

表面等离子激元耦合体系及其光谱增强应用

朱旭鹏 石惠民 张轶 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

利用石墨烯等离子激元与表面声子耦合增强量子摩擦

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

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

介电常数近零模式与表面等离子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纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

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

基于塔姆激元-表面等离子极化激元混合模式的单缝加凹槽纳米结构的增强透射

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

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

阴极荧光在表面等离子激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminescence characterization

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

表面等离子激元量子信息应用研究进展

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

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

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⁾ 张轶³⁾ 陈智全³⁾ 郑梦洁³⁾王雅思³⁾ 薛书文¹⁾ 张军¹⁾ 段辉高³⁾

1) (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

* 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科学基金 (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 10^{14} — 10^{15} 量级的增强,但其物理本质难

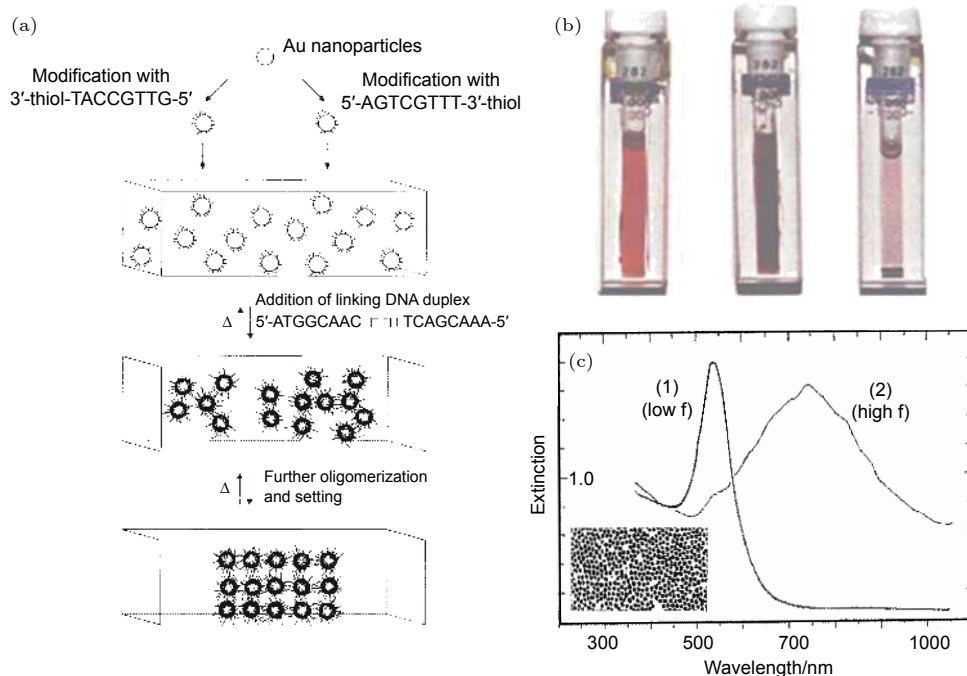


图1 (a) 金属微纳米颗粒团聚过程^[42]; (b) 不同团聚程度下的胶体颜色^[42]; (c) 不同团聚程度胶体的消光光谱^[43]

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].

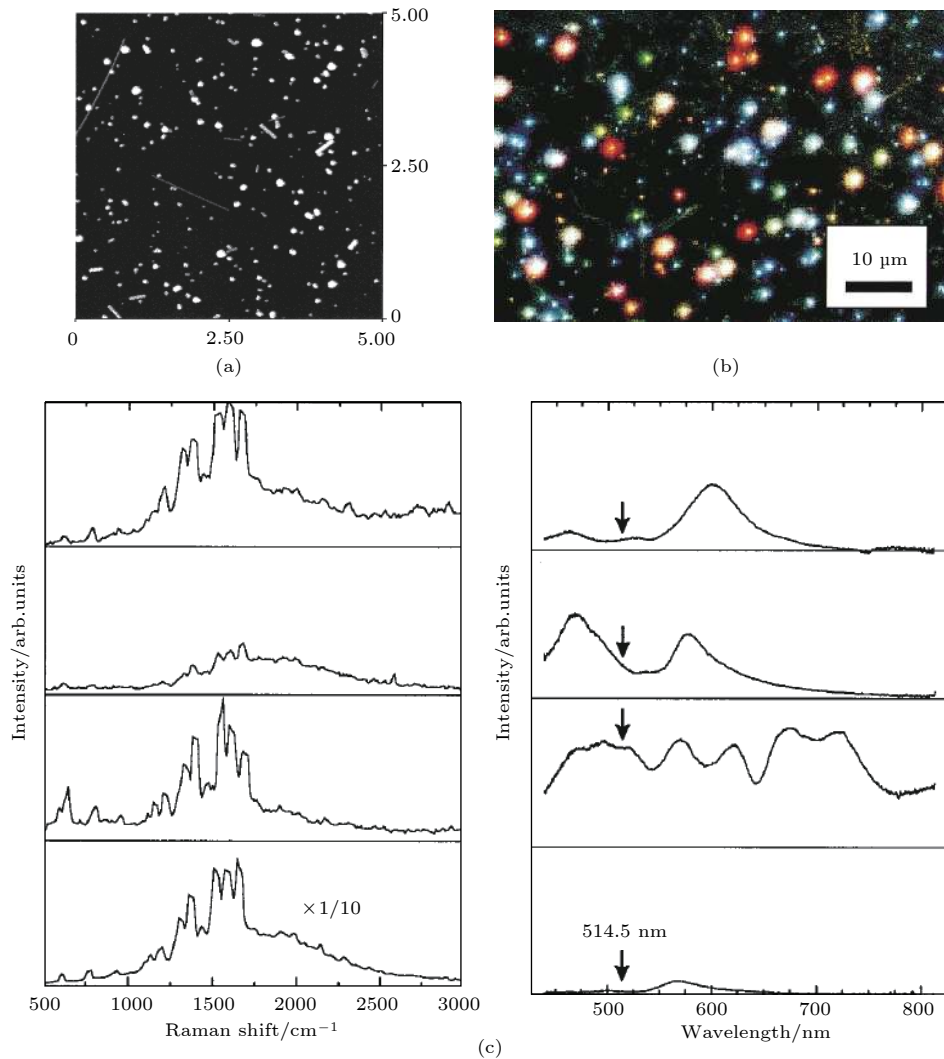


图 2 (a) 银纳米粒子的原子力显微成像; (b) 暗场散射成像; (c) 表面增强拉曼散射谱及相应的暗场散射谱^[48]

