激光与光电子学进展

非对称耦合纳米双棒近场光谱响应研究

韩颖*, 孙微微, 谷开慧

长春电子科技学院光电科学学院, 吉林 长春 130114

摘要 利用时域有限差分方法,研究了非对称纳米棒二聚体结构中不同端点局域等离激元(LSP)的近场响应。结 果表明,长短棒中存在低频和高频两种模式,低频模式在处于两棒间隙端点处的场强显著强于外侧端点;高频模式 在长棒间隙端点处的场强强于外侧端点,而短棒两端点的场强相同。借助不同纳米棒本征频率差异所对应的电荷 库效应,很好地解释了不同位置的强度响应差异。对于不同端点的振荡频率,研究发现共振纳米棒两端点LSP振 荡频率一致,非共振纳米棒两端点LSP振荡频率不同,并且在非共振棒中,位于两棒间隙位置处的端点的振荡频 率,与共振纳米棒频率更接近。

关键词 表面光学;等离激元;局域等离激元;时域有限差分法;近场光谱表征
 中图分类号 O436 文献标志码 A doi: 10.3788/LOP202158.1724001

Near-Field Spectral Characterization of Asymmetric Coupling Two Nanorods Structures

Han Ying^{*}, Sun Weiwei, Gu Kaihui

College of Optical and Electronical Information, Changchun College of Electronic Technology, Changchun, Jilin 130114, China

Abstract The finite-difference time-domain method characterizes the near-field responses at different ends of the asymmetric nanorod structures. The results show that two modes exist in the long and short rods: low-frequency mode (LFM) and high-frequency mode (HFM). The field enhancement of the LFM at the gap end points is considerably higher than that at the outer end points. For HFM, the intensity at the gap end point of the long rod is stronger than that at the outer end point; however, the intensity at the two end points of the short rod is the same. The difference in the intensity response at different ends of two nanorods is attributed to the charge reservoir effect resulting from the different intrinsic frequencies of the nanorods. Furthermore, the oscillation frequencies of different ends of resonant nanorods and different at nonresonant nanorods. In addition, the oscillation frequency at the gap end point of the nonresonant nanorod is closer to that of the resonant frequency compared with the one at the outer point.

Key words surface optics; plasmonics; localized surface plasmons; finite difference time domain; near-field spectral characterization

OCIS codes 240. 6680; 070. 2465; 250. 5403

收稿日期: 2020-11-28; 修回日期: 2020-12-28; 录用日期: 2021-01-06 基金项目: 吉林省高教科研课题(JGJX2017D346) 通信作者: *273053607@qq.com

1引言

局域等离激元(LSP)是一种电子集体振荡行 为,具有高近场增强和超衍射极限的会聚作用,在生 物传感、非线性光学、光催化、光逻辑运算等领域具 有重要应用^[1-9]。拓展LSP应用的一个重要前提,即 要求能够对LSP光学响应进行准确地表征。以往人 们多通过远场光谱(如:反射谱、散射谱、消光谱等) 来反映结构整体的光学性质^[10-11],从这些谱线中,人 们可以获得结构LSP共振峰位置和强度等信息,因 而远场光谱成为人们了解LSP性质的途径之一。

近年来,随着近场表征手段的出现与发展,人 们注意到在宏观尺度上表现为统一响应的结构,在 纳米尺度上其不同位置实际上可能存在不同的频 率和强度响应。Hensen等^[12]对纳米谐振腔中存在 的等离激元模式进行近场表征的过程中发现,远场 谱中显示出只存在单一模式的纳米谐振腔,不同空 间位置的激发热点具有不同的Q因子和共振频率。 Mårsell 等^[13]使用宽频超短脉冲激发一个长度为 600 nm 的银纳米结构,由于结构中的两个光谱分离 但空间重叠的模式被激发,其两端的动力学演化信 号存在显著差异。Xu等^[14]在研究单一纳米蝴蝶结 结构时发现,同一结构中不同激发热点会对应不同 的去相位时间,进而会导致不同位置存在不同Q因 子。可以看到,对结构进行纳米尺度上的表征,将 会帮助人们从更微观的角度揭示局域场的特性,并 能够在很大程度上弥补远场表征的不足。

