

# 双层复合纳米森林结构的制备 及其宽光谱高吸收光学特性研究

杨宇东<sup>1,2</sup>, 毛海央<sup>2\*</sup>, 李锐锐<sup>1,2</sup>, 贾云丛<sup>2</sup>, 熊继军<sup>1\*</sup>, 王玮冰<sup>2</sup>

(1. 中北大学 仪器与电子学院, 山西 太原 030051;

2. 中国科学院微电子研究所 智能感知研发中心, 北京 100029)

**摘要:** 基于等离子体再聚合技术制备了纳米纤维-纳米锥双层森林结构, 并通过磁控溅射工艺在结构表面引入金属纳米颗粒实现了双层复合纳米森林结构, 工艺流程简单便捷, 与常规微纳加工工艺兼容性好, 易于实现大面积的并行加工. 将纳米森林的陷光效应和金属纳米颗粒的表面等离子激元效应相结合, 对双层复合纳米森林结构的光吸收特性进行深入研究探索, 最终实现了该复合纳米森林结构在 1.5~25  $\mu\text{m}$  波长范围内 84.1% 的平均吸收率. 具有宽光谱高吸收光学特性的双层复合纳米森林结构有望在提高红外器件性能和拓展器件应用等方面获得广泛应用.

**关键词:** 等离子体再聚合; 纳米森林结构; 表面等离子激元; 宽光谱高吸收

**中图分类号:** G301 **文献标识码:** A

## Fabrication and broadband high absorption features of double-layer hybrid nanoforests

YANG Yu-Dong<sup>1,2</sup>, MAO Hai-Yang<sup>2\*</sup>, LI Rui-Rui<sup>1,2</sup>, JIA Yun-Cong<sup>2</sup>,  
XIONG Ji-Jun<sup>1\*</sup>, WANG Wei-Bing<sup>2</sup>

(1. National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In this work, nanowire-nanocone double-layer nanoforests are prepared based on a plasma repolymerization technique, and then double-layer hybrid nanoforests are realized by introducing noble metal-nanoparticles on surface of the nanoforests using a magnetron sputtering step. The entire process is simple and fully compatible with conventional micro-fabrication, besides, it is a parallel technique, thus large area fabrication of the hybrid nanoforests is easy to achieve. Moreover, such a hybrid nanoforest is able to combine light trapping effect and surface plasmonic effect thus to achieve an average absorption as high as 84.1% in a broad wavelength range of 1.5~25  $\mu\text{m}$ . With such a broadband high absorption property, the double-layer hybrid nanoforests are expected to be widely used to improve performance of infrared devices, and to expand applications of such devices.

**Key words:** plasma repolymerization, nanoforests, surface plasmon, broadband high absorption

**PACS:** 85.25.Pb, 85.60.Gz

### 引言

随着红外器件在军事成像与探测、医疗疾病诊

断以及环境质量监测等领域应用需求的不断增加<sup>[1-3]</sup>, 如何不断提高器件性能与其批量制备能力逐渐成为这一方向的研究重点. 红外器件的性能很大

收稿日期: 2017-09-18, 修回日期: 2018-01-16

Received date: 2017-09-18, revised date: 2018-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(61401458, 61771467, 61335008), 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2015AA042605)

**Foundation items:** Supported by National Natural Science Foundation of China (61401458, 61771467, 61335008), National High Technology Research and Development Program of China (2015AA042605)

**作者简介 (Biography):** 杨宇东 (1991 -), 男, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生, 主要研究领域为新型纳米材料、表面等离子激元. E-mail: yangyudong\_work@163.com

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: maohaiyang@ime.ac.cn, xiongjiun@nuc.edu.cn

程度上取决于其吸收区结构或材料对光的吸收特性,可以说吸收区的光吸收能力直接影响着红外器件应用的广度和深度<sup>[4]</sup>.

近年来,研究人员针对各种具有红外光吸收能力的材料广泛开展了研究工作,以期提高红外器件的性能.黑硅、金黑等因呈现出特殊的尺寸效应和表面效应而被认为是提高红外器件性能的一种有效材料进而受到关注.这其中,黑硅由于具有陷光效应而被作为吸光材料广泛研究与应用,但受限与其与身俱来的硅基材料特性,黑硅仅在很窄的短波范围内具有高吸收能力,难以满足物质长波段探测的需求<sup>[5-6]</sup>.金黑纳米结构虽然可以在很宽的波段范围内实现高吸收,但其制备工艺极其严苛复杂,需要依赖昂贵的设备,且所得的金黑结构易碎、粘附力差,难以与常规微加工工艺兼容,继而限制了其在红外器件中的应用<sup>[7]</sup>.综上所述,为了提高红外器件的性能以及拓宽其应用范围,目前急需一种具有宽光谱高吸收能力,且制备流程简单、不依赖于高端设备、工艺兼容性好的红外光吸收结构.

