

## 局域表面等离子激元诱导的三次谐波增强效应\*

朱华 颜振东 詹鹏<sup>†</sup> 王振林

(南京大学物理学院, 南京 210093)

(2013年3月15日收到; 2013年5月24日收到修改稿)

本文研究了二维金三角形纳米颗粒阵列的三次谐波非线性光学效应. 金三角纳米颗粒阵列是基于微球刻印技术制成. 采用反射式光学系统, 观察到该纳米结构在光谱分辨的飞秒激光照射下产生明显的三次谐波. 研究表明, 当激光抽运频率接近金纳米颗粒的局域表面等离子激元共振位置时, 三次谐波信号得到增强; 三次谐波辐射方向满足动量匹配条件.

**关键词:** 微球刻印、三次谐波产生、表面等离子激元

**PACS:** 81.16.Nd, 42.65.Ky, 73.20.Mf

**DOI:** 10.7498/aps.62.178104

## 1 引言

随着纳米材料的精确加工技术的发展, 金属微纳结构材料的制备及其光物理性质的研究引起了人们极大的兴趣. 众所周知, 贵金属颗粒在电磁波的激励下能够产生局域表面等离子激元共振<sup>[1,2]</sup>, 使得其表面附近产生局域化电磁场增强; 贵金属纳米颗粒的局域表面等离子激元共振特性将受到颗粒大小、几何结构、介电性能以及周围物理环境等因素的影响. 早期研究发现, 局域区域电场增强效应直接导致了表面拉曼散射 (surface enhanced raman scattering, SERS) 增强技术上的重要应用<sup>[3-6]</sup>, 利用这一技术人们已经能够实现单分子信号的检测<sup>[7,8]</sup>. 此外, 金属纳米颗粒的高度局域化的电磁场增强在生物传感器、荧光增强以及光催化过程等领域都有着广阔的应用前景<sup>[9]</sup>. 最近, 人们还借助局域等离子激元共振所产生的局域场增强提高非线性光学过程的转换效率, 包括提高二次谐波<sup>[10-14]</sup>和三次谐波<sup>[15-17]</sup>甚至更高次谐波<sup>[18]</sup>的产生效率, 以及实现白光超连续、双光子荧光发射<sup>[19]</sup>等. 不仅如此, 人们还发现, 采用金属纳米三角形颗粒组成的“领结”型金属纳米结构可以产生更强的局域场, 大大降低氩气分子超短脉冲高次谐波产生

对抽运光的阈值要求<sup>[18]</sup>. 此外, 将单个的金属纳米颗粒组装成有序结构则会产生一些异常的光学效应.

有研究发现, 对于金属纳米颗粒的二次和三次谐波效应, 颗粒的几何形状、结构对称性、以及周期特性等都会影响着谐波出射的方向和转换效率<sup>[20]</sup>. 本文研究了 Au 三角形纳米颗粒有序阵列的三次谐波产生. 我们利用自组织单畴胶体晶体模板复制技术, 制备二维金三角形纳米颗粒有序阵列, 研究了金纳米颗粒有序阵列的三次谐波产生 (third harmonic generation, THG), 以及这一非线性过程随着金属纳米颗粒局域表面等离子激元激发的增强效应; 我们还研究了纳米颗粒有序阵列周期结构对于三次谐波辐射方向的影响.

