

## 一种连续膜金属光栅的异常反射和透射特性\*

孙志军<sup>1,2\*</sup>, KIM Hong-Koo<sup>2</sup>

(1. 厦门大学物理系, 福建, 厦门 361005; 2. Department of Electrical and Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, USA)

**摘要:** 利用全息干涉图案成形在石英衬底上刻蚀形成周期为波长光栅, 并在上面沉积金属薄膜, 制造了具有不同深度、金属层厚度和周期的金属光栅。研究发现了此金属光栅的反射率和透射率随入射角变化的异常特性, 即反射谱和透射谱的表现, 在光栅深度和厚度不同时将可能发生翻转, 反射谱由“谷”状变为“峰”状, 而透射谱由“峰”状变为“谷”状。本文分析了相关的物理效应以及该结构与入射光相互作用的特点, 解释了该实验现象。

**关键词:** 光栅; 金属; 反射; 等离子激子

**中图分类号:** O436 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2008)06-0839-04

## Anomalous reflection and transmission characteristics of a type of continuous film metal gratings

SUN Zhi-jun<sup>1,2\*</sup>, KIM Hong-Koo<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361005 China; 2. Department of Electrical and Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261 USA)

**Abstract:** Metal gratings with various depth, metal thickness and period are fabricated by depositing metal films on wavelength-scale gratings on quartz substrates, which are formed by holographic interference patterning and subsequent etching. The anomalous characteristics of angular reflection and transmission spectra are found. For different grating depth and metal thickness, the appearance of spectrum can be inverted, i. e. the “valley-like” reflection spectrum becomes “peak-like”, while the “peak-like” transmission spectrum becomes “valley-like”. In this article, we analyze the relevant physical effects and characters of the optical interaction processes, and give an interpretation of the phenomena.

**Key words:** grating; metal; reflection; plasmons.

## 1 引言

近年来, 随着纳米技术和等离子激子学(Plasmonics)的兴起, 人们热衷于研究金属微纳米结构与光的相互作用<sup>[1-5]</sup>。与此相关的许多现象和性质在如集成光学、深亚微米光学图案成形、超分辨成像、光信息存储、光电器件、生物化学传感与检测系统的芯片集成技术等方面都表现出了很好的发展潜力<sup>[6-13]</sup>。其中周期为波长量级的连续膜金属光栅(以区别于由周期性纳米缝隙构成的金属光栅<sup>[4]</sup>)是人们研究光与周期性金属结构相互作用时等离子激子现象的一种基本结构, 它在如光电探测器、发光器和生物化学传感器件方面都有重要的应用<sup>[8,9,11]</sup>。关于该结构在不同角度下的反射谱一般表现为在满足表面等离子激子谐振(Surface Plasmon Resonance)条件下出现一个很窄的反射极小值, 并且在相应位置其透射谱(假设金属光栅膜的厚度可以允许一定量的光透过)呈现极大值<sup>[14]</sup>。

一般地, 随金属光栅深度的变化, 伴随谐振现象的极值位置(如反射极小值)和相对大小会发生变化, 其中位置的偏移也

是很小的<sup>[14]</sup>。但是, 在本研究中我们发现, 对于我们制造的金属光栅结构, 在光栅深度和厚度不同时反射谱和透射谱的表现将会发生翻转, 即反射谱由“谷”状变为“峰”状, 而透射谱由“峰”状变为“谷”状。本文就此给出其实验结果和相关的具体讨论。

## 2 实验与结果

图1是在石英衬底上制作的银金属光栅的扫描电镜图。在制造过程中, 首先在石英衬底上淀积一薄层铬(Cr~20 nm厚), 再在上面用全息干涉的方法在光刻胶上制造周期性的光栅结构。由于石英衬底的深度刻蚀比较困难, 光刻胶光栅结构通过中间的铬层用两次刻蚀的方法将图开铸转移到石英衬底上。对于反应离子刻蚀(RIE), 光刻胶对铬和银对于石英都有相当高的刻蚀选择比, 所以可以在石英衬底上刻蚀较大范围内不同深度的光栅结构。最后, 用化学腐蚀法去除上面的铬层, 在有光栅结构的石英衬底上用热蒸发工艺垂直淀积一定厚度的金属银, 于是得到图1所示的结构。

