

学校编码: 10384
学号: 19820111152858

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

界面附近金属纳米颗粒的表面等离子体
特征及其应用

The features and applications of the surface plasmon of
metal nanoparticles near the interface

王纯子

指导教师姓名: 黄凯副教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着微加工技术和纳米技术的迅速发展，表面等离子体技术在光电子器件的微型化和集成化上得到了广泛应用，受到了物理、化学、生物、以及医学等多个领域人士的极大关注。局域表面等离子体(LSPs)由于具有独特的传播、激发、以及表面电磁场的局域增强特性，使得其在各个领域的应用有着显著的优势。因此，对纳米颗粒制备及局域表面等离子体激元共振特性及其应用进行研究具有十分重要的意义。本论文工作分成以下两个内容

1、基于 LSP 的非对称反射光学特性的机理研究

我们在实验上发现当光分别从 Au 纳米颗粒一侧入射和从 SiO₂ 衬底一侧入射存在非对称反射现象，从 Au 纳米颗粒一侧入射时，在 LSP 共振波长附近出现为高反射，而从 SiO₂ 一侧入射时出现低反射。我们通过 FDTD Solution 软件对这种现象进行研究，发现光从 SiO₂ 一侧入射的电场强度明显高于光从 Au 颗粒一侧入射的电场强度，与实验结果基本吻合。

FDTD Solution 软件仿真模拟结果电场图表明，光从衬底一侧入射时，电场强度明显高于光从 Au 纳米颗粒一侧入射。这种非对称反射现象是由金属纳米颗粒与光发生耦合产生局域表面等离子体共振导致的。这种效应不受金属纳米颗粒形状和大小的影响，但是与金属纳米颗粒上下表面的介质折射率差别有着密切的关系。我们认为这种效应可以应用于 SERS 衬底。

进一步的我们发现，对于 Au 纳米球颗粒半埋在两种不同折射率介质的表面或者是整个颗粒置于衬底上，光从正反两面入射，消光峰强度的比值都与两种介质折射率比值相等。这表明，当光从高折射率介质一端入射会得到更强的 LSP 耦合效应。对于光必须从折射率的介质一侧入射的情况，可以通过调整 Au 纳米颗粒和衬底的间距来增强 LSP 耦合。这种机制可以帮助我们设计和优化 LSP 基光电器件

2、在深紫外 LED 上沉积 Al 颗粒提高其光抽取效率

发光波长在 200 nm 至 350 nm 的深紫外发光二极管(LED)在生物医疗、防伪鉴定、水和空气净化、计算机数据存储和军事等领域有着广阔的应用前景，成为半导体领域研究和投资的新热点。但是，与蓝光 LED 相比，深紫外 LED 的外量子效率仍然处在一个很低的水平，为了进一步提高深紫外 LED 的外量子

效率，必须在提高它的内量子效率的基础上提高光抽取效率。

在前期工作中，我们用倾斜沉积法在 LED 上制备了小尺寸、高密度的金属 Al 纳米颗粒，在实验中，我们发现对于用 60° 倾斜角在深紫外 LED 上生长 Al 纳米颗粒的样品，其底部光发射相较于顶部光发射存在明显红移，在本文中我们通过 FDTD 模拟计算研究了其机理，研究表明顶部和底部发光波长的差异可以归因于 Al 纳米颗粒的 Fano 共振效应。

这里，我们主要通过 FDTD 理论计算对其局域表面等离子共振特性进行研究。FDTD 计算模拟得到的消光谱图和电场分布图展示了明显的 Fano 效应。电场分布图和远场辐射图表明深紫外 LED 多量子阱产生的光与 Al 纳米颗粒形成 LSP 共振发生耦合时，LED 顶部发光和底部发光的输出功率都可以得到提高。

关键词：表面等离子激元；金属纳米颗粒；非对称反射

Abstract

With the rapid development of micro-machining technology and nanotechnology, surface plasmon technology has been widely used in optoelectronic devices on miniaturization and integration, and has been concerned in many fields, such as physics, chemistry, biology, medicine, and so on. Localized surface plasmons (LSPs) has an significant advantage of application in various fields because of the unique properties of propagation, excitation and localized surface electromagnetic field enhancements. Therefore, the researches on preparation of mental nanoparticles and characteristics of surface plasmon are in great importance.

The main contents of this dissertation were organized as following:

1. The characteristics of asymmetric light reflectance effect based on LSP.

We found that there exist an asymmetric light reflectance effect, when light came from the up side and back side of the sample, respectively by some spectral measurement in experimental. In order to figure out what really it is, and what the influence factors are, we performed series of theoretical simulations through FDTD Solution software. We gained a similar reflection spectrum from FDTD . And the electric field distribution picture that obtained by FDTD simulation demonstrated that the intensity of electric field was much larger when light is incident from back side (SiO_2 side). This effect can be used for SERS substrate and biomolecular detector.

