

叠层圆柱台表面等离激元器件的共振特性

朱振东^{1,2}, 白本锋², 谭峭峰², 李群庆², 王雪深¹, 高思田¹

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029;

2. 清华大学精密仪器系精密测试技术及仪器国家重点实验室光电工程研究所, 北京 100084)

摘要: 基于金属纳米结构增强光与物质的相互作用, 调控光学响应是光学前沿研究。金属纳米结构能显著增强电磁场和热点空间位置调控, 是表面等离激元器件应用的关键。借鉴衍射光学元件设计思想, 文中提出一种简单的多尺度叠层圆柱台(double stacked nanocone, DSC)金属纳米结构, 实现近/远场深度调控。在给定激发条件下, DSC 纳米结构中腔模与局域表面等离激元模式间产生杂化, 实现多尺度级联场增强, 远场响应也得到有效调制, 且“热点”能有效地定位到纳米结构的上表面。进一步, 提出并研究了掩模重构的纳米加工方法, 低成本、可控地制备了 DSC 纳米结构, 工艺控制是三台阶 DSC 器件特性的关键, 实验结果与理论设计一致。

关键词: 表面等离激元; 杂化; 多尺度纳米结构; 调控

中图分类号: TN216 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0934001

Resonance property of the surface plasmonic device of double stacked nanocone

Zhu Zhendong^{1,2}, Bai Benfeng², Tan Qiaofeng², Li Qunqing², Wang Xueshen¹, Gao Sitian¹

(1. National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China; 2. Institute of Optoelectronics Engineering, State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Metallic nanostructures can enhance light-matter interaction arising from the surface plasmonic resonances, which is highlight on optics for many applications. A tunable optical property can be induced by plasmonic resonance, leading to the significant electromagnetic field enhancement, as well as the position of the "hot spot" at a tiny nanogap. Analogue of the diffractive optics, an alternative method of multiscale cascaded field enhancement with a simple metallic nanostructure, double stacked nanocone (DSC), was proposed in the article. In detail, a tunable hybrid mode was achieved from the strong interference between a fundamental plasmonic cavity mode and a plasmonic gap mode. Furthermore, it led to a far-field optical response at a certain wavelength. The position of the hot spots can also be mounted on the top surface of the DSC nanostructure. Additionally, a technique of mask reconfiguration was developed to precisely fabricate the multiscale DSC nanostructure, which can benefit to construct the necessary three steps in the nanostructure. The experimental results also provide a substantial evidence to

收稿日期: 2017-07-05; 修订日期: 2017-08-03

基金项目: 国家质量基础的共性技术研究与应用项目(2017YFF0206104); 国防科技委创新项目(H86304ZT00102902)

作者简介: 朱振东(1977-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事光电子器件与物理等方面研究。Email: zd_tsu@nim.ac.cn

demonstrate the art-of-state of the multiscale cascaded field enhancement, as well as the technique of nanofabrication.

Key words: surface plasmons; hybridization; multiscale nanostructures; modulation

0 引言

表面等离子激元(surface plasmons, SPs)^[1-3]能增强光与金属微纳米结构的相互作用,在纳米尺度上会聚电磁和显著增强电磁场,实现对光场操纵,产生独特的远场和近场等光学效应,且应用广泛,如片上集成光电子传感器^[4]、生化分析^[5]、纳米激光^[6]等。实际应用中程度决定于 SP 产生的“热点”^[7-8]。如何在复杂纳米结构中调控热点场增强及空间位置是关键。研究表明,通过模式杂化产生电磁场增强,大多局域于狭小的纳米间隙中,称为局域表面等离子激元(localized surface plasmon resonance, LSPR)。然而,精确操控热点空间位置非常困难^[9-12]。Stockman 等^[13-15]基于自相似链纳米会聚的特点,提出表面等离子激元级联场增强的概念,实现显著场增强和热点空间定位的调控方法。Novotny 等^[16-20]通过自组装工艺制备了类自相似链纳米会聚系统,实现了增强荧光成像,证明了级联场增强。然而,纳米球极小直径和渐变间隙超出当前纳米加工面内分辨率极限。Carminati 等提出了准无序系统的热点空间调控方法^[21-23],通过超快激光脉冲调控局域光子态密度的涨落,剪裁 SPs 模态实现热点定位。实验中利用含荧光分子液滴标定纳米级却十分困难^[24]。