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

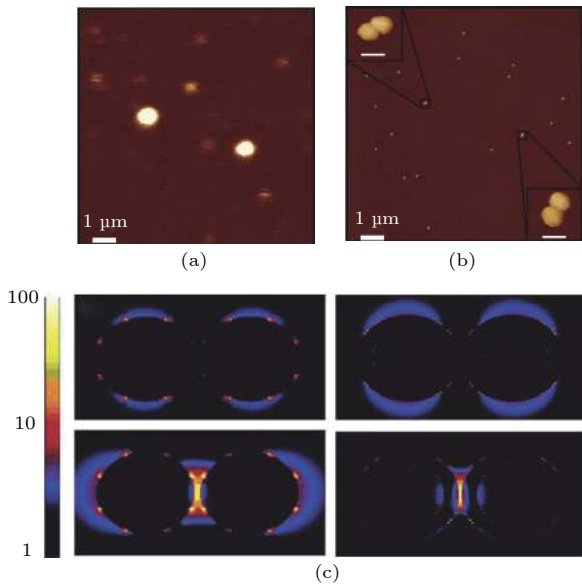


图 3 (a) 表面增强拉曼的金纳米颗粒热点; (b) 纳米粒子的原子力显微成像; (c) 纳米粒子二聚体的近场分布^[52]
 Fig. 3. (a) The hotspots image of gold nanoparticles enhanced Raman scattering signal; (b) the corresponding AFM image of (a); (c) the near-field distribution when two adjacent nanoparticles are close to each other^[52].

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场吸引或者排斥, 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

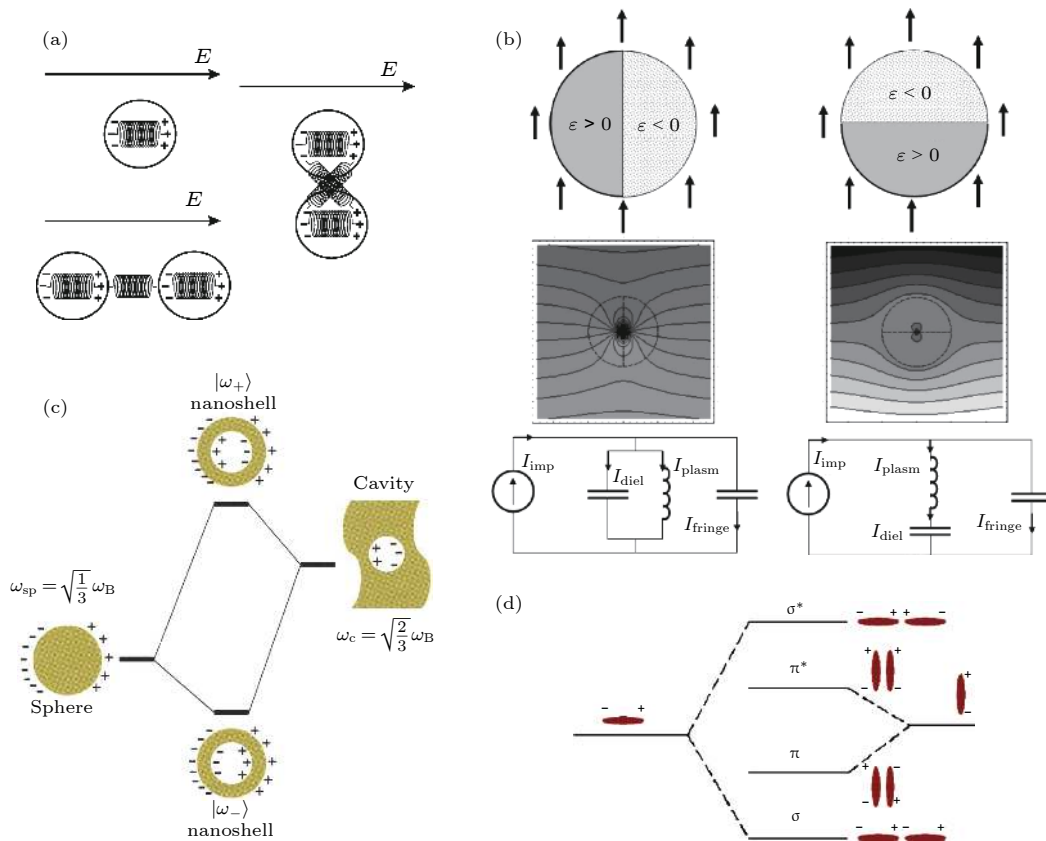


图 4 (a) 谐振子模型^[56]; (b) LC 等效电路模型^[58]; (c) 模式杂化模型^[41]; (d) 不同排布二聚体的模式杂化图^[39]
 Fig. 4. (a) The coupling theory model of simple harmonic oscillator^[56]; (b) the LC equivalent circuit model of the surface plasmon resonance^[58]; (c) the hybrid model of surface plasmon resonance^[41]; (d) the schematic 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子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式, 分别处于较高能量态和较低能量态. 两个新模式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. 而表面等离子共振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]. 随着表面等离子共振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, 推动理论的不不断自我修正和完善.

4 表面等离子共振耦合结构体系

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. 尽管目前表面等离子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子共振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空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 表面等离子共振微纳米结构聚集体

