

PS/Ag 球壳阵列中高 Q 值等离子激元腔模式的激发效率研究

郭宇恒, 杨黄健, 李丹琪, 谷平*, 谌静**

南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210023

摘要 从理论上系统地研究了聚苯乙烯(PS)/Ag 球壳阵列中银球壳的形状(球形和椭球形)和完整度(侧壁有无开口)对多阶窄线宽等离子激元腔模式激发效率的影响。理论上发现,在完整的球形银壳层阵列中,基于电的等离子激元腔模式(TM_2 和 TM_3)能够被高效激发,而基于磁的等离子激元腔模式(TE_1)激发效率则非常低。通过单独地将银球壳改变为椭球形状或单独在银球壳侧壁赤道对称构建 6 个小开口均能有效增大 TE_1 模式的激发效率。尤其是,存在一个最佳的开口(20°)可使得 TE_1 模式的激发效率达到最大。理论上进一步发现, TM_2 、 TE_1 和 TM_3 等离子激元腔模式在非完整(侧壁开口约为 20°)的椭球形银壳层阵列结构中均能够同时被高效激发。在实验上,利用自支撑技术成功地制备了侧壁带有开口(约为 20°)的椭球形银壳层阵列结构,实验测试的透射光谱与理论光谱非常吻合,很好地证实了理论预测结果的正确性。

关键词 表面光学; 表面等离子激元; 多重法诺共振; 聚苯乙烯/银球壳阵列; 等离子激元腔模式; 高 Q 值

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS222053

1 引言

随着表面等离子激元光子技术的快速发展,金属微纳米结构支持的表面等离子激元共振被广泛应用于各个领域,如传感器^[1-3]、非线性光学^[4-6]、纳米激光器^[7]和光开关^[8-9]等。然而,受限于金属材料固有的较大欧姆吸收损耗,表面等离子激元模式在光谱上往往呈现宽线宽的特征,导致其品质因子(Q 值)较小,进而限制了基于等离子激元模式的纳米器件的性能^[10-11]。因此,在金属微纳米结构中获得窄线宽(高 Q 值)的等离子激元共振对于提高纳米器件的性能至关重要,也是近 10 年来表面等离子激元学研究关注的热点问题之一。法诺(Fano)共振机制已经被广泛证明是在金属超材料和超表面中实现高 Q 值等离子激元共振的一种有效方法^[12-15]。Fano 共振最先是在原子物理中被发现的,是由离散态与连续态的相互作用产生的一种量子干涉现象。相较于孤立的单共振对称线形,Fano 共振通常具有不对称的谱线特征。具体来说,当宽线宽的谐振态和窄线宽的谐振态之间的频率失谐小到一定程度时,两个谐振态之间的干涉产生了类似电磁诱导透明的光学现象^[16]。在金属微纳米结构中,Fano 共振是基于超辐射的等离子激元亮模式(宽线宽)与亚辐射的等离子激元暗模式(窄线宽)之间的相互作用,这种相互作用可以

有效抑制金属纳米结构中的辐射损耗,因而能够获得线宽较窄的共振模式。至此,已经有多种金属纳米结构成功地实现了高 Q 值的等离子激元 Fano 共振^[17-24]。与此同时,基于多波长表面增强光谱、多通道生物传感器和多波长慢光器件等诸多特定应用的需求,窄线宽等离子激元 Fano 共振的设计也从单个拓展为多个^[25-28]。目前,多个窄线宽等离子激元 Fano 共振的设计主要有三种机制:1)通过在金属纳米结构中引入对称性破缺激发多个亚辐射的高阶等离子激元模式,进而与宽线宽的超辐射模式耦合形成^[29-30];2)在等离子激元/介质波导复合纳米结构中激发多个窄线宽的波导模式,进而与宽线宽的等离子激元模式相互作用形成^[31];3)在金属/石墨烯复合纳米结构中激发石墨烯支持的多个高阶模式,进而与宽线宽的等离子激元模式相互耦合形成^[32]。

与上述设计复杂的结构实现多个窄线宽的等离子激元 Fano 共振相比,近几年,由介质/金属多层包裹介质纳米球构建的双曲超构共振腔在理论上证明能够支持多阶等离子激元回音廊模式与宽线宽的等离子激元球模式相互作用形成的多个窄线宽 Fano 共振^[33-34]。然而,这一结构因受限于制造技术,结构支持的多个窄线宽 Fano 共振尚未被实验观测到。与此同时,在更为简单的单层薄金属包裹介质球构建的金属球壳中,同样能够支持由多个窄线宽等离子激元腔模式与宽线宽等离子

收稿日期: 2022-11-25; 修回日期: 2022-12-26; 录用日期: 2023-02-09; 网络首发日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(11704183, 11974188)、江苏省双创博士人才支持计划(CZ106SC19010)、南京邮电大学引进人才科研启动项目(NY219015)

