

二元矩形金属光栅衍射增强电磁理论

刘敏敏^{1,2)} 张国平¹⁾† 邹 明^{1,3)}

1) 华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉 430079)

2) 武汉化工学院理学院, 武汉 430074)

3) 湖北民族学院物理系, 恩施 445000)

(2005 年 4 月 13 日收到, 2006 年 1 月 20 日收到修改稿)

采用耦合波原理计算了 TM 波经过二元纳米量级金属光栅衍射的电磁场, 研究了金属光栅的占空比、光栅深度及 TM 波入射角对衍射后的光栅表面电磁场的增强的影响, 针对金属金、银做了探讨和分析, 得出重要的结论.

关键词: 耦合波原理, 金属光栅, 衍射

PACC: 4225F, 4220, 7360D

1. 引 言

自 1974 年表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 被发现以来, 解释拉曼信号被增强原因的两种理论相继形成: 物理机理和化学机理^[1-3]. 物理机理对拉曼散射增强的解释偏重于承载能散射拉曼光谱的分子所吸附于粗糙化的金属表面所散射的表面场被增强的原因, 主要研究表面场增强的原因. 理想的表面模型被建立用来定量地研究电磁场被增强的程度, 解释实验事实. 关于表面模型大致有球粒子模型, 椭球粒子模型, 光栅模型, 随机粗糙化表面模型等, 都是纳米量级模型.

对于光栅周期小于入射光波波长的光栅, 标量衍射原理不再适用, 必须用严格的矢量方法进行分析. 严格的矢量分析方法有如经典的微分法, 积分法, 严格的耦合波原理等^[4-7]. 本文介绍了耦合波原理, 采用耦合波原理计算二元纳米量级金属光栅的 TM 波衍射场. 编程及数值运算在 MATLAB 环境下进行, 使用特征值 (矢量) 函数求解方程, 简化了程序, 节省了运行时间.

国内外已有不少文献对粗糙化的表面场增强对 SERS 增强因子的贡献进行了计算^[1-3, 8, 9], 而且由于 SERS 的高灵敏度探测器潜能, 不少实验室已经通过电子刻蚀术和纳米技术制作表面材料^[10, 11]. 对于光栅模型, 已经有一些文献进行了研究^[8, 9], 但对光栅

的参数如占空比、光栅周期、光栅深度对表面电磁场的增强因子的影响方面并不全面. 本文对二元矩形金属光栅, 针对金属金、银, 对光栅的参数和 TM 波入射角对增强场的影响进行定量分析和探讨, 得出一些有用的结论, 一方面验证和解释表面增强拉曼散射被增强的事实, 另一方面对表面材料的制作有一定的参考意义.

2. 理 论

二元矩形金属光栅的示意图如图 1 所示, 图中 p 为光栅的周期, d 为光栅的深度, 区域 1, 一般假设为真空, 其折射率为 n_1 , 区域 2, 介质为金属, 其折射率是一个复数 n_2 , 区域 3 为基片, 折射率为 n_3 , 光栅占空比为 $b = w/p$, 光波的入射角为 θ_0 . 设光栅的表面形状函数为

$$Y = F(x) = F(x + p), \quad (1)$$

光栅区的折射率 $n(y, x)$ 可以用傅里叶形式表示

$$n_2(y, x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} N_l \exp(i l K x), \quad (2)$$

式中, $K = 2\pi/p$, l 表示傅里叶指数, 复振幅系数 N_l , 由下式给出:

$$N_l = \frac{1}{\Lambda} \int_0^p f(x, y) \exp(-i l K x) dx, \quad (3)$$

其中

$$f(x, y) = \begin{cases} 0, & Y < F(x), \\ 1, & Y > F(x). \end{cases} \quad (4)$$

