

## 表面等离子激元增强的光和物质相互作用

虞华康 刘伯东 吴婉玲 李志远

### Surface plasmaons enhanced light-matter interactions

Yu Hua-Kang Liu Bo-Dong Wu Wan-Ling Li Zhi-Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 149101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190337

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190337>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

表面等离子激元量子信息应用研究进展

Recent progress of the application of surface plasmon polariton in quantum information processing

物理学报. 2017, 66(14): 144202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.144202>

利用石墨烯等离子激元与表面声子耦合增强量子摩擦

Enhancement of quantum friction via coupling of surface phonon polariton and graphene plasmons

物理学报. 2016, 65(23): 236801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.236801>

Al纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

基于塔姆激元-表面等离子极化激元混合模式的单缝加凹槽纳米结构的增强透射

Enhanced optical transmission by exciting hybrid states of Tamm and surface plasmon polaritons in single slit with multi-pair groove nanostructure

物理学报. 2018, 67(10): 107104 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180117>

阴极荧光在表面等离子激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminescence characterization

物理学报. 2017, 66(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.144201>

柱状磁光颗粒的局域表面等离子激元共振及尺寸效应

Localized surface plasmon resonance and the size effects of magneto-optic rods

物理学报. 2016, 65(11): 114202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.114202>

专题： 等离激元增强光与物质相互作用

## 表面等离激元增强的光和物质相互作用\*

虞华康 刘伯东 吴婉玲 李志远†

(华南理工大学物理与光电学院, 广州 510641)

(2019年3月9日收到; 2019年4月10日收到修改稿)

表面等离激元近年来受到了广泛的关注. 得益于表面等离激元的强局域约束作用, 光场和能量被限制在亚波长尺度上, 因而各种光和物质相互作用可得到显著的增强. 表面等离激元的特性与材料、形貌、结构密切相关, 相应的共振波长可覆盖紫外、可见光、近红外到远红外的光谱波段. 由于表面等离激元的强局域电场, 光与物质的相互作用, 如荧光、拉曼散射、非线性光学、光热转换、光-声效应、催化、光伏转换等, 都得以显著增强. 本文简要回顾了表面等离激元的物理特性, 具体讨论了各种基于表面等离激元增强的光和物质相互作用机理及相关应用, 并探讨了存在的问题和进一步发展的方向. 本文旨在为构造更高性能的表面等离激元器件, 发展相关技术, 进一步拓展表面等离激元的应用领域提供有益的参考.

**关键词:** 表面等离激元, 光与物质相互作用增强**PACS:** 91.30.Fn, 33.80.-b**DOI:** 10.7498/aps.68.20190337

## 1 引言

表面等离激元 (surface plasmon polariton, SPP) 具有亚波长级别的模场, 能够显著增强各种光与物质的相互作用, 在过去的几十年受到广泛关注<sup>[1-10]</sup>. 通过电磁学理论可以知道, 当界面两边材料的介电常数实部分别为正值和负值 (如金属-介质) 时, 可支持一种特殊的表面波, 其实质为自由电子在界面处发生集体相干振荡行为, 这种表面波被称为表面等离激元. 表面等离激元一般可分为两类, 存在于金属纳米颗粒 (近似零维结构) 局域表面等离激元 (localized surface plasmon polariton, LSPP) (此时也普遍称为表面等离子体共振, SPR) 和存在于金属-电介质分界面上的传导表面等离激元 (propagating surface plasmon polariton, PSPP), 其基本的物理图像如图 1 所示. 表面等离

激元的电磁场局域在远小于波长尺度的范围内, 入射光的能量通过表面等离激元汇聚在深亚波长甚至是纳米尺度的空间范围内, 光的能量密度及局域电场强度得以极大增强, 形成所谓的“热点” (hot spots), 所以表面等离激元可以显著地增强光与物质的相互作用. 因此, 基于表面等离激元增强的荧光、拉曼光谱、非线性光学效应、光热转换、光-声效应、催化和光伏转换等应用得以快速发展. 另外, 由于表面等离激元模式具有深亚波长局域的特点, SPP 波导和微腔等器件被认为是可以用于构建超高密度光子集成化器件和回路的有效方案.

表面等离激元的特性与材料、形貌、结构密切相关. 材料的自由电子浓度、迁移率, 和载流子的带间/带内跃迁是影响表面等离激元特性的三个重要因素. 贵金属一般具有大量自由电子, 是研究表面等离激元的理想材料, 如基于金属纳米颗粒的表面等离激元有着丰富且独特的性质. 表面等离激元

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306200)、国家自然科学基金 (批准号: 1434017, 11604230, 91850107) 和广东省创新创业研究团队项目 (批准号: 2016ZT06C594) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [phzyli@scut.edu.cn](mailto:phzyli@scut.edu.cn)

的共振波长可覆盖紫外、可见光、近红外到远红外的光谱波段, 通过金属纳米结构的形貌和结构设计, 可以有效调控表面等离子激元的特性. 本文回顾了表面等离子激元增强光与物质相互作用的工作原理, 并分别介绍了表面等离子激元在荧光、拉曼光谱、非线性光学、光热转换、光-声效应、光催化及光伏转换等应用领域的增强作用与应用.

## 2 表面等离子激元物理特性及其增强光与物质相互作用的原理

### 2.1 表面等离子激元的基本物理特性

自由电子在光场的激励下, 在界面处发生集体相干振荡, 从而产生表面等离子激元. 贵金属 (如金和银) 具有大量自由电子, 且共振波长在可见光及近红外波段, 是研究表面等离子激元最常见的材料<sup>[11]</sup>. 重掺杂半导体 (p 型或 n 型) 具有较高的载流子浓度, 也是研究表面等离子激元的良好材料<sup>[12]</sup>; 此外, 近些年来二维材料也显示出丰富的表面等离子激元

响应<sup>[13]</sup>.

对于金属-电介质界面传播的表面等离子激元 (PSPP) 来说, 其物理特性可以通过 SPP 的各种特征长度来帮助理解. 其中有四个重要的特征长度:  $\delta_{\text{SPP}}$  (SPP 的传播长度),  $\lambda_{\text{SPP}}$  (SPP 的波长),  $\delta_{\text{d}}$  (SPP 模式电磁场穿透进电介质中的深度),  $\delta_{\text{m}}$  (SPP 模式电磁场穿透进金属中的深度).

1) 表面等离子激元的波长  $\lambda_{\text{SPP}}$

表面等离子激元的频率与波矢的色散关系为

$$k_{\text{spp}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{d}}\epsilon_{\text{m}}}{\epsilon_{\text{d}} + \epsilon_{\text{m}}}}, \quad (1)$$

相应的 SPP 波长为

$$\lambda_{\text{spp}} = \frac{2\pi}{k'_{\text{spp}}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{d}} + \epsilon'_{\text{m}}}{\epsilon_{\text{d}}\epsilon'_{\text{m}}}}, \quad (2)$$

其中  $k_0 = \omega/c$  表示自由空间波矢长,  $\epsilon_{\text{d}}$  表示电介材料的介电常数,  $\epsilon_{\text{m}} = \epsilon'_{\text{m}} + i\epsilon''_{\text{m}}$  表示金属的介电常数 ( $\epsilon'_{\text{m}}$  为实部,  $\epsilon''_{\text{m}}$  为虚部),  $\lambda_0$  表示激发光在真空中的波长. 从 (2) 式可知, 表面等离子激元波矢总比其在

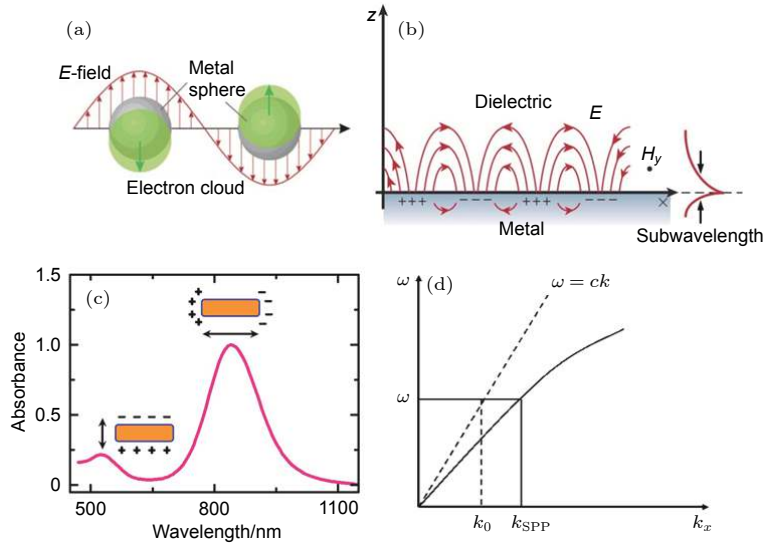


图 1 LSP 和 PSPP 的物理性质 (a) 在入射光的电场作用下金属纳米颗粒表面等离子激元振荡示意图, 显示了自由电子气团在外界光场的电场作用下产生相对于核心的位移, 激发了 LSP; (b) 电场作用下金属-电介质界面表面等离子体振荡示意图, 显示了 PSPP 被外界光场所激发, 在金属和电介质内部电场均可以被局域亚波长尺度内; (c) 金纳米棒的吸收光谱, 显示出存在着横向共振 (短波) 和径向共振 (长波) 两个 LSP 共振峰; (d) 金属-电介质界面 PSPP 的色散关系 (实线), 同时显示真空中光色散关系 (虚线)

Fig. 1. Basic physical properties of LSP and PSPP: (a) Oscillation of free electrons in metal nanoparticle with respect to the particle center when driven by the electric field of incident light, indicating ignition of surface plasmon resonance and excitation of LSP; (b) surface charge (minus electrons and positive ions) oscillation with respect to each other at the metal-dielectric interface when driven by the electric field of TM-polarized incident light, indicating the excitation of PSPP and the subwavelength localization of electric field around the interface; (c) absorption spectrum of gold nanorod, indicating the existence of short-wavelength transverse LSP and long-wavelength longitudinal LSP mode simultaneously in this nanoparticle system; (d) the dispersion curve for a PSPP mode at the metal-dielectric interface (solid curve) together with the dispersion of light in vacuum (dashed curve).