直接实现纳米尺度上LSP共振频率等光学响 应的空间分辨率表征和直接测量是一项非常具有 挑战性的工作。目前获得纳米尺度局域热点光学 响应的一种有效方式,即采用对LSP激发点动力学 演化进行干涉时间分辨表征,随后通过傅里叶变换 获取激发点频率和强度信息。例如,Aeschlimann 等[15]利用此种技术获取随机纳米结构不同位置的 时间分辨信息后,利用傅里叶变换方法,获得了不 同位置处的结构响应信息,结果发现不同位置存在 频率差异。Hensen等^[12]借助干涉时间分辨技术,发 现了纳米谐振腔中实际存在多个频率重叠的模式, 并且揭示出不同模式在结构响应中的贡献。然而, 以往的研究对象多是关注单一结构中存在的多个 复杂模式,或是关注复杂随机结构中多个模式之间 的相互作用,缺少对于具有不同共振模式、确定形 状的纳米结构之间耦合场的高空间分辨研究[12,15]。 而后者对于提升人们对模式耦合的直观认识,定量 表征模式耦合对纳米结构不同位置响应影响的差 异具有重要作用。

为了进一步探究LSP模式的相互作用情况,特 别是具有确定形状、不同共振模式的结构之间不同 局域位置模式响应的差异,本文开展了由长棒(Rl) 与短棒(Rs)组成的非对称二聚体结构不同局域位 置近电场响应的研究。借助不同局域位置LSPs动 力学演化信息,实现了对同一结构不同位置处频谱 响应的高空间分辨表征。研究发现,非对称纳米棒 二聚体结构的4个端点都表现出了低频模式 (LFM)和高频模式(HFM)。对不同位置模式强度 的研究表明,对于LFM,Rl与Rs两个棒中心处端点 强度相较于外侧有更强的场强;对于HFM,Rs中两 端点强度几乎没有差异。通过不同纳米棒本征频 率差异所引起的电荷库效应,可以很好地解释不同 位置的强度响应差异。对于不同位置LSP振荡频 率响应的研究发现,共振纳米棒两端点的振荡频率 一致,非共振棒两端点振荡频率具有显著差异。并 且,非共振棒中位于两个棒间隙端点振荡频率与共 振棒频率更接近。

2 仿真设置

模拟基于时域有限差分方法进行。两个纳米 棒结构纵向长度(沿x轴方向)分别为240 nm 和 110 nm,棒沿 y轴和z轴方向的宽度都为 40 nm,结 构示意图如图1(a)和图1(b)所示。两个棒之间的 距离设置为g。设计结构过程中,考虑了样品实际 加工的便捷性以及参数的可控性,该参数结构可利 用电子束刻蚀等微纳加工方式进行精确制备[16]。 结构材料选择为金,其光学参数取自 Johnson 和 Christy数据^[17]。金结构周围为均匀计算网格,计算 网格精度为2nm×2nm×2nm,结构整体模拟区域 $x \times y \times z$ 的尺寸为1.5 µm×1 µm×1 µm。使用全 场散射场光源,沿z轴负向对结构进行激发,在全场 散射场光源区域内,入射光波为均匀平面波,电场 偏振方向沿x轴。结构远场光谱响应使用散射监视 器组进行记录。结构近场动力学演化利用时间点 监视器进行表征。4个时间监视器,分别被放置在 了长棒右侧(L1点)、长棒左侧(L2点)、短棒左侧 (S1点)和短棒右侧(S2点)端点处。监视器距离结 构上表面 5 nm。模拟参数已经进行了收敛性 测试。



图1 非对称纳米双棒结构示意图及其远场散射谱图。(a)结构主视图;(b)结构*xz*面视图;(c) Rl单独存在、Rs单独存在以及 非对称二聚体结构 $g = 40 \text{ nm} \pi g = 120 \text{ nm}$ (倒三角点线)时,结构远场散射谱图