①收稿日期: 2007-06-04 修订日期: 2007-08-20

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60707012); 福建省科技计划重点资助项目(2007H0032); 福建省自然科学基金资助项目(A0710019); NSF/NIRT: ECS-0403865, USA

\*\* E-mail: sunzj@xmu.edu.cn

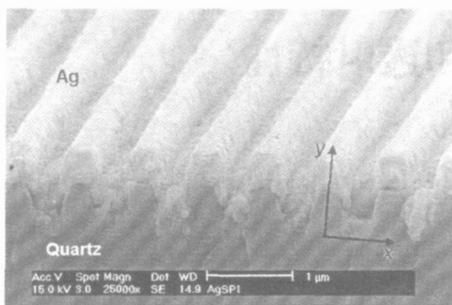


图1 石英衬底上银金属光栅结构的扫描电镜(SEM)图

Fig. 1 SEM image of silver metal grating structure formed on quartz substrate

图2所示是两种具有不同结构参数的银金属光栅在波长为  $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$  激光 TM 偏振照射下的 0 级反射率和透射率随角度变化的谱图。具体来说,二者具有相同周期( $d$ ),而具有不同的衬底上石英光栅结构的深度( $h$ )和不同的银层淀积厚度( $t$ ),即:(a)  $d = 370 \text{ nm}, h = 30 \text{ nm}, t = 40 \text{ nm}$ ; (b)  $d = 370 \text{ nm}, h = 120 \text{ nm}, t = 170 \text{ nm}$ 。

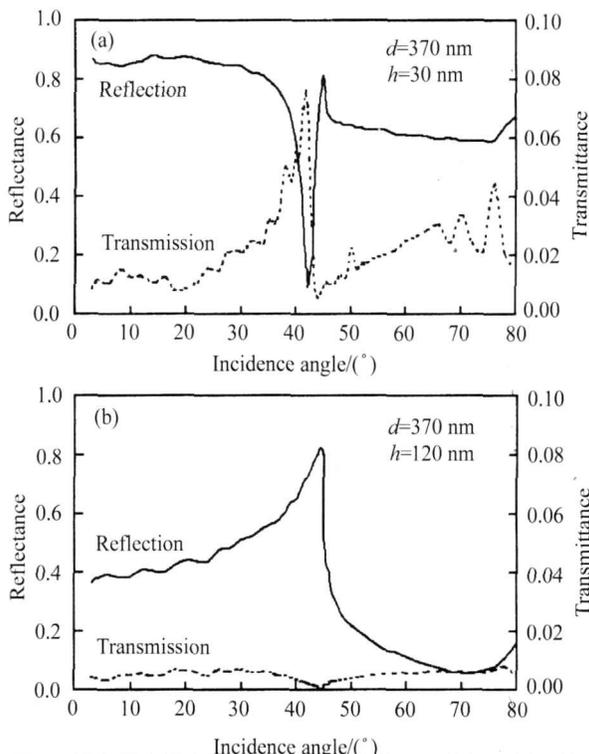


图2 银金属光栅在波长为 633 nm 激光 TM 偏振照射下的 0 级反射率和透射率随角度变化的谱图

Fig. 2 Angular dependence of Zero-order reflection and transmission of Ag metallic gratings under TM polarization illumination of 633 nm wavelength laser. (a) Period  $d = 370 \text{ nm}$ , depth of quartz grating  $h = 30 \text{ nm}$ , Ag thickness  $t = 40 \text{ nm}$ ; (b)  $d = 370 \text{ nm}$ ,  $h = 120 \text{ nm}, t = 170 \text{ nm}$

