

局域表面等离子体激元在光电器件中的应用

王纯子, 黄 凯

(厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

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。文章叙述了 LSP 的相关特性及影响其共振频率的几个因素。分析了 LSP 在光伏电池、光电探测器和发光二极管 (LED) 等领域的应用, 包括最近几年所取得的一些重要进步, 并着重介绍了我们小组近期在这些方面研究所取得的成果。

关键字: 局域表面等离子体激元 (LSP); 金属纳米颗粒; 发光二极管 (LED)

中图分类号: O431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-380X (2015) 03-0014-05

The Applications of Localized Surface Plasmon in Optoelectronic Devices

WANG Chun-zi, HUANG Kai

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

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. This paper we present a brief description of the relevant characteristics of the LSP and the factors that affect its resonant frequency. And then we introduce the applications LSP in photovoltaic cells, photodetectors, light-emitting diode (LED) and other areas, and highlight the achievements that our team achieved in these areas recently.

Key words: Localized Surface Plasmon (LSP); Metal Nanoparticles; Light-emitting-diode (LED)

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] 另一种则是基于表面等离子体激元 (Surface Plasmon Polaritons, SPPs)。光子晶体主要是通过改变周期性的结构调控光的传播和色散。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, 光子晶体的结构设计和制作要求较高, 并且其尺寸也仅限于波长量级。与光子晶体相比, 利用表面等离子体激元可有效实现纳米尺度超衍射极限光的传

收稿日期: 2014-04-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (项目编号: 61108064)。

作者简介: 王纯子 (1988-), 女, 广东汕头人, 硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料。

黄凯 (1980-), 男, 副教授, 主要研究方向: 纳米材料的光学/光电特性研究。

输控制, 将光控维度降低。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,^[4-6] 在提高 LED 发光效率方面也取得了良好效果。^[7-8]

1 表面等离子体激元

表面等离子体激元 (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激发态倏逝波。^[9,10]

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光子学器件的新途径。

表面等离子体激元不仅可以在金属表面上产生, 如果将金属制备成纳米颗粒, 在金属颗粒表面也产生局域表面等离子体激元 (Localized Surface Plasmon, LSP)。当尺寸接近或小于光波长的金属颗粒与光子发生相互作用时, 将使金属颗粒的电子云相对于核心发生位移。电子云与核心间由于库仑引力作用产生的恢复力将引起电子云在核心周围的振荡,^[11] 如图 1 所示, 该振荡被称为局域表面等离子体振荡 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)。振荡频率主要由金属的有效电子质量、电子密度、金属颗粒的大小、形状、介质环境等因素决定。^[12]

由于表面曲率的存在, 使得 LSPs 可以直接由平面光激发, 不存在 SPPs 激发所要满足的波矢量匹配问题。因此, LSPs 在物理、化学、医学及生物等领域具有更广泛、更重要的应用。

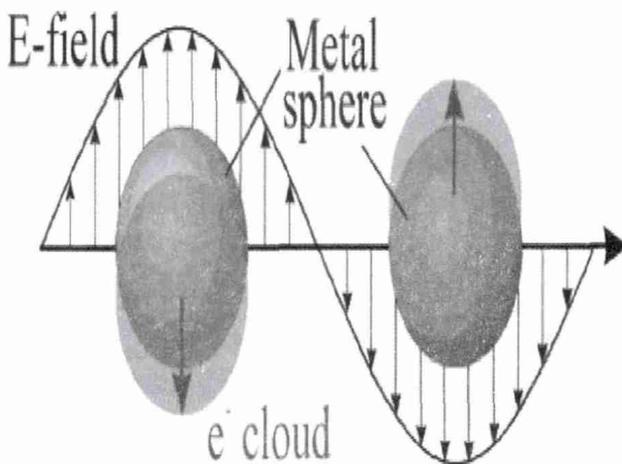


图 1 局域表面等离子体振荡示意图

当发生 LSP 共振时, 金属颗粒对光会有比较强的吸收和散射, 颗粒尺寸比较大时, 散射为主, 颗粒比较小时, 吸收为主。消光为吸收和散射的总和, 所以消光谱包含了颗粒的 LSP 共振和吸收信息, 也成为 LSP 共振带 (峰)。利用 T-marx、DDA、FDTD 等方法可以计算不同形状和大小金属颗粒的 LSP 共振特性。

