

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 cathodoluminescence 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

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 $-nk_0 \leq k_j \leq nk_0$, 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确定性关系 $\Delta r \cdot \Delta k \geq \pi$ (其中 Δr 为光场的实空间分布), 可得到

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

(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子激元来代替光子. 这是由于表面等离子激元相比于光子, 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子激元, 其色散关系为

$$k_{sp} = nk_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (4)$$

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 $\text{Re}(\varepsilon_m) < -\varepsilon_d$ 时, 波矢实部可以表示为

$$k_{sp} = nk_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{|\varepsilon_d|}{|\text{Re}(\varepsilon_m)|}}} > nk_0. \quad (5)$$

(5) 式说明对于满足束缚关系的表面等离子激元, 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 Δr . 图 1(a) 为空间光与表面等离子激元色散关系的对比^[44], 随着频率 ω 的增加, 表面等离子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) 上传播的表面等离子激元, 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

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

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

$$k_0^2 \left(\frac{J'_m(u)}{uJ_m(u)} - \frac{H_m^{(1)'}(v)}{H_m^{(1)}(v)} \right) \left(\frac{\varepsilon_1 J'_m(u)}{uJ_m(u)} - \frac{\varepsilon_2 H_m^{(1)'}(v)}{vH_m^{(1)}(v)} \right) - m^2 k_z^2 \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{u^2} \right)^2 = 0, \quad (7)$$

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

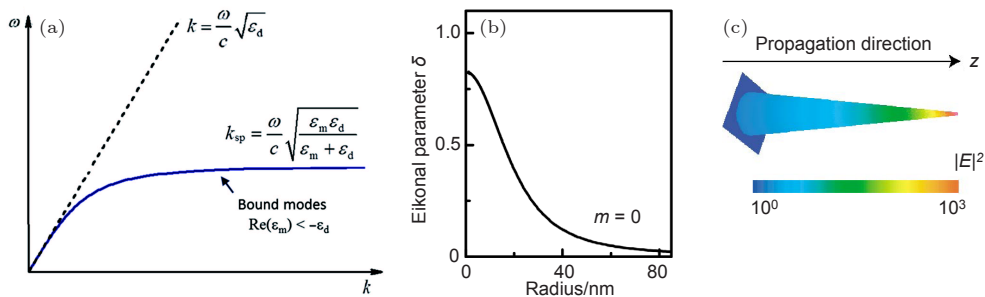


图 1 纳米聚焦原理 (a) 空间光与金属表面等离子激元色散关系对比^[44]; (b) $m = 0$ 模式波矢与波导半径的依赖关系^[29]; (c) 锥形波导上传播表面等离子激元近场强度分布^[27]

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 $k_1 R$ 和 $k_2 R$ (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_z 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_z . 相比于高阶模式, 低阶的 $m = 0$ 传播模式波矢 k_z 与波导的半径大小有着密切的关系. 如图 1(b) 所示, k_z 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 $k_0 \sin \theta$. 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]

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

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 $10 \mu\text{m}$ 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 $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ 的空间范围内, 波导尖端位置的近场强度增强可达到 10^3 — 10^4 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 $1 \mu\text{m}$ 的纳米

