶光栅的凹槽中, 从而获得金纳米线的周期性排列^[18].

采用面积约为 10×10 mm²、厚度约为 1.1 mm、表面镀有厚约 200 nm 的锡锡氧化物 (Indium Tin Oxide, ITO) 薄膜的玻璃基片作为衬底. 首先用丙

基金项目:国家自然科学基金 (No. 111074018)、新世纪优秀人才支持计划和高等学校博士学科点专项基金 (No. 20091103110012) 资助

第一作者:李响 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属光子晶体的制备与应用. Email: lixiang3248@sina.com

导师 (通讯作者):张新平 (1968-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为超快与纳米光学. Email: zhangxinping@bjut.edu.cn

收稿日期: 2011-07-29; **修回日期:** 2011-09-28

酮、乙醇、蒸馏水等按顺序清洗基片, 去除基片表面的各种杂质. 然后将光刻胶(德国 ROHM&HAAS 公司的 S1805 光刻胶)旋涂在 ITO 玻璃基片上. 旋涂转速设置为 2 000 rpm, 旋涂时间设定为 30 s. 旋涂完成后, 将样品置于加热板上, 在 110℃ 温度下烘焙大约 1 min, 然后冷却至室温.

采用图 1 所示的光路对光刻胶薄膜样品进行曝光. 波长 325 nm 的 He-Cd 激光(日本 KIMMON 公司 IK3301R-G)被分成两束后, 再以一定的角度合成在光刻胶样品表面. 两束光的干涉条纹即可被光刻胶记录下来. 图 1(a) 的光路图中, $M_1 \sim M_4$ 为金属膜全反射镜; L_1 、 L_2 凸透镜构成激光束扩束器, 使得激光束的直径由小于 2 mm 扩至 15 mm 以上; BS 为等光强分束镜.

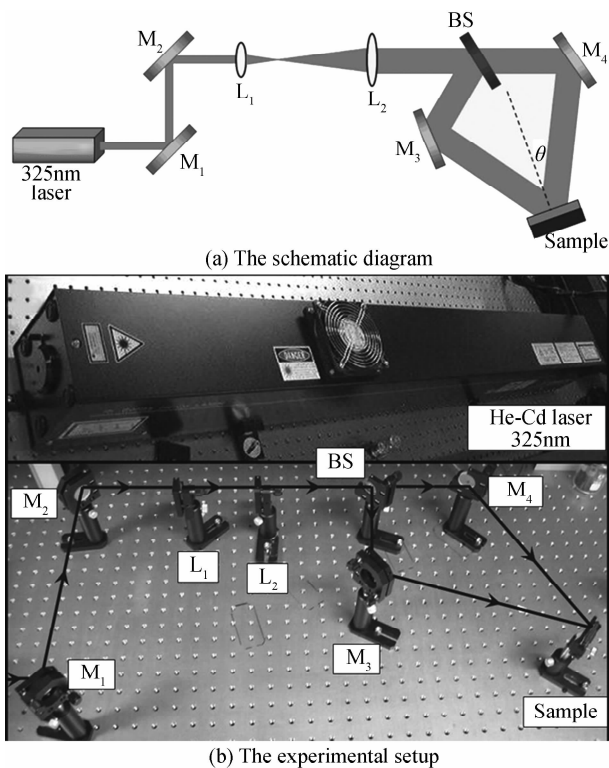


图 1 激光干涉光刻实验原理图和实验装置实物图
Fig. 1 The schematic diagram of the experimental setup for interference lithography; and the photograph of the experimental setup for interference lithography

325 nm 的紫外激光束经分束镜后, 再以半夹角 θ 会合于样品前表面, 形成双光束干涉图案并被记录在光刻胶薄膜中. 干涉图案周期 Λ 表达式为

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

式中, λ 为干涉激光波长, θ 为两参与干涉的光束之间的半夹角. 本实验采用 $\theta = 24.0^\circ$, 则制得光栅结构周期约为 400 nm. 图 1(b) 为与图 1(a) 相对应的干涉光刻实验装置的实物照片.