真空中的波矢大. 通过 (1) 式可以得到表面等离子激元的色散曲线, 如图 1(d) 所示.

2) 表面等离子激元的传播长度  $\delta_{\text{SPP}}$

SPP 的传播长度  $\delta_{\text{SPP}}$  主要取决于 SPP 波矢的虚部, 即

$$k''_{\text{SPP}} = k_0 \left( \frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon''_m}{2(\epsilon'_m)^2}. \quad (3)$$

定义 SPP 沿传输方向强度衰减为  $1/e$  时, 传输的距离为  $\delta_{\text{SPP}}$ ,

$$\delta_{\text{SPP}} = \frac{1}{2k''_{\text{SPP}}} = \lambda_0 \frac{(\epsilon'_m)^2}{2\pi\epsilon''_m} \left( \frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4)$$

$\delta_{\text{SPP}}$  决定了 SPP 集成光学器件和回路的最大尺寸上限. 对于贵金属银和金来说,  $\delta_{\text{SPP}}$  在几十个微米的量级, 其他金属传播距离在几个微米的水平. 如果考虑实际 SPP 器件的纳米加工精确度和粗糙度等因素, 传播距离还要小得多. 这也决定了 SPP 器件在构建光子集成回路的功效上存在巨大的局限性.

3) 表面等离子激元在电介质和金属中的穿透深度  $\delta_d$  和  $\delta_m$

考虑由金属/介质交界面构成的无限大平面, 可以计算出  $\delta_d$  和  $\delta_m$ :

$$\delta_d = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon_d^2} \right|^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$\delta_m = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{(\epsilon'_m)^2} \right|^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

可以看出, SPP 模式在界面两侧的衰减长度都在深亚波长的范围, 也就是说, SPP 模式提供了将光场的能量和信息汇聚在亚波长甚至纳米尺度空间内、从而提高能量密度的一种有效机制. 这也是利用 SPP 增强光和物质相互作用的物理基础.

对于金属纳米颗粒的局域化表面等离子激元 (LSPP) 来说, 其物理特性则通过颗粒对入射光的散射、吸收、透射、反射和衰减等光学作用量予以反映和表征. 最简单的物理模型是将纳米颗粒当作一个电偶极子  $P = \alpha E_{\text{inc}}$ ,  $\alpha$  和  $E_{\text{inc}}$  分别是颗粒的极化率和入射光电场. 当金属纳米颗粒的尺度远小于入射波长, 即颗粒直径  $d \ll \lambda$  时, 在静电近似情况下通过求解球形小颗粒的静电拉普拉斯方程可以推导出其极化率的解析表达式

$$\alpha = \frac{1}{2} \pi d^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (7)$$

其中  $\epsilon_m$  和  $\epsilon_d$  分别为金属和环境的介电系数. 可以发现, 当  $\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d \rightarrow 0$  时, 颗粒的极化率将变得巨大, 对应于 SPR 和 LSPP 的共振激发. 对于实际的体系, 背景介质介电常数  $\epsilon_d$  为正实数, 因此共振条件需要略微修正. 对于缓变的  $\text{Im}[\epsilon_m]$  情况, 可以发现当  $|\epsilon_m + 2\epsilon_d|$  最小时, 极化率有共振增强, 且共振发生在

$$\text{Re}[\epsilon_m] = -2\epsilon_d, \quad (8)$$

这个关系称为 Fröhlich 条件, 而相应的振动模式为金属纳米颗粒的偶极等离子振荡. 当球形颗粒由 Drude 金属组成且处于空气当中时, Fröhlich 条件发生在  $\omega = \sqrt{3}\omega_p$ . 而当  $\epsilon_d$  增大时共振频率会发生红移, 这表明共振频率对外界环境的强烈依赖性, 这也是 LSPR 可以用于光学检测方面的原因. 此外, 可以求解金属小球附近的电磁场, 以得到其散射、吸收截面的解析表达式:

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{\pi}{24} k^4 d^6 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right|^2, \quad (9)$$

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im}[\alpha] = \frac{1}{2} \pi k d^3 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right|. \quad (10)$$

当颗粒尺寸很小, 即  $d \ll \lambda$  时, 吸收截面正比于  $kd^3$ , 大于散射截面的  $k^4 d^6$ , 以吸收为主. 由于小颗粒的散射截面较小, 在背景散射较大的情况下很难观察到小颗粒的散射光. 当颗粒的尺度增加时, 吸收和散射截面均随之增加, 并且颗粒的散射贡献会更大. (9) 式和 (10) 式表明, 在表面等离子体共振时, 由于极化率  $\alpha$  的巨大增强, 金属纳米颗粒对光的散射、吸收和衰减效应 (用消光截面  $C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}$  刻画和表征) 将获得巨大的增强.

## 2.2 影响表面等离子激元共振的因素

金属是最常见的表面等离子激元材料. 在可见光和近红外光波段, 银的损耗最低, 而金在环境中的化学稳定性好, 故两者都是研究表面等离子激元的常见材料. 但是两者都有不足. 其中银容易氧化, 且容易因表面粗糙度大而产生很大的损耗. 此外, 金和银的价格都非常昂贵. 在可见光和紫外光波段, 研究者也分别采用了铜和铝作为研究表面等离子激元的载体. 但铜和铝在空气中不稳定, 这也限制了它们的进一步应用. 碱金属也是激发表面等离子激元的理想材料, 但碱金属遇到空气和水会发生强烈的氧化还原反应, 需要特殊的保存方式, 因此极大地

限制了其使用范围. 钯和铂同时具有很好的催化活性和表面等离激元特性, 也受到了广泛关注. 除了纯金属, 合金也被用于表面等离激元的研究与应用. 通过改变不同金属的复合比例, 可以调节合金的带间跃迁, 从而实现表面等离激元性能的有效调控.

除了材料特性, 表面等离激元的特性 (如共振频率和激发电场的强度) 还与材料的形貌和结构密切相关. 例如, 通过调整金属纳米颗粒的形貌和结构, 可以选择性地改变表面等离激元的吸收频率和散射频率. 图 2 展示了具有不同特性的表面等离激元的消光光谱、吸收光谱和散射光谱. 图 2(a)—图 2(f)

分别是由具有不同形貌 (如球体、立方体、四面体、正八面体、中空与核壳结构) 的银纳米颗粒所激发的表面等离激元<sup>[14]</sup>. 特别是金属纳米星、纳米花等其他形貌的纳米结构, 拥有比其他结构更多的热点, 极大地丰富了表面等离激元的特性. 此外, 研究发现形貌和结构不同的金属纳米结构所激发出的表面等离激元, 其共振频率和强度也相应地发生变化.

通过改变金属纳米颗粒的尺寸、形貌及结构排列, 不仅可以选择性地调节表面等离激元的吸收频率和散射频率<sup>[14]</sup>, 还能使表面等离激元的局域场得到进一步增强<sup>[15,16]</sup>. 研究表明, 具有尖角、尖端

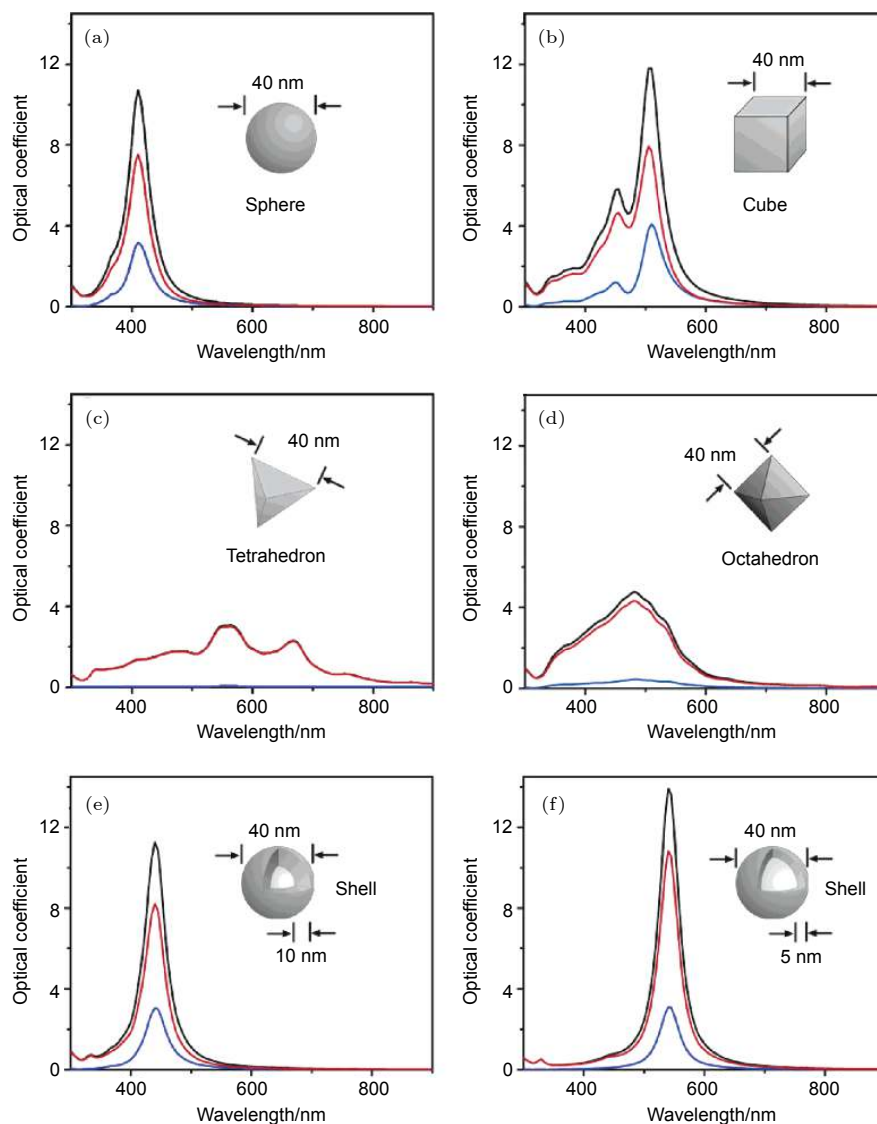


图 2 银纳米颗粒在紫外波段的消光光谱 (黑线)、吸收光谱 (红线) 和散射光谱 (蓝线) (a) 球体; (b) 立方体; (c) 四面体; (d) 正八面体; (e) 空心球体 (壳厚度为 10 nm); (f) 薄球壳 (壳厚度为 5 nm)<sup>[14]</sup>

Fig. 2. Calculated UV-vis extinction (black), absorption (red), and scattering (blue) spectra of silver nanostructures: (a) Anisotropic sphere; (b) anisotropic cubes; (c) tetrahedra; (d) octahedra; (e) hollow sphere (with 10 nm shell); (f) thinner shell walls (with 5 nm shell) (Fig. 2 adapted from Ref. [14] with permission).