本文基于等离子体再聚合技术提出了一种简单、快捷、兼容性好的纳米森林结构并行加工工艺,成功制备了纳米纤维—纳米锥双层森林结构.同时,通过在该纳米森林结构上引入金属纳米颗粒,又形成了纳米纤维—纳米锥双层复合森林结构,进而将金属纳米颗粒的表面等离激元效应与纳米森林的陷光效应相结合,在双层复合纳米森林结构中实现了宽光谱高吸收的特性.由此方法得到的宽光谱高吸收双层复合纳米森林结构易于与红外光学器件相集成,有望提高器件的性能并拓宽器件的应用领域.

## 1 双层复合纳米森林结构的制备

### 1.1 双层纳米森林结构的制备

等离子体再聚合技术是一种由等离子体轰击光刻胶工艺发展而来的纳米森林结构新型制备技术,利用等离子体轰击光刻胶等聚合物过程中发生的物理、化学变化以及反应片段、纳米颗粒的再聚合而形成大面积的纳米森林结构<sup>[8-10]</sup>.本文利用等离子体再聚合技术制备纳米纤维—纳米锥双层森林结构的工艺流程如图 1 所示.首先,在硅衬底上旋涂厚度约为 3  $\mu\text{m}$  的聚酰亚胺光刻胶层(如图 1(a)所示).然后,依次采用氧等离子体和氩等离子体对聚酰亚胺层进行轰击,轰击过程中氧气和氩气的流量分别为 50 sccm 和 20 sccm,腔体压强分别为 5 Pa 和 2 Pa,时间分别为 9 min 和 25 min,整个轰击过程保持腔体的

功率为 200 W.经上述等离子体轰击之后,在硅衬底上可形成纤维状的纳米森林结构,即纳米纤维森林结构(如图 1(b)所示).该森林结构由大量直立于衬底上的单根、相互独立的一维纳米纤维构成,而且由于纳米纤维森林结构的材料明显不同于硅衬底材料,因而在后续的硅反应离子刻蚀工艺中该森林结构可进一步被用作纳米掩模.经过  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HBr}$  混合气体( $\text{Cl}_2:\text{HBr}=80\text{ sccm}:40\text{ sccm}$ )200 s 的各向异性刻蚀之后,在硅衬底表面上将形成由纳米纤维和硅基纳米锥共同构成的双层纳米森林结构(如图 1(c)所示).

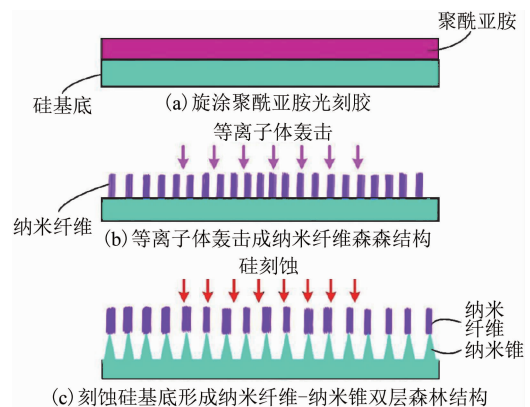


图 1 双层纳米森林结构制备工艺流程图  
Fig. 1 Fabrication process of the double-layer nanoforest structures

所制得的双层纳米森林结构扫描电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示.其中,图 2(a)为直立于硅衬底表面上的纳米纤维森林结构,单一纤维结构的直径约为 100 nm,高度约为 1.7  $\mu\text{m}$ ,分布密度约为 20 根/ $\mu\text{m}^2$ .如图 2(b)所示是经过硅各向异性刻蚀后形成的双层纳米森林结构,从该图中可以看到,纳米纤维结构在经过长时间  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HBr}$  混合气体的刻蚀后基本保持着原有的形貌和结构尺寸,也进一步验证了将纳米纤维森林结构作为硅基材料各向异性刻蚀掩模的可行性.同时,从图 2(b)中也可以看到,下层的硅基纳米结构并非侧壁完全垂直的柱状结构,而是形成了侧壁略微倾斜的锥状结构,这是由  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HBr}$  混合气体在刻蚀过程中对硅基结构的轻微横向钻蚀造成的.