微纳米结构聚集体, 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

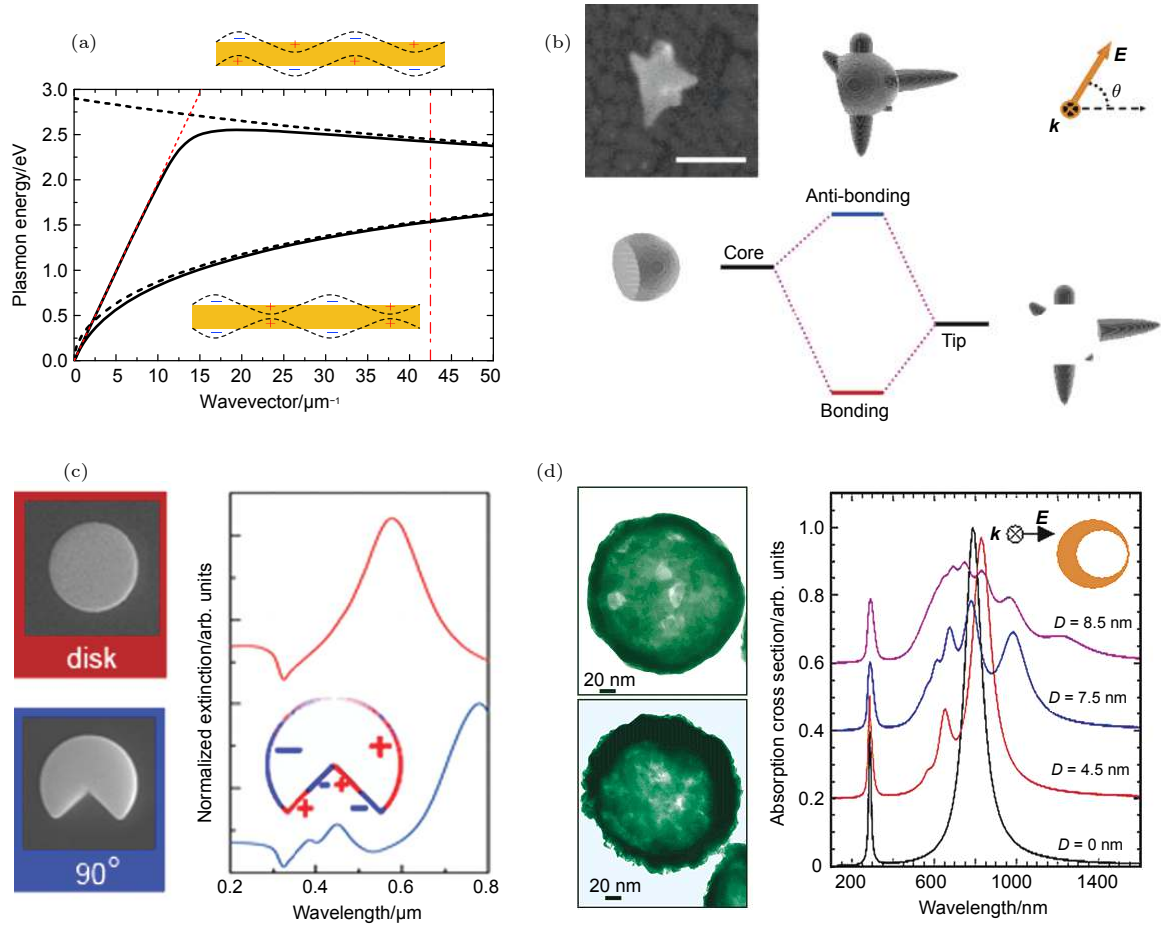


图 5 (a) 单层纳米薄膜^[70]; (b) 单个纳米星结构^[71]; (c) 单个金属纳米盘及劈裂盘^[60]; (d) 单个金属纳米球壳^[72]

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(l))。

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子体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

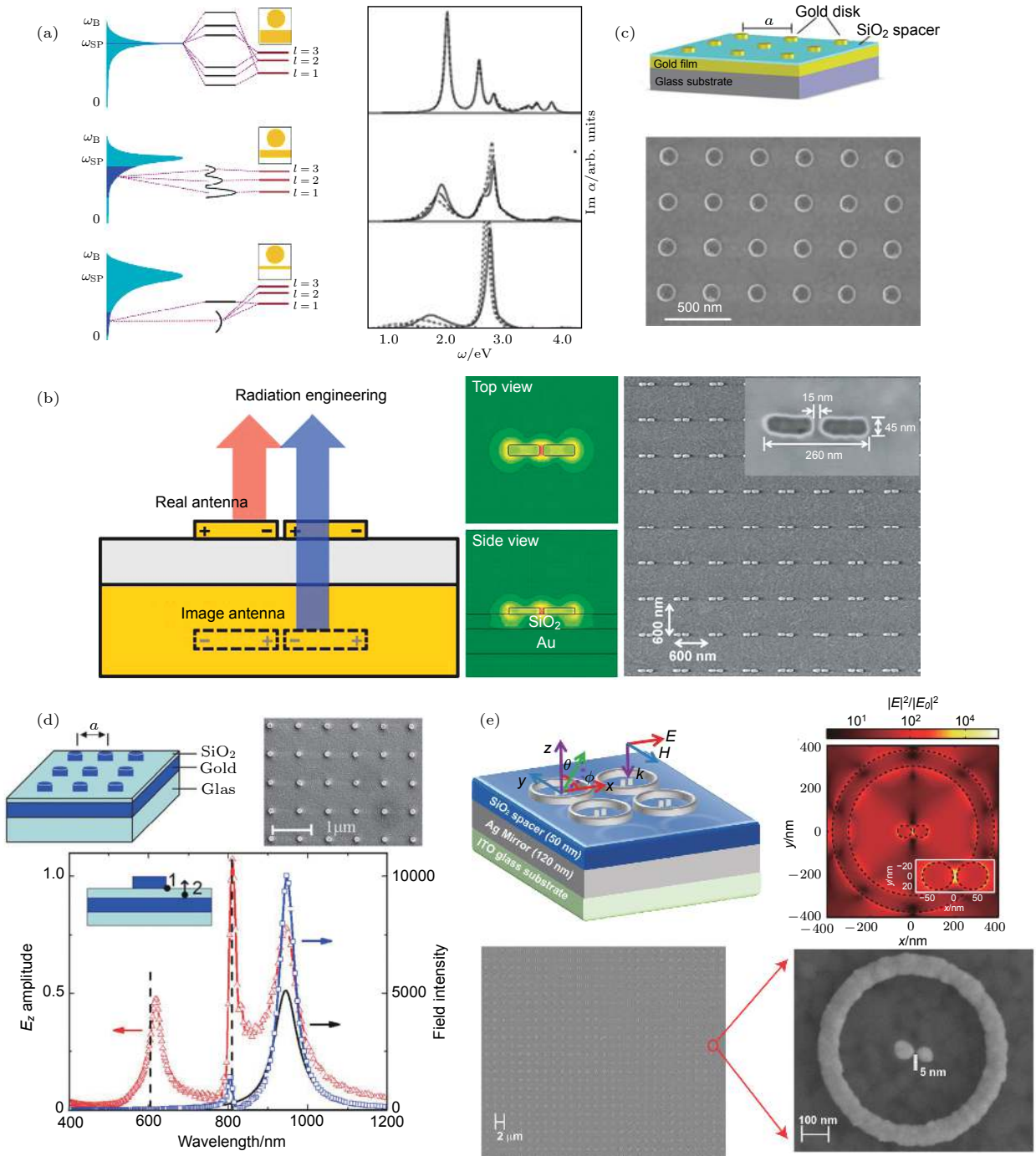


图 6 (a) 三种不同厚度金属薄膜上的纳米颗粒^[72]; (b) 适当距离的金属反射面上的纳米天线^[73]; (c), (d) 适当距离的金属薄膜上的纳米盘^[74,75]; (e) 适当距离的金属薄膜上环内纳米颗粒二聚体^[76]

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 structures on 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

