

图 3.24 反射式表面等离子体彩色滤光片基本结构示意图。左下角的插图为利用聚焦离子束直写加工出的样片的扫描电子显微镜照片，其中比例尺为  $1\mu\text{m}$ 。

相比于透射式表面等离子体彩色滤光片，反射式滤光片的基本原理要简单一些。当光入射到反射式滤光片表面时，通过上层的纳米金属光栅结构可以激发起 MIM 波导中的特定表面等离子体模式，从而将电磁能量耦合到波导之中。在反射谱中，对应激发表面等离子体模式的波长反射率便会达到极小值，也就是说其对应的颜色会在反射光中消失，从而反射光本身会呈现被吸收颜色的互补色。这一过程和颜料的原理相似：我们肉眼看到的颜色都是被颜料物质吸收掉的颜色互补色。因而在反射式滤光片中，我们关注的是在颜料和染料中常用的 CMY 色彩模型，其中青色 (cyan)，品红 (magenta) 和黄色 (yellow) 为三种基本颜色，其他颜色可以由这三种颜色混叠而成，其中叠加关系如图 3.25 所示。

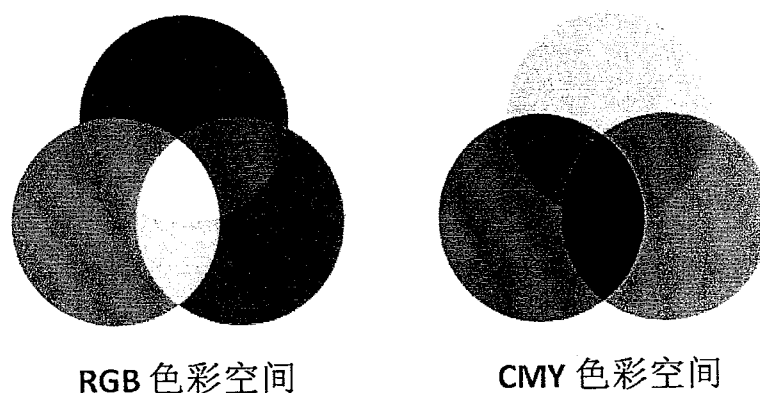


图 3.25 RGB 色彩空间和 CMY 色彩空间示意。其中 RGB 空间三基色分别为红色，绿色和蓝色，CMY 空间三基色分别为黄色，品红和青色。

通过求解式 (3.3)，我们得到由铝/二氧化硅/铝组成的 MIM 波导中表面等离子体模式的色散分布，如图 3.26 所示。此色散分布的特性和上节中给出的结果图 3.19 (a) 类似，因而此处我们仍然使用表面等离子体奇模作为主要的研究对象。但是需要注意的是，此时我们设计得到的颜色为表面等离子体模式耦合吸收波长对应颜色的互补色。图中黄色，品红和青色三个点代表了我们设计预想得到的 CMY 三基色，其分别对应于滤色片吸收蓝色，绿色和红色的波长。三种颜色对应于不同的横向波矢量和光栅周期，因而我们只要能加工出具有相应光栅周期的结构，就可以在反射光谱中得到设计的颜色。

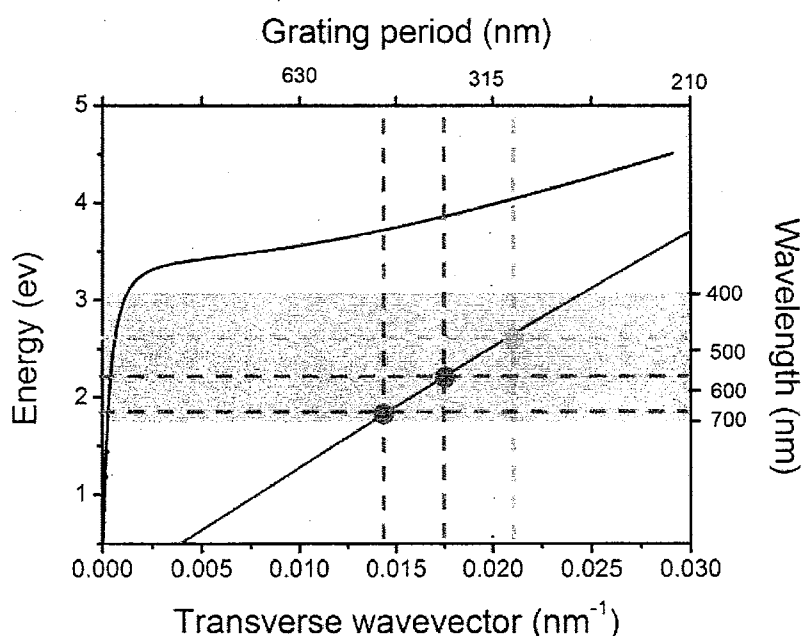


图 3.26 由铝/二氧化硅/铝构成的 MIM 波导中表面等离子体模式的色散分布。二氧化硅介质层的厚度为 100nm。蓝色曲线对应于偶模，红色曲线则对应于奇模。

利用和图 3.20 给出的流程类似的方法（电子束沉积以及聚焦离子束直写），我们制作了具有不同光栅周期的反射式表面等离子体滤光片，其样片的扫描电子显微镜照片由图 3.24 左下角插图给出。黄色，品红和青色的滤光片对应的光栅周期分别为 300nm，360nm 和 450nm，光栅占空比都约为 0.75 左右。每个样片上滤光片都是 4x4 的阵列结构，单元尺寸为 10 $\mu\text{m}$ x10 $\mu\text{m}$ 。图 3.27 给出了反射式滤光片在光学显微镜下观察到的图像以及对应测得的反射率谱线。从图中我们可以清晰地看到其呈现出了我们预想得到的 CMY 三基色，并且其对应测得的谱线

中反射率最低时的波长和图 3.26 所示的色散分布中耦合激发表面等离子体模式的波长十分吻合。

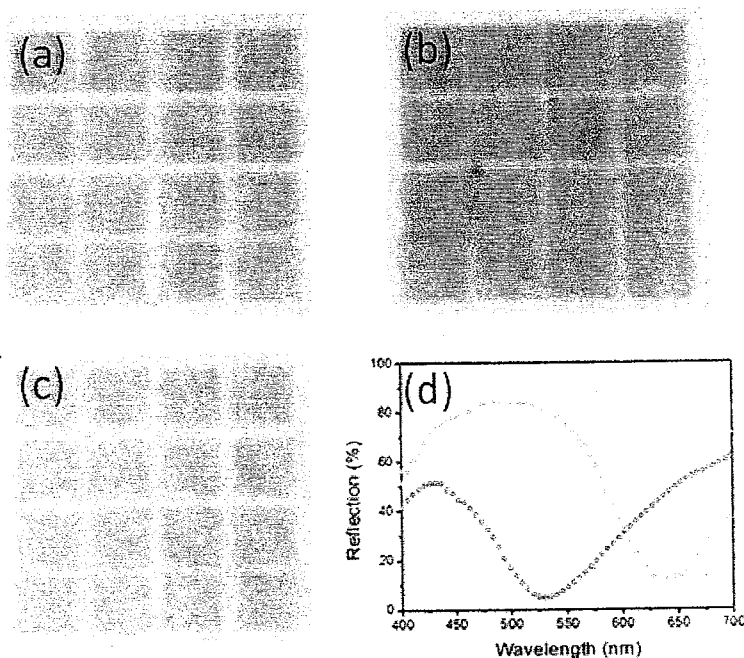


图 3.27 (a) ~ (c) CMY 三基色的反射式滤光片在光学显微镜下的照片。滤光片单元尺寸为  $10\mu\text{m}$ ; (d) 实验测得对应于 CMY 滤光片的反射光谱。

由于此处滤光片中我们采用的是二维光栅，因而如果光栅在两个垂直方向上的周期不同，便会在各自的方向上产生不同的颜色，进而这两种颜色混叠后会产生另一种新的颜色。为了验证这一点，我们制作了正交方向上具有不同周期的三叶式反射式滤光片，如图 3.28 (a) 所示。每个叶片上包含两个不同的光栅周期，其中上方的叶片为  $300\text{nm}$  和  $360\text{nm}$ （对应黄色和品红），左下方的叶片为  $360\text{nm}$  和  $450\text{nm}$ （对应品红和青色），右下方的叶片为  $450\text{nm}$  和  $300\text{nm}$ （对应青色和黄色）。当非偏振的白光照射到滤光片表面时，每个叶片上产生的两种颜色混叠后产生了红绿蓝三种新的颜色（图 3.28 (c)），其混叠规律符合图 3.25 给出的 CMY 色彩空间叠加原理。最后，为了更直观的呈现这种反射式滤光片可以叠加产生整个可见光波段上的主要颜色，我们加工出了由不同周期结构组成的单词“color”，如图 3.28 (d) 所示。每个字母的尺寸为  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 。当非偏振的白光照射到样片表面时，我们可以看到每个字母显现出各不相同的颜色，由此进一步证明了这种表面等离子体反射式滤光片具有能够产生任意常用颜色的特性。

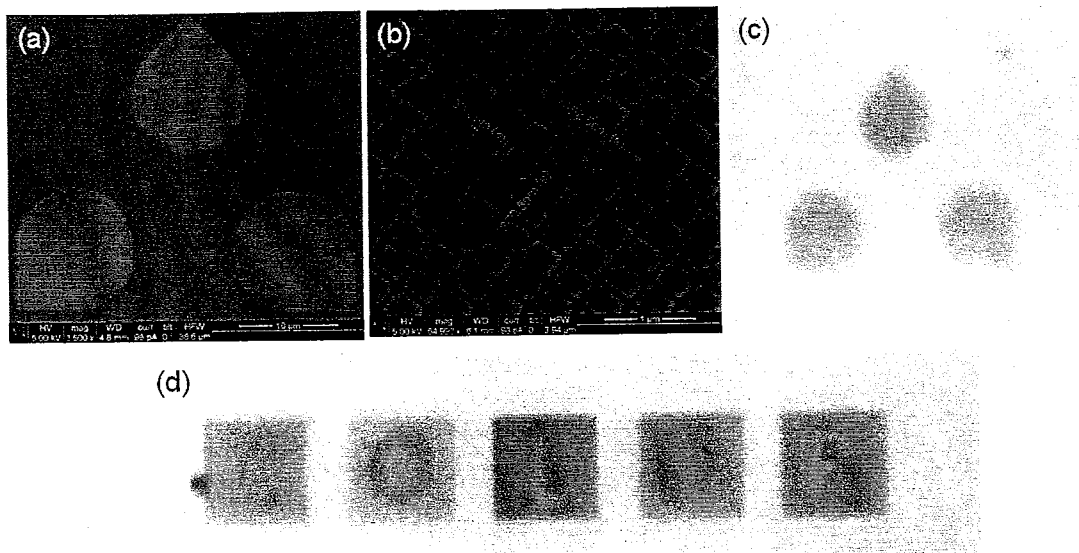


图 3.28 (a) 三叶式反射式滤光片的扫描电子显微镜照片；(b) 局部放大的扫描电子显微镜照片；(c) 三叶式反射式滤光片在光学显微镜下观察到的图像；(d) 由不同周期的结构构成的单词“color”在光学显微镜下的照片。每个字母的尺寸为  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 。

以上我们所提到的表面等离子体滤光片的样片都是基于电子束沉积和聚焦离子束直写的方式加工而成的。虽然聚焦离子束直写可以制作出特征尺寸很小的纳米结构（ $20\sim 30\text{nm}$ ），但是由于技术本身的特点，聚焦离子束直写只适用于制作小面积的纳米图形（面积一般为亚毫米量级）。对于大面积的纳米图形，我们必须寻求新的高效加工方法。这里，我们再简单介绍一种基于纳米压印技术的多层图形转移方法，并给出我们利用这种方法所加工出的大面积表面等离子体滤光片实例。

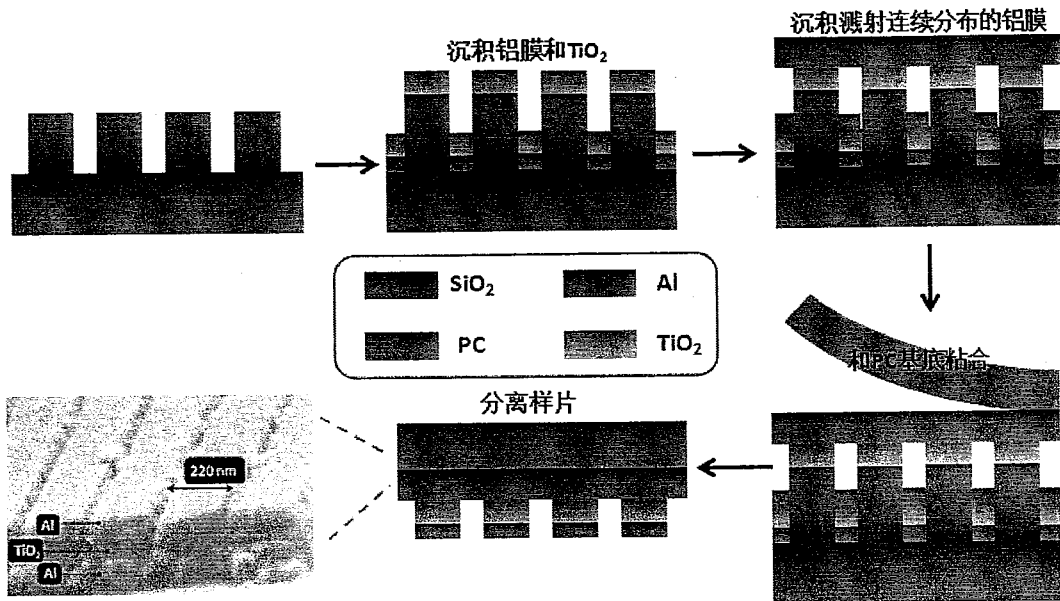


图 3.29 多层图形转移方法的基本流程示意以及由此加工出的滤光片的扫描电子显微镜照片。

多层图形转移方法的流程由上图给出。考虑到加工过程的简化，作为示例，此处我们采用二氧化钛作为介质层重新设计了一片呈黄色的反射式表面等离子体滤光片并采用一维的光栅结构。整个制作过程基本步骤如下：首先我们在用纳米压印光技术（Nanoimprint Lithography）制作的周期为 220nm 二氧化硅模板上利用电子束沉积的方法分别沉积 30nm 和 40nm 铝膜和二氧化钛薄膜。然后用溅射的方法沉积 100nm 厚的连续分布的铝膜。接下来在 160°C 的温度和 50psi 的压力下将整个结构与比较有弹性的聚碳酸酯（Polycarbonate, PC）基底紧密接触。最后将整个样片与初始的二氧化硅模板相剥离，便形成了最后的结构。样片制作完成后在扫描电子显微镜下的照片由图 3.29 左下角的插图给出。

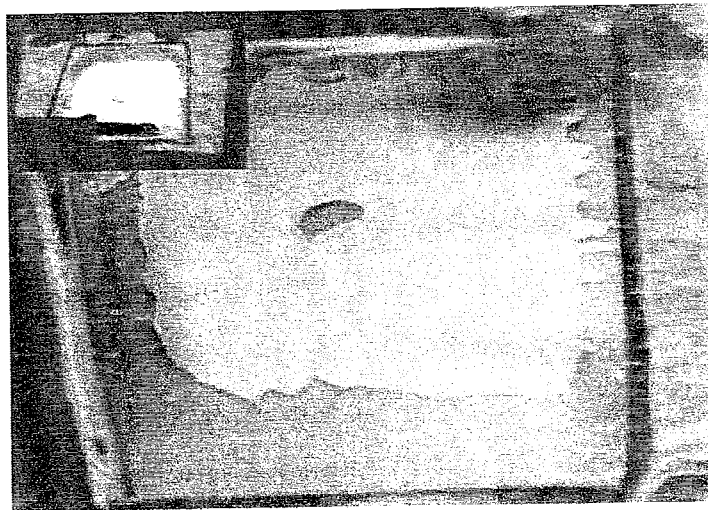


图 3.30 由多层图形转移方法加工出的滤光片在室内白色灯光下的照片。其尺寸约为  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 。左上角的插图为例片反面在同样光线照射下的照片。

图 3.30 给出了样片在白色灯光下的照片。样片尺寸约为  $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ ，整个结构区域呈现出明亮的黄色，这与我们设计初衷相吻合。其中左上角给出了样片反面（连续无结构的铝膜）在同样光线照射下呈现出银白色的照片，可以看出两者对比十分明显。实验结果表明多层图形转移方法确实是一种加工大面积的多层周期纳米结构的有效方法，因而其对推动表面等离子体滤光片的实用化进程具有重要意义。

### 3.5 本章小结

本章从讨论表面等离子体亚波长 MIM 和 IMI 波导结构入手，详细推导和总结了电磁波在其中的色散关系及传播规律，并由此出发设计出包括金属纳米透镜，光束偏折器以及高分辨率表面等离子彩色滤光片在内的各种纳米光学器件。通过软件电磁仿真和实验加工测试，我们验证了各种器件预期的功能特性。相比于传统的光学器件，这些表面等离子体纳米器件不但拥有良好的光学性能，而且具有体积尺寸以及物理化学性质稳定等内在优势，因为其特别适合用于微纳光学系统之中。

## 第 4 章 表面等离子体亚波长金属结构在薄膜光伏技术中的应用基础研究

表面等离子体在亚波长金属结构中的高局域场分布特性为薄膜光伏技术的研究提供了一条新的有效途径。近年来,国际上对表面等离子体在增强薄膜太阳能电池转换效率方面的研究方兴未艾,各种关于新颖结构的相关报道层出不穷。在本章中,我们主要研究表面等离子体 MIM 结构在薄膜光伏技术中的应用。为了保证体系结构的完整,我们还介绍了另外几种现今比较流行的用于增强薄膜电池光电转换效率的表面等离子体结构。本章内容主要分为以下 3 个部分:

一:给出了光伏技术研究的背景概述,了解薄膜光伏技术中存在的问题和相应的解决方案;

二:简单介绍和表面等离子体相关的包括金属纳米粒子和金属表面缺陷在内的两种常用于增强薄膜电池光电转换效率的结构;

三:在讨论利用透明金属电极代替传统氧化铟锡电极可行性的基础上,详细介绍我们利用透明金属电极组成的 MIM 结构增强有机薄膜太阳能电池的原理以及整个实验加工流程及测试结果。

### 4.1 光伏技术研究概述

太阳是能量的天然来源。地球上每一个生物的生存,都是直接或间接依赖于来自太阳的能量。太阳能是各种可再生能源中最重要的基本能源,生物质能、风能、海洋能、水能等都来自太阳能,因而从广义上讲,太阳能包含以上各种可再生能源。从狭义上说,太阳能作为可再生能源的一种,则是指太阳能的直接转化和利用。利用半导体器件的光伏效应原理把太阳辐射能转换成电能利用的技术便称之为太阳能光伏技术。

二十世纪 50 年代,光伏技术领域出现了两项重大技术突破:一是 1954 年美国贝尔实验室研制出效率为 6% 的实用型单晶硅电池<sup>[90]</sup>,二是 1955 年以色列学者 Tabor 提出选择性吸收表面的概念和理论并成功研制了选择性太阳能吸收涂层<sup>[91-92]</sup>。这两项技术突破为太阳能利用进入现代发展时期奠定了技术基础。

2008年,全球的光伏电能产量约为5GW,并有望在2015年突破20GW。因此,光伏技术成为了解决全球社会面临的能源问题的关键点。然而对于市场而言,当前影响光伏技术大规模应用的主要障碍是它的制造成本太高。在众多发电技术中,太阳能光伏发电仍是花费最高的一种形式。根据研究报道,如果要将太阳能光伏技术推广到和化石能源发电技术一样的大规模应用,其器件制造成本必须至少降至为现在的30%左右。因此,发展太阳能光伏技术的主要目标是通过设计新型的器件结构,改进现有的制造工艺,开发新颖的半导体材料等方式降低制造成本,提高光电转换效率。

现今市场上比较成熟的光伏电池主要是基于厚度为180-300 $\mu\text{m}$ 的晶体硅太阳能电池,并且大部分的成本来源于硅材料本身。有鉴于此,越来越多关注的目光投向了各种薄膜太阳能电池。根据美国NanoMarkets公司2008年发布的白皮书《走向成功的薄膜光伏》及之前出版的《薄膜、有机、可印刷光伏市场:2007-2015》研究报告中的预测,由于采用简单印刷制造工艺降低了成本,以及通过技术改进提高了效率,薄膜太阳能电池有望取代传统的晶体硅电池从而成为光伏市场上的主流技术。一般来讲,薄膜太阳能电池涉及到的材料主要包括:非晶硅、多晶硅,碲化镉(CdTe)、铜铟镓硒(CIGS)、铜铟硒(CIS)以及各种有机半导体材料。薄膜电池的材料厚度一般不超过2 $\mu\text{m}$ ,因而相比于传统的较厚的太阳能电池,其在载流子收集长度上具有先天优势。但是薄膜电池也存在的一个很大的问题:就是对太阳辐射的吸收率较低。由于本身材料层厚度很小,导致了其在靠近材料能量带隙处的吸收率非常低,从而限制了最终的光电转换效率。图4.1给出了标准的AM1.5太阳辐射光谱以及当入射光单次通过一块厚度为2 $\mu\text{m}$ 的晶体硅时被吸收到的能量比重<sup>[93]</sup>。从图中可以看出,在靠近晶体硅带隙的波长范围内(900~1200nm),其对太阳辐射的吸收率非常低。因此,如何有效的捕获入射光并将其限制在材料层之中传播从而提高吸收率对于提高薄膜太阳能电池的性能有着极其重要的意义。

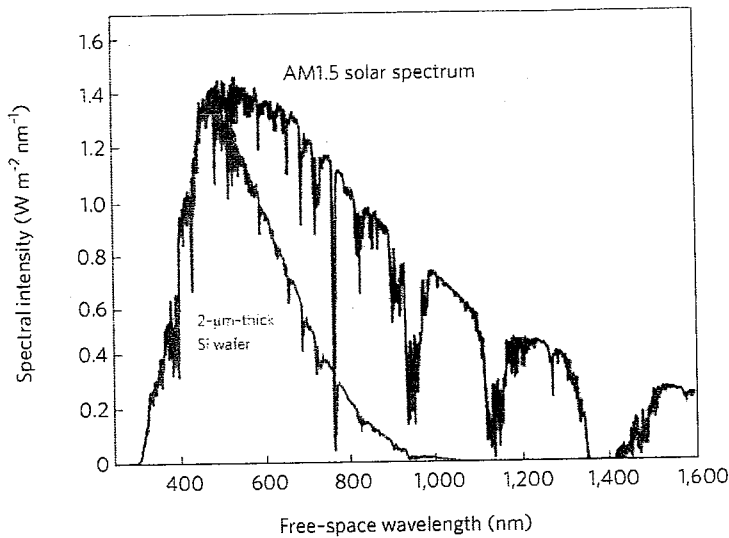


图 4.1 AM1.5 太阳辐射光谱以及光单次通过  $2\mu\text{m}$  厚度的晶体硅时被吸收掉的能量比重。

在传统的晶体硅电池中，入射光的捕获作用一般是通过在晶体硅的表面加工出锥形结构来实现的<sup>[94]</sup>。这些锥形结构可以将入射光通过大角度散射到晶体硅的材料层之中，以此增加入射光在材料中的等效光程。不过这些大尺度的锥形结构并不适合薄膜电池结构。一方面是由于锥形结构本身的表面起伏可能超过材料层厚度而抑制了材料中等效光程的增加，另一方面其可能会增加少数载流子在表面和结区的复合几率从而降低电池效率。

利用纳米金属结构中的表面等离子体是增加薄膜太阳能电池对入射光捕获能力的一条有效途径。表面等离子体的高局域场分布特性可以将入射光限制在一个很小的区域内并且使得其电磁场强度成倍增长。这样便可以在很大程度上提高薄膜太阳能电池的能量吸收率从而增强其光电转换效率。在过去的几年里，国际上对利用表面等离子体增强包括晶体硅，有机聚合物，染料敏化等在内的各种薄膜太阳能电池效率的研究十分活跃。不过从根本上说，利用表面等离子体增强薄膜电池对入射光的吸收率主要分为以下三种类型：1. 利用金属纳米粒子的散射和激发局域表面等离子体的效应来增强吸收层中的光强分布；2. 利用带有表面结构的金属衬底作为基底反射层激发表面等离子体以减小入射光的反射；3. 利用金属纳米光栅作为透明电极激发表面等离子体增强吸收层中的光强分布。本文的工作主要是基于第三种类型。我们利用透明金属电极和基底金属电极组成类似于 MIM 结构来增强薄膜太阳能电池的能量吸收率。为了保证体系的完整性，我们

先分别简单介绍前两种类型的薄膜电池结构原理。

#### 4.2 金属纳米粒子结构对薄膜太阳能电池效率的增强作用

根据金属纳米粒子在薄膜太阳能电池中所处的位置不同,其增强吸收层吸收效率的机理也不尽相同,但基本可以分为两类,如图4.2所示。一种是金属纳米粒子位于空气和介质层的交界面处(图4.2左侧),这时主要是通过金属纳米粒子的散射作用来增强吸收层对光的吸收。另外一种金属纳米粒子分布在介质层和材料层的交界面处(图4.2右侧),此时主要是依靠激发局域表面等离子体来增强材料层中的电磁场分布从而提高能量吸收率。

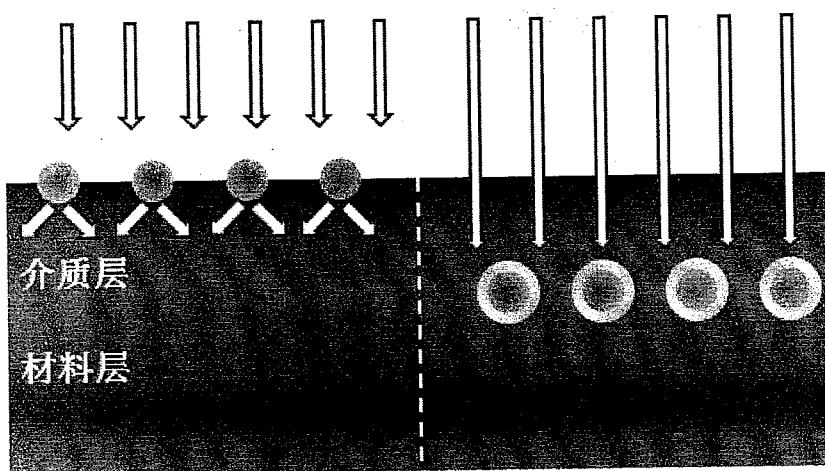


图4.2 金属纳米粒子在薄膜太阳能电池中两种不同位置的分布示意

首先我们先来看第一种情况。一般来说,当光入射到处于各项同性介质的金属纳米粒子上时,前向和后向的散射光应该几乎是对称的<sup>[95-96]</sup>。但是如果金属纳米粒子本身处于两种不同介质的交界面时,情况就不同了,大部分散射光会进入具有较大介电常数的介质中,如图4.2左侧所示的情况<sup>[97]</sup>。进入介质层的散射光会以一定的角度在介质层和材料层之间传播,也就等效增加了光程。当散射角足够大时,散射光还可能被限制在材料层中以全反射形式传播。并且如果材料层底部有一个高反射率的金属基底,那么一部分的散射光会最终回到空气和介质层的交界面重新被金属纳米粒子散射。此时,根据散射定理,大部分能量还是会重新进入到介质层之中进行再一次的循环,只有很小一部分能量会辐射到空气之中。从整个过程可以看出,入射光在材料层中的光程经过各个环节被逐步增加了,因

而其最终的吸收率和光转换效率都得到了增强。

A. Polman 于 2008 年时在他们的论文中指出,入射光通过金属纳米粒子散射耦合的效率和纳米粒子本身的大小和形状有关<sup>[98]</sup>,如图 4.3 所示。对于尺寸越小,等效偶极子动量越靠近介质层的金属纳米粒子来说,散射耦合进入介质层的能量就越多。例如对于一个处于空气和硅基底交界面处的理想偶极子来说,可以有高达 96% 的能量进入到硅基底中。此外,由于这些通过金属纳米粒子产生的光耦合效应在表面等离子体共振的情况下效果最为显著,我们便可以通过改变纳米金属离子的表面等离子体共振频率对其进行调制。

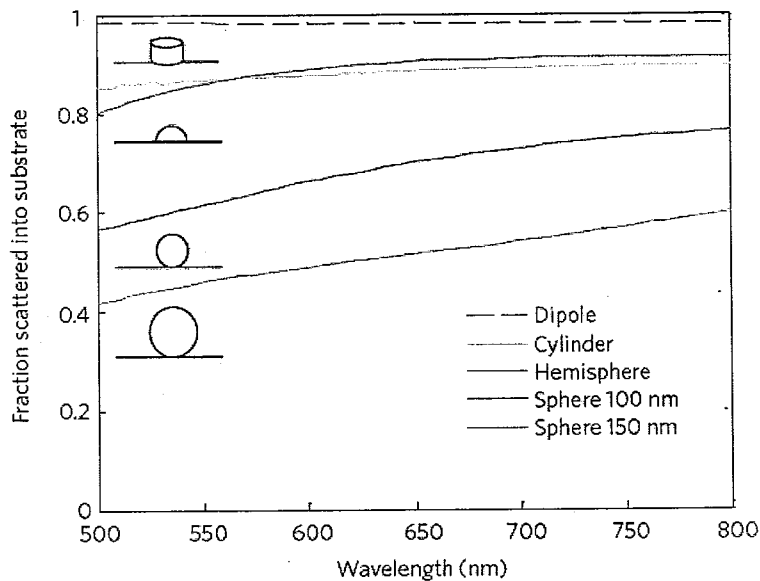


图 4.3 不同形状和大小的纳米金属粒子与散射耦合进入介质层的能量比例关系。引自文献[98]

基于纳米金属粒子耦合散射原理,过去几年中有很多相关的实验结果报道<sup>[99-102]</sup>。例如 S. Pillai 等将银纳米粒子沉积在了半导体层厚度为  $1.25\mu\text{m}$  的绝缘硅 (silicon-on-insulator, SOI) 电池表面<sup>[102]</sup>。通过和参照的器件对比可以看出,有银纳米粒子的电池光电流得到了很大的增强,如图 4.4 所示。特别在接近硅材料吸收带隙的  $1050\text{nm}$  波长处,其光电流增强了约 16 倍。这进一步的证明了纳米金属粒子的散射耦合作用在增强太阳能电池效率过程中起到了关键性的作用。

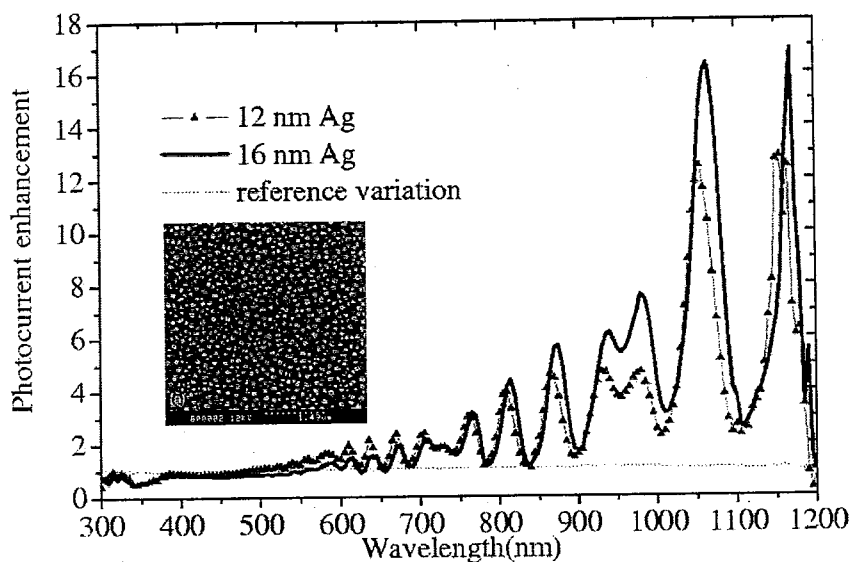


图 4.4 银纳米粒子在半导体层厚度为  $1.25\mu\text{m}$  的绝缘硅太阳能电池中产生的光电流增强效果分布曲线。其中的插图为银纳米粒子的扫描电子显微镜照片。引自文献[102]

接下来我们讨论如图 4.2 右侧所示的第二种情况。当光入射到纳米金属粒子表面时，会在金属粒子周围激发起很强的局域表面等离子体，此时这些纳米金属粒子可以被当作是以局域表面等离子体模式来存储太阳辐射能量的装置。利用这些局域表面等离子体所形成的高强度局域场分布，我们可以增强材料层对入射光能量的吸收。这种局域增强模式对于直径为  $5\sim 20\text{nm}$  左右的小尺寸金属纳米粒子特别有效。但是需要注意的是，局域增强模式仅适用于载流子扩散长度较短的情况，诸如有机或者有直接带隙的无机半导体材料。

例如 Kim 等人将尺寸为  $13\text{nm}$  左右的银纳米粒子用电镀的方法沉积在有机聚合物薄膜太阳能电池的空穴传输层 (PEDOT: PSS) 中，如图 4.5 所示<sup>[103]</sup>。通过测试其光电转换效率 (Incident Photon to Current Efficiency, IPCE) 可以看到，相比于参照器件，包含银纳米粒子的薄膜电池整体转换效率提高了约 20%。除了有机聚合物太阳能电池，此原理还可以用在染料敏化薄膜电池中以实现类似的增强效果<sup>[104]</sup>。

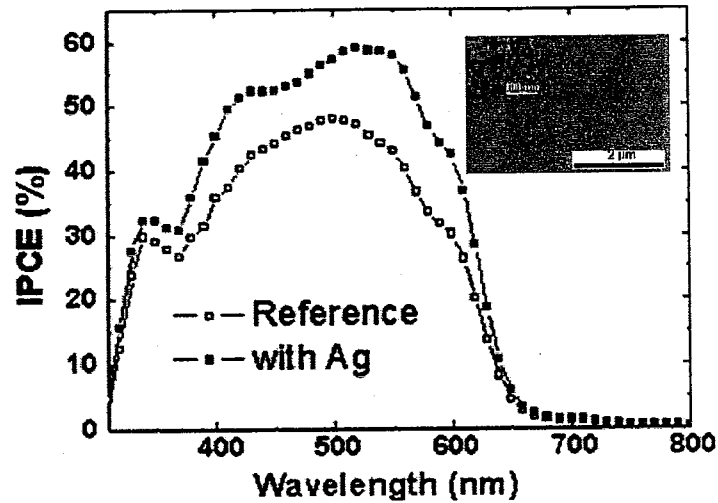


图 4.5 包含银纳米粒子的有机聚合物薄膜电池和参照器件的光电转换效率对比。其中的插图 为银纳米粒子的扫描电子显微镜照片。引自文献[103]