热点定位的调控需考虑三个方面问题^[3,8,24]。首先,热点不应只局域于纳米间隙,而应结合实际测量应用,很少有文献深入研究;其次,给定激发条件下,相比自相似链或准无序薄膜,利用相对简单的多尺度纳米结构产生显著增强和热点定位到特定位置对实际应用有重要意义;第三,发展多尺度纳米结构的制备方法十分必要。

文中针对上述关键问题,提出一种叠层圆柱台(double-stacked nanocone, DSC)多尺度等离子激元器调控光场和热点空间定位。在 DSC 纳米结构中,微腔模与纳米间隙 LSPR 杂化耦合,热点可调控到 DSC 的上表面。实验上,文中提出了掩模重构技术制备多尺度 DSC 纳米结构^[25-28],并实现了近/远精确场调控。

1 实验

DSC 多尺度纳米结构如图 1 所示,由沿 y 方向共轴直径不同的两个圆柱堆叠而成,并形成周期为 p 的密堆排列。DSC 纳米结构的几何参数:底部和顶部的直径分别是 p_b 和 p_t ,底部和顶部的高度分别是 h_b 和 h_t 。考虑到加工过程中的结构演化,相邻 DSC 纳米结构的间隙分别为 g_b 和 g_t 、金膜厚度为 t 。DSC 纳米结构阵列以简立方密堆方式排布在氮化镓(GaN)衬底上,3 nm 五氧化二钽(Ta_2O_5)作为金膜与 GaN 层间的粘接层,提高器件稳定性。为确定在给定激发条件下场分布和远场特性,实验中采用全微积分算法的商业软件 CST 数值计算 DSC 纳米结构远场光谱。在严格的数值模拟中,金(Au)介电常数是基于实验数据的 Drude 模。 Ta_2O_5 和 GaN 衬底的折射率分别为 1.9 和 2.52,可忽略可见光波段小的色散。DSC 器件经平面波正入射激发。

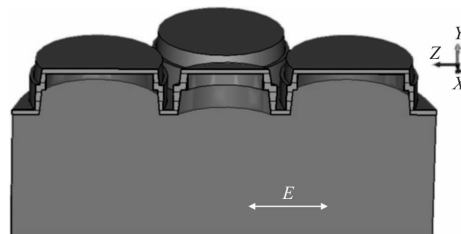


图 1 DSC 多尺度纳米结构示意图

Fig.1 Schematic of the structural of the multiscale nanostructures DSC device

为全面地理解 DSC 纳米结构中光场的相互作用,与 DSC 纳米结构相似的纳米锥形(nanocones, NCs)结构作为参考,并被优化。几何形貌与 DSC 相似,不同的是结构中只含两台阶的 NCs 结构。

制备工艺流程如图 2 所示。密堆排列的 DSC 纳米结构的制备采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为掩模的纳米球刻蚀技术,高效、低成本且可控。三台阶共轴堆叠纳米锥是制备 DSC 器件关键。因此,文中提出掩模重构多尺度制备方法。具体地,单层

PMMA 微球通过表面张力自组装到清洁的 GaN 衬底表面。组装完成后,将样品放入 75~80 °C 的烘箱中 30 min,使有机溶剂充分挥发。前烘后,采用反应离子刻蚀(reactive ion etch,RIE)对微球进行裁剪,工艺条件是 O₂ 等离子体 40 sccm,工作压强 2 Pa,射频功率 40 W,刻蚀时间 2~3 s。裁剪后,邻近微球的间距由点接触增加到约 10 nm。如图 2 所示“裁剪刻蚀”步骤。

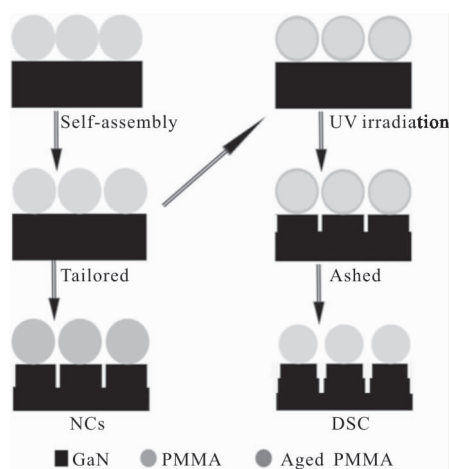


图 2 制备多尺度叠层圆柱台纳米结构阵列的工艺流程图
Fig.2 Schematic of the fabrication process of multiscale DSC nanostructure array