通信作者: *guping@njupt.edu.cn; **jchen@njupt.edu.cn

元球模式相互耦合形成的多个窄线宽 Fano 共振^[35]。尤其是, Gu 等^[36-37]利用自支撑的悬空聚苯乙烯(PS)小球阵列模板结合上/下表面两次的金属沉积成功地制造了高质量、大尺寸的六角密堆的金属球壳阵列, 实验上成功地观测到了金属球壳中基于电和磁的多阶高 Q 值等离子腔模式诱导产生的多个窄线宽 Fano 共振。需要指出的是, 实验中制备的金属壳层并非均匀完整的球壳。首先, 相邻 PS 球间的间隙对金属材料的阻碍作用会导致利用等离子体辅助阴极溅射的物理镀膜技术沉积的金属材料很难进入到相邻 PS 球的间隙区域中, 最终形成了球顶部的金属厚度大于侧壁金属厚度的椭球形金属壳层结构。其次, 悬空的 PS 球阵列中相邻球在赤道区域存在较小的黏连, 构建的金属壳层在其赤道上会形成 6 个规则的圆柱形开口。然而, 到目前为止鲜有关于金属壳层的椭球形形状和侧壁的开口大小对等离子腔模式激发效率影响的研究。

基于此, 本文从理论上系统地研究了金属壳层的形状和侧壁开口对高 Q 值等离子腔模式激发效率的影响。首先, 理论上发现在完整的球形银壳层阵列中, 基于电的等离子腔模式(TM_2 和 TM_3)能够被高效激发, 而基于磁的等离子腔模式(TE_1)的激发效率则非常低。其次, 通过改变银球壳的形状, 将球形改变为椭球形, 发现在 TM_2 和 TM_3 模式被高效激发的同时, TE_1 模式的激发效率会随着椭圆率(顶部银层厚度/侧壁银层厚度)的增大而逐渐增大。接着, TE_1 模式的激发效率对银壳层侧壁赤道上构建的 6 个小开口非常敏感, 存在一个最佳的开口(20°)可使得激发效率达到最大。最后, 理论上进一步发现, 在非完整的(侧壁开口约为 20°)椭球形银壳层阵列结构中, TM_2 、 TE_1 和 TM_3 等离子腔模式均能够同时被高效激发。实验上, 利用自支撑技术成功地制备了侧壁带有开口(约为 20°)的椭球形银壳层阵列结构, 实验测试的透射光谱与理论模拟的光谱在模式的位置、谱线的形状和相对强弱等光谱特征上非常吻合, 很好地验证了理论预测的结果。

2 仿真模拟与结果分析

2.1 完整银球壳阵列结构模型

首先研究壳层厚度相等且无开口的完整银球壳阵列的光谱特性。图 1(a)中左图为完整球壳阵列结构的示意图, 该结构为厚度均匀的银(Ag)层包裹 PS 小球组成的六角非密堆阵列。图 1(a)中右图为结构放大的横截面示意图, 其中 PS 球的半径设置为 $R=500$ nm, 折射率设置为 1.57, Ag 层的厚度设置为 $d=50$ nm, 这一数值远大于可见至近红外光在金属银中的趋肤深度($20\sim 30$ nm), 因而可以作为封闭的球壳结构将共振能量紧紧束缚在介质核中, 最终获得高 Q 值的等离子腔模式^[35]。其中, Ag 的介电常数取自 Johnson 等^[38]报道的实验参数。为了避免 Ag 球壳间距

过小产生很强的相互作用和较大间距(大阵列周期)在研究波段发生衍射, 球壳间距(c)设置为适中的值(约为 50 nm), 外部环境介质假定为空气, 其折射率设置为 1。模拟仿真的元胞为一个长方体, 包含两个 1/4 球壳, 入射电场 E_m 、入射磁场 H_m 和入射波矢 k , 分别沿着 x 轴、y 轴和 z 轴, 如图 1(a)所示。在仿真中, 入射点的电场和磁场方向分别采用完美导体和完美磁导体边界条件实现周期计算, 模型顶部和底部分别设置完美匹配层来吸收入射光方向上的反射光和透射光, 最后通过积分得到结构的吸收光谱、透射光谱和反射光谱。

