DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.03.005

氧化腐蚀法平滑金纳米结构粗糙表面

宋 美* 李 盼 杨龙坤
(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘 要

微加工技术为构建基于金属纳米结构的表面等离激元光学器件提供了有效手段. 然而,由微加工制得的金属纳米结构表面往往粗糙不平,这限制了纳米光学器件的功能和品质. 本文基于缓慢氧化腐蚀提出一种可有效平滑金纳米结构粗糙表面的方法. 通过对聚焦离子束刻蚀得到的金纳米带(nanobelt)光滑前后的光传播特性进行测量比较,证明了光滑表面有利于表面等离激元的传播. 这些结果表明缓慢氧化腐蚀平滑法可用于大幅提高微加工金属纳米结构的表面等离激元光学特性,对于纳米光子器件的制造及优化具有重要意义.

关键词: 表面等离激元,金纳米结构,表面粗糙,氧化腐蚀.
中图分类号: O469

0 引 言

表面等离激元是光激发的金属纳米结构表面自由电子气的集体振荡,它可以将光子的能量汇聚于纳米尺度,为构建突破光波衍射极限的纳米光子器件提供了可能,并推动了等离激元光子学(plasmonics)这一新兴学科近几年来的迅速发展,其在生物技术与生物医学[1]、能源[2]、光电信息[3-6]等领域均产生了诸多重要应用.

目前,基于表面等离激元光子学研究的纳米光学器件主要通过化学合成及微加工的方法制备. 但由于化学合成样品分布随机性的限制,对于复杂的纳米光学器件如集成的光子回路或纳米阵列的研制,往往需要依靠微加工的方法,诸如聚焦离子束(focused ion beam, FIB)刻蚀[7-9],电子束刻蚀(electron beam lithography, EBL)[10-11],及纳米压印技术(nano-imprint lithography, NIL)[12]等. 然而,受限于这些现有的加工手段,所制备的纳米光子器件往往会产生难以避免的粗糙表面. 这些粗糙的结构极大地增加了表面等离激元的损耗,从而限制并降低了光学器件的功能和品质.

在本文中,我们利用缓慢氧化腐蚀的方法实现了对微加工手段制备的纳米光子器件的表面光滑处理. 通过比较处理前后金纳米结构的表面等离激元传导性能,我们发现传播表面等离激元在光滑处理后的金纳米带中的损耗得到了有效减少. 此方法对于解决纳米光子器件的制造及性能改善问题具有重要意义.

1 实验方法与结果分析

我们所采用的缓慢氧化腐蚀的方法借鉴于已报道的关于化学合成球形金纳米颗粒的工作[13]. 该工作如图 1 所示,球形金纳米颗粒通过氧化腐蚀有棱角的金八面体纳米颗粒获得. 具体方法如下: 向化学合成法制备得到的 20 mL 浓度为 8.9×10^3 wt% 的金八面体溶液中加入 5 μL 浓度为 0.5 M 的 $HAuCl_4$ 溶液,在室温状态下缓慢反应 20 h,即可将金八面体光滑为球形金纳米颗粒. 图 1(a) 是金八面体氧化腐蚀成为表面光滑的球形金纳米颗粒,然后球形纳米颗粒再生长成为更大尺寸的金八面体,金八面体再次腐蚀成为球形纳米颗粒的循环过程示意图. 图 1(b) 是运用化学合成法得到的金八面体的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图. 图 1(c) 是首次缓慢氧化腐蚀 1(b) 中金八面体后得到纳米颗粒的 SEM 图,相比较图 1(b) 和 1(c) 可以看出缓慢氧化腐蚀的化学方法确实可以使化学合成得到的纳米结构表面变得光滑.

收稿日期: 2017-03-24
* 通信作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

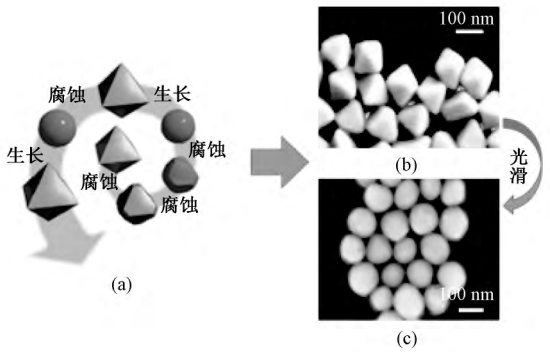


图 1　(a) 金八面体氧化腐蚀为球形金纳米颗粒的循环过程示意图[13]; (b) 化学合成法制备的金八面体纳米颗粒的 SEM 形貌图; (c) 首次氧化腐蚀(b) 中结构后颗粒的 SEM 图