## 2 样品制备

我们采用基于高质量胶体晶体的微球刻印技术 (nanosphere lithography)<sup>[21]</sup> 制备 Au 三角形纳米颗粒有序阵列. 样品的具体制备过程如图 1(a) 所述. 首先在石英衬底的表面沉积 50 nm 厚的平整 Cr 膜. 然后结合我们发展的结合对流自组装和楔形毛细通道的胶体微球自组织技术<sup>[22]</sup>, 在 Cr 膜表面生长由单分散聚苯乙烯 (PS) 纳米微球组成的大面积

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11274160) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhanpeng@Hotmail.com

单畴密排结构的二维胶体晶体,如图 1(b) 所示. 接着在二维胶体晶体表面沉积一定厚度的 Au, 然后利用适当的物理方法除去 PS 微球阵列以及覆盖在其表面的 Au 半球壳. 由于这里胶体晶体起到掩模板的作用,使得我们在平整 Cr 膜表面获得由 Au 三角形纳米颗粒组成的二维蜂窝结构的有序阵列,如图 1(c) 中制备得到的样品 SEM 所示. 实验中,我们使用的单分散 PS 胶体微球的直径为 1100 nm, 由此可计算出 Au 三角形颗粒的边长为 295 nm; 另

外,通过电子束蒸发过程的膜厚监测系统,可以精确控制所形成的 Au 三角形纳米颗粒的厚度(实验中我们将其控制在 80 nm). 需要指出的是,实验中石英衬底表面的 Cr 层具有两方面的作用:一是作为粘附层,使得 Au 纳米结构与衬底黏附的更加牢固;二是 Cr 膜能够有效隔绝石英衬底的非线性效应<sup>[15,16]</sup>,同时由于 Cr 的三阶非线性比 Au 小得多,因此我们可以认为测量样品所产生的三次谐波主要来自 Au 纳米阵列结构的贡献.

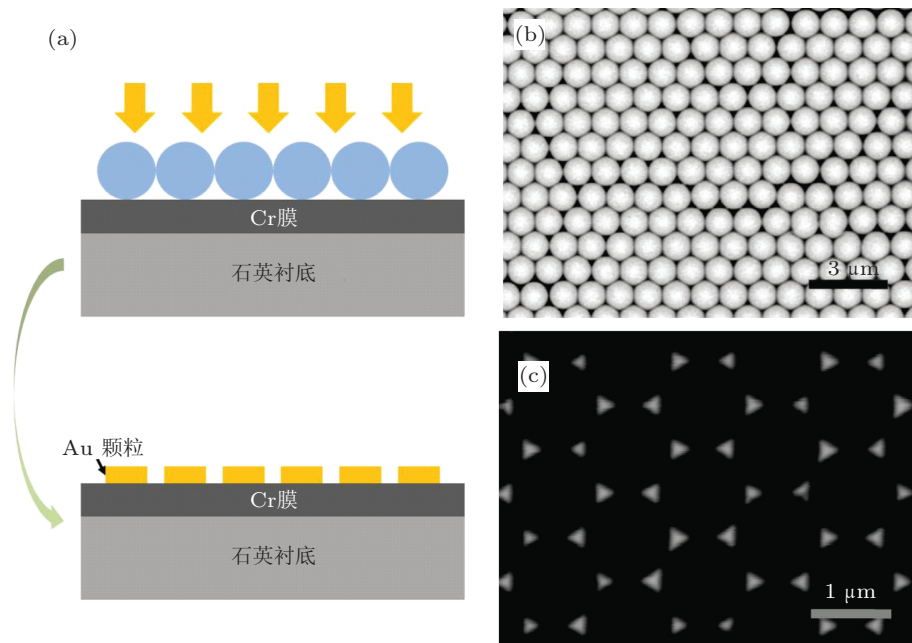


图 1 (a) Au 三角纳米颗粒阵列的制备过程; (b) 大面积单畴密排结构的二维 PS 胶体晶体模板的 SEM 照片, 图中标尺为 3  $\mu\text{m}$ ; (c) 标尺为 1  $\mu\text{m}$  时 Au 三角周期阵列的放大 SEM 照片

