

金纳米光栅调控单个介质颗粒的光散射研究

刘心悦, 麦倩, 严佳豪*, 李宝军**

暨南大学纳米光子学研究院, 广东 广州 511443

摘要 实现对单颗粒的纳米尺度电极搭建, 同时进行光谱表征和调控对构建纳米光电器件具有重要意义。提出并制备金(Au)纳米叉指电极搭载钛酸钡(BaTiO_3)纳米颗粒结构, 物理上将集体光栅表面等离激元模式与 BaTiO_3 纳米颗粒的米氏共振以及 Au- BaTiO_3 界面局域表面等离共振模式耦合, 实现了电极搭载直径 200 nm 以下 BaTiO_3 单颗粒的散射调控和表征。该平台利用光栅结构作为“背景屏幕”, 克服了电极结构对单个纳米颗粒散射谱的杂光干扰, 解决了对单个颗粒加电难以探测其散射的难题。该纳米像素直径小于 200 nm, 散射谱可实现依赖于光栅尺寸和偏振的可见光波段可调, 为后续构建基于单个纳米颗粒的光电调谐器件提供了方案。

关键词 散射; 纳米颗粒; 纳米光栅; 米氏共振; 表面等离激元共振

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1429001

Research on Optical Scattering of Individual Dielectric Particles Controlled by Gold Nano-Gratings

Liu Xinyue, Mai Qian, Yan Jiahao*, Li Baojun**

Institute of Nanophotonics, Jinan University, Guangzhou 511443, Guangdong, China

Abstract Constructing a nanoelectrode for an individual nanoparticle and realizing the spectral characterization and modulation simultaneously have profound significances for fabricating nano-optoelectronic devices. This paper proposes and prepares the nanostructure made up of gold (Au) interdigital electrodes loaded with barium titanate (BaTiO_3) nanoparticles, thereby physically couples surface plasmon polariton mode of collective grating with Mie resonance of BaTiO_3 nanoparticles and local surface plasmon resonance mode at the interface of Au- BaTiO_3 . Therefore, the scattering modulation and characterization of individual BaTiO_3 nanoparticles with a diameter less than 200 nm loaded on interdigital electrodes are realized. The platform uses the grating structure as the "background screen", which overcomes the undesired scattering signal from the whole electrode structure and solves the problem for detecting the scattering signal of individual nanoparticle when combined with electrodes. BaTiO_3 nanoparticle-based nanopixels with diameters less than 200 nm exhibit tunable scattering spectra in the visible range depending on grating size and polarization, which provides an approach for further building tunable optoelectronic devices based on single nanoparticle.

Key words scattering; nanoparticle; nano-grating; Mie resonance; surface plasmon resonance

1 引言

颗粒对光的散射和吸收是光与物质相互作用的重要特征。单个纳米颗粒(NPs)是光子器件应用中的最小功能单位,可作为纳米天线用于光场调控、生化传感和生物过程示踪等。暗场散射谱被广泛用于表征单个纳米结构的光学共振,进而反映该结构的尺寸、材料性质、动力学过程及与周围环境相互作用的信息等,且暗场散射信号因信噪比高、背景干扰小、放大效率高和空

间分辨率高在超灵敏实时分析中有广泛的应用^[1-2]。单颗粒暗场散射表征便于极小尺度结构在可见光波段的光学响应研究,如颗粒共振线宽研究、共振波长研究等,进而可以用来实时监控颗粒的物理变化或化学/电化学反应进程,实现对单分子的分析检测^[3-5]。

单颗粒暗场散射表征使研究纳米颗粒突破衍射极限的光场局域能力成为可能,而这种纳米光场局域依赖于局域表面等离共振(LSPR)和米氏(Mie)共振

收稿日期: 2022-01-04; 修回日期: 2022-02-09; 录用日期: 2022-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(62005096, 62105121)、暨南大学中央高校基本科研业务费(21621021, 21620332)

通信作者: *jhyan@jnu.edu.cn; **baojunli@jnu.edu.cn

两种方式。当入射光子频率与金属纳米粒子表面自由电子的振荡频率匹配时,金属纳米结构会在特定范围内对光子能量产生很强的吸收和散射作用,即 LSPR 现象。LSPR 具有较强的局部电场增强效应,会产生尖锐的光谱吸收和散射峰,且仅在等离子体结构表面附近对局部电场有高灵敏度^[6-8],在光电子传感、气体传感、生物传感、能量收集、亚波长光学成像等领域有着广泛的应用^[9-11]。近年来,研究者也在积极探索其他可在亚波长尺度上实现光场调控的材料。全介质纳米材料,如硅、锗、钛酸钡(BaTiO_3)等,是另一类纳米尺度下可有效增强光与物质的相互作用的材料。其具有欧姆热损耗极低、材料库丰富等优点,且在可见光波段可同时产生强电偶极(electric dipole, ED)和磁偶极(magnetic dipole, MD)共振,即 Mie 共振。Mie 共振利用局域化的介质共振,可以实现对信号角度和偏振特性的局部控制^[12-14]。Mie 共振的应用近几年已经从单颗粒拓展到阵列结构^[15],例如:Bonod 等^[16]报道了一种基于支持电磁 Mie 共振的硅纳米颗粒的全介质彩色超表面,该技术成本低,色彩显示可覆盖整个可见光光谱;Cai 等^[17]展示了在硅超表面中的电场诱导二次谐波增强及其可调谐性。