#### 4.3 具有表面结构的金属衬底对薄膜太阳能电池效率的增强作用

另外一种比较常见的用于增强薄膜太阳能电池效率的方法就是利用具有表面结构的金属衬底作为电池的基底反射层，如图 4.6 所示。当入射光经过材料层入射到金属衬底时，金属衬底上的表面结构会给入射光附加一个横向的波矢量，使得其满足表面等离子体的激发条件从而激发起沿材料层和金属衬底交界面横向传播的表面等离子体，从而可以捕获入射光使其限制在材料层中传播并由此提高材料层对入射光能量的吸收。这个过程类似于我们在 2.3.2 节中讲到的利用金属光栅结构来激发表面等离子体的方法。

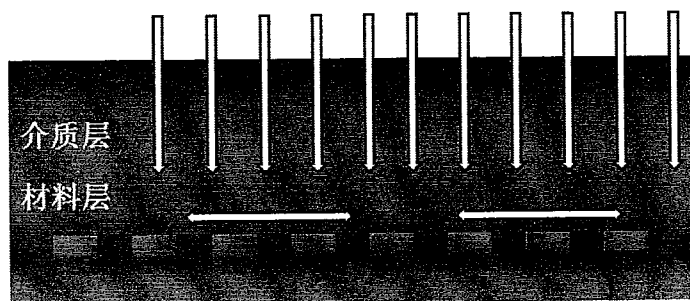


图 4.6 具有表面结构的金属衬底作为薄膜太阳能电池基底的基本结构示意图

由第二章表面等离子体的基本性质我们了解到表面等离子体的激发和周围材料的介电常数以及光栅周期有关。因而如果在这个方法中我们选择了具有周期性光栅结构的金属作为衬底,那么我们便可以通过设计光栅周期来选择最佳的表面等离子体激发波长,使其更好的与材料层带隙附近的低吸收区域相匹配,从而从整体上增加材料层的光吸收率。当然,表面结构不仅仅局限于周期性的光栅结构,非周期或者其它的表面缺陷也一样可以起到薄膜电池的效率增强作用。

例如斯坦福大学的研究人员便将周期性的纳米颗粒图形转移到了染料敏化太阳能电池的金属衬底上,利用入射光激发表面等离子体来增强染料层对入射光的吸收率从而提高太阳能电池的能量转换效率<sup>[105]</sup>。

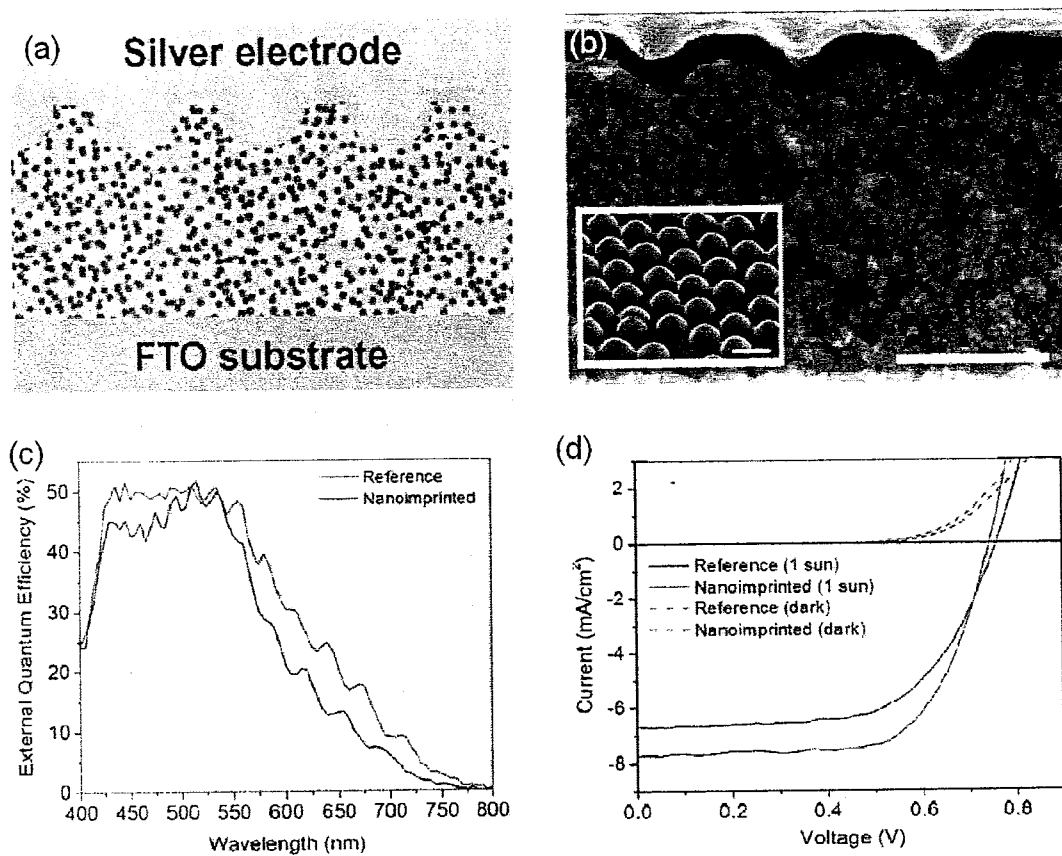


图 4.7 (a) 表面等离子体增强型染料敏化太阳能电池结构示意图; (b) 对应于 (a) 中结构的扫描电子显微镜横截面图片。其中插图为用于图形转移的纳米颗粒阵列模板; (c) 采用 Z907 染料的太阳能电池的外量子效率; (d) 器件的伏安特征曲线。引自文献[105]

图 4.7 给出了这种太阳能电池的结构示意。这里他们采用纳米压印光刻技术

将纳米颗粒阵列模板上的图形转移到了银电极上。当太阳光经过染料层入射到有图形的银电极表面时,会激发表面等离子体使入射能量局域在染料层和电极的交界面处,从而增强了染料对入射光的吸收率。从图 4.7 (c) 和 (d) 的实验数据我们可以看出相比于没有纳米结构的平板银电极,其外量子效率和短路电流都有了明显增强。对于采用 Z907 染料的敏化太阳能电池,在银衬底上加入周期约为 900nm 的纳米图形可以使电池光电转换效率从 3.15% 提高到 3.87%,增幅约为 23%。当然这种表面等离子体增强效果不仅仅存在于染料敏电池之中,对于其他各种有机和无机太阳能电池也同样适用。

#### 4.4 透明金属电极对薄膜太阳能电池效率的增强作用

4.2 和 4.3 两节介绍的利用金属纳米粒子或者金属表面结构来增强薄膜太阳能电池效率的方法虽然简单有效,但是其有一个共同点便是这些结构都是人为引入的附加结构,因而一般在这种增强型的薄膜太阳能电池器件中透明电极仍然是一个不可或缺的关键部件。

现今商用化最成熟的透明电极一般都是由氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 构成的。虽然 ITO 电极的透光率和导电性能都比较优异,但是其自身也存在着一些内在的缺陷。首先铟是一种昂贵的稀有金属。铟在地壳中的含量约为十万分之一,并且迄今为止尚未发现单一的或以铟为主要成分的天然铟矿床。尽管中国是世界上最大的铟生产国和出口国,其 1.3 万吨左右的总储量从长远角度看来也远远不够满足半导体电子产业日益增长的需求。其次,ITO 透明电极的机械韧性较差,一旦弯曲后很容易断裂从而大大降低其导电性能(如图 4.8 所示)。因此 ITO 透明电极不适合用于现今比较流行的柔性可弯曲光电器件中。

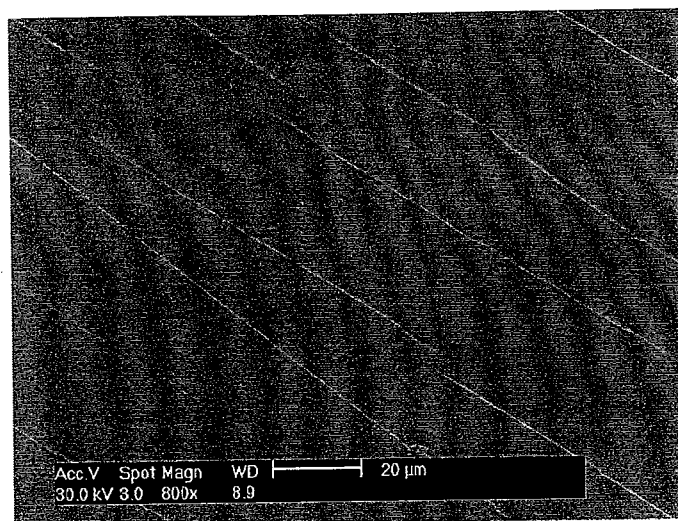


图 4.8 商用 ITO 透明电极在弯曲情况下（弯曲半径约为 15mm）的扫描电子显微镜照片。

为了克服这些问题，我们主要将研究目标放在了利用透明金属电极替代 ITO 电极并增强薄膜太阳能电池效率的方法上，下面将予以详细介绍。本节中的实验加工主要由美国密歇根大学（University of Michigan）的 Myung-Gyu Kang 博士和 Hui-Joon Park 博士一同协作完成。

#### 4.4.1 透明金属电极的性质

透明金属电极主要由周期在亚微米尺度上的金属纳米光栅组成。在透明金属电极的设计中，我们主要关注以下两点：一是透明金属电极的光学透过率  $T$ ；二是透明金属电极的表面电阻  $R$ 。这两点和金属透明电极的结构参数包括周期  $P$ ，线宽  $w$  和高度  $h$  有着直接的关系，因此我们的目标就是要选择合适的结构参数设计出具有高透过率和较低表面电阻率的透明金属电极。

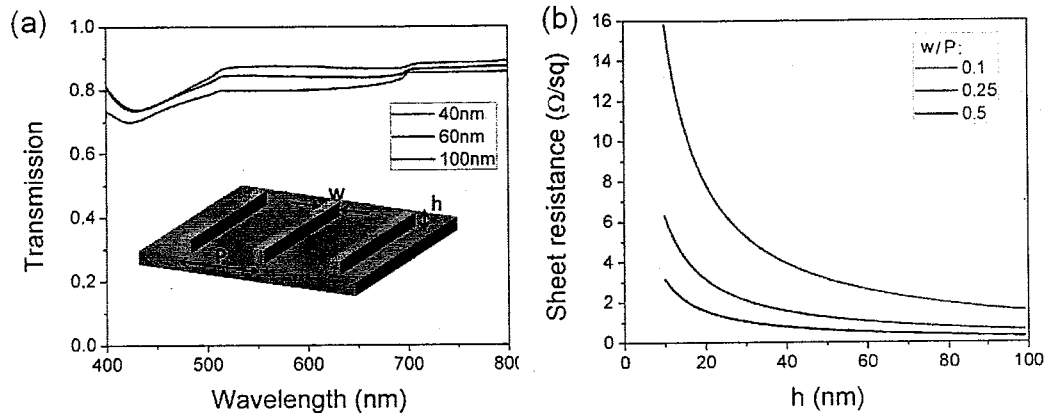


图 4.9 (a) 不同高度的银光栅光学透过率分布。此时光栅周期  $P$  为  $700\text{nm}$ ，线宽  $w$  为  $70\text{nm}$ ；(b) 不同占空比下光栅透明电极的表面电阻分布。

图 4.9 (a) 给出了我们计算出的周期为  $700\text{nm}$ ，线宽为  $70\text{nm}$  的银光栅在不同高度下的光学透过率分布。从图中可以看出透过率与光栅的高度成反比。当光栅高度为  $40\text{nm}$  时，金属透明电极的平均透过率约为  $85\%$ ，与商用的 ITO 透明电极相近。另一方面，金属透明电极的表面电阻可以用下式近似算出：

$$R = (\rho/h)(P/w), \quad (4.1)$$

其中  $\rho$  为金属的电阻率。对于银， $\rho_{\text{Ag}} \approx 1.58 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  [106]。从式 (4.1) 可以看出，金属电极的表面电阻和光栅高度成反比。由于其光学透过率也与光栅的高度成反比，因而为了设计出具有高透过率和低表面电阻率的透明金属电极我们在参数选择上必须采取一定的折中。

利用式 (4.1)，我们计算了具有不同占空比 ( $w/P$ ) 的金属光栅电极的表面电阻，如图 4.9 (b) 所示。考虑到 ITO 透明电极的表面电阻一般约为十几  $\Omega/\text{sq}$ ，通过曲线分布可以看出银光栅透明电极的表面电阻和其在同一个数量级上。因而只要通过光栅占空比或者光栅高度我们便可以任意调制金属透明电极的表面电阻，从而使其接近或者超越 ITO 电极的导电性能。

为了加工出大面积的透明金属电极，我们需要一种具有高分辨率和高产量效率的纳米加工方法。由于上一章所使用的聚焦离子束直写技术适合加工小面积的纳米图形，所以此处我们采用了纳米压印光刻技术 (Nanoimprint lithography, NIL) 来制作透明金属电极 [107]。

## 4.4.2 纳米压印光刻技术 (NIL) 制作透明金属电极

作为被国际半导体蓝图 (ITRS) 指定为下一代光刻技术的 NIL 具有分辨率高、产量高、成本低的特点<sup>[108-109]</sup>。NIL 的原理比较简单：通过将刻有目标图形的掩模板压印到相应的衬底上——通常是很薄的一层聚合物膜，实现图形转移后，然后通过热或者 UV 光照的方法使转移的图形固化，以完成微纳加工的光刻步骤。下面我们将介绍利用 NIL 加工透明金属电极的流程和技术细节。

一维的金属光栅实际上还不能真正称之为透明金属电极，因为每一个金属单元都是相互独立的，所以我们必须采取某些方法将每个金属单元在横向上连接起来。这里，我们在一维金属光栅的垂直方向上引入另外一个大周期的金属光栅。这个大周期金属光栅的每个单元便起到了连接线的作用，如图 4.10 中插图所示。因此，我们首先的任务就是利用两个不同周期的一维光栅模板加工出一个用于 NIL 制作透明金属电极的二维光栅模板。在这个模板加工过程中，我们也采用了两次 NIL 技术，其基本示意如图 4.10 所示。

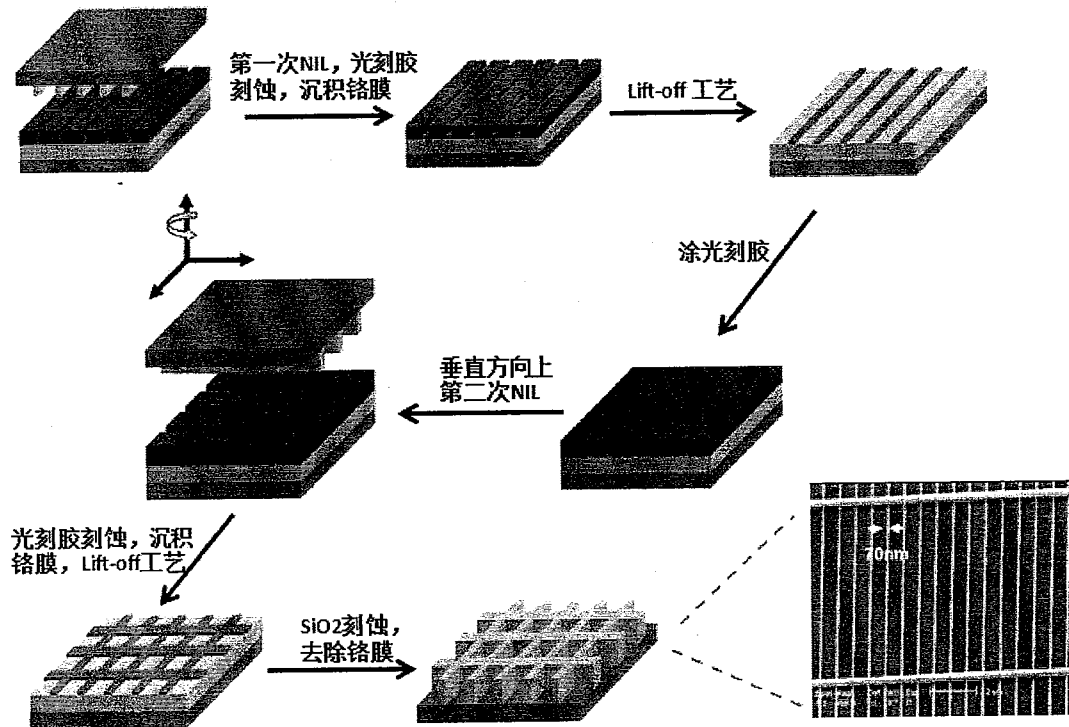


图 4.10 加工用于制作透明金属电极的二维光栅模板流程示意。右下角插图为加工完成的模板的扫描电子显微镜照片。

首先我们将周期为 700nm 的光栅模板（线宽为 70nm）图形通过纳米压印

(600psi 的压力, 180°C 的温度, 时间约为 5 分钟) 转移到 MRI-8030 光刻胶上。通过冷却和脱模后, 我们利用氧等离子体刻蚀掉压印区域的光刻胶。然后我们沉积 20nm 的铬膜, 并通过 lift-off 工艺完成透明电极模板制作的第一阶段。接下来我们重新涂光刻胶, 利用和第一阶段类似的方法将周期为 10 $\mu\text{m}$  的光栅图形在垂直方向上转移到第一阶段完成的透明电极模板上。最后我们通过三氟甲烷和四氟化碳等离子刻蚀二氧化硅 (15 sccm, 时间约为 8 分钟), 去除剩余的铬膜便制成了用于制作透明金属电极的二维光栅模板, 其扫描电子显微镜照片如图 4.10 右下角所示。

模板制成以后, 我们便可以再次利用类似的 NIL, 等离子刻蚀, 金属化以及 lift-off 工艺制作出玻璃基底上的透明金属电极。最终得到的透明金属电极的扫描电子显微镜照片如图 4.11 所示。从图中可以看到, 透明金属电极的精细结构形貌和模板结构完全相同, 从而也进一步证明了 NIL 技术可以实现高效率和高分辨率的纳米图形复制。