另外,从图 2(b)中还可见,由于双层纳米森林结构在双层材料界面处仍有着良好的连接与接触,且纳米纤维结构的高度、横向尺寸等参数均可满足进一步各向异性刻蚀对掩模结构的要求,因此可通过延长各向异性刻蚀的时间及其它参数以增加下层

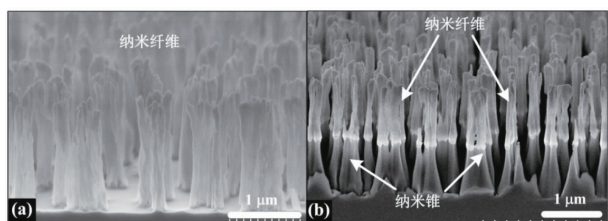


图2 纳米森林结构的 SEM 照片 (a) 纳米纤维森林结构, (b) 纳米纤维-纳米锥双层森林结构  
Fig. 2 SEM images of the nanoforests (a) nanowire forest structures, (b) nanowire-nanocone double-layer forest structures

硅基纳米锥森林结构的高度,并调控纳米锥的锥度.图3给出了纳米锥高度和刻蚀时间之间的关系,纳米锥的高度随着刻蚀时间的延长而增加,相当于纳米纤维-纳米锥双层森林结构的高度随着刻蚀时间的延长而增加,也即双层纳米森林结构的高度可通过刻蚀时间实现精准调控.

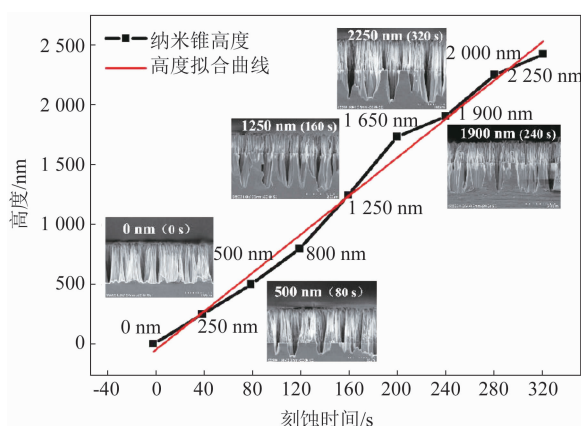


图3 硅基纳米锥的高度与刻蚀时间之间的关系曲线  
Fig. 3 Si-nanocone heights versus etching periods

## 1.2 双层复合纳米森林结构的制备

实验中我们采用磁控溅射工艺将金属纳米薄膜或颗粒引入到双层纳米森林结构中,进一步形成了纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构,其工艺流程如图4所示.工艺过程中,保持溅射腔体的真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa,腔体温度在  $25 \sim 30$  °C 范围内,溅射厚度为 30 nm 的银耗时为 9 s.经上述工艺后,金属纳米颗粒在纳米纤维上聚集形成近乎连续的金属纳米薄膜,而在硅基纳米锥结构上呈现金属颗粒的随机离散分布.

纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构的 SEM 照片如图5所示.从图中可见,在纳米纤维-纳米锥双层森林结构上溅射厚度为 30 nm 的银后,金属纳米

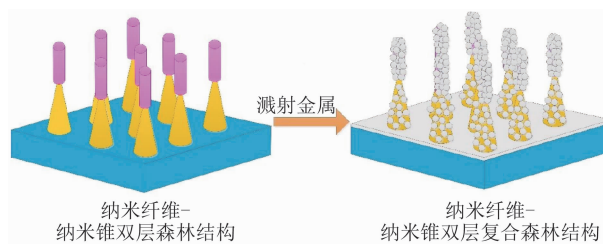


图4 双层复合纳米森林结构的制备流程示意图  
Fig. 4 Fabrication process of the double-layer hybrid nano-forest structures

颗粒在上层纤维表面形成了银纳米薄膜层,而在硅基纳米锥上随机散落,只在少数位置形成颗粒的局部聚集.