等离子激元波导(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

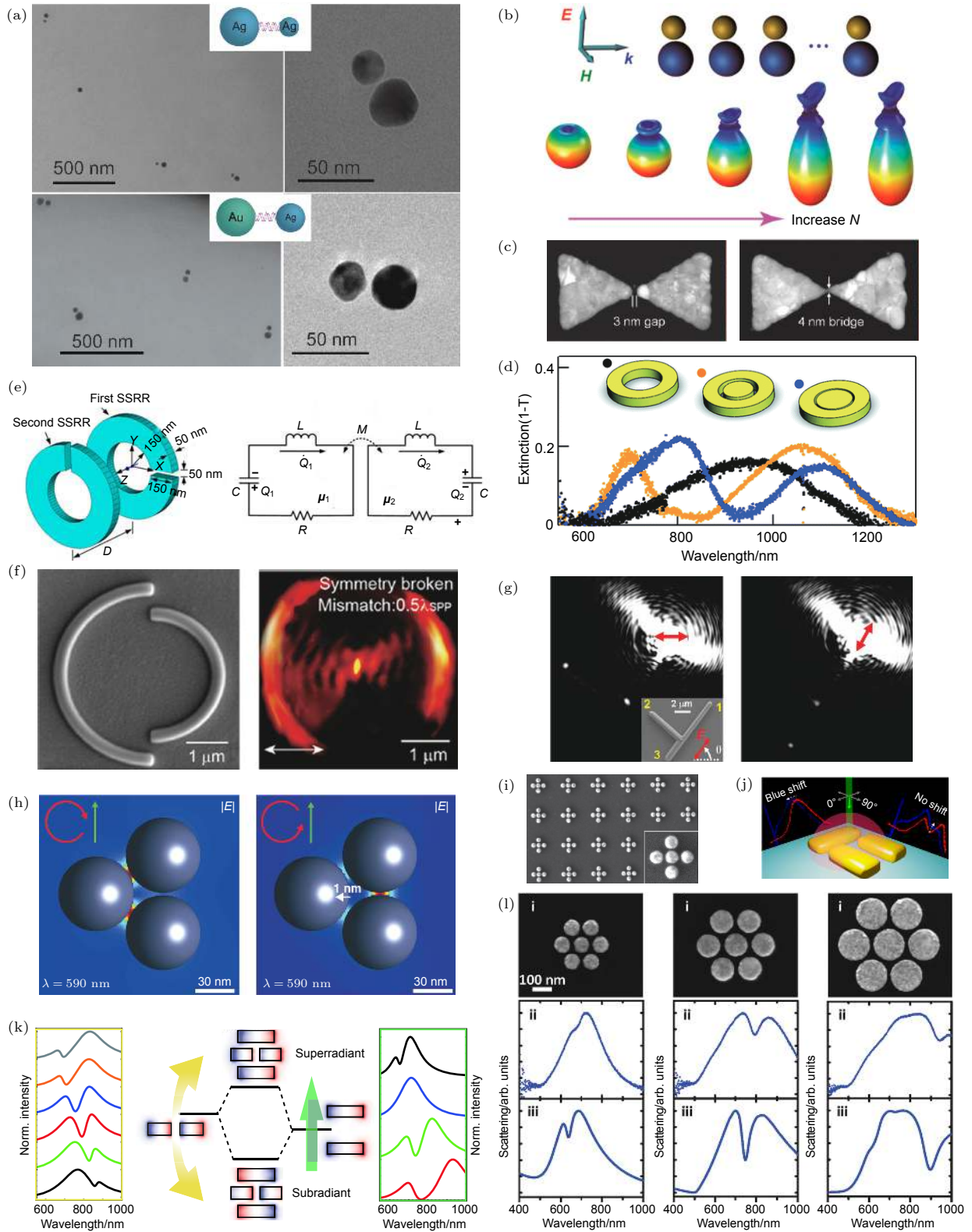


图 7 (a) 不对称纳米颗粒二聚体 [77]; (b) 金属-介质纳米球二聚体 [78]; (c) 不同特征的蝴蝶结结构 [79]; (d) 同轴盘-环二聚体 [80]; (e) 纵向劈裂环二聚体 [81]; (f) 不对称半环二聚体 [82]; (g) 耦合的纳米线二聚体 [83]; (h) 纳米球三聚体 [84]; (i) 中心球偏离的纳米球五聚体 [85]; (j) dolmen 结构 [86]; (k) 纳米棒四聚体 [87]; (l) 不同参数的纳米盘七聚体 [88]

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].

