物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面等离激元传播的调制

张文君 高龙 魏红 徐红星

Modulation of propagating surface plasmons Zhang Wen-Jun Gao Long Wei Hong Xu Hong-Xing 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147302 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190802 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190802 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

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications 物理学报. 2015, 64(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.64.106801

利用石墨烯等离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

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

金属-光折变材料复合全息结构对表面等离激元的波前调控

Surface plasmon polaritons' propagation controlled by metal-photorefractive material composite holographical structure 物理学报. 2019, 68(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181664

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

编者按 光学是现代科学和技术的基础:现代科学的两大支柱量子力学和相对论是建立在对黑体辐射、光电 效应和光速不变性等的深刻理解基础之上的;光通讯、显示、存储和计算等光信息技术,光伏和 LED 等光能源 技术,激光诊断和治疗等光医疗技术,以及激光加工和制造技术等先进光学技术的发展,极大地推动了人类社会的 进步.随着纳米科学和光学器件小型化的发展,光学进入了微纳时代.比如紫外到可见光的波长范围大约在 100—760 nm,微纳尺度的研究对象是小于光波长的,这就需要研究突破光的衍射极限的新现象、新物理和新技 术.表面等离激元是金属表面自由电子的集体振荡,是固体中的一种元激发,具有准粒子特性,具有奇特的光学性 质和强烈的共振效应,能够把光束缚在纳米结构表面,从而克服光的衍射极限.表面等离激元的光学特性取决于形 态各异的纳米结构,有着丰富的物理和广阔的应用前景,是纳米光学研究的重要基础,对相关现象的研究迅速发展 成一门新兴的学科——等离激元光子学.

等离激元光子学是一门高度交叉的前沿科学,涉及光学、凝聚态物理、化学、生命科学、材料科学等众多科学门类,也孕育了众多极具广泛应用前景的技术,如具有单分子灵敏度的超灵敏光谱检测、等离激元光催化、超构材料/超构表面成像及隐身技术等,有望为信息、生物、能源等领域带来众多突破性的变革.为了帮助读者系统了解等离激元光子学领域的最新进展,推动对等离激元增强光与物质相互作用研究的进一步深入,本刊特组织"等离激元增强光与物质相互作用"专题,邀请部分活跃在本领域前沿方向的专家,从等离激元的激发、耦合、传播、弛豫、调控、与物质相互作用等基础研究方面,以及光波导、光催化、光镊、增强光谱、人工超构材料等应用研究方面,综述最新的进展、问题、现状和展望.希望这个专题能够为国内等离激元光子学领域的学术交流做一些贡献,推动这一新兴领域向更高水平发展,与更多学科进行更广泛的交叉,并推动部分技术的推广应用.

(客座编辑:武汉大学 徐红星)

表面等离激元传播的调制*

张文君^{1)2)#} 高龙^{1)#} 魏红^{1)3)†} 徐红星²⁾

(中国科学院物理研究所,北京 100190)
 (武汉大学物理科学与技术学院,武汉 430072)
 (松山湖材料实验室,东莞 523808)

(2019年5月24日收到; 2019年7月1日收到修改稿)

光学衍射极限极大地制约了纳米光子器件的发展和应用.基于表面等离激元的纳米器件由于具有突破 衍射极限传播和处理光信号的特性而受到广泛关注.通过调控表面等离激元的传播,可以实现纳米尺度上光 信号的调制,对片上集成纳米光子回路和光信息处理技术的发展具有重要意义.本文主要介绍了表面等离激 元传播调制的基本原理及近年来的研究进展,并分析了不同类型的表面等离激元传播调制的特点.

关键词:表面等离激元,纳米光调制器,等离激元波导 **PACS**: 73.20.Mf, 78.67.-n, 42.79.Hp, 42.79.Gn

DOI: 10.7498/aps.68.20190802

1 引 言

集成化、高性能和低损耗成为光学器件未来发展的 趋势.传统光学器件由于受到光学衍射极限的制 约,难以实现微型化和高度集成化.如何使光学器

近年来随着光信息技术的飞速发展, 微型化、

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重大科学研究计划 (批准号: 2015CB932400) 和国家自然科学基金 (批准号: 11774413, 11674256, 91850207) 资助的课题.

[#] 共同第一作者.

[†] 通信作者. E-mail: weihong@iphy.ac.cn

件突破衍射极限,实现纳米尺度光信号的产生、传 输、调制和采集,已经成为纳米光子学领域的研究 热点. 表面等离激元 (surface plasmons, SPs) 是金 属中自由电子的集体振荡,它可以被特定频率的光 场激发,具有突破衍射极限的光学特性,可以进一 步缩小光学器件的尺寸,因此其在纳米光子学中的 应用近年来受到了极大关注[1-5]. 表面等离激元分 为沿着金属-介质交界面传播的表面等离激元 (propagating surface plasmons)和纳米颗粒等结 构上激发的局限在结构表面的局域表面等离激元 (localized surface plasmons)^[6]. 传播的表面等离激 元的电磁场在两种材料界面两侧均沿法向呈指数 形式衰减,可以将电磁场束缚在远小于波长的空间 范围内,从而突破光学衍射极限.局域表面等离激 元的共振频率强烈依赖于金属纳米颗粒的尺寸、形 状和周围环境的折射率,当入射光频率接近电子集 体振荡的本征频率时,金属纳米结构周围的电磁场 强度会极大地增强,从而增强了纳米尺度上光与物 质的相互作用. 表面等离激元的这些特性有助于在 纳米尺度实现光场调控及光电器件小型化,在光信 息、生物化学传感、能源等领域都显示出巨大的应 用潜力[7-11].

以光信号处理为目的的表面等离激元调制工 作一般可以分为两类,一类基于对局域表面等离激 元的调制,另一类基于对传播表面等离激元的调 制.对局域表面等离激元的调制,通常基于衬底上 的金属纳米结构或溶液中的金属纳米颗粒,通过外 界手段改变介质的折射率,使局域表面等离激元的 共振峰发生移动,从而实现对光信号的调制^[12-16]. 本文主要讨论的是对传播表面等离激元的调制,这 种调制是实现纳米光子回路中光信息处理的重要 基础.对于传播的表面等离激元,可以通过波矢描 述其传播行为.表面等离激元的波矢会受到金属和 介质介电函数的极大影响,对于二维无限大的金 属-介质交界面上的表面等离激元,沿界面传播的 表面等离激元的波矢为^[6]

$$k_{\rm SP} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm d} \varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon_{\rm m}}},\tag{1}$$

其中 k_0 为真空中的波矢; ε_d 和 ε_m 分别为介质和金属的介电函数, 它们的实部具有相反的符号以满足表面等离激元的产生条件. 除了金属-介质的界面外, 表面等离激元也可以在介质-金属-介质、金属-介质-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构以

及多种一维的波导结构中传播,例如金属纳米线等 离激元波导^[5]、金属带等离激元波导^[17]、金属槽等 离激元波导^[18]、介质加载型等离激元波导^[19].对于 这些不同类型的等离激元波导,当介质和金属的介 电函数在外界信号调制下发生变化时,表面等离激 元波矢的实部和虚部会发生变化,它们的变化决定 了表面等离激元的相位和强度的改变.相位改变 $\Delta \varphi$ 与表面等离激元波矢实部的关系为

$$\Delta \varphi = \operatorname{Re}\left(\Delta k_{\rm SP}\right) L,\tag{2}$$

其中 Δ*k*_{SP} 为外界调制信号所导致的表面等离激元 波矢改变, *L* 为表面等离激元调制区域的长度. 实 验中对相位改变的测量通常是使传播的表面等离 激元信号与参考信号发生干涉, 通过出射信号强度 随调制信号强度的变化来反映表面等离激元的相 位改变. 表面等离激元在传播的过程中能量不断衰 减,可以通过传播长度反映其强度的变化, 传播长 度 *L*_{SP} 定义为表面等离激元的强度衰减到 1/e 时 对应的传播距离. 表面等离激元传播长度和波矢虚 部的关系为^[6]

$$L_{\rm SP} = \frac{1}{2 {\rm Im} \left(k_{\rm SP} \right)},\tag{3}$$

当表面等离激元波矢的虚部发生变化时,表面等离 激元的传播长度会改变.综上所述,基于表面等离 激元对周围环境和波导材料的敏感特性,对于不同 类型的等离激元波导,可以通过调控周围介质环境 和表面等离激元结构中金属的介电函数来实现对 表面等离激元传播相位和传播长度的调制,从而实 现纳米光调制器的功能.

对于传播表面等离激元调制器的性能评价可 以从以下几个方面入手:1)工作波长,反映器件所 能调制的表面等离激元信号的频率和带宽,理想的 表面等离激元调制器应当在较宽的波长范围内实 现调制;2)调制幅度,反映了对表面等离激元信号 的调制强度,一般可以通过调制深度 (modulation depth, MD)或消光比 (extinction ratio, ER) 来反 映,调制深度和消光比的常用表达式分别为

$$MD = \frac{|I' - I_0|}{I_0} \times 100\%,$$
 (4)

$$\mathbf{ER} = \left| 10 \times \lg \left(\frac{I'}{I_0} \right) \right|,\tag{5}$$

其中 I₀和 I'分别表示调制前后输出信号的强度;对 利用干涉实现表面等离激元调制的工作, I₀和 I'则 分别对应输出信号强度的最小值 I_{min} 和最大值 *I*_{max}; MD 或 ER 的值越大, 表明调制器对信号的 调制幅度越大; 3) 响应时间, 是调制过程中表面等 离激元信号在两个状态之间切换所需的时间, 理想 的调制器可以在短时间内使信号在两个状态之间 切换, 从而支持非常高的调制频率. 我们将介绍传 播表面等离激元调制的不同方法和研究进展, 包括 基于光、热、电和磁的调制, 表 1 概括了这些调制 方法的主要原理. 最后, 我们将对不同调制原理的 器件性能进行比较, 并展望传播表面等离激元调制 器件的未来发展.

表 1 传播表面等离激元调制的原理 Table 1. Principles of modulating propagating surface plasmons.

调制类型	调制原理			
全光调制	激发和干涉调制;光学材料调制(增益/损耗介质 调制、非线性光学材料调制、光致变色材料调 制、光调制波导介电函数);光学力操控调制			
热调制	热光效应调制;相变效应调制			
电调制	电光调制(线性电光效应调制、二次电光效应调制);载流子调制(电调制半导体载流子、电调制石墨烯载流子);电致变色材料调制;纳机电调制			
磁调制	磁光效应调制			

2 表面等离激元传播的全光调制

表面等离激元传播的全光调制有多种作用机制.一方面,可以通过调控表面等离激元的激发和干涉实现对表面等离激元的调制.另一方面,可以利用对光敏感的光学材料实现对表面等离激元的调制.

对于某些类型的等离激元波导,通过改变入射 光的偏振可以有选择地激发不同的表面等离激元 模式,这些模式在波导上的传播特性存在差别.通 过激发特定的表面等离激元模式或是利用不同模 式之间的叠加,可以控制表面等离激元在波导或波 导组成的网络结构中的传播,从而实现对表面等 离激元的调制.例如,金属纳米线结构是一种常用 的等离激元波导,支持多个表面等离激元传播模 式^[5,20,21],改变入射光偏振可以在金属纳米线上激 发不同的表面等离激元模式,利用多个模式在金属 纳米线上的叠加可以实现表面等离激元的手性传 播^[21],并可以在金属纳米线网络结构中实现光路 由器的功能^[22-24].当使用圆偏振光激发金属纳米 线时,光的自旋-轨道耦合可以使不同圆偏振方向 的入射光在纳米线上产生沿不同路径传播的表面 等离激元,实现光的自旋路由功能^[25].当不同相位 的入射光同时激发多束传播的表面等离激元时,多 束表面等离激元可以在波导网络结构中发生干涉, 从而实现对表面等离激元信号的调制^[26,27].2011年, Wei 等^[26]在银纳米线组成的网络结构上实现了基 于干涉的表面等离激元调制 (图 1(a)).通过改变 图 1(a) 左图所示的两个激发端 I1 和 I2 上的入射 光之间的相位差,两束传播的表面等离激元的干涉 使出射端 O 处的散射强度随入射光相位差发生如 图 1(a) 右图所示的周期性变化,其消光比可达 10 dB 以上.除了金属纳米线外,金属槽等离激元波导结 构也可以实现类似的调制功能^[28,29].图 1(b)为计算



图 1 基于干涉的表面等离激元传播调制 (a)银纳米线 网络结构中实现等离激元干涉调制^[26];(b)槽状银纳米波 导结构中实现等离激元干涉调制^[28];(c)带状银波导结构 中实现等离激元干涉调制^[30]

Fig. 1. Modulation of propagating surface plasmons based on interference: (a) Interferometric modulation of surface plasmons in silver nanowire network^[26]; (b) interferometric modulation of surface plasmons in nanoslot waveguide network in silver film^[28]; (c) interferometric modulation of surface plasmons in silver strip waveguides^[30]. 的银薄膜中的槽状等离激元纳米波导结构在两束 入射光激发下的电场强度分布,左图和右图分别对 应于相位差为2π和π的情况,消光比可达16 dB^[28]. 2014年,Wang等^[30]在带状银波导上利用布拉格 光栅作为等离激元分束器,实现了基于干涉的等离 激元开关功能(图1(c)),其消光比与波导宽度相 关,最高可达9.5 dB.这些基于干涉的调制依赖于 对入射光相位的精确调控,可以实现较大的调制深 度.基于上述的调制原理,人们在等离激元波导网 络结构中实现了纳米等离激元光逻辑器件^[26,28,29,31].

基于表面等离激元对周围介质环境十分敏感的性质,可以利用光学材料对光信号的响应来调控 表面等离激元的传播.这些材料包括量子点、染料 分子、稀土离子、非线性光学材料等,可以作为介 质层覆盖在表面等离激元波导结构上.量子点通常 为直径几纳米到几十纳米的半导体球状颗粒.由于 量子点可以与波导中传播的表面等离激元相互 作用[32,33],利用控制光调控量子点的激发状态来 控制量子点对表面等离激元的吸收或增益,便可以 实现对表面等离激元强度的调制[34,35]. 2007年, Pacifici 等^[34]利用硒化镉 (CdSe) 量子点的激发态 带内跃迁对表面等离激元的吸收实现了低能量密 度 (~10² W/cm²)和微米尺度上的表面等离激元 强度调制. 如图 2(a)所示, 两束不同波长的激光 (信号光和控制光)同时照射在银薄膜表面并在狭 缝处激发沿金属表面传播的等离激元. 在表面等离 激元的传播过程中,控制光激发量子点中的电子-空穴对,处于激发态的电子可以通过带内跃迁过程 吸收信号光激发的表面等离激元,从而降低表面等 离激元的强度,实现对表面等离激元的调制.量子 点的激子复合时间在纳秒级别,因此这种器件具有 很高的调制频率. 该器件在 3.6 μm 的调制区域上



图 2 基于光学材料的表面等离激元传播的全光调制 (a)基于量子点的表面等离激元调制^[34]; (b)利用 Er³⁺离子实现表面等离 激元的调制^[39]; (c)基于非线性光学材料的表面等离激元调制^[41]; (d)基于光折变聚合物的表面等离激元调制^[44]; (e)基于光致变 色分子的表面等离激元调制^[45]

Fig. 2. All-optical modulation of propagating surface plasmons based on optical materials: (a) Modulating surface plasmons by CdSe quantum dots^[34]; (b) modulating surface plasmons via stimulated emission of copropagating surface plasmons on a Er^{3+} -doped glass substrate^[39]; (c) modulating surface plasmons based on nonlinear optical material^[41]; (d) modulating surface plasmons based on photorefractive polymer film^[44]; (e) modulating surface plasmons by photochromic molecules^[48].

对信号的调制深度约为 10%. 2009 年, Grandidier 等^[35]利用硫化铅 (PbS) 量子点补偿表面等离激元 传播中的能量损耗,使表面等离激元的传播长度增 加了 27%. 铒离子 (Er³⁺)、染料分子、半导体材料 等作为常见的表面等离激元增益材料,在抽运光作 用下也可以对传播的表面等离激元产生增益作用, 从而实现对表面等离激元强度的调制[36-39]. 2011 年, Krasavin 等^[39] 在掺杂 Er³⁺离子的等离激元波 导结构中实现了传播表面等离激元的强度调制 (图 2(b)). 980 nm 的抽运光和 1550 nm 的信号光 同时照射在掺杂 Er³⁺离子的磷酸铝玻璃表面的金 膜上,同时激发两束沿着金属和玻璃界面传播的表 面等离激元. Er³⁺离子存在⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}和⁴I_{11/2}三 个能级,抽运光所激发的表面等离激元通过共振吸 收可以使 Er³⁺离子从基态 4I15/2 跃迁到激发态 4I11/2, 而后再通过声子弛豫到4I13/2态, 导致 4I13/2 和4I15/2 两个能级上的粒子数发生反转, 这两 个能级之间的跃迁与信号光激发的表面等离激元 共振,抑制了对信号光的吸收并产生受激辐射,从 而实现对表面等离激元强度的调制.

利用非线性光学材料也可以实现对表面等离 激元传播的调制,这种调制利用了非线性光学材料 的折射率会随入射光强度变化而改变的性质. 由于 介质折射率的变化会对表面等离激元的相位产生 调制,通常可以在等离激元波导旁放置非线性材料 构成的谐振腔^[40,41],或是将非线性介质覆盖在马 赫-曾德干涉仪 (Mach-Zehnder interferometer, MZI) 一侧的波导上, 来实现表面等离激元传播的 调制^[42]. 2011年, Lu等^[41]在金属槽等离激元波导 结构的侧面引入了非线性光学材料 (Ag-BaO) 构 成盘状谐振腔(图 2(c)),通过计算模拟研究了光信 号控制下的表面等离激元调制. 通过控制照射在谐 振腔上的抽运光强度,可以使非线性材料折射率发 生变化,从而改变谐振腔所支持的等离激元模式, 并影响金属槽波导中传播的表面等离激元与谐振 腔的耦合效率,实现表面等离激元信号的调制.在 功率密度为 650 MW/cm², 波长为 820 nm 的抽运 光照射下,波长为 563 nm 的信号光激发的表面等 离激元消光比可达 12 dB. 由于 Ag-BaO 材料的非 线性响应在 210 fs 以内, 因此基于这种非线性材料 的调制器可支持超高调制频率. 然而由于该方法所 需的抽运光功率较高,其实用性受到了很大限制. 光折变聚合物也是一类可用于表面等离激元调制 的非线性光学材料,其折射率在光照下会发生变化^[43].2011年,Chen等^[44]报道了一种基于光折变 聚合物的表面等离激元调制器(图 2(d)).掺杂了 偶氮苯 (azobenzene)的聚合物材料覆盖在法布里-珀罗腔中并通过波长为 532 nm 的抽运光改变其 折射率.波长在 720—900 nm 范围内可调的信号 光在衬底另一侧的狭缝处激发表面等离激元在法 布里-珀罗腔中传播,谐振腔折射率的改变影响了 向谐振腔左侧传播的表面等离激元的强度,并最终 影响了光栅处的表面等离激元散射光信号的强度. 在 500 W/cm²的抽运光强度下,散射光信号消光 比可达 20 dB 以上.器件的响应时间约为 1 ms,这 取决于光折变聚合物材料对光的响应速度^[45].

光致变色分子在光诱导下可以在两种不同的 构型之间变化,并引起其吸收和发射光谱以及折射 率的改变[46,47]. 通过将光致变色分子与聚甲基丙烯 酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 等聚 合物材料混合,可以将其集成于等离激元波导器件 中以用于对表面等离激元的调制[48,49]. 2008年, Pala 等^[48] 在实验中利用光致变色分子 (spiropyran) 实现了表面等离激元传播的调制 (图 2(e)). 作者 将 spiropyran 混合在 PMMA 中旋涂在玻璃衬底 表面的铝膜上, 通过 PMMA 膜的厚度来控制光致 变色分子的数量.在 6.0 mW/cm² 的紫外控制光照 射下,光致变色分子的构型发生变化,导致覆盖层 复折射率的虚部产生 0.035 的变化,从而使波长 633 nm 的激光激发的表面等离激元的传播长度缩 短,调制深度为77% (6 dB),计算结果表明利用光 致变色分子可使表面等离激元强度的调制深度达 到 99% (20 dB).

除了对等离激元波导周围介质进行调制外,利 用光信号调控等离激元波导本身的介电函数也可 以实现对表面等离激元传播的调制.2009年, MacDonald等^[50]在金属铝等离激元波导上实现了 表面等离激元传播的飞秒脉冲激光调制(图 3(a)). 波长为780 nm脉冲宽度为200 fs的信号光在光 栅处激发沿铝和二氧化硅的界面传播的表面等离 激元.当另一束特定偏振的同样波长和脉冲宽度的 控制光照射在铝表面时,由于其波长接近铝的带间 跃迁吸收波长,铝对控制光的吸收会导致其折射率 发生改变,从而对表面等离激元的传播产生调制, 调制深度可达7.5%.通过改变控制光和信号光之 间的延迟,发现这种调制的响应时间在飞秒量级.



图 3 (a) 通过改变铝介电函数实现对表面等离激元的超快调制^[50]; (b) 利用光学力操控纳米颗粒的位置实现对表面等离激元的 调制^[53]

Fig. 3. (a) Ultrafast optical modulation of surface plasmons by changing the dielectric function of aluminum^[50]; (b) optical modulation of surface plasmons by controlling the position of a nanoparticle through optical force^[53].

利用光学力控制纳米颗粒的运动[51,52],从而调 控纳米颗粒对表面等离激元的散射,也是实现表面 等离激元全光调制的手段之一^[20,53].2014年, Shalin 等^[53]提出了利用光学力操控金属 V 型槽等 离激元波导中的银-二氧化钛核壳纳米颗粒运动对 表面等离激元传播进行调制的方法 (图 3(b)). 由 于纳米颗粒在 V 形槽中位置的不同会对波导中传 播的表面等离激元产生不同强度的散射,因此通过 控制光操控纳米颗粒的位置可以有效地对表面等 离激元的强度进行调制, 操控波导中的单个纳米颗 粒可以产生至多10%的等离激元信号调制深度, 响应时间理论可达纳秒级别. 这种光学力操控方法 也可用于对金属纳米线波导中的表面等离激元传 播进行调制. 将银纳米颗粒放置在银纳米线旁会导 致银纳米线中传播的表面等离激元发生模式转换, 从而影响表面等离激元在银纳米线网络结构中的 传播,通过改变纳米颗粒的位置可以实现对表面等 离激元传播的调制^[20].

3 基于热效应的表面等离激元传播 调制

基于热效应的表面等离激元传播调制主要依赖于光学性质对温度敏感的材料.将这些材料应用于等离激元波导中,当温度发生变化时,材料的光学性质发生改变并影响表面等离激元的传播,从而实现对等离激元信号的调制.这种调制可大致分为

两类:一类基于热光材料,这类材料的折射率随温 度的改变而发生连续变化;另一类基于相变材料, 这类材料在特定温度下发生相变并导致材料的折 射率或光吸收率发生极大变化.

实现基于热效应的表面等离激元调制的关键 在于如何控制热的产生. 对入射光的吸收可以使材 料产生热效应并实现特定区域上温度的快速上升, 是调控等离激元结构温度的一种重要手段. 最初基 于热光效应的表面等离激元的调制就是利用控制 光加热的方法实现的. 1993年, Okamoto 等 [54]将 掺杂染料分子的聚合物材料覆盖在银薄膜表面,通 过控制光照射改变覆盖层温度并引起聚合物材料 折射率的变化,如图 4(a) 所示,从而对信号光的表 面等离激元激发条件产生影响,导致其反射光强度 发生变化,调制前后信号强度比为1:20.由于该结 构尺寸较大,温度达到平衡态所需的时间较长,因 此其调制周期在数秒级别. 热光系数 (thermooptic coefficient, TOC) 是光学材料折射率随温度 的变化率,为了提高器件的响应速度并降低加热 所需的能量,除了将器件尺寸缩小外,还可以选 择具有更高热光系数的材料. 人们对不同材料的热 光系数及其他相关参数,如热导率、热容等热学参 数进行了研究[55,56], 与硅不同的是, 某些聚合物材 料如 PMMA 和苯并环丁烯 (benzocyclobutene, BCB) 在具有高热光系数 (TOC_{Si} = 1.86 × 10⁻⁴ /K, $TOC_{PMMA} = -1.05 \times 10^{-4}/K, TOC_{BCB} = -2.5 \times 10^{-5}/K)$ 的同时还具有较低的热导率 ($\kappa_{Si} = 148 \text{ W}/(\text{m·K})$, $\kappa_{\text{PMMA}} = 0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}), \ \kappa_{\text{BCB}} = 0.29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})), \ \text{\$l}$



图 4 基于热光效应的表面等离激元传播调制 (a)利用掺杂染料分子的聚合物层的热光效应实现表面等离激元调制^[54]; (b)利 用掺杂金纳米颗粒的聚合物的热光效应实现介质加载型等离激元波导中的表面等离激元调制^[57]; (c)基于电阻加热控制的聚合 物热光效应实现条状金等离激元波导中的表面等离激元调制^[59]; (d)基于电阻加热控制的聚合物热光效应实现介质加载型等离 激元波导中的表面等离激元调制^[61]; (e)基于电阻加热控制的聚合物热光效应实现柔性带状银波导中的表面等离激元调制^[64]; (f)利用银和丙三醇的热光效应实现银纳米线波导中的表面等离激元调制^[68]

Fig. 4. Modulation of propagating surface plasmons based on thermo-optic effect: (a) Modulating surface plasmons based on thermo-optic effect of dye-doped polymer film^[54]; (b) modulating surface plasmons on dielectric-loaded plasmonic waveguides based on thermo-optic effect of gold nanoparticle-doped polymer^[57]; (c) modulating surface plasmons by thermo-optic effect of electrically heated polymer surrounding gold stripe waveguides^[59]; (d) modulating surface plasmons by thermo-optic effect of the electrically heated polymer in dielectric-loaded plasmonic waveguides^[61]; (e) modulating surface plasmons by thermo-optic effect of electrically heated polymer surrounding flexible silver stripe waveguides^[64]; (f) modulating surface plasmons on silver nanowires based on thermo-optic effect of silver and glycerol^[68].

用这些材料可以有效增加相同激发功率下结构上 产生的温度差,获得更高的材料折射率变化,从而 实现更为灵敏的表面等离激元调制.2012年,Weeber 等^[57]利用掺杂金纳米颗粒的聚合物材料 (PMMA) 实现了表面等离激元的热光调制.PMMA 层中金 纳米颗粒的局域表面等离激元共振可以增强 PMMA 层对光的吸收效率并导致强烈的热效应, 提高了调制的灵敏度.作者将掺杂了金纳米颗粒 的 PMMA 层作为介质加载型等离激元波导的介 质层,并将其加工成多模干涉仪结构,如图 4(b)所 示.通过控制光改变 PMMA 层的温度来改变其折 射率,可以影响表面等离激元向两个分支传播的效 率,从而调制两个出射端的信号强度.除了利用光 热效应调控材料温度外,还可以借助电阻加热调节 温度.在硅基光波导的热光调制中,这种温度控制 方法通常需要在波导周围引入额外的金属电极^[58]. 而在等离激元波导中,等离激元金属结构除了支持 表面等离激元传播外,同时可以接入电信号,通过 控制电流产生热量,因此金属等离激元波导更易于 实现基于电阻加热效应的光信号调控^[59-64]. 2004年,Nikolajsen等^[59]利用BCB聚合物的热光 效应在1550 nm波长实现了表面等离激元传播调 制.硅衬底上的带状金波导结构不仅可以支持表面 等离激元的传播,还可以与电极相连在外界电信号 驱动下实现电阻加热,从而对波导的温度进行调 控.作者将这种波导结构加工成MZI,如图 4(c) 所示,带状金波导夹在两层BCB材料之间,在金 电极加热下使BCB的折射率发生改变,从而调制 了表面等离激元的相位,并影响两臂上传播的表面 等离激元信号发生干涉后的强度.在8 mW 的电 加热功率驱动下干涉仪输出的信号消光比超过 30 dB,响应时间在 0.7 ms 左右. 2010 年, Gosciniak 等^[61]利用 PMMA 聚合物材料的热光效应在 MZI (图 4(d))和环形谐振腔结构中实现了传播表面等 离激元调制器,在 2 V 的驱动电压和 100 Hz 的调 制频率下这两种器件的调制深度大于 20%. 2018年,Tang等^[64]利用环氧树脂聚合物材料的 热光效应在带状银波导中实现了表面等离激元传 播的调制.作者将聚合物材料均匀地包裹在带状银 波导周围,通过铝电极加热来改变聚合物材料的折 射率,从而实现对表面等离激元的调制,如图 4(e) 左图所示.该器件对 1550 nm 的表面等离激元信 号可以实现高达 28 dB 的消光比.由于银波导镶嵌 于柔性聚合物材料中,该器件可以在一定程度上实 现弯曲形变,如图 4(e) 右图所示.

除将热光材料作为等离激元波导周围的介质 外,人们还研究了等离激元波导中金属本身的热光 效应所导致的介电函数变化对表面等离激元传播 的影响[65-67]. 金属的温度变化可以由热传导、电阻 加热以及表面等离激元的热耗散产生. 作为常用于 等离激元波导结构中的金属材料,金的热光系数为 $TOC_{Au} = (0.72 - 1.1i) \times 10^{-3} / K. 2005 \ \mbox{\ensuremath{\mathbb{F}}}$, Lereu $\mbox{\ensuremath{\mathbb{F}}}^{[65]}$ 在实验中研究了表面等离激元热耗散所导致的金 薄膜温度变化对另一束不同波长的表面等离激元 激发的影响. 当波长为 1550 nm, 功率为 1.4 W 的 控制光照射在等离激元金属结构上时,所激发的表 面等离激元产生的热造成金属温度上升,并对另一 束波长为 442 nm 的信号光的表面等离激元激发 条件造成影响,从而使信号光的反射强度发生变 化. 2013年, Kaya 等[66]研究了通信波长下金膜上 的表面等离激元传播受金属温度调控的现象. 中心 波长为 1530 nm 的非相干光通过光栅激发沿金膜 表面传播的表面等离激元, 当波长为 532 nm 的纳 秒宽度脉冲光照射在金膜上时,金的吸收导致其介 电函数的虚部发生变化,对出射光栅处表面等离激 元的散射信号调制深度可达 11.7%[66]. 金属的热光 效应也可以与介质的热光效应相结合,实现表面等 离激元调制的功能^[67,68]. 2019年, Li 等^[68]在银纳 米线波导上利用金属和介质的热光效应实现了对 表面等离激元传播的调制 (图 4(f)). 银纳米线波导 放置在玻璃衬底上并被丙三醇覆盖,波长为785 nm 的信号光照射在银纳米线一端激发传播的表面等 离激元. 当波长为 532 nm 的控制光照射在银纳米 线上时,纳米线对控制光的吸收产生热,使局域温 度上升,从而使银和丙三醇的介电函数发生改变, 进而影响表面等离激元的波矢和传播长度,使纳米 线另一端出射的信号光强度增强或减弱.实验中将 功率为 30 mW 偏振垂直于纳米线的控制光照射在 纳米线中间时,调制深度可达 25%.研究发现在相 同功率下控制光照射在纳米线端头时的调制深度 更大,这是由于照射在纳米线端头时的调制深度 到米线上传播的表面等离激元,其传播过程中的欧 姆损耗产生更多的热,从而导致更大的温度上升. 实验测得该体系光热调制的响应时间约为 5 μs.

由于热光材料的折射率变化幅度与温度变化 幅度相关,因此增加信号调制幅度时所需的外界驱 动能量也随之增加.此外,器件的响应速度受材料 对外界驱动信号响应速度的影响,通常难以实现高 速的等离激元调制.相变材料在特定温度下会发生 相变,可以在极短时间内完成原子排列的转变,从 而改变其光学和电学特性,在光电领域有多方面的 应用[69-71]. 由于相变只发生在特定的临界温度,因 此只需控制材料温度在临界值附近产生变化即可 实现工作状态的切换,从而降低了对外界输入能量 强度的要求,并提高了器件的灵敏度和响应速度. 2004年, Krasavin 等^[72]提出在金薄膜上利用镓 (Ga)的相变实现皮秒级的表面等离激元传播的调 制 (图 5(a)). Ga 可以通过热传导或光吸收加热的 方法改变相态,相变将导致极大的介电函数变化. 计算模拟表明 1550 nm 波长处, Ga 在两种相下的 介电函数之比可达 7. 巨大的介电函数改变可以实 现超过80%的等离激元调制深度,并且响应时间 可达 2-4 ps, 理论上这种相变材料可以支持超高 频的等离激元调制. 人们研究了多种基于相变材料 的等离激元调制器. 二氧化钒 (VO₂) 的相变温度 是 68 ℃,这种材料相变前后分别表现出绝缘体和 金属的特性,这两种不同的相在近红外波段的吸收 有明显差别[73-75]. 2016年, Jostmeier 等[74]利用 VO2的这种特性实现了金薄膜表面等离激元的调 制. 锗 (Ge)、锑 (Sb)、碲 (Te) 组成的合金材料是另 一类有广泛应用的相变材料,其晶体形态和非晶形 态的转变可以通过不同强度的脉冲激光加热来控 制^[70]. 由于脉冲光加热的控制方法可以大大提升 材料温度的转变速度,因此极大地提升了器件所支 持的调制频率. 2015年, Rude 等^[76]利用 Ge₂Sb₂Te₅ 合金材料在带状等离激元波导上实现了对传播的



图 5 基于相变材料的表面等离激元传播调制 (a)利用镓的相变特性实现对表面等离激元的调制^[72]; (b)利用 Ge₂Sb₂Te₅ 合金 的相变特性实现对表面等离激元的调制^[76]

Fig. 5. Modulation of propagating surface plasmons based on phase change materials: (a) Modulating surface plasmons by the phase change of $\text{gallium}^{[72]}$; (b) modulating surface plasmons by the phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5^{[76]}$.

表面等离激元信号的调制 (图 5(b)). 等离激元波 导工作在 1550 nm 的通信波长,相变材料层覆盖 在金等离激元波导的上方,通过波长为 975 nm 的 脉冲光 (脉冲宽度为 300 ns)可以控制 Ge₂Sb₂Te₅ 材料从非晶态转变为晶体态.在功率为 23 mW 的 脉冲光照射下, Ge₂Sb₂Te₅ 材料发生相变并且折射 率由 4.7 + 0.2i 变为 7 + 2i,从而使传播的表面等 离激元在右侧光栅处散射的信号强度调制达到 31%,如图 5(b)右图所示.进一步增加激光功率可 以使 Ge₂Sb₂Te₅ 材料回到非晶态,其循环周期在 1 μs 以内.

4 表面等离激元传播的电调制

根据原理不同,表面等离激元传播的电调制工 作大致可以分为两类:一类基于具有电光效应的材 料,这类材料在外电场作用下折射率发生改变;另 一类基于外电场作用下介质的载流子浓度改变,这 种改变可以引起介质的折射率或光吸收效率的变 化.基于电调制的表面等离激元调制器具有高集成 度、高速度和低能耗的优势^[77].下面分别介绍这两 类不同原理的调制器件.电光效应指某些各向同性 的介质在外电场的作用下其折射率显示出各向异 性变化的现象^[78]. 这些介质的折射率与外电场之间的关系为

$$n = n_0 + aE + bE^2 + \cdots, \tag{6}$$

其中 n₀ 为外电场强度为 0 时的介质折射率; E 为 电场强度; 系数 a 代表折射率的改变与外电场强度 成线性关系, 这种变化称为线性电光效应 (或普克 尔斯效应); 系数 b 代表折射率的改变与电场强度 的平方成线性关系, 这种变化称为二次电光效应 (或克尔电光效应). 更高阶的电光效应非常微弱, 在实际应用中通常可以忽略. 线性电光效应只存在 于无对称中心的特定晶体材料当中, 如磷酸二氢钾 晶体、铌酸锂晶体, 这些材料的线性电光效应相比 二次电光效应更为显著; 二次电光效应是介质在电 场作用下产生极化所导致的, 存在于所有介质当 中^[43,78-80], 某些材料表现出强烈的二次电光效应.

1988年, Schildkraut 等^[81] 理论研究了线性电 光效应在表面等离激元调制中的应用. 作者利用全 内反射激发金属与电光材料界面处传播的表面等 离激元, 当对电光材料施加 100 V 的电压时, 线性 电光效应所产生的介质折射率改变可以影响表面 等离激元的共振条件, 对反射光信号强度产生影 响, 模拟结果表明反射光的相对强度产生了从 0到0.84的巨大变化.材料电光效应的强弱取决于 其电光系数,高电光系数的材料在同样幅度的电场 驱动下折射率变化更大,从而降低了对驱动能量的 要求,因此寻找具有高电光系数的材料对进一步提 高这类等离激元调制器的性能有重要意义.极化聚 合物材料是一类具有高电光系数的材料,常被应用 干等离激元调制器中^[82-85]. 2014年, Melikvan 等^[85] 在实验中实现了基于极化聚合物材料线性电光效 应的高速等离激元相位调制器 (图 6(a)). 这种聚合 物材料覆盖在金膜上的槽状等离激元波导上并填 满整个槽状波导,波导两侧的金属作为电极在电信 号驱动下在槽中产生电场,使填充在槽中的电光介 质受到电场作用,电光效应导致介质的折射率改变 并调制了表面等离激元的传播.在 0.1 V 的驱动电 压下,该器件可以使金属槽波导中传播的表面等离 激元产生 0.01 弧度的相位改变. 这种器件的调制 频率高达 65 GHz, 可以在 1480—1600 nm 的波长 范围内工作. 2015年, Haffner 等^[86]制作了高集成 度的 MZI 型表面等离激元调制器 (图 6(b)). 该器 件将硅波导与表面等离激元相位调制器集成在一

起,通过三维器件加工的方法制作了桥状金属电极,对两条等离激元波导施加相反的控制电压来对狭缝中填充的电光介质 (DLD-164) 加以调制,从 而使两条波导中传播的等离激元产生相位差,并最 终反映在干涉信号的强度上.该调制器的工作区域 长度仅 6 µm,消光比可达 6 dB,调制频率可达 70 GHz 以上.近年来研究者们不断优化基于线性 电光效应的等离激元调制器,实现了多种支持高调 制频率的低损耗等离激元调制器^[87-89],其中部分 器件的调制频率超过 100 GHz^[88,89].

基于二次电光效应的等离激元调制器主要利 用铁电材料、液晶材料等二次电光效应材料,这些 材料中的分子或晶体极化方向在外电场作用下会 发生转变,从而对材料的折射率产生与电场强度平 方成正比的调制^[90–93].2011年,Smalley等^[90]设 计了基于液晶材料的等离激元调制器(图 6(c)).表 面等离激元沿着银薄膜和液晶材料的界面传播,通 过对液晶材料施加电信号调控其折射率,便可以对 表面等离激元的传播进行调制.这种调制可以通过 传播的表面等离激元与参考光信号的干涉来进行



图 6 基于电光效应的表面等离激元传播调制 (a)基于聚合物材料的线性电光效应的表面等离激元调制^[85]; (b)基于 DLD-164 的线性电光效应的 MZI 型表面等离激元调制器^[86]; (c)基于液晶的二次电光效应的表面等离激元调制^[90]; (d)基于钛酸钡的 二次电光效应的表面等离激元调制^[92]

Fig. 6. Modulation of propagating surface plasmons based on electro-optic effect: (a) Modulating surface plasmons based on the Pockels electro-optic effect of DLD-164^[86]; (b) plasmonic MZI modulator based on the Pockels electro-optic effect of DLD-164^[86]; (c) modulating surface plasmons based on the Kerr effect of liquid crystal^[90]; (d) modulating surface plasmons based on the Kerr effect of barium titanate film^[92].

表征. 2008年, Dicken等^[92]利用钛酸钡 (BaTiO₃)的二次电光效应实现了对表面等离激元传播的调制. 银膜表面加工了多组具有不同间距的狭缝, 狭缝处所激发的表面等离激元可以沿着银膜和电光介质的界面传播并在另一条狭缝处与透射光发生干涉, 从而影响透射信号的强度 (图 6(d)). 通过对不同间距的狭缝上透射光信号的强度变化与电光介质上所施加的电压强度进行分析, 便可以得出不同电场强度下电光介质对传播的表面等离激元的相位调制幅度. 当施加在电光介质上的电压为 30 V时, 介质在垂直和平行于电场的两个方向上会产生 0.03 的折射率差, 对波长为 688 nm 的透射光信号的调制深度约为 15%.

对于硅和氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 等半导体或氧化物材料, 当施加外电场时材料的载 流子浓度会发生变化,从而影响其折射率. 2009年, Dionne等^[94]报道了一种基于金属-氧化 物-硅 (metal-oxide-silicon, MOS) 结构的等离激元 场效应调制器 (图 7(a)). 在这种场效应晶体管结构

中,两层银膜覆盖在硅-二氧化硅结构的两侧,并分 别用于光信号的激发和收集,外电压借助两侧的银 膜施加在介质层上. 这种波导结构中同时存在着等 离激元模式和光学模式,两种模式会沿波导传播并 从下层的狭缝中耦合出来发生干涉. 当对介质层施 加电场时,硅层中载流子浓度发生变化并导致其折 射率改变, 使光学模式被显著地截止. 两种模式在 出射端的干涉信号的消光比可达 4.56 dB, 调制频 率远高于 100 kHz, 可用于实现更高频的等离激元 调制器. 2013年, Zhu 等^[95]研究了基于铜-二氧化 硅-硅-二氧化硅-铜结构的传播表面等离激元相位 调制 (图 7(b)). 该器件通过对 MZI 的一条臂施加 电压来调制硅芯层的载流子浓度,使其折射率发生 改变,从而实现对传播的表面等离激元的相位调 制. 在 1 µm 的工作区域和 6 V 的驱动电压下, 当 调制频率分别为 10 kHz 和 10 MHz 时,出射端信 号的消光比分别为 9 dB 和 2.4 dB. 与硅相比, ITO 的介电函数受载流子浓度变化的影响更为明 显^[96],从而可以用于设计更为灵敏的等离激元调 制器. 2012年, Sorger 等[97] 在等离激元 MOS 波导



图 7 基于载流子浓度调控的等离激元调制器 (a) 在 MOS 结构中调制硅载流子浓度实现等离激元调制器^[44]; (b) 在金属-介质-硅-介质-金属结构中调制硅芯层载流子浓度实现等离激元调制器^[65]; (c) 通过调控 ITO 载流子浓度实现等离激元调制器^[97]

Fig. 7. Plasmonic modulators based on the control of carrier concentration: (a) Plasmonic modulator based on MOS structure by tuning the carrier concentration in $Si^{[94]}$; (b) plasmonic modulator based on metal-insulator-silicon-insulator-metal structure by tuning the carrier concentration in the Si core^[95]; (c) plasmonic modulator based on tuning the carrier concentration in $ITO^{[97]}$.

结构中利用电信号调控 ITO层的载流子浓度,实现了基于表面等离激元的光信号调制 (图 7(c)).如图 7(c) 左图所示,硅波导上覆盖了一定长度 (5 μm 或 20 μm)的 ITO-SiO₂-Au 结构,构成了等离激元 MOS 波导结构.图 7(c)右图的电场分布模拟结果表明,表面等离激元的存在导致电场主要集中在 ITO 层中,从而增强了 ITO 层折射率虚部的变化对表面等离激元传播的影响,并最终对光信号产生了调制.该器件可以实现 1 dB/μm 的消光比,其支持的波长范围从 1200 nm到 2200 nm,并且其理论调制频率可达 THz 以上.

石墨烯具有超高的载流子迁移率,可以满足电 光调制器的高调制速率、高带宽、小型化的需求. 通过施加电信号调控石墨烯的载流子浓度和费米 能级,可以对其泡利阻塞效应进行调控^[98],从而影 响石墨烯对表面等离激元的吸收率,并实现对表面 等离激元强度的调制^[99-102].2014年,Qian等^[99] 利用石墨烯-银纳米线复合结构(图 8(a)),通过外 加电压实现了可见光波段银纳米线上传播表面等 离激元的调制.在这种复合结构中,表面等离激元 电场主要分布在石墨烯与纳米线的交界面,从而有 效增强了表面等离激元与石墨烯的相互作用.当施 加在石墨烯上的驱动电压处于-30 V到 20 V的范 围时,石墨烯的泡利阻塞效应抑制了对特定波长的 光的吸收,从而实现了可见光波段的表面等离激元

强度调制, 消光比可达 3 dB. 2015 年, Ansell 等^[100] 在覆盖石墨烯的表面等离激元波导结构中,通过控 制石墨烯的泡利阻塞效应实现了对传播表面等离 激元的电学调制 (图 8(b)). 如图 8(b) 左图所示, 六 方氮化硼薄膜支撑的石墨烯覆盖在金等离激元波 导上,并通过外电压调控石墨烯的载流子浓度.在 金属边缘处存在表面等离激元边缘模式,如图 8(b) 右图所示,这种模式可以提供很强的石墨烯面内电 场分量,从而增强了石墨烯对表面等离激元的调制 作用. 在 10 V 的偏压下,该器件可以实现 0.03 dB/µm 的消光比,估算的调制频率可达1 GHz以上. 2017年, Ding 等^[101]在槽状金等离激元波导上覆盖 了具有 10 nm 氧化铝隔离层的双层石墨烯 (图 8(c)), 利用电信号调制石墨烯的载流子浓度和费米能级, 从而控制其泡利阻塞效应对金属槽波导中传播的 表面等离激元泄漏模式的吸收,实现了对表面等离 激元的强度调制. 该调制器可以对 1550 nm波长的 信号实现 2.1 dB 的消光比. 2017 年, Wang等^[102] 理论研究了基于覆盖石墨烯的周期性银槽结构的 表面等离激元调制器,该结构增强了石墨烯面内的 电场强度,从而增强了调制效果.模拟结果表明该 器件可以实现 0.47 dB/µm 的调制深度, 可以在 1300—1600 nm 的波长范围内工作.

除了上述两大类基于电光效应和载流子浓度 的表面等离激元调制工作外,人们还研究了其他基



图 8 基于石墨烯载流子浓度调控的表面等离激元传播调制 (a)通过调控石墨烯载流子浓度实现对银纳米线表面等离激元的 调制^[99]; (b)通过调控石墨载流子浓度实现对金波导结构中表面等离激元边缘模式的调制^[100]; (c)通过调控石墨烯载流子浓度实 现对槽状金波导结构中表面等离激元的调制^[101]

Fig. 8. Modulation of propagating surface plasmons by tuning the carrier concentration of graphene: (a) Modulating surface plasmons on silver nanowire by tuning the carrier concentration of graphene^[99]; (b) modulating the wedge plasmon mode of gold waveguide by tuning the carrier concentration of graphene^[100]; (c) modulating surface plasmons on gold slot waveguide by tuning the carrier concentration of graphene^[101].

于电调制方法的表面等离激元传播调制. 电致变 色分子可以通过电化学方法控制其氧化还原反应, 实现可逆的分子形态转变,这种转变所导致的折 射率变化可以用于表面等离激元调制. 2011年, Agrawal 等^[103] 通过利用普鲁士蓝染料分子调控狭 缝中表面等离激元的吸收实现了对通过狭缝的透 射光信号的调制. 普鲁士蓝分子是一种电致变色材 料,可以发生电化学氧化还原反应转换为普鲁士白 分子,其光吸收率随着分子中铁离子价态的改变发 生极大的变化. 染料分子被沉积在狭缝的侧壁上, 当利用电化学方法控制染料分子中铁离子的价态 时,可以对狭缝中传播的表面等离激元的吸收产生 极大调制,对衬底另一侧的透射信号强度调制可 达 96%. 这种电化学调制的方法受氧化还原反应时 间的限制,其响应时间大约在2s左右.等离激元 波导结构发生物理形状改变时,也会影响表面等离 激元的传播. 通过电信号控制纳机电系统, 是实现 纳米器件可控形变的有效途径之一. 2015年, Dennis 等^[104] 通过纳机电方法调控 MIM 型等离激 元波导的间隙距离,实现了对表面等离激元的调 制 (图 9). 作者在等离激元波导结构的上侧金膜中 加工了长度为 23 µm 的 11 道金纳米桥,在7 V 的 电压驱动下金纳米桥最大可以产生 80 nm 的形变. 这种形变使等离激元波导的间隙尺寸改变,从而导 致表面等离激元传播模式的变化. 当 780 nm 的激 光激发传播的表面等离激元时,利用电信号驱动结 构形变,可以使传播的表面等离激元最大产生1.5π 的相位改变.

5 基于磁光效应的表面等离激元传 播调制

磁场对表面等离激元传播的调控主要依赖于 磁光效应,当外界磁场作用于介质时,其介电张量 会随磁场强度和磁场方向发生改变[105]. 对于常见 的等离激元金属材料,介电张量受外界磁场的影响 比较微弱,因此磁场对只有贵金属材料组成的表面 等离激元波导的调制效应很弱. 铁磁材料的磁光效 应更为明显, 例如同样磁场强度下钴 (Co) 的磁光 效应所导致的介电函数变化量比金高3个数量级[105]. 将铁磁材料与等离激元金属结合可以实现弱磁场 调制表面等离激元传播^[106-112]. 2010年 Temnov 等[106] 报道了将铁磁材料钴与等离激元金波导结构 结合调控表面等离激元传播的工作 (图 10(a)). 这 种调制器基于玻璃衬底上的金-钴-金多层金属结 构,在右侧凹槽处激发的表面等离激元传播至左侧 狭缝处, 与狭缝处的入射光发生干涉. 通过施加平 行于金属平面的频率为 690 Hz 强度为 20 mT 的



图 9 利用纳机电方法控制 MIM 波导的间隙尺寸实现对表面等离激元的相位调制[104]

Fig. 9. Modulating the phase of surface plasmons in a MIM structure by nanoelectromechanical control of the gap between two metal layers^[104].



图 10 基于磁光效应的表面等离激元传播调制 (a) 基于钴的磁光效应的表面等离激元调制^[106]; (b) 利用 Bi:YIG 的磁光效应的表面等离激元调制^[107]

Fig. 10. Modulation of propagating surface plasmons based on magneto-optic effect: (a) Modulating surface plasmons by magneto-optic effect of $\operatorname{Co}^{[106]}$; (b) modulating surface plasmons by magneto-optic effect of $\operatorname{Bi:YIG}^{[107]}$.

磁场, 钴层的磁化方向随磁场发生改变并产生强烈 的磁光效应, 从而使表面等离激元传播的相位发生 变化.相位变化最终反映在传播的表面等离激元与 入射光发生干涉所导致的透射光强变化上, 响应速 度理论可达太赫兹级别. 2015年, Firby等^[107]理 论研究了基于另一种铁磁材料掺铋钇铁石榴石 (Bi:YIG)的表面等离激元相位调制器.如图 10(b) 所示, 放置在银膜上的铁磁材料构成了介质加载型 等离激元波导.当外磁场引起介质中的磁光效应 时, 会导致其介电张量变为各向异性, 从而使波导 中传播的表面等离激元的相位产生改变.在方向相 互垂直的静磁场和随时间变化的磁场作用下可以 实现高频表面等离激元调制, 理论上支持 20 GHz 的调制频率.

6 性能对比

根据调制器的工作原理,我们将文中出现的传 播表面等离激元调制的实验工作整理在表 2 中,并 对器件的性能进行了比较.从工作波长来看,基于 全光调制原理的工作更多地集中于可见光波段,而 热调制和电调制器件则主要集中于 1550 nm附近 的通信波长.由于该波长在光纤通讯领域的广泛应 用,大部分调制工作是基于该波长开展的.全光调 控中的部分调制方式,如量子点调制等,取决于材 料的吸收和发射波长,因此其调制的信号波长大部 分处于可见光波段.这些工作在不同波长的调制器 扩展了等离激元调制的应用范围.从信号调制幅度 上看,基于各种调制原理的工作最高都可以达到 20-30 dB的消光比. 传播的表面等离激元的调制 可分为对表面等离激元相位和强度的调制.对前者 的调制通常会使经过调制的信号与参考信号发生 干涉,通过干涉信号强度的变化来表征相位调制幅 度. 当调制使传播的表面等离激元与参考信号相比 发生了π的相位延迟时,干涉强度即可达到最低, 因此对表面等离激元相位进行调制的器件通常更 容易达到高信号调制幅度.相比之下,对表面等离 激元传播强度进行调制时,调制幅度通常与调制区 域的大小和驱动信号的强弱有关. 从器件工作速度 来看,基于热效应的调制器件由于受到温度转变速 度的限制而具有较低的响应速度,即较长的状态切 换时间 (上升时间和下降时间) 或较低的调制频率. 相比之下,基于电调控和全光调控的一些器件表现 出了超高的响应速度. 对于某些类型的等离激元波 导,由于波导结构和表面等离激元传播性质的特殊 性,特别适合于特定类型的调制.例如,金属槽等 离激元波导结构适合在两侧金属区域施加电信号 从而在狭缝中产生电场,因此特别适合基于电光效 应的表面等离激元调制. 但总体来说, 各种调控机 制在不同类型的等离激元波导中的应用是多种多 样的. 少数工作中还研究了等离激元调制器的插入 损耗,插入损耗主要由光信号与表面等离激元的耦 合效率和表面等离激元的传播损耗决定.考虑了这 两部分损耗后,等离激元调制器的插入损耗大致 为 2.5—30 dB^[59,61,66,67,86,87,89,94]. 在插入损耗上表现 最为优异的等离激元调制器已经十分接近于性能 优异的硅基光调制器[86,89]. 通过进一步提高耦合效 率、降低传播损耗,有望实现更低的插入损耗.从

调制原理	工作波长/nm	消光比/dB	响应时间/调制频率	参考文献
全光调制	633	10	_	[26]
	633	12.6	_	[27]
	633	6	$10 \mathrm{\ s}$	[48]
	633	9.5		[30]
	720—900	> 20	$1 \mathrm{ms}$	[44]
	780	0.31	200 fs	[50]
	830	24	—	[29]
	1426	~0.46	$25 \mathrm{~MHz}$	[34]
	442	_	$40~\mathrm{Hz}$	[65]
	633	13	上升10 s, 下降2 s	[54]
	785	1.2	上升4.6 µs, 下降6.5 µs	[68]
	1520 - 1630	15	上升65 µs, 下降20 µs	[60]
	1525		100 Hz	[61]
th HELAN	1530	0.48	$8.3 \mathrm{~kHz}$	[66]
恐响制	1530 - 1550	3	上升2 ns, 下降800 ns	[67]
	1550	35	$0.7 \mathrm{\ ms}$	[59]
	1550	19	上升~ms, 下降60 μs	[62]
	1550	28	—	[64]
	1550	1.6	$1 \ \mu s$	[76]
	1588 - 1604	7.5	40 Hz	[63]
电调制	633	14	$2 \mathrm{s}$	[103]
	659	3		[99]
	688	0.71	—	[92]
	780	—	1 MHz	[104]
	1200 - 2200	20	—	[97]
	1460 - 1640	10	$115~\mathrm{GHz}$	[89]
	1480 - 1600	—	$65~\mathrm{GHz}$	[85]
	1500	0.36	—	[100]
	1500 - 1600	15	$70~\mathrm{GHz}$	[87]
	1508 - 1516	0.64	上升1.3 s, 下降1 s	[84]
	1520 - 1620	6	$70 \mathrm{GHz}$	[86]
	1520 - 1620	9	$10 \mathrm{~kHz}$	[95]
	1540 - 1560	2.1	200 kHz	[101]
	1550		$170~\mathrm{GHz}$	[88]
	1550	4.6	100 kHz	[94]
磁调制	808		690 Hz	[106]

表 2 传播表面等离激元调制器的实验性能分析

驱动能量的形式来看,由于电信号和电子器件联系 紧密,并且非常适合用于集成纳米光子器件的控 制,因此基于电信号的等离激元调制器具有广泛的 用途和广阔的发展前景.大部分等离激元调制器是 依靠电信号控制的,除了电调制的等离激元调制器 外,部分基于热光效应的等离激元调制器也是利用

电信号控制其热效应产生的.

7 总结与展望

表面等离激元调制器是纳米光子回路中不可 或缺的一部分.本文主要介绍了基于不同机理的表 面等离激元传播的调制,回顾了近年来这类调制器 在设计、制备、测试等方面取得的一些阶段性研究 成果.这些工作为发展高性能的片上集成表面等离 激元器件奠定了理论与实验基础.总体而言,基于 表面等离激元的纳米光调制器具有尺寸小、易于集 成、调制频率高、波长范围大等诸多优点,在集成 纳米光子器件中具有广阔的应用前景.同时,表面 等离激元调制器也面临着一系列的问题和挑战,例 如发展更低成本和高精度的表面等离激元调制器 加工方法、进一步提升调制器的响应速度和调制深 度、拓宽工作波长范围和提出新的调控机制.相关 研究工作的深入开展将为表面等离激元器件的发 展和实用化奠定坚实的基础.

参考文献

- [1] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 Nature 424 824
- [2] Ozbay E 2006 Science **311** 189
- [3] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, Jun Y C, White J S, Brongersma M L 2010 Nat. Mater. 9 193
- [4] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I 2010 Nat. Photon. 4 83
- [5] Wei H, Pan D, Zhang S P, Li Z P, Li Q, Liu N, Wang W H, Xu H X 2018 *Chem. Rev.* **118** 2882
- Maier S A 2007 Plasmonics: Fundamentals and Applications (New York: Springer) pp1–223
- [7] Sorger V J, Oulton R F, Ma R M, Zhang X 2012 MRS Bull.
 37 728
- [8] Mayer K M, Hafner J H 2011 Chem. Rev. 111 3828
- [9] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev.* Lett. 83 4357
- [10] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 Phys. Rev. E 62 4318
- [11] Linic S, Christopher P, Ingram D B 2011 Nat. Mater. 10 911
- [12] Yao Y, Kats M A, Genevet P, Yu N F, Song Y, Kong J, Capasso F 2013 Nano Lett. 13 1257
- [13] Hsiao V K S, Zheng Y B, Juluri B K, Huang T J 2008 Adv. Mater. 20 3528
- [14] Guo P J, Schaller R D, Ketterson J B, Chang R P H 2016 Nat. Photon. 10 267
- [15] Stockhausen V, Martin P, Ghilane J, Leroux Y, Randriamahazaka H, Grand J, Felidj N, Lacroix J C 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 10224
- [16] Jiang N N, Shao L, Wang J F 2014 Adv. Mater. 26 3282
- [17] Weeber J C, Krenn J R, Dereux A, Lamprecht B, Lacroute Y, Goudonnet J P 2001 Phys. Rev. B 64 045411
- [18] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, Polman A 2006 Phys. Rev. B 73 035407
- [19] Briggs R M, Grandidier J, Burgos S P, Feigenbaum E, Atwater H A 2010 Nano Lett. 10 4851
- [20] $\,$ Pan D, Wei H, Jia Z L, Xu H X 2014 Sci. Rep. 4 4993 $\,$
- [21] Zhang S P, Wei H, Bao K, Håkanson U, Halas N J, Nordlander P, Xu H X 2011 Phys. Rev. Lett. 107 096801
- [22] Fang Y R, Li Z P, Huang Y Z, Zhang S P, Nordlander P, Halas N J, Xu H X 2010 Nano Lett. 10 1950
- [23] Wei H, Pan D, Xu H X 2015 Nanoscale 7 19053
- [24] Gao L, Chen L, Wei H, Xu H X 2018 Nanoscale 10 11923

- [25] Pan D, Wei H, Gao L, Xu H X 2016 Phys. Rev. Lett. 117 166803
- [26] Wei H, Li Z P, Tian X R, Wang Z X, Cong F Z, Liu N, Zhang S P, Nordlander P, Halas N J, Xu H X 2011 Nano Lett. 11 471
- [27] Li Z P, Zhang S P, Halas N J, Nordlander P, Xu H X 2011 Small 7 593
- [28] Pan D, Wei H, Xu H X 2013 Opt. Express 21 9556
- [29] Fu Y L, Hu X Y, Lu C C, Yue S, Yang H, Gong Q H 2012 Nano Lett. 12 5784
- [30] Wang Y L, Li T, Wang L, He H, Li L, Wang Q J, Zhu S N 2014 Laser Photon. Rev. 8 L47
- [31] Wei H, Wang Z X, Tian X R, Käll M, Xu H X 2011 Nat. Commun. 2 387
- [32] Wei H, Ratchford D, Li X Q, Xu H X, Shih C K 2009 Nano Lett. 9 4168
- [33] Li Q, Wei H, Xu H X 2014 *Chin. Phys. B* 23 097302
- [34] Pacifici D, Lezec H J, Atwater H A 2007 Nat. Photon. 1 402
 [35] Grandidier J, des Francs G C, Massenot S, Bouhelier A, Markey L, Weeber J C, Finot C, Dereux A 2009 Nano Lett. 9 2935
- [36] Liu N, Wei H, Li J, Wang Z X, Tian X R, Pan A L, Xu H X 2013 Sci. Rep. 3 1967
- [37] Ambati M, Nam S H, Ulin Avila E, Genov D A, Bartal G, Zhang X 2008 Nano Lett. 8 3998
- $[38] \;$ de Leon I, Berini P 2010 Nat. Photon.. 4 382
- [39] Krasavin A V, Vo T P, Dickson W, Bolger P M, Zayats A V 2011 Nano Lett. 11 2231
- [40] Tao J, Wang Q J, Huang X G 2011 Plasmonics 6 753
- [41] Lu H, Liu X M, Wang L R, Gong Y K, Mao D 2011 Opt. Express 19 2910
- [42] Pu M B, Yao N, Hu C G, Xin X C, Zhao Z Y, Wang C T, Luo X G 2010 Opt. Express 18 21030
- [43] Marder S R, Kippelen B, Jen A K Y, Peyghambarian N 1997 Nature 388 845
- [44] Chen J J, Li Z, Yue S, Gong Q H 2011 Nano Lett. 11 2933
- [45] Zhang L, Shi J, Yang Z, Huang M M, Chen Z J, Gong Q H, Cao S K 2008 *Polymer* 49 2107
- [46] Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake S 2014 Chem. Rev. 114 12174
- [47] Zhang C, Yan Y L, Zhao Y S, Yao J N 2014 Acc. Chem. Res. 47 3448
- [48] Pala R A, Shimizu K T, Melosh N A, Brongersma M L 2008 Nano Lett. 8 1506
- [49] Großmann M, Klick A, Lemke C, Falke J, Black M, Fiutowski J, Goszczak A J, Sobolewska E, Zillohu A U, Hedayati M K, Rubahn H G, Faupel F, Elbahri M, Bauer M 2015 ACS Photon. 2 1327
- [50] MacDonald K F, Sámson Z L, Stockman M I, Zheludev N I 2009 Nat. Photon. 3 55
- [51] Li Z P, Käll M, Xu H X 2008 *Phys. Rev. B* 77 085412
- [52] Svedberg F, Li Z P, Xu H X, Käll M 2006 $\mathit{Nano\ Lett.}$ 6 2639
- [53] Shalin A S, Ginzburg P, Belov P A, Kivshar Y S, Zayats A V 2014 Laser Photon. Rev. 8 131
- [54] Okamoto T, Kamiyama T, Yamaguchi I 1993 Opt. Lett. 18 1570
- [55] Gosciniak J, Bozhevolnyi S I 2013 Sci. Rep. **3** 1803
- [56] Zhang Z Y, Zhao P, Lin P, Sun F G 2006 *Polymer* 47 4893
- [57] Weeber J C, Hassan K, Saviot L, Dereux A, Boissière C, Durupthy O, Chaneac C, Burov E, Pastouret A 2012 Opt. Express 20 27636
- [58] Padmaraju K, Logan D F, Zhu X L, Ackert J J, Knights A P, Bergman K 2013 Opt. Express 21 14342

- [59] Nikolajsen T, Leosson K, Bozhevolnyi S I 2004 Appl. Phys. Lett. 85 5833
- [60] Gosciniak J, Markey L, Dereux A, Bozhevolnyi S I 2012 Opt. Express 20 16300
- [61] Gosciniak J, Bozhevolnyi S I, Andersen T B, Volkov V S, Kjelstrup Hansen J, Markey L, Dereux A 2010 *Opt. Express* 18 1207
- [62] Gagnon G, Lahoud N, Mattiussi G A, Berini P 2006 J. Lightw. Technol. 24 4391
- [63] Gosciniak J, Markey L, Dereux A, Bozhevolnyi S I 2012 Nanotechnology 23 444008
- [64] Tang J, Liu Y R, Zhang L J, Fu X C, Xue X M, Qian G, Zhao N, Zhang T 2018 Micromachines 9 369
- [65] Lereu A L, Passian A, Goudonnet J P, Thundat T, Ferrell T L 2005 Appl. Phys. Lett. 86 154101
- [66] Kaya S, Weeber J C, Zacharatos F, Hassan K, Bernardin T, Cluzel B, Fatome J, Finot C 2013 Opt. Express 21 22269
- [67] Weeber J C, Bernardin T, Nielsen M G, Hassan K, Kaya S, Fatome J, Finot C, Dereux A, Pleros N 2013 Opt. Express 21 27291
- [68] Li Q, Chen L, Xu H X, Liu Z W, Wei H 2019 ACS Photon. http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.9b00711
- [69] Lencer D, Salinga M, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Wuttig M 2008 Nat. Mater. 7 972
- [70] Wuttig M, Yamada N 2007 Nat. Mater. 6 824
- [71] Zalba B, Marin J M, Cabeza L F, Mehling H 2003 Appl. Therm. Eng. 23 251
- [72] Krasavin A V, Zheludev N I 2004 Appl. Phys. Lett. 84 1416
- [73] Markov P, Appavoo K, Haglund R F, Weiss S M 2015 Opt. Express 23 6878
- [74] Jostmeier T, Mangold M, Zimmer J, Karl H, Krenner H J, Ruppert C, Betz M 2016 Opt. Express 24 17321
- [75] Sweatlock L A, Diest K 2012 $Opt.\ Express$ 20 8700
- [76] Rudé M, Simpson R E, Quidant R, Pruneri V, Renger J 2015 ACS Photon. 2 669
- [77] Cai W S, White J S, Brongersma M L 2009 Nano Lett. 9 4403
- [78] Didomenico M, Wemple S H 1969 J. Appl. Phys. 40 720
- [79] Clark N A, Lagerwall S T 1980 Appl. Phys. Lett. 36 899
- [80] Soref R A, Bennett B R 1987 IEEE J. Quantum Electron. 23 123
- [81] Schildkraut J S 1988 Appl. Opt. 27 4587
- [82] Jung C, Yee S, Kuhn K 1995 Appl. Opt. 34 946
- [83] Jiang Y, Cao Z Q, Chen G, Dou X M, Chen Y L 2001 Opt. Laser Technol. 33 417
- [84] Randhawa S, Lachèze S, Renger J, Bouhelier A, de Lamaestre R E, Dereux A, Quidant R 2012 Opt. Express 20 2354
- [85] Melikyan A, Alloatti L, Muslija A, Hillerkuss D, Schindler P C, Li J, Palmer R, Korn D, Muehlbrandt S, van Thourhout D, Chen B, Dinu R, Sommer M, Koos C, Kohl M, Freude W, Leuthold J 2014 Nat. Photon. 8 229
- [86] Haffner C, Heni W, Fedoryshyn Y, Niegemann J, Melikyan A, Elder D L, Baeuerle B, Salamin Y, Josten A, Koch U, Hoessbacher C, Ducry F, Juchli L, Emboras A, Hillerkuss D, Kohl M, Dalton L R, Hafner C, Leuthold J 2015 Nat. Photon. 9 525

- [87] Ayata M, Fedoryshyn Y, Heni W, Baeuerle B, Josten A, Zahner M, Koch U, Salamin Y, Hoessbacher C, Haffner C, Elder D L, Dalton L R, Leuthold J 2017 Science 358 630
- [88] Hoessbacher C, Josten A, Baeuerle B, Fedoryshyn Y, Hettrich H, Salamin Y, Heni W, Haffner C, Kaiser C, Schmid R, Elder D L, Hillerkuss D, Möller M, Dalton L R, Leuthold J 2017 Opt. Express 25 1762
- [89] Haffner C, Chelladurai D, Fedoryshyn Y, Josten A, Baeuerle B, Heni W, Watanabe T, Cui T, Cheng B J, Saha S, Elder D L, Dalton L R, Boltasseva A, Shalaev V M, Kinsey N, Leuthold J 2018 *Nature* 556 483
- [90] Smalley J S T, Zhao Y H, Nawaz A A, Hao Q Z, Ma Y, Khoo I C, Huang T J 2011 Opt. Express 19 15265
- [91] Babicheva V E, Zhukovsky S V, Lavrinenko A V 2014 Opt. Express 22 28890
- [92] Dicken M J, Sweatlock L A, Pacifici D, Lezec H J, Bhattacharya K, Atwater H A 2008 Nano Lett. 8 4048
- [93] Stolz A, Ko S M, Patriarche G, Dogheche E, Cho Y H, Decoster D 2013 Appl. Phys. Lett. 102 021905
- [94] Dionne J A, Diest K, Sweatlock L A, Atwater H A 2009 Nano Lett. 9 897
- [95] Zhu S Y, Lo G Q, Kwong D L 2013 Opt. Express 21 8320
- [96] Feigenbaum E, Diest K, Atwater H A 2010 Nano Lett. 10 2111
- [97] Sorger V J, Lanzillotti-Kimura N D, Ma R M, Zhang X 2012 Nanophotonics 1 17
- [98] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, Geng B S, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 Nature 474 64
- [99] Qian H L, Ma Y G, Yang Q, Chen B G, Liu Y, Guo X, Lin S S, Ruan J L, Liu X, Tong L M, Wang Z L 2014 ACS Nano 8 2584
- [100] Ansell D, Radko I P, Han Z, Rodriguez F J, Bozhevolnyi S I, Grigorenko A N 2015 Nat. Commun. 6 8846
- [101] Ding Y, Guan X, Zhu X, Hu H, Bozhevolnyi S I, Oxenløwe L K, Jin K J, Mortensen N A, Xiao S 2017 Nanoscale 9 15576
- [102] Wang Y L, Li T, Zhu S N 2017 Opt. Lett. 42 2247
- [103] Agrawal A, Susut C, Stafford G, Bertocci U, McMorran B, Lezec H J, Talin A A 2011 Nano Lett. 11 2774
- [104] Dennis B S, Haftel M I, Czaplewski D A, Lopez D, Blumberg G, Aksyuk V A 2015 Nat. Photon. 9 267
- [105] Armelles G, Cebollada A, García Martín A, González M U 2013 Adv. Opt. Mater. 1 10
- [106] Temnov V V, Armelles G, Woggon U, Guzatov D, Cebollada A, Garcia Martin A, Garcia Martin J M, Thomay T, Leitenstorfer A, Bratschitsch R 2010 Nat. Photon. 4 107
- [107] Firby C J, Elezzabi A Y 2015 *Optica* **2** 598
- [108] Firby C J, Elezzabi A Y 2016 Appl. Phys. Lett. 109 011101
- [109] Pae J S, Im S J, Ho K S, Ri C S, Ro S B, Herrmann J 2018 *Phys. Rev. B* 98 041406
- [110] Razdolski I, Makarov D, Schmidt O G, Kirilyuk A, Rasing T, Temnov V V 2016 ACS Photon. 3 179
- [111] Firby C J, Chang P, Helmy A S, Elezzabi A Y 2016 ACS Photon. 3 2344
- [112] Belyaev V K, Murzin D V, Perova N N, Grunin A A, Fedyanin A A, Rodionova V V 2019 J. Magn. Magn. Mater. 482 292

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Modulation of propagating surface plasmons^{*}

Zhang Wen-Jun^{1)2)#} Gao Long^{1)#} Wei Hong^{1)3)†} Xu Hong-Xing²⁾

1) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

3) (Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)
(Received 24 May 2019; revised manuscript received 1 July 2019)

Abstract

The diffraction limit of light greatly limits the development of conventional optical devices, which are difficult to be miniaturized and integrated with high density. Surface plasmons, electromagnetic modes at the metal-dielectric interface, can concentrate light into deep subwavelength dimensions, enabling the manipulation of light at the nanometer scale. Surface plasmons can be used as information carrier to transmit and process optical signals beyond the diffraction limit. Therefore, nanodevices based on surface plasmons have received much attention. By modulating surface plasmons, the modulation of optical signals at nanoscale can be realized, which is important for the development of on-chip integrated nanophotonic circuits and optical information technology. In this article, we review the modulations of propagating surface plasmons and their applications in nano-optical modulators. The wave vector of propagating surface plasmons is very sensitive to the dielectric function of the metal and the environment. By tuning the dielectric function of the metal and/or the surrounding medium, both the real and imaginary part of the wave vector of surface plasmons can be modified, leading to the modulation of the phase and propagation length of surface plasmons and thereby modulating the intensity of optical signals. We first introduce the basic principles of different types of modulations, including all-optical modulation, thermal modulation, electrical modulation, and magnetic modulation. The all-optical modulation can be achieved by modulating the polarization and phase of input light, pumping optical materials, changing the dielectric function of metal by control light, and manipulating a nanoparticle by optical force to modulate the scattering of surface plasmons. The modulation based on thermal effect depends on thermo-optic materials and phase-change materials, and the temperature change can be triggered by photothermal effect or electrical heating. For electrically controlled modulation, Pockels electro-optic effect and Kerr electro-optic effect can be employed. Electrical modulation can also be realized by controlling the carrier concentration of semiconductors or graphene, using electrochromatic materials, and nanoelectromechanical control of the waveguide. The modulation of surface plasmons by magnetic field relies on magneto-optic materials. We review recent research progresses of modulating propagating surface plasmons by these methods, and analyze the performances of different types of plasmonic modulators, including operation wavelength, modulation depth or extinction ratio, response time or modulation frequency, and insertion loss. Finally, a brief conclusion and outlook is presented.

Keywords: surface plasmons, nano-optical modulators, plasmonic waveguides

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 42.79.Hp, 42.79.Gn

DOI: 10.7498/aps.68.20190802

^{*} Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2015CB932400) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774413, 11674256, 91850207).

 $^{^{\#}\,}$ These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: weihong@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面增强光学力与光操纵研究进展

汪涵聪 李志鹏

Advances in surface-enhanced optical forces and optical manipulations Wang Han-Cong Li Zhi-Peng 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 144101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190606 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190606

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

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications 物理学报. 2015, 64(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.64.106801

Al纳米颗粒表面等离激元对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

表面等离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

平面金属等离激元美特材料对光学Tamm态及相关激射行为的增强作用 Optical Tamm state and related lasing effect enhanced by planar plasmonic metamaterials 物理学报. 2015, 64(11): 114202 https://doi.org/10.7498/aps.64.114202

基于塔姆激元--表面等离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

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面增强光学力与光操纵研究进展*

汪涵聪¹⁾²⁾ 李志鹏^{2)†}

(福建工程学院信息科学与工程学院,福建省汽车电子与电驱动技术重点实验室,福州 350108)
 2)(首都师范大学物理系,北京市纳米光电子学重点实验室,北京 100048)

(2019年4月4日收到; 2019年5月24日收到修改稿)

金属纳米结构在光激发下产生的表面等离激元,可导致亚波长光场局域、近场增强等效应,在表面增强 光谱、超灵敏传感、微流控芯片、光学力等方面有重要的应用.对于光学力而言,首先,由于表面等离激元共 振及其导致的电场增强对于入射波长、几何结构等具有较强的依赖性,而光学力又与电场分布密切相关,所 以可利用光镊 (会聚光束)来操纵或筛选金属纳米颗粒;其次,入射光激发金属纳米颗粒聚集体后,在间隙形 成的较大的近场增强和梯度,也可看作一种"等离激元镊",用于操纵其他颗粒;最后,当入射光的偏振改变甚 至为新型光束的情况下,光学操纵将具有更高的自由度.本文首先简要介绍了表面等离激元增强光学力的计 算;之后围绕光镊作用于等离激元金属纳米颗粒,等离激元镊作用于其他颗粒,与偏振、新型光场或手性结构 相关的等离激元光学力这三个方面,综述了近年来表面等离激元金属纳米颗粒光学力和光操纵的一些新进 展;最后提出了表面增强光学力与光操纵的若干研究趋势.

关键词:表面等离激元,金属纳米颗粒,光学力,光学操纵 **PACS**: 41.85.-p, 42.50.Wk, 61.46.Df, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190606

1 引 言

光学力来源于光与物体相互作用时产生的动 量交换,可用于非接触地操纵微纳尺度的颗粒和生 物材料等.光学力的一种常见的物理机制是梯度 力 (optical gradient force),物体在不均匀电场下 的极化,并将物体吸引到电场最强的位置.除梯度 力以外,还有一种由散射引起的沿着光传播方向的 辐射压力 (radiation pressure).光子携带有动量, 所以理论上,光会推其路径上的任何物体.当梯度 力 (拉力、吸引力)与辐射压力 (推力、排斥力)平 衡时,可实现稳定的光学捕获 (optical trapping). 2018 年诺贝尔物理学奖得主 Ashkin^[1]于 1970 年 提出了单束会聚光——光镊 (optical tweezer), 证 明了在激光辐射压力提供的稳定的光学势中, 微米 级电介质颗粒可被推动或捕获. 当光束高度会聚 时, 光学梯度力能克服辐射压力, 观测到稳定的三 维光学捕获^[2]. 之后, 微纳物体的光学捕获、光学操 纵 (optical manipulation), 以及对光学力、力矩、 颗粒位置等的测量, 有了广泛发展^[3-7]. 但光学力 的数量级多在皮牛 (pN) 以下, 因而不易观测到.

在过去的二十多年,纳米光学和等离激元学 (plasmonics)的兴起也促进了光学力的研究和光 镊等技术的发展.与细胞、电介质等不同,金属纳 米结构由于具有与光的特殊的相互作用以及突破 衍射极限的亚波长操控而引起了广泛兴趣.之前认 为金属结构的表面会反射光,因而无法像电介质颗

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11774245, 11704266)、霍英东教育基金 (批准号: 151010)、首都师范大学重点培育项目、首都师范大 学燕京学者基金和福建工程学院科研启动项目 (批准号: GY-Z160049) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zpli@cnu.edu.cn

粒那样折射光从而产生光学梯度力.而 1994年的 一个实验8 证明了当金属颗粒的尺寸小于波长时, 可被稳定地捕获,且其捕获力远大于同尺寸的电介 质颗粒. 这是因为光与金属纳米颗粒的相互作用主 要取决于入射光的电场与金属表面自由电子集体 振荡之间的耦合,也就是局域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs). 当入射光的频 率与电子集体振荡的本征频率匹配时,就产生局域 表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonances, LSPRs). 共振峰的峰位、数量以及电 荷位移、阻尼特性等,均可由金属颗粒的形状、尺 寸、排布、材料、周围环境折射率等来调控. 在共振 激发的条件下,等离激元金属纳米结构具有高度局 域的近场^[9],可作为纳米天线^[10-12],增强和调控光 与物质相互作用(吸收、散射),因而不仅在增强光 谱[13]、超灵敏传感[14],而且在光学捕获和操纵方 面[15-26] 具有良好的表现, 尤其是填补了处于亚纳 米 (原子、分子) 和微米 (细胞) 尺度之间的纳米级 光学操纵的空白[27].具体而言,金属纳米颗粒具有 较大的波长相关的极化率,尤其是近场耦合的等离 激元金属纳米颗粒,由于电场主要集中在颗粒表 面,且随间距变大而迅速变小,所以电场梯度较大, 而梯度力正比于场强梯度,从而可增强光学力,甚 至改变力的方向,例如通过调控入射光频率相对于 颗粒的偶极子共振峰的红移或蓝移,梯度力可为吸 引或排斥[28]. 相似地, 早期的工作也认为将激光波 长调谐到特定的光学跃迁,可增强光学力,从而实 现对原子和分子的捕获^[29].

传导表面等离激元 (propagating surface plasmons, PSPs)与LSPs的理论机制和应用不尽 相同,而且其近场增强、电场梯度和光学力增强相 对较小,本综述也主要关注金属纳米颗粒的LSPs 对光学力的增强与调控.此外,也未涉及超材料 (metamaterials)、二维原子晶体材料等其他有可能 具有等离激元特性的材料.本文内容的组织侧重于 应用的角度,首先简要介绍金属纳米颗粒间隙增强 光学力的原理和计算,之后是光镊作用于等离激元 金属纳米颗粒的各类实例,接着介绍作用于其他颗 粒的各类"等离激元镊"(plasmonic tweezer),最后 考虑偏振效应、新型光场以及手性纳米结构下的光 学力.在介绍国际研究新进展的同时,也关注国内 学者的研究. 2 等离激元金属纳米颗粒光学力的 理论计算

光学力的计算方法依赖于颗粒尺寸与波长的 大小关系.当颗粒尺寸远大于波长时,采用几何光 学法^[30];当尺寸远小于波长时,采用偶极近似法; 当颗粒尺寸与波长可比拟时,也就是表面等离激元 金属纳米颗粒的常见情况,可采用麦克斯韦应力张 量法 (Maxwell's stress tensor)^[31],或者利用偶极 近似的洛伦兹力法.不过这些方法都需要利用 Mie 理论或者时域有限差分法 (finite-difference time-domain, FDTD)、离散偶极近似 (discretedipole approximation, DDA)等数值方法首先计 算出电磁场.

麦克斯韦应力张量法是计算光学力的基本方法,在包裹颗粒的任意闭合面 *s*上对麦克斯韦应力 张量 **T**进行积分,得到光学力 $\langle F \rangle = \oint \langle T \rangle \cdot nds$, 其中 *n* 是表面的法向,而由面 *s*上总的电场和磁场 可以求得张量 **T** = $\varepsilon E_i E_j + (1/\mu) H_i H_j - 1/2 [\varepsilon E^2 + (1/\mu) H^2] \delta_{ij}$.此外,梯度光场可产生能束缚颗粒的 光 (势) 阱,光学势是将颗粒由某一位置 r_0 移动到 无穷远所需要做的功,所以通过将光学力从 r_0 点 积分到无穷远,即可得到反映捕获稳定性的光学势 $U = -\int_{\infty}^{r_0} F(r) \cdot dr$.

2.1 Mie 理论与光学力计算

Xu和 Käll^[31] 较早地利用广义 Mie 理论和麦 克斯韦应力张量法,计算了在平面波入射下,银纳 米颗粒二聚体在等离激元共振处的光学力和光学 势, 增强的光学力产生并作用于颗粒聚集体. 如 图 1(a) 和图 1(b) 所示, 在 mW/µm² 级入射光强 的共振激发下,光势阱最大,紧密靠近的颗粒被光 学力拉到一起,同时单分子可被捕获在颗粒的连接 处. 该效应可极大地放大表面增强拉曼散射 (SERS) 等光谱,提升单分子探测的敏感性. Brus 等^[32] 计 算了在可见光入射下,半径为 30 nm 的金或银纳 米颗粒间的光学(引)力,这些力的共振位置与近 场电磁强度的共振位置相近.光学力比范德瓦尔斯 力强,在 MW/cm² 级强度入射下,可用于聚集金 属颗粒.同时发现光学力大小与间隙大小或近场增 强因子并不呈线性关系,如图 1(c) 所示,这也是因 为光学力取决于场的梯度而非绝对强度.



图 1 (a) 银纳米颗粒二聚体和三聚体间隙中心点的光学势^[31]; (b) 纳米间隙附近光学势的空间分布^[31]; (c) 光学力与电场增强的 比较^[32]; (d) 偏振平行或垂直于大小不对称二聚体轴时的光学力^[33]; (e) 光学力与范德瓦耳斯力的比较^[34]; (f) 领结型二聚体的光 学力分布^[37]

Fig. 1. (a) Simulated optical potential $U(\lambda)$ at the gap between Ag nanoparticles (d = 1 nm) in a trimer and a dimer system in water with a plane wave polarized parallel to the symmetry $axis^{[31]}$; (b) spatial variation of optical potential U around a trimer (R = 25 nm, d = 1 nm) gap excited at a surface plasmon resonance $(\lambda = 760 \text{ nm})^{[31]}$; (c) a comparison of the field enhancement to the optical force at the surface of one nanoparticle in the gap^[32]; (d) calculated optical force for Ag and Au nanoparticle heterodimers $(R_1 = 10 \text{ nm}, R_2 = 10-40 \text{ nm}, d = 2 \text{ nm})$ in the parallel and perpendicular polarization with different energies^[33]; (e) the resonant optical force for Ag dimer (R = 30 nm), compared to the van der Waals attraction (black) with the energy of 3 eV (blue) and 3.3 eV (red)^[34]; (f) optical force map of a bowtie antenna shows hot spots near the gap and two sides^[37].

Kall 等^[33]比较了金或银的同质和异质等离激 元二聚体在不同平面波入射下的光学力.如图 1(d) 所示,颗粒间光学力的计算利用了 Mie 理论结合 麦克斯韦张量,以及其他近似方法.对于尺寸不同 的异质二聚体,光学力也可能是排斥力而非吸引力. Chu和 Mills^[34]也计算了银纳米颗粒之间,以及颗粒与平面间由激光引起的光学力.如图 1(e) 所示,当间隙在 0.5—2.0 nm 的范围时,光学力的 强共振与等离激元共振激发相联系,此外,等离激 元共振引起的光学力也随着距离而振荡.对这些力 的测量将为等离激元增强光场的探测提供手段.

Li 等^[35]利用广义 Mie 理论 (包括高阶多极 子、延迟效应),分析了在会聚的高斯光下银或金纳 米颗粒聚集体的光学力.对于两个相互作用的金属 颗粒,梯度 (吸引)力主要由多极子等离激元激发 产生,存在于间隙较小时.而激发的偶极子场主要 产生于间隙与颗粒半径相当或更大时.长距离时的 力可以是吸引或排斥,这依赖于偶极子的相位,由 激发波长以及偶极子等离激元共振决定.等离激元 共振波长附近的斥力可以很大而超过高斯光束的 光学捕获.

2.2 数值方法与光学力计算

Quidant 等^[36]利用格林并矢法 (Green dyadic method) 和麦克斯韦应力张量法, 计算了 LSPRs 下金纳米颗粒间的增强的光学 (结合)力, 并与介 质颗粒、非共振颗粒进行比较. 在适当的入射波长下, 短距离的作用力可使颗粒聚集, 在间隙处产生强的局域"热点", 同时也证实了金纳米颗粒聚集体的增强拉曼信号实验.

Mohseni 等^[37]给出了 Au-SiO₂-Au 三明治结 构的领结型 (bowtie) 纳米天线"热点"附近的光学 力空间分布 (波长 1550 nm). 如图 1(f) 所示, 利用 了 FDTD 和麦克斯韦张量法进行模拟, 得到了场 强和光学力的精细分布. Gray 等^[38]利用 FDTD 分析了双锥体金纳米颗粒二聚体的近场和远场性 质,该二聚体有三种形态: 肩靠肩 (side-by-side)、 尾靠尾 (head-to-tail)、肩靠尾 (face-on). 随着间隙 的减小,后两种都表现出共振峰的红移, 而第一种 为蓝移. 利用麦克斯韦张量法计算其中一个颗粒对 另一个颗粒的光学力, 得到了大的吸引力和弱的排 斥力. 尾靠尾 (head-to-tail) 二聚体之间的光学力 可比同样大小的金纳米球二聚体的大 10 倍.

3 光镊作用于等离激元金属纳米颗粒

本节主要讨论光镊 (会聚光束) 对于等离激元 金属纳米颗粒的作用力.由于金属纳米颗粒表面等 离激元的激发和耦合,所以会产生一些与介质颗粒 不同的光学力的性质和现象.

3.1 光镊下的等离激元金属纳米颗粒多 聚体

等离激元纳米颗粒在光学操纵中有较好的表 现, 尤其是对于颗粒多聚体的操纵. 这是由于表面 等离激元及其引起的高度局域的近场,可由金属纳 米颗粒的尺寸和形状来调控,所以利用吸引或排斥 的梯度力可实现颗粒的尺寸相关的捕获和筛选.利 用光镊与暗场光谱相结合,可实现等离激元纳米颗 粒的光学操纵和光谱^[39]. 由于其 LSPRs, 光学捕获 和操纵得到的金属纳米单颗粒或聚集体可作为有 效的近场光学探针,用于表面增强光谱^[24]、近场光 学显微镜、生化传感等方面.如图 2(a) 所示, Käll 等^[40]利用光镊来移动单个银纳米颗粒,使其与另 一个固定的颗粒之间形成近场耦合,也就形成了具 有 SERS 活性的二聚体, 平均的 SERS 强度增加 了 20 倍. Gucciardi 等^[41] 在有生物分子的溶液中, 利用辐射压力来局域地推动金纳米棒聚集,实现了 中性 pH 下的非接触的生物分子 SERS 探测. 金属 纳米颗粒成对形成的二聚体也是纳米光学领域的 经典体系[13,42]. 二聚体间的作用力还可用比色分析 法 (colorimetric assay) 来测量^[43], 这是基于 LSPRs 强近场耦合的等离激元杂化 (plasmon hybridization). Baumberg 等^[4]利用等离激元引 起的金纳米颗粒的激光穿线 (laser threading), 产 生了 (12 ± 2) nm 宽的线. 该精度得以实现首先是 由于纳米颗粒化学组装成了间隙为 0.9 nm 的链. 如图 2(b) 所示, 成线大规模出现在水中, 可通过新 的近红外共振的杂化的链/棒型的电荷转移等离激 元 (charge transfer plasmons) 来反映. 线的宽度 取决于链的模式共振、纳米颗粒尺寸、链长以及激 光峰值功率.此外,利用各向异性颗粒的其他等离 激元模式, 可增强光学捕获的梯度力, 提高捕获势 的强度. Scherer 等^[45]将捕获激光调谐到纵向等离 激元共振的长波侧,其极化率的实部可导致吸引的 梯度力.并利用另一飞秒激光,通过激发双光子荧 光来探测被捕获的纳米颗粒. Liu 等[46] 基于两个平 行的大小不同(面积相差5倍)的纳米金板形成的 等离激元纳米腔,计算得到了光致负光压(吸引 力), 并利用 LC 谐振模型给出解释.

Nordlander 等^[47] 发展了等离激元纳米结构的 光致力显微镜 (photoinduced force microscopy), 可测量受光激发下的等离激元纳米结构和扫描探



图 2 (a) 光学捕获形成颗粒二聚体后的 SERS 的增强^[40]; (b) 激光辐射金纳米颗粒成链及其共振峰的变化^[44]; (c) 二聚体的光学 力成像^[47]; (d)AFM 辅助的 Al-Au 纳米盘二聚体形变^[49]; (e) AFM 和暗场散射光谱仪结合实现纳米光学力控制^[50]

Fig. 2. (a) Dark-field images of an Ag nano particle and its dimer. The immobilized particle (I) and trapped particle (T) shows no SERS signal. When T being near-field contact with I, the dimer (P) shows an enhanced SERS signal^[40]. (b) The threads develop after adding CB molecules and incident fs laser. A dip at the laser wavelength and a peak at the TCPs emerge^[44]. (c) Photo-induced force image of an e-beam fabricated gold dimers. The incident polarization is parallel to the dimer axis^[47]. (d) Schematic and SEM images of reshaping of Al-Au nanodisk heterodimers before (left) and after (right) illumination^[40]. (e) Schematic of the optical manipulation set-up consisting of an AFM and a dark-field scattering spectroscopy system^[50].

针之间的光学力.如图 2(c) 所示,利用该方法,基 于铝-金纳米圆盘异质二聚体,实现了波长相关的 近场增强和光学力成像^[48].他们还通过入射在原 子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 探 针和铝-金异质二聚体的间隙处,实现了金纳米圆 盘的方向性光学变形,减小了两个纳米圆盘的间 隙^[49].金属纳米结构的光学变形一般需要先用强 激光实现融化,之后在表面张力下变为更圆的形 态.如图 2(d) 所示,这一过程有三个因素:一是金 晶格的光热软化,二是铝纳米圆盘作用于金纳米圆 盘的光学力,三是来自附近 AFM 探针的光学力. 异质二聚体的非对称变形可通过电镜或光谱的变 化观测到.如图 2(e) 所示,Bratschitsch 等^[50] 通 过 AFM 的针尖来精细操纵领结型金纳米天线的 两个三角板的长度和间隙.光学响应可由暗场散射 光谱得到.当间隙尺寸达到几十纳米时,等离激元 模式分裂为两个偶极子共振.

3.2 光镊对等离激元金属纳米颗粒的筛选

光镊除了用于移动金属纳米颗粒的位置,甚至 形成多聚体之外,还有一类重要应用是对颗粒进行 筛选,这主要是基于光学力对颗粒的几何尺寸或结 构的敏感性. Oddershede 等^[51]利用三维功率谱分 析发现,对于直径小于 100 nm 的金纳米颗粒,其 光阱刚度 (trap stiffness) 正比于颗粒的体积;但对 于更大的颗粒,虽然光阱刚度也随颗粒尺寸增长, 但其斜率更小.

Quidant 等^[52] 模拟了介质衬底上的金颗粒在 入射光束下受到的光学力. 类似于原子操纵, 根据 入射波长是否位于等离激元频带, 而分成两种不同 的捕获.即通过调整入射波长,衬底界面上的颗粒 可被选择性地引导或固定.光学打印 (optical printing)就是一种基于光学筛选的常见应用,作 为利用光学力的全光方法,可在纳米级精度下将胶 体纳米颗粒加到衬底上.Stefani等^[53]利用不同功 率和波长的激光,研究金或银纳米颗粒的光学印片 的准确性.当光波长调谐到纳米颗粒的 LSPRs 时, 随着激光功率的减小,精度提高.然而当波长不在 LSPRs 时,精度与激光功率无关.Huergo等^[54]将 Na₂S 还原金盐得到的金纳米颗粒选择性地打印到 衬底上,入射激光调谐到等离激元共振频率,金纳 米三角表现出近红外的共振.横向生长引起等离激 元共振的红移,而增厚则引起共振的蓝移.该纳米 三角有极细的线宽,表现出接近各向同性的散射.

金属纳米颗粒的光学力(尺寸)筛选受制于较宽的偶极子等离激元共振.而源于窄态和宽态干涉的Fano共振的线宽比一般的偶极子等离激元峰窄,所以基于Fano共振有可能实现超灵敏的光学力筛选.Li等^[55]利用Fano干涉引起的散射(吸引)力,实现了对等离激元纳米颗粒的尺寸超敏感的捕获和筛选.理论计算如图3(a)和图3(b)所示,在高斯光束激发下,金属纳米颗粒在其Fano共振处的散射在横向上是不对称的,导致净的Fano干

涉引起的横向散射力,其大小与梯度力是可比拟 的. 由于相邻等离激元模式间的干涉的相位敏感 性, Fano 散射力对于颗粒尺寸和激发光频率是超 敏感的,实现了金或银纳米颗粒的10 nm 精度,或 者硅核-金壳纳米颗粒的几个纳米壳厚的尺寸选择. Lin 等^[56]理论证明了在适当的可见光条件下, Fano 共振可引起负的光学散射力,作用于等离激元金 核-银壳纳米颗粒上. 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 在 零阶贝塞尔光束入射下,处于 Fano 共振的等离激 元纳米表现出净的纵向的反向光学散射力,也就 是 Fano 共振引起的负的光学散射力. 由 Mie 理论 得到的消光谱表明, Fano 共振是来源于同时激发 的多极子的干涉,其可以是一个宽的电偶极子模式 与一窄的电四极子模式,或者还会伴随宽的一个四 极子与一个八极子. 该 Fano 共振引起的负的光学 散射力在核壳结构、均匀结构、空心金属颗粒等也 都得到证明.此外,通过选择性激发 Fano 共振附 近的等离激元暗模,还可重构横向光学力⁵⁷. Qiu 等^[58]利用 Ge₂Sb₂Te₅ 核-Au 壳的偶极子与四 极子间的 Fano 共振, 在球表面形成非对称的能流, 使高斯光束产生垂直于光传播方向的横向 (lateral) 光学力. 当相变材料 Ge₂Sb₂Te₅ 从非晶向结晶相变 时,还可改变横向力的方向. Gao 等^[59]研究了增益



图 3 (a) 硅核-金壳纳米颗粒能流在高斯激发下的能流^[55]; (b) 光学势与颗粒半径的关系^[55]; (c) 金核-银壳纳米颗粒示意图^[56]; (d) 光学力与波长、核半径的关系^[56]

Fig. 3. (a) Energy flow of a Si-Au core-shell sphere under Gaussian beam excitation. The particle is positioned at $x = u_0/2$. The beam waist $u_0 = 0.5 \ \mu\text{m}$. The white curve and color scale are the direction and logarithmic modulus of the energy flow, respectively^[55]. (b) Potential well as a function of the radius under the excitation of $\lambda = 410 \ \text{nm}$ (black) and 830 nm (red)^[55]. (c) Schematic of an Au-Ag core-shell sphere^[56]. (d) Phase diagrams of longitudinal optical force F_z acting on the sphere^[56]. 核 (染料分子)-金属壳 (银)的 Fano 增强的光学力, 并利用非局域的等效媒质理论发现非局域效应会 移动光学力的共振峰,并增强负的光学力^[60].此外, 也有介质核-二维材料壳结构的这方面研究^[61,62].

微流控不仅在增强光谱方面有重要应用[63], 也可将其与光学力结合来筛选颗粒. 传统的离心方 法可大量地分离纳米颗粒,但精度不高. Nan 和 Yan^[64]利用由光的相位梯度产生的动态可调的光 学力来全光筛选银或金纳米颗粒.光的相位梯度导 致的尺寸相关的光学力会以不同的速度来驱动溶 液中的不同尺寸的颗粒,导致沿着光线陷阱 (optical line traps)的分离.利用一系列不同的光 线来产生不同的捕获势 (trapping potentials), 就 可实现分辨率为 10 nm 的 70-150 nm 直径的金 和银纳米颗粒的精细筛选. 此外, 光镊可实现液体 环境中稳定的单纳米颗粒精密操纵,但对于流动体 系中的大量纳米颗粒也会有问题,这是由于较难控 制所有的位置随机分散的纳米颗粒. Yang 等[65]利 用光学力和流体力 (hydrodynamic forces) 来筛选 流体中的金纳米颗粒,同时达到高精度和相对大的 产率. 这是利用了反向撞击流来产生滞止点, 其附 近的流速变得非常小.因而被流体力约束在小区域 内的不同尺寸的纳米颗粒,可被适当功率的激光分离.

4 等离激元镊作用于其他颗粒

本节侧重介绍"等离激元镊",也就是利用衬底 上金属纳米颗粒的表面等离激元来捕获或操纵其 他纳米颗粒.在这里,入射激光主要是用于激发表 面等离激元,而非像第3节所述的直接用于光学捕 获. 传统光镊可将样品捕获到激光束焦点附近, 但 其缺点是捕获的体积受制于衍射极限,而且捕获的 对象有较大的布朗运动.而对于"等离激元镊",由 于在金属/介质界面的表面等离激元可产生较大的 近场增强和电场梯度,有可能降低入射功率,并实 现限制在界面附近的亚波长捕获. 例如, Petrov 等[66] 利用金薄膜表面等离激元在垂直方向上的梯度来 捕获和筛选单颗粒聚苯乙烯介质球.利用光子力显 微镜 (photonic force microscopy), 测量了等离激 元作用于颗粒的辐射力,与金属表面的距离有关. 与非共振激发相比, 共振处的力有较大的增强. 而 且测量结果作为颗粒尺寸的函数,表明具有光筛选 的潜力. Shalin 等[67] 通过调控入射高斯光束会聚

点位于银衬底-介质界面的上方或下方,可导致光势阱强度的一个数量级的增强或减小,极大地改变 光学力,实现等离激元辅助的介质颗粒从光束轴排 斥开的反捕获效应,以及基于此的精确的颗粒筛 选.除了上述金属薄膜外,下面根据 LSPRs 金属纳 米结构的形状,分类介绍"等离激元镊".

4.1 "单个颗粒型"等离激元镊

单个金属纳米颗粒的表面等离激元共振激发, 在其周围形成电场增强和梯度,即可用于捕获其他 颗粒.如图 4(a)所示,Quidant等^[68]在玻璃衬底 上制备了金纳米方片阵列,形成二维分布的等离激 元镊.与传统的光镊相比,等离激元镊可使单颗粒 介质珠 (聚苯乙烯)在较低强度的非会聚光下稳定 捕获在金纳米方片的边缘 (光势阱最大)的稳定位 置,而且还能从混合物中筛选某种颗粒.之后,他 们又定量分析了基于金纳米圆片阵列的表面等离 激元的光镊^[69],可在低激光强度下捕获微米级胶 体,显示了几十飞牛 (fN)力下的稳定捕获.相对于 传统的三维光镊,等离激元镊对于样品的尺寸更具 选择性,并可通过入射光的参数来调控捕获的性质.

Xu 等^[70]理论研究了在平面波入射下, 杂化二 聚体中的低折射率介质颗粒受到的拉力, 其物理机 制在于 Au 颗粒与 SiO₂ 介质颗粒间的近场电磁耦 合, 因此还可通过几何参数的变化来调控光学力. 此外, 在没有强度梯度的情况下, 也可用一束高斯 光来拉动颗粒, 产生没有横向分量的纯的光学拉 力. Ng 等^[71]利用一后向散射力来把颗粒一直拉到 光源, 其物理机制是通过辐射多极子的干涉来增大 前向散射力. 实现负的光学力 (拉力) 的必要条件 是同时激发颗粒中的多极子, 如果沿着传播方向的 所有光子动量的叠加很小, 则光学吸引力是可能的.

等离激元金属纳米线是传导的表面等离激元 的载体^[72-74]. Xu 等^[75]利用银纳米线在水溶液中 来光学捕获、推动和引导纳米颗粒方向性移动. 激 光激发银纳米线的一端,产生局域的和传导的表面 等离激元. 表面等离激元引起的光学力可捕获水溶 液中的纳米颗粒,捕获的纳米颗粒还会沿着或直或 弯的银纳米线,移动到激光的入射点. 对于 V 形银 纳米线,颗粒的运动方向还可由入射偏振来调控. 除了金属纳米线外,Qiu 等^[76]实现了在锥形光纤 固体环境下微纳物体的光学力操纵. 在超连续光下, 将光学力与基于光热效应的光泳力 (photophoretic



图 4 金属纳米颗粒形成的等离激元镊 (a) 单颗粒阵列^[68]; (b) 纳米颗粒二聚体阵列^[70]; (c) 纳米棒二聚体^[80]; (d) 领结型二聚体^[82]; (e) 领结型纳米孔^[84]; (f) 同轴纳米孔^[85]

Fig. 4. Plasmonic tweezer: (a) Schematic of the gold particle pattern^[68]; (b) schematics of a nanodots substrate^[79]; (c) schematic of the individual dimer with a 10 nm gap^[80]; (d) Au bowtie nano antenna arrays for highly efficient manipulation^[82]; (e) SIBA trapping of a holey fiber, the incident polarization is parallel along the gap axis to excite its transverse mode^[84]; (f) optical trapping with a gold coaxial nano-aperture (10 nm gap)^[85].

force)相结合,驱动微米级的金片在锥形光纤上往 复运动.实现了光学拉力以及金片振荡.Sirbuly等^[77] 也发展了一种纳米光纤光学力换能器,利用强的近 场等离激元与电介质的相互作用来高灵敏 (亚 pN) 地测量局域光学力.

4.2 "间隙型"等离激元镊

等离激元金属纳米颗粒的间隙具有较强的光 场局域,因而与 4.1 节所述单个颗粒相比,间隙是 一个更有效和稳定的捕获其他颗粒的位置. Quidant 等^[78]利用玻璃衬底上的金纳米棒二聚体 产生大的光强梯度,将活的大肠杆菌光学捕获数小 时.一些细菌在被捕获的同时,其朝向也被二聚体 的对称性所固定.如图 4(b)所示,Grigorenko等^[79] 在传统光镊中利用金颗粒二聚体阵列形成三维亚 波长等离激元镊,可极大地增强捕获效率,在更小 的激光功率下实现纳米级的控制.将聚苯乙烯球紧 紧捕获到衍射极限以下的纳米间隙上,同时将布朗 运动减小了一个数量级.如图 4(c)所示,Martin 等^[80]利用金纳米棒二聚体,将 10 nm 的金纳米颗 粒捕获在其间隙中,形成新的金纳米颗粒与金纳米 合导致的共振峰红移,可实时记录单颗粒的捕获.因而有望将等离激元捕获与基于 LSPRs 的传感相结合,将样品移动到特定的高敏感"热点"区域.Tsuboi 等^[81]利用三角锥形金纳米颗粒二聚体阵列捕获了量子点,并通过量子点的荧光观测到捕获现象.如图 4(d)所示,Toussaint等^[82]利用领结型金纳米天线阵列实现了颗粒的高效、多功能的捕获、操纵和筛选,具有低输入功率和低数值孔径.捕获响应作为入射波长、偏振、颗粒直径以及阵列间隙的函数.Sasaki等^[83]利用金纳米方块二聚体的棱边耦合来调控光势阱,可得到更稳定的捕获.

4.3 "孔洞型"等离激元镊

与等离激元金属纳米颗粒的间隙相比,各种形态的纳米孔洞除了具有一定的光场增强外,有的还可使得被捕获的颗粒通过.Quidant 等^[86]提出了自诱导反作用 (SIBA)捕获,将光学捕获所需的局域场强减少了一个数量级以上.被捕获的对象在增强回复力方面有主动性.利用金膜上纳米孔的强度实时变化的透射共振,实现了对直径小至 50 nm单个聚苯乙烯球的 SIBA 捕获.之后又将 SIBA 与等离激元调控相结合,实现了矩形纳米孔对 22 nm

聚苯乙烯单颗粒或二聚体的共振捕获^[87],并提出 了品质因子来量化捕获效率.此外,还通过等离激 元纳米腔中的纳米颗粒捕获,直接证明了光学势的 自重构 (self-reconfiguration),有利于优化基于 SIBA 捕获的表现^[88].如图 4(e)所示,Quidant 等^[84] 利用基于位于金包锥形光纤尖端的领结型孔等离 激元镊,实现了 50 nm 单颗粒介质的三维纳米光 学捕获和探测.而且被捕获的样品还能在非常低的 捕获强度下,数分钟移动数十微米.

Bawendi 等^[89] 基于领结型纳米孔,利用相对 低的 1.56 MW/cm² 的 1064 nm 连续光,捕获了 30 nm 的二氧化硅包裹的量子点.由于纳米孔的强 的电场增强,还实现了量子点的双光子激发. Lee 等^[90]利用—对移动的点光源,实现了对小于 5 nm 颗粒的非荧光捕获和探测.通过等离激元领结型三 维锥形孔洞中的 5 nm 间隙,可使共振光子进入 5 nm × 5 nm × 7 nm 的极小体积,并在低强度的 1560 nm 连续光下捕获 4 nm 的 CdSe/ZnS 量子 点,此外 1560 nm 飞秒脉冲的泵浦可在三维锥形 尖端产生强无背景的二次谐波点光源.

Oh 等^[85]利用金膜上原子沉积得到的 10 nm 间隙的在 785 nm 共振的同轴纳米孔阵列实现光 学捕获. 如图 4(f) 所示, 这些同轴孔具有尖锐的势 阱 (potential well), 在激光功率低至 4.7 mW 时, 仍可捕获 30 nm 的聚苯乙烯球. 通过简单的透射 测量, 就可以得到被捕获物的实时无标记的探测.

Sainidou 和 García de Abajo^[91] 以金膜上的圆 形纳米孔来捕获金纳米棒. 由于纳米孔表面等离激 元引起的光学力会影响纳米棒的位置,所以通过激 发光的变化,可调整纳米棒在纳米孔中的位置. Deng 等^[92] 实现了金纳米腔与金纳米棒间的光机 (optomechanical) 相互作用. 金纳米棒的强的 LSPR 模式杂化,导致金膜上纳米腔的等离激元共振模式 分裂为成键 (bonding) 模式和反键 (antibonding) 模式. 当等离激元镊被反键模式激发, 纳米棒会受 到光学推力而离开纳米腔.反之,当工作在键合模 式,纳米棒受到光学拉力而被捕获在纳米腔里.由 于金纳米棒和金纳米腔之间的强的共振近场相互 作用, 金纳米棒受到的光学(拉) 力会比同样尺寸 的介质纳米棒的高两个数量级. 光学势的形状和位 置也可由激光波长来调控,并用于纳米区域的金纳 米棒的操纵.

5 与角动量、新型光场或手性结构 相关的等离激元光学力

本节主要考虑偏振、角动量、手性等相关参数 给光学力带来的新的现象.首先介绍偏振光(尤其 是圆偏光)以及新型光束对于光学力的影响,之后 考虑手性等离激元金属纳米颗粒的光学力.

5.1 光学角动量与自旋-轨道耦合

光同时具有线性动量和轨道动量.线性动量可 用于光镊,激光束作用于颗粒,可产生将颗粒拉到 光束中心的力.角动量可转移到颗粒上,使其旋转. 入射偏振变化引起的近场增强和热点分布的变化 带来的角动量,为光学力的操纵带来了更多的自由 度,例如,可实现纳米颗粒的朝向控制、旋转和纳 米马达^[93]. 如图 5(a) 所示, Tong 等^[94] 利用线偏振 的近红外激光,证明了长度为几十纳米到几微米的 单颗粒等离激元纳米结构的光学对准 (alignment) 和旋转. 银纳米棒、金纳米颗粒二聚体与入射偏振 的平行 (对准), 是由于其偶极子的长轴方向的极 化. 而银纳米线会与入射偏振垂直, 并在线的端头 链接. 如果入射偏振变化, 线、棒、二聚体将会发生 旋转.旋转的频率约为1Hz,这也是由于圆偏光自 旋角动量的转化. 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, Käll 等[93,95,96] 基于金纳米球和棒的共振光散射,利用圆 偏光或者改变线偏光的偏振,使颗粒旋转,实现了 纳米马达.并通过同时分析等离激元光谱和布朗动 力学,测量了光热效应对光学捕获的影响[97]. Pelton 等^[98]利用位于纵向等离激元模式附近的激 光波长,证明了单颗粒金纳米棒的三维捕获和朝 向. 对共振长波侧的失谐 (detuning) 可实现几分 钟的稳定捕获,捕获时间与激光功率相关.而对短 波侧的失谐可使得纳米棒从激光焦点处排斥开.