Fig. 1 Structural schematic of asymmetric two nanorods and far field scattering spectra. (a) Top view of structure; (b) xz view of structure; (c) far field scattering spectra of Rl alone, Rs alone and asymmetric nanorod dimers with g = 40 nm and g = 120 nm

3 分析与讨论

当单一纳米棒以及两个纳米棒共同存在时,结 构的远场散射光谱响应如图1(c)所示,可以看到: 在短棒 Rs 和长棒 Rl 单独存在时,其结构各自只存 在一个散射峰,分别位于约620 nm 和940 nm 附近, 如图中矩形点线和圆形点线所示:当Rl和Rs同时 存在时,其散射光谱如图1(c)中正三角点线(g= 40 nm)和倒三角点线(g = 120 nm)所示。两个纳 米棒间距g = 120 nm时, HFM 共振频率相比单一 纳米棒时发生轻微蓝移,LFM 共振频率发生轻微红 移,且两个模式对应的强度都略微增加。从散射谱 中可以看出,g=120 nm的情况下,两个结构之间 存在着较为明显的相互作用。当结构间距减小至 40 nm时(图中正三角点线所示),HFM对应波长与 单一结构相比未发生显著变化,但强度降低。而 LFM 共振频率继续发生红移, 且强度相比于 120 nm的情况(图中倒三角点线)有所提升。通过 图 1(c) 所示的远场散射光谱图可以看出, 两个结构 ag = 120 nm 和 40 nm 条件下都发生了耦合作用,且对 LFM 和 HFM 的共振峰强度和波长都产生了 一定的影响。然而,仅通过图1(c)所示的远场光谱 无法进一步分析不同棒对于不同模式的贡献,以及 模式响应变化的机制。

为了更加准确地表征非对称耦合纳米双棒光 学响应并深入揭示其作用机制,需要进一步通过近 场光谱图比较来研究同一纳米结构不同端点的光 学响应及其差异。数据处理过程如下:首先,通过 时间点监视器获得不同局域位置LSP的动力学演 化曲线图,随后对演化曲线进行傅里叶变换获得其 频率谱图;进一步,将纳米结构局域点近场频谱响 应图与光源频谱响应图相除,获得对应位置处的电 场增强谱图。图2所示为Rl和Rs单独存在时(正三 角点线),以及g=40 nm时,4个点对应的近场增强 谱图,图中E/E。表示场增强强度比。在Rl单独存 在时「如图2(a)中正三角点线所示],其结构只存在 一个明显的波长位于约944 nm的LFM 共振峰,其 强度约为23.5。当长棒和短棒同时存在时,L2点和 L1点的近场响应分别如图2(a)中矩形点线和圆形 点线所示。可以看到,随着短棒的引入,L2和L1点 的近场光谱中都显示出LFM 和 HFM 两个共振峰, 但是两点间同一模式的强度存在差异。对于LFM, L1对应场增强强度比约为24.5,相较于单一R1棒 时,强度有所提升;L2点对应场增强强度比约为 22.5,相较于单一Rl棒时,强度有所降低。对于 HFM 而言,L1 对应场增强强度比约为4.7,L2 对应 场增强强度比约为3,L1强度同样高于L2。图2(b) 所示为Rs棒两端S1和S2点的近场增强光谱响应 图。在Rs单独存在时[如图2(b)中正三角点线所 示],结构在624 nm 处存在一个HFM 共振峰,近场 增强强度约为13。当两个棒共同作用时,Rs棒左侧 S1点(圆形点线所示)和右侧S2点(矩形点线所示) 都出现HFM和LFM共振峰。对于LFM,S1点对 应场增强强度比约为9,S2点对应强度比约为6,S1



图2 长短棒在 g=40 nm 条件下不同位置的近场光谱图(插图为结构示意图,图中点标注出了L1,L2,S1,S2各点位置)。 (a)长棒(R1)左(L2点)右(L1点)位置近场光谱图,其中正三角点线为长棒单独存在下的近场光谱图,此时L1和L2点响 应完全相同;(b)短棒(Rs)左(S1点)右(S2点)位置近场光谱图,其中正三角点线为短棒单独存在下的近场光谱图,此时 S1和S2点响应完全相同

