

一维 4H-碳化硅光栅红外光学特性及红外尺应用

买尔旦·吐合达洪¹, 樊晨芳¹, 李晓温¹, 石卉^{1*}, 刘锋^{1,2*}

(1. 上海师范大学 物理系, 上海 200234;

2. 上海师范大学 上海市星系与宇宙学半解析研究重点实验室, 上海 200234)

摘要:从理论和实验上对极化材料 4H-SiC 一维光栅的光学特性进行了研究。发现该结构中存在四种光学模式: 传播表面声子极化激元、偶极子天线、局域表面声子极化激元和准静态表面声子极化激元。进一步利用传播表面声子极化激元对于光栅结构参数的敏感性和原子层沉积技术生长介质材料, 观察到了沉积材料厚度变化和传播表面声子极化激元的峰位偏移量呈现线性关系。该研究有助于新型微纳器件如纳米尺、传感器等的开发。

关键词: 4H-SiC; 表面声子极化激元; 纳米尺

Infrared optical properties of one-dimensional 4H-SiC gratings and its nano-ruler application

TUHTASUN Merdan¹, FAN Chen-Fang¹, LI Xiao-Wen¹, SHI Hui^{1*}, LIU Feng^{1,2*}

(1. Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

2. Key Laboratory for Astrophysics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The optical properties of one-dimensional 4H-SiC gratings have been studied both theoretically and experimentally. Four optical modes are observed in the grating structure: propagating surface plasmon polaritons (PSPPhPs), dipole mode, localized surface phonon polaritons and quasi-static surface phonon polaritons. Furthermore, dielectric materials with various thicknesses were deposited on the grating surfaces by the atomic layer deposition. By utilizing the sensitivity of the PSPPhPs mode to the parameters of the grating structure, a linear relation between the change of the thickness of the deposited materials and the offset of the PSPPhPs peak position has been observed and deduced. These findings here could provide guidance for various applications of novel micro/nano devices, such as the nano-ruler and nano-sensor.

Key words: 4H-SiC, surface plasmon polaritons, nano-ruler

PACS: 42. 25. Bs, 42. 79. Ci, 42. 79. Hp, 63. 20. -e

引言

表面等离子体激元(Surface Plasmon Polaritons, SPPs)是金属材料表面的自由电子和外部电磁场相互作用而形成的一种电磁波相干共振模式。SPPs能够实现纳米尺度内的局部场增强,在高灵敏传感、高效光电元器件等众多领域有着广泛的应用前

景^[1-4]。但 SPPs 在长波长范围内受到金属电子寿命的限制,光学损耗较高,使其应用主要被限制于紫外至近红外波段,阻碍了等离子体激元在中/远红外波段的应用。类似于金属材料的 SPPs,表面声子极化激元(Surface Phonons Polaritons, SPhPs)是极化材料中光学声子与入射光相互作用引起的原子集

收稿日期: 2019-08-06, 修回日期: 2019-12-26

Received date: 2019-08-06, Revised date: 2019-12-26

基金项目: 上海市科学委项目(19590746000, 18590780100, 17142200100), 上海市教委科研创新计划(2019-01-07-00-02-E00032), 国家自然科学基金联合基金项目(U1931205)

Foundation items: Supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (19590746000, 18590780100, 17142200100), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (2019-01-07-00-02-E00032), the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China(U1931205)

作者简介(Biography): 买尔旦·吐合达洪(1992-),男,新疆伊宁人,硕士学位,主要研究领域为微纳光子学。E-mail:mardan920323@163.com

*通讯作者(Corresponding author): E-mail:huishi@shnu.edu.cn, fliu@shnu.edu.cn

体振荡模式。除了继承了声子的寿命长、阻尼小、高Q等特点,这种模式展现出亚波长特性,在极性介质材料(例如SiC, GaN, GaAs)中能够实现从红外到太赫兹波段的激发。因此,SPhPs可以在长波段范围内取代SPPs,实现在热发射、敏感探测等方面的应用^[5-10]。

极性半导体碳化硅材料(SiC)在它的横光学声支 ω_{LO} 与纵光学声支 ω_{TO} 之间的Reststrahlen全反带(790~970 cm^{-1})内表现出负介电常数,存在SPhPs表面模式,相对于金属的电子共振模式,SiC材料损耗很小(约4.76 cm^{-1})^[11],这使得SPhPs表现出极窄的线宽,具有很高的Q因子(一般比SPPs模式的Q因子高一个量级)。因此,SiC在中红外波段有广阔的应用前景,如相干红外源、完美吸收、高灵敏度传感器等^[11-13]。

