

亚波长金属槽阵列表面电磁场增强

孙晓东^{1,2}, 张斯文^{3*}, 吴 峰³, 杨佳宁⁴

¹天津工业大学电子与信息工程学院, 天津 300387;

²天津市光电检测技术与系统重点实验室, 天津 300387;

³天津理工大学理学院, 天津 300384;

⁴承德医学院附属医院, 河北 承德 067000

摘要 针对表面增强拉曼散射的应用,采用严格耦合波分析方法研究了亚波长金属槽阵列的表面电磁场增强效应。模拟阵列周期和槽深对阵列槽口处电磁场增强的影响,明确了结构内部共振效应对电磁场增强的贡献,分析了亚波长金属槽阵列拉曼散射的平均增强效果及阵列外空间中电磁场增强的有效作用范围。研究表明,在槽内共振效应的影响下,亚波长金属槽阵列在一个周期内的拉曼散射增强因子可达 10^6 数量级,并在垂直距离阵列表面 $1/5$ 波长的范围内可得到明显的电磁场增强,超出该范围增强因子将迅速衰减到 1 的数量级。数值结果表明阵列表面电磁场增强几乎不受贵金属类型的影响。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼散射; 电磁场增强; 亚波长金属槽阵列; 严格耦合波分析

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1113001

Surface Electromagnetic Field Enhancement of Sub-Wavelength Metallic Groove Array

Sun Xiaodong^{1,2}, Zhang Siwen³, Wu Feng³, Yang Jianing⁴

¹School of Electronics and Information Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

²Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Detection Technology and System, Tianjin 300387, China;

³College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

⁴Affiliated Hospital of Chengde Medical College, Chengde, Hebei 067000, China

Abstract The surface electromagnetic field enhancement in a sub-wavelength metallic groove array is studied with rigorous coupled wave analysis for surface enhanced Raman scattering. The effects of groove depth and array period on electromagnetic field enhancement at the rabbit of a groove array are simulated. The contribution of resonance effect in structure to electromagnetic field enhancement is achieved. The average enhanced effect of Raman scattering of sub-wavelength metallic groove array and the effective range of electromagnetic field enhancement out of the array are investigated. The results show that with the contribution of resonance in grooves, the Raman scattering enhancement factor of sub-wavelength metallic groove array in one period can reach 10^6 orders of magnitude. Obvious electromagnetic field enhancement can be obtained at vertical distance to the array surface within $1/5$ wavelength, out of which enhancement factor declines rapidly to unitary magnitude. The numerical results show that the surface electromagnetic field enhancement of the sub-wavelength metallic groove array depends weakly on the type of noble metal.

Key words optics at surfaces; surface enhanced Raman scattering; electromagnetic field enhancement; sub-

收稿日期: 2017-05-02; 收到修改稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61605144)、天津市应用基础与前沿技术研究计划(14JQNJC01900, 14JQNJC01800)、天津市高等学校科技发展基金(20130904)

作者简介: 孙晓东(1983—),男,博士,讲师,主要从事微纳米光学和超快激光科学方面的研究。

E-mail: sunxd83@sina.com

* 通信联系人。E-mail: micronano_optics@sina.com

wavelength metallic groove array; rigorous coupled wave analysis

OCIS codes 240.6695; 050.6624; 260.2110; 260.3910

1 引 言

具有亚波长尺度起伏的金属表面会激励表面等离子体等金属表面波,使金属表面呈现独特的光学特性,如表面电磁场增强、异常光学透射等^[1-2]。亚波长金属结构产生的巨大电磁场增强使其在表面增强拉曼散射(SERS)、高灵敏度光电器件、高效太阳能电池等领域具有重要的应用前景^[3-5]。SERS克服了传统拉曼光谱分子检测方法^[6-7]中分子的拉曼散射截面小、拉曼散射光信号弱的不足,提高了检测样品的拉曼信号,实现了单分子拉曼信号的检测,使其在生物、化学和医学等高灵敏度检测领域中拥有重要的应用前景^[8-15]。SERS金属微结构基底可分为无序金属结构和有序金属结构两大类。SERS无序金属基底^[16-18]虽然制备工艺简单,但其实验数据随机性高,不利于SERS机理的研究。有序排列的亚波长金属结构能够提供系统的可重复研究数据,在基底性能调控及SERS物理机制研究中具有明显的优势。已有的研究表明^[19-22],随着微纳加工工艺的不断进步,贵金属表面加工的周期排列微结构能够产生明显的电磁场增强,逐渐成为理想的SERS基底。同时,亚波长金属单槽和金属双槽作为最基本的增强单元,能够产生明显的电场增强^[22-24]。在SERS应用中,亚波长金属槽阵列基底能够降低对样品分子的定位要求,具有重要的研究意义。针对金属槽阵列的电场增强,本课题组系统地研究了阵列槽口处增强因子对结构参数及照明条件的依赖关系,分析了相应的物理机制^[25]。关于亚波长金属槽阵列电磁场增强的研究大多集中在特殊位点^[20-23,26],如阵列槽口。然而在SERS实际应用中,样品分子随机分布于基底表面且具有一定的立体尺寸,对金属微阵列结构表面拉曼散射的平均增强效果及其在阵列表面空间中电磁场增强的作用范围尚有待深入研究。