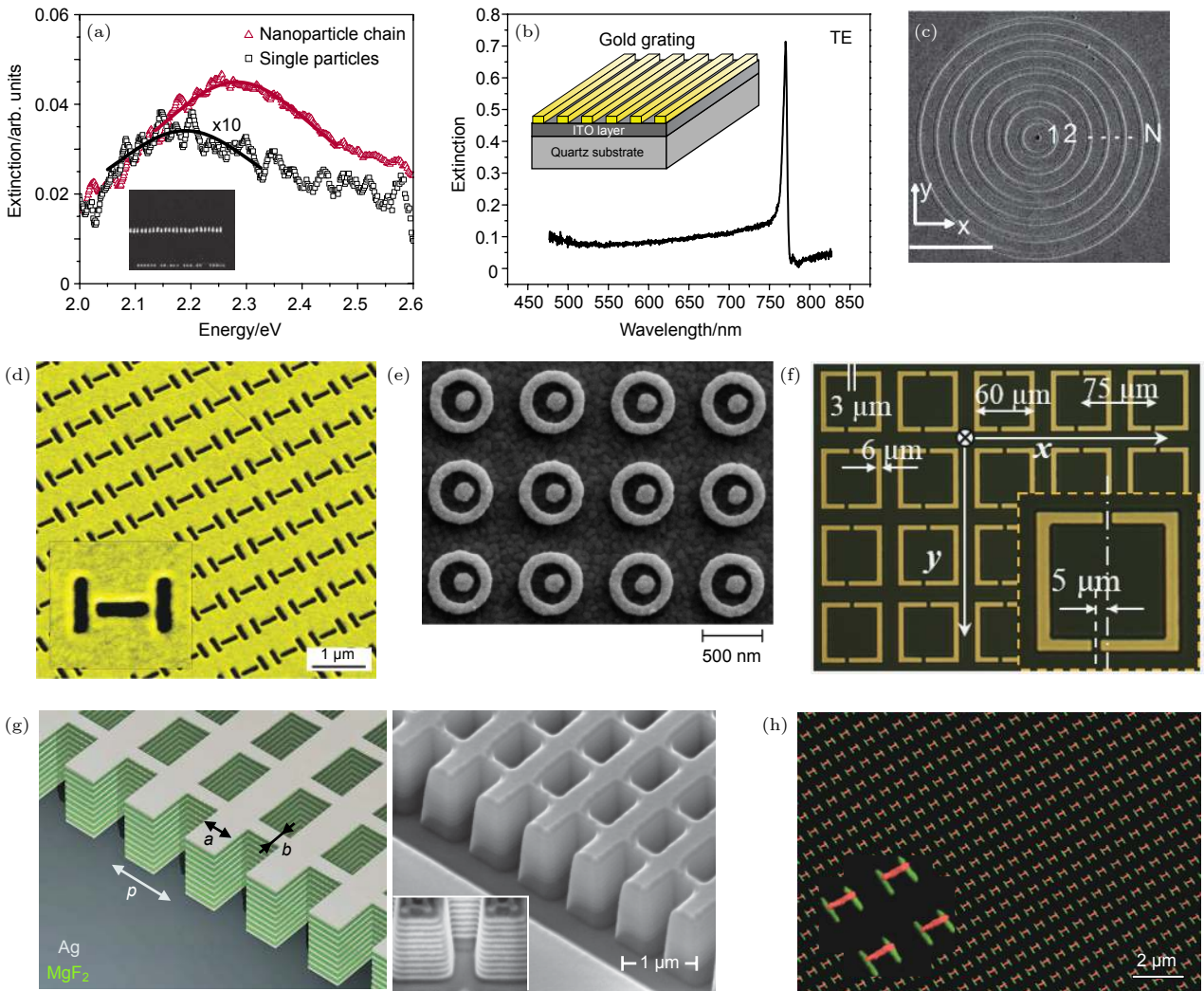


图 8 (a) 纳米银棒链^[89]; (b) 一维金属光栅结构^[90]; (c) 环状光栅^[91]; (d) 不对称“H”孔阵列^[92]; (e) 异心纳米盘-环谐振腔阵列^[93]; (f) THz 波不对称 U 型环对阵列^[94]; (g) 层状负折射率结构^[95]; (h) 异质不对称“H”结构阵列^[96]

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 heterogeneous 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

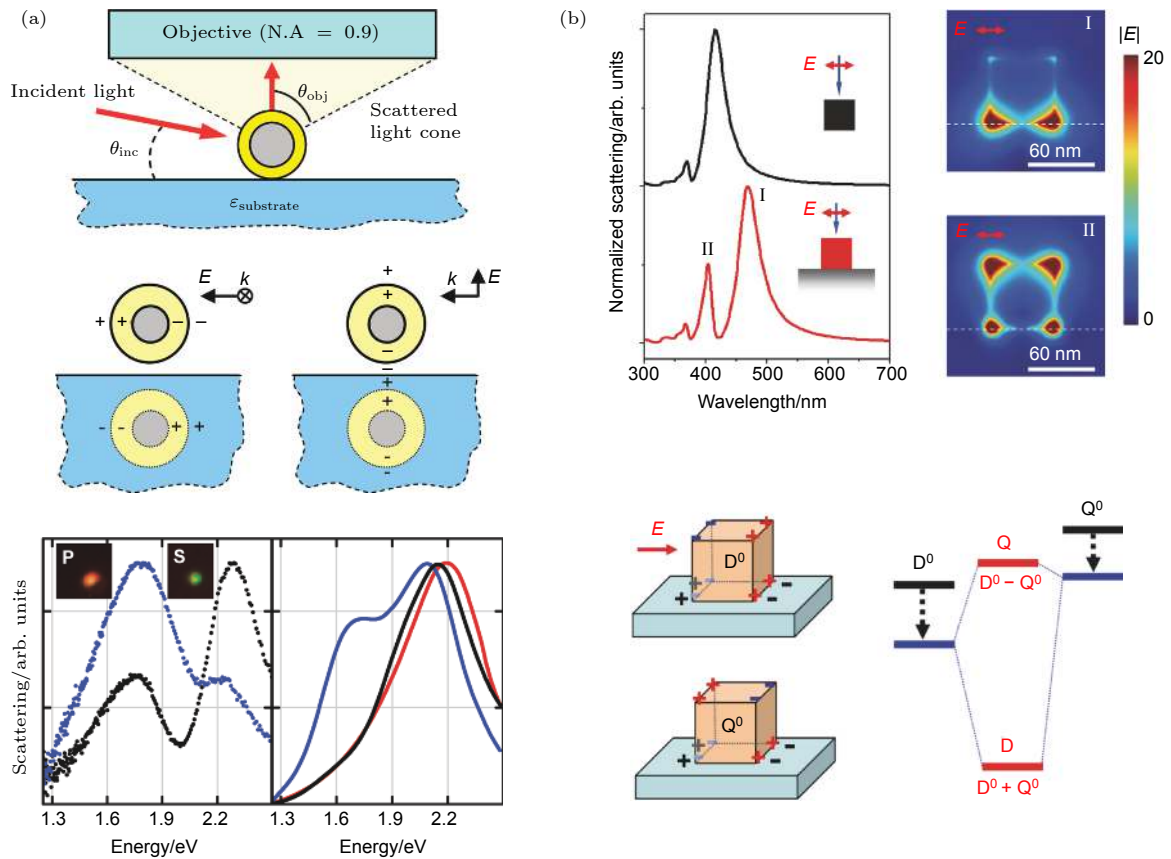


图 9 衬底折射率对表面等离子元模式的影响 (a) 纳米球壳^[97]; (b) 纳米立方体^[28]

Fig. 9. The effect of dielectric substrate on the energy of plasmon oscillation mode of nearby metal nanostructures: (a) Nanoshell^[97]; (b) nanocube^[28].

以提升表面等离子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子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子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 基于表面等离子元的折射率传感器

如前所述, 表面等离子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子元模式之间的相互作用. 研究发现, 随着折射率的增大, 表面等离子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子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子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)).