† E-mail: gpzhang@phy.cnu.edu.cn

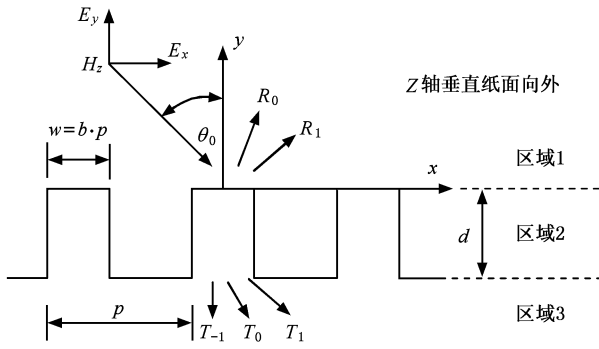


图 1 二元金属光栅示意图

我们的分析针对 TM 偏振模式的入射光. 一个 TM 偏振的平面波的磁场分量与坐标轴 z 轴平行, 即垂直于纸面, 可表示如下(所有参数如图 1 所示,):

$$H_{inc,z} = \exp[-ik_0 n_1(\sin\theta_0 x - \cos\theta_0 y)], \quad (5)$$

在区域 1 和区域 3 内, 衍射场可表示为

$$H_{1,z} = H_{inc,z} + \sum_{m=-N}^N R_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x + k_{1,ym}y)] \quad (6)$$

$$H_{3,z} = \sum_{m=-N}^N T_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x - k_{3,ym}y)], \quad (7)$$

这里 R_m 和 T_m 是对应于级次为 m 的瑞利反射系数和透射系数. 两个区域的波矢的 x 分量 k_{xm} 由下式给出:

$$k_{xm} = k_0(n_1 \sin\theta_0 + m \frac{\lambda}{p}), \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (8)$$

y 分量则可表示为

$$k_{\zeta,ym} = \sqrt{(k_0 n_{\zeta})^2 - k_{xm}^2} \quad (\zeta = 1, 3), \quad (9)$$

k_{ym} 为一个复数时, 消逝波产生. 在光栅区域 2 中, 平面波可以写成如下的形式:

$$H_{gz} = \sum_{m=-N}^N H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (10)$$

麦克斯韦方程组为

$$\nabla \times \mathbf{E} = ik_0 \mathbf{B}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -ik_0 \mathbf{D}. \quad (11)$$

由(11)式可以得到

$$E_{1x} = ik_0 \cos\theta_0 \exp[-ik_0 n_1(\sin\theta_0 x - \cos\theta_0 y)] + \sum_{m=-N}^N (-ik_{1,ym}) R_m \times \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x + k_{1,ym}y)], \quad (12)$$

$$E_{gx} = \sum_{m=-N}^N \frac{\partial}{\partial y} H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (13)$$

$$E_{3x} = \sum_{m=-N}^N ik_{3,ym} T_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x - k_{3,ym}y)], \quad (14)$$

$$E_y = -\frac{i}{k_0 \epsilon} \frac{\partial}{\partial x} H_z. \quad (15)$$

在区域 2, 介电常数 ϵ 和磁导率 μ 为 x 的周期函数. 对于 TM 偏振的入射光波, 方程(11)可以化为

$$\frac{d}{dy} E_{gx} = -ik_0 \mu H_{gz} + i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{k_0 \epsilon} \frac{\partial}{\partial x} H_{gz} \right), \quad (16)$$

$$\frac{d}{dy} H_{gz} = -ik_0 \epsilon E_{gx}.$$

对于一阶微分方程组(12), 由于介电常数 ϵ , 磁导率 μ 以及场为 x 的周期函数, 所以此方程组没有解析解. 将 ϵ 和 $1/\epsilon$ 用常系数的傅里叶级数展开, 如(2)式, 光栅区的场的分布也由(10)式傅里叶级数形式给出. 结合在 $y=0$, $y=-d$ 处的边界条件, 通过数值计算可以得到瑞利系数 R_m , T_m 和系数 $H_m(y)$ 的值.