更重要的是,LSPR 和 Mie 共振的提出,为纳米尺度单颗粒的电调谐光响应提供了思路^[18-22]。然而目前这方面的研究仍未有太多进展,现有的电调谐光响应多基于微米尺度,包括微米级单个结构或由纳米单元构成的微米尺度阵列^[23-26]。因此,实现对单个纳米颗粒光散射的电调谐仍具有挑战性。考虑引入纳米尺度的金属电极,同时又不让纳米金属电极的散射光遮盖单颗粒的散射光,是实现单颗粒光散射进行动态调谐的关键。表面等离极化激元(SPP)是金属表面的自由电子与光子相互作用产生的可沿金属表面传播的非辐射电磁共振模式,在发光器件、传感器件和光通信领域有着广泛的应用^[27-31]。金(Au)纳米光栅是一种具有 SPP 特性的光栅纳米结构^[32-33],很多研究者并没有注意到纳米光栅可进一步加工成叉指电极并搭载纳米颗粒,从而可能实现电调谐的散射表征。这种叉指电极光栅结构的 SPP 可以极大地减弱背景散射光,减少对颗粒散射光的遮盖,又可以通过调节光栅的结构参数和入射光偏振态实现对 BaTiO_3 单颗粒散射谱的多维度调谐^[34]。

基于此,本文采用电子束曝光(EBL)法制备不同重复周期的 Au 纳米光栅作为叉指电极,将直径在 200 nm 以下的 BaTiO_3 纳米颗粒通过滴涂的方式负载到电极上。当未搭载纳米颗粒时,Au 光栅在白光入射下能够产生辐射型的光栅衍射模式和非辐射型的 SPP 模式,并能够通过光栅周期予以调节;搭载 BaTiO_3 纳米颗粒后,光栅 SPP 模式和 BaTiO_3 的 Mie 共振及 Au- BaTiO_3 界面处产生的 LSPR 模式耦合,从而能够将 SPP 耦合到远场,与光栅的衍射级一同被物镜收集,构成了最终的光谱响应。这种复合纳米结构将光栅的散射作为“暗背景”,未对纳米颗粒的散射造成遮挡,从而

便于对单个颗粒的电调谐散射谱进行探测,实现了对 BaTiO_3 单颗粒的散射谱表征以及依赖于光栅尺寸和偏振的散射谱裁剪。所研究的光栅与单颗粒光场耦合规律可以拓展到多种颗粒与多种电极的结构设计,为光电纳米器件的发展提供思路。

2 结构与制备

以氧化层厚度为 300 nm 的硅/氧化硅(Si/SiO_2)作为衬底,首先采用 EBL、电子束蒸镀等工艺制备 Au 纳米光栅,并将其作为叉指电极,制备流程如图 1(a)所示。分别用丙酮、乙醇和去离子水清洗 Si/SiO_2 衬底,将电子束光刻胶聚甲基丙烯酸酯(PMMA)旋涂在烘干后的衬底上,旋涂转速为 3000 r/min,时间为 1 min,旋涂厚度约为 200 nm;旋涂后将样品放在加热板上用 100 °C 烘干,再冷却至室温,根据预先设计的叉指电极图案将旋涂光刻胶后的样品进行电子束曝光;利用电子束蒸镀,在上述基材上先沉积 5 nm 的钛(Ti)薄膜,用来增加 Au 层和衬底之间的黏附性,进而沉积 100 nm 的 Au 薄膜;最后在丙酮溶剂中借助超声清洗设备辅助溶解掉剩余的 PMMA,从而去除蒸镀在 PMMA 上的 Au 膜。实验所制备 Au 纳米光栅的每个 Au 电极线宽控制在 90~190 nm,相邻两电极线的间隙控制在 100~690 nm。

在 Au 叉指电极上进一步搭载 BaTiO_3 纳米颗粒。将适宜低质量浓度的 BaTiO_3 颗粒均匀分散在去离子水中形成颗粒悬浊液,取一滴纳米颗粒悬浊液滴于 Au 纳米光栅样品上,在 60 °C 下加热烘干。整个纳米结构如图 1(b)所示,尺寸较小的颗粒由于毛细作用,有大概率陷在两 Au 电极所构成的纳米狭缝内,尺寸较大的颗粒则会搭载在两电极间纳米狭缝的上表面。纳米颗粒的直径定义为 d ,光栅周期定义为 p ,Au 电极线宽定义为 w ,Au 电极间距和高度分别用 g 、 h 来表示。

3 实验结果与讨论

3.1 Au 纳米光栅的光散射特性

首先对未搭载颗粒的 Au 纳米光栅光散射特性进行研究,不同于传统光栅研究采用的单一角度平面波入射,这里通过暗场物镜实现 53°圆锥角白光入射,入射光偏振方向垂直于 Au 纳米线方向。采用圆锥角斜入射与商用暗场显微镜物镜兼容,便于后续进行纳米尺度单颗粒的散射表征。图 2(a)展示了不同结构周期的 Au 纳米光栅的暗场光学图和扫描电子显微镜(SEM)图。5 组 Au 纳米光栅周期 p 分别为 290、340、390、590、690 nm,相同周期的 Au 纳米光栅又包含有 3 个不同的 Au 阵列线宽 w 。光栅周期结构的命名方式为 p 值在前, w 值在后,例如周期为 290 nm、线宽为 110 nm 的光栅命名为 $p290w110$ 。光学图表明 Au 纳米阵列的散射光从蓝紫色过渡到橙黄色,证明了其散射光谱在可见光波段由短波向长波的移动。为进一步研究不同周期的 Au 纳米光栅的光谱特性,测试了各光栅在横磁(TM)偏振下的散射谱,如图 2(b)所示,同一

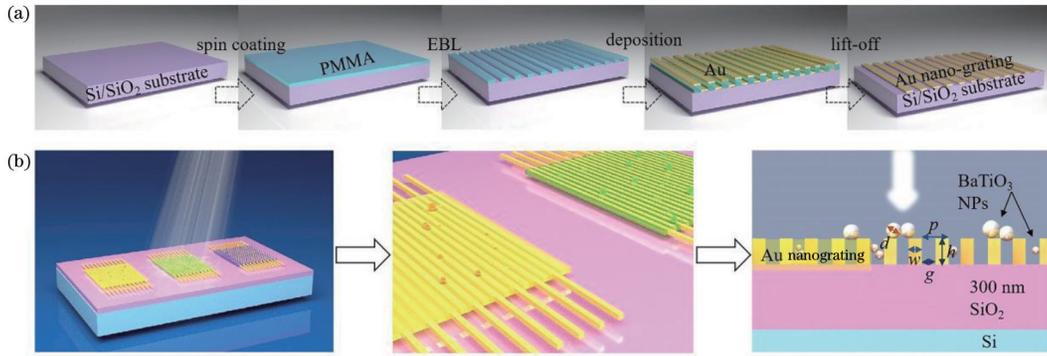


图 1 光栅搭载纳米颗粒结构。(a) Au 纳米光栅制备流程图; (b) Au 纳米光栅搭载 BaTiO₃ 颗粒结构示意图

Fig. 1 Structure of nanoparticles on grating. (a) Fabrication process of Au nanograting; (b) schematic diagram of BaTiO₃ nanoparticles loaded on Au nanograting