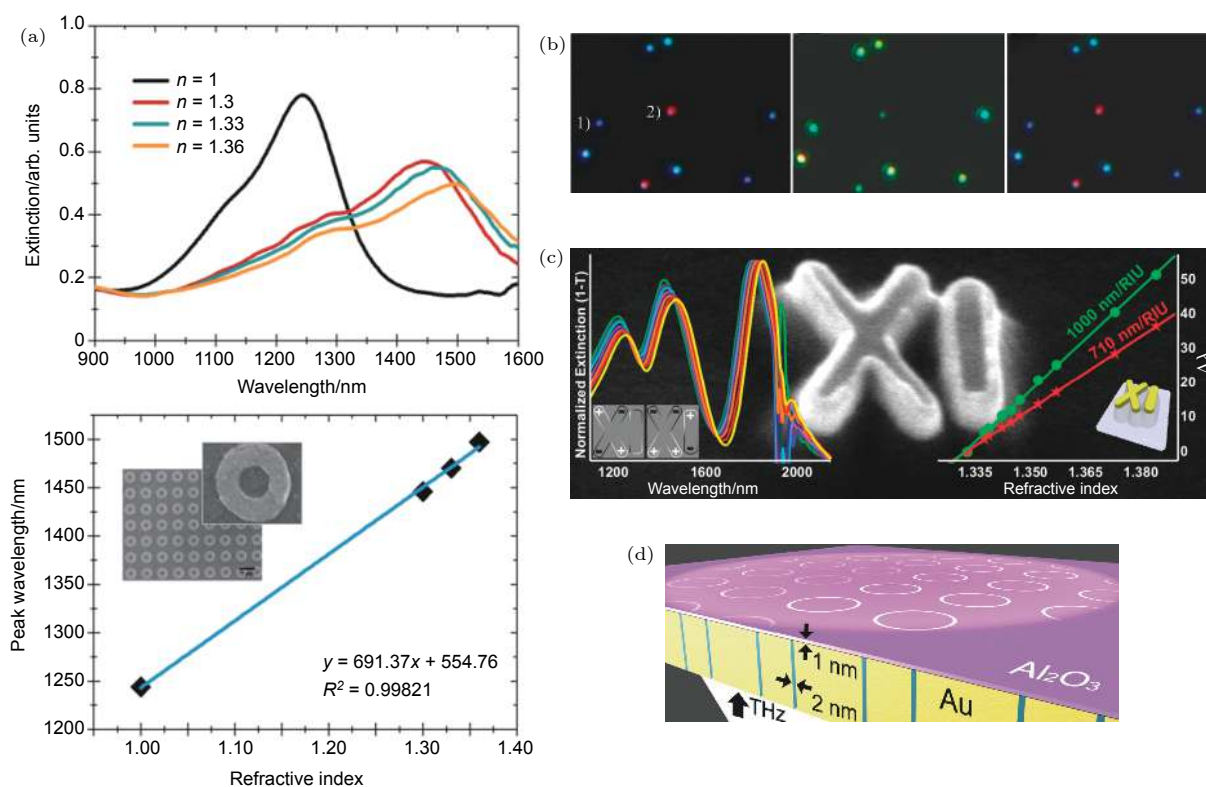


图 10 (a) 周期性纳米圆环阵列在不同折射率下的消光光谱和峰位变化^[98]; (b) 金属纳米结构在不同折射率溶液中的暗场散射图^[99]; (c) 金属 XI 结构的扫描电镜图、共振位置的电荷分布、不同环境中的消光光谱^[100]; (d) 太赫兹圆环缝隙阵列, 可以灵敏检测其上纳米级薄膜厚度的增加^[102]

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, 第二类为表面等离子激元场增强效应. 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 10^{12} 以上, 比化学表面增强效应高出将近 10 个量级. 表面等离子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, 此时表面等离子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

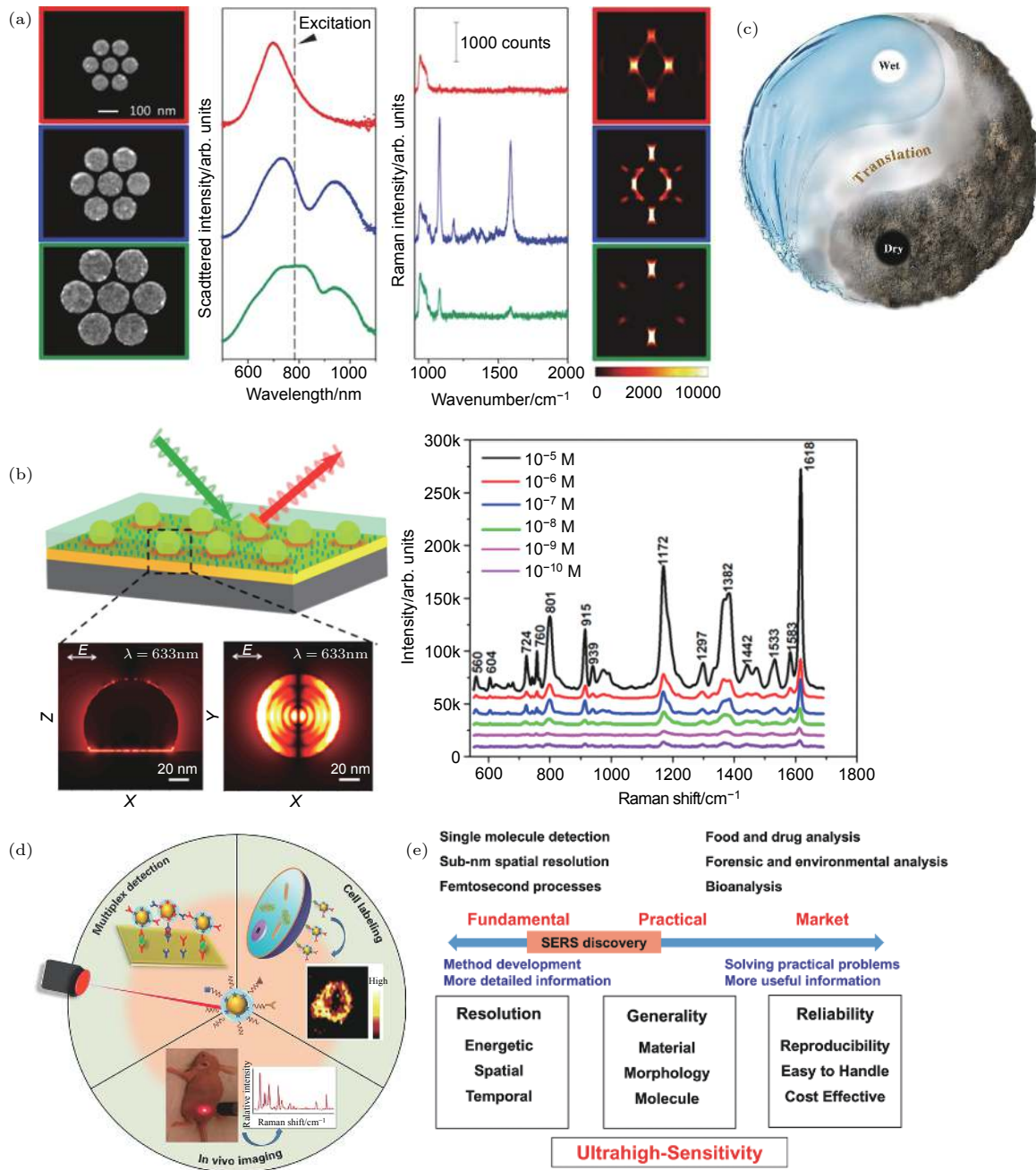


图 11 (a) 不同参数的金属纳米七聚体扫描电子显微图、散射光谱、表面增强拉曼谱及近场分布^[103]; (b) 金膜面上半球形结构, 在结构间隙之间可以产生极大的电磁热点, 可以实现低浓度农药分子的灵敏检测^[104]; (c) 动态表面增强拉曼散射检测构想, 可以解决干法检测及湿法检测灵敏性和重复性不能兼顾的难题^[105]; (d) 表面增强拉曼散射探针的重要应用^[106]; (e) 表面等离子元增强拉曼散射技术目前所处的现状, 瓶颈以及未来需要发展的方向^[107]

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 hemispherical 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] 探究了表面等离子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子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子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子激元纳米传感器. 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, 形成密集的电场热点, 其近场增强因子可达 10^3 — 10^4 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 10^5 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