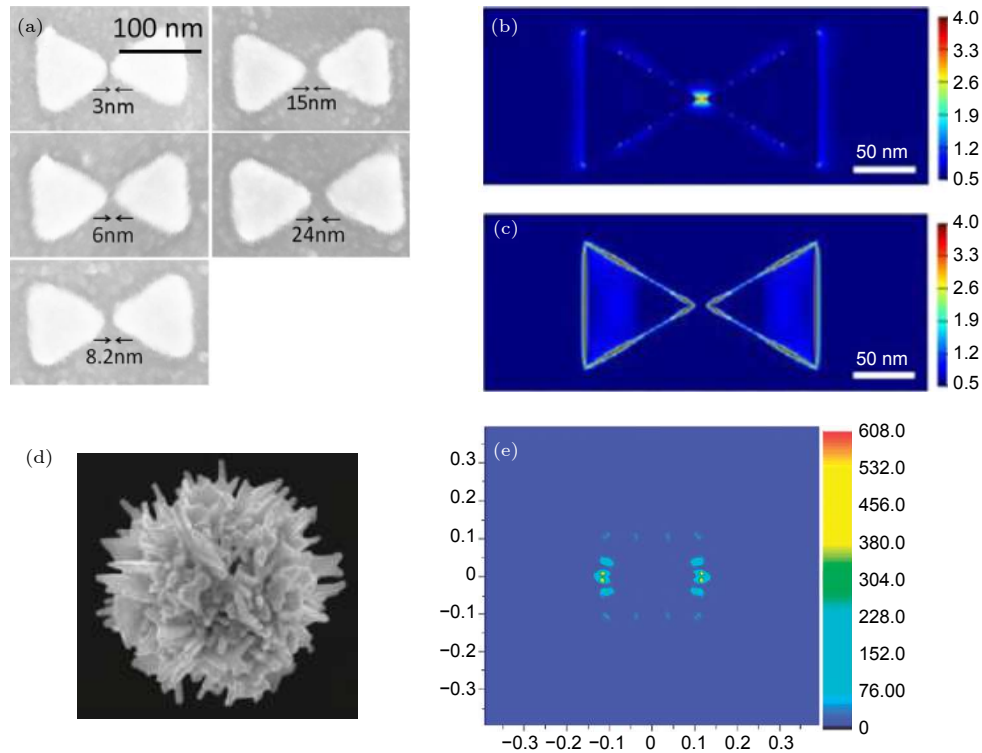


图 3 (a) 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上, 呈蝴蝶结型的纳米颗粒结构的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 几个蝴蝶结的间隙大小不一样; 用时域有限差分方法计算得到的 (b) 785 nm 和 (c) 632.8 nm 两种激光照射时, 间隙为 6 nm 的蝴蝶结型金纳米结构上的电场强度 ( $|E|^2$ ) 分布; (d) 海胆型纳米颗粒的 SEM 照片; (e) 633 nm 激光照射时, 海胆型纳米颗粒在轴面上的电场强度 ( $|E|^2$ ) 分布. 图 (a) — (c) 来源于文献 [17]; 图 (d) — (e) 来源于文献 [18]

Fig. 3. (a) The SEM image of bowtie nanoantenna exposed on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  membrane with varied gap sizes in the range of 3 to 24 nm; the FDTD calculated electric field intensity,  $|E|^2$ , of the gold bowtie nanoantenna with 6 nm gap at an excitation wavelength of (b) 785 nm and (c) 632.8 nm; (d) the SEM image of a sea urchin-like nanoparticle with an external diameter of 400 nm; (e) the typical distributions of the electric field strength ( $|E|^2$ ) calculated in a plane across a vertical axis of particles irradiated at 633 nm (Fig. 3(a)–(c) adapted from Ref. [17] and (d)–(e) adapted from Ref. [18] with permission).

或边缘的金属纳米颗粒结构, 表面等离子激元的局域场增强更大. 如图 3(a)—图 3(c) 展示的蝴蝶结型的金纳米颗粒结构, 可以看到, 蝴蝶结间隙处的电场显著增强, 形成热点 [17]. 在实验上已能制备出具有高密度热点的金属纳米颗粒, 如海胆型纳米颗粒 (如图 3(d)—图 3(e) 所示) [18,19].

表面等离子激元可有效地将电磁场束缚在纳米尺度上进行传播或局域限制. 正如前文的介绍, 通过对表面等离子激元结构的精密设计, 局域的电场可轻松地被增强数个数量级. 例如, 一般来说, 通过调节金属纳米颗粒结构的尺寸 (如纳米棒的长径比), 可改变表面等离子激元的共振频率和强度; 而通过设计金属纳米颗粒结构的形貌, 如设计球体、立方体、四面体、正八面体、中空与核壳结构等, 以及设计具有尖角、尖端或边缘的金属纳米颗粒结构, 可有效提高表面等离子激元局域场的电磁场强度, 从而极大地增强光和物质的相互作用. 可以预见, 在

这些热点区域, 光和物质的相互作用得以极大地增强. 比如, 当光强增强  $10^5$  倍时, 拉曼信号可相应增大  $10^{10}$  倍. 这为基于表面等离子激元的基础与应用研究提供了一个良好的体系.

值得注意的是, 为了使光和物质相互作用得到最大增强, 应当同时在介观和微观两个层面上进行策略的考虑和调控. 微观层面上, 需要研究在纳米、亚纳米甚至是原子及分子尺度上, 光和物质相互作用中, 其电磁场及光场的响应特性; 而在介观层面上, 虽然物质具有宏观尺寸的大小, 但其物理性质却具有微观特性, 这种具有微观物理性质的宏观物质, 在光与其相互作用时, 其电磁场表现出更复杂的响应特性.

在介观层面上, 应当通过优化纳米颗粒的尺寸、形貌、结构等参数的设计, 从而获得电场增强的最大化. 研究表明, 具有尖锐的角、端或边缘的金属纳米颗粒结构, 有利于电磁场的局域增强 (如

图 3 所示). 同时, 拥有更多、更高密度热点的金属结构, 如海胆型纳米颗粒 (如图 3(d)–(e) 所示)<sup>[18,19]</sup>, 也被制备出来. 在微观层面上, 无论是从经典理论还是量子理论的角度, 都应当有一个清晰的物理图像, 以深刻地认知光和物质相互作用的增强微观影响因素. 对待某些特殊情况, 甚至需要从介观和微观两个层面同时进行考虑. 一个典型的例子, 就是在研究间隙表面等离子共振对拉曼散射的增强作用时, 不但需要考虑光场的局域增强, 同时也需要考虑介观尺度上的多重分子瑞利散射对拉曼散射过程的重要贡献. 此外, 只考虑电磁场局域增强所带来的相互作用增强作用, 而忽略了量子等离子激元的修正作用, 但在很多情况中量子表面等离子激元修正的重要影响是不可忽视的<sup>[9]</sup>.

在纳米及亚纳米尺度上, 表面等离子激元的器件已经触及到了原子和分子水平的物质层次. 在这个微观尺度上, 电磁场和光场已经能够感知材料和器件的原子和分子结构了, 传统的连续介质模型来描述材料的光电磁响应是不够精确的, 需要用到量子表面等离子激元的理论对材料的表面等离子激元特性进行修正<sup>[9]</sup>. 根据量子表面等离子激元的理论, 金属纳米结构的表面层 (几个埃米量级) 的表面等离子激元特性弱于内部金属材料的响应, 需要更多的量子力学的数值计算方法协助进行修正<sup>[9]</sup>. 在金属结构中, 表面金属原子层的等离子共振效应要比体内部的金属材料弱得多, 所以结构中热点的实际电磁场增强因子要远小于纯经典电动力学所得到的数值, 因此需要考虑量子表面等离子激元修正.

### 3 基于表面等离子激元增强的光和物质相互作用

#### 3.1 基于表面等离子激元增强的荧光产生

基于表面等离子激元增强的荧光产生在实验上得到了广泛的关注和研究<sup>[20]</sup>. 荧光体发射荧光的过程可以用量子效率和荧光寿命两个角度来表征. 表面等离子激元共振可分别增强荧光的激发与发射过程. 当表面等离子激元共振波长与荧光激发中心波长相近时, 激发光可被很好地限制在表面等离子激元结构中, 与发光体的相互作用强度和um均得以增加, 可达到最优的激发效率. 当表面等离子激元共振波长与荧光发射中心波长相近时, 通过优化发光体与表面等离子激元结构之间的距离, 可以达到最优的

荧光发射效率. 通常来说, 荧光激发波长与发射波长的位置不重叠, 因此需要调节表面等离子共振波长与荧光激发波长、荧光发射波长的相对位置, 以在荧光激发效率和荧光发射效率之间达到最优平衡. 为了获得最大的荧光激发-发射效率, 大部分实验研究将表面等离子共振的波长设置在荧光激发波长中心与发射波长中心之间.

我们知道, 荧光强度与分子和金属结构之间的距离、分子电偶极矩和金属结构的相对取向等因素紧密相关<sup>[21–23]</sup>. 当分子与金属结构之间的距离足够小时, 激发的光场强度将极大增强, 因此发光体的激发效率也急剧增加; 但与此同时, 由于金属本身对荧光的淬灭作用, 发光体的部分激发态能量以非辐射形式跃迁, 导致发光的量子效率会急剧下降<sup>[21]</sup>. 为了获得最佳的荧光增强效果, 研究者们通常通过优化分子与金属结构之间的距离<sup>[22]</sup>, 分子电偶极矩与金属结构的相对取向和材料的损耗<sup>[24]</sup>, 以及表面等离子共振波长与荧光发射体的激发与发射波长位置<sup>[25,26]</sup>, 以最终达到极大的荧光过程增强作用.