图 1(b)左列图为完整 Ag 球壳阵列的正入射吸收谱、反射谱和透射谱。可以发现, 两个高强度的窄线宽共振模式在吸收谱上呈现为接近对称的吸收峰, 在反射谱和透射谱中呈现为典型的非对称 Fano 线形, 其共振波长分别为 1082 nm 和 1372 nm, 这两个共振分别对应于电八极子(TM_3)和电四极子(TM_2)等离子腔模式的激发^[36-37]。然而, 与 Gu 等^[36-37]报道的实验结果相比, TE_1 等离子腔模式并未被高效激发。图 1(b)右列图为 1143~1149 nm 波长范围中光谱放大后的结果。可以发现, 在 1146 nm 处也存在一个强度较小的吸收峰, 在反射谱和透射谱中仅呈现为一个很微小的拐点, 这表明这一模式与入射光场的相互作用较弱, 进而导致激发效率较低。通过这一模式的共振波长(1146 nm)和超窄的线宽推测这一共振为 TE_1 等离子腔模式。上述的结果表明, 在完整 Ag 球壳阵列中两类等离子腔模式的激发效率存在较大差别, 基于电的等离子腔模式(TM_2 和 TM_3)能够被高效激发, 而基于磁的等离子腔模式(TE_1)的激发效率则极低。这两类等离子腔模式在激发效率上的差异还可以从电场分布特征上得到进一步的证明, 如图 1(c)所示。图 1(c)中的上、中、下三图分别对应于波长为 1082、1146、1372 nm 处在 $k-E$ 面内的电场强度分布图, 发现上图和下图的电场热点紧紧贴在金属银层内壁处, 并且其分布呈现六瓣和四瓣的特征, 证实了这两个共振对应于电八极子(TM_3)和电四极子(TM_2)等离子腔模式的激发, 并且电场强度具有较大的增强因子(92.5 和 61.6), 这从侧面说明了 TM_3 和 TM_2 等离子腔模式具有较高的激发效率。与之相反, 图 1(c)中的电场强度增强因子仅为 2.2, 同样证实了其较低的激发效率, 不过其电场主要分布在介质核内, 并且呈现近环状的分布证实其对应于 TE_1 等离子腔模式的激发^[36-37]。接下来, 将研究如何提升 TE_1 等离子腔模式的激发效率。从图 1(b)中的光谱特征发现, 模式激发效率的高低在吸收谱、透射谱和反射谱中均能很好地体现, 但等离子腔模式在吸收谱中呈现的接近对称的吸收峰更能清晰地反映激发效率的变化, 故在下文中主要采用结构的吸收光谱来表征激发效率的变化。

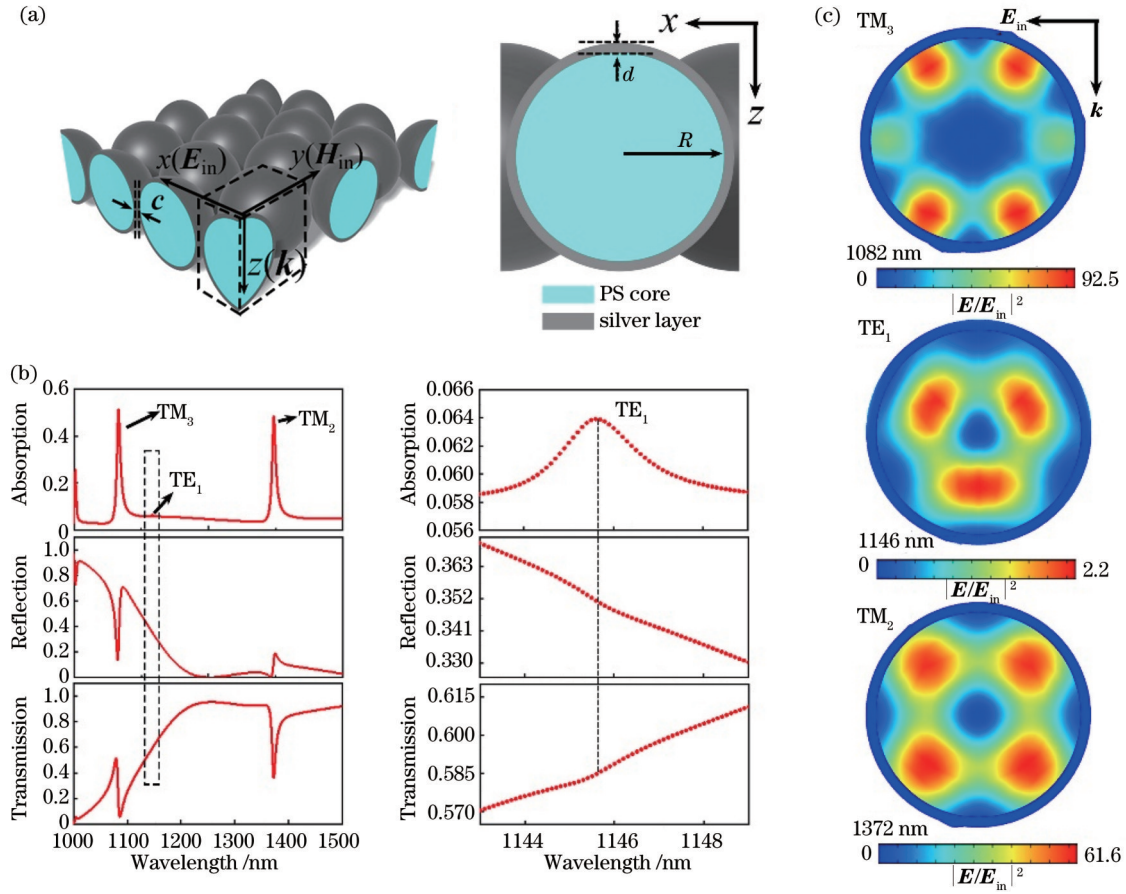


图 1 完整银球壳阵列结构的示意图和光学仿真结果。(a)完整银球壳阵列结构示意图;(b)完整银球壳阵列的模拟吸收光谱、反射光谱和透射光谱;(c)等离激元腔模式 TM_3 、 TE_1 和 TM_2 在 $k-E_{in}$ 面的电场强度分布