为了获得小占空比、浅调制的光刻胶光栅, 实验

中须有效控制曝光量和显影时间. 本研制中, 采用 40 mW 的 325 nm 激光, 扩束至直径 15 mm 情况下, 曝光时间小于 20 s, 显影 2~3 s. 这样, 光刻胶光栅的占空比(栅槽宽度/光栅周期)可降至 1:4, 栅槽深度减至 50~60 nm. 进一步控制激光光强、曝光和显影时间等实验参量可以优化光刻胶光栅结构的质量和调制深度^[19]. 上述参量为多次尝试获得的最佳实验方案.

以上述过程制备的光刻胶纳米光栅结构作为模板, 将 25 μ L 金纳米颗粒胶体溶液旋涂到光刻胶光栅的表面. 金纳米颗粒胶体溶液是将采用化学还原法^[18]合成的表面包覆有有机配合基的金纳米颗粒溶解在二甲苯溶剂中制得的, 胶体溶液的浓度为 100 mg/mL. 旋涂过程仍采用 2 000 rpm 的转速和 30 s 的旋涂时间.

最后, 使用加热板对样品进行退火处理. 实验中, 退火温度可直接影响金属光子晶体表面形貌. 经多次实验尝试, 获得的最佳退火温度为 250℃, 加热时间为 5 min. 这样, 金纳米颗粒充分熔融后被限制到光刻胶光栅结构的凹槽中, 且获得的金纳米线基本连续. 退火工艺完成后, 将样品取下, 自然冷却至室温. 最终获得了 ITO 波导层上周期为 400 nm 的一维金纳米线光子晶体结构.

值得注意的是, 上述制备过程所依据的物理机理不同于参考文献[17]中的描述. 在参考文献[17]的制备过程中, 主要利用光刻胶和 ITO 不同的表面能, 使得金纳米颗粒的胶体溶液在旋涂过程中主要向表面能较大的 ITO 表面集聚, 从而达到把金纳米颗粒限制在光刻胶模板光栅栅槽中的目的. 这就要求在模板光栅制备过程中, 显影必须达到 ITO 玻璃衬底. 这就不可避免地加大了栅槽宽度占光栅周期的占空比, 也就难以实现窄线宽金纳米线光栅的制备. 因此, 在本工作中, 我们首先通过降低曝光量和显影时间的方法减小光刻胶模板光栅的占空比. 这样, 栅槽宽度显著减小, 且显影过程未达到 ITO 衬底表面, 整个光栅表面均由光刻胶构成. 然后, 利用金纳米颗粒胶体溶液在光刻胶表面的弱浸润特性(接触角 $> 75^\circ$ ^[17])和在光栅凹槽中的自然受限作用, 把有限量的金纳米颗粒填充到光栅槽中, 而栅槽外光刻胶表面残留的金纳米颗粒非常少, 从而光栅凹槽中金纳米颗粒的初始量就决定了最终金纳米线的宽度. 这样, 在热处理过程中, 熔融金纳米颗粒利用其表面张力作用把栅槽外残留的金拉入栅槽. 这一过程应在退火温度达到 350℃ 之前, 即光刻胶模板光栅被去除之前完成. 这就充分保障了金纳米线在模板光栅去除后不被破坏, 并基本保持其形状和

体积. 这样既可提高金纳米结构的分辨率, 也可以拓宽粒子等离子共振的光谱学调谐范围.

获得窄线宽的金纳米线结构主要出于两个方面的考虑. 首先, 减小纳米线的宽度可以提高粒子等离子共振响应对外界环境折射率变化的灵敏度, 有利于提高传感器件性能并减小传感体积. 其次, 可有效地将粒子等离子共振光谱学响应调谐至蓝、绿光区, 这对有机太阳能电池器件尤为重要. 因为大多数目前可利用的有机半导体材料的吸收光谱处在紫外至蓝绿光谱区. 这样, 在有机太阳能电池应用中, 小尺度的金纳米结构有可能使粒子等离子共振能够与有机半导体材料的吸收光谱重叠, 通过粒子等离子共振对光散射的增强效应提高太阳能电池的光电转换效率.