2 局域表面等离子体激元在光电器件中的应用

金属表面等离子激元由于其特殊的性质在传感器、表面拉曼增强 (SERS)、太阳能电池、LED、生物分子检测等领域发挥了重大的作用。并且在大部分领域已经实现了商品化。

2.1 LSPR 在光伏电池中的应用

目前太阳能发电相对来说成本还很高, 为了使太阳能发电能够得到广泛的应用, 提高光转换效率和降低成本是需要考虑的两个主要因素。而利用金属纳米颗粒的光散射、近场增强以及局域表面等离子体极化激元增强薄膜太阳能电池光吸收率, 从而提高电池转换效率是当前表面等离子体光子学应用于太阳能电池的设计的一个热点。

入射光照射到金属表面时, 激发金属纳米颗粒表面局域等离子体共振会出现异常电子衍射和场的局域现象, 从而增强光的吸收。局域表面等离子体能在任何类型的光电池上得到应用, 并且都能提高光的吸收效率。Derkacs 等人在薄膜单晶硅电池上制备 Au 纳米颗粒, 使光电转换效率达到超过 8% 的增加。^[13] 2006 年, 澳大利亚新南威尔士大学的 S. Pillai 等人在 1.25 μm 厚的绝缘硅太阳能电池和基于平面晶片的电池上用 Ag 纳米颗粒, 达到了相对 33% 和 19% 的光电流增加。^[14] 2008 年 Moulin 等人报道将长 300nm、高 50nm 的椭圆形银纳米颗粒集成在薄膜微晶硅太阳能电池背面层上, 减少了光反射, 增强了光吸收, 从而提高电池相应的量子效率。^[15] 2008 年 Hagglund 等人通过金纳米颗粒局域表面等离子体增强提高了染料敏化太阳能电池载流子的产生率。^[16] 2008 年荷兰的 K. R. Catchpole 等人揭示出金属纳米颗粒的应用使得入射的阳光更分散, 因此, 可以使更多的光线进入光伏电池, 同时, 不同的尺寸和种类的微粒可以改进光俘获效果。^[17]

2010 年, 黄凯课题小组在以玻璃为衬底的阳极氧化铝薄膜 (AAO) 上观察到光反射的非对称效应。^[18] 入射光分别从样品的正面 (AAO 面) 和背面 (SiO₂ 面) 入射, 透射光谱并无明显差别, 而反射光谱则呈现非对称现象。对于特定的波长,

从样品的正面入射,反射光呈现相长干涉,透射光则呈现相消干涉。然而,光从背面入射,则反射光透射光都呈现相长干涉。

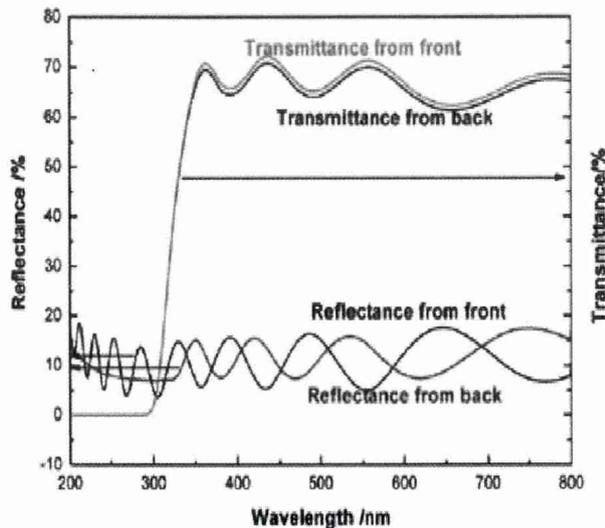


图2 10V电压下阳极氧化铝的反射谱和透射谱

图2为10V电压下阳极氧化铝的反射谱和透射谱,曲线呈典型的薄膜干涉图样。当入射光从正面和背面分别入射时,其透射光谱基本一致,而反射光谱干涉振荡的波峰和波谷几乎相反,即正面和背面的反射光相位相差近半个波长。可见,当光从背面入射时,能有效提高AAO的光吸收率。