The results of FDTD simulation also showed that this asymmetric light reflectance effect has nothing to do with the shape and size of metal nanoparticles, but relative with the different refractive index of the upper side and lower side of the surface of nanoparticles.

FDTD analyze also shows that the ratio of the extinction peak intensities when light is incident from different directions equals to the ratio of the refractive indices of two mediums beside the interface wherever the Au nanoparticles half buried in the substrate or on the substrate, implying that when light is incident from the medium with higher refractive index, metallic nanostructures would have higher coupling

efficiency with the incident light. This mechanism can be used to design and optimize LSP-based optoelectronic devices.

2. Improve light extraction efficiency of DUV-LED by depositing Al nanoparticles on it.

Deep-ultraviolet light-emitting diodes (DUV-LEDs) with emission wavelength ranging from 200 nm to 350 nm attract great attention due to their various applications in biomedical treatment, anti-fake identification, water and air purification, data store and military and so on. Compare with Blue-LED, the external quantum efficiency of DUV-LED is still in a low level. To improve light extraction efficiency of DUV-LED is in great importance.

We obtained Al nanoparticles in small size and high density on Deep-ultraviolet light-emitting diodes (DUV-LEDs) by oblique-angle deposition method. And illustrate its feature of surface Plasmon by experimental and FDTD Solution software.

For the sample which was deposited at a 60° angle, the bottom emission shows an obvious red shift compared to the top emission. In this paper, we studied its mechanism through FDTD. The simulation result showed that the difference between the top-and bottom-emission wavelengths can be attributed to the substrate-induced Fano resonance effect of the Al nanoparticles.

Here, we mainly do some research in the characteristics of Localized Surface Plasmon resonance about Al nanoparticles through FDTD simulation. The picture of extinction spectrum and electric field distribution shows a clear Fano effect. The electric field distribution and far-field radiation patterns indicate that when the light waves generated in the MQWs are coupled to LSPs, top and bottom emission can be improved.

Key words: localized surface Plasmon; metal nanoparticles; asymmetric light reflectance.

目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 表面等离子激元	1
1.1.1 表面等离子极化激元的基本性质.....	2
1.1.2 表面等离子极化激元的激发方式.....	4
1.1.3 局域表面等离子激元(LSPR)	6
1.2 表面等离子激元的应用	7
1.2.1 表面等离子共振 (SPR) 在表面拉曼增强中 (SERS) 的应用	7
1.2.2 SPR 在光电器件中的应用	8
1.3 论文框架	10
参考文献	12
第二章 实验技术和理论模拟方法	19
2.1 引言	19
2.2 样品制备方法及其设备	19
2.2.1 离子溅射镀膜技术.....	19
2.2.2 快速退火 (Rapid Thermal Annealing, RTA)	20
2.2.1 真空镀膜系统	21
2.3 材料表征技术	22
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM)	22
2.3.2 原子力显微镜	24
2.3.3 紫外-可见-近红外分光光度计.....	25
2.4 理论模拟方法	26
2.4.1 时域有限差分法 (FDTD)	26

2.4.2 FDTD Solution 软件.....	29
2.5 本章小结	34
参考文献.....	35
第三章 界面附近金属纳米颗粒非对称反射效应的机理研究.....	37
3.1 引言.....	37
3.2 理论模拟计算.....	38
3.2.1 模型的建立	38
3.2.2 模拟结果分析.....	39
3.3 小结	50
参考文献.....	52
第四章 LSP 增强深紫外 LED 中的 Fano 效应.....	55
4.1 引言.....	55
4.2 结果讨论	57
4.2.1 样品的 EL 谱表征.....	57
4.2.2 FDTD 模拟计算分析.....	57
4.3 本章小结	59
参考文献.....	61
第五章 总结与展望	63
附录 硕士期间发表和完成的论文	65
致谢.....	66

Contents

Chinese abstract.....	I
English abstract.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Surface plasmon polariton.....	1
1.1.1 The basic properties of surface plasmon polariton	2
1.1.2 The generation of surface plasmon polariton	4
1.1.3 Localized surface plasmon polariton (LSPR).....	6
1.2 The application of surface plasmon resonance (SPR)	7
1.2.1 The application of SPR in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)....	7
1.2.2 The application of SPR in Optoelectronic devices	8
1.3 Thesis outline.....	10
References.....	12
Chapter 2 Experiments and simulation methods	19
2.1 Preface	19
2.2 Methods of fabrication of gold nanoparticles and equipment	19
2.2.1 Ion sputtering technique	19
2.2.2 Rapid Thermal Annealing (RTA)	20
2.2.1 Vacuum Coating Systems	21
2.3 Materials characterization techniques	22
2.3.1 Scanning electron microscopy (SEM)	22
2.3.2 Atomic Force Microscope (AFM)	24
2.3.3 UV-Vis-Nir Spectrophotometer.....	25
2.4 Simulation method	26
2.4.1 Finite Difference Time Domain method (FDTD)	26
2.4.2 FDTD Solution software.....	29