针对亚波长金属槽阵列表面电磁场增强,本文采用严格耦合波分析(RCWA)方法研究了阵列槽内共振效应对阵列电场增强的影响。结合SERS实际应用,模拟了不同结构参数条件下亚波长金属槽阵列表面拉曼散射增强因子在一个周期内的平均增强效果,分析了增强因子在阵列表面空间中的衰减曲线,明确了阵列表面空间中电场增强的有效作用范围,并讨论了不同贵金属类型对槽阵列表面电磁场增强的影响。该研究对以金属槽阵列为基本结构的SERS基底的设计具有重要的指导意义。

2 基本原理

RCWA是一种应用广泛的求解周期结构衍射问题严格数值解的分析方法^[27-28],将衍射问题中的电磁场表示为空间谐波的组合,其数值解的收敛性和精确度取决于空间谐波数目的多少。RCWA给出的电磁场模式组合形式具有丰富的物理含义,有助于电磁场物理机制的分析。

金属基底槽阵列结构及坐标系的选取如图1所示,金属阵列置于折射率为 n_a 的介质中,并沿 x 轴方向、 y 轴方向无限延展。结构介电常数沿 x 轴方向呈周期变化,阵列周期为 Λ ,沿 y 轴方向保持不变。槽宽为 w ,槽深为 h 。假设横磁(TM)偏振平面波照射金属槽阵列,入射波长及入射角分别表示为 λ 和 θ ,随着入射波长的改变,对应的金属折射率 n_m 的取值参照文献^[29]。

采用RCWA理论研究周期排布的金属槽阵列在空间中的电磁场分布。周期阵列层介电常数可以表示

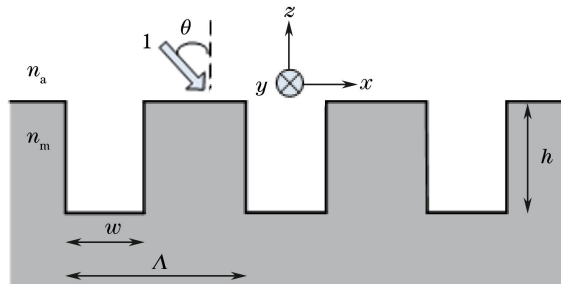


图1 亚波长金属槽阵列结构及坐标系

Fig. 1 Sub-wavelength metallic groove array in metallic substrate and coordinate system

为傅里叶级数的形式:

$$\varepsilon(x) = \sum_p a_p \exp\left(j \frac{2\pi p}{\Lambda} x\right), \quad (1)$$

式中 a_p 为介电常数第 p 阶傅里叶级数的系数, p 为任意整数。入射 TM 偏振平面波在坐标原点 $x = z = 0$ 处归一化磁场强度为 1, 故归一化后 TM 偏振的入射磁场分量可表示为

$$H_{\text{inc},y} = \exp[jk_0 n_a (\sin \theta x + \cos \theta z)], \quad (2)$$

式中 $k_0 = 2\pi/\lambda$ 。阵列中的磁场 y 向分量表示为空间谐波的傅里叶形式展开的组合:

$$H_y = \sum_p H_p(z) \exp(jk_{x,p} x), \quad (3)$$

式中 $H_p(z)$ 为第 p 项系数, $k_{x,p} = k_0 [n_a \sin \theta - p(\lambda/\Lambda)]$ 。结构中电磁场分布满足 Maxwell 方程组

$$\begin{cases} j\omega\mu \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{e} \\ -j\omega\varepsilon_0 \varepsilon(x) \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \mathbf{e} = \nabla \times \mathbf{H} \end{cases}, \quad (4)$$