目前,由于局域表面等离子体独特的光学特性,其在太阳能电池方面有着重要的应用,已成为国际上研究太阳能电池的一个热点。

2.2 LSPR在光电探测器中的应用

紫外探测技术在导弹预警、制导、生化分析、紫外通讯、明火探测、臭氧监测、生物医药分析、太阳照度监测、公安侦察等军用和民用方面有着广泛的应用,是继红外和激光探测技术之后的又一最新光电探测技术。而GaN基探测器由于具有低暗电流,高响应度和高灵敏度以及结构多样等特点,特别是p型GaN材料的突破,在紫外探测器领域得到广泛的应用,并带动了其发展。GaN基探测器有多种结构,如肖特基型,金属-半导体-金属(MSM)型,p-i-n型等。^[19-20]然而GaN基探测器的性能还比预期的要低得多,如何得到更低的暗电流和更高的响应度,以取代广泛使用的光电倍增管而检测到非常微弱的UV信号,是目前研究的一个重要方向。

金属纳米颗粒引起的表面等离子体共振为光电探测器性能的改善提供了新的机遇。通过入射光与纳米颗粒自由电子相互作用,激发局域表面等离子

体激元,从而增强GaN外延层的吸收,产生更多的电子-空穴对,进一步提高复合几率。而纳米颗粒的局域表面等离子体激元共振波长由其表面电荷分布和几何结构所决定,所以通过改变纳米颗粒的几何形状来可以调节其共振频率。同时,金属纳米颗粒还能引起更高的肖特基势垒使得金属-半导体界面耗尽层的宽度更高。黎大兵等人通过在GaN材料上镀上Ag颗粒成功地提高了GaN探测器的响应度。^[21]

2.3 LSPR在LED中的应用

LED因为具有寿命长、发光效率高、发热量低、响应速度快、环保节能等优点,在照明、通信、医疗和生活等各个领域有着广阔的应用前景。

提高LED发光效率的基本途径分为两个:一是提高其内量子效率,二是提高其外量子效率。外量子效率可以看成内量子效率和光提取率的乘积,也就是说,对LED的研究方向主要是提高其内量子效率和光抽取效率。已经有实验证实在InGaN上沉积10nm厚的银或者铝金属薄膜,可以提升LED的内量子效率。^[22]因为,当量子阱放置在金属的临近区域,金属薄膜表面所激发的表面等离子体激元能够增加LED的态密度,由于量子阱与表面等离子体之间强烈的耦合,使得量子阱的自发辐射得到很大的增强。^[22-24]

而大部分LED材料面临的一个难题是光提取效率较低,即器件内产生的光子往往不能有效地辐射出去。LED所使用半导体的折射率通常会比周围介质折射率高,光线在半导体/空气界面处容易发生全反射而返回器件中去,导致LED的光提取效率较低。目前,提高LED光提取效率的方法主要是靠表面加工工艺。由于金属纳米颗粒的表面曲率半径极小,LSPR效应可以使得金属纳米颗粒表面附近空间中的局域电磁场得到极大的增强,这种效应最显著的光学表现就是增强光散射和光吸收,从而使金属纳米颗粒的吸收谱中产生强烈的共振吸收峰。

Zhang等人对介质上的Ag纳米方块颗粒进行研究,发现了纳米颗粒与介质相处作用产生Fano效应,为优化纳米结构的灵敏度提供了一种新的策略。^[25]

在今年发表在Scientific Report上的文章,黄凯课题组提出了一种增强深紫外LED发光的方法。^[26]用倾斜沉积法在LED上表面沉积多边形的Al颗粒。光无论从LED的正面还是蓝宝石衬底一侧入射都能够得到有效增强,这是由铝纳米颗粒的局域表面等离子体耦合所产生的。