当有其他颗粒存在时,对于原颗粒的旋转可带 来新的影响.如图 5(d)所示,Crozier 等^[99]利用模 板剥离制备的等离激元金纳米柱,证明了对直径 110 nm 的聚苯乙烯颗粒的捕获和旋转.通过改变 入射光偏振,可动态调控金纳米柱边缘的与偏振平 行的两个电场最强的"热点",从而可稳定地捕获纳 米颗粒,并使其也随着"热点"绕金纳米柱边缘转 动.而当入射偏振不变时,被捕获的纳米颗粒也基 本不运动.当利用圆偏光时,产生旋转的能流,也



图 5 入射偏振变化引起的金属纳米颗粒转动和纳米马达 (a) 银纳米线自转^[94]; (b) 金纳米颗粒自转^[95]; (c) 金纳米棒自转^[96]; (d) 纳米颗粒绕金纳米柱公转^[99]; (e) 二聚体转向^[100]

Fig. 5. Rotation and plasmonic nanomotor. (a) The dark-field images show a silver nanowire is rotated by turning the incident polarization (red arrows)^[94]. (b) Schematic of the gold nanoparticle trapped between two glass planes rotates by absorbing spin angular momentum from the circularly polarized beam^[96]. (c) Schematic of the gold nanorod rotates in solutions through plasmonic torques of circularly polarized beam^[96]. (d) Schematic of trapping and rotation of a nanosphere by the gold nanopillar with linearly polarized light^[99]. (e) Schematic of the silver nanoparticle dimer orient along the incident polarization. Two orthogonal polarizations can determine the dimer angle by the difference in the spectral intensity peak^[100].

使颗粒发生旋转. Rohrbach 等^[100] 发现在光镊中 形成的 80 nm 银纳米颗粒二聚体, 朝向沿着激光 的电场方向, 可在水平面上稳定地旋转. 因而纳米 颗粒的朝向和自组装可由光散射方法来控制. 如 图 5(e) 所示, 通过测量两个正交偏振的光谱强度 的最大值的差别, 来确定不同等离激元耦合强度的 二聚体的方位角. 精度可达几度, 而不依赖于频率 或纳米颗粒的间距. Zheng 等^[101] 引入了一种基于 C型刻蚀的等离激元共振结构的 4.5 μm 长的传送 带. 通过旋转入射光的偏振, 可实现长距离地操纵 聚苯乙烯纳米球.

自旋-轨道耦合也为表面等离激元光学操纵提 供了新的自由度.光子自旋和轨道之间的耦合一般 是较弱的,但在等离激元金属纳米结构中却较容易 探测到增强的自旋-轨道相互作用 (spin-orbit interaction, SOI). Xu 等^[102]利用圆偏光被单颗粒 金纳米球散射,在纳米球附近形成扭曲的手性传播 轨迹,揭示了表面等离激元近场的强的 SOI. 类似 的由强的 SOI 引起的自旋相关的轨迹也出现在金 纳米线端头,有望实现等离激元纳米光路中的光子 自旋筛选. 光学力依赖于场强梯度来产生局域的作 用,有的是仅可在光传播的方向上推动颗粒.但 Zayats 等^[103] 发现, 自旋-轨道耦合, 也就是入射圆 偏光的自旋转化为横向的动量,可导致横向的光学 力,作用于衬底上的颗粒,而且伴随着反冲作用力 (recoil mechanical force). 这一违反直觉的力的作 用方向既非场强梯度也非传播方向,其可由平面波 的偏振来调控,而且大小也与其他光学力可比拟. Shalin 等^[104] 发现在等离激元界面附近的颗粒可受 到光学拉力 (optical pulling forces). 对于这种负 的反作用力,有两个主要因素:一是入射波和反射 波之间的干涉引起具有非对称散射模式的旋转偶 极子, 二是 PSPs 的方向性激发可增强散射光的线 性动量. PSPs 的强的非对称激发是由旋转偶极子 与 PSPs 间的自旋-轨道耦合来决定. 根据动量守 恒,作用于颗粒的力的指向与入射波的传播方向相 反. Crozier 等^[105]利用 FDTD 模拟也发现, PSPs 可增强对金纳米颗粒的推动. 增强的光学力是由

于 PSPs 带来的场增强, 以及金颗粒与金膜之间的 近场耦合.

5.2 新型光场

虽然标准的高斯光束已是有利的光镊工具,但 改变光场的相位和幅度还可能带来更多不寻常的 光束形态,为颗粒操纵带来新的自由度^[106].实际 上,新型光场的不寻常的强度、偏振和相位结构, 已经用于光操纵领域^[107].

利用椭圆光束或螺旋相位结构光束,通过光与物质间的角动量转移,可引起颗粒的旋转.但光热效应以及轴向力将可实现的旋转频率限制在了几赫兹.这一问题理论上可通过透明颗粒的角动量转移来克服,如图 6(a) 所示,Friese 等^[108]利用光镊,在双折射方解石微米颗粒上引起光学力矩.颗粒与入射偏振面平行,因而可以一定的角度旋转,或者以一定的旋转频率自旋.由于这些颗粒是透明的,因此可在较高功率下三维捕获而不产热,旋转频率达 350 Hz.光学力对纳米颗粒的作用通常是两部

分的叠加: 偶极子的梯度力以及散射的压力. 散射 力一般与坡印亭矢量成比例,反映了动量的方向和 大小. 但 Sáenz 等^[109] 发现, 对于具有非均匀螺旋 度 (nonuniform helicity) 的光场而言, 还会有额外 的非保守力,与自旋角动量的旋度成比例.如图 6(b) 所示, Dholakia 等^[110]利用环形光场得到螺旋形相 前,将纳米颗粒约束在涡旋中心(暗),实现了等离 激元共振附近的捕获,以及由轨道角动量转移而产 生的颗粒旋转. 如图 6(c) 所示, Scherer 等^[111]利用 光涡旋(拉盖尔-高斯光束)的光子轨道角动量,引 起介质表面的 10 μm 长的单个银纳米线的旋转. 旋转由线偏光与银纳米线的等离激元相互作用来 控制,而线偏光产生的力矩可产生角加速度. Huang 等^[112]利用金膜上刻蚀的单个阿基米德螺 旋线的等离激元近场,来选择性地捕获或旋转光学 各向同性的介质微球. 当左旋光入射时, 近场角动 量为零,其等离激元近场形成的会聚点可稳定捕获 微球. 当右旋光入射时, 产生等离激元涡旋, 微球 发生旋转.



图 6 (a) 方解石晶体自转^[108]; (b) 拉盖尔-高斯光入射下的单个金纳米颗粒运动情况的空间分布^[110]; (c) 光涡旋引起银纳米线自转^[111]; (d) PSPs 捕获金颗粒^[114]; (e) 万字形金纳米马达^[118]

Fig. 6. (a) A calcite crystal is parallel with the polarization of the laser beam^[108]; (b) spatial points of the movement of a gold nanoparticle with Laguerre-Gaussian beam of L = 2 at $\lambda = 488$ nm with 120 mW laser power^[110]; (c) schematic of the rotation of a Ag nanowire on a glass substrate induced by an optical vortex^[111]; (d) schematic of the metal particles trapped by a PSPs virtual probe^[114]; (e) schematic of the gold nano-motor, sandwiched between two silica disks (300 nm thick, 2.2 mm × 2.2 mm). The large silica disk reduces the Brownian motion of the nanoparticles^[118].

除涡旋光束之外,另一种常见的矢量光束是高 度会聚的径向 (radially) 偏振光束, 其强的轴向分 量提供了大的梯度力. Zhan 等^[113]利用径向偏振 光束实现了金属瑞利颗粒的稳定的三维捕获,同 时,轴向分量不会产生沿着光轴的坡印亭矢量,因 此不会产生轴向的散射/吸收力.由于梯度力和散 射/吸收力的空间色散,可实现稳定的三维捕获. 如图 6(d) 所示, Yuan 等[114] 利用高数值孔径显微 镜和径向偏振光束来激发和聚焦金膜的表面等离 激元,形成等离激元镊.散射力和梯度力产生的合 力可吸引和捕获金纳米颗粒,这与没有金膜时的光 镊产生的排斥力相反.实际上,等离激元镊的捕获 不仅仅只是一个梯度力与一个相反的散射力之间 的平衡,而是来自于所有梯度力和散射力的叠加. 此外, 通过产生一个坑型 (crater-shaped) 的势阱, 可得到双等离激元镊[115],从而可精确地控制纳米 间隙的数量和增强. Taylor 等[116] 发现, 适当结构 的入射光场在与散射颗粒作用时,可实现类似分光 膜的作用. Lindquist 等^[117]利用等离激元全息, 实 现了纳米颗粒的捕获和操纵. 计算机控制的空间光 调制器产生的全息,照射在牛眼 (bull's eye) 银纳 米结构的圆周,实现等离激元波之间的干涉相长和 相消,得到一个可在表面移动的向中心传播的聚焦 "热点". 改变作为位置的函数的等离激元波的相位 就可控制会聚点的位置,进而使得被捕获在焦点处 的 200 nm 直径纳米颗粒可移动到结构的任何位 置上.

5.3 手性等离激元金属纳米颗粒

如果金属纳米颗粒为不对称、手性或其他特殊 形状,也可为光学操纵带来奇异的效果.由于手性 等离激元的作用,利用手性匹配的圆偏甚至线偏的 入射光,就可产生旋转的能流,使颗粒发生旋转. 由于光可以对任何其遇到的物体施加辐射压力,通 常认为会向前推动颗粒.实际上任何具有光子动量 的入射平面波都会沿着入射方向推动颗粒,而与颗 粒的性质无关.Wang和Chan^[119]发现如果一个手 性颗粒位于任何一个左右对称的衬底上,那么在与 入射光子动量垂直的方向上可产生一个奇异的横 向光学力.该力是由于颗粒球的结构手性与衬底表 面反射光之间的耦合产生,进而可将具有相反手性 的手性颗粒推到相反的方向.如图 6(e)所示, Zhang 等^[118]证明了当线偏光入射时,通过改变入 射光的波长,就可激发一个螺旋十字形金纳米结构 不同的等离激元模式,进而可控制一个体积是其 4000倍的二氧化硅微米圆盘的旋转方向和速度. 这是由于在两个共振波长处,分别对应着两个最大 的但反向的坡印亭矢量,进而得到两个最大的但方 向相反的旋转速度.

对于左手和右手对映异构体,圆偏光产生的作 用力大小不同,因而可用于化学混合物的手性辨识 以及手性纳米结构的可控组装. 然而, 对映选择性 (enantioselective)的光学力较难量化,因为其相对 较小 (亚 pN), 且为亚微米分辨. Dionne 等 [120] 利 用手性 AFM 探针与等离激元镊结合, 增强并可视 化了光学力. 在圆偏光激发下, 等离激元镊对于探 针的作用力取决于光和探针的手性. 例如对于左手 性探针而言,横向力在左旋光下是吸引的,而在右 旋光下是排斥的.对于相反手性的两个样品,力的 差别可超过 10 pN. 探针的手性光学力成像横向分 辨率在 2 nm, 对于不同手性的力也会有不同的空 间分布. Lin 等[121]发现,当线偏振平面波入射到一 对手性相反的纳米颗粒时,可产生横向光学力,可 侧向移动该手性颗粒二聚体,移动方向取决于两个 颗粒的距离和手性. 横向光学力来自于多重散射所 导致的光学势梯度,更依赖于颗粒的手性,而非材 料的损耗. Capolino 等[122]利用光致力显微镜近场 表征高度会聚的径向偏振光束,对于手性样品,实 现了突破衍射极限的纳米级分辨率的近场激发和 探测. 其利用了纳米针尖受到的光致梯度力, 机械 探测到悬臂的受迫振荡. Phillips 等^[123]提出了一 种变形的颗粒作为被动力的夹钳,用作表面形貌成 像的光捕获探针. 通过光束和颗粒形状的变化, 控 制动量由光子向机械体系的转移.

6 结 论

本文综述了表面等离激元金属纳米颗粒参与 的光学力的增强和调控,侧重于将不同结构以及不 同光场下的光学力情况进行分类.除了介绍利用激 光捕获金属纳米颗粒的光镊之外,还指出一种利用 金属纳米结构的表面等离激元共振来捕获其他纳 米颗粒的"等离激元镊".当然以上这两种情况有时 也是可以结合在一起的.对于等离激元光学力的研 究,目前可看到以下三个较明显的趋向.1)更精细 (甚至亚纳米)的光学操纵和筛选.例如,可利用一 些结构的更灵敏的特殊的共振模式^[55].对于一些 特征尺寸较小的表面等离激元纳米结构,例如,当 颗粒间隙接近 1 nm 时,非局域效应会对等离激元 共振产生一定的影响^[124–126],所以计算这种情况下 的光学力时,应当考虑非局域效应^[127],甚至可能的 其他量子效应. 2)更丰富的光场.也就是利用各类 新型光场和手性结构,为光学力的操纵提供更高的 自由度^[106,107],同时还可以将局域表面等离激元与 传导表面等离激元相结合^[75]. 3)更广泛的等离激 元光学力的应用.尤其是与其他效应的结合乃至学 科交叉,例如,增强光谱^[24]、增强单颗粒化学反应^[128]、 非线性光学效应^[129–132]、光热操纵^[133]等.

参考文献

- [1] Ashkin A 1970 Phys. Rev. Lett. 24 156
- [2] Ashkin A, Dziedzic J M, Bjorkholm J E, Chu S 1986 Opt. Lett. 11 288
- [3] Dholakia K, Reece P, Gu M 2008 Chem. Soc. Rev. 37 42
- [4] Spesyvtseva S E S, Dholakia K 2016 ACS Photon. 3 719
- [5] Bendix P M, Jauffred L, Norregaard K, Oddershede L B 2014 IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 20 15
- [6] Daly M, Sergides M, Nic Chormaic S 2015 Laser Photon. Rev. 9 309
- [7] Bradac C 2018 Adv. Opt. Mater. 6 1800005
- [8] Svoboda K, Block S M 1994 Opt. Lett. 19 930
- [9] Halas N J, Lal S, Chang W S, Link S, Nordlander P 2011 Chem. Rev. 111 3913
- [10] Li Z, Xu H 2016 Adv. Phys. X 1 492
- [11] Shegai T, Li Z, Dadosh T, Zhang Z, Xu H, Haran G 2008 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 105 16448
- [12] Li Z, Shegai T, Haran G, Xu H 2009 ACS Nano 3 637
- [13] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 Phys. Rev. Lett. 83 4357
- [14] Chen W, Zhang S, Deng Q, Xu H 2018 Nat. Commun. 9 801
- [15] Lehmuskero A, Johansson P, Rubinsztein-Dunlop H, Tong L, Käll M 2015 ACS Nano 9 3453
- [16] Yang C, Wei S, Tong L 2014 Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron. 44 1127
- [17] Juan M L, Righini M, Quidant R 2011 Nat. Photon. 5 349
- [18] Gao D, Ding W, Nieto-Vesperinas M, Ding X, Rahman M, Zhang T, Lim C, Qiu C W 2017 *Light-Sci. Appl.* 6 e17039
- [19] Raziman T V, Wolke R J, Martin O J F 2015 Faraday Discuss. 178 421
- [20] Polimeno P, Magazzù A, Iatì M A, Patti F, Saija R, Esposti Boschi C D, Donato M G, Gucciardi P G, Jones P H, Volpe G, Maragò O M 2018 J. Quant. Spectrosc. RA 218 131
- [21] Shoji T, Tsuboi Y 2014 J. Phys. Chem. Lett. 5 2957
- [22] Richards D, Zayats A, Nieto-Vesperinas M, Chaumet P C, Rahmani A 2004 Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci. 362 719
- [23] Urban A S, Carretero-Palacios S, Lutich A A, Lohmuller T, Feldmann J, Jackel F 2014 Nanoscale 6 4458
- [24] Yuan Y, Lin Y, Gu B, Panwar N, Tjin S C, Song J, Qu J, Yong K T 2017 Coordin. Chem. Rev. 339 138
- [25] Liu J, Li Z 2018 Micromachines 9 232
- [26] Gwo S, Chen H Y, Lin M H, Sun L, Li X 2016 Chem. Soc. Rev. 45 5672

- [27] Marago O M, Jones P H, Gucciardi P G, Volpe G, Ferrari A C 2013 Nat. Nanotechnol. 8 807
- [28] Arias-González J R, Nieto-Vesperinas M 2003 J. Opt. Soc. Am. A 20 1201
- [29] Phillips W D 1998 Rev. Mod. Phys. 70 721
- [30] Ashkin A 1992 *Biophys. J.* **61** 569
- $[31] \quad {\rm Xu \ H, \ K\"all \ M \ 2002 \ Phys. \ Rev. \ Lett. \ 89 \ 246802}$
- [32] Hallock A J, Redmond P L, Brus L E 2005 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 1280
- [33] Miljković V D, Pakizeh T, Sepulveda B, Johansson P, Kall M 2010 J. Phys. Chem. C 114 7472
- [34] Chu P, Mills D L 2007 Phys. Rev. Lett. 99 127401
- [35] Li Z, Käll M, Xu H 2008 Phys. Rev. B 77 085412
- [36] Zelenina A S, Quidant R, Nieto-Vesperinas M 2007 Opt. Lett. 32 1156
- [37] Kohoutek J, Dey D, Bonakdar A, Gelfand R, Sklar A, Memis O G, Mohseni H 2011 Nano Lett. 11 3378
- [38] Nome R A, Guffey M J, Scherer N F, Gray S K 2009 J. Phys. Chem. A 113 4408
- [39] Prikulis J, Svedberg F, Käll M, Enger J, Ramser K, Goksör M, Hanstorp D 2004 Nano Lett. 4 115
- [40] Svedberg F, Li Z, Xu H, Käll M 2006 Nano Lett. 6 2639
- [41] Fazio B, D'Andrea C, Foti A, Messina E, Irrera A, Donato M G, Villari V, Micali N, Maragò O M, Gucciardi P G 2016 *Sci. Rep.* 6 26952
- [42] Xu H, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 Phys. Rev. E 62 4318
- [43] Tong L, Miljkovic V D, Johansson P, Käll M 2011 Nano Lett. 11 4505
- [44] Herrmann L O, Valev V K, Tserkezis C, Barnard J S, Kasera S, Scherman O A, Aizpurua J, Baumberg J J 2014 *Nat. Commun.* 5 4568
- [45] Toussaint K C, Liu M, Pelton M, Pesic J, Guffey M J, Guyot-Sionnest P, Scherer N F 2007 Opt. Express 15 12017
- [46] Liu H, Ng J, Wang S B, Lin Z F, Hang Z H, Chan C T, Zhu S N 2011 Phys. Rev. Lett. 106 087401
- [47] Tumkur T U, Yang X, Cerjan B, Halas N J, Nordlander P, Thomann I 2016 Nano Lett. 16 7942
- [48] Tumkur T, Yang X, Zhang C, Yang J, Zhang Y, Naik G V, Nordlander P, Halas N J 2018 Nano Lett. 18 2040
- [49] Zhang C, Tumkur T, Yang J, Lou M, Dong L, Zhou L, Nordlander P, Halas N J 2018 Nano Lett. 18 6509
- [50] Merlein J, Kahl M, Zuschlag A, Sell A, Halm A, Boneberg J, Leiderer P, Leitenstorfer A, Bratschitsch R 2008 Nat. Photon. 2 230
- [51] Hansen P M, Bhatia V K, Harrit N, Oddershede L 2005 Nano Lett. 5 1937
- [52] Zelenina A S, Quidant R, Badenes G, Nieto-Vesperinas M 2006 Opt. Lett. **31** 2054
- [53] Gargiulo J, Violi I L, Cerrota S, Chvátal L, Cortés E, Perassi E M, Diaz F, Zemánek P, Stefani F D 2017 ACS Nano 11 9678
- [54] Huergo M A, Maier C M, Castez M F, Vericat C, Nedev S, Salvarezza R C, Urban A S, Feldmann J 2016 ACS Nano 10 3614
- [55] Li Z, Zhang S, Tong L, Wang P, Dong B, Xu H 2013 ACS Nano 8 701
- [56] Chen H, Liu S, Zi J, Lin Z 2015 ACS Nano 9 1926
- [57] Chen H, Ye Q, Zhang Y, Shi L, Liu S, Jian Z, Lin Z 2017 *Phys. Rev. A* 96 023809
- [58] Cao T, Mao L, Gao D, Ding W, Qiu C W 2016 Nanoscale 8 5657
- [59] Gao D, Shi R, Huang Y, Gao L 2017 Phys. Rev. A 96 043826
- [60] Bian X, Gao D L, Gao L 2017 Opt. Express 25 24566
- [61] Yang Y, Shi Z, Li J, Li Z Y 2016 Photon. Res. 4 65

- [62] Yang Y, Jiang X, Ruan B, Dai X, Xiang Y 2018 Opt. Mater. Express 8 211
- [63] Wenjie Y, Longkun Y, Jianing C, Yaqi W, Peijie W, Zhipeng L 2017 Adv. Mater. 29 1702893
- [64] Nan F, Yan Z 2018 Nano Lett. 18 4500
- [65] Wu W, Zhu X, Zuo Y, Liang L, Zhang S, Zhang X, Yang Y 2016 ACS Photon. 3 2497
- [66] Volpe G, Quidant R, Badenes G, Petrov D 2006 Phys. Rev. Lett. 96 238101
- [67] Ivinskaya A, Petrov M I, Bogdanov A A, Shishkin I, Ginzburg P, Shalin A S 2017 Light-Sci. Appl. 6 e16258
- [68] Righini M, Zelenina A S, Girard C, Quidant R 2007 Nat. Phys. 3 477
- [69] Righini M, Volpe G, Girard C, Petrov D, Quidant R 2008 Phys. Rev. Lett. 100 186804
- [70] Guo G, Feng T, Xu Y 2018 Opt. Lett. 43 4961
- [71] Chen J, Ng J, Lin Z, Chan C T 2011 Nat. Photon. 5 531
- [72] Wei H, Pan D, Zhang S, Li Z, Li Q, Liu N, Wang W, Xu H 2018 Chem. Rev. 118 2882
- [73] Yang L, Li P L, Wang H, Li Z 2018 Chin. Phys. B 27 94216
- [74] Li P, Pan D, Yang L, Wei H, He S, Xu H, Li Z 2019 *Nanoscale* 11 2153
- [75] Yang C, Pan D, Tong L, Xu H 2016 Nanoscale 8 19195
- [76] Lu J, Yang H, Zhou L, Yang Y, Luo S, Li Q, Qiu M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 043601
- [77] Huang Q, Lee J, Arce F T, Yoon I, Angsantikul P, Liu J, Shi Y, Villanueva J, Thamphiwatana S, Ma X, Zhang L, Chen S, Lal R, Sirbuly D J 2017 Nat. Photon. 11 352
- [78] Righini M, Ghenuche P, Cherukulappurath S, Myroshnychenko V, García de Abajo F J, Quidant R 2009 Nano Lett. 9 3387
- [79] Grigorenko A N, Roberts N W, Dickinson M R, Zhang Y 2008 Nat. Photon. 2 365
- [80] Zhang W, Huang L, Santschi C, Martin O J 2010 Nano Lett. 10 1006
- [81] Tsuboi Y, Shoji T, Kitamura N, Takase M, Murakoshi K, Mizumoto Y, Ishihara H 2010 J. Phys. Chem. Lett. 1 2327
- [82] Roxworthy B J, Ko K D, Kumar A, Fung K H, Chow E K, Liu G L, Fang N X, Toussaint Jr K C 2012 Nano Lett. 12 796
- [83] Tanaka Y, Kaneda S, Sasaki K 2013 Nano Lett. 13 2146
- [84] Berthelot J, Acimovic S S, Juan M L, Kreuzer M P, Renger
- J, Quidant R 2014 Nat. Nanotechnol. 9 295
 [85] Yoo D, Gurunatha K L, Choi H K, Mohr D A, Ertsgaard C T, Gordon R, Oh S H 2018 Nano Lett. 18 3637
- [86] Juan M L, Gordon R, Pang Y, Eftekhari F, Quidant R 2009 Nat. Phys. 5 915
- [87] Chen C, Juan M L, Li Y, Maes G, Borghs G, van Dorpe P, Quidant R 2012 Nano Lett. 12 125
- [88] Mestres P, Berthelot J, Aćimović S S, Quidant R 2016 Light-Sci. Appl. 5 e16092
- [89] Jensen R A, Huang I C, Chen O, Choy J T, Bischof T S, Lončar M, Bawendi M G 2016 ACS Photon. 3 423
- [90] Yoon S J, Lee J, Han S, Kim C K, Ahn C W, Kim M K, Lee Y H 2018 Nat. Commun. 9 2218
- [91] Sainidou R, Garcia de Abajo F J 2008 Phys. Rev. Lett. 101 136802
- [92] Huang W H, Li S F, Xu H T, Xiang Z X, Long Y B, Deng H D 2018 Opt. Express 26 6202
- [93] Shao L, Käll M 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1706272
- [94] Tong L, Miljkovic V D, Käll M 2010 Nano Lett. 10 268
- [95] Lehmuskero A, Ogier R, Gschneidtner T, Johansson P, Käll M 2013 Nano Lett. 13 3129
- [96] Shao L, Yang Z J, Andrén D, Johansson P, Käll M 2015 ACS Nano 9 12542
- [97] Andrén D, Shao L, Odebo Länk N, Aćimović S S, Johansson

P, Käll M 2017 ACS Nano 11 10053

- [98] Pelton M, Liu M, Kim H Y, Smith G, Guyot-Sionnest P, Scherer N F 2006 Opt. Lett. 31 2075
- [99] Wang K, Schonbrun E, Steinvurzel P, Crozier K B 2011 Nat. Commun. 2 469
- [100] Kermani H, Rohrbach A 2018 ACS Photon. 5 4660
- [101] Zheng Y, Ryan J, Hansen P, Cheng Y T, Lu T J, Hesselink L 2014 Nano Lett. 14 2971
- [102] Pan D, Wei H, Gao L, Xu H 2016 Phys. Rev. Lett. 117 166803
- [103] Rodríguez-Fortuño F J, Engheta N, Martínez A, Zayats A V 2015 Nat. Commun. 6 8799
- [104] Petrov M I, Sukhov S V, Bogdanov A A, Shalin A S, Dogariu A 2016 Laser Photon. Rev. 10 116
- [105] Wang K, Schonbrun E, Crozier K B 2009 Nano Lett. 9 2623
- [106] Dholakia K, Čižmár T 2011 Nat. Photon. 5 335
- [107] Padgett M, Bowman R 2011 Nat. Photon. 5 343
- [108] Friese M E J, Nieminen T A, Heckenberg N R, Rubinsztein-Dunlop H 1998 Nature 394 348
- [109] Albaladejo S, Marqués M I, Laroche M, Sáenz J J 2009 Phys. Rev. Lett. 102 113602
- [110] Dienerowitz M, Mazilu M, Reece P J, Krauss T F, Dholakia K 2008 Opt. Express 16 4991
- [111] Yan Z, Scherer N F 2013 J. Phys. Chem. Lett. 4 2937
- [112] Tsai W Y, Huang J S, Huang C B 2014 Nano Lett. 14 547
- [113] Zhan Q 2004 Opt. Express 12 3377
- [114] Min C, Shen Z, Shen J, Zhang Y, Fang H, Yuan G, Du L, Zhu S, Lei T, Yuan X 2013 Nat. Commun. 4 2891
- [115] Zhang Y, Shen J, Xie Z, Dou X, Min C, Lei T, Liu J, Zhu S, Yuan X 2017 Nanoscale 9 10694
- [116] Taylor M A, Waleed M, Stilgoe A B, Rubinsztein-Dunlop H, Bowen W P 2015 Nat. Photon. 9 669
- [117] Huft P R, Kolbow J D, Thweatt J T, Lindquist N C 2017 Nano Lett. 17 7920
- [118] Liu M, Zentgraf T, Liu Y, Bartal G, Zhang X 2010 Nat. Nanotechnol. 5 570
- [119] Wang S B, Chan C T 2014 Nat. Commun. 5 3307
- [120] Zhao Y, Saleh A A E, van de Haar M A, Baum B, Briggs J A, Lay A, Reyes-Becerra O A, Dionne J A 2017 Nat. Nanotechnol. 12 1055
- [121] Chen H, Jiang Y, Wang N, Lu W, Liu S, Lin Z 2015 Opt. Lett. 40 5530
- [122] Kamandi M, Albooyeh M, Veysi M, Rajaei M, Zeng J, Wickramasinghe H K, Capolino F 2018 ACS Photon. 5 4360
- [123] Phillips D B, Padgett M J, Hanna S, Ho Y L D, Carberry D M, Miles M J, Simpson S H 2014 Nat. Photon. 8 400
- [124] Toscano G, Straubel J, Kwiatkowski A, Rockstuhl C, Evers F, Xu H, Mortensen N A, Wubs M 2015 Nat. Commun. 6 7132
- [125] Yang L, Wang H, Fang Y, Li Z 2016 ACS Nano 10 1580
- [126] Wang H 2018 Sci. Rep. 8 9589
- [127] Wang H, Huang S, Xie W, Lin J, Yang L, Li Z 2018 Proc. SPIE 10824, Plasmonics III 10824 1082404
- [128] Ni W, Ba H, Lutich A A, Jäckel F, Feldmann J 2012 Nano Lett. 12 4647
- [129] Jiang Y, Narushima T, Okamoto H 2010 Nat. Phys. 6 1005
- [130] Hoshina M, Yokoshi N, Okamoto H, Ishihara H 2018 ACS Photon. 5 318
- [131] Zhang Y, Shen J, Min C, Jin Y, Jiang Y, Liu J, Zhu S, Sheng Y, Zayats A V, Yuan X 2018 Nano Lett. 18 5538
- [132] Ren Y X, Kelly T S, Zhang C, Xu H, Chen Z 2017 Opt. Lett. 42 627
- [133] Lin L, Wang M, Peng X, Lissek E N, Mao Z, Scarabelli L, Adkins E, Coskun S, Unalan H E, Korgel B A, Liz-Marzán L M, Florin E L, Zheng Y 2018 Nat. Photon. 12 195

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Advances in surface-enhanced optical forces and optical manipulations^{*}

Wang Han-Cong¹⁾²⁾ Li Zhi-Peng^{2)†}

1) (Fujian Key Laboratory of Automotive Electronics and Electric Drive, School of Information Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

2) (The Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure (NPNS), Department of Physics,

Capital Normal University, Beijing 100048, China) (Received 4 April 2019; revised manuscript received 24 May 2019)

Abstract

The localized surface plasmons in metal nanostructures under optical excitation will lead to near-field localization and enhancement, which have shown important applications in surface enhancement spectroscopy, ultra-sensitive sensing, microfluidic chip, enhanced optical force, etc. The plasmon resonance and the resulting electric field enhancement strongly depend on wavelength and structure geometry. As a result, the optical force will be closely related to the field distribution, that is, the optical force can be used to manipulate and sort plasmonic metal structures. The large near-field enhancement and gradient of metal nanoparticle aggregates can also be used as a "plasmonic tweezer" to manipulate other particles. Furthermore, in the case of changing the incident polarization and even for a new type of structured laser beam, the optical manipulation has a higher degree of freedom. In this review, having briefly introduced the plasmon-enhanced optical force, we focus on the recent advances in the following three aspects: 1) the manipulation of plasmonic nanoparticles by optical tweezer, 2) the manipulation of other particles by plasmonic tweezer, and 3) dependence of plasmonic optical force on the polarization, optical angular momentum, structured light and the structured chirality. Comparing with other topics of plasmon- enhanced light-interactions, there is plenty of room for further developing the plasmon-enhanced optical force and optical manipulation. Several research trends can be foreseen. 1) More precise optical manipulating and sorting of nanoparticles (even sub-nanometer). For example, more sensitive special resonant modes (e.g. Fano resonance) of plasmonic nanostructure can be utilized. For some nanostructures with small feature sizes, especially when the gap size is close to 1 nm, the non-local effect has a certain effect on the plasmon resonance. Therefore, when calculating the optical force in this case, non-local effects and possibly other quantum effects should be considered. 2) Richer laser fields, that is, using various new structured fields and chiral structures provides a higher degree of freedom for the optical forces and optical manipulation. Also, the localized surface plasmons can be combined with propagating surface plasmons. 3) Wider applications of plasmonic optical forces, especially in combination with other effects and even interdiscipline, e.g. enhanced spectroscopy, enhanced single particle chemical reactions, nonlinear optical effects, and photothermal manipulations.

Keywords: surface plasmons, metal nanoparticles, optical force, optical manipulation

PACS: 41.85.-p, 42.50.Wk, 61.46.Df, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190606

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774245, 11704266), the Fok Ying Tung Education Foundation (Grant No. 151010), the Training Program of the Major Research Plan of Capital Normal University, China, and the Startup Foundation for New Faculty of Fujian University of Technology, China (Grant No. GY-Z160049).

[†] Corresponding author. E-mail: zpli@cnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

微纳光子结构中光子和激子相互作用

段雪珂 任娟娟 郝赫 张淇 龚旗煌 古英

Interactions between photons and excitons in micro-nano photonic structures Duan Xue-Ke Ren Juan-Juan Hao He Zhang Qi Gong Qi-Huang Gu Ying 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 144201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190269 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190269 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

利用石墨烯等离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

非对称光束干涉制备二维微纳光子结构研究

Fabrication of two-dimensional micro-nano photonic structures by symmetry-lost beams interference 物理学报. 2017, 66(21): 217801 https://doi.org/10.7498/aps.66.217801

介电常数近零模式与表面等离激元模式耦合实现宽带光吸收 Broadband absorption caused by coupling of epsilon-near-zero mode with plasmon mode 物理学报. 2018, 67(20): 207301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181106

阿基米德螺旋微纳结构中的表面等离激元聚焦

Focusing surface plasmon polaritons in archimedes' spiral nanostructure 物理学报. 2015, 64(19): 194201 https://doi.org/10.7498/aps.64.194201

金纳米柱阵列表面等离子体激元与J-聚集分子强耦合作用

Strong coupling between J-aggregates and surface plasmon polaritons in gold nanodisks arrays 物理学报. 2016, 65(23): 231101 https://doi.org/10.7498/aps.65.231101

表面等离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
专题: 等离激元增强光与物质相互作用

微纳光子结构中光子和激子相互作用*

段雪珂1) 任娟娟1) 郝赫1) 张淇1) 龚旗煌1)2)3)4) 古英1)2)3)4)

1) (北京大学物理学院,人工微结构和介观物理国家重点实验室,北京 100871)

2) (北京大学,教育部纳光电子前沿中心&量子物质科学协同创新中心,北京 100871)

3) (山西大学,极端光学协同创新中心,太原 030006)

4) (北京量子信息科学研究院,北京 100193)

(2019年2月27日收到; 2019年4月11日收到修改稿)

微纳光子结构中超强的光场局域给光和物质相互作用带来了新的研究机遇.通过设计光学模式,微纳结构中的光子和激子可以实现可逆或者不可逆的能量交换作用.本文综述了我们近年来在微纳结构,尤其是表面等离激元及其复合结构中光子和激子在强弱耦合区域的系列研究工作,如高效可调谐及方向性的单光子发射,利用电磁真空构造增强光子和激子的耦合等.这些工作为微纳尺度上光和物质作用提供了新的物理内容,在芯片上量子信息过程及可扩展的量子网络构建中有潜在应用.

关键词:表面等离激元,腔量子电动力学,强耦合,弱耦合 PACS: 42.50.Pq, 73.20.Mf, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.68.20190269

1 引 言

随着微纳加工技术的发展,人们制备出多种微 纳光子结构 (如光子晶体、微纳金属结构、微纳光 纤、超材料超表面等)和低维光子材料 (石墨烯、二 硫化钼和黑磷等),并进行了深入研究.由于具有光 限制能力强的特点,微纳光子结构中新的物理效应 层出不穷,并且广泛用于表面增强拉曼散射^[1-4]、 非线性光学^[5]和光电集成^[6]等多个领域.由于超 小的模式体积,微纳结构的光学模式在腔量子电动 力学、量子信息以及光和物质相互作用方面,也有 着很大优势^[7,8].2011年,Benson^[9]的综述文献中 明确指出微纳光子结构和量子体系的结合能够带 来比单种结构更多的优势,如自发辐射抑制或增 强、光子和激子强耦合、量子非线性效应等,对于 微纳光芯片的量子光源和量子逻辑操控有重要的 研究意义.

本文首先总结微纳结构中光子和激子相互作 用的原理及其发展现状,然后综述我们近年来在微 纳结构,尤其是表面等离激元及其复合结构中光子 和激子在强弱耦合区域的系列研究工作,如高效可 调谐及方向性的单光子发射,利用电磁真空构造增 强光子和激子的耦合等.这些工作为微纳尺度上光 和物质作用提供了新的物理内容,可用于指导芯片 上量子信息过程及可扩展的量子网络构建.

2 微纳结构中光子和激子相互作用 原理及现状

2.1 腔量子电动力学基本原理

腔量子电动力学 (cavity quantum electro-

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2018YFB1107200)、国家自然科学基金 (批准号: 11525414, 11734001) 和广东省重点领域 研发计划 (批准号: 2018B030329001) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ygu@pku.edu.cn

dynamics, CQED), 研究的是在受限空间中量子化 光场和量子体系之间的相互作用^[10-18]. 这种相互 作用可以由 Jaynes-Cummings 模型描述^[19]. 在单 模光学腔中放置二能级量子体系, 采用偶极近似和 旋波近似后, 哈密顿量可以表示为

$$H = \hbar\omega_a \sigma^{\dagger} \sigma + \hbar\omega_c a^{\dagger} a + \hbar g \left(a^{\dagger} \sigma + a \sigma^{\dagger} \right), \qquad (1)$$

第一项是二能级量子体系的哈密顿量,其中 ω_a 表示量子体系的跃迁频率, $\sigma = |g\rangle\langle e|, \sigma^{\dagger} = |e\rangle\langle g|$ 分别是量子体系的升降算符, $|g\rangle$ 和 $|e\rangle$ 表示量子体系的基态和激发态;第二项是腔模的哈密顿量,其中 ω_c 表示腔模的频率, a^{\dagger} 和a分别为腔中光子产生与湮灭算符,且满足对易关系 $[a,a^{\dagger}] = 1$;第三项是它们的相互作用哈密顿量,g代表了两者之间的耦合强度.考虑腔模和量子体系的损耗后,实际体系的动力学演化过程可以用下面的主方程表示:

$$\dot{\rho} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} [H, \rho] - \frac{\gamma}{2} \left(\sigma^{\dagger} \sigma \rho - \sigma \rho \sigma^{\dagger} + \mathrm{H.c.} \right) - \frac{\kappa}{2} \left(a^{\dagger} a \rho - a \rho a^{\dagger} + \mathrm{H.c.} \right), \qquad (2)$$

其中 κ 为腔模的衰减速率, γ 为量子体系的自发辐 射衰减速率. g, κ, γ (如图 1(a) 所示) 这三个参数 是腔量子电动力学中最重要的物理量, 根据三者之 间的相对大小, 可以将腔与量子体系之间的耦合划 分为两个区域: 弱耦合区域和强耦合区域.

当 $g \ll (\kappa, \gamma)$ 时,量子体系与腔之间的耦合为 弱耦合.此时量子体系的自发辐射是不可逆转的 (如图 1(b)中的红线所示),由于腔模改变了量子 体系周围的电磁环境,自发辐射将会受到抑制或者 增强,如图 1(c)所示.正如 Purcell^[20]在1946年指 出,如果将量子体系放入谐振腔中,量子体系的自 发辐射速率将会被改变,也就是 Purcell效应.由 Weisskopf-Wigner 近似可得,真空中的自发辐射 速率为

$$\gamma_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{4\omega_a^3 \mu^2}{3\hbar c^3}.$$
 (3)

而经过与腔模的相互作用以后,量子体系的自发辐射速率变为γ₁,两者的比值为

$$F = \frac{\gamma_1}{\gamma_0} = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \frac{Q}{V},\tag{4}$$

这个比值被称为 Purcell 系数^[20], 它正比于腔的品 质因子 Q, 反比于腔模的模式体积 V. 通过使用模 式体积小、品质因子高的谐振腔, 可以得到大的 Purcell 系数. 这一点被广泛用于单光子源的制备^[21]和分子荧光增强中^[22-24].

反之当 $g \gg (\kappa, \gamma)$,即腔模与量子体系之间的 耦合远大于各自的损耗时,二者之间的相互作用达 到强耦合区域.此时量子体系和腔模之间周期性地 交换能量^[7,25] (如图 1(d) 所示),表现为腔模的透射 和原子的自发辐射谱线均出现了宽度为2g的拉比 劈裂^[16] (如图 1(b) 中的蓝线所示),还可以进一步 地观察到能级反交叉现象^[26].通常情况下,光学微 腔中量子体系的自发辐射速率很小, γ 可以忽略不 计.由于 $\kappa \propto 1/Q$,所以可以通过增加腔的品质因 子 Q来减小腔模的损耗.而对于耦合系数 g,在谐 振腔中的解析表达式^[27] 为

$$g = \mu \sqrt{\frac{\omega_c}{2\hbar\varepsilon V}},\tag{5}$$

其中 μ 是量子体系的偶极矩, ε 代表环境的介电常数, V 是腔模的模式体积. 根据 (5)式, 一般可采用两种方法来增强 g: 一种是增大量子体系的偶极矩, 如选用量子点、里德伯原子或者大分子等, 或者增加参与相互作用的量子体系个数 n, 这时等效偶极矩 $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n}\mu$; 另一种是减小腔模的模式体积 V.

2.2 微纳结构中光子和激子相互作用发展 现状

传统的 Fabry-Perot 腔尺寸通常比较大, 无法 满足集成和可扩展光路的需求. 近年来, 光学模式 体积小的光子晶体微腔、回音壁微腔、表面等离激 元微腔等,在增强光和物质的相互作用方面有着更 广泛的应用. 在弱耦合区域, 量子体系周围的电磁 模式密度受到微纳结构光学模式的调制,从而改变 了量子体系的自发辐射速率. 为获得大的自发辐射 速率的改变,研究者们提出了各种各样的微纳结 构. 光子晶体 [28] 可以有效地增强量子体系的辐射 速率^[29].适当设计的纳米腔可以提高量子体系与 某些特定模式的耦合效率[30]. 在纳米尺度具有优 异传导特性的介质纳米光纤也被用作控制辐射速 率,并得到高的光子提取效率[31-34]. 然而,在亚波 长介质结构中能够得到的最大的辐射效率增强也 才几十倍. 由于具有极强的光场局域和突破衍射极 限的能力,表面等离激元微腔在弱耦合领域的应用 更加广泛^[35-39]. Pelton^[40] 详细地阐述了金属颗粒 产生的局域表面等离激元对放置在周围的量子体 系自发辐射速率的影响. 在复合的表面等离激元结



图 1 (a) 腔量子电动力学体系, κ 为腔模的损耗, γ 为量子体系的自发辐射速率^[9], g 代表它们的耦合强度; (b) 弱耦合 (红线) 和 强耦合 (蓝线) 情况下的能量交换及透射谱^[9]; (c) 弱耦合下的自发辐射增强示意图^[7]; (d) 强耦合下的周期性能量交换示意图^[7] Fig. 1. (a) The cavity quantum electrodynamics system, κ is the damping rate of the cavity, γ is the spontaneous emission rate of the quantum system, and g is the coupling constant between the quantum system and the cavity mode^[9]; (b) the progress of the energy exchange and the transmission spectrum of the cavity for the weak coupling (red) and strong coupling (blue) regimes^[9]; (c) the enhancement of spontaneous emission for the weak coupling regime^[7]; (d) the periodic energy exchange for the strong coupling regime^[7].

构中,比如金纳米颗粒二聚体结构^[41]、纳米颗粒与 金属薄膜^[42,43],间隙表面等离激元^[44,45]拥有更局 域的场分布,在近几年被广泛应用于自发辐射的调 控中.进一步地,金属中自由电子沿某一个方向的 集体振荡场产生空间中各向异性的电磁场模式分 布^[35,38,39,46],通过精心设计表面等离激元微纳结构, 能够在量子体系周围形成各向异性的 Purcell 系数 环境^[19,20],从而用来控制电磁诱导透明谱^[47]以及 自发辐射谱线的线宽^[48]等.另外,表面等离激元结 构带来的近场局域还被用于量子发射体发光性质 的调控,如荧光增强^[22-24]和拉曼散射增强^[1,3,4,49] 等.在调控自发辐射速率的同时,金属纳米颗粒还 可以调控发射体的辐射方向^[50,51],因此金属纳米颗 粒往往也被称为纳米天线.

在强耦合区域,2004年,Yoshie 等^[52]和 Reithmaier 等^[53]分别实现了单个量子点在光子晶 体微腔中的强耦合.2005年,Peter等^[54]实现了量 子点在半导体微盘腔中的强耦合.2006年,研究者 们又在微球腔中实现了和NV色心的强耦合^[55,56], 以及实现了铯原子在微环芯腔中的强耦合^[57],用 于光子转换门的构造^[58].而对于表面等离激元结 构和量子发射体之间的强耦合作用的研究一般是 从多个量子体参与耦合开始的,这是因为多个量子 体系的有效偶极矩更大,更容易实现强耦合.理论 上, Delga 等^[59] 研究了在一个金属小球附近放置 多个放射体的结构中的强耦合作用, González-Tudela 等^[60] 也探讨了金属薄膜结构和多个量子发 射体进行强耦合的可能性. 实验上, Schlather 等^[61] 在金属二聚体形成的间隙结构中放置了多个分子, 实现了光与分子之间的强耦合并观察到了拉比劈 裂现象. Zengin等^[62]将分子层放置在银三棱柱结 构附近,也是观察到了拉比劈裂的现象,从而说明 了光与物质之间的强耦合相互作用. 在芯片上量子 信息的发展中,单个量子体系和单个微纳结构的强 耦合具有更重要的意义. 2013年, Tame 等^[63]在以 "量子表面等离激元"为题的文章中,综述了表面等 离激元的量子化、单粒子性、增强和传导单光子源 的机制和强耦合的可能性等,随后,多个研究小组 在理论和实验上演示了单个量子体系和单个微纳 结构强耦合的核心特征:荧光或散射谱上的拉比劈 裂. 2016 和 2017 年, 英国剑桥大学的 Chikkaraddy 等^[64]和中山大学的Liu等^[65],利用具有超小模式 体积的间隙表面等离激元,实现了室温下的单分子 层次上的光子和激子强耦合现象.

3 自发辐射的调控与收集

基于 Purcell 效应,量子发射体自发辐射速率 的改变可以通过改变周围电磁场的局域态密度来 实现^[20].为了满足光学器件集成和可扩展的量子 网络的需要,可调控的自发辐射和单光子的有效收 集成为单光子源研究中的热点^[28-34,51,66-68].其中, 间隙表面等离激元结构^[41-43]由于具有极大的光学 模式密度,在自发辐射的增强中有着广泛的应用. 为此,我们采用间隙表面等离激元微纳结构,结合 一定的调控和收集机制,在理论上阐述了具有高发 射率、高收集率且可调控的单光子发射结构^[43,69-71].

在介质结构中,如光子晶体^[28,29]和纳米光 纤^[31-34],量子发射体的辐射速率仅能被增强几十 倍.而在表面等离激元纳米结构^[35-39,72-74]中,局 域表面等离激元很难收集单光子,传播的表面等离 激元结构中总的辐射速率又很低,这些限制了它们 的应用.为了克服它们的局限,能同时获得高效的 单光子发射和收集,研究者们在理论和实验上提出 了很多种复合表面等离激元微纳结构^[75-78].然而, 由于金属的损耗大,利用这些结构在纳米尺度内对 发射光子的收集和引导依旧是个问题.通过将单量 子点放入纳米金属棒与金属薄膜的纳米量级的间 隙中并与纳米光纤结合,我们演示了有效的单光子 发射和纳米尺度上一维低损的光传导,在实现芯片 单光子源方面有着潜在的应用^[43].

具体的结构如图 2 所示, 一个半径为 20 nm, 长度为a的银纳米棒和一个 52 nm 厚的金纳米薄 膜耦合在一起,中间有 10 nm 的间隙,在纳米间隙 中放置了一个沿z轴偏振的量子发射体,工作波长 为 680 nm. 另外一个低损耗的纳米介质光纤放置 在金属薄膜的上方,通过波矢匹配将单个的表面等 离激元模式转换成低损耗的光纤传播模式,从而使 传导的单光子可以直接用于片上光路. 在这种结构 中,我们发现量子发射体总的自发辐射速率可达 5000% (%是量子发射体在自由真空中的自发辐射 速率), 而沿表面等离激元通道的光子衰减速率也 可达1500%,两者均是只有金属薄膜时的几十倍. 特别地,利用波矢匹配的介质光纤将单光子导出, 在低损耗的介质波导中,单光子发射率可以达到真 空中的 290—770 倍. 这种新的原理会对芯片上的 亮单光子源和纳米激光器等研究领域有重要影响.



图 2 (a) 复合银纳米棒-金纳米薄膜间隙表面等离激元结构,模式匹配的低损耗介质纳米光纤放置在薄膜上方; (b) 量子发射体在间隙结构中沿不同衰减通道的自发辐射 归一化衰减速率^[43]

Fig. 2. (a) The coupled Ag nanorod-Au nanofilm gap plasmon system, with a phase-matched low loss dielectric nanofiber above the nanofilm; (b) the normalized decay rates of the quantum emitter in the gap structure into different decay channels^[43].

上述结构虽然取得了很高的自发辐射增强,但 一旦制备出来,自发辐射的速率将不可以再改变. 因此,如何实现主动连续的调控,是目前这一领域 面临的问题之一^[79,80].另外,如何克服损耗,高效 地收集量子体系发出的光子也一直是困扰人们的 问题.基于这两个问题,我们引入了液晶这样一种 折射率可以主动调控的材料,提出了基于液晶的可 调谐表面等离激元模式,并且在液晶-金属-超材料 的三明治平板结构中,自发辐射调控倍数可达 2.5倍,从而实现了对自发辐射的主动调控^[69].为 了获得更大的调控幅度,引入金属纳米棒,提出了 一种可调谐的间隙表面等离激元模式,实现了开关 比为 85 的自发辐射开关.为了解决光子导引和收 集问题,还设计了对称的方形介质波导光纤,使光 子的收集效率超过了 40%^[70].

如图 3 所示,在液晶-金属-超材料的三明治平板结构中加入了银纳米金属棒,形成可调谐的间隙



图 3 (a) 可调谐间隙表面等离激元结构; (b) 高对比度自发辐射开关, 随着折射率的变化, 自发辐射速率可以实行从 103₇₀ 到 8750₇₀ 的变化; (c) 高收集效率模拟图, 光子能量有 42% 被有效收集到光纤中^[70]

Fig. 3. (a) The hybrid tunable gap surface plasmon nanostructure; (b) the high-contrast switching of spontaneous emission, with the change of index, the spontaneous emission rate can be tuned from $103\gamma_0$ to $8750\gamma_0$; (c) the diagram of high-efficiency extracting, with 42% of the photons can be collected into the nanofibers^[70].

表面等离激元结构. 将量子点放置在间隙表面等离激元的"热点"处,使其可以感受到很强的自发辐射增强,此时改变液晶的折射率,会使"热点"的电场强度发生变化,进而影响其自发辐射的速率,实现了自发辐射速率从103%到8750%的调控,开关比达到了85,并且可以在纳秒之内,完成10倍对比度的开关效应,如图3(b)所示.为了解决光子导引问题,我们还设计了相位匹配的对称式介质光纤,使光子收集效率达到了42%,模拟的收集效果如图3(c),可见光子在介质光纤中可以实现低损的传播.这一设计实现了高对比度的自发辐射开关和光子导引,为纳米激光和单光子源提供了一个可集成的平台.

在片上器件的应用中,研究者们提出了很多种 在一维尺度收集辐射光子的方法^[74,81].然而,大的 自发辐射增强和辐射光子的高效一维收集仍不能 在同一结构中实现.这里,同时结合间隙表面等离 激元的场局域优势和倏逝波的传播优势,我们又提 出了复合的纳米线和纳米棒结构,在理论上演示了 同时达到大的自发辐射增强和亚波长尺度的有效 光子一维收集^[71].具体的结构如图 4(a)所示,长度 为 *a*,半径为 15 nm 的银纳米棒放置在半径为 *R* 的银纳米线 (或者介电常数为 8 的介质纳米线)上, 两者之间的间隙距离为 10 nm.沿 z 轴偏振的偶极 发射体放置在纳米间隙的中间,偶极子工作在可见 光波段 $\lambda = 780 \text{ nm}$. 通过优化尺寸和材料参数, 间 隙表面等离激元被激发的同时伴随着强局域的电 磁场,放置在其中的发射体的自发辐射可以被增强 成千上万倍. 另外辐射出的光子可以被亚波长局域 的倏逝模式直接收集并能通过纳米线进行传输.如 图 4(b) 所示, 在银纳米线和银纳米棒的复合系统 中可以得到14208倍的自发辐射增强,光子收集效 率可达 39.3%, 辐射光子在纳米光纤中的传播距离 大于25 um: 另外在介质纳米线和银纳米棒的复合 系统中, 如图 3(c) 所示, 自发辐射增强可以达到 3142 倍, 且 53% 的辐射光子可以通过介质纳米线 进行低损耗的传输. 当在纳米线下加上介质衬底, 或者当纳米线的横截面不是光滑的圆形时,总的自 发辐射增强和纳米线的收集效率也不会受到明显 的影响.这种结构结合了大的自发辐射增强、有效 的纳米尺度收集和光子的一维传输,对单光子源、 表面等离激元激光器和片上纳米器件的发展有着 重要的意义.

4 倏逝电磁真空下的强耦合与荧光 收集

强耦合腔量子电动力学系统可以产生一些量 子资源,如品质很好的单光子源或者量子纠缠等, 而它们是量子信息处理的重要资源.但是为了集成



图 4 (a) 纳米棒和纳米线的复合结构; (b) 银纳米线和银 纳米棒复合系统以及 (c) 介质纳米线和银纳米棒复合系统 中的各个衰减通道的归一化衰减系数^[71]

Fig. 4. (a) The coupled nanorod-nanowire system. The normalized decay rates into different channels in the coupled (b) Ag nanowire-Ag nanorod system and (c) dielectric nanowire- Ag nanorod system^[71].

以及可扩展的需要,必须发展模式体积更小的腔, 表面等离激元微腔就是一个很好的选择.很多小组 研究了表面等离激元结构和量子体系之间的强耦 合相互作用^[82,83],但是由于表面等离激元的内禀损 耗以及低的收集和传导效率,真正单个表面等离激 元结构和单个原子的强耦合很少实现^[64].倏逝波 广泛存在于各种纳米光子学结构中^[84–86],如金属 纳米线、介质纳米光纤、金属板、金属薄膜等,其中 金属纳米线和介质纳米光纤提供的是一维倏逝波, 而金属板和金属薄膜提供的是二维倏逝波.通常这 些倏逝波模式是被当做腔模来研究的^[87],然而把 它们当做强耦合的电磁背景还没有被研究过.我们 首先提出了倏逝真空的概念,即将倏逝波归为真空 背景中电磁模式的一部分,然后利用这种倏逝真空 去增强腔模和发射体的相互作用,并在一维或者二 维倏逝波的环境中,应用多种间隙表面等离激元结 构达到了强耦合,同时发出的荧光可以由倏逝波模 式进行高效的收集^[88–90].

首先,我们理论上研究了一种纳米尺度上的腔 量子电动力学系统,如图5所示,它包含一个量子 发射体和共振的银纳米腔,把这个系统放在由单模 金属纳米线或介质纳米线提供的一维倏逝波环境 中[88]. 在这个具有多个光学模式的复合体系中, 通 过精心的模式设计,一维倏逝波作为电磁背景,即 在倏逝电磁真空中,表面等离激元-量子发射体之 间的可逆相互作用得到增强. 量子体系和腔模之间 的耦合因子可以表示为 $g_0 = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}}{\hbar}$,其中 $\boldsymbol{\mu}$ 为量子 体系的跃迁偶极矩, E是表面等离激元腔体单光子 激发对应的电场值. 在倏逝电磁真空的作用下纳米 间隙中的电场值*E*将大大增加.在银纳米线提供倏 逝真空时,可得到量子发射体和银纳米腔的耦合因 子是没有倏逝波环境的 4.2 倍. 与此同时, 当量子 发射体的偶极矩是原子偶极矩量级时,自发辐射谱 出现了拉比劈裂. 另外自发辐射出的光子可以通过 金属或者介质纳米线上的倏逝波模式进行传导和 收集,收集效率为12%—47%;对于非相同直径的 银纳米线和介质纳米线,虽然利用银纳米线得到的 收集效率更大,但介质纳米线中光子可以进行低损 耗的传输.

进一步地,为讨论电磁真空倏逝深度对于光 子-激子相互作用的影响,我们又将纳米尺度上腔 量子电动力学系统放在由金属薄膜提供的二维倏 逝真空环境中,在理论上演示了通过改变倏逝深度 来增强耦合作用^[89].增大介质的介电常数,倏逝波 的倏逝深度减小,由于金属纳米微腔感受到了更大 的电场倏逝,得到的耦合系数增强越大.同时,通 过改变金属纳米微腔的大小,以及微腔和银薄膜之 间的距离,耦合系数增大程度进一步提高.如果把 圆柱形的金属微腔换成了锥型以及双锥型,可以得 到更大的耦合因子数值.若将一个微纳尺度的腔量 子电动力学系统看作一个量子节点,那么在二维倏 逝真空中可以放置多个这样的系统,从而形成可扩 展的量子网络.

金属微腔虽然能提供很强的场局域,但其内在





的固有损耗却是无法解决的,因此要实现强耦合必须要使得耦合系数 g 很大,才能满足 $g \gg \kappa$.而回音壁模式具有品质因子高、模式体积小等优点,也引起了广泛的研究^[91-94].为此我们还设计了一种介质纳米圆环-纳米线的复合结构,在理论上提出了在低损耗的情况下来增强光子-激子的相互作用机制^[90].如图 6(a)所示,在介质纳米圆环和介质纳米线之间有一个 5 nm 的间隙,相较于没有纳米线的情况,光场和原子的耦合因子 g 增强了 5 倍 (如图 6(b)所示),在此过程中,腔损耗 κ 和原子自发辐射 γ 一直远远小于 g,可以达到强耦合.另外我们发现,增大介质圆环的介电常数、增大介质纳米

线的介电常数以及减小间隙宽度能够提高耦合系数.这种在低损耗纳米尺度下实现强耦合的方法能够用于后续相关研究,如量子态操纵、量子纠缠和量子门等.

通过在亚波长尺度上进行电磁真空的构造, 我 们拓展了一种新的量子平台去研究腔量子电动力 学.在这种平台下, 传统腔量子电动力学体系中的 现象也可以在量子体系中得以实现, 如态操控、纠 缠、可逆相互作用等.同时在芯片集成的量子信息 技术和可扩展量子网络中有着潜在的应用.这种电 磁真空的构造还可以从纳米线或薄膜延伸到光子 晶体、超材料等更多的微纳光子材料中, 将它们更



图 6 (a) 介质纳米圆环-纳米线复合结构; (b) 纳米线存在时的耦合系数增强[90]

Fig. 6. (a) The hybrid nanotoroid-nanowire system; (b) the enhancement of the coupling coefficient in the nanogap with the nanowire^[90].

为复杂的光学模式作为电磁背景,进一步研究在微纳尺度上的光和量子体系相互作用.也可以引入如液晶或非线性光子晶体这种可以主动调控的因素,从而实现可调谐的光子和激子在强耦合区域的相互作用.

5 结 论

本文介绍了腔量子电动力学中光子和激子相 互作用的基本原理,总结了微纳光子结构尤其是金 属微纳结构中光和量子体系相互作用的发展现状, 并综述了本研究组近年来在表面等离激元结构中 的光子和激子的强弱耦合区域的相关工作,为微纳 尺度上光和物质作用提供了新的物理内容,可用于 指导芯片上量子信息过程及可扩展的量子网络构 建. 但是, 由于金属微纳结构具有损耗大的特点, 在很大程度上限制了它的应用. 将表面等离激元结 构和其他光子结构复合,形成杂化的损耗低的光学 模式,再和量子体系相互作用,将是今后的发展方 向之一. 近年来超表面[95]、手性光子结构[96]的兴 起,也为微纳尺度上光子和激子相互作用的调控及 其应用带来了新的研究机遇,可以利用微纳结构中 特有的近场耦合和波矢匹配等原理,在复合微纳光 子结构和手性光子结构中,设计单向性的多量子比 特量子逻辑门, 演示出基本逻辑和简单计算功能等.

参考文献

- [1] Nie S M, Emory S R, Chu S 1997 Science 275 1102
- [2] Patra P P, Chikkaraddy R, Tripathi R P, Dasgupta A, Kumar G P 2014 Nat. Commun. 5 4357

- [3] Xu H X, Bjerneld J E, Käll M, Börjesson L 1999 Phys. Rev. Lett. 83 4357
- [4] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 Phys. Rev. E 62 4318
- [5] Kauranen M, Zayats A V 2012 Nat. Photon. 6 737
- [6]~ Assefa S, Xia F N, Vlasov Y A 2010 Nature~46480
- [7] Vahala K J 2003 Nature **424** 839
- [8]~ Jacob Z, Shalaev V M 2011 Science~334~463
- [9] Benson O 2011 Nature **480** 193
- [10]~ Haroche S, Kleppner D 1989 Phys. Today 42 24
- [11] Walther H 1992 Phys. Rep. 219 263
- [12] Berman P R 1994 Cavity Quantum Electrodynamics (New York: Academic Press)
- [13] Mabuchi H, Doherty A C 2002 Science 298 1372
- [14] Haroch S, Raimond J M 2005 Exploring the Quantum (Oxford: Oxford Unversity Press)
- [15] Miller R, Northup T E, Birnbaum K M, Boca A, Boozer A D, Kimble H J 2005 J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys. 38 S551
- [16] Khitrova G, Gibbs H M, Kira M, Koch S W, Scherer A 2006 Nat. Phys. 2 81
- [17] Walther H, Varcoe B T, Englert B G, Becker T 2006 Rep. Prog. Phys. 69 1325
- [18] Reiserer A, Rempe G 2015 Rev. Mod. Phys. 87 1379
- [19] Jaynes E T, Cummings F 1963 Proc. IEEE 51 89
- [20] Purcell E M 1946 Phys. Rev. 69 681
- [21] Michler P, Kiraz A, Becher C, Schoenfeld W V, Petroff P M, Zhang L D, Hu E, Imamoglu A 2000 Science 290 2282
- [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 017402
- [24] Gerber S, Reil F, Hohenester U, Schlagenhaufen T, Krenn J R, Leitner A 2007 Phys. Rev. B 75 073404
- [25] Herrera F, Spano F C 2018 ACS Photonics 5 65
- [26] Zhang T C, Li G 2014 Advances in quantum optics (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) pp211-308 (in Chinese) [张天才, 李刚 2014 量子光学研究前沿 (上海:上 海交通大学出版社) 第211-308页]
- [27] Ren J J 2018 Ph. D. Dissertation (Beijing: Peking University) (in Chinese) [任娟娟 2018 博士学位论文 (北京: 北京大学)]
- [28] Leistikow M D, Mosk A P, Yeganegi E, Huisman S R, Lagendijk A, Vos W L 2011 Phys. Rev. Lett. 107 193903
- [29] Lodahl P, van Driel A F, Nikolaev I S, Irman A, Overgaag K, Vanmaekelbergh D, Vos W L 2004 Nature 430 654
- [30] Chang W H, Chen W Y, Chang H S, Hsieh T P, Chyi J I,

Hsu T M 2006 Phys. Rev. Lett. 96 117401

- [31] Klimov V V, Ducloy M 2004 Phys. Rev. A 69 013812
- [32] Bleuse J, Claudon J, Creasey M, Malik N S, Gérard J M, Maksymov I, Hugonin J P, Lalanne P 2011 *Phys. Rev. Lett.* 106 103601
- [33] Yalla R, Le Kien F, Morinaga M, Hakuta K 2012 Phys. Rev. Lett. 109 063602
- [34] Claudon J, Bleuse J, Malik N S, Bazin M, Jaffrennou P, Gregersen M, Sauvan C, Lalanne P, Gérard J M 2010 Nat. Photon. 4 174
- [35] Chance R R, Prock A, Silbey R 1975 J. Chem. Phys. 62 2245
- [36] Chen Y T, Nielsen T R, Gregersen N, Lodahl P, Mørk J 2010 *Phys. Rev. B* 81 125431
- [37] Jun Y C, Kekatpure R D, White J S, Brongersma M L 2008 *Phys. Rev. B* 78 153111
- [38] Akimov A V, Mukherjee A, Yu C L, Chang D E, Zibrov A S, Hemmer P R, Park H, Lukin M D 2007 Nature 450 402
- [39] Chang D E, Sørensen A S, Hemmer P R, Lukin M D 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 053002
- [40] Pelton M 2015 Nat. Photon. 9 427
- [41] Ringler M, Schwemer A, Wunderlich M, Nichtl A, Kürzinger K, Klar T A, Feldmann J 2008 Phys. Rev. Lett. 100 203002
- [42] Mock J J, Hill R T, Degiron A, Zauscher S, Chilkoti A, Smith D R 2008 Nano Lett. 8 2245
- [43] Lian H, Gu Y, Ren J J, Zhang F, Wang L J, Gong Q H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 193002
- [44] Russell K J, Liu T L, Cui S, Hu E L 2012 Nat. Photon. 6 459
- [45] Lévéque G, Martin O J F 2006 Opt. Express 14 9971
- [46] Chang D E, Sørensen A S, Demler E A, Lukin M D 2007 Nat. Phys. 3 807
- [47] Wang L J, Gu Y, Chen H Y, Zhang J Y, Cui Y P, Gerardot B D, Gong Q H 2013 Sci. Rep. 3 2879
- [48] Gu Y, Wang L J, Ren P, Zhang J Y, Zhang T C, Martin O J F, Gong Q H 2012 Nano Lett. 12 2488
- [49] Moskovits M 1985 Rev. Mod. Phys. 57 783
- [50] Novotny L, van Hulst N 2011 Nat. Photon. 5 83
- [51] Li Q, Wei H, Xu H X 2015 Nano Lett. 15 8181
- [52] Yoshie T, Scherer A, Hendrickson J, Khitrova G, Gibbs H M, Rupper G, Ell C, Shchekin O B, Deppe D G 2004 Nature 432 200
- [53] Reithmaier J P, Sek G, Loffler A, Hofmann C, Kuhn S, Reitzenstein S, Keldysh L V, Kulakovskii V D, Reinecke T L, Forchel A 2004 *Nature* 432 197
- [54] Peter E, Senellart P, Martrou D, Lemaître A, Hours J, Gérard J M, Bloch J 2005 Phys. Rev. Lett. 95 067401
- [55] Le Thomas N, Woggon U, Schops O, Artemyev M V, Kazes M, Banin U 2006 Nano Lett. 6 557
- [56] Park Y S, Cook A K, Wang H L 2006 Nano Lett. 6 2075
- [57] Aoki T, Dayan B, Wilcut E, Bowen W P, Parkins A S, Kippenberg T J, Vahala K J, Kimble H J 2006 Nature 443 671
- [58] Dayan B, Parkins A S, Aoki T, Ostby E P, Vahala K J, Kimble H J 2008 Science 319 1062
- [59] Delga A, Feist J, Bravo-Abad J, García-Vidal F J 2014 Phys. Rev. Lett. 112 253601
- [60] Gonzalez-Tudela A, Huidobro P A, Martín-Moreno L, Tejedor C, García-Vidal F J 2013 Phys. Rev. Lett. 110 126801
- [61] Schlather A E, Large N, Urban A S, Nordlander P, Halas N J 2013 Nano Lett. 13 3281
- [62] Zengin G, Wersall M, Nilsson S, Antosiewicz T J, Käll M, Shegai T 2015 Phys. Rev. Lett. 114 157401
- [63] Tame M S, McEnery K R, Özdemir S K, Lee J, Maier S A, Kim M S 2013 Nat. Phys. 9 329
- [64] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O

A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 Nature **535** 127

- [65] Liu R M, Zhou Z K, Yu Y C, Zhang T W, Wang H, Liu G H, Wei Y M, Chen H J, Wang X H 2017 *Phys. Rev. Lett.* 118 237401
- [66] Li Q, Wei H, Xu H X 2014 Nano Lett. 14 3358
- [67] Wei H, Pan D, Zhang S P, Li Z P, Li Q, Liu N, Wang W H, Xu H X 2018 Chem. Rev. 118 2882
- [68] Yablonovitch E 1987 Phys. Rev. Lett. 58 2059
- [69] Hao H, Ren J J, Chen H Y, Khoo I C, Gu Y, Gong Q H 2017 Opt. Express 25 3433
- [70] Hao H, Ren J J, Duan X K, Lu G W, Khoo I C, Gong Q H, Gu Y 2018 Sci. Rep. 8 11244
- [71] Duan X K, Ren J J, Zhang F, Hao H, Lu G W, Gong Q H, Gu Y 2018 Nanotechnology 29 045203
- [72] Ruppin R 1982 J. Chem. Phys. 76 1681
- [73] Sauvan C, Hugonin J P, Maksymov I S, Lalanne P 2013 Phys. Rev. Lett. 110 237401
- [74] Liaw J W 2008 IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 14 1441
- [75] Maksymov I S, Besbes M, Hugonin J P, Yang J, Beveratos A, Sagnes I, Robert-Philip I, Lalanne P 2010 *Phys. Rev. Lett.* 105 180502
- [76] Esteban R, Teperik T V, Greffet J J 2010 Phys. Rev. Lett. 104 026802
- [77] Chen X W, Agio M, Sandoghdar V 2012 Phys. Rev. Lett. 108 233001
- [78] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, Ciracì C, Fang C, Huang J, Smith D R, Mikkelsen M H 2014 Nat. Photon. 8 835
- [79] Lee J, Bao W, Ju L, Schuck P J, Wang F, Weber-Bargioni A 2014 Nano Lett. 14 7115
- [80] Ding Y H, Zhu X L, Xiao S S, Hu H, Frandsen L H, Mortensen N A, Yvind K 2015 Nano Lett. 15 4393
- [81] Curto A G, Volpe G, Taminiau T H, Kreuzer M P, Quidant R, van Hulst N F 2010 Science 329 930
- [82] Savasta S, Saija R, Ridolfo A, Stefano O D, Denti P, Borghese F 2010 ACS Nano 4 6369
- [83] Waks E, Sridharan D 2010 Phys. Rev. A 82 043845
- [84] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A 2005 Phys. Rep. 408 131
- [85] Tong L M, Gattass R R, Ashcom J B, He S L, Lou J Y, Shen M Y, Maxwell I, Mazur E 2003 Nature 426 816
- [86] Sun B Q, Gu Y, Hu X Y, Gong Q H 2011 Chin. Phys. Lett. 28 057303
- [87] Kato S, Aoki T 2015 Phys. Rev. Lett. 115 093603
- [88] Ren J J, Gu Y, Zhao D X, Zhang F, Zhang T C, Gong Q H 2107 Phys. Rev. Lett. 118 073604
- [89] Ren J J, Hao H, Qian Z Y, Duan X K, Zhang F, Zhang T C, Gong Q H, Gu Y 2018 J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 35 1475
- [90] Zhang Q, Ren J J, Duan X K, Hao H, Gong Q H, Gu Y 2018 *Chin. Opt. Lett.* **12** 000000
- [91] Armani D K, Kippenberg T J, Spillane S M, Vahala K J 2003 Nature 421 925
- [92] Spillane S M, Kippenberg T J, Vahala K J 2005 *Phys. Rev. A* 71 013817
- [93] Gorodetsky M L, Savchenkov A A, Ilchenko V S 1996 Opt. Lett. 21 453
- [94] Vernooy D W, Furusawa A, Georgiades N P, Ilchenko V S, Kimble H J 1998 Phys. Rev. A 5 7
- [95] Yu N F, Capasso F 2014 Nat. Mater. 13 139
- [96] Lodahl P, Mahmoodian S, Stobbe S, Rauschenbeutel A, Schneeweiss P, Volz J, Pichler H, Zoller P 2017 Nature 541 473

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Interactions between photons and excitons in micro-nano photonic structures^{*}

 $\begin{array}{cccc} \text{Duan Xue-Ke}^{1)} & \text{Ren Juan-Juan}^{1)} & \text{Hao He}^{1)} & \text{Zhang Qi}^{1)} \\ & \text{Gong Qi-Huang}^{1)2)3)4)} & \text{Gu Ying}^{1)2)3)4)^{\dagger} \end{array}$

1) (State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Nano-optoelectronics Frontier Center of Ministry of Education (NFC-MOE) and Collaborative Innovation Center of Quantum

Matter, Peking University, Beijing 100871, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

4) (Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China)

(Received 27 February 2019; revised manuscript received 11 April 2019)

Abstract

The strong localized field in micro-nano photonic structures brings new opportunities for the study of the light-matter interaction. By designing optical modes in these structures, photons and excitons in micronanostructures can exchange energy reversibly or irreversibly. In this paper, a series of our recent studies on the strong and weak photon-emitter coupling in micro-nano structures especially in plasmonic and their coupled structures are reviewed, such as the principle of efficient, tunable and directional single photon emission, and engineering the electromagnetic vacuum for enhancing the coupling between photon and exciton. These results provide new physical contents for the light-matter interactions on micro and nanoscale, and have potential applications in the on-chip quantum information process and the construction of scalable quantum networks.

Keywords: plasmonics, cavity quantum electrodynamics, strong coupling, weak coupling

PACS: 42.50.Pq, 73.20.Mf, 32.70.Cs

DOI: 10.7498/aps.68.20190269

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1107200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11525414, 11734001), and the Key Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2018B030329001).

[†] Corresponding author. E-mail: ygu@pku.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面等离激元光热效应研究进展

王善江 苏丹 张彤

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects Wang Shan-Jiang Su Dan Zhang Tong 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 144401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190476 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190476 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

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展

Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

阴极荧光在表面等离激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence characterization 物理学报. 2017, 66(14): 144201 https://doi.org/10.7498/aps.66.144201

利用石墨烯等离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

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元光热效应研究进展*

王善江 苏丹 张彤†

(东南大学电子科学与工程学院,南京 210096)

(2019年4月1日收到; 2019年5月5日收到修改稿)

表面等离激元微纳结构能够将光场束缚在亚波长尺度,实现突破光学衍射极限的光操控,并显著增强光 与物质的相互作用.在基于表面等离激元机理的光电器件研究中,微纳结构的自身光吸收通常被认为是损耗, 而通过光热效应,光吸收则可有效利用并转换成热能,其中的物理过程研究和应用是当前等离激元学领域的 热点方向.本文回顾了近年来表面等离激元微纳结构光热效应的相关工作,聚焦于表面等离激元热效应的物 理过程、热产生和热传导调控方式的研究进展.在此基础上,介绍了表面等离激元微纳结构在微纳加工、宽 谱光热转换等方面的应用.

关键词:表面等离激元,光与物质相互作用,光热效应 PACS: 44.10.+i,71.45.Gm,42.79.-e,73.20.Mf

1 引 言

近二十年以来, 表面等离激元学 (plasmonics) 作为纳米光子学的一个重要分支,在亚波长光传 输[1-3]、光学传感[4-6]、超分辨成像[7-9]等研究方向 取得了一系列重要进展和突破. 表面等离激元 (surface plasmons, SPs) 是导体中自由电子的集体 振荡,具有显著的近场局域增强和纳米聚焦等特 性,可实现纳米尺度下的光场传输与局域[10-12].在 诸多表面等离激元研究工作中,人们主要聚焦在光 学特性的探索及其应用研究方面,而系统中的热效 应往往被认为是负面的, 需加以抑制. 近年来, 随 着表面等离激元相关研究的逐步深化,如何理解并 有效利用表面等离激元光吸收产生的热能引起了 学术界的极大兴趣[13-15]. 一方面,由于表面等离激 元微纳结构高效的光耦合特性,在相同的光照条件 下, 微纳结构中产生的热量可达体材料的几十到上 千倍,从而在纳米尺度实现极高的温度梯度[16-18]. 另一方面,表面等离激元的热效应可通过材料、结 **DOI:** 10.7498/aps.68.20190476

构、光源特性进行调控,进而实现热源功率和温度 分布的人工设计^[19-21].因此,表面等离激元微纳结 构作为纳米尺度的可控热源,不仅在亚波长光热利 用方面获得了广泛的研究兴趣,同时还催生了一系 列纳米尺度下热能和其他形式能量转换的研究.本 文从表面等离激元微纳结构光热效应的基本过程 出发,描述了表面等离激元微纳结构热产生和热传 递过程的调控方式及相应的物理图像.在此基础 上,介绍了光热效应的应用.最后,我们探讨了该 领域存在的问题,并对其发展前景进行了展望.

2 表面等离激元光热效应的物理过程

2.1 表面等离激元的激励及弛豫

表面等离激元的光热效应包含光吸收、载流子 弛豫及热耗散过程,理解其中的光子、电子及声子 的相互作用是光热研究的关键所在.目前关于这方 面的理论主要出自于莱斯大学 Naomi J. Halas 及 加州理工学院 Harry A. Atwater 等的观点.图1展

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0205800)和国家自然科学基金(批准号: 61875241, 11734005)资助的课题.

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†] 通信作者. E-mail: tzhang@seu.edu.cn



图 1 表面等离激元弛豫产生热的过程及相应时间域 (a)—(d)分别是表面等离激元激发 (t = 0 s)、朗道阻尼 (t = 1—100 fs)、 热载流子弛豫 (t = 100 fs—1 ps)及热耗散的过程 (t = 100 ps—10 ns)^[22]

Fig. 1. Process and time scale of heat generation from SPs decaying: (a)–(d) Illustrates the process of heat generation by excitation of SPs (t = 0 s), Landau damping (t = 1-100 fs), decaying of hot carriers (t = 100 fs–1 ps), and final heat diffusion to surroundings (t = 100 ps–10 ns)^[22].

示了表面等离激元微纳结构吸收光子后在不同时间尺度下热产生的物理图像,其具体过程如下^[22,23]: 当光入射到金属表面时,将激发表面电子的集体振荡(图 1(a)),此时,微纳结构的局域电场可增强几 十到数百倍,并强烈地吸收入射光能.在5—20 fs 的时间范围,表面等离激元通过电子-电子散射、表面-电子散射及辐射阻尼的方式迅速衰退,并在结构中激发出高能电子(图 1(b)).随后,高能电子以费米速度(约 10⁶ m/s)迅速扩散^[23],在约 100 fs 时间内将动能再分布到整个结构的电子中,该过程通常被认为是"非热"(non-thermal)的.在 100 fs 到 1 ps 的时间范围,电子能量通过电子-电子散射过程实现再分布(图 1(c)),随后电子将能量转移给晶格(约几皮秒).最后,在 100 ps 到 10 ns 时间,能 量以热能的形式向周围环境介质中耗散 (图 1(d)). 表面等离激元的激发-热耗散的过程与表面等离激 元弛豫产生的高能电子的产生、输运及能量转移等 过程相关,已有综述性文献对这一过程进行了充分 的归纳总结^[22-25].我们则聚焦在表面等离激元微 纳结构内部的热载流子弛豫产生热及其与周围环 境之间发生热交换的过程.

2.2 表面等离激元的热产生

通过分析不同时间尺度下表面等离激元的 弛豫过程,可以看出光能向热能的转换主要依赖于 表面等离激元微纳结构的局域电场增强及光吸 收过程^[26-28] (见图 2(b)),其热产生功率 Q可通 过热源密度 q(r)对微纳结构进行体积分得到:



图 2 (a) 直径为 40 nm 金纳米球; (b) 金纳米球电场分布特性, (c) 金纳米球热源密度分布; (d) 金纳米球稳态条件下的温度场分布, 其中入射光波长为 525 nm

Fig. 2. (a) The gold nanosphere with a diameter of 40 nm; (b) electromagnetic distribution of the gold nanosphere, (c) thermal density distribution of the gold nanosphere; (d) steady-state temperature field distribution of the gold nanosphere (the incident light wavelength is 525 nm).

 $Q = \int_{V} q(r) d^{3}r = \int_{V} \frac{1}{2} \operatorname{Re} [J^{*}(r) \cdot E(r)] d^{3}r, 其 中$ J(r) 是 电 流 密 度, E(r) 是 电 磁 场 强 度, 且 有 $J(r) = i\omega P \pi P = \varepsilon_{0}\varepsilon(\omega) E. 该公式可最终简化$ $\exists q(r) = \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}(\varepsilon(\omega))\varepsilon_{0}|E(r)|^{2}. 可以看出, 热源密$ g(r) 与表面等离激元微纳结构内部电场强度的平方成正比, 当表面等离激元微纳结构的尺度远小 于入射波长时, 微纳结构内部的电场近似均匀, 因 而热源密度也相对均匀 (图 2(c)).

由于金属的热导率一般远远大于周围介质的 热导率^[29],其内部产生的热能将以极短的时间 扩散,因此可近似地认定金属微纳结构中温度是 均匀的 (如图 2(d)所示).其温度分布可表示为 $\Delta T(r) = Q/(4\pi K_m r)$,式中 r是距离微纳结构中 心的距离, K_m 是微纳结构与周围环境 (假定其是 均匀介质) 之间的热传导系数.

3 表面等离激元热过程的调控

3.1 热产生过程调控

表面等离激元微纳结构的总热产生量是其热 源密度的函数,且正比于其内部电场增强幅度的平 方.因而,通过设计特殊形貌的表面等离激元微纳 结构和调节外部激励光场(偏振、波长及脉冲宽 度)等参数,可实现对局域电场强度及热产生过程 的精确调控.Baffou等^[30]利用电子束光刻的方式, 在金三角板上构造了密集的纳米孔洞结构(图 3(a)), 这些孔洞结构之间表面等离激元模式的相互耦合 带来了显著的局域电场增强,从而使得其温度提升 效率相比于无孔结构提高了 40%.de Abajo等^[31] 研究了由金纳米球组成的二聚体结构(图 3(b))与 入射光场偏振相关的热分布特性,发现在特定偏振



图 3 (a) 纳米光刻技术构建的多孔和无孔金三角板的热分布^[28]; (b), (c) 金纳米球二聚体结构在不同偏振下的电磁分布和对应的热分布^[29]; (d) 不同激励波长下, 叠层银纳米板的热分布^[30]; (e) 纳米星结构的热分布仿真结果^[35]; (f), (g) 金纳米棒二聚体结构的热分布及相应的局域电场分布^[28]

Fig. 3. (a) Thermal distribution of porous and non-porous gold nanoplates constructed by e-beam lithography^[28]; (b), (c) electromagnetic distribution and corresponding thermal distribution of gold nanosphere dimers under different polarizations^[29]; (d) thermal distribution of the tandem silver nanoplates at different excitation wavelengths^[30]; (e) simulation of thermal distribution of star-shaped nanostructure^[35]; (f), (g) thermal distribution and corresponding electromagnetic distribution of gold nanorod dimers^[28]. 角度下,由两个金纳米球带来的局域电场的"屏蔽 效应"(shadowing effect),可巧妙地调控任意金纳 米球单元结构的局域电场,从而获得不同的温度分 布(图 3(c)). Zhang 等^[32]研究了不同激励波长下 银纳米板三维叠层结构的热分布特性(图 3(d)所 示).当波长较短时,银纳米板产生热量主要集中在 表层;而当波长较长时,表面等离激元共振发生在 表层以下更深的位置,并在该位置产生热量.

值得一提的是, 热源密度与光学"热点"(即电场强度最大处)无必然联系^[33-36]. 这是由于热仅在表面等离激元微纳结构内部产生, 而电场最强的位置处于表面等离激元微纳结构与介质的界面. 例如, 在纳米星结构中^[37], 热源密度主要集中于纳米星结构的中间部分, 而不是处于纳米星的尖端处, 如图 3(e) 所示. Baffou 等^[30] 开展了类似的研究工作, 他们研究了金纳米棒组成的二聚体结构的热分布与局域电场增强的对应关系, 在两种不同的偏振条件下, 均发现局域电场增强幅度最大的位置并非具有最强的热源功率 (图 3(f) 和图 3(g)), 这是由于在介质中电流密度接近于零, 因此产生的焦耳热较小.

此外,表面等离激元微纳结构中的热产生还与 外部激励光源的脉冲宽度相关^[38-41],尤其是当激 励光源的脉冲宽度被压缩到皮秒乃至飞秒量级以 下时,表面等离激元微纳结构中的光吸收和晶格 热化过程就不能看作是连续的.此时,宏观的表述 连续激光与物质相互作用的热传导方程已不再适 用.为清晰地描述这一不连续的过程,目前广泛使 用的物理模型为超短脉冲激光与物质相互作用的 双温度模型^[42].在这一模型中,电子和晶格声子被 看作为两个相互独立的子系统,并通过电子-电子 相互碰撞、电-声相互作用以及声子-声子散射等 过程在不同时间域中达到各自的热平衡.由于超短 脉冲激光在达到电-声系统热平衡(若干皮秒到几 十皮秒)前就停止了辐照,其带来的瞬间大量自由 电子累积能够破坏微纳结构表面晶格原子的共价 键,从而促使微纳结构表面的晶格原子发生"熔融" (melting)^[43].相比于传统的热加工方式,超短脉冲 激光直接加速了微纳结构表面原子之间相互作用 的活跃度而不增加其热能,因而可被用来实现高度 局域的"非热"微纳加工^[44,45].

3.2 热传递过程调控

在表面等离激元微纳结构中产生大量的热能 以后,如何对随后的热传递过程进行精细设计与控 制,是实现表面等离激元光热高效利用的重要条 件,通过改变金属-介质界面的导热性能,可以加速 和减缓热的传递过程.如图 4(a)和图 4(b)所示, Kohane 等^[46]分别在金纳米壳和金纳米棒周围包 裹了一层还原氧化石墨烯 (rGO),相比于单一的表 面等离激元微纳结构和 rGO 结构,复合结构展现 出更强的光吸收能力,另外由于 rGO 导热系数高, 因此该复合结构可实现快速热扩散.另一方面,为



图 4 (a), (b) 金纳米壳 (棒)、金纳米壳 (棒)@氧化石墨烯 (GO) 以及金纳米壳 (棒)@还原氧化石墨烯 (rGO) 的红外温度像及不同 辐照时间下温度提升速率^[46]; (c)—(e) 金@硅多层壳结构、局域电场及其温度场分布^[49]

Fig. 4. (a), (b) Infrared temperature images of gold nanoshells (nanorods), gold nanoshells (nanorods)@graphene oxide (GO), and gold nanoshells (nanorods)@reduced graphene oxide (RGO) and the temperature-rising rate under different irradiation time^[46]; (c)–(e) gold@silicon multilayer shells structure and their electromagnetic distribution and temperature field distributions^[49].

了实现高度的局域热效应,选择将表面等离激元微纳结构置于低热传导系数 K_m的介质环境,或者在表面等离激元微纳结构与周围环境介质之间修饰一层"热阻"(thermal resistivity) 材料,使得热能从表面等离激元微纳结构内部向周围环境介质中扩散的速度减慢,从而将热能有效地局域在狭小的空间内,降低热损耗^[47,48]. de Abajo 等^[49]设计了一种由金和硅交替包裹的多层壳"纳米烘箱"(nanooven) 结构 (如图 4(c) 所示).并发现这种独特的结构具有显著的热局域效应,这是由金属-介质之间的热"势垒"以及共振条件下表面等离激元的近场增强引起的 (图 4(d) 和图 4(e)).

4 表面等离激元光热效应的应用

4.1 纳米焊接、塑形和组装

表面等离激元微纳结构可作为亚波长热源,突 破传统加热方式难以局域化的瓶颈,并具有高光热 转换效率的特点,在诸多领域都有重要的应用前 景.利用局部可控的温度场,可在极短的时间长度 下改变材料特性,实现微纳结构的构建.

相比于传统的热焊接技术,基于金属微纳结构 光热效应的纳米焊接技术展现了独特的优势: 1)加热"自限"效应 (self-limited)^[50],即加热效应仅 仅发生在金属微纳结构的"热点"处,且该效应随着 焊接完成自动减弱,进而终止烧结过程,因而不会 对周围的结构造成影响; 2)"熔点降低"特性^[51-53], 相比于块体材料,当尺寸缩小到纳米尺度的范围 时,其存在的大量高能量的自由原子使得其熔融时 所需焓变远小于块体材料,从而导致其熔点和表面 熔化温度均显著降低,使得微纳结构能够在常温下 进行焊接.在大多数的光热焊接工作中,所选用的 光源多为宽波段的连续光^[54,55].一些非连续光源, 如脉冲宽度短至纳秒乃至飞秒下的激光^[56-58],可 使得微纳结构仅仅在表面局域处发生连接,不会改 变其原始形态,而这与连续光下带来的烧结现象有 显著的区别.

更为特别的是,相比于稳态条件下更为均一的 热分布特性,超快激光诱导的瞬时加热效应能够在 微纳结构的光学"热点"处带来更高的温度提升,因 此,还可用来实现微纳结构单元的"各向异性"塑 形(连续激光下塑形通常是各向同性的).图5(a)—(c) 展示了飞秒激光对金纳米棒结构进行塑形的过程^[59], 在共振激发条件下,纳米棒尖端处局域电场增强带 来大量的电荷积累,电子与电子之间碰撞带来的电 子热效应使得纳米棒尖端相比于其他部位具有更 低的热稳定性,从而率先发生溶解,这种塑形使得 微纳结构的基本形貌得到了保证,同时还使得响应 光谱具有更窄的线宽.图5(d)—(f)则展示了典型 "热点"效应诱导的自组装过程^[60],即在金纳米棒 两端修饰特定热响应分子材料,利用超快激光在纳 米棒间隙"热点"产生的局部瞬时高温,进而形成特



图 5 (a)—(c) 飞秒激光诱导的光热微纳结构"塑形",(a) 光谱线宽变化及(b),(c) 金纳米棒塑形后形貌基本保持不变^[59];(d)—(f) "热点"自组装机制及高分辨透射电镜成像^[60]

Fig. 5. (a)–(c) The "shaping" of the nanostructure induced by femtosecond laser, (a) the spectral line width changes and (b), (c) the morphology of the gold nanorods remained basically unchanged after shaping^[59]; (d)–(f) "hot spot" self-assembly process and high-resolution transmission electron microscopy imaging^[60].

定排布的定向组装体.

4.2 宽谱光热转换器件

表面等离激元微纳结构之间的光耦合和热"累加效应"(accumulation effects)^[61] 拓宽了微纳结构的光吸收范围并提高了热功率,在宽光谱光热转换器件中得到了广泛的应用 (如图 6(a) 所示).在近期的一些报道中^[62-64] 提出通过构建特定排布的表面等离激元微纳结构和特殊的光传输通道实现太阳光谱中光-热的高效利用和转换. Zhang 等^[65] 研究了一种基于二维银纳米板团簇结构的超宽谱表面等离激元完美吸收体薄膜结构 (在 400—1100 nm 范围内光吸收率接近 100%),其中纳米板的尖端结



图 6 (a) 宽谱光吸收原理图; (b) 金纳米星@多孔硅复合 结构的宽谱光热转换器件^[66]; (c) 金纳米球/三维多孔氧化 铝复合结构的宽谱光吸收器件^[67]

Fig. 6. (a) The scheme of broad-spectrum optical absorption; (b) the broad-spectrum photothermal-conversion device of gold nanostar@porous silicon composite structure^[66]; (c) broad-spectrum optical absorption device with gold nanosphere/three-dimensional porous alumina composite structures^[67]. 构以及单元微纳结构之间的耦合效应可显著提升 光能的吸收. Ho 等^[66] 报道了一种由金纳米星与多 孔硅组成的太阳能热收集装置,能够吸收 400— 1200 nm 波段的光并高效地转换成热,其中低导热 性的多孔硅结构将产生的热能限制在金纳米星周 围,有效地避免了与周围环境接触带来的热损耗 (图 6(b)). 此外, Zhu 等^[67] 通过物理气相沉积技术 将金纳米颗粒沉积在三维多孔氧化铝的孔道中 (图 6(c)),构建了 0.4—10.0 μm 宽带的光吸收结构.

4.3 表面等离激元热效应与其他形式能量 的转换

利用表面等离激元光热效应产生的极高温度 梯度特性,光热可以进一步转换为力、电等其他形 式的能量,应用于光热操控和传输领域,其中最成 熟的应用是利用光-热-力能量转换作为一种新的捕 获粒子机制,即通过热势阱实现操纵微小颗粒的 "热镊"(如图 7(a) 所示).在局部对流和热泳作用 下,处于温度场中的微纳颗粒沿着温度梯度朝向或 背离热源中心运动.通过优化表面等离激元结构, 利用近场增强效应改变温度分布,进而对表面张力 和应力进行调控^[68].与传统光镊技术相比,基于表 面等离激元光热效应的热镊对捕获物有更大的作 用力和更远的操控范围,已经用于实现纳米颗粒、 DNA 及生物分子的无损捕获、聚集、定位和操纵^[69].





图 7 表面等离激元诱导的 (a) 光-热-力过程, (b) 光-热-电过程及 (c) 光-热-光过程

Fig. 7. SPs induced (a) photon-thermal-mechanical process,(b) photon-thermal-electrical process and (c) photon-thermal-optical process.

产生电势差,根据塞贝克效应 (Seebeck effect),电 势差的大小与材料塞贝克系数的差值及温差成 正比[70]. 如果温度梯度是由光激励产生, 那么材料 中产生的电势差将依赖于材料的光吸收及局域产 热效率. 由于表面等离激元光热效应的局域温度梯 度极大,有望实现纳米尺度的高效光-热-电转换 (图 7(b)),目前已有利用金纳米线实现二维材料探 测器的光-热-电响应提升的研究报道[71],但相关研 究刚刚起步. 另一方面, 由于表面等离激元纳米结 构的比表面积大,表面效应在其光电响应中扮演重 要角色,电子和声子因表面散射降低了其平均自由 程,因而微纳结构中塞贝克系数并非恒定,有望在 同一材料上实现光-热-电响应,突破了传统概念下 的材料限制[72]. 通过构建原子尺度的隧穿结, 可显 著提升表面等离激元微纳结构光-热-电响应,在 2017年报道的一项研究中,通过电迁移在金纳米 线上形成原子级别的间隙,进而构成隧穿结器件, 可观测到 10 mV 量级的电势差, 是单一金纳米线 光-热-电响应电压的数千倍,而其中的机理尚未明 晰, 文章中推测是表面等离激元结构中的光致热载 流子隧穿形成的电势差提升,为调控纳米尺度的表 面等离激元光热及热电子提供了重要的实验证据.

除了光热向其他能量过程的转换,表面等离激 元微纳结构的光热效应还可对其他能量进行调制, 例如热光调制^[73](图 7(c)).利用表面等离激元微纳 结构的亚波长纳米聚焦作用,为实现时间及空间内 光场的精细调控提供了技术手段^[74].除了通过改 变材料折射率间接地调控光子,表面等离激元光热 效应还可以调节有机荧光团的量子效率,实现对光 强的直接调节.在较高的温度下,荧光物质非辐射 衰退通道被热激活,这通常会导致量子效率降低, 因此可以通过引入表面等离激元微纳结构控制局 部荧光淬灭,从而提高微纳成像的分辨率^[75].

5 总结和展望

本文综述了表面等离激元微纳结构光热效应 的研究进展,着重介绍了表面等离激元微纳结构中 光-热转换的基本物理过程及调控方式,这些研究 表明表面等离激元微纳结构可作为优异的热产生 载体,不仅可实现高度局域的加热,还能作为超宽 带吸收的光热转换媒介.这种热效应还可引发一系 列新的能量转换过程,如表面等离激元诱导的光- 热-力、光-热-电以及光-热-光等过程.这些研究工作为更深入地探索光热物理本质及开发新型光电子器件开辟了崭新的途径,具有巨大的科学意义和潜在的应用价值.

然而, 表面等离激元微纳结构中的光热转换仍 有很多未知问题需要探索, 未来的工作可从在以下 几方面进一步拓展深入.

1) 表面等离激元弛豫产热是一个复杂的过程, 其中涉及的光子、电子及声子的相互作用使得它们 的模型更加错综复杂,例如,如何定量区分光-电和 光-热贡献仍是亟待解决的关键问题^[76-78].此外, 目前表面等离激元光热效应通常采用经典物理领 域的理论模型描述,如果结合量子光学,有望进一 步将表面等离激元光热效应拓展到量子光学器件 领域.

2)目前表面等离激元微纳结构热效应的表征 测试大多还是对其宏观的光热效应的测试结果,但 在这些过程中表面等离激元单元结构的实际温度 分布是未知的,相关的测试方法还尚未完全建立, 限制了该领域的发展.需要研制更高时间分辨率和 空间分辨率的热观测仪器,并对表面等离激元微纳 结构中的热产生、传导、分布和调控加以直观表征, 深入挖掘其物理本质.

3) 目前一批更前沿的光热学科及应用方向正 在兴起, 如单细胞水平的热微生物学^[79] 等, 这些前 沿的应用研究将进一步拓展表面等离激元光热理 论和应用领域.此外, 还可以进一步通过探索新的 表面等离激元材料、结构及传输模式拓展其应用范 围.如在材料上, 可采用重掺杂半导体材料^[80] 及类 石墨烯二维材料^[81] 等; 在传输模式上, 可利用基于 波导结构的表面等离极化激元^[82,83], 也为研究表面 等离激元光热效应内在的本质提供了更为丰富的 材料选择.

参考文献

- Ditlbacher H, Hohenau A, Wagner D, Kreibig U, Rogers M, Hofer F, Aussenegg F R, Krenn J R 2005 *Phys. Rev. Lett.* 95 257403
- Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, Laluet J Y, Ebbesen T W 2006 Nature 440 508
- [3] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R M, Gladden C, Dai L, Bartal G, Zhang X 2009 Nature 461 629
- [4] Lal S, Link S, Halas N J 2007 Nat. Photon. 1 641
- [5] Tong L, Wei H, Zhang S, Xu H X 2014 Sensors 14 7959
- [6] Pan D, Wei H, Gao L, Xu H X 2016 Phys. Rev. Lett. 117

166803

- [7] Fang N, Lee H, Sun C, Zhang X 2005 Science 308 534
- [8] High A A, Devlin R C, Dibos A, Polking M, Wild D S, Perczel J, de Leon N P, Lukin M D, Park H 2015 Nature 522 192
- [9] Su D, Zhang X Y, Ma Y L, Shan F, Wu J Y, Fu X C, Zhang L J, Yuan K Q, Zhang T 2018 *IEEE Photon. J.* 10 1
- [10] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Requich A A G, Atwater H A 2001 Adv. Mater. 13 1501
- [11] Maier S A 2006 IEEE J. Sel. Top. Quant. 12 1214
- [12] Zhang T, Su D, Li R Z, Wang S J, Shan F, Xu J J, Zhang X Y 2016 J. Photon. Energy 6 042504
- [13] Govorov A O, Richardson H H 2007 Nano Today 2 30
- [14] Baffou G, Quidant R 2013 Laser Photon. Rev. 7 171
- [15] Boriskina S V, Cooper T A, Zeng L, Ni G, Tong J K, Tsurimaki Y, Huang Y, Meroueh L, Mahan G, Chen G 2017 Adv. Opt. Photon. 9 775
- [16] Hogan N J, Urban A S, Ayala-Orozco C, Pimpinelli A, Nordlander P, Halas N J 2014 Nano Lett. 14 4640
- [17] Roxworthy B J, Bhuiya A M, Vanka S P, Toussaint Jr K C 2014 Nat. Commun. 5 3173
- [18] Donner J S, Baffou G, McCloskey D, Quidant R 2011 ACS Nano 5 5457
- [19] Zoric I, Zach M, Kasemo B, Langhammer C 2011 ACS Nano 5 2535
- [20] Baffou G, Quidant R, Girard C 2009 Appl. Phys. Lett. 94 153109
- [21] Chen X, Chen Y, Yan M, Qiu M 2012 ACS Nano 6 2550
- [22] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 Nat. Nanotech. 10 25
- [23] O'Brien K, Lanzillotti-Kimura N D, Rho J, Suchowski H, Yin X, Zhang X 2014 Nat. Commun. 5 4042
- [24] Pan M Y, Li Q, Qiu M 2016 *Physics* 45 379 (in Chinese) [潘 美妍, 李强, 仇旻 2016 物理 45 379]
- [25] Shan H Y, Zu S, Fang Z Y 2017 Laser & Optoelectronics Progress 54 030002 (in Chinese) [单杭永, 祖帅, 方哲宇 2017 激光与光电子学进展 54 030002]
- [26] Bell A P, Fairfield J A, McCarthy E K, Mills S, Boland J J, Baffou G, McCloskey D 2015 ACS Nano 9 5551
- [27] Sanchot A, Baffou G, Marty R, Arbouet A, Quidant R, Girard C, Dujardin E 2012 ACS Nano 6 3434
- [28] Baffou G, Berto P, Bermúdez Ureña E, Quidant R, Monneret S, Polleux J, Rigneault H 2013 ACS Nano 7 6478
- [29] Liu H B, Ascencio J A, Perez-Alvarez M, Yacaman M J 2001 Surf. Sci. 491 88
- [30] Baffou G, Girard C, Quidant R 2010 Phys. Rev. Lett. 104 136805
- [31] Baffou G, Quidant R, García de Abajo F J 2010 ACS Nano 4 709
- [32] Li R Z, Hu A, Bridges D, Zhang T, Oake K D, Peng R, Tumuluri U, Wu Z, Feng Z 2015 Nanoscale 7 7368
- [33] Khosravi Khorashad L, Besteiro L V, Wang Z, Valentin J, Govorov A O 2016 J. Phys. Chem. C 120 13215
- [34] Liu Z, Li Q, Zhang W, Yang Y, Qiu M 2015 Plasmonics 10 911
- [35] Metwally K, Mensah S, Baffou G 2017 ACS Photon. 4 1544
- [36] Chen H, Shao L, Li Q, Wang J F 2013 Chem. Soc. Rev. 42 2679
- [37] Ma H, Tian P, Pello J, Bendix P M, Oddershede L B 2014 Nano Lett. 14 612
- [38] Boulais E, Lachaine R, Hatef A, Meunier M 2013 J. Photoch. Photobio. C: Photochem. Rev. 17 26
- [39] Peng P, Hu A, Gerlich A P, Zou G, Liu L, Zhou Y N 2015

ACS Appl. Mater. Inter. 7 12597

- [40] González-Rubio G, Guerrero-Martínez A, Liz-Marzán L M 2016 Accounts Chem. Res. 49 678
- [41] Catone D, Ciavardini A, Di Mario L, Paladini A, Toschi F, Cartoni A, Fratoddi I, Venditti I, Alabastri A, Proietti Zaccaria R, O'Keeffe P 2018 J. Phys. Chem. Lett. 9 5002
- [42] Schoenlein R W, Lin W Z, Fujimoto J G, Eesley G L 1987 Phys. Rev. Lett. 58 1680
- [43] Hu A, Rybachuk M, Lu Q B, Duley W W 2007 Appl. Phys. Lett. 91 131906
- [44] Xing S, Lin L, Zou G, Liu L, Peng P, Wu A, Duley W W, Zhou Y N 2017 Nanotechnology 28 405302
- [45] Li R Z, Peng R, Kihm K D, Bai S, Bridges D, Tumuluri U, Wu Z, Zhang T, Compagnini G, Feng Z, Hu A 2016 Energy Environ. Sci. 9 1458
- [46] Lim D K, Barhoumi A, Wylie R G, Reznor G, Langer R S, Kohane D S 2013 Nano Lett. 13 4075
- [47] Zolotavin P, Alabastri A, Nordlander P, Natelson D 2016 ACS Nano 10 6972
- [48] Herzog J B, Knight M W, Natelson D 2014 Nano Lett. 14 499
- [49] Meng L, Yu R, Qiu M, García de Abajo F J 2017 ACS Nano 11 7915
- [50] Garnett E C, Cai W, Cha J J, Mahmood F, Conno S T, Christoforo M G, Cui Y, McGeheel M D, Brongersma M L 2012 Nat. Mater. 11 241
- [51] Hu A, Guo J Y, Alarifi H, Patane G, Zhou Y, Compagnini G, Xu C X 2010 Appl. Phys. Lett. 97 153117
- [52] Marzbanrad E, Hu A, Zhao B, Zhou Y 2013 J. Phys. Chem. C 117 16665
- [53] Yang C, Wong C P, Yuen M M F 2013 J. Mater. Chem. C 1 4052
- [54] Zhang X Y, Xu J J, Wu J Y, Shan F, Ma X D, Chen Y Z, Zhang T 2017 RSC Adv. 7 8
- [55] Yang H, Lu J, Ghosh P, Chen Z, Wang W, Ye H, Yu Q, Qiu M, Li Q 2018 Appl. Phys. Lett. 112 071108
- [56] Herrmann L O, Valev V K, Tserkezis C, Barnard J S, Kasera S, Scherman O A, Aizpurua J, Baumberg J J 2014 Nat. Commun. 5 4568
- [57] Li R Z, Hu A, Zhang T, Oakes K D 2014 ACS Appl. Mater. Inter. 6 21721
- [58] Fang L, Liu D, Wang Y, Li Y, Song L, Gong M, Li Y, Deng Z 2018 Nano Lett. 18 7014
- [59] González-Rubio G, Díaz-Núñez P, Rivera A, Prada A, Tardajos G, González-Izquierdo J, Bañares L, Llombart P, Macdowel L G, Palafox M A, Liz-Marzán L M, Peña-Rodríguez O, Guerrero-Martínez A 2017 Science 358 640
- [60] 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
- [61] Eaton S M, Zhang H, Herman P R, Yoshino F, Shah L, Bovatsek J, Arai A Y 2005 Opt. Express 13 4708
- [62] Wang P 2018 Environ. Sci.: Nano 5 1078
- [63] Yang M Q, Gao M, Hong M, Ho G W 2018 Adv. Mater. 30 1802894
- [64] Gao M, Zhu L, Peh C K, Ho G W 2019 Energy Environ. Sci. 12 841
- [65] Zhang X Y, Shan F, Zhou H L, Su D, Xue X M, Wu J Y, Chen Y Z, Zhao N, Zhang T 2018 J. Mater. Chem. C 6 989
- [66] Gao M, Peh C K, Phan H T, Zhu L, Ho G W 2018 Adv. Energy Mater. 8 1800711
- [67] Zhou L, Tan Y, Ji D, Zhu B, Zhang P, Xu J, Gan Q, Yu Z, Zhu J 2016 Sci. Adv. 2 e1501227

- [68] Lin L, Peng X, Wang M, Scarabelli L, Mao Z, Liz-Marzán L M, Becker M F, Zheng Y 2016 ACS Nano 10 9659
- [69] Furube A, Hashimoto S 2017 NPG Asia Mater. 9 e454
- [70] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, van der Zant H S, Steele G A, Castellanos-Gomez A 2013 Nano Lett. 132 358
- [71] Echtermeyer T J, Milana S, Sassi U, Eiden A, Wu M, Lidorikis E, Ferrari A C 2015 Nano Lett. 16 8
- [72] Zolotavin P, Evans C, Natelson D 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 1739
- [73] Heber A, Selmke M, Cichos F 2014 ACS Nano 8 1893
- [74] Chen X, Xia Q, Cao Y, Min Q, Zhang J, Chen Z, Chen H Y, Zhu J J 2017 Nat. Commun. 8 1498
- [75] Pellegrotti J V, Cortés E, Bordenave M D, Caldarola M, Kreuzer M P, Sanchez A D, Ojea I, Bragas A V, Stefani F D 2016 ACS Sensors 1 1351
- [76] Kamarudheen R, Castellanos G W, Kamp L P J, Clercx H J

H, Baldi A 2018 $A\,C\!S$ Nano 12 8447

- [77] 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
- [78] Zhou L, Swearer D F, Zhang C, Robatjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 *Science* **362** 69
- [79] Baffou G, Rigneault H, Marguet D, Jullien L 2014 Nat. Methods 11 899
- [80] Agrawal A, Singh A, Yazdi S, Singh A, Ong G K, Bustillo K, Johns R W, Ringe E, Milliron D J 2017 Nano Lett. 17 2611
- [81] Li X, Zhu J, Wei B 2016 Chem. Soc. Rev. 45 3145
- [82] Bernardi M, Mustafa J, Neaton J B, Louie S G 2015 Nat. Commun. 6 7044
- [83] Evans C I, Zolotavin P, Alabastri A, Yang J, Nordlanderet P, Natelson D 2017 Nano Lett. 17 5646

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects^{*}

Wang Shan-Jiang Su Dan Zhang Tong[†]

(School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China) (Received 1 April 2019; revised manuscript received 5 May 2019)

Abstract

Plasmonic nanostructure can efficiently manipulate light on a subwavelength scale, which can break through the optical diffraction limit and significantly enhance the interaction between light and matter. In the study of photoelectric devices based on the plasmonic mechanism, the absorption of light in surface plasmons is usually considered as loss, which needs to be suppressed. However, based on the photothermal effect, the light absorption of plasmonic nanostructure can be effectively utilized and converted into heat. The research of this new type of nano-heat source is a hot topic in the field of plasmonics. In this paper, we review the recent progress of the study of photothermal effects of plasmonic nanostructure, focusing on the physical process of heating effects, and the methods to control the temperature distribution in both the process of heat generation and the process of delivery of heat. Finally, the applications of nano-heat source in the fields of nano-fabrication and broad-spectrum photothermal conversion are also presented.