### 3 光学表征及讨论

我们利用光参量放大器产生近红外的飞秒脉冲激光, 激发金属纳米阵列结构, 观测其产生的三次谐波, 具体的测量光路如图 2(a) 所示. 实验采用钛宝石激光器作为抽运源 (Legend-Elite, Coherent Inc.), 利用光参量放大器产生近红外飞秒激光脉冲线性偏振光, 激光脉冲脉宽大约 100 fs, 重复频率为 1.0 kHz, 波长的调谐范围为 1.2—2.0  $\mu\text{m}$ . 利用格兰棱镜选取特定波长的近红外光, 在经过可见滤光片过滤掉入射激光中可能夹杂的可见光后, 使其聚焦在 Au 三角形颗粒有序阵列样品上. 经过样品反射回来进入信号搜集光路, 并最终被光谱仪 (Andor<sup>TM</sup> SR303) 采集分析. 信号搜集光路中的红外滤光片可以最大限度的过滤掉基波光, 而只让样品产生的三次谐波通过.

作为典型例子, 图 2(b) 所示为激发波长 1400 nm 的飞秒脉冲经过 Au 三角形纳米颗粒阵列所产生的波长为 467 nm 的三次谐波信号, 红色箭头标定基波波长. 图 2(c) 描述了三次谐波信号的产生与 1400 nm 基波的功率密度之间的关系. 图中的横纵坐标都已取为对数坐标, 圆点是实验测得的数据, 线性拟合线的斜率即是两者间的指数关系, 可以很清楚地看出三次谐波的强度与基波的功率呈现立方 ( $\sim 3.05$ ) 的关系, 这也验证了这是一个三阶非线性的光学过程<sup>[16]</sup>.

为了研究 Au 颗粒的局域等离激元共振条件下三次谐波的产生, 我们首先对样品的线性反射光谱进行了测量, 如图 3(a) 中的红线所示. 从图中可以看到, 在 1450 nm 附近有一个反射谷, 这是由于基波激发了金属微纳结构的局域表面等离激元, 从而使得传导电子发生强烈的集体共振吸收效应. 我们

使用有限元数值计算方法 (comsol multiphysics), 模拟了在 1450 nm (红色箭头标注) 波长下金纳米颗粒阵列的电场能量分布和电流分布, 如图 3 (a) 的插图所示从电场能量分布来看, 共振情形下电场主要局域在 Au 三角的两端点, 和电场 ( $E$ ) 的方向对称; 从电流分布来看, 电流从正电荷出发流向负电荷, 电荷聚集在 Au 三角水平方向的两端.