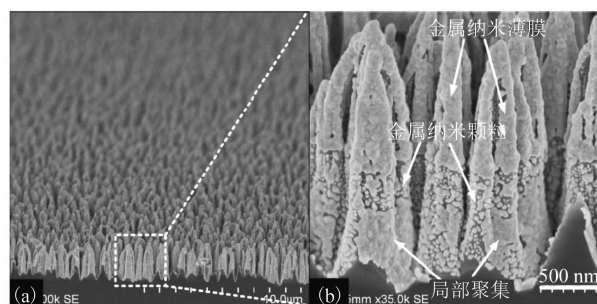


图5 纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of the nanowire-nanocone double-layer hybrid forest structures

## 2 双层复合纳米森林结构光吸收特性

### 2.1 双层复合纳米森林结构的宽光谱高吸收特性

由于纳米森林结构具有大密度、高深宽比等特点,当入射光照射到纳米森林结构时,将在纳米森林结构中多次反射,由此延长光的传播路径,同时,在光每次到达结构表面发生反射时也会伴随着一次结构对光的吸收,从而也增加了吸收的次数.在多次反射、多次吸收的情况下,纳米森林结构整体表现出由陷光效应引起的对光的高吸收能力.如图6所示为多种纳米森林结构在  $1.5 \sim 25$   $\mu\text{m}$  范围内的吸收率测试图谱.在短波范围内,尤其在近红外波段,多种纳米森林结构由于具有陷光效应呈现出较高的光吸收特性,但多数结构随着波长的增大其吸收率呈下降趋势,而只有纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构可在更大波长时也能实现高吸收.从图中可知,双层复合森林结构在  $1.5 \sim 25$   $\mu\text{m}$  波长范围内的平均吸收率可以达到 84.1%,这也是截至目前已报道的光吸收结构中关于宽光谱高吸收性能的最好结



果<sup>[11-13]</sup>.

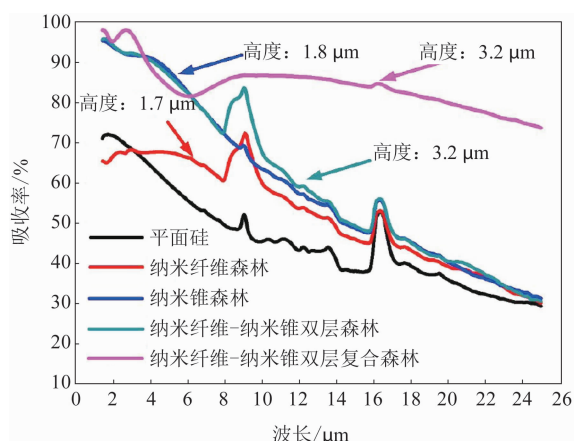


图6 纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构与其它纳米森林结构的光吸收特性比较

Fig. 6 Absorption spectra of the nanowire-nanocone double-layer hybrid forests and other nanoforests

将该结构的这一宽光谱高吸收特性归因于陷光效应和表面等离子激元效应的共同作用. 针对这一特殊结构, 表面等离子激元效应可理解为照射到双层复合纳米森林结构的入射光的频率与金属纳米颗粒的表面等离子体振荡频率相同而引发的光耦合现象, 此时, 金属表面等离子体发生集体共振, 导致纳米森林中出现表面极化增强、散射增强以及局域场增强等现象, 从而入射光被耦合入纳米森林结构中. 另外, 由于金属纳米颗粒的共振峰波长和颗粒尺寸及颗粒之间的距离有关, 随着金属颗粒尺寸的增大共振峰会发生红移. 在双层纳米森林结构中, 大量金属纳米颗粒随机散落分布在其中, 在个别地方发生聚集, 导致整个纳米森林结构中的金属颗粒在尺寸和间距上存在差异, 由此导致不同波长入射时产生了多个共振频率及其叠加, 最终实现双层复合纳米森林结构在宽光谱范围内的高吸收特性.