Keywords: surface plasmons, interaction between light and matter, photothermal effect

PACS: 44.10.+i, 71.45.Gm, 42.79.-e, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190476

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0205800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61875241, 11734005).

 $[\]dagger\,$ Corresponding author. E-mail: tzhang@seu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面等离激元纳米聚焦研究进展

李盼

Research progress of plasmonic nanofocusing

Li Pan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 146201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190564 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190564 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

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展 Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

阴极荧光在表面等离激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence characterization 物理学报. 2017, 66(14): 144201 https://doi.org/10.7498/aps.66.144201

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展 Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

表面等离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

Al纳米颗粒表面等离激元对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

阿基米德螺旋微纳结构中的表面等离激元聚焦

Focusing surface plasmon polaritons in archimedes' spiral nanostructure 物理学报. 2015, 64(19): 194201 https://doi.org/10.7498/aps.64.194201

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元纳米聚焦研究进展

李盼†

(首都师范大学物理系,北京市纳米光电子学重点实验室,北京 100048)

(2019年4月18日收到; 2019年5月19日收到修改稿)

表面等离激元是束缚于金属纳米结构表面的电磁模式,具有突破光学衍射极限和局域场增强等特点.当 表面等离激元沿一维锥形纳米结构表面传播时,由于纳米聚焦效应,使得等离激元能量汇聚于锥形结构的纳 米尖端,从而在该位置产生巨大的局域场增强.这一现象为电磁场能量在纳米尺度的定向输送提供了十分有 效的路径,在分子光谱增强及传感领域得到广泛的应用.本文对近年来表面等离激元纳米聚焦在纳米光子学 领域的研究进展进行了综述,并展望了这一领域未来的发展方向.

关键词:表面等离激元,锥形纳米结构,纳米聚焦,局域场增强 PACS: 62.23.-c, 78.67.-n, 73.20.Mf, 33.20.Fb

DOI: 10.7498/aps.68.20190564

1 引 言

表面等离激元是由光子/电子激发的金属表面 自由电子气的集体振荡.由于其具有在纳米级尺度 上操控光场的能力,表面等离激元光子学在过去二 十年间得到了广泛的关注和持续的发展,并成为最 引人注目的纳米光学的重要分支之一^[1-13].特别是 在电磁波的传输方面,传播的表面等离激元可以突 破光学衍射极限,实现亚波长至纳米尺度上的光学 信息传输和放大,从而使得表面等离激元金属纳米 光子元件成为用来构建全光光子回路的新型信息 载体^[5,14-26].

纳米聚焦是表面等离激元所具有的重要特性 之一,该概念由 Stockman^[27]于 2004 年提出,是指 表面等离激元沿锥形金属纳米结构传播时,传播能 量高度汇聚于锥形结构尖端的现象.表面等离激元 纳米聚焦效应使得在纳米结构尖端上通过远程激 发和传播形成电磁场"热点"成为可能.纳米聚焦还 具有焦点尺寸突破纳米尺度的特点,近几年在国际 上掀起了研究热潮^[28-38].例如,在增强光-物质相 互作用方面,借助纳米聚焦的作用,可使得金属锥 形纳米结构作为探针,实现对分子的远程激发及高 灵敏的光谱检测^[38-41].在近场成像领域,利用金属 针尖上的表面等离激元纳米聚焦,可实现传播表面 等离激元对被测物近场的探测及扫描成像,该方法 已被广泛地应用于扫描近场光学显微镜 (scanning near-field optical microscopy, SNOM)的相关研 究^[28,42,43].同时,随着纳米波导制备工艺的不断改 进,不同类型的纳米聚焦波导正逐渐被开发,为其 能够广泛应用于光子元件、生物细胞检测等各个领 域提供更多可行的方案.

本文将近年来表面等离激元纳米聚焦领域主 要的研究工作展开综述.第2节介绍了纳米聚焦效 应的机理,对传播表面等离激元如何突破光学衍射 极限,并实现纳米聚焦进行了分析.第3节介绍了 目前有关纳米聚焦波导的制备和表面等离激元传 输方面的研究进展,包括集成波导、金属针尖及化 学合成锥形纳米线三部分.第4节介绍了纳米聚焦 被用于增强表面等离激元与物质间的相互作用的 最新研究和应用.最后,对目前表面等离激元纳米

[†] 通信作者. E-mail: lipan01@cnu.edu.cn

^{© 2019} 中国物理学会 Chinese Physical Society

聚焦领域的工作进行了总结和展望.

2 纳米聚焦原理

对于普通的绝缘介质波导,被束缚在波导内的 传播光场,其色散关系表示为

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = (nk_0)^2 = \varepsilon_d \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad (1)$$

其中 $k = nk_0 = 2\pi n/\lambda_0$ 为传播光场的波数, k_0 和 λ_0 为真空中的波数和波长, ω 为传播光场的频率, n为波导的折射率, ε_d 为介质的介电常数.由 (1)式可知,在介质中传播的光场波矢实部 k_j (j = x, y, z)的取值必须满足关系 $-nk_0 \le k_j \le nk_0$,由 此规定了波矢的取值范围 $\Delta k = 2nk_0$,根据傅里叶 变换规定的不确定性关系 $\Delta r \cdot \Delta k \ge \pi$ (其中 Δr 为光场的实空间分布),可得到

$$\Delta r \geqslant \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\pi}{2nk_0}.$$
 (2)

(2) 式即空间光的衍射极限, 说明光场在空间中的 分布范围存在最小值, 其与波矢相关, 大小为 (*nk*₀)⁻¹ 量级. 由于衍射极限的限制, 光在空间尺度 小于衍射极限的波导上传播时, 其场分布将极大地 发散至周围空间中, 从而造成光信号的定向传输被 截止 (cut-off)^[24]. 因此, 为了构建纳米波导及纳米 光子学元件, 实现亚波长空间尺度下光信号的传播 和调控, 必须突破衍射极限的限制.

实现衍射极限的突破,根本在于提高电磁场的 波矢取值范围 Δk. 一个直接的方案是利用传播表 面等离激元来代替光子.这是由于表面等离激元相 比于光子,在相同频率下可具有更大的波矢.例如, 在金属薄膜和介质交界面上传播的表面等离激元, 其色散关系为

$$k_{\rm sp} = nk_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon_{\rm m}}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm d} \varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon_{\rm m}}}, \qquad (3)$$

$$\varepsilon_{\rm m} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2},$$
 (4)

其中 n 为介质的折射率, ε_d 和 ε_m 分别是介质和金属的介电常数, ω_p 为等离激元频率. 当 (4) 式满足 束缚关系 $\operatorname{Re}(\varepsilon_m) < -\varepsilon_d$ 时, 波矢实部可以表示为

$$k_{\rm sp} = nk_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{|\varepsilon_{\rm d}|}{|{\rm Re}\left(\varepsilon_{\rm m}\right)|}}} > nk_0. \tag{5}$$

(5) 式说明对于满足束缚关系的表面等离激元, 其 波矢大于介质中的光场. 通过 (2) 式说明其可具有 更小的空间分布 Δ*r*. 图 1(a) 为空间光与表面等离 激元色散关系的对比^[44], 随着频率 ω 的增加, 表面 等离激元与光子波矢的差别不断扩大.

对于一维金属波导 (例如纳米线) 上传播的表 面等离激元,利用贝塞尔函数可进一步将其表示为 一系列本征传播模式的叠加.对于具有横向对称的 圆柱形波导,这些本征模式可表示为

$$E_m(r,\varphi,z) = E_m(r) e^{i(m\varphi + k_z z)}, \qquad (6)$$

其中 m = 0, 1, 2 为角量子数, 对应不同的传播模 式; φ 为表面等离激元传播的相位; z 为传播方向. 将这些本征模式代入亥姆霍兹方程求解, 可获得表 面等离激元波矢满足的关系为^[29]

$$k_{0}^{2} \left(\frac{\mathbf{J}'_{m}\left(u\right)}{u \mathbf{J}_{m}\left(u\right)} - \frac{\mathbf{H}_{m}^{(1)'}\left(v\right)}{\mathbf{H}_{m}^{(1)'}\left(v\right)} \right) \left(\frac{\varepsilon_{1} \mathbf{J}'_{m}\left(u\right)}{u \mathbf{J}_{m}\left(u\right)} - \frac{\varepsilon_{2} \mathbf{H}_{m}^{(1)'}\left(v\right)}{v \mathbf{H}_{m}^{(1)}\left(v\right)} \right) - m^{2} k_{z}^{2} \left(\frac{1}{v^{2}} - \frac{1}{u^{2}} \right)^{2} = 0,$$
(7)

其中 $J_m(\cdot)$ 和 $H_m(\cdot)$ 分别为第一类和第三类贝塞尔



图 1 纳米聚焦原理 (a) 空间光与金属表面等离激元色散关系对比^[44]; (b) *m* = 0 模式波矢与波导半径的依赖关系^[29]; (c) 锥形波导上传播表面等离激元近场强度分布^[27]

Fig. 1. Mechanism of the nanofocusing: (a) Dispersion relations for spatial light and surface plasmons^[44]; (b) real part of the effective refractive index for the m = 0 mode as a function of the waveguide radius^[29]; (c) near field distribution of tapered waveguide^[27]. 本征函数, u 和 v分别对应 k_1R 和 k_2R (k_1 和 k_2 是 波导内部和外部的横向波矢分布, R 为波导半径, k_2 为沿波导传播方向的表面等离激元波矢分量. 对 应不同的 m, 可通过 (7) 式获得不同的波矢 k_2 . 相 比于高阶模式, 低阶的 m = 0 传播模式波矢 k_2 与 波导的半径大小有着密切的关系. 如图 1(b) 所示, k_2 的大小随波导半径的减小而快速增加, 意味着 m = 0 传播模式的场空间分布 Δr 的缩小. 因此, 对于在半径逐渐缩减的锥形纳米结构上传播的表 面等离激元, 其 m = 0 的传播模式由粗端传播至 细端时, 可在锥形的尖端位置形成高度汇聚的表面 等离激元局域场, 如图 1(c) 所示. 这一现象被称为 表面等离激元纳米聚焦效应. 已有研究表明, 纳米 聚焦效应可以将表面等离激元能量汇聚至纳米甚 至是亚纳米尺度^[27,45].

综上, 锥形金属纳米结构具有纳米聚焦特性, 原因在于其传播表面等离激元模式的波矢可随波 导半径的减小而增加, 从而增大了传播场强度分布 的空间局域性. 然而, 表面等离激元纳米聚焦在实 际应用中依然存在瓶颈, 因为 *m* = 0模式的表面 等离激元传播损耗要远远大于空间光 (即波矢存在 较大的虚部), 在很大程度上对金属纳米聚焦波导 的传输起到了限制. 因此, 如何推动纳米波导制备 技术的发展, 以实现高品质低损耗的表面等离激元 纳米聚焦光子学元件成为了目前相关研究领域的 关注热点.

3 纳米聚焦波导的制备及传输特性

相比于介质中的光场,表面等离激元在金属纳 米结构上的传播具有更高的损耗.因此,如何提升 表面等离激元在锥形波导上的传播长度,从而构建 出具有实际研究和应用价值的表面等离激元纳米 聚焦光子学元件,是纳米聚焦研究领域长期致力解 决的问题.近几年,得益于纳米制备技术的快速发 展,不同种类纳米聚焦波导的研究相继问世.本节 将针对这一方面的研究进展进行介绍.

3.1 集成波导

通过诸如电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀及纳米 压印等微纳加工手段,在金属纳米薄膜上制备出锥 形纳米带是构建纳米聚焦波导最常见的方法之一. 相比于化学腐蚀等其他制备手段,这种方法构建的 纳米结构更易与其他纳米光子元件和光子回路集成.同时,纳米带与纳米凹槽等集成波导相比,具有更小的传播损耗,并且更有利于在传播方向上构建锥形结构从而实现传播能量的汇聚.

纳米带波导的结构如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 根据表面等离激元在集成纳米光子元件上的功能, 可对应分为激发、传输和汇聚三个区域. 首先, 金 属带上传播的表面等离激元由于与光子间的波矢 失配导致其无法直接被光子激发. 因此, 需要在纳 米带上构建纳米结构用以补偿激发光与表面等离 激元间失配的波矢大小. 如图 2(a) 中所示波导左 侧部分的光栅结构, 利用周期性金属光栅的衍射效 应使得激发光产生额外的波矢. 对于波矢为 k_0 的 激发光以角度 θ 入射至该光栅结构时, 波矢平行于 光栅平面的分量为 k_0 sin θ . 由衍射效应带来的附加 波矢分量为 $\frac{2\pi n}{L}$, 所以总的波矢为^[46]

$$k = k_0 \sin \theta + \frac{2\pi n}{L},\tag{8}$$

其中 L 为金属光栅的周期, n 为正整数. 通过该区 域的耦合, 表面等离激元可以被激发并沿波导传 播. 对于纳米带结构, 表面等离激元的传播损耗与 带宽有着直接的联系^[47]. 因此, 为了减小传播能量 损耗, 实现表面等离激元在光子元件上的长距离传 输, 可在纳米带上设置传播区域, 如图 2(a) 波导的 中间部分所示, 宽度一般保持在微米量级. 由近红 外光激发的等离激元, 在微米带宽的金纳米带上的 传播长度可达 10 μm 以上^[47], 这样的设计可以满 足光子元件对传输的要求. 最后, 通过图 2(b) 中纳 米带右端的锥形结构, 传播表面等离激元可实现传 播能量的汇聚, 从而将微米级空间分布的传输能量 聚焦至纳米尺度. 在该区域的末端, 纳米带可与其 他纳米结构或光学元件耦合, 从而实现传播表面等 离激元进一步的增强和输出.

利用以上结构, Zenin 等^[35] 实现了表面等离激 元传播强度的控制.结合近场光学扫描显微镜, 探 测到对于波长为 1425 nm 的激发光, 可通过纳米 聚焦将光场能量汇聚于 30 nm × 30 nm × 10 nm 的空间范围内, 波导尖端位置的近场强度增强可达 到 10³—10⁴ 的量级.表面等离激元传播的近场探 测结果如图 2(c) 所示, 由于法布里-珀罗干涉, 传 播场的强度在波导上形成干涉条纹状分布. 通过锥 形结构, 传播表面等离激元可由带宽 1 μm 的纳米



图 2 纳米带波导 (a) 锥形金纳米带波导电镜图,标尺为 2 μm^[35]; (b) 纳米带波导锥形结构电镜图,标尺为 200 nm^[35]; (c) 锥形 金纳米带波导表面等离激元传输的近场强度及相位的扫描成像,标尺为 1 μm^[35]; (d) 锥形金纳米带波导增强上转换荧光成像,其 中 (i)— (iii) 分别对应波导的光学显微镜成像 (i), 波长为 660 nm 的上转换荧光成像 (ii) 以及波长为 550 nm 的上转换荧光成像 (iii),标尺为 10 μm^[48]; (e) V形金属薄膜波导电镜图^[40]; (f) V形纳米结构金属薄膜波导增强量子点发光,波导的光学成像 (左侧), 量子点荧光成像 (右侧)^[49]; (g) 金属薄膜波导尖端处量子点荧光强度与该位置纳米间隙宽度的关系^[49]; (h) 硅波导与 V形纳米结 构金属薄膜耦合结构近场分布的模拟计算结果^[50]

Fig. 2. Nanostripes for nanofocusing waveguides: (a) SEM image of a fabricated tapered-stripe waveguide^[35]; (b) zoomed-in tapered part of the waveguide, showing a taper and an antenna, scale bars correspond to 2 μ m in (a) and 200 nm in (b)^[35]; (c) SNOM images of topography y, measured SNOM near-field (amplitude |E| and phase $\operatorname{Arg}[E]$), scale bars correspond to 1 μ m^[35]; (d) spatially resolved photoluminescence maps of Er upconversion emission, scale bars correspond to 10 μ m^[48]; (e) SEM images of a hybrid gap plasmon waveguide^[49]; (f) optical image of the waveguide (left) and image of quantum dots emission (right)^[49]; (g) enhancement factor of the quantum dots fluorescent and plasmon propagation length as a function of the gap width^[49]; (h) calculated average electromagnetic field intensity within a hybrid silicon-metal nanowaveguide^[50].

带汇聚于右端直径为 50 nm 的纳米线上.图 2(c) 中的近场探测结果显示,相比于微米级带宽的区 域,纳米线区域的近场强度得到了显著提升.这种 由表面等离激元纳米聚焦产生的局域场可被有效 地用来增强光与物质间的相互作用.如图 2(d)所 示,Verhagen 等^[48] 在锥形纳米带波导上实现了铒 离子上转换荧光的远程激发和增强.该实验所采用 的入射光波长为 1490 nm,通过将入射光汇聚于波 导左侧位置的光栅实现传播表面等离激元的激发 (i)(见图 2(d)).铒元素在波导上的上转换荧光光学 成像如图 2(d) 中所示 ((ii)和 (iii)分别对应的荧光 峰位为 660 和 550 nm 的光学成像),实验结果显 示在波导的锥形尖端附近探测到的上转换荧光强 度比激发端位置的荧光增强了一倍以上.

纳米聚焦集成波导还可通过在金属薄膜上构 建 V 形纳米结构的方法来制备.相比于锥形纳米 带,这种 V 形波导可进一步减小表面等离激元的 传播损耗.如图 2(e)所示,利用蒸镀及微纳加工的 方法在基底上构建 V 形结构金属纳米薄膜,通过 光栅耦合的方式激发传播表面等离激元.为了降低 传播损耗,在金属与基底间以氧化硅薄层相隔,使 得金属薄膜中的表面等离激元传播模式转化为限 制在氧化硅薄层中传播的低损耗光学模式.最终, 传播的表面等离激元能量汇聚在金属薄膜的 V 形 结构尖端位置.同时,通过在薄膜尖端构建纳米间 隙 (图 2(e) 插图)可以使得表面等离激元汇聚至该 位置时产生额外的"热点"耦合增强.利用该结构, Nielsen 等^[49] 实现了对 CdSe 和 ZnS 量子点荧光 的远程激发,并获得了 10³ 量级的荧光增强 (图 2(f) 和图 2(g)).此外,金属 V 形纳米薄膜的结构特点 使其更易于与硅基光学波导耦合.图 2(h)展示了 传播场在硅波导与 V 形金属薄膜耦合结构上的理 论模拟.良好的耦合效率使得 V 形薄膜可被用来 构建纳米光子元件与传统光学元件信号转化的集 成部件.

为了实现纳米聚焦波导的小型化和低损耗,可 进一步在纳米带的基础上,构建金属-绝缘体-金属 (metal-insulator-metal, MIM)结构.如图 3(a)和 图 3(b)所示,锥形结构两端连接了微米尺度及纳 米尺度的 MIM 波导,实现了传输场空间局域度的 提升和能量汇聚.理论表明,利用纳米聚焦效应, 该结构可实现 10⁴ 量级以上的近场增强.通过金属 多光子荧光测量,Choo 等^[37]研究了表面等离激元 在 MIM 波导上的传输和汇聚.如图 3(c)所示,当 波长为 830 nm 的飞秒脉冲光以平行于波导轴向 的偏振在波导粗端激发时,在输出端可探测到 10² 量级的增强荧光信号, 而当入射偏振垂直于波导轴向则无法在输出端探测到荧光. 这一现象说明具有表面等离激元纳米聚焦效应的传播模式只在平行偏振的情况下产生. 理论模拟显示, 该结构可以将传播光场能量汇聚于 2 nm × 5 nm 的空间区域内,并且传输损耗不超过 3 dB.

3.2 金属针尖

金属针尖可通过电化学腐蚀金属丝的方法获 得,如图 4(a)所示.为了激发传播表面等离激元, 一般还需要通过离子束刻蚀等方法在制备好的金 属针尖上加工光栅状纳米结构,如图 4(a) 左侧所 示,通过光栅耦合,表面等离激元可被入射光激发 并传导至针尖末端,末端直径一般可达到 10—20 nm. 相比于其他微纳加工手段,电化学腐蚀法可有效减 少针尖表面的粗糙纳米结构,从而避免了由表面粗 糙造成的传播表面等离激元散射损耗.因此,金属 针尖相比于集成波导具有更大的表面等离激元传 播长度,并支持可见光激发的表面等离激元模式. 相比于近红外光,可见光激发表面等离激元在针尖



图 3 MIM 纳米聚焦波导 (a) MIM 纳米聚焦波导示意图; (b) MIM 纳米聚焦波导电镜图; (c) MIM 纳米聚焦波导不同激发方 式的多光子荧光成像,其中红点表示激发光位置; (d) 表面等离激元在 MIM 波导上传播的强度分布探测与理论模拟结果 (本图 内容引用自文献 [37])

Fig. 3. MIM nanofocusing waveguide: (a) Schematic illustration of a MIM nanofocusing waveguide; (b) SEM image of a fabricated waveguide; (c) images of photoluminescence emission for four different excitation positions, red dots indicate the positions of excitation; (d) photoluminescence mapping of the near-field on the waveguide and top-view SEM image of the characterized sample and simulated near field intensity profile. Reproduced from Ref. [37].



图 4 金属针尖用于制备扫描探针 (a)金属针尖纳米聚焦波导的电镜及表面等离激元发光成像^[42]; (b)金属针尖作为近场扫描 探针探测金纳米颗粒^[43]; (c)纳米聚焦效应增强针尖二次谐波探测^[31]; (d)飞秒脉冲激发针尖表面等离激元发射光谱,脉冲时间 16 fs,发射峰半高宽 60 nm,光谱包括了发射光相位 (蓝)、强度 (红)和场强的时间分辨 (绿)的信息^[31]

Fig. 4. Metal tip as scanning probe: (a) Overlay of SEM and optical far-field image of a Au tip with grating for surface plasmon coupling of incident light^[42]; (b) two-dimensional optical images of individual gold nanoparticles on a glass substrate recorded by near field optical microscopy^[43]; (c) measurements based on apex localized SHG of adiabatically nanofocused surface plasmons^[31]; (d) emission spectrum yields a 16 fs pulse for a 60 nm fwhm bandwidth with reconstructed spectral and temporal phase (blue), intensity (red), as well as the reconstructed temporal electric field transient (green)^[31].

尖端可形成局域度更高的"热点",从而进一步提升 了表面等离激元与针尖附近物质作用的强度和空 间分辨率.金属针尖的这些结构特点使得其成为制 备近场扫描探针的最优候选之一,目前已被广泛应 用于近场探测、非线性光学成像及针尖拉曼增强 等领域.一般来说,利用该方法获得的探针多采取 金作为制备的基本材质,这是由于金具有较稳定的 化学性质可避免对样品的污染.然而,对于表面等 离激元的传播,金具有较大的传播损耗.所以在一 些情况下,例如单分子光谱探测,为了提高对样品 探测的灵敏度也可采用银或其他贵金属制备探针^[40,51]. 图 4(b) 为利用金纳米针尖作为扫描探针探测的直 径约 60 nm 金颗粒的近场成像,激发光的波长范 围 700—800 nm^[43].图 4(b) 中显示,颗粒近场强度 信号的半高宽达到 50—70 nm,与颗粒粒径相当, 说明探针具有较高的成像分辨率.

针尖末端形成的局域场增强,还可使得金属针 尖中的二次谐波信号得到放大.如图 4(c)所示,通 过飞秒脉冲激光激发表面等离激元,可在针尖末端 探测到增强的二次谐波飞秒信号.与普通信号相 比, 二次谐波信号在针尖尖端具有更高的能量和空间局域度. 这一现象使得金属探针上传播的表面等离激元可被用于构建在纳米尺度下光与物质相互作用的飞秒光源, 并应用于纳米超快现象的研究. 此外, 在金属针尖尖端的表面等离激元还可以通过非辐射衰减的方式激发针尖的热电子发射^[52]. 如图 5(b)所示, 通过微通道板探测器 (microchannel plate, MCP)可直接探测金属针尖发射的热电子射线. 由于表面等离激元的衰减寿命一般为飞秒量级, 使得相应激发的电子射线具有飞秒量级的时间分辨能力. 这些超快热电子可用于一些生物化学反应的激发和对超快过程的探测. 图 5(d) 为利用针尖热电子射线对碳纳米管的扫描成像, 其中由于电子的干涉作用使得所测信号在碳管处产生可观测的干涉条纹 (图 5(e))^[53].

3.3 化学合成锥形纳米线波导

金属纳米线的湿化学合成已有近几十年的历 史.相比于早期被大量应用的模板法,即在阳极氧 化铝模板 (anodic aluminum oxide template, AAO template)等孔洞结构的支撑下实现一维纳米结构 的生长,利用表面活性分子 (如聚乙烯吡咯烷酮等 吸附分子)限制特定的金属晶面生长的方法在近十 年来开始广泛地被纳米光子学领域的研究者采 用^[14,54-67].然而,目前针对于锥形金属纳米线的湿 化学合成还鲜有报道,这主要是由传统化学合成手 段的局限性造成的.由于在化学合成的过程中触发 反应所需要的能量来源,主要还依赖于外界对体系 的整体作用,例如对体系整体的加热或辐照,这使 得体系形成了一个均匀的化学反应环境,导致反应 产物在形貌上也相应地具有高度对称性.要打破产 物的结构对称,从而产生例如锥形波导这样的非对 称微纳元件,根本的解决方法之一在于构建一个非 均匀的化学反应环境.要实现这一构想一个可行的 方法是采用非均匀光场作为反应的能量来源^[68].

在此构想的基础上,可通过汇聚光场的微区光 催化反应实现锥形纳米线的化学合成^[68].实验设 置如图 6(a) 所示,通过光学显微物镜将激发光汇 聚于暗场显微镜平台上反应腔的内壁,从而在内壁 形成一个强度成高斯分布的光场.在光场内具有微 纳尺度的合成产物,其不同位置的生长过程接受到 的入射光激发能量不同.反应产物的暗场光学成像



图 5 金属探针激发电子射线 (a)金属针尖发射超快电子射线示意图^[52]; (b)实验装置图^[52]; (c)激发光光谱能量密度分布^[52]; (d)超快电子射线扫描纳米碳管成像^[53]; (e)纳米碳管超快电子射线扫描成像中,由于电子干涉形成条纹状的信号强度分布^[53]

Fig. 5. Metal nanotip for electron emitting: (a) SEM image of a gold tip with a grating coupler 20 μ m away from the apex with illustration of surface plasmon nanofocusing exciting ultrafast electron emission^[52]; (b) corresponding electron pulse imaging setup using a 5 fs laser system for surface plasmon excitation^[52]; (c) normalized spectral power density (SPD) of the ultrabroad band spectrum of the laser system^[52]; (d) electrostatic field electron emission image a carbon nanotube^[53]; (e) cross section along the white dashed line shown in (d), several interference fringes (black dots) are clearly visible^[53].



图 6 锥形纳米线光催化合成 (a) 微区汇聚光场催化反应示意图; (b) 反应产物的暗场光学成像; (c) 产物扫描电镜成像; (d) 合成的锥形银纳米线样品的扫描电镜成像; (e) 锥形纳米线直径分布的测量 (本图引用自文献 [68])

Fig. 6. Laser-induced synthesis of tapered nanowires: (a) Schematic of the experimental setup; (b) dark-field optical image of the products, the white circle indicates the size of the laser spot; (c) SEM image of the products shown in (b); (d) close-up of a nanowire indicated by the yellow square in (c); (e) transverse diameter as a function of positions along the nanowire. Reproduced from Ref. [68].

及扫描电镜成像如图 6(b) 和图 6(c) 所示, 从图中 可见有大量的纳米颗粒在光场内生成. 此外, 一些 长度在 3—10 µm 的纳米线, 散落分布于光斑范围 之外. 通过显微系统的电荷耦合元件 (chargecoupled device, CCD) 对合成过程的成像可以得 知, 在反应过程中, 这些纳米线首先在光斑内生成, 然后被液体的热效应推出光场.

图 6(d) 是所合成纳米线的电镜放大图. 图中 可见纳米线呈锥形结构,长约4.2 µm,直径由粗端 的 130 nm 逐渐缩减至细端的 60 nm, 特别在锥形 纳米线的末端直径进一步快速收缩,最末端直径达 到 10 nm 以下. 图 6(e) 显示了不同位置的纳米线 直径变化,其中纳米线的主体部分的直径 D 随纳 米线轴向位置 z 的变化率为 D'= dD/dz \approx -0.02, 末端的变化率为 D'≈ -0.9. 通过选区背散射电子 衍射及透射电子衍射对合成产物的分析可以得知, 锥形纳米线生长的轴向为{110}晶面的方向,并且 具有五重孪晶的结构. 锥形纳米线的这一晶态结构 与水溶液加热法合成的均匀纳米线相似,说明锥形 银纳米线与均匀纳米线在合成机理上可能具有相 似性. 传统的水相银纳米线的合成可以并不依赖于 表面活性剂限制晶面的生长,这是由银作为面心立 方晶体 (fcc) 本身的晶面特性决定的. 对于 fcc 结 构,根据晶面表面能关系 $\gamma_{\{110\}} > \gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{111\}}$, {110}面晶体的生长速度大于{100}和{111}面,因 此{110}面的相对快速生长可以触发晶体在一维方 向的合成.这种方式产生的纳米线的长径比与各晶 面的生长速率比有着直接的关系.一般来说,要获 得纳米线的直径越小,需要{110}面的生长速率越 快.Hu等^[60]曾报道,银纳米线{110}面生长速率的 控制可以通过改变反应物浓度来实现.对于锥形纳 米线的合成,晶面的生长由光场强度来控制.在光 场强度大的区域可以有更多的银离子反应从而产 生更多的银原子团簇,并导致{110}面相对生长速 率的增加.由于激发光场强度的不均匀分布,导致 了纳米线在光场不同位置经历了不同的生长速率 并最终形成锥形的结构.

相比于微纳加工等方法, 化学合成的锥形纳米 线具有原子级的光滑表面和确定的晶体结构, 使得 表面等离激元的传播损耗极大地减小. 图 7(a) 和 图 7(b) 显示了对锥形银纳米线表面等离激元传播 的探测. 图 7(a) 中所示的纳米线长度为 6.4 µm, 直径由粗端的 220 nm 缩短至 75 nm, 在最末端的 直径达到约 7 nm. 图 7(b) 为激光汇聚于纳米线粗 端位置后的光学成像, 激光的偏振方向沿纳米线轴 向, 可以在纳米线的细端清晰地观测到表面等离激



图 7 锥形纳米线表面等离激元传输特性 (a)锥形纳米线扫描电镜成像,标尺长度为 2 μm; (b)纳米线表面等离激元传导远场 光学成像,激发光波长 633 nm,箭头表明激发光偏振方向; (c)纳米线表面等离激元传导近场量子点荧光成像; (d)锥形纳米线近 场分布理论计算; (e)传播模式的有效折射率与纳米线直径的关系; (f)波节长度与纳米线直径的理论计算与实验数据图 (本图引 用自文献 [68])

Fig. 7. Near-field distributions of surface plasmons in tapered nanowires: (a) SEM image of a silver nanowire, the scale bar is 2 μ m in length; (b) optical image of the nanowire under excitation of a focused laser beam at the thicker end, the incident polarization is marked by the green arrow; (c) quantum dots emission image of the nanowire; (d) calculated electric field distribution of propagating plasmons along the nanowire; (e) calculated effective refractive indices, $n_{\rm H0}$ and $n_{\rm H2}$, for the H_0 and H_2 modes as a function of the diameter; (f) beat length as a function of needle diameter, the black curve represents the calculated result using the effective refractive indices in (e), and the dots represent the experimental data with the diameter being the average value for each observed beat length. Reproduced from Ref. [68].

元的发射信号. 通过传播表面等离激元激发的量子 点荧光成像可进一步探测表面等离激元在锥形纳 米线上的强度分布, 如图 7(c) 所示. 为了防止量子 点与纳米线直接接触造成荧光的淬灭, 样品表面在 旋涂量子点之前蒸镀了约 10 nm 厚的 Al₂O₃ 薄层. 实验所用的激发光波长为 633 nm, 量子点荧光峰 为 655 nm. 当表面等离激元在纳米线表面传播时, 量子点受到表面等离激元近场的作用被激发, 其荧 光发射强度与近场强度呈正相关, 因此通过对荧光 强度的探测可以直接获得表面等离激元的近场分 布信息. 图 7(c) 显示纳米线上可观测到荧光强度 呈大小不等的"波节"状分布. 这些近场"波节", 是 由不同表面等离激元模式间的干涉造成的. 对于直 径小于 200 nm 的纳米线, 表面等离激元的传播模 式主要可分为 $m = 0, \pm 1, 其中 m = \pm 1$ 为基底造 成的体系对称性破坏从而产生的简并态.由于湿化 学法合成的银纳米线横截面一般可近似为五边形. 考虑到截面形状的影响,表面等离激元的传播模 式 $m = 0, \pm 1$ 可分别对应为 H_0, H_1, H_2 .其中 H_0 模式的能量主要局域在纳米线底部与基底的接触 位置,相比于 H_2 具有更小的模空间.当入射光的 偏振方向为沿纳米线轴向时,主要有 H_0 和 H_2 两 种模式被激发,该情况下由于两种模式的干涉,使 得纳米线上表面等离激元的强度形成一系列的"波 节"."波节"的长度可以表示为

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{n_{\rm H_0} - n_{\rm H_2}},\tag{9}$$

其中λ₀为激发光波长, n_{H0}和 n_{H2}分别对应 H₀和 H₂模式的有效折射率, 与传播方向的波矢 k₂呈正 相关.对于均匀纳米线,"波节"的长度为常数.然 而由于锥形结构的表面等离激元纳米聚焦效应使 得 n_{H0}随纳米线直径发生变化 (图 7(e)), 结果导致 "波节"长度由锥形纳米线粗端至细端逐渐减小 (图 7(f)).

相比于金属针尖, 化学合成的锥形纳米线可以 被用来组装成可集成的纳米光子学元件和光子回 路.此外,还可以通过显微镜微操等手段将锥形纳 米线与光纤进行组装形成纳米线扫描探针.为了实 现锥形纳米线的转移和组装工作,可利用锥形光纤 在基底上推动合成的锥形银纳米线(如图 8 所示), 通过光纤与纳米线之间的范德瓦耳斯力可将锥形 纳米线吸附于光纤上,再通过纳米线与光纤之间相 对位置的调整使得纳米线尖端指向光纤外部.图 8(d) 为组装完毕的纳米线探针,激发光波长为 532 nm. 在图中可见纳米线尖端的光传输信号.



图 8 纳米聚焦探针组装 (a) 锥形银纳米线通过光纤操控转移; (b), (c) 锥形纳米线探针的组装; (d) 通过光纤激发等离激元在 纳米线探针上的传输及汇聚, 激发光波长 532 nm, 图中的 NN 表示纳米针 (nanoneedle) (本图引用自文献 [68])

Fig. 8. Install a tapered nanowire onto optical fiber for scanning probe: (a) Optical bright field image of the synthesized nanowire and a tapered optical fiber controlled by oil hydraulic micromanipulator; (b), (c) pick up and install the synthesized needle into a tapered optical fiber; (d) launch SPs in the nanowire via optical fiber by "end-fired" configuration, a bright emission spot at the apex of the nanoneedle is clearly observed, the wavelength of the excitation light is 532 nm. Reproduced from Ref. [68].

4 纳米聚焦用于增强光与物质相互 作用

4.1 增强物质非线性发光效率

表面等离激元可极大地增强金属纳米结构近 场与物质的相互作用强度,从而实现对物质非线性 发光效率的极大提升,包括分子荧光、拉曼散射、 高次谐波等多种非线性发光过程^[70-82].相比于传 统的纳间距耦合体系所产生的表面等离激元共振, 锥形纳米波导的纳米聚焦效应可使得能量广泛分 布于可见到近红外范围内的传播表面等离激元,汇 聚于锥形结构尖端从而产生增强局域场.这一特点 降低了体系对激发光波长范围的要求,使得锥形纳 米波导可同时被用于如红外光激发上转换荧光及 可见光(波长可小于 600 nm)激发量子点等多种非线 性发光过程的增强,从而极大加强了该结构的实用 性.特别是锥形波导相比于其他结构更加易于制备 为扫描探针,从而使得纳米聚焦效应可有效应用于 对样品光学信息的扫描探测.例如,利用金属探针短的纳米聚焦效应对体系高次谐波的增强,可实现 对样品近场分布进行飞秒时间分辨的扫描成像^[83].

对于增强拉曼光谱研究领域, 纳米聚焦波导也 正逐渐成为远程激发分子增强光谱的重要手段之 一. 已有研究报道, 金属纳米波导上传播的表面等 离激元可实现对物质拉曼散射以及物理化学反应 的远程控制[84-86]. 该方法可有效地被用于旋光拉 曼散射的远程探测和激发⁵⁶,以及对生物细胞的 扫描探测[41] 等领域. 相比于利用金属纳米颗粒等 纳米结构进行的增强拉曼探测,远程激发拉曼散射 可最大限度地避免激发光对被测分子的损伤. 然 而,目前常见的远程增强光谱检测还主要利用金 属-光纤或者纳米线-颗粒复合结构,前者受制备精 度的限制难以提供高的空间分辨率和检测重复率, 后者则易受探测过程中环境的影响,导致耦合结构 被破坏. 纳米聚焦波导与这些体系相比, 可实现远 程高灵敏及高空间分辨率的光谱检测,从而能够更 有效地应用于如光子元件、生物细胞等多种样品及 复杂环境.

图 9 为锥形银纳米线被用于分子增强拉曼光 谱的远程激发的实验结果^[68]. 锥形纳米线的形貌 如图 9(a) 所示,长度为 5.5 µm,直径由粗端的 200 nm 减小至细端 40 nm, 并在尖端位置缩减至 7 nm. 实 验的被测分子为结晶紫 (crystal violet, CV), 其在 水溶液中的浓度约 10-9 mol/L. 拉曼光谱的激发光 波长为 633 nm. 在进行拉曼光散射的激发之前, 纳 米线样品被浸泡在 CV 分子水溶液中, 浸泡时间 为6h. 探测过程中, 纳米线粗端为激发位置, 细端 为拉曼光谱的探测位置. 如图 9(b) 所示, 通过改变 激发光的入射偏振可以发现, 当偏振方向平行于纳 米线轴向时,在纳米线细端明显地探测到 CV 分子 的拉曼信号,而将偏振方向改变 90°后,拉曼光谱 信号消失.产生这一偏振依赖现象的原因是:在垂 直激发条件下,纳米线上激发的表面等离激元主要 为H₁和H₂传播模式, 而可用于能量汇聚的H₀模 式无法被激发,从而在纳米线末端不能形成用以增 强分子拉曼散射的局域场.这一偏振依赖现象说明 等离激元纳米聚焦效应,可有效地被用于纳米线上 增强拉曼散射光的远程激发.



图 9 锥形纳米线用于纳米聚焦表面增强拉曼散射 (a)用 于远程激发拉曼增强的锥形纳米线电镜图;(b)远程激发 CV分子拉曼散射,入射光波长 633 nm,偏振方向:平行 (红),垂直(黑)(本图引用自文献[68])

Fig. 9. Tapered nanowire for nanofocusing SERS: (a) SEM image of a tapered nanowire for remote SERS excitation, the SPs propagation is launched at thick end, the remoteexcitation nanofocusing SERS is detected at the thin end; (b) remote-excitation nanofocusing SERS of CV molecule under the longitudinal (red) and transverse polarization (black). Reproduced from Ref. [68].

锥形纳米结构对分子增强拉曼散射的远程激 发能力,可被用于构建拉曼增强光谱扫描探针.传 统的针尖增强拉曼散射等光谱探测手段,往往依靠 探针与金属基底的近场耦合增强被测分子的拉曼 散射. de Angelis 等^[39] 首次提出, 纳米聚焦效应在 纳米尖端产生的近场增强,可直接用于实现被测物 增强拉曼散射的激发,而不依靠探针与被测物基底 的耦合,即纳米聚焦增强拉曼散射 (nanofocusing SERS). 该方法使得金属针尖作为纳米聚焦增强探 针,可被用于对被测物质表面的扫描探测及化学信 息的提取. 如图 10(a)—图 10(c) 所示, 利用原子力 显微镜可实现纳米聚焦增强拉曼光谱的探测. 图 10(a) 和图 10(b) 为原子力显微镜悬臂上探针的 电镜成像,通过在探针下侧加工出孔洞纳米结构用 来实现表面等离激元的激发. 利用该体系可对被测 物体表面进行大范围的拉曼光谱探测.图 10(c) 为 氧化硅及硅表面的扫描探测结果. 通过对拉曼特征 峰的分析可获得该基底的组分构成与含量等信息.

然而,纳米聚焦产生的表面等离激元强度一般 要小于纳米耦合结构.因此,为了弥补这一不足, 提升纳米聚焦分子光谱探测的灵敏度,可以通过诸 如光学力、微流芯片等手段将被测分子更多地汇聚 于波导尖端以增加被测物在该位置的浓度.例如, de Angelis 等^[38]利用疏水表面实现了被测物在波 导尖端的有效沉积. 被测物在疏水表面汇聚的过程 如图 10(d) 所示. 首先被测物的水溶液在该体系表 面形成球状液滴,通过水分子的蒸发最终使得分子 的沉积过程限制于极小的空间区域内. 图 10(e) 为 疏水表面微纳结构的电镜成像,由圆柱形的硅阵列 构成,其中纳米聚焦波导位于阵列的中心,通过在 硅针尖表面蒸镀金纳米薄膜的方法获得. 当激发光 照射至纳米聚焦波导底部的光栅状结构时,表面等 离激元在波导上的传播被激发,传播能量最终汇聚 于波导上方的尖端处 (图 10(f)). 利用该结构, 可有 效实现对阿摩尔 (10-18 mol/L) 浓度分子的拉曼探 测及传感.同时,纳米聚焦分子光谱探测的灵敏度 还可通过对锥形纳米波导体系的再加工得到进一 步的提升,例如,通过在波导上加工耦合结构可实 现传播等离激元的法布里珀罗干涉增强[58];利用 纳米结构与金属薄膜耦合体系实现磁等离激元共 振增强[87] 等.

此外,纳米聚焦效应通过提升传播表面等离激 元的空间束缚度不仅使得传播场能量能够在纳米



图 10 纳米聚焦增强拉曼光谱探针 (a), (b) 原子力显微镜悬臂上的纳米探针扫描电镜图^[39]; (c) 纳米聚焦探针用于硅-石英基 底的拉曼增强信号的扫描成像^[39]; (d) 疏水表面被测分子汇聚于探针位置^[38]; (e) 疏水表面及纳米聚焦探针的扫描电镜图^[38]; (f) 纳米聚焦探针增强分子拉曼散射示意图^[38]

Fig. 10. Probes of the nanofocusing SERS: (a), (b) SEM image of the device fabricated on a set of silicon nitride AFM cantilevers^[39]; (c) Raman signal mapping at 520 cm⁻¹ from a representative scanning area across a silicon nanocrystal/ SiOx step boundary^[39]; (d) the sliding and evaporation mechanism of the drop on the super-hydrophobic surface^[38]; (e) SEM images of the super-hydrophobic device with embedded plasmonic nanofocusing device^[38]; (e) schematic of the nanofocusing SERS measurements^[38].

尺度上汇聚和增强,同时也实现了传播场梯度的提高.已有大量研究表明,场梯度的增强可以用来提升分子高阶拉曼散射信号的强度^[88],在非均匀分布的激发场下,分子拉曼信号的哈密顿量可以表示为^[88]

$$H = \left(\alpha_{\alpha\beta}E_{\beta} + \frac{1}{3}A_{\alpha,\beta\gamma}\frac{\partial E_{\beta\gamma}}{\partial r}\right)E_{\alpha} + \frac{1}{3}\left(A_{\gamma,\alpha\beta}E_{\gamma} + \frac{1}{3}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\frac{\partial E_{\gamma\delta}}{\partial r}\right)\frac{\partial E_{\alpha\beta}}{\partial r} + \cdots,$$
(10)

其中 $\alpha_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha,\beta\gamma}$ 和 $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ 分别为偶极子-偶极子, 偶极子-四极子以及偶极子-四极子的相互作用系 数, E_{α} 为激发场的电场强度, $\frac{\partial E_{\alpha,\beta\gamma}}{\partial r}$ 为电场梯度. 由 (10) 式可见, 通过提高激发场的场梯度, 可实 现分子拉曼高阶哈密顿量的提升. 目前, 结合针 尖 增 强 拉 曼 散 射 技 术 (tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS)^[89,90], 这一局域场梯度增强 的 现象已开始 被用于分子费米共振 (Fermi resonance)、达宁-丹尼生共振 (Darling-Dennison resonance) 等物理过程的光谱学研究. 例如, 通过 高真空针尖增强拉曼散射 (HV-TERS), 可实现对 吡嗪分子红外吸收模式 (IR-active modes) 的增强 拉曼激发^[91]等.

4.2 增强量子效率

量子效率是指光电器件内感光元件被光子激 发所产生的激子数量与总的激发光子数量的比值, 可用来表征光电器件 (图像传感器、硅光电池等 等)的工作效率.实现对感光元件量子效率的增强 可提高如 CCD 等光电器件对信号的响应灵敏度. 对于量子点等纳米级荧光物质,量子效率的增强可 用于缩短荧光时间,提高单光子系统的发光效率.

荧光物质的量子效率可表示为 $\eta = \gamma_R/\gamma$,其 中 γ_R 为荧光物质辐射衰变率, $\gamma = \gamma_R + \gamma_{NR}$ 为荧 光物质总衰变率, γ_{NR} 为非辐射衰变率.荧光物质 的衰变率与等离激元产生的局域电场 *E*存在如下



图 11 量子效率增强 (a) 纳米锥激发表面等离激元增强量子点荧光示意图; (b) 量子点荧光强度分布; (c) 量子点荧光寿命探测, 纳米锥激发 (黑), 光纤激发 (红) (本图引用自文献 [94])

Fig. 11. Enhancement of the quantum efficiencies: (a) Schematics of the excitation and the detection of quantum dot fluorescence on a metal nanocone, the panels in the lower part show the spectra of the plasmon resonance (black, centered at 625 nm) and quantum dot emission (red); (b) fluorescence signal recorded from a quantum dot as a function of its position with respect to the nanocone; (c) fluorescence lifetime decay curves of a quantum dot on glass (black) and at the end of a glass fiber tip (red). Reproduced from Ref. [94].

关系 ^[92,93]:

$$\gamma/\gamma_0 - 1 \propto \left(\eta_0/\left|\boldsymbol{p}\right|^2\right) \operatorname{Im}\left(\boldsymbol{p}^* \cdot \boldsymbol{E}\right),$$
 (11)

其中 **P**为荧光物质的电偶极矩, γ_0 和 η_0 分别为自 由空间中荧光物质的衰变率和量子效率. 通过提升 表面等离激元局域场的强度, 可以实现对荧光物质 衰变率和量子效率的增强. 图 11 所示为利用金纳 米锥, 实现单量子点的荧光探测. 通过光纤耦合激 发纳米锥上表面等离激元的传播, 并通过纳米聚焦 效应在尖端位置形成近场增强, 可使得量子点的量 子效率达到 70%, 增强约 10%—20%, 同时对于荧 光强度可提升两个数量级.

5 总结与展望

介绍了表面等离激元纳米聚焦领域目前的研 究进展.纳米聚焦效应利用锥形纳米结构直径渐变 的构型,实现了光子能量在纳米空间的汇聚.相比 于纳间隙耦合体系,锥形纳米结构具有更高的结构 稳定性和可操控性,使其被应用于光谱扫描探测领 域.在纳米聚焦波导的制备及传输特性方面,目前 已有大量的研究工作被报道.例如,通过微纳加工 的方法获得可集成的金属纳米波导和金属探针,以 及利用在微区汇聚的光场,合成具有原子级光滑表 面的锥形银纳米线等.这些纳米聚焦波导可被应用 于光子回路、远程激发分子光谱及近场扫描等研究 方向,并在技术路线上实现与生物探测、化学催化 以及痕量检测等多个领域的结合.

表面等离激元纳米聚焦的重要意义不仅在于 产生远程激发的电磁场"热点",而更在于为光信息 在纳米尺度上的传输和放大提供了有效的路径.相 比于局域表面等离激元共振,传播表面等离激元可 最大限度地保留激发光所携带的信息,例如能量量 子纠缠[95]、偏振态量子纠缠[96]、旋光态[56]等信息 均可在光子与传播表面等离激元间进行传递与转 化. 已有研究表明, 纳米线上传播的表面等离激元 可被应用于单光子量子信息在亚波长空间下的传 输和探测[19,84]. 在此基础上, 结合表面等离激元纳 米聚焦的汇聚和增强作用,可使得光信息进一步被 有效导入至纳米尺度空间,从而为未来新型纳米光 通信及纳米光量子器件的开发提供技术基础.同 时,锥形纳米结构的空间构型使得纳米聚焦波导易 于与单量子系统 (如量子点)结合. 例如通过纳米 聚焦光学力等纳米操控手段,可在锥形结构的尖端 放置单光子发光物质,从而构建出高量子效率的单 光子扫描探针.因此可以相信,不远的未来,表面 等离激元纳米聚焦在纳米光子学及量子光学等重要 领域,还会有新的研究和应用工作源源不断地涌现.

参考文献

- [1] Barnes W 2006 J Opt. A: Pure Appl. Opt. 8 S87
- [2] Stewart M E, Anderton C R, Thompson L B, Maria J, Gray S K, Rogers J A, Nuzzo R G 2008 Chem. Rev. 108 494
- [3] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 Acta Phys. Sin.
 56 7219 (in Chinese) [洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 张国雄 2007 物 理学报 56 7219]
- [4] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖, 王京 2009 物理学报 58 1980]
- [5] Tan C L, Yi Y X, Wang G P 2002 Acta Phys. Sin. 51 1063 (in Chinese) [谈春雷, 易永祥, 汪国平 2002 物理学报 51 1063]
- [6] Zhong M L, Li S, Xiong Z H, Zhang Z Y 2012 Acta Phys. Sin. 61 027803 (in Chinese) [钟明亮, 李山, 熊祖洪, 张中月 2012 物理学报 61 027803]
- [7] Lei D Y, Aubry A, Luo Y, Maier S A, Pendry J B 2011 ACS Nano 5 597
- [8] Zhang J, Li S Z, Wu J S, Schatz G C, Mirkin C A 2009 Angew. Chem. Int. Ed. 121 7927
- [9] Yang C, Zhao H, Wang P, Li J, Tang P, Qu S, Lin F, Zhu X 2014 Chin. Phys. B 23 117302
- [10] Nurmohammadi T, Abbasian K, Yadipour R 2018 J. Opt. 20 055504
- [11] Duan H G, Fernández-Domínguez A I, Bosman M, Maier S A, Yang J K W 2012 Nano Lett. 12 1683
- [12] Brongersma M L, Shalaev V M 2010 Science 328 440
- [13] Huang J S, Callegari V, Geisler P, Brüning C, Kern J, Prangsma J C, Wu X F, Feichtner T, Ziegler J, Weinmann P, Kamp M, Forchel A, Biagioni P, Sennhauser U, Hecht B 2010 Nat. Commun. 1 150
- [14] Wei H, Pan D, Zhang S, Li Z, Li Q, Liu N, Wang W, Xu H 2018 Chem. Rev. 118 2882
- [15] Guo X, Ma Y G, Wang Y P, Tong L M 2013 Laser Photonics Rev. 7 855
- [16] Fang Y, Sun M 2015 Light Sci. Appl. 4 e294
- [17] Anderson L, Zhen Y, Payne C, Nordlander P, Hafner J 2013 Nano Lett. 13 6256
- [18] Burgos S, Lee H, Feigenbaum E, Briggs R, Atwater H 2014 Nano Lett. 14 3284
- [19] Li M, Zou C L, Ren X F, Xiong X, Cai Y J, Guo G P, Tong L M, Guo G C 2015 *Nano Lett.* 15 2380
- [20] Volkov V S, Bozhevolnyi S I, Devaux E, Laluet J Y, Ebbesen T W 2007 Nano Lett. 7 880
- [21] Wei H, Xu H X 2012 Nanophotonics 1 155
- [22] Chen W, Zhang S, Deng Q, Xu H 2018 Nat. Commun. 9 801
- [23] Wei H, Wang Z, Tian X, Käll M, Xu H 2011 Nat. Commun.
 2 387
- [24] Gramotnev D, Bozhevolnyi S 2010 Nat. Photonics 4 83
- [25] Shao L, Zhuo X, Wang J 2017 Adv. Mater. 30 1704338
- [26]~ Pile D, Gramotnev D 2005 Opt.~Lett. 30 1186
- [27] Stockman M I 2004 Phys. Rev. Lett. 93 137404
- [28] Schmidt S, Piglosiewicz B, Sadiq D, Shirdel J, Lee J S, Vasa P, Park N, Kim D S, Lienau C 2012 ACS Nano 6 6040

- [29] Groß P, Esmann M, Becker S F, Vogelsang J, Talebi N, Lienau C 2016 Adv. Phys. X 1 297
- [30] Berweger S, Atkin J M, Olmon R L, Raschke M B 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 945
- [31] Berweger S, Atkin J M, Xu X J G, Olmon R L, Raschke M B 2011 Nano Lett. 11 4309
- [32] Lindquist N C, Nagpal P, Lesuffleur A, Norris D J, Oh S H 2010 Nano Lett. 10 1369
- [33] Luo Y, Chamanzar M, Apuzzo A, Salas-Montiel R, Nguyen K N, Blaize S, Adibi A 2015 Nano Lett. 15 849
- [34] Volkov V S, Bozhevolnyi S I, Rodrigo S G, Martin-Moreno L, Garcia-Vidal F J, Devaux E, Ebbesen T W 2009 Nano Lett. 9 1278
- [35] Zenin V A, Andryieuski A, Malureanu R, Radko I P, Volkov V S, Gramotnev D K, Lavrinenko A V, Bozhevolnyi S I 2015 *Nano Lett.* 15 8148
- [36] Søndergaard T, Novikov S M, Holmgaard T, Eriksen R L, Beermann J, Han Z H, Pedersen K, Bozhevolnyi S I 2012 *Nat. Commun.* 3 969
- [37] Choo H, Kim M K, Staffaroni M, Seok T J, Bokor J, Cabrini S, Schuck P J, Wu M C, Yablonovitch E 2012 Nat. Photonics
 6 838
- [38] de Angelis F, Gentile F, Mecarini F, Das G, Moretti M, Candeloro P, Coluccio M L, Cojoc G, Accardo A, Liberale C, Zaccaria R P, Perozziello G, Tirinato L, Toma A, Cuda G, Cingolani R, Di Fabrizio E 2011 Nat. Photonics 5 682
- [39] de Angelis F, Das G, Candeloro P, Patrini M, Galli M, Bek A, Lazzarino M, Maksymov I, Liberale C, Andreani L C, Di Fabrizio E 2010 Nat. Nanotechnol. 5 67
- [40] 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
- [41] Lu G, de Keersmaecker H, Su L, Kenens B, Rocha S, Fron E, Chen C, van Dorpe P, Mizuno H, Hofkens J, Hutchison J A, Uji-i H 2014 Adv. Mater. 26 5124
- [42] Neacsu C C, Berweger S, Olmon R L, Saraf L V, Ropers C, Raschke M B 2010 Nano Lett. 10 592
- [43] Sadiq D, Shirdel J, Lee J S, Selishcheva E, Park N, Lienau C 2011 Nano Lett. 11 1609
- [44] Yang L K, Li P, Wang H C, Li Z P 2018 Chin. Phys. B 27 094216
- [45] Benz F, Schmidt M K, Dreismann A, Chikkaraddy R, Zhang Y, Demetriadou A, Carnegie C, Ohadi H, de Nijs B, Esteban R, Aizpurua J, Baumberg J J 2016 Science 354 726
- [46] Raether H 1988 Springer Tr. Mod. Phys. 111 1
- [47] Zia R, Schuller J, Brongersma M 2006 Phys. Rev. B 74 165415
- [48] Verhagen E, Kuipers L, Polman A 2007 Nano Lett. 7 334
- [49] Nielsen M P, Lafone L, Rakovich A, Sidiropoulos T P H, Rahmani M, Maier S A, Oulton R F 2016 Nano Lett. 16 1410
- [50] Desiatov B, Goykhman I, Levy U 2014 Nano Lett. 14 648
- [51] Fang Y R, Zhang Z L, Sun M T 2016 Rev. Sci. Instrum. 87 033104
- [52] Mueller M, Kravtsov V, Paarmann A, Raschke M B, Ernstorfer R 2016 ACS Photonics 3 611
- [53] Vogelsang J, Talebi N, Hergert G, Woeste A, Gross P, Hartschuh A, Lienau C 2018 ACS Photonics 5 3584
- [54] Zhang S, Wei H, Bao K, Hakanson U, Halas N, Nordlander P, Xu H 2011 Phys. Rev. Lett. 107 096801
- [55] Sun Y, Mayers B, Herricks T, Xia Y 2003 Nano Lett. 3 955
- [56] Sun M, Zhang Z, Wang P, Li Q, Ma F, Xu H 2013 Light Sci. Appl. 2 e112
- [57] Hibbins, A P, Evans, B R, Sambles, J R 2005 Science 308 670

- [58] Li Z, Zhang S, Halas N, Nordlander P, Xu H 2011 Small 7 593
- [59] Li Z, Hao F, Huang Y, Fang Y, Nordlander P, Xu H 2009 *Nano Lett.* 9 4383
- [60] Li Q, Wei H, Xu H 2014 Chin. Phys. B 23 097302
- [61] Ditlbacher H, Hohenau A, Wagner D, Kreibig U, Rogers M, Hofer F, Aussenegg F, Krenn J 2005 Phys. Rev. Lett. 95 257403
- [62] Lal S, Hafner J H, Halas N J, Link S, Nordlander P 2012 Acc. Chem. Res. 45 1887
- [63] Paul A, Solis D, Bao K, Chang W S, Nauert S, Vidgerman L, Zubarev E R, Nordlander P, Link S 2012 ACS Nano 6 8105
- [64] Li Z P, Bao K, Fang Y R, Huang Y Z, Nordlander P, Xu H X 2010 Nano Lett. 10 1831
- [65] Wei H, Zhang S P, Tian X R, Xu H X 2013 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 110 4494
- [66] Wild B, Cao L N, Sun Y G, Khanal B P, Zubarev E R, Gray S K, Scherer N F, Pelton M 2012 ACS Nano 6 472
- [67] Nauert S, Paul A, Zhen Y R, Solis D, Vigderman L, Chang W S, Zubarev E R, Nordlander P, Link S 2014 ACS Nano 8 572
- [68] Li P, Pan D, Yang L K, Wei H, He S L, Xu H X, Li Z P 2019 Nanoscale 11 2153
- [69] Hu J Q, Chen Q, Xie Z X, Han G B, Wang R H, Ren B, Zhang Y, Yang Z L, Tian Z Q 2004 Adv. Funct. Mater. 14 183
- [70] Yan W J, Yang L K, Chen J N, Wu Y Q, Wang P J, Li Z P 2017 Adv. Mater. 29 1702893
- [71] Cialla D, Maerz A, Boehme R, Theil F, Weber K, Schmitt M, Popp J 2012 Anal. Bioanal. Chem. 403 27
- [72] Baker G A, Moore D S 2005 Anal. Bioanal. Chem. 382 1751
- [73] Luo S, Sivashanmugan K, Liao J, Yao C, Peng H 2014 Biosens. Bioelectron. 61 232
- [74] Qian X, Nie S 2008 Chem. Soc. Rev. 37 912
- [75] Li X L, Xu W Q, Zhang J H, Jia H Y, Yang B, Zhao B, Li B F, Ozaki Y 2004 Langmuir 20 1298
- [76] Ling X, Fang W J, Lee Y H, Araujo P T, Zhang X, Rodriguez-Nieva J F, Lin Y X, Zhang J, Kong J, Dresselhaus M S 2014 Nano Lett. 14 3033
- [77] Shanmukh S, Jones L, Driskell J, Zhao Y P, Dluhy R, Tripp

R A 2006 Nano Lett. 6 2630

- [78] Lee Y H, Lee C K, Tan B, Tan J M R, Phang I Y, Ling X Y 2013 Nanoscale 5 6404
- [79] Zhao Y, Zhang X J, Ye J, Chen L M, Lau S P, Zhang W J, Lee S T 2011 ACS Nano 5 3027
- [80] Shen S X, Gao M, Ban R C, Chen H Y, Wang X J, Qian L H, Li J, Yang Z L 2018 Nanomaterials 8 1012
- [81] Meng L Y, Yang Z L 2018 Nanophotonics 7 1325
- [82] Shen S X, Meng L Y, Zhang Y J, Han J B, Ma Z W, Hu S, He Y H, Li J F, Ren B, Shih T M, Wang Z H, Yang Z L, Tian Z Q 2015 Nano Lett. 15 6716
- [83] Kravtsov V, Ulbricht R, Atkin J M, Raschke M B 2016 Nat. Nanotechnol. 11 459
- [84] Zhang Z L, Fang Y R, Wang W H, Chen L, Sun M T 2016 Adv. Sci. 3 1500215
- [85] Huang Y Z, Fang Y R, Zhang Z L, Zhu L, Sun M T 2014 Light Sci. Appl. 3 e199
- [86] Huang Y Z, Fang Y R, Sun M T 2011 J. Phys. Chem. C 115 3558
- [87] Chen S, Zhang Y J, Shih T M, Yang W M, Hu S, Hu X Y, Li J F, Ren B, Mao B W, Yang Z L, Tian Z Q 2018 Nano Lett. 18 2209
- [88] Fang Y R, Zhang Z L, Chen L, Sun M T 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 783
- [89] Zhang Z L, Sheng S X, Wang R M, Sun M T 2016 Anal. Chem. 88 9328
- [90] Sun M T, Zhang Z L, Zheng H R, Xu H X 2012 Sci. Rep. 2 647
- [91] Sun M T, Zhang Z L, Chen L, Sheng S X, Xu H X 2014 Adv. Opt. Mater. 2 74
- [92] Muskens O L, Giannini V, Sanchez-Gil J A, Rivas J G 2007 Nano Lett. 7 2871
- [93] Novotny L 1996 Appl. Phys. Lett. 69 3806
- [94] Matsuzaki K, Vassant S, Liu H W, Dutschke A, Hoffmann B, Chen X W, Christiansen S, Buck M R, Hollingsworth J A, Goetzinger S, Sandoghdar V 2017 Sci. Rep. 7 42307
- [95] Fasel S, Robin F, Moreno E, Erni D, Gisin N, Zbinden H 2005 Phys. Rev. Lett. 94 110501
- [96] Altewischer E, van Exter M P, Woerdman J P 2002 Nature 418 304
SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Research progress of plasmonic nanofocusing

Li Pan[†]

(Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure (NPNS), Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China) (Received 18 April 2019; revised manuscript received 19 May 2019)

Abstract

Surface plasmons (SPs) are the surface waves of collective oscillations of free electrons at metal-dielectric interface, which have the ability to overcome the diffraction limit and to enhance the giant near-field. Tapered metallic nanostructures that support surface plasmons' propagation are highly attractive to nanophotonic applications because of their waveguiding and field-focusing properties. This distinct morphologic feature enables the functionality known as nanofocusing. As a result, the plasmons can be guided in these nanostructures and finally focused on the sharp apex to greatly enhance the local field. This attractive effect can be widely used for effective remote-excitation detection/sensing. In this paper, we review various types of plasmonic nanofocusing structures operating in the visible and infrared region. We focus on their fundamentals, fabrications, and applications. Firstly, we discuss the mechanisms of the plasmonic nanofocusing. Then, the characteristics of various tapered metallic nanostructures of SPs are reviewed, including on-chip waveguides, metal tips and bottom-up fabricated nanowires. For applications, some prototypes of plasmonic nanofocusing for bio/chemo sensing are demonstrated. Finally, a summary and outlook of plasmonic waveguides are given.

 ${\bf Keywords:}\ {\rm surface}\ {\rm plasmons},\ {\rm tapered}\ {\rm nanostructures},\ {\rm nanofocusing},\ {\rm localized}\ {\rm field}\ {\rm enhancement}$

PACS: 62.23.-c, 78.67.-n, 73.20.Mf, 33.20.Fb

DOI: 10.7498/aps.68.20190564

[†] Corresponding author. E-mail: lipan01@cnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面等离激元调控化学反应

张宝宝 张成云 张正龙 郑海荣

Surface plasmon mediated chemical reaction Zhang Bao-Bao Zhang Cheng-Yun Zhang Zheng-Long Zheng Hai-Rong 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190345 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190345 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

阴极荧光在表面等离激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence characterization 物理学报. 2017, 66(14): 144201 https://doi.org/10.7498/aps.66.144201

表面等离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

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

金属-光折变材料复合全息结构对表面等离激元的波前调控 Surface plasmon polaritons' propagation controlled by metal-photorefractive material composite holographical structure 物理学报. 2019, 68(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181664

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展 Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元调控化学反应*

张宝宝 张成云 张正龙† 郑海荣‡

(陕西师范大学物理与信息技术学院,西安 710119)

(2019年3月11日收到; 2019年4月9日收到修改稿)

表面等离激元是金属与介质表面自由电子的集体振荡,能够突破衍射极限,将光束缚在纳米结构表面附近极小的空间内,为纳米尺度的光操控提供可能.利用表面等离激元共振,不仅可以增强局域表面电磁场强度,实现对表面附近分子荧光和拉曼信号的极大增强,而且等离激元弛豫诱导的热电子还可以调控表面分子的化学反应,提高反应速率和选择性,即等离激元调控(催化)化学反应.作为一种新型催化体系,等离激元催化已经实现了多种传统光催化中难以发生的化学反应,是表面等离激元领域的前沿热点问题.由于等离激元 催化反应的复杂性与多样性,其反应动力学过程的完全表征和反应机理的揭示仍然是一个巨大的挑战.精确 表征催化反应的中间及最终产物,获取反应动力学过程中更多的细节信息,对于探索等离激元催化机理,以 及设计更为合理高效的催化体系极为重要.本文围绕等离激元催化的最新研究进展,总结并探讨等离激元催 化中所使用的各种表征技术.首先,简单介绍了等离激元催化的基本概念和催化机理.其次,综述了拉曼光谱 (包括表面/针尖增强拉曼光谱),在等离激元催化原位监测中的应用,并进一步详细介绍了气相色谱法、气相 色谱-质谱联用、高效液相色谱法、扫描透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显微镜、紫外可见吸 收光谱等技术在等离激元催化反应研究中的重要作用.最后,探讨了这些表征技术在等离激元催化动力学过 程研究和催化机理探索中的特点与优势,并展望了等离激元催化及相关表征技术的发展与挑战.

关键词:表面等离激元,等离激元催化,表征技术 PACS: 71.45.Gm, 82.45.Jn, 74.25.nd, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190345

1 引 言

等离激元是一种量子化的电荷密度波,是固体 中电子相对于离子实正电荷背景集体振荡的元激 发.表面等离激元是存在于金属与介质表面的自由 电子集体振荡.表面等离激元在不同的金属纳米结 构表面,会表现出不同的表面模式,通常被分为局 域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs)和表面等离极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs). 当振荡电荷局域在金属表面附 近并沿着介面传播时,其波长小于介质中的光波 长,这种表面模式被称为表面等离极化激元,通常 也称为传播型表面等离激元.如果研究对象是金属 纳米颗粒,电荷完全局限在金属纳米颗粒表面附近 往复振荡,这种表面模式被称为局域表面等离激 元¹¹. 当入射光频率与电荷集体振荡频率相同时, 会引起表面等离激元共振 (surface plasmon resonance, SPR). SPR 能极大地增强纳米结构对 光的吸收效率,并在其表面形成瞬时高密度的电荷 振荡,导致局域电磁场增强.增强的局域电磁场进 而会极大地增强表面附近分子的拉曼散射强度,

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11574190)、陕西省科技计划 (批准号:2019JQ-142) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: GK201701008, 2017TS013) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zlzhang@snnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman Scattering, SERS)和针尖增强拉曼散射 (tip enhanced Raman scattering, TERS)就是基于此物理机理.

金属纳米颗粒的 SPR 在众多领域中具有重要 的潜在应用,如化工领域中提高反应速率和选择 性, 生物领域中光热治疗, 能源领域中提高光伏电 池效率等. 在化学反应中, 等离激元可以作为"催 化剂",降低反应势垒,增加反应速率,与传统光催 化反应相比,等离激元催化可以利用充足而环保的 太阳光作为反应的能量来源,且其工作范围可覆盖 从紫外到可见以及红外区域的全太阳谱段. 除此之 外,等离激元催化还可提高反应的选择性,甚至实 现常规光催化条件下无法发生的反应.因而近年 来,等离激元催化化学反应得到了研究者们的广泛 关注. Jiang 等^[2] 设计了三种具有不同氨基与巯基 取代位置和共轭程度的氨基苯硫酚衍生物,探讨了 取代基的取向效应和共轭效应对表面等离激元催 化偶联反应活性的影响. Tesema 等³在 Au 纳米 棒上吸附甲基蓝并作为化学反应模型,研究了在 SPR 调控下甲基蓝的去甲基反应机理. Zhang 等[4] 进行的铑纳米颗粒等离激元光催化 CO₂ 加氢反应 可以同时降低活化能和选择性地生成 CH4, 从而极 大地改善了其催化性能. Zhou 等 阿利用 Cu-Ru 合 金纳米颗粒产生的热电子有效降低 NH3 分解的表 观活化势垒,从而触发 NH₃ 在室温下的催化分解 反应并提高了 NH₃ 分解的速率. Kazuma 等⁶利 用扫描隧道显微镜的银针尖与金属基板间形成的 纳米间隙,通过 532 nm 激光激发出银针尖的 SPR,从而诱导 CH₃S₂分子发生解离反应. 这些工 作展现了等离激元增加反应速率或调控反应选择 性的能力.

金属纳米颗粒的 SPR 会通过辐射或非辐射的 途径迅速衰减. 等离激元的激发和弛豫过程中产生 的各种效应可以为多种化学反应提供动力^[7],极大 地增强化学反应速率或者提高反应的选择性. 等离 激元诱导催化反应的作用方式主要有三种: 近场的 电场增强、高能热电子和热效应,如图1所示.当 金属纳米颗粒表面的 SPR 被外界光场激发后,能 够将光场聚焦到亚波长尺度,从而在其表面产生高 度局域化的增强电磁场. 处于电磁场增强区域的分 子发生化学反应的概率增加,从而提高分子反应速 率或产率. Liu 等^[8]利用 Au NPs 增强 TiO₂ 附近 的局域电磁场,提高 TiO2 在可见光范围内的光催 化活性,实现了在可见光照射下光催化水分解速率 的增加. Chen 等 [9] 在二硒化钨 (WSe₂) 单层膜上 了沉积 5 nm 厚度的 Au 岛膜, 增强了 WSe₂ 的局 域电磁场,从而改善了其在可见波长范围内的光催 化性能. SPR 衰减过程中, 会产生高能热电子. 热 电子可通过直接或间接的方式转移到吸附分子上,



图 1 等离激元调控化学反应机理示意图^[7] (a) 等离激元产生的局域电磁场增强导致分子发生反应的可能性增加,从而提高分子化学反应的速率或产率; (b) 等离激元弛豫产生的热电子通过直接或者间接的方式转移给吸附在金属表面的分子,导致分子发生化学反应; (c) 颗粒的局域温度升高从而加快化学反应速率

Fig. 1. Schematic diagram of the mechanism of plasmon mediated chemical reaction^[7]: (a) The enhanced localized electromagnetic field generated by plasmon increases the probability of molecules reaction, thereby increasing the rate or yield of chemical reaction; (b) the hot electrons generated by the plasmon relaxation are directly or indirectly transferred to the adsorbed molecules, resulting in chemical reaction of molecules; (c) with the increase of the local temperature of the particles, the chemical reaction accelerates.

导致分子处于瞬时负离子态,使分子活化从而发生 化学反应. 热电子转移到分子的概率与高能热电子 与分子的未占据轨道之间的能量差有关,要实现有 效的热电子催化反应,需要满足热电子能量与分子 未占据轨道的能量相匹配. 热电子的能量高低在很 大程度上取决于激发光频率和金属纳米结构费米 能级的位置.除此之外,分子基态的态密度、瞬态 阴离子的势能面等也会改变热电子转移效率进而 影响催化反应的结果. 热电子参与的催化反应可以 有效地改变反应路径,通过设计合理的催化体系不 仅可提升反应速率,还可以提高反应选择性,甚至 实现一般条件下无法发生的化学反应. 热电子被认 为是等离激元催化反应中一个非常重要的原因,目 前大多数的等离激元催化实验都可以基于此机理 进行解释^[10]. Xie 和 Schlücker^[11]利用卫星结构的 Ag 纳米颗粒进行了无化学还原剂条件下的 4-硝基 苯硫酚 (PNTP) 到 4-氨基苯硫酚 (PATP) 的还原 反应,结果表明 Ag 纳米颗粒等离激元衰减产生的 热电子转移到吸附在金属表面的分子,从而驱动该 还原反应. Zhang 等^[12]采用含时密度泛函理论计 算吸附在金属纳米颗粒以及二聚体上H2分子的光 诱导解离过程,表明了热电子从等离激元颗粒转移 到吸附分子驱动化学反应的机理. 计算结果还发 现, 通过调节纳米颗粒二聚体上 H₂分子的相对空 间位置,可以有效地调控其反应过程.此外,还存 在热电子直接转移过程,例如 Wu 等^[13]提出等离 激元诱导的金属-半导体界面电荷转移跃迁的概念, 由于 CdSe-Au 纳米棒异质结构中金属和半导体之 间的强耦合,等离激元衰减将在半导体中直接产生 电子而在金属中产生电子空穴,从而实现了更为有 效的热电子转移过程. Duchene 等^[14]设计了 Au/p-GaN 金属-半导体结构, 该结构能够捕获 Au NPs 等离激元衰减产生的热空穴,进而驱动 CO₂进行还原反应,且提高了对反应产物 CO 的选 择性. 大部分热电子的能量会通过电子-声子散射 转移到金属的晶格中,使得金属颗粒的温度升高, 进而提高局域环境的温度.环境温度的升高可以促 使分子在振动激发态的布居,进而提高化学反应的 速率. Golubev 等^[15]进行了在不同温度下的金纳 米笼调控 PNTP 分子化学反应的实验,发现在温 度超过 55 ℃ 时,才出现 PNTP 分子向 PATP 分 子转化的过程,该结果表明局域热效应对于 PNTP 分子催化反应的贡献. Zhang 等^[16] 通过同 时测量 TiO₂上的 Rh 纳米颗粒催化二氧化碳的反 应速率和温度梯度, 获取到有效的热反应速率, 实 验结果确认了在等离激元调控的化学反应中热效 应对于化学反应的加速作用. SPR 的热效应的局 域性使得其催化效率优于传统宏观的加热方式. 但 两者对化学反应过程的作用效果和催化机理是相 同的, 都是依靠温度来影响不同反应路径的反应速 率和中间产物的吸附能, 来提升反应的速率. 与热 电子催化相比 SPR 热效应很难实现对特定的反应 步骤进行调控来改变反应产物的比例, 所以无法明 显提高反应的选择性.

由于表面等离激元催化机理的复杂性, 表征技 术的合理选择与综合运用对实现等离激元-分子相 互作用的准确描述至关重要.鉴于此,我们探讨了 多种表征技术在等离激元催化反应研究中的重要 作用,总结了几类常用于表面等离激元催化反应产 物监测的技术手段. 首先叙述 SERS 和 TERS 技 术用于表面等离激元催化反应研究中的特点与优 势.因 SERS 和 TERS 技术易于控制催化条件和 获得增强的拉曼信号,能够在启动催化反应的同时 监测其反应过程,在表面等离激元催化研究中最为 常见. 与 SERS 相比, TERS 可提供更高的空间分 辨率,能够进行单分子层面的催化反应研究,可用 于观测不同于分子整体平均效应的催化现象以及 操纵单分子的化学反应.其次,介绍色谱和质谱在 等离激元催化反应研究中的重要作用. 这类技术对 于气相和液相催化反应有着很好的捕获和检测效 果, 例如 NH₃ 分解、醇氧化等反应, 而这类反应在 实际生产和催化机理研究上也具有重要价值,是等 离激元催化中的重要方向之一. 接着, 描述其他可 用于等离激元催化反应产物的表征与监测的技术, 包括扫描透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描 电化学显微镜、紫外可见吸收光谱.这些技术手段 对于某些特定的体系和反应的产物表征具有很大 的优势,为揭示催化反应过程和机理提供了有力的 工具. 最后展望了表面等离激元催化相关表征技术 未来的发展和广阔的应用前景.

2 等离激元催化的拉曼光谱原位监测

2.1 拉曼光谱简介

拉曼散射是入射光照射到物体上时发生的非 散射,其频移量与分子的振动或转动能级有关.如 果散射频率低于入射光的频率,称为斯托克斯拉曼 散射,反之为反斯托克斯拉曼散射.由于拉曼光谱 是分子的指纹光谱,因此依据拉曼光谱的峰位和强 度,可以定性或定量分析样品成分,目前,拉曼光 谱已被广泛应用于无损检测、生物传感等领域.在 等离激元催化反应的研究中,可以借助拉曼光谱实 时监测催化反应,实现对反应的中间及最终产物的 定性或定量分析.

2.2 SERS 和 TERS 简介

由于拉曼散射截面非常小,导致拉曼光谱测量 的灵敏度较差,这对于直接观测催化反应的产物而 言是一个很大的挑战.在1977年,Jeanmaire 和 van Duyne^[17] 以及 Albrecht 和 Creighton^[18] 在粗 糙的 Ag 电极表面发现 SERS 效应,这是拉曼光谱 学研究中的重大突破.表面增强拉曼光谱技术是利 用局域表面等离激元共振效应,在金属纳米结构表 面实现局域电磁场极大增强,从而有效增强金属表 面分子的拉曼散射信号.SERS 的增强因子可以表 示为

$$\mathrm{EF} = \frac{I_{\mathrm{sers}}/N_{\mathrm{sers}}}{I_{\mathrm{nrs}}/N_{\mathrm{nrs}}}, \qquad (1)$$

其中 *I*sers 和 *I*nrs 分别为 SERS 光谱和普通拉曼光 谱的信号强度,而 *N*sers 和 *N*nrs 分别是对 SERS 光 谱和普通拉曼光谱有贡献的分子的数量. SERS 找 术通过金属纳米结构等离激元热点区域的局域场 增强,实现对分子拉曼散射光谱的增强^[19-24],其增 强因子范围一般为 10⁵—10¹⁰.由于极大的信号增 强,在提升检测灵敏度的同时还可实现信号的快速 收集,这使得 SERS 技术用于催化反应中产物的原 位检测成为可能.

尽管 SERS 具有极大的拉曼光谱增强效果, 然 而常规 SERS 所获得的只是激光光斑下的平均增 强效应, 难以对单个分子的化学反应进行原位分析 和研究. 如何克服光学衍射极限, 获得纳米级的空 间分辨率, 从而对等离激元催化化学反应进行原位 监测, 是等离激元催化研究中的一个挑战. TERS 是将拉曼光谱仪和扫描探针显微镜联用, 利用等离 激元金属扫描针尖产生的热点来增强拉曼光谱的 一种技术. TERS 不仅能增强分子的拉曼光谱还可 以实现亚分子尺度空间分辨率的拉曼光谱成像^[25], 自 2000 年提出以来^[26-28], 获得了人们的极大关注. 针尖处的增强电磁场沿着尖端延伸方向快速衰减, 因此可以获得光学高分辨率. 而高真空 TERS, 利 用排除空气中分子干扰的洁净环境, 能够实现单分 子的拉曼光谱, 是研究单分子等离激元催化的理想 技术^[29].

SERS 和 TERS 是研究等离激元催化最常用的技术,表面等离激元同时起到两方面的作用.一方面,表面等离激元极大增强金属纳米结构表面的局域场,以实现增强拉曼散射,提高检测灵敏度;另一方面,表面等离激元弛豫产生的场增强、热电子和热效应,可以促进表面化学反应,实现等离激元催化效应.

2.3 SERS 中的等离激元催化

SERS 技术常被用于在诱导等离激元催化反 应的同时对反应物进行原位和实时的监测,以获得 催化反应的速率和产率等信息. 该技术为等离激元 催化在实验上的研究提供了便利,因而自提出以来 便得到了众多研究人员的关注. 在等离激元催化各 类化学反应中, PNTP 和 PATP 分子经常被用于 研究. 在等离激元催化作用下, PNTP 分子可氢化 为 PATP 分子或者发生偶合反应生成对巯基偶氮 苯 (DMAB). 另外, 通过巯基与金属形成的稳定化 学键,这两种分子被牢牢固定在金属纳米结构表 面,可以获得表面等离激元增强的拉曼散射光谱. 实现等离激元催化机理的原位研究. 2002年, Han 等^[30]利用 SERS 技术观测到了在可见光的激 发下 PNTP 分子向 PATP 分子的转变. 2010年, Huang 等^[31]和 Fang 等^[32]报道了通过 SERS 诱导 的 Ag/Au 基底上 PATP 分子到 DMAB 分子的偶 氮偶合反应 (图 2). 2011 年, Dong 等^[33] 研究了表 面等离激元共振诱导 PNTP 产生 DMAB 的表面 催化反应. 这些工作展现了 SERS 技术在等离激元 催化领域应用的研究进展.

图 3(a) 展示了 Zhang 等^[34]利用 SERS 光谱 研究在金属阳离子 Ag⁺, Au³⁺, Pt⁴⁺和 Hg²⁺存在的 条件下, PATP 分子被选择性氧化成 DMAB 分子 的等离激元催化反应. Golubev 等^[15]利用 SERS 技术对等离激元催化的反应机理进行了系统研究, 强调了等离激元催化中局域温度的作用. 金纳米笼 在室温下不能引起 PNTP 分子的任何反应,被用 作区分等离激元催化中热效应贡献的研究对象. 如 图 3(b) 所示, 实验中通过 633 nm 的激光照射来记 录分子的 SERS 光谱, 金纳米笼被均匀加热至 55 ℃



图 2 (a) 通过 SERS 光谱检测的 Ag 基底上 PATP 分子 到 DMAB 分子的转变^[31]; (b) 在 Ag 纳米颗粒上 PATP 分 子反应生成 DMAB 分子的时间依赖 SERS 光谱^[32]

Fig. 2. (a) Conversion of PATP molecules to DMAB molecules on Ag substrate and the SERS spectroscopy^[31]; (b) time-dependent SERS spectroscopy of DMAB molecules generated by PATP molecule reaction on Ag nanoparticles^[32].

时,分子的 SERS 光谱几乎没有变化,说明 PNTP 分子并没有发生反应. 而随着温度的进一步升高, SERS 光谱发生变化,反映了 PNTP 分子向 PATP 分子的转化过程. 该结果能够区分激光照射下局域 热效应与等离激元热电子对于 PNTP 分子催化反 应的贡献,结果表明等离激元催化反应不仅取决 于 SPR 的激发或热电子的转移, 而且还与等离激 元衰减引起的局域热效应有着极大的关联.因此在 设计和开发新的等离激元催化体系时,需要考虑到 等离激元催化中局部温度的作用.为区分等离激元 热电子催化和光诱导催化,我们利用 SERS 和普通 拉曼光谱研究了在空气和惰性气体条件下的二苯 并 [1,2] 噻因 -3,8-二胺 (dibenzo(1,2)dithiine-3,8diamine, D3ATP) 分子偶联反应^[35], 如图 3(c) 所 示. 实验发现, 在光催化中足够的光子能量和有氧 环境是必不可少的,而对于等离激元催化,无论在 有氧还是无氧环境中,以457,532和633 nm的激 光激发都可以观测到 D3ATP 分子的偶联偶合 反应.



图 3 (a) Ag⁺, Au³⁺, Pt⁴⁺和 Hg²⁺离子促进 PATP 分子在 金纳米颗粒上发生聚合反应示意图及其产物的 SERS 光谱^[34]; (b) 在升温条件下, 金纳米笼上 PNTP 分子的 SERS 光谱^[15]; (c) D3ATP 分子在光催化和等离激元热电子催化两种条件 下的反应示意图^[35]

Fig. 3. (a) Schematic diagram of Ag⁺, Au³⁺, Pt⁴⁺ and Hg²⁺ ions promoting the polymerization of PATP molecules on gold nanoparticle and SERS spectra of its products^[34];
(b) SERS spectra of PNTP molecules on gold nanocages under elevated temperature conditions^[15];
(c) schematic diagram of the reaction of D3ATP molecules under both photoinduced and plasmon hot electrons catalysis^[35].

2010年,厦门大学 Li 等^[36]提出壳层隔绝纳米 颗粒增强拉曼光谱 (shell isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy, SHINERS) 技术, 该技术利用具有 SERS 活性的核心与惰性超薄壳 层结构来实现拉曼增强,该体系能够减少周围杂质 对 SERS 信号的干扰,还能保护贵金属纳米颗粒避 免被溶液中的分子污染而影响增强效果.

以 SHINERS 技术构建的核壳卫星结构可同时提高等离激元催化反应中催化和信号检测的效果,有巨大的发展潜力,如图 4(a) 所示^[37]. Xie 等^[38]设计并合成了二氧化硅壳隔绝增强拉曼光谱的纳



图 4 (a) Au NPs 作为核心的壳层隔绝纳米颗粒卫星结构示意图^[39]; (b) SHINERS 技术监测的 PNTP 到 PATP 催化反应过程的 原位拉曼光谱^[38]; (c) SHINERS 技术监测的 PtFe-on-SHIN 和 Pt-on-SHIN 纳米结构上 CO 氧化反应的原位拉曼光谱^[39]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of shell-isolated nanoparticle satellite structure with Au NPs core^[39]; (b) *in situ* Raman spectroscopy of the PNTP to PATP catalytic reaction process monitored by SHINES technology^[38]; (c) *in situ* Raman spectroscopy of CO oxidation reactions on PtFe-on-SHIN and Pt-on-SHIN nanostructures monitored by SHINERS technology^[39].

米结构,该结构由具有 SERS 活性的大尺寸 Au NPs 作为核心和具有催化活性的小尺寸 Au NP 作为卫星组成,用于启动并原位监测等离激元催化反应.该研究选用的模型为 PNTP 分子氢化为 PATP 分子,在直接利用裸金属纳米颗粒启动 PATP 分子、在直接利用裸金属纳米颗粒启动 PATP 分子光催化反应的情况下检测到了中间产物 DMAB 分子的拉曼峰.而在利用 SHINERS 启动的光催化实验中,PNTP 分子直接还原为 PATP 分子,没有观测到 DMAB 中间产物或其他副产物的拉曼峰,如图 4(b)所示.利用 SHINERS 技术进行的光催 化实验表明,其能够消除不必要的副反应,并提供了对等离激元催化 PNTP 分子反应机理更为深入的理解.

除了研究模型反应外, SHINERS 技术还被用 于研究实际的催化体系.田中群课题组开发了一种 简单通用的基于 SHINERS 技术的卫星结构纳米 催化剂,具有良好的催化活性和拉曼检测灵敏度. 如图 4(c) 所示,存在壳层隔绝 PtFe纳米合金 (PtFe-on-SHIN) 或 壳 层 隔 绝 Pt 纳 米 (Pt-on-SHIN) 结构 催 化剂 的 情 况 下,可以 观测 到 由 Pt-C 的伸缩振动以及线性吸收导致的两个峰,而 在没有壳层隔绝纳米颗粒结构的催化剂或只有催 化 剂 的 情 况 下,均未观测 到 拉 曼 峰,说明 SHINERS 技术可以用于启动和监测催化反应.由于 PtFe 纳 米 催 化 剂 的 亚 铁 中 心 可 以 弱 化 Pt-C 键并在室温下产生活性氧物质,对于 PtFe-on-SHIN 催化剂,可以观察到 870 cm⁻¹和 951 cm⁻¹ 处 的峰 以及 1158 cm⁻¹ 处 的峰.这些结果表明, SHINERS 技术具有良好的催化效率以及拉曼光谱 检测灵敏度,可以用于原位监测反应中间体和阐明 反应机理.

2.4 单分子 SERS 中的等离激元催化

应用 SERS 技术整体检测的分子拉曼光谱被 广泛应用于等离激元催化的研究中,并取得了众多 卓有成效的结论. 然而 SERS 测量的集体平均效应



图 5 (a) 单分子水平的 PNTP 到 DMAB 分子化学反应的测量示意图^[47]; (b) 两个金纳米颗粒间单分子水平的 PNTP 到 DMAB 分子的催化示意图^[49]; (c) 在单分子水平等离激元催化 PNTP 分子的分解反应示意图; (d) 等离激元催化 PNTP 分子的时间依赖拉曼光谱^[46]

Fig. 5. (a) The measurement schematic diagram of the molecular reaction of PNTP to DMAB at the single molecule level^[47]; (b) schematic diagram of PNTP to DMAB molecular catalysis at single molecule level between two gold nanoparticles^[49]; (c) schematic diagram of PNTP molecule decomposition at the single molecule level; (d) time-dependent Raman spectroscopy of PNTP molecular with plasmon catalysis^[46].

无法对单个分子的反应进行精确表征,因此在等离激元催化研究中缺乏对此的细节描述.在1997年的两篇开创性文章中,报道了单分子 SERS^[40,41]. 自发现以来,该方向取得了极大的进展^[42-45],而将 单分子 SERS 技术用于监测等离激元催化的研究 也有许多报道^[46-49],图 5(a)和图 5(b)展示了单分 子 SERS 技术两种典型的实验设计.

在等离激元纳米颗粒产生的热点,如二聚体的 间隙处,可以获得非常高的增强因子(10⁸),能够提 供足够的拉曼信号增强从而实现单分子 SERS 检 测.我们利用单分子 SERS 技术,发现 PNTP 分子 在单分子水平上不同寻常的催化反应过程^[46].如 图 5(c) 和图 5(d)所示,将单个金纳米颗粒二聚体 用于浓度为 10⁻⁹ M (1 M = 1 mol/L)的 PNTP 分 子的 SERS 检测,观测到 PNTP 分子的振动模式 消失,这表明硝基在等离激元催化过程中从苯环上 发生裂解,导致最终生成了苯硫酚.该结果明显不 同于高浓度情况下 PNTP 分子到 DMAB 的二聚 反应,揭示了在单分子水平上 PNTP 分子催化反 应的新现象.这项工作也证明了单分子 SERS 技术 对等离激元纳米颗粒上单分子催化的监测能力.

2.5 等离激元催化的超快 SERS 表征

超快 SERS 是将表面等离激元增强拉曼和超快时间分辨拉曼光谱相结合,用于研究等离激元催化反应超快过程的技术,其时间分辨率在皮秒到飞秒范围^[50],图 6(a)展示了其测量过程.对于等离激元催化的研究而言,超快 SERS 能够提供影响化学反应的热电子的寿命、能量分布以及局域热效应等信息,这对于等离激元催化机理的理解以及高效催化剂的设计都是十分重要的.

为了探测等离激元纳米颗粒在光激发后温度 的改变,尤其是热点上的局部温度,需要具有高空 间分辨率以及热点选择性的技术来监测.通过比较 斯托克斯和反斯托克斯散射峰的相对强度,



图 6 (a) 超快等离激元激发和驱动的分子动力学测量示意图^[50]; (b) 在 518 nm 波长激光的激发下,吸附到金纳米颗粒聚集体上的 PNTP 分子的有效温度与时间的依赖关系; (c) 在 1035 nm 波长激光的激发下,吸附到金纳米颗粒聚集体上的 PNTP 分子的有效温度与时间的依赖关系^[51]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of molecular dynamics measurements of ultrafast plasmon excitation and driving^[50]; (b) dependence of effective temperature on time of PNTP molecules adsorbed on gold nanoparticle aggregates under excitation of 518 nm laser; (c) dependence of effective temperature on time of PNTP molecules adsorbed on gold nanoparticle aggregates under excitation of 1035 nm laser^[51].

SERS 光谱可用于确定分子所处的环境温度. 超快 SERS 具有探测等离激元催化相关过程所需的时 间分辨率,可以提供等离激元催化实际发生时的分 子温度,而这是诸如热电偶、红外相机和光学温度 探针等技术无法实现. 如图 6(b)和图 6(c)所示, Keller 和 Frontiera^[51]使用超快 SERS 来测量与时 间相关的分子有效温度,直接获得在化学反应过程 中热点处的温度,发现即使对于高激发光功率,温 度增加也只在几十开尔文的量级.该研究量化了等 离激元催化热点中分子的局域温度,证实了局域热 效应并不是其主要发生机理.

2.6 TERS 中的等离激元催化

TERS诱导等离激元催化反应的方式与 SERS类似,也同时能够对反应物进行原位和实时 的监测. TERS 的优势在于纳米级的空间分辨率允 许针尖可以选择性地定位到特定的分子上, 从而有 效控制热电子到分子激发态的转移.

2012年, Schrojenstein等^[52]和 Sun等^[53]首次利用 TERS 技术进行了等离激元催化反应的研究.图 7(a)和图 7(b)分别是 TERS 及高真空 TERS 技术用于原位监测 PNTP 分子到 DMAB 分子的二聚反应示意图,展示了其在等离激元催化 研究中的广阔前景.如图 7(c)和图 7(d)所示,厦门大学 Zhong等^[54]和 Su 等^[55]采用 TERS 技术成功实现对催化剂表面结构与催化活性之间关系的高分辨表征,空间分辨率可达 2.5 nm.该工作表明了 TERS 技术在分子水平表征金属纳米材料表面催化性质的潜力.我们也开展了一些 TERS 催化工作^[56-58],包括等离激元催化机理的研究以及 TERS 技术催化分子实现自组装.



图 7 (a) 大气 TERS 实验装置的示意图^[52]; (b) 超高真空 TERS 实验装置的示意图^[53]; (c) 使用 TERS 进行 Pt_{BL}/Au(111) 衬底上 苯基异氰化物分子 (PIC) 测量的装置图^[54]; (d) 4-氯苯基异氰化物分子 (CPI) 吸附在 Pt(111), Pt_{BL}/Au(111) 和 Pt_{ML}/Au(111) 衬底 上的 TERS 光谱^[55]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of an atmospheric TERS experimental device^[52]; (b) schematic diagram of the ultra-high vacuum TERS experimental device^[53]; (c) device diagram for the measurement of phenyl isocyanide molecules (PIC) on $Pt_{BL}/Au(111)$ substrates^[54]; (d) TERS spectra of 4-chlorophenyl isocyanide molecules (CPI) adsorbed on Pt(111), $Pt_{BL}/Au(111)$ and $Pt_{ML}/Au(111)$ substrates^[55].

3 色谱及质谱技术用于监测表面等 离激元催化

3.1 气相色谱法及气相色谱-质谱联用技术

如 NH₃ 分解、CO₂ 还原等气相条件下的光催 化过程是等离激元催化研究中的一个重要方向,不 但有助于等离激元催化机理的研究而且对实际生 产也具有重要意义. 气相色谱 (gas chromatography, GC) 及色谱质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 是分离和定量分析气相成 分的常用技术, 是研究等离激元气体催化反应的有 效工具.

Yu 等^[59]利用等离激元 Au NPs 作为光催化 剂,在可见光照射下催化 CO₂的还原反应生成甲 烷和乙烷两种产物.如图 8(a)所示,利用气相色谱 法定量分析了等离激元催化的还原反应产物,通过 控制激发条件,可实现反应物的选择性生成.等离 激元弛豫产生的热电子催化了 CO₂的还原反应从 而提高了该反应选择性. 近年来,等离激元催化过程中热电子和热效应 对催化反应的贡献一直备受关注. Zhou 等⁶制备 了一种 Cu-Ru 合金纳米颗粒作为等离激元催化剂, 研究了等离激元催化下 NH₃ 分解的过程,如图 8(b) 和图 8(c) 所示. 利用气相色谱-质谱联用技术表征 了不同光照射条件下的表观活化势垒,从而实现了 等离激元驱动化学反应过程中的热电子和热效应 贡献的量化. 同时还发现等离激元纳米弛豫过程中 产生的热电子可以有效降低 NH₃ 分解的表观活化 势垒,从而催化分子在室温下的分解反应.

3.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法是将样品由流动相泵入色谱 柱内进行分离,并通过检测器检测的液相样品分析 技术.该方法能够实现混合物的分离,组分鉴定和 定量分析,因而被广泛应用于化学分析和生物检测 等领域.醇氧化反应具有重要的工业价值,但常规 方法涉及使用铬酸盐或高锰酸盐等环境不友好的 氧化剂,因此急需开发一种环保且有效的催化剂.



图 8 (a) Au NPs 等离激元诱导的光催化 CO₂转化成烃的反应系统示意图,其中通过 GC 监测反应产物与反应速率^[50]; (b) 铜钌 合金天线反应器 (Cu-Ru-AR) 的结构示意图,其由 Cu-Ru 表面合金组成; (c) 利用 GC 监测获得的 Cu-Ru-AR 的光催化速率 (9.6 W/cm⁻²)^[5]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of plasmon-induced photocatalytic conversion of CO_2 to hydrocarbon on the surface of Au NPs, wherein the reaction products and reaction rate are monitored by $GC^{[59]}$; (b) schematic diagram of the structure of Cu-Ru-AR, which consists of a Cu-Ru surface alloy; (c) photocatalytic rate (9.6 W/cm⁻²) of Cu-Ru-AR monitored by $GC^{[5]}$.



图 9 (a) 等离激元催化仲-苯乙醇和苯甲醇的反应化学式以及在 532 nm 光照射下, 仲-苯乙醇反应前后的颜色变化; (b) 利用高效液相色谱紫外法 (HPLC-UV) 监测的光催化产物转化率, 激光照射次数依赖的苯乙酮转化百分比; (c) 利用 HPLC-UV 监测的光催化产物转化率, LED 光照射时间依赖的苯乙酮和苯甲醛的转化百分比^[0]

Fig. 9. (a) The chemical formula of the plasmon catalytic reaction of sec-phenethyl and benzyl alcohols, color change before and after the reaction of the sec-phenethyl alcohol under 532 nm light irradiation; (b) photocatalytic product conversion monitored by high performance liquid chromatography (HPLC-UV), the conversion percentage of thiophenone dependent on the number of laser irradiations; (c) photocatalytic product conversion monitored by HPLC-UV, conversion percentage of acetophenone and benzalde-hyde dependent on LED light irradiation time^[60].

最近 Hallett 等^[60] 报道了一种以可见光激发的 Au NPs 表面等离激元催化仲-苯乙醇和苯甲醇选择性 催化氧化反应的方法.如图 9 所示, 通过高效液相 色谱法表征经过激光或 LED 光照射诱导等离激元 催化反应后的溶液混合物, 分析并比较了多种方案 的最终反应产物的转化率, 发现 LED 光照射条件 下, 苯乙酮和苯甲醛的转化率更高. 该工作反映了 高效液相色谱法在等离激元催化研究方面的潜力.

4 用于监测表面等离激元催化的其他 技术

除了应用较为广泛的拉曼光谱和色谱质谱等 用于等离激元催化监测的技术外,还有一些技术对 于某些特定体系和分子的催化研究非常适用,对于 探索等离激元催化的机理以及提供更多应用的可 能具有十分重要的作用.接下来分别介绍利用扫描 透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显 微镜、紫外可见吸收光谱表征技术进行等离激元研 究的最新进展.

4.1 扫描透射电子显微镜

扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM)常用于表征纳米尺 度样品的微观结构,在等离激元诱导纳米颗粒相变 等催化反应的研究中必不可少.Vadai等^[61]提出 了一种实验方法,将 STEM 与光激发相结合,实现 了等离激元诱导的单个钯纳米立方体的脱氢相变 原位且实时的监测,并以纳米尺度的空间分辨率对 反应过程进行了表征,如图 10 所示.实验发现钯 纳米立方体从富氢相到贫氢相的转变分为两步,且 两步反应的活化能垒不同.该相变反应还可以通过 等离激元热点位置的改变实现反应位点的选择性. 该结果表明利用 STEM 结合光激发有望成为探索 单纳米粒子等离激元光催化过程的有力工具.

4.2 扫描隧道显微镜

扫 描 隧 道 显 微 镜 (scanning tunneling microscope, STM) 基于量子隧穿原理, 不但能获取样品表面原子级分辨率成像, 而且还能对分子或者原子进行操纵.利用贵金属针尖, 可实现单分子水平的等离激元催化反应研究. 2018年, Kazuma 等 ⁶ 基于 STM 实现了等离激元诱导的单分子解



图 10 (a) STEM 监测等离激元诱导 Pb 纳米立方体相变 的装置示意图; (b) 在光诱导下 Pb 纳米立方体从富氢相到 贫氢相的相变示意图^[0]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of STEM monitoring of plasmon-induced Pb nanocube phase transitions; (b) schematic diagram of the phase transition of Pb nanocube from beta phase to alpha phase under light induction^[61].

离反应在空间上的实时观测. 如图 11(a) 和图 11(b) 所示, 单个的二甲基二硫醚 (CH₃S₂) 分子在 STM 图像中显示为椭圆形突起,在激发 LSP 之后,针尖 附近的一些分子就变为两个相同的球形突起,显示 出 CH₃S₂ 分子化学键的断裂. 该研究利用 STM 的 银针尖与金属基板之间形成纳米间隙,选用曲率半 径约为 60 nm 的银针尖, 通过 532 nm 激光激发 出 SPR, 来诱导 CH₃S₂ 分子发生解离反应. 由于 20 mV 偏压下的隧穿电子不能产生任何与化学反 应相关的振动模式,因此 CH₃S₂ 分子的反应只与 等离激元催化相关. 作者基于 STM 的实验研究和 理论计算提出了一种直接分子内激发的催化机制, 即利用 SPR 诱导直接激发分子从最高占据态到最 低非占据态而不需要热电子的转移过程.如图 11(c) 和图 11(d) 所示, Böckmann 等 [62] 也利用 STM 观 察到在 Cu(111) 面上卟啉分子的互变异构反应, STM 成为研究单分子水平化学反应的有力工具.

4.3 扫描电化学显微镜

扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 基于电化学原理,利用电极探针扫描样品从而获取微区内物质化学反应的电化学信息.一般情况下,等离激元催化将同时带来热电子和热效应,而这两者均对等离激元催化过程有



图 11 (a) STM 监测等离激元诱导 CH₃S₂ 分子分解示意图; (b) CH₃S₂ 分子分解前后的 STM 表征图^[6]; (c) STM 监测等离激元催 化卟啉分子转变构型示意图; (d) 反式和顺式构型卟啉分子的化学结构和 STM 图像^[62]

Fig. 11. (a) Schematic diagram of STM monitoring plasmon-induced CH_3S_2 molecular decomposition; (b) STM topography before and after decomposition of CH_3S_2 molecules^[6]; (c) schematic diagram of STM monitoring plasmon catalyzed porphyrin molecular transformation configuration; (d) chemical structure and STM image of porphyrin molecules in trans and cis configuration^[62].



图 12 (a) 使用装置 SECM 进行化学反应测量示意图; (b) SECM 揭示热电子催化机制示意图^[63]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of chemical reaction measurement using the device SECM; (b) schematic diagram of the catalytic mechanism of hot electrons revealed by SECM^[63].



图 13 (a) 太阳光驱动的 Ag NPs 等离激元催化示意图; (b) 在太阳光照射下,反应产物的紫外可见吸收光谱,插图为对应溶液的颜色^[64]

Fig. 13. (a) Schematic diagram of plasmon catalysis of Ag NPs driven by sunlight; (b) the UV-visible absorption spectrum of the reaction product under sunlight, and the inside illustration is the corresponding solution color^[64]. 所贡献. 然而, 由于这两者对于测量所产生的影响 十分敏感, 定量分析这两者的贡献具有很大的挑战 性. Yu 等^[63]提出了一种使用 SECM 来探索等离 激元催化过程中热电子和局域温度的方法, 如图 12 所示. 将电极尖端靠近等离激元基底获取等离激元 催化过程的反应速率. 通过控制尖端和基板的电 位, 可以分别研究由于局部加热和热电子导致的化 学反应过程. 观测到热电子效应的线性依赖和热效 应的指数依赖, 量化了这两种催化机理对于氧化还 原反应的相对贡献.

4.4 紫外可见吸收光谱

紫外可见吸收光谱法 (ultraviolet visible absorption spectroscopy, UV-Vis) 是利用分子在 紫外和可见区域的吸收特性来进行物质分析测量 的方法,该方法由于具有灵敏度高、操作简便、耗 时短等特点而被广泛应用. Chen 等^[64] 利用紫外可 见吸收光谱研究了银纳米颗粒 (Ag NPs) 修饰的 SO₂ 纳米球在太阳光照射下的等离激元催化特性. 由于该纳米颗粒具有从可见光到近红外区域相当 宽的 SPR 吸收,从而可以有效吸收几乎全波段的 太阳光谱并利用太阳能产生燃料. 如图 13 所示, 通过 UV-Vis 来监测亚甲基蓝在 665 nm 处特征峰 的相对强度来计算其浓度,评价 Ag NPs 修饰的纳 米球的光催化性能,从而优化了光催化剂的设计.

5 结论与展望

等离激元催化相对于传统的热催化,条件更为 温和,反应更具选择性,具有极大的发展潜力.而 且利用太阳光作为催化反应的能量来源,更为廉 价、环保,具有大规模工业应用的可能性.但等离 激元催化的效率依然较低,严重限制了其在太阳能 利用方面以及实际生产上的应用.探索等离激元催 化的机理对于提高催化效率具有重要的指导意义, 目前常用的等离激元催化的表征技术包括拉曼光 谱、色谱、质谱等,通过监测催化反应来获取反应 的产物、速率等信息,从而提出场效应、热电子催 化、热效应等催化机理用于理解等离激元催化反应.

尽管目前取得了如此多的进展,但仍然缺乏直接的观测手段,能够区分出复杂反应中不同的等离激元催化机理.超快 SERS 能够实时监测众多等离激元催化反应并有助于阐明潜在机理,可以获取分

子-等离激元系统在超快时间尺度上的结构信息快 照,观察到其中发生的分子键成键、断裂和结构变 化的过程. 然而超快 SERS 通常需要高峰值功率的 超短脉冲来驱动非线性过程,可能导致等离激元纳 米颗粒和附近分子的光损伤.可能的解决方案包 括: 为等离激元颗粒提供保护层, 使用高重复频率 和低峰值功率的激光系统等. 超快 SERS 技术在该 领域中更为广泛的应用,将极大加深我们对等离激 元催化中相关机理的理解.此外,等离激元催化涉 及光与金属纳米颗粒的相互作用,采用质谱和色谱 等技术进行等离激元催化产物的检测研究,只能获 得宏观整体的效应,无法反映非均匀的纳米尺度上 的局部特征. TERS 技术由于具有高空间分别率, 在单分子水平的等离激元催化的研究中发挥了重 要作用. 如果进一步提高 TERS 的检测灵敏度并 结合超快光谱技术,实现在空间和时间上同时区分 在 SPR 衰变过程中每个阶段等离激元催化反应的 过程, TERS 技术将极大推进人们对等离激元催化 的研究进程.这些技术的合理选择和综合应用可以 对等离激元催化反应和相关现象进行表征,能够揭 示出光催化反应过程更多的细节,将有助于加深人 们对反应过程和催化机理的理解,从而能够设计出 更为合理高效的催化体系, 最终推动等离激元催化 领域的发展以及在实际生产中的应用.

参考文献

- [1] Zhang Z, Deckert G T, Deckert V 2015 Analyst 140 4325
- Jiang R, Zhang M, Qian S L, Yan F, Pei L Q, Jin S, Zhao L B, Wu D Y, Tian Z Q 2016 J. Phys. Chem. C 120 16427
- [3] Tesema T E, Kafle B, Tadesse M G, Habteyes T G 2017 J. Phys. Chem. C 121 7421
- [4] Zhang X, Li X, Zhang D, Su N Q, Yang W, Everitt H O, Liu J 2017 Nat. Commun. 8 14542
- [5] Zhou L, Swearer D F, Zhang C, Robatjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 Science 362 69
- [6] Kazuma E, Jung J, Ueba H, Trenary M, Kim Y 2018 Science 360 521
- [7] Zhan C, Chen X J, Yi J, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 Nat. Rev. Chem. 2 216
- [8] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B 2011 Nano Lett. 11 1111
- [9] Chen J, Bailey C S, Hong Y, Wang L, Cai Z, Shen L, Hou B, Wang Y, Shi H, Sambur J, Ren W, Pop E, Cronin S B 2019 ACS Photonics 6 787
- [10] Kazuma E, Kim Y 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 4800
- [11] Xie W, Schlücker S 2015 Nat. Commun. 6 7570
- [12] Zhang Y, Nelson T, Tretiak S, Guo H, Schatz G C 2018 ACS Nano 12 8415
- [13] Wu K, Chen J, McBride J R, Lian T 2015 Science 349 632

- [14] Duchene J S, Tagliabue G, Welch A J, Cheng W H, Atwater H A 2018 Nano Lett. 18 2545
- [15] Golubev A A, Khlebtsov B N, Rodriguez R D, Chen Y, Zahn D R T 2018 J. Phys. Chem. C 122 5657
- [16] 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
- [17] Jeanmaire D L, Van R P 1977 J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 84 1
- [18] Albrecht M G, Creighton J A 1977 J. Am. Chem. Soc. 99 5215
- [19] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, Dieringer J A, Duyne R P V 2012 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 21
- [20] Zhang C, Jiang S Z, Huo Y Y, Liu A H, Xu S C, Liu X Y, Sun Z C, Xu Y Y, Li Z, Man B Y 2015 Opt. Express 23 24811
- [21] Cao E, Lin W, Sun M, Liang W, Song Y 2018 Nanophotonics 7 145
- [22] Li C, Yu J, Xu S, Jiang S, Xiu X, Chen C, Liu A, Wu T, Man B, Zhang C 2018 Adv. Mater. Technol. 3 1800174
- [23] Xu J, Li C, Si H, Zhao X, Wang L, Jiang S, Wei D, Yu J, Xiu X, Zhang C 2018 *Opt. Express* **26** 21546
- [24] Zhang C, Li C, Yu J, Jiang S, Xu S, Yang C, Liu Y J, Gao X, Liu A, Man B 2018 Sens. Actuators B: Chem. 258 163
- [25] Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M 2016 Anal. Chem. 88 9328
- [26] Anderson M S 2000 Appl. Phys. Lett. 76 3130
- [27] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S 2000 Opt. Commun. 183 333
- [28] Stöckle R M, Suh Y D, Deckert V, Zenobi R 2000 Chem. Phys. Lett. 318 131
- [29] Verma P 2017 Chem. Rev. 117 6447
- [30] Han S W, Lee I, Kim K 2002 Langmuir 18 182
- [31] Huang Y F, Zhu H P, Liu G K, Wu D Y, Ren B, Tian Z Q 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 9244
- [32] Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M 2010 Langmuir 26 7737
- [33] Dong B, Fang Y, Chen X, Xu H, Sun M 2011 Langmuir 27 10677
- [34] Zhang Z, Merk V, Hermanns A, Unger W E S, Kneipp J 2017 ACS Catal. 7 7803
- [35] Zhang Z, Kinzel D, Deckert V 2016 J. Phys. Chem. C 120 20978
- [36] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 Nature 464 392
- [37] Wang Y H, Wei J, Radjenovic P, Tian Z Q, Li J F 2019 Anal. Chem. 91 1675
- [38] Xie W, Walkenfort B, Schlücker S 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 1657
- [39] Zhang H, Wang C, Sun H L, Fu G, Chen S, Zhang Y J, Chen B H, Anema J R, Yang Z L, Li J F, Tian Z Q 2017 Nat.