周期的 Au 纳米光栅的散射谱共振峰位大致相同。结合图 2(a) 所示的暗场光学图, 可以看出光栅占空比只影响散射强度而对峰位几乎没有影响。随着周期变大, 散射谱的峰位逐渐红移。图 2(c) 为相应的

CIE1931 色度图, 虚线框内圈出 Au 纳米光栅散射所覆盖的 RGB 色域, 可以看出色度图内的颜色与暗场散射图的颜色基本保持一致, 证明光栅可以通过改变周期实现颜色可调及散射光谱峰位和线宽可调。

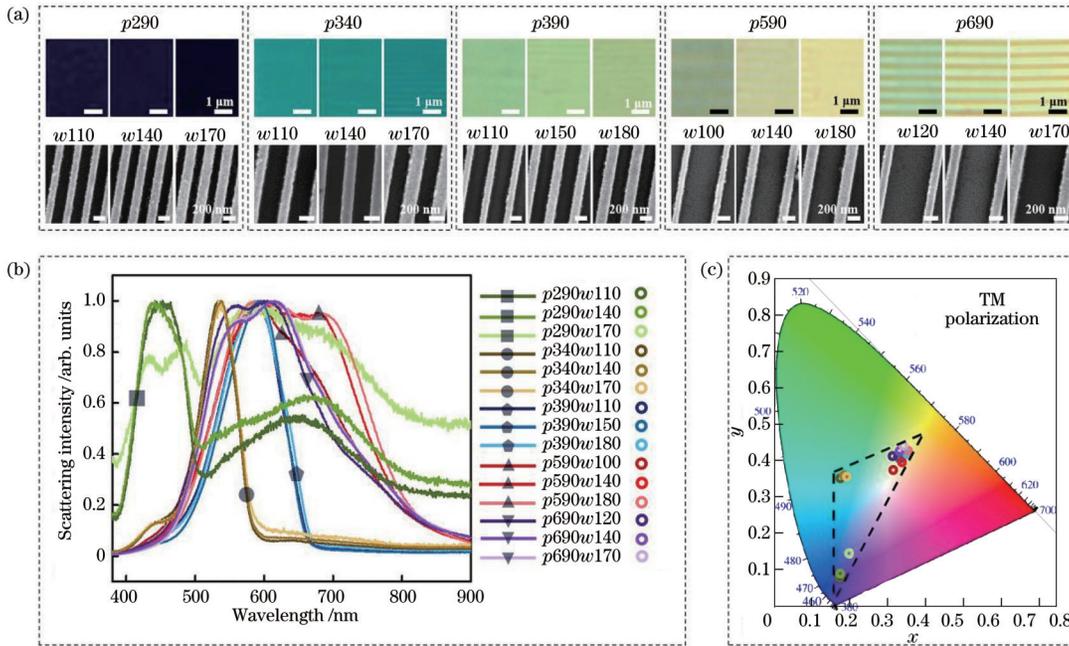


图 2 不同周期 Au 纳米光栅的形貌和光学性质。(a) 暗场光学图和 SEM 图; (b) TM 偏振光下的暗场散射谱; (c) TM 偏振入射光下暗场散射对应的色度图

Fig. 2 Morphologies and optical properties of Au nanograting with different periodic constants. (a) Dark-field optical images and SEM images; (b) dark-field scattering spectra under TM-polarized incident light; (c) chromaticity diagram corresponding to dark-field scattering under TM-polarized incident light

对不同周期和占空比的 Au 光栅结构的暗场光散射进行原理分析。图 3(a) 为在不同角度白光入射下的光栅结构示意图。对于入射角为 $\theta=53^\circ$, 方位角为 φ 的入射光波矢 $k_{inc}^{[34]}$ 为

$$k_{inc} = (k_x, k_y, k_z) = k_0(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) = k_0(0.8 \cos \varphi, 0.8 \sin \varphi, 0.6), \quad (1)$$

式中: k_0 为入射光在真空中的波矢的大小。光栅可产

生不同的衍射级, 对于一维周期结构的光栅耦合来说, 在入射波作用下, 会产生多级布拉格谐波耦合到空气和介质中, 包括反射主谐波、衍射以及消逝谐波, 所产生的布拉格谐波波矢 $k_g^{[34]}$ 为

$$k_g = (k_{g,x}, k_y, -k_{g,z}) = \left[k_x + \frac{2\pi g}{p}, k_y, -\sqrt{k_0^2 - \left(k_x + \frac{2\pi g}{p}\right)^2 - k_y^2} \right], \quad (2)$$