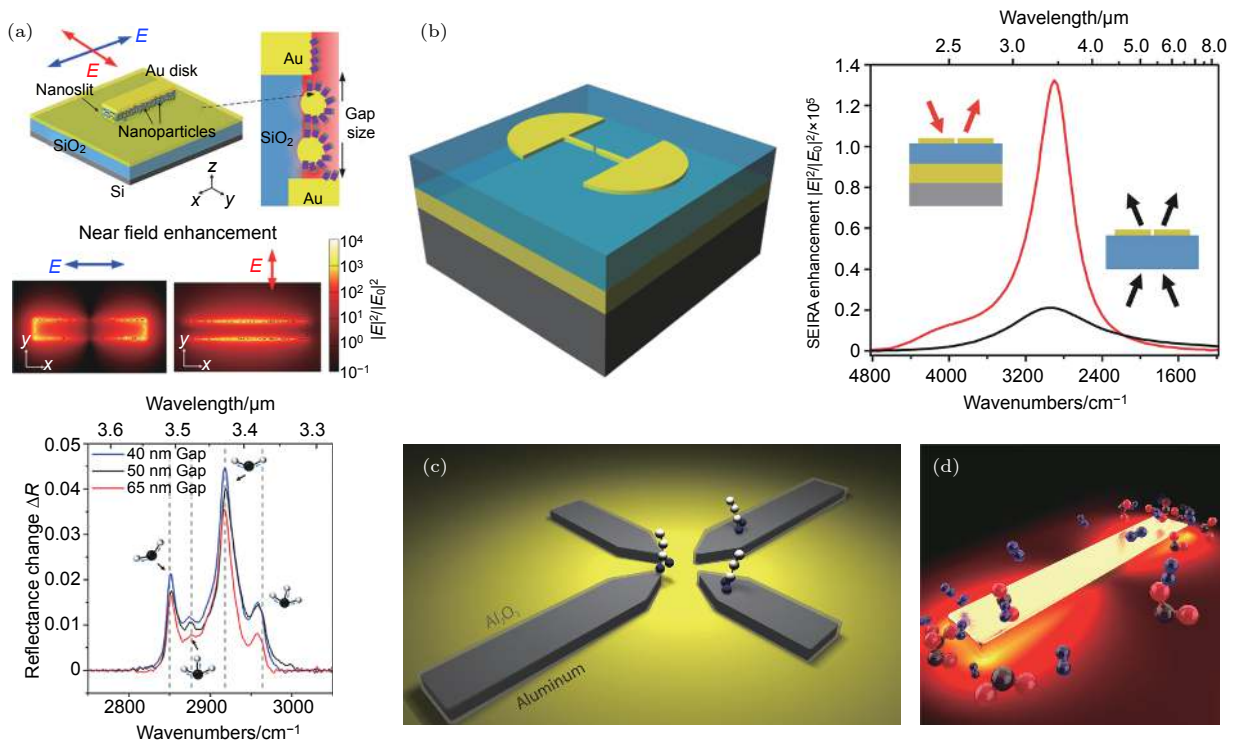


图 12 (a) 具有挂壁颗粒的垂直耦合互补天线及其在不同偏振下的电场分布和在不同间隙大小下的十八烷的手性强度^[108]; (b) 金属反射面上扇形天线结构对及其不同波长下的近红外吸收增强因子^[109]; (c) 不对称铝十字结构应用于红外吸收增强中的过程示意图^[110]; (d) 金属共振天线应用于红外吸收增强中的过程示意图^[111]

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 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 enhancement^[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.这些表面等离子体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子体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子体振荡的寿命,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子体低聚物的集体效应.由金纳米棒组成低聚物,其纵向等离子体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子体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子体效应的原理,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子体增强光谱应用,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子体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子体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子体辐射衰减,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)).