Commun. 8 15447

- [40] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 Phys. Rev. Lett. 78 1667
- [41] Nie S, Emory S R 1997 *Science* 275 1102
- [42] Chen H Y, Lin M H, Wang C Y, Chang Y M, Gwo S 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 13698
- [43] Marshall A R L, Stokes J, Viscomi F N, Proctor J E, Gierschner J, Bouillard J S G, Adawi A M 2017 Nanoscale 9 17415
- [44] Kim N H, Hwang W, Baek K, Rohman M R, Kim J, Kim H W, Mun J, Lee S Y, Yun G, Murray J, Ha J W, Rho J, Moskovits M, Kim K 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 4705
- [45] Santos D P, Temperini M L A, Brolo A G 2019 Acc. Chem. Res. 52 456
- [46] Zhang Z, Deckert G T, Singh P, Deckert V 2015 Chem. Commun. 51 3069
- [47] Choi H K, Park W H, Park C G, Shin H H, Lee K S, Kim Z H 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 4673
- [48] Sprague E A, McAnally M O, Zhdanov D V, Zrimsek A B, Apkarian V A, Seideman T, Schatz G C, van Duyne R P 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 15212
- [49] Brooks J L, Frontiera R R 2016 J. Phys. Chem. C 120 20869
- [50] Brandt N C, Keller E L, Frontiera R R 2016 J. Phys. Chem. Lett. 7 3179
- [51] Keller E L, Frontiera R R 2018 ACS Nano 12 5848
- [52] Schrojenstein E M, Deckert G T, Mank A J G, Deckert V, Weckhuysen B M 2012 Nat. Nanotechnol. 7 583
- [53] Sun M, Zhang Z, Zheng H, Xu H 2012 Sci. Rep. 2 647
- [54] Zhong J H, Jin X, Meng L, Wang X, Su H S, Yang Z L, Williams C T, Ren B 2017 Nat. Nanotechnol. 12 132
- [55] Su H S, Zhang X G, Sun J J, Jin X, Wu D Y, Lian X B, Zhong J H, Ren B 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 13177
- [56] Zhang Z, Sheng S, Zheng H, Xu H, Sun M 2014 Nanoscale 6 4903
- [57] Zhang Z, Chen L, Sun M, Ruan P, Zheng H, Xu H 2013 Nanoscale 5 3249
- [58] Zhang Z, Richard L M, Deckert V 2017 Faraday Discuss. 205 213
- [59] Yu S, Wilson A J, Heo J, Jain P K 2018 Nano Lett. 18 2189
- [60] Hallett G L, Silvero M J, González M, Grenier M, Netto J C, Scaiano J C 2011 J. Phys. Chem. C 115 10784
- [61] Vadai M, Angell D K, Hayee F, Sytwu K, Dionne J A 2018 Nat. Commun. 9 4658
- [62] Böckmann H, Gawinkowski S, Waluk J, Raschke M B, Wolf M, Kumagai T 2018 Nano Lett. 18 152
- [63] Yu Y, Sundaresan V, Willets K A 2018 J. Phys. Chem. C 122 5040
- [64] Chen K H, Pu Y C, Chang K D, Liang Y F, Liu C M, Yeh J W, Shih H C, Hsu Y J 2012 J. Phys. Chem. C 116 19039

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Surface plasmon mediated chemical reaction^{*}

Zhang Bao-Bao Zhang Cheng-Yun Zhang Zheng-Long[†] Zheng Hai-Rong[‡]

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China) (Received 11 March 2019; revised manuscript received 9 April 2019)

Abstract

Surface plasmons are collective oscillations of free electrons at the interface between metal and dielectric. Surface plasmons can break through the diffraction limit of light, because the electromagnetic field is confined in a very small space near the surface of the nanostructure, which provides a possibility for nanometer-scale light manipulation. By using surface plasmon resonance, the local surface electromagnetic field can be strongly enhanced, which can be used to enhance the molecular fluorescence and Raman signals. In addition, the plasmon relaxation induces thermal electrons which can drive the catalytic reaction of surface molecules to achieve a selective catalytic reaction at normal temperature, which is so-called plasmon mediated chemical reaction (or plasmonic catalysis). As a new type of catalytic system, plasmonic catalysis can mediate chemical reactions that are difficult to occur under various conventional conditions. Due to the complexity and diversity of plasmon catalyzed reactions, it is still a huge challenge to fully characterize the reaction kinetics and understand its reaction mechanism. Characterizing the intermediate and final products in the catalytic reaction accurately and obtaining more detailed information in the reaction process are essential for exploring the theoretical mechanism of plasmon catalysis. In this paper, we review the characterization techniques used in plasmon catalysis in detail in the progress of plasmon catalysis. First, the basic concepts of plasmon catalysis and several common catalytic mechanisms are introduced. Second, the Raman spectroscopy, including the application of surface and tip-enhanced Raman spectroscopy in plasmon catalytic in situ monitoring are reviewed. Then, the other techniques such as gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high performance liquid chromatography, scanning transmission electron microscopy, scanning tunneling microscopy, scanning electrochemical microscopy and UV-visible absorption spectroscopy for monitoring plasmon catalyzed reaction are introduced in detail. Finally, the characteristics and advantages of these characterization techniques in the study of kinetic catalytic process and catalytic mechanism of plasmon, and the future development and challenge are mentioned and analyzed.

Keywords: surface plasmon resonance, plasmonic catalysis, characterization

PACS: 71.45.Gm, 82.45.Jn, 74.25.nd, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190345

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574190), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2019JQ-142), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. GK201701008, 2017TS013).

[†] Corresponding author. E-mail: zlzhang@snnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

量子等离激元光子学在若干方向的最新进展

徐飞翔 李晓光 张振宇

Some recent advances on quantum plasmonics Xu Fei-Xiang Li Xiao-Guang Zhang Zhen-Yu 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147103 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190331 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190331 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

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications 物理学报. 2015, 64(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.64.106801

二维方形量子点体系等离激元的量子化

Quantization of plasmon in two-dimensional square quantum dot system 物理学报. 2017, 66(22): 227301 https://doi.org/10.7498/aps.66.227301

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

利用石墨烯等离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

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

量子等离激元光子学在若干方向的最新进展*

徐飞翔1) 李晓光1)† 张振宇2)

1) (深圳大学高等研究院, 深圳 518060)

2) (中国科学技术大学,合肥微尺度物质科学国家实验室,国际功能材料量子设计中心,合肥 230026)

(2019年3月8日收到; 2019年4月8日收到修改稿)

等离激元光子学是围绕表面等离激元的原理和应用的学科,是纳米光学的重要组成部分.表面等离激元 的本质是局域在材料界面纳米尺度内的多电子元激发.这一元激发可以与电磁场强烈耦合,使得我们可以通 过纳米尺度结构接收,调控和辐射微米尺度光信息,并由此衍生出等离激元光子学的诸多应用.近年来,随着 纳米加工尺度逼近量子极限,等离激元的量子特性受到了广泛关注.量子尺度的等离激元承接电子的波动性 和光的粒子性,以其独特的内禀属性,在量子信息、高效光电器件、高灵敏探测等方面表现出十分诱人的前 景.本综述重点介绍量子等离激元近年来的发展现状,回顾相关理论的发展以及与等离激元量子特性相关的 一些突破性成果.最后对量子等离激元未来的发展进行了展望.

关键词: 等离激元,等离激元光子学,纳米光学,光与物质相互作用 **PACS:** 71.45.Gm, 73.21.-b, 42.50.-p, 42.50.Ct **DOI:** 10.7498/aps.68.20190331

1 引 言

在各类低维金属材料中,表面等离激元描述 电子在材料表面的集体振荡模式,其对应的高度 局域的增强电场赋予了表面等离激元广泛的应用 前景.极强的近场增强促成了基于等离激元的表面 增强拉曼技术^[1-3],还使其可以被用作纳米天线提 高各类光电器件与外光场的耦合,增强吸收或辐 射^[4,5].同时,高度局域的特性也使其可以突破光场 的衍射极限,有利于光电器件的小型化,可被用于 纳米光刻^[6,7]、纳米回路^[8,9]、纳米激光器^[10,11]等领 域.此外,等离激元对光场的响应还敏感地依赖于 材料形貌以及环境,使其在生物化学传感器^[12]中 的应用也受到了人们的关注.诸多重要应用使得等 离激元光子学成为纳米光学领域一个炙手可热的 方向. 量子等离激元光子学 (quantum plasmonics) 关注表面等离激元的量子特性以及它与其他系统 自由度间的相互作用. 据我们所知, 对等离激元量 子特性的具体定义, 不同文献中不尽相同. 下面我 们首先从等离激元的量子化谈起, 再简要回顾人们 将关注点聚焦于量子特性的技术背景, 最后给出我 们对量子等离激元光子学的定义, 并围绕这一定义 展开后续的讨论.

在量子理论中, 等离激元是描述金属中电子集体振荡模式的一种准粒子, 20世纪 50年代由 Pines和 Bohm^[13]首先提出其在体材料中的量子化描述.随后, Ritchie^[14]认识到金属表面由于不同于材料内部的介电环境会形成能量低于体等离激元的表面等离激元模式, 而能量量子化的表面等离激元很快在穿过金属膜的电子能量损失谱中被观测到^[15].进一步, 表面等离激元可以和光相互作用形成表面等离激元极化子, 其最早的量子化由 Elson 和 Ritchie

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11874268) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xgli@szu.edu.cn

^{© 2019} 中国物理学会 Chinese Physical Society

采用 Hopfield 量子化极化子的方法给出^[16,17]. 尽管起源于量子力学,但是表面等离激元的性质可以通过经典的电动力学结合材料介电函数来描述.可以说,在经典电动力学的范畴中,我们忽略了等离激元的电子起源,而将注意力放在其所携带的电磁场上,表面等离激元仅仅被看作是局域在金属和电介质界面上的电磁场模式.等离激元的很多应用都与其高度局域的强电场有关,基于经典电磁场计算对等离激元的研究已取得了巨大的成功,能够很好地描述实验中观测到的许多现象.

近年来,随着纳米加工技术的飞速发展,各类 光电器件结构更加精细. 当结构尺寸逼近材料电子 的平均自由程时,从宏观材料上测得的介电函数将 不再适用, 而需要考虑作为等离激元载体的电子态 的行为.事实上,正是由于等离激元本身电子态的 属性赋予其比光子更强的局域性而突破衍射极限, 但是当材料尺寸进一步减小,将不得不考虑电子本 身的非局域性. 当我们把注意力转向电子, 很多问 题无法再用经典电动力学手段准确计算[18]. 对于 极端的近场,需要对介电常数进行量子修正,当纳 米间隙缩短到电子波函数可以产生交叠时,还需要 考虑电荷转移的影响[18,19]. 这种电子的非局域性可 以被看作是量子等离激元的基本特征. 它为计算带 来了困难,但同时也带来了更丰富的物理现象,以 及更多可能的应用,这其中包括近年来在电输运^[20]、 催化[21] 和新型热电子器件[21,22] 等方面的研究.

等离激元器件常被认为是未来光电器件向更 加小型化高速发展的理想载体. 这不仅仅因为其兼 具了电子器件在尺寸上和光学器件在响应速度上 的优势,还在于等离激元的玻色子属性,使其可以 像光子一样作为量子信息的载体. 过去十多年中, 一系列的实验证明等离激元具有波粒二象性^[23]. 可以产生量子纠缠态[24-26]和压缩态[27].这些现象 发生在由大量电子集体运动参与的等离激元中,多 少令人感到惊讶,因为通常认为电子-电子相互作 用会导致系统快速地退相干.事实上,等离激元也 确实存在相干时间短、寿命短、损耗大的问题.然 而,当金属纳腔等离激元被用作单光子源时,恰好 因为其寿命短进而能谱展宽大,可同时拥有高辐射 速率和宽辐射谱的特性.此外,等离激元的强场带 来其更强的非线性效应, 使得我们可以利用等离激 元激发来制作耦合器件[28]. 此外, 由于其玻色子特 性,等离激元可有诱发受激辐射,从而可被用于制 作纳米尺度的激光器^[29].因此,除去在微观尺度上 电子非局域性所带来的量子行为,等离激元本身所 表现出玻色子的内禀属性,以及其独特的强场和宽 谱特性,使得量子等离激元这一概念受到了广泛的 关注和迅速的发展.

综上所述,本文中的量子等离激元光子学特指 针对两类体系的研究,一是需要考虑电子非局域性 的体系,二是需要考虑电磁场量子化的体系.

近年来等离激元光子学的研究进展迅速,关于 其在各个领域的应用有很多相关综述进行了深入 的探讨.本综述侧重于对其量子特性研究的总结, 尽量给出量子等离激元研究的一个全面的回顾.首 先介绍等离激元研究中采用的量子多体计算方法, 以及其他一些量子化的唯象模型;之后重点介绍量 子等离激元光子学在相互作用体系、纳米器件以及 新材料等方面的突破性进展;最后对量子等离激元 光子学未来的发展进行展望.

2 理论发展

量子等离激元研究的一个挑战在于多尺度以 及多自由度的耦合.通常来说,我们处理的量子等 离激元体系,其空间尺度对于经典的电磁场计算而 言太小,存在如电荷转移一类的非局域问题.另一 方面,对于量子多体计算而言体系复杂且庞大.在 此背景下,针对具体物理现象的唯象模型,由于计 算相对简单且物理图像清晰,常被用于量子等离激 元的研究.下面首先介绍基于含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT)的量子多体理论,然后简单地介绍常用 于处理复杂量子体系的唯象模型.

2.1 量子多体计算

对等离激元的量子多体计算中,通常采用 TDDFT方法处理一些对称性较高的理想体系,以 此来了解实际体系中可能出现的量子现象^[30-34]. 在这一方法中,首先需要计算体系的基态波函数, 而复杂的多体相互作用都包含在基态计算的交换 关联作用中.基于由此得到的基态波函数,可以建 立起由不同电子-空穴对组成的激发态相空间.在 此基础上,计算体系处于激发态时由于电荷重新分 布而带来的激发态间的相互作用,并将这一相互作 用看作对系统的扰动,重新计算体系的本征激发 态.由此可以得到由原激发态线性组合而成的新的 激发态.这些激发态中对外场响应最强的就对应体 系的等离激元模式^[31].

在其量子描述提出以后,自 20 世纪 80 年代, 通过量子多体的第一性原理计算结合金属表面的 电子能量损失谱实验,对于表面等离激元的能谱和 寿命都有过系统的研究^[33,34].通过 TDDFT 的计 算,人们发现金属纳米颗粒的表面等离激元寿命会 随颗粒尺寸缩小表现出振荡现象.这种寿命振荡现 象源自于量子限域效应带来的电子态能量不连续 分布,并且普遍存在于包括球壳,同轴壳体和薄膜 结构的各类限域体系中^[31,32].研究还给出了由限域 的薄膜过渡到无受限体系的转变原理,并指出在不 同结构下,体系的寿命演化除振荡之外会表现出不 同的趋势^[31].然而受限于加工技术,直到近几年, 一些量子限域体系的第一性原理计算结果才逐渐 在实验中被证实^[35,36]. 这其中金属纳米间隙体系由 于广泛的应用场景得到了系统的研究.

2009年,通过第一性原理计算,研究人员发现 在静电场作用下的纳米颗粒间隙中,极化电场强度 存在一个最优距离^[19].如图 1(a)所示,在两个银纳 米颗粒相互靠近的过程中,体系沿颗粒中心连线方 向的极化强度逐步增大,直到距离靠近到 0.5 nm 左右,由于纳米颗粒间电子波函数的杂化,极化强 度开始减小,体系电子态发生极大的变化,电荷在 体系中的聚集位置也发生明显改变(图 1(b)).同 年,Zuloaga等^[18]在对金属纳米二聚物的 TDDFT 研究中,也发现了在金属颗粒距离减小到 1 nm 以 下时,两个金属球间电荷隧穿引起的屏蔽效应将导 致体系整体的光学响应与经典计算的结果严重偏 离(图 1(c)).



随后, Savage 等^[36]于 2012 年从实验上验证了

图 1 纳米间隙 (a) (Ag_n)₂ 二聚物的静态极化率 α_{zz}与间隙 S的关系; (b) 在 (Ag₁₈)_{2,tt}二聚物中转移电荷 Q 与 S的函数^[19]; (c) 利用 TDLDA 计算 (点) 与经典电磁场计算 (线) 二聚体等离激元能; (d) 三种体系中的等离激元相互作用; 随着腔宽度 d 的减小, 从模拟的近场分布中提取的每种模式的横向限制宽度 w^[18]

Fig. 1. Field in nano gap: (a) Static polarizability α_{zz} of $(Ag_n)_2$ dimer as a function of gap size S; (b) transferred charge Q as a function of S in $(Ag_{18})_{2,tt}$; (c) comparison between TDLDA results (dots) and classical results (lines) for the plasmon energy of the dimer; (d) plasmonic interactions within the three regimes; the lateral confinement width w of each mode, extracted from the simulated near-field distribution, as the cavity width d is reduced^[18].

这一结论.他们在实验上做到了具有亚纳米可控尺度的金属结构间隙,通过逐步减少金属尖端间距,观测隧穿等离激元在这个过程中的变化(图1(d)),从而揭示了隧穿等离激元中的量子机制,细致地呈现出其量子状态.研究结果表明,隧穿效应在大约0.3 nm的尺度上开始占主导地位.这一实验上的突破不仅仅检验了纳米间隙中等离激元的量子特性,更多的是标志着纳米加工和表征手段的发展.另一方面,第一性原理计算在带来超越经典计算的准确结果的同时,使人们更加系统地了解非局域性可能带来的新物理现象,这将有助于发展各种唯象模型,用于处理更为复杂的系统.事实上,Savage等^[37]的理论结果,是由结合第一性原理结果发展出的唯象模型得到,而由此方法得到的局域场分布与实验结果十分的接近.

2.2 唯象模型分析

唯象理论以具体现象为依据,通过简化模型抓 住物理体系的核心要素来重现物理现象,进一步也 可以通过相同的模型预测新的现象.在等离激元的 研究中,常用的唯象模型包括流体动力学模型^[38,39]、 经典的谐振子模型^[40,41]、引入量子修正的经典电动 力学计算^[37,42,43]、密度矩阵主方程方法^[44-46]、格林 函数法^[47]、线性响应理论^[48]等.

流体动力学模型被 Bennett 用于理解金属表 面由于电荷不均匀分布带来的能量在表面和体等 离激元之间的特殊共振态,指出了这一特殊的集体 激发态在不同金属表面上产生不同色散斜率的物 理本质[38]. 而基于流体模型发展出的杂化模型[39], 更是被广泛用于分析金属耦合体系中的等离激元 模式. 人们也尝试在经典电动力学的基础上引入量 子修正来处理量子尺度的等离激元计算. 例如通过 改变基于 Drude 模型介电函数的形式引入包括隧 穿效应在内的非局域性问题[37,42,43],目的是通过一 个局域的有效模型来替代非局域问题,给出更接近 量子计算的结果. 另一种常用的方法是结合量子力 学密度矩阵的主方程方法,研究系统的时间演化和 耗散问题,常常被用于处理等离激元和激子的耦合 体系[44-46,49]. 由这一方法预测的非线性法诺效应 也被实验所观测到[44,50].

对于包含金属和半导体的复杂耦合体系,广泛 采用的谐振子模型能够很好地对耦合体系的吸收 峰位做定性分析,能够给出强弱耦合的物理表象, 包括法诺效应和拉比劈裂这类典型的谱线^[40,41]. 实际上, 经典的耦合模型和量子模型的结果在形式上 非常相似, 但是量子模型对基于电子-空穴激发的 物理实质更加清晰^[47,48], 对于进一步引入电荷转移 以及其他自由度的研究更加有利. 例如通过等离激 元-激子强耦合的全量子理论模型, 我们研究了耦 合体系的特殊非线性响应行为^[51], 并揭示了杂化 体系在零失谐情况下拉比劈裂和法诺共振吸收光 谱的高度非对称性, 指出这种非对称性是源于等离 激元与激子的杂化体系中的相干过程所引起的能 谱重新分配^[48].

3 实验进展

近年来等离激元光子学的研究热潮大概可以 追溯到 20世纪 70年代表面增强拉曼 (surfaceenhanced Raman scattering, SERS) 技术的兴起. 这一技术通过表面等离激元与光场的耦合,可以极 大地增强吸附于金属表面的分子拉曼光谱.随后, 如前所述,等离激元的原理被用到包括传感、光 刻、太阳能电池等诸多领域,人们还开始设想基于 表面等离激元的回路来克服电子和光学回路在时 间和空间尺度上的根本局限性.近十年来,由于其 玻色子属性,人们开发出基于等离激元的纳米尺度 的激光和单光子源.

本节将从等离激元的耦合体系开始,回顾等离激元与系统不同自由度间耦合的基础研究;介绍等离激元在激光和单光子源两类纳米发光器件中的应用;介绍等离激元最近在热电子器件中的研究进展;最后简单介绍与二维材料结合的等离激元光子学.除此以外,等离激元还在传感器和超材料(metamaterial)方面有着极其重要的应用,例如在近期的研究中,利用高敏感度的表面等离激元共振(surface plasmon resonance, SPR)可以降低传感器的量子噪声^[52]等,建议读者阅读近期的相关综述文章^[53-56].

3.1 等离激元的相互作用体系

1997年, Nie 和 Emory^[2] 以及 Kneipp 等^[3] 将 SERS 技术推进到了新的高度.通过将分子吸附在 金属纳米颗粒上,极大的近场增强可以使拉曼信号 获得 10¹⁴ 到 10¹⁵ 左右的增益,从而获得单分子的 拉曼信号.之后, Xu 等^[1] 发现金属颗粒间的纳米 间隙可以带来更强的场增强.这一系列发现促成了 近年来迅速发展的针尖增强拉曼技术的出现(tipenhanced Raman scattering, TERS).这一技术利 用金属纳米针尖和金属衬底形成的纳米间隙,带来 极大的近场增强,从而提高拉曼信号.同时,等离 激元激发的局域性还带来极强的电场梯度,通过这 一技术可以获得更加丰富的分子拉曼信号^[57].TERS 技术通常和扫描隧道显微镜(STM)或原子力显微 镜结合,使得拉曼光信号可以获得远远高于衍射极 限的空间分辨率^[58-61].2013年,结合超高真空、低 温等一系列技术,这一分辨率被做到了1 nm 以下, 可以在置于金属表面的分子的不同位置获得不同 形态的拉曼信号(图 2).

纳米间隙等离激元与 STM 结合带来的另一个 好处是还可以通过隧穿电流来激发等离激元,并通 过辐射出的远场光分析内在过程.这一过程通常被 称为 STM 诱导发光 (STM induced luminescence, STML).将分子置于 STM 体系中,体系中的隧穿 电子、分子激子及振动能级和纳米间隙等离激元之 间的相互作用,将带来极其丰富的物理现象.同时, 对这一体系的表征手段结合了空间、时间和能谱的 高分辨率,可以帮助我们系统地分析所观测到的物 理现象,从而更深入地了解等离激元相互作用体系 背后的物理机制.

最近,我们对这个体系中所观察到的热荧光^[62]、 上转换^[62]以及发光过程中的法诺现象^[63,64]都做了 系统的研究.对热荧光现象的研究中,研究人员计 算了纳米间隙中等离激元场所带来的 Purcell 效应 对分子自发辐射的增强,从而明确指出实验中所观 测到的热荧光来自于自发辐射增强之后.激发态分 子的荧光辐射速率与振动弛豫速率变得可比,使得 分子不再遵从 Kasha 规则,在未冷却的情况下,直 接辐射出高能的光子^[65,66].另一方面,上转换现象 是指在 STM 偏压低于荧光光子能量的情况下,依 然可以观察到荧光辐射的多电子激发过程.我们通 过理论计算系统不同作用过程的发生速率,并结合 针对单分子体系的实验观测,排除了一系列前人提 出的上转换模型,给出了一个全新的上转换机制^[67]. 解决这一问题的核心在于了解在纳米间隙体系中 不同激发过程的竞争关系,这也是大多数等离激元 耦合体系中的关键问题.

等离激元与激子体系的耦合一直是等离激元 研究中的一个热点^[51,68,69].等离激元与激子的光学 性质有很大的差异.等离激元会和光强烈地相互作 用同时有较宽的频谱,单激子和光的耦合强度很弱 而频谱很窄.迥异的特性使得它们的耦合会导致杂 化体系呈现出许多复杂而有趣的线性和非线性光 学响应特性,其中广受关注的是等离激元与激子能 量转移和交换导致的法诺共振和拉比劈裂.近年 来,得益于纳米制备技术和微观量子理论模型的丰 富和发展,对这类强耦合体系的研究十分活跃^[70,71].



在对这些体系的研究中,我们利用由 TDDFT

图 2 TERS 光谱分析 (a) TERS 设置的示意图; (b) Ag(111) 上单层 H₂TBPP 分子的 STM 图谱; (c) 不同位置或条件下 TERS 光谱^[60]

Fig. 2. TERS spectra: (a) Schematic setup of the TERS; (b) STM topograph of H_2 TBPP molecules monolayer on Ag(111); (c) TERS spectra at different positions or conditions^[60].

计算发展出的线性响应模型, 对耦合体系的线性和 非线性响应做了系统的研究^[48,51]. 我们发现杂化体 系的非线性响应涉及分子和等离激元各自的饱和 吸收特性. 通过在线性响应模型中引入电子空穴对 的密度非线性项,可以很好地通过理论计算再现出 实验中所观察到的复杂非线性行为⁵¹. 而在耦合 体系的线性吸收谱中,我们揭示了耦合体系吸收谱 出现特殊不对称现象的物理原理.同时,我们还认 识到,通过观察法诺吸收谷的位置,以及两个拉比 劈裂峰的相对强度,可以推算出耦合体系中完整的 相互作用强度,这包括分子以及金属颗粒各自和外 场的相互作用,以及分子和金属颗粒间的相互作 用. 过去大家对于拉比劈裂峰间距和相互作用强度 的关系有比较清晰的认识,而对于法诺吸收谷的位 置则通常认为它和分子原本吸收峰的位置重合.我 们发现,如图3所示,这一吸收谷的位置与金属和 分子的相互作用,分子和外场的作用强度 V。及等 离激元与外场作用强度 V_p都有显著的依赖关系. 这一系列的理论预测,都在由染料分子和金纳米颗 粒构成的耦合体系中得到了验证[48].

除了与激子的相互作用,等离激元本身的电子 属性使得它的激发会显著影响到材料体系的电子 行为.最近,我们还首次在石墨烯体系中观察到等 离激元对量子输运性质的影响^[20].在石墨烯与金 纳米颗粒阵列的复合体系中,通过外光场激发金颗 粒和石墨烯构成的耦合体系中的局域等离激元.如 图 4(b)中所示,金属颗粒下方等离激元场衰减区 域内的石墨烯电子将会有效地参与到等离激元所 对应的电子集体振荡中来.而理论计算和实验结论 一致表明,参与等离激元振荡的电子对于参与电输 运电子的非弹性散射要比普通区域的电子更弱.也 就是说,电子-等离激元耦合能够有效抑制破坏量 子相干的非弹性散射.实验表明,激发等离激元能 够极大地增强石墨烯电子的量子相干长度,甚至可 以达到原来的3倍.这种电子-等离激元耦合对量 子相干性的增益,为探索准粒子间相互作用进而实 现特殊量子效应和量子器件提供了新的思路.

3.2 等离激元回路

现代基于半导体材料的电子器件正迅速接近 尺寸上的量子极限. 光子虽然具有更高的信息承载 容量和更低的热负荷, 但是在尺寸上受衍射极限的 限制, 同时光子-电子以及光子-光子的相互作用都 很弱, 使得高效率的光电转换以及全光子器件都存



图 3 混合系统在不同耦合强度 V_c和 V_p下光谱特征的理论计算 (a), (c) 固定 V_p时不同 V_c的吸收光谱; (b), (d) 固定 V_c时不同 V_p的吸收光谱^[48]

Fig. 3. Theoretically calculated spectral features of the hybrid systems at different coupling strengths V_c and V_p : The absorption spectra at (a), (c) different V_c with a fixed V_p and (b), (d) different V_p with a fixed V_c ^[48].



图 4 等离激元激发增强量子相干的机制:石墨烯中电子-电子散射的示意图 (a) 无等离激元激发; (b) 存在等离激元激发^[20] Fig. 4. The mechanism of plasmon-enhanced quantum coherence: Schematic of electron-electron scattering with (a) and without (b) plasmon excitation^[20].

在根本上的限制.类比于光子,表面等离激元可以 携带量子信息,同时其局域和强场特性,使得等离 激元器件有望在小型化和非线性性能上远超传统 的光学器件.因此其作为未来光电纳米器件中的理 想载体一直受到人们的关注^[72].

对等离激元回路的研究热潮可追述到 1998 年 Ebbesen 等^[73] 发现光在穿过刻有亚波长孔洞阵列 的金属薄膜时的增强透射现象. 他们加工了一系列 刻有二维圆柱状孔洞阵列的金属银膜,研究不同波 长光的透射情况.其中,对于单一孔径在150 nm 并呈正方形格子周期性排列、间距在 0.9 µm 的银 膜,他们发现在1370 nm 等一系列特殊波长下,光 透射的比例都数倍于孔洞在金属膜表面所占的比 例.并且,他们还进一步验证了这一发生在孔径尺 度远小于光波长情况下的增强透射来源于金属等 离激元的激发,从而第一次明确向人们展示了等离 激元在突破衍射极限的尺度下作为信号传递载体 的有效性.在此之后,研究人员在类似的体系中发 现,处于纠缠态的两个光子在透过金属膜后,即经 过由光子到等离激元再转变回光子的过程后,仍然 可以保持它们的纠缠状态[25,74]. 从而证明了等离激 元也可作为量子信号载体. 此后, 在纳米线体系中, Akimov 等验证了等离激元单量子的激发, 而 Kolesov 等验证了等离激元极化子的波粒二象性[23]. 充分 向人们展示了等离激元作为量子信号载体的可能性.

在此背景下,研究人员提出了各种类型的金属 纳米结构用于引导表面等离激元传导,这些包括薄 金属膜、金属纳米颗粒链、金属纳米棒、金属纳米 带、金属楔等波导结构^[75-80].在2011年,Wei等^[9] 利用相互连接的银纳米线构成的简单网络实现了 基于等离激元传播的一整套基本逻辑单元(图 5), 包括"与","或","非"逻辑门,它们可以组合起来 实现基本上任何逻辑操作.通过量子点在纳米线近



图 5 等离激元回路 (a), (b) 由级联 OR 和 NOT 门构建 的 NOR 逻辑门示意图及 设计的 Ag NW 结构的光学图像^[9]; (c), (d) 由三个 PDBS (polarization dependent beam-splitters) 组成的简化 CNOT 门 (controlled-NOT gate) 示意图

Fig. 5. Plasmonic circuits: (a) Schematic illustration of logic gate NOR built by cascaded OR and NOT gates; (b) optical image of the designed Ag NW structure^[0]; (c), (d) schematic of the simplified CNOT gate composed of three PDBSs.

场下的荧光成像,研究人员可以跟踪网络中的等离激元波包,从而证明其在纳米尺度下对光学干涉的精确调控^[9,81].更进一步,2013年由 Reinier等^[82]报道了纳米级等离激元回路中的量子干涉实验,该回路由单片上的等离激元分束器和集成的超导单光子探测器组成,以实现有效的单等离激元探测.研究人员通过 Hong-Ou-Mandel (HOM)实验证明了不可区分的两个表面等离激元之间的量子相干行为.这项工作表明,将量子光学实验缩小到纳米尺度是可行的,并为亚波长量子光学网络提供了一条有希望的途径.

近期, Wang 等^[83]利用电介质和金属波导构 成的混合器件表面等离激元极化子波导实现了量 子受控非门 (controlled-NOT, CNOT). 如图 5(c) 和 图 5(d) 所示, 他们利用三组偏振依赖的分束器组 成量子受控非门,采用混合波导 (HW, hybrid waveguide)设计,即介电负载表面等离激元波导, 其同时支持 TM (SPP) 模和 TE (光子) 模, 电场 垂直于光栅的 p 偏振光在 HW 系统中被耦合到 TM 模中,电场沿着光栅的 s 偏振光被耦合到 TE 模中. 在仔细调整 SPP 分束器的参数后, 可以测得对于不 同的输入光栅, PDBS的透射率/反射率分别为 1.0:1.9 和 1.00:2.15, 与所需的理想比例 1:2 相当. 结合后续对 HOM 干涉 (Hong-Ou-Mandel interference) 结果的测量, 表明这种基于 HW 的门 可以很好地呈现量子 CNOT 功能. 通过进一步的 精确设计,可以仅使用单个这样的偏振分束器来实 现受控非门,其整体器件占位面积显著减小到 $14 \ \mu m \times 14 \ \mu m$.

有趣的是, 在类似的体系中, Vest 等^[84] 发现, 等离激元的损耗可以被利用来控制等离激元的相 干特性, 使得两个等离激元态间表现出通常费米子 才有的泊松反聚集效应. 通过引入偏振自由度, 并 借助等离激元的损耗来调节等离激元在分束器中 反射和透射的相位差, 研究人员可以控制等离激元 极化子间的量子干涉行为. 对于分束器不同的参数 设置, 测量结果显示了两种情况: HOM 样倾角, 即 等离激元聚集的特征; HOM 峰, 即等离激元反聚 集的特征. 在后一种情况下, 反聚集从根本上与分 束器本身及其相位特性有关, 这一效应表明由两个 粒子照射的分束器的输出不仅取决于粒子的内禀 量子属性, 还取决于双粒子状态的空间部分对称性 和分束器的反射及透射参数, 而损失的存在在这个 过程中给量子系统带来了新的可控自由度.

这一系列的成果展示了由等离激元作为信号 载体甚至是量子信号载体的特殊回路有希望在不 久的将来成为量子光学的一个集成平台,在器件应 用中大放异彩.

3.3 等离激元量子光源

伴随受激辐射概念的提出,激光这一量子物理 的产物极大地改变了我们的生活.受制于衍射极 限,通常的激光器无法被做到小于光半波长的尺 度.而随着纳米技术的进步,高密度信息存储、亚 波长的图像显示以及光通讯等方向都对激光器的 小型化提出了需求.人们希望更小尺度的激光器能 带来更快的响应速度,更低的能耗以及一些特殊的 应用.

2003年, Bergman和 Stockman^[29]提出了利 用局域表面等离激元制作纳米尺度等离激元激光 器 Spaser 的概念.他们认为表面等离激元和光一 样可以触发受激辐射.利用激子体系作为增益介 质,通过等离激元激子耦合,特定激子态将发生受 激辐射将能量直接转化为局域的等离激元模式,实 现相干的等离激元激发.激射的形成,要求等离激 元和激子足够强的耦合,同时等离激元本身的损耗 要比较低.

直到 2009 年,两个研究组分别利用等离激元 受激辐射的原理在不同体系中实现了模式体积在 纳米尺度的激光器.其中,Noginov 等^[10]研制的激 光器由金核包围嵌入有机染料分子的二氧化硅壳 层构成,如图 6(a) 和图 6(b)所示.体系由分子提 供增益,将能量转移给金核的表面等离激元,并最 终由相干的局域等离激元态辐射出波长为 531 nm 的激光.通过实验,作者确认激射来自于单个纳米 颗粒,其中金核直径在 14 nm,颗粒总直径仅在 44 nm 左右.

如图 6(c) 所示, Oulton 等^[11]则利用可在银表 面传播的等离激元极化子, 由硫化镉纳米线作为增 益介质, 从它们之间由氟化镁制成的 5 nm 的绝缘 间隙区域发射出 489 nm 波长的激光. 等离激元态 在由银/氟化镁/硫化镉纳米线形成的波导中传播, 大部分的光场能量分布在氟化镁介质层中, 表明银 等离激元和硫化镉激子态有效的耦合, 以及体系较 小的非辐射损耗.如图 6(d) 的体系截面所示, 模式 面积仅仅为波长的 1/400, 远小于衍射极限的尺寸.



图 6 等离激元激光器设计进展 (a) 混合纳米颗粒结构图; (b) 金核的透射电镜图像^[10]; (c) 等离激元激光器的结构示意图; (d) 发生激射时的电场分布^[11]; (e), (f) 等离激元激光器的结构示意图^[85]

Fig. 6. Spaser design: (a) Diagram of the hybrid nanoparticle architecture; (b) transmission electron microscope image of Au core^[10]; (c) schematic of the plasmonic laser; (d) the stimulated electric field distribution at laser frequency^[11]; (e), (f) schematic of the plasmonic laser^[85].

这一体系中,如果进一步减小纳米线和衬底的距离 将得到等离激元和激子间更强的耦合,但是激子能 量会更多地被转移到金属的其他激发态,使得增益 变小.在这以后,如图 6(e) 和图 6(f)所示,Lu 等^[85] 利用外延生长技术制作出原子级平整的金属银表 面作为等离激元载体,再通过置于其上的氮化镓纳 米棒作为增益介质.平整的银表面大大降低了等离 激元的损耗并有利于等离激元和激子在界面处的 耦合,由此得到了低阈值且连续发光的纳米激光 器.除此以外,Ma 等^[86]还利用银衬底和特殊形状 的半导体覆盖,通过全反射使等离激元沿纳米覆盖 结构的边缘传播,形成所谓的回音廊结构,由此产 生的低损耗纳米体系可以在室温下产生激光.

经过近十年的发展,基于以上几种体系的等离激元纳米激光器得到迅速的发展,各项性能指标不断获得突破^[87-89],并体现出其在许多领域的应用前景^[90-93].

优质的单光子源是量子通讯和量子计算等量 子信息技术至关重要地组成部分^[94,95].常用的单光 子源通过金刚石缺陷位点以及量子点等材料利用 激子态的自发辐射形成.这一系统的主要问题是激 子态相对长的自发辐射寿命 (大约在 10 ns)严重 限制了单光子发射速率.常用的解决途径是通过调 控发光体周围介质,改变电磁场的局域态密度,通 过 Purcell 效应来增加自发辐射速率. 对于传统的 介电材料这一方式提升的极限大约在 30 倍左右^[94]. 此外,各向同性的自发辐射也给光收集带来了困 难.为了解决这些问题,在理论上大家提出了不同 的耦合结构^[96,97]. 2016年, Hoang等^[94]在室温下 利用纳米立方体与单个胶体半导体量子点形成的 贴片天线 (patch antenna)结构,使得量子点的自 发辐射速率提高了 540倍,单光子辐射强度增加 了 1900倍 (图 7).同时,纳米腔作为高效光学天线, 一定程度上实现了定向发射,将光发射引导到垂直 于表面的单个波瓣内.

3.4 热电子器件

等离激元本身的电子属性在带给它极强的局 域性以及电场增益的同时,电子振动也不可避免地 导致其能量的快速损失.这种损耗阻碍了各类等离 激元器件的发展,人们尝试寻找新的低损耗材料或 者像在激光器中一样,通过增益介质来补偿这种损 失.然而,这种快速的能量损耗也可以被利用带来 全新的应用.热电子器件是这类应用的一个典型例 子,它利用界面处等离激元直接转化为其他高能电 子空穴对的微观量子过程,提取等离激元能量.

等离激元吸收光子能量被激发以后,通常在 1—100 fs 的时间尺度内就会转化成系统的热电子 或者热空穴,随后,大约在 100 fs—1 ps 的时间尺 度内,热电子将通过电子-电子相互作用重新分布 为能量趋于费米-狄拉克分布的高温电子气. 之后 电子将通过电-声子相互作用将能量逐渐转化为晶 格的热运动^[51]. 这一高效的光热转换过程,可以被 直接用于太阳能的光热转化,也可以被用于疾病的 治疗. 例如,将金属纳米颗粒输送到癌细胞附近, 通过红外光照射,产生局部高温从而杀死癌细胞^[98]. 等离激元转化的热电子还可以被用来加速化学反 应^[99-101]或光解水^[102]等.

一直以来,等离激元在包括太阳能电池[103]、发 光二极管[4,5]、光探测器[104]等光电器件中的应用都 受到人们广泛的关注. 通常等离激元都被用作光学 天线来增加系统和外光场的耦合,从而增强系统的 光吸收或者辐射效率. 在这种情况下, 等离激元的 热损耗作为非辐射过程应当尽量被避免. 然而当金 属与半导体材料直接接触时,等离激元产生的热电 子可以被半导体吸收从而将光能转化为电能. 实际 上,金属和半导体结合的光电转化器件并不让人感 觉陌生,最早的光伏太阳能电池正是利用金属-半 导体间的 Schottky 势垒, 通过热电子跃迁形成电 压降.不同的是,当金属结构可以支持等离激元激 发时,其极强的光捕获特性,可以大大提高光吸收. 2011年,基于这样的原理 Knight 等^[105] 报道了等 离激元转化热电子在光探测器中的应用.这一应用 中,等离激元首先被转化成金属中的热电子,然后 热电子扩散到势垒附近,再穿过势垒进入半导体 (图 8(a)). 然而, 理论计算表明, 这样一个多步过程



图 7 超快室温单光子发射源 (a) 在银纳米管和金膜间隙中的单个胶体量子点图示; (b) 嵌入纳米腔中的单个量子点的横截面示意图; (c) 随机定向偶极子的自发辐射率相对于自由空间率的模拟增强^[94]

Fig. 7. Ultrafast room-temperature single photon emission: (a) Illustration of a single colloidal QD in the gap between a silver nanocube and a gold film; (b) cross-sectional schematic of a single QD embedded in the nanocavity; (c) simulated enhancement in the spontaneous emission rate relative to the free space rate^[94].



图 8 金属-半导体电荷分离路径 (a) PHET 机制,其中金属中的光激发等离激元通过朗道阻尼衰变为热电子-空穴对,然后将 热电子注入半导体导带;(b)金属中电子通过 DICTT 路径直接进入半导体导带的光激发;(c) PICTT 机制,等离激元通过直接在 半导体导带中产生电子和在金属中形成空穴而衰变^[107]

Fig. 8. Metal-to-semiconductor charge-separation pathways: (a) The PHET mechanism, in which a photoexcited plasmon decays into a hot electron-hole pair through Landau damping, followed by injection of the hot electron into the CB of the semiconductor; (b) optical excitation of an electron in the metal directly into the CB of the semiconductor through the DICTT pathway; (c) the PICTT pathway, where the plasmon decays by directly creating an electron in the CB of the semiconductor and a hole in the metal^[107].

的效率将低于 1%[106].

2015年,Wu等^[107]提出了在金属半导体体系 中突破以上效率限制的另一机制,即等离激元可以 直接将金属中的电子激发穿过界面势垒进入半导 体(图 8(c)).他们利用金纳米颗粒和 CdSe 纳米棒 构成的耦合体系,在实验中得到了大于 24% 的电 子转移量子效率.实验中发现电子的转移和激发光 能量没有直接关联,从而证明了等离激元在转移过 程中的主导作用,排除了如图 8(b)中没有等离激 元作为中间态激发的过程.之后,Tan等^[108]通过 双光子激发实验,测量了附着在 TiO₂ 表面的 Au 纳 米颗粒在等离激元激发下从红外到可见波长的飞 秒瞬态吸收.直接观察到了这一热电子激发过程, 也就是说跨越金属半导体界面的电子-空穴激发对 等离激元的衰减起到了重要作用.这一过程的利用 将极大地提高等离激元吸收和热电子转移效率.

3.5 二维材料与等离激元光子学

在 3.1 节中我们介绍了在石墨烯中等离激元 激发影响量子输运的现象.实际上在二维材料中, 等离激元还有着许多不同方向的应用.继石墨烯被 人们发现以后,二硫化钼、黑磷等一系列新型二维 材料的涌现为我们提供了丰富的物理现象和应用 材料选择.等离激元光子学与二维材料的结合也为 我们提供了很多有趣的应用.2012年,Rodin^[109] 和 Badioli等^[110]在同期《Nature》上报道了利用 扫描近场光学显微镜对石墨烯等离激元的观测结 果.石墨烯的电子浓度可以通过门电压、掺杂以及 化学吸附等方法有效调控,从而有效改变其光学响 应.其线性的电子能带结构,也使得它的等离激元 色散关系有别于普通二维电子气[111].

以此为背景,我们对石墨烯等离激元的性质做 了一些理论探索,并结合实验研究了石墨烯等离激 元的传播^[112]和激发特性^[113].我们发现,在一维超 晶格势场中,石墨烯等离激元表现出很强的各向异 性行为^[114].周期性势场的约束使得石墨烯等离激 元在平行于势场变化方向分化为多个不同模式,体 现了势场对等离激元一定的约束作用.

在实验中,通过衬底的调控,在石墨烯中引入 了台阶势垒和周期性势垒^[112].如图 9(a)所示,我 们将石墨烯放置于部分覆盖了特殊分子的 SiO₂ 衬 底上,由于分子会对石墨烯形成电子掺杂,等同于 在 SiO₂ 衬底和分子衬底的石墨烯间形成了一个势 垒.我们发现这一势垒可以对石墨烯等离激元的传 播进行调控,而其调控规律与石墨烯中电子的狄拉 克电子属性有关 (图 9(b)).

和通常的表面等离激元一样,由于动量不匹配,石墨烯等离激元无法被自由传播的电磁波直接激发.通常在对石墨烯等离激元的 SNOM 探测中, SNOM 针尖在探测近场强度的同时,也在局部作为一个散射源帮助光场激发等离激元.而理论计算 表明石墨烯的边界也可以作为这样的散射源,激发 起等离激元模式^[115].我们从实验上验证了这一结 论^[113],实验中发现,SNOM 的探测信号中同时包 含了来自针尖处以及边界处的等离激元激发,而通 过拟合提取出的边界激发强度也和理论计算的结 果取得了很好的一致性.

不同于以上对二维材料本身等离激元性质的研究, Chen 等^[116] 最近在对纳米间隙的研究中, 利用不同层数 MoS₂ 来准确调控金纳米颗粒和衬底



图 9 二维材料与等离激元光子学 (a) 扫描近场测量示意图; (b) 一种潜在的等离激元反射的可调谐性^[112]; (c) 利用硅针尖获 得的典型近场振幅图像, 红线显示了相应的等离激元振荡行为; (d) 观测结果的理论拟合, 浅蓝色点是实验结果, 黑色实线代表理 论拟合, 包括不同激发对振幅的贡献^[113]; (e) 使用二维原子晶体探针探测定向等离激元增强; (f) 纳米腔体系的拉曼散射光谱^[116] Fig. 9. Plasmonics in two-dimensional materials: (a) Schematic of the scanning near-field measurements; (b)tunability of plasmon reflection at a potential step^[112]; (c) typical near-field amplitude image obtained utilizing a silicon tip, the red line profile shows the corresponding oscillating behavior; (d) theoretical fitting of the observed profile, the light blue points are the experimental results, and the black solid line represents the theoretical fitting, which includes the contributions from the different excitations^[113]; (e) probing directional plasmonic enhancements using a two-dimensional atomic crystal probe; (f) Raman scattering spectra of the nanocavity system^[116].

间的距离. 再通过探测 MoS₂ 在纳米间隙中的拉曼 信号强度来判断当等离激元激发时纳米间隙中的 电场增强. 通过对比实验和经典理论计算在不同层 数时的差异,他们发现由经典到量子的转变发生在 单层到两层转变的尺度上.这一方法为二维材料在 等离激元研究中的应用提供了一个全新的思路.

4 量子等离激元未来的发展趋势

等离激元在空间和时间尺度高度局域的特性, 带给我们丰富而有趣的新现象,极大地推动了人们 在超精细加工和超快探测方面的技术进步.在过去 的二十年中,等离激元光子学作为一门新兴学科蓬 勃发展,纳米加工技术的发展以及超快激光等表征 手段使我们得以跨入量子等离激元光子学的新世 界.量子等离激元的研究需要更加精准的材料加工 技术,需要更深入地了解等离激元和不同体系自由 度间的相互作用.在量子尺度下,等离激元本身的 电子起源,使我们需要考虑材料电子态的变化,由 此带来经典理论中没有的电子隧穿和相干性等问 题.而等离激元的玻色子属性,使得我们可以利用 等离激元回路替代某些光学回路,实现特殊功能以 及优化许多量子光学中的应用.

过去等离激元与激子的耦合体系受到了很多 的关注,对这类体系的吸收特性已经有了较为全面 的了解. 然而耦合体系的发光行为还有待进一步的 研究. 这主要是由于发光过程中将涉及更为复杂的 耗散问题,还包括等离激元与其他激发态间的相互 作用.近来,等离激元和分子振动态之间的耦合, 引起了相当多的关注[117-119]. 同时, 等离激元极短 的波长,使得多极过程和不符合通常选择定则的暗 激子态辐射几率大大增加[120]. 这都将在很大程度 上改变耦合体系的光学性质. 强耦合体系以及涉及 电荷转移的复合体系中,都包含很多复杂的激发过 程,这些过程间的相互作用和竞争导致系统中丰富 而有趣的现象. 彻底理解这类系统的行为, 需要从理 论上对复杂系统涉及的各类物理过程有准确的认 识,以及实验上对动力学过程的观测[108].在许多具 体的应用中,等离激元的损耗仍然是亟待解决的问 题. 一个可能的途径是在量子尺度下达到对材料的准 确设计,从根本上压制等离激元的损耗[31,121].此外, 量子等离激元一些最新的研究方向,包括等离激元 对量子输运的影响^[20]、等离激元的拓扑态^[122,123]等, 对这类现象的研究将丰富我们对等离激元体系的基 本认识,并可能引领未来光电量子器件的新应用.

参考文献

 Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev.* Lett. 83 4357

- [2] Nie S, Emory S R 1997 Science 275 5303
- [3] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* 78 1667
- [4] Kühn S, Håkanson U, Rogobete L, Sandoghdar V 2006 Phys. Rev. Lett. 97 017402
- [5] Atwater H A, Polman A 2010 Nature Mater. 9 205
- [6] Srituravanich W, Fang N, Sun C, Luo Q, Zhang X 2004 Nano Lett. 4 1085
- [7] Fang N, Lee H, Sun C, Zhang X 2005 Science 308 534
- [8] Engheta N 2007 Science 317 1698
- [9] Wei H, Wang Z, Tian X, Käll M, Xu H 2011 Nat. Commun. 2 387
- [10] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, Bakker R, Shalaev V M, Narimanov E E, Stout S, Herz E, Suteewong T, Wiesner U 2009 Nature 460 1110
- [11] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R M, Gladden C, Dai L, Bartal G, Zhang X 2009 Nature 461 629
- [12] Tong L, Wei H, Zhang S, Xu H 2014 Sensors (Switzerland) 14 7959
- [13] Pines D, Bohm D 1952 Phys. Rev. 85 338
- [14] Ritchie R H 1957 Phys. Rev. 106 874
- [15] Powell C J, Swan J B 1959 *Phys. Rev.* **115** 869
- [16] Elson J M, Ritchie R H 1971 Phys. Rev. B 4 4129
- [17] Hopfield J J 1958 *Phys. Rev.* **112** 1555
- [18] Zuloaga J, Prodan E, Nordlander P 2009 Nano Lett. 9 887
- [19] Zhao K, Troparevsky M C, Xiao D, Eguiluz A G, Zhang Z 2009 Phys. Rev. Lett. 102 186804
- [20] Cheng G, Qin W, Lin M H, Wei L, Fan X, Zhang H, Gwo S, Zeng C, Hou J G, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 156803
- [21] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 Nature Nanotech. 10 25
- [22] Clavero C 2014 Nat. Photon. 8 95
- [23] Kolesov R, Grotz B, Balasubramanian G, Stöhr R J, Nicolet A A L, Hemmer P R, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 Nature Phys. 5 470
- [24] Gonzalez-Tudela A, Martin-Cano D, Moreno E, Martin-Moreno L, Tejedor C, Garcia-Vidal F J 2011 Phys. Rev. Lett. 106 020501
- [25] Altewischer E, van Exter M P, Woerdman J P 2002 Nature 418 304
- [26] Moreno E, García-Vidal F J, Erni D, Cirac J I, Martín-Moreno L 2004 Phys. Rev. Lett. 92 236801
- [27] Huck A, Smolka S, Lodahl P, Sørensen A S, Boltasseva A, Janousek J, Andersen U L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 246802
- [28] Wei H, Pan D, Xu H 2015 $\it Nanoscale$ 7 19053
- [29] Bergman D J, Stockman M I 2003 Phys. Rev. Lett. 90 27402
- [30] Li X, Teng A, Özer M M, Shen J, Weitering H H, Zhang Z 2014 New J. Phys. 16 065014
- [31] Li X, Xiao D, Zhang Z 2013 New J. Phys. 15 023011
- [32] Yuan Z, Gao S 2006 Phys. Rev. B 73 155411
- [33] Eguiluz A G 1985 Phys. Rev. B 31 3303
- [34] Ekardt W 1985 Phys. Rev. B 31 6360
- [35] Scholl J A, Koh A L, Dionne J A 2012 Nature 483 421
- [36] Savage K J, Hawkeye M M, Esteban R, Borisov A G, Aizpurua J, Baumberg J J 2012 Nature 491 574
- [37] Esteban R, Borisov A G, Nordlander P, Aizpurua J 2012 Nat. Commun. 3 825
- [38] Bennett A J 1970 *Phys. Rev. B* **1** 203
- [39] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 Science 302 419
- [40] Faucheaux J A, Fu J, Jain P K 2014 J. Phys. Chem. C 118 2710
- [41] Törmä P, Barnes W L 2015 Rep. Prog. Phys. 78 013901

- [42] McMahon J M, Gray S K, Schatz G C 2009 Phys. Rev. Lett. 103 097403
- [43] Luo Y, Wiener A, Maier S A, Pendry J B 2013 Phys. Rev. Lett. 111 093901
- [44] Zhang W, Govorov A O, Bryant G W 2006 Phys. Rev. Lett. 97 146804
- [45] Artuso R D, Bryant G W 2008 Nano Lett. 8 2106
- [46] González-Tudela A, Huidobro P A, Martín-Moreno L, Tejedor C, García-Vidal F J 2013 Phys. Rev. Lett. 110 126801
- [47] Manjavacas A, García de Abajo F J, Nordlander P 2011 Nano Lett. 11 2318
- [48] Ding S J, Li X, Nan F, Zhong Y T, Zhou L, Xiao X, Wang Q Q, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 177401
- [49] Tian G, Liu J C, Luo Y 2011 Phys. Rev. Lett. 106 177401
- [50] Kroner M, Govorov A O, Remi S, Biedermann B, Seidl S, Badolato A, Petroff P M, Zhang W, Barbour R, Gerardot B D, Warburton R J, Karrai K 2008 *Nature* 451 311
- [51] Nan F, Zhang Y F, Li X, Zhang X T, Li H, Zhang X, Jiang R, Wang J, Zhang W, Zhou L, Wang J H, Wang Q Q, Zhang Z 2015 Nano Lett. 15 2705
- [52] Lee J S, Huynh T, Lee S Y, Lee K G, Lee J, Tame M, Rockstuhl C, Lee C 2017 Phys. Rev. A 96 033833
- [53] Kim H T, Yu M 2019 Sci. Rep. 9 1922
- [54] $\,$ Farcau C 2019 $Sci. \ Rep.$ 9 3683
- [55] Alaeian H, Dionne J A 2014 Phys. Rev. A 89 033829
- [56] Hess O, Pendry J B, Maier S A, Oulton R F, Hamm J M, Tsakmakidis K L 2012 Nature Mater. 11 573
- [57] Sun M, Fang Y, Zhang Z, Xu H 2013 Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 87 020401
- [58] Steidtner J, Pettinger B 2008 Phys. Rev. Lett. 100 236101
- [59] Ichimura T, Fujii S, Verma P, Yano T, Inouye Y, Kawata S 2009 Phys. Rev. Lett. 102 186101
- [60] 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
- [61] Zhong J H, Jin X, Meng L, Wang X, Su H S, Yang Z L, Williams C T, Ren B 2017 Nature Nanotech. 12 132
- [62] Dong Z C, Zhang X L, Gao H Y, Luo Y, Zhang C, Chen L G, Zhang R, Tao X, Zhang Y, Yang J L, Hou J G 2010 *Nature Photon.* 4 50
- [63] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 Nat. Commun. 8 15225
- [64] Wang H F, Chen G, Li X G, Dong Z C 2018 Chin. J. Chem. Phys. 31 263
- [65] Chen G, Li X G, Dong Z C 2015 Chin. J. Chem. Phys. 28 552
- [66] Chen G, Li X G, Zhang Z Y, Dong Z C 2015 Nanoscale 7 2442
- [67] Chen G, Luo Y, Gao H Y, Jiang J, Yu Y J, Zhang L, Zhang Y, Li X G, Zhang Z Y, Dong Z C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 177401
- [68] Li G C, Zhang Q, Maier S A, Lei D 2018 Nanophotonics 7 1865
- [69] Li X, Zhou L, Hao Z, Wang Q Q 2018 Adv. Opt. Mater. 6 1800275
- [70] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 Nature 535 127
- [71] Santhosh K, Bitton O, Chuntonov L, Haran G 2016 Nat. Commun. 7 11823
- [72] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I 2010 Nature Photon. 4 83

- [73] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 Nature 391 667
- [74] Fasel S, Robin F, Moreno E, Erni D, Gisin N, Zbinden H 2005 Phys. Rev. Lett. 94 110501
- [75] Economou E N 1969 Phys. Rev. 182 539
- [76] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E, Requicha A A G 2003 *Nature Mater.* 2 229
- [77] Takahara J, Yamagishi S, Taki H, Morimoto A, Kobayashi T 1997 Opt. Lett. 22 475
- [78] Onuki T, Watanabe Y, Nishio K, Tsuchiya T, Tani T, Tokizaki T 2003 J. Microsc. 210 284
- [79] Zia R, Schuller J A, Brongersma M L 2006 Phys. Rev. B 74 165415
- [80] Boardman A D, Aers G C, Teshima R 1981 Phys. Rev. B 24 5703
- [81] Li Z, Bao K, Fang Y, Guan Z, Halas N J, Nordlander P, Xu H 2010 Phys. Rev. B 82 241402
- [82] Heeres R W, Kouwenhoven L P, Zwiller V 2013 Nature Nanotech. 8 719
- [83] Wang S M, Cheng Q Q, Gong Y X, Xu P, Sun C, Li L, Li T, Zhu S N 2016 Nat. Commun. 7 11490
- [84] Vest B, Dheur M C, Devaux É, Baron A, Rousseau E, Hugonin J P, Greffet J J, Messin G, Marquier F 2017 Science 356 1373
- [85] Lu Y J, Kim J, Chen H Y, Wu C, Dabidian N, Sanders C E, Wang C Y, Lu M Y, Li B H, Qiu X, Chang W H, Chen L J, Shvets G, Shih C K, Gwo S 2012 Science 337 450
- [86] Ma R M, Oulton R F, Sorger V J, Bartal G, Zhang X 2011 Nature Mater. 10 110
- [87] Hill M T, Marell M, Leong E S P, Smalbrugge B, Zhu Y, Sun M, van Veldhoven P J, Geluk E J, Karouta F, Oei Y S, Nötzel R, Ning C Z, Smit M K 2009 Opt. Express 17 11107
- [88] Khajavikhan M, Simic A, Katz M, Lee J H, Slutsky B, Mizrahi A, Lomakin V, Fainman Y 2012 Nature 482 204
- [89] Wang S, Chen H Z, Ma R M 2018 Nano Lett. 18 7942
- [90] Galanzha E I, Weingold R, Nedosekin D A, Sarimollaoglu M, Nolan J, Harrington W, Kuchyanov A S, Parkhomenko R G, Watanabe F, Nima Z, Biris A S, Plekhanov A I, Stockman M I, Zharov V P 2017 *Nat. Commun.* 8 15528
- [91] Ma R M, Oulton R F 2019 Nature Nanotech. 14 12
- [92] Ma R M, Ota S, Li Y, Yang S, Zhang X 2014 Nature Nanotech. 9 600
- [93] Wang X Y, Wang Y L, Wang S, Li B, Zhang X W, Dai L, Ma R M 2017 Nanophotonics 6 472
- [94] Hoang T B, Akselrod G M, Mikkelsen M H 2016 Nano Lett. 16 270
- [95] Liu R, Zhou Z K, Yu Y C, Zhang T, Wang H, Liu G, Wei Y, Chen H, Wang X H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 237401
- [96] Esteban R, Teperik T V, Greffet J J 2010 Phys. Rev. Lett. 104 026802
- [97] Lian H, Gu Y, Ren J, Zhang F, Wang L, Gong Q 2015 Phys. Rev. Lett. 114 193002
- [98] Lee J, Jo S D, Kim S E, Won Y Y, Lee B R, Lee H, Kim H 2017 Sci. Rep. 7 17327
- [99] Tian Y, Tatsuma T 2004 Chem. Commun. 10 1810
- [100] Tian Y, Tatsuma T 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 7632
- [101] Hisatomi T, Kubota J, Domen K 2014 Chem. Soc. Rev. 43 7520
- [102] Qin L, Wang G, Tan Y 2018 Sci. Rep. 8 16198
- [103] Nan F, Ding S J, Ma L, Cheng Z Q, Zhong Y T, Zhang Y F, Qiu Y H, Li X, Zhou L, Wang Q Q 2016 Nanoscale 8 15071
- [104] Berry C W, Wang N, Hashemi M R, Unlu M, Jarrahi M 2013 Nat. Commun. 4 1622

- [105] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, Halas N J 2011 Science 702 6030
- [106] Leenheer A J, Narang P, Lewis N S, Atwater H A 2014 J. Appl. Phys. 115 134301
- [107] Wu K, Chen J, McBride J R, Lian T 2015 Science 349 632
- [108] Tan S, Argondizzo A, Ren J, Liu L, Zhao J, Petek H 2017 Nature Photon. 11 806
- [109] Rodin A S, Fogler M M, McLeod A S, Thiemens M, Lau C N, Keilmann F, Dominguez G, Andreev G O, Zhao Z, Wagner M, Zhang L M, Neto A H C, Fei Z, Basov D N, Bao W 2012 Nature 487 82
- [110] Badioli M, Huth F, Hillenbrand R, Osmond J, Chen J, Thongrattanasiri S, Alonso-González P, Camara N, Godignon P, Pesquera A, de Abajo F J G, Zurutuza Elorza A, Centeno A, Koppens F H L, Spasenović M 2012 Nature 487 77
- [111] Hwang E H, Das Sarma S 2007 Phys. Rev. B 75 205418
- [112] Cao Y, Li X, Wang D, Fan X, Lu X, Zhang Z, Zeng C, Zhang Z 2014 Phys. Rev. B 90 245415
- [113] Cheng G, Wang D, Dai S, Fan X, Wu F, Li X, Zeng C 2018

Nanoscale **10** 16314

- [114] Wang D, Fan X, Li X, Dai S, Wei L, Qin W, Wu F, Zhang H, Qi Z, Zeng C, Zhang Z, Hou J 2018 Nano Lett. 18 1373
- [115] Zhang L, Fu X L, Yang J Z 2014 Commun. Theor. Phys. 61 751
- [116] Chen W, Zhang S, Kang M, Liu W, Ou Z, Li Y, Zhang Y, Guan Z, Xu H 2018 *Light: Sci. Appl.* **7** 56
- [117] Long J P, Simpkins B S 2015 ACS Photon. 2 130
- [118] Wu N, Feist J, Garcia-Vidal F J 2016 Phys. Rev. B 94 195409
- [119] del Pino J, Feist J, Garcia-Vidal F J 2015 New J. Phys. 17 053040
- [120] Rivera N, Kaminer I, Zhen B, Joannopoulos J D, Soljačić M 2016 Science 353 263
- [121] Vasa P, Wang W, Pomraenke R, Lammers M, Maiuri M, Manzoni C, Cerullo G, Lienau C 2013 Nature Photon. 7 128
- [122] Joel Y Z, Saikin S K, Zhu T, Onbasli M C, Ross C A, Bulovic V, Baldo M A 2016 Nat. Commun. 7 11783
- [123] Pan D, Yu R, Xu H, de Abajo F J G 2017 Nat. Commun. 8 1243

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Some recent advances on quantum plasmonics^{*}

Xu Fei-Xiang¹⁾ Li Xiao-Guang^{1)†} Zhang Zhen-Yu²⁾

1) (Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

2) (International Centre for Quantum Design of Functional Materials (ICQD), Hefei National Laboratory for Physical

Sciences at Microscale, Synergetic Innovation Centre of Quantum Information and Quantum Physics,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China) (Received 8 March 2019; revised manuscript received 8 April 2019)

Abstract

Plasmonics, focusing on the fundamental researches and novel applications of plasmons, has rapidly developed as an important branch of nano-optics in recent years. Essentially, surface plasmons are highly localized collective electron excitation at a metal-dielectric interface. This elementary excitation can be strongly coupled with electromagnetic fields, which enable one to collect, manipulate, and emit micron-scale optical signals through using nano-scale structures. Recently, the quantum properties of plasmons have received tremendous attention as nanofabrication techniques approach to the quantum limit. On this scale, with the unique intrinsic properties of plasmons, i.e. the particle-like nature of photons and wave-like nature of electrons, quantum plasmonics exhibits very attractive prospects in quantum information, high-efficiency optoelectronic devices, and highly sensitive detection, etc. Here in this paper, we review the development of quantum plasmonics in recent years, by introducing the research progress of relevant theories and the experimental breakthroughes. Some perspectives of the future development of quantum plasmonics are also outlined.

 $Keywords: {\it plasmon}, {\it plasmonics}, {\it nano-optics}, {\it light-matter} interaction$

PACS: 71.45.Gm, 73.21.-b, 42.50.-p, 42.50.Ct

DOI: 10.7498/aps.68.20190331

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874268).

 $[\]dagger~$ Corresponding author. E-mail: xgli@szu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



旋转对称表面等离激元结构中极端局域光场的准正则模式分析

周强 林树培 张朴 陈学文

Quasinormal mode analysis of extremely localized optical field in body-of-revolution plasmonic structures Zhou Qiang Lin Shu-Pei Zhang Pu Chen Xue-Wen 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147104 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190434

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190434

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

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

介电常数近零模式与表面等离激元模式耦合实现宽带光吸收

Broadband absorption caused by coupling of epsilon-near-zero mode with plasmon mode 物理学报. 2018, 67(20): 207301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181106

基于塔姆激元--表面等离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

金属-光折变材料复合全息结构对表面等离激元的波前调控 Surface plasmon polaritons' propagation controlled by metal-photorefractive material composite holographical structure 物理学报. 2019, 68(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181664

阿基米德螺旋微纳结构中的表面等离激元聚焦

Focusing surface plasmon polaritons in archimedes' spiral nanostructure 物理学报. 2015, 64(19): 194201 https://doi.org/10.7498/aps.64.194201

一维原子链局域等离激元的非线性激发

Nonlinear excitation of localized plasmon in one-dimensional atomic chain 物理学报. 2016, 65(8): 087301 https://doi.org/10.7498/aps.65.087301

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

旋转对称表面等离激元结构中极端 局域光场的准正则模式分析^{*}

周强 林树培 张朴* 陈学文*

(华中科技大学物理学院,武汉 430074)(2019 年 3 月 27 日收到; 2019 年 4 月 25 日收到修改稿)

金属微纳结构中表面等离激元能够将自由空间光场局域到亚波长甚至纳米尺度,增强光与物质相互作 用等各种物理过程,为等离激元光学在诸多领域带来诱人的应用.然而,目前对表面等离激元光学模场的局 域性定量描述仍主要基于直观的空间几何尺寸确定的模式体积,并常被用于刻画模场与物质相互作用的强 度.本文基于准正则模理论发展了表征表面等离激元结构中光场局域的理论描述方法,并针对两类典型结构 的表面等离激元共振进行了系统的模式分析.结果显示表面等离激元共振可由多个本征模式构成,观察到的 光场局域是所有模式共同作用的结果,只有当共振对应单一模式时可以用该本征模式的模式体积描述光场 局域.最后,基于上述结果,本文探讨了极端局域光场和近来出现的"皮米腔"的光场局域本质.

关键词:光场局域,表面等离激元,准正则模式分析,旋转对称体 PACS: 71.45.Gm, 78.20.Bh, 02.70.Dh, 42.60.Da DOI: 10.7498/aps.68.20190434

1 引 言

光场局域^[1-3] 是微纳光学研究的中心议题之 一. 基于金属微纳结构的表面等离激元共振效应^[3,4], 光场可以被局域在远小于波长的空间尺度范围 内^[5-7],这种局域光场被称为热点^[8]. 光场局域效应 可增强光与物质相互作用,基于此,近 20—30 年 来等离激元光学发展出了众多的应用领域,包括亚 波长集成光学器件^[9]、表面增强拉曼散射光谱^[8,10,11]、 超分辨传感或成像^[12-14]、癌症治疗^[15,16]和光镊^[17,18] 等. 此外,表面等离激元结构另一个备受关注的效 应是它可以灵活调控附近纳米量子辐射体的发光 特性,包括加快辐射速率和改变光子统计特性等^[19]. 耦合强度是研究它们相互作用的关键物理量,不同 的耦合强度将导致系统具有完全不同的动力学演 化过程.弱耦合时表面等离激元通过 Purcell 效应 增强纳米发光体辐射;强耦合时光与物质形成不可 区分的混合体系,发生 Rabi 振荡等现象^[20-22].目 前,人们通常将一个表面等离激元共振等同视作单 模纳米谐振腔,用唯像定义的光场局域体积近似模 式体积,进而获得耦合强度^[23-25].这种近似处理方 法虽然在应用于不少经典表面等离激元结构时足 够准确,对于一般性更复杂的微纳结构则可能导致 不可忽视的误差和错误的结论^[26,27].例如最近的研 究报道,表面等离激元结构表面的原子凸起附近会 产生极端局域的热点^[5],作者从单模谐振腔假设出 发推算出热点附近可见光光场局域体积似乎达到 1 nm³以下 (皮米腔),然而皮米尺度光场局域现象 的来源、本质和它所蕴含的物理还有待澄清.系统

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11874166) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11604109) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: puzhang0702@hust.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xuewen chen@hust.edu.cn
性的模式分析是解决这些问题的有效途径.

根据电磁理论的麦克斯韦方程组,在一定边界 条件下微纳结构支持一系列完备的本征模式[28-31]. 把局域光场看作模式的叠加,光场演化及其与物质 相互作用的图景将变得十分清晰.同时,模式分析 的方法还能够比较自然地过渡到量子理论[32,33]. 然 而,一般意义上的模式分析理论仅适用于封闭无损 耗的介质光学谐振腔 (例如法布里-珀罗腔) 等厄米 系统, 对应的模式称为正则模式. 对于开放介质结 构、表面等离激元结构等非厄米系统,如何进行模 式分析是一个有趣而困难的问题,长期以来吸引了 世界各国众多研究者的关注[29]. 除了微扰近似[34]、 全频率积分[35]等间接的求解技术之外,准正则模 式理论^[29] 是人们为了解决该问题采用最多的一种 方法. 它既保留了正则模式理论的简明范式, 又为 表面等离激元开放结构中局域光场的模式分析建 立了较完善的理论基础. 近年来, 准正则模理论逐 渐被普遍用于研究表面等离激元结构的光学特性^[29]. 但具体到对光场局域的定量化描述还未见报道.本 文以两类典型结构为例,将准正则模理论用于分析 表面等离激元结构的光场局域,并探索了光场能够 局域到的极限体积.

本文首先简要回顾了准正则模理论的主要结 论,发展了旋转对称体结构的快速数值求解方法, 随后分析了典型表面等离激元结构的局域准正则 模式,研究了其模场空间局域的限度.在此基础上, 本文还仔细研究了表面存在原子尺度特征 (如凸 起)的表面等离激元结构,探讨了原子尺度特征附 近极端光场局域现象的来源和本质问题.

2 理论和数值方法

2.1 准正则模理论及在旋转对称体的应用

本文对表面等离激元结构光场局域性质的分 析主要基于准正则模理论,本节首先简要介绍准正 则模理论框架,并发展了一套适用于处理大尺寸旋 转对称微纳结构的数值求解方法.

从直观理解来看,准正则模与正则模式类似,都是所研究结构在无外界激励情况下支持的本征 光场模式.数学上可以表示为[*E*(*r*),*H*(*r*)] exp(-iῶ*t*), 满足本征值问题形式的无源麦克斯韦方程组^[29,30]:

$$\begin{bmatrix} 0 & \mathbf{i}(\varepsilon_0 \varepsilon \left(\boldsymbol{r}, \tilde{\omega} \right))^{-1} \nabla \times \\ -\mathbf{i} \mu_0^{-1} \nabla \times & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{H} \end{bmatrix} = \tilde{\omega} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{H} \end{bmatrix}.$$
(1)

对于诸如表面等离激元结构的开放式有损耗系统, 求解该本征值问题时电磁场需要满足索末菲辐射 边界条件并且相对介电常数 ϵ 不再是实数,因此本 征值问题 (1)式所描述的是非厄米系统,对应的本 征值也必然是复数频率.金属等色散材料的介电常 数一般来自实验测量及数值拟合,只在实频率有定 义,现在需要将相对介电常数函数解析延拓至复 频率域,也即式中的 $\epsilon(\mathbf{r}, \tilde{\omega})$.可以看出准正则模与 正则模式最大的不同是其本征频率为复数: $\tilde{\omega} = \omega_0 - i\gamma$,其中虚部 γ 为模式的衰减速率,比率 $\omega_0/(2\gamma)$ 为模式的品质因数.

当体系无色散时, ε 与频率无关, 方程 (1) 是常 规的线性本征值问题;对于色散体系,方程(1)是 非线性本征值问题. 表面等离激元结构等色散体系 中准正则模式求解的困难主要来源于此.对此,文 献中主要报道了如下几种解决方法^[36].对于简单 几何结构 (如单个纳米颗粒)体系,可以首先定义 一个无色散的背景,从背景的准正则模式构建出 色散体系的准正则模式[31,37]. 又当体系模式构成比 较简单时,可人工引入激励源,通过频域^[38]或时 域^[39,40]方法将体系激发到感兴趣的准正则模式. 以上两种都是间接方法,适用范围有限.为直接求 解非线性本征方程(1),可考虑引入与色散相关的 辅助场化为线性形式^[30,41,42],其最大的优势在于 可以批量得到本征解,获得有关准正则模式分布 的全局性质.本文以下内容均采用此种方法进行 计算.具体而言,我们用洛伦兹-德鲁德模型 $\varepsilon\left(\omega\right) = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \sum_{i}^{N} \omega_{p,i}^{2} / \left(\omega^{2} - \omega_{0,i}^{2} + \mathrm{i}\omega\gamma_{i}\right)\right] \mathrm{\textit{i}}\mathrm{i}\mathrm{\textit{i}}\mathrm{\textit{i}}\mathrm{\textit{i}}\mathrm{\textit{i}}\mathrm{\textit{i}}\mathrm{\textit{i}}$ 质色散,引入定义在色散区域内的辅助场 $P_i = \omega_{0i}^2 / (\omega^2 - \omega_{0i}^2 + i\omega\gamma_i) E$ 和 $J_i = -i\omega E_i$, 将方 程(1)化为线性形式^[30,41],最后出于数值离散与求 解方便^[43] 的考虑, 再消去磁场 H 和辅助场 J, 导 出二次本征值方程:

$$\hat{\boldsymbol{K}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{P}_{1} \\ \cdots \\ \boldsymbol{P}_{N} \end{bmatrix} + \tilde{\omega} \hat{\boldsymbol{C}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{P}_{1} \\ \cdots \\ \boldsymbol{P}_{N} \end{bmatrix} + \tilde{\omega}^{2} \hat{\boldsymbol{M}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{P}_{1} \\ \cdots \\ \boldsymbol{P}_{N} \end{bmatrix} = 0, \ (2)$$

式中*ƙ*, *Ĉ*和*M*为与色散模型参数相关的矩阵或 算符^[30]. 该方程可通过有限元等数值方法求解, 但 对于实际应用相关的大尺寸微纳结构, 大规模三维 计算仍然是准正则模式分析的瓶颈问题.

我们注意到很多通常遇到的表面等离激元微 纳结构具有旋转对称性,利用旋转对称性可以将三 维问题简化为二维,从而大大降低计算量,这已被 广泛用于解决时域^[44]和频域^[45,46]的电磁学问题. 由于本文所关注的典型表面等离激元结构包括纳 米球和旋转椭球等,均具有旋转对称性,基于上述 准正则模理论我们发展了相应的有限元数值求解 方法.其关键一步是将待解本征值方程 (2)转化为 弱形式表述:寻找准正则模式本征频率 $\tilde{\omega} \in C$ 和本 征模场 $W = (E, P_1, \dots, P_N) \in \mathcal{H}(\Omega) \times \prod_i^N \mathcal{H}(\Omega_i^d),$ 使得对任意测试函数 $V = (V_E, V_{P1}, \dots, V_{PN}) \in$ $\mathcal{H}(\Omega) \times \prod_i^N \mathcal{H}(\Omega_i^d),$ 满足

$$\tilde{\omega}^{2} \left(\int_{\Omega} \left(\varepsilon_{0} \varepsilon_{\infty} \boldsymbol{E} \right) \cdot \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{E}} 2\pi \rho \mathrm{d}\rho \mathrm{d}z \right. \\ \left. + \sum_{i}^{N} \int_{\Omega_{i}^{\mathrm{d}}} \left(\varepsilon_{0} \varepsilon_{\infty} \boldsymbol{P}_{i} \right) \cdot \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{E}} 2\pi \rho \mathrm{d}\rho \mathrm{d}z \right) \\ \left. - \int_{\Omega} \left((\mu \mu_{0})^{-1} \nabla_{m} \times \boldsymbol{E} \right) \cdot \left(\nabla_{m} \times \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{E}} \right) 2\pi \rho \mathrm{d}\rho \mathrm{d}z = 0,$$

$$(3)$$

$$\tilde{\omega}^{2} \int_{\Omega_{i}^{d}} \mathbf{P}_{i} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{P}} 2\pi\rho d\rho dz + \tilde{\omega} \int_{\Omega_{i}^{d}} i\gamma_{i} \mathbf{P}_{i} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{P}i} 2\pi\rho d\rho dz + \int_{\Omega_{i}^{d}} \left(\omega_{p,i}^{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{P}i} - \omega_{0,i}^{2} \mathbf{P}_{i} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{P}i} \right) 2\pi\rho d\rho dz = 0,$$

$$(4)$$

上式中 $\mathcal{H}(\Omega)$ 和 $\mathcal{H}(\Omega_i^d)$ 分别为E, V_E 和 P_i , V_{P_i} 所从属的索伯列夫空间^[47], Ω_i^d 为第i个洛伦 兹色散项对应的色散计算区域,而 Ω 为全部计算区域. " $\nabla_m \times$ "为旋转对称体系旋度算符:

$$\begin{bmatrix} (\nabla_m \times \mathbf{A})_{\rho} \\ (\nabla_m \times \mathbf{A})_z \\ (\nabla_m \times \mathbf{A})_{\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\mathrm{i}m}{\rho} & -\partial_z \\ \partial_z & -\partial_\rho & 0 \\ -\frac{\mathrm{i}m}{\rho} & 0 & \frac{1}{\rho}\partial_\rho\rho \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{\rho} \\ \mathbf{A}_z \\ \mathbf{A}_{\phi} \end{bmatrix},$$
(5)

此处 *m* 为方位角阶数, 在实际有限元计算时电磁 场的 ρ, *z* 分量与 φ 分量需使用不同的离散基函数^[46,47], 这是方程 (3) 和 (4) 成功求解的关键.

为方便后文讨论,我们首先将旋转对称体系准 正则模式分析方法用于单个半径 r_s = 40 nm 的金 球 (色散模型参见附录 A)作为示例.图 1 展示了 旋转对称结构准正则模式分析的建模方法和计算 结果.如图 1(a)所示,模式求解只需考虑三维结构 沿对称轴的某一剖面,索末菲辐射边界条件由外围 完美匹配层 (perfectly matched layer, PML) 替代. 设定不同的方位角阶数 m,可解出不同系列的模 式,与米氏散射理论解析结果 (参见附录 B)相对 照,可将每一系列模式根据极角指标 l 由低到高排 列,得到图 1(b)所示图谱.多数情况下,我们考虑 轴向偏振光照射旋转对称表面等离激元结构,在轴 上产生轴向偏振的强烈电场局域效应.由于对称性



图 1 半径 40 nm 金球的准正则模式分析 (a) 旋转对称结构建模示意; (b) 按指标 l, m 排列的归一化准正则模场分布, 中心线 左右两侧分别为 E_r 和 E_θ 的实部; (c) 准正则模式谱分布, 蓝色叉为模式聚点; (d) 用全波仿真 (full wave)、解析公式 (analytical) 和 准正则模式重建 (QNM) 三种方法得到的距金纳米球表面 10 nm 处沿轴向的 Purcell 因子

Fig. 1. 2D axisymmetric quasinormal mode (QNM) analysis for a spherical gold nanoparticle with $r_s = 40$ nm: (a) Schematic of 2D axisymmetric modeling; (b) shows a table of normalized QNM profiles arranged according to indices l and m, where on the left and right side of the axis shows the real part of E_r and E_{θ} , respectively; (c) spectral distribution of QNMs with an accumulation point indicated by the blue cross; (d) at a position 10 nm away from the metal surface, Purcell factor in radial direction is calculated with full wave simulation, analytical methods and QNM reconstruction.

限制,如图 1(b)所示,只有 m = 0的模式有非零的轴向电场,因此我们只需计算m = 0的模式.后 文所有结果都只包括 m = 0的模式.指标 l相同的 模式本征频率简并,本征频率分布如图 1(c)所示. 从 519 nm 处偶极模式 (l = 1)出发,随着 l增加模 式分布出现聚集效应,趋于金-空气界面表面等离 激元波矢发散条件 $\varepsilon(\omega) + 1 = 0^{[30]}$.为验证以上数 值方法的正确性,我们进一步用准正则模式重建方 法 (参见 2.2 节)计算了距金纳米球表面 10 nm 处 沿轴向的 Purcell 因子.如图 1(d)所示,其结果与 全波模拟和解析计算 (参见附录 B)结果完美符合. 这表明,我们在前人工作基础上发展的旋转对称体 系准正则模式计算方法是正确有效的.

2.2 局域光场的准正则模式分析

将局域光场和相关物理量分解为准正则模式

贡献的叠加不仅可以简化理论处理的复杂度,更重 要的是可以对其中涉及的物理过程给出清晰深刻 的解读.模式展开的关键是准正则模式的正交归一 性和完备性. 完全不同于正则模式, 准正则模式体 系的非厄米性使得准正则模的正交归一性无法直 接从正则模式理论推广得到. 由于本征频率为复数 $\tilde{\omega} = \omega_0 - i\gamma$,辐射在远场具有 exp (i $\tilde{\omega}r/c$)形式因子, 模场将在无限远处发散. 按传统方式定义的正交归 一关系必不适用,准正则模式展开的完备性也得不 到保证,这些困难严重阻碍了准正则模理论的进一 步应用. 直到最近, 在梁培燈等^[28,48] 早期开创性工 作的基础上, Muljarov 等^[26,31,37], Lalanne 等^[27,30,36] 和 Hughes 等^[39,49,50] 较好地解决了上述问题. 其中, Lalanne 等^[27,30]提出可以将远场区域映射为完美 匹配层,利用互易性定理在映射空间中建立准正则 模式的正交归一关系:

$$\mathcal{N}_{mn} = \frac{1}{\tilde{\omega}_m - \tilde{\omega}_n} \int_{\Omega \cap \Omega_{\text{PML}}} \left\{ \begin{array}{c} \boldsymbol{E}_m \cdot \left[\tilde{\omega}_m \varepsilon \left(\tilde{\omega}_m \right) - \tilde{\omega}_n \varepsilon \left(\tilde{\omega}_n \right) \right] \varepsilon_0 \boldsymbol{E}_n \\ -\boldsymbol{H}_m \cdot \left[\tilde{\omega}_m \mu \left(\tilde{\omega}_m \right) - \tilde{\omega}_n \mu \left(\tilde{\omega}_n \right) \right] \mu_0 \boldsymbol{H}_n \end{array} \right\} \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = 0, \ (m \neq n), \tag{6}$$

$$\mathcal{N}_{n} = \int_{\Omega \cap \Omega_{\text{PML}}} \left\{ \boldsymbol{E}_{m} \cdot \frac{\partial \left[\omega \varepsilon \left(\omega\right)\right]}{\partial \omega} \left(\tilde{\omega}_{n}\right) \varepsilon_{0} \boldsymbol{E}_{n} - \boldsymbol{H}_{m} \cdot \frac{\partial \left[\omega \mu \left(\omega\right)\right]}{\partial \omega} \left(\tilde{\omega}_{n}\right) \mu_{0} \boldsymbol{H}_{n} \right\} d^{3} \boldsymbol{r} = 1.$$
(7)

这时,准正则模式和完美匹配层模式一起组成了完备的模式集合^[30].

准正则模式正交归一化关系与正则模式理论 相比有很大不同,亟需重新审视利用准正则模展开 分析局域光场时这一改变所带来的影响.人们通常 假定共振对应单一模式,光场局域程度由等效模式 体积刻画.对于无损耗或低损耗的情形,一般认为 模体积反映了能量空间分布的集中程度.但对于表 面等离激元结构中的光场局域,准正则模式归一化 积分式(7)不具有光场能量的含义.不过,换个角 度,光场局域可以从局域光子态密度或 Purcell 因 子的空间分布来理解.空间 r处 u 方向局域光子 态密度由电磁场并矢格林函数的虚部确定^[34]:

$$\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left[\boldsymbol{u} \cdot \operatorname{Im} \left\{ \hat{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}; \omega) \right\} \cdot \boldsymbol{u} \right], \quad (8)$$

而 Purcell 因子 $F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \omega) = (\pi^2 c^3 / \omega^2) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \omega)^{[26]}$. 鉴于表面等离激元共振可能由不止单一准正则模 式构成 (详见第 3 节), 以下明确考虑多个模式叠 加的情况. 利用格林函数的准正则模式展开 ^[26,37], 可将局域光子态密度分解为各准正则模式贡献的 叠加,

$$\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, \omega) = \sum_{k} \rho_{k}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, \omega) = \sum_{k} \frac{3}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{V_{k}(\tilde{\omega}_{k} - \omega)} \right\},$$
(9)

式中 V_k 为第 k 准正则模式的复数模体积, 其定义为

$$V_{k}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = \frac{\mathcal{N}_{k}}{2\varepsilon(\boldsymbol{u})\varepsilon_{0}(\boldsymbol{E}_{k}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{u})^{2}}.$$
 (10)

当 $\omega = \omega_{0,k} = \text{Re}(\omega_k)$ 时, 第 *k* 准正则模式对局域光 子态密度的贡献取得峰值:

$$\rho_{k,\max} = \frac{3}{\pi \gamma_k} \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{V_k}\right\}.$$
 (11)

由此可见, Re (V_k^{-1}) 直接反映了第 k 准正则模式在 实谐振频率 $\omega_{0,k}$ 处的局域光子态密度.为直接刻 画模场局域,我们将 $\tilde{V}_k(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = 1/\text{Re}\left(V_k(\mathbf{r}, \mathbf{u})^{-1}\right)$ 定义为实的等效模体积.它不仅可以描述模场的空 间局域性,还直接与空间 \mathbf{r} 处 \mathbf{u} 方向的局域光子 态密度相关.更小的等效模体积对应更大的场增强 和局域光子态密度,也意味着与纳米发光体更强的 耦合.因此,人们一直致力于追求极端的光场局域 和尽可能小的模式体积.需要注意的是,虽然可以 类似地根据局域光子态密度对任意表面等离激元 共振定义"模式体积",但共振并不等价于本征模 式,尤其在讨论光与物质相互作用时本征模式起着 关键作用.下文我们仅针对在共振中起主导作用的 准正则模式讨论模式体积和光场局域.

3 典型表面等离激元结构中的光场 局域

利用表面等离激元效应能够实现亚波长尺度 光场局域,探索光场局域的极限仍然是目前微纳光 学的研究热点之一^[6,7,51]. 二聚体 (dimer) 和颗粒-镜面 (particle-on-mirror, PoM) 结构是两类极具 代表性的表面等离激元结构[52,53]. 在这些结构的纳 米间隙中,可以观察到几十立方纳米量级的光场局 域.本节中,我们应用准正则模式理论,对一系列 颗粒缝隙在1nm及以上的旋转对称的金(色散模 型参见附录 A) 二聚体和 PoM 结构进行了模式分 析,包括准正则模式分布和近场 Purcell 因子光谱 性质;针对成键偶极模式 (bonding dipole plasmon, BDP)^[54],研究了该模式的模式体积演化,讨论了 这两类结构中光场局域的一般演化规律. 我们指 出,颗粒缝隙在1nm及以上时金属中电子的量子 效应对准正则模式分析结果的影响甚微^[40],基于 经典电磁理论的方法仍然准确可信^{55]}. 而当缝隙 小于 0.5 nm 时, 量子隧穿和非局域性则可能产生 显著效应[56-58].

3.1 二聚体结构

本文考虑的二聚体结构由两个金纳米球组成, 其中大球的半径保持为 40 nm, 小球的半径及其与 大球的间距设定为一系列不同的参数,计算结果总 结如图 2 所示. 二聚体的准正则模式来自于两个纳 米球的模式杂化,模式谱构成表现出与单个纳米 球 (参见图 1(c)) 相似的特征. 同样在 502 nm 附 近,模式分布出现聚集效应.从聚点出发,模式向 长波移动,并且分布越稀疏,最后终止于 BDP 模 式. 纳米球相互作用强度与两球间距和尺寸比例有 关.相互作用越强,成键模式能量越低,红移越显 著. 总体而言, 两球尺寸越相近, 间距越小, 成键模 式共振波长越长. 准正则模式的谱分布还体现在 Purcell 因子等物理量的光谱和准正则模式重构中. 与光谱共振对应单一模式的"常识"不同,我们发现 图 2 中二聚体结构 Purcell 光谱在 500 nm 附近的 主共振峰由多个准正则模式构成. 不过, 其中 BDP 模式一般占有主导地位. 随着两纳米球模式耦合增 强, BDP 模式红移, 最终形成一个单独的峰. 此时, 二聚体结构的光学性质才完全由单一模式, 即 BDP 模式刻画. 以下针对 BDP 模式定量分析它的 光场空间局域. BDP 模式模场局域由等效模式体 积 $\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ 表征, 单位矢量 \mathbf{u} 取为沿电场方向. 由 于等效模式体积还与空间位置相关, 图 2 中的插图 展示了间隙附近等效模式体积的空间分布, 并给出 了极小值. 我们发现, BDP 模式的等效模式体积主 要取决于球间缝隙宽度. 在此基础上, 减小小球半 径有助于进一步压缩模式体积, 提高模场局域程 度. 本文所考察的二聚体结构中, BDP 模式的最小 等效模式体积可以达到 78 nm³. 这与我们对表面 等离激元结构中光场局域程度的认知基本一致.

3.2 颗粒-镜面结构

颗粒-镜面 PoM 结构可以近似看作颗粒与其 镜像构成的二聚体,此外因其结构易于实现,在表 面增强拉曼散射、腔量子电动力学等实验[5,59]中获 得了广泛应用. 对此类结构进行准正则模式分析有 重要的实际意义. 在我们的计算中, PoM 的金颗粒 为半长轴 40 nm 的旋转椭球, 镜面为相同材料的 无穷大半空间,椭球半短轴及与镜面的间距取不同 参数. 计算结果汇总见图 3. 鉴于 PoM 与二聚体结 构的相似性,当椭球短长轴比例较大时, PoM 的模 式分布与球二聚体相似. 不同之处在于: 椭球拉长 的形状使得其偶极模式较之球形时共振波长发生 红移,模式耦合相互作用也更强烈,所以当椭球短 长轴比例极小、尖端曲率极大时,总体模式分布大 幅向长波移动. 如图 3(g)—(i) 所示, 当椭球短长轴 比例为1:8时, BDP模式移动到了1000 nm附近, 与其他模式完全分离,甚至更高阶模式也从主共振 峰中劈裂出来.可以看出,不同阶准正则模之间发 生耦合的相互作用强度不同,例如偶极模式比四极 模式从主共振峰劈裂出去得更远;也正是耦合强度 的差异决定了杂化劈裂出来的共振峰更可能只由 单一准正则模式构成,这一点有助于我们判断表面 等离激元结构中共振的模式构成. 椭球短长轴比最 小时,即使椭球离镜面较远,椭球尖端 BDP 模式 的模场局域也很强烈.从等效模体积来看,不论是 缩小颗粒与镜面的间距,还是减小颗粒的短长轴比 率,都能使 BDP 模式的模场局域程度大大增加. 在本文考察的参数范围内,可以将 BDP模式的最 小等效模体积压缩到 25 nm³. 模式局域程度与几 何构型密切相关,较小的模式体积往往出现在狭窄



图 2 二聚体结构准正则模式及场局域分析 二聚体由 $r_a = 40$ nm 和 $r_b = 5$, 20, 40 nm 的两个金纳米球组成, 间隙宽度 d = 1, 5, 10 nm; 图中展示了: 准正则模式谱分布; 纳米间隙中心处轴向 Purcell 因子的准正则模式重建 (黑色实线), 红色圆圈为全波仿 真结果; 纳米间隙附近 BDP 模式的等效模体积分布

Fig. 2. QNM modal analysis for dimers and the field localization of the BDP modes. The dimers consist of two spherical gold nanoparticles with $r_{\rm a} = 40$ nm and $r_{\rm b} = 5$, 20, 40 nm. The gap size d = 1, 5, 10 nm. In the figure are illustrated: the spectral distributions of the QNMs; the QNM reconstruction (black solid lines) of the Purcell factor at the gap center and in the axial direction, the full wave simulation results are indicated by red circles; the mode volume profiles of the BDP modes in the gap region.

且局部曲率较大的位置. 这为探索表面等离激元结构中光场局域的极限指明了方向.

4 "亚纳米"尺度局域光场的准正则 模式分析

从前述结果可知,表面等离激元结构中光场局 域可达到 10 nm³ 量级.近期有研究提出,如果在 表面等离激元结构纳米间隙中存在原子凸起可以 产生亚纳米尺度极端光场局域^[5,60,61],并将其命名 为"皮米腔"^[5].直观理解,纳米间隙结构本身光场 局域较强,原子凸起处局部曲率极大,因此结构中 局域光场被进一步压缩符合前文从二聚体和 PoM 结果得出的规律.不过,该局域光场是否可以被认 为是一个光学谐振腔,其局域程度是否真正达到 1 nm³



图 3 PoM 的准正则模式及场局域分析 PoM 中金颗粒为半长轴 *a* = 40 nm 的旋转椭球,镜面为相同材料无穷大半空间,椭球 半短轴 *b* = 5, 20, 40 nm,与镜面间距 *d* = 1, 5, 10 nm;图中展示了:准正则模式谱分布;纳米间隙中心处轴向 Purcell 因子的准正 则模式重建 (黑色实线),红色圆圈为全波仿真结果;纳米间隙附近 BDP 模式的等效模体积分布

Fig. 3. QNM modal analysis for particle-on-mirror (PoM) structures and the field localization of the BDP modes. The gold particles are ellipsoids of revolution with semi-axes a = 40 nm and b = 5, 20, 40 nm. The gap formed with gold mirrors has d = 1, 5, 10 nm. In the figure are illustrated: the spectral distributions of the QNMs; the QNM reconstruction (black solid lines) of the Purcell factor at the gap center and in the axial direction, the full wave simulation results are indicated by red circles; the mode volume profiles of the BDP modes in the gap region.

以下,都需要进一步仔细的研究.下面我们利用旋转对称体系准正则模式理论对文献 [5] 所提出的 "皮米腔"结构进行模式分析.

如图 4(a) 所示,"皮米腔"结构属于 PoM 结构的一种.其中,颗粒为直径 80 nm 的金球,其靠近镜面部分被切平,切口直径 32 nm, 1.3 nm 的间隙中为相对介电常数 2.1 的介质.间隙顶端中心处有

一高 0.3 nm 的锥形原子凸起, 锥顶曲率半径为 0.3 nm. 作为对照, 我们同时考察了图 4(a) 所示的无凸起 结构.用放置在对称轴上沿轴向偏振的偶极子从远 处激励两种结构, 计算间隙中心高度处的电场增强 效应, 并绘制为增强倍数对波长和径向位置的二维 色图 (图 4(b)).可以发现, 无凸起结构时, 光谱 677 nm 和 808 nm 附近有两个共振峰, 从电场符号和电荷



图 4 PoM 纳米间隙中原子凸起结构对光场局域的影响和准正则模式分析 (a)存在与不存在原子凸起时的结构示意图; (b)纳 米间隙中心高度位置的局域场增强效应,激励源为镜面上方 716 nm 处轴向偶极子; (c) BQP 谐振波长处纳米间隙中心高度的局 域场增强效应; (d) PoM 结构的准正则模式谱分布以及纳米间隙中心处轴向 Purcell 因子的准正则模式重建; (e) BQP 模式的归 一化模场和等效模式体积

Fig. 4. The effects of the atomistic protrusion on the field localization in the nano-gap of the particle-on-mirror (PoM) structure and the QNM modal analysis: (a) Schematic diagrams of the PoM structures with and without the atomistic protrusion; (b) the local field enhancement at the half height in the gap when excited by an axially polarized dipole 716 nm above the mirror; (c) the cross section of the local field enhancement in (b) at the resonance wavelength of the BQP mode; (d) the spectral distributions of the QNMs and the QNM reconstruction of the Purcell factor at the gap center and in the axial direction; (e) the normalized modal profile of the BQP mode and its mode volume map in the gap region.

分布来看,分别对应无凸起 PoM 的成键四极模式 (bonding quadruple plasmon, BQP)和 BDP 模 式.引入原子凸起后,原有共振峰并没有发生变化, 而色图中间出现了一条宽度约 0.8 nm 的亮线 (图 4(b)).这时,若考察 BQP 模式中心频率处散 射光场,可以看到一个体积 1 nm³以下的热点 (图 4(c)).文献 [5]的作者将此热点视为单一模式, 在此假设基础上考察了热点光场与分子振动的耦 合,从拉曼光谱测量信息和量子光学模型推算得 出,此"模式"的模式体积在 1 nm³以下.因此,他 们将此间隙中原子凸起结构称为"皮米腔".

准正则模式分析显示,引入原子凸起前后 PoM

准正则模式分布并未发生显著变化 (图 4(d)),原 子凸起的引入也没有导致新的准正则模式出现.因 此,尽管模式本身发生了一定变化,新出现的局域 光场仍是原有准正则模式相互作用的结果.从间隙 中心位置轴向 Purcell 光谱 (图 4(d))来看,引入原 子凸起前后 BQP 模式本征频率附近都出现了分立 的光谱共振峰.然而,从准正则模式分解来看,两 个共振峰的物理内涵却有很大不同.无原子凸起 时,共振峰主要由 BQP 模式贡献,对应的光场和 相关物理过程可由 BQP 模式重独描述.而引入原 子凸起后,共振峰的模式构成变得复杂.从图 4(d) 可见,至少有其他三个模式的 Purcell 因子和 BQP 模式可比拟, 而且其中一个模式的 Purcell 因 子为负数.因此,原子凸起附近局域光场与分子振 动的耦合实际上包含了多个本征模式的效应,其过 程不应当用单一光学模式建模分析.进一步考察 BQP 模式的模场 (图 4(e)) 和间隙中心区域模体积 分布,我们发现原子凸起极大地改变了间隙中心区 域模场,造成了一个横向尺寸小于1 nm 的热点. BDP 等其他准正则模式也存在类似现象.因此, 图 4(b) 中的中心亮线是准正则模式模场局域热点 的体现.模场热点的出现,表明模场被压缩,模式 体积相应减小. 然而, 根据图 4(e), BQP 模式的等 效模体积仅从 310 nm3 压缩到 20 nm3, 远未达到 1 nm³以下的模式体积.以上分析表明,热点尺寸 并不完全反映模式体积和模场局域程度,从图 4(e) 还可看出,光场在热点以外区域分布几乎不受原子 凸起影响,原子凸起对模场的压缩是有限的.我们 注意到, 文献 [60] 指出原子尺度局域热点有来自避 雷针效应这一非共振现象的贡献,区别于单纯表面 等离激元共振模式,在一定程度上与本文定性表述 相似. 综上所述, 文献 [5] 提出的"皮米腔"结构并 不是真正的皮米腔.有没有可能获得以及如何获得 模体积在1 nm³以下的本征模式,仍然是有待探索 的问题.

5 结 论

本文基于准正则模理论完善了描述表面等离 激元结构中光场局域的理论方法,指出表面等离激 元共振一般并不等同于结构的单一本征模式,光场 局域是多个本征模式叠加的结果. 对本征模式定义 了等效模式体积,用来表征其光场局域以及局域光 子态密度. 对于只由单一本征模式构成的表面等离 激元共振,其场局域效应可完全由此本征模式特征 所描述. 针对二聚体和颗粒-镜面两种典型表面等 离激元结构,发现利用表面等离激元效应可以将光 场压缩到 100-10 nm3 量级. 此外, 在表面等离激 元结构纳米间隙内引入原子凸起,可进一步压缩局 域光场.从局域光场热点空间分布来看,其尺寸似 乎达到了1 nm³以下. 但是, 凸起附近光场热点往 往仅是空间分布更广的本征模式模场的一部分,该 模式的模式体积仍停留在 10 nm³ 量级. 本文从模 式分析的角度给出了正确刻画和理解表面等离激 元结构中的光场局域的方法,对于进一步探索光场 局域和光与物质耦合强度的极限具有重要的指导 意义.

附录A 金的色散模型

正文计算所用金的相对介电常数色散模型如 (A1) 式 所示^[62]:

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{d}^{2}}{\omega^{2} + i\omega\gamma_{d}} - \Delta\varepsilon \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} - \omega_{p}^{2} + 2i\omega\delta_{p}}, \quad (A1)$$

式中参数分别为: $\varepsilon_{\infty} = 5.90$, $\Delta \varepsilon = 1.27$, $\omega_{d} = 12.97$ PHz, $\gamma_{d} = 0.0411$ PHz, $\omega_{p} = 4.30$ PHz, $\delta_{p} = 0.374$ PHz, (A1) 式前两项为表征金属自由电子的德鲁德模型, 第三项 为刻画电子带间跃迁的洛伦兹修正项.

附录B 金属球本征模式的解析计算

球形结构的电磁场格林函数可表示为矢量球谐函数的 级数展开^[63]:

$$\begin{split} \mathbf{\hat{G}}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right) &= \mathbf{\hat{G}}_{\mathrm{f}}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right) + \mathbf{\hat{G}}_{\mathrm{s}}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right), \quad (r > a) \\ \mathbf{\hat{G}}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right) &= \mathbf{\hat{G}}_{\mathrm{i}}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right), \quad (r < a), \end{split}$$
(B1)

$$\mathbf{G}_{f}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega) = \frac{i}{4\pi k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} d_{lm} \Big[\mathbf{N}_{l,-m}^{(1)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \, \mathbf{N}_{lm}^{(3)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}') \\ + k^{2} \mathbf{M}_{l,-m}^{(1)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \, \mathbf{M}_{lm}^{(3)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}') \Big],$$
(B2)

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{s}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right) \\ =& \frac{\mathrm{i}}{4\pi k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} d_{lm} \Big[\alpha_{lm} \mathbf{N}_{l,-m}^{(3)}\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}\right) \mathbf{N}_{lm}^{(3)}\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}'\right) \\ &+ \beta_{lm} k^{2} \mathbf{M}_{l,-m}^{(3)}\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}\right) \mathbf{M}_{lm}^{(3)}\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}'\right) \Big], \end{aligned} \tag{B3}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{\hat{G}}_{i}\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega\right) \\ = & \frac{i}{4\pi k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} d_{lm} \Big[\lambda_{lm} \mathbf{N}_{l,-m}^{(1)}\left(k_{1},\boldsymbol{r}\right) \mathbf{N}_{lm}^{(3)}\left(k,\boldsymbol{r}'\right) \\ & + \mu_{lm} k^{2} \mathbf{M}_{l,-m}^{(1)}\left(k_{1},\boldsymbol{r}\right) \mathbf{M}_{lm}^{(3)}\left(k,\boldsymbol{r}'\right) \Big], \end{aligned}$$
(B4)

式中 $\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{f}}$ 为自由空间格林函数, $\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{s}}$ 为球外散射格林函数, $\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{i}}$ 为球内总格林函数, 坐标系原点取球心位置; a为球的半径, $k \ n \ k_1$ 分别为球外和球内波数, $d_{lm} = \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}$ 为与指标 $l \ n \ m \ d$ 关的常数. 矢量球谐函数的定义为:

$$\begin{split} \mathbf{N}_{lm}^{(c)} &= \left[\frac{l\left(l+1\right)}{r} \mathbf{z}_{l}^{(c)}\left(kr\right) \hat{r} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathbf{z}_{l}^{(c)}\left(kr\right) \right) \left(\hat{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] P_{l}^{|m|} \mathbf{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \end{split}$$
(B5)

$$\mathbf{M}_{lm}^{(c)} = \mathbf{z}_{l}^{(c)}\left(kr\right) \left(\hat{\theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial\theta}\right) P_{l}^{|m|} \mathbf{e}^{im\phi}, \qquad (B6)$$

式中 $z_l^{(c)}(kr)$ 代表球 Bessel函数族.当c = 1时, $z_l^{(c)}(kr) = j_l(kr)$,为球Bessel函数;当c = 3时, $z_l^{(c)}(kr) =$ $h_l^{(1)}(kr)$,为第一类球Hankel函数.球壳外径向函数取为第 一类球Hankel函数,保证光场满足索末菲辐射边界条件. (B2)—(B4)式中各展开系数由球壳上边界条件,即 $\mu n \times \hat{G}$ 和 $n \times (\nabla \times \hat{G})$ 的连续性确定,此处n为球壳上单位法向 矢量.可以得到各系数表达式为:

$$\alpha_{lm} = -\frac{n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(1)}(x) - \psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(1)}(x)}{n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) - \psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x)}, \quad (B7)$$

$$\lambda_{lm} = + \frac{i}{n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) - \psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x)}, \quad (B8)$$

$$\beta_{lm} = -\frac{\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(1)}(x) - n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(1)}(x)}{\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) - n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x)}, \quad (B9)$$

$$\mu_{lm} = + \frac{in}{\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) - n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x)}, \quad (B10)$$

式中 $x = ka, x_1 = k_1 a, n = \sqrt{\epsilon}$ 为金属折射率, $\psi_l^{(c)}(x) = xz_l^{(c)}(x)$ 为 Ritacci-Bessel 函数, $\psi'_l^{(c)}(x)$ 为其导数.从 (B7)—(B10)) 式可见, 系数与指标 m 无关.

根据关系式 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \omega^2 \mu \hat{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_0;\omega) \cdot \boldsymbol{p}_0$,格林函数 (B1) 式表示 \boldsymbol{r}_0 处电偶极子 \boldsymbol{p}_0 所激发的电场。当激励频率 ω 趋近级数 (B2)—(B4) 中系数 α_{lm} 和 λ_{lm} 分母零点,两系 数发散时,电磁场被激发到由矢量球谐函数 $N_{lm}^{(c)}$ 刻画的电 场准正则模式 (TM 模,磁场径向分量为零),其本征频率特 征方程为

$$n\psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) - \psi_l^{(1)}(x_1)\psi_l^{(3)}(x) = 0.$$
 (B11)

同理, 当激励频率 ω 趋近系数 β_{lm} 和 μ_{lm} 分母零点时, 电磁场被激发到由矢量球谐函数 $\mathbf{M}_{lm}^{(c)}$ 刻画的磁场准正则模式 (TE 模, 电场径向分量为零), 相应本征频率特征方程为

$$\psi_l^{(1)}(x_1)\,\psi_l^{(3)}(x) - n\psi_l^{(1)}(x_1)\,\psi_l^{(3)}(x) = 0. \tag{B12}$$

由此可见,金属球的准正则模式可以分为电场模式和磁场 模式两类,每一类模式都可通过指标 *l*和 *m*进行标定.一般 而言,特征方程 (B11)—(B12)的根 *ω* 为复数.由于特征方 程 (B11)—(B12)与指标 *m* 无关,相同 *m* 指标的电场模式 和磁场模式本征频率简并.对于正文所考虑的金纳米球结 构,在光频段附近,只存在电场模式.因此,正文图 1(b)所 示准正则模式谱完全由矢量球谐函数 N_{lm}构成.