在发光体发射荧光过程中, 表面等离子激元将会在局域场的范围内极大地影响自发辐射跃迁的速率, 一般称为普塞尔效应 (Purcell effect). 当金属结构与发光体的距离较为合适的时候, 金属结构对发光体的淬灭效应得到抑制, 同时表面等离子激元极大地增大辐射跃迁的速率, 即增强了发光体激发态的弛豫速率, 表现为荧光寿命的显著降低, 从而使发光体的发光稳定性得以增强.

纳米棒金属结构是一种典型的表面等离子激元结构. 纳米棒金属结构中有两种表面等离子激元的共振模式, 分别是沿着长轴方向的纵向表面等离子激元、沿着短轴方向的横向表面等离子激元模式, 如图 4 所示, 银纳米棒的横向表面等离子激元模式在可见光波段, 纵向表面等离子激元模式在近红外波段<sup>[27]</sup>. 另外, 如图 5 所示, 纵向与横向的表面等离子激元模式的强度、共振波长会同时随着长径比发生改变<sup>[27]</sup>.

通过调整金属纳米棒结构的形貌、长径比等参数, 可以分别改变纵向和横向表面等离子激元的共振频率. 在某些特定情况下, 金属纳米棒结构的横向与纵向表面等离子激元模式的波长, 能够分别与发光体的吸收、发射波长相近, 那么将能够最大限度地提高发光体的荧光激发和发射效率<sup>[28]</sup>. 实验上, 研究者们制备得到了一种特殊的金纳米棒, 其横向和

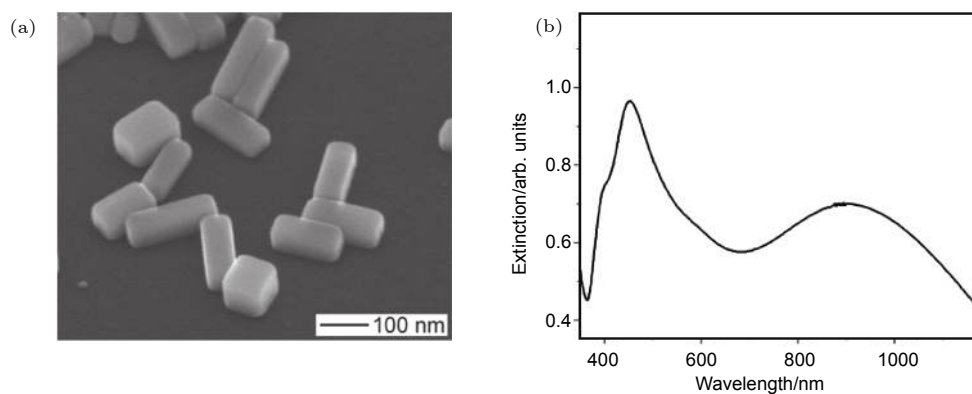


图 4 (a) 银纳米棒的 SEM 照片; (b) 纳米棒在可见光-近红外波段的消光光谱<sup>[27]</sup>

Fig. 4. (a) The SEM image of silver nanobars; (b) the Vis-NIR extinction spectrum of nanobars (Fig. 4 adapted from Ref. [27] with permission).

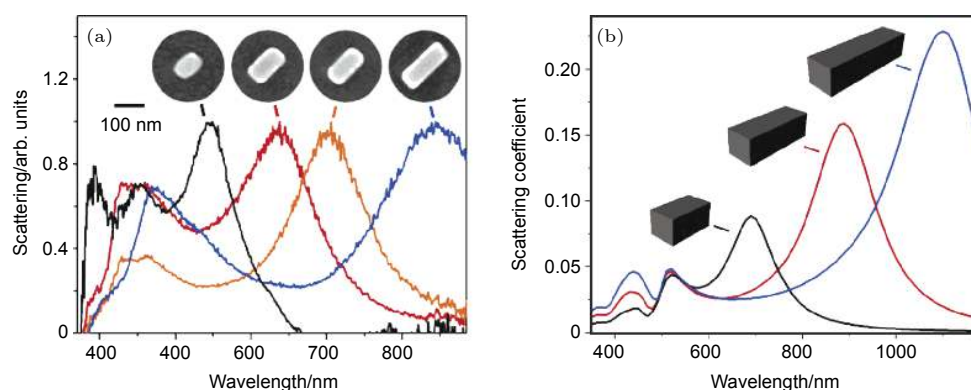


图 5 (a) 不同长径比的纳米棒的 SEM 照片, 及其相应的归一化散射光谱; (b) 宽度、高度均保持 50 nm 不变, 长度分别为 100, 150 和 200 nm 的纳米棒, 用 DDA 方法计算得的散射光谱<sup>[27]</sup>

Fig. 5. (a) The SEM images of individual nanobars and the corresponding normalized scattering spectra; (b) DDA calculated scattering spectra of nanobars with varied lengths in 100, 150, and 200 nm, keeping width in 55 nm and height in 50 nm (Fig. 5 adapted from Ref. [27] with permission).

纵向表面等离子激元模式的共振波长, 分别与噻-725 (Oxazine-725) 分子的荧光吸收和发射波长一致, 实验结果表明该复合结构中荧光分子的荧光强度和荧光寿命方面都得到了极大的增强和提升<sup>[28]</sup>. 此外, 若将表面等离子激元增强机理与目前先进的制备技术相结合, 可以很好地提高荧光技术的性能<sup>[29]</sup>.

### 3.2 基于表面等离子激元增强的拉曼光谱

拉曼散射是一种常见的光和物质相互作用的非线性过程, 即光子与分子间的振动及转动的相互耦合作用产生的非弹性散射<sup>[30,31]</sup>. 拉曼光谱多用于辨别特定分子振动的研究, 可作为精密化学分析手段, 具有光谱指纹识别的优点, 在分子物性研究、生物化学分子表征、生物样品检测等领域得到了广泛应用. 然而, 与荧光相比, 拉曼散射的散射截面要小得多, 通常会比荧光小 15 个数量级. 为推动

拉曼光谱技术的发展, 使其具有实际应用的价值, 发展超高灵敏度 (甚至单分子水平) 的拉曼光谱技术是非常有必要的, 对推动基础研究和工业应用的进一步发展具有重要意义.

表面等离子激元是增强拉曼散射的理想载体. 如前文所述, 光场的能量被金属纳米结构局域在其表面附近的极小区域内, 考虑拉曼信号的强度与局域电场振幅的四次方成正比, 因此拉曼信号在表面等离子激元的局域场中能够得到极大的增强. 表面等离子激元增强的拉曼散射, 包括表面增强拉曼散射 (SERS) 和尖端增强拉曼散射 (TERS) 两大类<sup>[32-42]</sup>. 由于表面等离子激元共振产生的电场极大增强, 可有效地缩短拉曼信号的采集时间、提高拉曼分析的灵敏度, 拉曼散射的检测水平有望达到单分子水平, 使 SERS 成为最重要的表面增强光谱技术之一.

为研究表面等离子激元增强拉曼散射的方法, 理



论上拉曼散射信号的总强度可表达为<sup>[9]</sup>

$$\begin{aligned}
 I(\omega_p) &= AI_0(\mathbf{r}_0, \omega) |\alpha(\omega_R, \omega)|^2 \times G(\mathbf{r}_0) \\
 &= AI_0(\mathbf{r}_0, \omega) |\alpha(\omega_R, \omega)|^2 \times |E(\mathbf{r}_0, \omega)|^4 \\
 &\quad / |E_0(\mathbf{r}_0, \omega)|^4,
 \end{aligned} \tag{11}$$

其中  $A$  表示光学系统中拉曼信号采集效率,  $G(\mathbf{r}_0)$  表示局域场的增强因子,  $\alpha(\omega_R, \omega)$  表示分子振动相应的拉曼散射截面,  $I_0(\mathbf{r}_0, \omega)$  表示入射光的强度. 由 (11) 式可知, 可以从三个方面增强拉曼信号: 第一, 增大入射光的强度  $I_0(\mathbf{r}_0, \omega)$  和信号的采集效率  $A$ ; 第二, 增强局域电场以加大增强因子  $G(\mathbf{r}_0)$ , 同时增大拉曼散射过程的激发和散射强度; 第三, 通过追溯分子拉曼散射的微观起源, 寻求利用相关化学或物理方法提高  $\alpha(\omega_R, \omega)$ .

具体而言, 可以通过优化金属纳米结构的表面等离激元特性来增强拉曼散射. 通常, 金纳米颗粒的拉曼信号增强因子只有  $10^6$  的水平, 这远小于实现单分子检测水平的要求. 如前文所述, 具有尖角或尖端的金属纳米颗粒更易形成热点, 如现已制备出的立方、矩形及锥形金属纳米颗粒以进一步增强拉曼散射. 特别是具有锥形尖端的金属纳米颗粒, 如海胆型金属纳米颗粒和金属纳米针, 其拉曼增强可高达  $10^{10}$  量级<sup>[19]</sup>. 此外, 具有金属纳米间隙结构的表面等离激元可极大地增强拉曼散射过程. 因为当这些纳米颗粒聚集在一起时, 其表面等离激元发生强烈的电磁耦合作用, 电磁场能量被极大地局域在颗粒间隙处, 使得聚集处的电场得到显著增强. 早在 1997 年, 两个研究组的研究人员利用这种强烈的拉曼增强机理, 在银纳米颗粒聚集体中成功实现了单个分子的拉曼光谱检测<sup>[15,16]</sup>. 除了改变金属结构的形貌外, 将增益介质引入金属纳米颗粒的结构中, 补偿表面等离激元结构的吸收损耗, 也是增强拉曼信号的有效途径<sup>[43,44]</sup>. 例如, 在将增益介质引入金的纳米棒结构中后, 热点处的拉曼增强因子可高达  $10^{16}$ <sup>[44]</sup>. 此外, 利用高掺杂半导体的表面等离激元也可有效地增强拉曼光谱信号. 近年来, 研究者在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  衬底上成功地对浓度范围为  $1 \times 10^{-4}$ — $1 \times 10^{-6}$  M (1 M = 1 mol/L) 的 MeB 分子进行拉曼光谱的检测<sup>[45]</sup>. 得益于高掺杂半导体材料中的表面等离激元增强特性, 研究者在 532 nm 激光作为激发时, 发现相应拉曼光谱的检测极限可小至  $10^{-6}$  M. 研究进一步指出, 通过改变入射激光,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  半导体衬底还可以有效减少拉曼光谱中的

MeB 分子的荧光背景, 从而极大地增强了拉曼光谱的探测灵敏度.