由于SPhPs的色散位于光线之下,入射光不能在SiC平面直接激发SPhPs。为了弥补这种动量失配,常见的方法是在SiC表面制备一维光栅结构。通过光刻和反应离子束在SiC表面刻蚀一维光栅结构, Jean-Jacques Greffet 等人实现传播型SPhP共振激发,利用这种模式,他们提出了该结构在相干热源方面的潜在应用^[6]。通过理论分析,Wang等人提出在较深的一维光栅SiC结构中存在磁极化激元(Magneton polaritons, MPs)模式,这种模式的角度依赖性较小,有望在红外滤波器方面得到应用^[14-15]。另外,其他研究小组报道在一维光栅SiC结构中存在微腔共振(Cavity resonance)模式,这种模式有助于提高热辐射效率,制备全向高效的热辐射源^[11,16]。可以看到,即便都具有有一维光栅结构,它们吸收光谱中的吸收峰来源单一、原理各不相同、且应用范围各异。

本文从理论和实验上研究一维SiC光栅结构的红外吸收光谱。发现该结构的吸收光谱同时存在四种不同的光学模式:传播表面声子极化激元、偶极子天线、局域表面声子极化激元和准静态表面声子极化激元。通过改变结构参数、入射角度等,不同模式显示出了不同的光学特性,并均显示出了较高的Q因子;同时,部分光学模式之间存在着相互耦合。进一步的分析表明,基于激发的传播表面声子极化激元(PSPPhPs)模式对光栅结构参数、入射介质环境十分灵敏。根据PSPPhPs的属性,我们采用原子层沉积的方法在SiC一维光栅结构表面生长了不同的介质层(Al_2O_3 和 HfO_2),并观测到样品厚度和PSPPhPs峰位移动的线性关系。该研究将有利于对

SiC一维光栅中光学模式的深入理解和新型器件如纳米尺的开发。

1 计算及实验

1.1 模拟计算方法

基于有限元法(FEM),利用CST(Computer Simulation Technology)仿真软件分析计算如图1(A)所示的SiC一维光栅结构。其中光栅周期为 d ,光栅狭缝间距为 b ,光栅深度为 h ,入射角度为 θ ,设置衬底厚度为3 μm ,在计算的波段内,透射接近为0;在 xy 方向设置为元胞(unit cell)边界, z 方向上边界条件设置为open(add space);可以获得SiC一维光栅结构的红外光谱及其电磁场分布特征。

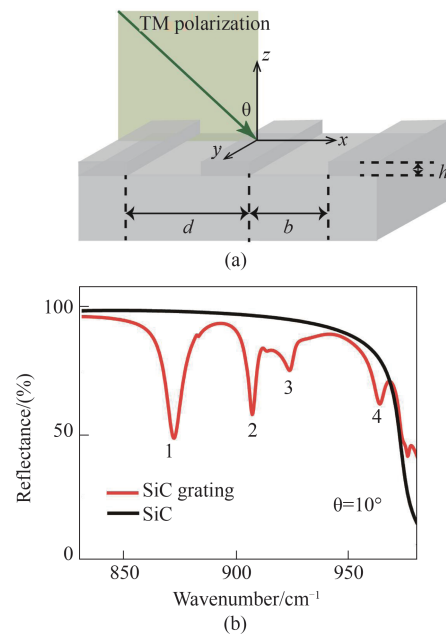


图1 (a) SiC一维光栅结构及几何参数示意图,(b) 4H-SiC光栅结构(红)和4H-SiC衬底(黑)仿真红外光谱图

Fig. 1 (a) Schematics of SiC grating structure and definitions of geometric parameters, and (b) CST-simulated infrared spectrum of 4H-SiC grating (red) and 4H-SiC substrate (black)

在模拟计算中,SiC的介电常数根据Lorentz-Drude模型可以写成:

$$\varepsilon_{\text{SiC}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - i\omega\gamma - \omega^2} \right) \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_{\infty} = 6.7$, $\omega_{LO} = 969 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_{TO} = 793 \text{ cm}^{-1}$ 分别表示纵向和横向光学声子频率, $\gamma = 4.76 \text{ cm}^{-1}$ 表示声子阻尼^[11]。类似于SPP,SiC界面处PSPPhPs的色散关系为:

$$k_x = k_0 \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{sic}} / (\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{sic}})} \quad (2)$$