2 高分辨金纳米线光栅的显微结构及光谱学特性表征

2.1 显微结构表征

图 2 给出了上述工艺过程制备的金纳米线光栅结构的扫描电子显微 (Scanning Electron Microscopic, SEM) 图像. 由于这一光栅结构制备在 ITO 波导层上, 这一器件也被命名为波导耦合金属光子晶体^[17]. 图中的亮线为金纳米线. 从图中可看出, 金属光子晶体结构的周期约为 400 nm, 金纳米线宽度小于 100 nm, 占空比约为 1:4 (金纳米线宽度/光栅周期). 大部分金均集中于光刻胶光栅结构的凹槽中, 并且形成了连续性较好的金纳米线, 只有少量的金颗粒停留在凹槽以外和金纳米线的边缘部分. 这部分金很少且形成的颗粒很小, 其光谱学响应不影响整个器件的光学性能.

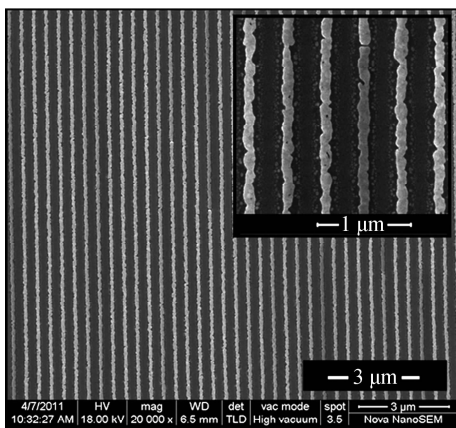


图 2 金纳米线光栅结构的 SEM 图像

Fig. 2 The SEM image of the gold nanowire grating

2.2 光谱学特性表征

图 3 给出了图 2 所示的金纳米线光栅结构的消光光谱角分辨调谐特性的测量结果, 图 3(a) 和 (b) 分别对应 TM (入射光的偏振方向垂直于金纳米光

栅方向) 和 TE (入射光偏振方向平行于金纳米线光栅方向) 偏振模式. 消光光谱的定义为

$$E(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

式中 $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$ 分别为通过波导耦合金属光子晶体和 ITO 玻璃的透射光谱, 或透射光强随波长 λ 的分布.

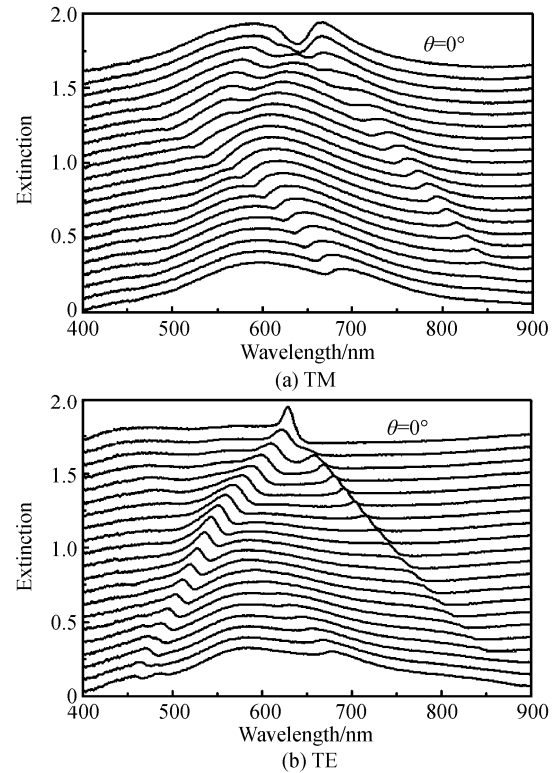


图 3 波导耦合金纳米线光栅消光光谱角分辨调谐特性

Fig. 3 The angle-resolved tuning properties of optical extinction spectrum of the waveguide-coupled gold nanowire gratings