在 $y=0$ 面上, 在 $-w/2 \leq x \leq w/2$ 区内的边界条件切向磁场连续, 因此有

$$\exp[-ik_0 n_1(\sin\theta_0 x - \cos\theta_0 y)] + \sum_{m=-N}^N R_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x + k_{1,ym}y)] = \sum_{m=-N}^N H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (17)$$

切向电场在此区间也是连续的, 因此有

$$ik_0 n_1 \cos\theta_0 \exp[-ik_0 n_1(\sin\theta_0 x - \cos\theta_0 y)] + \sum_{m=-N}^N (-ik_{1,ym}) R_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x + k_{1,ym}y)] = \sum_{m=-N}^N \frac{\partial}{\partial y} H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (18)$$

在 $y=-d$ 面上, 切向磁场连续, 因此有

$$\sum_{m=-N}^N T_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x - k_{3,ym}y)] = \sum_{m=-N}^N H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (19)$$

切向电场连续, 有

$$\sum_{m=-N}^N ik_{3,ym} T_m \exp[-\mathfrak{I}(k_{xm}x - k_{3,ym}y)] = \sum_{m=-N}^N \frac{\partial}{\partial y} H_m(y) \exp(-ik_{xm}x), \quad (20)$$

整理(17)(18)(19)(20)式得

$$\delta_{m0} + R_m = H_m(y=0), \quad (21)$$

$$ik_0 n_1 \cos\theta_0 \delta_{m0} - ik_{1,ym} R_m = \frac{\partial}{\partial y} H_m(y=0) \quad (22)$$

$$T_m \exp(-ik_{3,ym}d) = H_m(y=-d), \quad (23)$$

$$ik_{3,ym} T_m \exp(-ik_{3,ym}d) = \frac{\partial}{\partial y} H_m(y=-d). \quad (24)$$

将方程 (16) 在其傅里叶空间展开, 可写为

$$\frac{d}{dy} \mathbf{S}(y) = \mathbf{M} \mathbf{S}(y), \quad (25)$$

其中

$$\mathbf{S}(y) = (H_N(y), H_{N-1}(y), \dots, H_0(y), \dots, H_{-N+1}(y), H_{-N}(y), E_N(y), E_{N-1}(y), \dots, E_0(y), \dots, E_{-N+1}(y), E_{-N}(y))^T, \quad (26)$$

$$E_m(y) = \frac{\partial}{\partial y} H_m(y), \quad (27)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & ik_0 \parallel \epsilon \parallel \\ -ik_0 \mathbf{I} + \frac{i}{k_0} \alpha \parallel \epsilon \parallel^{-1} \alpha & 0 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

其中 $\alpha_{mn} = k_0(n_1 \sin \theta_0 + m\lambda/p) \delta_{mn}$, $\parallel \epsilon \parallel$ 为介电常数的傅里叶系数 Toeplitz 方阵, $\parallel \epsilon \parallel^{-1}$ 为 $\parallel \epsilon \parallel$ 的逆矩阵. 当电场和磁场的傅里叶级数展开到 N 级次时, \mathbf{M} 为 $(4N+2) \times (4N+2)$ 方阵, $\parallel \epsilon \parallel$ 为 $(2N+1) \times (2N+1)$ 方阵.

方程 (25) 称为状态方程, 用特征值和特征向量线性组合可解此方程. 设 λ_m 和 ξ_m 分别为矩阵 \mathbf{M} 的特征值和特征向量, 则方程的解可以写成

$$S_j(y) = \sum_{n=1}^{4N+2} C_n e^{\lambda_n y} \xi_{n,j}. \quad (29)$$

利用边界条件 (21) (22) (23) (24) 式, 将 (29) 式代入, 可以得到关于系数 C_m, R_m, T_m 的线性方程组, 从而通过高斯消元法解出这 $8N+4$ 个未知数.