其中 k_x 表示沿着光栅横向的波矢, ε_0 为真空中的介电常数,通过能带折叠理论: $k_x = k_0 \sin \theta + 2\pi/d$ 将色散曲线在第一布里渊区内进行折叠。

1.2 实验制备及表征

利用光刻和电感耦合等离子体深刻蚀在4H-SiC基片上制备一维光栅。制备过程如下:首先使用紫外光刻机(型号Karl Suss MA6)采用标准反转胶工艺^[17],经过涂胶(光刻胶型号AZ5214)、匀胶(先转5 s,速度500 m/s,加速度500 m/s²;后转40 s,转速4 000 m/s、加速度3 800 m/s²)、前烘(100℃,5 min)、曝光(3 s)、反转烘(100℃,2分钟)、泛曝光(20 s)、显影(40 s)和坚膜(80℃,10 min)的过程,在碳化硅表面制得一维光栅结构;然后使用磁控溅射镀膜系统在样品表面生长金属镍薄膜,再通过lift-off工艺去除多余部分的镍,得到SiC表面的镍金属光栅;接下来刻蚀碳化硅,使用电感耦合等离子体深刻蚀机(型号ULVAC NLD-400)对样品进行各向异性刻蚀,刻蚀气体为六氟化硫,采用优化的工艺参数:射频天线功率1250 W、偏置电源功率250 W、SF₆气体流量50 cm³/min、O₂流量7.5 cm³/min、压强0.67 Pa,刻蚀时间按照深度要求改变(刻蚀速率约为11 nm/s);最后通过王水洗去金属掩膜层。被金属光栅覆盖的SiC部分无法被刻蚀得以保留。

利用原子层沉积系统(ALD)在SiC一维光栅结构上面生长均匀保形的不同厚度介质层:分别使用三甲基铝(TMA)、水及四(二甲胺基)钪、水作为先驱体生长Al₂O₃和HfO₂薄膜,具体的沉积过程为:(1)TMA在氮气携带下脉冲进入反应腔(脉冲时间15 ms);(2)等待25 s后,用氮气吹扫反应腔,带走剩余的TMA;(3)水在氮气携带下,脉冲进入反应腔(脉冲时间15 ms)与样品表面的TMA反应生成氧化物;(4)等待25 s后,用氮气吹扫反应腔,带走反应副产物。其中四(二甲胺基)钪需要预加热至75℃。

样品形貌可以通过扫描电子显微镜获得。红外光谱使用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer,美国赛默飞 Nicolet iS50)测量,其中测量参数为:分辨率为4,扫描次数32,使用银镜校准,且在整个测量过程样品保持在氮气环境中。

2 结果讨论与分析

如图1(a)所示,当 $d = 9 \mu\text{m}$, $b = 4 \mu\text{m}$, $h = 600$

nm, $\theta = 10^\circ$,TM偏振(电场方向沿 x 方向,磁场方向沿 y 方向)时,反射谱计算结果如图1(b)所示。可以看到,在SiC的Reststrahlen全反带内出现了四个吸收峰。为了分析不同吸收峰的特点,我们进一步计算得到了不同吸收峰中心峰位所对应的电场空间分布及不同传播位相(φ)下演化特征(如图2所示)。可以看到:(1)870 cm⁻¹的入射光被吸收,并激发出表面模式,沿着入射电场方向传播,电场强度最强(模式一);(2)907 cm⁻¹的入射光引起的吸收其电场强度主要分布在光栅狭缝中(模式二);(3)923 cm⁻¹的入射光被吸收,其电场主要出现在光栅狭缝的边缘(模式三);(4)962 cm⁻¹的光电场局域在光栅的两角及侧壁,强度较弱(模式四)。从图中电场强度分布及演化特征可以发现:模式一对光栅周期敏感,模式二对光栅狭缝宽度敏感,模式三和模式四对光栅结构参数不敏感。