## 2.2 双层纳米森林结构高度对光吸收特性的影响

纳米森林结构的形貌、尺寸和分布密度决定了入射光在森林结构中的反射次数, 因此纳米森林结构的吸收特性可以通过调控其形貌、尺寸和分布等参数实现优化. 在我们的实验中, 所制备的双层纳米森林结构其形貌和密度具有较高的一致性, 因此我们仅通过改变刻蚀时间来调整下层纳米锥的高度, 进而改变双层纳米森林结构的高度, 以实现对其光吸收特性的调控. 如图7所示为经过不同时间刻蚀后的双层纳米森林结构的吸收率图谱, 表明该结构的吸收率随着刻蚀时间的延长而呈现上升趋势. 这

是由于随着刻蚀时间的延长, 下层纳米锥结构的高度不断增加, 继而引起光在下层纳米锥结构部分的反射、吸收次数不断增多, 也即陷光效应更为明显. 虽然上层纳米纤维结构在陷光效应中也有一定的作用, 但在硅各向异性刻蚀过程中, 纳米纤维的高度基本不受影响, 因此上层纳米纤维对光吸收率变化量的影响可基本忽略不计.

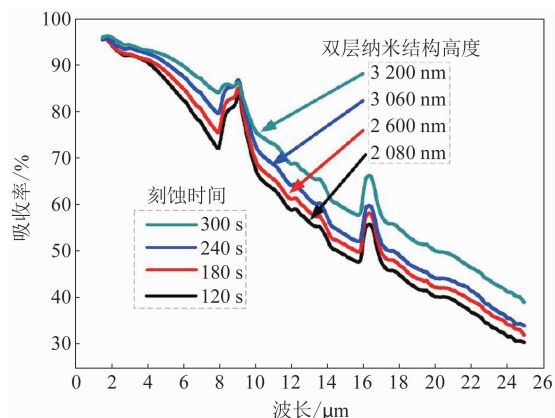


图7 经不同时间刻蚀后的双层纳米森林结构吸收率  
Fig. 7 The absorption of the double-layer nanoforests with different etching periods

## 2.3 金属纳米颗粒沉积厚度对光吸收特性的影响

在实验中, 可以通过改变磁控溅射工艺中金属纳米颗粒的沉积厚度来优化双层复合纳米森林结构中金属纳米颗粒的表面等离子激元效应, 图8给出了纳米纤维-纳米锥双层复合森林结构的吸收率随金属纳米颗粒沉积厚度的变化曲线. 当银纳米颗粒的溅射厚度为40 nm时, 双层复合纳米森林结构在1.5~25 μm波段内的平均吸收率可达84.1%, 高于沉积厚度为20 nm时对应的76.0%和10 nm时对应的73.9%. 也即, 为了提高双层复合纳米森林结构的吸收率, 可以通过沉积更大厚度的金属纳米颗粒来实现. 此外, 由于等离子体共振频率随着金属纳米颗粒尺寸的增大而减小, 而金属颗粒的尺寸也随着金属颗粒的厚度而增大, 因此当溅射厚度较大, 如达40 nm时, 在长波波段10~25 μm范围内, 结构的吸收率显著提升.

## 3 结论

基于等离子体再聚合技术制备了纳米纤维-纳米锥双层森林结构, 并通过溅射金属纳米颗粒, 进一步得到了双层复合纳米森林结构. 由于双层复合纳米森林结构同时具有陷光效应和表面等离子激元效应, 其在1.5~25 μm的宽波段范围内的平均吸收

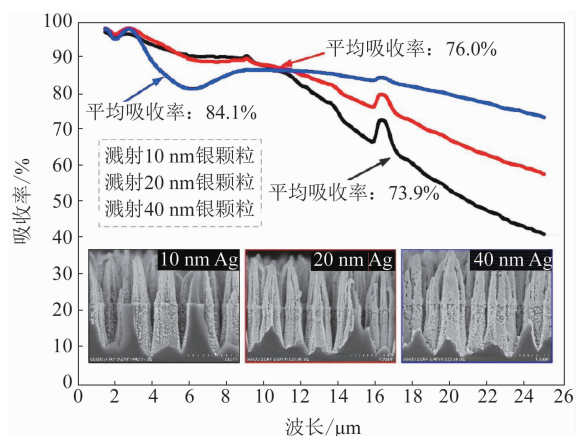


图8 溅射不同厚度金属纳米颗粒的纳米纤维—纳米锥双层复合森林结构的吸收率曲线

Fig. 8 Absorption of the nanowire-nanocone double-layer hybrid forests with Ag nanoparticles of different sizes

率可达84.1%，实现了对光的宽光谱高吸收特性。鉴于双层复合纳米森林结构的制备流程简单快捷，制备过程仅采用常规微加工设备，与常规微纳加工工艺有着高度的兼容性，便于实现批量并行加工，因此该结构有望与红外光学器件相集成，用于提高器件的性能，拓宽器件的应用领域。

## References

- [1] Ring F J. Pioneering progress in infrared imaging in medicine [J]. *Quantitative Infrared Thermography Journal*, 2014, 11(1): 57–65.
- [2] Yan H L, Huang G H, Wang H W, et al. Detecting and tracking small moving target in infrared image sequence [C]. *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2013: Infrared Imaging and Applications*, 2013, Beijing, China: 8pp.