缓慢氧化腐蚀的过程可通过内嵌原子方法,运用与配位数有关的原子能量来模拟,其原理可表示如下: 相对于[111]晶面,金八面体顶点的原子具有 26 K_BT 的自由能,边沿原子具有 10 K_BT 的自由能,晶面间的自由能差值仅仅为 3.9 K_BT,相比较于晶面与边沿、顶点间自由能的差值,表面张力各向异性小,为了达到表面张力各向同性,则优先移除曲率大的地方,使表面变得光滑.

利用上述方法,我们腐蚀了通过 FIB 刻蚀制备的金纳米颗粒表面. 具体过程如下: 首先,以 1∶100 的比例将 0.5 M 浓度的 $HAuCl_4$ 溶于去离子水,然后将纳米结构浸泡在上述溶液中,并在室温下静置约 37 h. 为了防止氧化腐蚀过程中 $HAuCl_4$ 光催化还原得到大量金颗粒,从而附着于聚焦离子束刻蚀样品表面,整个反应过程需避光进行. 图 2(a) 和 2(b) 是聚焦离子束刻蚀得到的未光滑处理的金纳米结构 SEM 形貌图,从图中可以看出,由于微加工技术分辨率的局限,样品表面具有大量的粗糙结构. 图 2(c) 和 2(d) 分别是图 2(a) 和 2(b) 所述样品经过氧化腐蚀后的 SEM 形貌图,可以清楚地看出相较于图 2(a) 和 2(b),样品表面经过腐蚀得到了极大的光滑. 证明了这种缓慢氧化腐蚀化学处理方法适用于 FIB 等常用的微加工技术得到的纳米结构.

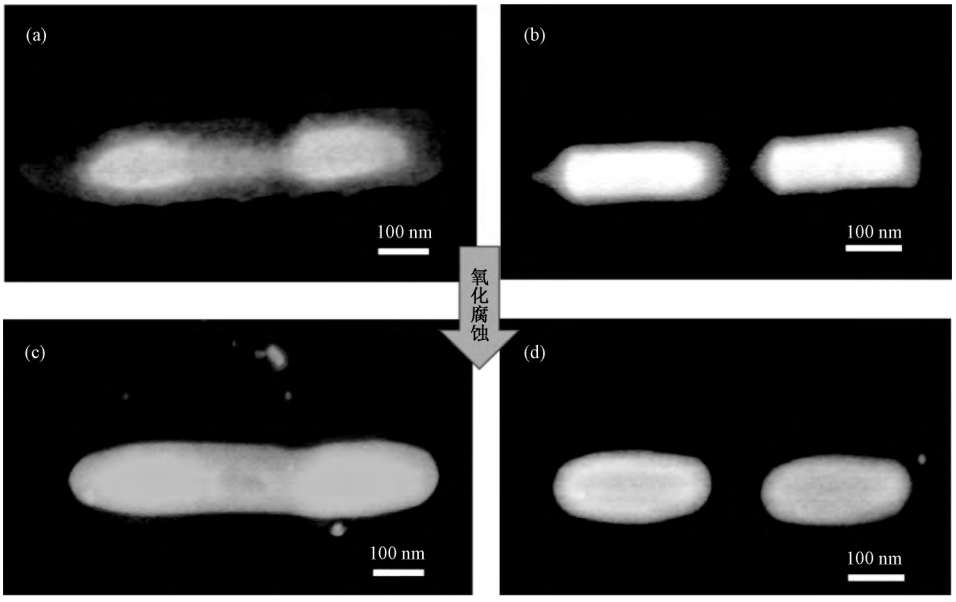


图 2　聚焦离子束刻蚀得到的金纳米结构的 SEM 形貌图. (a) 和(b) 氧化腐蚀前, (c) 和(d) 分别对应(a) 和(b) 氧化腐蚀后

为了证明氧化腐蚀光滑后的金纳米结构有利于减少表面等离激元的传播损耗,我们对 FIB 制备的金纳米带(nanobelt) 进行了光滑处理,并对处理前后金纳米带的光传导性质进行了研究比较.