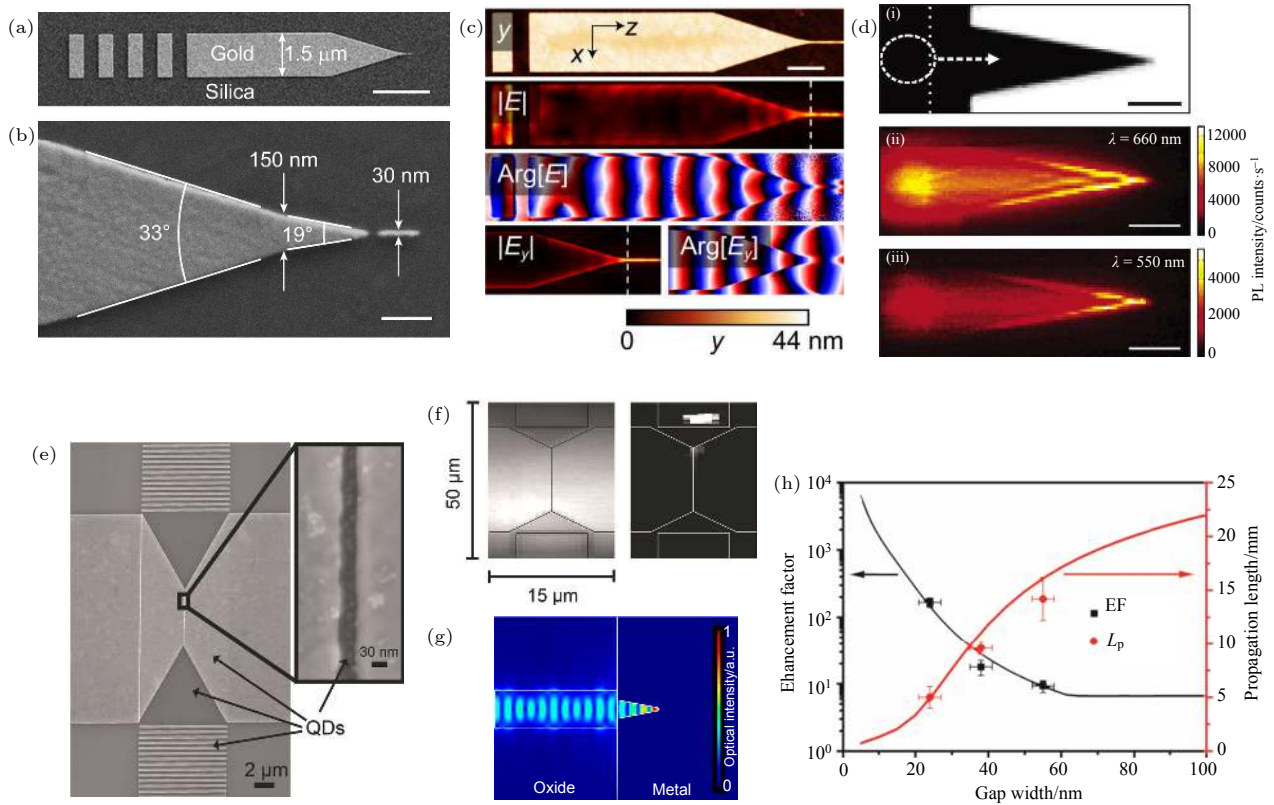


图 2 纳米带波导 (a) 锥形金纳米带波导电镜图, 标尺为 $2\ \mu\text{m}$ ^[35]; (b) 纳米带波导锥形结构电镜图, 标尺为 $200\ \text{nm}$ ^[35]; (c) 锥形金纳米带波导表面等离子元传输的近场强度及相位的扫描成像, 标尺为 $1\ \mu\text{m}$ ^[35]; (d) 锥形金纳米带波导增强上转换荧光成像, 其中 (i) — (iii) 分别对应波导的光学显微镜成像 (i), 波长为 $660\ \text{nm}$ 的上转换荧光成像 (ii) 以及波长为 $550\ \text{nm}$ 的上转换荧光成像 (iii), 标尺为 $10\ \mu\text{m}$ ^[48]; (e) V 形金属薄膜波导电镜图^[49]; (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 $2\ \mu\text{m}$ in (a) and $200\ \text{nm}$ in (b)^[35]; (c) SNOM images of topography y , measured SNOM near-field (amplitude $|E|$ and phase $\text{Arg}[E]$), scale bars correspond to $1\ \mu\text{m}$ ^[35]; (d) spatially resolved photoluminescence maps of Er upconversion emission, scale bars correspond to $10\ \mu\text{m}$ ^[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 $50\ \text{nm}$ 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. 这种由表面等离子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钇离子上转换荧光的远程激发和增强. 该实验所采用的人射光波长为 $1490\ \text{nm}$, 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子元的激发 (i) (见图 2(d)). 钇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 $550\ \text{nm}$ 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子元的传播损耗. 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子元. 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子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, 传播的表面等离子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) 可以使得表面等离子元汇聚至该

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 10^3 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 10^4 量级以上的近场增强. 通过金属多光子荧光测量, Choo 等^[37]研究了表面等离子激元在 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 10^2

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 $2 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ 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