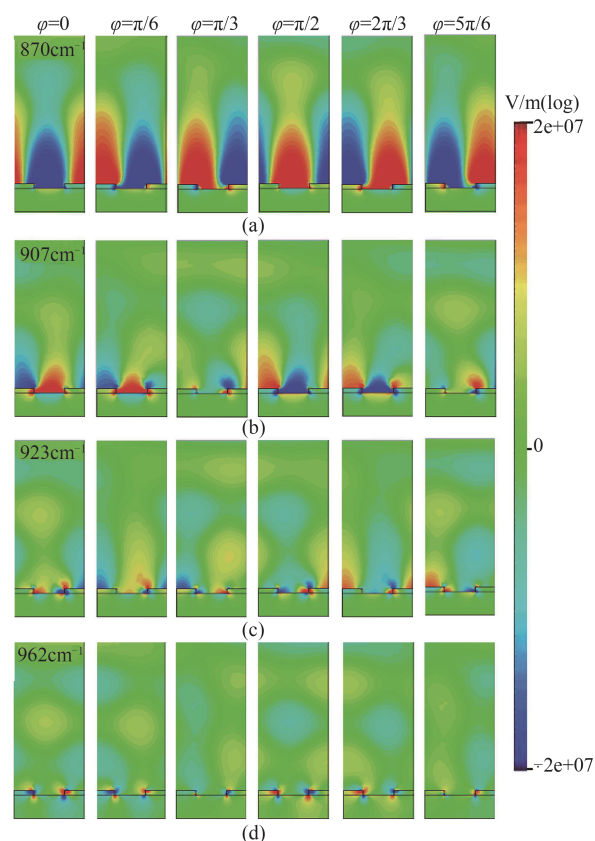


图2 四种模式电场分布演化图

Fig. 2 The evolution of electric-field distribution of the four optical modes

为了进一步具体分析四种激发谐振模式的物理来源,我们分别计算了一维光栅结构的周期、光栅狭缝宽度、光栅深度和光入射角度对红外反射谱

的影响。结果发现:(1)固定其他参数,改变光栅周期从 $8.7\ \mu\text{m}$ 增加到 $9.6\ \mu\text{m}$ 时,模式一发生红移、峰位移动速率为约 $33\ \text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$ (如图3(a)所示),光栅周期的改变对该模式影响明显;模式二和模式四的峰位变化不明显;有意思的是, $d=9.3\ \mu\text{m}$ 和 $9.6\ \mu\text{m}$ 情况下,模式三发生了分裂,变成了两个峰。(2)当改变光栅狭缝 b 从 $2.5\ \mu\text{m}$ 到 $4.0\ \mu\text{m}$,结果如图3(b)所示。模式一的移动不明显;模式二发生了红移,光谱强度变强,这说明光栅狭缝宽度对模式二的影响很大;模式三发生了分裂,模式四几乎没有变化。(3)当改变深度 h 从 $500\ \text{nm}$ 逐渐增加到 $800\ \text{nm}$,如图3(c)所示,模式一发生了明显红移、强度减弱且吸收峰半高宽变宽;模式二的峰发生了红移且强度变大;随着光栅深度增加,模式三和模式四峰位不变而强度变强。(4)如图3(d)所示,当将光入射角从 9° 渐次改变到 14° 时,发现模式一发生明显红移,光入射角对该模式的影响很大;模式二和模式三只发生了很小范围的变化;模式四则几乎没有任何变化。

根据以上数值模拟结果,可以观察到模式一受光栅周期和光入射角的影响很大。为了进一步确

认模式来源,计算了四种光栅周期($8.7\ \mu\text{m}$, $9.0\ \mu\text{m}$, $9.3\ \mu\text{m}$, $9.6\ \mu\text{m}$)下该一维光栅的能带,如图4所示。可以观察到,随着光栅周期的增加,该模式峰位红移,峰位移动速率为约 $23\ \text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$,和数值计算值趋势一致。再结合上文电场分布分析,该模式来源于传播的表面声子极化激元的激发^[11,18]。根据模式二的电场分布和光栅狭缝宽度的变化关系,即随着狭缝宽度的增加,峰位发生红移且强度明显增加可认为该种模式是偶极子天线模式激发^[18-19];考虑到模式三的分裂情况和场分布,该模式在狭缝边缘产生是由传播SPhP和局域的SPhP耦合激发产生,继承了两种SPhP的特点^[13,18];模式四对光栅参数变化不敏感,其激发位置靠近纵向光学声子,符合静态表面声子极化激元的特征^[6]。从上面的计算及讨论结果还可以看出,PSPPh模式对SiC一维光栅结构十分敏感,且具有比表面等离激元为高的 Q 因子(约60),因此可以利用该光学模式进行敏感器件开发。