式中： p 为光栅周期； g 为衍射级数，反射主谐波 $g=0$ ，衍射波和倏逝波 $g=\pm 1, \pm 2, \dots, \pm G$ 。本工作采用的是 $\theta=53^\circ$ 圆锥角白光入射，根据本文实验条件，入射光源可分解为平行于光栅结构入射的平面波和垂直于光栅结构的平面波，垂直状态下方位角 $\varphi=0^\circ$ ，平行状态下方位角 $\varphi=90^\circ$ 。以入射波长 $\lambda=600\text{ nm}$ 为例， k_{inc} 的 x 分量的大小 $k_x=2\pi/750\text{ rad/nm}$ ，而光栅波矢的大小 $K=2\pi/p$ 。根据光栅的衍射特性，只有 $|k_{\text{inc}}|>k_x+gK$ 时才能产生衍射，反之，光场以倏逝波的形式耦合进光栅结构，即产生 SPP。首先分析 $\varphi=0^\circ$ 的情况，对于周期 $p=290\text{ nm}$ 的光栅结构，0 级反射无法被暗场物镜收集，-1 级衍射有 $k_{-1,x}>|k_{\text{inc}}|$ ，1 级衍射也有 $k_{1,x}>|k_{\text{inc}}|$ ，从而无法产生散射，若减小入射波长，则更易于散射的产生，这解释了图 2(a) 中的极弱蓝紫色散射光；当周期增大到一定值，如 $p=590\text{ nm}$ 时，0 级和 1 级衍射仍无法产生散射，但 -1 级衍射可以产生散射，若入射光波长减小则更容易在较小周期下产生散射，这解释了图 2(a) 所展现的黄色散射光。进一步分析 φ 不为 0° 的情

况，以 φ 无限接近 90° 为例，此时 $|k_{\text{inc}}|=k_x\approx 0$ ，斜入射下一定有 $k_x+gK>|k_{\text{inc}}|$ ，较垂直方位角更不容易产生散射，因此 Au 光栅在暗场物镜入射光激发下的散射行为主要由 $\varphi=0^\circ$ 的分量贡献。因此，光栅周期越大，占空比越大，且入射光的入射角越小，衍射的中心波长越大。若进一步改变入射光的偏振态，在电场矢量 E 平行于光栅结构的横电 (TE) 偏振光入射下，光栅散射光学图像较之 TM 偏振下的图像亮度更高，如图 3(b) 所示。产生该现象的原因是，在 TM 偏振入射光下，光栅的上下表面都可以激发 SPP 模，当入射光波长大于光栅周期时会出现共振透射情况。然而 TE 偏振入射光在金属光栅结构中不能形成表面模，且在 Au 电极间的狭缝内没有沿 z 方向的行波场，无法产生共振透射现象^[34-36]。图 3(c) 为 5 个不同周期和占空比的光栅分别在 TM 偏振光和 TE 偏振光入射下的模拟散射光谱，可以看出光栅从 TM 模转变为 TE 模时散射峰强度增强，这与暗场光学图的规律一致。

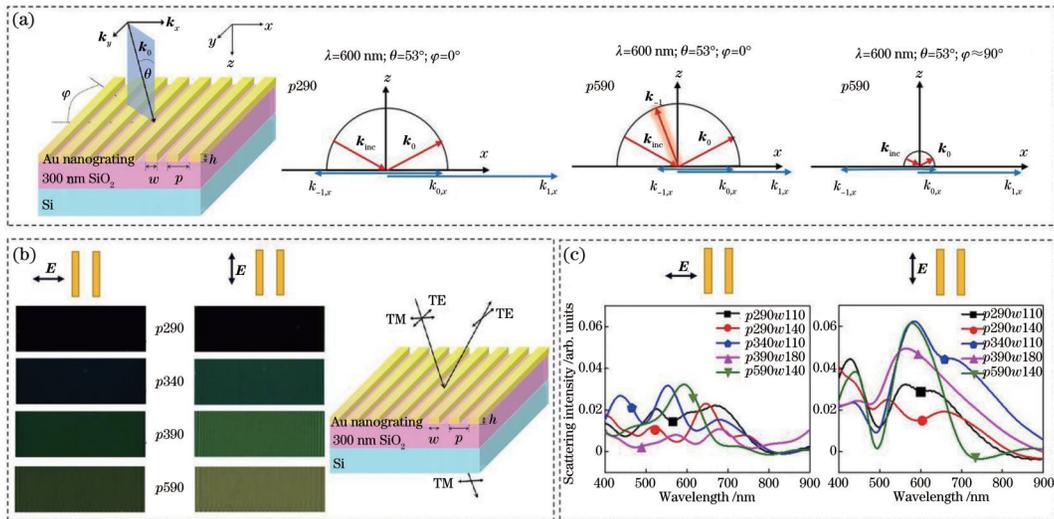


图 3 Au 纳米光栅在不同方位角和偏振态入射光下的耦合机理研究。(a) Au 纳米光栅散射机理示意图；(b) TM 偏振光和 TE 偏振光下的暗场光学图及入射光偏振态示意图；(c) TM 偏振光和 TE 偏振光下的暗场散射谱

Fig. 3 Analysis on coupling mechanism of Au nanograting under incident light with different angles and polarizations. (a) Schematic diagram explaining Au nanograting scattering mechanism; (b) dark-field optical images under TM-polarized and TE-polarized incident lights, and illustration for the polarized state of incident light; (c) dark-field scattering spectra under TM-polarized and TE-polarized incident lights

3.2 光栅搭载介质颗粒的光散射特性

图 4(a) 展示了不同结构周期的 Au 纳米光栅搭载 BaTiO₃ 颗粒的暗场光学图和 SEM 图。显而易见，BaTiO₃ 颗粒的暗场散射与光栅背景散射明暗不同，证明了其显著的光谱调控效果。由 SEM 图可以看出 BaTiO₃ 颗粒多为低聚体，因此能够产生多颗粒耦合的 Mie 共振。由于蒸干溶液过程中 Au 阵列对纳米颗粒间的毛细作用，颗粒大多聚集在单个 Au 电极边缘或两电极中间。分别在 TE 偏振光和 TM 偏振光下测量 BaTiO₃ 颗粒负载在不同周期 Au 纳米光栅上的散射谱，相同周期不同占空比的光栅搭载颗粒结构具有相似的谱形，如图 4(b) 所示。当光栅周期较小时 ($p=$