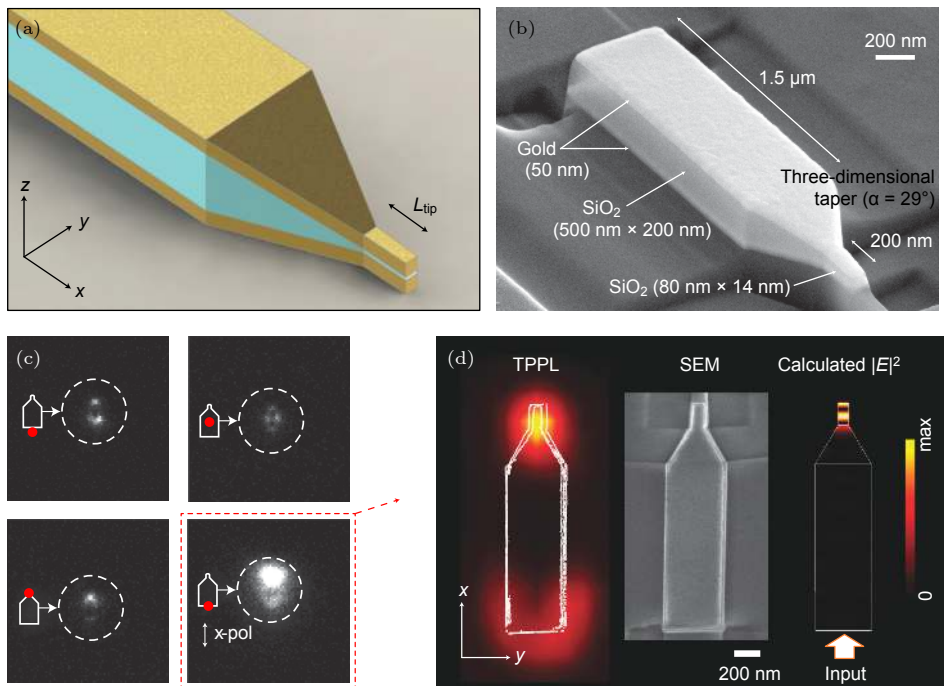


图 3 MIM 纳米聚焦波导 (a) MIM 纳米聚焦波导示意图; (b) MIM 纳米聚焦波导电镜图; (c) MIM 纳米聚焦波导不同激发方式的多光子荧光成像, 其中红点表示激发光位置; (d) 表面等离激元在 MIM 波导上传播的强度分布探测与理论模拟结果 (本图内容引用自文献^[37])

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].