3. 结果分析

上面叙述了计算二元纳米量级矩形金属光栅 TM 波的衍射场的耦合波原理, 下面根据上述原理对实际金属光栅衍射场进行数值分析和比较. 严格来说, 衍射级次取得越多越好, 而且耦合波算法的收敛性与衍射的级次有关, 但在实际数值计算中, 衍射级次不可能取到无穷大, 可以进行适当的截断. 经过计算, 我们发现在 $N=3$ 时算法收敛, 且与 N 取其他值相比, 在增强规律一致的情况下, 增强的效果最好. 因此, 本文取 $N=3$, 分析金属金、银光栅的衍射电磁场, 而且只针对第一级衍射波进行具体的分析, 因为计算发现第一级衍射系数的增强远大于其他级次的增强. 金属参数参考文献 [8, 9] 和 [12, 13].

3.1. 入射角度的影响

经过计算, 对于给定的波长和固定的光栅周期和占空比和光栅深度, 存在一个最佳入射角度使得

衍射第一级系数 $|R_1|$ 获得最大值. 在图 2 和图 3 中可以看到当波长为 $\lambda = 700 \text{ nm}$ 的光分别入射到周期 $p = 600 \text{ nm}$, 占空比 $b = 1/3$, 深度为 $d = 30 \text{ nm}$ 的金属银和金光栅, 分别在 $\theta_0 = 10^\circ$ 的方向上获得最大增强, 且有一个角度范围使得衍射第一级系数 $|R_1|$ 获得增强, 在这个角度范围之外增强很小.

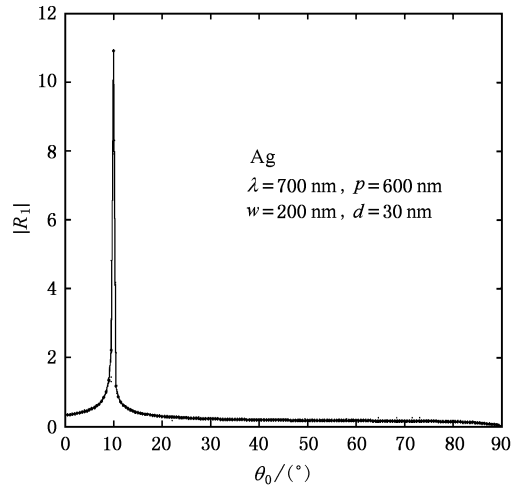


图 2 波长为 $\lambda = 700 \text{ nm}$ 的光波入射到周期为 $p = 600 \text{ nm}$, 占空比为 $b = 1/3$, 深度为 $d = 30 \text{ nm}$ 的二元银光栅, $|R_1|$ 随入射角 θ_0 的变化曲线

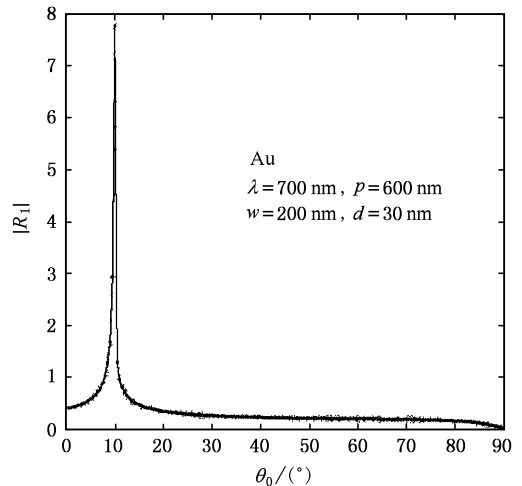


图 3 波长为 $\lambda = 700 \text{ nm}$ 的光波入射到周期为 $p = 600 \text{ nm}$, 占空比为 $b = 1/3$, 深度为 $d = 30 \text{ nm}$ 的二元金光栅, $|R_1|$ 随入射角 θ_0 的变化曲线

3.2. 光栅深度的影响

波长为 $\lambda = 700 \text{ nm}$ 的光分别入射到周期 $p = 600 \text{ nm}$, 占空比 $b = 1/3$, 入射角度为 $\theta_0 = 10^\circ$ 的条件下, 从图 4 可以看到, 存在一个最佳的光栅深度 $d =$

35 nm 使得第一级衍射系数 $|R_1|$ 获得最大增强,也存在一个深度范围使得其获得不同程度的增强.