Fig. 2 Near field spectra of the asymmetric nanorod dimers with g=40 nm, in which the insets show the morphology of the asymmetric nanorod dimers and label the location of L1, L2, S1 and, S2, respectively, by dots at the end of each rod.
(a) Near field spectra of L1 and L2 of R1, in which the triangle spot-line represents the near field spectrum with the case of R1 alone, and the near field responses of L1 and L2, in this case, are identical; (b) near field spectra of S1 and S2 of Rs, in which the triangle spot-line represents the near field responses of S1 and S2, in this case, are identical

点的场增强强度高于S2点。对于HFM,S1和S2点 对应的场增强强度比相同(约10),并且与单独Rs 存在时(约13)相比,强度降低。

可以注意到,Rl中L1点对应两个模式的场强 都高于L2点,而S1点只有在LFM条件下对应的 强度高于S2点,对于HFM,两点强度没有显著差 异。对于LFM 和HFM 模式在 Rl 和 Rs 中不同点表 现的变化差异,我们将其归因于Rl和Rs的本征频 率不同所致。当纳米结构对应低频振荡模式时,其 内部电荷无法有效跟随高频模式振荡;相反,当纳 米结构对应高频率的本征振荡模式时,其可以跟随 低频模式振荡,且能够为低频振荡模式振荡提供额 外的能量,这一效应被称之为"电荷库"效应[18-19]。 根据此效应可以很好地解释 R1和 Rs 中不同点表现 的变化差异:Rl对应的本征模式为低频振荡模式, 而Rs对应的本征模式为高频振荡模式。R1中电荷 无法有效跟随Rs对应的HFM进行振荡,进而使得 R1无法对Rs本征高频振荡模式产生显著影响,从而 导致Rs棒中的S1点和S2点对应的HFM的强度未 产生显著差异。相反,高频模式结构中的电荷可以 跟随低频模式振荡,Rs棒可以对Rl棒中的LFM振 荡产生影响,进而导致L1点强度增强。

为了揭示非对称纳米棒二聚体结构不同端点 近场响应的变化规律,开展了Rl和Rs中不同点在 改变g情况下的近场增强变化情况的研究。图 3(a) 和图 3(b)所示为L2和L1点强度随g变化的近场光 谱图。可以看到,随着g从120 nm不断减小到 40 nm, L2点和L1点中对应的HFM强度都随着g 的减小而增强。LFM模式强度的变化趋势则在二 者之间产生差异:L1点中的LFM模式的强度逐渐 增强[如图 3(a)中插图所示];L2点中LFM强度随 着g减小而逐渐减弱[如图3(b)中右上插图所示]。 L1和L2点强度变化差异主要是因为对应高频振荡 的 Rs棒的引入使得 L1 和 S1 点发生耦合,导致 L1 点受到库仑作用而产生更高的近场增强强度所致。 图 3(b)右下侧插图给出非对称双棒结构z方向的电 场分量E₂图。当L1点汇聚正电荷时,与其对应的 感应负电荷一部分来自L2点,一部分来自S1点。 随着g值的减小,L1和S1点之间的耦合作用增强, S1点可以为L1点贡献更多的感应负电荷以支持L1 振荡,而此时,L2点所需提供的负电荷就随之减少, 从而使得L2点强度逐渐下降。图3(c)和图3(d)为 Rs中S1点和S2点在不同g条件下的近场增强光谱 图。从图中可以看出,S1点和S2点中LFM的强度 有明显不同:S1点中的LFM场增强强度比在g= 120 nm 时约为4.5, 而随着g减小至40 nm 时, 其强 度比升高至9左右。S2中的LFM场增强强度比在 g=120 nm 时约为4, 在 g减小到 40 nm 时, 其强度比



图 3 不同 g 值下 4 个点的近场强度光谱图。(a) L1; (b) L2; (c) S1; (d) S2 Fig. 3 Near field spectra of L1, L2, S1 and S2 with various of gap size g. (a) L1; (b) L2; (c) S1; (d) S2