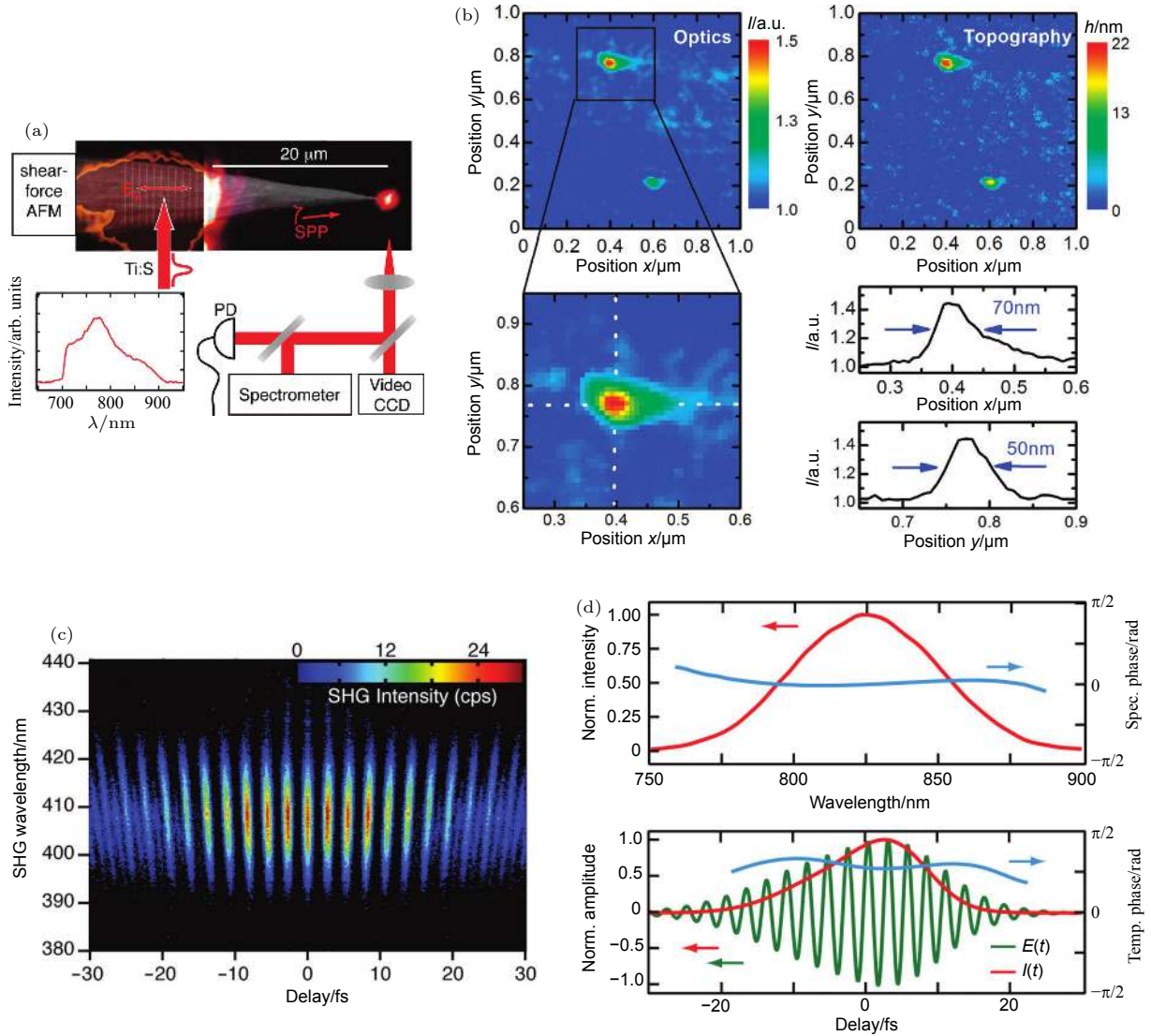


图 4 金属针尖用于制备扫描探针 (a) 金属针尖纳米聚焦波导的电镜及表面等离子体发光成像^[42]; (b) 金属针尖作为近场扫描探针探测金纳米颗粒^[43]; (c) 纳米聚焦效应增强针尖二次谐波探测^[31]; (d) 飞秒脉冲激发针尖表面等离子体发射光谱, 脉冲时间 16 fs, 发射峰半高宽 60 nm, 光谱包括了发射光相位 (蓝)、强度 (红) 和场强的时间分辨 (绿) 的信息^[31]

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子体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, 对于表面等离子体的传播, 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子体, 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子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子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. 由于表面等离子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人射光激发能量不同. 反应产物的暗场光学成像