公式^[2]

$$G = \left| \frac{E_{\text{out}}}{E_{\text{inc}}} \right|^4, \quad (30)$$

近似计算增强因子 G 纯粹的反映电磁场的增强作用.那么,由(30)式知, G 与 $|R_1|$ 的四次方成正比.如图6所示,计算了增强因子 G 随光栅深度的变化,可使衍射场被增强 10^5 倍左右.

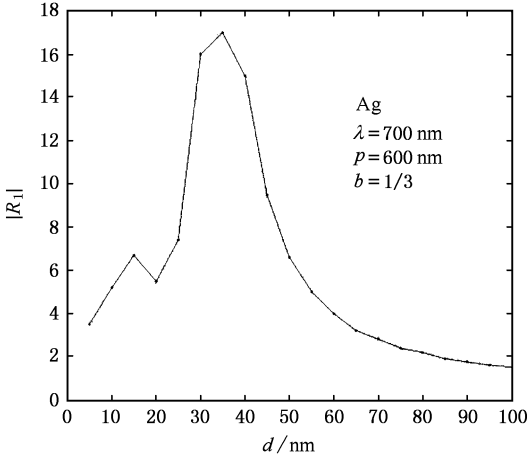


图4 波长为 $\lambda = 700$ nm 的光波入射到周期为 $p = 600$ nm, 占空比为 $b = 1/3$ 的银光栅, 最佳入射角度下 $|R_1|$ 随光栅深度 d 的变化曲线

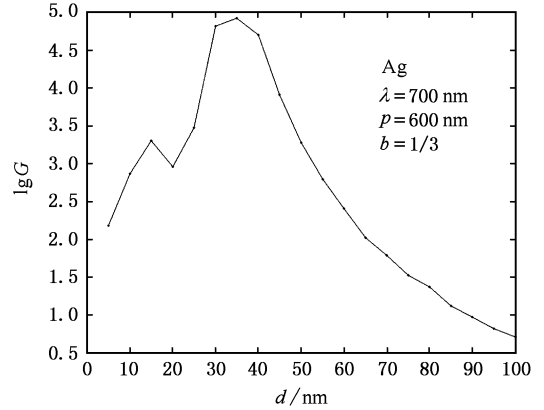


图6 波长为 $\lambda = 700$ nm 的光波入射到周期为 $p = 600$ nm, 占空比为 $b = 1/3$ 的银光栅, 最佳入射角度下 G 随光栅深度 d 的变化曲线

3.3 光栅占空比的影响

由图5可知,波长为 $\lambda = 700$ nm 的光分别入射到周期 $p = 600$ nm, 光栅深度 $d = 35$ nm, 入射角度为 $\theta_0 = 10^\circ$ 的条件下,存在一个最佳的占空比 $b = 1/3$,使得第一级衍射系数 $|R_1|$ 获得最大增强,也存在一个深度范围使得其获得不同程度的增强.