Fig. 1 Structural diagram and optical simulation results of perfect spherical silver shell array. (a) Structural diagram of perfect spherical silver shell array; (b) simulated absorption, reflection and transmission spectra of complete spherical silver shell array; (c) electric intensity distributions at $k-E_{in}$ plane for TM_3 , TE_1 and TM_2 cavity plasmon modes

2.2 完整椭圆形银壳层阵列结构模型

探讨 Ag 壳层的形状对等离激元腔模式激发效率的影响。图 2(a)为侧壁没有开口的完整椭圆形 Ag 壳层结构的截面($x-z$ 面)示意图, d_1 和 d_2 分别为顶部和侧壁金属厚度, 定义 d_1/d_2 为椭圆形 Ag 壳层的椭圆率, 并且 Ag 在 $x-y$ 面内的厚度保持相等。在仿真中, d_2 的厚度固定为 50 nm, d_1/d_2 的值由 1.0 (对应于球壳) 逐渐增大到 5.0 (间隔为 0.2), 模拟计算的吸收谱如图 2(b) 所示。最为显著的光谱特点是, TE_1 的吸收峰强度随着 d_1/d_2 比值的增大逐渐增大, 而 TM_2 和 TM_3 的吸收峰强度随着 d_1/d_2 比值的增大逐渐减小。为了进一步探究等离激元腔模式吸收峰强度随椭圆形状的变化, 从吸收谱上提取了峰值的大小, 并画出了其与参数 d_1/d_2 之间的关系, 如图 2(c) 所示。可以发现: 随着 d_1/d_2 比值的增大, TE_1 模式的强度从 0 近似线性增大, 并且当比值达到 4.6 之后趋于饱和 (约为 0.2); TM_2 和 TM_3 模式的强度先是迅速下降, 在 d_1/d_2 的比值大于 2.0 后, 下降变得缓慢, 并最终趋于一个较小的数值 (约为 0.1)。因此, 较大的 d_1/d_2 比值可以获得较强的 TE_1 模式, 但 TM_2 和 TM_3 的强度会大大下降。为了使所有模式具

有较大的激发效率, 下文中选择 $d_1/d_2=2$ 的椭圆形 Ag 壳层阵列结构中模式的激发效率与其他最优结构进行比较。此外, TE_1 模式的激发效率随着椭圆率的变化还可以通过其电场分布的形状和增强因子的变化得到进一步佐证。图 2(d) 给出了 d_1/d_2 分别为 1.0、2.0 和 5.0 的电场强度与电场矢量分布图, 发现其形状由球壳结构的近环状分布 (左图所示的 $d_1/d_2=1.0$) 演化为典型的环状分布 (中图所示的 $d_1/d_2=2.0$ 和右图所示的 $d_1/d_2=5.0$), 对应的电场增强因子也由 2.2 迅速增大至 25.7 和 67.8。不仅如此, 在完整球壳阵列结构中 TE_1 模式的电场矢量仅有极少的一部分在介质核内形成环状分布, 这也是其电场增强因子小 (2.2)、激发效率过低和呈现近环状分布的物理本质, 如图 2(d) 中左图所示。通过将对称的球壳改变为椭圆形球壳, 引入对称性破缺, 发现介质核内大部分电场矢量均形成了环状分布, 从而其电场增强因子和激发效率得到了较大的提高, 电场强度在介质核内呈现均匀增强的环状分布, 如图 2(d) 中的中图和右图所示。需要指出的是, 固定 $d_1=50$ nm 并增大 d_2 在长轴方向形成椭圆形银球壳也能够提高 TE_1 模式的激发效率, 但考虑到实