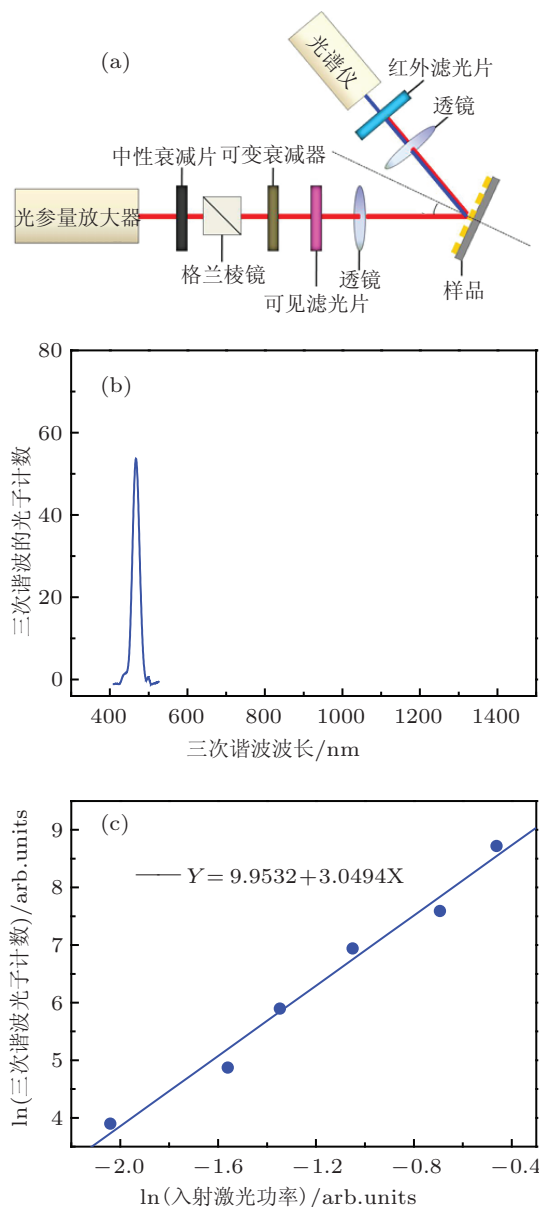


图 2 (a) 反射式光学系统的实验光路示意图; (b) 激发波长 1400 nm 时的三次谐波信号, 红色箭头表示基波波长位置, 蓝色曲线是三次谐波信号; (c) 三次谐波的产生强度与 1400 nm 基波功率的关系. 其中横纵坐标都已转换为对数坐标, 图中圆点为实验数据, 线性拟合公式如图中标注, 拟合线的斜率即为两者的指数关系

为了研究局域表面等离子共振是否对三次谐波信号的产生有影响, 基波可调谐波长 1300—

1600 nm, 实验测量了相同功率 0.4 mW 时不同入射波长照射下产生的三次谐波信号, 测量结果如图 3(b) 中蓝色实心方框所示, 蓝色虚线是实验数据的二阶多项式拟合曲线. 可以看出, 在接近金纳米颗粒的局域表面等离激元共振处, 三次谐波的强度达到极大; 处于共振位置 (1450 nm) 的三次谐波强度大概是偏离共振位置 (1570 nm) 时的 4 倍. 这很好地说明了金属纳米结构的局域表面等离激元共振能够增强三次谐波的产生效率. 由于短脉冲的高能飞秒脉冲能够很好地激发金属纳米结构的非线性, 特别当入射光波长处于纳米结构的等离激元共振位置时, 传导电子剧烈震荡产生非常强的电磁场, 能量集中局域在金属纳米颗粒附近, 从而增强了三次谐波的产生效率.

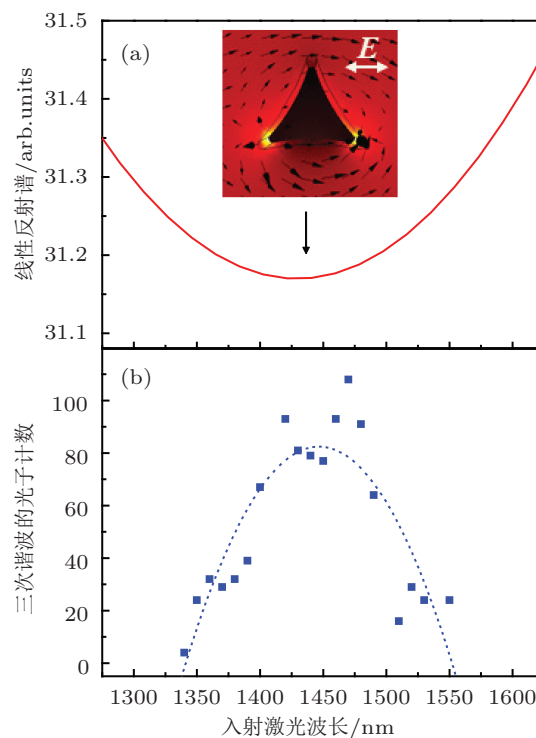


图 3 (a) 实验测得的 Au 三角纳米颗粒阵列线性反射光谱 (红色实线). 插图是基波 1450 nm (对应 (a) 中红色箭头) 时, 模拟计算的 Au 三角周期阵列的电场能量分布和电流分布; (b) 各激发波长照射下的三次谐波信号 (蓝色实心方框), 虚线为三次谐波实验数据的二阶多项式拟合曲线