290 nm)，TE 偏振光下复合结构在 500 nm 波长处有一个微弱的散射峰，来自于光栅的背景散射光和 SPP 模式耦合。此外，在波长大于 600 nm 处，存在较宽的共振峰，且通过改变 Au 纳米光栅的占空比，能够实现对该共振峰的调节。这源于改变 Au 纳米线的宽度，影响了 Au 纳米线与 BaTiO₃ 纳米颗粒之间的 LSPR 共振，从而影响了光谱。当光栅周期较大时，原先 500 nm 处的散射峰逐渐红移并展宽，逐渐趋同于纯 Au 光栅的散射谱，且改变占空比对谱形不会产生太大影响。与 TE 偏振下的 TE 模相比，图 4(c) 中 TM 模散射谱的具体变化体现在波长 600 nm 以上谱形的改变，除图 3 所述不同偏振激发下光栅散射强度的影响，不同偏振下

BaTiO₃-Au 纳米光栅所产生的 LSPR 近场局域的改变也导致了 TE 与 TM 模散射谱的差异。相应的 CIE1931 色度图如图 4(d) 所示, 虚线框内圈出 Au 电极

上 BaTiO₃ 颗粒散射所覆盖的 RGB 色域, 相对于未搭载颗粒的 Au 纳米光栅, 其色域范围更集中于红绿蓝中间区域。

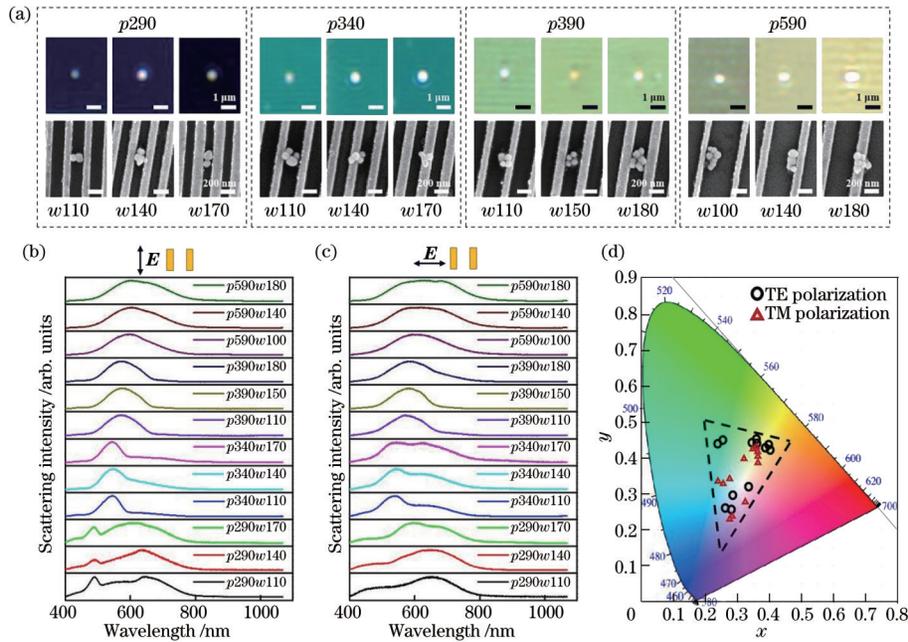


图 4 不同周期 Au 纳米光栅搭载 BaTiO₃ 颗粒的形貌和光学性质。(a) 暗场光学图和 SEM 图; (b) TE 偏振光下的暗场散射谱; (c) TM 偏振光下的暗场散射谱; (d) BaTiO₃ 纳米颗粒散射谱所覆盖色度图

Fig. 4 Morphologies and optical properties of Au nanograting with BaTiO₃ nanoparticles. (a) Dark-field optical images and SEM images; (b) dark-field scattering spectra under TE-polarized incident light; (c) dark-field scattering spectra under TM-polarized incident light; (d) chromaticity diagram of scattering spectra for BaTiO₃ nanoparticles

3.3 光学共振模式与耦合分析

为进一步分析 BaTiO₃ 颗粒 Mie 共振、BaTiO₃-Au 界面 LSPR 以及不同周期光栅 SPP 共振的耦合机理, 通过时域有限差分 (FDTD) 方法计算暗场散射谱和近场分布。整个纳米结构由全场散射场光源照射, 波长范围在 400~900 nm, 模拟区域的网格尺寸为 4 nm。Au 和 BaTiO₃ 的介电函数从文献 [37] 中获取。在光源上方设置平面探测器用来收集暗场散射信号, 横截面探测器用来获取近场分布。选取了 4 组结构分别进行测量和模拟, 图 5(a) 为实验所得搭载/未搭载颗粒的光栅在 TM 偏振和 TE 偏振光下的散射谱, 图 5(b) 为对应尺寸参数的模拟散射谱, 可以看出模拟散射谱和实验散射谱有相似的变化趋势。然而, 模拟结果与实验结果仍存在偏差, 由 3 点原因造成: 首先, 由于现有模拟软件难以模拟实验所用 0~360° 全方位角的圆锥形斜入射光源, 因此采用了 4 个不同方位角 ($\varphi=0^\circ$ 、 90° 、 180° 、 270°) 斜入射平面波的叠加来进行模拟, 实验与模拟入射光示意图如图 5(c) 所示; 其次, 实验中的光谱响应来源于 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 光栅区域与 BaTiO₃ 纳米颗粒的耦合, 而由于针对单颗粒的模拟无法采用周期性边界, 所以尽可能设置大的完美匹配层模拟边界, 然而受模拟时间和网格精度限制, 模拟光栅区域尺寸为 $3.0\ \mu\text{m} \times 1.4\ \mu\text{m}$, 仍与实验有差异; 此外, 模拟与实验可能存在颗粒尺寸和颗粒低聚体三维排布的微小差