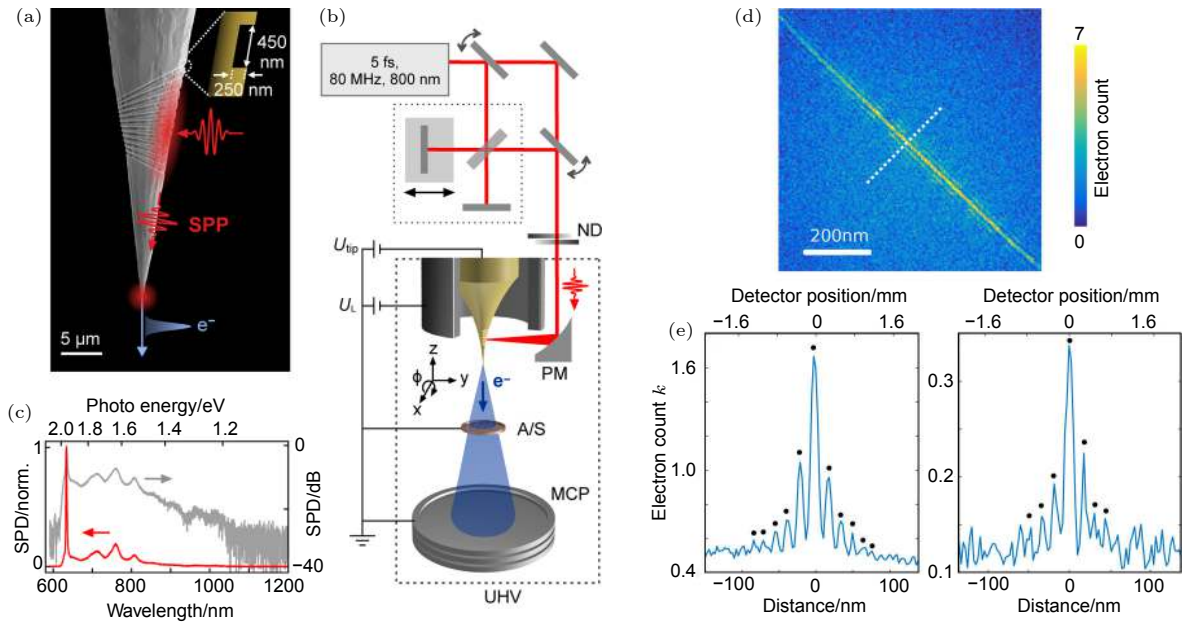


图 5 金属探针激发电子射线 (a) 金属针尖发射超快电子射线示意图^[52]; (b) 实验装置图^[52]; (c) 激发光谱能量密度分布^[52]; (d) 超快电子射线扫描纳米碳管成像^[53]; (e) 纳米碳管超快电子射线扫描成像中,由于电子干涉形成条纹状的信号强度分布^[53]

Fig. 5. Metal nanotip for electron emitting: (a) SEM image of a gold tip with a grating coupler 20 μm 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].

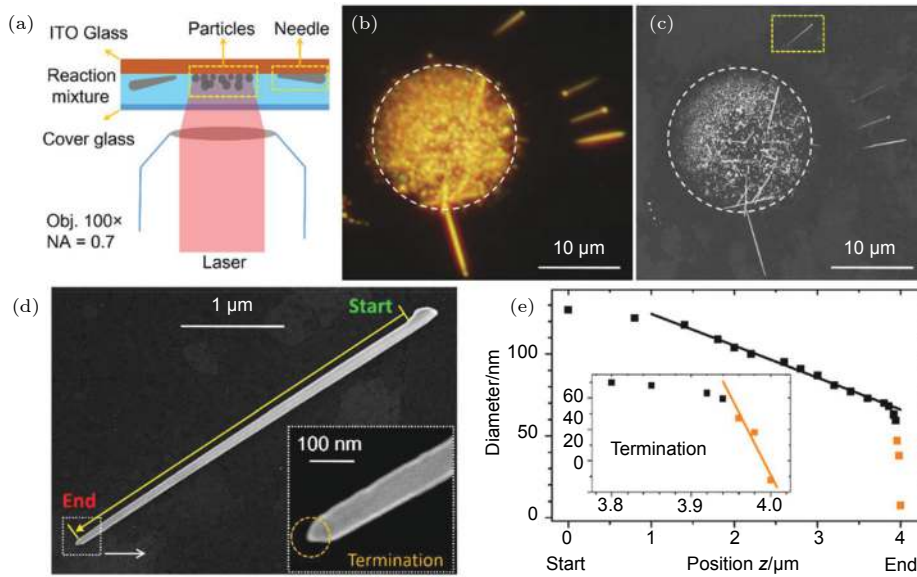


图 6 锥形纳米线光催化合成 (a) 微区汇聚光场催化反应示意图; (b) 反应产物的暗场光学成像; (c) 产物扫描电镜成像; (d) 合成的锥形银纳米线样品的扫描电镜成像; (e) 锥形纳米线直径分布的测量 (本图引用自文献 [68])

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 (charge-coupled 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 $D' \approx -0.9$. 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 [69] 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, 使得表面等离子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子激元传播的探测. 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子激