仅升高至约6。S1中LFM存在更高近场强度的原因 是S1与L1点之间存在库仑相互作用^[19]。随着g从 120 nm减小至40 nm,S1点和S2点中的HFM强度 逐渐减弱,并且两点对应的强度没有显著差异。这 也进一步揭示了图1(c)中HFM模式强度在g= 40 nm时低于g=120 nm时的原因,即Rs棒中对应 的HFM强度下降。总的来看,对于LFM模式,位于 两棒中心位置的L1和S1点强度,要高于两棒外侧 L2点和S2点强度。对于HFM模式,L1强度高于 L2,而S1与S2点强度相同。

除强度以外,同一纳米结构不同位置激发点的 振荡频率也是值得人们非常关注的一个性质,并且 对于LSP应用具有重要的影响。为此,探究了不同 g值对应的各点振荡频率特性。为了能够更加清晰 地呈现各点振荡频率的差异,提取了4个点中LFM [图4(a)]和HFM[图4(b)]对应的峰值位置,如图4 所示。可以看到随着g的减小,4个点对应LSPs的 振荡频率都表现出了红移。这是由于两棒间隙处 的尖端对应异号电荷[如图3(b)中插图所示],随着 两棒间距g的减小,双棒之间异号电荷库仑作用增 强,从而使得对应异号电荷更容易发生分离,即对 应模式电场恢复力减弱,共振波长发生红移[20]。此 外,从图4(a)中可以看到,对于LFM模式(Rl棒本 征模式),不同g条件下L1点和L2点的共振频率完 全一致。图4(b)给出HFM对应峰值位置图,从中 可以看到,图中正三角点线和倒三角点线几乎完全 重合,也就是说S1点和S2点在HFM条件下(Rs棒 本征模式),振荡频率几乎相同。需要说明的是,在 图 4(b)中,g=40 nm条件时 S1 点和 S2 点振荡频率 存在偏差。这是因为Rl和Rs之间较小的间距,使 得两个棒之间异号电荷库仑作用增强,从而导致S1 和S2频率出现了微小差异。此外,比较图4中所示 的4个点的共振频率可以发现,对于LFM振荡模式 [图4(a)],S1点对应的振荡频率更接近于L1和L2 点频率,即更接近于Rl本征振荡频率。对于HFM 振荡模式[图4(b)],L1点振荡频率更接近于S1和 S2点的对应频率,即更接近于Rs对应的本征振荡 频率。从图4中可以得到以下结论:1)对于某一个 棒在共振条件下(Rl棒对应LFM模式,而Rs棒对应 HFM),棒中两个端点的振荡频率几乎一致,而非共 振棒两端点的振荡频率存在显著差异;2)非共振棒 中,位于两个非对称纳米棒中心位置处端点(即L1



图4 不同g值条件下,4个点对应的LFM和HFM的峰值位置图。(a)LFM;(b)HFM

Fig. 4 Peak positions of LFM and HFM of L1, L2, S1 and S2 with various of gap size g. (a) LFM; (b) HFM

和 S1 点)的振荡频率更靠近共振棒的本征振荡频率。

4 结 论

开展了非对称纳米双棒结构不同位置近场响 应的空间分辨率研究。研究结果表明,双棒4个端 点的近场响应频谱都包含LFM和HFM两个模式。 对于LFM,由于两个棒之间的库仑作用,两棒间隙 点(L1和S1)对应的强度高于外侧端点(L2和S2)。 而对于HFM,由于Rl与Rs两棒对应的本征频率存 在差异,Rl中的L1点强度高于L2点,而Rs中的S1 点强度与S2点强度相同。对于不同端点的振荡频 率的研究表明,共振纳米棒两端点LSP振荡频率一 致,非共振纳米棒两端点LSPs振荡频率不同;并且 非共振棒中,位于两棒间隙位置处端点(L1或S1 点)的振荡频率,与共振纳米棒频率更相近。以上 研究为基于等离激元的纳米激光器、生物传感、表 面增强拉曼散射等研究提供了一定的思路,也为非 对称纳米结构的进一步应用提供了参考。