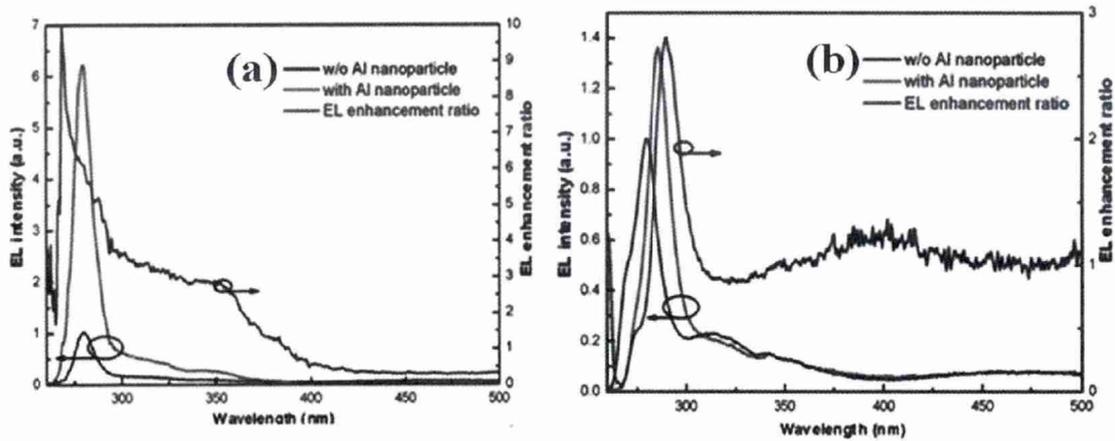


图3 倾斜沉积 Al 纳米颗粒前后深紫外 LED 顶 (a) /底 (b) 发射 EL 光谱及其增强比

图3 (a) 倾斜沉积 Al 纳米颗粒前后深紫外 LED 顶发射 EL 光谱及其增强比。明显可以看到, 两个样品都在 279nm 处均存在强发光峰, 该峰的出现可归因为多量子阱的带边发光。沉积 Al 纳米颗粒后, 发光增强比是波长的函数, 在波长较短处, 增强比较高, 是典型的 LSP 增强效应, 在波

长为 268 处, EL 增强比约为 10, 而在主发光波长 279nm 处, EL 强度约提高了 614%。

从图中还可以看到, 增强比曲线高度不对称, 短波长区域比长波长区域更为陡峭, 所以, 应该有一个峰在波长更长的地方 (约 285nm 处), 在 350nm 左右处同样能见一个小突起。

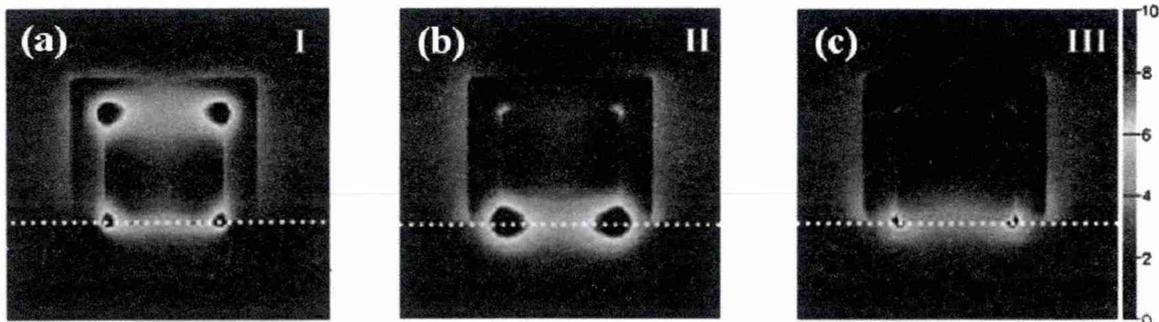


图4 FDTD 计算的三个峰对应的电场分布图

用 FDTD 计算得到电场分布图, 如图4所示, 从图中可以看出, 这是明显的由衬底诱导的 Fano 共振效应引起的。对于较短波长的谐振模, 在平行于器件方向的表面, 辐射光大部分直接回到 LED, 并导致 LED 的全反射和再吸收。

所以, 通过金属纳米颗粒激发局域表面等离子体共振, 可以有效提高 LED 的光抽取效率。

3 结束语

金属纳米材料以其所具有的独特的局域表面等离子体激元特性, 受到国内外研究者的广泛关注。大量的科学研究表明其在太阳能电池、LED、光电探测器等光电器件中有潜在的应用价值, 此外, 其在超分辨率光刻、表面增强拉曼散射、生物传感器等方面也有着光明的应用前景, 这将为科学研究和人类科技进步开辟新的天地。

参考文献:

[1] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid

- state physics and electronics [J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(20):2059-2062.

[2] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(20):2486-2489.

[3] 温熙森. 光子/声子晶体理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社 2006.

[4] DL Jeanmarie and RP Van Duyne. Surface Raman spectro-electrochemistry, part 1: heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. J. Electroanal. Chem., 1977, (84):1-20.

[5] GC Schatz, MA Young and RP Van Duyne. Electromagnetic mechanism of SERS [M]. Berlin: Springer 2006.

[6] AD McFarland, MA Young and RP Van Duyne. Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. B 2005, (109):11279-11285.