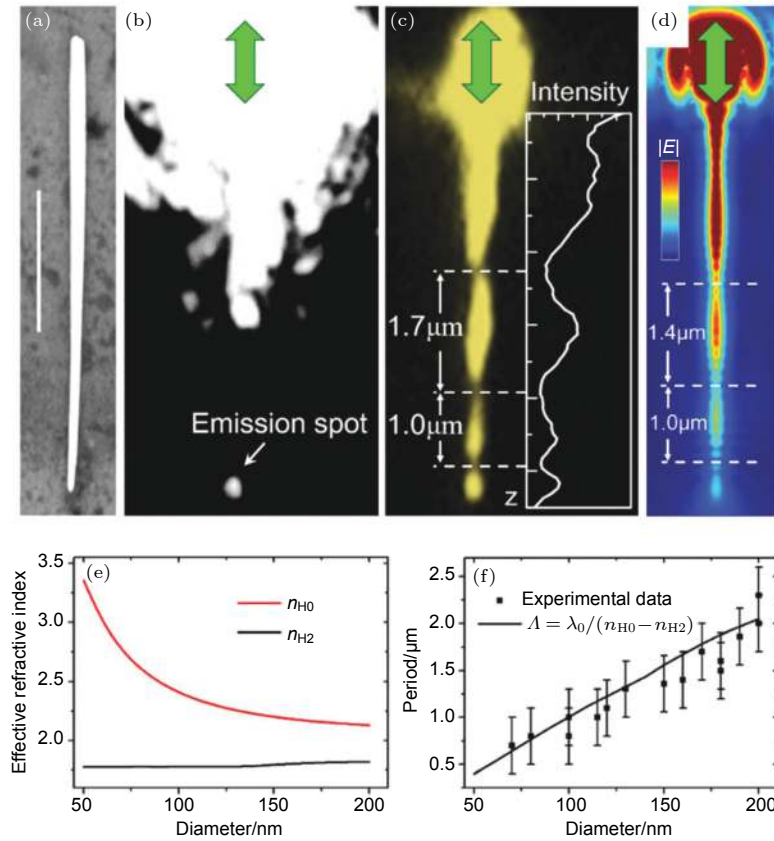


图 7 锥形纳米线表面等离激元传输特性 (a) 锥形纳米线扫描电镜成像, 标尺长度为 $2\ \mu\text{m}$; (b) 纳米线表面等离激元传导远场光学成像, 激发光波长 $633\ \text{nm}$, 箭头表明激发光偏振方向; (c) 纳米线表面等离激元传导近场量子点荧光成像; (d) 锥形纳米线近场分布理论计算; (e) 传播模式的有效折射率与纳米线直径的关系; (f) 波节长度与纳米线直径的理论计算与实验数据图 (本图引用自文献 [68])

Fig. 7. Near-field distributions of surface plasmons in tapered nanowires: (a) SEM image of a silver nanowire, the scale bar is $2\ \mu\text{m}$ 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_{H_0} and n_{H_2} , 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 $10\ \text{nm}$ 厚的 Al_2O_3 薄层. 实验所用的激发光波长为 $633\ \text{nm}$, 量子点荧光峰为 $655\ \text{nm}$. 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 $200\ \text{nm}$ 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

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{n_{H_0} - n_{H_2}}, \quad (9)$$

其中 λ_0 为激发光波长, n_{H_0} 和 n_{H_2} 分别对应 H_0 和 H_2 模式的有效折射率, 与传播方向的波矢 k_z 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子激元纳米聚焦效应使得 n_{H_0} 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 with 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.

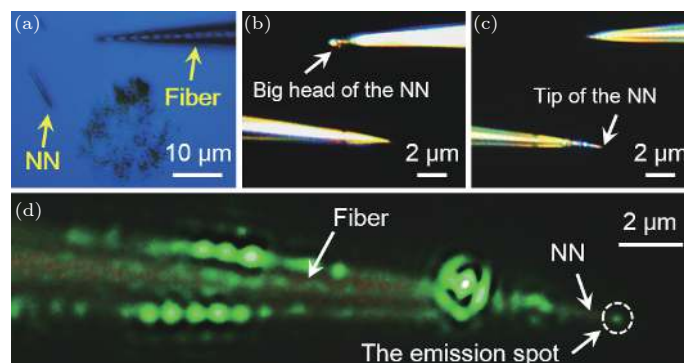


图 8 纳米聚焦探针组装 (a) 锥形银纳米线通过光纤操控转移; (b), (c) 锥形纳米线探针的组装; (d) 通过光纤激发等离子激元在纳米线探针上的传输及汇聚, 激发光波长 532 nm, 图中的 NN 表示纳米针 (nanoneedle) (本图引用自文献 [68])

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

表面等离子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子激元共振, 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子激元, 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子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 6 h. 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子激元主要为 H_1 和 H_2 传播模式, 而可用于能量汇聚的 H_0 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子激元纳米聚焦效应, 可有效地被用于纳米线上增强拉曼散射光的远程激发.