掩模重构需要对裁剪后的微球进行紫外光束辐照预处理,使得微球约 20 nm 厚的外壳形成老化,便于后续刻蚀工艺中灰化,如图 2“紫外辐照”步骤。老化层中有 PMMA 小分子片段和低聚物。经过 95 °C 的烤箱中烘烤 30 min,使得壳层小分子碎片向外扩散,中间 PMMA 主体保持相对稳定,得到外/内层抗刻蚀能力不同的掩模。在相同蚀刻条件下,含碎片的壳层易灰化。

进一步,在内外层差异的掩模作用下,采用 Cl₂/O₂ 等离子体混合气氛刻蚀氮化镓衬底。为了刻蚀形成第二台阶。因此,刻蚀需分两步。(1) 刻蚀形成底部大直径的纳米锥结构,采用刻蚀参数为 Cl₂ 35 sccm, O₂ 5 sccm,刻蚀时间 60 s,得到相邻纳米锥形的底部间隙约 10 nm,高度和直径分别为 120 nm 和 390 nm。注意到微球内/外层抗刻能力的差异。因此,(2) 提高刻蚀工艺参数中灰化组分分量,并综合平衡刻蚀参数。经优化,确定刻蚀参数为 Cl₂ 40 sccm, O₂ 10 sccm,腔体工作压强 5 Pa,射频功率 80 W。通过 O₂ 等离子体快速灰化壳层小分子片段,中间层 PMMA 掩模抗刻蚀能

力强、形貌保持不变,从而得到阶跃式掩模。再采用第一步刻蚀参数,继续刻蚀 60 s 后,阶跃的掩模结构转移 GaN 层中。底部纳米锥的刻蚀在相同条件下继续进行,得到两个直径不同的轴对称纳米圆锥。相邻两结构的顶部间隙由蚀刻和剪裁参数确定。

参考实验中,文中采用相似工艺过程制备了 NCs 纳米锥形结构。工艺上,综合考虑纵向与侧向刻蚀选择比,经优化,确定等离子体刻蚀工艺参数为 Cl₂ 35 sccm/ O₂ 5 sccm,腔室工作压强 2 Pa,射频功率 40 W,刻蚀时间 120 s,中间过程不改变刻蚀参数,得到 NCs 阵列,高为 250 nm,底部直径约 380 nm。高度和纳间隙与 DSC 结构参数一致。使用 MOS 级丙酮除去残留在 DSC 和 NCs 上的有机物。清洗后,电子束依次蒸发 3 nm Ta₂O₅ 和 30 nm 厚的金膜。DSC 和 NCs 阵列的计量型扫描电镜(中国计量科学研究院研制),如图 3 所示。实验结果中 DSC 和 NCs 的几何参数与理论设计一致,少许偏差因刻蚀气氛 Cl₂ 为液态,探测器波动大。

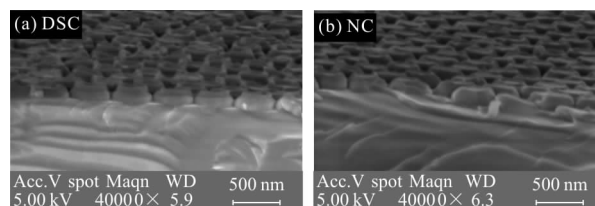


图 3 DSC 与 NCs 结构的扫描电镜图
Fig.3 Diagram of scanning electronic microscopic of the DSC and NCs nanostructures

实验结果说明提出的低成本掩模重构纳米加工技术能有效构造多尺度纳米结构。

2 结果与讨论

考虑到商用激光器波长 $\lambda=514$ nm 和实际应用, DSC 多尺度纳米结构经激发产生显著的场增强和热点可控。因此需考虑 NCs 和 DSC 器件的近/远场共振特性。首先,通过 NCs 纳米结构确定谐振腔谐振峰值位置。NC 结构参数经优化得到: 纳米球直径 $p_0=390$ nm,高度 $h_0=250$ nm,相邻的 NCs 底部间隙 $g_0=10$ nm,周期常数 $p=400$ nm。采用严格耦合波算法计算 NC 纳米结构的远场反射和吸收光谱,如图 4(a)所示。在 NC 阵列中产生的 LSPR 在 570 nm 附近,是典型的强局域 LSPR 模式,记为 NC G^b 模式。NCs 阵列在 450~500 nm 范围内还表现出一个宽峰,是 NCs 纳