我们进一步讨论了三次谐波的辐射方向与金属纳米颗粒的周期排布之间的关系. 实验中, 我们通过在相同激发条件下测量自样品表面出射的三次谐波信号, 记录下各衍射角度, 测量结果如图 4 所示. 可以看出在  $22^\circ$  衍射角处存在很强的三次谐波信号. 同时在  $52^\circ$  衍射角附近同样观察到三次谐波信号. 实际上, 每个金属颗粒表面产生的三次谐

波都相当于一个往外辐射的子波源, 并且周期结构的存在使得这些子波源能够相干传播, 从而耦合到自由空间去. 金属微纳结构材料表面产生的三次谐波的辐射方向应该满足如下动量匹配条件<sup>[23,24]</sup>:

$$k_{3\omega} \sin \theta_2 = 3k_{\omega} \sin \theta_1 + G,$$

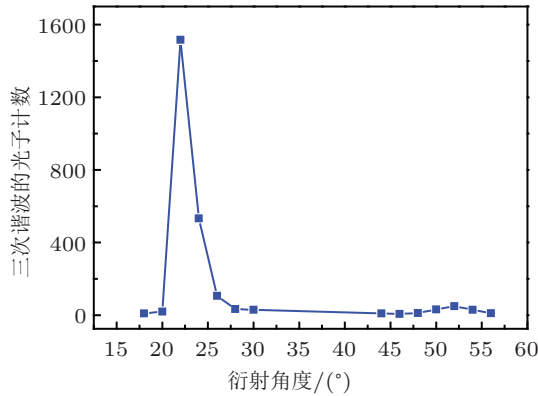


图4 入射角 22° 时三次谐波产生的衍射角度: 0 级衍射角 22°, 1 级衍射角 52°

其中  $\theta_1$  为激发电磁波 (基波) 的入射角,  $\theta_2$  为三次谐波的出射角,  $k_{\omega}$ ,  $k_{3\omega}$  分别为基波和三次谐波波矢,  $G$  是周期结构的倒格矢. 对于 Au 三角阵列为二维蜂窝结构,

$$G = 4\pi\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_1 + m_2}/\sqrt{3}d,$$

其中  $m_1, m_2$  都为整数,  $d$  是 PS 微球直径 1.1  $\mu\text{m}$ .

当入射电磁波的波长为  $\lambda = 1400 \text{ nm}$  且选取发光的入射角  $\theta_1 = 22^\circ$  时, 我们可以从上述公式中估算三次谐波的 0 级 ( $m_1 = m_2 = 0$ ) 和 1 级 ( $m_1 = 1, m_2 = 0$ (或)  $m_1 = 0, m_2 = 1$ ) 的衍射角分别为  $22^\circ$  和  $59^\circ$ . 可以看出, 理论计算结果与我们实验测量结果较好地符合. 至于 1 级衍射角实验与理论预测有几度的偏差可能是由于样品的缺陷、有序度不够高, 以及样品模板的多畴性取向有关.

## 4 结论

金属微纳结构中伴随的等离激元激发可以产生丰富的非线性光学效应. 我们利用自组织大面积单畴胶体晶体模板复制技术, 制备二维金三角形纳米颗粒有序阵列, 并且研究了金三角形纳米颗粒阵列的三次谐波产生. 实验发现金纳米颗粒的局域表面等离激元激发能够增强三次谐波的产生效率. 我们还研究了纳米颗粒有序阵列周期结构对于三次谐波辐射方向的影响. 基于这种金属微纳结构产生的三次谐波同时结合了等离激元和非线性光学的应用, 能够为超快光学和非线性光学增强效应研究提供新的思路.