参考文献

- Furube A, Hashimoto S. Insight into plasmonic hotelectron transfer and plasmon molecular drive: new dimensions in energy conversion and nanofabrication [J]. NPG Asia Materials, 2017, 9(12): e454.
- [2] Zhang W J, Gao L, Wei H, et al. Modulation of propagating surface plasmons[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(14): 147302.
 张文君,高龙,魏红,等.表面等离激元传播的调制 [J]. 物理学报, 2019, 68(14): 147302.
- [3] Li P. Research progress of plasmonic nanofocusing
 [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(14): 146201.
 李盼.表面等离激元纳米聚焦研究进展[J]. 物理学

报,2019,68(14):146201.

- [4] Yu H K, Liu B D, Wu W L, et al. Surface plasmaons enhanced light-matter interactions[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(14): 149101.
 虞华康,刘伯东,吴婉玲,等.表面等离激元增强的 光和物质相互作用[J].物理学报, 2019, 68(14): 149101.
- [5] Liu J G, Zhang H, Link S, et al. Relaxation of plasmon-induced hot carriers[J]. ACS Photonics, 2018, 5(7): 2584-2595.
- [6] Xu Y, Bian J, Zhang W H. Principles and processes of nanometric localized-surface-plasmonic optical sensors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 202407.
 徐娅,边捷,张伟华.局域表面等离激元纳米光学传 感器的原理与进展[J].激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 202407.
- [7] Sun Q, Zu S, Ueno K, et al. Applications of ultrafast photoemission electron microscopy in nanophotonics[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 0508001.

孙泉,祖帅,上野贡生,等.超快光电子显微技术在
纳米光子学中的应用[J].中国激光,2019,46(5):
0508001.

- [8] Zhi T, Tao T, Liu B, et al. Surface plasmon semiconductor nanolaser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701010.
 智婷,陶涛,刘斌,等.表面等离激元半导体纳米激 光器[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701010.
- [9] Liang J, Liu X, Zhou L. Application of plasmon photothermal effect in solar vapor generation[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 202405.

梁洁,刘鑫,周林.等离激元光热效应的新应用:太阳能蒸气产生[J].激光与光电子学进展,2019,56

第 58 卷 第 17 期/2021 年 9 月/激光与光电子学进展

(20): 202405.

- [10] Gómez D E, Teo Z Q, Altissimo M, et al. The dark side of plasmonics[J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3722-3728.
- [11] Prodan E, Radloff C, Halas N J, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures[J]. Science, 2003, 302 (5644): 419-422.
- [12] Hensen M, Huber B, Friedrich D, et al. Spatial variations in femtosecond field dynamics within a plasmonic nanoresonator mode[J]. Nano Letters, 2019, 19(7): 4651-4658.
- [13] Mårsell E, Losquin A, Svärd R, et al. Nanoscale imaging of local few-femtosecond near-field dynamics within a single plasmonic nanoantenna[J]. Nano Letters, 2015, 15(10): 6601-6608.
- [14] Xu Y, Qin Y L, Ji B Y, et al. Polarization manipulated femtosecond localized surface plasmon dephasing time in an individual bowtie structure[J]. Optics Express, 2020, 28(7): 9310-9319.
- [15] Aeschlimann M, Brixner T, Fischer A, et al.

Determination of local optical response functions of nanostructures with increasing complexity by using single and coupled Lorentzian oscillator models[J]. Applied Physics B, 2016, 122(7): 199.

- [16] Carli M, Zilio P, Garoli D, et al. Sub-wavelength confinement of the orbital angular momentum of light probed by plasmonic nanoantennae resonances[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9371: 937117.
- [17] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals[J]. Physical Review B, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [18] Ji B Y, Qin J, Hao Z Q, et al. Features of local electric field excitation in asymmetric nanocross illuminated by ultrafast laser pulse[J]. Plasmonics, 2015, 10(6): 1573-1580.
- [19] Hrelescu C, Sau T K, Rogach A L, et al. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars[J]. Nano Letters, 2011, 11 (2): 402-407.
- [20] Maier S A. Plasmonics fundamental and applications[M]. New York: Springer, 2007.