式中 \mathbf{e} 为归一化电场, $\mathbf{e} = \mathbf{E}(\varepsilon_0/\mu_0)^{1/2}$, \mathbf{E} 为电场, ε_0 为真空介电常数, μ_0 为真空磁导率; μ 为介质相对磁导率, 对非磁性物质而言, $\mu = 1$ 。周期结构中归一化的电场 x 向分量也可以采用空间谐波的傅里叶形式展开表示为

$$e_x = \sum_p e_p(z) \exp(jk_{x,p} x), \quad (5)$$

将(3)式和(5)式代入 Maxwell 方程组中, 得到矩阵

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{H}_y}{k_0 \partial z} \\ \frac{\partial \mathbf{e}_x}{k_0 \partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & j\mathbf{A} \\ j(-\mathbf{K}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{K} + \mathbf{I}) & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{H}_y \\ \mathbf{e}_x \end{bmatrix}, \quad (6)$$

式中 \mathbf{H}_y 为由磁场 y 向分量组成的 M 行 1 列矩阵, M 为谐波数; \mathbf{e}_x 为由电场 x 向分量组成的 M 行 1 列矩阵; \mathbf{A} 为由相对介电常数分布函数的傅里叶系数 a_m 组成的 M 行 M 列矩阵, 第 p 行第 s 列的元素为 a_{ps} ; \mathbf{K} 为对角矩阵, 第 p 行对角元素为 $k_{x,p}/k_0$; \mathbf{I} 为单位矩阵。取 $\mathbf{B} = \mathbf{A}(\mathbf{K}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{K} - \mathbf{I})$, 其本征值表示为 b_m , 相应的本征向量为 \mathbf{W}_m 。求解(6)式的微分方程, 周期结构中电磁场可具体表示为

$$H_y(x, z) = \sum_p \sum_m W_{pm} [u_m \exp(k_0 q_m z) + d_m \exp(-k_0 q_m z)] \exp(jk_{x,p} x), \quad (7)$$

$$e_x(x, z) = \sum_p \sum_m V_{pm} [u_m \exp(k_0 q_m z) - d_m \exp(-k_0 q_m z)] \exp(jk_{x,p} x), \quad (8)$$

式中 $q_m = (b_m)^{1/2}$; $\mathbf{V}_m = -j\mathbf{A}^{-1}q_m \mathbf{W}_m$, W_{pm} 、 V_{pm} 为(6)式矩阵中第 p 行、第 m 列系数; u_m 、 d_m 为沿 z 轴正向、负向传播模式的传播系数, 可通过匹配结构边界条件计算得到。

SERS 机理的研究主要集中于电磁场增强机制和化学增强机制两大类理论体系。电磁场增强模型强调 SERS 基底的存在使得吸附分子附近电磁场增强, 是一种长程作用。化学增强则强调 SERS 基底与吸附分子间出现电荷传递, 即电子与分子振动的耦合使得分子极化率增强而引起拉曼信号的增强, 是一种短程作用。SERS 的电磁场增强机制又称为物理增强机制, 主要增强模型有表面等离子体共振模型、避雷针模型、镜像场模型和天线共振子模型等^[30-31]。在所有物理类模型中, 研究最多的是等离子体共振模型, 该模型认为当光照射粗糙化的金属基底表面时, 会激发金属表面等离子体, 金属表面等离子体与光波的电场进一步耦合发生共振效应, 实现金属表面的电场增强, 并产生增强的拉曼散射。当金属粗糙结构的尺寸小于入射光波长、散射频率满足表面等离子体共振条件且样品分子贴近表面时, 表面等离子体共振模型能够预言较强的电磁场增强。SERS 的电磁场增强机理可以解释很多实验现象, 例如只有金、银、铜等贵金属、部分过渡金属和少数半导体才具有合适的介电常数能激发表面等离子体并产生拉曼增强。理论上近似认为纯粹由电磁场增强机制产生的 SERS 增强因子正比于电场的 4 次方。沿用文献[32]中信号增强因子的定义, 认为拉曼散射光的增强倍数近似正比于被测分子位置总场电场分量的 4 次方, 即强度的平方, 总场包括入射场与散射