验样品制备过程中银膜的沉积自然形成顶部厚度大于侧壁厚度 ($d_1 > d_2$), 故只讨论在短轴方向形成的椭球

形银球壳阵列结构。

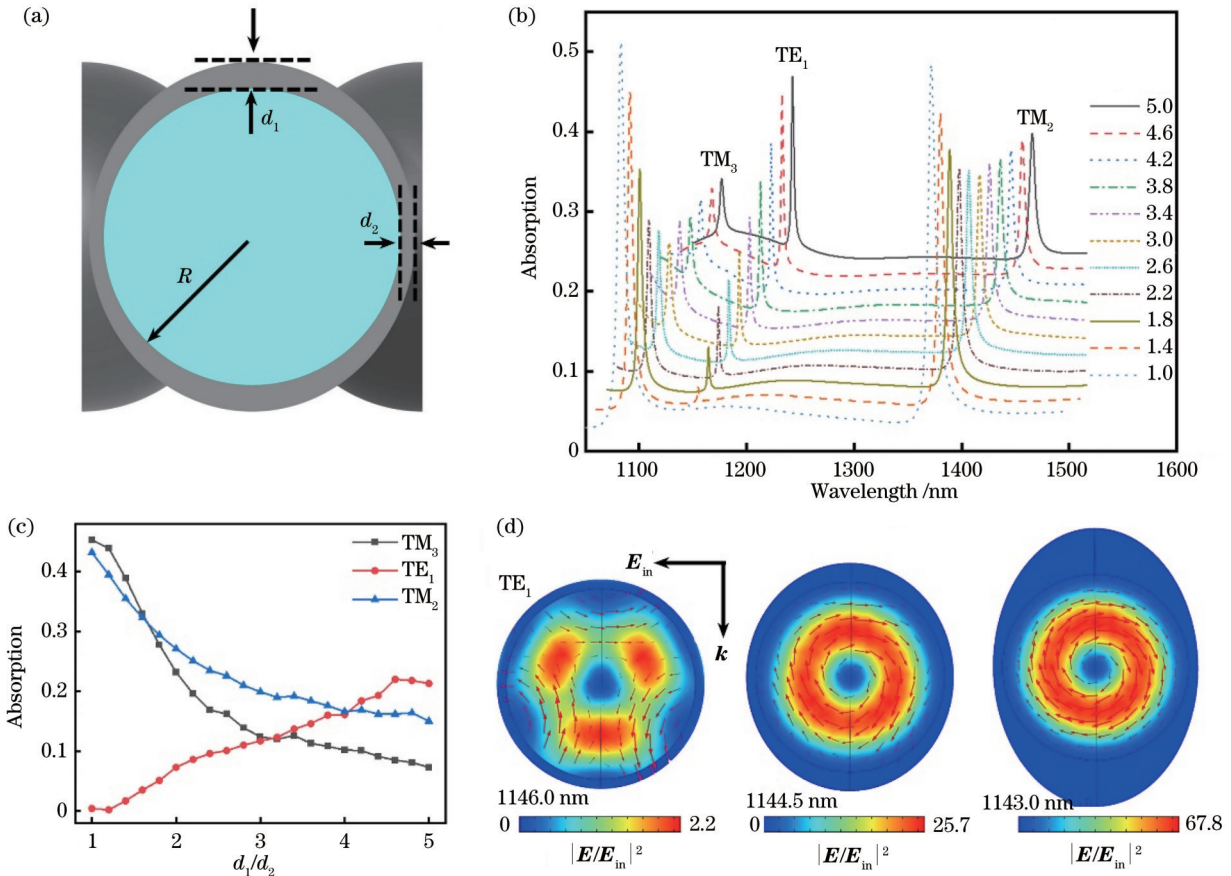


图 2 完整椭球形银壳层阵列的示意图和光学仿真结果。(a)完整椭球形银壳层阵列的结构示意图;(b)模拟计算的不同椭圆率 (d_1/d_2)下的吸收光谱;(c) TM_3 、 TE_1 和 TM_2 等离子激元腔模式的吸收峰值随 d_1/d_2 值的变化;(d) $d_1/d_2=1.0$ 、 $d_1/d_2=2.0$ 和 $d_1/d_2=5.0$ 时 TE_1 等离子激元腔模式在 $k-E_{in}$ 面内的电场强度分布

Fig. 2 Structural diagram and optical simulation results of perfect ellipsoidal silver shell array. (a) Schematic diagram of perfect ellipsoidal silver shell array; (b) simulated absorption spectra for different ellipticities (d_1/d_2); (c) absorption of TM_3 , TE_1 and TM_2 cavity plasmon modes varying with d_1/d_2 ; (d) electric intensity distributions for TE_1 cavity plasmon mode at $k-E_{in}$ plane for $d_1/d_2=1.0$, $d_1/d_2=2.0$ and $d_1/d_2=5.0$

2.3 侧壁带有开口的银球壳阵列结构模型

在利用自支撑技术制备金属球壳阵列时,除了金属材料沉积过程很难进入相邻 PS 球的间隙处而形成顶部厚度大于侧壁厚度的椭球形壳层外,相邻 PS 球存在小的黏连还会让制备的金属壳层在侧壁赤道面上自然形成 6 个小的喇叭形状开口^[37]。因此,接下来从理论上探讨侧壁开口对等离子激元腔模式激发效率的影响。图 3(a)为侧壁喇叭形状开口的非完整银球壳阵列构建的详细步骤的示意图。首先,通过一个小圆与 PS 球外相切形成一个带弧度的边,该弧度边对应于在实际的样品中因 PS 球之间相连在沉积银层时形成的带有一定弧度的开口,如图 3(a)中左图所示,通过调整小圆的底部与水平轴线的距离 h 可以很容易地改变开口大小。接着,通过图 3(a)中左图中的矩形进行分割,保留开口所需要的形状,形成上边(小圆的弧度)和左边(PS 球的弧度)均带弧边的矩形平面结构,进一步