异, Au 纳米阵列表面粗糙度等因素也造成谱形存在偏差。对于周期为 290 nm 的 Au 纳米光栅结构, 波长为 400 nm 处的散射峰源于光栅的背景散射光和通过纳米颗粒耦合到远场的 SPP 模式。波长为 600 nm 左右处的宽谱散射峰主要来源于耦合到远场的光栅 SPP 模式, 以及 BaTiO₃ 颗粒及界面的 LSPR 和 Mie 共振模式。通过有无 BaTiO₃ 纳米颗粒散射谱的对比, 可以验证当有 BaTiO₃ 纳米颗粒存在时波长 600 nm 附近散射峰有更高的强度, 证明了 LSPR 模式及 Mie 共振的影响。当周期增大到 590 nm 时, 搭载/未搭载颗粒的光栅散射谱形较为接近, 原因是大周期光栅本身的散射强度高过颗粒的 Mie 散射和 LSPR 散射强度。另外, 在周期固定为 290 nm 的情况下逐渐增大 Au 电极占空比, 由 $p290w110$ 到 $p290w170$, 共振峰也随之变化, 这与图 4(b) 和图 4(c) 中的实验散射谱变化趋势相同。根据 SEM 图, 模拟中考虑了实验所采用 BaTiO₃ 纳米颗粒的尺寸以及聚集形态。进一步地, 颗粒尺寸对散射光谱的调控分析如图 5(d) 所示, 固定 Au 光栅的周期为 290 nm, Au 纳米线宽度为 110 nm, 将颗粒尺寸分别设置为小于、等于和大于相邻 Au 电极的间距。当颗粒尺寸小于 Au 电极间距时, 散射光谱主要来源于光栅的背景散射光、耦合到远场的 SPP 模式以及 BaTiO₃ 颗粒的 Mie 共振模式, 这也解释了搭载直径 160 nm 颗粒的 Au 光栅散射与未搭载颗粒的 Au 光栅散射具有类似的谱

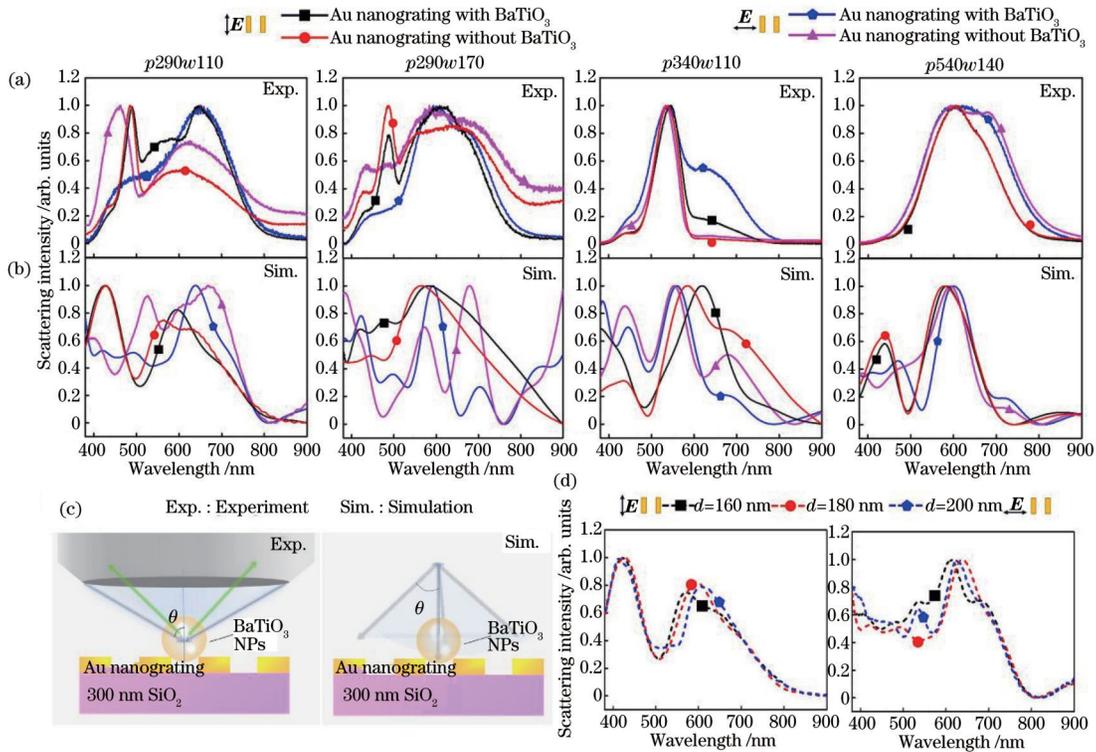


图 5 散射光谱与模式分析。搭载/未搭载 BaTiO₃ 纳米颗粒的 Au 纳米光栅在 TE 偏振和 TM 偏振光下的 (a) 实验散射谱和 (b) 模拟散射谱; (c) 实验和模拟所用的斜入射光源示意图; (d) 搭载不同尺寸 BaTiO₃ 纳米颗粒的 Au 纳米光栅在 TE 偏振和 TM 偏振光下的模拟散射谱

Fig. 5 Scattering spectra and mode analysis. (a) Experimental scattering spectra and (b) corresponding simulated scattering spectra of Au nanograting with or without BaTiO₃ nanoparticles under TE-polarized and TM-polarized incident lights; (c) schematic diagram for the oblique incident light in experiment and simulation; (d) simulated scattering spectra of Au nanograting with BaTiO₃ nanoparticles at different sizes under TE-polarized and TM-polarized incident lights

形;当颗粒尺寸等于或大于 Au 电极空隙时,颗粒会与相邻的两个 Au 电极紧密接触产生较强的 LSPR 效应,导致强近场增强,并显著地引起散射谱的变化。

颗粒与光栅的光学模式耦合机理可总结如图 6 (a) 所示,对于单独的 Au 纳米光栅,白光入射时,光栅耦合激发 SPP 模式并沿光栅表面传播,由图 2(c) 和图 2(d) 看出该模式为宽谱特性。搭载 BaTiO₃ 颗粒后,除 BaTiO₃ 颗粒本身发生的 Mie 共振,白光入射和宽谱