场^[32]。故定义增强因子或归一化强度(EF)为 $E_F(x, z) = |E(x, z)|^2 / |E_i|^2$, 其中 $|E_i|^2$ 为入射平面波的电场分量强度, $|E(x, z)|^2 = |E_x(x, z)|^2 + |E_z(x, z)|^2$ 为空间 (x, z) 处总场的电场分量强度。故拉曼信号的电磁场增强因子可以近似表示为 $E_{F, SERS} = E_F^2$ 。

3 数值结果与分析

3.1 共振效应

采用 TM 偏振平面波正入射槽阵列, 入射波长 $\lambda = 1 \mu\text{m}$, $n_m = 0.26 + 6.82i$, 结构置于空气中, $n_a = 1$ 。图 2(a)、(b) 分别为 $\omega = 0.01\lambda$ 和 $\omega = 0.1\lambda$ 时, 亚波长金基底槽阵列槽口处 ($x = z = 0$) 增强因子 $E_F(0, 0)$ 随结构槽深 h 及阵列周期 Λ 的变化。SERS 应用中样品分子主要分布在基底表面, 故阵列槽口位置电场增强的研究具有重要的实际意义。

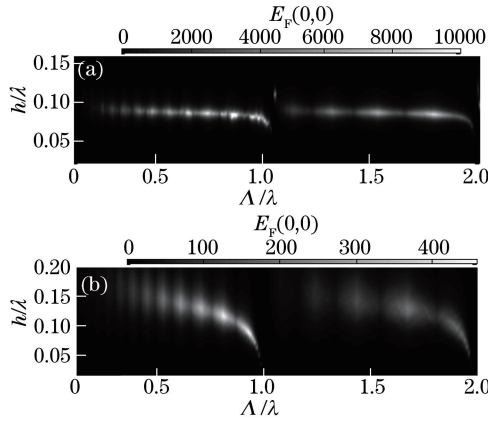


图 2 亚波长金基底槽阵列槽口处增强因子随槽深和阵列周期的变化。(a) $\omega = 0.01\lambda$; (b) $\omega = 0.1\lambda$

Fig. 2 Enhancement factor as a function of groove depth and array period at the rabbit of sub-wavelength groove array in gold substrate. (a) $\omega = 0.01\lambda$; (b) $\omega = 0.1\lambda$

图 2 中当 h 与 Λ 满足亮线对应的数值关系时, 随着 Λ 的增大, 增强因子 $E_F(0, 0)$ 出现以 λ 为周期的类周期变化, 且在 $\Lambda < \lambda$ 时达到最大值。例如, $\omega = 0.01\lambda$, $\Lambda = 0.9\lambda$, $h \approx 0.071\lambda$ 时, $E_F(0, 0)$ 最大值约为 3×10^3 , 对应的 $E_{F, SERS}(0, 0)$ 为 10^6 数量级。由图 2 可知窄槽对应的槽阵列电场增强更明显。根据波导理论^[33], 当阵列中槽口 $\omega < 0.5\lambda/n_a$ 时, 槽内高阶倏逝波模式可以被忽略, 槽中的传播模式为基模 TEM_{00} 。当 h 与 Λ 满足图 2 中亮线轨迹给出的数值关系时, 槽腔内传播的基模出现共振效应, 使电场得到明显的增强。由槽阵列的 Fabry-Perot 模型^[23]可知槽阵列共振匹配条件为

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{2m\pi - \arg(r_A) - \arg(r_m)}{4\pi\text{Re}(n_{\text{eff}})}, \quad (9)$$

式中 $\arg(X)$ 表示复数 X 的幅角, n_{eff} 为基模的传播常数, r_A 和 r_m 分别为基模在槽口和槽底的反射系数, m 为确保 h 为正数的任意整数。 n_{eff} 是单金属槽基模的等效折射率, 与材料折射率不同。 n_{eff} 可由文献[34]介绍的非周期傅里叶模式方法计算金属基底空气狭缝的本征模式而得到。由于基模是传播模式, 因此表征基模衰减程度的 n_{eff} 虚部 $[\text{Im}(n_{\text{eff}})]$ 很小。