### 3 结果分析与讨论

从图2(a)和(b)可以看出: 1) 两个反射光谱都在  $45^\circ$  入射角处呈现反射极大值谱峰; 2) 在  $42^\circ$  入射角处, 较浅的银光栅(a)出现反射极小值谱谷, 而较深的银光栅(b)则没有; 3) 总体上, 二者都表现出在谱峰(谷)两侧的小入射角下具有比在大入射角下较大的反射率; 4) 在谱峰(谷)位置外, 较浅的银光栅(a)具有比深银光栅(b)更大的反射率; 5) 一般说来, 对于每一个样品, 其透射谱和反射谱随角度的改变呈互补分布; 而由于在隧道透射过程中强的吸收效应, 透射率相对很小。

对于这种银金属光栅结构, 要分析其与入射光之间的相互作用, 至少需要考虑以下几个因素或物理过程: 1) 光栅的衍射耦合(即,“光子-光子”耦合); 2) 入射光到金属表面等离激子波的耦合(即,“光子-等离激子”耦合); 3) 金属表面等离激子波到反射光的去耦(即,“等离激子-光子”去耦); 4) 光波通过隧道效应透射过金属光栅薄膜, 尤其在入射光照射下电场高度局域化的地方, 隧道透射将表现的更为强烈。

首先, 作为衍射光栅, 沿着金属光栅的 0 级表面(即平行于衬底平面的方向, 不考虑微结构), 耦合的衍射光在沿衬底表面方向的波矢需满足如下方程:

$$k_x^{(m)} = k_0 \sin\theta + \frac{2\pi}{d}m \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1)$$

其中,  $k_0 = 2\pi/\lambda$  是入射光一边介质内入射光的波矢,  $d$  是光栅周期,  $m$  是光栅耦合级数。衍射光的方向可以通过  $k_x^{(m)}$  和  $k_y^{(m)} = \sqrt{k_0^2 - k_x^{(m)2}}$  来确定, 有关坐标如图 1 中所标识。如果光栅周期小于入射光波长( $d \ll \lambda$ ), 则只有 0 级反射和在一定的入射角范围内的  $m = -1$  级反向耦合是存在的, 即:

$$\sin\theta \geq \frac{\lambda}{d} - 1 \quad \left[ 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \right] \quad (2)$$

这里的“ $\geq$ ”号对应的就是“伍德异常衍射”(Wood's anomaly)<sup>[15]</sup>。如对于  $\lambda_0 = 633 \text{ nm}, d = 370 \text{ nm}$ , 则得到  $\theta \geq 45.3^\circ$ 。相应地, 根据能量守恒原理, 这将会减小 0 级反射光的功率。这就解释了为什么在大入射角下得到具有较低反射率的实验表现。在较小的入射角下, 入射光不能够分辨光栅结构, 除反射光外损失的能量主要在于吸收损耗和微结构在不同角度下都存在的麦-漫散射(Diffusive Mie-scattering)。

虽然伍德异常衍射的角度位置与表面等离激子耦合谐振的条件很接近, 但由于掠角衍射光和表面等离激子波的波矢(或动量)是不同的, 在实质上是有所区别的; 而这一点, 往往被人们忽略和混淆。一个是光波模式, 另一个是表面等离激子模式, 它们对应于不同的波传播空间的介电常数(或有效介电常数)。如在金属银和空气(Ag/Air)的界面, 表面等离激子波的波矢为

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m}{1 + \epsilon_m}} \quad (3)$$

这里  $k_0$  也是空气中入射光频率下的波矢,  $\epsilon_m$  是金属银的介电常数。如在波长  $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$  下,  $\epsilon_m = -15 + i$ , 在 Ag/Air 界面表面等离激子波的有效折射率为  $n_{eff} = \sqrt{\epsilon_m / (1 + \epsilon_m)} = 1.035 + 0.0025i$ , 而伍德异常衍射所对应的在空气中的折射率是  $n = 1$ 。