米结构微腔的基模,标记为 NCs C' ,如图 4(a)所示。

进一步,为说明模式场相互耦合作用,采用 CST 进行数值模拟 NC 纳米结构的电磁场分布,如图 5(e)和 5(f)所示。图 5(e)所示的 NCs C' 场分布表明激发场能量部分局域在相邻 NCs 顶部纳米间隙处,部分场分布纳米锥上表面。这种热点分布在于 NCs 微腔基模对顶部纳米间隙的弱局域化 LSPR 的影响。图 5(f)显示在 NCs 纳米结构的底部间隙处还存在一个模式(NCs G^b),是相邻两 NCs 纳米结构的 LSPR。与 G^b 模式相比,等离激元腔模式(NCs C')更接近目标波长。NCs C' 模式与微腔的几何参数密切相关。

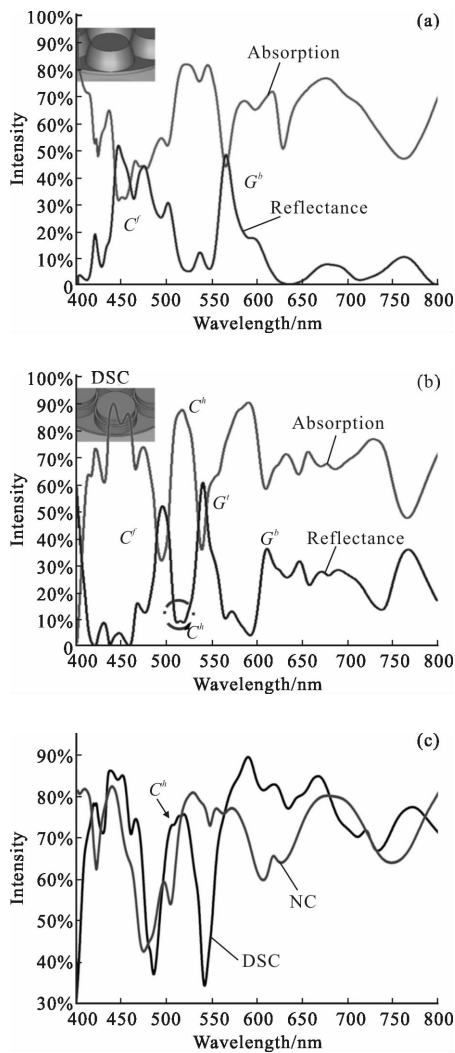


图 4 DSC 和 NCs 纳米结构的远场光学响应,(a)和(b)分别是 DSC 和 NCs 纳米结构的理论计算值,(c)是实验测量值
Fig.4 Optical response of far field of the DSC and NCs nanostructures, (a),(b) are theoretical results of the (a) DSC nanostructure and (b) NCs nanopattern, respectively,(c) is experimental results

类比二元光学衍射器件,在 NCs 的圆柱台上引入新的台阶,可调控微腔远场光学响应和品质。因此,基于 NCs 纳米结构几何特征,类比为三台阶衍射元件,构成叠层圆柱台。严格数值模拟叠层圆柱台的远场反射和吸收光谱,如图 4(b)所示。不同于 NCs 阵列,引入新的台阶后,在 DSC C' 和 DSC G^b 两模式间产生一个显著的共振,记为 DSC C^h 模式,对应共振波长 $\lambda=514\text{ nm}$,与设计一致。