利用格林函数级数表达式 (B2)—(B4), 还可直接得到 Purcell 因子的级数展开.与局域光子态密度类似, Purcell 因子与格林函数的虚部相关^[34],

$$F_{p}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},\omega) = \frac{6\pi c}{\omega} \operatorname{Im}\left[\boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r};\omega) \cdot \boldsymbol{u}\right].$$
(B13)

对于正文所计算的情形,单位矢量 *u* 的取向与位矢 *r*一致. 此时,

$$F_{p} = \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{l(l+1)}{k^{2}r^{2}} \right)^{2} \frac{2l+1}{l(l+1)} \\ \times \operatorname{Im} \left\{ i\psi_{l}^{(3)}\left(kr\right) \left(\psi_{l}^{(1)}\left(kr\right) + \alpha_{l}\psi_{l}^{(3)}\left(kr\right) \right) \right\}, \quad (B14)$$

式中系数 α_{lm} 已略去下标 m, 简写作 α_{l} .

参考文献

- Alvarez Puebla R, Liz Marzán L M, García de Abajo F J 2010 J. Phys. Chem. Lett. 1 2428
- [2] Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Brongersma M L, Kivshar Y S, Luk'yanchuk B 2016 Science 354 aag2472
- [3] Schuller J A, Barnard E S, Cai W, Jun Y C, White J S, Brongersma M L 2010 Nat. Mater. 9 193
- [4] Polman A 2008 Science **322** 868
- [5] Benz F, Schmidt M K, Dreismann A, Chikkaraddy R, Zhang Y, Demetriadou A, Carnegie C, Ohadi H, de Nijs B, Esteban R, Aizpurua J, Baumberg J J 2016 *Science* 354 726
- [6] Kern J, Großmann S, Tarakina N V, Hackel T, Emmerling M, Kamp M, Huang J S, Biagioni P, Prangsma J C, Hecht B 2012 Nano Lett. 12 5504
- [7] Ciraci C, Hill R, Mock J, Urzhumov Y, Fernández Domínguez A, Maier S, Pendry J, Chilkoti A, Smith D 2012 Science 337 1072
- [8] Wei H, Xu H 2013 Nanoscale 5 10794
- [9] Oulton R F, Sorger V J, Genov D, Pile D, Zhang X 2008 Nat. Photon. 2 496
- [10] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, Dieringer J A, van Duyne R P 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 21
- [11] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 Phys. Rev. Lett. 78 1667
- [12] Stranahan S M, Willets K A 2010 Nano Lett. 10 3777
- [13] Willets K A, Wilson A J, Sundaresan V, Joshi P B 2017 Chem. Rev. 117 7538
- [14] Chen W, Zhang S, Deng Q, Xu H 2018 Nat. Commun. 9 801
- [15] Loo C, Lowery A, Halas N, West J, Drezek R 2005 Nano Lett. 5 709
- [16] Huang X, Jain P K, Sayed I H E, Sayed M A E 2007 Nanomedicine 2 681
- [17] Juan M L, Righini M, Quidant R 2011 Nat. Photon. 5 349
- [18] Maragò O M, Jones P H, Gucciardi P G, Volpe G, Ferrari A C 2013 Nat. Nanotechnol. 8 807
- [19] Pelton M 2015 Nat. Photon. 9 427
- [20] Tame M S, McEnery K R, Özdemir Ş K, Lee J, Maier S A, Kim M S 2013 Nat. Phys. 9 329
- [21] Reiserer A, Rempe G 2015 Rev. Mod. Phys. 87 1379
- [22] Wen J, Wang H, Chen H, Deng S, Xu N 2018 Chin. Phys. B 27 096101
- [23] Maier S A 2006 Opt. Express 14 1957

- [24] Koenderink A F 2010 Opt. Lett. 35 4208
- [25] Esteban R, Aizpurua J, Bryant G W 2014 New J. Phys. 16 013052
- [26] Muljarov E, Langbein W 2016 Phys. Rev. B 94 235438
- [27] Sauvan C, Hugonin J P, Maksymov I S, Lalanne P 2013 Phys. Rev. Lett. 110 237401
- [28] Leung P, Liu S, Young K 1994 Phys. Rev. A 49 3057
- [29] Lalanne P, Yan W, Vynck K, Sauvan C, Hugonin J P 2018 Laser Photon. Rev. 12 1700113
- [30] Yan W, Faggiani R, Lalanne P 2018 Phys. Rev. B 97 205422
- [31] Muljarov E, Weiss T 2018 Opt. Lett. 43 1978
- [32] Franke S, Hughes S, Dezfouli M K, Kristensen P T, Busch K, Knorr A, Richter M 2018 arXiv: 1808.06392
- [33] Hughes S, Richter M, Knorr A 2018 Opt. Lett. 43 1834
- [34] Novotny L, Hecht B 2012 Principles of Nano-Optics (Cambridge: Cambridge University Press) pp350–359
- [35] Dung H T, Knöll L, Welsch D G 1998 Phys. Rev. A 57 3931
- [36] Lalanne P, Yan W, Gras A, Sauvan C, Hugonin J P, Besbes M, Demésy G, Truong M, Gralak B, Zolla F 2018 arXiv: 1811.11751
- [37] Muljarov E, Langbein W 2016 Phys. Rev. B 93 075417
- [38] Bai Q, Perrin M, Sauvan C, Hugonin J P, Lalanne P 2013 Opt. Express 21 27371
- [39] Dezfouli M K, Hughes S 2018 *Phys. Rev. B* 97 115302
- [40] Dezfouli M K, Tserkezis C, Mortensen N A, Hughes S 2017 Optica 4 1503
- [41] Raman A, Fan S 2010 Phys. Rev. Lett. 104 087401
- [42] Demésy G, Nicolet A, Gralak B, Geuzaine C, Campos C, Roman J E 2018 arXiv: 1802.02363
- [43] Tisseur F, Meerbergen K 2001 SIAM Rev. 43 235
- [44] Taflove A, Hagness S C 2005 Computational Electrodynamics: the Fnite-Difference Time-Domain Method (Norwood: Artech House) pp517–552
- [45] Oxborrow M 2007 IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 55 1209
- [46] Chinellato O, Arbenz P, Streiff M, Witzig A 2005 Future Gener. Comput. Syst. 21 1263

- [47] Jin J 2014 The Finite Element Method in Electromagnetics (Hoboken: Wiley-IEEE Press) pp315–371
- [48] Ho K, Leung P, van Den Brink A M, Young K 1998 Phys. Rev. E 58 2965
- [49] Ge R C, Kristensen P T, Young J F, Hughes S 2014 New J. Phys. 16 113048
- [50] Kristensen P T, Hughes S 2013 ACS Photon. 1 2
- [51] Iranzo D A, Nanot S, Dias E J, Epstein I, Peng C, Efetov D K, Lundeberg M B, Parret R, Osmond J, Hong J Y 2018 *Science* 360 291
- [52] Amendola V, Pilot R, Frasconi M, Marago O M, Iati M A 2017 J. Phys. Condens. Matter 29 203002
- [53] Baranov D G, Wersall M, Cuadra J, Antosiewicz T J, Shegai T 2017 ACS Photon. 5 24
- [54] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 Science 302 419
- [55] Urbieta M, Barbry M, Zhang Y, Koval P, Sánchez Portal D, Zabala N, Aizpurua J 2018 ACS Nano 12 585
- [56] Ciracì C 2017 Phys. Rev. B 95 245434
- [57] Savage K J, Hawkeye M M, Esteban R, Borisov A G, Aizpurua J, Baumberg J J 2012 Nature 491 574
- [58] Esteban R, Borisov A G, Nordlander P, Aizpurua J 2012 Nat. Commun. 3 825
- [59] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 Nature 535 127
- [60] Barbry M, Koval P, Marchesin F, Esteban R, Borisov A G, Aizpurua J, Sánchez Portal D 2015 Nano Lett. 15 3410
- [61] Trautmann S, Aizpurua J, Götz I, Undisz A, Dellith J, Schneidewind H, Rettenmayr M, Deckert V 2017 Nanoscale 9 391
- [62] Weaver J, Frederikse H 1977 CRC Handbook of Chemistry and Physics (Boca Raton: CRC Press) pp12–156
- [63] Bohren C F, Huffman D R 2008 Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Hoboken: John Wiley & Sons) pp82–129

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Quasinormal mode analysis of extremely localized optical field in body-of-revolution plasmonic structures^{*}

Zhou Qiang Lin Shu-Pei Zhang Pu[†] Chen Xue-Wen[‡]

(School of Physics and Center for Quantum Optical Science, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China) (Received 27 March 2019; revised manuscript received 25 April 2019)

Abstract

Surface plasmons in metallic nanostructures can confine the optical field within the region of subwavelength, even nanometer scale, and thus enhance the light-matter interaction and other physical processes, which will lead the plasmon optics to possess attractive applications in many areas. However, the "mode volume" often used to characterize field confinement in plasmonic structures is only defined phenomenologically and suffers ambiguity when applied to complex structures. In this work, we develop a theoretical method to characterize the field confinement based on quasi-normal mode analysis. We recognize the fact that a plasmonic resonance may result from many eigen-modes, which together contribute to the observed field confinement. An effective mode volume is introduced for quasi-normal modes and used to characterize the field confinement by a single quasi-normal mode. Two typical kinds of plasmonic structures are systematically examined, and the field confinement on the order of 10 nm³–100 nm³ is confirmed. In pursuit of the ultimate field confinement, we revisit the so-called "pico-cavity" formed by an atomistic protrusion in the nano gap of the particle-on-mirror configuration. The apparent hot spot is shown to have contributions from several quasi-normal modes. The dominant one exhibits a further squeezed mode volume compared with the scenario without the protrusion, but is still well above 10 nm³.

Keywords: localization of optical fields, surface plasmon, quasinormal mode analysis, body of revolution

PACS: 71.45.Gm, 78.20.Bh, 02.70.Dh, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.68.20190434

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874166) and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604109).

 $[\]dagger\,$ Corresponding author. E-mail: puzhang0702@hust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xuewen_chen@hust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

等离激元共振能量转移与增强光催化研究进展

周利 王取泉

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis Zhou Li Wang Qu-Quan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190276 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276 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

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

表面等离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

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展 Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

Al纳米颗粒表面等离激元对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

后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide 物理学报. 2018, 67(17): 177802 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

等离激元共振能量转移与增强光催化研究进展*

周利¹⁾²⁾ 王取泉^{1)3)†}

(武汉大学物理科学与技术学院,人工微结构教育部重点实验室,武汉 430072)
 2)(美国佐治亚理工学院生物医学工程系,亚特兰大 30332,美国)
 3)(武汉大学高等研究院,武汉 430072)

(2019年2月28日收到; 2019年4月16日收到修改稿)

等离激元共振能量转移指表面等离激元将俘获的能量通过偶极-偶极相互作用转移到邻近的半导体或分子等激子体系中,它是等离激元非辐射弛豫的一个通道,也可作为获取和利用等离激元共振能量的一种方式. 此外,等离激元能量还可以通过热电子弛豫(非辐射)和光散射(辐射)等方式耗散.等离激元各个弛豫通道之间存在着很强的关联,相关的能量转移和电荷转移过程可以将等离激元耗散的能量输送到其他体系或转换为其他能量形式.本文主要介绍了等离激元共振能量转移和与其相关的能量和电荷转移过程(包括等离激元 近场增强及耦合、远场散射、热电子弛豫等)的物理机制和动力学性质,并详细介绍了这些机制在增强光催化研究领域的最新进展.

关键词:表面等离激元,光催化,能量转换,电荷转移 PACS: 73.20.Mf, 82.65.+r, 84.60.-h, 34.70.+e

DOI: 10.7498/aps.68.20190276

1 引 言

光激发下金属纳米结构中表面等离激元共振 (surface plasmon resonances, SPRs)带来了许多 独特的光学性质,能极大地增强光与物质之间的相 互作用,引起了物理、化学、生物、材料等诸多领域的 关注.等离激元共振能量转移 (plasmon/plasmoninduced resonance energy transfer, PRET/PIRET) 指的是等离激元能量通过偶极-偶极相互作用转移 到临近的半导体或分子等激子体系中^[1–3]. 共振能 量转移是一个常见且非常重要的过程,比如光合作 用中光能从光俘获天线到反应中心的转移就是借 助高效的共振能量转移过程^[4,5],还有荧光标记分 子之间的 Förster 共振能量转移 (Förster resonance energy transfer, FRET)^[6–8]等.一方面,等离激元 可以用来调控半导体量子点和荧光染料分子的共 振能量转移过程^[9–12].另一方面,等离激元到激子 体系的 PRET 过程也被报道用于增强光催化能量 转换^[3,13]以及高灵敏度的分子传感和成像^[1,2,14].由 于等离激元具有很强的光俘获能力, PRET 过程对 于增强能量转化和利用效率有着非常大的潜力.

光催化通常是指催化剂材料吸收光子产生的 电子-空穴对,在电子和空穴复合之前,能够扩散到 材料表面参与到氧化还原反应中.1972年,Fujishima 和 Honda^[15]报道了 TiO₂电极在光照条件下分解 水的反应.随后,半导体材料光催化反应的研究受 到了广泛的关注^[16–19].利用太阳能产生光生电荷 参与到化学反应中,从而转化为化学能,这种模拟 自然界光合作用的过程对于解决日益严峻的能源

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303402)、国家自然科学基金 (批准号: 11874293, 91750113, 11674254)、湖北省自然科学 基金 (批准号: 2018CFB572) 和武汉大学基金资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qqwang@whu.edu.cn

和环境问题极具潜力. 尽管半导体材料具有优异的 光学性质和化学催化活性, 其作为光催化剂也面临 着一些问题. 半导体光谱响应范围受制于材料禁带 宽度, 比如 TiO₂ 材料的禁带宽度是 3.0—3.2 eV, 仅对紫外光敏感^[17–19]. 另外, 如何提高半导体材料 的光吸收效率、抑制复合、增强催化剂表面的化学 和催化活性也是提高能量转换效率的重要问题.

表面等离激元的独特光学性质对于解决上述 问题和提高光催化效率提供了途径^[20-24],通过构 建金属-半导体复合纳米结构,金属表面等离激元 引起的局域场增强效应可以提高邻近半导体材料 的光吸收,由于场增强有很强的局域效应,可以调 控半导体材料内部光生电子-空穴对的空间分布, 缩短电荷扩散到表面的距离,从而抑制复合,提高 电荷分离效率. 表面等离激元共振还具有极大的光 吸收和光散射截面,等离激元光散射引起的光陷阱 效应可以增加光在半导体材料中的路程,从而增强 光吸收. 另一方面, 等离激元光吸收使得金属纳米 结构本身成为了一个高效的光俘获中心. 如果能够 有效地利用等离激元所俘获的光能,就可以极大地 提高能量转换效率.为此,需要深刻理解等离激元 的激发和弛豫过程,包括等离激元局域电磁场增强 和远场散射增强,以及由共振能量转移和热电子弛 豫引起的等离激元非辐射弛豫过程.

本文从等离激元共振能量转移出发,介绍等离 激元近场增强、远场光散射、热电子效应等物理机 制,及其利用这些能量转移和电荷转移过程增强光 催化的研究进展.希望通过理解等离激元能量弛豫 机制和动力学过程,进一步加深和拓展等离激元增 强效应在能源和环境领域的应用.

2 等离激元激发、光学性质和弛豫

表面等离激元共振指的是光场激发下金属纳 米结构表面自由电子的集体振荡,沿着金属和电介 质界面传播的近场电磁波被称为传导的表面等离 激元或表面等离极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs),而局域在金属纳米颗粒和特定 金属纳米结构中的表面等离激元共振则被称为局 域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs).

当等离激元从光场中俘获能量,如何将俘获的

能量转换为其他形式并加以有效地利用呢? 我们 重点讨论一下表面等离激元的弛豫过程,其通常可 以理解为辐射损耗和非辐射损耗两个方面[25].等 离激元辐射损耗是指等离激元转换为光子辐射,体 现为等离激元光散射. 等离激元的非辐射弛豫主要 包括两种方式: 热电子弛豫和共振能量转移. 在电 子集体振荡过程中,电子-电子碰撞(时间尺度在 10-100 fs) 会导致等离激元的去相干, 等离激元 能量通过激发带内电子跃迁 (sp带)和带间电子跃 迁 (d带--sp带)转换到能量化的电子上,由于电 子的能量分布不是热平衡分布 (与晶格之间未达到 热平衡),这种能量化的电子被称为热电子[26,27].热 电子携带的能量随后通过热弛豫过程转换为热能, 其首先与晶格发生热交换(电子-声子相互作用,时 间尺度在 100 fs-1 ps), 晶格最后与环境介质发生 热交换达到热平衡 (声子-声子相互作用, 延续到几 百皮秒), 最后体现为等离激元光热效应. 还有一种 等离激元非辐射弛豫过程是通过共振能量转移过 程来实现的^[28,29],在等离激元-激子复合体系中,在 等离激元去相干之前,等离激元能量可以通过偶 极-偶极相互作用共振转移到邻近的半导体或分子 体系中激发电子跃迁,形成电子-空穴对,实现激子 的激发.

如何收集等离激元非辐射弛豫的能量呢? 收 集热电子是获取等离激元能量的一种方式,在金 属-半导体异质纳米结构中,热电子跨越肖特基势 垒注入到半导体中能实现热电子的收集[30-36],热 空穴也可以被收集利用[37,38].此外,等离激元金属 本身也具有一定的化学和催化活性[20-22,39,40],在金 属-分子复合体系中,热电子转移可以触发一些表 面化学反应[41-48]. 热电子还可以实现等离激元诱 导的晶体生长^[49-51]、n型掺杂^[52]、结构相变^[53] 等. 除了上述等离激元-激子复合体系, 还有由等离 激元金属 (Au, Ag, Cu, Al) 和催化活性金属 (Pt, Pd, Ru, Rh) 组成的双金属复合体系, 热电子可以 转移到催化活性金属表面参与氧化还原反应[54,55]. 这类似于半导体材料和催化活性金属所组成的共 催化体系, 半导体材料吸收光能转化为光生电子-空穴对,通过电荷分离并转移到催化活性金属(共 催化剂) 表面参与化学反应. 相对于半导体和染料 分子等光俘获材料,等离激元光俘获材料具有很大 的优势,其光吸收截面通常比半导体材料和染料分 子要高出一到两个数量级^[56],同时等离激元波长 依赖于尺寸和形状,可以在很宽的光谱响应区间调 节.等离激元共振能量转移过程同样可以将等离激 元俘获的光能转移到邻近的半导体和分子等激子 体系中,能量转移的效率决定于等离激元与激子之 间的耦合强度,距离和光谱重叠程度是决定等离激 元-激子耦合强度的两个重要因素^[3].

如图 1 所示, 金属表面等离激元从光场俘获的 能量有多种弛豫途径, 通过能量转移和电荷转移的 方式转移到与其发生相互作用的其他体系中, 最终 实现光能到其他能量形式的转换. 能量转移主要包 括非辐射的共振能量转移, 以及由光散射或是近场 耦合导致的辐射能量转移, 而电荷转移主要体现为 热电子 (或热空穴)转移过程. 与其发生相互作用 的体系主要是激子体系 (包括半导体材料和染料分 子)和其他金属材料. 最终转化为包括光辐射、电 流和热等能量形式, 如果是光催化过程, 则是通过 催化化学反应的方式转化为化学能. 下面从能量转 移和电荷转移两个方面讨论等离激元增强光催化 的最新研究进展. 但是需要注意的是, 在有些体系 中, 等离激元俘获能量的弛豫和转化过程比较复 杂, 并非单纯的能量或电荷转移过程. 然而, 最终



图 1 等离激元激发与弛豫,以及由此产生的等离激元效 应^[25]

Fig. 1. Plasmon-mediated effects induced by light excitation and subsequent relaxation $^{[25]}.$

的目的是如何通过等离激元有效俘获光能并加以 有效利用.

3 等离激元共振能量转移与增强光 催化

3.1 等离激元共振能量转移

首先重点讨论等离激元共振能量转移 PRET (包括等离激元-激子 Fano 效应导致的能量转移). 由于半导体材料的吸收与入射光场的强度 (E₀²) 成 正比,等离激元局域场增强效应会极大地增强其邻 近半导体材料的吸收,有时这种效应也被称为等离 激元能量转移过程. 这里讨论的 PRET并非这种过 程, 而是由偶极-偶极相互作用导致的共振过程. 常 见的 FRET 效应是一个类似过程, 通常用来描述 两个生色团 (荧光染料分子或半导体量子点)之间 的能量转移过程,供体 (donor) 激发态能量可以转 移到受体 (acceptor) 中. 由于 FRET效应通常描述 两个荧光分子之间的能量转移,有时也被称为荧光 共振能量转移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET). FRET 转移效率与供体-受体之 间距离的6次方成反比,还与两者的光谱重叠程度 以及偶极取向有关^[6]. 然而 FRET 实际上是一个非 相干过程, 是一种弱耦合情况, 其时间尺度在 ns 量 级(决定于激发态自发辐射寿命),是在激发态热弛 豫 (ps 时间尺度) 之后发生的^[3]. 而等离激元-激子 强耦合体系中的 PRET 是一个超快相干过程[57-60], 这种高效的相干共振能量转移过程可以在光催化 应用中实现更高的能量转换效率.

在由金属纳米结构和半导体纳米晶体或染料 分子构成的复合体系中,等离激元和激子的耦合强 度可以通过很多因素进行调节.如今的纳米加工工 艺和溶液相的制备工艺可以通过对金属纳米结构 材料组分、尺寸和形状的调节,实现对等离激元共 振波长、强度、线宽的调节.与外界光场耦合,等离 激元共振峰通常强度较大,但耗散较大,共振峰较 宽.如果等离激元与激子之间的距离足够近,就可 以实现等离激元与特定激子体系的强耦合.而激子 有特定的吸收波长(半导体量子点或染料分子),共 振峰通常较窄.等离激元-激子强耦合是一个相干 共振过程,在复合体系的线性消光谱上可以观察到, 通常体现为 Fano 共振线型和 Rabi 劈裂线型^[61],并 且其色散关系会表现出抗交叉特征 (anticrossing)^[62]. 另外,其荧光和非线性光谱也会展现出特定的性质^[60,63-66].目前,关于金属纳米结构与染料分子的强耦合的研究报道比较多,特别是一些具有非常窄共振线宽的聚集体分子.例如,对于 SPPs,有金属膜^[67]和周期性金属孔洞/狭缝阵列^[68,69];对于LSPs,有纳米壳^[70]、纳米棒^[71-73]、纳米盘^[74]、纳米颗粒二聚体/多聚体^[75]、纳米结构阵列^[76-78].二维半导体材料由于其厚度非常薄,特别是单层,也容易与金属纳米结构发生强耦合,包括银纳米阵列-单层 MoS₂和 WS₂^[79-81],银纳米盘-单层 WS₂^[82],银纳米棒-单层 WSe^[83]等体系.除了常见的金和银纳米结构,还包括铝^[84]、硅^[85]、合金^[86]等纳米材料.单个染料分子^[87]和单个半导体量子点^[88]与等离激元的强耦合也被观测到.

与 FRET 效应不同, PRET 是一种超快相干 的共振能量转移过程,也是一种高效的能量转移过 程,其发生在等离激元弛豫之前 (fs 量级),并且也 作为等离激元弛豫的一种方式. Nan 等^[0]发现 Au 纳米棒@IR-806 复合体系由于强耦合在线性消 光谱中出现的 Fano 共振 (图 2(a)), 而在 Fano 共 振谷附近 (800 nm 附近), 其非线性吸收和时间分 辨差分透射由纯 Au 纳米棒的饱和吸收转变为 Au纳米棒@IR-806复合体系的反饱和吸收.如 图 2(b) 和图 2(c) 的时间分辨泵浦-探测超快光谱 所示,在泵浦光激发下,纯 Au 纳米棒的透过率增 加 ($\Delta T > 0$,也即吸收减小,体现为饱和吸收特 性), 这是由等离激元强吸收导致的基态漂白效应. Au 纳米棒@IR-806 复合体系透过率减小 ($\Delta T < 0$, 也即吸收增加,体现为反饱和吸收特性),表明基态 漂白效应被抑制,这种转变是由等离激元到激子的 超快共振能量转移过程引起. 这种高效能量转移过 程可以用来输出由等离激元俘获的光能到激子体 系中,实现光电流增强或提高光催化速率. Nan 等[89] 利用金纳米颗粒膜-叶绿素复合体系中的 Fano 共 振和等离激元共振能量转移 (图 2(d) 和图 2(e)) 增 强了光伏电池的短路电流、开路电压和电池功率. 如图 2(f) 所示, 当等离激元波长为 709 nm 时, 由 金纳米颗粒膜-叶绿素复合体系 (Au@Chl) 构成的 光伏电池相比于纯金纳米颗粒膜光伏电池 (AuNFs), 短路电流增大了 66%, 开路电压增大了 37%.

Wu研究组^[3,13]基于理论和密度矩阵模型,对 Au@SiO₂@Cu₂O核壳纳米颗粒中 PRET 过程对 光催化降解甲基橙性能的增强进行了分析. 如图 3(a) 所示,在这个体系中,作为核的金纳米颗粒俘获光 能并激发等离激元共振,等离激元能量通过 PRET 转移到 Cu₂O 壳层中. 等离激元和半导体的光谱重 叠和空间距离对于 PRET 效率非常重要^[90-92]. 为 了区分能量转移和电荷转移过程, SiO, 介质层被 设计用来隔离等离激元和激子,并隔绝电荷转移过 程 (图 3(b)). 图 3(c) 用相对增强因子 (由 PRET 导致的 Cu₂O 中的载流子数/400 nm 激发时 Cu₂O 中的载流子数)展示了Au@SiO₂@Cu₂O光催化剂 中 PRET 的增强效应,在 Cu₂O 带边能量以下 (> 500 nm), 纯 Cu₂O 的响应非常弱 (深灰线), 而 Au@SiO2@Cu2O 却有很强的光响应, 这是由于 Au 核的等离激元吸收和 PRET 效应导致. SiO2 层 越薄, PRET 效率越高. 当 SiO₂ 层为最薄的 1.5 nm 时,650 nm 处的相对增强因子达到了 1.4. 与从半 导体到等离激元的非相干 FRET 过程相比, PRET 是一个超快和相干过程,发生在等离激元热 弛豫之前,因此没有斯托克斯位移,能够利用近带 隙和低于带隙的能量激发 Cu₂O.

3.2 等离激元近场增强和远场散射增强光 俘获

在金属和半导体组成的纳米复合体系中,外界 光场会激发金属纳米结构中的等离激元共振,并激 发半导体中的带间跃迁形成电子-空穴对. 如果以 半导体纳米材料的表面作为光催化活性位点,光催 化反应的完成依赖于半导体中的光生电子-空穴对 的激发、分离和扩散到材料表面参与化学反应.金 属表面等离激元共振会导致局域场增强,其局域场 强度可以达到外界光场的几个数量级,处于其局域 场有效范围内的半导体材料所感受到的电磁场会 极大地得到增强,如果等离激元波长与半导体材料 的吸收光谱存在交叠,半导体材料俘获的能量和光 生电子-空穴对的浓度也会极大地得到增强. 等离 激元共振还具有极大的光散射截面,等离激元对入 射光的散射能增加入射光在半导体材料中的有效 作用长度,从而增强光吸收.上述的近场增强和远 场散射是一种共振增强效应,入射光波长、金属表 面等离激元波长和半导体吸收带的光谱重叠程度 对于上述过程都有重要影响,此外金属和半导体之 间的距离和空间结构也非常重要[93].



图 2 等离激元-激子 Fano 干涉引起的等离激元共振能量转移 PRET^[60, 89] (a) Au@IR-806 的 Fano 干涉消光谱; (b) Au 纳米棒 的时间分辨差分透射谱呈现为基态漂白/饱和吸收效应 (透过率变化 $\Delta I > 0$); (c) Au@IR-806 核壳纳米棒的时间分辨差分透射谱 呈现为吸收效应 (透过率变化 $\Delta I < 0$); (d) 等离激元到叶绿素 a (Chl-a) 的 PRET 示意图; (e) Au@Chl 复合体系的 PRET 增强光 伏效应; (f) Au@Chl 复合体系光伏电池和纯 Au 纳米颗粒膜光伏电池 (AuNFs) 的短路电流和开路电压随等离激元波长的变化关系 Fig. 2. PRET of plasmon-exciton Fano interference^[60, 89]: (a) Fano resonance of Au@IR-806; dynamics of the differential transmissions (ΔI) of (b) Au nanorods and (c) Au@IR-806 at different wavelengths; (d) schematic illustration of PRET in Au@Chl-a; (e) enhanced photovoltaics by PRET of Au@Chl-a; (f) short-circuit current J_{sc} and open-circuit voltage V_{oc} of bare AuNF- and

Au@Chl-sensitized solar cells as a function of λ_{SPR} .



图 3 Au@SiO₂@Cu₂O 体系的 PRET/PIRET 增强光催化^[3, 13] (a) PRET/PIRET 和 FRET 示意图, PIRET 是指 Au 等离激元吸 收能量转移至 Cu₂O 中,而 FRET 则是 Cu₂O 吸收能量转移至 Au 中; (b) SiO₂ 层可以阻止等离激元热电子转移过程 (DET); (c) 相 对增强因子随激发波长的变化关系

Fig. 3. Enhanced photocatalytic activity of Au@SiO₂@Cu₂O by PRET/PIRET^[3, 13]: (a) PIRET indicates the energy transfer from excited plasmon to Cu₂O, and FRET indicates the energy transfer from excited Cu₂O to plasmon; (b) SiO₂ layer is designed to prevent the plasmon-induced hot electron transfer (DET); (c) relative enhancement as a function of excitation wavelength.

3.3 基于近场耦合的天线/反应器结构

通常的金属/半导体异质纳米结构作为光催化剂,金属和半导体分别都起到了多种作用:半导体作为光俘获材料,产生光生电子-空穴对,同时其表面具有化学催化活性,光激发的电子或空穴可以转

移到其表面参与氧化还原反应;等离激元金属纳米 结构也可作为光俘获材料,同时其近场增强或远场 散射还可以增强半导体材料的光吸收.由于等离激 元金属材料具有很强的光俘获能力,甚至超过了半 导体材料,同时其光谱响应波长可以通过尺寸和形 状调节, 而半导体材料只能响应大于其禁带宽度能量的光谱. 等离激元金属 (Au, Ag, Cu, Al等)与催化活性金属 (Pt, Pd, Ru, Rh等)构成的异质纳米结构也能作为光催化剂, 等离激元金属俘获的光能可以通过近场耦合和电荷转移的方式转移到催化活性金属中.本节介绍一种基于近场耦合方式的天线/反应器结构.在这种天线-反应器结构中:等离激元金属作为光学天线, 吸收光场能量并激发等离激元共振; 等离激元通过近场耦合增强催化活性金属的光吸收, 并转化为热电子; 催化活性金属作为反应器, 提供化学反应的活性表面.

Wadell 等^[94] 曾经报道过一种 Au-SiO₂-Pd 层 叠结构纳米盘天线, 在这种结构中, Au 是低耗散 (小的折射率虚部)的等离激元共振材料, 能有效俘 获光能, 而其等离激元共振能够通过近场耦合的方 式显著增强 Pd 纳米盘的光吸收, 等离激元俘获的 光能也即通过近场耦合的方式转移到 Pd 纳米盘 中. 由于 Pd 并不是很好的等离激元共振材料 (大

的折射率虚部),其吸收光能产生的电子集体振荡 会很快耗散转化为热电子和热空穴, 而 Pd 是优秀 的催化活性材料,这种热电子增强效应能有效增强 其催化性能. Halas 和 Norderlander 的研究组^[95,96] 提出了一种基于近场耦合的天线/反应器纳米结 构,分别用化学合成方法和纳米刻蚀加工的方法制 备了 Al@Al₂O₃/Pd 和 Al/air/Pd 天线/反应器复 合体 (图 4(a)). 以 Al@Al₂O₃/Pd 为例说明, 由于 近场耦合, Pd 的光吸收会被 Al 等离激元天线的偶 极模式增强, 如图 4(b) 所示 Pd 中 500 nm 附近的 吸收峰. 与 3.2 节中的共振增强不同, Pd 在 500 nm 附近本来是没有吸收峰的,因此这种吸收增强效应 可以理解为在 Pd 中产生了一种"受迫的等离激元 共振模式". 如图 4(c) 所示, 他们用 Al@Al₂O₃/Pd 作为光催化剂,观测 H2 和 D2 分子在催化剂表面的 吸附和分解、H原子和D原子的结合以及HD分 子的脱附这一系列过程,发现 HD 分子产量与激发 波长的依赖关系与 Al@Al2O3/Pd 的吸收光谱相吻



图 4 基于近场耦合的天线/反应器纳米复合体系增强光催化 (a) Al-Pd 异质二聚体的光催化氢分解反应示意图^[96]; (b) 天线-反应器吸收增强的模拟计算, 红色实线为 Al@Al₂O₃@Pd 结构 Pd 中的吸收光谱, 黑色实线为单独 Pd 在 Al₂O₃ 上的吸收, 蓝色实 线为 Al@Al₂O₃ 天线 Al₂O₃ 壳层中的近场增强, 红色虚线为单独 Pd 的吸收乘上近场增强^[95]; (c) Al@Al₂O₃@Pd 光催化 HD 分子脱 附产量随激发波长的变化关系^[95]; (d) Al@AlO₂@Cu₂O 核壳纳米颗粒的光催化 CO₂ 还原反应示意图^[96]; (e) Au/MoS₂/Au 局域场 分布^[99]; (e) Au/MoS₂/Au 核壳纳米颗粒的光催化制氢示意图^[99]

Fig. 4. Antenna/reactor photocatalysts based on near-field coupling: (a) Al-Pd nanodisk heterodimers for hydron dissociation^[96]; (b) red solid line is absorption in Pd for Al@Al₂O₃@Pd, black solid line is absorption of isolated Pd on Al₂O₃, blue solid line is near-field enhancement in Al₂O₃ layer of Al@Al₂O₃, red dashed line is isolated Pd absorption multiplied by field enhancement^[95]; (c) wavelength dependence of HD production on Al@Al₂O₃@Pd and Al@Al₂O₃^[95]; (d) Al@Al₂O₃@Cu₂O for CO₂ conversion^[98]; (e) local field distribution of Au/MoS₂/Au^[99]; (f) Au/MoS₂/Au for hydrogen generation^[99]. 合,在 Al 天线偶极等离激元共振波长 500 nm 附 近, HD 分子的产量明显增强.此外, Ag@SiO₂/Pt^[97], Al@Al₂O₃@Cu₂O^[98], Au/MoS₂/Au^[99]等采用近场 耦合方式的天线/反应器结构及增强的光催化性能 也分别被报道 (图 4(d)—(f)).

4 等离激元电荷转移增强光催化

除了等离激元共振能量转移,等离激元还有另 外一个重要的非辐射弛豫途径:热电子效应.电子-电子碰撞导致的等离激元去相干和衰减会产生能 量约为几个电子伏的热电子(和热空穴)⁵⁶,将热电 子(或热空穴)注入催化活性位点甚至是反应分子 中可以有效增强催化剂的效率.热电子效应增强光 催化主要体现为电荷转移过程,目前这个方面的研 究比较活跃,其中关于间接热电子转移过程的研究 报道非常多.与间接过程相比,直接热电子转移过 程效率更高.此外,直接热电子转移过程和 PRET 类似,都是基于等离激元-激子强耦合体系.

4.1 间接热电子转移过程

4.1.1 金属/半导体异质结跨越肖特基势垒 的热电子注入

金属和半导体的接触通常会形成肖特基势垒, 金属等离激元通过电子-电子相互作用,激发电子 带内跃迁或带间跃迁形成热电子, 当热电子的能量 大于肖特基势垒,就可以跨越势垒注入到半导体 中^[31]. 如图 5(a) 所示, Moskovits 研究组^[100]设计 和制备了一种有效的人工光合作用器件,实现热电 子和热空穴的收集并用于光催化分解水.他们在 Au 纳米棒阵列一端包裹上一层 TiO2, 随后在上面 沉积 Pt 纳米颗粒作为氢还原共催化剂, 在 Au 纳 米棒侧面修饰 Co纳米颗粒作为析氧共催化剂. Au 纳米棒作为光俘获中心, 吸收光激发等离激元 共振,等离激元弛豫生成热电子和热空穴,热电子 跨域 Au/TiO₂ 界面的肖特基势垒注入到 TiO₂中, 随后转移到 Pt 中参与还原反应. 而热空穴则转移 到 Co上参与氧化反应. 尽管 TiO₂ 可以俘获紫外 光,实验中的光谱响应测试表明 Au 的表面等离激 元吸收起到了主导作用.

上述的热电子转移过程通常被称为间接过程, 包括三个步骤:等离激元弛豫为热电子,热电子运 动到金属/半导体界面, 热电子跨越势垒转移到半导体中^[101,102]. 热电子必须满足一定的能量和动量 要求才能跨越肖特基势垒, 等离激元材料的电子能 带结构、尺寸、形状等因素都会影响热电子的能量 和动量分布^[56,103–109], 多个步骤导致间接热电子转 移的效率不高, 比如热电子在运动到界面的过程中 就会损失一定的能量和数量, 如何有效利用等离激 元热电子效应提高光催化效率目前是一个热点研 究领域^[110–120].

4.1.2 欧姆接触和界面隧穿增强热电子注入

对于肖特基势垒热电子注入,只有能量大于势 全高度的热电子才能注入到半导体中,许多低能的 热电子无法被收集. Zheng 等^[121]提出可以通过在 金属和半导体之间构建欧姆接触,以提高电子收集 效率.如图 5(b)所示,他们设计了一种简单的器 件,在单晶金红石二氧化钛〈100〉面的基底上制 备了金纳米线阵列,在金和二氧化钛之间制备了一 层 2 nm 厚的 Ti,实现欧姆接触.实验结果显示, 肖特基器件可以收集等离激元弛豫的高能热电子, 而欧姆器件不仅可以收集高能热电子,还可以收集 费米面附近由光激发而产生的低能带间跃迁电子.

除了跨越肖特基势垒, 热电子还可以通过隧穿 的方式注入到半导体中^[122-124]. de Arquer 等^[123] 报道了 Ag-Al₂O₃-TiO₂金属-介质-半导体异质结构 中热电子隧穿注入半导体. Robatjazi 等^[98]利用 Al@Cu₂O核壳异质纳米结构中作为催化剂, 在光 照下催化 CO₂转换为 CO, 由于 Al 纳米颗粒表面 包覆有约 2—4 nm 的非晶 Al₂O₃ 层, 除了近场增 强效应和天线/反应器机制, 热电子隧穿也对高效 光催化性能有贡献. 即使在没有介质隔离层的情况 下, 热电子也被认为可能通过隧穿效应穿越金属和 半导体接触的肖特基势垒.

4.1.3 等离激元金属与催化活性金属界面的热电子转移

前面介绍的天线/反应器结构采用近场耦合的 方式将等离激元金属和催化活性金属结合在一起, 充分利用了等离激元金属的高吸收特性和催化活 性金属的高活性表面,热电子转移同样可以实现这 一目的. Wang 等^[125]采用种子生长方法在 Au 纳 米棒两端生长了 Pd 纳米颗粒,并以此作为光催化 剂,利用等离激元光俘获和热电子转移增强了 Suzuki 反应. Zheng 等^[126,127]在 Au 纳米棒两端分



图 5 肖特基热电子注入和欧姆接触电荷转移 (a) 跨越 Au/TiO₂肖特基势垒的热电子注入, Pt 和 Co 纳米颗粒分 别作为还原反应和氧化反应的共催化剂^[100]; (b) 通过 Au/Ti/TiO₂欧姆接触的电荷转移,低能的 d 带跃迁电子也 可以转移到 TiO₂中^[121]

Fig. 5. Schottky barrier and Ohmic contact: (a) Plasmoninduced hot electron injection over the Schottky barrier of Au/TiO₂, Pt and Co nanoparticles act as co-catalysts for reduction and oxidation reactions, respectively^[100]; (b) lowenergy electrons due to d-sp interband transition transfer to TiO₂ across the Ohmic contact of Au/Ti/TiO₂^[121].

别修饰了 Pt 和 Pd, 展示了等离激元热电子效应增强光催化制氢和增强甲酸脱氢反应,并采用单颗粒光致发光实验验证了热电子从 Au 到 Pt 或 Pd 的转移.如图 6(a) 所示,采用两端修饰 Pt 的金纳米棒作为光催化剂分解水制氢,以甲醇作为牺牲剂消耗空穴.实验结果显示,其表观量子效率 (apparent quantum efficiency, AQE)的光谱响应和纳米棒的吸收光谱相吻合,表明光催化制氢反应是由等离激元共振吸收所导致,在纳米棒横向等离激元共振波长 540 nm 和纵向等离激元共振波长 940 nm 的表观量子效率 AQE 分别达到了 0.51% 和 0.68%. 上述报道均是基于 Au 纳米棒结构,其光催化反应是采用近红外光激发,这是利用了 Au 纳米棒结构 的纵向等离激元共振模式,也充分展示了等离激元 共振能量灵活可调的特点.

Linic 研究组^[128] 在尺寸为 75 nm 的 Ag 纳米 立方表面生长了几个原子层厚的超薄 Pt 纳米壳 (约1nm),并利用这种 Ag-Pt 核壳纳米颗粒实现 了 CO 氧化光催化反应. 在这种双金属核壳纳米颗 粒中,核采用的是低折射率虚部的等离激元纳米颗 粒, 壳则是具有高折射率虚部和表面催化活性的催 化活性材料,俘获的能量会存储在核的等离激元共 振模式中,并且会在壳中有效地耗散为热电子,在 高催化活性表面参与化学反应. 如图 6(b) 所示, 对 于 75 nm 的 Ag 纳米立方, 其消光光谱中散射占主 导地位, 而对于 Ag-Pt 核壳纳米立方, 光吸收是主 要贡献. 他们认为, 等离激元光散射不再是主要的 耗散形式, 而主要是在 Pt 壳层中弛豫为热电子并 参与到表面的催化反应中,其能量转换效率与等离 激元纳米颗粒的尺寸、形状、材料电子能带结构都 有关系^[129,130].

在前面的天线/反应器结构中,天线中的等离 激元共振通过近场耦合在非接触的催化活性金属 中产生了一种"受迫的等离激元共振",从而增强了 催化活性金属中的光吸收和热电子产量.而在本节 中,则是通过直接接触,将热电子转移到催化活性 金属中,或者是将等离激元金属和催化活性金属看 作一个整体,光激发的等离激元共振在高损耗的催 化活性金属中高效地转换为热电子.

4.2 热电子效应与光热效应

催化反应中,通常采用加热升温来提高分子热 运动的能量,实现分子活化,从而促进化学键断裂, 产生化学反应.热电子转移也可以实现分子的活 化,Christopher等^[131]采用 Ag 纳米颗粒作为光催 化剂实现乙烯环氧化反应,提出等离激元弛豫产生 的热电子能够转移到 Ag 表面吸附的 O₂ 分子的反 键态 (antibonding state)上形成一种瞬态负离子 O₂⁻(transient negative ion, TNI),随后返回到 Ag, 但是将携带的能量提供给 O—O 键振动态 (可以看 作热电子的非弹性散射),促进 O—O 化学键断裂 和氧气分子分解,从而提高反应速率 (图 7(a)).尽 管加热也可以实现这一过程,但他们认为,所需的 温度很高.等离激元热电子效应可以在低强度光通 量照射 (太阳光强度数量级)和低温条件下实现这 一过程.



图 6 由等离激元金属和催化活性金属构成的双金属光催化剂 (a) 两端修饰 Pt 纳米颗粒的 Au 纳米棒用于光催化制氢的示意 图 (左图), 以及其消光光谱和表观量子效率与激发波长的关系 (右图)^[126]; (b) 75 nm 的 Ag 纳米立方 (左图) 和 Ag-Pt 核壳纳米立 方 (右图) 的消光、吸收和散射光谱, 包覆约 1 nm 厚的超薄 Pt 壳层后, 等离激元消光谱由散射为主 (辐射损耗) 演变为吸收为主 (热电子弛豫)^[128]

Fig. 6. Bimetallic photocatalysts composed by plasmonic metal and catalytic metal: (a) Pt-modified Au nanorods for photocatalytic hydrogen generation (left), extinction spectra and action spectra of AQE (right)^[126]; (b) extinction, absorption and scattering spectra of Ag nanocubes (left) and Ag-Pt nanocubes with 1 nm Pt shells (right), the scattering (radiative decay) dominates the extinction of Ag nanocubes while the absorption (hot electron decay) dominants the extinction of Ag-Pt^[128].

既然加热也可以提高催化反应速率,而等离激 元弛豫会导致热效应,那么等离激元增强光催化究 竟是热电子效应还是光热效应呢?等离激元热电 子效应和光热效应是紧密相关的,由于电子-电子 相互作用,等离激元弛豫为热电子,而随后的电子-声子相互作用和声子-声子相互作用会导致晶格加 热和环境介质的加热升温.在等离激元增强的光催 化反应体系中,如何区分热电子效应和光热效应的 贡献呢?由于等离激元光热效应会加热整个反应 体系,可以通过测量反应体系温度并设计对比的温 度控制实验来验证热电子的转移过程,很多研究报 道也是这样来讨论问题的^[48].但是等离激元光热 效应会在金属纳米颗粒表面产生瞬时的高温,这个 温度会比反应体系的温度高很多.因此,需要更多 的实验证据来证实热电子效应.

Christopher 等^[132] 发现, 在 Ag 纳米立方催化 乙烯环氧化反应中, 光催化反应速率随着光功率密 度的提高由线性过程转变为超线性过程 (斜率 3.5),并且这一转变点比块材金属表面要低 10⁹ 数 量级. 而且,与半导体催化剂在高温时光催化效率 反而减低不同,其光催化量子效率随着光强和温度 的升高而增加. 因此他们认为光热效应不是主导因 素,而其他等离激元增强效应发挥了主要作用,包 括:相邻 Ag 纳米立方等离激元耦合导致的近场增 强热点、等离激元远场散射 (弹性散射)、热电子转 移过程 (非弹性散射)等.

Halas 和 Norderlander 研究组^[133] 首次定量地 分析了热电子效应和光热效应在光催化反应中的 贡献. 他们采用一种天线/反应器结构的 Cu-Ru 合 金纳米颗粒作为光催化剂催化 NH₃ 气分解,包括 Cu 纳米颗粒的等离激元纳米天线和 Ru 反应器活 性位点. 前面已经介绍了基于近场耦合的天线/反 应器光催化剂的机制,由于此效应,Ru 中的热电 子浓度会得到增加,从而增强光催化性能. 如图 7(b) 所示,其光催化反应速率分别是纯 Cu 和纯 Ru 纳



图 7 (a) 热电子转移激发 TNI 态和热激发实现分子活化的示意图^[131]; (b) Cu-Ru 合金纳米颗粒催化 NH₃ 气分解过程中光催化 速率与光热效应催化速率的比较^[133]

Fig. 7. (a) Schematic illustration of TNI formation induced by hot electron transfer and thermal excitation for activation^[131]; (b) photocatalytic and thermocatalytic H₂ production rate by Cu-Ru, Cu, and Ru nanoparticles^[133].

米颗粒的约 20 倍和 177 倍.为了区分热电子效应 和光热效应,他们通过热成像摄像头测量了由于光 照激发等离激元共振导致的催化剂表面温度 (200—500 ℃),随后设计了控温的对比实验,定量 区分了等离激元热电子效应增强光催化和光热效 应温度升高导致的催化增强效应,结果证实主要贡 献来自等离激元热电子效应.他们认为 NH₃ 气分 解的速率决定步骤 (rate determining step, RDS) 是 N₂ 气生成脱附过程,等离激元热电子转移能显 著减低这一过程的活化能.

4.3 直接热电子转移过程

间接热电子转移过程是一个多步骤过程,效率 相对较低.研究人员在金属/半导体和金属/分子异 质结构中发现了更加有效的直接热电子转移过程: 即等离激元的衰减直接在半导体导带或分子激发 态上激发一个电子,这种一步的热电子转移过程比 间接热电子转移过程具有更高的效率和更快的动 力学过程.

Lian 研究组^[134] 在金属/半导体异质结构中观 测到了这种直接的热电子转移过程并称之为等离 激元诱导界面电荷转移跃迁机制 (pasmon-induced interfacial charge-transfer transition, PICTT), 图 8(a) 对比了间接热电子转移和 PICTT 过程. 在 CdSe-Au 纳米棒异质纳米结构中,由于两者的 强相互作用,导致等离激元共振的强烈衰减,等离 激元特征吸收峰消失,取而代之的是一个延伸到近 红外区间的连续吸收带.同时,瞬态吸收光谱显示 出由等离激元热电子转移导致的激子态漂白效应, 这个热电子转移过程的寿命在 20 fs 左右, 与等离 激元退相干的时间尺度相当, 而常见的间接热电子转移过程发生在 ps 左右. 这个过程被认为是等离 激元衰减直接在 CdSe 导带上生成了一个电子, 而 在界面处的 Au 中生成了一个空穴. 这种直接的热电子激发的量子效率达到了 24%, 远远高于常见的 间接热电子转移过程.

在金属/分子复合体系中也存在直接的热电子 转移过程,是等离激元化学界面弛豫 (chemical interface damping, CID) 的一种体现^[28,29],其结果 是在分子中产生一个电子,而在金属中产生一个空 穴.Boerigter 等^[135,136] 通过分析 Ag 纳米立方-亚 甲基蓝复合体系在不同激发波长的斯托克斯和反 斯托克斯拉曼光谱,认为直接的热电子转移过程是 光催化亚甲基蓝反应的主要途径.他们同时认为, 直接热电子转移可以将热电子转移到一些高能的 分子激发态上,催化间接热电子转移过程无法实现 的化学反应.如图 8(b) 所示,直接热电子转移可以 激发电子到激发态 III,而对于间接热电子转移过 程,需要很大的热电子能量才能实现这个过程,概 率较低.

等离激元诱导的直接热电子转移被认为是等 离激元耗散会在激子激发态上产生一个电子,而在 界面处的金属中产生一个空穴.前面讨论的等离激 元共振能量转移描述的是等离激元耗散激发了激 子跃迁.这两种机制都是超快的等离激元非辐射弛 豫过程,也即转移过程在等离激元耗散之前就能完 成.这需要等离激元与半导体或分子之间有比较强 的耦合.在这种情况下,其中能量或电荷转移过程 的物理图像还有待进一步的研究.Christopher 研 究组^[137]利用 5 nm 的 Pt 纳米颗粒作为光催化剂 实现 CO 氧化, 他们认为强有力的化学吸附在金属 表面的 CO 分子与金属之间形成了杂化态, 光照下共 振激发可以直接激发杂化态之间的电子跃迁 (图 9). 由于杂化态能级间距小,所需的光子能量较低.这 种强耦合体系以及类似的等离激元-激子强耦合对 于光催化的增强作用是一个值得探索的领域.



图 8 直接热电子转移过程 (a) 金属/半导体异质纳米结构中的间接热电子转移过程 (左), 直接激发界面电荷转移 (中) 和直接 热电子转移 PICTT 机制 (右)^[134]; (b) 金属/分子界面直接热电子激发 (左) 和间接热电子转移 (右)^[135]

Fig. 8. Direct hot electron transfer: (a) Plasmon-induced hot-electron transfer (left), direct metal-to-semiconductor interfacial charge transfer transition (middle) and plasmon-induced metal-to-semiconductor interfacial charge transfer transition^[134]; (b) direct formation of energetic electron-hole pair by plasmon decay (left) and indirect process by plasmon decay induced hot electron generation and transfer (right)^[135].



图 9 直接光激发金属-分子杂化态跃迁^[137] (a) 间接热电子转移; (b) 弱耦合情况下光激发分子 HOMO-LOMO 跃迁; (c) 强耦 合情况下光激发杂化态跃迁

Fig. 9. Direct photoexcitation of hybridized states^[137]: (a) Indirect photoexcitation hot charge transfer; (b) direct photoexcitation of intramolecular HOMO-LUMO transition in weakly coupled nanosystem; (c) direct photoexcitation of hybridized state transition in strongly coupled nanosystem.

5 总结与展望

金属表面等离激元共振能量转移、热电子转 移、场增强效应等机制可以用来增强光催化,实现 等离激元俘获光能的转化和有效利用. 尽管目前相 关领域的研究非常活跃,其内在物理机制仍有待揭 示,具体的解决方案也值得进一步地深入探究. 目前常见的等离激元金属材料包括 Au, Ag, Cu, Al等, Au因为其高稳定性在光催化中应用较广, Ag虽然等离激元性质优异,但是容易氧化,Cu也 面临这个问题. Al 的特点是紫外光敏感, 其可控制 备和形貌控制还有很大发展空间. 催化反应依赖表 面活性以及具有较高的分子选择性,光催化剂的微 观结构设计和可控制备显得非常重要.首先是对等 离激元金属结构形貌和尺寸的控制,以实现光谱调 控(波长、强度、多模式共振等)和局域场空间分布 的调控. 如果以等离激元金属表面作为活性位点, 特定晶面和高指数晶面对于催化活性有着重要的 影响. 如果将等离激元与活性半导体材料和催化活 性金属结合,复合纳米结构的空间结构、能带排 布、界面晶格质量等诸多因素都影响着最终的光催 化性能. 在实际应用中, 成本也是一个需要考虑的 问题. 另外, 其他非金属等离激元材料的研究及其 光催化应用也比较受关注,包括 Cu2-S, Cu2-Se, WO_{3-x}, MoO_{3-x}, Sn 掺杂的 In₂O₃, Al 掺杂的 ZnO 等.

充分理解等离激元增强效应及其内在物理机 制是推进等离激元光催化应用的前提.对于等离激 元-激子强耦合体系,深入理解 Fano 干涉引起的共 振能量转移和 Rabi 劈裂引起的能量交换振荡可以 对等离激元能量弛豫进行调控.而在等离激元热电 子弛豫方面,还需要从时间和空间分布特征等方面 深入理解和揭示热电子间接转移和直接转移过程 的物理机制.另外,目前对于热空穴操控的报道还 相对较少.对于解决这些问题,还需从多个方面继 续努力,包括基础理论模型和计算方法的发展、纳 米合成技术的发展、异质纳米结构的设计制备、超 快时间分辨和高分辨率空间探测技术等.金属表面 等离激元增强光伏和光催化等领域的研究进展和 突破,对于解决能源和环境问题,促进经济和社会 发展有着重要的意义.

参考文献

- Liu G L, Long Y T, Choi Y, Kang T, Lee L P 2007 Nat. Meth. 4 1015
- [2] Choi Y, Park Y, Kang T, Lee L P 2009 Nat. Nanotechnol. 4 742
- [3] Li J T, Cushing S K, Meng F K, Senty T R, Bristow A D, Wu N Q 2015 Nat. Photon. 9 601
- [4] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, Ahn T K, Mancal T, Cheng Y C, Blankenship R E, Fleming G R 2007 Nature 446 782
- [5] Mirkovic T, Ostroumov E E, Anna J M, van Grondelle R, Govindjee, Scholes G D 2017 Chem. Rev. 117 249
- [6] Förster T 1948 Ann. Phys. **437** 55
- [7] Selvin P R 2000 Nat. Struct. Biol. 7 730
- [8] Clapp A R, Medintz I L, Mattoussi H 2006 ChemPhysChem 7 47
- [9] Govorov A O, Lee J, Kotov N A 2007 Phys. Rev. B 76 125308
- [10] Su X R, Zhang W, Zhou L, Peng X N, Pang D W, Liu S D, Zhou Z K, Wang Q Q 2010 Appl. Phys. Lett. 96 043106
- [11] Su X R, Zhang W, Zhou L, Peng X N, Wang Q Q 2010 Opt. Express 18 6516
- [12] Lunz M, Gerard V A, Gun'ko Y K, Lesnyak V, Gaponik N, Susha A S, Rogach A L, Bradley A L 2011 Nano Lett. 11 3341
- [13] Cushing S K, Li J T, Meng F K, Senty T R, Suri S, Zhi M J, Li M, Bristow A D, Wu N Q 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 15033
- [14] Choi Y H, Kang T, Lee L P 2009 Nano Lett. 9 85
- [15] Fujishima A, Honda K 1972 Nature 238 37
- [16] Serpone N, Emeline A V 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 673
- [17] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A 2005 Jpn. J. Appl. Phys. 44 8269
- [18] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J L, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W 2014 Chem. Rev. 114 9919
- [19] Nakata K, Fujishima A 2012 J. Photoch. Photobio. C 13 169
- [20] Zhang X M, Chen Y L, Liu R S, Tsai D P 2013 Rep. Prog. Phys. 76 046401
- [21] Kale M J, Avanesian T, Christopher P 2014 ACS Catal. 4 116
- [22] Liu L Q, Zhang X N, Yang L F, Ren L T, Wang D F, Ye J H 2017 Natl. Sci. Rev. 4 761
- [23] Warren S C, Thimsen E 2012 Energ. Environ. Sci. 5 5133
- [24] Linic S, Aslam U, Boerigter C, Morabito M 2015 Nat. Mater. 14 567
- [25] Erwin W R, Zarick H F, Talbert E M, Bardhan R 2016 Energ. Environ. Sci. 9 1577
- [26] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 Nat. Nanotechnol. 10 25
- [27] Hartland G V, Besteiro L V, Johns P, Govorov A O 2017 ACS Energy Lett. 2 1641
- [28] Foerster B, Joplin A, Kaefer K, Celiksoy S, Link S, Sönnichsen C 2017 ACS Nano 11 2886
- [29] Zijlstra P, Paulo P M, Yu K, Xu Q, Orrit M 2012 Angew. Chem. 124 8477
- [30] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, Halas N J 2011 Science 332 702
- [31] Clavero C 2014 Nat. Photon. 8 95
- [32] Jia C C, Li X X, Xin N, Gong Y, Guan J X, Meng L A, Meng S, Guo X F 2016 Adv. Energy Mater. 6 1600431
- [33] Li W, Valentine J G 2017 Nanophotonics 6 177
- [34] Li X H, Zhu J M, Wei B Q 2016 Chem. Soc. Rev. 45 3145

- [35] Wang M Y, Ye M D, Iocozzia J, Lin C J, Lin Z Q 2016 Adv. Sci. 3 1600024
- [36] Ma X C, Dai Y, Yu L, Huang B B 2016 Light Sci. Appl. 5 e16017
- [37] DuChene J S, Tagliabue G, Welch A J, Cheng W H, Atwater H A 2018 Nano Lett. 18 2545
- [38] Schather A E, Manjavacas A, Lauchner A, Marangoni V S, DeSantis C J, Nordlander P, Halas N J 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 2060
- [39] Robatjazi H, Bahauddin S M, Doiron C, Thomann I 2015 Nano Lett. 15 6155
- [40] Ding S J, Yang D J, Li J L, Pan G M, Ma L, Lin Y J, Wang J H, Zhou L, Feng M, Xu H X, Gao S W, Wang Q Q 2017 Nanoscale 9 3188
- [41] Zhang Y C, He S, Guo W X, Hu Y, Huang J W, Mulcahy J R, Wei W D 2018 Chem. Rev. 118 2927
- [42] Park J Y, Kim S M, Lee H, Nedrygailov I I 2015 Acc. Chem. Res. 48 2475
- [43] Zhan C, Chen X J, Yi J, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 Nat. Rev. Chem. 2 216
- [44] Xie W, Schlucker S 2015 Nat. Commun. 6 7570
- [45] Cortes E, Xie W, Cambiasso J, Jermyn A S, Sundararaman R, Narang P, Schlucker S, Maier S A 2017 Nat. Commun. 8 14880
- [46] 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
- [47] 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
- [48] Huschka R, Zuloaga J, Knight M W, Brown L V, Nordlander P, Halas N J 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 12247
- [49] Furube A, Hashimoto S 2017 NPG Asia Mater. 9 e454
- [50] Wang S Y, Gao Y Y, Miao S, Liu T F, Mu L C, Li R G, Fan F T, Li C 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 11771
- [51] Zhai Y M, DuChene J S, Wang Y C, Qiu J J, Johnston-Peck A C, You B, Guo W X, DiCiaccio B, Qian K, Zhao E W, Ooi F, Hu D H, Su D, Stach E A, Zhu Z H, Wei W D 2016 Nat. Mater. 15 889
- [52] Fang Z Y, Wang Y M, Liu Z, Schlather A, Ajayan P M, Koppens F H L, Nordlander P, Halas N J 2012 ACS Nano 6 10222
- [53] Kang Y M, Najmaei S, Liu Z, Bao Y J, Wang Y M, Zhu X, Halas N J, Nordlander P, Ajayan P M, Lou J, Fang Z Y 2014 Adv. Mater. 26 6467
- [54] Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E 2016 Adv. Colloid Interface Sci. 229 80
- [55] Gilroy K D, Ruditskiy A, Peng H C, Qin D, Xia Y N 2016 *Chem. Rev.* **116** 10414
- [56] Govorov A O, Zhang H, Demir H V, Gun'ko Y K 2014 Nano Today 9 85
- [57] Fofang N T, Grady N K, Fan Z Y, Govorov A O, Halas N J 2011 Nano Lett. 11 1556
- [58] Hao Y W, Wang H Y, Jiang Y, Chen Q D, Ueno K, Wang W Q, Misawa H, Sun H B 2011 Angew. Chem. Int. Ed. 50 7824
- [59] Vasa P, Wang W, Pomraenke R, Lammers M, Maiuri M, Manzoni C, Cerullo G, Lienau C 2013 Nat. Photon. 7 128
- [60] Nan F, Zhang Y F, Li X G, Zhang X T, Li H, Zhang X H, Jiang R B, Wang J F, Zhang W, Zhou L, Wang J H, Wang Q Q, Zhang Z Y 2015 Nano Lett. 15 2705
- [61] Faucheaux J A, Fu J, Jain P K 2014 J. Phys. Chem. C 118 2710

- [62] Torma P, Barnes W L 2015 Rep. Prog. Phys. 78 013901
- [63] Li X G, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2018 Adv. Opt. Mater. 6 1800275
- [64] Yin T T, Jiang L Y, Shen Z X 2018 Chin. Phys. B 27 097803
- [65] Nan F, Cheng Z Q, Wang Y L, Zhang Q, Zhou L, Yang Z J, Zhong Y T, Liang S, Xiong Q H, Wang Q Q 2014 Sci. Rep. 4 4839
- [66] Ding S J, Nan F, Yang D J, Liu X L, Wang Y L, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2015 Sci. Rep. 5 9735
- [67] Bellessa J, Bonnand C, Plenet J C, Mugnier J 2004 Phys. Rev. Lett. 93 036404
- [68] Dintinger J, Klein S, Bustos F, Barnes W L, Ebbesen T W 2005 Phys. Rev. B 71 035424
- [69] Vasa P, Pomraenke R, Schwieger S, Mazur Y I, Kunets V, Srinivasan P, Johnson E, Kihm J E, Kim D S, Runge E, Salamo G, Lienau C 2008 Phys. Rev. Lett. 101 116801
- [70] Fofang N T, Park T H, Neumann O, Mirin N A, Nordlander P, Halas N J 2008 Nano Lett. 8 3481
- [71] Ni W H, Yang Z, Chen H J, Li L, Wang J F 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 6692
- [72] Ni W H, Ambjornsson T, Apell S P, Chen H J, Wang J F 2010 Nano Lett. 10 77
- [73] Zhang Y F, Yang D J, Wang J H, Wang Y L, Ding S J, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2015 Nanoscale 7 8503
- [74] DeLacy B G, Miller O D, Hsu C W, Zander Z, Lacey S, Yagloski R, Fountain A W, Valdes E, Anquillare E, Soljacic M, Johnson S G, Joannopoulos J D 2015 Nano Lett. 15 2588
- [75] Schlather A E, Large N, Urban A S, Nordlander P, Halas N J 2013 Nano Lett. 13 3281
- [76] Wurtz G A, Evans P R, Hendren W, Atkinson R, Dickson W, Pollard R J, Zayats A V, Harrison W, Bower C 2007 *Nano Lett.* 7 1297
- [77] Zheng Y B, Juluri B K, Jensen L L, Ahmed D, Lu M Q, Jensen L, Huang T J 2010 Adv. Mater. 22 3603
- [78] Sugawara Y, Kelf T A, Baumberg J J, Abdelsalam M E, Bartlett P N 2006 Phys. Rev. Lett. 97 266808
- [79] Liu W J, Lee B, Naylor C H, Ee H S, Park J, Johnson A T C, Agarwal R 2016 Nano Lett. 16 1262
- [80] Lee B, Liu W J, Naylor C H, Park J, Malek S C, Berger J S, Johnson A T C, Agarwal R 2017 Nano Lett. 17 4541
- [81] Wang S J, Li S L, Chervy T, Shalabney A, Azzini S, Orgiu E, Hutchison J A, Genet C, Samori P, Ebbesen T W 2016 Nano Lett. 16 4368
- [82] Cuadra J, Baranov D G, Wersall M, Verre R, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 Nano Lett. 18 1777
- [83] Zheng D, Zhang S P, Deng Q, Kang M, Nordlander P, Xu H X 2017 Nano Lett. 17 3809
- [84] Lawrie B J, Kim K W, Norton D P, Haglund R F 2012 Nano Lett. 12 6152
- [85] Wang H, Ke Y L, Xu N S, Zhan R Z, Zheng Z B, Wen J X, Yan J H, Liu P, Chen J, She J C, Zhang Y, Liu F, Chen H J, Deng S Z 2016 Nano Lett. 16 6886
- [86] Ding S J, Li X G, Nan F, Zhong Y T, Zhou L, Xiao X D, Wang Q Q, Zhang Z Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 177401
- [87] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 Nature 535 127
- [88] Santhosh K, Bitton O, Chuntonov L, Haran G 2016 Nat. Commun. 7 11823
- [89] Nan F, Ding S J, Ma L, Cheng Z Q, Zhong Y T, Zhang Y F, Qiu Y H, Li X G, Zhou L, Wang Q Q 2016 Nanoscale 8 15071

- [90] Cushing S K, Li J T, Bright J, Yost B T, Zheng P, Bristow A D, Wu N Q 2015 J. Phys. Chem. C 119 16239
- [91] Li J T, Cushing S K, Zheng P, Meng F K, Chu D, Wu N Q 2013 Nat. Commun. 4 2651
- [92] Wu N Q 2018 Nanoscale 10 2679
- [93] Atwater H A, Polman A 2010 Nat. Mater. 9 205
- [94] Wadell C, Antosiewicz T J, Langhammer C 2012 Nano Lett. 12 4784
- [95] Swearer D F, Zhao H Q, Zhou L N, Zhang C, Robatjazi H, Martirez J M P, Krauter C M, Yazdi S, McClain M J, Ringe E, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2016 Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 113 8916
- [96] Zhang C, Zhao H Q, Zhou L A, Schlather A E, Dong L L, McClain M J, Swearer D F, Nordlander P, Halas N J 2016 Nano Lett. 16 6677
- [97] Li K, Hogan N J, Kale M J, Halas N J, Nordlander P, Christopher P 2017 Nano Lett. 17 3710
- [98] Robatjazi H, Zhao H Q, Swearer D F, Hogan N J, Zhou L N, Alabastri A, McClain M J, Nordlander P, Halas N J 2017 Nat. Commun. 8 27
- [99] Chen K, Ding S J, Luo Z J, Pan G M, Wang J H, Liu J, Zhou L, Wang Q Q 2018 Nanoscale 10 4130
- [100] Mubeen S, Lee J, Singh N, Kramer S, Stucky G D, Moskovits M 2013 Nat. Nanotechnol. 8 247
- [101] Cushing S K 2017 Nat. Photon. 11 748
- [102] Petek H 2012 J. Chem. Phys. 137 091704
- [103] Narang P, Sundararaman R, Atwater H A 2016 Nanophotonics 5 96
- [104] Sundararaman R, Narang P, Jermyn A S, Goddard W A, Atwater H A 2014 Nat. Commun. 5 5788
- [105] Manjavacas A, Liu J G, Kulkarni V, Nordlander P 2014 ACS Nano 8 7630
- [106] Govorov A O, Zhang H 2015 J. Phys. Chem. C 119 6181
- [107] Brown A M, Sundararaman R, Narang P, Goddard W A, Atwater H A 2016 ACS Nano 10 957
- [108] Besteiro L V, Kong X T, Wang Z M, Hartland G, Govorov A O 2017 ACS Photon. 4 2759
- [109] Dal Forno S, Ranno L, Lischner J 2018 J. Phys. Chem. C 122 8517
- [110] Liu L Q, Ouyang S X, Ye J H 2013 Angew. Chem. Int. Ed. 52 6689
- [111] Ma L, Liang S, Liu X L, Yang D J, Zhou L, Wang Q Q 2015 Adv. Funct. Mater. 25 898
- [112] Naya S, Kume T, Akashi R, Fujishima M, Tada H 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 1251
- [113] Wang J H, Chen M, Luo Z J, Ma L, Zhang Y F, Chen K, Zhou L, Wang Q Q 2016 J. Phys. Chem. C 120 14805

- [114] Ma L, Yang D J, Luo Z J, Chen K, Xie Y, Zhou L, Wang Q Q 2016 J. Phys. Chem. C 120 26996
- [115] Li J T, Cushing S K, Zheng P, Senty T, Meng F K, Bristow A D, Manivannan A, Wu N Q 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 8438
- [116] Ma L, Chen K, Nan F, Wang J H, Yang D J, Zhou L, Wang Q Q 2016 Adv. Funct. Mater. 26 6076
- [117] Ma S, Chen K, Qiu Y H, Gong L L, Pan G M, Lin Y J, Hao Z H, Zhou L, Wang Q Q 2019 J. Mater. Chem. A 7 3408
- [118] Chen K, Ma L, Wang J H, Cheng Z Q, Yang D J, Li Y Y, Ding S J, Zhou L, Wang Q Q 2017 RSC Adv. 7 26097
- [119] Li Y Y, Wang J H, Luo Z J, Chen K, Cheng Z Q, Ma L, Ding S J, Zhou L, Wang Q Q 2017 Sci. Rep. 7 7178
- [120] Liu J, Chen K, Pan G M, Luo Z J, Xie Y, Li Y Y, Lin Y J, Hao Z H, Zhou L, Ding S J, Wang Q Q 2018 Nanoscale 10 19586
- [121] Zheng B Y, Zhao H Q, Manjavacas A, McClain M, Nordlander P, Halas N J 2015 Nat. Commun. 6 7797
- [122] Mubeen S, Hernandez-Sosa G, Moses D, Lee J, Moskovits M 2011 Nano Lett. 11 5548
- [123] de Arquer F P G, Mihi A, Kufer D, Konstantatos G 2013 ACS Nano 7 3581
- [124] Shiraishi Y, Yasumoto N, Imai J, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Ohtani B, Hirai T 2017 Nanoscale 9 8349
- [125] Wang F, Li C H, Chen H J, Jiang R B, Sun L D, Li Q, Wang J F, Yu J C, Yan C H 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 5588
- [126] Zheng Z K, Tachikawa T, Majima T 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 6870
- [127] Zheng Z K, Tachikawa T, Majima T 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 948
- [128] Aslam U, Chavez S, Linic S 2017 Nat. Nanotechnol. 12 1000
- [129] Rao V G, Aslam U, Linic S 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 643
- [130] Chavez S, Aslam U, Linic S 2018 ACS Energy Lett. 3 1590
- [131] Christopher P, Xin H L, Linic S 2011 Nat. Chem. 3 467
- [132] Christopher P, Xin H L, Marimuthu A, Linic S 2012 Nat. Mater. 11 1044
- [133] Zhou L A, Swearer D F, Zhang C, Robatjazi H, Zhao H Q, Henderson L, Dong L L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 Science 362 69
- [134] Wu K, Chen J, McBride J R, Lian T 2015 Science 349 632
- [135] Boerigter C, Campana R, Morabito M, Linic S 2016 Nat. Commun. 7 10545
- [136] Boerigter C, Aslam U, Linic S 2016 ACS Nano 10 6108
- [137] Kale M J, Avanesian T, Xin H L, Yan J, Christopher P 2014 Nano Lett. 14 5405

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis^{*}

Zhou Li¹⁾² Wang Qu-Quan¹⁾³[†]

 (Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of the Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

2) (The Wallace H. Coulter Department of Biomedical Engineering, Georgia Institute of Technology and

Emory University, Atlanta 30332, United States of America)

3) (The Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China)
 (Received 28 February 2019; revised manuscript received 16 April 2019)

Abstract

Plasmon resonance energy transfer refers to the coherent energy transfer via dipole-dipole coupling from surface plasmons to adjacent exciton nanosystems such as semiconductor quantum dots or dye molecules. The plasmon resonance energy transfer is a non-radiative plasmon decay pathway, which can also act as an available channel to extract the plasmon-harvested energy. In addition, hot electron relaxation (non-radiative channel) and scattering (radiative channel) are also the dissipation pathways of surface plasmon resonances. The plasmon-harvested energy can be effectively transferred to other nanosystems or converted into other energy forms through these correlated dissipation pathways. In this paper, the underlying mechanism and dynamics of the plasmon resonance energy transfer as well as the related energy and charge transfer processes (such as near field enhancement and coupling, far field scattering, plasmon-induced hot electron transfer) are introduced. The recent research progress of the plasmon-enhanced photocatalysis by energy and charge transfer is reviewed.

Keywords: surface plasmon, photocatalysis, energy transfer, charge transfer

PACS: 73.20.Mf, 82.65.+r, 84.60.-h, 34.70.+e

DOI: 10.7498/aps.68.20190276

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303402), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874293, 91750113, 11674254), the Hubei Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 2018CFB572), and the Young Talent Training Program of Wuhan University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: qqwang@whu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

等离激元材料和器件的动态调控研究进展

束方洲 范仁浩 王嘉楠 彭茹雯 王牧

Advances in dynamically tunable plasmonic materials and devices Shu Fang-Zhou Fan Ren-Hao Wang Jia-Nan Peng Ru-Wen Wang Mu 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147303 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190469 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190469 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

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展 Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

阴极荧光在表面等离激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence characterization 物理学报. 2017, 66(14): 144201 https://doi.org/10.7498/aps.66.144201

平面金属等离激元美特材料对光学Tamm态及相关激射行为的增强作用 Optical Tamm state and related lasing effect enhanced by planar plasmonic metamaterials 物理学报. 2015, 64(11): 114202 https://doi.org/10.7498/aps.64.114202

表面等离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

D3h和D4h等离激元超分子的Fano共振光谱的 子集合分解解释 Subgroup decomposition analyses of D3h and D4h plasmonic metamolecule Fano resonance spectrum 物理学报. 2016, 65(5): 057302 https://doi.org/10.7498/aps.65.057302

介质填充型二次柱面等离激元透镜的亚波长聚焦

Subwavelength light focusing using quadric cylinder surface plasmonic lens with gold film slits filled with dielectric 物理学报. 2016, 65(13): 137301 https://doi.org/10.7498/aps.65.137301

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

等离激元材料和器件的动态调控研究进展*

束方洲 范仁浩 王嘉楠 彭茹雯↑ 王牧‡

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室和物理学院,南京 210093)

(2019年4月1日收到; 2019年5月23日收到修改稿)

等离激元学连接着光子学和电子学,在光产生、显微显示、数据存储、光集成和光子芯片、传感技术和 纳米制造技术等方面展示出重要应用,正极大地促进既拥有纳米电子学的尺寸又兼有介电光子学速度的新 一代信息材料和器件的发展.但是,传统上绝大部分等离激元材料和器件都是基于静态的设计,即一旦被制 备,其性能也就确定,人们无法根据需求进行实时的主动调控.因此,近年来人们开始从应用需求出发,致力 于研制动态调控的等离激元材料和器件.本文总结等离激元材料和器件的动态调控研究进展,给出动态调控 等离激元材料和器件的基本原理,即通过动态改变材料中金属微纳结构的等效介电函数、动态调节系统外部 环境、动态控制结构中的耦合效应等,实现对等离激元材料和器件性能的实时动态控制.在此基础上,分别以 等离激元材料、等离激元超构材料、等离激元超构表面等为例,展示在电、光、力、温度、环境等外部作用下 相关材料和器件性能的实时改变和动态控制,期望推动发展新型亚波长光电功能材料和器件.

关键词: 等离激元材料和器件的动态调控,等离激元超构材料,等离激元超构表面 **PACS:** 73.20.Mf, 78.67.Pt, 78.67.-n **DOI:** 10.7498/aps.68.20190469

1 引 言

我们知道, 等离激元学将传统光学微观结构从 光的波长量级压缩到亚波长尺度, 在光产生、光集 成、数据存储、显微技术和纳米印刷技术等众多领 域呈现出重要的应用^[1-6]. 例如, 表面等离激元具 有场局域和场增强等特性, 从而等离激元材料可以 应用于单分子成像^[7]、纳米激光器^[8,9]、传感器^[10,11]、 纳米回路^[12-16]、非线性效应增强^[17-19]、拉曼增 强^[20,21]、荧光增强^[22,23]及其他领域^[24-27]. 又如, 等 离激元超构材料通过设计人工微结构来构造介电 函数和磁导率的特殊空间分布, 从而可以实现负折 射^[28,29]、超透镜^[30]、隐身斗篷^[31,32]、模拟引力透镜^[33]、 模拟光学黑洞^[34]、完美吸收^[35,36]等效应. 再如, 等 离激元超构表面利用人工微结构来构造平面光场 的振幅、相位和偏振分布,从而实现异常反射和折 射^[37]、平透镜^[38,39]、全息^[40]、光涡旋^[41]、波片^[42,43]、 光自旋霍尔效应^[44]等.目前,等离激元学正连接着 电子学和光子学,为构筑既拥有纳米电子学的尺 寸、又兼有介电光子学速度的新一代信息材料和器 件提供科学原理和有效的材料体系.但是,传统上 绝大部分等离激元材料和器件都是基于静态的设 计,即一旦被制备其性能也就确定,人们无法根据 需求进行实时的主动调控.因此,近年来人们开始 从应用需求出发,致力于研制动态调控的等离激元 材料和器件^[45-48].

本文总结和归纳国内外关于等离激元材料和 器件的动态调控研究进展,给出动态调控等离激元 材料和器件的基本原理,即通过动态改变材料中金

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303702) 和国家自然科学基金 (批准号: 11634005, 11674155) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: rwpeng@nju.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: muwang@nju.edu.cn

属微纳结构的等效介电函数、动态调节系统外部环 境、动态控制结构中的耦合效应等,实现对等离激 元材料和器件性能的实时动态控制;然后,举例说 明如何利用这些原理动态调控等离激元材料、等离 激元超构材料和等离激元超构表面以及相关器件; 最后对等离激元材料和器件的动态调控研究做了 一些讨论和展望,并对全文进行总结.

2 动态调控等离激元材料和器件的 基本原理

在金属纳米结构中,表面等离激元共振与金属 的介电函数直接相关.例如,对于一个孤立的球形 金属纳米颗粒,局域表面等离激元共振波长为^[12]

$$\lambda_{\rm LSP} = \lambda_{\rm p} \sqrt{2\varepsilon_{\rm d} + 1},\tag{1}$$

其中 λ_p 为金属的等离子体波长,与金属介电函数 有关; ε_d 为系统所处环境的介电函数.因此,动态 改变材料中金属微纳结构的等效介电函数可以实 现等离激元光学器件在响应频段的动态调控.介电 函数可动态调节的材料包括钇^[49]、镁^[50–54]、石墨 烯^[55–64]、半导体^[65,66]、透明导电氧化物^[67,68]等.如 图 1(a) 所示, Duan 等^[51]通过镁与氢气的化学反 应来动态调控等离激元纳米结构中的手性;又如 图 1(b) 所示, Fei 等^[58]实现电调控石墨烯等离 激元.

由 (1) 式可知, 在金属纳米结构中, 表面等离 激元共振波长与系统外部环境的介电函数 (ε_d) 也 相关.因此, 动态调节系统外部环境也可以实现等 离激元光学器件的动态控制.周围环境介电函数可 动态调节的材料包括石墨烯^[69–78]、液晶^[79–90]、透 明导电氧化物^[91–99]、半导体^[100–109]、聚合物^[110–120]、 锗锑碲^[121–133]、二氧化钒^[134–146]等.例如相变材料 锗锑碲^[121], 如图 1(c) 所示, 其常温时为非晶相, 高 温时为晶相, 可以实现介电函数的改变.

金属纳米结构之间相互耦合也可以影响表面 等离激元的共振波长.因此,动态控制结构中的耦 合效应也可实现等离激元光学器件的动态调控.结 构中耦合效应的控制可以通过使用柔性衬底^[147-154] 或施加力^[155-165]等方法实现.例如,Gao等^[155]通 过施加外力调控纳米结构中空气间隙,实现等离激 元诱导光透射的动态调控,如图1(d)所示.

综上,可以归纳出目前实现动态调控等离激元

材料和器件常采用的三种方案,即动态改变材料中 金属微纳结构的等效介电函数、动态调节系统外部 环境、动态控制结构中的耦合效应等.



图 1 动态可调等离激元材料和器件示意 (a)通过氢气 调控手性光学响应的工作原理^[51]; (b)通过红外纳米成像 观察石墨烯中电调控等离激元^[58]; (c)相变材料锗锑碲常 温时为非晶相,高温时为晶相^[121]; (d)亚波长小孔后等离 激元诱导的光透射动态调控^[155]

Fig. 1. Schematic of active plasmonic materials and devices: (a) Working principle of hydrogen regulation to the chiroptical response^[51]; (b) gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging^[58]; (c) GeSbTe is amorphous at room temperature, and crystalline at high temperature^[121]; (d) tunable interference of light behind subwavelength apertures^[155].

3 动态调控等离激元材料和器件

3.1 表面等离激元材料和相关器件

表面等离激元是电磁波与金属表面自由电子 耦合而形成的一种近场电磁模式^[7-27].表面等离激 元可分为传播型表面等离激元和局域型表面等离 激元.传播型表面等离激元可在金属与介质界面传 播,其垂直界面的场强呈指数衰减;局域型表面等 离激元则局域在金属纳米结构边缘.对于传播型表 面等离激元,其波矢为^[12]

$$K_{\rm SPP} = K_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm m} \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m} + \varepsilon_{\rm d}}},\tag{2}$$

其中 K_0 为自由空间入射光的波矢, ε_m 为金属的介 电函数, ε_d 为系统所处环境的介电函数. 由于传播 型表面等离激元的波矢与自由空间入射光的波矢 不匹配, 因此需要额外的波矢补偿才能激发传播型 表面等离激元. 利用光栅耦合来激发传播型表面等 离激元是一种常用的方式. 对于正入射一维光栅耦 合激发的传播型表面等离激元, 其激发波长为^[12]

$$\lambda = \frac{P}{i} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm m} \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m} + \varepsilon_{\rm d}}},\tag{3}$$

其中 P 为光栅周期, *i* 是正整数. 对于局域型表面 等离激元, 其激发波长与金属纳米颗粒的几何尺寸 有关, 而且也依赖于金属纳米颗粒之间的耦合^[12]. 对于孤立的球形金属纳米颗粒,局域型表面等离激 元激发波长由(1)式确定.由于表面等离激元具有 场局域和场增强特性,因此可以被用于单分子成 像^[7]、纳米激光器^[8,9]、传感器^[10,11]、纳米回路^[12-16]、 非线性效应增强^[17-19]、拉曼增强^[20,21]、荧光增强^[22,23] 及其他方面^[24-27].尽管人们可以通过改变几何参 数来调节这些器件的光学性质,但由于目前大部分 等离激元器件是静态不可调控的,一旦被制备完 成,其性能也就确定了.人们无法根据需求对其进 行主动的控制.然而在实际应用中,人们希望这些 器件的光学性质是动态可调的.根据表面等离激元 的分类,动态可调表面等离激元器件可分为动态可 调传播型表面等离激元器件和动态可调局域型表 面等离激元器件.

首先, 传播型表面等离激元可以被外场动态调控. 比如, Chen 等^[57]使用具有红外波段近场扫描功能的近场散射显微镜发射并探测锥形石墨烯纳



图 2 动态调节传播型表面等离激元 (a)通过散射扫描近场光学显微镜对传播型和局域型石墨烯等离激元成像^[57]; (b)利用液 晶实现对表面等离激元的热调控^[82]; (c)通过石墨烯接触调控等离激元波导的色散关系^[70]; (d)用于调控表面等离激元的平面外 设计的柔性超构表面^[154]

Fig. 2. Dynamically tune propagating surface plasmons: (a) Imaging propagating and localized graphene plasmons by scatteringtype scanning near-field optical microscopy^[57]; (b) thermal tuning of surface plasmon polaritons using liquid crystals^[82]; (c) tuning the dispersion relation of a plasmonic waveguide via graphene contact^[70]; (d) out-of-plane designed soft metasurface for tunable surface plasmon polariton^[154]. 米结构中的传播型表面等离激元,如图 2(a) 所示. 他们提供了等离激元场的空间图像,并发现其等离 激元的波长非常短, 仅为入射波长的 1/40. 他们利 用这种强大的光场受限将石墨烯纳米结构转变成 具有极小模式体积的可调等离激元微腔,通过对石 墨烯施加电压来调控腔共振,实现等离激元模式开 关,从而为基于石墨烯的光学晶体管的实现铺平了 道路. Cetin 等^[82] 通过在小孔阵列上覆盖一层液晶 来实现更广的光谱调节范围,如图 2(b) 所示. 通过 小孔阵列激发的表面等离激元可以实现异常透射, 其对周围环境折射率变化非常敏感. 当温度由 15 ℃ 变化到 33 ℃ 时, 液晶折射率的变化为 0.0317, 其 等离激元波长移动 19 nm. 特别在相变温度附近, 温度改变1℃,折射率的变化为0.02,其等离激元 波长移动 12 nm. 因此, 控制液晶取向为动态调节 光谱提供了一个非常有效的方案. Zhou 等^[70] 研究 了石墨烯覆盖的等离激元平板波导的色散关系,如 图 2(c) 所示. 在没有石墨烯的情况下, 光波照射纳 米结构波导时,由于表面电荷振荡和光的电磁场之 间的相互作用,表面等离激元始终在金属介质界面 处被激发;但是在具有石墨烯的平板波导中,石墨 烯的存在可以调节波导在可见光范围内的色散关 系,而且等离激元平板波导的色散关系可以通过石 墨烯掺杂和非线性效应来调节.该研究提供了一种 在硅芯片上动态控制等离激元波导色散关系的方 法,并有利于开发与石墨烯相关的有源光学器件. Liu 等[154] 设计了一个具有平面外结构的软表面来 调控表面等离激元,如图 2(d) 所示.利用机械形 变,他们在可见光和近红外范围内实现了连续可调 的等离激元共振. 与平面参照物相比, 他们的柔性 和双层超结构通过面外相互作用展现出多样的可 调性和显著的场增强.

其次,局域型表面等离激元也可以被动态调 控.例如,Sterl等^[50]设计的镁纳米盘结构,如图 3(a) 所示.当结构暴露于氢气中时,金属镁颗粒转化为 介质二氢化镁颗粒,并且介质二氢化镁颗粒可以在 氧气存在的情况下还原为金属镁颗粒.等离激元纳 米结构的消光光谱可以被重复地开关或保持在任 意中间状态,这为可调等离激元超构材料提供新的 视角.Abb等^[9]在透明导电氧化物 (ITO) 衬底上 实现了单个等离激元纳米天线皮秒全光控制,如 图 3(b) 所示. 他们观察到天线-ITO 混合系统的皮 秒响应,这与在非导电玻璃衬底上观察到的金天线 的瞬态漂白明显不同. 该现象可以通过 ITO 中自 由载流子的显著非线性来解释,其通过从金纳米天 线到导电氧化物的等离激元激发的热电子注入而 增强. Ou 等^[156]设计了一种新型的电可调等离激 元超构材料,如图 3(c) 所示. 对等离激元超构分子 施加几伏电压后,产生的静电力可以驱动这种超构 材料. 这些皮克质量的弹簧以兆赫兹频率被驱动从 而重构超构分子,并显著改变超构材料的透射和反 射光谱. Garcia 等^[67] 研究了透明导电氧化物纳米 晶薄膜中局域型等离激元,如图 3(d) 所示,即通过 电化学调节透明导电氧化物纳米晶薄膜中电子浓 度,从而动态且可逆地调节局域型等离激元. Jain 等^[66] 也研究了半导体硫化铜纳米棒中的局域 型等离激元,如图 3(e) 所示. 该研究利用硫化铜的 氧化还原反应动态调节局域型等离激元:氧化反应 使得纳米棒中形成铜空位,导致局域型等离激元共 振蓝移并且强度增加; 而还原反应使得铜空位被填 充,导致局域型等离激元共振红移并且强度减少.

基于可动态调控的传播型等离激元和局域型 等离激元,人们可以构造一系列可动态调控的等离 激元器件.接下来分别以等离激元彩色显示、等离 激元天线和等离激元调制器为例作一些说明.

近年来等离激元彩色显示已经带来了彩色显示科学的变革,这归功于其前所未有的亚波长分辨 率和高密度的光数据存储^[166].然而,通常等离激元 结构一旦被制备完成,它们的光学性质也就固定 了,从而限制了其潜在的应用.最近人们开始发展 等离激元彩色显示的动态控制.例如,Chen等^[52] 利用镁纳米颗粒实现了动态可调等离激元彩色显 示,如图 4(a)所示.镁纳米颗粒作为动态可调的像 素点,人们通过控制其氢化和脱氢过程,可实现动 态等离激元彩色显示.在选择的像素点进行信息编 码时,光学显微镜和扫描电子显微镜下都无法分 辨,只能通过氢气作为钥匙来解码,这可用于新的 信息加密和防伪.又如,Xu等^[117]通过在金属纳米 狭缝阵列上覆盖一层聚合物实现了电致变色开关, 如图 4(b)所示.通过改变排列周期可以实现全色



图 3 动态调控局域型表面等离激元 (a) 借助 10 nm 的钯催化层和 5 nm 的钛缓冲剂将镁颗粒转换成氢化镁,反之亦然^[50]; (b) 全光控制单个等离激元纳米天线-ITO 混合结构^[91]; (c) 一种在近红外频段下工作的电力驱动可重构的等离激元超构材料^[156]; (d) 动态调节掺杂纳米晶中表面等离激元共振^[67]; (e) 掺杂纳米晶作为氧化还原化学反应的等离激元探头^[66]

Fig. 3. Dynamically tune localized surface plasmons: (a) Switching of magnesium particles to magnesium hydride and vice versa with the aid of a 10 nm catalytic Pd layer and 5 nm Ti buffer^[50]; (b) all-optical control of a single plasmonic nanoantenna-ITO hybrid^[91]; (c) an electromechanically reconfigurable plasmonic metamaterial operating in the near-infrared^[156]; (d) dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals^[67]; (e) doped nanocrystals as plasmonic probes of redox chemistry^[66].

响应,而且具有较快的开关速度和较高的对比度. 再如,Shu等^[145]在二氧化钒薄膜上设计了银纳米 盘阵列来实现动态可调色彩,如图 4(c)所示.银纳 米盘阵列可以激发局域型表面等离激元,白光入射 时反射光呈某种颜色.当温度改变时,由于二氧化 钒介电函数的变化,局域型表面等离激元的共振波 长也随之变化,从而导致反射光的色彩改变.此外 银纳米盘阵列也可以用来设计图案,改变温度可重 构图案色彩.Tseng 等^[151]还通过将铝纳米结构阵 列和柔性衬底结合实现连续调节的等离激元色彩,



图 4 动态调控等离激元色彩 (a) 绘画作品的动态显示, 展示了黑/白显示和彩色显示之间的转换^[52]; (b) 利用液晶介电函数变 化实现快速高对比度的电致变色开关^[117]; (c) 基于二氧化钒相变动态可调等离激元彩色显示^[145]; (d) 二维动态调控铝等离激元阵 列实现全光谱响应^[151]

Fig. 4. Dynamically tune plasmonic colors: (a) Dynamic display of the artwork, showing transformations between black/white printing and color printing^[52]; (b) high-contrast and fast electrochromic switching enabled by the variation in permittivity of liquid crystals^[117]; (c) dynamic plasmonic color generation based on phase transition of vanadium dioxide^[145]; (d) two-dimensional active tuning of an aluminum plasmonic array for full-spectrum response^[151].

如图 4(d) 所示. 通过沿不同方向拉伸衬底, 结构散 射颜色可以变化到蓝色或红色, 跨过了整个可见光 谱. 他们使用不超过 35% 的应力平缓动态地调制 色彩. 利用该结构也可实现图案色彩开关, 这种设 计方案有潜力为下一代柔性光学器件打开大门. 等离激元天线也有很重要的应用.等离激元天 线可以使得光由自由空间转换到亚波长尺度,反之 亦然,这促进了人们在纳米尺度上进行光操纵^[167].



图 5 动态可调纳米天线 (a)利用二氢化钇与氢气反应实现纳米天线开关^[40]; (b)在 SmNiO₃薄膜上设计等离激元超构表面实 现对红外反射率的窄带调控^[168]; (c)石墨烯复合等离激元天线的宽带电调控^[60]; (d)超薄非线性超构表面中的动态超快可调慢光 效应^[19]

Fig. 5. Active plansonic nanoantennas: (a) Switchable nanoantennas by the interaction of yttrium dihydride with hydrogen^[49]; (b) narrowband tuning of infrared reflectivity in devices consisting of plasmonic metasurfaces patterned on SmNiO₃ thin films^[168]; (c) broad electrical tuning of graphene-loaded plasmonic antennas^[69]; (d) an actively ultrafast tunable giant slow-light effect in ultrathin nonlinear metasurfaces^[19].

在许多应用中,人们都希望动态控制天线的性质, 包括生物化学传感、可重构超构表面和微型光电器 件等. 最近, Strohfeldt 等^[49]利用氢气可逆地调节 钇纳米天线的等离激元共振,如图 5(a) 所示. 氢气 可导致金属相二氢化钇和绝缘体相三氢化钇之间 的相变. 尽管二氢化钇纳米结构表现出等离激元共 振现象,但转变成三氢化钇后其共振行为完全消 失. Li 等^[168] 在钙钛矿 SmNiO₃ 上设计铂纳米孔天 线,如图 5(b)所示.当钙钛矿处于光学透明态时, 入射红外光在纳米孔天线中激发强的等离激元共 振;当钙钛矿处于光学不透明态时,强的光学损耗 使等离激元共振衰减较大. Yao 等 69 通过结合金 属结构和石墨烯实现电调控等离激元器件,如图 5(c) 所示. 石墨烯在天线间隙作为电调控负载可以调控 天线的性质,对于石墨烯加载的天线,其电调控的 波长范围在中红外区域达到 650 nm 宽 (共振频率 的 10%), 他们使用双共振天线阵列来实现中红外 光强调制,最大调制深度超过 30%,带宽为 600 nm (共振频率 8%). Lu 等^[19] 在氧化锌纳米颗粒层与 石墨烯之间设计金纳米天线实现强的慢光效应,如 图 5(d) 所示. 该超构材料中与电磁感应透明相关 的等离激元模式因为光场强烈受限,使得在透明窗 口群速度大大减少. 泵浦光的强度只需 1.5 kW·cm⁻² 就可以在透明窗口中心实现 120 nm 的可调波长 范围,而且响应时间只需 42.3 ps.

等离激元调制器也很受人们关注.我们知道, 实现芯片尺度的光连接需要高速并且高效的光调 制器,但是目前使用的金属氧化物半导体 (CMOS) 调制器由于硅兼容材料中弱的非线性光学效应阻 碍了其尺寸的进一步减小^[17],而等离激元学为设 计高效的小型化调制器^[17]提供了思路.例如, Dicken 等^[169]在金属-介质等离激元干涉仪中通过 使用电光材料钛酸钡作为介质层实现对传播型等 离激元波矢的控制,如图 6(a)所示; Kim 等^[144]利 用相变材料二氧化钒来动态调控表面等离激元的 传播方向,如图 6(b) 所示,即利用二氧化钒的介电



图 6 等离激元调制器 (a) 钛酸钡薄膜等离激元干涉仪中电光调制^[169]; (b) 通过二氧化钒相变调控表面等离激元传播方向^[14]; (c) 基于锗锑碲相变动态控制表面等离激元波导^[125]; (d) 利用光致变色分子实现非易失性等离激元开关^[11]

Fig. 6. Plamsonic modulators: (a) Electrooptic modulation in thin film barium titanate plasmonic interferometers^[169]; (b) active directional switching of surface plasmon polaritons using the phase transition of vanadium dioxide^[144]; (c) active control of surface plasmon waveguides based on the phase transition of GeSbTe^[125]; (d) a nonvolatile plasmonic switch employing photochromic molecules^[111].

函数在相变前后变化较大,从而通过外部热激发做 动态调控; Rudé等^[125]利用相变材料锗锑碲调控 Au/SiO₂ 界面传播型等离激元,如图 6(c)所示,通 过光栅耦合,波长 1.55 µm 的垂直入射光转换成金 波导中传播型表面等离激元,该研究将脉冲激光 (波长 975 nm)入射到处于器件顶部的锗锑碲薄 膜,锗锑碲发生相变,即由非晶相转变为晶相,其 折射率和吸收系数都相应地增加,从而抑制等离激 元模式的传播; Pala等^[111]还将等离激元纳米结构 和光致变色分子结合,实现表面等离激元波导的全 光开关,如图 6(d)所示,通过泵浦光激发,系统中 分子在透明态和吸收态之间可逆切换,动态改变光 信号实现光开关.相关研究为研制高效的小型化调 制器提供了新思路.

3.2 等离激元超构材料和相关器件

超构材料是近年来发展起来的一类人工微结 构材料,该类材料可以通过人工设计介电函数和磁 导率的空间分布来实现自然界不存在的现象,例如 负折射^[28,29]、超透镜^[30]、隐身斗篷^[31,32]、模拟引力 透镜^[33]、模拟光学黑洞^[34]、完美吸收^[35,36]等效应. 许多超构材料基于金属微纳结构的设计,比如利用 金属条带中电共振来设计介电函数,利用开口环或 平行金属条带中磁共振来设计磁导率.因此,超构 材料可以在光频及红外波段融合等离激元的部分 性质,从而成为等离激元超构材料.但大部分等离 激元超构材料一旦被制备后其性质也就确定了,因 此发展动态可调的等离激元超构材料将会大大丰 富相关器件的性能及应用范围.

由于等离激元超构材料的设计核心是设计介 电函数和磁导率的空间分布,因而动态调节介电函 数和磁导率是动态可调等离激元超构材料的基础. 比如,Xiao等^[81]在可见光波段实现热调控超构材 料的负磁导率,如图 7(a)所示.通过在耦合金属纳 米条上覆盖一层液晶,当温度由 20 ℃增加到 50 ℃ 时,超构材料中磁共振波长由 650 nm 移动到 632 nm, 从而实验证实超构材料的负磁导率波长在可见光 区域的可调控特性.Cao等^[123]在金属渔网结构中 插入相变材料锗锑碲,如图 7(b)所示.当锗锑碲由 非晶相转变为晶相时介电函数发生较大变化,因此 渔网结构中的磁共振波长也发生较大变化,最终整 个结构的负折射率波长发生较大变化 (1300 nm), 从理论上展示了超构材料的负折射率波长在中红 外区域的可调控特性.

基于等离激元超构材料可以实现许多功能性器件.我们知道,增强光吸收可以提高光伏、探测器和传感器等器件的性能.最近几年利用超构材料 实现完美吸收受到了广泛关注^[170].目前大多数基


图 7 动态可调负折射率 (a) 超构材料中可调磁响应^[81]; (b) 基于相变材料可调负折射率超构材料^[123] Fig. 7. Dynamically tunable negative refractive index: (a) Tunable magnetic response of metamaterials^[81]; (b) tunable negative index metamaterials based on phase-change materials^[123], reprinted with permission from Ref. [123] © The Optical Society.

于超构材料的吸收器件都依赖于结构中的共振效 应,因此常常只能在较窄的波段增强吸收.发展动 态可调吸收器将会扩大吸收峰的波长范围.例如, Fang 等^[60] 设计了石墨烯纳米盘阵列实现了电调 控的光吸收,如图 8(a) 所示.相比于石墨烯,该结 构在红外波段的吸收由不到 3% 增加到 30%, 而且 吸收可以通过电压来调节,从而实验证实电调控红 外光吸收,展示了石墨烯纳米结构在红外电光器件 上可能的重要应用前景. Wang 等[141]利用二氧化 钒相变实现超构材料吸收开关,如图 8(b) 所示.当 二氧化钒处于绝缘体相时,由于结构中的磁共振激 发, 在波长 5 µm 附近存在完美吸收峰; 当二氧化 钒处于金属相时,由于顶部和底部金属结构短路, 磁共振不能被激发,波长选择性吸收关闭,理论给 出了热调控中红外光吸收,促进了可动态开关的超 构材料在能源和传感领域中的应用. Qu 等^[132]在 等离激元超构材料中插入锗锑碲实现动态调节热 辐射,如图 8(c) 所示. 当锗锑碲由非晶相转变为晶 相时, 典型的共振模式 (源于高阶磁共振与抗反射

共振耦合)由 6.51 µm 移动到 9.33 µm,实验证实 了热调控中红外区域的热辐射,为动态控制热辐射 在基础科学领域和能量采集应用上铺平了道路.

利用超构材料也可以有效地控制光的偏振态. 我们知道,光通信、激光科学、显微学和计量学对 光偏振的控制有很大需求,偏振还可用于化学和生 物系统探测等. 传统上, 人们可以通过使用宏观各 向异性晶体实现光的某些偏振态. 超构材料和超构 表面最近已被用于制备亚波长尺度高效的被动偏 振元件[41], 但是动态控制的偏振器件到目前为止 主要集中在微波和太赫兹波段. 最近, Fan 等^[161] 设计了一种三层金属光栅结构来动态调节太赫兹 波的偏转态,如图 9(a) 所示. 通过施加外力旋转这 三层金属光栅,可以将线偏振的太赫兹波旋转到任 意线偏振方向,偏振旋转主要来源于三层金属光栅 中的多波干涉,而且这样的偏振转换是宽带和高效 的,从而实验证实外部机械力可高效调控太赫兹波 的偏振态,在材料分析、无线通讯以及太赫兹成像 等领域具有许多潜在的应用.此外, Wang 等[87] 在 金属线栅和石墨烯之间插入液晶实现了可调太赫



图 8 动态可调吸收 (a) 石墨烯纳米盘阵列实现动态可调吸收增强^[60]; (b) 通过相变空间层实现可开关的超材料吸收器/发射器^[141]; (c) 基于相变材料锗锑碲超薄等离激元超构材料实现动态热辐射调控^[132]

Fig. 8. Dynamically tune optical absorption: (a) Active tunable absorption enhancement with graphene nanodisk arrays^[60]; (b) switchable wavelength-selective and diffuse metamaterial absorber/emitter with a phase transition spacer layer^[141]; (c) dynamic thermal emission control based on ultrathin plasmonic metamaterials including phase-changing material GST^[132].

兹波片,如图 9(b)所示.通过堆积两组结构,他们 实现了电调控 1/4 波片, 证实在太赫兹区域电调控 偏振态,可用于发展各种基于液晶动态可调的太赫 兹器件. Nicholls 等^[171] 通过设计金纳米棒阵列实 现了可见光偏振全光开关,偏振椭圆在皮秒时间可 达到 60°的旋转, 如图 9(c) 所示. 利用双曲超构材 料中强各向异性和非线性效应,通过改变控制光的 强度可以调节信号光的偏振态,而且这个效应具有 普遍性,可以在任何共振的、各向异性的、非线性 的纳米天线和超构表面中实现,适用于各种需要超 快控制偏振的光学应用和材料表征技术,实验证实 在可见光区域超快调控偏振态,将会在高分辨单分 子成像、量子信息处理、以及传感等领域具有潜在 的应用前景. Jia 等^[146]将二氧化钒覆盖在各向异 性的金属纳米结构上来动态调控反射光的偏转态, 如图 9(d) 所示. 当线偏振光垂直入射时, 室温下反 射光偏振沿某一方向,高温时反射光偏振沿另一方 向,从而实现了通过温度改变动态调控反射光的偏 振态,实验证实了热调控中红外光的偏振态,将在 各种光调制器、分子探测以及偏振成像等领域具有 许多潜在的应用.

超构材料还可以被用来控制材料的手性.手性 是现代化学中非常重要的研究方向,自然界分子的 手性可以通过外部激发重构分子结构来调节. 动态 控制等离激元超构材料的手性有潜力成为偏振敏 感成像器件和立体显示技术的关键元件[172],但是 通常很难实现,这是因为其涉及到超构分子的重 构,即由左手对映体到右手对映体或右手对映体到 左手对映体. 最近, Zhu 等^[95] 在超构材料中实现了 全光可调手性,如图 10(a) 所示. 超构分子由两个 扭曲的L形状纳米天线中间插入非线性透明导电 氧化物构成. 在弱的泵浦光 (40 kW/cm²) 激发下, 圆二色谱中峰向短波长方向移动 45 nm, 实验证实 了在近红外区域全光调控手性,不仅为实现超低能 量超快全光可调的手性创造可能,也为构建超高速 芯片集成的生物化学传感提供了一种方法. Cao 等^[127] 通过设计非手性相变超构材料在中红外区域实现 超快调节圆二色性,如图 10(b) 所示. 该结构在斜 入射时表现出强手性,并且通过锗锑碲在非晶相和 晶相切换在中红外区域实现宽的可调波长范围,从 理论上给出在中红外区域调控圆二色性的共振频 率,将会在超薄偏振旋转器、调制器和圆偏振器等 有许多应用. DNA 已被证明是构建复杂的三维机 构功能最多并且稳定的堆积块之一. Kuzyk 等^[163] 设计了一种可重构三维等离激元的超构分子,在纳 米尺度实现了 DNA 调制的构象变化, 如图 10(c)



图 9 动态可调偏振态 (a)自由可调宽带太赫兹波偏振旋转器^[161]; (b)石墨烯电极驱动的宽带可调液晶太赫兹波片^[87]; (c) 非线性各向异性超构材料实现超快产生与转换光的偏振态^[171]; (d)利用二氧化钒相变动态转换光的偏振态^[146]

Fig. 9. Dynamically tune the polarization states of light: (a) Feely tunable broadband polarization rotator for terahertz waves^[161]; (b) broadband tunable liquid crystal terahertz waveplates driven with porous graphene electrodes^[87]; (c) ultrafast synthesis and switching of light polarization in nonlinear anisotropic metamaterials^[171]; (d) dynamically switching the polarization state of light based on the phase transition of vanadium dioxide^[146].

所示. DNA 既充当组成材料来组装三维等离激元 纳米颗粒,同时也作为燃料激发超构分子到不同的 构象态. 当两个金纳米棒按照某一角度堆积时,呈 现某一种手性;按另一角度堆积时,呈现另一种手 性,证实在可见光区域动态调控手性,将会在生物 化学和生命科学等领域有重要的应用.

3.3 等离激元超构表面和相关器件

超构表面是通过在二维平面上设计微纳结构, 实现对平面内光场振幅、相位和偏振的分布进行人



图 10 动态可调手性 (a) 动态调控非线性超构材料中手性^[95]; (b) 非手性相变超构材料实现超快调节圆二色性^[127]; (c) 可重构 的三维等离激元超构分子^[163]

Fig. 10. Dynamically tunable chirality: (a) Active control of chirality in nonlinear metamaterials^[95]; (b) achiral phase change metamaterials for ultrafast tuning of giant circular conversion dichroism^[127]; (c) reconfigurable 3D plasmonic metamolecules^[163].

工设计的二维及准二维的光学器件,可以具有异常 反射和折射^[37]、平透镜^[38,39]、全息^[40]、光涡旋^[41]、 波片^[42,43]、光自旋霍尔效应^[44]等特性.在光频及红 外波段,超构表面通常采用金属纳米结构,通过金 属纳米结构中局域表面等离激元共振来设计平面 内光场振幅、相位和偏振分布.超构表面由于融合 了等离激元的部分性质从而通常被称为等离激元 超构表面.然而,大部分等离激元超构表面一旦被 制备完成,其性质也就确定了,因此发展动态可调 的等离激元超构表面将会大大丰富相关器件的性 能以及应用范围.