SPP 共同激发了颗粒与光栅界面处的 LSPR,同时 SPP 通过颗粒耦合到远场,LSPR 的共振波长是由界面 Au-BaTiO₃ 的耦合和 BaTiO₃ 颗粒的 Mie 共振共同决定的。再结合搭载/未搭载颗粒光栅结构的近电场分布进行分析,图 6(b) 为不同周期纯光栅在 SPP 共振波长处的近电场分布,在 TM 模式的入射光下光栅上表面边缘有明显的场增强,且会向远离表面处延伸,从而可与搭载在光栅顶部的颗粒相互作用,这是 SPP 的

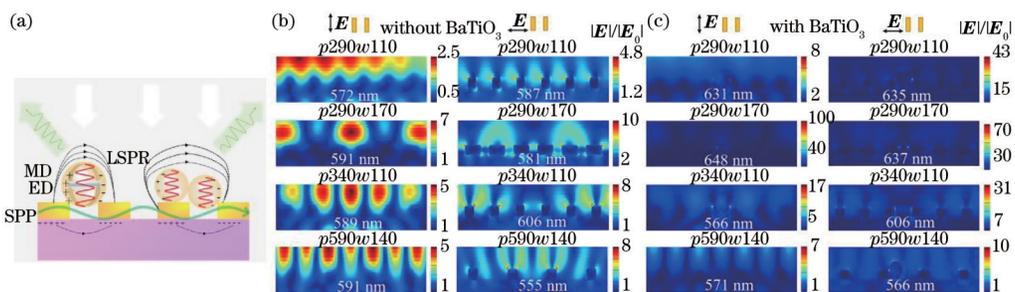


图 6 光学模式耦合机理与模拟截面电场分布。(a) 光学模式耦合机理图; (b) 纯 Au 纳米光栅在共振波长处的模拟横截面电场分布图; (c) 搭载 BaTiO₃ 颗粒的 Au 纳米光栅在 LSPR 模式波长处的模拟横截面电场分布图

Fig. 6 Mechanism of optical mode coupling and simulated cross-sectional electric near-field distributions. (a) Schematic diagram explaining the optical mode coupling mechanism; (b) simulated cross-sectional electric near-field distributions of Au nanograting at resonant wavelengths; (c) simulated cross-sectional electric near-field distributions of Au nanograting with BaTiO₃ nanoparticles at wavelengths corresponding to the LSPR modes

共振特征^[35,38]。由于 TM 模式具有比 TE 模式更强的近场局域,因此由图 3(b)可知, TM 模式所激发的远场散射更弱^[39]。图 6(c)为不同周期的光栅搭载颗粒结构在 LSPR 模式波长处的近电场分布,在该波长处电场达到极大值。从图中可知,在颗粒与光栅的接触点周围有更明显的局域电场增强现象,而纯光栅的场增强 $|E|/|E_0|$ 明显小于搭载颗粒光栅的场增强,说明 LSPR 的产生对颗粒与光栅接触面的局域场有大幅度增强作用。当光栅周期结构为 $p290w170$ 时,颗粒与光栅耦合后的场增强效果相对最强,原因是 Au 电极之间空隙较小, BaTiO₃ 颗粒与相邻的两个电极紧密接触从而产生显著的 LSPR 效应^[39]。对于周期结构 $p290w110$ 、 $p340w110$ 和 $p590w140$, TM 偏振光下 (TM 模式) 的场增强要高于平行偏振下的场增强,这与纯光栅结构的场增强规律相符。而对于周期结构 $p290w170$ 则相反,这说明其近场光学规律具有更大比例的 LSPR 成分,而不是由光栅的光学特性主导。对于结构周期大的 Au 纳米光栅,其搭载/未搭载颗粒的近场分布较为接近,说明了其光谱主要由光栅本身的光学性质贡献,而非 Au-BaTiO₃ 界面的 LSPR 模式。以上近场规律验证了图 5 所观察到的散射谱规律:当纳米颗粒尺寸小于相邻 Au 纳米线间距时,光栅的散射光以及 BaTiO₃ 颗粒的 Mie 共振模式占主导;而当纳米颗粒尺寸接近或大于相邻 Au 纳米线间距时, Au-BaTiO₃ 界面的 LSPR 模式占主导。

4 结 论

综上所述,提出了一种 Au 纳米叉指电极搭载 BaTiO₃ 纳米颗粒的结构,研究了阵列结构的特性与纳米尺度单颗粒的光散射耦合规律。通过光栅结构的 SPP 模式与 BaTiO₃ 纳米颗粒的 Mie 共振以及 Au-BaTiO₃ 界面 LSPR 模式耦合,实现了 200 nm 以下 BaTiO₃ 单颗粒的散射表征,且通过调节光栅尺寸和入射光偏振态,可达到 BaTiO₃ 散射谱在可见光波段的共振强度及共振峰位调节。该结构克服了传统电极结构对单个纳米颗粒散射谱的信号遮盖,后续可实现对单颗粒的加电散射测试,进一步构建单颗粒尺度的可调谐纳米光电器件或纳米像素^[40]。

参 考 文 献

- [1] Jiang W, Hu H T, Deng Q, et al. Temperature-dependent dark-field scattering of single plasmonic nanocavity[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(10): 3347-3356.
- [2] 贺锦涛, 王明军, 张佳琳. 团聚核壳蓝藻粒子的蓝绿激光散射和吸收特性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1729001.
He J T, Wang M J, Zhang J L. Blue-green laser scattering and absorption properties of agglomerated core-shell cyanobacteria particles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1729001.
- [3] Tian X D, Zhou Y D, Thota S, et al. Plasmonic coupling in single silver nanosphere assemblies by polarization-dependent dark-field scattering spectroscopy