图 2 中 EF 在 Λ/λ 为整数的位置约为零, 并出现类似周期变化的趋势, 其周期满足关系^[21]

$$\Lambda/\lambda = m/\text{Re}(k_{\text{SP}}/k_0), \quad (10)$$

式中 $k_{\text{SP}} = k_0 [n_a^2 n_m^2 / (n_a^2 + n_m^2)]^{1/2}$ 为表面等离子体的传播常数, m 为正整数。当入射波长 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ($n_m = 0.26 + 6.82i$) 时, $\text{Re}(k_{\text{SP}}/k_0) \approx 1.01$ 。当 $\Lambda < \lambda$ 时, $E_F(0, 0)$ 随着 Λ 的增大逐渐增大; 当 $\Lambda > \lambda$ 时, $E_F(0, 0)$ 出现明显的衰减, 这是因为此时空间中高阶透射模式携走部分能量, 同时阵列周期的增大也会使得表面波在沿着槽间金属表面传播时产生的能量损耗增大。比较图 2 中的亮线变动范围发现, 槽宽越小, 共振效应对应的槽深变化范围也越小, 例如 $\omega = 0.01\lambda$ 时, 亮线更加平直, 共振态对应的 h 范围为 $0.08\lambda \sim 0.06\lambda$, 可见此时阵列周期的变化对(9)式的影响微弱。从能量守恒角度理解, 阵列周期直接影响表面波能量的传播, 对窄槽而言,

腔体内聚集的共振能量占主导地位,金属表面波携带的能量较少,故阵列周期对共振槽深的数值影响也较小。

3.2 拉曼散射的平均增强效果

样品分子在 SERS 基底表面呈随机分布,定义结构表面($z=0$)增强因子的平方,即拉曼散射增强因子 $E_{F,SERS}(x,0)$ 在一个周期内的平均效果为

$$E_{F,a} = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} E_{F,SERS}(x,0) dx, \quad (11)$$

式中 $E_{F,SERS}(x,0) = E_F^2(x,0)$ 为结构表面($x,0$)处拉曼散射增强因子。采用 TM 偏振平面波正入射金基底槽周期阵列结构,得到拉曼散射增强因子在一个周期内的平均效果 $E_{F,a}$ 随 Λ 的变化曲线,如图 3 所示,入射波长 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ($n_m = 0.26 + 6.82i$),结构置于空气中($n_a = 1$)。图中离散的乘号、三角形、圆圈和点分别对应槽宽为 0.01λ 、 0.05λ 、 0.1λ 和 0.2λ 时的计算结果,阵列槽深满足(9)式共振条件。

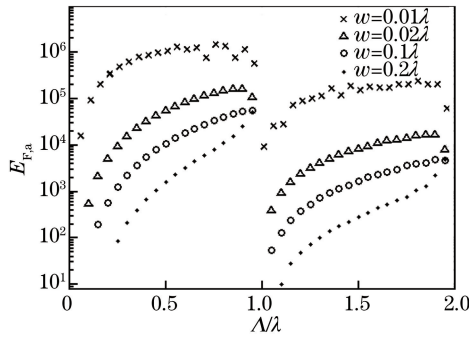


图 3 亚波长金槽阵列拉曼散射增强因子平均效果随 Λ 的变化

Fig. 3 Average effect of Raman scattering enhancement factor as a function of Λ in sub-wavelength groove array in gold substrate

数值结果表明,窄槽金属阵列能够得到更显著的拉曼增强效果($w=0.01\lambda, \Lambda=0.9\lambda$ 时, $E_{F,a} \approx 10^6$)。随着 Λ 的增大, $E_{F,a}$ 出现准周期变化,其周期近似满足(10)式。当 $\Lambda < \lambda$ 时 $E_{F,a}$ 随着 Λ 的增大逐渐增大,且 w 越大对应的阵列 $E_{F,a}$ 增大趋势越明显;当 $\Lambda > \lambda$ 时, $E_{F,a}$ 出现明显的衰减,这是因为当阵列金属槽较窄时,腔体内部产生较强的共振效应,能量主要聚集在金属槽内,根据能量守恒定律,沿金属表面传播的表面波携带的能量减弱,相邻槽间的耦合作用相应弱化,故窄槽阵列的拉曼散射增强效果对周期的增大不是很敏感。当阵列金属槽宽度增大时,槽内共振效应减弱,表面波携带的能量增加,相邻槽间表面波的耦合作用增强,故阵列周期对宽槽阵列拉曼散射效果的影响更明显。适当选取阵列周期可以使宽槽阵列得到较大的电磁场增强,有助于在保证拉曼增强效果的同时降低金属阵列的加工难度。