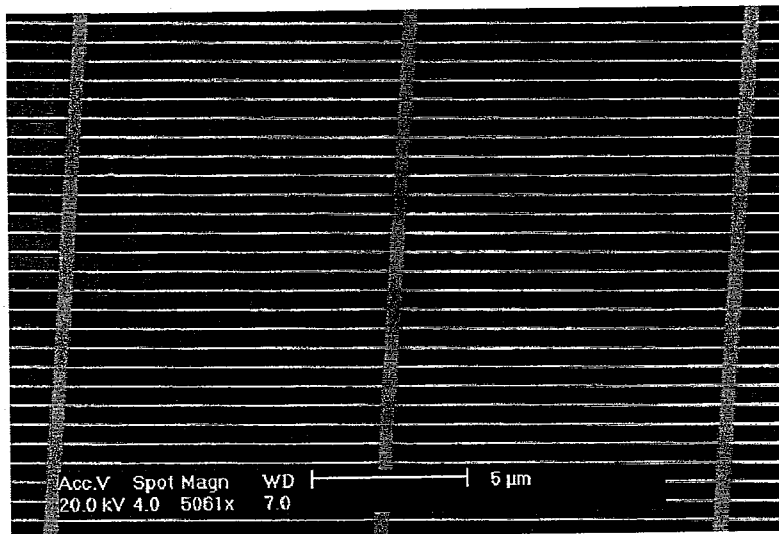


图 4.11 透明金属电极的扫描电子显微镜照片。两个垂直方向上的银光栅周期分别为 700nm 和 10 $\mu\text{m}$ 。

完成加工以后, 我们便开始测试使用金和银两种不同材料的透明金属电极的实际光学和电学性能。这里我们选用金和银的主要原因是因为这两种金属材料在可见光波段比较容易激发表面等离子体且本身损耗较低, 为下一节介绍的利用透明金属电极组成 MIM 结构增强薄膜太阳能电池效率做下技术铺垫。

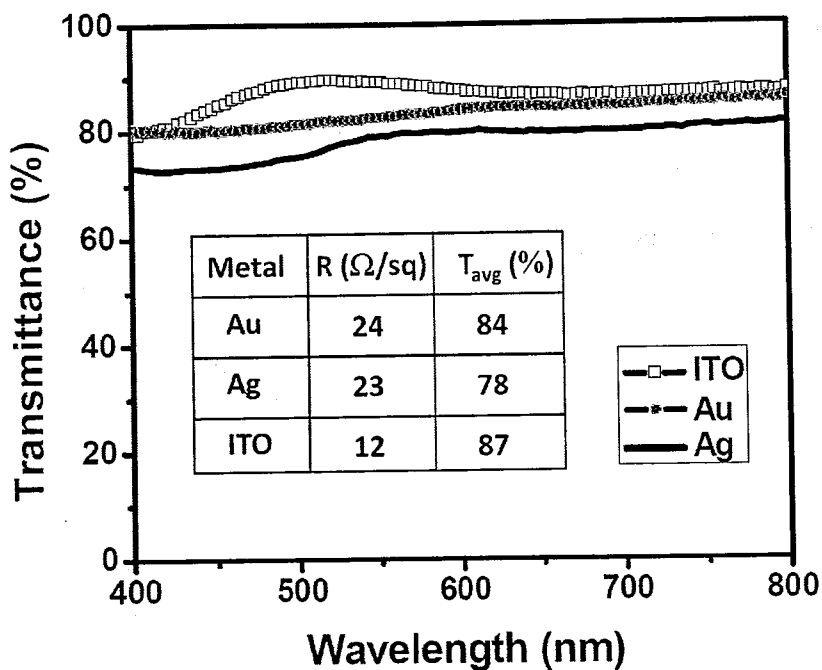


图 4.12 使用金和银制成的透明金属电极的光学和电学性质测试结果。

图 4.12 给出了实验测得的两种透明金属电极光学透过率和表面电阻的结果。我们可以看出对于周期为 700nm，线宽为 70nm，高度为 40nm 的金属光栅，其平均光学透过率非常接近 ITO 透明电极。尽管金属光栅电极的表面电阻比较大，我们可以根据式 (4.1) 通过改变光栅结构参数来调制表面电阻。另外，相比于 ITO 电极，透明金属电极一个很大的优势就是可以和薄膜太阳能电池的金属基底相结合形成 MIM 结构从而可以利用表面等离子体效应来增强电池的光电转换效率。下一节我们将介绍这种增强薄膜太阳能电池效率的方法。

#### 4.4.3 透明金属电极构成的 MIM 结构

透明金属电极和薄膜太阳能电池中的金属基底电极可以构成一个类似的 MIM 波导结构。这个 MIM 结构支持表面等离子体模式的激发，也就是说可以将入射光能量通过表面等离子体的形式限制在材料层中传播从而增加材料层对能量的吸收。为了验证这个构想，我们这里采用有机薄膜太阳能电池结构来进行设计实验。相比于无机太阳能电池，有机太阳能电池在材料成本，制造工艺以及柔性应用方面都有着无可比拟的优势。有机太阳能电池最大的弱势在于其较低的光电转换效

率，所以利用表面等离子体效应来增强其效率是非常具有现实意义的。

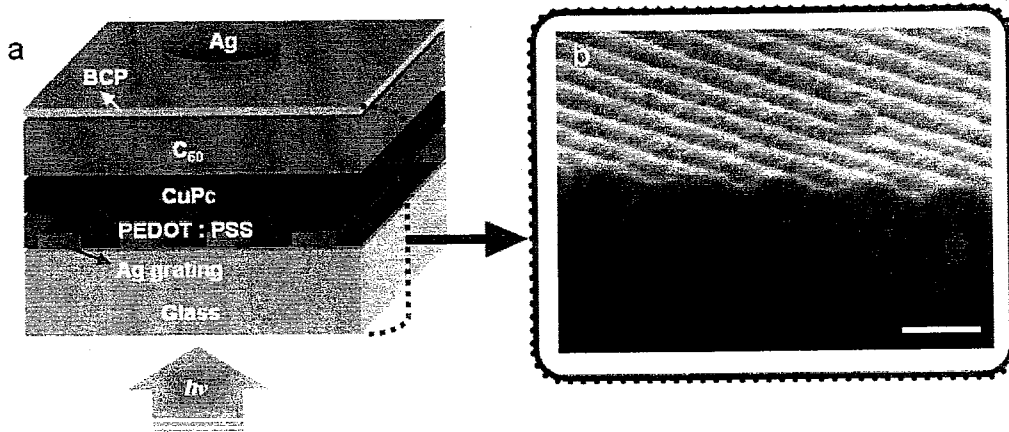


图 4.13 (a) 表面等离子体增强型有机薄膜太阳能电池的基本结构；(b) 加工后薄膜电池的扫描电子显微镜照片。比例尺为 200nm。

图 4.13 给出了我们设计的有机薄膜太阳能电池的基本结构示意图，从下至上的分布依次为玻璃基底，高度为 40nm 的银光栅电极，30nm 的聚乙撑二氧噻吩 (PEDOT: PSS)，16nm 的酞菁铜 (CuPC)，26nm 的巴克敏斯特富勒烯 ( $C_{60}$ )，8nm 的浴铜灵 (BCP) 以及厚度为 70nm 的银基底电极。这里 PEDOT: PSS, CuPC 和  $C_{60}$ , BCP 分别作为空穴传输层，电子施主和受主层以及激子阻隔层。透明金属电极层作为电池的正电极，金属基底作为负电极，并且这两层金属形成了一个支持表面等离子体模式的 MIM 结构。

图 4.14 (a) 和 (b) 给出了我们通过计算仿真得到的对于 TM 和 TE 两种不同偏振态下利用透明金属电极的有机薄膜电池和利用 ITO 电极的相同器件对入射光吸收的增强对比。其中透明电极中银光栅的占空比始终保持 0.25 ( $w/P=0.25$ )。在此需要说明的是仿真计算中所用到的有机材料折射率全部是我们通过光谱椭偏仪 (spectroscopic ellipsometer) 实际测得的，其折射率实部  $n$  和虚部  $k$  的分布由图 4.15 给出。使用这些实验测得的材料参数进行仿真计算可以进一步减小与实际实验的偏差，使仿真结果起到更好的实验指导作用。

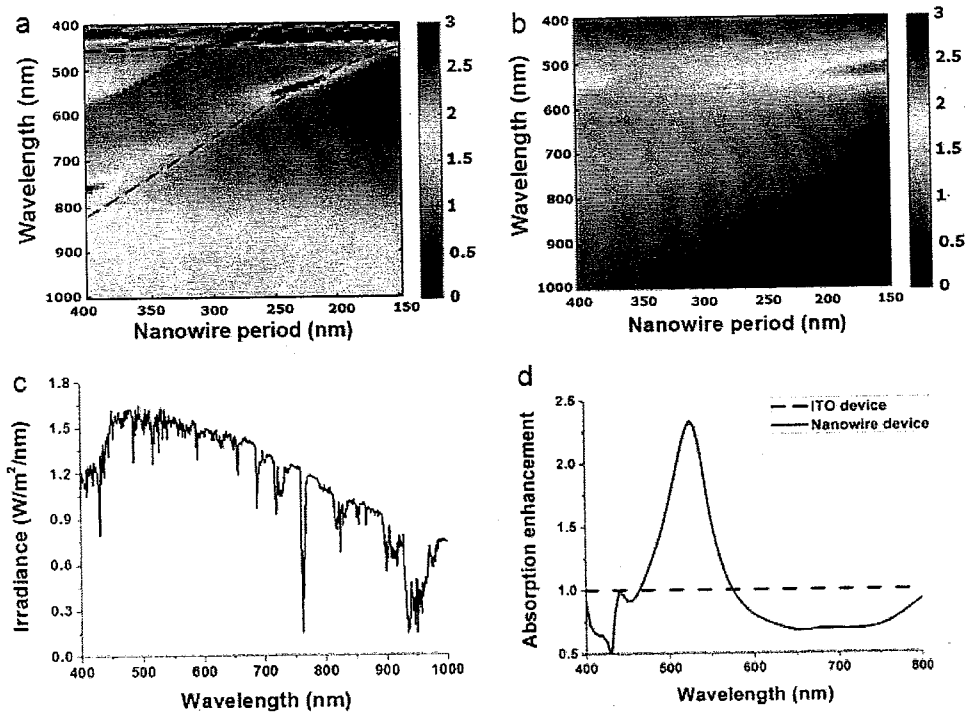


图 4.14 计算得到的采用透明金属电极的有机薄膜电池对入射光能量吸收的增强分布(相比于采用 ITO 电极的参照器件) (a) TM 偏振态的入射光; (b) TE 偏振态的入射光; (c) AM1.5 太阳辐射光谱; (d) 采用周期为 220nm 的银光栅电极的有机薄膜电池相比于 ITO 电极器件对能量的吸收增强分布。

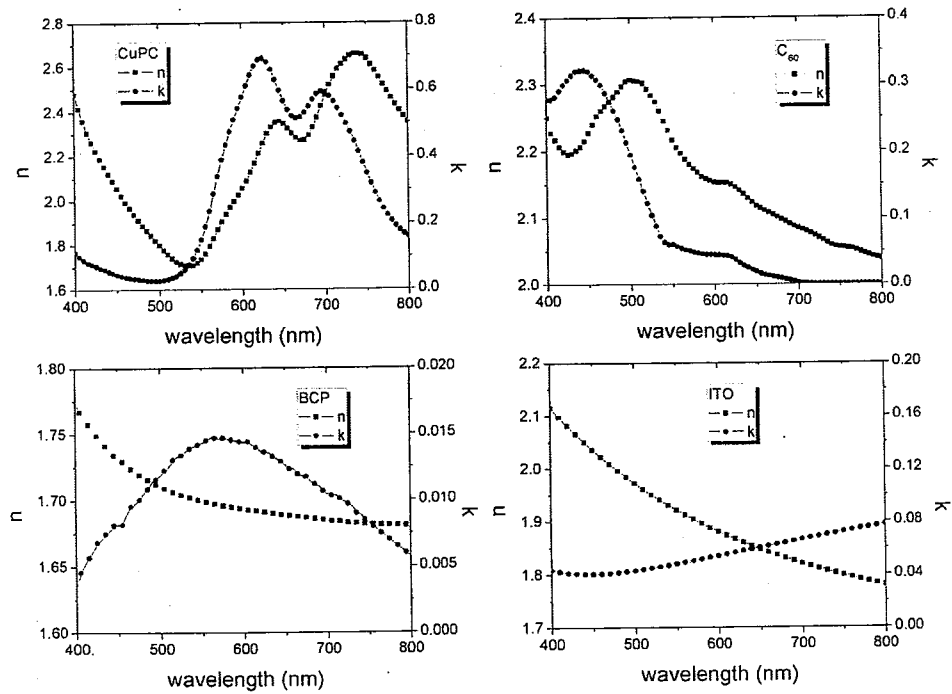


图 4.15 利用光谱椭偏仪测得 CuPC,  $C_{60}$ , BCP 和 ITO 的折射率分布

对于 TM 偏振态入射光在材料层中的吸收增强作用, 我们可以利用 MIM 波导中的表面等离子体模式理论来解释。图 4.14 (a) 中的红色和紫色的虚线是我们根据式 (3.3) 计算得到的 MIM 波导中表面等离子体奇模和偶模的色散分布。可以看出, 两条色散分布曲线周围都存在着吸收增强区域, 这我们的初始设想十分吻合, 即利用 MIM 波导中激发的表面等离子体模式增强材料层中的能量吸收。这也说明了尽管透明金属电极和基底金属电极构成的不是严格意义上的 MIM 波导, 但是我们也可以利用 MIM 波导的理论对其进行近似的解释。此外, 对于 TM 偏振态的入射光, 我们还观察到在波长大于 800nm 时存在一片较大的和光栅周期无关的增强区域。这是由于光栅中单个金属线条单元引起表面等离子体共振而造成的。不同于 TM 偏振态的入射光可以激发表面等离子体, TE 偏振态的情况就比较简单。TE 偏振态下有机材料对入射光吸收增强主要来自于透明金属电极对入射光的散射作用。由于太阳辐射光同时包含着这两种偏振态, 所以在设计仿真时我们需要将其分开讨论。

图 4.14 (c) 给出了 AM1.5 太阳辐射光谱, 可以看出其在波长 500-600nm 之间对应能量辐射的最大值。然而从测得的折射率虚部分布中反观材料层 CuPC 和  $C_{60}$  在 550nm 波长左右却都处于弱吸收区域, 因而我们期望在 550nm 波长附近存在表面等离子体的吸收增强作用。结合前面我们计算得到的吸收增强分布 (图 4.14 (a) 和 (b)), 此处我们选择 220nm 周期的银光栅作为透明金属电极, 其平均了 TM 和 TE 两种偏振态的能量吸收增强曲线由图 4.14 (d) 给出。可以看出, 220nm 周期的银光栅使有机薄膜电池在 530nm 左右波长有很强的吸收增强。有鉴于此, 我们在图 4.16 中给出了 530nm 波长处分别具有银光栅电极和 ITO 电极的薄膜电池中的电场分布对比。考虑到器件加工过程中由于银光栅而导致的轻微表面起伏 (如图 4.13 (b) 的扫描电子显微镜照片所示), 所以在仿真中我们在透明金属电极器件中加入了轻微的波形结构以贴近实际情况。可以看出在 TM 偏振态下, 具有银光栅电极的薄膜电池中电场能量主要集中在靠近金属结构的区域, 这完全符合第二章中讲到的表面等离子体奇模的场分布特性, 从而更进一步证明了 MIM 结构中的表面等离子体模式在增强材料光吸收中发挥的重要作用。

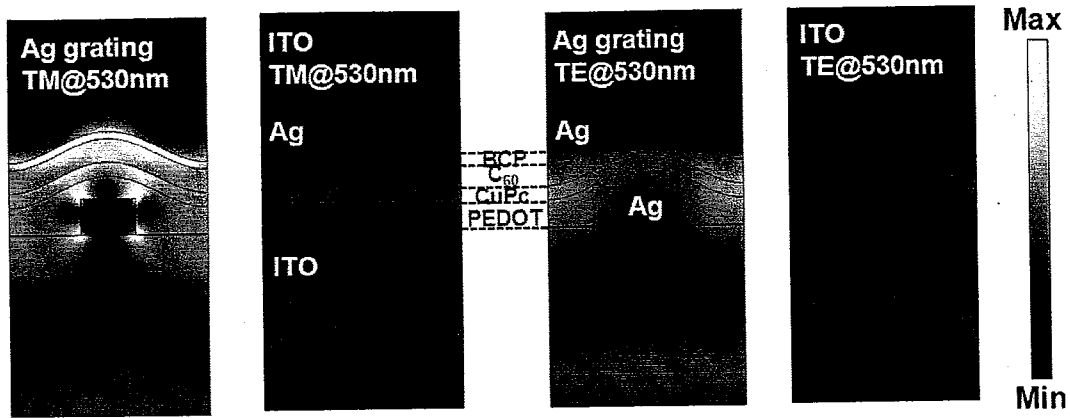


图 4.16 530nm 波长时采用银光栅电极和 ITO 电极的薄膜电池中的电场分布。

此外，这里我们选择银纳米光栅的占空比 ( $w/P$ ) 为 0.25，由此得到的透明金属电极的表面电阻非常接近于 ITO 电极，约为  $10\Omega/\text{sq}$ ，从而可以消除电学性质对薄膜有机电池效率的影响，更好的证明最终薄膜有机电池光电转换效率的增强主要来自于由透明金属电极构成的 MIM 结构的光学特性。