图 3(a) 和 3(d) 分别是金纳米带处理前后的 SEM 形貌图,图中红色区域的放大如图 3(b) 和 3(e) 所示. 通过对反应前后形貌的比较可知,反应后样品的粗糙边沿明显变得光滑. 此外,对图 3(a) 和 3(d) 所示样品分别进行了光传播测试. 首先将样品置于显微镜(IX71, olympus) 的样品台上,一束波长为 633 nm 的激光通过一个 100× 物镜(N. A. = 0.9) 聚焦于纳米带的入射端,激光的偏振沿纳米带的长轴方向. 通过显微镜配置的相机样品的光学成像被记录,结果如图 3(c) 和 3(f) 所示. 从图中可见,光滑处理后的样品在出射端可以观察到光传播的信号,然而该样品出射端在处理前并无可探测的信号.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

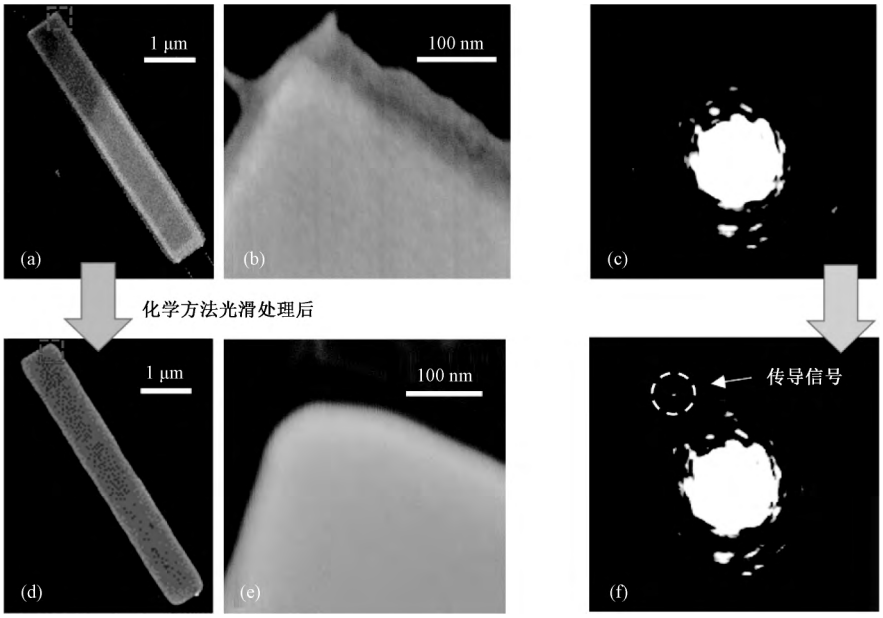


图 3 (a) 聚焦离子束微加工得到的金纳米带的 SEM 成像;(b) 是(a) 中红色区域的放大图;(d) 和(e) 分别是(a) 和(b) 氧化腐蚀光滑处理后对应的 SEM 成像;(c) 和(f) 分别是(a) 和(d) 中纳米带的光传导成像.

纳米波导中表面等离激元的传输不可避免会存在传播损耗,从而使近场强度随着传播路径逐渐减弱,波导中近场强度分布可以表示如下:

$$I_{sp}(z) = I_o e^{-2\mathrm{Im}(k_z)z},$$

其中,$\mathrm{Im}(k_z)$ 是表面等离激元波矢 k_z 的虚部,z 是沿着波导的方向,表面等离激元的传播长度可以定义为 $L_{prop} = 1/2\mathrm{Im}(k_z)$. 表面等离激元的传播损耗主要由欧姆阻尼和散射损耗两个方面因素引起[14-16],其中欧姆阻尼源于金属的固有吸收,表面等离激元的能量通过电子 - 电子、电子 - 声子和电子 - 表面散射相互作用最终转化为热能被耗散;另一方面,散射损耗主要由纳米波导的表面粗糙度和弯曲度引起. 本文通过氧化腐蚀平滑 FIB 蚀刻金纳米带的粗糙表面来改变其传导特性,结果说明表面等离激元在处理后的样品表面传播时能量损耗更少,进而可以传播的距离更远. 对于表面粗糙的样品,等离激元传播过程损耗更大,证明了对样品表面的氧化腐蚀光滑处理有利于等离激元的传播.