图 3(a) 中, TM 偏振模式下入射光的偏振方向垂直于光栅方向或金纳米线的方向, 这样其光谱学响应中, 可以同时观察到波导共振模式和粒子等离子共振模式, 及其间的耦合作用. 图 3(a) 表明, 金纳米线的等离子共振消光光谱的峰值波长位于 600 nm 附近, 其幅度约为 0.263. 当入射角为 0° 时, 波导共振模式处于 639 nm. 而随着入射角从 0° 增至 40° 的过程中, TM 偏振的一级波导共振模式的正向调谐范围从 639 nm 到 865 nm, 而同时的负向调谐范围从 639 nm 到 570 nm, 分别对应于光栅对入射光的 +1 和 -1 级衍射. 可以清楚看出, 波导共振模式与粒子等离子共振的耦合表现为粒子等离子共振的宽带消光光谱上的一个窄带透射增强效应. 同时, 随着入射角度增大到 40° , 另有一支波导共振模式从短波逐渐调谐到 670 nm. 这一支共振对应于二级波导共振模式. 它与粒子等离子共振的耦合作用仍表现为宽带消光峰上的一个窄带透射增强效应.

图 3(b)中所示为 TE 偏振模式的波导耦合金属光子晶体消光光谱的角分辨调谐特性. 由于此时,入射光的偏振方向平行于金纳米线方向,不能激发粒子等离子共振,故光谱学测量结果中只能观察到波导共振模式^[20],其表现为窄带的消光尖峰^[4].

当光的入射角从 0°增加至 40°(步进角度 2°)时,波导共振模式也由 0°入射时的兼并态分裂为正负两支,对应于光栅对入射光的 +1 和 -1 级衍射. TE 偏振态的一级波导共振模式正向调谐范围从 627 到 829 nm,负向调谐范围从 627 到 458 nm. 并在入射角超过 10°后又产生了新的一支高级次波导共振模式. 这一支的信号幅度很小,只有在大角度入射时才能明显观察到. 当入射角为 40°时,这一高级(二级共振)模式调谐到了约 680 nm.

TM 偏振模式下的粒子等离子体共振特性,以及 TM 与 TE 两种偏振模式截然不同的光学特性,进一步证明了这种基于金纳米线光栅结构的波导耦合金属光子晶体的成功制备,及其良好的均匀性和连续性. 本实验中所采用的激光干涉光刻法结合溶液法这一制备技术具有制备过程简单、速度快、成本低、面积大、可靠性高等明显优势,其良好的重复性、易控性特点适于金属光子晶体的大批量制备.

3 结论

本文采用激光干涉光刻法和金纳米颗粒胶体溶液,成功制备了大面积均匀的波导耦合金纳米线光栅结构,周期为 400 nm,金纳米线宽达到 100 nm 以下,均匀结构区域的直径达到 1 cm 以上. 光谱学特性研究中成功观测到多级波导共振模式与粒子等离子共振模式间强烈的耦合效应,证明所制备的器件可以应用于生物传感器和偏振滤波器等的研制. 此方法可方便、快捷、灵活、大面积、低本地制备金属光子晶体.