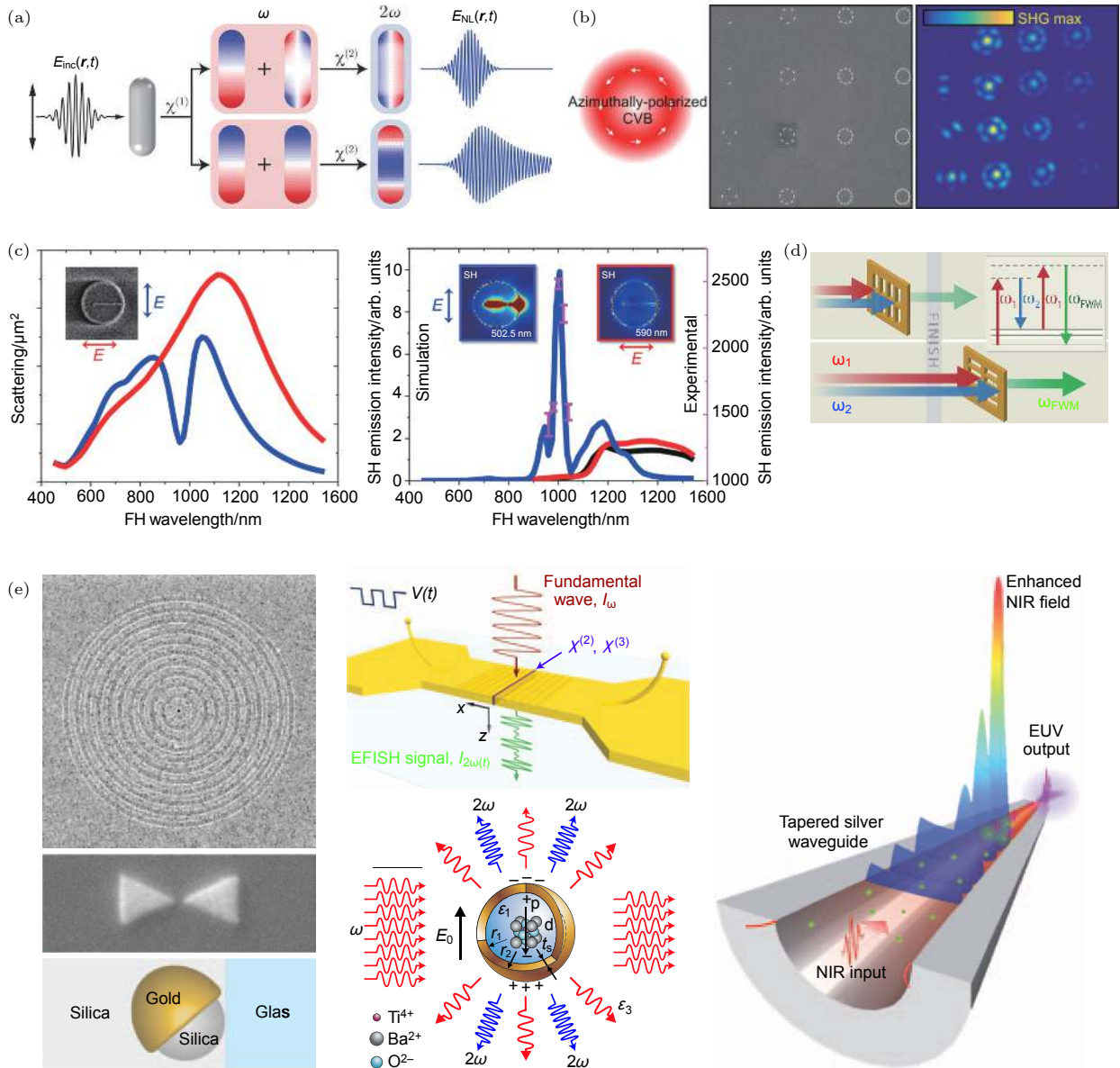


图 13 (a) 飞秒脉冲驱动下, 银纳米棒的非线性响应示意图及其远场时间变化曲线^[112]; (b) 圆柱矢量光束激发下金属微纳米低聚物中的二次谐波产生^[113]; (c) 金劈裂盘在不同偏振下的散射光谱和二次谐波产生谱^[22]; (d) 金矩形纳米腔阵列对四波混频的优化过程示意图^[114]; (e) 用于增强非线性效应的金属纳米结构实例^[115]

Fig. 13. (a) The nonlinear response diagram of silver nanorods and its far-field temporal dynamics 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 10^4 — 10^5 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 MoS_2

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-表面等离子元共振的耦合. 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 WSe_2 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光的吸收增大 (Purcell 因子变大), 从而实现了间隙阵列结构对 WSe_2 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

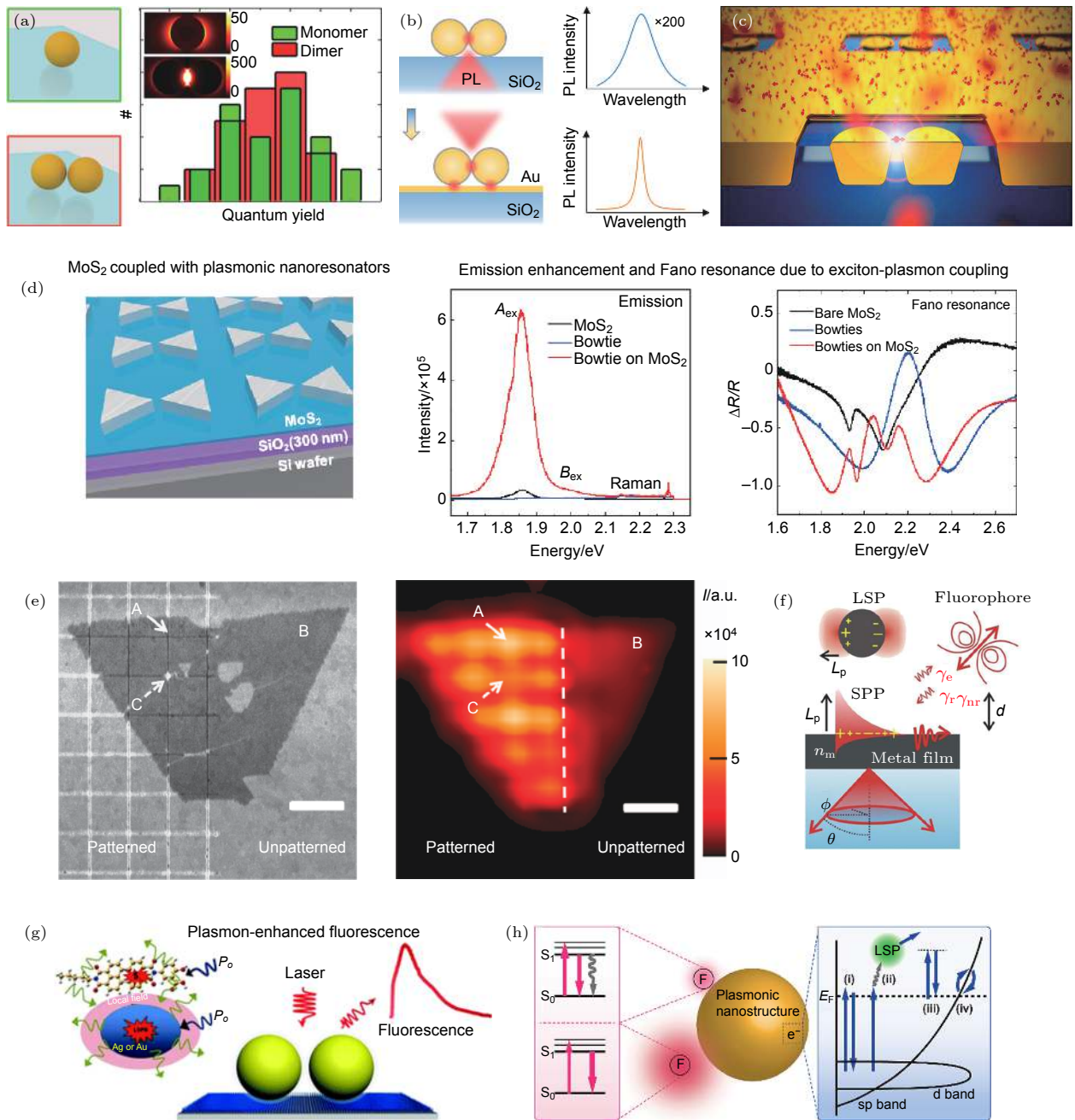


图 14 (a) 单颗粒及其二聚体的光致发光量子产率^[116]; (b) 介质及金属上二聚体的光致发光光谱^[117]; (c) 金属面内二聚体天线用于荧光增强^[118]; (d) 银蝴蝶结纳米结构实现对 MoS_2 荧光的增强^[119]; (e) WSe_2 -金纳米间隙杂化结构的荧光增强图^[120]; (f) 表面等离激元局域场与荧光分子团的耦合示意图^[121]; (g) 表面等离激元增强荧光简图^[122]; (h) 用表面等离激元纳米结构控制和增强光致发光示意图^[123]

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^[121]; (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光谱的发展 (图 14(g)). Park 等^[123] 简述了表面等离子体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子体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

表面等离子体光子学领域经过近十年的发展, 对金属结构表面等离子体共振模式之间相互作用的研究与理解基本趋于成熟. 基于表面等离子体耦合理论, 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子体结构的跨尺度光学性质. 未来对表面等离子体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子体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

- [1] 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]
- [4] 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, Banace 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 *ACS Nano* **4** 1664
- [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, Paire 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⁾
Zhang Jun¹⁾ Duan Hui-Gao³⁾

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 resonance, 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).

† Corresponding author. E-mail: zhuxp18@lingnan.edu.cn