#### 4.4.4 具有 MIM 结构的有机薄膜太阳能电池加工及测试

根据上述仿真计算得到的结构参数，我们制作了有机薄膜太阳能电池器件。首先我们利用 4.4.2 中介绍的方法加工出了周期为 220nm，线宽为 55nm，高度为 40nm 的银光栅电极。其扫描电子显微镜照片在图 4.17 中给出。我们测量了这个银光栅电极的光学透过率分布并且和 ITO 透明电极做了比较。可以看出银光栅电极 77%左右的平均光学透过率略低于 ITO 电极的 87%。

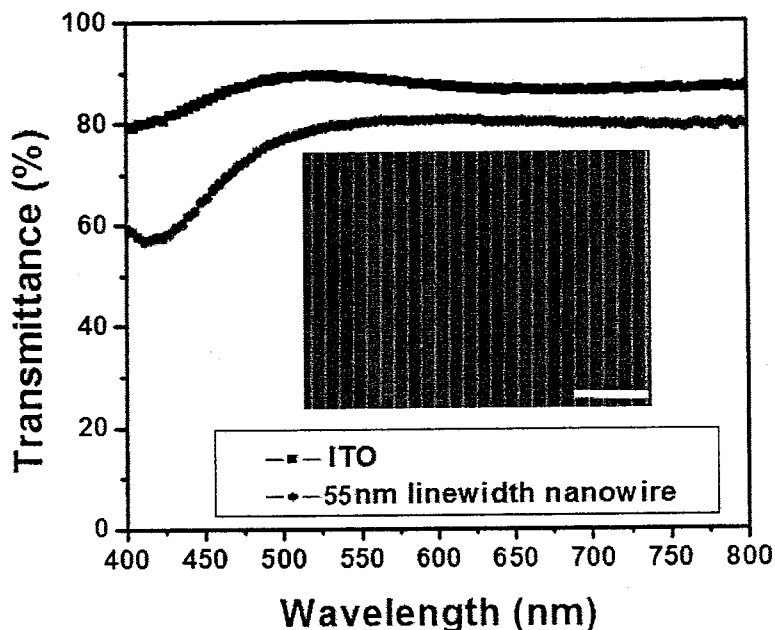


图 4.17 透明金属电极和 ITO 电极的光学透过率分布比较。插图为银光栅透明电极的扫描电子显微镜照片，其中比例尺为  $1\mu\text{m}$ 。

完成透明金属电极之后，有机薄膜电池的制作过程如下：首先我们将在玻璃基片上的银光栅透明电极分别在丙酮和异丙醇溶液中进行约为 30 分钟的超声处理。然后将 PEDOT:PSS 溶液采用旋涂的方式涂到银光栅透明电极的表面，控制转速为 1000rpm，持续时间为 30s。这样旋涂后 PEDOT:PSS 的厚度约为 30nm。接下来将样片放入氮气中利用  $120^{\circ}\text{C}$  的温度烘干 15 分钟。烘干后我们再利用热沉积的方式依次在样片上沉积 CuPC,  $\text{C}_{60}$ , BCP 以及银膜基底，最终完成薄膜电池的加工。利用 ITO 透明电极的参照器件其加工过程与上述类似，我们不再介绍。

接下来便是测试环节。在辐射强度约为  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  的 AM1.5 模拟太阳辐射条件下，我们首先测试了器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE)，如图 4.18 所示。可以看出，相比于 ITO 器件，透明金属电极器件在 550nm 波长左右 EQE 约有 2.5 倍的增强。EQE 一般来说正比于材料对光能量的吸收，从而我们可以看到实验得到的 EQE 增强曲线和图 4.14 (d) 所示的计算得到的吸收增强曲线十分相似，这也证明了我们的仿真计算具有准确的指导意义。

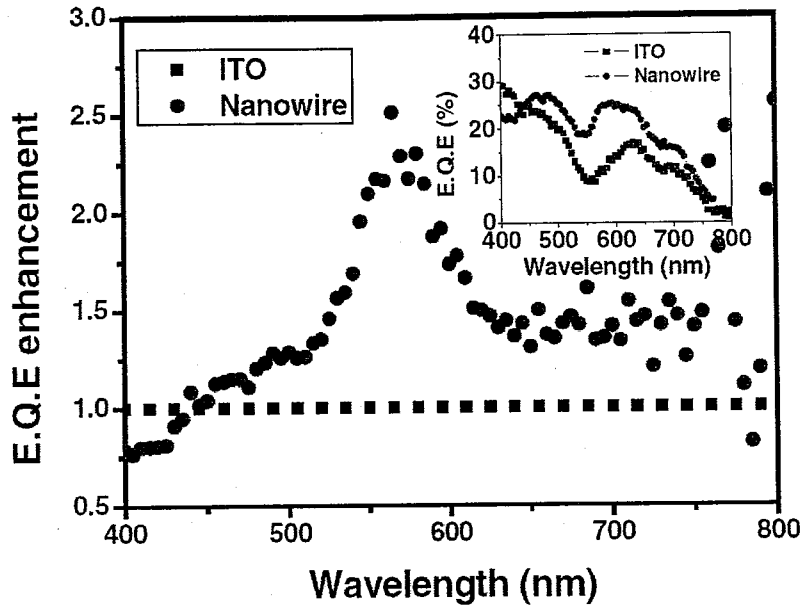


图 4.18 实验测得的透明金属电极器件和 ITO 电极参照器件的外量子效率比较。

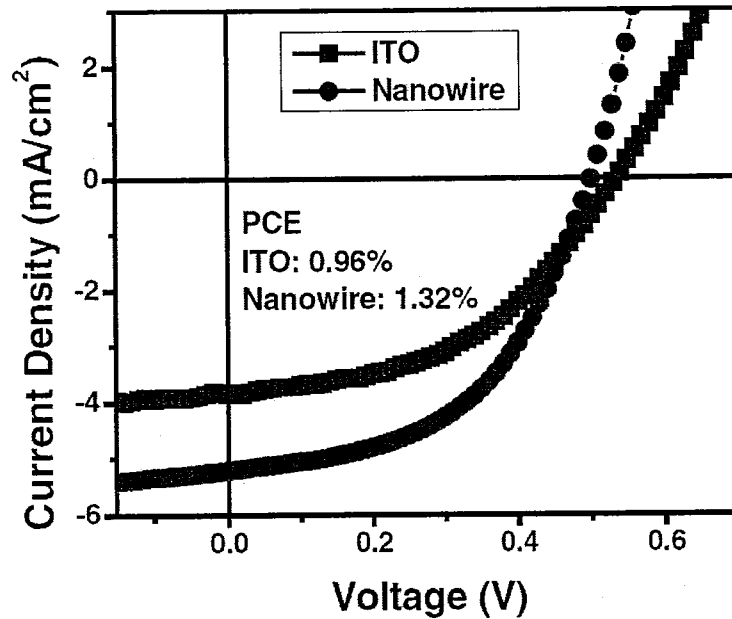


图 4.19. 透明金属电极器件和 ITO 电极参照器件的伏安特性曲线。

除了外量子效率，我们还测试了器件的伏安特性，如图 4.19 所示。对于采用透明金属电极的有机薄膜太阳能电池，其开路电压和短路电流分别为 0.5V 和 5.21mA/cm<sup>2</sup>，对比于采用 ITO 电极参照器件的 0.52V 和 3.72 mA/cm<sup>2</sup>。可以看出在开路电压差不多的情况下，其短路电流增强了约 40%，这主要来源于透明金属电极器件中光吸收的增强以及外量子效率的增加。根据器件测得的伏安特性曲线，

我们计算了两种有机薄膜太阳能电池的最终光电转换效率。采用透明金属电极的有机薄膜太阳能电池光电转换效率为1.32%，相比于采用ITO透明电极器件0.96%的效率增强了约35%。这里需要说明的是，在器件加工过程中，由于银光栅导致材料层存在轻微的表面起伏，在一定程度上增加了材料层的等效厚度，这也是可能导致器件效率增加的原因。不过我们计算了其等效厚度增量约为6%，远远低于器件最终效率的增量35%，所以光电效率的增强主要还是来源于结构中表面等离子体的激发。由此我们可以看出，尽管透明金属电极的光学透过率略低于ITO透明电极，但是其可以和金属基底组成MIM结构激发表面等离子体来增强电池的最终效率，因而其在薄膜太阳能电池领域拥有非常广阔的应用前景。

#### 4.5 本章总结

本章从薄膜光伏技术的研究背景出发，简单介绍了当今比较流行的几种利用纳米结构捕获入射光以增强薄膜太阳能电池能量吸收的方法。在此基础上，我们讨论了采用金属纳米光栅结构取代传统太阳能电池中常用的ITO透明电极的可行性，并且从理论和实验两方面详细介绍了由金属纳米光栅透明电极和基底金属电极组成的MIM结构中激发的表面等离子体对有机薄膜太阳能电池光电转换效率的增强作用。这些结果从根本上验证了我们设想的准确性，从而提供了一种可以用于增强各种薄膜太阳能电池效率的新型体系结构。

## 第5章 表面等离子体亚波长金属结构与纳米光刻技术的结合研究

表面等离子体广泛存在于各种形式的纳米金属结构之中。反之，表面等离子体的亚波长特性也可以用于纳米光刻技术从而加工出各种小尺度的纳米结构，这两者之间存在一个相辅相成的关系。在本章中，我们主要研究表面等离子体 MIM 结构与纳米光刻技术的结合应用，并详细介绍我们提出的三种基于表面等离子体原理的高分辨率干涉光刻方案。本章内容主要分为以下三个部分：

1. 简单介绍当前主流光刻技术及其存在的一些问题；
2. 基于表面等离子体在 MIM 结构中的传播特性，分别介绍我们提出的三种高分辨率干涉光刻方案，包括多层金属介质结构干涉光刻，增强型表面等离子体干涉光刻以及超透镜（superlens）干涉光刻。
3. 总结上述工作，并提出了下一步的研究方向。

### 5.1 光刻技术背景概述

据统计，半导体市场在过去的 30 年中以平均每年约 15% 的速度增长，对现代经济、国防和社会产生了巨大影响。集成电路之所以能飞速发展，光刻技术的支持起到了极为关键的作用，因为它直接决定了单个器件的物理尺寸，每次新一代集成电路的出现，总是以光刻所获得的线宽作为主要的技术标志。

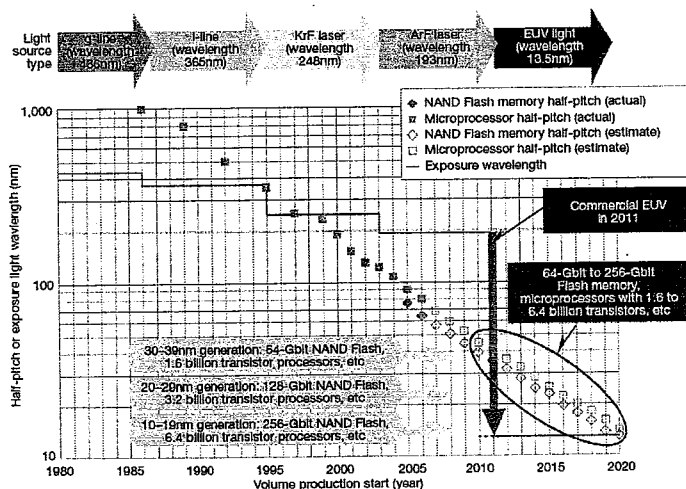


图 5.1 ITRS 发布的半导体产业发展线路图

当前, 32nm 的光刻技术节点已经被完全攻克并成功商用化。于是, 越来越多的目光投向了下一个 20/22nm 的光刻技术节点。但此时我们面临的一个问题是: 在这么小的技术节点上, 传统的光刻技术由于各种内在的本质缺陷已经无能为力了。根据 ITRS (国际半导体技术蓝图) 发布的最新半导体产业发展线路图 (图 5.1 所示), 我们可以看出 22/20nm 完全商用化应该约在 2015 年左右, 因而我们应该进一步加快下一代新型光刻技术的研发以满足半导体产业发展的需要。

现今关注度比较高的几种新型光刻技术分别为极紫外光刻 (Extreme Ultra-Violet Lithography, EUVL)<sup>[110]</sup>, 电子束直写光刻 (Electron Beam Direct-Write Lithography, EBL)<sup>[111]</sup> 和上一章我们用于制作透明金属电极的纳米压印光刻 (Nanoimprint Lithography, NIL)<sup>[108-109]</sup>。三种技术各有其特点, 下面我们将逐一给予简单介绍。

极紫外光 (EUV) 又称为软 X 射线, 波长范围集中在 1~25nm, 目前研发主要集中在 13 nm 波长的系统上。在光学系统结构上, 由于很多物质对 13 nm 波长具有很强的吸收作用, 透射式系统达不到要求, 因而开发的系统以多层膜反射镜构成的反射式系统居多。这里主要是利用了当反射膜的厚度满足布拉格方程时, 可得到最大反射率供反射镜用。利用 EUV 进行光刻可以大幅提升光刻图形的空间分辨率。在 ITRS2010 版本中, 已将 EUVL 列为 20/22nm 以及 16nm 节点的解决方案。芯片制造三巨头之一的 Intel 是 EUVL 的忠实拥护者, 已经将其视为下一代光刻技术的首选方案。Intel 的 EUVL 投入量产时间点大概也定在 2015 年左右, 而具体对应的技术节点则可能会在 20nm 以下。当然, 现今的 EUVL 也存在着一些缺点, 例如极紫外光源功率偏低, 反射式掩模系统设计复杂以及整体设备成本过高等。克服以上不足对于 EUVL 早日迈入实用化进程十分关键。

第二种电子束直写光刻 (EBL) 是利用电子束在涂有电子抗蚀剂的晶片上直接描画或投影复印图形的技术。电子抗蚀剂是一种对电子敏感的高分子聚合物。经过电子束扫描过的电子抗蚀剂发生分子链重组, 使曝光图形部分的抗蚀剂发生化学性质改变。经过显影和定影, 获得高分辨率的抗蚀剂曝光图形。由于电子束本身波长很短, 一般约为 0.1nm, 因而 EBL 的图形分辨率很高。不同于 Intel, 芯片制造三巨头之一的台积电对于无掩模的 EBL 技术最为热衷, 并曾积极投资无掩模技术的设备厂商在台积电的研究设施中心安装了一台 5KeV 功率的

110-beam 电子束光刻设备,并使用这台机器成功造出了 20nm 制程级别的芯片。不过这台机器仍为试验型产品,不适合做量产使用。同样的,EBL 技术也存在着许多不足,诸如容易发生电子散射而产生临近效应,无掩模直写导致样片产能过低等,因而离实用化还存在一定的距离。

相对于上面介绍的两种光刻技术来说,纳米压印光刻(NIL)是一种相当简便的技术。一般光刻技术需要高功率光源和相当复杂的精密元件把纳米尺度的图形转移到半导体晶片表面。这些光源和复杂的光学系统会使设备成本达到数以百万甚至千万美元。而 NIL 技术是一种物理接触式光刻,利用印模工艺把图形直接压印到晶片表面,这意味着被压印的图形只受到能被蚀刻的印模或者模板性能的限制。由此可知,NIL 技术可以压印的最小尺寸远小于当前大部分的先进光刻系统所能达到的尺寸——可达 10nm 甚至更小——而且不需要复杂的光学设备和专用的光刻胶。所有这些因素意味着 NIL 系统比光刻系统成本更小。一般来说,一套典型的 NIL 系统其成本只有光刻系统的 10~20%。虽然 NIL 技术可以得到分辨率非常高的图形,其成本也比光刻技术低的多,但是它在某些应用领域却有其局限性。这是因为它是一种接触式技术而不是类似于光学光刻技术这样的投影式技术。因而 NIL 技术在多层准直精度上不是很高,而且还会引入很多的颗粒杂质,影响器件性能。除此之外,成本昂贵的压印模板的复用性也是 NIL 技术比较薄弱的环节。

从上述介绍可以看出,几种新型的光刻技术虽然各有其特点,但是也存在着各种不足,其中成本过高(包括 EUVL 和 EBL 的设备成本以及 NIL 的压印模板成本)这一点就在很大程度上限制了其在一般科研任务和实验室中的应用。因而如何设计出一种能在实验室中实现的,成本较低的光刻技术用以加工出超高分辨率的精细纳米图形便成为了我们广泛开展各种的纳米光学,纳米生物技术等应用研究的关键。下面便开始介绍我们基于这一构想提出的几种新型纳米光刻技术方案。

## 5.2 多层金属介质结构干涉光刻

前面几章我们讨论的都是表面等离子体在单层 MIM 结构中的传播特性,这里我们开始将目光转移到多层金属介质结构中来。当 MIM 结构中的金属衬底厚

度将减小到电磁波在金属中的穿透深度以下时，在 MIM 结构中传输的电磁能量便会通过金属衬底耦合出去，因而多层金属介质结构也可以认为是 MIM 结构和 IMI 结构的叠加。基于此，我们首先分析多层金属介质结构中的电磁特性。

### 5.2.1 多层金属介质结构中的电磁特性

多层金属介质结构的示意由图 5.2 给出，可以看到其由周期性的金属和介质薄膜构成，且金属层的厚度小于电磁波在金属中的穿透深度（约为几十纳米）。如果将其分解为 MIM 结构和 IMI 结构来分析，则在定量的计算其色散分布时会比较复杂。由于此处考虑的金属和介质层厚度都远小于工作波长，因而我们可以利用等效介质理论（effective media theory, EMT）方法来分析其电磁特性<sup>[112]</sup>。