2.5 Conclusion.....	34
Reference	35
Chapter 3 The research of asymmetric reflection effect Near the interface of Metal Nanoparticles	37
3.1 Preface.....	37
3.2 Simulation	38
3.2.1 Model building	38
3.2.2 The analysis of simulation results	39
3.3 Conclusions.....	50
Reference	52
Chaper 4 LSP enhance Fano effect in DUV-LED	55
4.1 Preface.....	55
4.2 Discussions.....	57
4.2.1 EL spectral analysis of the samples.....	57
4.2.2 The analysis of FDTD simulation results	57
4.3 Conclusions.....	59
References.....	61
Chapter 5 Summary and prospect	63
Appendix.....	65
Acknowledgements	66

第一章 绪论

近年来,随着纳米技术和微加工技术的高速发展,光子器件越来越微型化,集成度越来越高。但是由于衍射极限的限制,传统的光子器件难以实现其在纳米层面和结构上的相关应用,因此,在纳米尺度上探索光与物质相互作用的新现象、新结构以及新原理对现代信息技术的发展极其重要。纳米光子学这一学科的诞生,不仅为纳米光子学器件在物理学、化学、工程学和生物医学等方面的应用创造了新的空间,而且为在更小尺寸上的光学制造工艺技术开辟了一条新的途径。

当前,可在纳米尺度上调控的手段主要有两种:一种是基于光子晶体(Photonic Crystals)[1-3]的调控,对于光子晶体主要是通过其周期性的结构来实现对光的色散和传播的控制。特别地,具有缺陷的光子晶体还可以通过调控光的传输方向从而实现光子学回路与被动光学元件的光互联。然而,对光子晶体的结构设计和制作要求较高,并且其尺寸也仅是波长量级的。另一种调控手段则是基于表面等离子激元(Surface Plasmons Polaritons, SPPs)。表面等离子激元是金属表面的自由电子和光子相互作用形成的沿着金属表面传播的激发态倏逝波[4-10]相对于光子晶体而言,利用表面等离子体可以将光控维度降低,实现纳米尺度超衍射极限光传输的有效控制。另外,利用表面等离子体的较强局域性,还可以使电磁场空间局域电场得到增强[11-13],在提高 LED 发光效率方面也取得了良好效果[14-20]。

1.1 表面等离子激元

表面等离子激元(Surface Plasmon, SP),是指在一定条件下,金属表面自由电子和光子相互作用,发生集体振荡而产生的一种存在于金属表面的电磁波[9,10]。表面等离子激元包括表面等离子极化激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)和局域表面等离子激元(Localized Surface Plasmon, LSP)两种。

在共振条件下,金属表面会形成比较强的局域场,与金属表面的等离子体发生耦合,可以提高半导体材料的辐射跃迁几率,同时还能减少金属电极界面处表面等离子体对能量的损耗,从而提高发光器件的效率。通过金属表面的性

质来改变表面等离子体激元的特性成为研制新型的光子学器件的新途径。

1.1.1 表面等离子极化激元的基本性质

金属内部存在着大量的自由电子，当这些自由电子受到电场作用时，就会以一个特定的频率在金属表面进行集体振荡，这种振荡称为表面等离子体振荡 (Surface Plasmon Resonance, SPR)，而该特定的振荡频率则称为表面等离子体共振频率 (Surface Plasma Frequency)，如图 1-1 所示，图中 ε_1 和 ε_2 和分别为金属和介质的介电常数。该电磁场振荡在 z 方向具有局域性，当 $|z| \rightarrow \infty$ 时，纵向电磁场完全消失，且在金属表面时即 $z=0$ 时为最强。因此，电场可以写为

$$E = E_0 \exp[i(\beta x \pm ik_z z - \omega t)], \quad (1.1)$$

其中， β 为行波的传播常数， k_z 为波矢 k 在 z 方向的分量， $z > 0$ 时取+， $z < 0$ 时取-， ω 为入射光频率。在金属与介质界面处，电磁波应满足的边界连续性条件，即

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \quad (1.2)$$

$$\beta^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i k_0^2, i=1,2 \quad (1.3)$$

其中， k_{z1} 和 k_{z2} 分别为波矢 k_0 在 z 方向的分量，1、2 分别代表金属层和介质层。依据麦克斯韦方程组及界面处边界连续性条件可知：表面等离子体波只能存在介电常数符号相反的两种介质的界面上，比如金、银和铝等金属，其介电常数实部为负数，虚部为正数，且实部的绝对值远大于虚部。由于这类金属特殊的光学性质，使得表面等离子体波 (Surface Plasmon Wave, SPW) 可在该类金属和介质界面处传播。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库