实验中,制备得到了周期为 $9.1\ \mu\text{m}$,光栅深度 $477\ \text{nm}$,光栅狭缝宽度 $4.4\ \mu\text{m}$ 的SiC一维光栅样品(如图5(a)所示)。通过测量SiC一维光栅结构样品

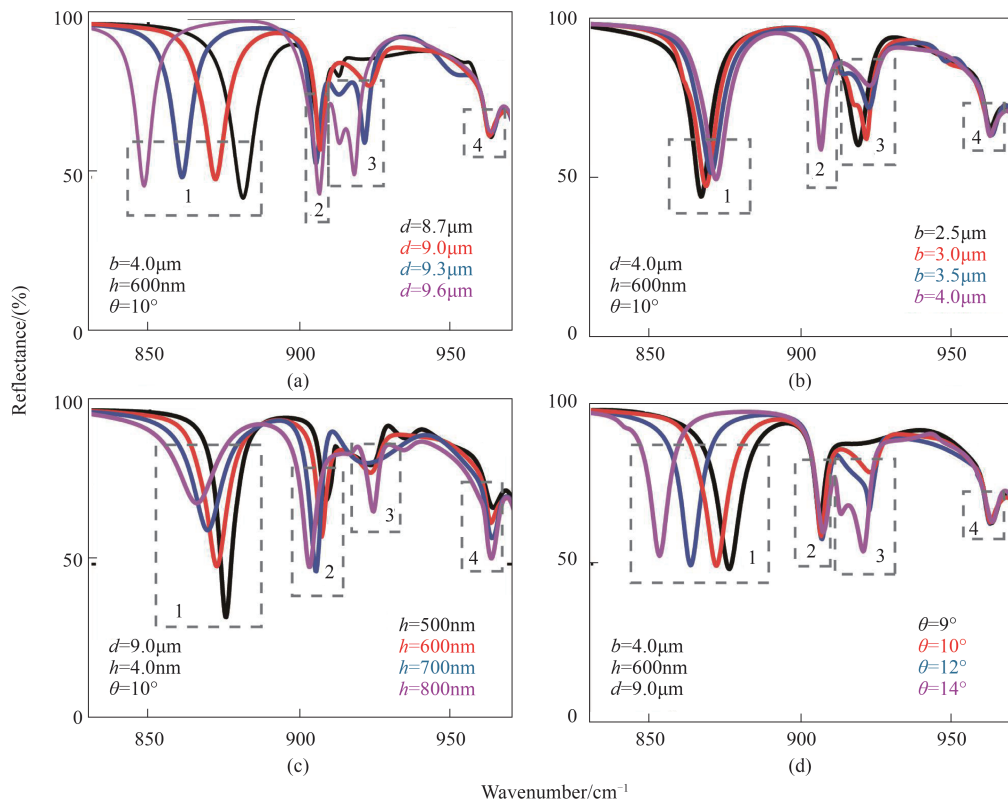


图3 不同结构参数下4H-SiC一维光栅结构CST仿真红外光谱

Fig. 3 CST-simulated infrared spectrum of one-dimensional 4H-SiC grating structure with varying structural parameters

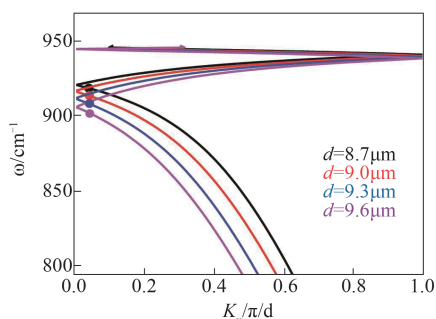


图4 不同光栅周期 $8.7 \mu\text{m}$ (黑), $9.0 \mu\text{m}$ (红), $9.3 \mu\text{m}$ (blue), $9.6 \mu\text{m}$ (purple) 下, 4H-SiC 一维光栅结构的能带示意图。

Fig. 4 Calculated energy band structures for 4H-SiC gratings with different periodicities $8.7 \mu\text{m}$ (black), $9.0 \mu\text{m}$ (red), $9.3 \mu\text{m}$ (blue), $9.6 \mu\text{m}$ (purple)