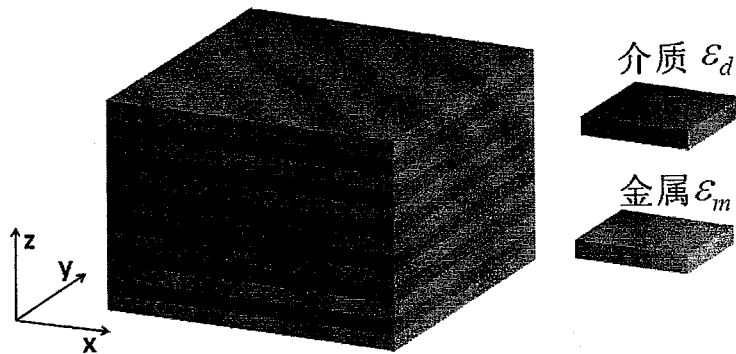


图 5.2 多层金属介质结构示意图

根据等效介质理论，图 5.2 所示的多层金属介质结构的等效介电常数张量为

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix}, \quad (5.1)$$

其中  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = (t_m \varepsilon_m + t_d \varepsilon_d) / (t_m + t_d)$ ， $\varepsilon_z = (t_m + t_d) \varepsilon_m \varepsilon_d / (t_d \varepsilon_m + t_m \varepsilon_d)$ ， $t_d$  和  $t_m$  分别为介质层和金属层的厚度。可以看出，通过改变介质层和金属层的厚度比例，我们能任意调制多层金属介质结构的等效介电常数  $\varepsilon_x$  和  $\varepsilon_z$ 。

根据各项异性介质中的色散关系  $k_x^2/\varepsilon_z + k_z^2/\varepsilon_x = k_0^2$ ，我们可以看出对应于不同的等效介电常数  $\varepsilon_x$  和  $\varepsilon_z$ ，一共可能会存在以下几种不同的色散分布，其示意图如图 5.3 所示。

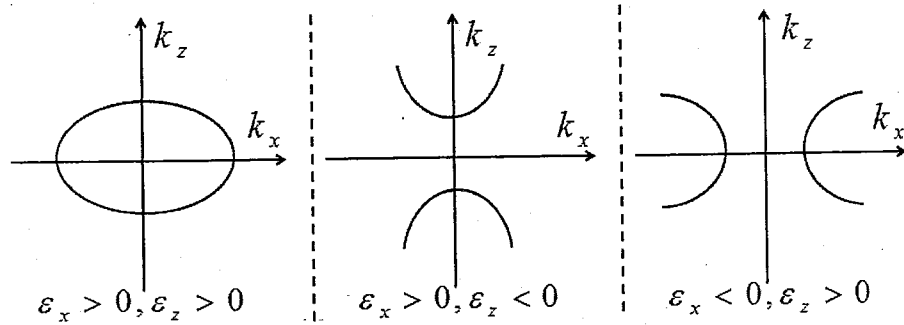


图 5.3 对应于不同的等效介电常数  $\varepsilon_x$  和  $\varepsilon_z$  的色散分布

当  $\varepsilon_x > 0$  且  $\varepsilon_z > 0$  时，此时多层金属介质结构的色散曲线为一个椭圆，也就是类似于传统的各向异性介质，其只支持电磁波低频分量的传播。

当  $\varepsilon_x > 0$  且  $\varepsilon_z < 0$  时，多层金属介质结构的色散曲线变为了双曲线，且双曲线的焦点落在了  $k_z$  轴上。这时多层金属介质结构支持包括低频和高频分量在内的所有横向波矢量  $k_x$  的传播，因而利用这种结构可以实现近场范围内的超分辨成像。

当  $\varepsilon_x < 0$  且  $\varepsilon_z > 0$  时，多层金属介质结构的色散曲线仍然为双曲线，不过双曲线的焦点在改落在了  $k_x$  轴上。这说明此时多层金属介质结构只支持横向波矢量  $k_x$  的高频分量传播。换句话说，这种情况可以支持高频的倏逝波分量在其中传播并且可以滤除低频分量的干扰，这对于我们设计高分辨率干涉光刻是极为有利的条件。因而我们提出的多层金属介质干涉光刻就是基于这第三种  $\varepsilon_x < 0$  且  $\varepsilon_z > 0$  情况的。

### 5.2.2 紫外波段的多层金属介质结构干涉光刻

下面我们便开始介绍利用多层金属介质结构实现紫外波段高分辨率干涉光刻的方案，其结构示意图如图 5.4 所示。整个装置包括一块大周期的铬光栅掩模，

多层金属介质薄膜，折射率为 1.7 的光刻胶以及基底。

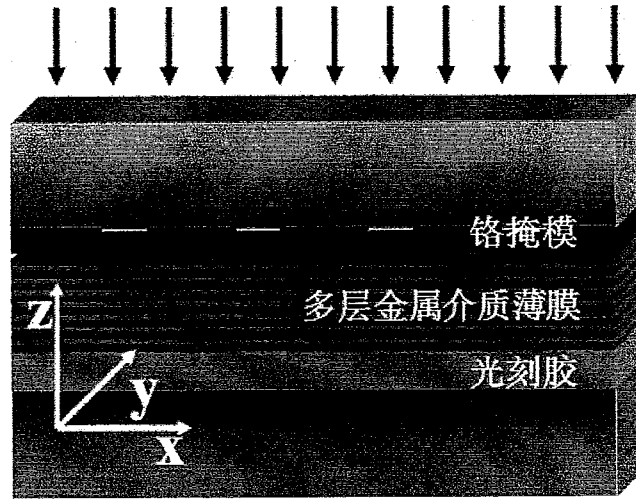


图 5.4 多层金属介质结构干涉光刻示意

我们选定光源为波长 442nm 的紫外光，利用银和二氧化硅薄膜来组成多层金属介质结构，银膜和二氧化硅薄膜的厚度分别为 20nm 和 30nm，介电常数分别为  $\epsilon_{Ag} = -5.77 + 0.225i$  和  $\epsilon_{silica} = 2.13$ 。图 5.5 (a) 给出了我们计算得到的多层金属介质结构中的色散分布。可以看出，在银膜和二氧化硅薄膜厚度分别为 20nm 和 30nm 的条件下，色散曲线呈现上节介绍的第三种情况，即为焦点在  $k_x$  轴上的双曲线分布。此时，只有横向波矢量大于  $2k_0$  的倏逝波分量支持在多层金属介质薄膜中传播。这验证了这一特性，图 5.5 (b) 给出了由总数为 60 层的银膜和二氧化硅薄膜组成的多层结构在 TM 和 TE 偏振态下的光学传递函数分布 (Optical transfer function, OTF)。

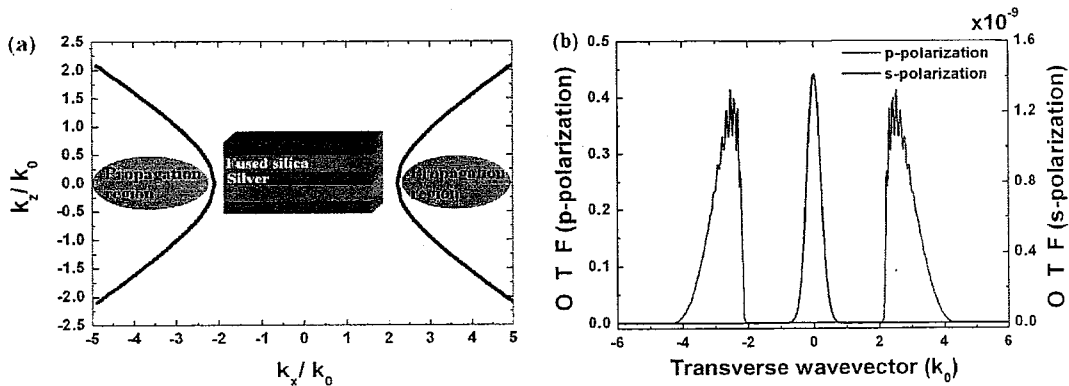


图 5.5 (a) 由银膜和二氧化硅薄膜构成的多层结构的色散分布。其中银膜和二氧化硅的厚度分别为 20nm 和 30nm; (b) 总数为 60 层的银-二氧化硅多层结构在 TM (p) 和 TE (s) 偏振条件下的光学传递函数分布。

从 OTF 曲线中可以看出多层金属介质薄膜支持横向波矢量大于  $2k_0$  的 TM 偏振态 (p 偏振态) 的倏逝波传播, 这与图 5.5 (a) 给出的色散曲线趋势吻合。当横向波矢量大于  $4k_0$  时, 由于纵向上存在很强的金属损耗, 倏逝波传播被截止。从微观角度上来讲, 这对些高频的倏逝波分量能在多层金属介质薄膜中传播主要归结于表面等离子体在这其中所起到的作用。每一层金属和介质交界面上表面等离子体的耦合激发都在一定程度上放大了倏逝波分量, 抵消了一部分其在纵向上的指数衰减, 从而使其能够在多层金属介质薄膜的纵向上传播。正是由于这个原因, TE 偏振态 (s 偏振态) 的电磁波由于不能激发表面等离子体, 因而其不支持在多层金属介质薄膜中传播, 如图 5.5 (b) 所示。这一点也说明在实验中我们不用人为刻意滤除入射光的 TE 分量, 多层金属介质薄膜会自动完成这个步骤。

接下来我考虑用于多层金属介质结构干涉光刻的铬光栅掩模。假定铬掩模的周期为  $P$ , 入射光经过光栅后其横向波矢量为

$$k_x = k_0 \sin \theta \pm 2\pi m/P, \quad (5.2)$$

其中  $k_0$  为自由空间的波矢,  $\theta$  为入射角,  $m$  为衍射级次。对于垂直入射的情况, 式 (5.2) 可以简化为  $k_x = \pm 2\pi m/P$ 。由上式可以看出, 通过选择适当的光栅周期  $P$ , 我们可以调制透射光的横向波矢。如果这个横向波矢  $k_x$  正好落在多层金属介质薄膜的透射带范围内, 则可以实现倏逝波高频分辨的穿越从而得到极细的干涉图形。有一点我们必须注意, 为了得到强度分布均匀的干涉图形, 在设计中只能让一种光栅衍射级次的分量通过多层金属介质薄膜, 而对应于其它光栅级次的透射光必须排除在多层金属介质薄膜的透射带范围之外。作为示例, 此处我们分别考虑利用  $\pm 1$  级衍射和利用  $\pm 2$  级衍射这两种情况。对于  $\pm 1$  级衍射, 根据图 5.5 (b) 所示的 OTF 曲线, 我们要求  $k_x$  落在  $2k_0 \sim 4k_0$  之内。所以我们选择的光栅周期为 160nm, 其对应的一级衍射  $k_x = 2.76k_0$ , 二级衍射  $k_x = 5.52k_0$ 。可以看出一级衍射和二级衍射的  $k_x$  正好分别落在多层金属介质薄膜的透射带之内和之外, 满足了我们上述的条件。类似的, 对于第二种利用二级衍射的情况, 我们选择的光栅周期为 320nm, 其对应的一级, 二级和三级衍射的  $k_x$  分别等于  $1.38k_0$ ,  $2.76k_0$  和  $4.14k_0$ 。可以看出, 除了第二衍射级次之外, 一级和三级衍射对应的  $k_x$  都在多层金属介质薄膜的透射带之外, 因而其也满足我们前述的条件。

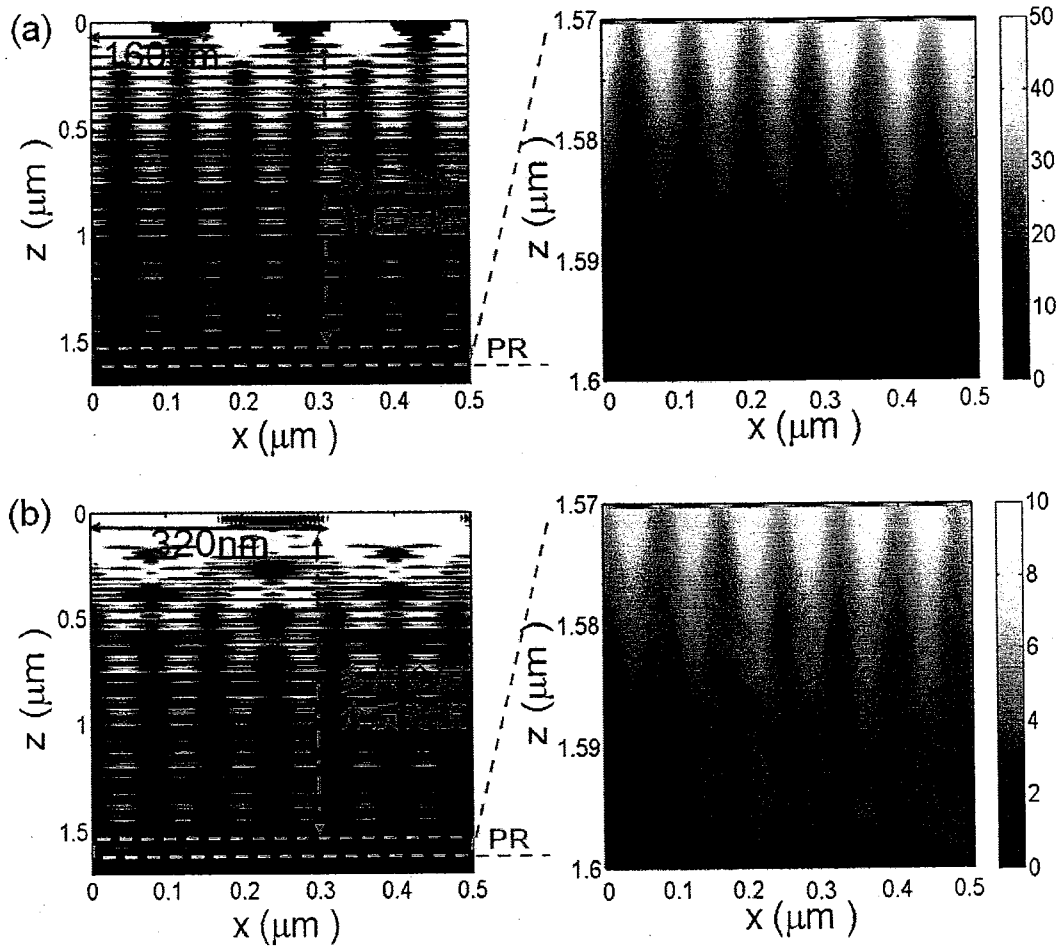


图 5.6 多层金属介质结构干涉光刻的电磁仿真结果 (a) 光栅周期为 160nm; (b) 光栅周期为 320nm。

图 5.6 给出了利用多层金属介质结构实现高分辨率干涉光刻的电磁仿真结果, 其中光栅周期为 160nm 和 320nm, 分别对应于一级衍射和二级衍射两种情况。由于光刻胶的感光来自于电磁波的电场分量, 因而此处我们给出的仿真结果为结构中的总电场 ( $E_x^2 + E_z^2$ ) 的强度分布。可以看出, 两种情况下在光刻胶中形成的干涉条纹周期都为 80nm, 等同于图形的特征尺寸 (half-pitch) 为 40nm, 实现特征尺寸小于  $1/11$  入射光波长的高分辨率干涉光刻。

除了周期以外, 干涉图形的对比度也是光刻过程中的重要参数, 它直接影响到光刻图形的质量。从理论上讲, 由于 TM 偏振态下  $E_x$  和  $E_z$  两个电场分量存在半波长的相位差, 因而其干涉图形的对比度  $V$  可根据下式计算:

$$V = \frac{E_x^2 - E_z^2}{E_x^2 + E_z^2} = \frac{\varepsilon_{PR} k_0^2}{k_x^2 - \varepsilon_{PR} k_0^2}, \quad (5.3)$$

其中 $\varepsilon_{PR}$ 为光刻胶的介电常数。从式(5.3)可以看出,干涉图形的对比度与倏逝波的横向波矢量 $k_x$ 成反比,也就是说得到的干涉图形特征尺寸越小,对比度越低。

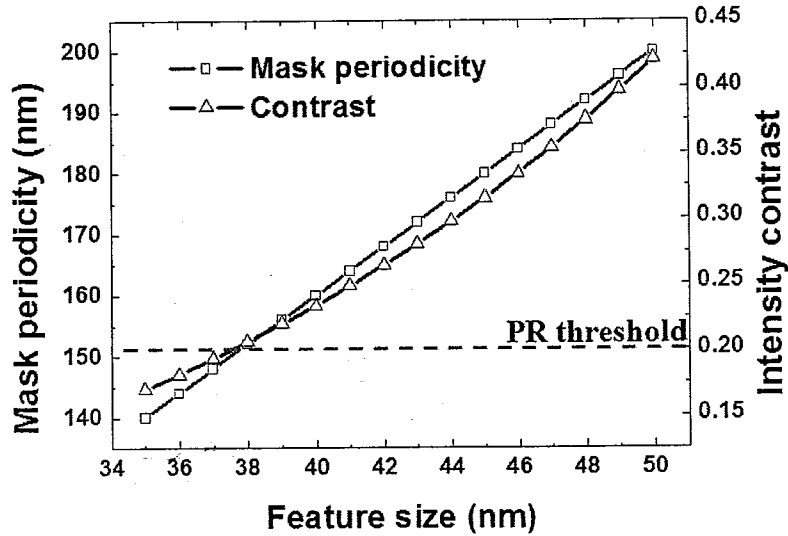


图 5.7 干涉图形周期与对比度的关系

图 5.7 给出了通过数值仿真得到的干涉图形特征尺寸与对比度的关系。可以看出,其和式(5.3)显示的趋势完全一致。考虑到一般负光刻胶最小的对比度要求为 0.2,特征尺寸为 40nm 的周期图形已经满足了实际光刻过程中的各项技术要求。