我们知道,等离激元超构表面可以实现异常反 射和折射,这些功能的实现需要在一个周期单元里 设计一系列纳米结构.这些纳米结构反射光或透射 光的振幅和偏振相同,而相位按一定梯度分布.其 异常反射角为^[41]

$$\theta_{\rm r} = \arcsin\left(\sin\theta_{\rm i} + \frac{1}{n_{\rm i}k_0}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right),$$
(4)

而异常折射角为[41]

$$\theta_{\rm t} = \arcsin\left(\frac{n_{\rm i}}{n_{\rm t}}\sin\theta_{\rm i} + \frac{1}{n_{\rm t}k_0}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right),$$
(5)

其中 θ_i 为入射角, n_i 为入射光区域介质折射率, n_t 为折射光区域介质折射率, k₀ 为入射光波矢, dφ/dx 为相位梯度^[41].为了实现动态可调的异常 反射和折射,需要设计动态可调的相位梯度.最近, Zou 等^[124]设计了一种基于相变材料 (锗锑碲)的 可调反射阵列,实现了在一个光源和两个接收器之 间的动态光学连接,如图 11(a)所示.通过在锗锑 碲的两个态之间切换,该反射阵列可以在两个接收 器中切换光学连接.他们在可调反射阵列中使用两 种天线实现完全控制反射光的波前,并在光通信波 长 1.55 μm 实现光束方向控制,从而理论给出了在



图 11 动态可调异常反射和折射 (a) 基于相变材料的可调反射阵列^[124]; (b) 电调控导电氧化物超构表面^[97]; (c) 可拉伸衬底上的可调超构表面^[148]

Fig. 11. Dynamically tunable anomaly reflection and refraction: (a) Phase change material based tunable reflectarray^[124], reprinted with permission from Ref.[124] O The Optical Society; (b) gate-tunable conducting oxide metasurfaces^[97]; (c) tunable metasurface on a stretchable substrate^[148].

近红外区域调控反射方向,为基于相变材料光学天 线和天线阵列实现动态光学开关和路由创造了可 能. Huang 等^[97] 设计了电调控超构表面能够电控 制反射平面波的相位和振幅,如图 11(b) 所示.他 们利用场效应调制透明导电氧化物的复折射率实 现可调功能. 通过电控制超构表面的结构单元可以 调节衍射光的方向,从而实验证实了电调控近红外 光的衍射方向,为超薄光学器件在成像和传感技术 上的应用铺平了道路. Ee 等[148] 将金纳米棒阵列构 造在可拉伸的聚合物衬底上,如图 11(c) 所示.通 过对超构表面的机械拉伸可以改变结构的排列周 期,从而在可见光频率范围连续调节波前方向:衬 底的拉伸导致波长为 632.8 nm 的光的异常折射角 由 11.4°变化到 14.9°, 实验证实了机械力调控可见 光的折射方向,将会在信息技术、集成光学和光通 信等有许多应用.

平透镜也是超构表面的一个重要应用.为了实现平透镜,超构表面空间相位分布需要满足^[152]

$$\varphi = \pm k \left(\sqrt{r^2 + f^2} - f \right), \tag{6}$$

其中 k 为波矢, r 为径向位置, f 为焦距^[152].为了实 现动态可调平透镜,需要动态调节相位分布.近年 来, Wang 等^[74] 将超构表面和石墨烯结合实现了 中红外动态可调的透镜. 通过调节石墨烯上门电 压,可以动态控制透镜的焦距,从理论上提出电调 控中红外光的聚焦透镜,将会在三维光学成像、探 测和传感等有许多应用. Yu 等^[142] 通过设计金和 二氧化钒纳米圆环结构实现中红外焦距可调的等 离激元透镜,如图 12(a) 所示.当用径向偏振光照 射时,通过改变温度可以在近场和远场之间动态调 节完美圆对称焦点,而且总是可以在超越衍射极限 下被聚焦,从理论上提出热调控中红外光的聚焦透 镜,将会在光数据存储、超分辨成像和微型光学器 件等领域有重要的应用. Chen 等^[126]在光栅狭缝 中填充锗锑碲实现可调的透镜,如图 12(b) 所示. 通过改变锗锑碲的结晶程度,每个狭缝的共振波长 会发生变化,导致波长 1.55 µm 的电磁波相位调制



图 12 动态可调透镜 (a) 基于径向偏振光照射的复合纳米环的在近场和远场之间的动态可调的等离激元透镜^[142]; (b) 基于相 变材料的平面透镜调控光的相前^[126]

Fig. 12. Active plasmonic metalenses: (a) dynamically tunable plasmonic lens between the near and far fields based on composite nanorings illuminated with radially polarized light^[142]; (b) engineering the phase front of light with phase-change material based planar lenses^[126].

高达0.56π. 基于该几何固定的平台, 通过控制每个 狭缝中锗锑碲的结晶程度来构建不同的相前, 可以 实现各种远程聚焦图案, 在实验上证实在近红外区 域光调控透镜, 将会在光学回路和成像上有重要的 应用.

利用超构表面也可以有效地调控光的偏振态. 相比于超构材料,超构表面的厚度更薄且易于集成.例如,Cheng等^[59]通过将石墨烯设计成L形状纳米结构实现中红外波长可调的宽带偏振转换,如图 13(a)所示.该结构可以将线偏振光旋转 90°,而且通过改变石墨烯的费米能级可以动态调节偏振转换实现宽带效应.该工作理论证实了电调控中红外光的偏振态,将会在光学、分析化学、分子生物学等领域有重要的应用.而且 Ren 等^[119]提出新的光重构混合超构表面,实现了在可见光频率下的偏振调节,如图 13(b)所示.他们通过光激发开关 等离激元模式和乙醛红开关层中双同质异构态的 耦合条件实现调节功能,通过4mW光能量实现 透射偏振方位角变化超过20°,实验证实了在可见 光区域全光调控偏振态,将为微型化偏振调制器 件、光显示器件以及编码器等应用带来突破.

超构表面的另一个重要应用是发展全息技术. 传统的多像素超构表面通过控制入射光的偏振可 以产生不同的全息图案.但是,人们通过扫描入射 光的偏振很容易解密全息图案.这阻碍了超构表面 全息在数据安全和光信息加密等方面的应用.最 近 Yu 等^[54]利用 Janus 超构表面实现了可动态调 控的全息,解决了上述难题,如图 14(a)所示.他们 使用两组像素点设计相位分布实现两种不同的全 息图案,加氢气前后样品产生不同的全息图案,加 密信息不能通过扫描入射光的偏振态来破解,氢气 成为解码关键.该工作在实验上证实了在可见光区



图 13 动态可调偏振态 (a) 基于石墨烯纳米结构动态可 调的宽带中红外偏振变换器^[59]; (b) 通过光调控实现光偏 振态转换的可重构超构表面^[119]

Fig. 13. Dynamically tune the polarization states of light: (a) Dynamically tunable broadband mid-infrared cross polarization converter based on graphene nanostructures^[59]; (b) reconfigurable metasurfaces that enable light polarization control by light^[119].

域通过化学反应调控全息,将会在新的数据存储、 光通讯、现代加密和安全上有重要的应用.另外, Malek 等^[150]通过在可拉伸的聚合物衬底上构造金 纳米棒也实现了可重构的超构表面全息,如图 14(b) 所示.超构表面全息具有三个成像平面,当对衬底 拉伸时全息图像变大并且成像平面的位置也发生 改变.通过拉伸样品,多个不同全息成像的开关显 示可以被实现,从而实验证实了机械力调控可见光 区域的全息,为动态重构光通信和显示创造了可 能性.

4 讨论与展望

值得提到的是,以上涉及的动态可调等离激元 材料和器件的工作波段包括可见光区、近红外、中 远红外以及太赫兹波段等,各工作频段主要选用的 材料如下:在可见光波段,主要采用镁、石墨烯、二 氧化钒、液晶、透明导电氧化物、各种半导体、各种 聚合物等材料;在近红外波段,主要采用钇、锗锑



图 14 动态可调全息 (a) 可见光谱下的动态 Janus 超构 表面全息^[54]; (b) 可拉伸衬底上的应变多重超构表面全息^[150] Fig. 14. Dynamically tunable holograms: (a) Dynamic Janus metasurface holograms in the visible spectral region^[54]; (b) strain multiplexed metasurface holograms on a stretchable substrate^[150].

碲、二氧化钒、液晶、透明导电氧化物、各种半导体、各种聚合物等材料;在中远红外波段,主要采用石墨烯、锗锑碲、二氧化钒、透明导电氧化物、各种半导体等材料;在太赫兹波段,主要采用石墨烯、二氧化钒、液晶、各种半导体等材料.

迄今为止, 通过引入多种调制方式和多种结构 成分, 可以实现多种可动态调控的等离激元材料和 器件, 并且业已实现的那些等离激元结构具有较高 的设计灵活性, 但是未来构建高性能动态可调的等 离激元结构仍然存在许多挑战^[45,47,48]. 第一, 材料 受限. 比如, 已有的可作为周围环境的材料在可见 光和红外波段介电函数的变化相对较小, 导致动态 调控器件性能的幅度不大; 又如, 利用相变材料实 现动态可调等离激元材料的大部分概念目前只证 实能在两态之间切换, 导致可动态改变的性质很受 限制; 再比如, 目前人们通常使用金属材料, 从而 总是伴随着内禀损耗, 影响器件性能. 第二, 制备 技术受限. 尽管目前刻蚀技术可以精确控制金属纳 米结构的几何, 但金属纳米结构的制备步骤复杂, 制作成本高且耗时长,不能满足大面积制造的要求.第三,动态调控的效率受限.比如,虽然强的光 泵浦可以提供超快的等离激元调控,适合某些特定 应用,但存在功耗高和破坏性热累积等缺点.

为了克服这些局限性和挑战性,未来的研究期 望可以在以下几个方面做些努力. 第一, 探索新型 亚波长材料,特别是发展一些金属/介电等复合微 结构材料,包括研制新型纯介质微结构材料,用于 构造动态调控等离激元器件的多方面需求.当前, 低损耗、高折射率的介质或半导体纳米结构正成为 研究热点,相关研究在实现光学器件的多功能以及 与 CMOS 兼容等方面具有优势 [173]. 可以预期, 未 来有关动态调控金属、介质、半导体 (包括某些二 维材料)等复合微纳结构的光学性质将备受关注, 多种材料的引入以及多种结构的组合必将提供更 多的调控自由度. 第二, 发展动态调控新原理, 比 如多个等离激元结构协同作用以促进多功能调控 和性能优化.目前大部分动态可调的等离激元器件 是针对整个样品进行调控的,未来将逐渐过渡到多 功能集成,并且各功能单元可以进行独立的动态控 制,从而实现对等离激元集成器件的动态协同操 控. 另外, 还可以将动态可调等离激元结构从经典 电动力学扩展到量子力学领域,例如发展动态可调 量子等离激元材料和器件^[48],在等离激元学和电 子学之间建立更紧密的关联. 第三, 发展可以制作 大面积动态可调等离激元结构的先进新技术和新 方法. 除了聚焦离子束刻蚀和电子束光刻等微纳结 构制备技术以外,近年来激光干涉刻蚀[174]、自组 装[175,176]、纳米压印[177]等技术逐渐应用于制备等 离激元结构,这些技术具有运用灵活、成本较低、 并且适合大面积制作等特点,但是在深度亚波长等 离激元结构的大面积制备方面仍然存在问题. 可以 预期,随着微纳加工和制备新技术的飞速发展,动 态调控等离激元材料和器件的研究必将得到更加 蓬勃的发展.

5 结 论

本文总结了工作频段处于可见光至太赫兹波 段的范围内等离激元材料和器件的动态调控研究 进展(由于文章篇幅限制,没有涉及电磁波谱的其 他频段),阐述了动态调控等离激元材料和器件的 基本原理,即通过动态改变材料中金属微纳结构的 等效介电函数、动态调节系统外部环境、动态控制 结构中的耦合效应等,实现对等离激元材料和器件 性能的实时动态控制.并且分别以等离激元材料、 等离激元超构材料、等离激元超构表面等为例,展 示在电、光、力、温度、环境等外部作用下相关材料 和器件性能的实时改变和动态控制.相关研究目前 还处于起步阶段,期望借此能推动发展新型亚波长 光电功能材料和器件,应用于在动态显微显示、动 态数据存储、光动态集成和新型光子芯片、实时传 感技术等领域.

参考文献

- [1] Ritchie R H 1957 Phys. Rev. 106 874
- [2] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 Nature 391 667
- [3] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 Phys. Rev. Lett. 83 4357
- [4] Xu H, Käll M 2002 Phys. Rev. Lett. 89 246802
- [5] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 Nature 424 824
- [6] Ozbay E 2006 Science **311** 189
- [7] 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
- [8] Ma R M, Oulton R F, Sorger V J, Bartal G, Zhang X 2011 Nat. Mater. 10 110
- [9] Lu J, Xu C, Dai J, Li J, Wang Y, Lin Y, Li P 2015 ACS Photonics 2 73
- [10] Ren M, Pan C, Li Q, Cai W, Zhang X, Wu Q, Fan S, Xu J 2013 Opt. Lett. 38 3133
- [11] Chen W, Zhang S, Deng Q, Xu H 2018 Nat. Commun. 9 801
- [12] Maier S A 2007 Plasmonics: Fundamentals and Applications (New York: Springer)
- [13] Liu S D, Cheng M T, Yang Z J, Wang Q Q 2008 Opt. Lett.
 33 851
- [14] Guo X, Qiu M, Bao J, Wiley B J, Yang Q, Zhang X, Ma Y, Yu H, Tong L 2009 *Nano Lett.* 9 4515
- [15] Hu Q, Xu D H, Zhou Y, Peng R W, Fan R H, Fang N X, Wang Q J, Huang X R, Wang M 2013 Sci. Rep. 3 3095
- [16] Wei H, Tian X, Pan D, Chen L, Jia Z, Xu H 2015 Nano Lett. 15 560
- [17] Schuller J A, Barnard E S, Cai W, Jun Y C, White J S, Brongersma M L 2010 Nat. Mater. 9 193
- [18] Xue C H, Jiang H T, Lu H, Du G Q, Chen H 2013 Opt. Lett. 38 959
- [19] Lu C, Hu X, Shi K, Hu Q, Zhu R, Yang H, Gong Q 2015 Light Sci. Appl 4 e302
- [20] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 Nature 464 392
- [21] Li Z Y 2015 *EPL* **110** 14001
- [22] Gu Y, Huang L, Martin O J F, Gong Q 2010 Phys. Rev. B 81 193103
- [23] Yi M, Lu C, Gong Y, Qi Z, Cui Y 2014 Opt. Express 22 29627
- [24] Huang C P, Yin X G, Wang Q J, Huang H, Zhu Y Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 016402

- [25] Shi X, Han D, Dai Y, Yu Z, Sun Y, Chen H, Liu X, Zi J 2013 Opt. Express 21 28438
- [26] Cheng G, Qin W, Lin M H, Wei L, Fan X, Zhang H, Gwo S, Zeng C, Hou J G, Zhang Z 2017 Phys. Rev. Lett. 119 156803
- [27] Shi W B, Liu L Z, Peng R, Xu D H, Zhang K, Jing H, Fan R H, Huang X R, Wang Q J, Wang M 2018 Nano Lett. 18 1896
- [28] Liu Y, Zhang X 2011 Chem. Soc. Rev. 40 2494
- [29] Xiong X, Wang Z W, Fu S J, Wang M, Peng R W, Hao X P, Sun C 2011 Appl. Phys. Lett. 99 181905
- [30] Fang N, Lee H, Sun C, Zhang X 2005 Science 308 534
- [31] Ma H F, Cui T J 2010 Nat. Commun. 1 21
- [32] Wu K, Cheng Q, Wang G P 2016 J. Opt. 18 044001
- [33] Sheng C, Liu H, Wang Y, Zhu S N, Genov D A 2013 Nat. Photonics 7 902
- [34] Bai Q, Chen J, Shen N H, Cheng C, Wang H T 2010 Opt. Express 18 2106
- [35] Hao J, Wang J, Liu X, Padilla W J, Zhou L, Qiu M 2010 Appl. Phys. Lett. 96 251104
- [36] Xiong X, Jiang S C, Hu Y H, Peng R W, Wang M 2013 Adv. Mater. 25 3994
- [37] Sun S, He Q, Xiao S, Xu Q, Li X, Zhou L 2012 Nat. Mater. 11 426
- [38] Tang D, Wang C, Zhao Z, Wang Y, Pu M, Li X, Gao P, Luo X 2015 Laser Photonics Rev. 9 713
- [39] Wang S, Wu P C, Su V C, Lai Y C, Chen M K, Kuo H Y, Chen B H, Chen Y H, Huang T T, Wang J H, Lin R M, Kuan C H, Li T, Wang Z, Zhu S, Tsai D P 2018 Nat. Nanotechnol. 13 227
- [40] Xie Z, Lei T, Si G, Wang X, Lin J, Min C, Yuan X 2017 ACS Photonics 4 2158
- [41] Chen H T, Taylor A J, Yu N 2016 Rep. Prog. Phys. 79 076401
- [42] Jiang S C, Xiong X, Hu Y S, Hu Y H, Ma G B, Peng R W, Sun C, Wang M 2014 Phys. Rev. X 4 021026
- [43] Jiang S C, Xiong X, Hu Y S, Jiang S W, Hu Y H, Xu D H, Peng R W, Wang M 2015 *Phys. Rev. B* 91 125421
- [44] Yin X, Ye Z, Rho J, Wang Y, Zhang X 2013 Science 339 1405
- [45] Zheludev N I, Kivshar Y S 2012 Nat. Mater. 11 917
- [46] Fan K, Padilla W J 2015 Mater. Today 18 39
- [47] Wuttig M, Bhaskaran H, Taubner T 2017 Nat. Photonics 11 465
- [48] Jiang N, Zhuo X, Wang J 2018 Chem. Rev. 118 3054
- [49] Strohfeldt N, Tittl A, Schäferling M, Neubrech F, Kreibig U, Griessen R, Giessen H 2014 Nano Lett. 14 1140
- [50] Sterl F, Strohfeldt N, Walter R, Griessen R, Tittl A, Giessen H 2015 Nano Lett. 15 7949
- [51] Duan X, Kamin S, Sterl F, Giessen H, Liu N 2016 Nano Lett. 16 1462
- [52] Chen Y, Duan X, Matuschek M, Zhou Y, Neubrech F, Duan H, Liu N 2017 Nano Lett. 17 5555
- [53] Li J, Kamin S, Zheng G, Neubrech F, Zhang S, Liu N 2018 Sci. Adv. 4 eaar6768
- [54] Yu P, Li J, Zhang S, Jin Z, Schütz G, Qiu C W, Hirscher M, Liu N 2018 Nano Lett. 18 4584
- [55] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M, Hao Z, Bechtel H A, Liang X, Zettl A, Shen Y R, Wang F 2011 Nat. Nanotechnol. 6 630
- [56] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P, Xia F 2012 Nat. Nanotechnol. 7 330
- [57] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenović M, Centeno A, Pesquera A,

Godignon P, Elorza A Z, Camara N, García de Abajo F J, Hillenbrand R, Koppens F H L 2012 Nature **487** 77

- [58] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, Bao W, McLeod A S, Wagner M, Zhang L M, Zhao Z, Thiemens M, Dominguez G, Fogler M M, Castro Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2012 Nature 487 82
- [59] Cheng H, Chen S, Yu P, Li J, Xie B, Li Z, Tian J 2013 Appl. Phys. Lett. 103 223102
- [60] Fang Z, Wang Y, Schlather A E, Liu Z, Ajayan P M, García de Abajo F J, Nordlander P, Zhu X, Halas N J 2014 Nano Lett. 14 299
- [61] Ni G X, Wang L, Goldflam M D, Wagner M, Fei Z, McLeod A S, Liu M K, Keilmann F, Özyilmaz B, Castro Neto A H, Hone J, Fogler M M, Basov D N 2016 *Nat. Photonics.* 10 244
- [62] Lundeberg M B, Gao Y, Asgari R, Tan C, van Duppen B, Autore M, Alonso-González P, Woessner A, Watanabe K, Taniguchi T, Hillenbrand R, Hone J, Polini M, Koppens F H L 2017 Science 357 187
- [63] Iranzo D A, Nanot S, Dias E J C, Epstein I, Peng C, Efetov D K, Lundeberg M B, Parret R, Osmond J, Hong J Y, Kong J, Englund D R, Peres N M R, Koppens F H L 2018 *Science* 360 291
- [64] Ni G X, McLeod A S, Sun Z, Wang L, Xiong L, Post K W, Sunku S S, Jiang B Y, Hone J, Dean C R, Fogler M M, Basov D N 2018 Nature 557 530
- [65] Dorfs D, Härtling T, Miszta K, Bigall N C, Kim M R, Genovese A, Falqui A, Povia M, Manna L 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 11175
- [66] Jain P K, Manthiram K, Engel J H, White S L, Faucheaux J A, Alivisatos A P 2013 Angew. Chem. Int. Ed. 52 13671
- [67] Garcia G, Buonsanti R, Runnerstrom E L, Mendelsberg R J, Llordes A, Anders A, Richardson T J, Milliron D J 2011 *Nano Lett.* 11 4415
- [68] Runnerstrom E L, Llordés A, Lounis S D, Milliron D J 2014 Chem. Commun. 50 10555
- [69] Yao Y, Kats M A, Genevet P, Yu N, Song Y, Kong J, Capasso F 2013 Nano Lett. 13 1257
- [70] Zhou Y, Wang C, Xu D H, Fan R H, Zhang K, Peng R W, Hu Q, Wang M 2014 *EPL* 107 34007
- [71] Zhou Y, Dong Y Q, Zhang K, Peng R W, Hu Q, Wang M 2014 EPL 107 54001
- [72] Zhou Y, Dong Y Q, Fan R H, Hu Q, Peng R W, Wang M 2014 Appl. Phys. Lett. 105 041114
- [73] Miao Z, Wu Q, Li X, He Q, Ding K, An Z, Zhang Y, Zhou L 2015 Phys. Rev. X 5 041027
- [74] Wang Z, Hu B, Li B, Liu W, Li X, Liu J, Wang Y 2016 Mater. Res. Express 3 115011
- [75] Kim T T, Oh S S, Kim H D, Park H S, Hess O, Min B, Zhang S 2017 Sci. Adv. 3 e1701377
- [76] Sherrott M C, Hon P W C, Fountaine K T, Garcia J C, Ponti S M, Brar V W, Sweatlock L A, Atwater H A 2017 Nano Lett. 17 3027
- [77] Zhou Y, Zhu Y Y, Zhang K, Wu H W, Peng R W, Fan R H, Wang M 2017 Opt. Express 25 012081
- [78] Zeng B, Huang Z, Singh A, Yao Y, Azad A K, Mohite A D, Taylor A J, Smith D R, Chen H T 2018 Light Sci. Appl. 7 51
- [79] Kossyrev P A, Yin A, Cloutier S G, Cardimona D A, Huang D, Alsing P M, Xu J M 2005 Nano Lett. 5 1978
- [80] Wang X, Kwon D H, Werner D H, Khoo I C, Kildishev A V, Shalaev V M 2007 Appl. Phys. Lett. 91 143122
- [81] Xiao S, Chettiar U K, Kildishev A V, Drachev V, Khoo I C,

Shalaev V M 2009 Appl. Phys. Lett. $\mathbf{95}$ 033115

- [82] Cetin A E, Mertiri A, Huang M, Erramilli S, Altug H 2013 Adv. Opt. Mater. 1 915
- [83] Shrekenhamer D, Chen W C, Padilla W J 2013 Phys. Rev. Lett. 110 177403
- [84] Si G, Zhao Y, Leong E S P, Liu Y J 2014 Materials 7 1296
- [85] Abass A, Rodriguez S R, Ako T, Aubert T, Verschuuren M, Van Thourhout D, Beeckman J, Hens Z, Rivas J G, Maes B 2014 Nano Lett. 14 5555
- [86] Khoo I C 2014 Prog. Quantum Electron. 38 77
- [87] Wang L, Lin X W, Hu W, Shao G H, Chen P, Liang L J, Jin B B, Wu P H, Qian H, Lu Y N, Liang X, Zheng Z G, Lu Y Q 2015 Light Sci. Appl. 4 e253
- [88] Franklin D, Chen Y, Vazquez-Guardado A, Modak S, Boroumand J, Xu D, Wu S T, Chanda D 2015 Nat. Commun. 6 7337
- [89] Sautter J, Staude I, Decker M, Rusak E, Neshev D N, Brener I, Kivshar Y S 2015 ACS Nano 9 4308
- [90] Bohn J, Bucher T, Chong K E, Komar A, Choi D Y, Neshev D N, Kivshar Y S, Pertsch T, Staude I 2018 Nano Lett. 18 3461
- [91] Abb M, Albella P, Aizpurua J, Muskens O L 2011 Nano Lett. 11 2457
- [92] Abb M, Wang Y, de Groot C H, Muskens O L 2014 Nat. Commun. 5 4869
- [93] Park J, Kang J H, Liu X, Brongersma M L 2015 Sci. Rep. 5 15754
- [94] Papadakis G T, Atwater H A 2015 *Phys. Rev. B* 92 184101
- [95] Zhu Y, Hu X, Chai Z, Yang H, Gong Q 2015 Appl. Phys. Lett. 106 091109
- [96] Guo P, Schaller R D, Ketterson J B, Chang R P H 2016 Nat. Photonics 10 267
- [97] Huang Y W, Lee H W H, Sokhoyan R, Pala R A, Thyagarajan K, Han S, Tsai D P, Atwater H A 2016 Nano Lett. 16 5319
- [98] Park J, Kang J H, Kim S J, Liu X, Brongersma M L 2017 Nano Lett. 17 407
- [99] Alam M Z, Schulz S A, Upham J, de Leon I, Boyd R W 2018 Nat. Photonics 12 79
- [100] Padilla W J, Taylor A J, Highstrete C, Lee M, Averitt R D 2006 Phys. Rev. Lett. 96 107401
- [101] Chen H T, Padilla W J, Zide J M O, Gossard A C, Taylor A J, Averitt R D 2006 Nature 444 597
- [102] Zhang S, Zhou J, Park Y S, Rho J, Singh R, Nam S, Azad A K, Chen H T, Yin X, Taylor A J, Zhang X 2012 Nat. Commun. 3 942
- [103] Gu J, Singh R, Liu X, Zhang X, Ma Y, Zhang S, Maier S A, Tian Z, Azad A K, Chen H T, Taylor A J, Han J, Zhang W 2012 Nat. Commun. 3 1151
- [104] Iyer P P, Pendharkar M, Palmstrøm C J, Schuller J A 2017 Nat. Commun. 8 472
- [105] Lu Y J, Sokhoyan R, Cheng W H, Shirmanesh G K, Davoyan A R, Pala R A, Thyagarajan K, Atwater H A 2017 *Nat. Commun.* 8 1631
- [106] Shcherbakov M R, Liu S, Zubyuk V V, Vaskin A, Vabishchevich P P, Keeler G, Pertsch T, Dolgova T V, Staude I, Brener I, Fedyanin A A 2017 Nat. Commun. 8 17
- [107] Yang Y, Kelley K, Sachet E, Campione S, Luk T S, Maria J P, Sinclair M B, Brener I 2017 Nat. Photonics 11 390
- [108] Rahmani M, Xu L, Miroshnichenko A E, Komar A, Camacho-Morales R, Chen H, Zárate Y, Kruk S, Zhang G, Neshev D, Kivshar Y S 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1700580
- [109] Coppens Z J, Valentine J G 2017 Adv. Mater. 29 1701275

- [110] Dintinger J, Robel I, Kamat P V, Genet C, Ebbesen T W 2006 Adv. Mater. 18 1645
- [111] Pala R A, Shimizu K T, Melosh N A, Brongersma M L 2008 Nano Lett. 8 1506
- [112] Leroux Y, Lacroix J C, Fave C, Stockhausen V, Félidj N, Grand J, Hohenau A, Krenn J R 2009 Nano Lett. 9 2144
- [113] Stockhausen V, Martin P, Ghilane J, Leroux Y, Randriamahazaka H, Grand J, Felidj N, Lacroix J C 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 10224
- [114] Baba A, Tada K, Janmanee R, Sriwichai S, Shinbo K, Kato K, Kaneko F, Phanichphant S 2012 Adv. Funct. Mater. 22 4383
- [115] Melikyan A, Alloatti L, Muslija A, Hillerkuss D, Schindler P C, Li J, Palmer R, Korn D, Muehlbrandt S, van Thourhout D, Chen B, Dinu R, Sommer M, Koos C, Kohl M, Freude W, Leuthold J 2014 Nat. Photonics 8 229
- [116] Wang Q, Liu L, Wang Y, Liu P, Jiang H, Xu Z, Ma Z, Oren S, Chow E K C, Lu M, Dong L 2015 *Sci. Rep.* **5** 18567
- [117] Xu T, Walter E C, Agrawal A, Bohn C, Velmurugan J, Zhu W, Lezec H J, Talin A A 2016 Nat. Commun. 7 10479
- [118] Lu W, Jiang N, Wang J 2017 Adv. Mater. 29 1604862
- [119] Ren M X, Wu W, Cai W, Pi B, Zhang X Z, Xu J J 2017 Light Sci. Appl. 6 e16254
- [120] Haffner C, Chelladurai D, Fedoryshyn Y, Josten A, Baeuerle B, Heni W, Watanabe T, Cui T, Cheng B, Saha S, Elder D L, Dalton L R, Boltasseva A, Shalaev V M, Kinsey N, Leuthold J 2018 Nature 556 483
- [121] Wuttig M, Yamada N 2007 Nat. Mater. 6 824
- [122] Michel A K U, Chigrin D N, Maß T W W, Schönauer K, Salinga M, Wuttig M, Taubner T 2013 Nano Lett. 13 3470
- [123] Cao T, Simpson R E, Cryan M J 2013 J. Opt. Soc. Am. B 30 439
- [124] Zou L, Cryan M, Klemm M 2014 Opt. Express 22 24142
- [125] Rudé M, Simpson R E, Quidant R, Pruneri V, Renger J 2015 ACS Photon. 2 669
- [126] Chen Y, Li X, Sonnefraud Y, Fernández-Domínguez A I, Luo X, Hong M, Maier S A 2015 Sci. Rep. 5 8660
- [127] Cao T, Wei C, Mao L 2015 Sci. Rep. 5 14666
- [128] Yin X, Schäferling M, Michel A K U, Tittl A, Wuttig M, Taubner T, Giessen H 2015 Nano Lett. 15 4255
- [129] Tittl A, Michel A K U, Schäferling M, Yin X, Gholipour B, Cui L, Wuttig M, Taubner T, Neubrech F, Giessen H 2015 Adv. Mater. 27 4597
- [130] Cao T, Bao J, Mao L, Zhang T, Novitsky A, Nieto-Vesperinas M, Qiu C W 2016 ACS Photonics 3 1934
- [131] Yin X, Steinle T, Huang L, Taubner T, Wuttig M, Zentgraf T, Giessen H 2017 Light Sci. Appl. 6 e17016
- [132] Qu Y, Li Q, Du K, Cai L, Lu J, Qiu M 2017 Laser Photonics. Rev. 11 1700091
- [133] Tian J, Luo H, Yang Y, Ding F, Qu Y, Zhao D, Qiu M, Bozhevolnyi S I 2019 Nat. Commun. 10 396
- [134] Suh J Y, Donev E U, Lopez R, Feldman L C, Haglund R F 2006 Appl. Phys. Lett. 88 133115
- [135] Dicken M J, Aydin K, Pryce I M, Sweatlock L A, Boyd E M, Walavalkar S, Ma J, Atwater H A 2009 Opt. Express 17 18330
- [136] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Kim B J, Lee Y W, Jokerst N M, Palit S, Smith D R, Ventra M D, Basov D N 2009 Science 325 1518
- [137] Huang W X, Yin X G, Huang C P, Wang Q J, Miao T F, Zhu Y Y 2010 Appl. Phys. Lett. 96 261908
- [138] Liu M, Hwang H Y, Tao H, Strikwerda A C, Fan K, Keiser G R, Sternbach A J, West K G, Kittiwatanakul S, Lu J,

Wolf S A, Omenetto F G, Zhang X, Nelson K A, Averitt R D 2012 $\it Nature~487~345$

- [139] Ferrara D W, Nag J, MacQuarrie E R, Kaye A B, Haglund R F 2013 Nano Lett. 13 4169
- [140] Kats M A, Blanchard R, Genevet P, Yang Z, Qazilbash M M, Basov D N, Ramanathan S, Capasso F 2013 *Opt. Lett.* 38 368
- [141] Wang H, Yang Y, Wang L 2014 Appl. Phys. Lett. 105 071907
- [142] Yu P, Chen S, Li J, Cheng H, Li Z, Liu W, Tian J 2015 *Plasmonics* 10 625
- [143]~Zhu Y, Hu X, Yang H, Gong Q
 2015 J. Opt. 17 105101
- [144] Kim S J, Yun H, Park K, Hong J, Yun J G, Lee K, Kim J, Jeong S J, Mun S E, Sung J, Lee Y W, Lee B 2017 Sci. Rep. 7 43723
- [145] Shu F Z, Yu F F, Peng R W, Zhu Y Y, Xiong B, Fan R H, Wang Z H, Liu Y, Wang M 2018 Adv. Opt. Mater. 6 1700939
- [146] Jia Z Y, Shu F Z, Gao Y J, Cheng F, Peng R W, Fan R H, Liu Y, Wang M 2018 Phys. Rev. Appl. 9 034009
- [147] Zhu L, Kapraun J, Ferrara J, Chang-Hasnain C J 2015 Optica 2 255
- [148] Ee H S, Agarwal R 2016 Nano Lett. 16 2818
- [149] Kamali S M, Arbabi E, Arbabi A, Horie Y, Faraon A 2016 Laser Photonics Rev. 10 1002
- [150] Malek S C, Ee H S, Agarwal R 2017 Nano Lett. 17 3641
- [151] Tseng M L, Yang J, Semmlinger M, Zhang C, Nordlander P, Halas N J 2017 Nano Lett. 17 6034
- [152] She A, Zhang S, Shian S, Clarke D R, Capasso F 2018 Sci. Adv. 4 eaap9957
- [153] Laible F, Gollmer D A, Dickreuter S, Kern D P, Fleischer M 2018 Nanoscale 10 14915
- [154] Liu X, Huang Z, Zhu C, Wang L, Zang J 2018 Nano Lett. 18 1435
- [155] Gao F, Li D, Peng R W, Hu Q, Wei K, Wang Q J, Zhu Y Y, Wang M 2009 Appl. Phys. Lett. 95 011104
- [156] Ou J Y, Plum E, Zhang J, Zheludev N I 2013 Nat. Nanotechnol. 8 252
- [157] $\,$ Ma F, Lin Y S, Zhang X, Lee C 2014 Light Sci. Appl. 3 e171 $\,$

- [158] Kan T, Isozaki A, Kanda N, Nemoto N, Konishi K, Takahashi H, Kuwata-Gonokami M, Matsumoto K, Shimoyama I 2015 Nat. Commun. 6 8422
- [159] Dennis B S, Haftel M I, Czaplewski D A, Lopez D, Blumberg G, Aksyuk V A 2015 Nat. Photonics 9 267
- [160] Kern J, Kullock R, Prangsma J, Emmerling M, Kamp M, Hecht B 2015 Nat. Photonics 9 582
- [161] Fan R H, Zhou Y, Ren X P, Peng R W, Jiang S C, Xu D H, Xiong X, Huang X R, Wang M 2015 Adv. Mater. 27 1201
- [162] Zheludev N I, Plum E 2016 Nat. Nanotechnol. 11 16
- [163] Kuzyk A, Schreiber R, Zhang H, Govorov A O, Liedl T, Liu N 2014 Nat. Mater. 13 862
- [164] Holsteen A L, Raza S, Fan P, Kik P G, Brongersma M L 2017 Science 358 1407
- [165] Manjappa M, Pitchappa P, Singh N, Wang N, Zheludev N I, Lee C, Singh R 2018 Nat. Commun. 9 4056
- [166] Kristensen A, Yang J K W, Bozhevolnyi S I, Link S, Nordlander P, Halas N J, Mortensen N A 2016 Nat. Rev. Mater. 2 16088
- [167] Novotny L, van Hulst N 2011 Nat. Photonics 5 83
- [168] Li Z, Zhou Y, Qi H, Pan Q, Zhang Z, Shi N N, Lu M, Stein A, Li C Y, Ramanathan S, Yu N 2016 Adv. Mater. 28 9117
- [169] Dicken M J, Sweatlock L A, Pacifici D, Lezec H J, Bhattacharya K, Atwater H A 2008 Nano Lett. 8 4048
- [170] Watts C M, Liu X, Padilla W J 2012 Adv. Mater. 24 OP98
- [171] Nicholls L H, Rodríguez-Fortuño F J, Nasir M E, Córdova-Castro R M, Olivier N, Wurtz G A, Zayats A V 2017 Nat. Photonics 11 628
- [172] Wang Z, Cheng F, Winsor T, Liu Y 2016 Nanotechnology 27 412001
- [173] Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Brongersma M L, Kivshar Y S, Luk'yanchuk B 2016 Science 354 aag2472
- [174] Xia D, Ku Z, Lee S C, Brueck S R J 2011 Adv. Mater. 23 147
- [175] Klinkova A, Choueiri R M, Kumacheva E 2014 Chem. Soc. Rev. 43 3976
- [176] Chen F, Li J, Yu F, Zhao D, Wang F, Chen Y, Peng R W, Wang M 2016 Adv. Mater. 28 7193
- [177] Guo L J 2007 Adv. Mater. 19 495

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Advances in dynamically tunable plasmonic materials and devices^{*}

Shu Fang-Zhou Fan Ren-Hao Wang Jia-Nan Peng Ru-Wen[†] Wang Mu[‡]

(National Laboratory of Solid State Microstructures and School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China) (Received 1 April 2019; revised manuscript received 23 May 2019)

Abstract

As is well known, plasmonics bridges the gap between nanoscale electronics and dielectric photonics, and is expected to be applied to light generation, photonic integration and chips, optical sensing and nanofabrication technology. So far, most of plasmonic microstructures and nanostructures cannot dynamically tune the properties once their structures are fabricated. Therefore, developing active plasmonic materials and devices is especially desired and necessary. Recently, dynamically tunable plasmonic materials and devices have been intensively investigated with the aim of practical applications. Here in this paper, we review recent research advances in active plasmonic materials and devices. Firstly we summarize three approaches to dynamically tuning plasmonic materials and devices. The first approach is to dynamically change the effective permittivity of metallic microstructures and nanostructures. The second approach is to dynamically adjust the ambient environments of the materials and devices. The third approach is to real-time tune the coupling effects in the nanostructures. Then we take ordinary plasmonic materials, plasmonic metamaterials, and plasmonic metasurfaces for example to show how to make them dynamically tunable. With external fields (such as electrical field, light field, thermal field, and mechanical force field, etc.), various approaches have been demonstrated in dynamically tuning the physical properties of plasmonic systems in real time. We anticipate that this review will promote the further development of new-generation subwavelength materials and optoelectrionic devices with new principles and better performances.

Keywords: dynamically tunable plasmonic materials and devices, active plasmonic metaaurials, active plasmonic metasurfaces

PACS: 73.20.Mf, 78.67.Pt, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.68.20190469

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303702) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11634005, 11674155).

[†] Corresponding author. E-mail: rwpeng@nju.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: muwang@nju.edu.cn





Institute of Physics, CAS

表面等离激元耦合体系及其光谱增强应用

朱旭鹏 石惠民 张轼 陈智全 郑梦洁 王雅思 薛书文 张军 段辉高

Review on surface plasmonic coupling systems and their applications in spectra enhancement Zhu Xu-Peng Shi Hui-Min Zhang Shi Chen Zhi-Quan Zheng Meng-Jie Wang Ya-Si Xue Shu-Wen Zhang Jun Duan Hui-Gao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147304 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190782 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190782 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

利用石墨烯等离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

介电常数近零模式与表面等离激元模式耦合实现宽带光吸收 Broadband absorption caused by coupling of epsilon-near-zero mode with plasmon mode 物理学报. 2018, 67(20): 207301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181106

Al纳米颗粒表面等离激元对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激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence characterization 物理学报. 2017, 66(14): 144201 https://doi.org/10.7498/aps.66.144201

表面等离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

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元耦合体系及其光谱增强应用*

朱旭鹏^{1)†} 石惠民²) 张轼³) 陈智全³) 郑梦洁³) 王雅思³) 薛书文¹) 张军¹) 段辉高³)

(岭南师范学院物理科学与技术学院,湛江 524048)
 2) (广州大学机械与电气工程学院,广州 510006)
 3) (湖南大学机械与运载工程学院,长沙 410082)
 (2019 年 5 月 22 日收到; 2019 年 6 月 18 日收到修改稿)

当入射电磁波频率与金属微纳米结构中自由电子的集体振荡频率相当时,金属微纳米结构中激发表面 等离激元共振,其共振电磁场被强束缚在亚波长尺度以下界面附近,使其具备极大的电磁场局域能力.这一 效应可以极大程度地增强电磁波与物质的相互作用,在金属表面等离激元耦合体系中尤为明显.本文简述了 表面等离激元耦合效应、模式耦合理论以及对应的结构耦合体系.另外,还介绍了一类典型耦合体系在光谱 增强中的重要应用,主要包括增强折射率传感、表面增强红外吸收、表面增强拉曼散射、表面增强光学非线 性效应等.

关键词:表面等离激元共振,模式耦合理论,耦合结构体系,光谱增强 PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 52.35.Mw DOI: 10.7498/aps.68.20190782

1 引 言

现代信息技术的飞速发展对相关器件的微型 化、集成化提出了更高的要求,如何在极小尺度下 实现信息的高速处理是目前的一个重要课题.将光 学技术和电子技术相互结合实现信息的高速处理 与提取是必然趋势.但传统光学元件中的光学衍射 极限是阻碍光电信息器件微型和集成化的关键因 素.金属表面等离激元共振效应能够在亚波长尺度 上突破光学衍射极限,因此可以作为未来光子回路 和光子器件的物理基础.其显著的电磁场局域聚焦 能力,可以在极小尺度下增强电磁波与物质的作用 效率,这种增强作用在表面等离激元耦合体系中尤 为明显.本文集中论述了表面等离激元耦合效应、 相关重要理论以及代表性的表面等离激元结构体 系,同时也简单介绍了表面等离激元耦合体系在增 强光谱领域的一些重要应用.

2 表面等离激元耦合效应简述

贵金属优异的光学特性很早就被广泛关注及 应用,典型应用比如欧洲教堂彩色玻璃窗户和中国 古代的青铜镜,但直到近年相关领域才对金属独特 的光学性质做出了科学解释.比如教堂彩色玻璃窗 户是利用玻璃中不同结构参数金属纳米粒子对入 射光的选择性散射和吸收特性,而青铜镜利用的是 金属表面的高反射性.金属微纳米结构独特的光学

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 11574078, 61674073)、湖南省自然科学基金(批准号: 2015JJ1008, 2015RS4024)、广东省科技计划 (批准号: 2017A050506056)、广东省重点基础与应用研究项目(批准号: 2016KZDXM021)、大学物理教学团队(批准号: 114961700249)和岭南师范学院自然基金(批准号: ZL1937)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhuxp18@lingnan.edu.cn

行为与自身结构有着密切的关系,其主导因素为外部电磁场作用下金属结构表面自由电子的集体振荡效应,也就是表面等离激元振荡^[1-6].自从1998年 Ebbesen等^[7]发现周期性金属孔阵列可以增强透射后,金属表面等离激元振荡已然发展成为重要课题之一,被广泛用于增强电磁波与物质的相互作用,例如增强光谱学^[8,9]、等离激元激光^[10]及太阳能电池^[11]等.当前,对金属微纳米结构表面等离激元光学新机理、新现象及新应用的探索和研究致使其发展成为一个重要的光学子学科^[12].

表面等离激元振荡作为一种表面电磁波,同时 具有横波纵波的一些属性.当适当的入射电磁波激 发微纳米结构中的表面等离激元共振时,金属-介 质界面两边高度局域的电场呈现不均匀分布,并都 以指数形式沿着表面法线方向衰减,金属内部电场 分布更加靠近表面.表面等离激元振荡波可以沿着 金属表面传播,但由于金属固有的本征损耗,其传 播能量不断以光子发射或者声子产生的形式衰减. 表面等离激元光学行为高度依赖于表面等离激元 结构的化学组分^[13,14]、结构参数^[15-17]及环境折射 率^[18].因此可以通过改变上述特征参数来实现表 面等离激元振荡的精确调控,从而实现光学非线性 效应增强^[19-22]、透射率增强^[7,23]、定向散射^[24,25]、 负折射^[26,27]、环境折射率高灵敏探测^[12,28]等一系 列新功能,使其可以广泛应用到超分辨成像、生命 科学、能源、光谱增强、高灵敏探测等多个领域^[29-36]. 此外,金属微纳米结构的光学特性还受到结构的强 耦合效应影响^[37-41].

结构近场耦合的重要作用可以通过不同团聚 程度贵金属颗粒悬浮液颜色的明显变化来表征,团 聚过程如图 1(a) 所示^[42],颜色变化如图 1(b) 所示^[42]. 当微纳米粒子之间发生团聚时,可以形成团聚粒子 对,此时粒子系统的尺寸和形状发生了变化,进而 导致其光谱行为变化,吸收光谱峰位红移^[43](图 1(c)). 也就是说,这种新奇的颜色变化现象,来源于相互 作用的微纳米颗粒的电磁特性.

在金属衬底上可以获得增强的分子拉曼散射 信号^[44],最初研究人员认为其主要是由金属衬 底上表面等离激元振荡的激发导致的^[45].直至 1997年单分子拉曼检测的研究发表后^[46,47],金属 微纳米结构的表面等离激元效应才得到了相关领 域的广泛关注.通过对金属微纳米结构表面吸附待 检测分子的定量分析,发现分子拉曼信号产生效率 可以实现 10¹⁴—10¹⁵量级的增强,但其物理本质难



图 1 (a) 金属微纳米颗粒团聚过程^[42]; (b) 不同团聚程度下的胶体颜色^[42]; (c) 不同团聚程度胶体的消光光谱^[43]

Fig. 1. (a) The schematic diagram of agglomeration process when DNA molecules are added to noble metal micro-nanoparticle suspensions^[42]; (b) the color map of metal nanoparticles with different degree of agglomeration^[42]; (c) the extinction spectra of metal nanoparticles with different degree of agglomeration^[43].



图 2 (a) 银纳米粒子的原子力显微成像; (b) 暗场散射成像; (c) 表面增强拉曼散射谱及相应的暗场散射谱^[48]

Fig. 2. (a) The AFM image of Ag nanoparticles; (b) the dark scattering image of Ag nanoparticles; (c) the spectra of surface enhanced Raman scattering (left) and the corresponding dark scattering spectra (right). Note that the colloidal micro-nanoparticles produce a strong surface-enhanced Raman scattering with a complex scattering spectrum with multiple redshift peaks ^[48].

以解释.进一步的研究表明,只有当激发光斑处于 某些特定的金属纳米颗粒附近时才能得到大幅增 强的拉曼信号.Michaels 等^[48]综合单个金属纳米 颗粒的消光谱与相应的表面增强拉曼谱后发现,产 生增强拉曼信号的所有金属微纳米颗粒具有分布 较宽的共振峰且覆盖拉曼散射信号对应的波长.因 此,某些分子增强的拉曼散射信号有可能与金属微 纳米结构之间的相互作用有关,如图 2 所示.这一 推测很快通过微纳米颗粒团簇增强拉曼散射测试 被直接证实^[49,50].

研究发现,当入射电磁波偏振方向垂直于复杂 结构的特征间隙时,由于共振模式间的耦合效应可 以在间隙处产生局域的电磁场,实现电磁场的高度 聚焦,即电磁"热点"(hot spots)^[51]. Talley 等^[52]在 2005年结合平面拉曼成像及原子力显微成像技术, 直接关联了金属纳米颗粒二聚体与极强的表面增 强拉曼散射信号,如图 3(a)和图 3(b)所示.后续 的模拟仿真表明,热点的亮度与入射电磁波的偏振 特性之间有着明显的依赖关系(图 3(c)).同时,这 些耦合结构突出的入射电磁波聚焦能力可以使聚 焦点区域达到与粒子间间隙相比拟的程度^[53-55], 能够极大地实现电磁波与物质相互作用的增强.

3 表面等离激元耦合理论简述

贵金属微纳米结构中的自由电子会随着入射



图 3 (a) 表面增强拉曼的金纳米颗粒热点; (b) 纳米粒子 的原子力显微成像; (c) 纳米粒子二聚体的近场分布^[52] Fig. 3. (a) The hotspots image of gold nanoparticles enhanced Raman scattering signal; (b) the corresponding AFM image of (a); (c) the near-field distribution when two adjacent nanoparticles are close to each other^[52].

电磁场的振荡而集体振荡. 当入射电磁波的频率和 电子集体振荡的频率一致时自由电子的振荡幅度 最大,形成表面等离激元共振,其辐射属性可类比 为电子偶极振荡或多极振荡. 这些电子集体谐振之 间的相互作用主导着耦合结构的近远场行为.从理 论上建立这些共振模式的耦合模型,能够引导我们 更好地利用耦合体系独特的光学性质,服务于相关 领域的快速发展. Rechberger 等[56] 在 2003 年提出 了简单谐振子模型,可以解释金纳米粒子二聚体的 光学特性 (图 4(a)). 在光场的作用下, 金属粒子表 面上局域的电荷之间吸引或者排斥,致使耦合体系 中自由电荷回归平衡的恢复力发生变化,表现为共 振峰位的移动. Noguez^[57] 基于上述模型解释了衬 底和链状结构对耦合体系光学性质的影响. Engheta 等^[58] 在 2005 年提出可以将光学领域的 表面等离激元纳米结构或者介质结构等效成电路 微元件.其中,金属微纳米颗粒(介电常数实部小 于 0) 可以等效成一个纳米电感和纳米电阻的并联 电路, 而介质微纳米颗粒 (介电常数实部大于 0) 可



图 4 (a) 谐振子模型^[56]; (b) LC 等效电路模型^[58]; (c) 模式杂化模型^[41]; (d) 不同排布二聚体的模式杂化图^[39]

Fig. 4. (a) The coupling theory model of simple harmonic oscillator^[56]; (b) the LC equivalent circuit model of the surface plasmon resonance^[58]; (c) the hybrid model of surface plasmon resonance^[41]; (d) the schematic diagram of intrinsic plasmon coupling in nanorod dimer^[39].

以等效成一个纳米电容和纳米电阻的并联电路.相 互接触的金属纳米半球和介质纳米半球在不同电 磁波偏振下的耦合形式如图 4(b)所示,当激发方 向平行于接触面时,纳米复合球可以等效成纳米电 感和纳米电容的并联电路;而当激发方向垂直于接 触面时,纳米复合球被等效为纳米电感和纳米电容 的串联电路.这一物理模型在一定程度上可以通过 纳米等效电路及元件数值的变化说明耦合结构在 近红外及可见光范围内的光学耦合行为.

基于 Packard 等^[59]提出的荧光蛋白酶分子偶 极相互作用模型, Prodan 等^[41]在 2003 年提出一 种普适性的表面等离激元共振模式耦合行为杂化 理论 (图 4(c)), 可以解释复杂结构中共振模式相互 作用对共振能量的影响 (图 4(d))^[39-41,60]. 在这一 理论模型中,共振模式之间的相互耦合导致本征共 振激发态分裂成两个新模态,分别处于较高能量态 和较低能量态. 两个新模态之间的能量差可以近似 由 Simpson-Peterson 经验方程度量^[59]. 但该方程 的原始形式只适用于两个偶极振荡模式之间的相 互作用. 而表面等离激元振荡的远场能量主要由偶 极辐射主导,但并不排除高阶多极模式的贡献,特 别是观测点离结构较近时,高阶模式的贡献更不可 忽略. 2009 年 Tabor 等^[15] 通过全面考虑金属微纳 米结构的诱导偶极矩、周围环境介电常数、结构 排布及场分离函数等因素, 对原有的 Simpson-Peterson 近似方程进行修正, 解释了不同结构参数 微纳米结构之间模式耦合效应导致的不同能量差, 修正后的能量差与 $\eta^2 \times |\mu^2| \times |\kappa| \times \Gamma$ 成正比, 其中 η 是环境折射率, μ 是诱导偶极矩, κ 是结构的方向 因子, Γ是场分离函数 (一般是距离的3次方函数 或者 e 指数函数)^[56,59,61-63]. 随着表面等离激元耦 合结构加工及电磁响应测试技术的不断发展,各类 交叉领域衍生的新颖电磁特性将不断丰富相关理 论模型的内涵,推动理论的不断自我修正和完善.

4 表面等离激元耦合结构体系

如前所述,金属纳米结构共振模式之间的耦合 效应可以产生极强的电磁"热点"以及高度可调的 响应线状.这些属性与金属微纳米结构的形状、尺 寸、空间排布都密不可分.当前获得这些结构的 主要方法包括两大类,第一类包括自下而上 (bottom-up)的生长和自组装法等,第二类包括自 上而下 (top-down)的光刻、高能粒子束刻蚀法等. 通过以上方法制备的微纳米耦合结构主要为金属 及金属-介质复合结构,可以大致分为五类.尽管目 前表面等离激元共振效应的载体已经扩展至其他 材料,比如石墨烯结构^[64-67]及高折射率的介质结 构^[68,69],此处仅对金属微纳结构及金属介质复合结 构的耦合体系做简单的分类与介绍.

4.1 薄膜及单个复杂结构

具有纳米级厚度的金属薄膜或复杂的单个金 属微纳米结构,可以利用自身的共振模式耦合效应 实现光谱线状调制或电磁场增强因子增加,比如单 层金属薄膜、星状结构、球壳结构、劈裂盘结构等, 如图 5 所示.比如,Park 和 Nordlander^[70]研究了 传播的表面等离激元模式在金属薄膜上下两界面 间的耦合效应 (图 5(a)); Hao 等^[71]从理论模型上 解释了单个金属纳米星中核与外延尖端共振模式 的耦合行为,为获得极大的局域电磁场增强提供潜 在平台 (图 5(b)); Fang 等^[60]利用金属劈裂盘中自 身共振模式间的耦合效应实现光谱线状的调制,为 纳米光学结构集成简单化提供思路 (图 5(c)); Wang 等^[72]通过单个纳米球壳中腔位置的对称性 实现了球壳自身的模式强烈耦合 (图 5(d)).

4.2 金属面上微纳米结构

金属反射面上一定距离的微纳米结构,可以通 过距离调节结构共振模式和镜像共振模式之间的 耦合效应,实现电磁热点及响应强度的有效增加, 如图 6 所示.比如,Wang 等^[72]研究了不同厚度薄 膜对其上纳米颗粒共振的影响,从而实现结构响应 频率和响应强度的调制 (图 6(a));Seok 等^[73]利用 适当距离的金属面上纳米天线实现了局域电磁场 增强因子的优化选择 (图 6(b));Chu 等^[74,75]通过 优化纵向耦合距离,实现了金属面上纳米盘阵列的 双峰共振,并应用于拉曼散射信号增强 (图 6(c), 6(d));Wang 等^[76]设计的金属反射面上环内纳米 颗粒二聚体结构可以极大地增强近场局域强度并 将其用于单分子拉曼检测 (图 6(e)).

4.3 表面等离激元微纳米结构聚合体

微纳米结构聚合体,主要是由单个微纳米结构 相互聚集形成的团聚体,包括两个或两个以上结构 组成的经典多聚体结构,这些结构由于面内共振耦 合效应的激发,在整个结构体系中可以提供可观的 电磁热点、调控自由度及光谱整形策略,如图7所



图 5 (a) 单层纳米薄膜^[70]; (b) 单个纳米星结构^[71]; (c) 单个金属纳米盘及劈裂盘^[60]; (d) 单个金属纳米球壳^[72] Fig. 5. (a) The surface plasmon coupling modes and the corresponding dispersion curves in single-layer metal nanofilm^[70]; (b) the metal nanostar structure and the corresponding mode coupling process^[71]; (c) the SEM images of single metal disk and split disk with their corresponding extinction spectra^[60]; (d) the SEM images of single metal symmetric and asymmetric nanoshells with their corresponding absorption spectra during the asymmetric evolution process^[72].

示. 比如, Sheikholeslami 等^[77] 通过对同尺寸 Ag-Ag、不同尺寸 Ag-Ag 及异质 Au-Ag 二聚体研究, 探索了共振耦合行为的潜在调制因素 (图 7(a)); Wang 等^[78] 通过金属-介质纳米球二聚体中电偶极 模式和磁偶极模式的耦合效应实现了入射光的定 向散射 (图 7(b)); Duan 等^[79]利用电子能量损失 谱表征了亚 5 nm 尺度下蝴蝶结中主导电场局域 因子的共振耦合行为 (图 7(c)); Sonnefraud 等^[80] 利用同轴金属盘-环二聚体中共振模式之间的较强 相互作用实现了特定光谱的整形 (图 7(d)); Liu 等[81] 通过等效电路对纵向劈裂环中磁偶极振荡模式之 间的相互作用进行了深入分析 (图 7(e)); Fang 等^[82] 利用不对称金属半环二聚体中的共振模式耦合效 应实现了入射光场的高度聚焦(图 7(f)); Fang 等[83] 利用金属纳米线二聚体间的近场耦合作用实现共 振能量走向的选择性控制 (图 7(g)); Sheikholeslami 等^[84]探究了纳米球三聚体中电偶极与磁偶极模式

相互耦合诱导的 Fano 共振模式, 实现了相关光谱 的线状调制 (图 7(h)); Rahmani 等^[85] 通过打破纳 米球五聚体的对称分布, 实现了共振模式电子振荡 路径的相消性干涉, 增加了耦合效应的调控自由度 和光谱调制性 (图 7(i)); Yin 等^[86] 结合暗场散射谱 及单光子光致发光谱研究了 dolmen 结构共振模式 耦合效应的入射偏振依赖性 (图 7(j)); Lovera 等^[87] 通过纳米棒四聚体的位置变化研究了 Fano 共振的 本质机制, 完善了光谱调制的重要作用机理 (图 7(k)); Lassiter 等^[88] 通过不同参数纳米盘七聚体的共振模 式耦合, 实现了环境折射率变化的灵敏探测 (图 7(1)).

4.4 周期性金属微纳米结构

如果按结构的数量及排布划分,那么周期性金 属表面等离激元微纳米结构阵列可以单列一类.在 这些体系中,通过调节不同维度微纳结构排布,改 变结构阵列的等效介电常数,实现电磁波传输路径



图 6 (a) 三种不同厚度金属薄膜上的纳米颗粒^[72]; (b) 适当距离的金属反射面上的纳米天线^[73]; (c), (d) 适当距离的金属薄膜上的纳米盘^[74,75]; (e) 适当距离的金属薄膜上环内纳米颗粒二聚体^[76]

Fig. 6. (a) The coupling model of three metal nano-films between the nanoparticles on film, and their corresponding absorption spectra^[72]; (b) the schematic diagram of nano-antenna radiation engineering on metal surface, its corresponding electric field distribution and sample's SEM image^[73]; (c) the schematic diagram of nanodisk array on metal film and its corresponding SEM image^[74]; (d) the schematic diagram of metal surface, the corresponding SEM image and the coupled electric field intensity at different wavelength^[75]; (e) the schematic diagram of the dimer structure in the ring on the metal surface, the corresponding SEM image and the local electric field distribution at resonance peak position^[76].

及振幅、频率、相位、偏振方向、空间电场分布等特性的调控,如图 8 所示.比如,Maier 等^[89]发现银纳米粒子链中单粒子近场的耦合效应可实现表面

等离激元波导 (图 8(a)); Luk'yanchuk 等^[90]深入探 讨了金属光栅不同共振模式之间耦合行为对结构 消光行为的影响 (图 8(b)); Yi 等^[91]提出的环状凹



图 7 (a) 不对称纳米颗粒二聚体^[77]; (b) 金属-介质纳米球二聚体^[78]; (c) 不同特征的蝴蝶结结构^[79]; (d) 同轴盘-环二聚体^[80]; (e) 纵向劈裂环二聚体^[81]; (f) 不对称半环二聚体^[82]; (g) 耦合的纳米线二聚体^[83]; (h) 纳米球三聚体^[84]; (i) 中心球偏离的纳米球五 聚体^[85]; (j) dolmen 结构^[86]; (k) 纳米棒四聚体^[87]; (l) 不同参数的纳米盘七聚体^[88]

Fig. 7. (a) Asymmetric nanoparticles dimer^[77]; (b) coupled heterogeneous nanoparticles^[78]; (c) symmetrical bowties^[79]; (d) concentric nanodisk-nanoring resonator^[80]; (e) split nanoring pair^[81]; (f) asymmetrical half-ring structure pair^[82]; (g) coupled nanowires^[83]; (h) nanotrimers^[84]; (i) asymmetrical nanopentamer^[85]; (j) dolmen structure^[86]; (k) nanorod tetramer^[87]; (l) nanodisk heptamers^[88].



图 8 (a) 纳米银棒链^[89]; (b) 一维金属光栅结构^[90]; (c) 环状光栅^[91]; (d) 不对称"H"孔阵列^[92]; (e) 异心纳米盘-环谐振腔阵列^[93]; (f) THz 波不对称 U 型环对阵列^[94]; (g) 层状负折射率结构^[95]; (h) 异质不对称"H"结构阵列^[96]

Fig. 8. (a) The SEM image and extinction spectrum of single silver nanorod chain^[89]; (b) the schematic diagram of metal one-dimensional grating structure and its corresponding transmission spectrum at TM polarization^[90]; (c) the SEM image of annular groove grating array^[91]; (d) the asymmetric compensation structures array, and the illustration is a single magnified view^[92]; (e) the SEM image of nanodisk-ring asymmetric resonator array on a conductive substrate^[93]; (f) the optical images of asymmetric U-shaped ring structure pairs array in terahertz region^[94]; (g) the layered hole array structures with a negative refractive index^[95]; (h) the hetero-geneous asymmetric "H" array structures^[96].

槽光栅因其本征耦合效应可以在中心孔中提供一 个极强的电场增强因子,可用于二次谐波产生效率 的提升(图 8(c)); Liu 等^[92]探究了"H"状反结构阵 列在透射增强和电磁诱导透明领域的重要作用 (图 8(d)); Cetin 和 Altug^[93]将导电衬底上的异 心盘-环阵列结构应用于先进生物探测(图 8(e)); Singh 等^[94]详细研究了不对称"U"状结构对阵列 中共振模式耦合引起的 Fano 共振行为,并将其应 用在太赫兹折射率传感中(图 8(f)); Valentine 等^[95] 通过低损耗的三维层状超材料结构之间的模式耦 合效应实现了电磁波负折射控制(图 8(g)); 此外, Liu 等^[96] 通过对异质三维不对称"H"状结构阵列 中共振模式耦合的调控,实现了表面等离激元诱导 透明现象 (图 8(h)).

4.5 介质衬底上的微纳米结构

一般而言,微纳米结构中振荡的自由电子会受 到介质衬底的阻尼和屏蔽作用,这使得微纳米结构 中存在的模式之间可以发生耦合,或金属结构中的 模式与其镜面模式之间发生耦合.比如 Knight 等^[97] 系统研究了电介质衬底对其上金属纳米粒子共振 模式能量的影响.研究表明,电介质衬底的存在可



图 9 衬底折射率对表面等离激元模式的影响 (a) 纳米球壳^[97]; (b) 纳米立方体^[28]

Fig. 9. The effect of dielectric substrate on the energy of plasmon oscillation mode of nearby metal nanostructures: (a) Nanoshell^[97]; (b) nanocube^[28].

以提升表面等离激元偶极模式的简并度,当入射光 偏振方向由平行衬底转向垂直衬底时,电介质的存 在导致明显的光谱变化,其变化程度与衬底介电常 数值成比例 (图 9(a)); Zhang 等^[28]研究了半空间 介质对金属纳米立方体中共振模式之间耦合的影 响 (图 9(b)).研究发现,介电衬底的阻尼与屏蔽效 应对金属微纳米结构的共振行为有着明显的影响, 尤其当结构与介质衬底大面积接触时,这一影响更 加强烈.

5 耦合体系的光谱增强应用

通常,相邻金属微纳米结构由于表面等离激元 共振模式之间的近场耦合作用,在结构特征位置 (如纳米间隙)产生远高于单个金属微纳米结构的 局域电场增强,既可以应用于双光子聚合、微纳米 光镊、光刻等多个领域,也可以用作关联远场与近 场光学的微纳米天线.一维金属链上结构的耦合效 应可以服务于集成光子回路的波导.可见光区金属 结构之间的耦合效应通常伴随着明显的颜色变化, 已成熟应用于化学和生物传感领域.此外,耦合结 构特征位置极大的电场局域增强还可以用于光学 信号产生效率的增强,比如拉曼信号、红外吸收、 非线性信号产生等.本节将简述表面等离激元耦合 体系在光谱增强领域的重要应用,包括增强折射率 传感灵敏度、增强红外吸收效率、增强拉曼散射强 度、增强非线性效应、增强发光.

5.1 基于表面等离激元的折射率传感器

如前所述,表面等离激元共振峰位由结构的周围环境折射率,结构形状、尺寸决定,同时也强烈地依赖于结构中表面等离激元模式之间的相互作用.研究发现,随着折射率的增大,表面等离激元 共振峰位发生相应的红移,共振峰位的移动大小与 折射率的变化之间约为正比关系.基于此,可以通 过确定表面等离激元共振波长的变化来实现高灵 敏环境折射率的探测.例如 Tsai 等^[98]设计了一种 微纳米圆环周期性阵列,通过单个元结构中表面等 离激元之间的相互耦合作用及阵列周期性效应,可 以实现 0.03 个折射率变化的高灵敏探测 (图 10(a)).



图 10 (a) 周期性纳米圆环阵列在不同折射率下的消光光谱和峰位变化^[98]; (b) 金属纳米结构在不同折射率溶液中的暗场散射 图^[99]; (c) 金属 XI 结构的扫描电镜图、共振位置的电荷分布、不同环境中的消光谱^[100]; (d) 太赫兹圆环缝隙阵列, 可以灵敏检测其 上纳米级薄膜厚度的增加^[102]

Fig. 10. (a) The extinction spectra and peak position changes of periodic nano-ring arrays at different refractive index ^[98]; (b) the dark field scatter plot of single metal nanostructures in different refractive index solutions^[99]; (c) the SEM image of metal XI-shape structure, the new mode charge distribution formed by original mode strong coupling, and the extinction spectrum in different refractive index materials, the sensitivity of refractive index sensing can reach 1000 nm/RIU^[100]; (d) the terahertz ring-gap array for sensitive detection of the increase in nanoscale thickness of films^[102].

Mock 等^[99]研究了纳米粒子在不同折射率溶液中的暗场散射成像,从图中可以明显地看出,纳米粒子在不同的折射率溶液中显示出明显的颜色差异(图 10(b)). Verellen 等^[100]利用一种 XI 型结构实现了环境高灵敏探测,灵敏度高达 1000 nm/RIU,响应品质因子^[101]可达5以上(图 10(c)). Park 等^[102]设计并加工了一种复杂的太赫兹圆环缝隙阵列(图 10(d)),由于缝隙处强烈的电场局域增强作用,使得这一结构可以灵敏探测结构面上纳米级薄膜厚度的变化.

5.2 表面增强拉曼散射

自 20 世纪 70 年代以来,表面增强拉曼散射受 到相关领域的广泛关注和深入研究,尤其在生物和 化学单分子探测领域具有巨大的应用潜力.表面增 强拉曼的物理机制可以根据来源分为两类,第一类 为化学表面增强效应,第二类为表面等离激元场增 强效应.相对于前者而言,后者的意义和增强作用 巨大,在增强因子量级上可以达到 10¹² 以上,比化 学表面增强效应高出将近 10 个量级.表面等离激 元增强拉曼散射的能力与激发波长和发射波长处 电场增强因子平方的乘积成正比,一般对于拉曼散 射,激发波长和发射波长相差较小,此时表面等离 激元增强拉曼散射的能力可以看作与某一个波长 处电场增强因子的四次方成正比.

由于拉曼信号具有物质指纹识别的能力,表面 增强拉曼散射因其单分子级别的灵敏度而被广泛 应用于特定物质的痕量和手性分析,比如蛋白质分 子手性及微量农药检测.Ye等^[103]通过不同尺寸 的金属纳米圆盘七聚体对特定分子拉曼信号的增 强,分析了拉曼散射信号极值与 Fano 共振位置的 关系,当 Fano 谷与分子特征信号匹配时,可以获 得最大的检测信号 (图 11(a)).Wang 等^[104]设计了 一种金属面上结构,在金属结构和金属薄膜之间可 以产生很强的电磁热点,可以实现低浓度农药分子 的灵敏检测,如图 11(b)所示.Yang 等^[105]提出了 动态表面增强拉曼散射检测及多维度热点的概念, 不仅提高了热点的数量和信号增强效率, 同时解决

了领域内传统检测方法灵敏度和重复性无法兼顾的问题,如图 11(c) 所示. Wang 等^[106] 总结了多形



图 11 (a) 不同参数的金属纳米七聚体扫描电子显微图、散射光谱、表面增强拉曼谱及近场分布^{[103}]; (b) 金膜面上半球形结构, 在结构间隙之间可以产生极大的电磁热点,可以实现低浓度农药分子的灵敏检测^[104]; (c) 动态表面增强拉曼散射检测构想,可以 解决干法检测及湿法检测灵敏性和重复性不能兼顾的难题^[105]; (d) 表面增强拉曼散射探针的重要应用^[106]; (e) 表面等离激元增强 拉曼散射技术目前所处的现状,瓶颈以及未来需要发展的方向^[107]

Fig. 11. (a) The SEM images of the metal nano-heptamers with different sizes, the corresponding scattering spectra, the surface enhanced Raman signal spectra and the electric field distribution^[103], the experimental results show that the strongest Raman signal can be obtained only when the coupling peak position of the heptamer is near to the peak position of the Raman shift; (b) the hemi-spherical structure on the gold film surface can generate a huge electromagnetic hot spot between the structure gaps, which can achieve sensitive detection of low concentration pesticide molecules^[104]; (c) the concept of dynamic surface-enhanced Raman scattering detection can solve the problem that the sensitivity and repeatability beyond the dry detection and wet detection^[105]; (d) the important applications of surface enhanced Raman scattering probes^[106]; (e) the bottlenecks and future directions surface-enhanced Raman spectroscopy^[107].

貌贵金属表面增强拉曼散射探针的制备方法及其 具有的特殊光学特性,较为系统地评述了表面增强 拉曼散射探针在单分子检测、生物成像、组织诊断 等领域的潜在价值应用;同时展望了该研究方向的 未来前景及技术挑战,如图 11(d)所示. Panneerselvam 等^[107]探究了表面等离激元增强拉曼散射目前所处 的现状,瓶颈以及未来需要发展的方向,感兴趣的 读者可以参考原文献(如图 11(e)).

5.3 表面增强红外吸收

红外光谱是一种广泛用于无标记分子种类识 别基础研究和工业应用的强大工具.但是,红外光 谱在微量材料光谱分析中的应用受到低红外吸收 截面的限制.金属微纳米天线由于表面等离激元共 振巨大的电场增强效应可以用来增强红外吸收截 面,从而克服上述限制.这种金属纳米结构以表面 等离激元共振激发为特征,大量自由电子的集体振

荡在微纳米尺度上提供巨大的电磁场热点. 位于这 些热点区域中分子的红外振动程度通常可以呈现 出几个数量级的增强,使得红外吸收光谱特征具有 极大的灵敏度. 例如, Chen 等^[108] 报道了一种用于 无标记、敏感、定量鉴定特异纳米级分子的红外等 离激元纳米传感器. 基于垂直耦合的互补天线, 该 器件增加了间隙位置的挂壁颗粒,这种薄膜沉积过 程中形成的挂壁颗粒之间可以发生强烈的耦合作 用,形成密集的电磁热点,其近场增强因子可达 103-104倍,可以有效提高待检测分子十八烷的折 射率和指纹敏感度 (如图 12(a)). Brown 等^[109] 通 过一种优化的反射面上金属纳米扇形结构对来增 强近红外吸收.优化后的纳米扇形对理论上可以获 得高达 10⁵ 的红外吸收增强因子 (图 12(b)). Cerjan 等[110] 通过设计和制造具有纳米级间隙的不对称铝 十字天线来研究铝天线在表面增强红外吸收光谱 中的可行性.不对称十字天线的设计使得整个结构



图 12 (a) 具有挂壁颗粒的垂直耦合互补天线及其在不同偏振下的电场分布和在不同间隙大小下的十八烷的手性强度^[108]; (b) 金属反射面上扇形天线结构对及其不同波长下的近红外吸收增强因子^[109];(c) 不对称铝十字结构应用于红外吸收增强中的过程示意图^[110];(d) 金属共振天线应用于红外吸收增强中的过程示意图^[111]

Fig. 12. (a) Vertically coupled complementary antenna with wall particles, the corresponding electric field distribution under different polarizations and the comparisons of ODT fingerprint intensity at different gap sizes^[108]; (b) the near-infrared absorption enhancement factor of t the fan-shaped antenna with or without the reflective metal layer, when there is a reflective metal substrate, the enhancement factor can reach 10^5 orders of magnitude^[109]; (c) the schematic diagram of applied asymmetric aluminum cross antennas to infrared absorption enhancemen^[110]; (d) the schematic diagram of metal resonant antenna applied to infrared absorption enhancement^[111].

在中红外光谱中可以存在多个共振峰位,用于同时 检测多个红外振动. 铝十字结构表面由于氧化形成 的无定形氧化铝不仅可以钝化金属天线结构,同时 还可以通过多种方法将分析物分子与天线直接通 过共价键合的方式结合.利用氧化物中的铝-氧拉 伸模式可以完成自校准,用以量化天线表面上分析 物分子的数量 (图 12(c)). Neubrech 等^[111] 在相关 综述中介绍了共振表面增强红外吸收的概念,并讨 论了其中的基础物理学,特别是分子和天线激发之 间的共振耦合,以及增强的空间范围及其随频率的 变化. 在这些基本原理的基础上, 回顾了获得最大 化表面增强红外吸收增强的不同途径,包括纳米结 构几何形状、排列和材料的选择.此外,还讨论了 蛋白质检测、动态过程监测和高光谱红外化学成像 等的首次应用,展示了共振表面增强红外吸收的灵 敏度和广泛适用性,如图 12(d) 所示.

5.4 表面增强非线性效应

当光与金属微纳米结构相互作用时,它可以耦 合到金属表面附近激发的自由电子振荡中.这些表 面等离激元激发相关的电磁共振取决于微纳米结 构的特征参数,包括尺寸、形状,材料及介电环境, 为在微纳米尺度上实现光的控制和限制创造了条 件. 由其产生的极强电磁热点可以使得微弱的非线 性过程得到显著增强,同时还可以缩小非线性光学 元件的尺寸.此外,金属微纳米结构边缘处的对称 性破缺及其中等离激元模式之间的相干过程,也可 以支撑非线性过程的发生. 例如, 借助全波数值分 析方法, Bernasconi 等^[112] 研究了在飞秒脉冲的驱 动下,银纳米棒线性和非线性响应的远场时间动态 过程.结果表明,对于上述两个过程,在激发脉冲 之后存在的衰减场振荡中可以观察到等离激元振 荡的寿命,并且可以通过衰减谐振子模型进行有效 拟合.此外,通过系统的模式分析发现,非线性辐 射的多极特性受脉冲中心频率和宽度的强烈影响 (图 13(a)). Bautista 等^[113] 使用二次谐波产生显微 镜和圆柱矢量光束研究了具有不同对称程度的等 离激元低聚物的集体效应. 由金纳米棒组成低聚 物,其纵向等离激元共振波长接近基础激发波长, 用于实现二次谐波的产生,并且其长轴随着圆柱矢 量光束电场的横向分量分布.实验观察到圆柱矢量 光束的极化特性和粒子间耦合之间的相互作用可 以有力地调制旋转对称低聚物中的二次谐波产生 (图 13(b)). Zhang 等^[22] 通过一种金劈裂盘结构阵 列来增强二次谐波产生效率.结果表明,当入射光 的偏振方向垂直于特征间隙时,金劈裂盘中的高阶 窄模式和低阶宽模式之间发生相互干涉,此时二次 谐波产生效率最大. 而当入射光偏振方向与劈裂盘 间隙平行时,劈裂盘中只有偶极振荡模式,二次谐 波的产生效率相对较低 (图 13(c)). Blechman 等[114] 将多参数遗传算法与三维时域有限差分相结合,直 接使用线性时域有限差分法在不同频率上寻找表 面等离激元共振增强非线性效应的最佳方案或者 直接基于非线性时域有限差分法计算预测表面增 强非线性响应. 通过上述方法, 可以在一个金膜上 的矩形纳米腔阵列中使用特定的预输入频率获得 优化的四波混频过程 (图 13(d)). Kauranen 等^[115] 在其相关综述中讨论了非线性等离激元效应的原 理,并概述了它们的主要应用,包括频率转换、光 信号的切换和调制以及孤子效应 (图 13(e)).

5.5 表面增强发光

表面增强光致发光是另一种有趣又实用的表 面等离激元增强光谱应用,在光子学和纳米生物技 术领域具有巨大的应用潜力. 表面增强荧光是表面 等离激元诱导光致发光增强的典型现象之一. 金属 微纳米结构极大的近场电磁增强,可以提高荧光团 的辐射衰减率,减少其激发态寿命,实现荧光团的 亮度、光稳定性和光降解抗性的显著提高. 此类荧 光增强效应引起了各个领域极大的关注,推动了化 学/生物分析检测技术的发展,加深了对于微环境 变化的直观理解,同时为有效控制和增强荧光提供 了潜在机会. 另外, 尽管金属自身的光致发光与有 机染料或量子点的发光有着本质的区别,不会遭受 光漂白及光闪烁效应影响,但金属本身的发光效率 极低. 金属微纳米结构可以在表面等离激元共振效 应的影响下实现发光效率的大幅提高, 尤其在复杂 耦合结构中尤为显著.比如, Huang 等^[116]研究了 单个 Au 纳米球与强耦合二聚体单光子光致发光 行为的异同 (图 14(a)). 通过对比暗场散射光谱和 发光光谱发现, 二聚体自身发光的主导作用是带间 跃迁激发的电子-空穴对产生的表面等离激元辐射 衰减,与耦合结构极大的电场增强关联较弱,是金 属微纳米结构发光中多步机制的有力证据. Li 等[117] 的研究表明,金属膜上的二聚体结构可以显著地改 善金属微纳米结构发光光谱的品质因子 (图 14(b)).



图 13 (a) 飞秒脉冲驱动下,银纳米棒的非线性响应示意图及其远场时间变化曲线^[112]; (b) 圆柱矢量光束激发下金属微纳米低 聚物中的二次谐波产生^[113]; (c) 金劈裂盘在不同偏振下的散射光谱和二次谐波产生谱^[22]; (d) 金矩形纳米腔阵列对四波混频的优 化过程示意图^[114]; (e) 用于增强非线性效应的金属纳米结构实例^[115]

Fig. 13. (a) The nonlinear response diagram of silver nanorods and its far-field temporal dynamics caves driven by femtosecond pulses^[112]; (b) second harmonic generation in metal micro-nano oligomers excited by cylindrical vector beam^[113]; (c) the SEM image of the metal split nanodisk, the corresponding dark-field scattering spectrum under different incident polarizations, the corresponding dependence between the second harmonic generation field distribution with intrinsic wavelength^[22]; (d) the schematic diagram of optimization process of four-wave mixing with gold rectangular nanocavity array^[114]; (e) examples of metal nanostructures for enhancing nonlinear effects^[115].

与负载在二氧化硅上的二聚体相比,前者可以使发 光谱线宽度降低约 4.6 倍,甚至比单个纳米颗粒的 发光光谱线宽降低约 30%. Flauraud 等^[118]发现具 有 10 nm 间隙的金属面内二聚体能够提供大量稳 定的热点,可以实现对荧光高达 10⁴—10⁵ 倍的巨 大增强,同时将其测试体积控制在 20zL 范围内 (图 14(c)). Lee 等^[119]通过将化学生长的单层 MoS₂ 与具有窄谱的银蝴蝶结纳米天线阵列结合 (图 14(d)), 实现了激子-表面等离激元共振的耦合. 这种耦合效应在荧光激发过程和发射过程中都起着重要的作用, 能够实现光谱行为的可调及光致发光的极大增强. Wang 等^[120]将 WSe₂薄片悬浮在金基底上亚 20 nm 宽的间隙中, 获得了高达 20000 倍的光致发光增强因子 (图 14(e)). 主要是间隙中 激发的横向表面等离激元共振使系统对激发波的 吸收增大 (Purcell 因子变大),从而实现了间隙阵 列结构对 WSe₂ 荧光的大幅增强. Bauch 等^[121] 总 结了表面等离激元增强荧光的基本原理,阐述了相

关金属纳米结构设计的进展,总结了目前在医疗诊断和食品控制领域检测痕量生物标记物、毒素和病原体的生物传感器进展(图 14(f)). Li等^[122]回顾了表面增强荧光的最新进展,重点介绍了表面增强



图 14 (a) 单颗粒及其二聚体的光致发光量子产率^[116]; (b) 介质及金属上二聚体的光致发光谱^[117]; (c) 金属面内二聚体天线用于 荧光增强^[118]; (d) 银蝴蝶结纳米结构实现对 MoS₂ 荧光的增强^[119]; (e) WSe₂-金纳米间隙杂化结构的荧光增强图^[120]; (f) 表面等离 激元局域场与荧光分子团的耦合示意图^[121]; (g) 表面等离激元增强荧光简图^[122]; (h) 用表面等离激元纳米结构控制和增强光致发 光示意图^[123]

Fig. 14. (a) Photoluminescence quantum yield of a single particle and the dimer, respectively^[116]; (b) photoluminescence spectra of nanoparticle dimer on media and metal substrate, respectively^[117]; (c) in-plane nanoantennas for fluorescence enhancement^[118]; (d) the enhanced fluorescence of MoS_2 by using silver bow nanostructures^[119]; (e) the fluorescence enhancement of WSe_2 -gold plasmonic hybrid structure^[120]; (f) the schematic of a fluorophore coupled with the confined field of SPP and LSP modes, respectively^[1121]; (g) cartoon of simplified plasmon enhanced fluorescence^[122]; (h) schematic illustration of controlling and enhancing PL with plasmonic nanostructures^[123].

荧光的物理机制,增强衬底制备及一些高级应用, 同时展望了具有高时间和空间分辨的表面增强荧 光谱的发展 (图 14(g)). Park 等^[123] 简述了表面等 离激元纳米结构增强光致发光的基本原理和最近 报道的表面增强荧光及直接光致发光的等离子体 纳米结构,尤其是对单光子光致发光作了详细的介 绍 (图 14(h)).该工作既有助于理解等离激元光子 学领域的基本概念,也可以促进和扩展相关光学特 性的应用.

6 展 望

表面等离激元光子学领域经过近十年的发展, 对金属结构表面等离激元共振模式之间相互作用 的研究与理解基本趋于成熟.基于表面等离激元耦 合理论,研究人员设计了一系列具有特殊性质的微 纳结构,开发并探索了一系列重大的潜在应用.目 前可以通过合理的耦合结构设计,在一定程度上有 效地控制金属表面等离激元结构的跨尺度光学性 质.未来对表面等离激元耦合体系的大量应用导向 设计,必将获得稳定高效的电磁场局域能力,服务 于光谱增强应用.同时逐步探索并建立的普适化共 振耦合模型,将指导相关领域进一步拓宽金属表面 等离激元耦合体系的应用范围,增加电磁波与物质 相互作用的可控性.

参考文献

- Maier S A 2007 Plasmonics: Fundamentals and Applications (New York: Springer Science & Business Media) pp5-101
- [2] Link S, El-Sayed M A 1999 J. Phys. Chem. B 103 8410
- [3] Tong L, Xu H 2012 *Physics* 41 582 (in Chinese) [童廉明, 徐 红星 2012 物理 41 582]
- Bohren C F, Huffman D R 2008 Absorption and Scattering of Light by Small Particles (New York: John Wiley & Sons) pp287-428
- [5] Link S, El-Sayed M A 2000 Int. Rev. Phys. Chem. 19 409
- [6] Kreibig U, Vollmer M 2013 Optical Properties of Metal Clusters (New York: Springer Science & Business Media) pp14–193
- [7] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 Nature 391 667
- [8] Halas N J, Lal S, Chang W S, Link S, Nordlander P 2011 Chem. Rev. 111 3913
- [9] Sun X F, Wang L X 2014 Acta Phys. Sin. 63 097301 (in Chinese) [孙雪菲, 王鹿霞 2014 物理学报 63 097301]
- [10] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R-M, Gladden C, Dai L, Bartal G, Zhang X 2009 Nature 461 629
- [11] Atwater H A, Polman A 2010 Nat. Mater. 9 205
- [12] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 Nature 424 824
- [13] Lee K S, El-Sayed M A 2006 J. Phys. Chem. B 110 19220
- [14] West P R, Ishii S, Naik G V, Emani N K, Shalaev V M,

Boltasseva A 2010 Laser Photonics Rev. 4 795

- [15] Tabor C, van Haute D, El-Sayed M A 2009 ACS Nano 3 3670
- [16] Zou W, Zhou J, Jin L, Zhang H 2012 Acta Phys. Sin. 61 097805 (in Chinese) [邹伟博, 周骏, 金理, 张昊鹏 2012 物理 学报 61 097805]
- [17] Hu H, Duan H, Yang J K W, Shen Z X 2012 ACS Nano 6 10147
- [18] Chen H, Shao L, Li Q, Wang J 2013 Chem. Soc. Rev. 42 2679
- [19] Liao H B, Xiao R F, Wang H, Wong K S, Wong G K L 1998 Appl. Phys. Lett. 72 1817
- [20] Sato R, Henzie J, Rong H, Naito M, Takeda Y 2019 Opt. Express 27 19618
- [21] Ricard D, Roussignol P, Flytzanis C 1985 Opt. Lett. 10 511
- [22] Zhang S, Li G C, Chen Y, Zhu X, Liu S D, Lei D Y, Duan H 2016 ACS Nano 10 11105
- [23] Martín-Moreno L, García-Vidal F J, Lezec H J, Pellerin K M, Thio T, Pendry J B, Ebbesen T W 2001 Phys. Rev. Lett. 86 1114
- [24] Genet C, Ebbesen T W 2007 Nature 445 39
- [25] Lin D Z, Cheng T D, Chang C K, Yeh J T, Liu J M, Yeh C S, Lee C K 2007 *Opt. Express* **15** 2585
- [26] Shelby R A, Smith D R, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2001 Appl. Phys. Lett. 78 489
- [27] Smith D R, Padilla W J, Vier D C, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2000 Phys. Rev. Lett. 84 4184
- [28] Zhang S, Bao K, Halas N J, Xu H, Nordlander P 2011 Nano Lett. 11 1657
- [29] Lu D, Liu Z 2012 Nat. Commun. 3 1205
- [30] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K 2004 Science 305 788
- [31] Ozbay E 2006 Science **311** 189
- [32] Song J, Yang X, Jacobson O, Huang P, Sun X, Lin L, Yan X, Niu G, Ma Q, Chen X 2015 Adv. Mater. 27 4910
- [33] Song J, Huang P, Duan H, Chen X 2015 Accounts Chem. Res. 48 2506
- [34] Linic S, Christopher P, Ingram D B 2011 Nat. Mater. 10 911
- [35] Liu N, Mesch M, Weiss T, Hentschel M, Giessen H 2010 Nano Lett. 10 2342
- [36] Wang Z L 2009 Progress in Physics 29 287 (in Chinese) [王 振林 2009 物理学进展 29 287]
- [37] Hentschel M, Saliba M, Vogelgesang R, Giessen H, Alivisatos A P, Liu N 2010 Nano Lett. 10 2721
- [38] Jain P K, El-Sayed M A 2010 Chem. Phys. Lett. 487 153
- [39] Jain P K, Eustis S, El-Sayed M A 2006 J. Phys. Chem. B 110 18243
- [40] Nordlander P, Oubre C, Prodan E, Li K, Stockman M I 2004 Nano Lett. 4 899
- [41] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 Science 302 419
- [42] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, Storhoff J J 1996 Nature 382 607
- [43] Dusemund B, Hoffmann A, Salzmann T, Kreibig U, Schmid G 1991 Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters 20 305
- [44] Jeanmaire D L, van Duyne R P 1977 J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 84 1
- [45] Moskovits M 1985 Rev. Mod. Phys. 57 783
- [46] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [47] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* 78 1667
- [48] Michaels A M, Nirmal M, Brus L E 1999 J. Am. Chem. Soc.

121 9932

- [49] Michaels A M, Jiang, Brus L 2000 J. Phys. Chem. B 104 11965
- [50] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 Phys. Rev. Lett. 83 4357
- [51] Grésillon S, Aigouy L, Boccara A C, Rivoal J C, Quelin X, Desmarest C, Gadenne P, Shubin V A, Sarychev A K, Shalaev V M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4520
- [52] Talley C E, Jackson J B, Oubre C, Grady N K, Hollars C W, Lane S M, Huser T R, Nordlander P, Halas N J 2005 Nano Lett. 5 1569
- [53] Huang J S, Kern J, Geisler P, Weinmann P, Kamp M, Forchel A, Biagioni P, Hecht B 2010 Nano Lett. 10 2105
- [54] Lee S Y, Hung L, Lang G S, Cornett J E, Mayergoyz I D, Rabin O 2010 ACS Nano 4 5763
- [55] Maher R C, Maier S A, Cohen L F, Koh L, Laromaine A, Dick J A G, Stevens M M 2010 J. Phys. Chem. C 114 7231
- [56] Rechberger W, Hohenau A, Leitner A, Krenn J R, Lamprecht B, Aussenegg F R 2003 Opt. Commun. 220 137
- [57] Noguez C 2007 J. Phys. Chem. C 111 3806
- [58] Engheta N, Salandrino A, Alù A 2005 Phys. Rev. Lett. 95 095504
- [59] Packard B Z, Toptygin D D, Komoriya A, Brand L 1998 J. Phys. Chem. B 102 752
- [60] Fang Z, Cai J, Yan Z, Nordlander P, Halas N J, Zhu X 2011 Nano Lett. 11 4475
- [61] Funston A M, Novo C, Davis T J, Mulvaney P 2009 Nano Lett. 9 1651
- [62] Jain P K, El-Sayed M A 2007 Nano Lett. 7 2854
- [63] $\,$ Jain P K, El-Sayed M A 2008 J. Phys. Chem. C 112 4954 $\,$
- [64] Pan D, Yu R, Xu H, García de Abajo F J 2017 Nat. Commun. 8 1243
- [65] Yi Z, Chen J, Cen C, Chen X, Zhou Z, Tang Y, Ye X, Xiao S, Luo W, Wu P 2019 *Micromachines* 10 194
- [66] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenović M, Centeno A, Pesquera A, Godignon P, Zurutuza Elorza A, Camara N, de Abajo F J G, Hillenbrand R, Koppens F H L 2012 Nature 487 77
- [67] Yi Z, Liu L, Wang L, Cen C, Chen X, Zhou Z, Ye X, Yi Y, Tang Y, Yi Y, Wu P 2019 *Results in Physics* 13 102217
- [68] Sun S, Zhou Z, Zhang C, Gao Y, Duan Z, Xiao S, Song Q 2017 ACS Nano 11 4445
- [69] Yan J, Liu P, Lin Z, Wang H, Chen H, Wang C, Yang G 2015 ACS Nano 9 2968
- [70] Park T H, Nordlander P 2009 Chem. Phys. Lett. 472 228
- [71] Hao F, Nehl C L, Hafner J H, Nordlander P 2007 Nano Lett.
 7 729
- [72] Wang H, Brandl D W, Nordlander P, Halas N J 2007 Accounts Chem. Res. 40 53
- [73] Seok T J, Jamshidi A, Kim M, Dhuey S, Lakhani A, Choo H, Schuck P J, Cabrini S, Schwartzberg A M, Bokor J, Yablonovitch E, Wu M C 2011 Nano Lett. 11 2606
- [74] Chu Y, Banaee M G, Crozier K B 2010 ACS Nano 4 2804
- [75] Chu Y, Crozier K B 2009 Opt. Lett. 34 244
- [76] Wang D, Zhu W, Best M D, Camden J P, Crozier K B 2013 Nano Lett. 13 2194
- [77] Sheikholeslami S, Jun Y W, Jain P K, Alivisatos A P 2010 Nano Lett. 10 2655
- [78] Wang H, Liu P, Ke Y, Su Y, Zhang L, Xu N, Deng S, Chen H 2015 ACS Nano 9 436
- [79] Duan H, Fernández-Domínguez A I, Bosman M, Maier S A, Yang J K W 2012 Nano Lett. 12 1683
- [80] Sonnefraud Y, Verellen N, Sobhani H, Vandenbosch G A E,

Moshchalkov V V, van Dorpe P, Nordlander P, Maier S A 2010 $A\,CS$ Nano41664

- [81] Liu H, Liu Y M, Li T, Wang S M, Zhu S N, Zhang X 2009 *Phys. Status Solidi B* 246 1397
- [82] Fang Z, Peng Q, Song W, Hao F, Wang J, Nordlander P, Zhu X 2011 Nano Lett. 11 893
- [83] Fang Y, Li Z, Huang Y, Zhang S, Nordlander P, Halas N J, Xu H 2010 Nano Lett. 10 1950
- [84] Sheikholeslami S N, García-Etxarri A, Dionne J A 2011 Nano Lett. 11 3927
- [85] Rahmani M, Lukiyanchuk B, Nguyen T T V, Tahmasebi T, Lin Y, Liew T Y F, Hong M H 2011 Opt. Mater. Express 1 1409
- [86] Yin T, Dong Z, Jiang L, Zhang L, Hu H, Qiu C W, Yang J K W, Shen Z X 2016 ACS Photonics 3 979
- [87] Lovera A, Gallinet B, Nordlander P, Martin O J F 2013 ACS Nano 7 4527
- [88] Lassiter J B, Sobhani H, Fan J A, Kundu J, Capasso F, Nordlander P, Halas N J 2010 Nano Lett. 10 3184
- [89] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E, Requicha A A G 2003 Nat. Mater. 2 229
- [90] Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A, Halas N J, Nordlander P, Giessen H, Chong C T 2010 Nature Mater. 9 707
- [91] Yi J M, Smirnov V, Piao X, Hong J, Kollmann H, Silies M, Wang W, Groß P, Vogelgesang R, Park N, Lienau C 2016 ACS Nano 10 475
- [92] Liu N, Weiss T, Mesch M, Langguth L, Eigenthaler U, Hirscher M, Sönnichsen C, Giessen H 2010 Nano Lett. 10 1103
- [93] Cetin A E, Altug H 2012 ACS Nano 6 9989
- [94] Singh R, Al-Naib I A I, Yang Y, Chowdhury D R, Cao W, Rockstuhl C, Ozaki T, Morandotti R, Zhang W 2011 Appl. Phys. Lett. 99 201107
- [95] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, Ulin-Avila E, Genov D A, Bartal G, Zhang X 2008 Nature 455 376
- [96] Liu N, Langguth L, Weiss T, Kästel J, Fleischhauer M, Pfau T, Giessen H 2009 Nat. Mater. 8 758
- [97] Knight M W, Wu Y, Lassiter J B, Nordlander P, Halas N J 2009 Nano Lett. 9 2188
- [98] Tsai C Y, Lu S P, Lin J W, Lee P T 2011 Appl. Phys. Lett. 98 153108
- [99] Mock J J, Smith D R, Schultz S 2003 Nano Lett. 3 485
- [100] Verellen N, van Dorpe P, Huang C, Lodewijks K, Vandenbosch G A E, Lagae L, Moshchalkov V V 2011 Nano Lett. 11 391
- [101] Sherry L J, Chang S H, Schatz G C, van Duyne R P, Wiley B J, Xia Y 2005 Nano Lett. 5 2034
- [102] Park H R, Chen X, Nguyen N C, Peraire J, Oh S H 2015 ACS Photonics 2 417
- [103] Ye J, Wen F, Sobhani H, Lassiter J B, van Dorpe P, Nordlander P, Halas N J 2012 Nano Lett. 12 1660
- [104] Wang X, Zhu X, Chen Y, Zheng M, Xiang Q, Tang Z, Zhang G, Duan H 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 31102
- [105] Yang L, Li P, Liu H, Tang X, Liu J 2015 Chem. Soc. Rev. 44 2837
- [106] Wang Y, Yan B, Chen L 2013 Chem. Rev. 113 1391
- [107] Panneerselvam R, Liu G K, Wang Y H, Liu J Y, Ding S Y, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 Chem. Commun. 54 10
- [108] Chen X, Wang C, Yao Y, Wang C 2017 ACS Nano 11 8034
- [109] Brown L V, Yang X, Zhao K, Zheng B Y, Nordlander P, Halas N J 2015 Nano Lett. 15 1272
- [110] Cerjan B, Yang X, Nordlander P, Halas N J 2016 ACS

Photonics **3** 354

- [111] Neubrech F, Huck C, Weber K, Pucci A, Giessen H 2017 *Chem. Rev.* 117 5110
- [112] Bernasconi G D, Butet J, Martin O J F 2018 ACS Photonics 5 3246
- [113] Bautista G, Dreser C, Zang X, Kern D P, Kauranen M, Fleischer M 2018 Nano Lett. 18 2571
- [114] Blechman Y, Almeida E, Sain B, Prior Y 2019 Nano Lett. 19 261
- [115] Kauranen M, Zayats A V 2012 Nat. Photonics 6 737
- [116] Huang D, Byers C P, Wang L Y, Hoggard A, Hoener B, Dominguez-Medina S, Chen S, Chang W S, Landes C F, Link S 2015 ACS Nano 9 7072
- [117] Li G C, Zhang Y L, Jiang J, Luo Y, Lei D Y 2017 ACS

Nano 11 3067

- [118] Flauraud V, Regmi R, Winkler P M, Alexander D T L, Rigneault H, van Hulst N F, García-Parajo M F, Wenger J, Brugger J 2017 Nano Lett. 17 1703
- [119] Lee B, Park J, Han G H, Ee H S, Naylor C H, Liu W, Johnson A T C, Agarwal R 2015 Nano Lett. 15 3646
- [120] Wang Z, Dong Z, Gu Y, Chang Y H, Zhang L, Li L J, Zhao W, Eda G, Zhang W, Grinblat G, Maier S A, Yang J K W, Qiu C W, Wee A T S 2016 Nat. Commun. 7 11283
- [121] Bauch M, Toma K, Toma M, Zhang Q, Dostalek J 2014 Plasmonics 9 781
- [122] Li J F, Li C Y, Aroca R F 2017 Chem. Soc. Rev. 46 3962
- [123] Park J E, Kim J, Nam J M 2017 Chem. Sci. 8 4696

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Review on surface plasmonic coupling systems and their applications in spectra enhancement^{*}

Zhu Xu-Peng^{1)†} Shi Hui-Min²⁾ Zhang Shi³⁾ Chen Zhi-Quan³⁾ Zheng Meng-Jie³⁾ Wang Ya-Si³⁾ Xue Shu-Wen¹⁾

 ${\rm Zhang}\,\,{\rm Jun}^{\,1)} ~~{\rm Duan}\,\,{\rm Hui}\text{-}{\rm Gao}^{\,3)}$

1) (School of Physics Science and Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China)

2) (Center for Research on Leading Technology of Special Equipment, School of Mechanical and Electric Engineering,

Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

3) (College of Mechanical and Vehicle Engineering, State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body,

Hunan University, Changsha 410082, China)
(Received 22 May 2019; revised manuscript received 18 June 2019)

Abstract

Surface plasmon polariton is a surface oscillation wave that is bound at the interface between metal and dielectric material. Its oscillating electric field is strongly bound below the subwavelength scale near the interface, generating a huge enhancement of localized electromagnetic field, which can be used to greatly enhance the interaction between light and matter, particularly in metal surface plasmon coupling system. In this paper, we review the coupling effects, coupling theory, and typical coupling structures of the surface plasmon coupling systems. We also introduce a typical surface plasmon coupling system and its corresponding crucial applications in surface enhanced refractive index sensor, Raman scattering, near-infrared absorption, and nonlinear effect generation.

Keywords: surface plasmon reasonace, mode-coupling theory, coupling structures system, spectra enhancement

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 52.35.Mw

DOI: 10.7498/aps.68.20190782

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574078, 61674073), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2015JJ1008, 2015RS4024), the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2017A050506056), the Key Basic and Applied Research Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2016KZDXM021), the College Physics Teaching Team, China (Grant No. 114961700249), and the Foundation of Lingnan Normal University, China (Grant No. ZL1937).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>zhuxp18@lingnan.edu.cn</code>

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

金属亚波长结构的表面增强拉曼散射

秦康 袁列荣 谭骏 彭胜 王前进 张学进 陆延青 朱永元

Surface–enhanced Raman scattering of subwavelength metallic structures Qin Kang Yuan Lie-Rong Tan Jun Peng Sheng Wang Qian-Jin Zhang Xue-Jin Lu Yan-Qing Zhu Yong-Yuan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190458 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190458 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

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array 物理学报. 2018, 67(19): 197302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650

聚甲基丙烯酸甲酯间隔的金纳米立方体与金膜复合结构的表面增强拉曼散射研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of composite structure with gold nano-cubes and gold film separated by polymethylmethacrylate film 物理学报. 2019. 68(3): 037301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190054

锥柱型光纤探针在表面增强拉曼散射方面的应用

Application of cone-cylinder combined fiber probe to surface enhanced Raman scattering 物理学报. 2017, 66(4): 044208 https://doi.org/10.7498/aps.66.044208

共焦腔增强的空气拉曼散射

Confocal-cavity-enhanced Raman scattering of ambient air 物理学报. 2017, 66(19): 190703 https://doi.org/10.7498/aps.66.190703

基于塔姆激元-表面等离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

太赫兹表面极化激元 Terahertz surface polaritons 物理学报. 2017, 66(14): 148705 https://doi.org/10.7498/aps.66.148705 专题: 等离激元增强光与物质相互作用

金属亚波长结构的表面增强拉曼散射*

秦康 袁列荣 谭骏 彭胜 王前进 张学进 陆延青 朱永元

(南京大学现代工程与应用科学学院,固体微结构物理国家重点实验室,人工微结构科学与技术协同创新中心,南京 210093) (2019 年 3 月 30 日收到; 2019 年 5 月 6 日收到修改稿)

灵敏度高、可重复性好的固态表面增强拉曼散射基板可作为生物医学、环境科学、化学化工、纳米科技 等领域的生化感测器,具有十分重要的实际应用价值.传统的表面增强拉曼散射基于金属颗粒提供的局域表 面等离谐振这一物理机制,但其组装不易且模式损耗大.本文基于周期性金属亚波长结构,构建增强拉曼散 射信号的"热点",同时保证测量信号的可重复性.从表面光子能带结构出发,提出了区别于局域表面等离谐 振的其他三种增强机制:表面等离子极化激元带边增强机制、间隙等离子极化激元增强机制以及二者相耦合 增强机制.采用一定的工艺,提高金属表面平整度,抑制表面等离子极化激元的传播损耗,从而提高表面增强 拉曼散射的增强因子.理论结合实验,且二者一致性好.研究结果有望将表面增强拉曼散射光谱技术进一步 向实用化方向推进.

关键词:表面增强拉曼散射,表面等离子极化激元,亚波长结构,近场光学 **PACS:** 74.25.nd, 71.36.+c, 78.67.-n, 68.37.Uv **DOI:** 10.7498/aps.68.20190458

1 引 言

具有指纹性识别能力的拉曼散射光谱在生物、 医学与化学等领域有着长期而广泛的实际应用. 拉 曼散射信号属于微弱光信号,一般情况下,因信号 强度过低而难以被检测到,1974年由 Fleischmann 等^[1]实验发现的表面增强拉曼散射(surfaceenhanced Raman scattering, SERS)现象,克服了 拉曼散射的弱信号特征,使拉曼散射光谱适用于微 量样品的测定,大大促进了拉曼散射的实际应用进 程. 其增强机制主要分为化学增强和物理增强,化 学增强倍数通常较小,大部分的 SERS 现象由物理 机制主导.局域表面等离谐振(localized surface plasmon resonances, LSPRs)因提供了大的电磁 场增强,成为目前 SERS 的主要物理增强机制.两 个金属粒子表面的 LSPRs 之间可发生强烈近场耦 合, 在间隙处产生更强的场强, 这种两金属粒子组成的结构对也被称为二聚体结构^[2-4]. 二聚体的近场耦合强度具有偏振依赖性, 即入射光偏振方向平行于二聚体轴向时, 间隙处的场强大于二者相互垂直时的场强^[2]. 通过调节金属粒子间距, 构建具备强电场分布的"热点", 能够探测到单个分子的拉曼散射信号^[5-8]. 将"热点"在空间上进行周期性排布, 可使测量的 SERS 信号具有均一性, 这类具有可重复性的 SERS 基板更为实际应用所需^[9-13].

物理上,LSPRs是表面等离子极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs)的一种非传 播、准静态形式."表面等离子极化激元亚波长光 学 (surface plasmon polaritons subwavelength optics)"是基于 SPPs发展起来的一门新兴学科, 在可见光波段主要是研究纳米尺度的光学现象,通 过 SPPs可获得亚波长的光场限域,具有克服电磁 波衍射极限以及对器件小型化与集成化的实现能

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303700) 和国家自然科学基金 (批准号: 11374150, 11274159) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xuejinzh@nju.edu.cn

^{© 2019} 中国物理学会 Chinese Physical Society

力. 尽管 LSPRs 与 SPPs 性能独特、应用广泛, 但 因其谐振特征所带来的损耗始终会伴随产生, 为此 光场限域形成的场增强能力与损耗二者成为矛盾 统一体. 为提高器件性能, 可引入耦合效应等新颖 物理机制, 通过结构优化设计, 构建低损耗模式, 改善场的空间分布, 在减少模式体积的同时, 将场 向低损耗材料所处位置转移, 并采取先进的微纳加 工与新材料制备工艺, 进一步降低模式传播损耗和 材料损耗. 本文拟以简单的金属单界面亚波长结构 为研究对象, 避免 LSPRs 的高损耗特征, 克服 SPPs 的传播损耗, 吸取超构材料^[14] 与超构表面^[15] 领域在亚波长结构设计与器件研制方面的成果与 经验, 探索亚波长结构中新颖的物理增强机制, 以 研制拉曼散射信号强、可重复性好的固态 SERS 基板.

2 物理机制

考虑一维金属 Ag 光栅结构, 如图 1(a), 结构 参数分别为周期 P, 深度 D, 以及宽度 W, 设占空 比 $\gamma = W/P$. SERS 增强 因 子 EF = $|E_{ex}/E_0|^2$ × $|E_{scat}/E_0|^{2[16]}$, 其中 E_0 , E_{ex} 与 E_{scat} 分别表示入射 光、结构对入射光的弹性散射光、拉曼活性材料非 弹性散射光的电场强度. 图 1(b) 为深度 D = 30 nm,



图 1 (a) 一维金属亚波长结构示意图; (b) D = 30 nm 时, SERS 增强因子随周期 P和占空比 γ 的变化

Fig. 1. (a) The cross-sectional sketch of the one-dimensional gratings; (b) the calculated enhancement factor as a function of the period and duty ratio.

入射波长 $\lambda = 532$ nm, TM 偏振光垂直入射时, 计 算出的 SERS 增强因子随周期 *P*和占空比 γ 的变 化情况, 图中区域 1 与区域 2 对应于两种不同的增 强机制.

2.1 SPP 带边增强机制

区域1的局部最优结构参数是周期 P = 475 nm, 宽度 W = 273 nm. SPP 带隙大小随深度 D 和占 空比γ改变, 而带隙中心位置由周期 P决定. 对 $\gamma = W/P = 273 \text{ nm}/475 \text{ nm} = 0.575$, 通过反射 率计算描绘的周期 P = 445, 475, 505, 525 nm 所 对应的 SPP 能带结构如图 2(a) 所示. 可以看出, 随着周期变大, SPP 带边位置会发生红移, 当周期 P = 475 nm 时, 上带边位置处在 532 nm 波长, 当 周期 P = 505 nm 时, 532 nm 位置处为带隙位置, 而当周期 P = 525 nm 时,下带边位置处在 532 nm 波长. 在 532 nm 波长处, 随周期变化的垂直 (0°) 反射率计算结果如图 2(b) 所示,反射率曲线中的 两个谷,分别对应着 SPP 的上带边和下带边.反射 率越低,暗示着远场光能量向 SPPs 近场模式的转 化越多,因此场增强与反射率随周期变化的规律正 好相反. 图 2(c) 是计算的 532 nm 波长的电场分布 图, SPP上带边对应的电场强度最强, SPP带隙位 置则最弱,与 SPP 带边增强机制一致,这是因为 SPP 群速度 $v_{g} = d\omega/dk$ 在带边位置最小, 根据电 场强度大小反比于群速度大小的原理[17],获得最 大场增强,而在带隙位置不存在 SPP 模式.在 SPP上带边位置, SERS 增强因子达到峰值, 理论 计算值达到 6 × 10⁶, 如图 2(b) 所示.

2.2 GPP 增强机制

从图 1(b) 来看, 区域 2 所对应的 SERS 增强 因子比区域 1 的更大. 最优结构参数为周期 P =200 nm, 占空比 $\gamma = 0.9$, 即槽非常窄, 此时槽宽约 为 20 nm, 这种情况下结构可以被归类为金属-介 质 -金 属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构 ^[18]. MIM 结构支持间隙等离子极化激元 (gap plasmon polaritons, GPPs) 模式的传播. 图 3(a) 是计算的 这一结构的能带结构图, 为一条水平线, 对应于群 速度 $v_g = 0$, 亦代表着场增强效应, 且 GPP 模式 随着深度增加发生红移. 取周期 P = 200 nm, 改 变深度 D和槽的宽度 $W_g = P - W$, 可以计算出 SERS 增强因子随着深度 D和槽的宽度 W_g 的变 化关系, 如图 3(b) 所示. 图 3(b) 中出现若干个增


图 2 (a) 计算的不同周期的 SPP 能带结构图, 其中白色虚线表示 $\lambda = 532$ nm 位置; (b) 计算的不同周期结构在 532 nm 的反射 率以及 SERS 增强因子; (c) 对应 (b) 中四个不同周期值的电场分布图

Fig. 2. (a) The calculated bandgap structures for various periods but the same depth and duty ratio; (b) the calculated enhancement factor and reflectivity as a function of the period; (c) the calculated electric field distribution of structures with different periods corresponding to the positions A, B, C, and D in (b).