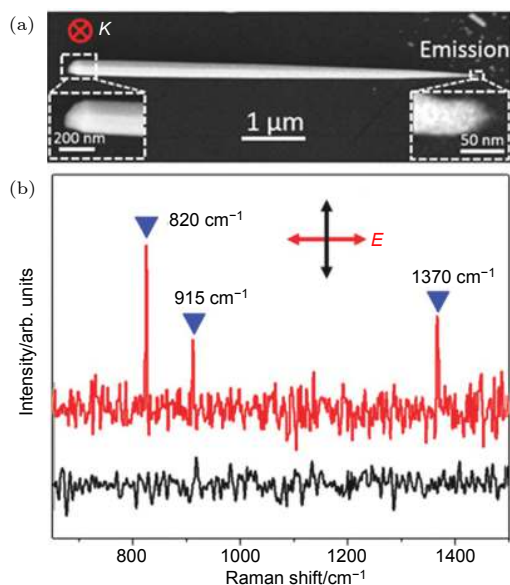


图 9 锥形纳米线用于纳米聚焦表面增强拉曼散射 (a) 用于远程激发拉曼增强的锥形纳米线电镜图; (b) 远程激发 CV 分子拉曼散射, 入射光波长 633 nm, 偏振方向: 平行 (红), 垂直 (黑) (本图引用自文献^[68])

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 remote-excitation 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子激元的激发. 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子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, 表面等离子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子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子激元共振增强^[57] 等.