以上给出了我们设计的多层金属介质结构干涉光刻的原理以及仿真验证。这种干涉光刻技术可以直接采用紫外波段的普通光刻胶和入射光源,利用较大周期的光栅掩模便可以得到极小周期的光刻图形,这对于实现低成本,高分辨率的干涉光刻具有很强的现实意义。此外,这种光刻原理还能进一步扩展到深紫外波段(257nm 和 193nm),对应可以实现更小特征尺寸的图形(half-pitch<20nm)。

### 5.3 增强型表面等离子体干涉光刻

2004 年, Luo 及其合作者根据银周期光栅掩模在光刻胶中引起的表面等离子体干涉现象提出了表面等离子体干涉光刻技术<sup>[113-114]</sup>。在此基础上, Liu 等人考虑到应用的灵活性改进了这种技术,利用两组分隔开的独立光栅结构代替周期性光栅掩模激发表面等离子体从而在分隔区域上得到表面等离子体的干涉图样<sup>[115]</sup>。

这种方法有较强的自由度,可以很容易的扩展到二维结构从而得到二维干涉点阵图形,如图 5.8 所示。

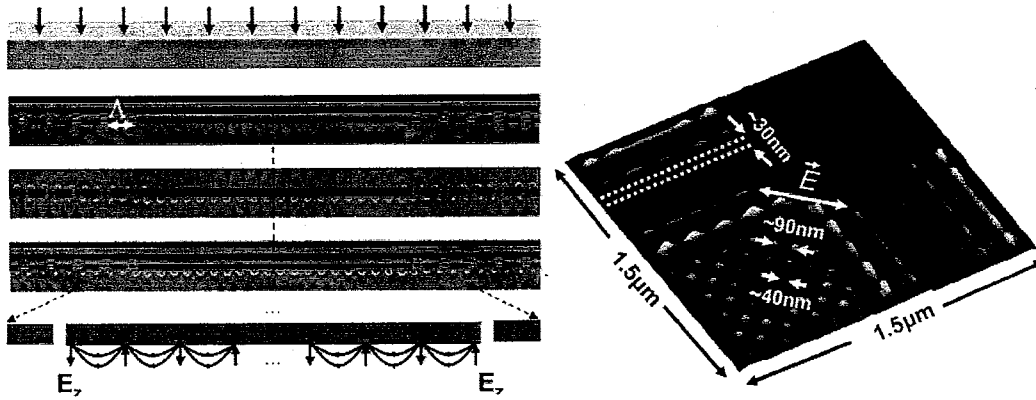


图 5.8 利用两组分隔开的光栅激发得到的一维和二维表面等离子体干涉图形。  
引自文献[115]

但是在这种表面等离子体光刻模式中,由于干涉图形区域在两组独立的光栅之间,所以由光栅激发的表面等离子体只有一半用于了干涉光刻过程,另外一半反方向上的能量都没利用起来。基于此,我们提出了一种利用单向激发表面等离子体实现干涉光刻的方法,从而可以在很大程度上提高表面等离子体光刻中能量的利用率。

利用金属缝隙实现单向激发表面等离子体的基本原理是借助 MIM 结构调制表面等离子体在其中传播时的相位延迟,类似于第二章中 2.2 和 2.3 节中介绍的金属缝隙透镜以及表面等离子体光束偏折。不同的是,由于此处考虑到表面等离子体的激发效率和相位调制范围,我们不再利用缝隙宽度来控制表面等离子体的相位延迟,而是改用在金属缝隙中填充不同折射率的材料来实现类似功能。通过求解式 (3.3),我们得到了填充不同材料的金属缝隙中表面等离子体所对应的等效折射率分布  $N_{eff} = Re(k_{sp}/k_0)$ , 如图 5.9 所示。

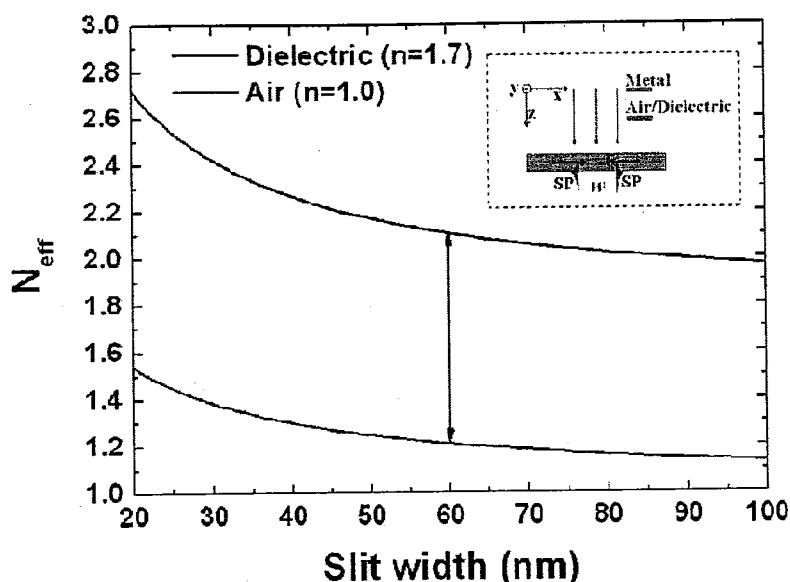


图 5.9 填充不同材料的金属缝隙所对应等效折射与缝隙宽度之间的关系。

在上图等效折射率分布的计算中，我们选取的金属材料为铝，缝隙中分别填充空气和折射率为 1.7 的介质材料，入射光波长为 365nm。可以看出填充这两种不同材料，宽度都为 60nm 的金属缝隙其等效折射率的差值约为 0.9。也就是说，对于初始相位相等的表面等离子体，其在这两个填充不同材料的金属缝隙中传播时所经历的相位延迟之间存在  $k_0 d \cdot 0.9$  的差值，其中  $d$  为金属缝隙的长度。

下面我们考虑一种特殊情况。假定一块厚度为  $d$  的金属掩模上存在两种宽度相同（都为 60nm），但是填充不同材料的缝隙（分别为空气和折射率为 1.7 的介质材料）。两种缝隙各呈周期状交替分布（等同于两组周期缝隙相互交插），并且一条缝隙与其左右两条相邻缝隙的中心距离为  $P1$  和  $P2$ ，如图 5.10 (a) 所示。首先我们选择适当的金属厚度  $d$  使得在缝隙出口处两组表面等离子体之间的相位延迟差值为  $k_0 d \cdot 0.9 = \pi/2$ 。此时，如果  $P1$  和  $P2$  分别满足  $P1 = 5\lambda_{sp}/4$  和  $P2 = 3\lambda_{sp}/4$ ，那么从一条空气缝隙中传播出来的表面等离子体当其传播到相邻两条填充介质的缝隙出口处时，与这两条缝隙所传播出来的表面等离子体存在一定相位差，分别为  $P1$  处： $\frac{5\lambda_{sp}}{4} \times \frac{2\pi}{\lambda_{sp}} + \frac{\pi}{2} = 3\pi$ ； $P2$  处： $\frac{3\lambda_{sp}}{4} \times \frac{2\pi}{\lambda_{sp}} + \frac{\pi}{2} = 2\pi$ 。从上式可以看出，这种情况下，在  $P1$  方向上不同缝隙产生的表面等离子体会干涉相消，而在  $P2$  方向上则会干涉增强，从而可以实现表面等离子体的单向激发。需要注意的是，此处的  $\lambda_{sp}$  是在金属和光刻胶交界面上传播的表面等离子体的波长，不同于在金属

缝隙中传播的表面等离子体的波长。其值可以由下式算出：

$$\lambda_{sp} = Re \left( \frac{2\pi}{k_0} \sqrt{\frac{\epsilon_{PR} + \epsilon_m}{\epsilon_{PR}\epsilon_m}} \right), \quad (5.4)$$

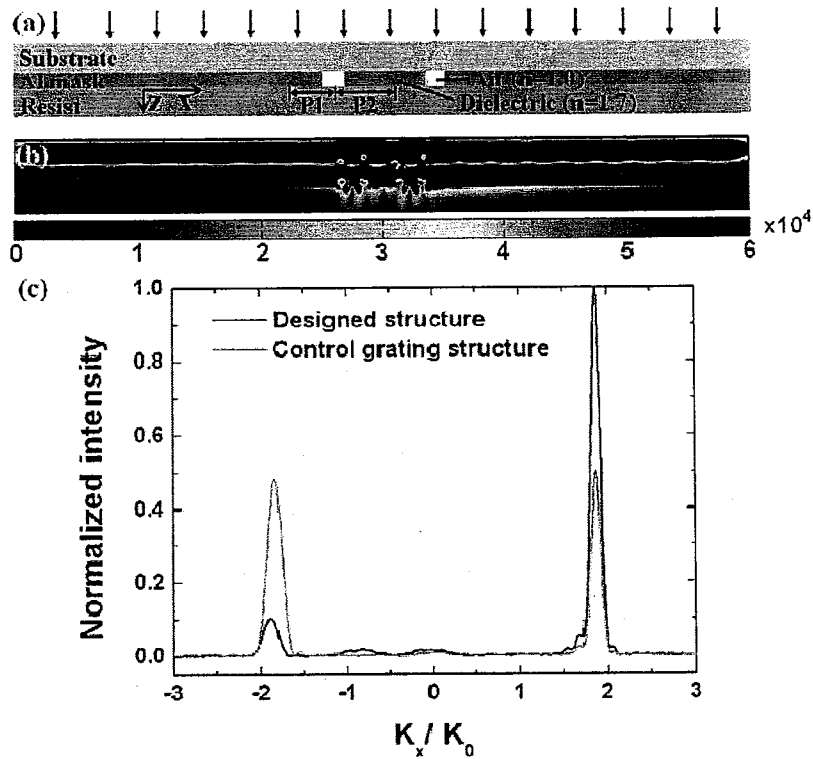


图 5.10 (a) 表面等离子体单向激发结构示意图；(b) 单向激发的电磁仿真结果；(c) x 方向上能量的空间频谱分布。

根据上述原理，我们设计了单向激发表面等离子体的结构，其参数如下：入射光波长 365nm，铝膜厚度为 100nm，缝隙宽度为 60nm，P1 为 250nm，P2 为 150nm（根据式 (5.4) 计算可知此处  $\lambda_{sp}=200\text{nm}$ ）。图 5.10 (b) 和 (c) 给出了相关结构的电磁仿真结果。从图中可以清晰的看出，表面等离子体呈现明显的单向激发状态，两个方向上的能量比值约为 10:1。此处在 P1 方向上能量没有完全干涉相消为零的原因主要存在于以下几方面：1. 对于填充不同介质材料的金属表面等离子体的激发效率不同；2. 在金属缝隙入口和出口处的由于多重反射造成的附加相位；3. 相邻金属缝隙之间表面等离子体的能量耦合。尽管如此，我们看到采用这种方式还是可以实现对表面等离子体激发的有效控制。

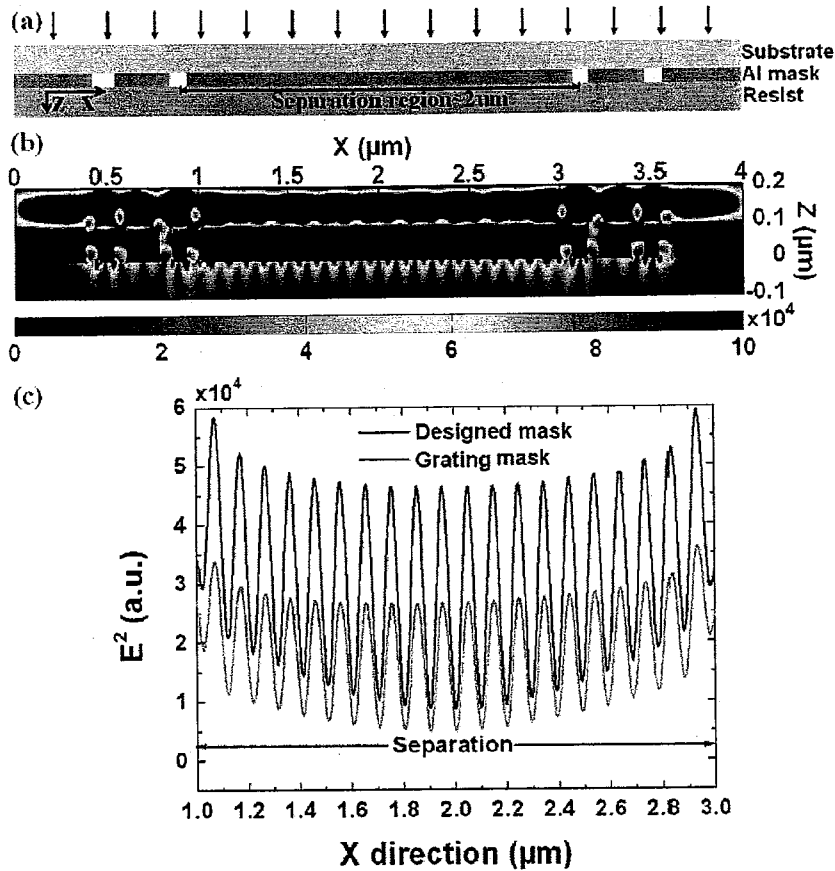


图 5.11 (a) 增强型表面等离子体干涉光刻结构示意图; (b) 干涉光刻的电磁仿真结果; (c) 在光刻胶层中距离金属掩模 30nm 处的电场截面分布。其中绿色曲线为引文[115]中利用两组隔开的独立金属光栅实现表面等离子体干涉光刻的对比结果。

利用两组独立的表面等离子体单向激发结构, 我们便可以实现增强型表面等离子体干涉光刻。图 5.11 给出结构的示意以及相关的电磁仿真结果。此处我们将干涉光刻区域的长度设为  $2\mu\text{m}$ 。从仿真结果可以看到, 两列单向激发相向传播的表面等离子体在干涉区域内形成了周期约为 100nm 的干涉条纹, 其 50nm 的特征尺寸小于入射光波长的  $1/7$ 。图 5.11 (c) 中的绿色曲线给出了文献[115]中利用两组分离的独立金属光栅实现表面等离子体干涉光刻的对比结果, 其光栅周期为 200nm, 每条缝隙宽度为 60nm。我们可以看到相比于利用光栅双向激发表面等离子体, 单向激发形成的表面等离子体干涉强度约为双向激发的 2 倍。这些干涉强度的增强不但可以在光刻过程中缩短曝光时间, 还可以进一步扩展曝光面积, 因而我们相信这种改进对于表面等离子体干涉光刻技术有着较强的实用意义。

#### 5.4 超透镜干涉光刻

衍射是光波的基本物理现象。随着现代光学成像技术发展, 衍射已经成为限制成像光学系统分辨力的主要障碍。实现波长以下的光学超分辨率成像, 不但将大大拓展现代光学基础理论, 而且对微纳光刻加工、高分辨显微成像和超高密度光存储等高科技领域的发展具有重要意义和直接推动作用。超透镜 (Superlens) 成像技术是近年来受到关注较多的一种新型的超高分辨率光学成像技术。它起源于英国帝国理工学院 Pendry 提出的负折射率完美透镜 (Perfect lens)<sup>[5]</sup>。在 Pendry 的论文中, 他认为光源发出的所有传播波部分和包含倏逝波在内的高频波矢分量都可以在负折射材料中进行传输。原本在正折射介质中指数衰减的倏逝波分量会在负折射材料的作用下被放大, 因此所有的波矢分量都会到达像面参与成像而没有缺失, 从而理论上可以实现没有像差和分辨率限制的完美成像。但遗憾的是在自然界中, 并没有天然存在具有负折射率的材料 (负折射率成立的前提条件是物体同时具有负介电常数和负磁导率)。尽管在微波波段已经存在人工电磁材料能同时实现负介电常数和负磁导率<sup>[56]</sup>, 但是限于加工水平, 在光波段构建负折射率材料还是存在很大的技术困难, 特别是对于负磁导率。考虑到在光波段很多贵金属例如金, 银, 铝本身通常呈现负介电常数, 我们可以根据静电近似将介电常数和磁导率分别对待而构造只针对具有横磁偏振态 (TM) 的入射光产生负折射效果, 进而实现特殊情况下的完美透镜<sup>[8]</sup>, 也就是后来所称的“超透镜”。所以超透镜实际上是负折射率完美透镜在 TM 偏振态入射光下的一种近似简化, 因而下面我们讨论的所有情况都是在建立在 TM 偏振态条件下的。

在实验中, 超透镜通常由一层很薄的金属薄膜构成, 其上下分别为介电常数匹配的 PMMA 和光刻胶层, 结构示意图如第一章介绍中的图 1.1 所示。因而对于超透镜结构, 此处我们将其理解为一个 IMI 波导来分析其特性。

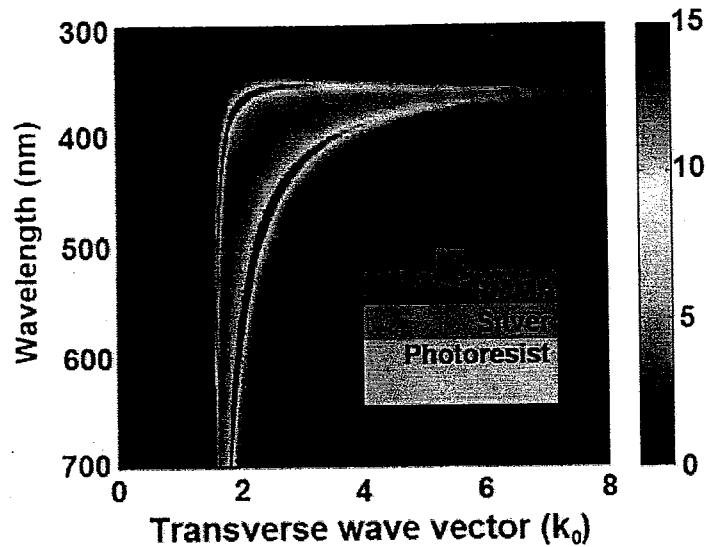


图 5.12 RCWA 方法计算得到的超透镜结构中磁场分量的色散分布。其中银膜厚度为 30nm。

图 5.12 给出了我们通过严格耦合波理论 (RCWA) 方法计算得到的超透镜结构中磁场分量的色散分布, 其中构成超透镜的银膜厚度为 30nm。从图中可以明显的看到两条相互分离的表面等离子体色散曲线。当工作波长接近 365nm 时, 高频模式和低频模式的色散曲线趋于合并, 也就是说在这一波长附近, 表面等离子体模式存在于较宽的波矢频带范围内 (约为  $1.7k_0 \sim 8k_0$  之间)。因而在这一波长我们可以通过表面等离子体的共振激发来放大宽频段内的倏逝波分量, 从而使由物点发出的包括低频和高频波矢分量都到达像面参与成像, 也就是形成了突破衍射极限的超分辨成像。