对于在银金属光栅表面的“光子- 等离子激子”耦合和“等离激子- 光子”去耦过程,它们所需满足的波矢匹配关系为:

$$k_{sp} = k \sin\theta + \frac{2\pi}{d}m \quad (m = 0 \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (4)$$

由上式所得的等离激子波耦合条件在  $\lambda = 633 \text{ nm}, d = 370 \text{ nm}$  条件下为  $\theta = 45^\circ$ ,且只有  $m = -1$  级可以被耦合。值得注意的是,产生伍德异常衍射现象的角度为  $\theta \geq 45.3^\circ$  的一个很广的范围,而产生等离激子波耦合谐振的角度为一个定值  $\theta = 45^\circ$ ,二者是不同的。

下面澄清几个金属光栅结构在入射光作用下等离激子现象的一些特点。人们对于金属光栅的性质已经进行了许多实验和理论研究,如引言中所提,一般认为浅金属光栅(1~ 20 nm)的 0 级反射谱是在等离激子耦合的角度附近出现一个谱谷<sup>[4]</sup>。但在图 2 中,对于深度为 30 nm 的光栅,谱谷出现在较前面所算的等离激子耦合角度(45°)小的角度 42°;当光栅深度增大到 120 nm 时,却没有在此位置(42°)出现谱谷,而是在等离激子耦合角度(45°)在左侧反射率的总体减小。这与一般认识是不同的,一般当金属膜厚度增加时,由于谐振透射的减小,反射率应该会增强。在此,我们需要澄清,在理想状况下,等离激子波的耦合和去耦时两个对称而相反的过程,即二者发生在同样条件下。所以,如果金属光栅是半无限厚的,则不会出现在此角度下反射率的明显减小。对于用衰减全反射(ATR)法在平整的金属薄膜表面耦合等离激子波而出现的反射率减小,是由于在金属薄膜厚度内隐失波的相消性谐振而引起的<sup>[4]</sup>。对于浅正弦光栅上淀积的金属薄膜,反射率极小值的位置随光栅深度的不同而会发生一定的平移,这在实验上和用瑞利理论的计算已经得到了证实<sup>[4]</sup>。明确地说,这是由于在等离激子波耦合的过程中不同深度的光栅所引起的额外相位延迟而造成的。如果金属膜足够薄,局部化的电场将会通过等离激子波将能量强烈地耦合成透射光,就出现强的反射率极小值。

就本文中涉及的结构和结果来说,在物理过程上会有所不同。如在图 2(a)中,45°处的反射谱峰和在小入射角下的反射现象在本质上是相同的,即入射光不分辨光栅结构的存在,而表现为 0 级反射。此谱峰(~ 45°)的出现是由于在大于 45°角一侧发生- 1 级掠角衍射(即是 Wood's anomaly),而在较小的角度(42°)处由于等离激子波谐振透射增强、反射减小产生谱谷,夹在二者之间形成了此谱峰。此处的表面等离激子波谐振角(42°)小于前面根据(4)式所算的在平面 Ag/Air 界面上等离激子波的耦合条件(45°),这是由于光栅微结构会引入一定的相位延迟。于是,光栅耦合等离激子波的相位匹配条件可以修正为:

$$k_{sp} \cdot d + \Delta\phi^{(m)} = (k \sin\theta) \cdot d + \frac{2\pi}{d}m \cdot d \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5)$$

此处,  $\Delta\phi^{(m)}$  表示  $m$  级耦合所对应的相位延迟(在一个周期内),且  $\Delta\phi^{(m)} > 0$ 。可以看出,对于反向耦合,  $m < 0$ , 耦合角  $\theta$  向较小的一侧偏移;对于正向耦合,  $m > 0$ ,  $\theta$  向较大的一侧偏移。正向耦合发生在光栅周期大于入射波光长的情况,如图 3 所示,其中入射光  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , 周期  $d = 780 \text{ nm}$ 。根据以上分析,相应地,反射谱的谱峰和谱谷的位置较 370 nm 光栅(图 2(a)) 发生调换。根据式(1)和(4),伍德异常衍射发生在小于 ~ 10.5° 的角度,等离激子谐振耦合发生在 ~ 13° 的位置,而在其它角度都具