强区域,固定宽度为 20 nm,在每个区域内取一增 强因子最大时对应的深度,依次分别为 35,160 以 及 290 nm,计算的电场分布如图 3(c),可以看到, 这些不同的区域对应着槽中间 GPP 模式的不同阶 次,其中最低阶模式的场增强最显著.图 3(d) 是周 期 P = 200 nm,槽的宽度 $W_g = 20$ nm时,计算 的 SERS 增强因子随着深度 D 变化的曲线,最大 增强因子达到 2 × 10⁷.

2.3 SPP 和 GPP 耦合增强机制

基于上述两种不同模式的 SERS 增强机制,与 亚波长结构的结构参数紧密相关,理论上可以通过 相应的结构参数来独立调节这两个模式.可以推知, 当这两种模式靠得很近时,将会发生模式耦合效 应,一般来讲,耦合后的模式其场增强效果会更佳.

为此,我们设计加工了图 4(a)的双槽结构,也 就是在一个周期内加工两个不同的槽,其中窄槽提 供 GPP 模式,周期和占空比调节 SPP 的带边位

置. 令两个槽的深度 D一致, 两个槽中间的金属部 分宽度和窄槽的宽度一致. 对于周期 P、两个槽的 宽度分别为 W_1 和 W_2 ,则占空比 $\gamma = 1 - (W_1 +$ W_2)/P. 我们取周期 P = 475 nm, $W_1 = 182$ nm, $W_2 = 20$ nm, 占空比 $\gamma = 273$ nm/475 nm = 0.575. 改变槽的深度 D,则窄槽提供的 GPP 模式 随之移动,而因周期和占空比不变,SPP带边位置 基本不发生移动. 图 4(b) 是不同深度 D 对应的能 带结构图, 当深度 D = 30 nm 时, SPP 带边和 GPP 模式在 532 nm 波长处发生耦合谐振现象. 图 4(c) 是计算的不同深度的 SERS 增强因子, 可 以看出,在深度 D = 30 nm 时,两个模式发生耦 合, SERS 增强因子达到峰值. 图 4(d) 是不同深度 下的电场分布图,分别对应于图 4(c) 中的 A, B 和 C点位置, 深度分别为 10, 30 和 55 nm. 可以看出 在深度为 30 nm 时, 模式耦合效应令电场显著增强.

下面,我们以 SPP 带边增强机制为例,给出实 验验证.



图 3 (a) 计算的不同深度的 GPP 能带结构图; (b) 周期 P = 200 nm 时, 计算的 SERS 增强因子随深度以及槽的宽度的变化图; (c) 图 (b) 中三个位置处的电场分布图; (d) 周期 P = 200 nm, 槽的宽度 $W_g = 20$ nm 时, 计算的不同深度的 SERS 增强因子 Fig. 3. (a) The calculated bandgap structures for different depths but the same period and width; (b) the calculated enhancement factor as a function of depth and groove width, in which the period is set as 200 nm; (c) the electric field distribution of structures with different depths and widths, corresponding to the positions A, B, and C in (b); (d) the calculated enhancement factor as a function of the depth.

3 制备工艺

实验上,采用离子束溅射镀膜的方法制备金属 Ag 膜,电压为 7 keV、电流为 300 mA 时,Ag 膜的生长速率大约是 6.2 nm/min.使用 FEI 公司的 Helios 600i聚焦离子束 (focused ion beam, FIB) 刻蚀方法加工出 Ag 膜上的亚波长结构,电压 30 kV,电流 7.7 pA, Ga⁺束刻蚀.

考虑到 SPPs 是一种传播波模, 会受到镀膜表 面金属颗粒的非定向散射, 这一部分散射增大了传 播损耗, 最终弱化 SERS 性能. 为此我们利用撕膜 工艺, 降低表面的散射损耗, 实验上对比了直接镀 膜及经撕膜工艺后的器件性能差别, 撕膜的工艺流 程如图 5(a) 所示. 首先在 Si 片上加工出所需结构 的反结构, 在其上镀 200 nm 左右的 Ag 膜, 再利用 电镀的方式, 在 Ag 膜上面镀约 1 mm 厚度的 Cu 箔, 然后将 Cu 箔从 Si 片上整体剥离下来, 剥 离后的 Cu 箔承载着 Ag 膜, 并且带有亚波长结构 的 Ag 表面裸露在外, 供实验测试. 图 5(b) 和图 5(c) 分别是在镀膜样品上直接加工以及通过撕膜的方 法获得的 Ag 光栅的扫描电子显微成像 (scanning electron microscopy, SEM) 图, 可以看出镀膜样品 有非常明显的颗粒, 而撕膜的样品表面则要光滑很 多. 借助原子力显微成像 (atomic force microscopy,



图 4 (a) 双槽结构示意图; (b) 计算的不同深度的双槽结构的能带结构图; (c) 计算的不同深度的 SERS 增强因子; (d) 计算的不同深度下的电场分布图, 对应于 (c) 中的 A, B 和 C 点的参数

Fig. 4. (a) The cross-sectional sketch of the structure with double grooves; (b) the calculated bandgap structures for different depths with P = 475 nm, $W_1 = 182$ nm and $W_2 = 20$ nm; (c) the calculated enhancement factor as a function of the depth; (d) the calculated electric field distribution of different depth corresponding to the positions A, B, and C in (c).



图 5 (a) 撕膜的工艺流程; (b) 镀 Ag 膜样品表面直接加工光栅的 SEM 图; (c) 通过撕膜方法获得光栅的 SEM 图; (d) 镀膜和撕膜 Ag 表面的 SPP 传播测量结果

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the template stripping process; (b) the SEM images of gratings on coated Ag film; (c) the SEM images of stripped Ag gratings; (d) the propagation measurements of 633 nm laser on conventional Ag film and stripped Ag surface.

AFM), 对镀膜样品和撕膜样品的表面平整度测试的结果表明, 在 2 μm × 2 μm 的面积范围内, 镀膜样品粗糙度的均方根是 2.72 nm, 而撕膜样品的只

有 0.980 nm. 图 5(d) 给出了撕膜样品与镀膜样品 的 SPP 传播情况对比,在 633 nm 波长时,撕膜样 品上的 SPP 传播距离 (20 µm) 大约是镀膜样品的

(10.95 μm)两倍,这说明经撕膜工艺的 Ag 表面的 SPP 传播损耗确实要小,改进和优化工艺有望提 升器件性能.

4 能带结构测量

实验上,能带结构测量系统由光学显微镜和光 谱仪组合而成.用科勒照明方式把白光经由100× 物镜聚焦在样品上,样品表面的反射光也经过同一 物镜收集,使用凸透镜将物镜的后焦面移送到光谱 仪,经光栅分光后在CCD中成像,获得能带结构 图,光路中加入偏振片,可得到不同偏振模式的能 带结构图.对应于图2(a)中理论计算的SPP能带 结构,图6是实验测量结果,其差别主要来自于实 验上有限的分辨率所致.

5 拉曼散射测量

为了表征亚波长结构的拉曼散射效应,我们选用 4-甲基苯硫酚 (4-aminothiophenol, 4-ATP)分子作为拉曼活性材料, 4-ATP分子可在 Ag 表面形成单分子层.首先在乙醇中配置一瓶浓度为 1 × 10^{-4} M (1 M = 1 mol/L)的 4-ATP 溶液,将Ag 样品放入浸泡 6 h,取出来后用乙醇和去离子水反复冲洗若干次,再用氮气将表面残留的液体吹去,之后立即对样品进行实验测量.采用显微共聚

焦拉曼散射测量系统 (Horiba Scientific, LabRAM HR Raman spectrometer), 532 nm 连续光进行激 发测量,实验上的 SERS 增强因子由下式获得: *EF* = $(I_{\text{SERS}}/N_{\text{Surf}})/(I_{\text{Rs}}/N_{\text{Vol}})^{[19]}$, I_{SERS} 和 I_{Rs} 分别是 吸附于 Ag 表面的 4-ATP 单分子层的拉曼散射信号,前 者属于金属亚波长结构增强后的拉曼散射信号,前 者是没有被增强的标准拉曼散射信号, N_{Surf} 和 N_{Vol} 分别是收集到增强信号的 4-ATP 分子数目和 收集到的标准信号的分子数目.

4-ATP 分子在 Ag 基板上的拉曼散射光谱如 图 7(a) 所示, 4-ATP 的标准拉曼散射信号的两个 主要峰分别位于 1092 cm⁻¹ 和 1177 cm⁻¹, 而当 4-ATP 单分子层吸附到 Ag 上之后, 这两个峰位会 发生位移, 变为 1076 cm⁻¹ 和 1145 cm⁻¹. 实验上采 用 1145 cm⁻¹ 这个峰位来作为 SERS 增强因子的 定标峰位. 撕膜样品的拉曼散射信号强度要远大于 镀膜样品的拉曼散射信号强度,大约是40倍的关 系,图7(b)是通过撕膜工艺所得样品,在不同周期 结构所测得的 SERS 增强因子, 在周期为 475 nm 时,获得了4×10⁵的增强因子.我们进一步测量 不同空间位置的拉曼散射信号,以检验样品的可重 复性,使用 50 × 物镜,扫描面积 15 μm × 15 μm, 225个数据点,测得拉曼散射信号的相对标准方差 (relative standard deviation, RSD) 约为 10.9%, 如图 7(c) 所示.



Fig. 6. Experimental bandgap structures corresponding to those in Fig. 2 (a).



图 7 (a) 4-ATP 分子在 Ag 基板上的拉曼散射光谱; (b) 测量的不同周期结构的 SERS 增强因子; (c) 拉曼散射 的空间扫描测量结果图

Fig. 7. (a) The Raman spectrum of 4-ATP molecules on Ag substrate; (b) the experimental enhancement factor as a function of the period; (c) SERS mapping image at 1145 cm⁻¹.

6 结 论

针对表面增强拉曼散射这一实用性强的研究 领域,本文着重研究了金属亚波长结构充当表面增 强拉曼散射基板的可能性,理论上提出了几种新颖 的物理增强机制,即 SPP 带边增强机制、GPP 增强机制以及 SPP 和 GPP 耦合增强机制,并对 SPP 带边增强机制进行了实验验证.这几种物理 机制可以通过结构参数优化,提供非常大的增强因 子,可针对不同激光源,通过调节结构参数来匹配 其工作波长实现增强效果.考虑到传播损耗带来的 负面影响,利用撕膜工艺降低损耗,显著提高了信号增强因子.周期性亚波长结构的制备工艺简单,可重复性好,符合表面增强拉曼散射领域的实际应 用需求,必将贡献于未来的生化感测器.

参考文献

- Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J 1974 Chem. Phys. Lett. 26 163
- [2] Ringler M, Klar T A, Schwemer A, Susha A S, Stehr J, Raschke G, Funk S, Borowski M, Nichtl A, Kuerzinger K, Phillips R T, Feldmann J 2007 Nano Lett. 7 2753
- [3] Huang J S, Callegari V, Geisler P, Bruning C, Kern J, Prangsma J C, Wu X, Feichtner T, Ziegler J, Weinmann P, Kamp M, Forchel A, Biagioni P, Sennhauser U, Hecht B 2010 *Nat. Commun.* 1 150
- [4] Benz F, Tserkezis C, Herrmann L O, de Nijs B, Sanders A, Sigle D O, Pukenas L, Evans S D, Aizpurua J, Baumberg J J 2015 Nano Lett. 15 669
- [5] Nie S M, Emory S R 1997 Science 275 1102
- [6] Kleinman S L, Ringe E, Valley N, Wustholz K L, Phillips E, Scheidt K A, Schatz G C, van Duyne R P 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 4115
- [7] Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K 2008 Chem. Soc. Rev. 37 1052
- [8] Qian X M, Nie S M 2008 Chem. Soc. Rev. 37 912
- [9] Duan H G, Hu H L, Kumar K, Shen Z X, Yang J K W 2011 ACS Nano 5 7593
- [10] Feng L, Ma R, Wang Y, Xu D, Xiao D, Liu L, Lu N 2015 Nano Res. 8 3715
- [11] Im H, Bantz K C, Lindquist N C, Haynes C L, Oh S H 2010 *Nano Lett.* **10** 2231
- [12] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 Nature 464 392
- [13] Wang H H, Liu C Y, Wu S B, Liu N W, Peng C Y, Chan T H, Hsu C F, Wang J K, Wang Y L 2006 Adv. Mater. 18 491
- [14] Engheta N, Ziolkowski R W 2006 Metamaterials: Physics and Engineering Explorations (Hoboken: Wiley)
- [15] Yu N F, Genevet P, Kats M A, Aieta F, Tetienne J P, Capasso F, Gaburro Z 2011 Science 334 333
- [16] Le Ru E C, Etchegoin P G 2006 Chem. Phys. Lett. 423 63
- $\left[17\right]~$ Sakoda K1999~Opt.~Express
4~167
- [18] Ding F, Yang Y Q, Deshpande R A, Bozhevolnyi S I 2018 Nanophotonics 7 1129
- [19] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, Etchegoin P G 2007 J. Phys. Chem. C 111 13794

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Surface-enhanced Raman scattering of subwavelength metallic structures^{*}

Qin Kang Yuan Lie-Rong Tan Jun Peng Sheng Wang Qian-Jin Zhang Xue-Jin[†] Lu Yan-Qing Zhu Yong-Yuan

(Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructures, College of

Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China) (Received 30 March 2019; revised manuscript received 6 May 2019)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) makes the Raman signals, as fingerprints of different vibration modes of chemical bonds, significant in practical applications. Two main mechanisms, chemical and physical, are attributed to the SERS of molecules adsorbed on metals. The physical mechanism plays a major role in SERS, which is the focus of our paper. Recent SERS systems are mostly based on dimer structures, i.e. nanoparticle pairs, of noble metals. Large amplification of electrical field occurs in the gap of a dimer structure compared with a single nanoparticle. The above gap positions are called as "hot spots" of SERS. In addition, the reproducibility and reliability of SERS substrates are also important for practical applications. Here we use periodical subwavelength metallic structures to meet such needs, and develop other kinds of electrical field enhancement mechanisms. We present the electrical field enhancement of the band-edge mode of surface plasmon polariton, gap plasmon polariton mode, as well as their coupling mode. We choose one-dimensional subwavelength metallic structures to clarify the physical mechanism. Our purpose is to develop subwavelength metallic structures with even and intensive "hot spots", serving as ultrasensitive solid-state SERS substrates with excellent reproducibility and reliability.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, surface plasmon polaritons, subwavelength structures, near-field optics

PACS: 74.25.nd, 71.36.+c, 78.67.-n, 68.37.Uv

DOI: 10.7498/aps.68.20190458

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303700) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374150, 11274159).

[†] Corresponding author. E-mail: xuejinzh@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

表面等离激元"热点"的可控激发及近场增强光谱学

冯仕靓 王靖宇 陈舒 孟令雁 沈少鑫 杨志林

Surface plasmon resonance "hot spots" and near-field enhanced spectroscopy at interfaces Feng Shi-Liang Wang Jing-Yu Chen Shu Meng Ling-Yan Shen Shao-Xin Yang Zhi-Lin 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190305 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190305 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

Al纳米颗粒表面等离激元对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

柱状磁光颗粒的局域表面等离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

利用石墨烯等离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

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array 物理学报. 2018, 67(19): 197302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650

后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide 物理学报. 2018, 67(17): 177802 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元"热点"的可控激发及 近场增强光谱学^{*}

冯仕靓# 王靖宇# 陈舒 孟令雁 沈少鑫 杨志林†

(厦门大学物理系,半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心,厦门 361005)

(2019年3月5日收到; 2019年4月2日收到修改稿)

金属纳米结构中特定表面等离激元模式的光学激发及其相互作用是发展高分辨、高灵敏、高精度界面 光谱学的物理基础.本文综述了我们研究组近期在表面等离激元共振的光学激发、分类识别、近场增强及在 界面光谱学中的应用等方面的进展,主要内容包括:1)利用时域有限差分法,分析了金属粒子-基底体系中 SPR"热点"产生的物理机制及影响因素,讨论了电模式和磁模式下界面"热点"的可控激发及"热点"转移的 影响因素;2)利用粒子-金膜体系,实现了可见光频率的表面等离激元磁共振,并利用其形成的"热点"进行了 表面增强拉曼光谱实验,获得了比常规电模式更高的拉曼增强;3)通过界面 SPR"热点"增强二次谐波的实验 和理论研究,提出并实现了空间分辨率达到1 nm 的等离激元增强二次谐波纳米尺;4)讨论了针尖增强拉曼 光谱及针尖增强荧光体系中的空间分辨率、定向发射等关键共性问题的解决方案.相关研究成果可为界面 SPR"热点"的可控激发及进一步发展表面增强拉曼、针尖增强拉曼、表面等离激元增强二次谐波等各类高灵 敏度,高空间分辨率的界面光谱学方法提供新的思路.

关键词:表面等离激元共振,表面增强拉曼,针尖增强拉曼,表面等离激元增强二次谐波 PACS:78.68.+m,73.20.Mf,78.30.-j,42.65.Ky DOI:10.7498/aps.68.20190305

1 引 言

表面等离激元共振是指金属-电介质界面或纳 米结构中的自由电子在外部光场作用下发生集体 振荡而形成的表面束缚电磁波^[1].表面等离激元主 要包括局域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs)和传播表面等离激元 (propagating surface plasmons, PSPs)两种. SPR 可极大地增 强金属表面的局域光电场,并将光场能量束缚在纳 米级甚至亚纳米级空间内^[1]. SPR 极强的近场增强 能力及远超光衍射极限的空间分布特点,使得它在 增强光谱^[2-4]、等离激元传感器^[5,6]、新型光场调控^[7]、 超分辨成像^[8,9]、超材料^[10,11]以及纳米能源^[12,13]等 领域有着广阔的应用前景.

由表面等离激元共振引起的"热点"(hot spots,指具有极大局域电磁场增强的位置)在上述应用领域中发挥着举足轻重的作用.据《Science》报导的研究显示,仅占表面积约为0.8%的"热点"区域即可提供超过70%的表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)信号^[14].1999年,Xu等^[15]首次提出并利用纳米粒子二聚体中等离激元耦合效应形成的"热点"实现了单分子SERS,开启了SPR"热点"研究的热潮.研究者们已经认识到,在贵金属纳米粒子二聚体或

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 21673192, 91850119, 11474239) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200601, 2017YFA0204902) 资助的课题.

[#] 共同第一作者.

[†] 通信作者. E-mail: zlyang@xmu.edu.cn

者多聚体结构中,激发粒子间的等离激元耦合效应 是获得高电磁场增强"热点"的关键[16,17],"热点"提 供的 SERS 增强可高达 1010—1012[18,19], 这是单分 子 SERS 研究不可或缺的平台. 金属纳米粒子聚集 体虽可带来高电磁场增强因子,但这类结构中的 "热点"通常仅能出现在粒子与粒子空隙之间,很难 用于单晶面上的 SERS 研究. 为了探究单晶基底上 的分子吸附、取向、化学反应过程,科研人员开始 发展粒子-基底或针尖-基底等新的 SPR 体系. 2010年, Li 等^[20] 首次提出用壳层隔绝纳米粒子增 强拉曼光谱 (shell-isolated nano-particle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS) 解决 SERS 基底 的通用性和普适性问题. 研究人员采用单晶面上满 单层或者亚单层的壳层隔绝纳米粒子作为基底,利 用界面粒子和单晶面间形成的大量"热点",成功解 决了传统表面增强拉曼光谱中单晶面上分子的检 测问题. SHINERS 几乎能在任何单晶表面增强拉 曼信号^[20]. 针尖增强拉曼光谱 (tip enhanced Raman spectroscopy, TERS) 是实现单晶面上分 子检测的另一重要手段^[21-23]. 2013年, Dong 研究 组 [8] 在 超 高 真 空 和 超 低 温 的 条 件 下,利用 TERS 在国际上首次实现了亚纳米分辨的单分子 成像,将 TERS 空间分辨率提高到 0.5 nm. 近年 来,金属纳米粒子-金属膜和 TERS 体系中的界面 SPR"热点"引起了研究人员的极大关注^[9,24-29], 并被广泛用于表面增强拉曼光谱^[20,30]、荧光光谱^[8,26], 非线性光谱[31-33] 以及超高分辨成像[34] 等方面.

前期的理论和实验结果表明,在单粒子-金属 膜体系中,"热点"仅能出现在粒子-金属膜之间^[9]. 然而,金属基底上极其有限的粒子个数导致其所能 提供的"热点"数目十分有限.为了有效解决这一问 题,研究人员将目标锁定在纳米粒子多聚体-金属 膜体系^[24,35].与单粒子-金属膜体系不同,在纳米粒 子多聚体-金属膜体系中,"热点"不仅会在粒子-金 属膜间形成,而且也会产生于粒子-粒子间.对于一 些弱吸附分子而言,在光学力的作用下,吸附于金 属单晶面的分子极可能会转移到粒子与粒子之间^[36,37]. 由粒子-粒子间"热点"所提供的增强拉曼信号,会 对吸附在单晶面上分子的检测造成干扰.因此,实 现界面 SPR"热点"的可控激发尤为重要.

在微波或者太赫兹波段,磁共振在超材料、超透镜、负折射和超灵敏传感器等方面已展现了广阔的应用前景^[34,38-40].在可见光区,尽管表面等离激元电共振模式的研究已经相对成熟,但表面等离激

元磁共振的研究和应用尚比较少见,原因是该波段 磁场与物质间的耦合作用远远弱于电场与物质间 的耦合作用[41]. 近期的研究表明, 通过合理地设计 等离激元纳米结构,利用环形位移电流取代传导电 流,可以在中红外到可见光区诱导并产生人造等离 激元磁共振[42-45]. 磁模式不仅具有很强的电磁场 增强和较窄的半峰宽,它还具有较强的磁场增强[46]. 由于它极强的场增强能力,相对于传统的电模式, 等离激元磁模式产生的"热点"会成为更佳的表面 增强光谱源. 然而, 在光频区, 利用磁模式产生的 "热点"进行增强光谱的工作鲜有报道.当前,金属 纳米粒子聚集体或者是超分子结构被认为是研究 磁模式最普遍的结构[47].在这些结构中,当纳米粒 子间的距离大于 5 nm 时, 磁模式相对于电模式的 增强优势并不明显^[43].因此,在光频段设计出可激 发磁模式和有较小纳米间隙 (< 5 nm)的结构,并 将其用于增强光谱的研究是十分必要的.

本文以粒子-基底体系为研究对象,综合阐述 了我们研究组近些年在界面 SPR"热点"的可控激 发及近场增强光谱学领域的相关研究进展.首先, 借助时域有限差分 (finite-difference time-domain, FDTD) 和有限元 (finite element method, FEM) 等数值模拟方法,分析了单个壳层隔绝纳米粒子-金膜体系的远近场光学性质[48],并对多粒子-金膜 体系中表面等离激元"热点"的来源和贡献进行了 分析; 通过选取合适的激发波长, 实现了"热点"位 置在粒子-粒子间以及粒子-金膜之间的自由转换[49,50]; 利用大粒子-金膜体系,实现了光频波段的表面等 离激元磁共振,并对其产生的"热点"的近场增强能 力进行了分析[51]. 其次, 分别通过增强拉曼光谱[50,51] 和二次谐波[52]实验,对界面 SPR"热点"的近场增 强能力进行了间接或直接的表征. 最后, 通过针尖-基底体系,研究了电场梯度效应对增强拉曼光谱技 术分辨率的影响 [53],并对针尖增强拉曼和荧光光 谱的原位精确测量以及定向发射特性进行分析[54,55], 以期进一步提高针尖光谱技术的检测灵敏度和信 号收集效率.

2 界面 SPR"热点"的可控激发

2.1 等离激元电模式的"热点"激发

精确控制多粒子聚集体-金膜体系中"热点"的 位置十分重要.根据已经报道的研究工作^[15],调节 光的偏振方向被认为是一种有效调制"热点"位置 的途径. 然而, 在纳米粒子聚集体-金属膜体系中, 金属基底的反射和金属膜与粒子间多次散射效应, 将极大地降低"热点"位置对入射光场偏振方向的 依赖性. 因此, 我们利用 FDTD 数值模拟方法, 采 用单粒子-金膜和多聚体-金膜体系, 从理论上分析 了该类体系中界面 SPR"热点"的来源、分布及对 远、近场的具体影响^[48,49]. 在单个粒子 (Au@SiO₂)-金膜体系中,当入射 光入射方向垂直于金膜,电场偏振方向平行于金膜 时,在散射光谱中出现了三个 SPR 峰,分别位于 535,633 和 570 nm,如图 1(a)上部分所示,它们 分别对应于金球纳米粒子的局域表面等离激元偶 极模、粒子与金膜的偶极耦合模和四极耦合模.作 为比较,粒径为 80 nm 的裸金球形粒子-金膜体系



图 1 粒子-金膜体系的远场散射谱及近场分布图 (a) 在金膜上直径为 80 nm 的单个纳米粒子的散射光谱 (上行) 及在 633 nm 和 570 nm 激发波长下的稳态电场和矢量分布截面图 (下行)^[48]; (b) Au@SiO₂ 壳层隔绝纳米粒子二聚体-金膜体系的计算模拟散射 谱 (上行) 及 Au@SiO₂ 壳层隔绝纳米粒子二聚体-金基底体系中,散射谱中四个 SPR 峰对应的 xz 截面的电场分布图 (下行)^[49]; (c) 在 530 nm 和 633 nm 激发光下,七聚体和九聚体在 xz 平面的 SERS 增强分布^[49]; (d) Au@SiO₂ SHIN 多聚体-金膜系统和 "热 点"在不同波长下的空间转移, A 点对应的是 SHIN-SHIN 间隙中的最强电磁场增强点, B 点对应的是 SHIN 与金膜表面的最强电 磁场增强点^[49]

Fig. 1. Scattering spectra and near-field profiles of nanoparticles -film system. (a) Scattering spectra of a single nanoparticle with D = 80 nm on the gold film (top row). Electric fields and vector distributions of steady state correspond to cross-sectional views under 633 nm and 570 nm excitations (bottom row)^[48]. (b) Calculated scattering spectra for the Au@SiO₂ SHIN dimer-film coupling system (top row). Images of the near-field distribution of the electric field at the xz-plane under different excitation wavelengths corresponding to four scattering peaks in scattering spectra for the Au@SiO₂ SHIN dimer-film coupling system (bottom row)^[49]. (c) Calculated SERS enhancement distributions at the xz-plane under excitation wavelengths of 530 nm and 633 nm in heptamer and nonamer aggregates, respectively^[49]. (d) Schematic illustrations of typical Au@SiO₂ SHIN aggregates over a gold film. Spatial transfers of hot spots under different excitation wavelengths. Point A corresponds to the maximum electric field enhancement point in SHIN-SHIN gap (A region), and point B corresponds to the maximum electric field enhancement point on the gold film surface in SHIN-film junction (B region)^[49].

的散射光谱如图 1(a) 上部分中的黑色曲线所示. 除了金纳米粒子的 LSPs 偶极模以及金纳米粒子 与金基底的偶极耦合模式外,四极耦合模式并未被 激发出来.这主要是由于裸金粒子与金膜直接接触 发生了电荷转移,导致粒子与基底间的耦合效应极 大衰减^[56].这表明,适当的 SiO₂ 壳层厚度可有效 地阻止粒子与金基底间的电荷交换.通过图 1(a) 下部分的电场分布图可以看出,在粒子与金膜接触 的纳米间隙处形成了"热点".在不同耦合模式下, 除了电场分布呈现出不同的特点外,它们的电磁场 增强能力也不尽相同,在偶极耦合模式诱导下,粒 子与基底纳米间隙处的"热点"具有很强的电磁场 增强.

图 1(b) 展示了二聚体-金膜体系的远场与近场 特性. 当光源的偏振方向平行于基底平面时, 在粒 子的电偶极共振、粒子与粒子间或粒子与基底间的 电磁耦合效应以及金膜镜像场效应的共同作用下, 体系中出现了多个杂化模式,分别位于850,645, 580 和 525 nm 处, 如图 1(b) 上部分所示. 通过分 析可知,850 nm 处对应二聚体-金基底体系的偶极 耦合模式, 645 nm 对应于体系中单粒子-基底偶极 耦合模式,580 nm 对应于体系中单粒子-金基底四 极耦合模式, 525 nm 对应于单个粒子的 LSPs 偶 极模式. 由图 1(b) 下部分的电场分布图可以看出, 在这些 SPR 模式下,"热点"同时出现在粒子-粒子 以及粒子-基底的纳米间隙处. 虽然"热点"同时出 现在两间隙处,但其电磁场增强却存在差异.对于 非杂化模式Ⅳ而言,其最大的电磁场增强由粒子-粒子间的"热点"提供,其他三个共振杂化模式的电 磁场增强均由粒子与基底间的"热点"提供. 这表明 粒子-粒子以及粒子-基底间的电磁耦合效应存在竞 争关系.因此,通过选取合适的激发波长,可以控 制"热点"位置仅出现在粒子间、粒子与基底间或者 同时出现在两处.

相对于二聚体结构而言,多聚体结构能够提供 更多的"热点"区域被认为是更佳的 SERS 基底^[57,58]. 金属基底上的四聚体、七聚体以及九聚体体系如 图 1(c) 所示,通过选取合适的激发波长,也可以有 效地实现"热点"转移.综上,当平面光作用于纳米 结构时(图 1(d)),"热点"易在粒子-粒子间(A 区 域)以及粒子-金膜(B 区域)两处形成.在单粒子 所提供的 LSPs、粒子-粒子以及粒子-基底间的近 场耦合效应、金膜的镜像场效应以及金膜表面 PSPs 的竞争与协同作用下, A 和 B 区域的电磁场 增强能力会呈现出差异,通过选择有效的激发波 长,"热点"位置可被精确调控.

2.2 等离激元磁模式的"热点"激发

"热点"位置与体系所支持的电磁模式密切相 关,除了由表面等离激元电模式产生的"热点"外, 我们还关注由新型等离激元模式产生的"热点". 金 属纳米结构中,通过模式杂化,可诱导出一系列新 型的等离激元模式.其中,通过传导或位移电流形 成的环形模式[42,43,46,59]称为"等离激元磁共振模 式"(plasmon-induced magnetic resonance, PIMR), 这一新型等离激元模式引起了研究人员的广泛关 注. 前期与 PIMR 相关的研究结构集中于环形金 属纳米粒子、渔网或者纳米线二聚体等复杂结 构[42,60-62]. 一般而言, 此类结构对制备工艺、流程 以及设备等有着较高的要求. 更为重要的是, 因制 备工艺的限制, 较难在此类结构中产生较小的纳米 间隙,从而难以产生很强的近场增强[43].因此,我们 采用了一种简单体系,即大金纳米粒子(直径大于 150 nm)-金膜体系作为研究对象 (如图 2(a) 所示), 通过壳层隔绝的方法在纳米级范围内控制纳米粒 子和金膜间的距离,实现了 PIMR 在接近可见光 区的激发,并对其远近场光学性质进行了分析[51].

当光照射在金球-金膜体系,金属球表面会形成偶极、四极或者更高阶的模式(与球形纳米粒子的尺寸相关)^[48].同时,由于金膜的镜像场效应,类似的模式(具有相反的相位)会在镜像球表面形成^[48,63].由于真实金球和镜像球表面偶极模式的反平行分布,环形位移电流可被激发,从而在粒子和金膜间形成等离激元磁偶极模式.借助开口环谐振器中磁模式的概念,将置于金基底上的金纳米粒子和金膜引起的镜像粒子看作是带有光学阻抗的纳米级导体,将粒子与基底间的隔绝层和空气层等效为纳米级电容器,该体系构成一个LC谐振器^[43,64,65].

如图 2(b) 所示, 当粒子与基底间的距离从 10 nm 降至 1 nm 时, 位于 610 nm 处的宽包被位于 710 nm 的一个较窄的谷所取代, 散射光谱的特征表明了 Fano 共振的产生^[57,58]. 如图 2(c) 左列所示, 在 710 nm 的激发波长下, 电场高度地局域在粒子与基底的纳 米间隙处, 粒子和金基底内部的电矢量发生严重扭曲. 由电矢量分布特征可看出环形电流的形成, 表明该波长处对应着磁共振模式的激发. 785 nm 对应的电场、磁场和电矢量分布表明 (如图 2(c) 右



图 2 等离激元磁共振模式的远近场特性^[51] (a) 等离激元磁共振模式的模型及原理示意图; (b) 介质层为 1 nm 和 10 nm 时直 径 200 nm 的纳米球在金膜上的散射和吸收光谱; (c) 用位移矢量表示的电场 (上行) 和磁场 (下行) 的分布; (d) 直径为 200 nm, 纳 米球-金膜系统的间隔为 1 nm 的散射谱 (黑色曲线) 和平均电磁场增强光谱 (红色曲线)

Fig. 2. The near and far field properties of PIMR model^[51]: (a) Schematic illustrations of the studied model and the principle of plasmon-induced magnetic resonance; (b) scattering and absorption spectra for 1 nm and 10 nm dielectric spacer of a nanosphere with 200 nm diameter on the gold film; (c) displacement vector filling electric-field distributions (top row) and magnetic-field (bottom row) distributions; (d) the scattering spectrum (black curve) and the average electric-field enhancement spectrum at the nanogap (red curve) for the nanosphere-film system with 200 nm diameter and 1 nm dielectric spacer.

列),此处对应着一个电偶极耦合模式.因此,该体 系中的 Fano 共振是来自于电偶极耦合模式与磁偶 极模式的耦合.其中,电偶极耦合模式具有宽带的 超辐射特性,磁模式则具有窄带的亚辐射特性. 图 2(d) 展示了电场增强谱以及散射光谱对波长的 依赖性.与散射中的多峰情况以及 Fano 线型不同, 近场光谱呈现出明显的洛伦兹对称光谱线型,并且 在 702 nm 处出现一个非常显著的峰.由于磁模式 的低辐射特性,磁模式具有更强的场增强和局域能 力,使得它产生的"热点"成为该体系中最佳的近场 增强源.

3 SPR"热点"增强光谱学的研究

3.1 等离激元增强拉曼光谱

自 20 世纪 90 年代以来, SERS 技术作为一种

新兴的光谱分析技术,逐渐应用到化学分析、生物 成像、环境检测和食品安全等领域^[66-69]. SERS 是 利用 SPR 诱导的电磁场增强来提高金属表面分子 拉曼信号的一种现象. SERS 机理主要分为物理增 强和化学增强.其中,物理增强主要指电磁场增强, 并且电磁场增强是 SERS 增强的主要贡献^[70].单 分子 SERS 中,物理增强可达到 10—12 个数量级^[15], 而化学增强基本保持在 1—3 个数量级. SERS 在 一定程度上被认为是一种近场行为,吸附在金属薄 膜表面或者处在粒子间隙处的分子,可以获得高增 强的 SERS 信号,这是因为金属纳米结构的"热点" 位置对拉曼信号起主导作用.

利用金纳米粒子二聚体-金基底体系,选择532 nm 和633 nm的激发光进行拉曼光谱表征,可以发现 近场增强区域分别位于粒子与粒子以及粒子与金 膜间隙处^[50].将两种不同的探针分子吸附在不同 位置,可通过拉曼光谱探测热点的位置.由于苯硫 酚 (TP) 和 1,4-对苯硫酚 (BDT) 分子在金表面具 有相似的拉曼散射截面和吸附行为,因此将 TP和BDT作为探针分子.如图 3(a)所示,将 TP 分子吸附在粒子与金膜之间, BDT 分子吸附在 金纳米粒子的间隙.在532 nm 激发光作用下,拉 曼光谱有来自纳米粒子间隙处 BDT 分子 1064 cm⁻¹ 的特征峰,而没有出现 TP 分子 998 cm⁻¹的特征 峰. 将激发波长变为 633 nm 时, 拉曼光谱在 998 cm-1 处出现强的信号. 如图 3(b) 所示, 将 TP 分子吸附 在金纳米粒子的间隙, BDT 分子吸附在粒子与金 膜之间. 当用 532 nm 的光激发时, 得到来自 TP 分子位于 998 cm⁻¹ 的峰. 改用 633 nm 的光激 发时, 观察到 BDT 分子位于 1064 cm⁻¹ 的宽峰, 同 时 TP 分子位于 998 cm⁻¹ 处的峰也微弱地显示出 来. 表明了改变激发波长时, 可以选择性地检测到 吸附于纳米粒子和金膜上的分子拉曼信号,近场增 强区域将随着金属纳米结构激发波长的变化而变 化,也即实现了利用 SERS 精确定位纳米颗粒-金 属薄膜体系中"热点"位置的目标⁵⁰.

较传统的等离激元电模式而言, PIMR 在表面 增强光谱 (如表面增强荧光、红外以及拉曼光谱 等)方面存在着特有的优势. 我们通过大金纳米粒 子-金膜体系, 将等离激元磁共振模式引入表面增 强拉曼光谱^[51].

在不同尺寸的金纳米粒子-金基底体系中,对 其暗场散射谱进行了测量,如图 4(a) 所示.为了定 量地比较实验和计算的散射光谱,研究了散射谱中 波峰和波谷对尺寸的依赖性.如图 4(b),发现随着 粒子尺寸的增加,散射谱中波峰和波谷的红移程度

明显不同,这是由于磁模式和电偶极耦合模式对粒 子尺寸的敏感程度不同.考虑到拉曼光谱对电磁场 增强的高度灵敏性,我们选取拉曼光谱作为该体系 中的另一光谱表征手段. 如图 4(c), 选取 785 nm 作为激发波长,对吸附在单晶金表面巯基苯甲酸分 子 (mercapto benzoic acid, MBA) 的拉曼信号进 行了表征.可以发现,随着粒子尺寸的变化,激发 波长和斯托克斯线与电偶极耦合模式、磁模式逐渐 表现出不同的匹配程度. 随着激发波长逐渐接近磁 偶极模式的共振区域, MBA 的拉曼信号呈现出不 断增大的趋势.可以发现,在图 4(c)的 (v) 情况下, 获得最大的拉曼信号. 以 1078 cm⁻¹ 为例, 250 nm(v) 粒子的增强拉曼信号约为 210 nm(iii) 的 16 倍, 为 180 nm(ii) 的 28 倍, 为 160 nm(i) 的 250 倍. 表明 在不同的粒子尺寸下, SERS 所呈现出来的特征来 源于激发光与磁模式匹配的程度.

3.2 等离激元增强非线性光谱

局域电磁场"热点"在非线性纳米光源设计、非 线性等离激元传感以及超高空间分辨非线性成像 等领域发挥着至关重要的作用.在诸如等离激元增 强二次谐波 (second-harmonic generation, SHG)^[71]、 三次谐波 (third-harmonic generation, THG)^[25] 以 及四波混频 (four wave mixing, FWM)^[72] 等近场 增强非线性光谱学研究中,非线性光谱信号强度与 局域电磁场增强通常成二阶或三阶非线性关系.因 而利用极小"热点"区域所提供的极大电磁场增强 来提高纳米尺度下非线性转换效率的研究,成为目 前界面增强谱学领域的热点之一.另一方面,由于 "热点"区域本身极小的体积,因而对"热点"增强非



图 3 SERS 检测方案^[50] (a) TP 分子吸附在金纳米颗粒与金膜间隙中, BDT 分子吸附在纳米颗粒间隙中, 绿色与红色谱线分别代表激发光为 532 nm 和 633 nm; (b) TP 和 BDT 吸附在不同的位置, 其他同 (a)

Fig. 3. Scheme for SERS detection^[50]. (a) Scheme for SERS detection with thiophenol (TP) molecules adsorbed in the gap between gold nanoparticles and the gold film and benzenedithiol (BDT) molecules adsorbed in the gap between nanoparticles. The green and red spectra were obtained with 532 and 633 nm excitation, respectively. (b) Similar to (a) with TP and BDT adsorbed at different locations.



图 4 纳米球-金膜体系的散射谱图及拉曼谱图^[51] (a) 不同尺寸的粒子放置在吸附分子后的金单晶表面的 SEM 成像图, 160 nm (i), 180 nm (ii), 210 nm (iii), 240 nm (iv) and 250 nm (v), 以及分别对应的散射谱图, i 黑色, ii 红色, iii 蓝色, iv 绿色, v 红褐色; (b) 图 (a) 中理论波峰 (黑线) 和波谷 (蓝线) 的位置, 实验波峰 (红点) 和波谷 (粉色点) 的位置; (c) 吸附在单纳米球-金膜系统的 Au(111) 单晶平面上的 MBA 的 Raman 信号

Fig. 4. Scattering spectra and Raman spectra of nanosphere-gold film systems^[51]. (a) SEM images for sphere-film systems with D = 160 (i), 180 (ii), 210 (iii), 240 (iv), and 250 nm (v) on the Au (111) single-crystal flat surface. Dark-field scattering spectra of single particle on the Au (111) single-crystal flat surface with i, black; ii, red; iii, blue; iv, green; and v, red-brown. (b) The plot of theoretical peak (black line) and dip (blue line) positions, experimental peak (red dots), and dip positions (pink dots). (c) Raman signals of MBA adsorbed on the Au (111) single-crystal flat surface of the single nanosphere-gold film systems.

线性光学响应现象进行精确定位分析,一直以来是等 离激元增强非线性谱学研究领域的一项重大挑战.

利用基于薄膜-粒子纳米结构的线性等离激元 纳米尺 (plasmon nanorulers, PNRs),可以在一个 很宽的间隙范围内 (从亚纳米到 27 nm) 达到对纳 米尺度的距离变化的表征,其可达到埃米级别的空 间分辨率^[39,73]. 然而,暗场散射光谱技术 (darkfield scattering spectra, DFSS) 作为 PNRs 常用 的表征手段,其光谱检测灵敏度由于受到结构中多 模式耦合带来的光谱非均匀加宽的影响而变得不 理想^[73]. 因此,需要寻求一种新的可突破光学衍射 极限并实现超高空间分辨检测的光学表征手段. 基 于特定等离激元纳米结构的非线性光学响应,诸如 等离激元增强二次谐波效应 (plasmon-enhanced SHG, PESHG),展现出了对近场耦合效应超高的 灵敏度,并且 PESHG 还避免了来自探针分子的干 扰,因而成为一种新的超高分辨光学表征手段.

我们对处于固-气界面的壳层隔绝纳米粒子 (shell-isolated nanoparticles, SHINs)-金膜体系的 PESHG 性能进行研究^[52]. 通过改变二氧化硅壳层 厚度调节金膜与 SHINs 间的纳米间隙, 并将此间 隙的尺寸变化与体系 PESHG 信号强度变化相关 联,在实验上提出了"PESHG 纳米尺"的概念.如 图 5(a) 所示, 在实验中合成了具有同一金核尺寸 (D = 55 nm)不同二氧化硅壳层厚度 (g = 1, 2, 3, 3)6 nm)的 SHINs,并利用界面组装方法构筑具有亚 单层排布的 SHINs-金膜界面, 用于"PESHG 纳米 尺"体系表征. 如图 5(a) 的右图所示, 当选定激发 光波长为 785 nm, 平均激发功率为 80 mW 的激 光进行实验测试时,随着壳层厚度的递增(增加到 6 nm), PESHG 的信号强度呈现出一个单调指数 衰减的趋势,并且 PESHG 信号强度衰减趋势变化 最明显的地方发生在粒子与金膜间隙 (g值) 很小 的区域. 进一步利用 FDTD 方法对不同间隙结构



图 5 PESHG 纳米尺与线性 PNR 的比较^[52] (a) PESHG 纳米尺的示意图; (b) 在不同二氧化硅壳层厚度 SHINs(*D* = 55 nm) 的 暗场散射谱表征: *g* = 1 (黑色曲线), 2 (红色曲线), 3 (蓝色曲线), 4 (青色曲线), 6 (黄色曲线); (c) 线性 PNR 与 *g* 的变化关系; (d) PESHG 纳米尺与 *g* 的变化关系

Fig. 5. Comparisons between PESHG nanoruler and linear PNR^[52]: (a) Schematic illustration of PESHG nanoruler; (b) DFSS corresponding to SHINs (D = 55 nm) with different thicknesses of the silica shell laid on the smooth Au surface: g = 0 (black curve), 1 (red curve), 2 (blue curve), 4 (cyan curve), and 6 nm (yellow curve); (c) linear PNR versus g; (d) PESHG nanoruler versus g.

在基、倍频段上的界面 SPR"热点"进行定性分析, 将不同间隙结构 (g = 1, 2, 6 nm)在基频 (785 nm) 和倍频 (393 nm)频段上产生的"热点"变化与 PESHG 增强因子 (PESHG-enhancement factor, PESHG-EF)相结合,发现处于间隙结构区域内部 的 PESHG-EF 贡献会随着壳层厚度的增加而呈现 出逐步减弱的趋势.

作为比照,我们利用 DFSS 就同样的体系对等 离激元共振峰位随着壳层厚度变化而发生位移的 现象进行表征. DFSS 利用非共振白光光源,这不 可避免地会导致等离激元共振峰半峰宽发生非均匀加宽,从而对线性 PNRs 的纳米间隙检测带来较大的误差和不确定性 (图 5(b)所示).如图 5(c)所示,散射谱半峰宽的非均匀加宽程度随着 SHIN壳层厚度的减小而增加,这将增加通过 DFSS 确定峰位位置的误差值,进而影响线性 PNRs 的距离变化表征.作为比较,PESHG 的峰值强度分布随壳层厚度的增大呈现出指数衰减的趋势,其标准误差在 7%之内 (见图 5(d)所示).以上结果表明,PESHG 纳米尺在特定体系纳米尺度微距测量上展

现出了更好的光谱准确性和信噪比.

由图 5 可以发现, SHINs-金膜界面展现出极 佳的二阶非线性光学响应性能, 且相较于其他参比 结构能够有效提高 PESHG 光子产生效率. 如果使 用不同的入射光波长对体系进行激发, 体系中的 "热点"可以从薄膜-粒子的间隙结构区域转移到体 系的其他区域, 即出现"热点转移"现象^[50].

4 针尖增强拉曼/荧光光谱及其定向 发射特性

4.1 针尖增强拉曼光谱中电场梯度效应

作为一种快速发展的近场光学技术,由于具有 极高的检测灵敏度和空间分辨率,使得针尖增强拉 曼光谱 (TERS)成为重要的纳米尺度分子分析技 术^[74,75]. TERS 技术不仅可以提供样品丰富的光谱 和结构信息,而且能够提供纳米尺度的形貌信息^[76]. TERS 中,在激光的照射下,由于金属或镀金属针 尖与金属基底之间的近场耦合作用,使得针尖与衬 底之间的纳米间隙可以激发出极大的局域电磁场 增强^[77].激发的局域电磁场增强打破了光学仪器 衍射极限的限制,获得了亚纳米量级的空间分辨 率^[78].在实验上,研究者们不遗余力地去提高 TERS 空间分辨率^[79,80]. 尽管提出来多种可能的物 理机制理解亚纳米空间分辨的成因,但是其潜在的 物理机制仍处于激烈的讨论中.

有研究表明,电场梯度效应能够改变拉曼选择 定则^[81],有效地增强分子的梯度拉曼振动模(红外 活性振动模)^[82],提高 TERS 的空间分辨率.针尖 增强光谱中,往往同时存在分子的拉曼活性模和红 外活性模.因此,我们利用有限元法对金针尖-银基 底体系的电场增强和电场梯度增强分别进行计算, 以及各自对 TERS 空间分辨率的贡献进行研究, 解决了极高 TERS 空间分辨率的物理机制问题^[53].

计算模型图以及电场和电场梯度分布如图 6(a) 和图 6(b)所示,可以发现电场的最大值位于针尖 正下方,而电场梯度的最大值位于针尖周围的一个 环形区域.分子振动谱中拉曼活性模 (偶极拉 曼)来自于电场增强的贡献,而红外活性模 (梯度 拉曼)来自于电场梯度效应,因此,电场增强和电 场梯度增强的空间分布图,分别展示了偶极拉曼和 梯度拉曼的活跃区域.图 6(c)所示为水平电场强 度分布图,最大水平电场强度位于 0.7 < r < 1.7 nm

的环形区域内,其中r为距离平面中心的距离.在 平面的中心位置,水平电场增强为0,这是由于在 平面中心位置,电场线垂直于平面,没有水平电场 分量. 图 6(d) 展示的是水平电场梯度强度分布. 与 水平电场空间分布类似,水平电场梯度强度同样位 于 0.7 < r < 1.7 nm 的环形区域内. 不同的是, 水 平电场梯度强度在平面中心位置并不为零. 图 6(e) 为水平电场强度与水平电场梯度强度比值的空间 分布图.图 6(f)—(h)给出的是拉曼活性模、红外活 性模以及二者比值随侧向位移的变化曲线,发现水 平电场和水平电场梯度都可以使得 TERS 的空间 分辨率高达1nm. 通过分析二者的比值, 发现在 -0.4 < r < 0.4 nm 范围内, 该比值小于 1, 说明此 时 TERS 空间分辨率主要来自电场梯度的贡献, 即当分子水平吸附在基底表面时,电场梯度效应 对 TERS 分辨率发挥主导作用. 考虑水平电场增 强和水平电场梯度增强的综合作用,在 TERS 中 可以得到小于1 nm 的空间分辨率.同时也研究了 垂直电场及其梯度对 TERS 分辨率的影响,发现 当分子垂直吸附在基底表面时, TERS空间分辨率 主要受到垂直电场的影响.

4.2 针尖增强拉曼和荧光光谱的原位精确 测量

表面增强荧光 (surface-enhanced fluorescence, SEF) 技术是除了 SERS 技术外另一个强大的分子 表征手段[83],广泛的应用于增强光谱、化学分析、 生物传感以及食品安全监测等研究领域[84,85].在 SHINERS 体系中, 粒子与金属间的等离激元耦合 效应起到了举足轻重的作用, 如今 SHINERS 体系 已拓展至表面增强荧光光谱方面^[86]. SEF 技术能 够提供分子的能级信息,而 SERS 技术能够提供分 子的振动能态和转动能态的信息,如果能够实现两 种技术的联用,则将极大地提高分子检测的准确 性. 在实验中分子和纳米粒子间距的不可控等因素 导致分子的拉曼信号往往被很强的荧光背景掩盖. 因此,如何设计和发展高分辨多功能纳米光谱仪器 平台来实现拉曼和荧光的原位精确测量,是急需解 决的科学问题. 针尖增强荧光 (tip-enhanced fluorescence, TEF)^[87] 技术与 SEF 技术相比, TEF 能够打破光学衍射极限的约束,实现极高的空间分 辨率和光谱分辨率,能够轻易地通过改变偏压来控 制针尖与基底之间的距离^[88].利用针尖与基底近



图 6 STM-TERS 体系计算模型图^[53] (a) 和 (b) 分别是电场和电场梯度空间分布; (c) 和 (d) 分别是水平电场和水平电场梯度 分布图; (e) 为 (c) 与 (d) 图点对点相除得到的空间分布图; (f)—(h) 分别为拉曼活性模、红外活性模以及二者比值随侧向位移变 化曲线

Fig. 6. Calculation model of the STM-TERS configuration^[53]: Schematics of electric field (a) and electric field gradient (b) intensity distribution; (c) the horizontal electric field and (d) horizontal electric field gradient distribution of the plane between the tip and substrate; (e) the ratio of (c) over (d); (f) – (h) dependence of Raman-active modes, infrared (IR)-active modes, and the ratio of electric field to its gradient on the lateral displacement.

场耦合作用, TEF 技术能够胜任单分子检测任务, 并且同时提供纳米尺度样品的形貌和光谱信息.基 于此,我们利用 FDTD,在银针尖-银基底体系中, 分别研究了 TERS 和 TEF 与针尖-基底距离的定 量关系.结果表明,通过选取合适的针尖-基底结 构,可以实现 TERS 和 TEF 的原位精确测量^[55].

图 7(a) 所示为计算模型图,由 Ag针尖和 Ag基底构成,通过电场强度分布示意图,发现最 大电场增强位于针尖与基底之间的纳米腔内.为了 能够实现 TERS 和 TEF 的原位精确测量,需要从 理论上考虑两个关键因素:增强因子和 TEF 光谱 的半峰宽.如图 7(b) 所示,定量研究针尖-基底间 距对 TERS 和 TEF 增强因子的影响后,发现 TERS 增强因子随针尖-基底间距的增大而指数衰 减.TEF 增强因子随针尖-基底间距的增大呈现的 趋势是先增大后减小,并且在针尖-基底间距为 1.5 nm 时达到最大值.可以判断当针尖-基底间距在 1.2—2.0 nm范围内变化时,能够实现 TERS 和 TEF 的原位精确测量.考虑到 TERS 实验中荧光 背景的干扰,必须要求 TEF 光谱有足够窄的半峰 宽,从而尽量减小 TERS 的表面等离激元共振带 与 TEF 光谱的重叠.图7(c)是针尖-基底间距为2 nm 时,TERS 和 TEF 增强因子随波长变化曲线图. 从计算结果可知,TEF 光谱的半峰宽很窄,能够远 离 TERS 的 LSPs 共振带.计算所得最大的 TERS 增强因子为 3 × 10⁷, TEF 增强因子为 940. 因此通过图 7(a) 所示的实验装置,可以在纳米尺 度水平上实现拉曼和荧光原位精确测量的目的.该 理论工作对于发展 TERS 和 TEF 技术联用的高 分辨多功能光学仪器提供了思路.

4.3 针尖增强荧光/拉曼体系等离激元耦 合定向发射

实现单分子检测是大多数界面增强光谱研究 的重要目标之一^[89]. 增强检测灵敏度的常规办法 是提高分子光谱的增强因子, 然而, 实现单分子拉



图 7 TERS 和 TEF 原位测量的研究^[55] (a) TERS 和 TEF 原位精确测量实验示意图; (b) TERS 和 TEF 增强因子随针尖-基底间距变化曲线; (c) TERS 和 TEF 增强因子随波长变化曲线, 针尖-基底间距为 2 nm

Fig. 7. Study of in-situ measurements of TERS and TEF^[55]: (a) The schematic of in-situ measurements of TERS and TEF; (b) dependence of TERS and TEF enhancement factor on tip-film distance; (c) dependence of TERS and TEF enhancement factor on wavelength at tip-film distances of d = 2 nm.

曼检测往往要求基底能够提供高达 10 个数量级的 增强^[15],这在大多数实验体系中是无法实现的.因 此,有必要寻找其他可行的办法来进一步提高分子 信号的检测灵敏度^[26].

TEF和TERS具有极高的空间分辨率和检测 灵敏度,成为表面科学研究中重要的表征手段.虽 然TEF和TERS技术已经相对成熟,但实际信号 的收集效率和检测灵敏度仍然存在很大的提升空 间.等离激元耦合定向发射(plasmon-coupled directional emission, PCDE)技术^[90]逐渐发展成 为荧光和拉曼检测中的重要手段,这是因为 PCDE具有高度定向发射的新颖特性.信号收集效 率的提高可以有效地避免分子信号的损失,这对于 实验上获得高质量的荧光和拉曼光谱来说至关重 要.因此,在倾斜针尖-基底耦合体系中,我们利用 FDTD研究了针尖、分子、入射光以及基底等因素 与TEF和TERS发射强度的定量关系,发现当针 尖于一定角度倾斜时,TEF和TERS都在整个三 维空间里体现出高度定向发射的特点^[54].图 8(a) 是 LSPs 和 PSPs 对 TES 中 PCDE 协同效应的机 理示意图.选择针尖曲率半径、锥角、倾角以及针 尖-基底距离分别为 20 nm, 20°, 15°和 1 nm, 分子 偶极子取向垂直于基底的体系为研究对象. 当入射 光照射在 TES 体系时, 待测分子和 LSPs 同时被 激发, 而处于激发态的分子和 LSPs 同时在银基底 表面激发出 PSPs. PSPs 和 LSPs 模式耦合,得到 等离激元杂化模式,可以极大地增强分子的 TES 信号. TES 信号来源于两方面: 其一, 满足波 矢匹配条件的散射光子与 PSPs 耦合,并最终辐射 到空气中,从图 8(b)可以看到远场发射强度空间 分布呈两瓣状,分别在 $\theta = 25.6^{\circ}$ 和-25.6°达到最大 发射强度;另一方面,大多数散射光子由针尖直接 散射并由 LSPs 增强, 从图 8(b) 可以发现在 $\theta =$ -26° 时呈现较强发射, 在 $\theta = 23^{\circ}$ 时呈现较弱发射. 通过这两方面散射光子的竞争与协同作用,可以得 到在 $\theta = -26^{\circ}$ 具有高度定向发射特点的 TES 体 系.图 8(c)—(e) 分别展示了银基底、银针尖以及针 尖-基底体系的远场散射空间分布.研究结果表明,



图 8 TES 定向发射物理机理研究^[54] (a) LSPs 和 PSPs 对 TES 中 PCDE 协同效应的机理示意图; (b) 角度分辨的 TES 远场发射分布; (c)—(e) 银基底、银针尖以及针尖-基底体系的远场分布

Fig. 8. Physical mechanism of the surface plasmon-coupled emission of $\text{TES}^{[54]}$: (a) The schematic of the synergistic effect of the LSPs and PSPs for the surface plasmon-coupled emission of TES; (b) the angle-resolved emission patterns of the TES; (c)–(e) the corresponding far-field scattering spatial distributions for the film, tip and tip-film configurations.

在 LSPs 和 PSPs 的协同作用下, TES 体系呈现高 度定向发射的特点.此外, 通过研究针尖倾斜角 度、针尖锥角、曲率半径、针尖-基底间距以及分子 取向等因素对 TES 体系定向发射的影响, 发现最 优的针尖倾斜角度为 15°, 此时最优的发射角为 -26°. 针尖曲率半径、针尖-基底间距以及分子取向 对 TES 定向发射强度有着明显的影响, 但不影响 TES 最大发射角.然而, 针尖锥角不仅决定了 TES 发射强度, 而且对 TES 最大发射角造成巨大的影 响.利用这一重要特性, 通过设计合适的体系, 可 以有效提高分子信号收集效率及检测灵敏度. 该理 论结果不仅能够加深对 TEF 和 TERS 定向发射 机理的理解, 而且能够为设计和构建高效的 TEF 和 TERS 仪器平台提供理论依据.

5 结 论

综述了本研究组近期在界面 SPR"热点"和近 场增强光谱学方向的最新进展.通过研究单个壳层 隔绝纳米粒子-金膜体系和多个壳层隔绝纳米粒子-金膜体系,实现了"热点"位置的可控激发,我们提 出了普适性的"热点"可控原理.除了研究表面等离 激元电模式外,在大尺寸壳层隔绝纳米粒子(直径 大于 150 nm)-金属膜体系中发现了一种新型的等 离激元模式:"等离激元磁共振模式".由于等离激 元磁共振模式极强的局域场增强能力,这类等离激 元磁模式产生的"热点"成为更佳的表面增强光谱 源,并且我们研究组将等离激元磁共振模式引入表 面增强拉曼光谱.此外,通过对壳层隔绝纳米粒子-金膜界面的等离激元增强的二次谐波效应的系统 研究,在实验上实现了空间分辨率达到1nm的等 离激元增强二次谐波纳米尺. 通过对针尖增强拉曼 光谱的研究, 探究了电场梯度对 TERS 极高分辨 率的影响.同时,针尖增强光谱技术中表面等离激 元的耦合定向发射特性,以及实现 TERS 和 TEF 的联合使用,都将可能极大地提高针尖光谱 检测技术的灵敏度、精度及信号收集效率.我们相 信,利用界面 SPR 的可控激发,科研人员有望在近 期进一步大幅度提高各类基于 SPR 的超灵敏光谱 技术的空间分辨、时间分辨及能量分辨水平.同时, 界面超灵敏传感、材料改性、全光开关等富有挑战 性的课题也正在展开,预计将在新能源、环境监 测、信息存储及交换等领域快速迈向实际应用.

感谢厦门大学化学与化工学院田中群教授、任斌教授、 李剑锋教授和王翔博士对工作提供的部分实验支持与讨论.

参考文献

- Maier S A 2007 Plasmonics: Fundamentals and Applications (New York: Springer Science & Business Media) pp39 – 87
- [2] Luan J, Morrissey J J, Wang Z, Derami H G, Liu K K, Cao S, Jiang Q, Wang C, Kharasch E D, Naik R R, Singamanen S 2018 *Light-Sci. Appl.* 7 29
- [3] Butet J, Bernasconi G D, Petit M, Bouhelier A, Yan C, Martin O J F, Cluzel B, Demichel O 2017 ACS Photon. 4 2923
- [4] Lee K L, Hung C Y, Pan M Y, Wu T Y, Yang S Y, Wei P K 2018 Adv. Mater. 5 1801064
- [5] Oh S H, Altug H 2018 Nat. Commun. 9 5263
- [6] Zheng J, Yang W, Wang J, Zhu J, Qian L, Yang Z 2019 Nanoscale 11 4061
- [7] Liberal I, Engheta N 2017 Nat. Photon. 11 149
- [8] 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
- [9] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 Nat. Commun. 8 15225
- [10] Wang S, Wu P C, Su V C, Lai Y C, Chu C H, Chen J W, Lu S H, Chen J, Xu B, Kuan C H, Li T, Zhu S, Tsai D P 2017 Nat. Commun. 8 187
- [11] Wang P, Krasavin A V, Nasir M E, Dickson W, Zayats A V 2018 Nat. Nanotechnol. 13 159
- [12] Zhou L, Swearer D F, Zhang C, Robatjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 *Science* **362** 69
- [13] Zhao F, Yang W, Shih T M, Feng S, Zhang Y, Li J, Yan J, Yang Z 2018 ACS Photon. 5 3519
- [14] Fang Y, Seong N H, Dlott D D 2008 Science 321 388
- [15] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 Phys. Rev. Lett. 83 4357
- [16] Rahmani M, Luk'yanchuk B, Hong M 2013 Laser Photon. Rev. 7 329
- [17] Jin R, Zeng C, Zhou M, Chen Y 2016 Chem. Rev. 116 10346
- [18] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 Phys. Rev. Lett. 78 1667
- [19] Xu H 2004 Appl. Phys. Lett. 85 5980
- [20] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 Nature 464 392
- [21] Gong Y, Joly A G, Hu D, El-Khoury P Z, Hess W P 2015 Nano Lett. 15 3472
- [22] Saito Y, Motohashi M, Hayazawa N, Iyoki M, Kawata S 2006 Appl. Phys. Lett. 88 143109
- [23] Sonntag M D, Klingsporn J M, Garibay L K, Roberts J M, Dieringer J A, Seideman T, Scheidt K A, Jensen L, Schatz G C, van Duyne R P 2011 J. Phys. Chem. C 116 478
- [24] Liu H, Ng J, Wang S B, Hang Z H, Chan C T, Zhu S N 2011 New J. Phys. 13 073040
- [25] Hajisalem G, Nezami M S, Gordon R 2014 Nano Lett. 14 6651
- [26] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, Ciracì C, Fang C, Huang J, Smith D R, Mikkelsen M H 2014 Nat. Photon. 8 835
- [27] Lian H, Gu Y, Ren J, Zhang F, Wang L, Gong Q 2015 Phys. Rev. Lett. 114 193002
- [28] Sun J, Hu H, Zheng D, Zhang D, Deng Q, Zhang S, Xu H 2018 ACS Nano 12 10393
- [29] Zhang C, Chen B Q, Li Z Y 2015 J. Phys. Chem. C 119

11858

- [30] Cheng Z Q, Shi H Q, Yu P, Liu Z M 2018 Acta Phys. Sin. 67 197302 (in Chinese) [程自强, 石海泉, 余萍, 刘志敏 2018 物理 学报 67 197302]
- [31] Ciraci C, Hill R, Mock J J, Urzhumov Y, Fernández-Domínguez A I, Maier S A, Pendry J B, Chilkoti A, Smith D R 2012 Science 337 1072
- [32] Kauranen M, Zayats A V 2012 Nat. Photon. 6 737
- [33] Huang Q, Xiong S Z, Zhao Y, Zhang X D 2012 Acta Phys. Sin. 61 157801 (in Chinese) [黄茜, 熊绍珍, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 61 157801]
- [34] Nikitin A Y, Alonso-González P, Vélez S, Mastel S, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza A, Casanova F, Hueso L E, Koppens F H L, R H 2016 Nat. Photon. 10 239
- [35] Fang Y, Huang Y 2013 Appl. Phys. Lett. 102 153108
- [36] Li Z, Zhang S, Tong L, Wang P, Dong B, Xu H 2013 ACS Nano 8 701
- [37] Chen H, Liu S, Zi J, Lin Z 2015 ACS Nano 9 1926
- [38] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K 2004 Science 305 788
- [39] Liu N, Hentschel M, Weiss T, Alivisatos A P, Giessen H 2011 Science 332 1407
- [40] Ni X, Wong Z J, Mrejen M, Wang Y, Zhang X 2015 Science 349 1310
- [41] Ding T, Sigle D, Zhang L, Mertens J, de Nijs B, Baumberg J 2015 ACS Nano 9 6110
- [42] Fan J A, Wu C, Bao K, Bao J, Bardhan R, Halas N J, Manoharan V N, Nordlander P, Shvets G, Capasso F 2010 *Science* 328 1135
- [43] Shafiei F, Monticone F, Le K Q, Liu X X, Hartsfield T, Alù A, Li X 2013 Nat. Nanotechnol. 8 95
- [44] Zhang S, Fan W, Panoiu N C, Malloy K J, Osgood R M, Brueck S R J 2005 Phys. Rev. Lett. 95 137404
- [45] Moreau A, Ciraci C, Mock J J, Hill R T, Wang Q, Wiley B J, Chilkoti A, Smith D R 2012 Nature 492 86
- [46] Lorente-Crespo M, Wang L, Ortuño R, García-Meca C, Ekinci Y, Martínez A 2013 Nano Lett. 13 2654
- [47] Nazir A, Panaro S, Proietti Zaccaria R, Liberale C, de Angelis F, Toma A 2014 Nano Lett. 14 3166
- [48] Chen S, Yang Z, Meng L, Li J, Williams C T, Tian Z 2015 J. Phys. Chem. C 119 5246
- [49] Chen S, Meng L Y, Shan H Y, Li J F, Qian L, Williams C T, Yang Z L, Tian Z Q 2016 ACS Nano 10 581
- [50] Wang X, Li M, Meng L, Lin K, Feng J, Huang T, Yang Z, Ren B 2013 ACS Nano 8 528
- [51] Chen S, Zhang Y, Shih T M, Yang W, Hu S, Hu X, Li J, Ren B, Mao B, Yang Z, Tian Z 2018 Nano Lett. 18 2209
- [52] Shen S, Meng L, Zhang Y, Han J, Ma Z, Hu S, He Y, Li J, Ren B, Shih T M, Wang Z, Yang Z, Tian Z 2015 Nano Lett. 15 6716
- [53] Meng L, Yang Z, Chen J, Sun M 2015 Sci. Rep. 5 9240
- [54] Meng L, Yang Z 2018 Nanophotonics 7 1325
- [55] Meng L, Sun M, Chen J, Yang Z 2016 Sci. Rep. 6 19558
- [56] Mertens J, Eiden A L, Sigle D O, Huang F, Lombardo A, Sun Z, Sundaram R S, Colli A, Tserkezis C, Aizpurua J, Milana S, Ferrari A C, Baumberg J J 2013 Nano Lett. 13 5033
- [57] Halas N J, Lal S, Chang W S, Link S, Nordlander P 2011 *Chem. Rev.* 111 3913
- [58] Ye J, Wen F, Sobhani H, Lassiter J B, van Dorpe P, Nordlander P, Halas N J 2012 Nano Lett. 12 1660
- [59] Monticone F, Alù A 2014 J. Mater. Chem. C 2 9059
- [60] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2006 Opt. Lett. 31 1800

- [61] Podolskiy V A, Sarychev A K, Narimanov E E, Shalaev V M 2005 J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 7 S 3 2
- [62] Sheikholeslami S N, García-Etxarri A, Dionne J A 2011 Nano Lett. 11 3927
- [63] Lei D Y, Fernández-Domínguez A I, Sonnefraud Y, Appavoo K, Haglund Jr R F, Pendry J B, Maier S A 2012 ACS Nano 6 1380
- [64] Bao Y, Hu Z, Li Z, Zhu X, Fang Z 2015 Small 11 2177
- [65] Liu N, Mukherjee S, Bao K, Brown L V, Dorfmuller J, Nordlander P, Halas N J 2012 Nano Lett. 12 364
- [66] Davis R M, Kiss B, Trivedi D R, Metzner T J, Liao J C, Gambhir S S 2018 ACS Nano 12 9669
- [67] Shiota M, Naya M, Yamamoto T, Hishiki T, Tani T, Takahashi H, Kubo A, Koike D, Itoh M, Ohmura M 2018 *Nat. Commun.* 9 1561
- [68] Sánchez-Illana A, Mayr F, Cuesta-García D, Piñeiro-Ramos J D, Cantarero A, de la Guardia M, Vento M, Lendl B, Quintás G, Kuligowski J 2018 Anal. Chem. 90 9093
- [69] Lin W, Xu X, Quan J, Sun M 2018 Appl. Spectrosc. Rev. 53 771
- [70] Li Z, Gao Y, Zhang L, Fang Y, Wang P 2018 Nanoscale 10 18720
- [71] Moskovits M 1985 Rev. Mod. Phys. 57 783
- [72] Slablab A, Le Xuan L, Zielinski M, de Wilde Y, Jacques V, Chauvat D, Roch J F 2012 Opt. Express 20 220
- [73] Danckwerts M, Novotny L 2007 Phys. Rev. Lett. 98 026104
- [74] Hill R T, Mock J J, Hucknall A, Wolter S D, Jokerst N M, Smith D R, Chilkoti A 2012 ACS Nano 6 9237
- [75] Mauser N, Hartschuh A 2014 Chem. Soc. Rev. 43 1248
- [76] Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M 2016 Anal. Chem. 88

9328

- [77] Zhang Z L, Chen L, Sheng S X, Sun M T, Zheng H R, Chen K Q, Xu H X 2014 Front. Phys. 9 17
- [78] Sun M, Zhang Z, Chen L, Sheng S, Xu H 2014 Adv. Opt. Mater. 2 74
- [79] Richards D, Milner R G, Huang F, Festy F 2003 J. Raman Spectrosc. 34 663
- [80] Steidtner J, Pettinger B 2007 Rev. Sci. Instrum. 78 103104
- [81] Chen C, Hayazawa N, Kawata S 2014 Nat. Commun. 5 3312
- [82] Ayars E J, Hallen H D, Jahncke C L 2000 Phys. Rev. Lett. 85 4180
- [83] Zhang Z, Sun M, Ruan P, Zheng H, Xu H 2013 Nanoscale 5 4151
- [84] Mandal P, Gupta P, Nandi A, Ramakrishna S A 2012 J. Nanophotonics 6 063527
- [85] Bharill S, Chen C, Stevens B, Kaur J, Smilansky Z, Mandecki W, Gryczynski I, Gryczynski Z, Cooperman B S, Goldman Y 2011 ACS Nano 5 399
- [86] Abadeer N S, Brennan M R, Wilson W L, Murphy C J 2014 ACS Nano 8 8392
- [87] Li C Y, Meng M, Huang S C, Li L, Huang S R, Chen S, Meng L Y, Panneerselvam R, Zhang S J, Ren B, Yang Z L, Li J F, Tian Z Q 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 13784
- [88] Gerton J M, Wade L A, Lessard G A, Ma Z, Quake S R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 180801
- [89] Dong Z C, Guo X L, Trifonov A, Dorozhkin P, Miki K, Kimura K, Yokoyama S, Mashiko S 2004 Phys. Rev. Lett. 92 086801
- [90] Zhang Y, Zhang Y, Dong Z C 2018 Acta Phys. Sin. 67 223301
 (in Chinese) [张尧, 张杨, 董振超 2018 物理学报 67 223301]

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Surface plasmon resonance "hot spots" and near-field enhanced spectroscopy at interfaces^{*}

Feng Shi-Liang # Wang Jing-Yu # Chen Shu Meng Ling-Yan

Shen Shao-Xin Yang Zhi-Lin[†]

(Department of Physics, Collaborative Innovation Center for Optoelectronic Semiconductors and Efficient Devices,

Xiamen University, Xiamen 361005, China) (Received 5 March 2019; revised manuscript received 2 April 2019)

Abstract

Optical excitations and mutual couplings of surface plasmons with specific modes in metal nanostructures are the physical basis for developing the high spatial resolution, high sensitivity, and high precision spectroscopy. Here, we systematically review latest advances in optical excitations, classifications and identifications of surface plasmon resonance modes and their typical applications in several typical interfaces. We discuss several aspects below. First, the intrinsic mechanism of creating "hot spots" in metal particle-film systems is elucidated by the finite-difference time-domain numerical method. Spatial transfers and influence factors of the "hot spots" under plasmon-induced electric- resonance and plasmon-induced magnetic-resonance conditions are discussed. Second, the plasmon-induced magnetic-resonance in the visible-light region is successfully realized in a gold nanoparticle-film system. Meanwhile, experimental results of surface-enhanced Raman spectroscopy show that the "hot spots" in the magnetic-resonance mode can output Raman scattering with a much higher enhancement factor than that in the conventional electric-resonance mode. Third, we design nonlinear nanorulers that can reach approximately 1-nm resolution by utilizing the mechanism of plasmonenhanced second-harmonic generation (PESHG). Through introducing Au@SiO₂ (core@shell) shell isolated nanoparticles, we strive to maneuver electric-field-related gap modes such that a reliable relationship between PESHG responses and gap sizes, represented by "PESHG nanoruler equation", can be obtained. Fourth, a critical and general solution is proposed to quantitatively describe the spatial resolution and directional emission in tip-enhanced Raman spectroscopy and tip-enhanced fluorescence. These results may help enhance our understanding of the intrinsic physical mechanism of the surface plasmon resonance, and offer opportunities for potential applications in surface-enhanced Raman spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, second harmonic generation, and other plasmon-enhanced spectroscopy.

Keywords: surface plasmon resonance, surface-enhanced Raman spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, plasmon-enhanced second harmonic generation

PACS: 78.68.+m, 73.20.Mf, 78.30.-j, 42.65.Ky

DOI: 10.7498/aps.68.20190305

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673192, 91850119, 11474239) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200601, 2017YFA0204902).

 $^{^{\#}\,}$ These authors contributed equally.

 $[\]dagger~$ Corresponding author. E-mail: <code>zlyang@xmu.edu.cn</code>

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

基于亚波长人工微结构的电磁波减反增透研究进展

姚尧 沈悦 郝加明 戴宁

Antireflection coatings based on subwavelength artificial engineering microstructures Yao Yao Shen Yue Hao Jia-Ming Dai Ning 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 147802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190702 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190702

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

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory 物理学报. 2015, 64(7): 077303 https://doi.org/10.7498/aps.64.077303

基于人工表面等离激元的双通带频率选择结构设计

Design of dual-band-pass frequency selective structure based on spoof surface plasmon polariton 物理学报. 2018, 67(20): 204101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180696

金属--光折变材料复合全息结构对表面等离激元的波前调控

Surface plasmon polaritons' propagation controlled by metal-photorefractive material composite holographical structure 物理学报. 2019, 68(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181664

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展 Research progress of plasmonic structure illumination microscopy 物理学报. 2017, 66(14): 148701 https://doi.org/10.7498/aps.66.148701

介质填充型二次柱面等离激元透镜的亚波长聚焦

Subwavelength light focusing using quadric cylinder surface plasmonic lens with gold film slits filled with dielectric 物理学报. 2016, 65(13): 137301 https://doi.org/10.7498/aps.65.137301

表面等离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

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

基于亚波长人工微结构的电磁波 减反增透研究进展^{*}

姚尧¹⁾²⁾ 沈悦¹⁾ 郝加明^{2)†} 戴宁²⁾

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200444)
 (中国科学院上海技术物理研究所,红外物理国家重点实验室,上海 200083)

(2019年5月9日收到; 2019年5月27日收到修改稿)

电磁波抗反射技术在太阳能电池、光学透镜、红外传感、探测器等众多应用场景中至关重要,长久以来 一直是先进光学系统、光电器件研究领域热点方向之一.本文简略回顾了传统的减反的理论与方法;侧重介 绍了近几年来基于亚波长人工微结构材料的电磁波减反增透相关研究进展,主要内容包括局域表面等离激 元抑制光反射增强光耦合,传播表面等离激元局域共振模式诱导高透隧穿,超构材料诱导金属透明,人工微 结构超表面红外、太赫兹减反等若干典型工作;探讨了亚波长人工微结构光学减反领域未来的发展方向与其 所可能遇到的问题挑战.

关键词:减反,表面等离激元,超构材料,干涉相消 PACS: 78.67.Pt, 42.79.Wc, 42.15.Eq, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.68.20190702

1 引 言

当电磁波/光波入射到由两种光学性质不同的 介质组成的界面上时,通常会同时发生反射和折射 现象^[1].光的反射与人们的日常生活息息相关,自 然界中众多物体自身都是不能发光的,我们之所以 能够看见这些物体,是因为人眼能够感知这些物体 所反射过来的可见光.然而在很多情况下,如在太 阳能电池、光学透镜、光电探测器等应用场景,反 射会引起不必要的能量损失而影响器件的性能.因 此,如何有效地减小反射 (antireflection, AR) 是 电磁波调控的一个重要课题.单层、简单多层介质 膜及梯度渐变介质减反膜等传统减反方法^[2-4]长 期以来在光学降低反射、增强透射领域扮演着重要 角色,但这些方法过分依赖于材料自身的光学性 质,对材料的光学参数、厚度等有严格的要求,例 如需具有自然界材料中所不具有的特定的折射率、 材料厚度与工作波长成正比.由此而带来的问题严 重制约了这些技术方法在长波波段(如长波红外、 太赫兹、微波等)的实际应用.

近年来, 以表面等离激元 (surface plasmons, SPs)^[5-9]、超构材料 (metamaterials)^[10-15] 为代表的亚波长人工微结构材料吸引了人们的广泛关注.这些微结构材料虽各具特色, 但都具有如下共同特点: 可通过一些特殊设计的微结构单元及其排列方式实现对电磁波的有效调控, 如对电磁波/光波的亚波长束缚, 选择性增强吸收等. 亚波长人工微结构材料的出现同时为电磁波减反增透提供了新的思路. 这些微结构减反体系不但可以按照需求在任

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0205800)、国家自然科学基金 (批准号: 61471345) 和上海市"科技创新行动计划" (批准号: 16JC1403500) 资助的课题.

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†] 通信作者. E-mail: jiaming.hao@mail.sitp.ac.cn

意波段进行设计,而且通常都具有亚波长的性质, 因此可以很好地满足先进光电系统对器件小型化、 集成化的要求.本文简要介绍基于此类亚波长人工 微结构材料的电磁波减反增透的若干典型工作及 相关进展.具体内容安排如下:第2节主要回顾简 单层状介质减反膜及梯度渐变介质减反膜等传统 减反方法,简单介绍了这些方法的基本工作原理及 各自的优缺点;第3节主要介绍基于表面等离激元 的电磁波减反增透方法,包括局域表面等离激元抑 制光反射增强光耦合,以及传播表面等离激元、局 域共振模式诱导高透隧穿;第4节主要介绍基于超 构材料的电磁波减反增透研究进展,包括 ABA 三 明治型超构材料"透明金属",人工微结构超表面红 外、太赫兹减反膜等相关内容.

2 传统的减反理论与方法

传统的减反方法按照工作机理大致可以分为 如下两类: 第一类基于各向同性均匀单层或简单多 层介质膜[16-19]的减反,这类方法的基本原理是通 过洗择或者构造合适光学参数的薄膜使上下两界 面的反射光干涉相消以达到减反增透的目的,该方 法原理简单,制备工艺也不复杂,然而自然界中可 供选择的材料有限,虽然通过一定的技术可以构造 出具有合适的等效光学参数的人工结构或者材料, 但是调控能力还是受限,难以进行精确的控制,因 此阻碍了它的应用与发展: 第二类方法是基于折射 率梯度渐变介质的减反,其主要工作原理是利用具 有折射率梯度性质的多层膜体系^[20-23],或通过构 造沿着光入射方向结构尺度梯度变化的起伏型结 构^[24-27],这两种体系可等效^[28-35]为一个折射率梯 度变化的薄膜,由于不存在突变的界面,入射光的 反射率被大大降低,这类方法的代表性结构有梯度 多层膜体系[20-23,36]、金字塔结构[37-41]和基于仿生 学的突起尖锥结构[42-61]. 和第一类方法相比, 第二 类方法具有宽带、高效等优点,例如将起伏型结构 应用于太阳能电池 [36,45-49] 可以提升器件在很宽光 谱范围内的吸收. 但其同样受限于自然界中可供选 择的材料种类有限,且由于其结构尺寸通常要求与 工作波长相同数量级甚至远大于工作波长,因此这 类方法不利于在长波红外、太赫兹及微波等波长较 长波段的应用.

2.1 简单层状介质膜减反方法

各向同性均匀介质减反方法的基本原理是薄 膜干涉. 假设一束光由光疏介质 1 如空气 (折射率 为 n1) 向光密介质 3 (折射率为 n3) 入射, 在两介质 层之间引入一层减反膜 2 (折射率为 n₂). 如图 1 所 示,这三层介质形成了两个界面:界面①即介质 1 与减反膜 2 形成的界面; 界面②即减反膜 2 与介 质3形成的界面.如果将减反膜设定合适的折射率 和厚度,可以使在界面①处反射的光与界面②处反 射的光振幅相同、相位相差 180°, 从而形成完美干 涉相消的效果,以降低反射.为了使得干涉相消的 效果达到最佳, 各层折射率之间需要满足条件 $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$, $(n_1 < n_2 < n_3)$, 且减反薄膜厚度需 为 $d = m[\lambda/(4n_2)]$,其中 m 为奇数, λ 为自由空间 中光波波长.由此可见,这种减反方法有两个约束 条件: 第一需要具有特定折射率的减反膜材料; 第 二减反层厚度与工作波长成正比,当工作在长波波 段(如太赫兹、微波波段等)时,减反膜的厚度将会 很厚,不易加工制备并且增加了器件的整体厚度. 即使上述条件都能够满足,器件还会面临带宽窄、 入射角度单一等问题.





针对可供选择的材料种类有限这一约束条件, 除了寻找具有特定折射率的材料外,人们还通过将 具有不同折射率的材料进行混合从而获得具有合 适折射率的材料^[16,62].如图 2(a)所示,Walheim 等^[62] 就将聚苯乙烯 (polystyrene, PS)和聚甲基丙烯酸 甲酯 (polymethylmethacylate, PMMA) 混合制备 出折射率可调谐的多纳米孔结构,如图 2(b)所示, 通过调节 PS 和 PMMA 的参比成分可以将混合多 孔结构的等效折射率在 1.0—1.5 之间自由调节,并



图 2 (a) 两种不同配比下的有机聚合物混合的多纳米孔结构的原子力显微镜图; (b) 等效折射率关于聚合物参比成分的函数曲 线; (c) 将不同配比的两种减反层覆盖于显微镜镜片两侧后,镜片的透射率关于波长的曲线^[02]

Fig. 2. (a) Atomic force microscope images of two porous PMMA films, after spin-casting of a PS- PMMA-THF mixture onto silicon oxide surfaces; (b) variation of the refractive index as a function of polymer composition; (c) light transmission versus wavelength of microscope glass slides that were covered on both sides with AR layer^[62].

且在 400—1000 nm 波段范围内有效地降低了玻 璃界面的反射并增强了透射 (见图 2(c)). 这种方法 可以实现可见光波段较好的减反效果,并且减反波 段可以实现一定范围内的调控,但是由于等效折射 率调控能力有限且减反效果无法精确控制,这两个 缺点一定程度上限制了有机物混合材料减反应用 的发展.

2.2 梯度渐变介质减反方法

光在传播的过程中之所以会产生反射,是由于 遇到了阻抗不匹配的突变界面,如果当光波在传播 的过程中不再遇到突变界面,而是在一个折射率梯 度变化的介质中传播,则反射会被大大降低. 1879年, Rayleigh^[63]首次提出了梯度介质减反膜, 并通过数学手段验证了其可靠性.但是由于当时微 纳加工技术条件有限,无法制备出相应的样品,理 论工作未能得以及时证实,也因此没有得到人们的 重视.直至1960年,Jacobsson^[64]首次制备出了具 有梯度折射率的光学减反膜.1967年,Bernhard^[65] 进一步发现飞蛾的眼睛表面具有尖锥状凸起的阵 列结构,这样的锥状阵列功能上等效于具有渐变折 射率的薄膜,其可以大幅降低眼睛表面的反射.

自此梯度渐变折射率型减反结构被人们广泛研 究^[20-61]. 1973年, Clapham 等^[60] 在玻璃片的表面 利用光刻胶仿照飞蛾眼角膜中的突起结构,在可见 光波段实现了宽带的减反效果. Sai 等[37] 受仿生学 的启示通过在硅片表面进行加工处理,将硅的表面 刻蚀成纳米量级的金字塔结构(图 3(a)),该金字塔 结构在紫外-可见-近红外波段观察到了明显的宽带 减反效果. Huang 等^[53]利用类似的原理结合现代 化的制备工艺在不同的频段实现了超宽波段的有 效减反. 其主要实现方法为通过在硅晶圆片上生长 非周期性的纳米针阵列,并且不同尺寸的纳米针阵 列可以在不同的波段实现减反,如图 3(b) 所示,高 度在百纳米量级的硅纳米针阵列可以在紫外-可见-近红外波段实现很好的减反效果,而高度在 10 µm 量级的硅纳米针 (siliconnanotip, SiNTs) 阵列在远 红外波段也可以观察到明显的减反效果.

此外,关于梯度渐变介质减反研究中值得指出的是,1983年 Southwell^[66]理论研究分析比较了线性、三次方和五次方的梯度折射率的渐变形式,并得出了五次方形式渐变的梯度介质具有较好的减反效果的结论,结果如图 4(a) 所示.2007年,Xi等^[67]通过多层的 SiO₂和 TiO₂的纳米棒堆栈结构 (见



图 3 (a) 上图为利用快速原子束刻蚀过的硅表面的扫描显微镜图,下图为不同周期的二维硅金字塔结构反射率的模拟计算结 果^[37]; (b) 上图为表面平整的硅晶圆 (黑色实线) 与高度 $L = 1.6 \mu m$ (绿色标记), 5.5 μm (蓝色标记) 和 16 μm (红色标记) 的 SiNTs 在紫外-可见-近红外波段反射率的对比,其中左侧插图为高度 $L = 1.6 \mu m$ SiNTs 的 SEM 侧视图,下图为表面平整的硅晶 圆 (黑色实线) 与高度 $L = 16 \mu m$ (红色标记) 的 SiNTs 在远红外波段反射率的对比,其中左上方插图为高度 $L = 16 \mu m$ SiNTs 的 SEM 侧视图^[53]

Fig. 3. (a) Top panel is the scanning microscope photographs of the Si surface after FAB etching, bottom panel is the calculated spectral reflectivity of two-dimensional Si pyramid gratings with different periodicities^[37]; (b) top panel is comparison of the reflectance as a function of wavelength for a planar Si wafer (solid line, black) and SiNTs (symbols) for $L = 1.6 \,\mu\text{m}$ (green), 5.5 μm (blue) and 16 μm (red) at UV, VIS and NIR wavelengths, inset in top panel shows the cross-sectional SEM image of the $L = 1.6 \,\mu\text{m}$ SiNTs; bottom panel is comparison of specular reflectance as a function of wavelength for a planar silicon wafer (solid line, black) and SiNTs with $L = 16 \,\mu\text{m}$ (red) in the far-infrared regions, inset in bottom panel shows the cross-sectional SEM image of the $L = 16 \,\mu\text{m}$ SiNTs with $L = 16 \,\mu\text{m}$ (red) in the far-infrared regions, inset in bottom panel shows the cross-sectional SEM image of the $L = 16 \,\mu\text{m}$ SiNTs^[53].

图 4(b)), 通过改变 SiO₂和 TiO₂的纳米棒生长时 沉积的入射角度, 使得倾斜的 SiO₂纳米棒结构的 折射率可以在 1.05—1.46之间变化, 而倾斜的 TiO₂纳米棒结构则可以在 1.3—2.7之间变化, 通 过选取五层在 1.05—2.70 之间变化的纳米棒结构, 构造出了折射率近似为五次方形式渐变的多层膜 体系, 多层膜的各层具体信息见图 4(b)下的表格. 实验上将这种减反结构应用于 AlN(氮化铝) 衬底, 结果显示反射率降到了 1% 以下, 如图 4(c) 所示, 从而验证了 Southwell 的五次方^[66] 渐变行为理论.

梯度渐变介质膜与简单层状介质膜相比,在减 反效果和适用工作波段的范围上都有了很大的提 升,但是由于其减反结构尺寸通常体积较为庞大, 且制备工艺复杂、加工成本高,所以这类方法也 难以满足日益苛刻的器件小型化、集成化的发展 需求.

3 表面等离激元电磁波减反增透方法

表面等离激元是光入射到金属表面时自由电 子随入射光集体振荡产生的一种表面波谐振^[5-9], 其独特的光学性质引起了人们的广泛关注,如对电 磁波/光波的选择性吸收、散射和亚波长束缚,局 域电磁场增强等.近年来,该研究领域发展迅速, 与表面等离激元相关的各种有趣的物理现象和应 用不断被发现和提出,如表面拉曼光谱增强、光学 传感、光催化、生物标记和超分辨成像等.根据工



angle deposition, measured refractive index and thickness of layers forming thegraded-index coating.

	Graded-index layer number				
	1	2	3	4	5
Vapour source	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Vapour incident angle (°)	25	40	65	-68	-87
Measured thickness (nm)	77.4	80.2	99.3	145.0	223.0
Measured refractive index	2.03	1.97	1.67	1.27	1.05

The thickness and the refractive index for each layer are measured by ellipsometry. The refractive indices are the ones at a wavelength of λ = 632.8 nm.



图 4 (a) 折射率随入射深度以线性、三次方、五次方形式 渐变的曲线的对比^[66]; (b) 由三层 TiO₂ 纳米棒结构和两层 SiO₂ 纳米棒层构成的折射率成五次方形式渐变的多层膜 的 SEM 截面图与结构示意图,下面的表格中为五层膜体 系中各层膜的详细信息; (c) 正入射条件下的梯度折射率 减反膜的反射谱,其中实线为理论计算值,虚线为实验测 量值^[67]

Fig. 4. (a) Linear-, cubicandquintic-index profiles that have index matching with $\operatorname{air}^{[66]}$; (b) cross-sectional SEM image of graded-index coating with a modified-quintic-index profile, the graded-indexcoating consists of three TiO₂ nanorod layers and two SiO₂ nanorod layers; (c) wavelength dependence of theoretical (solid line) and measured (dashed line) reflectivity of graded-index coating at normal incidence^[67]. 作条件的不同,表面等离激元可以分为局域表面等 离激元 (localized surface plasmons, LSP) 和传播 型表面等离激元 (propagating surface plasmons, PSP) 两种模式^[68]. 局域表面等离激元主要是指金 属纳米颗粒等有限大小结构尺寸体系中,电子的运 动受制于几何结构所赋予的边界条件,只能与特定 波长的入射电磁波产生谐振. 传播表面等离激元通 常是指在金属薄膜和介质的界面处激发的电荷密 度波,其可以沿着界面传播. 接下来分别介绍这两 种等离激元模式在电磁波减反增透领域的相关研 究进展.

3.1 局域表面等离激元减反方法

金属纳米颗粒由于具有局域表面等离激元性 质,可将电磁波束缚在一个很小的空间范围内,将 金属纳米颗粒与半导体、氧化物等高反射介质相结 合,可以有效改变体系的光散射性质,减少入射光 的反射,提高光的利用效率.1995年,Stenzel等^[69] 报道了在透明导电膜氧化锡铟 (ITO) 与铜酞菁有 机太阳能薄膜之间掺入一层金属纳米颗粒团簇可 以有效地提升该薄膜电池性能的相关工作. 以铜纳 米颗粒团簇为例,光电转化效率提升了近3倍,研 究表明,性能提升的主要原因是金属纳米颗粒团簇 局域表面等离激元的激发增强了入射光与器件的 耦合. 紧接着, Stuart 和 Hall^[70,71] 研究发现金属纳 米颗粒对绝缘硅 (silicon-on-insulator, SOI) 薄膜 探测器也有增强效果,结构如图 5(a) 所示.他们系 统地研究了不同种类和尺寸的金属纳米颗粒(如 金、银和铜)对器件性能的影响 (见图 5(b)), 实验 结果显示与无金属纳米颗粒绝缘硅薄膜探测器相 比光电转化效率最高可提升了近 20 倍. 这些研究 成果激发了大批科学家对相关领域的研究热情,很 快人们就将类似的想法推广到了单晶硅[72]、多晶 硅^[73,74]、量子阱^[75]、砷化镓太阳能电池^[76]等体系.

在半导体光伏器件中利用金属纳米颗粒抑制 光反射增强光耦合从技术手段上大致可以分为两 类^[77]:1)金属纳米颗粒制备生长于器件的表面,通 过激发表面等离激元来增大散射截面以增强入射 光与器件的耦合^[78-90],提高光吸收(见图 5(c)); 2)将纳米金属颗粒嵌入半导体材料内部^[91,92],利 用纳米金属颗粒韵近场耦合作用,以此来提高光吸收 利用效率(见图 5(d)).这里需要指出的是,虽然利



图 5 (a) 金属纳米颗粒增强绝缘硅薄膜探测器的结构示意图; (b) 不同金属纳米颗粒光电流增强系数的实验测量值, 增强系数 定义为存在/不存在金属纳米颗粒的探测器的光电流之比^[70]; (c) 金属纳米颗粒制备生长于器件的表面, 光通过多重和高角度散 射被诱捕进入了下层的硅材料中; (d) 嵌埋半导体材料中的金属纳米颗粒引起的局域表面等离激元与半导体材料进行近场耦合, 从而增强了材料的光吸收^[77]

Fig. 5. (a) SOI photodetector with metal island film; (b) measured enhancements due to the presence of the metal island layer, enhancement is defined as the ratio of the photocurrent of the device with the islands to that without the islands^[70]; (c) light trapping by scattering from metal nanoparticles at the surface of the solar cell, light is preferentially scattered and trapped into the semiconductor thin film by multiple and high-angle scattering, causing an increase in the effective optical path length in the cell; (d) light trapping by the excitation of localized surface plasmons in metal nanoparticles embedded in the semiconductor, the excited particles' near-field causes the enhancement of light absorption in the semiconductor^[77].

用金属纳米颗粒确实有效地减小了器件对入射光的反射损失,起到了减反增吸收的作用,但是对器件(特别是薄膜器件)性能的增强^[93-99],即光电转换效率的巨大提升,起到关键作用的还是等离激元金属纳米颗粒对入射电磁波的超强耦合束缚能力及亚波长局域场的增强效应.

局域表面等离激元共振波长虽然可以通过颗 粒的形状和大小进行调节,但主要还是由材料的本 征物理性质决定.通常情况下,共振波长的调控范 围也仅限于紫外到近红外波段,当入射波长的进一 步变长,金属纳米颗粒对电磁波的束缚能力将大大 减弱,因此基于局域表面等离激元的减反增透结构 仅能在有限波长范围内工作.

3.2 传播表面等离激元电磁波减反增透方法

与局域表面等离激元相比, 传播表面等离激元 对电磁波的减反增透无论是工作机制还是应用场 景都大不相同.我们知道,金属一般都是良导体, 其良好的导电性与金属内存在的大量自由电子有 关.当电磁波入射到导体表面,电磁波与金属内的 自由电子相互作用,激发导体表层上的电荷有序流 动,该感生电流向空间反射电磁波.导体中自由电 子密度越高,电导率越大,反射系数越接近于1.因 此,如果能够让高导电不透光的金属材料变得透 明,这样的工作不管是科学层面还是应用角度都很 有意义.

1998年, Ebbesen 等 ^[5] 报道了在具有周期性 亚波长孔阵列的金属薄膜 (厚度 200 nm) 下观察到 异常光学透射 (extraordinary optical transmission, EOT) 现象 (其透射谱如图 6(a)), 该金属薄膜的厚 度远大于光的趋肤深度, 但实验结果显示其透射率 比传统孔径理论的预测值大一到两个数量级, 并且 如图 6(b) 所示金属薄膜的透射峰值与孔阵列的 几何结构有关^[6]. 如此异常的光学透射现象与金属



图 6 (a) 上图为周期性亚波长金属薄膜的扫描电子显微镜图,下图是厚度为 200 nm 的银薄膜的正入射条件下的零阶透射谱 (周期为 900 nm, 孔直径为 150 nm)^[5]; (b) 上图为周期性亚波长金属薄膜的正入射透射照片,下图为三种不同几何结构孔阵列的 透射谱,其中蓝线、绿线和红线所对应的周期分别为 300,450 和 550 nm,孔的直径分别为 155,180 和 255 nm,而它们的透射峰值 分别为 436,538 和 627 nm^[6]

Fig. 6. (a) Top panel is sample picture of an optically thick metal films perforated with a periodic array of subwavelength apertures, bottom panel is zero-order transmission of 200 nm thick Ag film (periodicity of air holes 900 nm; hole diameter 150 nm) at normal incidence^[5]; (b) top panel is normal incidence transmission images for subwavelength holes, bottom panel is normal incidence transmission spectra for three square arrays of subwavelength holes. For the blue, green and red arrays, the periods were 300, 450 and 550 nm, respectively, the hole diameters were 155, 180 and 225 nm and the peak transmission wavelengths 436, 538 and 627 nm^[6].

表面所激发的表面等离激元有着密不可分的联 系[5-7,100-106]. 我们知道, 对于由平板金属薄膜/介 质组成的界面,如金属/空气界面,由于动量失配 (表面等离激元波矢大于入射光的波矢, $k_{ssp} > k_0$), 光从空气中入射到金属表面无法直接耦合激发表 面等离激元. 但该金属薄膜由于周期性的亚波长孔 阵列的存在引入了布拉格散射机制,补偿了失配的 光波矢,因此如下动量匹配条件得以满足: $k_{SPP} =$ $k_0 \sin \theta_i + m G_x + n G_y (G_x, G_y)$ 由于周期性所产生 的倒波矢)^[107,108],从而激发了金属表面的 SPs,并 通过孔阵列与底层 SPs 耦合诱导增强光透射.为 了更加深入地理解 EOT 的物理机制, Liu 等提出 了包含了所有关键过程的 SP 耦合模模型, 其中的 关键过程包括 SP 模式的激发、传播和干涉. 该模 型能够很好地描述 EOT 现象中的所有重要特征. 具体分析讨论可以参见文献 [109].

随后,科学家们在具有不同类型孔隙结构的金 属薄膜上也观察到了 EOT 现象,不过这些孔隙所 支持的局域共振模式相比全局布拉格散射而言,起 到了更为重要的作用.1999年,Porto等^[110]通过 数值实验的方法研究了具有一维周期性亚波长窄

而深狭缝的金属光栅结构的共振透射现象,发现诱 导光共振透射存在两种物理机制,除了激发耦合表 面等离激元增强透射以外,光也可以通过耦合狭缝 中所支持的波导共振模式增强穿透. 翌年, Went 等[111]采用金属/介质 (空气) 周期性堆叠的方法制 备了深窄狭缝的金属光栅结构,并在微波波段观察 到了系列共振透射峰,该系列透射峰的产生机理是 由于上述两种机制共同作用的结果, 电磁波入射到 样品表面激发表面等离激元,再与狭缝法布里-珀 罗 (Fabry-Pérot, FP) 波导模式耦合共振形成高透 射. 数年后, Ruan 等^[112]运用数值模拟结合理论分 析展示了该波导共振模式辅助下的高透射现象与 结构的周期性质无关,从而揭示了该现象的局域共 振本质. Lee 等^[104] 采用了随机排布的矩形孔和长 方形狭缝阵列结构在实验上观察到了太赫兹波段 由局域共振诱导的共振透射现象.

增强透射现象也可以由激发微结构所支持的 特殊"形状共振"模式所产生.2003年,Wen等^[101] 在实验上观察到具有分形孔隙结构的金属圆盘在 红外波段具有多带高透射的现象,而这一现象主要 归因于这些孔隙所能支持的自相似多重形状共振. 这样的局域共振所展现出的深亚波长特性和多带 响应使得它们在人工亚原子设计中具有优势,而且 可以应用于不同的频段^[102].类似的高透射现象也 可以由其他类型的孔隙结构所实现.

上述各类增强透射物理机制新颖,让我们对该 类现象有了全新的认识.但是由于这些现象本质上 都与"共振"有关,因此通常会表现出带宽窄、偏振 选择、入射角度敏感等特征,并且在实际应用中可能会带来不便.2010年,Huang等^[105]研究发现一 维周期性亚波长窄而深狭缝的金属光栅结构,如 图 7(a)所示.当TM 波以大角度斜入射到该结构 表面时,会呈现超宽带高透射现象.2011年, Alù等^[113]指出这种斜入射超宽带透射现象的物理 根源是这样特殊条件体系的等效阻抗与空气阻抗



图 7 (a) 左图为斜入射条件下导电光栅的光透射的示意图,其中 Eⁱⁿ_w和 Eⁱⁿ_l分别为 Eⁿ 在表面和侧壁上的投影,右图为不同周期 下的金属光栅的透射率,内置图为周期为 10 μm 时的光栅结构的反射图^[105]; (b) 左图为光栅结构的光学照片,其中右上方插图为 截面图,右图为实验测量的太赫兹波段的角分辨透射谱^[100]; (c) 左图为金属光栅结构的几何示意图,右图为为实验测量的微波波 段的角分辨透射谱^[103]

Fig. 7. (a) Left panel is light transmission through conducting gratings, oblique incidence under the flat transmission condition, $E_w^{\rm in}$ and $E_{\parallel}^{\rm in}$ are the projections of $E^{\rm in}$ onto the surface and the slit wall, respectively, right panel is transmission spectra of a gold grating of different periods and the incidence angle is 84°, the inset shows the reflectivity for period of 10 μ m^[105]; (b) left panel is optical image of the grating, the insert shows the cross section, right panel is experimentally measured angular transmission spectra of the gold gratings in THz region^[100]; (c) left panel is geometry of the metal grating, right panel is experimentally measured angular transmission spectra of the metal gratings in microwave region^[103].

适配,即满足阻抗匹配条件,是一种非共振式的高透射现象,这个超宽透射的斜入射角被类比为等离激元布鲁斯特角 (plasmonic Brewster angle).上述理论预言很快得到了证实.2012年,Fan等^[100]和 Aközbek等^[103]各自报道其实验上分别在太赫兹 (如图 7(b)所示)和微波波段 (如图 7(c)所示)观察到了上述斜入射超宽带透射现象.

2013年, Fan 等^[114] 再次提出该超宽带透射效 应可以用于抑制太阳能电池表面的反射, 与上述工 作不同的是, 他们在电池表面设计了二维金属立方 体阵列结构 (见图 8(a)), 计算结果显示对于超宽波 段的近红外 (800—2000 nm) 入射光, 在大角度入 射的条件下可有效降低反射增强透射, 且与偏振无 关, 结果如图 8(b) 所示. 通过数值模拟技术分别计 算了透射峰 1020 nm 和 1600 nm 处的电磁场分 布, 如图 8(c) 所示, 当入射光以 0°角 (正入射)时, 电场分布呈现驻波形态, 表明在该条件下引起高透 射的主要原因是 FP 共振; 当入射角为 68°时, 体系 同样具有很高的透射, 但从透射峰处的场强分布 图 (见图 8(d)) 看并没有表现出很明显的共振特性, 而且此时金属狭缝内的电场强度要比 FP 共振条 件下的电场强度小得多,也就是说,该阵列结构不 但可以有效地降低体系的反射,而且还能够抑制金 属结构在整个吸收内所占的权重,从而提升太阳能 电池的有效吸收率.

4 基于超构材料的电磁波减反增透 方法

电磁超构材料是指对电磁波具有特殊响应的 由亚波长人工谐振微结构按照特定的排列方式组 合而成的复合材料^[10-15].其所表现出来的等效介 电常数和等效磁导率原则上没有取值限制,可以独 立地取任意值,甚至可同时为负值,远远超出了自 然界中常规材料所能覆盖的范围,从而极大地增强 人们对电磁波的调控能力.

自然界中材料的介电常数和磁导率取值范围 有限^[14],这一条件极大地束缚了人们对于电磁波 调控的能力.为了解决这一难题,科学家们试图通 过设计人工微结构来填补自然界材料介电常数和 磁导率在取值范围内的空白.1996年,Pendry等^[10] 提出通过亚波长的金属网格结构实现低频段的电



图 8 (a) 氧化硅衬底上生长金属立方体阵列的结构示意图; (b) 在入射角分别为 0°和 68°时, 计算得到的透射谱, 其中几何结构 为 $d_x = d_y = 320$ nm, $w_x = w_y = 80$ nm, h = 320 nm, $n_s = 1.47$; (c), (d) 金属立方体与氧化硅衬底结构中心位置的电场 ($|E|^2$) 分布 的截面图 (c) 入射角为 0°, 此时入射波长为 1020 nm, (d) 入射角为 68°, 此时入射波长为 1600 nm 时^[114]

Fig. 8. (a) Schematic of metallic cuboids on a glass substrate; (b) calculated transmission spectra under incidence of 0° and 68°, $d_x = d_y = 320$ nm, $w_x = w_y = 80$ nm, h = 320 nm, and $n_s = 1.47$; (c), (d) the cross-sectional distribution of electric fields ($|E|^2$) at the center of the cuboids (y = 120 nm): (c) $\theta = 0^\circ$ at $\lambda = 1020$ nm; (d) $\theta = 68^\circ$ at $\lambda = 1600$ nm^[114].

共振响应,从而构造出了一种介电常数较小的人工 材料.1999年,Pendry等^[11]又提出通过亚波长的 金属双开口环结构实现高频段的磁共振响应,从而 构造了在某一频率拥有负磁导率的人工材料. 2000年,Smith等^[12]通过将两种结构相结合的方 式,构造出了同时拥有负介电常数和负磁导率的材 料,并且提出了微波波段的负折射的实验设计. 2001年,Smith等^[13]将以上的电磁共振结构相结 合进行周期性的排列,首次在实验上实现了微波波 段的负折射现象.

近年来,人们相继发现和提出了与超构材料有 关的众多奇异电磁波调控现象和有趣的应用,如负 折射^[12,13,115-124]、超棱镜^[125-129]、电磁隐身^[130-134]、 偏振调控^[135-138]及增强电磁波吸收^[139-152]等.本 节简要回顾基于人工超构材料的电磁波减反增透 相关研究工作.

在第 3 节中我们讨论到材料的高导电性和高 透光性通常是一对矛盾体. 让高导电不透光的金属 材料保持高导电性同时具有高透光性十分重要. 针 对这一科学问题, 早在 2005 年, Zhou 等^[153] 报道 了一个基于超构材料理念的解决方案. 与利用表面 等离激元诱导高透隧穿、FP 共振穿透等方法不同 的是, Zhou 等的方法无需在不透明的金属材料开 凿小孔、沟槽等微结构, 而只是在一块平整金属薄 膜 ($\epsilon_2 < 0$) 的两侧贴附具有特定光学性质的超表 面结构 ($\epsilon_1 > 0$) 组成 ABA 三明治型结构体系就 可以实现高透光性, 如图 9(a) 所示. 通过严的格理 论分析揭示, 该体系完美透射需满足如下条件:

$$\begin{pmatrix} \frac{k_1}{k_0} - \frac{k_0}{k_1} \end{pmatrix} 2 \tan\left(k_1 d_1\right) - \left(\frac{\alpha_2}{k_0} + \frac{k_0}{\alpha_2}\right) \tanh\left(\alpha_2 d_2\right)$$
$$- \left(\frac{k_1^2}{\alpha_2 k_0} + \frac{\alpha_2 k_0}{k_1^2}\right) \tan^2\left(k_1 d_1\right) \tanh\left(\alpha_2 d_2\right) = 0,$$
(1)

其中 $k_j = \sqrt{\varepsilon_j \omega/c} \, m k_2 = i\alpha_2, d_j 表示第 j$ 层的厚度.等式的前两项分别表示 A 层和 B 层单独散射的贡献,而第三项表示整个体系多重散射的贡献. (1)式表明,即使中间金属层和两侧的超材料层独自都具有很高的反射率,但如果来源于单层的散射之和与整个体系的多重散射能够相互抵消,电磁波将能无障碍完美地穿透该结构.为了证明这一理论预言,如图 9(b)所示, Zhou 等基于超构材料理念,在微波波段设计利用金属网格结构模拟介电常数小于零的金属薄膜 B 层,"工"字型人工谐振微结



图 9 (a) 通过有效媒质理论计算出来的高透射频段的 ABA 结构内的磁场分布图; (b) 实验测量 (圆圈) 与计算得 到 (实线) 的实际 ABA 结构样品的透射谱, 插图为遵循超 构材料的基本精神构造的等效 A, B 材料的结构示意图, 其 中金属网格和"工"字型分别代表在微波波段具有负介电 常数 ε 的 B 材料与正介电常数 ε 的材料^[153]

Fig. 9. (a) Normalized magnetic field distribution inside the ABA structure at the high transmission frequency obtained by effective medium level calculation; (b) measured (circles) and calculated (lines) transmission spectra of a practical ABA sample, following the spirit of metamaterials, the sub-wavelength metallic mesh structures and H-shaped resonators (inset) are adopted to realize respectively the desired B layer with negative ε and A layers with positive ε at the working frequencies^[153].