CST 数值仿真了 DSC 纳米结构激发后模式场分布,如图 5(a)~5(d)所示,分别是 DSC 微腔基模

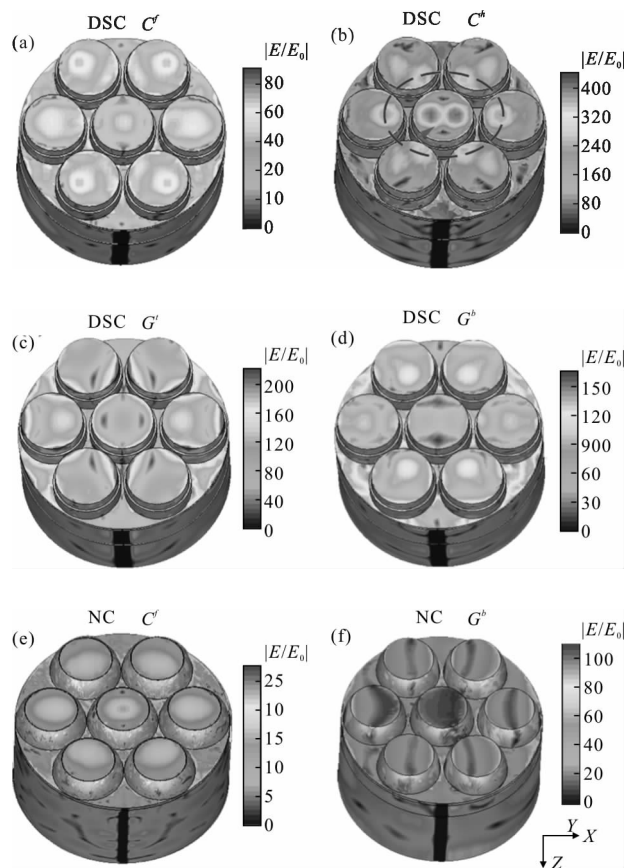


图 5 数值模拟 DSC 和 NCs 纳米结构的归一化电场幅度分布, (a)~(d)分别是腔模式 C' 、杂化模式 C^h 、顶部间隙 LSPR 模式 G' 和底部 LSPR 间隙模式 G^b ; (e)和(f)是 NCs 顶部间隙模式 G' 和底部间隙模式 G^b
Fig.5 Simulated normalized electric field amplitude distributions in the DSC nanostructure and the NCs nanopattern. (a)~(d) are the fundamental C' mode, the hybrid cavity C^h mode, the top gap G' , and the bottom gap G^b mode of the DSC nanostructure, respectively. (e) and (f) are the top gap G' , and the bottom gap G^b mode of the NCs nanopattern, respectively

(DSC C')、位于顶部的杂化模式(DSC C^h)、位于顶部和底部的纳米间隙模式(DSC G')、(DSC G^b)。DSC C' 和 DSC G^b 的模式场分布与 NCs 中一致。DSC G' 为强耦合模式,光场局域在相邻 DSC 顶部的间隙中,且 DSC G' 模式共振波长接近 DSC C' 模式。DSC G' 模式和 DSC C' 腔模式进一步耦合,产生杂化的腔共振模式——DSC C^h 模式,是 DSC 的高阶腔模式。该高阶腔模场通过多尺度级联耦合,产生的调制光场定位于 DSC 纳米结构上表面,如图 5(b)所示。这与 DSC C' 腔模式明显不同,在远场光谱上表现为强吸共振峰,实现多尺度级联耦合,实现近/远场的光场调控。

实验中,采用椭偏光谱仪测量了 DSC 纳米结构和 NCs 阵列的远场光学响应,如图 4(c)所示,实验结果符合理论设计。少许偏差源自于两种纳米结构的参数、材料色散与理论设计偏差及测量方法误差。通过比较图 4、图 5 的理论分析和实验结果,证明了微腔 SP 式杂化产生的多尺度级联增强的物理过程。相比自相似纳米棱镜系统、准分系统,DSC 纳米结构阵列更具有实际应用价值。

综合上述计算分析与实验测量结果说明,借鉴衍射光学元件光场调制方法,在给定激发条件下利用多尺度叠层圆柱台纳米结构产生可调谐 SPs,实现预期的远场/近场的深度调控。数值仿真表明,微腔基模与顶层间隙模式的杂化耦合,调控 DSC 纳米结构中的场分布和场增强,三台阶纳米结构是 DSC 器件的性能和热点空间定位的关键。

3 结论

文中提出了一种密堆排列叠层圆柱台 DSC 多尺度纳米结构产生可调谐 SPR,构造出堆叠的三台阶。DSC 器件的光学响应可通过顶部间隙模式和腔模式杂化进行调控,实现级联耦合增强和热点定位。杂化产生的微腔高阶模式能在预期波长下实现共振,实现显著电场增强。通过模式杂化,实现热点调制和定位于 DSC 纳米结构的上表面。实验中,提出了掩模重构纳米加工技术,通过构造掩模抗刻蚀能力的差异,得到掩模微球内外层的抗刻蚀性能,结合刻蚀气氛优化,制备了可片上集成的 DSC 纳米结构的 SPs 元器件。实验证实模式杂化和多尺度级联场增强可实现远场光谱的精确调控。热点可控定位有助于 DSCs 片上集成器件的实际应用。相比自相似

纳米棱镜、准分形纳米金属薄膜等体系,DSC 纳米结构有可批量制备、低成本、工艺简单、结构简单等特点,为多尺度级联场增强 SPs 器件的片上集成及应用提供了新方法。