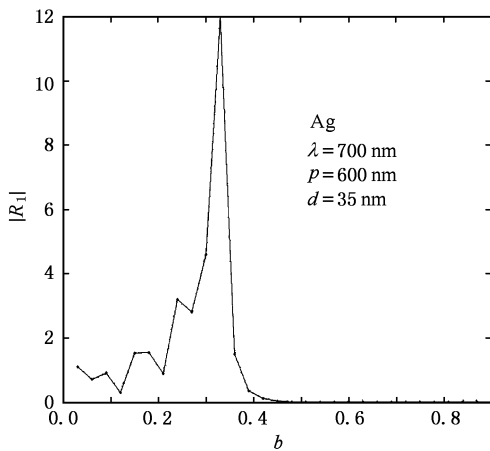


图5 波长为 $\lambda = 700$ nm 的光波入射到周期为 $p = 600$ nm, 深度为 $d = 35$ nm 的银光栅, 最佳入射角度下 $|R_1|$ 随光栅占空比 b 的变化曲线

由上面的结果可知,衍射电磁场在某些入射角度,某些光栅深度和光栅占空比,可以获得最大增强,也就是说单从电磁场角度来看,可以获得光栅衍射的电磁场增强的最佳的光栅结构,而且随着参数值的改变,这些最佳的结构也发生改变.而且也看到这种纳米量级的光栅结构使得其衍射的电磁场得到增强.电磁场增强强度和金属的性质有关,相同的条件下银的增强比金的增强作用要大.

4. 结 论

我们用耦合波原理计算了二元纳米量级金属光栅的衍射增强场,也通过数值计算给出了一些结论,证明这种纳米量级粗糙化的金属表面结构的增强作用.我们的结果可以证明矩形光栅模型可使衍射场被增强 10^5 倍左右,实验上所测量的拉曼散射增强结果比这个数值要大^[8],由此可以知道电磁场增强并非表面增强拉曼散射被增强的唯一原因,应该还存在其他的因素也对拉曼散射增强有贡献.这也证明文献[9]的结论.

在考虑第一级衍射波的增强作用下,我们采用了

- [1] Alan Campion , Patanjali Kambhanmpati 1998 *Chemical Society Reviews* **27** 241
- [2] Garcia-Vidal F J , Pendry J B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1163
- [3] Schatz G C , Van Duyne R P 2002 John Wiley & Sons Ltd , Chechester 1
- [4] Evgeny Popov , Neviere M , Boris Gralak , Gerard Tayeb 2002 *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 33
- [5] Liu C X , Cheng C F , Ren X R *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 427 (in Chinese] 刘春香、程传福、任晓荣等 2004 物理学报 **53** 427]
- [6] Kuta J J , van Driel H M 1995 *J. Opt. Soc. Am. A* **12** 1118
- [7] Zhang G P , Ye J X , Li Z G 1996 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **5** 817
- [8] Kahl M , Voges E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14078
- [9] Neviere M , Reinisch R 1982 *Phys. Rev. B* **26** 5403
- [10] Brokman J M , Fernandez S M 2001 *American Laboratory* July 37
- [11] Dmitruk N L , Mayeva O I , Mamykin S V *et al* 2003 *Sensor* **3** 480
- [12] Johnson P B , Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [13] Xu B , Wang Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 835 (in Chinese] 许波、王 昱 1998 物理学报 **47** 835]

Electromagnetic theory of enhanced diffraction for a binary metallic grating

Liu Min-Min^{1,2)} Zhang Guo-Ping^{1,†)} Zou Ming^{1,3)}

1) College of Physical Science and Technology , Central China Normal University , Wuhan 430079 , China)

2) School of Science , Wuhan Institute of Chemical Technology , Wuhan 430074 , China)

3) Department of Physics , Hubei Institute of Nationalities , Enshi 445000 , China)

(Received 13 April 2005 ; revised manuscript received 20 January 2006)

Abstract

The diffraction electromagnetic field is calculated by rigorous coupled-wave theory for a binary metallic grating of nanometric dimensions. We discuss in detail the influence of the ratio of grating ridge width to grating period , the depth of groves and the angle of incident wave for the enhancement of diffraction electromagnetic field. Calculations for silver grating and gold grating result in some important conclusions.

Keywords : coupled-wave theory , metallic grating , diffraction

PACC : 4225F , 4220 , 7360D