的 FTIR 红外光谱, 观测到与理论模拟相符合的四种光学模式, 如图 5(b) 所示。其中需要说明地是, 实验中观测到的 838 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 处的吸收峰是 4H-SiC 本身的折叠光学声子模式和纵向光学声子模式^[20]。进一步, 通过制备具有不同光栅参数的样品和改变光入射角, 我们发现测得的 FTIR 光谱变化趋势与理论仿真结果基本一致, 如图 5(c-f) 所示: 模式一峰位在光栅周期和入射角度分别增大时发生了明显的红移; 光栅狭缝宽度和深度对模式二的影响较大, 随着宽度和深度的增大, 均产生了红移和强度的明显增加; 模式三及其变化在实验观测中不太明显; 模式四峰位随着光栅深度增加不变而强度变强。

在上面制备得到的光栅结构上利用 ALD 进一

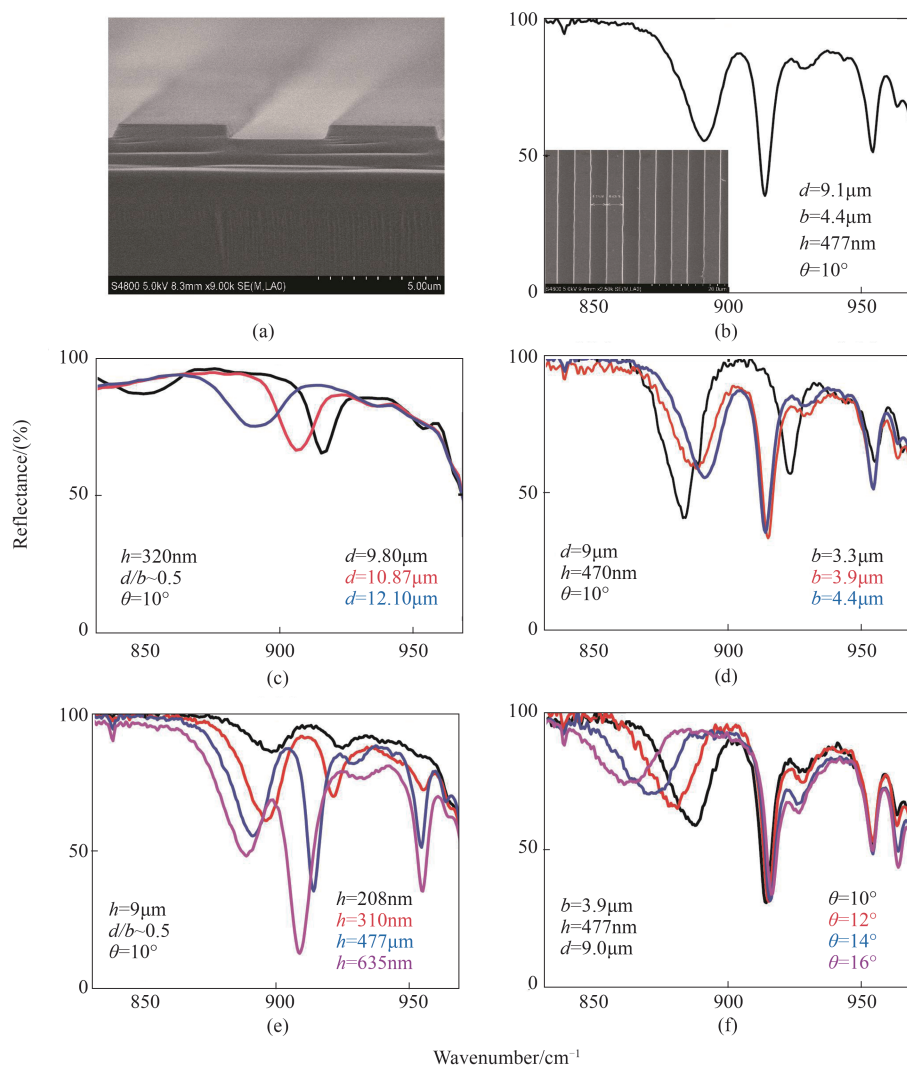


图5 4H-SiC 一维光栅 (a) SEM 图, (b) FTIR 红外光谱, (c)-(f) 改变不同结构参数 FTIR 红外光谱

Fig. 5 (a) SEM image of fabricated 4H-SiC grating, (b) FTIR spectroscopy of the 4H-SiC grating, (c)-(f) the measured IR spectroscopy of the 4H-SiC grating with changing parameter