需要注意的是, 经典的理论无法解释单分子的拉曼散射光谱探测<sup>[15,16]</sup>, 更无法解释利用 TERS 技术实现对单分子内部结构亚纳米尺度的化学成键成像<sup>[46]</sup>. 不同于利用 1 nm 的光斑去激发相应分子内部拉曼信号的理论模型<sup>[46,47]</sup>, 研究者进一步发现了拉曼光谱的微观机理与瑞利散射密切相关(如图 6 所示)<sup>[48-50]</sup>. 研究指出, 光场在拉曼分子与金属纳米结构之间会发生多重瑞利散射, 从而显著地改变复合结构中的局域场分布, 最终导致分子的拉曼活性与辐射过程同时被显著增强. 进一步的理论研究表明, 高度局域化的多重瑞利散射效应使得表面等离激元结构中的热点尺寸减小到 1.3 nm, 从而得以利用拉曼光谱成像技术实现间隔 1 nm 相邻原子的区分. 按照这个思路, 研究者发现利用二聚体和多聚集体的表面等离激元结构中, 通过引入瑞利散射机制, 拉曼光谱信号可增强  $10^{14}$ — $10^{15}$ , 从而容易实现单分子的拉曼检测.

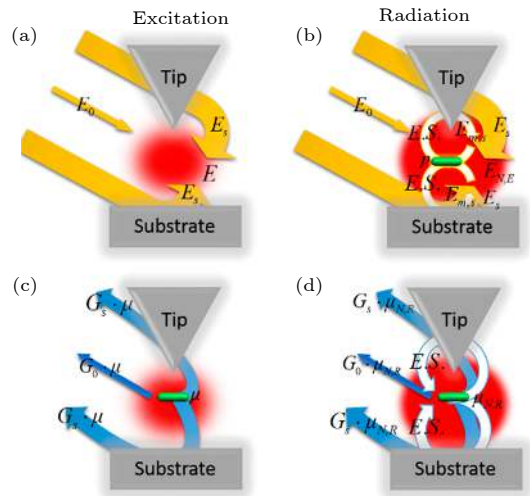


图 6 用经典理论分析拉曼散射的 (a) 激发过程和 (b) 辐射过程; 用多重瑞利散射效应分析拉曼散射的 (c) 激发过程和 (d) 辐射过程<sup>[48]</sup>

Fig. 6. (a) The excitation process and (b) the radiation process of normal spontaneous Raman enhancement; (d) the excitation process and (d) the radiation process of spontaneous Raman enhancement (Fig. 6 adapted from Ref. [48] with permission).

### 3.3 基于表面等离激元增强的非线性光学效应

非线性光学效应是现代光学的重要组成部分. 一般来说, 非线性光学性质是材料本身的固有性

质, 只要当激发的电磁场足够强时, 光学非线性效应才可显著地表达出来<sup>[30,31]</sup>. 表面等离激元结构能够极大地约束光场, 得到极大的电磁场, 从而能够显著地增强非线性光学效应<sup>[51,52]</sup>. 表面等离激元可增强诸多非线性光学过程, 如拉曼散射、光学二倍频、光学三倍频的产生和多光子光电发射效应等. 其中, 拉曼散射在前面的章节中已有详细的介绍, 这里不再重复.

我们知道, 非线性光学效应与材料本身的对称性密切相关. 三阶非线性光学效应存在于所有材料体系中, 而二阶非线性光学效应则只存在于非中心对称的材料体系中. 由于表面等离激元的趋肤效应, 金属结构中的局域电磁场主要分布在表面附近, 因此金属的表面层和周围环境 (如吸附分子) 成为表面等离激元增强非线性光学效应的关键. 由于主要的金属材料 (比如金、银和铝等) 均是面心立方晶型, 属于中心对称晶型, 理论上仅支持三阶非线性光学效应<sup>[51]</sup>. 但早在非线性光学的初期研究阶段, 研究者就发现了由于金属表面层材料的对称性破缺, 金属表面容易产生可观的光学二倍频信号<sup>[52,53]</sup>. 这一发现促成了表面等离激元增强光学二倍频效应的发展. 研究者进而对金属表面产生光学二倍频过程的材料表面及体贡献分别进行了细致的研究<sup>[54,55]</sup>. 同时, 研究者将此种机理推广至光学和频过程, 发展了表面等离激元增强的振动光谱学, 对金属表面吸附分子及其吸附过程进行了深入的研究<sup>[56,57]</sup>. 例如, 研究者借助此种技术, 利用表面等离激元增强的振动光谱进行原位和实时的测量, 揭示了在每个电学循环周期内界面处的氧化还原反应过程, 实现了对电化学反应过程的研究<sup>[58]</sup>.

近年来, 超材料 (metamaterial) 和超表面 (metasurface) 的非线性光学现象得到了广泛的关注<sup>[59-65]</sup>. 类比于原子周期性排列的金属阵列, 已经被证明在频率选择、波前整形、偏振控制 (包括光学手性)、非线性 Berry 几何相位、太赫兹非线性光学和量子信息处理等方面都有潜在的应用前景<sup>[64,65]</sup>. 这些科学发现加深了对光和物质相互作用的物理理解, 丰富和发展了光和物质非线性相互作用的内涵与应用.

### 3.4 基于表面等离激元增强的光热转换作用

众所周知, 表面等离激元被激发时, 可有效地激发起结构中的热电子, 随着电子与声子相互作用

时会产生大量的热<sup>[66-68]</sup>. 具体来说, 这一转换的物理图像如下: 金属纳米颗粒在吸收光子后将光能转化为电子的动能, 运动的电子经过晶格/声子的散射作用, 部分动能转化为晶格的振动能, 晶格获得的振动能最终以热的形式表现出来. 通过对形貌和结构的精密设计, 研究者可通过光激发的方式选择性地调控金属结构中的局部温度或全局温度, 从而实现温度场高时空精度的远程控制. 作为一种理想的新热源, 表面等离激元催生了许多潜在的应用, 如纳米材料的热熔化<sup>[69-75]</sup>、光热成像<sup>[76-78]</sup>、光声效应与成像<sup>[79-81]</sup>、癌症治疗<sup>[78,82-88]</sup>、药物输运<sup>[89,90]</sup>、纳米治疗法<sup>[91]</sup>、纳流控技术<sup>[92,93]</sup>和蒸汽产生<sup>[94]</sup>等.

光热效应与光子吸收及局域电场的约束密切相关. 为提高光热转换的效率, 优化等离激元纳米颗粒的形貌和结构是十分必要的<sup>[95]</sup>. 显然, 表面等离激元中的光热转换效率与金属结构的材料、大小、形貌和结构密切相关, 当表面等离激元纳米颗粒的共振波长与入射光波长相近时, 其光热效应最强、光热转换效率最高<sup>[96]</sup>. 此外, 研究者还发现, 小型、平面形、细长形的金属纳米颗粒更适于用作微观热源<sup>[95]</sup>. 一个容易忽视的要点是, 要保持局域电场尽可能多地在金属内部. 这是因为只有当集群振荡的电子与金属材料中的晶格/声子发生相互作用进, 才能有效地产热. 显然, 带隙增强的表面等离激元虽然有很强的局域电场, 但由于其局域电场主要分布在金属结构的外部, 从而不能有效地转换为光热.

在入射光的作用下, 金属纳米颗粒发热, 进而使周围环境的温度升高. 而环境温度的升高会引起介质的折射率发生微小变化. 基于此种机理, 研究人员提出一种新型的光热显微技术, 并成功实现了对金属纳米颗粒的纳米级精度的成像<sup>[76]</sup>. 这一极其局域化的折射率变化, 只发生在金属纳米颗粒的周围, 被称为纳米透镜效应<sup>[97]</sup>, 可通过高对比度的相差测量技术有效识别出来<sup>[98]</sup>. 与传统的荧光标记成像技术相比, 基于金属纳米颗粒热效应的显微成像具有无荧光漂白、不闪烁、无饱和等优点, 并已经成功应用于体内的蛋白质成像与跟踪<sup>[99]</sup>.

癌症热疗是表面等离激元增强的热效应另一个重要且有前景的应用. 对特定目标癌细胞抗体标记的金属纳米颗粒, 在进入活体内部后, 可在癌细胞的组织周围富集<sup>[100]</sup>. 在对正常组织是透明的近红外激光激发下, 此种专门设计的金属纳米颗粒,

将强烈地吸收激发光,并高效地转化为热能.只要光热效应所产生的局部热量足够高,便可实现金属纳米颗粒附近的癌细胞死亡和肿瘤消退,达到可观的热疗效果.研究者已成功制备出来金纳米笼(边长约45 nm),在近红外波段具有很强的吸收,相应的数值计算发现其吸收截面高达 $3.48 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ ,从而确保其可作为一种高效的近红外光-热能转化载体,最终能够有效地杀死乳腺癌细胞(SK-BR-3)<sup>[85]</sup>.

### 3.5 基于表面等离子激元增强的光声效应

激光脉冲的能量被生物材料吸收后,将在生物体内通过振动弛豫等非辐射跃迁的途径转化为热能.与前文讨论的光热导致折射率变化不同的是,这样产生的热能会建立其生物体内部的压力场,从而激发起超声波.这些超声信号可用常规的超声换能器采集,从而用于光声断层成像(photoacoustic tomography, PAT)<sup>[82]</sup>.由于激发激光只用于产生热能而不是用于成像,而且激发的激光在生物体内的透过性好、散射弱,因此产生的超声诱导出的声波可达到体内深处的生物组织,从而提供全面、无背景、高对比度的信息.显然,为进一步提高光-声转化的效率,需要尽可能增大对激发激光的吸收截面.