将其沿水平方向旋转 360° ,形成直径连续变化的喇叭形状结构,如图 3(a)中的中图所示。最后,将形成的喇叭形状结构与初始的完整球壳结构通过布尔运算得到银球壳在侧壁存在喇叭形状开口的结构,开口的大小利用与球心形成的角度 γ 来表征,最终的模型结构示意图如图 3(a)中的右图所示。在模拟计算中,将 Ag 的厚度固定为 50 nm。图 3(b)为 γ 从 0° 逐渐增大到 30° 的吸收光谱(间隔为 5°)。可以发现, TE_1 模式的吸收峰值随着 γ 的增大而显著增大, $\gamma=20^\circ$ 处可达到最大值,并随着 γ 的进一步增大而减小。上述现象说明金属球壳侧壁的小开口能够有效地增大 TE_1 模式的激发效率,并存在一最佳开口 ($\gamma=20^\circ$), 过大的开口不仅会导致吸收峰值快速下降,还会使所有等离子激元腔模式的线宽出现明显的变宽现象,如图 3(b)所示。推测吸收峰值的降低和线宽的展宽是由过大的开口引起等离子激元腔模式的能量向开口处泄漏导致的,这一猜测可

以通过电场增强因子和电场矢量分布规律得到进一步的佐证。图 3(c) 给出了 γ 分别为 0° (左图)、 20° (中图) 和 30° (右图) 情况下 TE_1 模式的电场强度和电场矢量分布图。与改变银球壳的形状一样, 在银侧壁构建小的开口, 引入对称性破缺, 可以使 TE_1 模式的绝大部分电场矢量在介质核内均形成环状分布, 对应的电场增强因子由 2.2 迅速增大至 152.1 后又减小至 112.3, 如图 3(c) 中的中图和右图所示。需要指出的是, 在完整银球壳阵列结构侧壁构建开口的情况下, 一方面大大提高了 TE_1 模式的电场增强因子和激发效率, 另一方面靠近侧壁开口的电场也会从开口处泄漏出一些, 使

得其电场增强因子要低于顶部区域, 最终导致电场分布的形状产生略微的变形。侧壁开口导致的能量泄漏和电场分布形状的变化在大开口 ($\gamma=30^\circ$) 下尤为明显, 如图 3(c) 中的右图所示。上述的结果说明, 金属球壳侧壁的开口能够高效地增大 TE_1 模式的激发效率, 并且存在一个最佳的开口值 ($\gamma=20^\circ$) 使得激发效率达到最大。在模拟计算中, 同样考虑了不同银层厚度 (30、40、60、70 nm) 下, 侧壁开口对等离激元腔模式激发效率的影响, 发现不同银层厚度下侧壁构建开口均能够增大 TE_1 模式的激发效率, 且最佳开口均为 20° , 说明这一结论具有一定的普适性。