步生长介质层,得到了一系列不同循环数即不同厚度沉积层的样品。通过测量 FTIR 光谱的变化可以观测到生长不同循环数下 PSPhP 的峰位变化,如图 6(a)和 6(b)所示。正如预计,PSPhP 随着介质层沉积循环的增加而发生了红移。图 6(c)和 6(d)为 PSPhP 的共振峰位移动和沉积循环次数的关系。很有意思的是,从结果中我们可以看到沉积循环次数的增加量和传播 SPhP 共振峰位的波数红移偏移量成一次函数关系: $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.017 \text{ cm}^{-1}/\text{cycle}$, $k_{\text{HfO}_2} = 0.004 \text{ cm}^{-1}/\text{cycle}$ 。这意味着介质层厚度与 PSPhPs 共振峰位的波数红移量成线性关系。利用这种响应特点,可以制备红外纳米尺,用来测量介质材料的厚度,分析 ALD 薄膜生长过程,这拓展了 PSPhPs 在薄膜测量和生物传感上可能的应用^[21]。

3 结论

通过理论和实验研究了 SiC 一维光栅的红外光谱响应特征。发现存在四种光学模式:传播表面声子极化激元模式、偶极天线模式、杂化模式和准静态表面声子极化激元模式,部分模式之间存在杂化

现象。利用 PSPhPs 的 Q 因子较高、且共振峰位对介质环境敏感的特性,我们提出一维 SiC 光栅结构可以作为红外纳米尺,用以测量介质膜厚度和光学特性。该结果可以对 SiC 光栅中的多种光学模式加深理解,研究在新型红外传感器、红外光电子器件等方面的可能有潜在应用。

References

- [1] Renger J, Quidant R, Van Hulst N, *et al.* Free-space excitation of propagating surface plasmon polaritons by nonlinear four-wave mixing [J]. *Physical Review Letters*, 2009, **103**(26):266802.
- [2] Kim S H, Oh S S, Kim K J, *et al.* Subwavelength localization and toroidal dipole moment of spoof surface plasmon polaritons [J]. *Physical Review B*, 2015, **91**(3):035116.
- [3] Chen J Y, Liu G J. Design of surface plasmon polariton sensor design by grating structure [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, **513-517**: 2676-2679.
- [4] Guo Q, Zhu H, Liu F, *et al.* Silicon-on-glass graphene-functionalized leaky cavity mode nanophotonic biosensor [J]. *American Chemical Society Photonics*, 2014, **1**(3): 221-227.
- [5] Caldwell J D, Lindsay L, Giannini V, *et al.* Low-loss, infrared and terahertz nanophotonics using surface phonon polaritons [J]. *Nanophotonics*, 2015, **4**(1).