金属纳米颗粒具有独特的表面等离子激元特性,可作为一种高效的纳米热源,是理想的光声成像材料.此外,金属纳米颗粒具有较好的生物兼容性,且易于被具有分子选择特性的生物标记物修饰<sup>[101]</sup>.2007年,研究者首次报道了金属纳米颗粒在增强光-声成像方面的应用<sup>[101]</sup>.研究者利用直径40 nm的球形金纳米颗粒进行了体外实验,随后又成功获得了活体中的实验结果<sup>[102]</sup>.目前,金纳米笼、金纳米棒和金纳米壳等金属纳米颗粒均已被广泛地应用于光-声增强成像技术<sup>[103]</sup>.

作为一个典型的例子,金纳米笼颗粒被研究用来增强生物活体内的光声成像<sup>[102]</sup>.金纳米笼的表面易与聚乙二醇(poly-(ethylene glycol), PEG, MW = 5000)发生生物偶联,从而有效抑制活体内的排斥,适合在活体内长时间的循环.在活体实验中,研究者将金纳米笼注射到大鼠的体内循环系统中,通过连续三次注射药物,每次注射的剂量约 $0.8 \times 10^9$ 个纳米笼每单位体重<sup>[104]</sup>.在注射的同时,研究者用804 nm激光进行照射大鼠,并持续进行5 h的光-声成像.参照注射前获得的成像结果,研

究者发现光-声图像的光学对比度得到了显著的增加,归一化的表面光声信号在注射2 h后增强了81%<sup>[104]</sup>.为进一步提升成像的对比度,研究者还发展并制备了覆有二氧化硅涂层外壳的金纳米棒作为光声转化的材料,该种结构设计优化了热源本身与周围环境之间的界面热阻,并能够形成光声纳米放大器,大大提高光-声转换效率,产生出对比度更高的光-声信号,得到了更出色的成像结果<sup>[103]</sup>.

为实现癌症的早期诊断及癌细胞动力学的研究,获得单个癌细胞的观察与显微成像是非常必要的,但这也意味着光-声成像具有极高的灵敏度和分辨率.为实现这一目的,研究者制备出了具有特殊功能的金纳米颗粒<sup>[105]</sup>.研究者采用激光烧蚀法制备胶态的金纳米颗粒,并在其表面裹覆两种配体(硫醇封端的聚乙二醇(PEG)分子、半胱氨酸(RGD)修饰的4肽).通过优化颗粒表面配体的密度,制备出光-声信号最强的金纳米颗粒,最终成功实现了单个癌细胞的光声显微成像与检测,如图7所示<sup>[105]</sup>.

### 3.6 基于表面等离子激元增强的化学催化作用

众所周知,化学反应受到pH值、压强和温度等许多因素的影响.表面等离子激元可以有效催化化学反应,如CO<sub>2</sub>的还原<sup>[106]</sup>、水分解<sup>[107-109]</sup>、水的净化<sup>[110]</sup>等.如前文所述,表面等离子激元在光激发下会产生热载流子(即热电子或热空穴),在热电子与声子相互作用(即产生热量)之前,热载流子可激发表面等离子激元附近或吸附分子的电子能级或振动态,使其处于更加活跃的激发态,从而将极大地加快化学反应速率<sup>[65]</sup>.例如,金纳米颗粒表面的热电子可在室温条件下催化分解H<sub>2</sub><sup>[111,112]</sup>.

热效应是表面等离子激元能增强催化作用的另一重要原因.根据Arrhenius定律可知,化学反应的速率与温度成正比.我们知道表面等离子激元是一种理想的热源,其产生的热能具有空间高度局域和时间可控的特性.因此,表面等离子激元产生的热效应能有效地促进局部的化学反应,例如铑(Rh)纳米颗粒已作为一种有效的热催化剂被广泛使用<sup>[113-115]</sup>.为了探究表面等离子激元增强催化作用的微观原理,研究者深入研究了CO<sub>2</sub>的甲烷化反应中的热效应(包括光热转换产热和热梯度)的贡献和非热效应(包括热载流子诱导反应、催化剂的光改性和近场增强效应)对催化过程的贡献,实验上

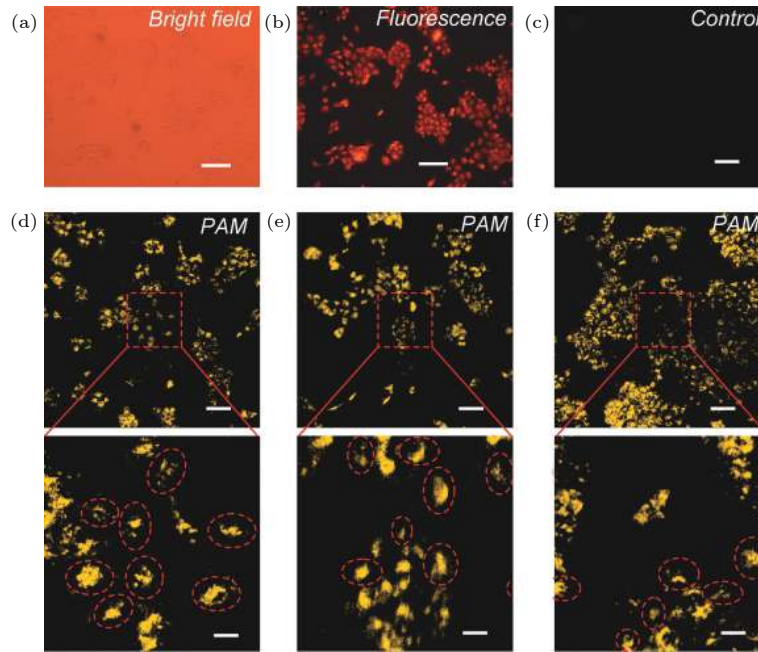


图 7 活癌细胞成像的 (a) 亮视场、(b) 荧光显微成像图; (c) 无金纳米颗粒的成像对比图; (d)—(f) 基于特殊金纳米颗粒的癌细胞成像及相应的放大图像, 可以看出光声信号对比度很高, 足以识别出单个癌细胞, 如虚线圆圈所示<sup>[105]</sup>

Fig. 7. (a) Bright-field and (b) fluorescence microscopic imaging of single live cancer cells; (c) control image shows no obvious photoacoustic signals for cancer cell not treated with gold nanoparticles; (d)–(f) typical images and corresponding enlarged images for cells treated with gold nanoparticles, showing photoacoustic signals strong enough to identify single cancer cells in dashed circles (Fig. 7 adapted from Ref. [105] with permission).

证明了这两个方面都对光催化起重要作用<sup>[116]</sup>. 此外, 研究者利用超快拉曼光谱技术研究催化, 实验结果揭示了能量在极小的时间尺度 (小于 5 ps) 内从表面等离子激元结构耗散到周围环境中, 说明热效应对表面等离子激元增强的催化甲烷化作用不起主要贡献<sup>[117]</sup>.

对表面等离子激元增强化学催化作用的基本机理的深入探究, 将对以后发展高效的化学催化技术具有重要意义. 这方面的研究涉及表面等离子激元激发、光电转化、光热转化、分子吸附、电荷转移、化学反应和分子托付等过程, 需要用到光物理、凝聚态物理、表面化学、分子反应动力学等学科的综合知识和经验, 以精确地理解和阐明光催化的基本原理、详细过程和关键环节, 找到最优化的光催化材料体系和工艺流程.

### 3.7 基于表面等离子激元增强的光电转换作用

太阳能电池可为人类提供清洁能源, 如大规模发展可有效减少碳排放<sup>[118]</sup>. 为了满足日益增长的能源需求, 发展高效率的光电转换技术是十分必要的. 太阳能电池中引入金属纳米颗粒, 利用其表面等离子激元特性提高光子的捕获与转化, 如增强光子

吸收以及加快载流子的分离速率等, 可提高太阳能电池的整体性能<sup>[118–123]</sup>.

根据光吸收层与金属纳米颗粒之间距离的大小, 表面等离子激元增强光伏特性的机理可分为两类. 当两者距离较大且超出表面等离子激元形成的局域场作用范围时, 平行入射光被表面等离子激元散射后, 其光的传播方向呈一定的角度分布<sup>[124]</sup>, 从而有效增加了光在活化层中的传播光程, 提高了光的吸收率. 这个增强机制主要应用于传统的单晶或者多晶硅 (或其他块体材料) 太阳能电池构架, 金属颗粒的引入主要增加入射太阳光被光电转换材料吸收的概率. 而当距离较小时, 表面等离子激元形成的局域场增强及对光的散射作用将共同起作用, 且均会提高太阳能电池的光吸收率. 这个机制主要应用于亚波长薄膜太阳能电池构架, 依靠表面等离子激元共振引起的局域场增强及较大的谐振腔品质因子, 增加纳米颗粒近场附近的光场强度, 以及增加光在太阳能电池材料中的有效传播距离, 以达到入射光的能量被太阳能电池材料吸收的概率, 提高光电转换的效率. 显然可以通过优化金属纳米颗粒的形貌、尺寸和结构来实现, 利用表面等离子激元和钙钛矿等新型更高性能的太阳能电池材料的结合, 进一

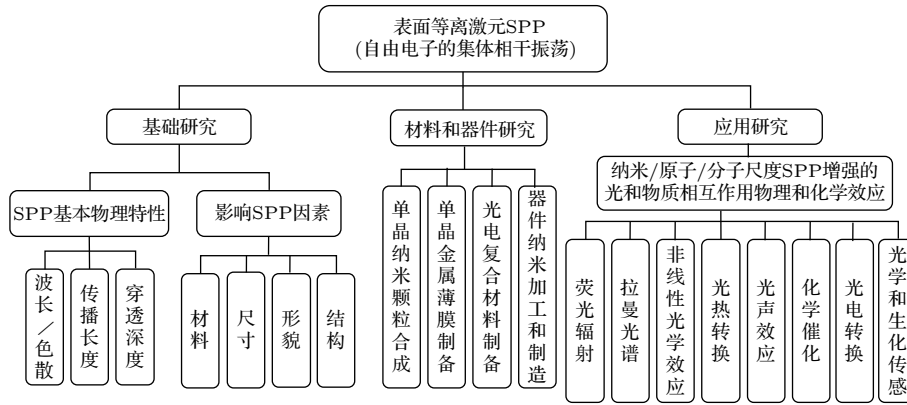


图 8 表面等离激元光学的研究现状和进一步发展的展望分析路线图

Fig. 8. Analysis and roadmap for the current state and future development perspective of plasmonics.