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

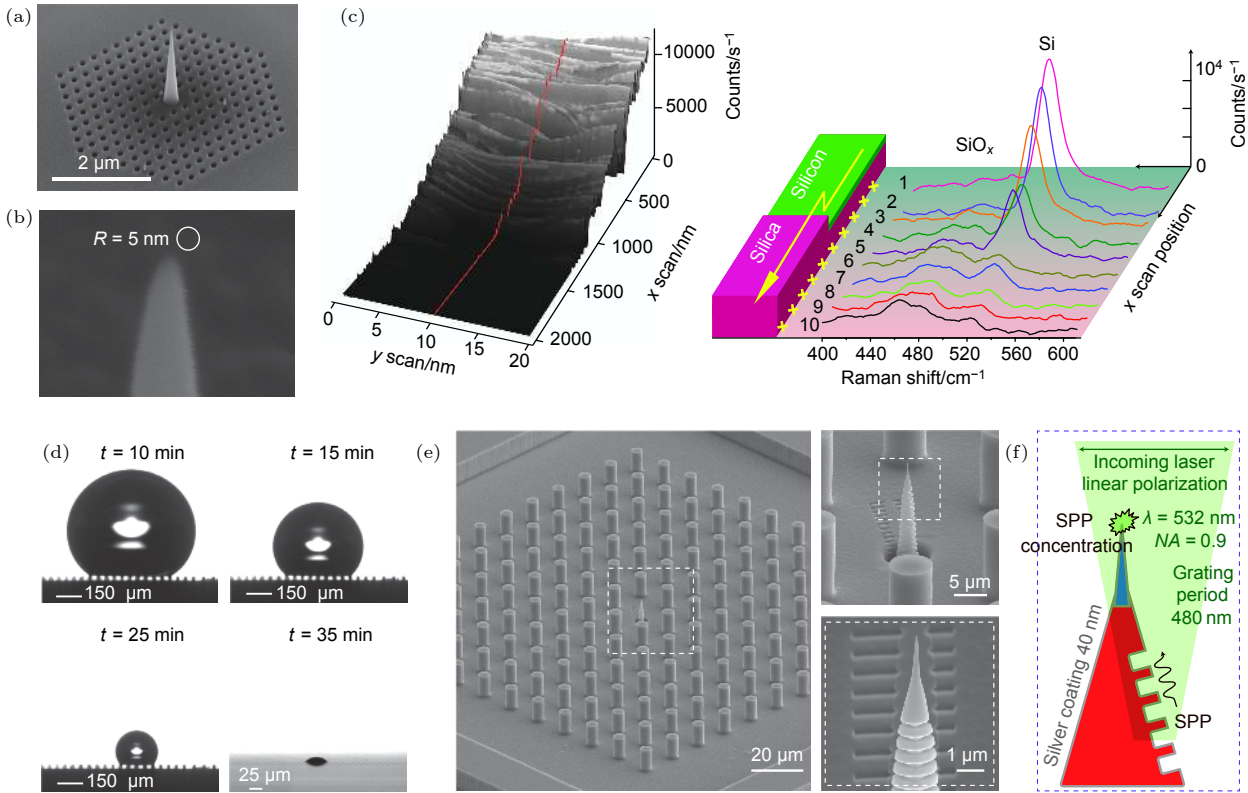


图 10 纳米聚焦增强拉曼光谱探针 (a), (b) 原子力显微镜悬臂上的纳米探针扫描电镜图^[39]; (c) 纳米聚焦探针用于硅-石英基底的拉曼增强信号的扫描成像^[39]; (d) 疏水表面被测分子汇聚于探针位置^[38]; (e) 疏水表面及纳米聚焦探针的扫描电镜图^[38]; (f) 纳米聚焦探针增强分子拉曼散射示意图^[38]

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/ SiO_x 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]

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

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 \mathbf{E} 存在如下

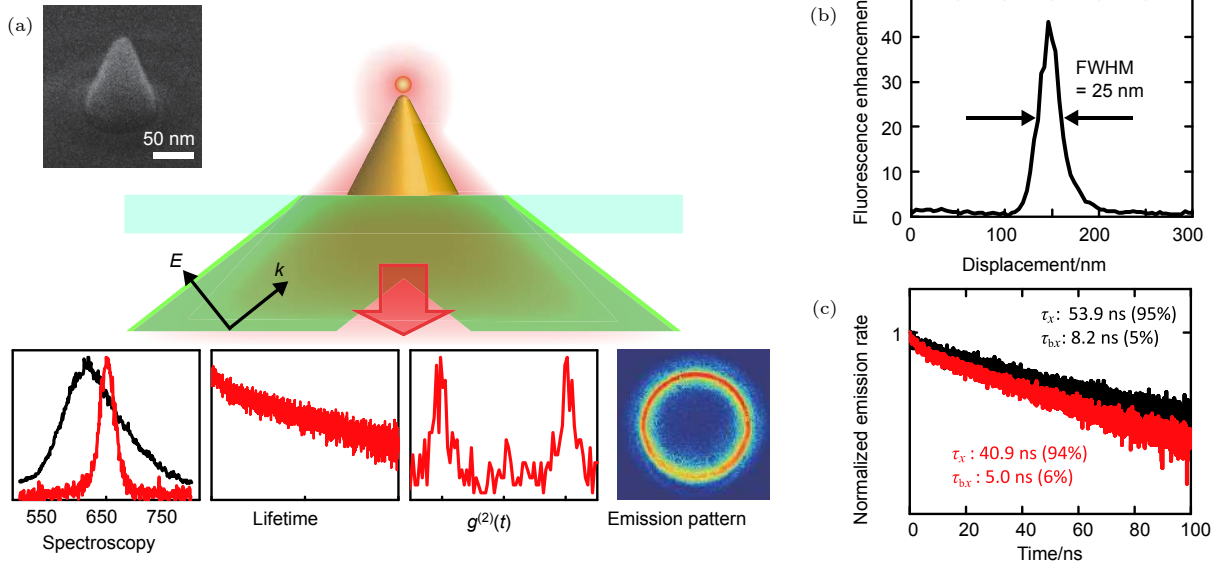


图 11 量子效率增强 (a) 纳米锥激发表面等离子元增强量子点荧光示意图; (b) 量子点荧光强度分布; (c) 量子点荧光寿命探测, 纳米锥激发(黑), 光纤激发(红) (本图引用自文献 [94])

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]:

$$\gamma/\gamma_0 - 1 \propto (\eta_0/|p|^2) \text{Im}(\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}), \quad (11)$$

其中 \mathbf{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. 通过提升表面等离子元局域场的强度, 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子元的传播, 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

介绍了表面等离子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.

表面等离子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子元共振, 传播表面等离子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子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子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, 结合表面等离子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, Kreibitz 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, Vidgerman 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, Vasant 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.

Keywords: surface plasmons, tapered nanostructures, nanofocusing, localized field enhancement

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

DOI: [10.7498/aps.68.20190564](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190564)

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