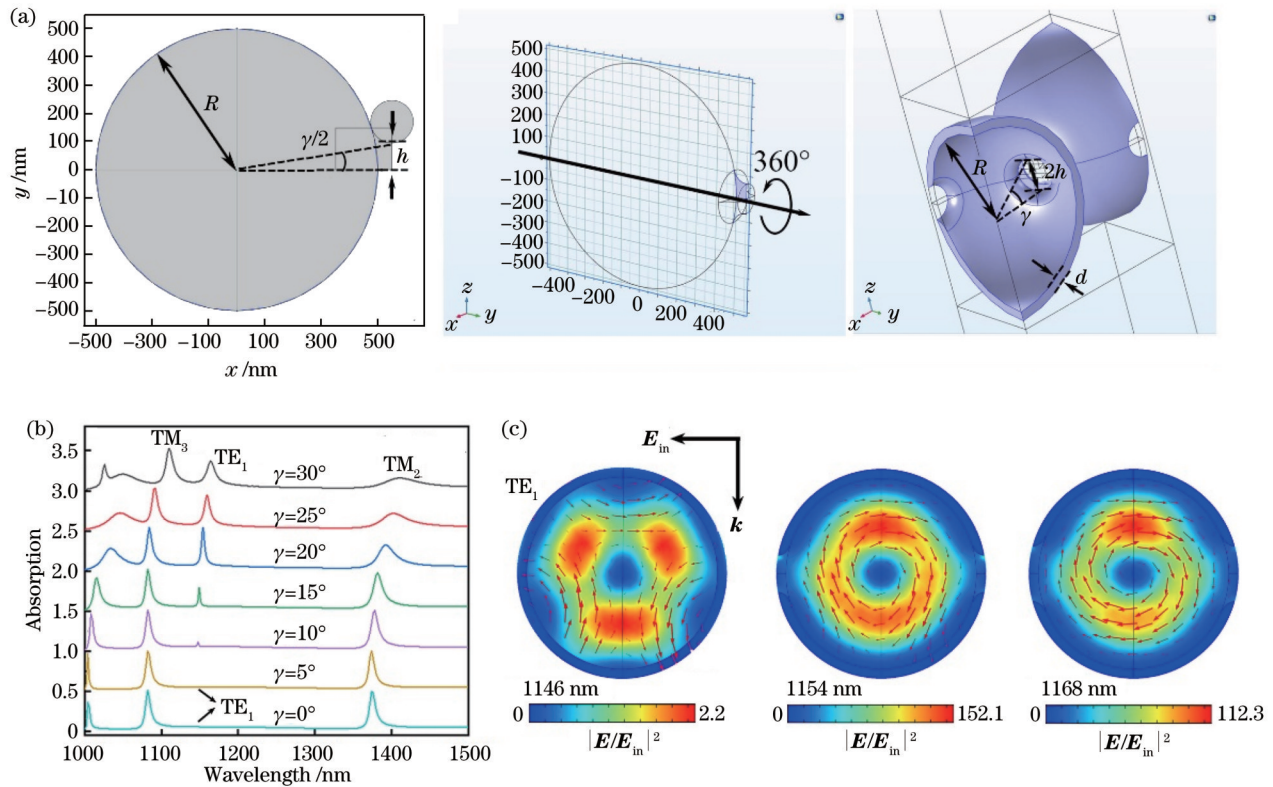


图 3 侧壁喇叭形状开口的非完整银球壳阵列的构建和光学仿真结果。(a)侧壁喇叭形状开口的非完整银球壳构建的示意图;(b)模拟计算的不同开口角度的吸收光谱;(c) $\gamma=0^\circ$ 、 $\gamma=20^\circ$ 和 $\gamma=30^\circ$ 时 TE_1 等离激元腔模式在 $k-E_{in}$ 面内的电场强度分布
Fig. 3 Construction and optical simulation results of non-perfect spherical silver shell array with trumpet-shaped openings. (a) Schematic diagram of non-perfect spherical silver shell array with trumpet-shaped openings; (b) simulated absorption spectra at different opening angles; (c) electric intensity distributions for TE_1 cavity plasmon mode at $k-E_{in}$ plane for $\gamma=0^\circ$, $\gamma=20^\circ$ and $\gamma=30^\circ$

2.4 侧壁带有开口的椭球形银壳层阵列结构模型

进一步考虑侧壁带有开口的椭球形 Ag 壳层阵列结构中 等离激元腔模式的激发效率与上述两种模型的最佳值进行比较, 在三种结构中侧壁银厚度 (d_2) 均固定为 50 nm。在侧壁带有开口的椭球形 Ag 壳层阵列结构中, 侧壁开口大小为 20° , d_1/d_2 的值为 2.0, 模拟计算的吸收谱如图 4 中的实线所示。为了直观比较, 图 4 中同样画出了完整椭球形 Ag 壳层阵列结构 ($d_1/d_2=2.0$, $\gamma=0^\circ$, 虚线) 和侧壁带有开口的 Ag 球壳阵列结构 ($d_1/d_2=1.0$, $\gamma=20^\circ$, 点线) 的吸收光谱。上述的理论

结果表明, 虽然将 Ag 球壳改为图 2 所示的椭球形或者如图 3 所示在侧壁对称构建六个小的开口均能高效激发 TE_1 模式, 但是侧壁构建最佳开口的 Ag 球壳阵列结构中 TE_1 模式的吸收强度要远大于椭球形 Ag 壳层阵列结构, 表明在 Ag 球壳侧壁构建小开口在提高 TE_1 模式的激发效率上更为有效。需要指出的是, 虽然侧壁带有开口的椭球形 Ag 壳层阵列结构中 等离激元腔模式的吸收强度要略小于最佳开口的 Ag 球壳阵列结构, 但是其较大的吸收峰值表明在此结构中均能高效激发 TM_3 、 TE_1 和 TM_2 等离激元腔模式。

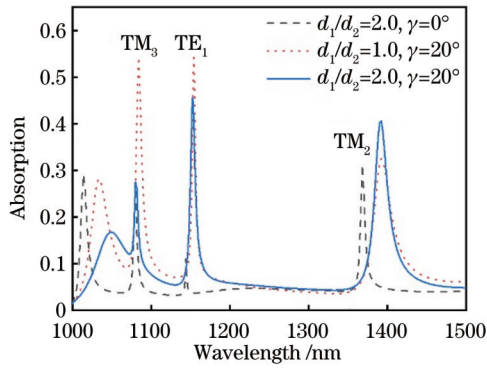


图 4 完整椭球形银壳层阵列、非完整银球壳阵列和非完整椭球形银壳层阵列的模拟吸收光谱

Fig. 4 Simulated absorption spectra for perfect ellipsoidal silver shell array, non-perfect spherical silver shell array and non-perfect ellipsoidal silver shell array