- [1] Dong T Y, Ye K T, Liu W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 145202 (in Chinese) [董太源, 叶坤涛, 刘维清 2012 物理学报 **61** 145202]
- [2] Zheng L, Zhao Q, Luo X G, Ma P, Liu S Z, Huang C, Xing X J, Zhang C Y, Chen X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 155203 (in Chinese) [郑灵, 赵青, 罗先刚, 马平, 刘述章, 黄成, 邢晓俊, 张春艳, 陈旭霖 2012 物理学报 **61** 155203]
- [3] Albrecht M G, Creighton J A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 5215
- [4] Tong L M, Xu H X 2012 *Physics* **41** 582 (in Chinese) [童廉明, 徐红星 2012 物理 **41** 582]
- [5] Hatab N A, Hsueh C H, Gaddis A L, Retterer S T, Li J H, Eres G, Zhang Z Y, Gu B H 2010 *Nano Lett.* **10** 4952
- [6] Wang J, Huang L Q, Tong H M, Zhai L P, Yuan L, Zhao L H, Zhang W W, Shan D Z, Hao A W, Feng X H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047301
- [7] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [8] Lohmüller T, Iversen L, Schmidt M, Rhodes C, Tu H L, Lin W C, Groves J T 2012 *Nano Lett.* **12** 1717
- [9] Yu W, Wang X Z, Dai W L, Lu W B, Liu Y M, Fu G S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057804
- [10] Klein M W, Enkrich C, Wegener M, Linden S 2006 *Science* **313** 502
- [11] Hsu C J, Chiu K P, Lue J T, Yao K L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261107
- [12] Kujala S, Canfield B K, Kauranen M, Svirko Y, Turunen J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 167403
- [13] Butet J, Bachelier G, Russier-Antoine I, Jonin C, Benichou E, Brevet P F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 077401
- [14] Pu Y, Grange R, Hsieh C L, Psaltis D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207402
- [15] Kim E M, Elovikov S S, Murzina T V, Nikulin A A, Aktsipetrov O A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 227402
- [16] Li G X, Li T, Liu H, Li K F, Wang S M, Zhu S N, Cheah K W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261909
- [17] Hentschel M, Utikal T, Giessen H, Lippitz M 2012 *Nano Lett.* **12** 3778
- [18] Kim S, Jin J, Kim Y J, Park I Y, Kim Y, Kim S Y 2008 *Nature* **453** 757
- [19] Ko K D, Kumar A, Fung K H, Ambekar R, Liu G L, Fang N X, Tossaint K C Jr 2011 *Nano Lett.* **11** 61
- [20] Kim E, Wang F, Wu W, Yu Z N, Shen Y R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 113102
- [21] Haynes C L, Duyn R P V 2001 *J. Phys. Chem.* **105** 5599
- [22] Sun J, Tang C J, Zhan J, Han Z L, Cao Z S, Wang Z L 2010 *Langmuir* **26** 7859
- [23] Andreev A V, Korneev A A, Mukina L S, Nazarov M M, Prudni-kov I R, Shkurinov A P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235421
- [24] Xu T, Jiao X, and Blair S 2009 *Opt. Express* **17** 23582

# Enhanced third harmonic generation by localized surface plasmon excitation\*

Zhu Hua Yan Zhen-Dong Zhan Peng<sup>†</sup> Wang Zhen-Lin

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 15 March 2013; revised manuscript received 24 May 2013)

## Abstract

We experimentally achieved optical third harmonic generation (THG) from two-dimensional periodically arrayed gold-island films. The gold-island films were fabricated using micro-spherical lithography. By using a reflection-type optical system, these arrays can produce significant THG with the help of a spectrum-resolved femto-second laser. At the localized surface plasmon (LSP) excitation wavelength of the fundamental wave, THG is greatly enhanced due to the strong light localization effect. The radiation direction of THG satisfies the momentum matching condition.

**Keywords:** micro-spherical lithography, third harmonic generation, surface plasmon

**PACS:** 81.16.Nd, 42.65.Ky, 73.20.Mf

**DOI:** 10.7498/aps.62.178104

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274160).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhanpeng@Hotmail.com