3.3 电磁场增强的有效作用范围

SERS 应用中样品分子具有一定的立体尺寸,因此其表面空间中的电场增强对器件的 SERS 效果有直接影响。图 4 模拟了金基底槽阵列增强因子 $E_F(0,z) = |E(0,z)|^2 / |E_i|^2$ 随着垂直距离 z 的增大而逐渐

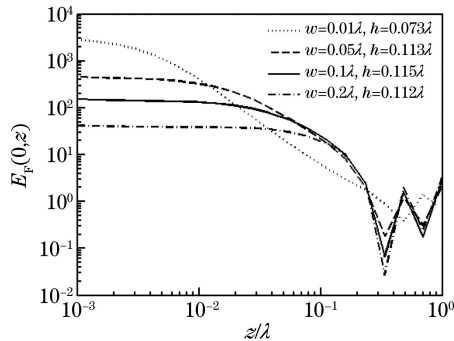


图 4 不同槽宽对应的金基底槽阵列 $E_F(0,z)$ 随垂直距离 z 的变化

Fig. 4 $E_F(0,z)$ as a function of the vertical distance z for groove arrays in gold substrate with different groove widths

衰减的情况。选取 TM 偏振平面波正入射金基底槽周期阵列结构,入射波长 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ($n_m = 0.26 + 6.82i$), 结构置于空气中 ($n_a = 1$), $\Lambda = 0.8\lambda$ 。图中点线、虚线、实线、点划线分别对应 $\omega = 0.01\lambda, h = 0.073\lambda, \omega = 0.05\lambda, h = 0.113\lambda, \omega = 0.1\lambda, h = 0.115\lambda, \omega = 0.2\lambda, h = 0.112\lambda$ 的计算结果,其中槽深 h 满足(9)式的共振条件。图 4 中,随着垂直距离 z 的增大, $E_F(0, z)$ 迅速衰减,同时阵列槽宽度越小对应的 EF 衰减越快。值得注意的是,当 z 增大到 0.2λ 时,EF 统一衰减到 1 的数量级。图 4 中的数值结果对其他周期和波长条件也近似成立。因此, $z < 0.2\lambda$ 为亚波长金属槽阵列外空间电场增强的有效作用范围,在此范围内可以得到明显的电场增强,超出这个范围,阵列产生的电场增强不再明显。

3.4 贵金属类型对电磁场增强的影响

不同的贵金属类型基底槽阵列在槽口处 ($x = 0, z = 0$) 产生的增强因子 EF 随 Λ 的变化曲线如图 5 所示,取 TM 偏振平面波正入射贵金属基底槽周期阵列结构,入射波长 $\lambda = 1 \mu\text{m}$ (金的折射率为 $0.26 + 6.82i$, 银的折射率为 $0.26 + 5.26i$, 铜的折射率为 $0.21 + 6.76i$)。结构置于空气中 ($n_a = 1$), $\omega = 0.05\lambda$, 槽深满足(9)式的共振条件。图 5 用离散的圆圈、乘号、点分别对应金、银、铜基底阵列结构的严格计算结果。数值曲线表明贵金属类型的改变对 EF 的影响很小。这是由于贵金属金、银、铜的色散特性在数值上很接近,使得金属类型的改变对电磁场增强的影响不明显。基于 Maxwell 方程缩放定理,采用结构参数与波长成比例变化的模拟具有实际意义。对于 ω/λ 固定的结构,照明波长的改变在本质上会引起金属折射率的改变,即金属的色散现象。如果金属没有色散,不同波长对应的增强因子 EF 应该是相同的。另一方面贵金属如铜、银、金的色散特性在数值上很接近,因此金属类型对 EF 的影响很小。本文对金基底结构电磁场增强的研究同样适用于其他贵金属基底阵列结构。