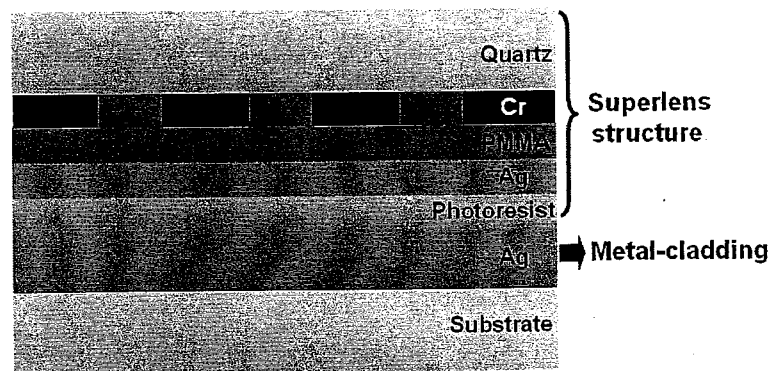


图 5.13 超透镜干涉光刻结构示意图

基于这种超透镜结构，我们提出了一种新型的高分辨干涉光刻方案，其基本结构示意图如图 5.13 所示。相比于一般的超透镜结构，这里多了一层金属膜衬底。通过下面的详细介绍我们将看到，由于有了这一层金属衬底，超透镜的光学性质将发生极大的改变，从而可以实现高分辨率的超透镜干涉光刻。

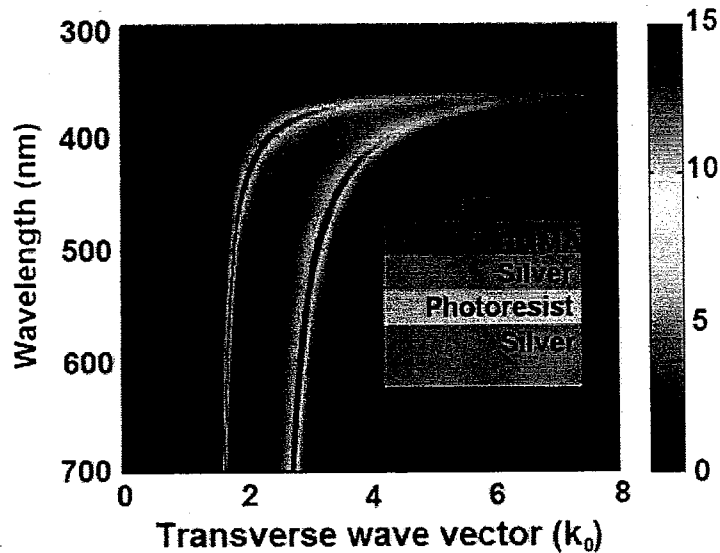


图 5.14 RCWA 计算得到的具有金属衬底的超透镜结构中磁场分量的色散分布。其中银膜和光刻胶层厚度均为 30nm。

当超透镜下增加了一层金属衬底之后，两层金属膜连同光刻胶层便形成了一个 MIM 波导结构。图 5.14 给出了我们计算的这种具有金属衬底的超透镜结构中磁场分量的色散分布，其中银膜和光刻胶层的厚度均为 30nm。MIM 和 IMI 结构不同的特性造成了表面等离子体模式分布在两种超透镜结构之间存在明显的差异。相比于一般的超透镜结构（图 5.12），我们可以看到存在金属衬底时高频模式在长波段范围内（>400nm）对应的横向波矢量有明显的增大趋势。例如在 450nm 波长时，普通超透镜结构中高频模式对应的横向波矢量约为  $2.7k_0$ ，而相比之下具有金属衬底的超透镜结构中高频模式对应的横向波矢量增大为  $3.6k_0$ 。换句话说，具有金属衬底的超透镜结构中高频模式对应于更小的等效波长，从而满足了高分辨干涉光刻的基本条件。

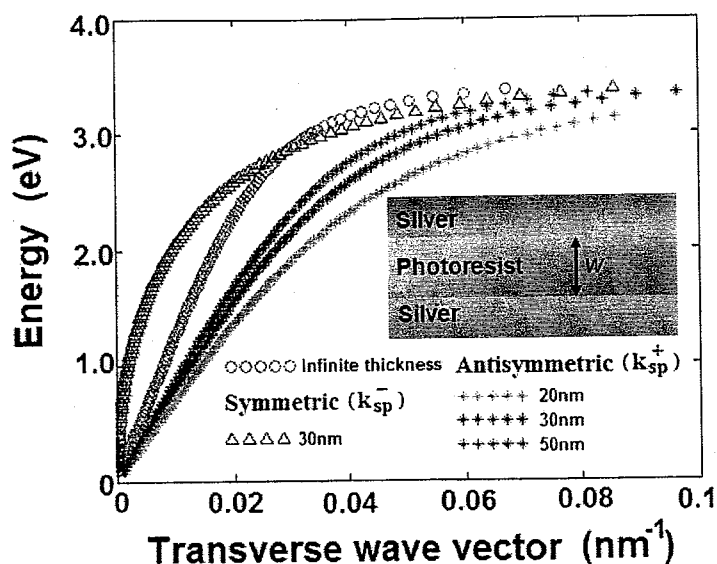


图 5.15 银膜-光刻胶-银膜结构中表面等离子体模式的色散曲线

下面我们讨论超透镜干涉光刻中光刻胶层厚度对光刻分辨率的影响。通过求解式(3.3)，我们利用数值解的方法计算了对应于不同光刻胶层厚度的银膜-光刻胶-银膜结构中的表面等离子体模式的色散曲线，如图 5.15 所示。从这些模式色散曲线中我们可以看出，高频模式（非对称模）所对应的横向波矢量与光刻胶层的厚度成反比，也就是说，对于一定的工作波长，使用更薄的光刻胶层可以得到周期更小的干涉图形。此外，这些模式色散曲线和我们上述通过 RCWA 方法计算得到的色散分布（图 5.14）十分相近，从而证明了数值解计算结果的准确性。

在上述理论计算的基础上，下面我们通过数值仿真来展示超透镜干涉光刻方案所具有的超高分辨率特性。通过图 5.14 给出的表面等离子体模式色散分布我们可以算出在 442nm 的波长下，高频模式所对应的横向波矢约为  $3.56k_0$ 。对于垂直入射 TM 偏振态的入射光，在仅考虑光栅一级衍射的情况下，如果透光射的横向波矢量  $k_x$  要匹配表面等离子体高频模式所对应的横向波矢量  $3.56k_0$ ，则对应的光栅周期应为  $442\text{nm}/3.56=124\text{nm}$ 。图 5.16 (a) 给出了通过电磁仿真得到的在 442nm 波长下具有金属衬底的超透镜干涉光刻的电场强度分布。此处我们使用的铬掩模周期为 124nm，占空比为 0.5，高度为 50nm。从图中可以看出，在光刻胶层中存在着强度分布均匀的干涉图形，其周期为 62nm，对应于表面等离子体高频模式的等效波长 124nm。如果将其半周期（half-pitch）作为图形的特征尺寸，

那么通过这种超透镜干涉光刻可以得到尺度小于工作波长 1/14，特征尺寸约为 30nm 的图形。图 5.16 (b) 给出了没有金属衬底的超透镜对比结构。可以看见在此时光刻胶中没有出现明显的能量场分布。由图 5.12 所示的色散分布可知，这是由于在此波长和光栅周期的条件下不能有效激发其表面等离子体模式而造成的。

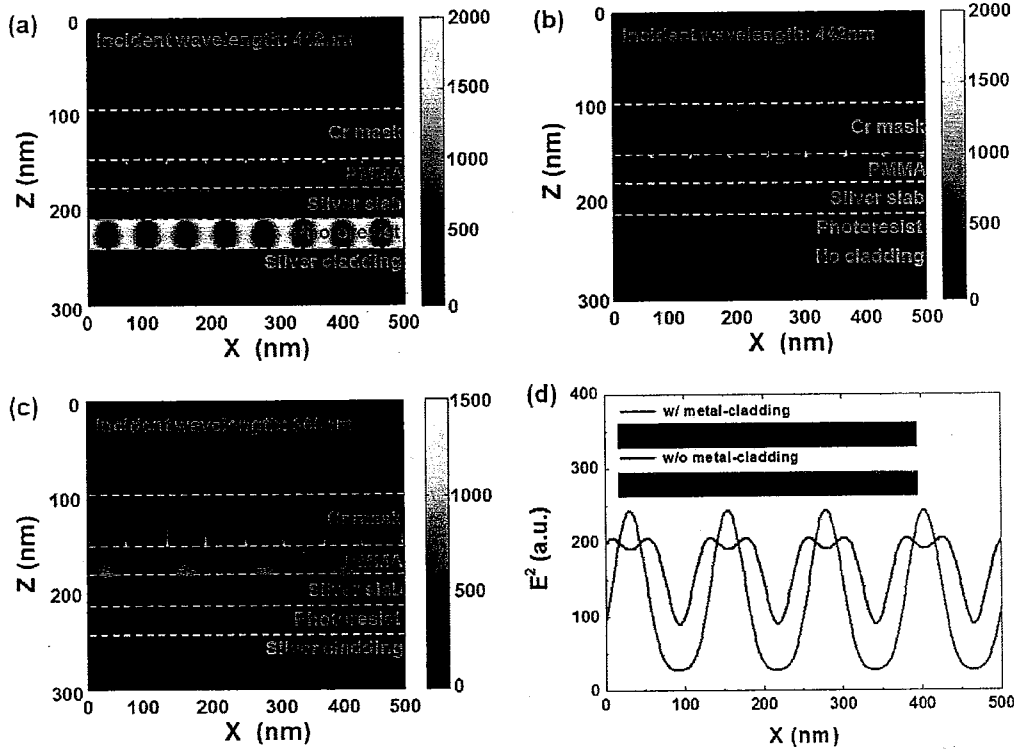


图 5.16 (a)442nm 波长下具有金属衬底的超透镜干涉光刻的电场强度分布；(b) 442nm 波长下没有金属衬底的超透镜干涉光刻的电场强度分布；(c) 365nm 波长下具有金属衬底的超透镜成像的电场强度分布；(d) 有无金属衬底对超透镜成像质量的对比。

从图 5.14 的色散分布中我们还可以看到，具有金属衬底的超透镜结构在接近 365nm 波长附近一样存在表面等离子体的模式合并现象，类似于没有金属衬底的超透镜结构。这说明在 365nm 波段这种超透镜干涉光刻结构也可以用来实现点对点的超分辨光学成像。图 5.16 (c) 和 (d) 给出了相关的仿真结果。我们可以看到相比于普通的超透镜结构，具有金属衬底的超透镜结构具有更好的成像质量。这是由于金属衬底在此时的点对点成像过程中充当了一个表面等离子体反射镜的作用<sup>[116]</sup>，通过对物点发出的倏逝波分量的反射提高了像点的能量对比度。

综上所述，这种超透镜干涉光刻结构不但具有超高的干涉图形分辨率，而且

也可以用来实现高质量的点对点超分辨成像。如果将其扩展到深紫外波段，很容易实现小于 22nm 技术节点的图形特征尺寸，因而其在微纳加工，显微成像等研究领域具有广阔的应用前景。

### 5.5 本章小结

本章通过介绍当今比较流行的下一代光刻技术中存在的不足，提出了 3 种利用表面等离子体 MIM 结构实现的低成本干涉光刻方案，包括多层金属介质结构干涉光刻，增强型表面等离子体干涉光刻以及超透镜干涉光刻。通过电磁仿真验证，这三种干涉光刻方案都可以用来实现特征尺寸小于  $1/14 \sim 1/7$  入射波长的纳米图形。加之其实验结构简单，工艺成本低，应用扩展性强，因而这些方法很适合用于实验室加工科研中所需要的各种纳米结构。

## 第6章 结束语

对光与物质之间相互作用的理解和控制，一直是人们梦寐以求的目标，也是科技领域中至关重要的课题。表面等离子体的出现为我们在纳米尺度上控制光波的性质提供了新的思路和方法。目前，表面等离子体和纳米科学的结合是一个重要的研究方向，它受到了包括物理学家，化学家，材料学家，生物学家等多个领域人士的极大关注。随着纳米技术的深入发展，表面等离子体已经被广泛研究用于光学成像，数据存储，新材料和生物传感等方面。

本文基于表面等离子体亚波长金属结构对光波的调制作用，对其在纳米光学器件和高分辨纳米光刻技术等方面的应用基础展开了深入研究，设计和提出了多种新型纳米光学器件以及光刻方案，为进一步推动纳米光学的发展和相关纳米技术的实用化提供了有价值的参考。相关的研究成果已经发表在包括 Nature Communications, Advanced Materials, Applied Physics Letters, Optics Express 等学术期刊上。

### 6.1 论文的主要创新点

1. 通过建立表面等离子体 MIM 结构对光波相位的调制模型，设计出了包括具有亚波长成像功能的金属纳米透镜以及可以控制入射光任意角度偏折的等离子体光束偏折器，并通过电磁仿真验证了其成像和偏折的效果。相比于传统光学系统中常用的介质材料透镜和机械式光束偏折器，这些金属纳米结构器件不但具有良好的光学性能，而且体积尺寸很小，一般仅为亚微米和微米量级，因而其很适合用于微纳光学系统之中。

2. 将 MIM 堆栈结构设计成表面等离子体纳米共振器，利用其波长选择特性实现了可见光波段的滤色作用。由这种表面等离子体纳米共振器构成的彩色滤光片不但滤色性能优异，而且其单元尺寸远小于人眼的分辨极限，因而其可以被用于制成显示分辨率极高的“超级像素 (Super-pixel)”。此外，表面等离子体滤光

片结构本身还同时集成了金属电极以及线偏振片的作用,因而一旦将其用于LCD等显示设备,可以在很大程度上缩减器件成本,减小设备体积以及提高显示分辨率。我们通过电子束沉积和聚焦离子束直写等方法加工了相关的器件,得到了单元尺寸仅为 $10\ \mu\text{m}$ ,能量透过率超过60%的彩色滤光片。

3. 我们将表面等离子体MIM结构引入了薄膜光伏技术之中,利用表面等离子体的局域特性增强了薄膜太阳能电池对入射光的吸收进而增强了电池的光电转换效率。除了可以增强光伏转换效率之外,这种MIM结构还能取代传统太阳能电池中常用的氧化铟锡(ITO)透明电极,从而缓解器件对昂贵的稀有金属铟的依赖。我们利用纳米压印光刻技术加工了表面等离子增强型有机薄膜太阳能电池并测试了其实际性能。相比于参照器件,其光电转换效率得到了约为35%的增强。

4. 我们将MIM结构和纳米光刻技术相结合,利用特别设计的金属介质结构来激发具有特定横向波矢量的表面等离子体,从而提出三种高分辨率干涉光刻方案,包括多层金属介质结构干涉光刻,增强型表面等离子体干涉光刻以及超透镜(superlens)干涉光刻。通过理论计算和电磁仿真,这三种干涉光刻方案都被证明可以用来实现特征尺寸远小于工作波长的纳米图形(特征尺寸约为波长的 $1/14\sim 1/7$ )。相比于其它诸如极深紫外光刻(EUVL),电子束光刻(EBL)等先进的纳米图形加工方法,这三种光刻方案具有设备简单,可扩展性强以及制造成本低的技术优势,因为其特别适合用于实验室加工各种科研任务中所需要的纳米结构,从而可以进一步推动我们广泛开展各种纳米光学,纳米生物技术的应用研究。

## 6.2 未来工作展望

本文基于表面等离子体亚波长金属结构的电磁特性研究了其在纳米光学器件和光刻技术方面的应用基础并取得了相应的成果,从侧面印证了表面等离子体在未来先进纳米光学系统中的潜在应用能力。我们期望这些工作可以为将来的深入研究奠定良好的理论和实验基础。从实际应用角度来看,我们未来的工作主要集中在以下几个方面:

1. 在优化纳米光学器件光学性能的基础上进一步简化结构参数并且改进加工方法, 使其早日实现规模式批量生产。
2. 将表面等离子体亚波长金属结构结合到各种高效率无机 (例如晶体硅和无定形硅) 太阳能电池之中, 进一步增强其光电转换效率以满足市场需求。
3. 扩展高分辨率表面等离子体干涉光刻的工作波长和应用范围 (例如深紫外 257nm 和 193nm 波长), 以期用于实现 20nm 以下的光刻技术节点。

总体来说, 目前表面等离子体相关的纳米技术还处于一个初级研发阶段。我们有理由相信随着加工和表征技术水平的不断发展, 将会有越来越多和表面等离子体有关的新现象, 新机理, 新器件进入人们的视野和生活。

本文工作受到了 973 项目 (No.2006CB302900) 以及国家自然科学基金项目 (60507014, 60778018, 60825450) 的资助, 在此表示衷心的感谢。