参考文献

- [1] JOANNOPOULOS J D, VILLENEUVE P R, FAN S. Photonic crystals: putting a new twist on light[J]. *Nature*, 1997, **386**(3): 143-149.
- [2] YABLONOVITCH E. Photonic crystals; semiconductors of light[J]. *Scientific American*, 2001, **285**(12): 35-43.
- [3] LI Peng, FENG Li-shuang, CHEN Shu-ying, et al. Design of photonic crystal micro-mirrors in ring resonant cavity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(3): 358-362.
李鹏,冯丽爽,陈淑英,等. 构成环形谐振腔的光子晶体微镜设计[J]. *光子学报*, 2011, **40**(3): 358-362.
- [4] CHRIST A, TIKHODEEV S G, GIPPIUS N A, et al. Waveguide-plasmon polaritons: strong coupling of photonic and electronic resonances in a metallic photonic crystal slab [J]. *Physical Review Letters*, 2003, **91**(18): 183901.
- [5] WANG Jing, XIONG Gui-guang. Analysis and calculation of optical nonlinear enhancement factor of metallic nano-wire array[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 233-236.
- [6] LINDEN S, CHRIST A, KUHL J, et al. Selective suppression of extinction within the surface plasmon resonance of gold nanoparticles[J]. *Applied Physics B*, 2001, **73**(4): 311-316.
- [7] WANG Yue-hui, WANG Ting, ZHOU Ji. Effects of silver nanoparticles on spectroscopy properties of Rhodamine B and electrolyte effect [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 21-216.
王悦辉,王婷,周济. 纳米银粒子对表面吸附罗丹明 B 的光谱学性质的影响及电解质效应研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 21-216.
- [8] PENDRY J B, MARTIN-MORENO L, GARCIA-VIDAL F J. Mimicking surface plasmons with structured surfaces[J]. *Science*, 2004, **305**(5685): 847-848.
- [9] HIBBINS A P, EVANS B R, SAMBLES J R. Experimental verification of designer surface plasmons[J]. *Science*, 2005, **308**(5722): 670-672.
- [10] GONZÁLEZ M U, WEEBER J C, BAUDRION A L, et al. Design, near-field characterization, and modeling of 45° surface-plasmon Bragg mirrors [J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(15): 155416.
- [11] TATSUNOSUKE M, AGRAWAL A, NAHATA A, et al. Transmission resonances through aperiodic arrays of subwavelength apertures[J]. *Nature*, 2007, **446**(7135): 517-521.
- [12] BERUETE M, SOROLLA M, CAMPILLO I, et al. Enhanced millimeter wave transmission through quasi-optical subwavelength perforated plates[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2005, **53**(6): 1897-1903.
- [13] CUESTA-SOTO F, MARTINEZ A, GARCIA J, et al. All-optical switching structure based on a photonic crystal directional coupler[J]. *Optics Express*, 2004, **12**(1): 161-167.
- [14] REUFER M, RIECHEL S, LUPTON J M, et al. Low-threshold polymeric distributed feedback lasers with metallic contacts[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(17): 3262-3264.
- [15] STEHR J, CREWETT J, SCHINDLER F, et al. A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings[J]. *Advanced Materials*, 2003, **15**(20): 1726-1729.
- [16] LIN Kai-qun, LU Yong-hua, LUO Yan-hua, et al. Temperature characteristics of portable surface plasmon resonance sensor[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2229-2233.
林开群,鲁拥华,罗艳华,等. 便携式表面等离子体共振传感器温度特性[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2229-2233.
- [17] ZHANG Xin-ping, SUN Bao-quan, FRIEND R H, et al. Metallic photonic crystals based on solution-processible gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(4): 651-655.
- [18] KRENN J R, DEREUX A, WEEBER J C, et al. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 1999, **82**(12): 2590-2593.
- [19] HOSTETLER M J, WINGATE J E, ZHONG Chuan-jian, et al. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(1): 17-30.
- [20] ROSENBLATT D, SHARON A, FRIESEM A A. Resonant grating waveguide structures[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, **33**(11): 2038-2059.

Fabrication of Large-area Gold Nanowires Grating

LI Xiang¹, PANG Zhao-guang^{1,2}, ZHANG Xin-ping¹

(1 College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2 College of Physics Science and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: Grating structures of gold nanowires with a width of sub-100 nm and a total area in the order of square centimeters are prepared using interference lithography and colloidal gold nanoparticles. In the fabrication, photoresist is firstly spin-coated onto the glass substrate that is coated with a layer of indium tin oxide as thick as 200 nm. Grating structures are then produced by interference lithography into the photoresist. Through controlling the exposure dose and the development time, small duty cycles are achieved with the photoresist gratings. Thereafter, colloidal gold nanoparticles are spin-coated onto the photoresist master grating. Making use of the dewetting properties of the colloidal solution on the photoresist surface, very limited amount of gold nanoparticles remain on the photoresist grating and are confined into the grating grooves. In combination with the small duty cycle of the photoresist grating structures, this mechanism enables realization of narrow gold nanowires. In the final stage of the fabrication, the sample is heated to 250°C for about 5 minutes. Gold-nanowire gratings with a duty cycle of 1:4 and a period of 400 nm are achieved, which have an effective area of 1 cm². The optical response featured with strong coupling between the waveguide resonance mode and particle plasmon resonance confirms the successful fabrication of the waveguided metallic photonic crystals. This device may be utilized as the central part of the biosensors with small sensing volumes.

Key words: Interference lithography; Colloidal gold nanoparticles; Waveguided metallic photonic crystals; Plasmon resonance; Angle-resolved tuning properties