步提高光伏转换的效率.

表面等离激元增强的光电转换效应也可以应用于提高光电探测器的探测效率和灵敏度. 金属微纳结构的存​​在一方面增加了信号光被探测器捕获并产生光电子和光电流的概率, 另一方面, 依靠热电子等物理效应, 可有效穿越金属/半导体界面的肖特基势垒. 这些效应均能够显著地增加光电流产生的效率, 提高光电探测器的响应速度和灵敏度. 当然, 在利用表面等离激元增强光电转换的实际器件中, 也存在一个负面的效应, 即金属结构的存​​在为半导体材料中的光生载流子(电子-空穴对)的复合与淬灭提供了一条不可忽略的渠道. 因此, 在实际太阳能电池和光电探测器中, 必须综合考虑正反两方面的影响, 权衡利弊, 补强阙漏, 寻找出最优化的技术方案和解决办法.

#### 4 总结与展望

本文系统回顾了表面等离激元增强光和物质相互作用的机理及相关应用的最新研究进展. 诸多研究表明, 表面等离激元的增强作用可通过金属纳米颗粒的形貌和结构设计实现. 金属纳米颗粒激发的表面等离激元有着丰富且独特的性质. 首先, 通过设计金属纳米颗粒的形貌和结构, 表面等离激元的共振波长可覆盖紫外、可见光、近红外到远红外的光谱波段. 其次, 表面等离激元的局域电场有极大的增强. 正是因为表面等离激元对电磁场具有强局域约束作用, 使光场和能量被限制在亚波长尺度上, 所以各种光和物质的相互作用可得到显著的增强. 本文回顾了各种基于表面等离激元增强的光和物质相互作用的相关应用, 如荧光、拉曼散射、光

热转换、光-声效应、光催化、非线性光学、太阳能电池.

作为展望, 我们注意到目前表面等离激元在基础研究和应用研究中都还存在许多未解的问题、困难和挑战, 其中有些是基础物理和化学方面的难题, 有些是纳米加工和制造技术和工艺方面的难题. 比如, 现在对表面等离激元的微观机理(即量子等离激元)、光电转换时热电子所起的物理和化学效应等前沿基础问题的认知和回答需要科学家进一步的关注和努力. 再比如, 表面等离激元增强的光物理和化学效应及应用涉及纳米尺度乃至原子/分子水平上的光物理、原子和分子物理、光谱物理、凝聚态物理、量子物理、量子化学、表面化学、分子反应动力学等方面的知识, 是一个极端多学科的科学和技术问题. 需要对这些广泛的学科领域有一个深入和综合性的理解, 才能针对某一个特定的物理、化学效应和器件功能, 寻找出一个最优化的理论方法、实验技术和工艺流程的综合方案. 另外, 由于金属材料的损耗比较大, 限制了表面等离激元的应用, 学界需要进一步发展合成和制备高性能、低损耗的单晶贵金属(金、银)颗粒和薄膜等基础材料, 同时进一步研制和发展新型的表面等离激元材料, 如本文提到的半导体、二维材料等, 以有效地解决金属材料损耗过大的难题. 最后, 表面等离激元材料和器件走向大规模的实际应用, 亟需发展先进的平面和立体纳米加工和制造技术和工艺, 以快速、精确、高效地制造出符合理论设计的表面等离激元结构、器件和芯片. 对表面等离激元增强作用基本机理的深入探究, 将有助于为后续构造更高性能的表面等离激元器件, 发展相关的技

术, 并为拓展表面等离激元的应用领域提供有益参考.

最后, 结合本文的内容和结构顺序, 基于对表面等离激元光学的历史发展、研究现状和发展趋势的认识思考, 绘制了一张表面等离激元光学的研究现状及进一步发展的展望分析路线图, 如图 8 所示. 该路线图涵盖了 SPP 基本物理特性, 影响和调控 SPP 的各种几何和物理因素, 先进的材料和器件研究方法和技术, 表面等离激元增强的荧光、拉曼、非线性、光热转换、光声转换、光电转换、化学催化、光学和生化传感等应用技术, 及其背后蕴含的丰富的纳米/原子/分子尺度上的物理和化学效应机理等方面的内容. 我们期待本文能够为学界同仁进一步思考和发展本学科提供参考.

## 参考文献

- [1] Link S, El-Sayed M A 2000 *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 409
- [2] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9463
- [3] Atwater H A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 011101
- [4] Willets K A, van Duyne R P 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 267
- [5] Jain P K, Huang X, El-Sayed I H, El-Sayed M A 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1578
- [6] Skrabalak S E, Chen J, Sun Y, Lu X, Au L, Cogley C M, Xia Y 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1587
- [7] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, van Duyne R P 2008 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1** 601
- [8] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak S E 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 60
- [9] Li Z Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701097
- [10] Yu H K, Peng Y S, Yang Y, Li Z Y 2019 *npj Comput. Mater* **5** 45
- [11] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [12] West P R, Ishii S, Naik G V, Emani N K, Shalae V M, Boltasseva A 2010 *Laser Photonics Rev.* **4** 795
- [13] Li Y, Li Z, Chi C, Shan H, Zheng L, Fang Z 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600430
- [14] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15666
- [15] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667
- [16] Nie S 1997 *Science* **275** 1102
- [17] Zhang J, Irannejad M, Cui B 2015 *Plasmonics* **10** 831
- [18] Fang J, Du S, Lebedkin S, Li Z, Kruk R, Kappes M, Hahn H 2010 *Nano Lett.* **10** 5006
- [19] Liu Z, Yang Z, Peng B, Cao C, Zhang C, You H, Xiong Q, Li Z, Fang J 2014 *Adv. Mater.* **26** 2431
- [20] Li J F, Li C Y, Aroca R F 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3962
- [21] Lu G, Zhang T, Li W, Hou L, Liu J, Gong Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 15822
- [22] Anger P, Bharadwaj P, Novotny L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 113002
- [23] Kühn S, Håkanson U, Rogobete L, Sandoghdar V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 17402
- [24] Chou R Y, Lu G, Shen H, He Y, Cheng Y, Perriat P, Martini M, Tillement O, Gong Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 244310
- [25] Chen H, Ming T, Zhao L, Wang F, Sun L D, Wang J, Yan C H 2010 *Nano Today* **5** 494
- [26] Chen Y, Munechika K, Ginger D S 2007 *Nano Lett.* **7** 690
- [27] Wiley B J, Chen Y, McLellan J M, Xiong Y, Li Z, Ginger D S, Xia Y 2007 *Nano Lett.* **7** 1032
- [28] Liu S Y, Huang L, Li J F, Wang C, Li Q, Xu H X, Guo H L, Meng Z M, Shi Z, Li Z Y 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10636
- [29] Zhang H, Zhu J, Zhu Z, Jin Y, Li Q, Jin G 2013 *Opt. Express* **21** 13492
- [30] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: Wiley-Interscience) pp141–184
- [31] Boyd R W 2008 *Nonlinear optics* (Third Ed.) (Burlington: Academic Press) pp479–488
- [32] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [33] Wang X, Huang S C, Huang T X, Su H S, Zhong J H, Zeng Z C, Li M H, Ren B 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 4020
- [34] Otto A, Mrozek I, Grubhorn H, Akemann W 1992 *J. Phys. Condens. Matter* **4** 1143
- [35] Champion A, Kambhampati P 1998 *Chem. Soc. Rev.* **27** 241
- [36] Pettinger B, Schambach P, Villagómez C J, Scott N 2012 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** 379
- [37] Schmid T, Opilik L, Blum C, Zenobi R 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 5940
- [38] Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M 2016 *Anal. Chem.* **88** 9328
- [39] Zrimsek A B, Chiang N, Mattei M, Zaleski S, McAnally M O, Chapman C T, Henry A I, Schatz G C, van Duyne R P 2017 *Chem. Rev.* **117** 7583
- [40] Shi X, Coca-López N, Janik J, Hartschuh A 2017 *Chem. Rev.* **117** 4945
- [41] Verma P 2017 *Chem. Rev.* **117** 6447
- [42] Richard-Lacroix M, Zhang Y, Dong Z, Deckert V 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3922
- [43] Li Z Y, Xia Y 2010 *Nano Lett.* **10** 243
- [44] Liu S Y, Li J, Zhou F, Gan L, Li Z Y 2011 *Opt. Lett.* **36** 1296
- [45] Shan Y, Zheng Z, Liu J, Yang Y, Li Z, Huang Z, Jiang D 2017 *npj Comput. Mater.* **3** 11
- [46] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, Jiang S, Zhang C, Chen L G, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2013 *Nature* **498** 82
- [47] Duan S, Tian G, Ji Y, Shao J, Dong Z, Luo Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9515
- [48] Zhang C, Chen B Q, Li Z Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 11858
- [49] Zhang C, Chen B Q, Li Z Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 95203
- [50] Chen B Q, Zhang C, Li J, Li Z Y, Xia Y 2016 *Nanoscale* **8** 15730
- [51] Kauranen M, Zayats A V 2012 *Nat. Photonics* **6** 737
- [52] Brown F, Parks R E, Sleeper A M 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 1029
- [53] Bloembergen N, Chang R K, Jha S S, Lee C H 1968 *Phys. Rev.* **174** 813
- [54] Butet J, Brevet P F, Martin O J F 2015 *ACS Nano* **9** 10545
- [55] Shen Y R 1999 *Appl. Phys. B* **68** 295
- [56] Superfine R, Guyot-Sionnest P, Hunt J H, Kao C T, Shen Y R 1988 *Surf. Sci.* **200** L445
- [57] Baldelli S, Eppler A S, Anderson E, Shen Y R, Somorjai G