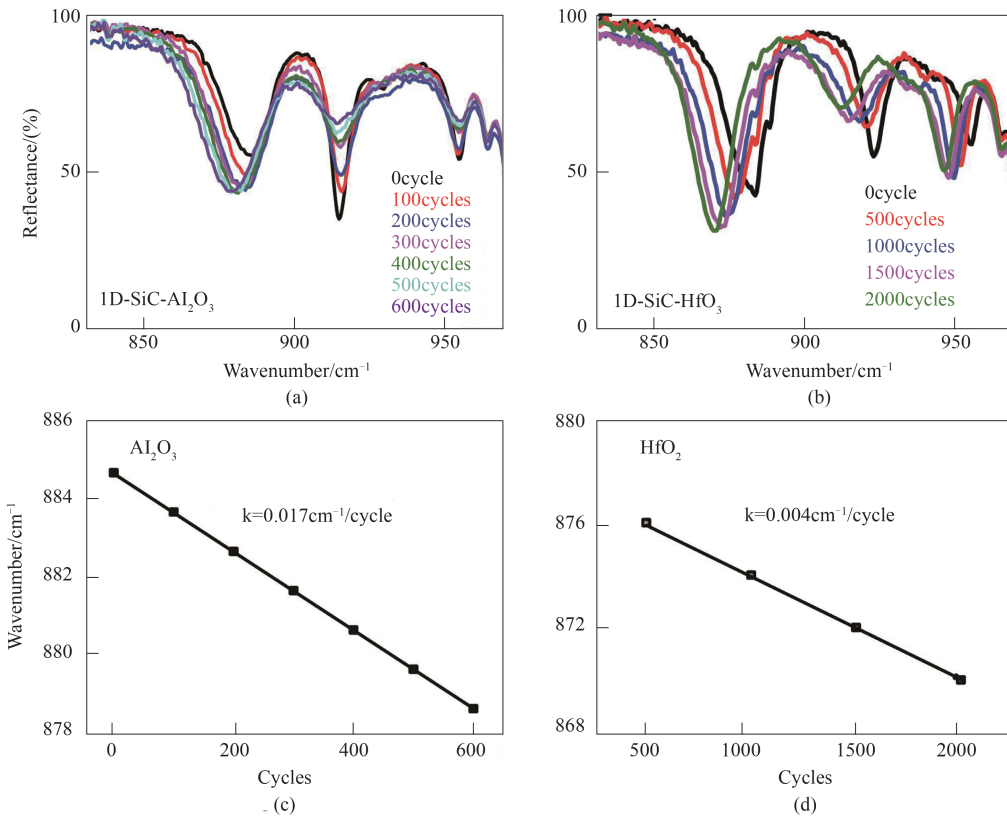


图 6 SiC 光栅蒸镀不同厚度的 Al₂O₃(a, c)和 HfO₂(b, d) FTIR 红外光谱和沉积循环数与 PSPhPs 共振峰位移动关系

Fig. 6 The IR spectroscopy of SiC grating deposited by Al₂O₃(a) HfO₂(b) with various thicknesses. The linear relation between the change of the thickness of Al₂O₃(c) HfO₂(d) and the offset of the PSPhPs peak position

- [6] Greffet J J, Carminati R, Joulain K, *et al.* Coherent emission of light by thermal sources [J]. *Nature*, 2002, **416** (6876):61–64.
- [7] Cheah S F, Lee S C, Ng S S, *et al.* Surface phonon polariton characteristic of honeycomb nanoporous GaN thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(10):101601.
- [8] LI Zhi-Feng, LU Wei, Raman spectroscopy study on LO phonon-plasmon coupled mode in CaN thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李志锋,陆卫.氮化镓薄膜中LO声子-等离子体激元耦合模拉曼光谱研究), 2003, **22**(1): 8–12.
- [9] Ellis C T, Tischler J G, Glembocki O J, *et al.* Aspect-ratio driven evolution of high-order resonant modes and near-field distributions in localized surface phonon polariton nanostructures [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**:32959.
- [10] Caldwell J D, Glembocki O J, Francescato Y, *et al.* Low-Loss, Extreme subdiffraction photon confinement via silicon carbide localized surface phonon polariton resonators [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(8):3690–3697.
- [11] Wang T, Li P N, Hauer B, *et al.* Optical properties of single infrared resonant circular microcavities for surface phonon polaritons [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(11): 5051–5055.
- [12] Balin I, Dahan N, Kleiner V, *et al.* Slow surface phonon polaritons for sensing in the midinfrared Spectrum [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(11):111112.
- [13] Chen Y, Francescato Y, Caldwell J D, *et al.* Spectral tuning of localized surface phonon polariton resonators for low-loss mid-IR applications [J]. *American Chemical Society Photonics*, 2014, **1**(8):718–724.
- [14] Wang L P, Zhang Z M. Phonon-mediated magnetic polaritons in the infrared region [J]. *Optics Express*, 2011, **19** (S2): A126–135.
- [15] Wang L P and Zhang Zhuo-Min, Resonance transmission or absorption in deep gratings explained by magnetic polaritons [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95** (11): 111904.
- [16] Wang T, Fu C, Tan W, Thermal radiative properties of a SiC grating on a photonic crystal [J]. *J. Heat Transfer*, 2013, **135**: 091504.
- [17] CHEN Guang-Hong, YU Ying, LUO Zhong-Zi, *et al.* Study the performance of AZ5214E image-reversal photoresist and its uses in lift-off technics [J]. *Journal of Functional Materials* (陈光红,于映,罗仲梓,等。AZ5214E反转光刻胶的性能研究及其在剥离工艺中的应用. *功能材料*), 2005, **36**(3):431–433.
- [18] Gubbin C R, Martini F, Politi A, *et al.* Strong and coherent coupling between localized and propagating phonon polaritons [J]. *Physical Review Letters*, 2016, **116** (24): 246402.
- [19] Li K, Fitzgerald J M, Xiao X F, *et al.* Graphene plasmon cavities made with silicon carbide [J]. *ACS Omega*, 2017, **2**:3640–3646.
- [20] Nakashima S, Harima H. Raman investigation of SiC polytypes [J]. *Physica Status Solidi A*, 1997, **162**(1):39–64.
- [21] Jing D, Jian W. Hybrid plasmonic microring nano-ruler [J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1):9219.