有较高的反射率。金属层两侧的表面等离激子模式相互耦合,于是在此条件下,透射边的表面等离激子波也很容易被去耦而形成较强的透射谱峰。

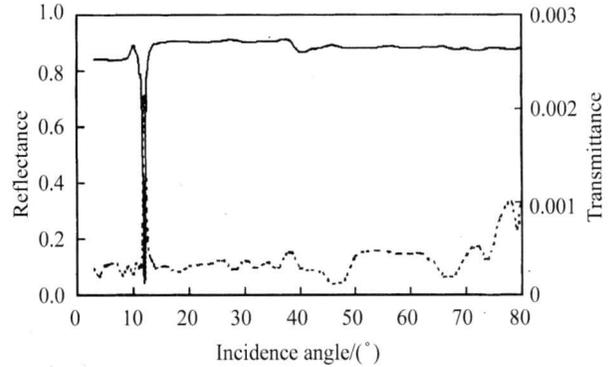


图 3 银金属光栅在波长为 633 nm 激光 TM 偏振照射下的 0 级反射率和透射率随角度变化的谱图

Fig 3 Angular dependence of Zero-order reflection and transmission of Ag metallic gratings under TM polarization illumination of 633 nm wavelength laser. For the structure, period  $d = 780 \text{ nm}$ , depth of quartz grating  $h = 30 \text{ nm}$ , Ag thickness  $t = 80 \text{ nm}$

为进一步解释,我们提出如下模型。图 4 是对于不同深度的金属光栅在其表面耦合成等离激子波传播时的表面电荷密度分布示意图。在光栅较浅时,等离激子波(或电荷密度波)连续性地沿金属表面传播(如图 4(a));而光栅较深时,光栅槽底的电荷不直接参与等离激子波传播过程中的电荷交换或转移,主要是光栅外表面的周期性结构间等离激子波通过槽间隙相互耦合形成,电荷的谐振也局限于光栅的顶部表面。图 4(b)所表示的即是图 2(b)中反射光谱的情况。而且由于金属银的厚度较厚,在金属厚度中不能形成上下表面间等离激子波的耦合谐振。于是,入射边金属光栅表面耦合的等离激子波就会直接去耦,耦合成 0- 级衍射的反射光。但是在这种情况下,仍然有

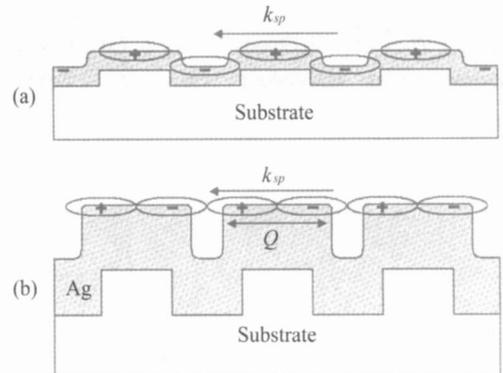


图 4 银金属光栅表面耦合的等离激子波的表面电荷密度分布示意图

Fig. 4 Schematic illustration of charge distribution of surface plasmon waves coupled on a silver metal grating (a) for shallower metal gratings; (b) for deeper metal gratings

大角度下的-1级衍射(大于45°的伍德异常衍射范围)存在。而在小角度下,较低的反射率主要是由于相对于浅金属光栅来说较粗糙的金属表面产生强的麦-漫散射。

### 3 结论

我们制造了不同结构参数的金属光栅,测量了它们的反射和透射光谱,尤其比较了具有相同周期而不同深度和厚度的金属光栅的反射和透射光谱,发现了它们较传统金属光栅结构反射光谱的异常特性,并分析指出了它们与入射光相互作用时的内在特点和不同。对图2(a)和(b)光谱的分析和解释可以具体概括如下:

1) 对于图2(a),金属光栅较浅,金属层较薄。在小角度范围(如 $< 40^\circ$ ),入射光主要被直接反射(或0级衍射)。在 $\sim 42^\circ$ 处,入射光被耦合入射边的表面等离子激子波,并且与透射边金属表面的等离子激子波模式互相耦合,同时透射边表面等离子激子波被去耦,于是形成相应的透射谱峰。在大于 $45^\circ$ 入射角范围,入射光主要被耦合到-1级衍射,即产生伍德异常衍射。而在 $\sim 45^\circ$ 处,存在于等离子激子波谐振透射和伍德异常衍射条件之间,自然形成一个反射谱峰,此处的反射光也是0级衍射;

2) 对于图2(b),金属光栅较深,金属层较厚。在小角度范围,同样地,入射光被直接反射。同时粗糙的金属表面所产生的麦-漫散射大大减弱了反射光。在表面等离子激子波耦合条件下( $\sim 45^\circ$ ),由于金属层较厚,不产生与透射边等离子激子模式的耦合,而更易直接去耦形成反射光;而且由于表面等离子激子波谐振的产生,麦-漫散射的效应也被几乎消除了。在大于 $45^\circ$ 角的伍德异常衍射范围,入射光被部分地耦合到-1级衍射,从而反射率减小。当然金属在所有这些过程中非谐振条件下的吸收也是重要的因素,但不涉及谱图的主要特征,在此就不做具体讨论。

#### 参考文献:

[1] Quinten M, Leitner A, Krenn J R, et al. Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles[ J]. Opt Lett, 1998, 23(17): 1331-1333.

[2] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays[ J]. Nature, 1998, 391: 667-669.

[3] Oldenberg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. Nanoplasmonics: engineering of optical resonances[ J]. Chem Phys Lett, 1998, 288: 243-247.

[4] Sun Z, Jung Y S, Kim H K. Role of surface plasmons in the optical interaction in metallic gratings with narrow slits[ J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(15): 3021-3023.

[5] WANG Yan-hua, CHEN Yue-gang, ZHANG Yan, et al. Transmission characters of the periodic metallic grating with grooves[ J]. Journal of Optoelectronics & Laser(光电子·激光), 2007, 18(8): 938-941. (in Chinese)

[6] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, et al. Channel plasmon sub-wavelength waveguide components including interferometers and ring resonators[ J]. Nature, 2006, 440: 508-511.

[7] Fang N, Lee H, Sun C, et al. Sub-diffraction limited optical imaging with a silver superlens[ J]. Science, 2005, 308: 534-537.

[8] Okamoto K, Niki I, Scherer A. Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaV GaN quantum wells probed by time resolved photoluminescence spectroscopy[ J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(7): 071102.

[9] Brueck S R J, Diadiuk V, Jones T, et al. Enhanced quantum efficiency internal photoemission detectors by grating coupling to surface plasma waves[ J]. Appl Phys Lett, 1985, 46(10): 915-917.

[10] Sun Z, Kim H K. Refractive transmission of light and beam shaping with metallic nano-optic lenses[ J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(4): 642-645.

[11] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review[ J]. Sensors and Actuators B, 1999, 54: 3-15.

[12] Ozbay E. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions[ J]. Science, 2006, 311: 189-193.

[13] XIE Jian-feng, ZHANG Hua, SONG Lu-fa. Analysis on temperature sensitivity of nickel-coated fiber bragg gratings[ J]. Journal of Optoelectronics & Laser(光电子·激光), 2007, 18(7): 780-784. (in Chinese)

[14] Raether H. Surface plasmons[ M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988, 8-10; 91-105.

[15] Wood R W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum[ J]. Phil Mag, 1902, 4: 396-408.

作者简介:

孙志军 (1975-),男,副教授,主要从事微纳光电子材料与器件、及等离子激子学领域的研究。