- A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5432
- [58] Liu W T, Shen Y R 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 1293
- [59] Bennink R S, Yoon Y K, Boyd R W, Sipe J E 1999 *Opt. Lett.* **24** 1416
- [60] Zharov A A, Shadrivov I V, Kivshar Y S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 37401
- [61] O'Brien S, McPeake D, Ramakrishna S, Pendry J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 241101
- [62] Klein M W, Enkrich C, Wegener M, Linden S 2006 *Science* **313** 502
- [63] Kim E, Wang F, Wu W, Yu Z, Shen Y R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 113102
- [64] Minovich A E, Miroshnichenko A E, Bykov A Y, Murzina T V, Neshev D N, Kivshar Y S 2015 *Laser Photonics Rev.* **9** 195
- [65] Li G, Zhang S, Zentgraf T 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17010
- [66] Govorov A O, Richardson H H 2007 *Nano Today* **2** 30
- [67] Baffou G, Quidant R 2013 *Laser Photonics Rev.* **7** 171
- [68] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 25
- [69] Link S, Burda C, Mohamed M B, Nikoobakht B, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 1165
- [70] Link S, Burda C, Nikoobakht B, El-Sayed M A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6152
- [71] Richardson H H, Thomas A C, Carlson M T, Kordesch M E, Govorov A O 2007 *J. Electron. Mater.* **36** 1587
- [72] Wang J, Chen Y, Chen X, Hao J, Yan M, Qiu M 2011 *Opt. Express* **19** 14726
- [73] Chen X, Chen Y, Yan M, Qiu M 2012 *ACS Nano* **6** 2550
- [74] González-Rubio G, González-Izquierdo J, Bañares L, Tardajos G, Rivera A, Altantzis T, Bals S, Peña-Rodríguez O, Guerrero-Martínez A, Liz-Marzán L M 2015 *Nano Lett.* **15** 8282
- [75] González-Rubio G, Díaz-Núñez P, Rivera A, Prada A, Tardajos G, González-Izquierdo J, Bañares L, Lombart P, Macdowell L G, Alcolea Palafox M, Liz-Marzán L M, Peña-Rodríguez O, Guerrero-Martínez A 2017 *Science* **358** 640
- [76] Boyer D, Tamarat P, Maali A, Lounis B, Orrit M 2002 *Science* **297** 1160
- [77] Zharov V P, Lapotko D O 2005 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **11** 733
- [78] Hu M, Chen J, Li Z Y, Au L, Hartland G V, Li X, Marquez M, Xia Y 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 1084
- [79] Volkov A N, Sevilla C 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6394
- [80] Doane T L, Burda C 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 2885
- [81] Kim C, Favazza C, Wang L V 2010 *Chem. Rev.* **110** 2756
- [82] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, Sershen S R, Rivera B, Price R E, Hazle J D, Halas N J, West J L 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100** 13549
- [83] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, El-Sayed M A 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2115
- [84] Pissuwan D, Valenzuela S M, Cortie M B 2006 *Trends Biotechnol.* **24** 62
- [85] Chen J, Wang D, Xi J, Au L, Siekkinen A, Warsen A, Li Z Y, Zhang H, Xia Y, Li X 2007 *Nano Lett.* **7** 1318
- [86] Gobin A M, Lee M H, Halas N J, James W D, Drezek R A, West J L 2007 *Nano Lett.* **7** 1929
- [87] Au L, Zheng D, Zhou F, Li Z Y, Li X, Xia Y 2008 *ACS Nano* **2** 1645
- [88] Wang Y, Black K C L, Luehmann H, Li W, Zhang Y, Cai X, Wan D, Liu S Y, Li M, Kim P, Li Z Y, Wang L V, Liu Y, Xia Y 2013 *ACS Nano* **7** 2068
- [89] Sershen S R, Westcott S L, Halas N J, West J L 2000 *J. Biomed. Mater. Res.* **51** 293
- [90] Skirtach A G, Dejugnat C, Braun D, Susha A S, Rogach A L, Parak W J, Möhwald H, Sukhorukov G B 2005 *Nano Lett.* **5** 1371
- [91] Zharov V P, Mercer K E, Galitovskaya E N, Smeltzer M S 2006 *Biophys. J.* **90** 619
- [92] Liu G L, Kim J, Lu Y, Lee L P 2005 *Nat. Mater.* **5** 27
- [93] Boyd D A, Adleman J R, Goodwin D G, Psaltis D 2008 *Anal. Chem.* **80** 2452
- [94] Neumann O, Feronti C, Neumann A D, Dong A, Schell K, Lu B, Kim E, Quinn M, Thompson S, Grady N, Nordlander P, Oden M, Halas N J 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 11677
- [95] Baffou G, Quidant R, Girard C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 153109
- [96] Chen H, Shao L, Li Q, Wang J 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2679
- [97] Selmke M, Braun M, Cichos F 2012 *ACS Nano* **6** 2741
- [98] Berciaud S, Cagnet L, Blab A G, Lounis B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **93** 257402
- [99] Cagnet L, Tardin C, Boyer D, Choquet D, Tamarat P, Lounis B 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100** 11350
- [100] Litzinger D C, Buiting A M J, van Rooijen N, Huang L 1994 *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1190** 99
- [101] Jain P K, El-Sayed I H, El-Sayed M A 2007 *Nano Today* **2** 18
- [102] Copland J A, Eghtedari M, Popov V L, Kotov N, Mamedova N, Motamedi M, Oraevsky A A 2004 *Mol. Imag. Biol.* **6** 341
- [103] Chen Y S, Frey W, Kim S, Kruijzinga P, Homan K, Emelianov S 2011 *Nano Lett.* **11** 348
- [104] Yang X, Skrabalak S E, Li Z Y, Xia Y N, Wang L V 2007 *Nano Lett.* **7** 3798
- [105] Tian C, Qian W, Shao X, Xie Z, Cheng X, Liu S, Cheng Q, Liu B, Wang X 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600237
- [106] Porosoff M D, Yan B, Chen J G 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 62
- [107] Zhou N, López-Puente V, Wang Q, Polavarapu L, Pastoriza-Santos I, Xu Q H 2015 *RSC Adv.* **5** 29076
- [108] Lee J, Mubeen S, Ji X, Stucky G D, Moskovits M 2012 *Nano Lett.* **12** 5014
- [109] Zhou X, Liu G, Yu J, Fan W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 21337
- [110] Hogan N J, Urban A S, Ayala-Orozco C, Pimpinelli A, Nordlander P, Halas N J 2014 *Nano Lett.* **14** 4640
- [111] Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown L V, Cheng J, Lassiter J B, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 240
- [112] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, Large N, Ayala-Orozco C, Zhang Y, Nordlander P, Halas N J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 64
- [113] Hou C, Zhao G, Ji Y, Niu Z, Wang D, Li Y 2014 *Nano Res.* **7** 1364
- [114] Chambers M B, Wang X, Elgrishi N, Hendon C H, Walsh A, Bonnefoy J, Canivet J, Quadrelli E A, Farrusseng D, Mellot-Draznieks C, Fontecave M 2015 *ChemSusChem* **8** 603
- [115] Xie S, Liu X Y, Xia Y 2015 *Nano Res.* **8** 82
- [116] Zhang X, Li X, Reish M E, Zhang D, Su N Q, Gutiérrez Y, Moreno F, Yang W, Everitt H O, Liu J 2018 *Nano Lett.* **18** 1714
- [117] Zhang Y, He S, Guo W, Hu Y, Huang J, Mulcahy J R, Wei W D 2018 *Chem. Rev.* **118** 2927

- [118] Turner J A 1999 *Science* **285** 687  
 [119] Catchpole K R, Polman A 2008 *Opt. Express* **16** 21793  
 [120] Smith J G, Faucheaux J A, Jain P K 2015 *Nano Today* **10** 67  
 [121] Gangadharan D T, Xu Z, Liu Y, Izquierdo R, Ma D 2016 *Nanophotonics* **6** 153  
 [122] Lim E L, Yap C C, Mat Teridi M A, Teh C H, Mohd Yusoff A R bin, Hj Jumali M H 2016 *Org. Electron.* **36** 12  
 [123] Rho W Y, Song D H, Yang H Y, Kim H S, Son B S, Suh J S, Jun B H 2018 *J. Solid State Chem.* **258** 271  
 [124] Bai Y, Zhang H, Wang J, Chen N, Yao J, Huang T, Zhang X, Yin Z, Fu Z 2011 *Chin. Opt. Lett.* **9** 32901

## SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

# Surface plasmaons enhanced light-matter interactions\*

Yu Hua-Kang    Liu Bo-Dong    Wu Wan-Ling    Li Zhi-Yuan<sup>†</sup>

(School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

( Received 9 March 2019; revised manuscript received 10 April 2019 )

### Abstract

Surface plasmon polaritons (SPPs) have been widely investigated in the past decades. Due to their unique feature of field localization, optical energy can be strongly confined in the subwavelength and even nanoscale space. This strong confinement gives rise to dramatically increased electromagnetic field strength, leading to greatly enhanced light-matter interactions. The properties of SPP are strongly dependent on material, morphology and structure. The wavelength of surface plasmon resonance can be readily manipulated over broadband optical spectra, covering ultraviolet, visible, near infrared to far infrared. In this review article, both working principle and applications of surface plasmon enhanced light-matter interactions, such as fluorescence, Raman scattering, nonlinear optics, heat effects, photoacoustic effects, photo-catalysis, and photovoltaic conversion, are comprehensively reviewed. Besides, the current problems and future research directions of surface plasmons are discussed. Our paper provides valuable reference for future high-performance plasmonic device and technology applications.

**Keywords:** surface plasmon polariton, enhanced light-matter interactions

**PACS:** 91.30.Fn, 33.80.-b

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190337

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0306200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 511434017, 11604230, 91850107), and the Innovative and Entrepreneurial Research Team Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2016ZT06C594).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [phzyli@scut.edu.cn](mailto:phzyli@scut.edu.cn)