参考文献:

- [1] Prodan E, Radloff C, Halas N J, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures [J]. *Science*, 2003, 302: 419–422.
- [2] Bharadwaj P, Deutsch B, Novotny L. Optical antennas [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2009, 1: 438–483.
- [3] Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures [J]. *Chemical Review*, 2011, 111: 3913–3961.
- [4] Liu N, Mesch M, Weiss T, et al. Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor [J]. *Nano Letter*, 2010, 10: 2342–2348.
- [5] Zhang M Q, Wang R, Zhu Z D, et al. Experimental research on the spectral response of tips for tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of Optics*, 2013, 15: 055006.
- [6] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, et al. Demonstration of a spaser-based nanolaser [J]. *Nature*, 2009, 460: 1110–1113.
- [7] Yang Shuhan, Kang Yuchen, Wang Yanhong, et al. Simulation research on absorption enhancement characteristics of ultra-high temperature metal nanostructures [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(12): 1216001. (in Chinese)
杨舒涵,康宇晨,王艳红,等.超高温金属纳米结构增强吸收特性的仿真研究 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(12): 1216001.
- [8] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A. Nano-optics of surface plasmon polaritons [J]. *Physics Reports*, 2005, 408: 131–314.
- [9] Stockman M I. Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 137404.
- [10] Pendry J B. Negative refraction makes a perfect lens [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85: 3966.
- [11] Li Yangyu, Fang Yonghua, Li Dacheng, et al. Suppression of grating multiply diffracted light in planar waveguide spectrometer [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(7): 0724001. (in Chinese)
李扬裕,方勇华,李大成,等.平板波导光谱仪中光栅多次衍射杂散光的抑制 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(7):

- 0724001.
- [12] Okamoto T, H'Dhili F, Kawata S. Towards plasmonic band gap laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 3968.
- [13] Bergman D J, Stockman M I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90: 027402.
- [14] Li K, Stockman M I, Bergman D J. Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 227402.
- [15] Stockman M I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future[J]. *Optics Express*, 2011, 19: 22029–22106.
- [16] Duan Qianqian, Tang Haiquan, Ren Xinyu, et al. Theoretical simulation of the effect of silicon hydrogen bond on waveguide surface smoothing [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(8): 0816001. (in Chinese)
段倩倩, 唐海泉, 任馨宇, 等. 硅氢键对波导表面光滑化影响的理论仿真[J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(8): 0816001.
- [17] Renger J, Quidant R, Hulst N, et al. Surface-enhanced nonlinear four-wave mixing [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 059903.
- [18] Hoepfner C, Bharadwaj P, Novotny L. Self-similar gold nanoparticle antennas for a cascaded field enhancement of the optical field[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109: 017402.
- [19] Hoepfner C, Beams R, Novotny L. Background suppression in near-field optical imaging [J]. *Nano Letter*, 2009, 9: 903–908.
- [20] Bidault S, Abayo F, Polman A. Plasmon-based nanolenses assembled on a well-defined DNA template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 2750–2751.
- [21] Krachmalnicoff V, Castanie E, Wilde Y, et al. Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 183901.
- [22] Bouchet D, Cao D, Carminati R, et al. Long-range plasmon-assisted energy transfer between fluorescent emitters [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116: 037401.
- [23] Cao D, Caze A, Calabrese M, et al. Mapping the radiative and the apparent nonradiative local density of states in the near field of a metallic nanoantenna [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2: 189–193.
- [24] Stockman M I. A fluctuating fractal nanoworld [J]. *Physics*, 2010, 3: 90.
- [25] Zhu Zhendong, Bai Benfeng, You Oubo, et al. Fano resonance boosted cascaded optical field enhancement in a plasmonic nanoparticle-in-cavity nanoantenna array and its SERS application [J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(5): e296.
- [26] Zhu Zhendong, Bai Benfeng, Duan H G, et al. M-shaped grating by nanoimprinting: a replicable, large-area, highly active plasmonic surface-enhanced Raman scattering substrate with nanogaps [J]. *Small*, 2014, 10: 1603–1611.
- [27] 朱振东, 李群庆. ▲ハン▼守善 三次元ナノ構造体アレイ及びその製造方法: 日本专利, 特願 2011-249765 [P]. 2011-12-8.
- [28] Zhu Zhendong, Li Qanqing, Zhang Lihui, et al. Method for making three-dimensional nanostructures array: US, 9261777 [P]. 2013-04-11.