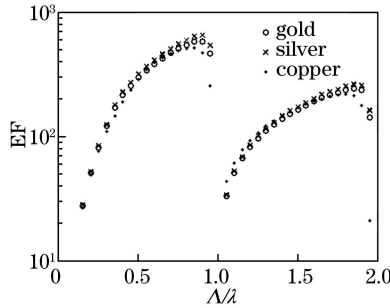


图 5 不同贵金属类型对应的槽阵列的增强因子 EF 随周期 Λ 的变化

Fig. 5 Enhancement factor EF as a function of period Λ for different noble metal types

4 结 论

针对表面增强拉曼散射的实际应用,开展了亚波长金属槽阵列表面电磁场增强的研究。引入严格耦合波分析的方法,系统地研究了周期阵列结构内、外空间中的电磁场分布。模拟了阵列槽口处增强因子随槽深和阵列周期变化的关系,明确了槽内共振效应对阵列电磁场增强的贡献。讨论了亚波长金属槽阵列表面拉曼散射增强因子在一个阵列周期内的平均作用,得到 10^6 数量级的拉曼散射增强,这对研究 SERS 应用中随机分布于基底表面的样品分子的拉曼散射增强有重要意义。阵列槽间表面波的传播和能量耦合可在一定程度上弥补槽共振能量的损失,选取合适的阵列周期可以使宽槽阵列得到理想的电磁场增强,有助于在保证拉曼增强效果的同时降低金属阵列的加工难度。考虑到 SERS 应用中样品分子具有一定的空间尺寸,模拟了增强因子在阵列表面空间中的衰减曲线,结果表明垂直距离阵列表面 $1/5$ 波长的空间范围内有明显的电磁场增强,超出这个范围,增强因子降到 1 的数量级。数值结果还表明贵金属类型的改变对亚波长金属槽阵列增强因子的影响较小,故对金基底阵列的研究同样适用于其他贵金属基底。本研究属于 SERS 的电磁场增强机制范畴,金属表面电磁场增强是由电磁波与粗糙的金属表面相互作用引起的长程作用,这种物理增强不依赖于待测分子的种类,即对不同的样品分子产生的增强效果是相同的。该研究为以亚波长金属槽阵列为增强单元的 SERS 基底设计提供了理论指导和数据支持,亚波长金属槽阵列 SERS 基底的设计与实现将是后续工作的重点。

参 考 文 献

- [1] Lalanne P, Hugonin J P. Interaction between optical nano-objects at metallo-dielectric interfaces[J]. *Nature*, 2006, 2: 551-556.
- [2] Brolo A G, Arctander E, Gordon R, *et al.* Nanohole-enhanced Raman scattering[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(10): 2015-2018.
- [3] Kahl M, Voges E. Analysis of plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering on periodic silver structures [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14078-14088.
- [4] Zhang S W, Sun X D, Wu F, *et al.* The role of Fabry-Perot resonance for a periodic array of gold nano-slits[J]. *Journal of Modern Optics*, 2016, 63(11): 1022-1028.
- [5] Ferry E V, Verschuuren M A, Li H B T, *et al.* Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells[J]. *Optics Express*, 2010, 18(S2): A237-A245.
- [6] Feng Shangyuan, Chen Rong, Li Yongzeng, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy of Dangshen decoction[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(1): 121-124.
冯尚源, 陈荣, 李永增, 等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2010, 37(1): 121-124.
- [7] Lin Juqiang, Huang Ruixiang, Li Yongzeng, *et al.* Raman spectroscopy for chick embryo vascular injury with anti-angiogenesis drugs[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(10): 2647-2650.
林居强, 黄瑞香, 李永增, 等. 抗血管生成药物对鸡胚血管作用的拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2009, 36(10): 2647-2650.
- [8] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, 1: 601-626.
- [9] Nie S, Emory S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [10] Wabuyele M B, Vo-Dinh T. Detection of human immunodeficiency virus type 1 DNA sequence using plasmonics nanoprobe[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(23): 7810-7815.
- [11] Chen Xiuli, Wang Guiwen, Yin Xiaolin, *et al.* Single-cell Raman spectral analysis of oxygenated and deoxygenated thalassemia erythrocytes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(10): 2854-2859.
陈秀丽, 王桂文, 尹晓林, 等. 单细胞拉曼光谱分析地中海贫血红细胞的氧合态和去氧态[J]. *光学学报*, 2009, 29(10): 2854-2859.
- [12] Wu Y, Ho H P, Lee R K Y, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering biosensor for DNA detection on nanoparticle island substrates[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(22): 4329-4337.
- [13] Han Hongwen, Yan Xunling, Ban Ge, *et al.* Surface-enhanced Raman spectra analysis of serum from diabetes mellitus and complication[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1122-1125.
韩洪文, 闫循领, 班戈, 等. 糖尿病及并发症血清的表面增强拉曼光谱[J]. *光学学报*, 2009, 29(4): 1122-1125.
- [14] Xu Bin, Lin Manman, Yao Huilu, *et al.* Measurement of hemoglobin concentration of single red blood cell using Raman spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0115003.
徐斌, 林漫漫, 姚辉璐, 等. 拉曼光谱技术测量单个红细胞的血红蛋白浓度[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115003.
- [15] Yang Fang, Zhong Ying, Zhou Hongkun, *et al.* Detection of years of dried tangerine peels based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 033001.
杨方, 钟莹, 周鸿昆, 等. 基于表面增强拉曼光谱技术的陈皮年份检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 033001.
- [16] Culha M, Stokes D, Allain L R, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a self-assembled monolayer for use in gene diagnostics[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(22): 6196-6201.
- [17] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, *et al.* Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Physical Review E*, 2000, 62(3): 4318-4324.
- [18] Tamaru H, Kuwata H, Miyazaki H T, *et al.* Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(10): 1826-1828.
- [19] Le Perche J, Quémerais P, Barbara A, *et al.* Why metallic surfaces with grooves a few nanometers deep and wide may strongly absorb visible light[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(6): 066408.
- [20] Miyazaki H, Kurokawa Y. How can a resonant nanogap enhance optical fields by many orders of magnitude?[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, 14(6): 1565-1576.
- [21] Zhang S W, Liu H T, Mu G G. Electromagnetic enhancement by a single nano-groove in metallic substrate[J]. *Journal*