- [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(25): 13801-13808.
- [4] Zhang H Z, Li R S, Gao P F, et al. Real-time dark-field light scattering imaging to monitor the coupling reaction with gold nanorods as an optical probe[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(10): 3568-3575.
- [5] Hu M, Novo C, Funston A, et al. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(17): 1949-1960.
- [6] Nicoletti O, de la Peña F, Leary R K, et al. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles[J]. *Nature*, 2013, 502(7469): 80-84.
- [7] Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3828-3857.
- [8] Sannomiya T, Dermutz H, Hafner C, et al. Electrochemistry on a localized surface plasmon resonance sensor[J]. *Langmuir*, 2010, 26(10): 7619-7626.
- [9] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(19): 1685-1706.
- [10] Zhang S P, Bao K, Halas N J, et al. Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube: a route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1657-1663.
- [11] Mayer K M, Lee S, Liao H W, et al. A label-free immunoassay based upon localized surface plasmon resonance of gold nanorods[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(4): 687-692.
- [12] Won R. Into the 'Mie-tronic' era[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(9): 585-587.
- [13] Sugimoto H, Okazaki T, Fujii M. Mie resonator color inks of monodispersed and perfectly spherical crystalline silicon nanoparticles[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000033.
- [14] Cihan A F, Curto A G, Raza S, et al. Silicon Mie resonators for highly directional light emission from monolayer MoS₂[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(5): 284-290.
- [15] Zhao Q, Zhou J, Zhang F L, et al. Mie resonance-based dielectric metamaterials[J]. *Materials Today*, 2009, 12(12): 60-69.
- [16] Proust J, Bedu F, Gallas B, et al. All-dielectric colored metasurfaces with silicon Mie resonators[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7761-7767.
- [17] Lee K T, Taghinejad M, Yan J H, et al. Electrically biased silicon metasurfaces with magnetic Mie resonance for tunable harmonic generation of light[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(11): 2663-2670.
- [18] Holsteen A L, Raza S, Fan P Y, et al. Purcell effect for active tuning of light scattering from semiconductor optical antennas[J]. *Science*, 2017, 358(6369): 1407-1410.

- [19] Yan J H, Liu X Y, Mao B J, et al. Individual Si nanospheres wrapped in a suspended monolayer WS₂ for electromechanically controlled Mie-type nanopixels[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(5): 2001954.
- [20] Liu X G, Kang J H, Yuan H T, et al. Electrical tuning of a quantum plasmonic resonance[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 866-870.
- [21] Zhong Z H, Qian F, Wang D L, et al. Synthesis of p-type gallium nitride nanowires for electronic and photonic nanodevices[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 343-346.
- [22] Tao L, Chen Z F, Li Z Y, et al. Enhancing light-matter interaction in 2D materials by optical micro/nano architectures for high-performance optoelectronic devices [J]. *InfoMat*, 2021, 3(1): 36-60.
- [23] Li J X, Yu P, Zhang S, et al. Electrically-controlled digital metasurface device for light projection displays[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3574.
- [24] Emboras A, Hoessbacher C, Haffner C, et al. Electrically controlled plasmonic switches and modulators [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2015, 21(4): 276-283.
- [25] Buchnev O, Podoliak N, Kaczmarek M, et al. Electrically controlled nanostructured metasurface loaded with liquid crystal: toward multifunctional photonic switch [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(5): 674-679.
- [26] Fang Z W, Haque S, Lin J T, et al. Real-time electrical tuning of an optical spring on a monolithically integrated ultrahigh *Q* lithium niobate microresonator[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(5): 1214-1217.
- [27] Worthing P T, Barnes W L. Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(19): 3035-3037.
- [28] Ye Z C, Zheng J, Sun S, et al. Compact color filter and polarizer of bilayer metallic nanowire grating based on surface plasmon resonances[J]. *Plasmonics*, 2013, 8(2): 555-559.
- [29] Wu Z, Nelson R L, Haus J W, et al. Plasmonic electro-optic modulator design using a resonant metal grating[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(6): 551-553.
- [30] Wang Y, Zhang X P. Ultrafast optical switching based on mutually enhanced resonance modes in gold nanowire gratings[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(38): 17807-17814.
- [31] Zilio P, Sammito D, Zacco G, et al. Light absorption enhancement in heterostructure organic solar cells through the integration of 1-D plasmonic gratings[J]. *Optics Express*, 2012, 20(S4): A476-A488.
- [32] Iqbal T, Ijaz M, Javaid M, et al. An optimal Au grating structure for light absorption in amorphous silicon thin film solar cell[J]. *Plasmonics*, 2019, 14(1): 147-154.
- [33] Wang R, Li T, Shao X M, et al. Subwavelength gold grating as polarizers integrated with InP-based InGaAs sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(26): 14471-14476.
- [34] Christ A, Zentgraf T, Kuhl J, et al. Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: experiment and theory[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(12): 125113.
- [35] Gollmer D A, Lorch C, Schreiber F, et al. Enhancing light absorption in organic semiconductor thin films by one-dimensional gold nanowire gratings[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(5): 054602.
- [36] 陈颖, 周鑫德, 周健, 等. 亚波长介质光栅-金属 Ag 薄膜-周期性光子晶体混合结构的 Fano 共振传感机理[J]. *中国激光*, 2020, 47(4): 0413001.
- Chen Y, Zhou X D, Zhou J, et al. Fano-resonance sensing mechanism of sub-wavelength dielectric grating-metal Ag thin film-periodic photonic crystal hybrid structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(4): 0413001.
- [37] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*[M]. New York: Academic Press, 1998.
- [38] 赵洪霞, 程培红, 丁志群, 等. 基于交替光栅和石墨烯复合结构的折射率传感器[J]. *光学学报*, 2021, 41(7): 0728001.
- Zhao H X, Cheng P H, Ding Z Q, et al. Refractive index sensor based on alternating grating and graphene composite structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(7): 0728001.
- [39] Vecchi G, Giannini V, Rivas J G. Shaping the fluorescent emission by lattice resonances in plasmonic crystals of nanoantennas[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(14): 146807.
- [40] 陈沁, 文龙, 杨先光, 等. 面向高像素密度图像传感器的结构色技术[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823010.
- Chen Q, Wen L, Yang X G, et al. Structural color technology for high pixel density image sensors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823010.