2 结 论

运用缓慢氧化腐蚀的化学方法成功对 FIB 刻蚀的金纳米结构进行了表面光滑处理,并说明了该方法对包括化学合成及常见的微加工手段制备的多种产物都适用. 通过比较腐蚀前后金纳米带的光传导性能,证实了纳米材料的光滑表面有利于表面等离激元的传播. 缓慢氧化腐蚀的化学方法可用于大幅提高微加工结构的等离激元光学特性,对提高纳米光子器件的工作效益、解决纳米光子器件的制造问题具有至关重要的作用.

参 考 文 献

[1] Raschke G, Kowarik S, Franzl T, et al. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering [J]. Nano Lett, 2003, 3(7): 935 - 938.

[2] Ferry V E, Sweatlock L A, Pacifici D, et al. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells [J]. Nano Lett, 2008, 8(12): 4391 - 4397.

[3] Srituravanich W, Fang N, Sun C, et al. Plasmonic nanolithography [J]. Nano Lett, 2004, 4(6): 1085 - 1088.

[4] Sanders A W, Routenberg D A, Wiley B J, et al. Observation of plasmon propagation, redirection, and fan-out in silver nanowires [J]. Nano Lett, 2006, 6(8): 1822 - 1826.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[5] Knight M W, Grady N K, Bardhan R, et al. Nanoparticle-mediated coupling of light into a nanowire [J]. Nano Lett, 2007, 7(8): 2346 - 2350.
[6] Fang Y R, Li Z P, Huang Y Z, et al. Branched silver nanowires as controllable plasmon routers [J]. Nano Lett, 2010, 10(5): 1950 - 1954.
[7] Huang J S, Callegari V, Geisler P, et al. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry [J]. Nat Commun, 2010, 1(9): 150.
[8] Chen Y Q, Bi K X, Wang Q J, et al. Rapid focused ion beam milling based fabrication of plasmonic nanoparticles and assemblies via "sketch and peel" strategy [J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 11228 - 11236.
[9] Keskinbora K, Grévent C, Eigenthaler U, et al. Rapid prototyping of Fresnel zone plates via direct Ga^+ ion beam lithography for high-resolution X-ray imaging [J]. ACS Nano, 2013, 7(11): 9788 - 9797.
[10] Hanke T, Cesar J, Knittel V, et al. Tailoring spatiotemporal light confinement in single plasmonic nanoantennas [J]. Nano Lett, 2012, 12(2): 992 - 996.
[11] Koh A L, Fernández-Domínguez A I, McComb D W, et al. High-resolution mapping of electron-beam-excited plasmon modes in lithographically defined gold nanostructures [J]. Nano Lett, 2011, 11(3): 1323 - 1330.
[12] Ferry V E, Verschuuren M A, Li H B T, et al. Improved red-response in thin film a-Si: H solar cells with soft-imprinted plasmonic back reflectors [J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(18): 183503.
[13] Lee Y J, Schade N B, Sun L, et al. Ultrasmooth, highly spherical monocrystalline gold particles for precision plasmonics [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11064 - 11070.
[14] Liu M Z, Pelton M, Guyot-Sionnest P. Reduced damping of surface plasmons at low temperatures [J]. Phys Rev B, 2009, 79(3): 035418.
[15] Bouillard J S G, Dickson W, O'Connor D P, et al. Low-temperature plasmonics of metallic nanostructures [J]. Nano Lett, 2012, 12(3): 1561 - 1565.
[16] Wang W H, Yang Q, Fan F R, et al. Light propagation in curved silver nanowire plasmonic waveguides [J]. Nano Lett, 2011, 11(4): 1603 - 1608.

Smoothing the Rough Surface of Gold Nanostructures Through Oxidative Etching

Song Mei　Li Pan　Yang Longkun

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

Benefiting from the state-of-the-art nanolithography, various plasmonic analogues of macroscale optical components have been fabricated to bridge the gap between the electronics and traditional photonics. However, the inevitable surface roughness induced by micro/nanofabrication technologies severely degraded the optical performance of these obtained nanostructures. In this work, we demonstrated that the slow oxidative etching can effectively smoothen the rough surface of gold nanostructures fabricated by FIB method. By comparing the propagation distance of surface plasmon polaritons (SPP) on fabricated gold nanobelt before and after smoothening process, we found that the SPP propagation loss can be greatly reduced due to the surface smoothening. This result implied that the slow oxidative etching smoothening can effectively improve the optical performance of fabricated metallic nanostructures, which had the great significance for the fabrication and optimization of nanophotonic devices.

Key words: surface plasmon polaritons, gold nanostructures, surface roughness, oxidative etching.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net