- of the Optical Society of America A, 2010, 27(7): 1555-1560.
- [22] Zhang Siwen, Liu Haitao, Mu Guoguang. Electromagnetic enhancement by a single subwavelength groove in metallic substrate[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(3): 0310002.
张斯文, 刘海涛, 母国光. 亚波长单金属槽电磁场增强分析[J]. 中国激光, 2011, 38(3): 0310002.
- [23] Zhang S W, Liu H T, Mu G G. Analysis of electromagnetic enhancement by a groove doublet in gold substrate[J]. Optics Letters, 2012, 37(23): 4898-4900.
- [24] Zhang S W, Liu H T, Sun X D. Role of hybrid wave in electromagnetic enhancement by a metallic groove doublet[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2014, 31(6): 1194-1199.
- [25] Zhang S W, Liu H T, Mu G G. Electromagnetic enhancement by a periodic array of nanogrooves in a metallic substrate [J]. Journal of the Optical Society of America A, 2011, 28(5): 879-886.
- [26] Liu H T, Lalanne P. General properties of the surface charge pattern of one-dimensional metallic gratings[J]. Optics Express, 2013, 21(14): 16753-16762.
- [27] Moharam M G, Grann E B, Pommet D A, *et al.* Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1995, 12(5): 1068-1076.
- [28] Li L F. Formulation and comparison of two recursive matrix algorithms for modeling layered diffraction gratings[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1996, 13(5): 1024-1035.
- [29] Palik E D. Handbook of optical constants of solids II[M]. New York: Academic Press, 1985.
- [30] Chang R K, Furtak T E. Surface enhanced Raman scattering[M]. New York: Plenum Press, 1982.
- [31] Yang Zhilin. Studies on properties of metal nanoparticles and electromagnetic mechanisms of surface enhanced Raman scattering form transition metals[D]. Xiamen: Xiamen University, 2006: 78-93.
杨志林. 金属纳米粒子的光学性质及过渡金属表面增强拉曼散射的电磁场机理研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006: 78-93.
- [32] García-Vidal F J, Pendry J B. Collective theory for surface enhanced Raman scattering[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(6): 1163-1166.
- [33] Zhang Keqian, Li Dejie. Electromagnetic theory for microwaves and optoelectronics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1994: 279-293.
张克潜, 李德杰. 微波与光电子学中的电磁理论[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994: 279-293.
- [34] Silberstein E, Lalanne P, Hugonin J P, *et al.* Use of grating theories in integrated optics[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2001, 18(11): 2865-2875.