- [3] Strojnik M, Acunto M D, Rogalski A. Advances in infrared technology and applications: introduction [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(34): ITA1–ITA4.
- [4] Yang L J, Wang S, Zeng Q S, et al. Carbon nanotube photoelectronic and photovoltaic devices and their application in infrared detection [J]. *Small*, 2013, 9(8): 1225–1236.
- [5] Stubenrauch M, Fischer M, Kremin C, et al. Black silicon new functionalities in microsystems [J]. *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2006, 16(6): S82–87.
- [6] Nguyen K N, Basset P, Marty F, et al. On the optical and morphological properties of microstructured Black Silicon obtained by cryogenic-enhanced plasma reactive ion etching [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(19): 8pp.
- [7] Lehman J, Theocharous E, Eppeldauer G, et al. Gold-black coatings for free standing pyroelectric detectors [J]. *Measurement Science & Technology*, 2003, 14(7): 916–922.
- [8] Tang L C, Mao H Y, Wang Y, et al. Fabrication of nanowires form polyimide for transparent SERS devices [C]. 2015, *IEEE Transducers '15*, Alaska, USA: 1397–1400.
- [9] Mao H Y, Huang C J, Wu W G, et al. Wafer-level fabrication of nanocone forests by plasma repolymerization technique for Surface-enhanced Raman Scattering devices [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 39(6): 1085–1091.
- [10] Wang Y, Tang L C, Mao H Y, et al. Fabrication of nanocone forests with high optical absorption based on a plasma repolymerization technique [C]. 2016, *IEEE MEMS 2016*, Shanghai, China: 1185–1188.
- [11] Ao X Y, Wang X Y, Yin G B, et al. Broadband metallic absorber on a non-planar substrate [J]. *Small*, 2015, 11(13): 1526–1530.
- [12] Riley C T, Smalley J S T, Brodie J R J, et al. Near-perfect broadband absorption from hyperbolic metamaterial nanoparticles [J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(6): 1264–1268.
- [13] Chen X X, Gong H M, Dai S W, et al. Near-infrared broadband absorber with film-coupled multilayer nanorods [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(13): 2247–2249.

(上接第245页)

- [7] Welch M G, Cook K, Correa R A, et al. Solitons in Hollow Core Photonic Crystal Fiber: Engineering Nonlinearity and Compressing Pulses [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2009, 27(11): 1644–1652.
- [8] Ouzounov D G. Generation of megawatt optical solitons in hollow-core photonic band-gap fibers [J]. *Science*, 2003, 301(5640): 1702–1704.
- [9] Russell P S J, H? lzer P, Chang W, et al. Hollow-core photonic crystal fibres for gas-based nonlinear optics [J]. *Nat. Photonics.*, 2014, 8(4): 278–286.
- [10] Travers J C, Chang W, Nold J, et al. Ultrafast nonlinear optics in gas-filled hollow-core photonic crystal fibers [Invited] [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 2011, 28(12): A11–A26.
- [11] Benabid F. Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber [J]. *Science*, 2002, 298(5592): 399–402.
- [12] Pearce G J, Wiederhecker G S, Poulton C G, et al. Mod-

els for guidance in kagome-structured hollow-core photonic crystal fibres [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(20): 12680–12685.

- [13] Couny F, Benabid F, Roberts P J, et al. Generation and Photonic Guidance of Multi-Octave Optical-Frequency Combs [J]. *Science*, 2007, 318(5853): 1118–1121.
- [14] Février S, Beaudou B T, Viale P. Understanding origin of loss in large pitch hollow-core photonic crystal fibers and their design simplification [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(5): 5142–5150.
- [15] Wang Y Y, Wheeler N V, Couny F, et al. Low loss broadband transmission in hypocycloid-core Kagome hollow-core photonic crystal fiber [J]. *Opt Lett.*, 2011, 36(5): 669–671.
- [16] Yu F, Knight J C. Negative curvature hollow-core optical fiber [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2016, 22(2): 146–155.

(下转第256页)