构模拟介电常数大于零的介质 A 层, 全波数值模 拟仿真与微波实验结果皆显示, 单独的 A 层或 B 层在频率 3—4 GHz 范围内都不是透明的, 但将 二者组合在一起形成 ABA 结构, 电磁波 (3—4 GHz) 可近乎完美地透过该体系.这项工作给了人们很大 的启发, 基于散射相消原理实现电磁波透明金属的 想法很快就推广到不同的频段^[145,154–158].

2008年, Thoman 等^[159]利用化学沉积方法在 单晶硅衬底表面生长一层金属薄膜层, 原子力显微 镜图片 (见图 10(a) 上图)显示该金属薄膜没有成 膜而是呈现纳米 (平均直径约 20—30 nm) 团簇岛 状结构.图 10(a)下图测试结果显示,该体系在 0.2—2.2 THz 宽波段范围内反射率降至 1% 以下,



图 10 (a) 上图为太赫兹脉冲通过存在/不存在减反层硅衬底的示意图,与实验测试一致;中图为化学沉积方法生长的金薄膜; 下图为太赫兹时域光谱仪测得的透射信号^[159];(b) 上图为太赫兹测试实验示意图;中图为铬金属光栅的扫描电子显微镜图;下图 为正入射条件下的太赫兹时域光谱仪测得的透射谱^[160];(c) 上图为太赫兹测试实验示意图;中图为铬金属正方形网格结构的扫描电子显微镜图;下图为正入射条件下的太赫兹时域光谱仪测得的透射谱^[161]

Fig. 10. (a) Top panel is illustration of Terahertz-pulse propagation through the uncoated and coated silicon substrate, as measured in our experiment, middle panel is AFM images of a chemically deposited gold film, bottom panel is Terahertz time-domain spectrometer (TDS) transmission signals^[159]; (b) top panel is schematic diagram of the THz measurement, middle panel is SEM picture of a Cr grating on Si, bottom panel is THz TDS transmission signals under normal incidence^[160]; (c) top panel is a schematic of the THz measurement, middle panel is SEM picture of a Cr mesh on Si, bottom panel is THz TDS transmission signals under normal incidence^[161].

该结果优于利用体金属薄膜减反的最好结果(约 5%). 究其物理本质,基于等效媒质理论,发现该纳 米团簇岛状结构薄膜与体材料相比不但电导率的 实部可调,而且其虚部可做到近乎为零(在该太赫 兹频率范围,空气(*n*air = 1.0)与硅(*n*Si = 3.42)的 折射率都为实数,而且近似为常数),因此该金属岛 状结构薄膜能够使得整个体系更好地满足阻抗匹 配条件,从而达到更优的减反效果.不过,该方法 的缺点是微结构大小难以精确控制,薄膜的品质和 重复性难以保证. 2013年,Ding等^[160]利用光刻微 加工技术在单晶硅衬底上制备一层深亚波长超薄 铬金属光栅(周期10 μm,厚度 20 nm,占空比 0.35), 并发现该结构对超宽带太赫兹波(0.06—3.00 THz) 的反射同样可以起到有效的抑制作用(如图 10(b) 所示).不过,因狭缝型光栅结构本身是各向异性的,因此减反增透对入射光的偏振也有选择性.针对这一问题,翌年,Ding等^[161](见图 10(c))再次提出并实验证明了采用深亚波长正方形金属网格结构超表面可实现与偏振无关的超宽带太赫兹波的减反.

Thoman 等和 Ding 等提出的方法虽然可以非 常有效地降低宽频段的太赫兹入射波的反射, 但是 同时金属减反结构对电磁波也会有很强的吸收并 引起损耗, 因此体系的透射率并不是很高. 2009 年, Zhang 等^[162]将超构材料结构与传统双层膜减反方 法相结合不但可以有效地抑制反射 (如图 11(a) 所 示), 而且也实现了宽波段太赫兹波的增强透射的 效果, 实验与数值模拟结果显示在 0.56—1.56 THz



图 11 (a) 人工复合介质结构的示意图; (b) 存在减反层的石英盘的透射谱^[162] Fig. 11. (a) Basic structure of the artificial dielectric; (b) transmission of the complete ARC quartz plate^[162].

波段范围内透射率高达 90%, 见图 11(b). 该方法的缺点是对于多层膜减反技术而言, 每层材料的介电常数通常都有特定的要求, 因此受制于材料本身的物理光学性质.

2010年, Chen 等^[163,164] 报道了基于超构材料 干涉相消(相长)实现太赫兹波减反(增透)的原创 性工作. 如图 12(a) 所示, 超构材料减反膜由上到 下共分为三层,即金属微结构层/介质层/金属微结 构层. 顶层是金开口谐振环阵列结构 (split-ring resonators, SRR), 底层为金网格 (mesh) 结构, 中 间层为通过旋涂及加热固化方法制备的厚度约为 13 µm 的聚压胺介质层 (dielectric spacer). 将该超 构材料减反膜制备在砷化镓 (介电常数 $\varepsilon_{GaAs} =$ 12.7) 衬底之上, 可以降低电磁波从空气入射到砷 化镓界面的反射. 图 12(a) 展示的是该样品透反射 谱曲线,结果显示在入射波频率为1.2 THz 处反射 率低至 0.32%, 而透射率高达 90%. 与无超构材料 减反膜体系相比观测到高达约 30% 的透 (反) 射率 变化(相同条件下砷化镓衬底透、反射率分别为 32%和68%).理论分析表明,顶层金属开口谐振 环阵列结构和底层金属网格结构可等效为阻抗可 调谐且厚度近零的界面,这些等效界面(空气/介 质层之间的等效界面和介质层/衬底之间的等效界 面)对于反射波和透射波的振幅和相位具有很强调 控能力. 整个超构材料减反系统类似于一个非对称 的 FP 谐振腔, 当一束电磁波入射到该体系后, 将 发生多次反射和折射,最终反射(透射)谱是所有 反射(透射)光线干涉叠加的结果.这一点与传统 金属/介质/金属型超构材料通常利用磁共振的工 作机理完全不同.

Chen 等的工作开拓了人们利用超构材料设计 减反增透膜的思路, 特别是超构材料的光学性质主

要取决于人工微结构单元对电磁波的响应,其工作 波段可根据需求调节,通过精确的设计可在不同的 频段实现对电磁波/光波减反增透[165-169]. 其中特 别值得介绍的是, 2013年 Kabiri 等^[170]提出了介 质覆盖层 (superstrate) 加超构表面 (原文称金属 纳米天线)的复合减反结构.体系之所以可以有效 地降低反射,是因为多重反射光之间干涉相消的存 在,如图 12(b) 所示,图中光线颜色表示光的相位 变化, 而粗细则表示光的强度的变化. 光在空气/ 介质覆盖层界面和介质覆盖层/超构表面界面之间 发生多次反射,在每一轮光程中,光的相位与强度 改变与电磁波在介质覆盖层的传播过程和埋在介 质层与衬底之间的金属纳米天线的相互作用密切 相关. 当电磁波与埋在中间的金属纳米天线超构表 面结构相互作用时,将在特定频率产生共振(共振 频率由组成超构表面微结构的几何性质与金属材 料以及衬底材料所共同决定的),并引起电磁波的 振幅和相位发生强烈变化 (其原理与 Chen 等^[163,164] 提出等效界面类似). 为了满足干涉相消条件以降 低反射,可通过纳米天线微结构的选取和排布方式 来进行有效调节.该工作系统地研究了各种不同形 状的纳米金属结构按照不同排布方式埋入介质覆 盖层与衬底材料之间体系的透反射行为.具体细节 感兴趣的读者可参与参考文献 [170].

微结构超构表面嵌埋在介质覆盖层和高反射的材料之间,利用多光束干涉的方法可以实现减反增透的效果,将超构表面置于介质层之上,通过精巧地设计同样也可以基于干涉的原理起到降低反射增强透射的作用.2014年,Zhang等^[171]首次报道了这样一个超构表面中红外减反膜.如图12(c)所示,顶层设计为厚度 60 nm 的金十字架形共振体阵列,在顶层与高反射锗 (n_{Ge} = 4) 衬底之间生



图 12 (a) 左图为超材料减反层中干涉模型以及相关变量,中图为超材料减反层的结构示意图,右图为正入射条件下实验测得的反射谱与透射谱^[163]; (b) 左图为覆盖介质层下埋入金属纳米结构的减反机理示意图,中图为方块天线结构的 SEM 图,展示了 四层结构,分别为 L1 刻蚀有图案的衬底、L2 嵌入式纳米金属天线结构、L3 覆盖介质层为 100 nm 的多晶硅、L4 覆盖介质层为 500 nm 的多晶硅,右图为实验测得的反射谱^[170]; (c) 左图为超表面减反结构中的多重反射的示意图,中图为锗衬底上的超表面减 反结构示意图,右图为金十字架共振体的数值模拟计算 (虚线)和实验测量 (实线)的透射谱 (T) 与反射谱 (R),其中内置图单元 结构的 SEM 图^[171]

Fig. 12. (a) Left panel is illustration of interference model of the metamaterial antireflection coating and associated variables, middle panel is schematic design of the metamaterial antireflection coating, right panel is experimentally measured reflectance and transmittance under normal incidence.^[163] (b) Left panel is schematic of antireflection mechanism, middle panel is SEM images for square nanoantennas. SEM images demonstrate the following four layers: L1, patterned substrate; L2, embedded nanoantennas; L3, covered amorphous silicon layer (100 nm); and L4, covered amorphous silicon (500 nm). Right panel is measured reflectance for square nanoantennas^[170]. (c) Left panel is schematic of multireflection within the metasurface antireflection structure, middle panel: is schematic of the metasurface antireflection coating on a germanium substrate, right panel is experimentally measured and numerically simulated metasurface antireflection performance, the optical reflectance (R) and transmittance (T) spectra at normal incidence are plotted as solid curves for experiments and dotted curves for simulations. Insets: SEM images of the unit cells^[171].

长了一层厚度为 520 nm 的氟化镁 (n_{MgF2} = 1.32) 薄膜. 实验结果显示, 具有超表面减反结构的体系 与单纯锗衬底相比,反射率由 36% 下降到了 5%, 而透射率则由 64% 提高到了 94.9%. 这种减反方
法与上述工作在原理上类似, 通过改变微结构的几 何尺调节其在界面处的等效阻抗, 从而可以调控多 重反射/透射光的振幅与相位, 以满足干涉相消或 相长的要求, 从而最终达到了减小反射/增强透射 的效果.

无论是 Chen 等早期提出的多层超构材料减 反膜,还是上述后续各类基于单层超构表面的减反 体系都有一个相同的缺点,即工作波长范围较窄. 其主要原因是这些工作只针对单一波长进行优化 设计使其满足干涉相消/相长条件,因而只获得窄 带宽的减反增透效果. 2017年, Huang 等^[172]提出 了新型双层超构表面减反膜. 与之前的设计不同的 是,该减反方法没有在目标减反材料表面上制备减 反结构而是先对其进行刻蚀,利用刻蚀出来的上下 表面的空间错位来形成两个等效界面的. 如图 13(a) 所示,首先利用先进的微纳加工工艺(紫外光刻技 术或者电子束曝光技术) 在硅衬底上制作十字架图 案, 再利用反应离子刻蚀 (RIE) 方法在硅衬底表面 刻蚀形成突起的十字枕结构,接着采用高定向电子 束 (e-beam) 沉积方法在十字枕的上表面和错位形 成的十字孔结构的下表面上蒸镀一层 30 nm 的金 膜,且保证凸起十字枕结构的侧壁上没有金薄膜. 由此金属十字架阵列结构构成上超构表面,十字孔 阵列结构为下超构表面,而十字枕与空气间隙共同 组成等效中间介质层. 通过调节十字架的几何参数 与十字枕的刻蚀深度可以有效调控上下两个表面 反射/折射光的相位与强度.而且有趣的是,通过 优化设计可使两个不同的波长同时满足相干条件, 实现双波长减反增透.进一步经过精确调控可使双 波段交叉重叠在宽波段范围内做到降低反射增强 透射.为了证明这个想法,他们分别在中红外和太 赫兹波段设计和制备了样品.图 13(b) 和图 13(c) 分别展示的是中红外和太赫兹波段的样品数值模 拟仿真与实验测量的透、反射谱曲线. 由图 13(b) 可知, 太赫兹结果显示在 0.719-0.952 THz 频率 范围内透射率大于 87%, 反射率低于 3%. 在 0.9 THz 附近,透射率达到最大值,峰值高达92%.红外结 果显示透射率大约85%,反射率低于5%可覆盖 从 5.34—6.83 μm 宽波段范围 (见图 13(c)). 除了 空间错位的双层超表面可以实现宽带的减反以外, Zhao 等[173] 在 2018 年提出随机排布的超表面结构 在微波波段也实现了宽带减反. 该结构由两种不同 的结构单元在同一平面内进行随机排布而构成,其 中这两个结构单元反射的电磁波振幅相近相位相 差 180°从而形成了干涉相消的效果, 起到了减反 的作用.



图 13 (a) 上图为双层超表面减反层的十字枕结构单元示意图,每个单元由顶层的金的十字架共振体、底层的金十字槽和硅的 十字枕三部分构成,下图为十字枕结构单元 SEM 假色 (false-colored) 图 (比例尺:50 µm); (b) 中红外波段双层超表面结构的透射 和反射谱的模拟计算值与实验测量值; (c) 太赫兹波段具有不同十字长度 L 的双层超表面结构对应的透射谱和反射谱的实验测 量值 (右侧); (b), (c) 图中由小点构成的线是裸硅片的透射谱和反射谱^[172]

Fig. 13. (a) Top panel is unit cell schematic of the bilayer metasurface structure consisting of top gold cross resonator, bottom gold cross-slot, and silicon cross-pillar, bottom panel is false-colored SEM image of the unit cell (scale bar: 50 μ m); (b) bilayer antireflection metasurface at mid-infrared wavelengths, measured reflection and transmission spectra; (c) bilayer antireflection metasurface at THz wavelengths, reflection and transmission measured in experiments for three different values of cross-length L; (b) and (c) dotted lines are reflection and transmission for a bare silicon surface^[172].

5 结论与展望

光学系统中由于界面反射所引起的能量损失 问题不能忽视. 长久以来, 减反结构的设计一直是 各种高性能光学、光电器件的研究热点之一.本文 从传统的减反方法,如单层、简单多层介质膜和梯 度渐变介质减反膜出发,简要介绍了这些方法的基 本工作原理及各自的优缺点,侧重回顾了表面等离 激元、超构材料等新型人工微结构材料在光学减反 增透领域的若干新思路. 传统的减反技术手段因自 然材料性质及减反原理 (通常要求减反介质膜很 厚)的限制在长波波段(如长波红外、太赫兹、微波 等) 难以适用. 以表面等离激元、超构材料为代表 的亚波长人工微结构材料其光学性质主要决定于 人工微结构单元及其排列方式,且其工作波长不受 限制可在任意波段按照需求进行设计,为降低电磁 波反射增强透射(特别是长波波段)提供了新的技 术途径.不过需要指出的是,虽然人工微结构电磁 波减反技术取得了很重要的进展,但更多的还只是 聚焦在降低光学器件界面间的反射,关乎到(光电 器件中)电磁波能量的高效转化与利用有待进一步 研究.譬如,一方面,人工微结构材料通常采用的 是金属与介质材料组合体系,虽然可以实现极佳的 减反效果,但电磁波能量同时也不可避免地会转化 为焦耳热而被无效地损耗掉,因此如何平衡减反与 减反材料体系的吸收是一个不可忽视的问题;另一 方面,即使微结构材料对电磁波的吸收可以忽略不 计,但被增强穿透部分的电磁波是否能充分高效地 被有限厚度的半导体吸收层所吸收并转化可收集 的光生载流子仍然是个疑问. 此外, 微结构材料减 反层与半导体吸收层之间的光电耦合联系如何,能 量分布的形式及其中基本物理规律是什么等,这些 问题都需要深入研究.

参考文献

- Born M, Wolf E 1999 Principles of Optics (Cambridge: Cambridge University Press) pp38–49
- [2] Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, Ganguly A, Chen K H, Chen L C 2010 Mat. Sci. Eng. 69 1
- [3] Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, Ramakrishna S 2011 Energy Environ. Sci. 4 3779
- [4] Hedayati M K, Elbahri M 2016 Materials 9 497
- [5] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 Nature 391 667

- [6] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 Nature 424 824
- [7] Genet C, Ebbesen T W 2007 *Nature* **445** 39
- [8] Hutter E, Fendler J H 2004 Adv. Mater. 16 1685
- [9] Ozbay E 2006 Science **311** 189
- [10] Pendry J B, Holden A J, Stewart W J, Youngs I 1996 Phys. Rev. Lett. 76 4773
- Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, Stewart W J 1999
 IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47 2075
- [12] Smith D R, Padilla W J, Vier D C, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2000 Phys. Rev. Lett. 84 4184
- [13] Shelby R A, Smith D R, Schultz S 2001 Science 292 77
- [14] Ramakrishna S A 2005 Rep. Prog. Phys. 68 449
- [15] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K 2004 Science 305 788
- [16] Stetter F, Esselborn R, Harder N, Friz N, Tolles P 1976 Appl. Opt. 15 2315
- [17] Dobrowolski J S, Piotrowski H C 1982 Appl. Opt. 21 1502
- [18] Liu Y S, Yang W H, Zhu Y Y, Chen J, Yang Z L, Yang J H
 2009 Acta Phys. Sin. 58 584992 (in Chinese) [刘永生, 杨文
 华, 朱艳燕, 陈静, 杨正龙, 杨金焕 2009 物理学报 58 584992]
- [19] Epstein L V 1952 J. Opt. Soc. Am. 42 806
- [20] Dobrowolski J A, Poitras D, Ma P H, Vakil H, Acree M 2002 Appl. Opt. 41 3075
- [21] Poitras D, Dobrowolski J A 2004 Appl. Opt. 43 1286
- [22] Dobrowolski J A, Guo Y, Tiwald T, Ma P H, Poitras D 2006 Appl. Opt. 45 1555
- [23] Berning P H 1962 J. Opt. Soc. Am. 42 806
- [24] Minot M J 1976 J. Opt. Soc. Am. 66 515
- [25] Raguin D H, Morris G M 1993 Appl. Opt. 32 1154
- [26] Branz H M, Yost V E, Ward S, Jones K M, To B, Stradins P 2009 Appl. Phys. Lett. 94 231121
- [27] Zhou W D, Tao M, Chen L, Yang H J 2007 J. Appl. Phys. 102 103105
- [28] Moharam M G, Gaylord T K 1983 J. Opt. Soc. Am. 73 1105
- [29] Abe M 1994 J. Opt. Soc. Am. 11 2038
- [30] Moharam M G, Gaylord T K 1982 J. Opt. Soc. Am. 72 1385
- [31] Sheldon B, Haggerty J S 1982 J. Opt. Soc. Am. 72 1049
- [32] Moharam M G, Gaylord T K 1981 J. Opt. Soc. Am. 71 811
- [33] Motamedi M E, Southwell W H, Gunning W J 1992 Appl. Opt. 31 4371
- [34] Brauer R, Bryngdahl O 1994 Appl. Opt. 33 7875
- [35] Aspnes D E, Theeten J B 1979 *Phys. Rev. B* **20** 3292
- [36] Chhajed S, Schubert M F, Kim J K, Schubert E F 2008 Appl. Phys. Lett. 93 251108
- [37] Sai H S, Fujii H, Arafune K, Ohshita Y, Yamaguchi M 2006 Appl. Phys. Lett. 88 201116
- [38] Southwell W H 1990 J. Opt. Soc. Am. 8 549
- [39] Kanamori Y, Roy E, Chen Y 2005 Microelectron. Eng. 78 287
- [40] Brückner C, Pradarutti B, Stenzel O, Steinkopf R, Riehemann S, Notni G, Tünnermann A 2007 Opt. Express 15 779
- [41] Chen H L, Chuang S Y, Lin C H, Lin Y H 2007 Opt. Express 15 14793
- [42] Fan P X, Bai B F, Long J Y, Jiang D F, Jin G F, Zhang H J, Zhong M L 2015 *Nano Lett.* 15 5988
- [43] Liang L, Xu Q F, Hu M L, Sun H, Xiang G H, Zhou L B
 2013 Acta Phys. Sin. 62 037301 (in Chinese) [梁磊, 徐琴芳,
 忽满利,孙浩,向光华,周利斌 2013 物理学报 62 037301]
- [44] Mendoza-Galván A, Järrendahl K, Arwin H, Huang Y F,

Chen L C Y, Chen K H 2009 Appl. Opt. 48 4996

- [45] Lee C, Bae S Y, Mobasser S, Manohara H 2005 Nano Lett. 5 2438
- [46] Hu L, Chen G 2007 Nano Lett. 7 3249
- [47] Lohmuller T, Helgert M, Sundermann M, Brunner R, Spatz J P 2008 Nano Lett. 8 1429
- [48] Muskens O L, Rivas J G, Algra R E, Bakkers E P A M, Lagendijk A 2008 Nano Lett. 8 2638
- [49] Lee Y J, Ruby D S, Peters D W, McKenzie B B, Hsu J W P 2008 Nano Lett. 8 1505
- [50] Yang Z P, Ci L J, Bur J A, Lin S Y, Ajayan P M 2008 *Nano Lett.* 8 446
- [51] Zhu J, Yu Z F, Burkhard G F, Hsu C M, Connor S T, Xu Y Q, Wang Q, McGehee M, Fan S H, Cui Y 2009 Nano Lett. 9 279
- [52] Xie G Y, Zhang G M, Lin F, Zhang J, Liu Z F, Mu S C 2008 Nanotechnology 19 095605
- [53] Huang Y F, Chattopadhyay S, Jen Y J, Peng C Y, Liu T A, Hsu Y K, Pan C L, LoH C, Hsu C H, Chang Y H, Lee C S, Chen K H, Chen L C Y 2007 Nat. Nanotechnol. 2 770
- [54] Vukusic P, Sambles J R 2003 Nature 424 852
- [55] Kanamori Y, Sasaki M, Hane K 1998 Opt. Lett. 24 1422
- [56] Stavenga D G, Foletti S, Palasantzas G, Arikawa K 2006 Proc. R. Soc. B 273 661
- [57] Zhang G M, Zhang J, Xie G Y, Liu Z F, Shao H B 2006 Small 2 1440
- [58] Sun C H, Jiang P, Jiang B 2008 Appl. Phys. Lett. 92 061112
- [59] Bodena S A, Bagnall DM 2008 Appl. Phys. Lett. 93 133108
- [60] Clapham P B, Hutley M C 1973 Nature 244 281
- [61] Wilson S J, Hutley M C 2010 Opt. Acta **29** 993
- [62] Walheim S, Schaffer E, Mlynek J, Steiner U 1999 Science 283 520
- [63] Rayleigh L 1879 Proc. London Math. Soc. 11 51
- [64] Jacobsson R 1966 in Wolf E Ed. Progress in Optics (Vol. 5) (Amsterdam: North-Holland) p247
- [65] Bernard C G 1967 Endeavour **26** 79
- [66] Southwell W H 1983 Opt. Lett. 8 584
- [67] Xi J Q, Schubert M F, Kim J K, Schubert E F, Chen M F, Lin S Y, Liu W, Smart J A 2007 Nat. Photon. 1 176
- [68] Juan M L, Righini M, Quidant R 2011 Nat. Photon. 5 349
- [69] Stenzel O, Stendal A, Voigtsberger K, Borczyskowski C 1995 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 37 337
- [70] Stuart H R, Hall D G 1996 Appl. Phys. Lett. 69 2327
- [71] Stuart H R, Hall D G 1998 Appl. Phys. Lett. 73 3815
- [72] Schaadt D M, Feng B, Yu E T 2005 Appl. Phys. Lett. 86 063106
- [73] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, Mar W, Yu E T 2006 Appl. Phys. Lett. 89 093103
- [74] Matheu P, Lim S H, Derkacs D, McPheeters C, Yu E T 2008 Appl. Phys. Lett. 93 113108
- [75] Derkacs D, Chen W V, Matheu P M, Lim S H, Yu P K L, Yu E T 2008 Appl. Phys. Lett. 93 091107
- [76] Nakayama K, Tanabe K, Atwater H A 2008 Appl. Phys. Lett. 93 121904
- [77] Atwater H A, Polman A 2010 Nat. Mater. 9 205
- [78] Chen X, Fang J, Zhang X D, Zhao Y, Gu M 2017 ACS Photon. 4 2102
- [79] Basch A, Beck F J, Söderström T, Varlamov S, Catchpole K R 2012 Appl. Phys. Lett. 100 243903
- [80] Catchpole K R, Polman A 2008 Appl. Phys. Lett. 93 191113

- [81] Starowicz Z, Lipinski M, Berent K, Socha R, Szczepanowicz K, Kruk T 2013 *Plasmonics* 8 41
- [82] Tan H R, Santbergen R, Smets A H M, Zeman M 2012 Nano Lett. 12 4070
- [83] Zhang Y N, Cai B Y, Jia B H 2016 Nano Mater. 6 95
- [84] Ho W J, Liu J H J, Yang Y C, Ho C H 2018 Nano Lett. 8 1003
- [85] Akimov Y A, Koh W S 2010 Nanotechnology 21 235201
- [86] Winans J D, Hungerford C, Shome K, Rothberg L J, Fauchet P M 2015 Opt. Express 23 A92
- [87] Han T, Meng F Y, Zhang S, Wang J Q, Cheng X M 2011
 Acta Phys. Sin. 60 60027303 (in Chinese) [韩涛, 孟凡英, 张 松, 汪建强, 程雪梅 2011 物理学报 60 60027303]
- [88] Beck F J, Mokkapati S, Catchpole K R 2010 Prog. Photovolt. Res. Appl. 18 500
- [89] Lim S H, Mar W, Matheu P, Derkacs D, Yu E T 2007 J. Appl. Phys. 101 104309
- [90] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, Green M A 2007 J. Appl. Phys. 101 093105
- [91] Spinelli P, Polman A 2012 Opt. Express 20 A642
- [92] Ren X G, Cheng J Q, Zhang S Q, Li X C, Rao T K, Huo L J, Hou J H, Choy W C H 2016 Small 12 5200
- [93] Pala R A, White J, Barnard E, Liu J, Brongersma M L 2009 Adv. Mater. 21 3504
- [94] Fu Y Q, Ng S P, Qiu G Y, Hung T F, Wu C L, Lee C S 2017 Nanoscale 9 10940
- [95] Wan D H, Chen H L, Tseng T C, Fang C Y, Lai Y S, Yeh F Y 2010 Adv. Funct. Mater. 20 3064
- [96] Ferry V E, Sweatlock L A, Pacifici D, Atwater H A 2008 Nano Lett. 8 4391
- [97] Munday J N, Atwater H A 2011 Nano Lett. 11 2195
- [98] Zhou L, Tan Y L, Wang J Y, Xu W C, Yuan Y, Cai W S, Zhu S N, Zhu J 2016 Nat. Photon. 10 393
- [99] Green M A, Pillai S 2012 Nat. Photon. 6 130
- [100] Fan R H, Peng R W, Huang X R, Li J, Liu Y, Hu Q, Wang M, Zhang X 2012 Adv. Mater. 24 1980
- [101] Wen W J, Yang Z, Xu G, Chen Y H, Zhou L, Ge W K, Chan C T, Sheng P 2003 Appl. Phys. Lett. 83 2106
- [102] Wen W J, Zhou L, Hou B, Chan C T, Sheng P 2005 Phys. Rev. B 72 153406
- [103] Aközbek N, Mattiucci N, Ceglia D, Trimm R, Alù A, D' Aguanno G, Vincenti M A, Scalora M, Bloemer M J 2012 *Phys. Rev. B* 85 205430
- [104] Lee J W, Seo M A, Kang D H, Khim K S, Jeoung S C, Kim D S 2007 Phys. Rev. Lett. 99 137401
- [105] Huang X R, Peng R W, Fan R H 2010 Phys. Rev. Lett. 105 243901
- [106] Weiner J 2009 Rep. Prog. Phys. 72 064401
- [107] Ghaemi H F, Thio T, Grupp D E, Ebbesen T W, Lezec H J 1998 *Phys. Rev. B* 58 6779
- [108] Barnes W L, Murray W A, Dintinger J, Devaux E, Ebbesen T W 2004 Phys. Rev. Lett. 92 107401
- [109] Liu H T, Lalanne P 2008 Nature 452 728
- [110] Porto J A, García-Vidal F J, Pendry J B 1999 Phys. Rev. Lett. 83 2845
- [111] Went H E, Hibbins A P, Sambles J R 2000 Appl. Phys. Lett. 77 2789
- [112] Ruan Z C, Qiu M 2006 Phys. Rev. Lett. 96 233901
- [113] Alù A, D'Aguanno G, Mattiucci N, Bloemer M J 2011 Phys. Rev. Lett. 106 123902

- [114] Fan R H, Zhu L H, Peng R W, Huang X R, Qi D X, Ren X P, Hu Q, Wang M 2013 Phys. Rev. B 87 195444
- [115] Pacheco Jr J, Grzegorczyk T M, Wu BI, Zhang Y, Kong J A 2002 Phys. Rev. Lett. 89 257401
- [116] Pendry J B 2003 *Nature* **423** 22
- [117] Foteinopoulou S, Economou E N, Soukoulis C M 2003 Phys. Rev. Lett. 90 107402
- [118] Cubukcu E, Aydin K, Ozbay E, Foteinopoulou S, Soukoulis C M 2003 Nature 423 604
- [119] Parimi P V, Lu W T, Vodo P, Sridhar S 2003 Nature 426 404
- [120] Berrier A, Mulot M, Swillo M, Qiu M, Thylén L, Talneau A, Anand S 2004 Phys. Rev. Lett. 93 073902
- [121] Pendry J B 2004 Science **306** 1353
- [122] Chena H S, Ran L X, Huangfu J, Zhang X M, Chen K S 2005 Appl. Phys. Lett. 86 151909
- [123] Shin H, Fan S H 2006 Phys. Rev. Lett. **96** 239903
- [124] Lezec H J, Dionne J A, Atwater H A 2007 Science 316 430
- [125] Khorasaninejad M, Chen W T, Devlin R C, Oh J, Zhu A Y, Capasso F 2016 Science 352 1190
- [126] Khorasaninejad M, Capasso F 2017 Science 358 6367
- [127] Pendry J B 2000 Phys. Rev. Lett. 85 3966
- [128] Pendry J B, Ramakrishna S A 2003 Physica B 338 329
- [129] Ramakrishna S A 2005 Rep. Prog. Phys. 338 329
- [130] Pendry J B, Schurig D, Smith D R 2006 Science 312 1780
- [131] Cummer S A, Popa BI, Schurig D, Smith D R, Pendry J B 2006 Phys. Rev. E 74 036621
- [132] Schurig D, Mock J J, Justice B J, Cummer S A, Pendry J B, Starr A F, Smith D R 2006 *Science* 314 977
- [133] Chen H S, Wu B-I, Zhang B, Kong J A 2007 Phys. Rev. Lett. 99 063903
- [134] $\,$ Li J S, Pendry J B 2008 $Phys.\ Rev.\ Lett.$ 101 203901
- [135] Hao J M, Yuan Y, Ran L X, Jiang T, Kong J A, Chan C T, Zhou L 2007 Phys. Rev. Lett. 99 063908
- [136] Chin J Y, Lu M Z, Cui T J 2008 Appl. Phys. Lett. **93** 251903
- [137] Zhu B, Feng Y J, Zhao J M, Huang C, Wang Z B, Jiang T 2010 Opt. Express 18 23196
- [138] Wei Z, Cao Y, Fan Y C, Yu X, Li H Q 2011 Appl. Phys. Lett. 99 221907
- [139] Alici K B, Turhan A B, Soukoulis C M, Ozbay E 2011 Opt. Express 19 14260
- [140] Zhang B X, Zhao Y H, Hao Q Z, Kiraly B, Khoo I C, Chen S F, Huang T J 2011 Opt. Express 19 15221
- [141] Shrestha S, Wang Yu, Overvig A C, Lu M, Stein A, Negro L D, Yu N F 2018 ACS Photon. 5 3526
- [142] Hao J M, Wang J, Liu X L, Padilla W J, Zhou L, Qiu M 2010 Appl. Phys. Lett. 96 251104
- [143] Bhattarai K, Ku Z Y, Silva S, Jeon J Y, Kim J O, Lee S J, Urbas A, Zhou J F 2015 Adv. Opt. Mater. 3 1779
- [144] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, Atwater H A 2011 Nat. Commun. 2 517
- [145] Hao J M, Qiu C W, Qiu M, Zouhdi S 2012 Opt. Lett. 37 4955
- [146] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, Smith D R, Padilla W J 2008 Phys. Rev. Lett. 100 207402
- [147] Zou Y H, Jiang L, Wena S C, Shu W X, Qing Y J, Tang Z

X, Luo H L, Fan D Y 2008 Appl. Phys. Lett. 93 26115

- [148] Wena Q Y, Zhang H W, Xie Y S, Yang Q H, Liu Y L 2009 Appl. Phys. Lett. 95 241111
- [149] Yang J, Hu X H, Li X, Liu Z, Liang Z X, Jiang X Y, Zi J 2009 Phys. Rev. B 80 125103
- [150] Liu N, Mesch M, Weiss T, Hentschel M, Giessen H 2010 Nano Lett. 10 2342
- [151] Lu J L, Yu W W, Zhang X D, Xu H, Hao J M, Sun Y, Chen X, Meng X J, Dai N, Chu J H 2018 J. Infrared Millim Waves 37 740
- [152] Pan X H, Xu H, Yu W W, Shen H, Hao J M, Sun Y, Shen Y, Meng X J, Dai N 2019 J. Infrared Millim Waves 38 50 (in Chinese) [潘晓航, 许昊, 俞伟伟, 沈宏, 郝加明, 孙艳, 沈 悦, 孟祥建, 戴宁 2019 红外与毫米波学报 38 50]
- [153] Zhou L, Wen W J, Chan C T, Sheng P 2005 Phys. Rev. Lett. 94 243905
- [154] Song Z Y, He Q, Xiao S Y, Zhou L 2012 Appl. Phys. Lett. 101 181110
- [155] Korobkin D, Urzhumov Y, Shvets G 2006 J. Opt. Soc. Am. B 23 468
- [156] Hooper I R, Priest T W, Sambles J R 2006 Phys. Rev. Lett. 97 053902
- [157] Malureanu R, Zalkovskij M, Song Z Y, Gritti C, Andryieuski A, He Q, Zhou L, Jepsen P U, Lavrinenko A V 2012 *Opt. Express* 20 22770
- [158] Sun W J, He Q, Hao J M, Zhou L 2011 Opt. Lett. 36 927
- [159] Thoman A, Kern A, Helm H, Walther M 2008 *Phys. Rev. B* 77 195405
- [160] Ding L, Wu Q Y S, Song J F, Serita K, Tonouchi M, Teng J H 2013 Adv. Opt. Mater. 1 910
- [161] Ding L, Wu Q Y S, Teng J H 2014 Laser Photon. Rev. 8 941
- [162] Zhang J, Ade P A R, Mauskopf P, Moncelsi L, Savini G, Whitehouse N 2009 Appl. Opt. 48 6635
- [163] Chen H T, Zhou J F, O'Hara J F, Chen F, Azad A K, Taylor A J 2010 Phys. Rev. Lett. 105 073901
- [164] Chen H T, Zhou J F, O'Hara J F, Taylor A J 2010 THz Sci. Tech. 3 66
- [165] Park M S, Bhattarai K, Kim D K, Kang S W, Kim J O, Zhou J F, Jang W Y, Noyola M, Urbas A, Ku Z Y, Lee S J 2014 Opt. Express 22 30161
- [166] Hedayati M K, Abdelaziz M, Etrich C, Homaeigohar S, Rockstuhlm C, Elbahri M 2016 Materials 9 636
- [167] Jeon J Y, Bhattarai K, Kim D K, Kim J O, Urbas A, Lee S J, Ku Z Y, Zhou J F 2016 *Sci. Rep.* 6 36190
- [168] Cordaro A, Groep J V D, Raza S, Pecora E F, Priolo F, Brongersma M L 2019 ACS Photon. 6 453
- [169] Jeon J Y, Hwang J W, Bhattarai K, Kim D K, Kim O J, Urbas A, Zhou J F,Ku Z Y, Lee S J 2019 Opt. Mat. Express 9 1290
- [170] Kabiri A, Girgis E, Capasso F 2013 Nano Lett. 13 6040
- [171] Zhang B Y, Hendrickson J, Nader N, Chen H T, Guo J P 2014 Appl. Phys. Lett. 105 241113
- [172] Huang L, Chang C C, Zeng B B, Nogan J, Luo S N, Taylor A J, Azad A K, Chen H T 2017 ACS Photon. 4 2111
- [173] Zhao J, Zhang C, Cheng Q, Yang J, Cui T J 2018 Appl. Phys. Lett. 112 073504

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Antireflection coatings based on subwavelength artificial engineering microstructures^{*}

Yao Yao $^{(1)2)}$ Shen Yue $^{(1)}$ Hao Jia-Ming $^{(2)\dagger}$ Dai Ning $^{(2)}$

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China) (Received 9 May 2019; revised manuscript received 27 May 2019)

Abstract

When light passes through an interface between two media with different refractive indices, part of light energy is reflected and thus causes an inevitable optical reflection. Optical anti-reflection is of great importance for applications in a wide range such as solar cells, optical lenses, infrared sensors, and photo-detectors, which has long been a research topic in the fields of optical systems and optoelectronic devices. In this article, the recent research progress of the optical anti-reflection based on subwavelength artificial engineering materials is reviewed. Having made a brief review of conventional anti-reflection methods, we focus on the overview of the newly developed techniques for optical anti-reflection, such as eliminating reflection by exciting the localized surface plasmons, the enhancement of transmission induced by the excitation of propagating surface plasmons, making metals transparent by the help of metamaterials, and the reduction of anti-reflection in long wavelength infrared and terahertz spectral ranges by using metasurfaces. Compared with the conventional anti-reflection methods, the new technique usually does not suffer the limitation of material, and it benefits from enhanced light absorption and wide incidence angle response. The new technique also enables the design of anti-reflection over wide or a multiple wavelength band. Finally, the future opportunities and challenges for further developing the subwavelength artificial engineering microstructures in optical anti-reflection are also predicted.

Keywords: antireflection, surface plasmons, metamaterials, destructive interference

PACS: 78.67.Pt, 42.79.Wc, 42.15.Eq, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.68.20190702

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0205800), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61471345), and the Shanghai Science and Technology Committee, China (Grant No. 16JC1403500).

[†] Corresponding author. E-mail: jiaming.hao@mail.sitp.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

石墨烯等离激元增强红外光谱

吴晨晨 郭相东 胡海 杨晓霞 戴庆

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy Wu Chen-Chen Guo Xiang-Dong Hu Hai Yang Xiao-Xia Dai Qing 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 68, 148103 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190903 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903 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

利用石墨烯等离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

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications 物理学报. 2015, 64(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.64.106801

基于石墨烯加载的不对称纳米天线对的表面等离激元单向耦合器

Tunable unidirectional surface plasmon polariton coupler utilizing graphene-based asymmetric nanoantenna pairs 物理学报. 2017, 66(14): 145201 https://doi.org/10.7498/aps.66.145201

基于石墨烯纳米带的齿形表面等离激元滤波器的研究 Tooth-shaped plasmonic filter based on graphene nanoribbon 物理学报. 2015, 64(10): 108402 https://doi.org/10.7498/aps.64.108402

Al纳米颗粒表面等离激元对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

基于磁激元效应的石墨烯-金属纳米结构近红外吸收研究

Near-infrared absorption of graphene-metal nanostructure based on magnetic polaritons 物理学报. 2018, 67(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180196

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

石墨烯等离激元增强红外光谱*

吴晨晨1)2) 郭相东1)2) 胡海1)2) 杨晓霞1)2)† 戴庆1)2)‡

(国家纳米科学中心,中国科学院纳米科学卓越创新中心,北京 100190)
 (中国科学院大学,材料与光电研究中心,北京 100049)
 (2019 年 6 月 11 日收到; 2019 年 7 月 13 日收到修改稿)

红外光谱能够精准反映分子振动的信息,是表征材料成分和结构的重要手段.但是纳米尺度材料与微米 尺度红外光波长之间约三个数量级的尺寸失配导致两者之间相互作用十分微弱,无法直接进行红外光谱表 征.因此如何获得微量纳米材料的红外光谱信息成为了近年来红外光谱领域面临的关键挑战.等离激元能够 将光场压缩实现局域光场增强,从而增强光与物质的相互作用.其中石墨烯等离激元因其具有高光场压缩、 电学动态可调和低本征衰减等优点,为表面增强红外光谱提供了重要的解决方案.本文首先从不同材料体系 出发介绍了红外等离激元,在此基础上从石墨烯的基本性质出发总结石墨烯等离激元及其在表面增强红外 光谱上的优势,并重点介绍了石墨烯等离激元增强红外光谱的最新进展和应用,包括单分子层生物化学探 测、气体识别和折射率传感等.最后对石墨烯等离激元增强红外光谱的下一步发展方向和应用前景进行了 展望.

关键词:石墨烯,等离激元,表面增强光谱,红外光谱 PACS: 81.05.ue, 71.36.+c, 78.30.-j, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190903

1 引 言

红外光谱 (infrared spectroscopy) 探测分子振 动和振动-转动能级跃迁的特征红外吸收, 是鉴别 材料成分和结构的重要手段. 红外光谱可以广泛应 用于固态、液态或气态样品的快速及无损检测, 在 化学、物理、生物、医学和国防安全等领域具有重 要和广泛的用途^[1,2]. 随着纳米科学和技术的发展, 对微量纳米材料甚至单分子成分和结构鉴定的需 求日益迫切. 然而中远红外光波长 (4—25 μm) 与 纳米尺度物质 (< 10 nm) 尺寸上的不匹配导致红 外光与分子的相互作用非常弱,致使传统红外光谱 方法无法探测微量纳米材料的分子振动模式^[3-5].

表面等离激元能够压缩自由空间光波长,增强 光与物质的相互作用,为实现微量纳米材料的红外 光谱检测提供了解决途径.表面等离激元是导体表 面自由电荷的光频集体振动,其波长远小于自由空 间光波长,且在材料表面获得强度远高于自由空间 光强的强局域电磁场.当分子处在该强局域电磁场 时,分子的红外光谱响应将得到增强,进而提高红 外光谱的检测灵敏度^[3,6,7].早在 1980 年,Hartstein 等^[8] 就发现吸附在 Ag 纳米颗粒上的对硝基苯甲 酸、苯甲酸以及 4-吡啶甲酸单分子膜的红外吸收都

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB932400)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0201600)、国家自然科学基金 (批 准号: 11674073, 11504063, 11704085)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDB-SSW-SLH021)、中国科学院重点 部署项目 (批准号: ZDBS-SSW-JSC002) 和中国科学院青年创新促进会和中国科学院创新交叉团队项目 (批准号: JCTD-2018-03) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yangxx@nanoctr.cn

[‡] 通信作者. E-mail: daiq@nanoctr.cn

^{© 2019} 中国物理学会 Chinese Physical Society

增强了 20 倍,由此首次提出表面增强红外吸收 (surface enhanced infrared absorption, SEIRA) 这一概念.随后,研究人员不断探索提高表面增强 红外光谱灵敏度的方法,包括构筑等离激元共振结 构以提高局域光场强度和匹配分子的共振吸收峰 位置、探索除金属以外的其他等离激元材料以解决 金属等离激元不能动态可调的难题等.多种表面等 离激元材料包括半导体如 Si, Ge, InAs 和 InSb 等, 低维纳米材料如石墨烯和碳纳米管等,拓扑绝缘体 和超导体等的中红外波段等离激元被深入研究,并 探索其在表面增强红外光谱领域的应用^[3,9–11].在 目前所有已研究的材料中,石墨烯等离激元因其高 光场压缩、动态可调和低本征损耗等优异性能,在 表面增强红外光谱领域表现出了重要的应用潜力, 近年来推动该领域快速发展.

石墨烯是一种 sp² 杂化的半金属材料, 具有电 学动态可调的载流子浓度和高的室温载流子迁移 率[12]. 这些性质使其等离激元具有高光场压缩 (自 由空间光波长可被压缩超过100倍)、高度增强的 局域电磁场(增强倍数可超过5个数量级)、动态可 调的光谱响应及低的本征损耗等优异性质[13,14]. 经 过近十年的发展,石墨烯等离激元的研究在理论和 实验上都取得了重要成果. 2007年, Hwang 和 Das^[15] 通过随机相位近似理论 (random phase approximation, RPA) 得到了石墨烯等离激元的 色散关系. 2011年, Wang 课题组^[16]利用石墨烯 微米条带首次实验验证了石墨烯等离激元的色 散关系. 2012年, Koppens 课题组^[17]利用散射型 近场光学显微镜 (scattering scanning near-field optical microscopy, s-SNOM) 在实空间直接观测 到 6H-SiC 基底的石墨烯等离激元模式分布,并实 现了等离激元模式的开关;同年,美国加州大学的 Basov 课题组^[18]利用 s-SNOM 也直接得到 SiO2基底的石墨烯等离激元的实空间图像. 2013年, Avouris 课题组^[19] 实验上解释了石墨烯 等离激元的衰减机制; Atwater 等^[2]在 15 nm 宽的 石墨烯纳米条带上观察到近100倍的红外光波长 压缩比,体积压缩比约106.随后多个课题组深入 研究了石墨烯等离激元的性质,如衰减模式^[19]、非 线性效应^[20]及与声子的耦合模式^[21]等,并在此基 础上进行了不同的等离激元器件设计,如等离激元 波导[22]、光电探测器[23]、调制器[21]、红外传感器[24]等.

石墨烯等离激元在表面增强红外光谱领域展

现出广阔的应用前景,例如生物化学传感、疾病诊断、环境安全等.近年来,石墨烯等离激元增强红外光谱领域在理论和实验上都取得了关键的研究进展,因此对石墨烯等离激元增强红外光谱领域的发展进行系统的总结和讨论具有重要意义.本文首先比较了不同红外等离激元材料的性能,介绍了石墨烯等离激元的性质和石墨烯等离激元增强红外光谱在分子指纹探测^[25,26]、气体识别^[27]、分子振动模式识别^[24]和折射率传感^[28,29]等应用上的重要进展;最后对其未来研究方向及应用前景进行了展望.

2 红外表面等离激元材料

为了实现微量纳米材料的高灵敏红外光谱探 测,获得高性能的红外表面等离激元材料至关重 要. 材料的载流子迁移率和载流子浓度决定了等离 激元材料的欧姆损耗和辐射阻抗,是影响红外等离 激元局域场增强的重要参数.图1总结和比较了目 前已知的等离激元材料的性质,包括金属(Au, Ag, Al, K, Na, Al, Pt, Pb, Pd和 Ti)、半导体 (In₂O₃/SnO, ZnO, Ge, Si, III-V 族和 SiC)、石墨 烯、拓扑绝缘体 (HgTe和 Bi₂Se₃) 以及超导体 (YBa₂Cu₃O_{7-d})的载流子迁移率和等离子体响应 频段. 红外表面等离激元材料要求其等离激元共振 频率大于自由空间光频率. 但是当等离激元共振频 率远大于自由空间光频率时,会导致辐射阻尼的增 大.从宏观情形上看,等离激元辐射阻抗可以等效 为载有交变电流的偶极子天线的辐射阻抗,图1上 方绘制了石墨烯、半导体和金属天线的典型尺寸及 其与辐射阻抗的关系. 金偶极天线长度与自由空间 光波长同量级,用半波天线的辐射来表示,具有高 的辐射阻抗;而石墨烯和半导体天线长度远小于自 由空间光波长,因此它们的辐射阻抗很小.但是半 导体由于其载流子迁移率较低导致的本征欧姆损 耗不能忽略. 表1对红外等离激元材料的载流子迁 移率、可调性、局域能力以及品质因子进行了总结 与比较.

金属等离激元最早被应用于表面增强红外光 谱领域,可以追溯到 1980年,金和银纳米颗粒被 发现可以显著增强单分子膜的红外吸收[®].随后多 种金属薄膜和共振结构被设计用于实现表面增强



图 1 典型的表面等离激元材料及其相应的等离激元响应 等离激元损耗取决于等离子体响应频段和载流子迁移率; TI, 拓扑绝缘体; 图中描述了金属 (Au, Ag, Al, K, Na, Al; Pt, Pb, Pd 和 Ti)、超导体 (YBa₂Cu₃O_{7-d})、石墨烯、拓扑绝缘体 (HgTe 和 Bi₂Se₃), 以及各种半导体 (In₂O₃/SnO, ZnO, Ge, Si, III-V 族, 和 SiC) 的载流子迁移率、等离子体响应频段; 图上方给出了石墨烯、半导体和金属天线的典型尺寸, 并绘制了这些材料的等离激元天线尺寸与辐射损耗之间的关系^[3]

Fig. 1. Typical plasmonic materials and their corresponding plasmonic responses^[3]. The plasmon damping largely depends on the plasma frequency and carrier mobility. TI, topological insulator. We present parameters for metals (Au, Ag, Al, K, Na; Au, Ag, Cu, Na, Al; Pt, Pb, Pd, and Ti), a superconductor (YBa₂Cu₃O_{7-d}), graphene, two TIs (HgTe and Bi₂Se₃), and various semiconductors (In₂O₃/SnO, ZnO, Ge, Si, III–V's, and SiC). The relationship between the size of a dipole plasmon antenna made of these materials and radiative damping is schematically plotted in the upper part. Typical antenna sizes of graphene, semiconductor, and metals are indicated.

表 1 比较红外等离激元材料金属、半导体、超导体、拓扑绝缘体、石墨烯及碳纳米管的载流子迁移率、可调性、局域能力以及传输距离;等离激元波矢可以表示为 q = q' + iq', q'为等离激元波矢实部, q''为等离激元波矢虚部; λ_p 为等离激元 波长, $\lambda_p = 2\pi/q'$;局域能力 λ_{IR}/λ_p , λ_{IR} 为自由空间光波长; 品质因子 $Q = q'/q''^{[30]}$

Table 1. Comparing carrier mobility, adjustability, confinement ratio, and propagation length of SEIRA materials (metal, semiconductor, superconductor, topological insulator, graphene, and carbon nanotube). Plasmon wave vector q = q' + iq'', the real part q' is used to define plasmon wavelength $\lambda_p = 2\pi/q'$, and the imagine part q'' is used to define propagation length $L_p=1/(2q'')$. Confinement ratio = λ_{IR}/λ_p , λ_{IR} free space wavelength, and quality factor $Q = q/q''^{(30)}$.

红外表面等离激元材料	载流子迁移率 $cm^2/(V \cdot s)$	可调性	局域能力 $\lambda_{ m IR}/\lambda_{ m p}$	品质因子
金属(如Au, Ag) ^[31,32]	$\sim \! 10^{0} \! - \! 10^{2} ^{[33]}$	电学不可调	$<\!5^{[34]}$	$< 36^{[30]}$
半导体(如Ge, ITO) ^[35,36]	$\sim \! 10^{0} \! - \! 10^{3[36]}$	电学可调	$< \! 10^{[30]}$	$<\!37^{[30]}$
超导体(如FeSe) ^[37,38]	$\sim \! 10^{4[39]*}$	电学可调		
拓扑绝缘体(如Bi ₂ Se ₃) ^[40,41]	$\sim \! 10^{4[42]}$	电学可调	$< 900^{[41,43]}$	$3^{[43]}$
石墨烯[30,31]	$\sim \! 10^3 \! - \! 10^{5[30]}$	电学可调	$\sim 40 - 220^{[7,18,30,34,43]}$	$< \! 130^{*[30]}$
碳纳米管[44,45]	$\sim 10^3$ —10 ⁴ ^[46]	电学可调	$\sim 100 - 1000^{[47]}$	$<\!26^{[47,48]}$

注: *表示低温.

红外光谱探测.虽然金属等离激元共振频率主要分 布在可见及紫外波段,但是通过设计不同光频天线 结构,也能实现红外波段的金属等离激元共振增 强.贵金属 Ag 和 Au 具有较低的光学损耗^[49,50], 是最常使用的红外表面等离激元材料.然而 Ag 在 空气中极易被氧化,影响了其等离激元器件的稳定 性. Au 具有优异的化学稳定性, 是一种高性能的 红外表面等离激元材料. 2008年, Kundu 等^[51]设 计的金纳米壳结构实现了红外表面等离激元 10⁴的场增强因子; 2015年, Brown等^[52]通过设计 扇形金纳米天线/SiO₂/金反射层结构实现了十八 烷硫醇的红外增强探测, 场增强因子高达 10⁵. 整 体而言,金属等离激元表现出良好的红外光谱透射和反射模式的兼容性、易修饰的表面及优异的光捕获及聚焦能力等优点^[53-56].然而,金属等离激元的高欧姆损耗、难以调控、场局域能力差、制造成本高以及缺乏与互补金属氧化物半导体(complementary metal oxide semiconductor, CMOS)技术的兼容性等缺点,限制了其在 SEIRA 领域的应用^[3,57].

为了克服金属等离激元难以动态调制的瓶颈, 基于半导体的红外表面等离激元得到了研究人员 的关注,这是因为半导体材料不仅兼容 CMOS 工 艺,还可以通过电学调控等手段实现动态可调的等 离激元响应. Huang 等^[58] 研究了一种在近红外波 段有等离激元响应的导电玻璃 (ITO) 超表面结构, 并且随着栅极电压的增加,半导体等离激元共振频 率发生蓝移. 动态可调的半导体等离激元能锁定分 子的振动模式,从而提高半导体等离激元与分子振 动模式的耦合效率, 被广泛应用于增强红外探测. 例如 Baldassarre 等^[59] 通过对在 Si 上外延生长的 Ge 重掺杂 (载流子浓度约为 2.3 × 10¹⁹ cm⁻³), 实 验上实现了对聚二甲基硅氧烷的红外增强探测,其 场增强因子约102.但是大多数半导体在重掺杂下 才能实现红外等离激元响应, 而重掺杂的半导体往 往具有较低的载流子迁移率,例如掺杂浓度约为 10²¹ cm⁻³ 的导电玻璃 (ITO) 的载流子迁移率仅为 13.6 cm²/(V·s)^[60]. 低载流子迁移率导致半导体等 离激元高的欧姆损耗使其在 SEIRA 领域的发展遇 到了挑战[60-62].

新型材料如拓扑绝缘体和超导体的等离激元 共振频率主要分布在太赫兹及红外波段. 拓扑绝缘 体表面具有被拓扑保护的电子态[63,64],可以方便地 实现等离激元的调制,因此也吸引了研究人员的关 注. 2017年, Yuan 等^[40]利用 s-SNOM 在纳米厚度 的 Bi₂Te₃ 薄片上直接观测到中红外波段的等离激 元响应. 通过改变拓扑绝缘体的化学成分以及光栅 结构,利用拓扑绝缘体的表面态电学可调的性质, 拓扑绝缘体等离激元共振频率可被有效调控[65-67]. 然而由于生长技术的限制,制备的拓扑绝缘体质量 参差不齐且表面态极不稳定,限制了拓扑绝缘体在 表面增强红外光谱领域的发展. 超导体具有超高的 导电性,可以支持受温度和电学调控的低损耗的等 离激元[68,69], 是潜在的红外表面等离激元材料. 然 而由于高频率的光子会破坏决定超导体电流输运 的库珀对 (Cooper pair), 室温下超导体在红外波

段无等离激元响应,因此需要进一步研究实现超导体的红外等离激元响应的方法^[70].

电学动态可调的石墨烯等离激元在红外波段 的局域电磁场高度增强、低本征衰减等优异性质使 微量纳米材料的超高灵敏度的探测成为可能,并在 分子结构识别、折射率传感和化学反应监测上具有 重要应用. 2014年, Li等^[6] 通过检测石墨烯条带 上 8 nm 厚的聚甲基丙烯酸甲酯覆盖层,观察到石 墨烯等离激元共振峰中增强 5 倍的 C=O 键振动 信号. 但是受介电环境的影响及石墨烯生长和转移 技术的限制,实验中使用化学气相沉积生长的石墨 烯载流子迁移率最高仅能达到 2000 cm²/(V·s),这 种低载流子迁移率的石墨烯使其等离激元寿命及 共振强度大幅降低. 为了提高石墨烯载流子迁移 率,可以使用少杂质和低缺陷的石墨烯、采用无红 外活性声子的介电基底 (如 CaF₂, MgF₂) 或者构 建异质结结构 (如 hBN-石墨烯异质结)等^[24,71,72].

此外,石墨烯等离激元在不同波段的性质也差 别较大. 在近红外波段, 高的带间损耗导致石墨烯 等离激元难以激发, 而金属及半导体等离激元的近 红外响应已经有报道[73]. 预计通过提高石墨烯掺 杂水平、减小石墨烯尺寸以及发展低温探测技术等 手段,有望实现可用的近红外波段响应的石墨烯等 离激元. 从中红外到远红外/太赫兹波段, 如表 2 所列, 激发石墨烯等离激元所需的石墨烯尺寸从纳 米量级到微米量级,石墨烯本征寿命从皮秒量级增 加到纳秒量级,石墨烯等离激元的局域能力随着其 波长增大而大幅减弱[74,75]. 而对于石墨烯等离激元 增强红外探测领域,因为识别分子振动模式及结构 变化的特征峰主要分布在中红外的分子指纹区域 (600-1500 cm⁻¹), 所以中红外波段的等离激元响 应至关重要. 而在中红外波段, 与半导体等离激元 和金属等离激元相比,石墨烯等离激元具有更高的 载流子迁移率、更强的场局域能力以及更高的品质 因子 (如表1所列);并且相比较于块体材料,二维 材料石墨烯对介电环境变化更加敏感. 因此石墨烯 等离激元在中红外波段的优异性质使其成为增强 红外光谱响应的理想方案.

碳纳米管是一维碳纳米材料,其等离激元具有 和石墨烯等离激元相似的优异性质,例如低欧姆损 耗、动态可调、高载流子迁移率等.同时由于碳纳 米管的一维特性,其 Purcell 因子 (材料自发发射 率/自由空间的衰减率)比石墨烯高了三个数量级,

rable 2. Properties of graphene plasmon in different plasmon wavelength.					
石墨烯等离激元					
等离激元响应波段	近红外(0.7—2.5 µm)	中红外(2.5—25 µm)	远红外及太赫兹(> 25 µm)		
能否激发	否	能	能		
尺寸	_	${\sim}100~{ m nm}$	$\sim \! 1 \mu { m m}$		
本征寿命	_	~ 20 —120 ps ^a	~ 0 —40 ns ^a		
局域能力	_	$\sim 40-220^{ m b}$	${<}50^{ m c}$		

表 2 不同波段的石墨烯等离激元性质比较 Table 2 Departies of manhane plasman in different plasman man

注: a摘自文献[74]; b摘自文献[7,17,43]; c摘自文献[76,77].

因此碳纳米管具有更高的场局域能力(最高约 10³)^[78]. Shi等^[47]利用 s-SNOM 直接观测到单壁碳 纳米管在红外波段的等离激元响应,具有金属特性 的单壁碳纳米管等离激元展现出极高的光场束缚 (约1nm),品质因子高达20. 然而由于碳纳米管 制备的不均匀性(不同的手性和长度)导致的低相 干性和低品质因子^[79],限制了其在表面增强红外 光谱领域的发展,因此进一步研究碳纳米管的生长 和转移技术是有必要的.

3 石墨烯等离激元的性质

通过第 2 节的讨论,相较于其他红外表面等离 激元材料,石墨烯等离激元是实现表面增强红外光 谱灵敏探测的理想方案.石墨烯是一种二维半金属 材料,正六边形紧密排列的碳原子具有类似蜂巢的 形状,且其载流子遵循狄拉克费米子特性^[7,80].图 2(a) 为石墨烯的三维能带图^[81],其中石墨烯的导带和 价带相交于布里渊区的 6 个狄拉克点,并且石墨烯 在狄拉克点处具有线性色散^[74,76,82].石墨烯这种特 殊能带结构使其等离激元具有突破光的衍射极限、 高度增强的局域电场、动态可控、低本征衰减等优 异性质.

3.1 高光场束缚

石墨烯等离激元波长比自由空间光波长小两 个数量级,即石墨烯等离激元对自由空间光波的空 间压缩比为 10⁶,因此石墨烯等离激元具有超高的 光场束缚^[15].同时石墨烯等离激元的高压缩比也 意味着较大的波矢失配,因此为了激发石墨烯等离 激元必须满足波矢匹配条件,常用的石墨烯等离激 元的激发方式包括棱镜耦合、针尖散射近场激发和 光栅耦合等.图 2(b) 绘制了石墨烯等离激元和金 属等离激元的色散关系^[83],从中红外到太赫兹波



图 2 (a) 石墨烯能带三维结构^[81]; (b) 石墨烯等离激元与 金属等离激元色散关系对比^[83]

Fig. 2. (a) Three-dimensional energy band structure of graphene^[81]; (b) comparison of dispersion relation between graphene plasmon and metal plasmon^[83].

段,石墨烯等离激元具有明显更低的群速度,因此 石墨烯等离激元具有更高的亚波长限制.通过有限 元方法可以计算出约90%电磁场被束缚在石墨烯 表面15 nm内,而金属表面500 nm才能实现90% 的电磁场束缚,如图3(a)所示^[25].这种高度局域在 石墨烯表面的电磁场使光波群速度大幅降低,从而 进一步增强红外波段范围内光与物质的相互作用.

3.2 低本征损耗

本征损耗是影响器件性能的重要因素.石墨烯 等离激元损耗主要有三种机制:电子-电子散射、电



图 3 石墨烯等离激元性质 (a)石墨烯等离激元高光场束缚,石墨烯与金的近场强度束缚的百分比随纳米结构空间距离 d 变 化的关系^[25]; (b)石墨烯等离激元低本征损耗,固定光子能量 ħω_{ph}下,石墨烯本征狄拉克等离激元的寿命 τ_p与电子浓度 n 的关系^[74]; (c)石墨烯等离激元宽光谱响应,不同石墨烯圆盘直径的等离激元响应^[84]; (d) SiO₂基底上不同条带宽度的石墨烯的消光光谱,垂 直虚线表示石墨烯光学声子频率^[19]; (e), (f) CaF₂基底栅压和条带宽度对石墨烯等离激元的调控^[24]; (g) 直接堆叠的1层、2层和 3层石墨烯纳米条带对应的等离激元消光谱线^[89]

Fig. 3. Graphene plasmon: (a) High field confinement, percentage of space-integrated near-field intensity confined within a volume extending a distance d outside the nanoantenna^[25]; (b) low damping, the intrinsic Dirac plasmon lifetime $\tau_{\rm p}$ is plotted as a function of electron density n and for a fixed photon energy $\hbar\omega_{\rm ph}^{[74]}$; (c) broad spectral response, the graphene plasmon response by changing the diameter of graphene flakes^[84]; (d)–(g) tunability; (d) extinction spectra of graphene with different strip widths of SiO₂ substrate, vertical dashed lines indicate graphene optical phonon frequencies^[19]; (e), (f) CaF₂ substrates, gate voltage and strip width control of graphene plasmons^[24]; (g) extinction spectrum of directly stacked 1 layer, 2 layers and 3 layers of graphene corresponding to the plasmon^[88].

子-声子散射和电子-杂质散射^[19]. 而电子-电子散 射机制决定了石墨烯等离激元的本征损耗. 图 3(b) 分别描述了中红外和太赫兹波段石墨烯等离激元 的本征损耗与石墨烯掺杂浓度的关系,随着石墨烯 掺杂浓度的增加,石墨烯等离激元本征损耗减小; 且由于石墨烯的电子是无质量的狄拉克费米子,它 的本征态的手性特性抑制了电子的反向散射,因此 石墨烯等离激元本征寿命比普通二维电子气本征 寿命要长得多^[74].

3.3 易于调谐

随着等离激元共振频率和分子振动频率之间 的失谐,远离等离激元共振频率的分子振动模式的 红外吸收会减弱.因此为了实现分子振动模式和石 墨烯等离激元的强耦合,需要将石墨烯等离激元共 振频率调控到分子的振动频率附近.对于金属等离 激元,一旦确定了金属结构,就很难调节其共振频 率.而对于石墨烯等离激元,即使确定了其器件结 构,也可以通过改变化学掺杂浓度或者栅极电压调 控石墨烯等离激元共振频率.由随机相位近似理论 可以计算出石墨烯等离激元的色散关系^[15]:

$$\omega_{\rm pl} = \sqrt{\frac{e^2 E_{\rm F} k}{2\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm r}}},\tag{1}$$

其中, E_F 是石墨烯费米能, k 是石墨烯等离激元的 波矢, ε_r 是相对介电常数, ε₀ 是真空介电常数.因 此从石墨烯等离激元的色散关系可知, 通过改变石 墨烯的结构和尺寸 (改变石墨烯等离激元波矢)、石 墨烯的费米能及石墨烯的介电环境, 可以对石墨烯 等离激元共振强度及频率进行有效调控.

3.4 宽光谱响应

石墨烯等离激元在太赫兹和中红外波段具有 宽光谱响应.石墨烯等离激元的易于调谐使石墨烯 等离激元共振频率在宽光谱范围内可以被有效调 控,包括改变石墨烯的结构(纳米条带^[24]、圆盘^[84]、 纳米孔^[85]等)、尺寸^[86]、层数^[87,88]、载流子浓度和 介电环境等^[73,76],如图 3(c)—(g)所示.通过调控石 墨烯等离激元的共振频率,其在中红外波段的宽光 谱响应覆盖了红外分子指纹区域,因此石墨烯等离 激元能灵敏探测分子复杂的振动模式,在表面增强 红外光谱探测中有着巨大潜力. 4 石墨烯等离激元增强红外光谱

金属、半导体以及石墨烯是 SEIRA 最常用的 红外表面等离激元材料.而红外表面等离激元材料 的载流子迁移率、局域能力以及品质因子是影响 其 SEIRA 性能及灵敏度的重要因素.通过表 1 对 各种红外表面等离激元材料的载流子迁移率、局域 能力和品质因子的比较可以发现,相比于金属和掺 杂的半导体,石墨烯等离激元的优异性质使其在 SEIRA 领域具有更大的应用潜力.近年来,随着新 型石墨烯器件结构的设计、石墨烯质量的提高以及 探测技术的发展,石墨烯等离激元增强红外光谱已 经能实现单分子层甚至亚单分子层的灵敏探测,局 域能力目前最高能达到约 220(声学石墨烯等离激 元)^[34]、品质因子最高约 130(低温石墨烯等离激 元)^[30],被广泛应用于分子指纹探测、气体识别、分 子振动模式全方向识别和折射率传感等领域.

4.1 分子指纹探测

石墨烯是优异的红外表面等离激元材料,当石 墨烯等离激元和吸附在石墨烯表面分子的振动模 式相消干涉时,消光谱线上出现凹陷的峰形.通过 识别凹陷峰的位置可以得到分子振动模式的信息. 如图 4(a) 所示, Rodrigo 等^[25]利用单层石墨烯在 SiO₂/Si基底上制备了石墨烯等离激元红外传感 器,并且在消光谱线上观测到重组蛋白 A/G 和山 羊抗小鼠免疫球蛋白 G(IgG) 双层蛋白质层的 amide I和 amide II 振动模式对应的凹陷峰. 然而, 二维材料石墨烯极易被介电环境影响. 当石墨烯放 置在 SiO₂ 基底上时, 基底 SiO₂ 的声子与石墨烯等 离激元的强耦合会显著降低红外增强探测的灵敏 度. 使用无红外活性声子基底 (例如 CaF2 和 MgF2) 可以解决这一问题. 如图 4(b) 所示, Hu 等^[24]利用 无红外活性声子 CaF,基底的石墨烯等离激元红 外传感器实现了对 8 nm 聚氧化乙烯 (PEO)14 种 分子振动模式的超灵敏探测,红外消光谱信号增强 倍数高达 10. Wu 等^[26]利用 MgF₂基底的双层石 墨烯等离激元红外传感器,同时观测到可以识别和 监测牛血清蛋白质的结构及结构变化的 amide I, amide II, 侧链和端点四种分子振动模式. 但是在 生物化学探测领域,大多数生物化学反应都在液相 环境下进行.目前探测分子时是将分子旋涂在石墨



图 4 分子红外指纹区增强探测 (a) 石墨烯等离激元增强红外生物探测蛋白质^[25]; (b) 红外指纹区增强探测 PEO 分子振动模式^[24]; (c) 柔性云母基底石墨烯红外传感器^[90]; (d), (e) 声学石墨烯等离激元增强红外探测^[91,82]; (f) 悬空石墨烯红外窗片^[89] Fig. 4. (a) Graphene plasmon-enhanced infrared bio-sensing of protein^[25]; (b) infrared fingerprint region enhanced detection of PEO

vibration modes^[24]; (c) flexible mica based graphene infrared sensor^[90]; (d), (e) acoustic graphene plasmon enhanced infrared detection^[91,82]; (f) suspended graphene to be infrared window^[89]. 烯等离激元红外传感器表面并干燥.而在旋涂和干燥过程中,一些分子(例如蛋白质)的结构、物理性质及化学性质会发生改变,因此发展石墨烯等离激元生物化学液相探测至关重要.

随着便携式电子设备日益增长的需求,如何实现柔性可穿戴的红外传感器成为 SEIRA 领域研究 热点之一.石墨烯作为一种超薄、超轻、机械性能 超强的二维材料,在柔性电子领域有重要应用. Hu等^[90]利用云母基底设计了一种柔性可调谐石 墨烯等离激元红外传感器 (图 4(c)),即使经过 1000次弯曲,石墨烯等离激元的共振频率、吸收强 度、品质因子以及实空间局域场分布几乎不受影 响.石墨烯优异的机械性能和稳定性使石墨烯等离 激元器件即使在弯曲条件下仍能稳定地探测分子 的红外振动模式,为柔性可穿戴红外传感器发展提 供了新的思路.

最近, 声学石墨烯等离激元因其超强的场局域 能力也引起了研究人员的关注. 通过设计石墨烯/ 绝缘体/导体谐振腔结构,激发的石墨烯等离激元 在小波矢处具有线性色散,因此称之为声学石墨烯 等离激元^[82]. 如图 4(d) 所示, Chen 等^[91]利用 COMSOL 设计了一种能激发声学石墨烯等离激元 的石墨烯圆盘/纳米介质层/金膜的纳米谐振器: 与 传统石墨烯等离激元相比, 声学石墨烯等离激元具 有更强的 z方向的场局域能力,并且其品质因数 $(FoM = \frac{1}{FWHM} \frac{d\lambda}{dn}, d\lambda$ 为等离激元共振波长变化, dn 为折射率变化, FWHM 为半峰宽)^[28] 是传统石 墨烯等离激元品质因数的7倍,因此声学石墨烯等 离激元能实现更高灵敏度的红外增强探测.实验 上, Lee 等^[82] 使用模版剥离法制备了平面集成的 石墨烯/Au条带/Al (折射率匹配层)/α-Si (光学 间隔层)/Au (反射层)谐振器,光学间隔层及 Au反射层的设计使声学石墨烯等离激元谐振器实 现了红外"完美吸收"(约94%),并且声学石墨烯等 离激元强的场局域能力使其实现了对厚度仅为 0.8 nm 的蚕丝蛋白 amide I 和 amide II 振动模式的增强 红外探测,如图 4(e) 所示. 此前传统石墨烯等离激 元仅能探测到纳米厚度的分子,而该声学等离激元 谐振器探测厚度极限达到了埃量级. 并且通过降低 折射率匹配层的厚度,其探测灵敏度预计能被进一 步提高. 与传统石墨烯等离激元相比, 声学石墨烯 等离激元具有更高的自发发射率、对介电环境更加

敏感,并且设计谐振腔结构能有效增强分子与红外 光的相互作用,因此研究声学石墨烯等离激元在表 面增强红外光谱领域的应用有重要意义^[15,82].

此外,石墨烯具有良好的红外透光性,也可用 作红外光谱的新型窗口材料.如图 4(f)所示,Hu 等^[89]提出了一种大面积悬空石墨烯 (直径可达到 150 μm)的有效制备方法.使用单原子厚度的悬空 石墨烯作为红外窗口材料不仅具有超高的红外光 透射率 (>97.5%)和优异的机械性能 (断裂强度 约 90 GPa),相比传统的红外窗口材料 (例如 CaF₂)还可以显著降低测量过程中因背景扣除而 引入的杂散信号,是纳米材料红外光谱测量的理想 红外窗口材料.

1935年, Beutler 在实验上首次观察到表现为 不对称形状的电离谱线的 Fano 共振现象^[92]; 1961年, Ugo Fano 给出了 Fano 共振的理论解释——原子 的离散激发态和相同能级的连续体之间的量子干 涉现象[93]. 因此通过设计石墨烯光栅结构或者破 坏纳米结构的几何对称性,使激发出的尖锐的亚辐 射模式 (高阶振荡) 与超辐射模式 (偶极子) 发生相 消干涉,可以产生 Fano 共振. 在石墨烯等离激元 Fano 共振结构中,具有更高的品质因子的高阶石 墨烯等离激元被激发,且其谱线具有两个共振吸收 峰,可以同时增强分子的多个振动信号,为多光谱 生物传感提供了平台^[29]. Guo等^[94]理论上提出了 一种石墨烯等离激元超材料 Fano 结构, 当石墨烯 载流子迁移率为1000 cm²/(V·s)时,传统石墨烯等 离激元红外传感器探测分子振动模式信号的增强 倍数仅一个数量级, 而该 Fano 结构探测分子振动 模式信号增强倍数可以高达 400. 但是受微纳加工 技术及石墨烯生长转移技术的限制,实验中还未实 现基于 Fano 共振结构的石墨烯等离激元红外增强 探测. 因此未来探索石墨烯等离激元 Fano 共振模 式的实验对其应用于生物化学探测及生物化学反 应监测有重要意义.

4.2 气体识别

气体分子的灵敏识别在环境安全、医疗健康等应用中起着关键作用.例如石油及化工行业^[95],气体传感器被应用于监测产品生产过程中释放的有毒或易燃气体,从而及时发现险情并保障工作人员的安全.大气科学中^[96],高灵敏度的气体传感器被应用于监测和分析不同温室气体的含量和传播.医

学中^[27], 气体传感器常被应用于呼吸诊断. 然而常见的基于电学的气体传感器通常不能直接识别气体分子种类和浓度的变化. 等离激元红外传感器能灵敏探测分子的振动模式, 推动了基于等离激元的气体红外传感器的快速发展. 如图 5(a)所示, Liu等^[97]设计金天线结构, 利用其等离激元对介电环境的响应检测 Pd 纳米颗粒上吸附的氢气的浓度变化. 但是大多数金属难以吸附气体分子, 因此金属等离激元增强探测气体分子的振动模式面临着巨大挑战.

微纳加工后的石墨烯边缘存在大量的缺陷和 悬键,能够吸附大量气体,并且石墨烯边缘热点处 超强的局域电磁场可以有效的增强气体分子振动 模式的红外吸收,为各种新型气体传感器应用提供 了新思路. Farmer 等^[98]利用基于石墨烯等离激元 的红外传感器对气体丙酮的 C=O 分子振动模式 和己烷的 C—C 分子振动模式进行了红外增强探 测.该气体传感器灵敏度能达到 50 zeptomole/μm², 但是其得到的谱线信噪比有待提高,如图 5(b) 所示,原因可能是气流的不稳定及器件基底 SiO₂



图 5 气体识别 (a) 金属等离激元检测氢气^[97]; (b) 石墨烯等离激元红外传感器探测丙酮和己烷气体^[98]; (c) 基于石墨烯等离激 元的红外传感器对气体的无标记识别^[27]

Fig. 5. (a) Metal plasmon detection of hydrogen^[97]; (b) graphene plasmon infrared sensor for the detection of acetone and hexane vapor^[98]; (c) label-free identification of gas by infrared sensors based on graphene plasmon^[27].

声子和杂质的散射.为了获得稳定和高灵敏度的气 体传感器, Hu 等^[27] 将 CaF2基底的石墨烯等离激 元气体传感器放入装配有流量计和压力计组合的 气体腔室 (气体腔室可以精确控制气体的参数), 成 功实现了 SO₂, NO₂, N₂O 和 NO 的无标记灵敏识 别和对气体化学反应的实时监控,如图 5(c) 所示. 然而,由于气体分子的介电响应和等效偶极振动强 度比固体薄膜低数个量级, 例如, 8 nm 厚度的聚甲 基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 可以达到 0.25% 的红外吸收, 达到和 PMMA 相同 的吸收强度需要通入1000 ppm NO2 气体 (空间范 围约 5 mm). 而石墨烯等离激元的局域电磁场增 强空间范围(几十纳米)远小于气体分布的空间范 围 (毫米量级), 探测水平目前仅能达到约 10³ ppm. 因此石墨烯等离激元气体红外传感器仍然面临气 体分子的吸附量低以及探测效率低等问题. 为了满 足实际应用需求,需要研究提高石墨烯气体吸附量 及探测效率的方法,例如设计石墨烯三维孔洞结构 以及功能化修饰石墨烯表面等.

4.3 分子振动模式全方向识别

如图 6(a) 所示, Liu 和 Cubukcu^[99]利用杂化 模式理论证明了石墨烯等离激元对分子振动模式 的全方向和超灵敏传感的性质.当入射光偏振方向 垂直于分子振动方向时,传统红外光谱无法直接探 测分子的振动模式.例如 hBN 具有面内面外两种 振动模式,传统红外光谱无法直接探测到 hBN 的 面外模式,而利用石墨烯等离激元的全方向传感特 性可以克服这一挑战.如图 6(b) 所示,Hu 等^[24]在 实验中利用石墨烯等离激元红外传感器同时检测 到 hBN 平面内和平面外的振动模式信号 (1370 cm⁻¹, 820 cm⁻¹).石墨烯等离激元的全方向传感特性开 辟了检测分子振动模式的新可能,在生物、化学、 医学、环境等领域具有广阔的应用前景.

4.4 折射率传感

由麦克斯韦电磁场理论推导可得 $n = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r}$ (*n*为折射率, ε_r 为相对介电常数, μ_r 为相对磁导



图 6 分子振动全方向识别 (a) 石墨烯等离激元全方向传感能力^[99]; (b) 石墨烯等离激元灵敏识别 hBN 面内及面外振动模式^[24] Fig. 6. (a) Graphene plasmon omnidirectional sensing capability^[99]; (b) graphene plasmons sensitively identify the in-plane and outof-plane vibration modes of hBN^[24].

率),而随着相对介电常数的增大,石墨烯等离激元 共振频率发生红移.因此石墨烯等离激元可应用于 介电环境的折射率传感.如图 7(a)所示,Wenger 等^[28]研究了一种工作在中红外波段的基于石墨烯 等离激元的高灵敏折射率传感器,FoM 能达到 10以上,灵敏度为 2480 nm/RIU.目前金属等离 激元折射率传感器灵敏度最高能达到 57000 nm/ RIU^[100],而石墨烯等离激元折射率传感器灵敏度 一般在 10³ nm/RIU 量级^[29,101].虽然石墨烯等离 激元折射率传感器灵敏度低于金属等离激元折射 率传感器灵敏度,但是通过提高石墨烯质量和增加 石墨烯层数能进一步提高石墨烯等离激元折射率 传感器的 FoM, 可以获得更高灵敏度的折射率传 感器.此外, 激发具有 Fano 共振模式的石墨烯等 离激元也能获得更高的 FoM. 2016年, Pan 等^[102] 设计了可调谐和高集成的基于石墨烯-金属杂化结 构的折射率传感器, 石墨烯纳米条带中的等离激元 模式和金属条带中的波导共振模式发生干涉得到 Fano 型非对称光谱, 随着介电环境折射率的增加 Fano 型非对称光谱的凹陷峰发生红移, FoM 高达 20, 如图 7(b) 所示. 2017年, Guo 等^[29]设计了可 以产生不同 Fano 高阶模式 (H, T, HC) 的石墨烯 等离激元超材料结构, 且随着石墨烯等离激元 Fano 模式阶数的增加, 其 FoM 增加 (H, FoM~



图 7 折射率传感 (a) 石墨烯等离激元对不同折射率覆盖物的反射率^[28]; (b) Ag-石墨烯杂化结构折射率传感^[102]; (c) 具有 H, T和 HC 高阶模式的石墨烯 Fano 超材料结构的透射光谱和 Fano 高阶模式对不同分析物 (由折射率标记) 的折射率传感^[29]

Fig. 7. Refractive index sensing: (a) Reflectance from the structure for different values of the refractive index on top of the graphene^[28]; (b) Ag-graphene hybrid structure for refractive index sensing^[102]; (c) the transmission spectra of the Fano metamaterials with H, T, and HC order modes and simulated transmission spectra of the HC Fano resonance mode with different analyte (marked by refractive indices)^[29].

15; T, FoM~24; HC, FoM~29), 如图 7(c) 所示. 虽然这些理论工作预测了石墨烯等离激元 Fano 结构的可行性, 但是实验中很难激发出可用的石墨烯 等离激元 Fano 共振模式, 因此进一步探索石墨烯 等离激元 Fano 共振模式的实验是有必要的.

5 总结与展望

我们调查了等离激元增强红外光谱在过去一 个阶段的研究进展及其研究现状,系统地总结对比 各种材料 (包括金属、半导体、石墨烯、碳纳米管、 超导体、拓扑绝缘体等)在红外表面等离激元领域 的优势和劣势,发现石墨烯等离激元在该领域具有 较大的应用潜力.因此我们从石墨烯等离激元基本 性质出发,相继讨论了石墨烯等离激元增强红外光 谱在分子指纹探测、气体识别、全方向分子振动模 式识别、折射率传感的应用及研究进展.

现如今,利用石墨烯等离激元实现了纳米材料 的增强红外探测已有诸多成功案例,对生物、化 学、环境及安全等领域产生重要应用价值.然而真 正实现大规模应用推广,石墨烯等离激元增强红外 光谱还面临很多挑战,例如制备的石墨烯等离激元 红外传感器易被样品污染,难以重复使用;石墨烯 等离激元增强红外光谱目前无法直接得到液相环 境中分子的振动模式信息,但大多数生物化学分子 仅在液相环境具有生物活性或者发生化学反应;当 前红外光谱灵敏度尚无法满足对单原子及单分子 级探测水平的需求.

为了克服这些挑战,我们给出了以下建议.

1) 在材料方面,目前制备石墨烯等离激元红 外传感器大多使用的是化学气相沉积生长的石墨 烯,然而生长及转移石墨烯过程中引入的缺陷及杂 质使其载流子迁移率大幅降低,最高仅能达到 2000 cm²/(V·s),远小于悬空石墨烯载流子迁移率 1000000 cm²/(V·s)^[103].而石墨烯载流子迁移率是 决定石墨烯等离激元的寿命和响应强度的重要因 素,因此为了获得高载流子迁移率的石墨烯,需要 发展大面积单晶石墨烯生长转移和边缘钝化技术.

2) 在器件结构方面, 为了提高石墨烯等离激 元红外光谱灵敏度并满足不同应用的需求, 应优先 选择无红外活性基底 (例如 CaF₂, MgF₂) 以减小 基底声子干扰; 探索多种异质结结构 (例如 BN-石 墨烯) 以提高石墨烯等离激元寿命; 优化石墨烯天 线结构以提高其远场光谱响应;制备石墨烯-金属 超材料结构以提高其光场压缩比,设计石墨烯手性 结构以实现手性分子的识别;结合微流控技术以提 高检测重复性及可靠性,以及构筑具有纳米液体通 道的石墨烯等离激元红外传感器以实现增强红外 液相探测等.

3) 在探测方面, 相较于传统红外光谱, 基于 s-SNOM 的 nano-FTIR 不仅具有纳米尺度的化学分 辨率, 还具有超高空间分辨率 (~20 nm). 而石墨 烯的二维特性及石墨烯等离激元的强局域电磁场 等优异性质预计能进一步提高 nano-FTIR 的化学 分辨率, 是实现单原子及单分子探测的潜力研究方 向; 此外, 为了降低介电环境造成的石墨烯等离激 元损耗并且进一步扩展石墨烯等离激元的响应波 段, 未来发展低温 s-SNOM 探测技术有重要意义.

参考文献

- [1] Magazu S, Calabro E 2011 J. Phys. Chem. B 115 6818
- [2] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, Lopez J J, Atwater H A 2013 Nano Lett. 13 2541
- [3] Yang X, Sun Z, Low T, Hu H, Guo X, Garcia de Abajo F J, Avouris P, Dai Q 2018 Adv. Mater. 30 e1704896
- [4] Zhang G, Huang S, Chaves A, Song C, Ozcelik V O, Low T, Yan H 2017 Nat. Commun. 8 14071
- [5] Li P, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, CasanovaF, Hueso L E, Liu S, Edgar J H, Nikitin A, Vélez S, Hillenbrand R 2018 *Science* 359 892
- [6] Li Y, Yan H, Farmer D B, Meng X, Zhu W, Osgood R M, Heinz T F, Avouris P 2014 Nano Lett. 14 1573
- [7] Low T, Chaves A, Caldwell J D, Kumar A, Fang N X, Avouris P, Heinz T F, Guinea F, Martin-Moreno L, Koppens F 2017 Nat. Mater. 16 182
- [8] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C 1980 Phys. Rev. Lett. 45 201
- [9] Yanik A A, Huang M, Kamohara O, Artar A, Geisbert T W, Connor J H, Altug H 2010 Nano Lett. 10 4962
- [10] Rodrigo D, Tittl A, Limaj O, Abajo F J G, Pruneri V, Altug H 2017 Light Sci. Appl. 6 e16277
- [11] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P, Xia F 2012 Nat. Nanotechnol. 7 330
- [12] Liao B, Guo X, Hu H, Liu N, Chen K, Yang X, Dai Q 2018 *Chin. Phys. B* 27 094101
- [13] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 Nat. Photon. 6 749
- [14] Yang X X, Kong X T, Dai Q 2015 Acta Phys. Sin. 64 106801 (in Chinese) [杨晓霞, 孔祥天, 戴庆 2015 物理学报 64 106801]
- [15] Hwang E H, Das Sarma S 2007 Phys. Rev. B 75 205418
- [16] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M, Hao Z, Bechtel H A, Liang X, Zettl A, Shen Y R, Wang F 2011 Nat. Nanotechnol. 6 630
- [17] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenović M, Centeno A, Pesquera A, Godignon P, Zurutuza Elorza A, Camara N, García de

Abajo F J, Hillenbrand R, Koppens F H L 2012 $\it Nature~487$ 77

- [18] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, Bao W, McLeod A S, Wagner M, Zhang L M, Zhao Z, Thiemens M, Dominguez G, Fogler M M, Castro Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2012 Nature 487 82
- [19] Yan H, Low T, Zhu W, Wu Y, Freitag M, Li X, Guinea F, Avouris P, Xia F 2013 Nat. Photon. 7 394
- [20] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman J N, Blau W J 2009 Adv. Mater. 21 2430
- [21] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, Geng B, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 Nature 474 64
- [22] Ye L, Sui K, Zhang Y, Liu Q H 2019 Nanoscale 11 3229
- [23] Zhu A Y, Cubukcu E 2015 2D Mater. 2 032005
- [24] Hu H, Yang X, Zhai F, Hu D, Liu R, Liu K, Sun Z, Dai Q 2016 Nat. Commun. 7 12334
- [25] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, Etezadi D, García de Abajo F J, Pruneri V, Altug H 2015 Science 349 165
- [26] Wu C, Liu N, Hu H, Guo X, Liao B, Liu J, Wang L, Chen C, Yang X, Dai Q 2019 *Chin. Opt. Lett.* 6 062401
- [27] Hu H, Yang X, Guo X, Khaliji K, Biswas S R, Garcia de Abajo F J, Low T, Sun Z, Dai Q 2019 Nat. Commun. 10 1131
- [28] Wenger T, Viola G, Kinaret J, Fogelström M, Tassin P 2017 2D Mater. 4 025103
- [29] Guo X, Hu H, Zhu X, Yang X, Dai Q 2017 Nanoscale 9 14998
- [30] Ni G X, McLeod A S, Sun Z, Wang L, Xiong L, Post K W, Sunku S S, Jiang B Y, Hone J, Dean C R, Fogler M M, Basov D N 2018 Nature 557 530
- [31] Jablan M, Buljan H, Soljačić M 2009 Phys. Rev. B 80 245435
- [32] Liu J P, Zhai X, Wang L L, Li H J, Xie F, Xia S X, Shang X J, Luo X 2016 Opt. Express 24 5376
- [33] Reale C 1974 J. Phys. F: Metal Phys. 4 2218
- [34] Basov D N, Fogler M M, Garcia de Abajo F J 2016 Science 354 6309
- [35] Soref R, Peale R E, Buchwald W 2008 Opt. Express 16 6507
- [36] Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A 2013 Adv. Mater. 25 3264
- [37] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Yuan H T, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2011 Nat. Nanotechnol. 6 408
- [38] Tassin P, Koschny T, Kafesaki M, Soukoulis C M 2012 Nat. Photon. 6 259
- [39] Huynh K K, Tanabe Y, Urata T, Oguro H, Heguri S, Watanabe K, Tanigaki K 2014 Phys. Rev. B 90 144516
- [40] Yuan J, Ma W, Zhang L, Lu Y, Zhao M, Guo H, Zhao J, Yu W, Zhang Y, Zhang K, Hoh H Y, Li X, Loh K P, Li S, Qiu C W, Bao Q 2017 ACS Photon. 4 3055
- [41] Deshko Y, Krusin-Elbaum L, Menon V, Khanikaev A, Trevino J 2016 Opt. Express 24 7398
- [42] Butch N P, Kirshenbaum K, Syers P, Sushkov A B, Jenkins G S, Drew H D, Paglione J 2010 Phys. Rev. B 81 241301
- [43] Alcaraz Iranzo D, Nanot S, Dias E J C, Epstein I, Peng C, Efetov D K, Lundeberg M B, Parret R, Osmond J, Hong J Y, Kong J, Englund D R, Peres N M R, Koppens F H L 2018 Science 360 291
- [44] Chiu K C, Falk A L, Ho P H, Farmer D B, Tulevski G, Lee Y H, Avouris P, Han S J 2017 Nano Lett. 17 5641
- [45] Hartmann N, Piredda G, Berthelot J, Colas des Francs G, Bouhelier A, Hartschuh A 2012 Nano Lett. 12 177
- [46] Javey A, Kim H, Brink M, Wang Q, Ural A, Guo J,

McIntyre P, McEuen P, Lundstrom M, Dai H 2002 Nat. Mater. 1 241

- [47] Shi Z, Hong X, Bechtel H A, Zeng B, Martin M C, Watanabe K, Taniguchi T, Shen Y R, Wang F 2015 Nat. Photon. 9 515
- [48] Falk A L, Chiu K C, Farmer D B, Cao Q, Tersoff J, Lee Y H, Avouris P, Han S J 2017 Phys. Rev. Lett. 118 257401
- [49] Wang W, Zhang N 2018 Acta Phys. Sin. 67 247302 (in Chinese) [王文慧, 张孬 2018 物理学报 67 247302]
- [50] Li Z, Yu X, Fu X, Hao Z, Li K 2008 Chin. Phys. Lett. 25 1776
- [51] Kundu J, Le F, Nordlander P, Halas N J 2008 Chem. Phys. Lett. 452 115
- [52] Brown L V, Yang X, Zhao K, Zheng B Y, Nordlander P, Halas N J 2015 Nano Lett. 15 1272
- [53] Willets K A, van Duyne R P 2007 Annu. Rev. Phys. Chem. 58 267
- [54] Schaadt D M, Feng B, Yu E T 2005 Appl. Phys. Lett. 86 063106
- [55] Mulvaney P 1996 Langmuir 12 788
- [56] El-Sayed K S, El-Sayed M A 2006 J. Phys. Chem. B 110 19220
- [57] Nikitin A Y, Guinea F, Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L 2012 Phys. Rev. B 85 081405
- [58] Huang Y W, Lee H W H, Sokhoyan R, Pala R A, Thyagarajan K, Han S, Tsai D P, Atwater H A 2016 Nano Lett. 16 5319
- [59] Baldassarre L, Sakat E, Frigerio J, Samarelli A, Gallacher K, Calandrini E, Isella G, Paul D J, Ortolani M, Biagioni P 2015 Nano Lett. 15 7225
- [60] Abb M, Wang Y, Papasimakis N, de Groot C H, Muskens O L 2014 Nano Lett. 14 346
- [61] Samarelli A, Frigerio J, Sakat E, Baldassarre L, Gallacher K, Finazzi M, Isella G, Ortolani M, Biagioni P, Paul D J 2016 *Thin Solid Films* **602** 52
- [62] Chen Y B 2009 *Opt. Express* **17** 3130
- [63] Zheng H, Jia J F 2019 Chin. Phys. B 28 067403
- [64] Gao Y X, Zhang L Z, Zhang Y Y, Du S X 2018 Acta Phys. Sin. 67 238101 (in Chinese) [高艺璇, 张礼智, 张余洋, 杜世萱 2018 物理学报 67 238101]
- [65] Autore M, D'Apuzzo F, Di Gaspare A, Giliberti V, Limaj O, Roy P, Brahlek M, Koirala N, Oh S, García de Abajo F J, Lupi S 2015 Adv. Opt. Mater. 3 1257
- [66] Qi J, Liu H, Xie X C 2014 *Phys. Rev. B* 89 155420
- [67] Xu Y, Miotkowski I, Liu C, Tian J, Nam H, Alidoust N, Hu J, Shih C K, Hasan M Z, Chen Y P 2014 Nat. Phys. 10 956
- [68] Chen H T, Yang H, Singh R, O'Hara J F, Azad A K, Trugman S A, Jia Q X, Taylor A J 2010 Phys. Rev. Lett. 105 247402
- [69] Kurter C, Abrahams J, Shvets G, Anlage S M 2013 Phys. Rev. B 88 180510
- [70] Zheludev N I, Kivshar Y S 2012 Nat. Mater. 11 917
- [71] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, Principi A, Alonso-Gonzalez P, Carrega M, Watanabe K, Taniguchi T, Vignale G, Polini M, Hone J, Hillenbrand R, Koppens F H 2015 Nat. Mater. 14 421
- [72] Liu R, Liao B, Guo X, Hu D, Hu H, Du L, Yu H, Zhang G, Yang X, Dai Q 2017 Nanoscale 9 208
- [73] García de Abajo F
 J 2014 $ACS \ Photon.$ 1 135
- [74] Principi A, Vignale G, Carrega M, Polini M 2013 *Phys. Rev. B* 88 195405
- [75] Bao Q, Loh K 2012 ACS Nano 6 3677
- [76] Low T, Avouris P 2014 ACS Nano 8 1086

- [77] Fei Z, Andreev G O, Bao W, Zhang L, McLeod A S, Wang C, Stewart M K, Zhao Z, Dominguez G, Thiemens M, Foger M M, Tauber M J, Castro-Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D NJ 2011 Nano Lett. 11 4701
- [78] Martín-Moreno L, García de Abajo F J, Vidal F J 2015 Phys. Rev. Lett. 115 173601
- [79] Morimoto T, Joung S K, Saito T, Futaba D N, Hata K, Okazaki T 2014 ACS Nano 8 9897
- [80] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 Nat. Photon. 4 611
- [81] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 Rev. Modern Phys. 81 109
- [82] Lee I H, Yoo D, Avouris P, Low T, Oh S H 2019 Nat. Nanotechnol. 14 313
- [83] Guo Q, Li C, Deng B, Yuan S, Guinea F, Xia F 2017 ACS Photon. 4 2989
- [84] Fang Z, Thong S, Schlather A, Liu Z, Ma L, Wang Y, Ajayan P M, Nordlander P, Halas N, Abajo F 2013 ACS Nano 7 2388
- [85] Nikitin A Y, Guinea F, Martin-Moreno L 2012 Appl. Phys. Lett. 101 151119
- [86] Gan C, Chu H, Li E 2012 *Phys. Rev. B* **12** 125431
- [87] Hwang E H, Das Sarma S 2009 Phys. Rev. B 80 205405
- [88] Farmer D B, Rodrigo D, Low T, Avouris P 2015 Nano Lett. 15 2582
- [89] Hu H, Liao B, Guo X, Hu D, Qiao X, Liu N, Liu R, Chen K,

Bai B, Yang X, Dai Q 2017 *Small* **13** 160302

- [90] Hu H, Guo X, Hu D, Sun Z, Yang X, Dai Q 2018 Adv Sci 5 1800175
- [91] Chen S, Autore M, Li J, Li P, Alonso-Gonzalez P, Yang Z, Martin-Moreno L, Hillenbrand R, Nikitin A Y 2017 ACS Photon. 4 3089
- [92] Beutler H 1935 Zeitschrift für Physik 93 177
- [93] Fano U 1961 Phys. Rev. 124 1866
- [94] Guo X, Hu H, Liao B, Zhu X, Yang X, Dai Q 2018 Nanotechnology 29 184004
- [95] Liu X, Cheng S, Liu H, Hu S, Zhang D, Ning H 2012 Sensors (Basel) 12 9635
- [96] Hodgkinson J, Tatam R P 2013 Measur. Sci. Technol. 24 012004
- [97] Liu N, Tang M L, Hentschel M, Giessen H, Alivisatos A P 2011 Nat. Mater. 10 631
- [98] Farmer D B, Avouris P, Li Y, Heinz T F, Han S J 2016 ACS Photon. 3 553
- [99] Liu F, Cubukcu E 2013 Phys. Rev. B 88 115439
- [100] Slavík R, Homola J 2007 Sensors and Actuators B: Chemical 123 10
- [101] Cheng H, Chen S, Yu P, Duan X, Xie B, Tian J 2013 Appl. Phys. Lett. 103 203112
- [102] Pan M, Liang Z, Wang Y, Chen Y 2016 Sci. Rep. 6 29984
- [103] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 Nat. Nanotechnol. 3 491

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy^{*}

Wu Chen-Chen¹⁾²⁾ Guo Xiang-Dong¹⁾²⁾ Hu Hai¹⁾²⁾ Yang Xiao-Xia^{1)2)†} Dai Qing^{1)2)‡}

 (Division of Nanophotonics, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China) (Received 11 June 2019; revised manuscript received 13 July 2019)

Abstract

Infrared spectroscopy can accurately reflect the information of molecular vibration, and it is an important technology to characterize the composition and structure of materials. However, since the interaction between nanomaterials and infrared light is very weak due to the significant size mismatch, it is challenging to obtain the spectral information of nanomaterials in the field of infrared spectroscopy. The plasmon is a collective electron oscillation on the surface of the material inducing by the incident light, and it has excellent light field confinement, which can significantly enhance the interaction between light and nanomaterials. Graphene plasmon has prominent properties, such as high light field confinement, dynamic adjustment, and low intrinsic attenuation. Therefore it is an important solution to enhance the infrared absorption of nanomaterials. This article systematically introduces the infrared plasmon materials system. Then it summarizes the characteristics of graphene plasmon and their advantages on surface enhanced infrared spectroscopy, and it emphasizes the recent important researches and applications of graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy in the world, including single molecular layer biochemical detection, gas identification, refractive index sensing, etc. Further prospects for the development and potential applications of graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy are also demonstrated.

Keywords: graphene, plasmon, surface enhanced spectroscopy, infrared spectroscopy

PACS: 81.05.ue, 71.36.+c, 78.30.-j, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.68.20190903

^{*} Project supported by the National Basic Key Research Program of China (Grant No. 2015CB932400), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0201600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674073, 11504063, 11704085), the Key Program of the Bureau of Frontier Sciences and Education, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SLH021), the Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. ZDBS-SSW-JSC002), and the Youth Innovation Promotion Association Chinese Academy of Sciences and CAS Interdisciplinary Innovation Team (Grant No. JCTD-2018-03).

[†] Corresponding author. E-mail: yangxx@nanoctr.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: daiq@nanoctr.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Institute of Physics, CAS

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

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激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminesecence 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^[1-10]. 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

© 2019 中国物理学会 Chinese Physical Society

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激元的特性.本文回顾 了表面等离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,是研究表面等离激元最常见的材料^[11]. 重掺杂半导体 (p型或n型)具有较高的载流子浓 度,也是研究表面等离激元的良好材料^[12];此外, 近些年来二维材料也显示出丰富的表面等离激元 响应[13].

对于金属-电介质界面传播的表面等离激元 (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: δ_{SPP} (SPP 的传播长度), λ_{SPP} (SPP 的波长), δ_d (SPP 模式电磁场穿透进介电媒质中的深度), δ_m (SPP 模式电磁场穿透进金属中的深度).

1) 表面等离激元的波长 λ_{SPP}

表面等离激元的频率与波矢的色散关系为

$$k_{\rm spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm d} \varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon_{\rm m}}},\tag{1}$$

相应的 SPP 波长为

$$\lambda_{\rm spp} = \frac{2\pi}{k'_{\rm spp}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon'_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} \varepsilon'_{\rm m}}},\tag{2}$$

其中 $k_0 = \omega/c$ 表示自由空间波矢长, ε_d 表示介电材料的介电常数, $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + \varepsilon''_m$ 表示金属的介电常数 (ε'_m 为实部, ε''_m 为虚部), λ_0 表示激发光在真空中的 波长.从(2)式可知,表面等离激元波矢总比其在



图 1 LSPP 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 LSPP; (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 LSPP 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 LSPP 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 LSPP; (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 LSPP and long- wavelength longitudinal LSPP 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激 元的色散曲线,如图 1(d) 所示.

2) 表面等离激元的传播长度 δ_{SPP}

SPP 的的传播长度 δ_{SPP} 主要取决于 SPP 波 矢的虚部, 即

$$k_{\rm SPP}^{''} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_{\rm m}^{\prime} \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m}^{\prime} + \varepsilon_{\rm d}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_{\rm m}^{''}}{2(\varepsilon_{\rm m}^{\prime})^2}.$$
 (3)

定义 SPP 沿传输方向强度衰减为 1/e 时, 传输的 距离为 δ_{SPP} ,

$$\delta_{\rm SPP} = \frac{1}{2k_{\rm SPP}^{''}} = \lambda_0 \frac{\left(\varepsilon_{\rm m}^{\prime}\right)^2}{2\pi\varepsilon_{\rm m}^{''}} \left(\frac{\varepsilon_{\rm m}^{\prime} + \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m}^{\prime}\varepsilon_{\rm d}}\right)^{\frac{3}{2}},\qquad(4)$$

δ_{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, δ_{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) 表面等离激元在电介质和金属中的穿透深 度 δ_d 和 δ_m

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

$$\delta_{\mathbf{d}} = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}' + \varepsilon_{\mathbf{d}}}{\varepsilon_{\mathbf{d}}^2} \right|^{\frac{1}{2}},\tag{5}$$

$$\delta_{\rm m} = \frac{1}{k_0} \left| \frac{\varepsilon_{\rm m}' + \varepsilon_{\rm d}}{\left(\varepsilon_{\rm m}'\right)^2} \right|^{\frac{1}{2}}.$$
 (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* = α*E*_{inc}, α和*E*_{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* << λ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

$$\alpha = \frac{1}{2}\pi d^3 \frac{\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m} + 2\varepsilon_{\rm d}},\tag{7}$$

其中 ε_m 和 ε_d 分别为金属和环境的介电系数.可以 发现,当 $\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d \rightarrow 0$ 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 ε_d 为正实数,因此共 振条件需要略微修正.对于缓变的 Im [ε_m]情况,可 以发现当| $\varepsilon_m + 2\varepsilon_d$ |最小时,极化率有共振增强,且 共振发生在

$$\operatorname{Re}\left[\varepsilon_{\mathrm{m}}\right] = -2\varepsilon_{\mathrm{d}},\tag{8}$$

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 ε_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:

$$C_{\rm sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{\pi}{24} k^4 d^6 \left| \frac{\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m} + 2\varepsilon_{\rm d}} \right|^2, \qquad (9)$$

$$C_{\rm abs} = k \, {\rm Im} \left[\alpha \right] = \frac{1}{2} \pi k d^3 \left| \frac{\varepsilon_{\rm m} - \varepsilon_{\rm d}}{\varepsilon_{\rm m} + 2\varepsilon_{\rm d}} \right|. \tag{10}$$

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^4d^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 α 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 $C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$ 刻画和表征)将获得巨大的增强.

2.2 影响表面等离激元共振的因素

金属是最常见的表面等离激元材料.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^[14]. 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^[14],还能使表面等离激元的局域场得到进一步增强^[15,16].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)^[14]

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 Si₃N₄ 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 Si_3N_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10⁵倍时,拉曼信号可相应增大10¹⁰倍.这为基于表面等离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)^[18,19], 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激元共振对拉曼散射 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 等离激元的修正作用, 但在很多情况中量子表面等 离激元修正的重要影响是不可忽视的^[9].

在纳米及亚纳米尺度上,表面等离激元的器件 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 表面等离激元的理论对材料的表面等离激元特性 进行修正^[9].根据量子表面等离激元的理论,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^[9].在金属结构 中,表面金属原子层的等离激元共振效应要比体内 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激元修正.

3 基于表面等离激元增强的光和物质相互作用

3.1 基于表面等离激元增强的荧光产生

基于表面等离激元增强的荧光产生在实验上 得到了广泛的关注和研究^[20].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. 表面等离激元共振可分别增强荧光的激发与发射 过程.当表面等离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激元 结构中,与发光体的相互作用强度和时间均得以增 加,可达到最优的激发效率.当表面等离激元共振 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激元共振 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激元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^[21-23]. 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^[21]. 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^[22], 分子 电偶极矩与金属结构的相对取向和材料的损耗^[24], 以及表面等离激元共振波长与荧光发射体的激发 与发射波长位置^[25,26], 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 得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激元 结构.纳米棒金属结构中有两种表面等离激元的共 振模式,分别是沿着长轴方向的纵向表面等离激 元、沿着短轴方向的横向表面等离激元模式,如图 4 所示,银纳米棒的横向表面等离激元模式在可见光 波段,纵向表面等离激元模式在近红外波段^[27].另 外,如图 5 所示,纵向与横向的表面等离激元模式 的强度、共振波长会同时随着长径比发生改变^[27].

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^[28].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^[27]

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^[27]

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).

纵向表面等离激元模式的共振波长,分别与嗪-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^[28]. 此外,若将表面等离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^[29].

3.2 基于表面等离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^[30,31].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激元的局域场中能够得到极大的增强.表面等离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^[32–42].由于表面等离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⑨

$$I(\omega_{\mathbf{p}}) = AI_{0}(\mathbf{r}_{0},\omega) |\alpha(\omega_{\mathbf{R}},\omega)|^{2} \times G(\mathbf{r}_{0})$$
$$= AI_{0}(\mathbf{r}_{0},\omega) |\alpha(\omega_{\mathbf{R}},\omega)|^{2} \times |E(\mathbf{r}_{0},\omega)|^{4}$$
$$/|E_{0}(\mathbf{r}_{0},\omega)|^{4}, \qquad (11)$$

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, $\alpha(\omega_{\rm R},\omega)$ 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 $\alpha(\omega_{\rm R},\omega)$.

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 10⁶ 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 出的立方形、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 1010 量级 [19]. 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[15,16]. 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[43,44]. 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 1016[44]. 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Nb2O5 衬底上成功地对浓度范围为 1×10^{-4} — 1×10^{-6} M (1 M = 1 mol/L) 的 MeB 分 子进行拉曼光谱的检测[45].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, Nb₂O₅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[15,16], 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^[46].不同于利用1nm的光斑去激发 相应分子内部拉曼信号的理论模型[46,47],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)^[48-50]. 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1014—1015, 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^[48]

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^[30,31].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^[51,52].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 [51]. 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[52,53]. 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[54,55].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[56,57]. 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⁵⁸.

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^[59-65]. 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^[64,65]. 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^[66-68].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^[69-75]、光热成像^[76-78]、光声 效应与成像^[79-81]、癌症治疗^[78,82-88]、药物输运^[89,90]、 纳米治疗法^[91]、纳流控技术^[92,93]和蒸汽产生^[94]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^[95].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^[96].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^[95].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^[76].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^[97],可通过高对比度的 相差测量技术有效识别出来^[98].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^[99].

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^[100].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 × 10⁻¹⁴ m², 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)^[85].

3.5 基于表面等离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)^[82].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^[101]. 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^[101].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^[102].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^[103].

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^[102]. 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 × 10⁹个纳米笼每单位体重^[104]. 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%^[104].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^[103].

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^[105].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^[105].

3.6 基于表面等离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. 表面等离激元可以有效催化化 学反应, 如 CO₂ 的还原^[106]、水分解^[107-109]、水的净 化^[110]等. 如前文所述, 表面等离激元在光激发下 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^[65]. 例如, 金纳米颗粒表面的热 电子可在室温条件下催化分解 H₂^[111,112].

热效应是表面等离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^[113–115].为了探究表面等离激元增强催化作用的微观原理,研究者深入研究了 CO₂ 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 (包括光热转换产热和热梯度)的贡献



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^[105]

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^[116].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 从表面等离激元结构耗散到周围环境中,说明热效 应对表面等离激元增强的催化甲烷化作用不起主 要贡献^[117].

对表面等离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^[118].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^[118-123].

根据光吸收层与金属纳米颗粒之间距离的大 小,表面等离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激元形成的局 域场作用范围时,平行入射光被表面等离激元散射 后,其光的传播方向呈一定的角度分布[124],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, Cobley 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, Shalaev 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 Yeak: 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, Grabhorn H, Akemann W 1992 J. Phys. Condens. Matter 4 1143
- [35] Campion 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 ${\bf 2}$ 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, Llombart 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, Cognet L, Blab A G, Lounis B 2005 Phys. Rev. Lett. 93 257402
- [99] Cognet 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, Kruizinga 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[†]

(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).

[†] Corresponding author. E-mail: phzyli@scut.edu.cn