[7] K. Okamoto, I. Niki and A. Shvartsner, et al. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells [J]. Nature Mater 2004, (3):601-605.

(下转第 57 页)

较高的切削速度、低进给量和背吃刀量的方式进行切削加工, 兼顾生产效率与合理的切削力、切削温度和刀具使用寿命。

参考文献:

- [1] 陶真, 孙剑飞, 李刘合, 等. 涂层硬质合金刀具切削钛合金仿真研究[J]. 机械设计与制造, 2013, (11): 13-16.
- [2] 冯鸿钦. 硬质合金刀具和涂层刀具车削加工 Ti-6Al-4V 的性能研究[J]. 龙岩学院学报, 2010, 28(2): 29-31.
- [3] 李友生, 邓建新, 李甜甜, 等. 不同刀具材料高速车削钛合金的性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(15): 29-32.
- [4] Dewes RC, Aspinwall DK. A review of ultra high speed milling of hardened steels [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, (6): 1-7.
- [5] Recht RF. A Dynamic Analysis of High-Speed Machining [C]. Edited by R. Komanduri, K. Suvrarnanian et al. ASME, U. S. A, 1984: 83-93.
- [6] 艾兴. 高速切削加工技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 39-41.
- [7] 刘东, 陈五一. 钛合金 TC4 切削过程流动应力模型研究[J]. 塑性工程学报, 2008, 15(1): 167-171.
- [8] 何宁. 高速切削技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2012: 21-23.
- [9] 王苏东. 基于 DEFORM-3D 的钛合金切削过程有限元仿真[J]. 装备制造技术, 2009, (12): 30-32.
- [8] CY Cho, MK Kwon and SJ Lee, et al. Surface plasmon-enhanced light-emitting diodes using silver nanoparticles embedded in p-GaN [J]. Nanotechnology, 2010, (21): 205201.
- [9] U. Fano. The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces [J]. J. Opt. Soc. Am., 1941, 31(3): 213-217.
- [10] RH Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films [J]. Phys. Rev., 1957, 106: 874-881.
- [11] KA Willets and RP Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing [J]. Rev. Adv. 2006, (58): 267-297.
- [12] KL Kelly, E. Coronado, LL Zhao, et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, (107): 668-677.
- [13] Derkacs D, Lim SH, Matheu P, et al. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface Plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, (89): 0931031-0931033.
- [14] Catchpole, KR and S. Pillai. Absorption enhancement due to scattering by dipoles into silicon waveguides [J]. Journal of applied physics, 2006, (6): 044504-8.
- [15] Pillai S, Catchpole KR, Trupke T, et al. Surface Plasmon enhanced silicon solar cells [J]. J. Appl. Phys., 2007, 101: 093105-8.
- [16] Hagglund C, Zach M, Kasemo B. Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 013113-3.
- [17] Catchpole KR, Polman A. Plasmonic solar cells [J]. Optics express, 2008, 16(26): 21793-21800.
- [18] Huang K, Li Y, Wu Z, et al. Asymmetric light reflectance effect in AAO on glass [J]. Optics express, 2011, 19(2): 1301-1309.
- [19] B. Boratynski, M. Tlaczala. UV Solid-State Light Emitters and Detectors [M]. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht The Netherlands, 2004: 18.
- [20] CF Bohren, DR Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles [M]. New York: Wiley, 1998.
- [21] Dabing Li, Xiaojuan Sun, Hang Song, et al. Realization of a High-Performance GaN UV Detector by Nanoplasmonic Enhancement [J]. Adv. Mater., 2012, (24): 845-849.
- [22] Okamoto K, Niki I, Shvartser A, et al. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells [J]. Nature materials, 2004, 3(9): 601-605.
- [23] Okamoto K, Niki I, Scherer A, et al. Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaN/GaN quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy [J]. Applied Physics Letters, 2005, (87): 071102.
- [24] Zhao J, Li K, Kong FM, et al. Enhancement of blue light emission using surface plasmons coupling with quantum wells [J]. Progress In Electromagnetics Research, 2010, 108: 293-306.
- [25] Zhang S, Bao K, Halas NJ, et al. Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube: a route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed [J]. Nano letters, 2011, 11(4): 1657-1663.
- [26] Huang K, Gao N, Wang C, et al. Top- and bottom-enhanced electroluminescence of deep-UV light-emitting diodes induced by localised surface plasmons [J]. Scientific reports, 2014, (4): 1-6.