3 实验测试结果与仿真模拟结果比较

在实验上,利用自支撑技术在悬空的 PS 球阵列的上下表面两次沉积银薄膜,由于 PS 球阵列对银材料的

阻挡作用和相邻 PS 球之间存在小的黏连,故成功制备了侧壁带有 6 个小开口的椭球形 Ag 壳层阵列结构^[37]。实验中 PS 球的直径为 994 nm, Ag 膜的沉积厚度为 100 nm。实验制备样品的形貌采用聚焦离子束 (FIB), 利用场发射电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等仪器进行表征, 如图 5(a)~(c) 所示。首先, 利用 FIB 对制备的样品进行切割, 以观察样品的截面形状, 发现银层是厚度从底部和顶部向侧壁逐渐减小的椭球形球壳结构, 需要指出的是银球壳的顶部受到 FIB 的高能粒子长时间轰击产生了变形, 如图 5(a) 所示。其次, 为了直接观测到球壳侧壁的开口, 超声处理 (震碎) 制备的样品, 利用 SEM 直接观察到了样品金属侧壁处存在的小开口, 如图 5(b) 所示。最后, 利用 TEM 精准表征了 PS 球连接部的尺寸 (约为 180 nm), 从而估算出沉积银层之后形成的开口大小 ($\gamma=20^\circ$), 如图 5(c) 所示。通过形貌表征, 实验制备的椭球形 Ag 壳层侧壁开口的大小约为 20° , 这一数值与图 3 所示的理论预测的最佳开口吻合。图 5(d) 给出了实验测试的透射光谱和理论计算结果 (为了将理论和

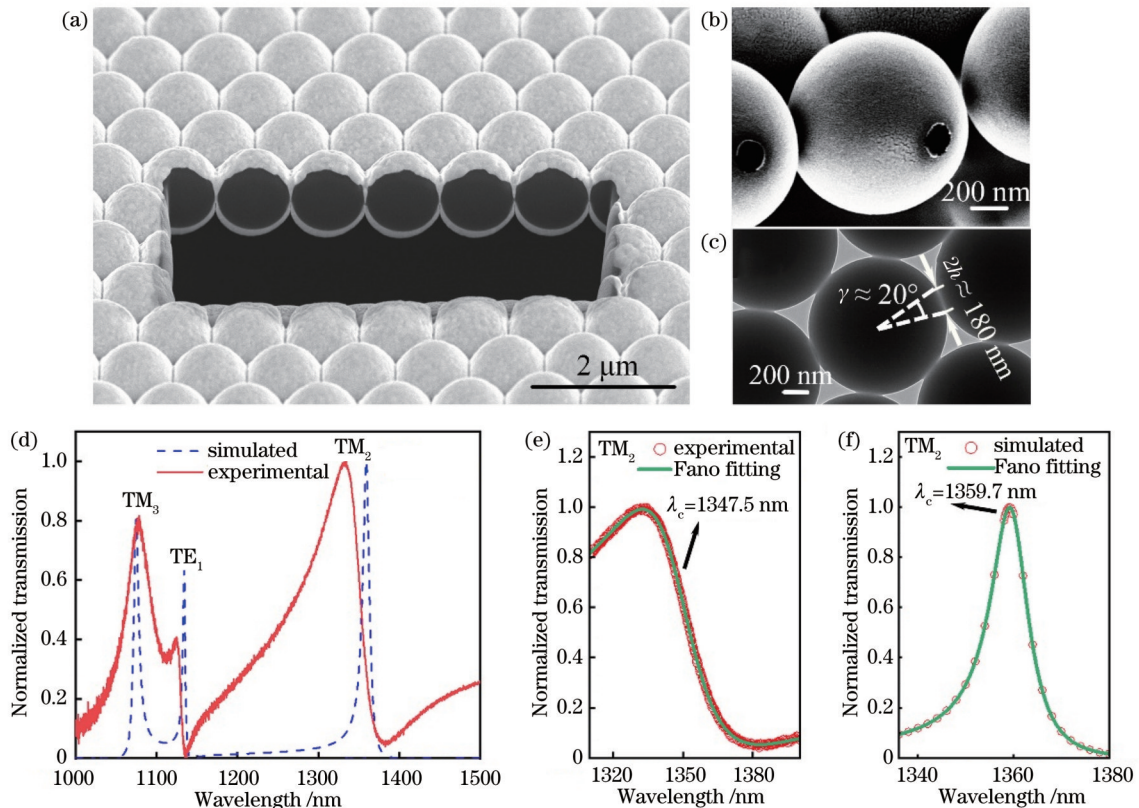


图 5 实验样品形貌表征、实验结果和样品的光学仿真结果。(a) 实验制备样品利用 FIB 切割之后的截面 SEM 图; (b) 实验样品经过超声处理后的 SEM 图; (c) PS 球阵列的 TEM 照片; (d) 非完整椭球形银壳层阵列的实验测量与模拟仿真的归一化透射光谱;

(e) 实验测试的透射谱及其 Fano 拟合结果; (f) 理论仿真的透射谱及其 Fano 拟合结果

Fig. 5 Morphological characterization of experimental samples, experimental results and optical simulation results of samples. (a) Typical cross-sectional SEM image of sample fabricated by FIB; (b) SEM image of fabricated sample after ultrasonic treatment; (c) TEM image of PS microsphere array; (d) measured and simulated normalized transmission spectra for non-perfect ellipsoidal silver shell array; (e) transmission spectrum from experimental testing and Fano fitting result; (f) transmission spectrum from theoretical simulation and Fano fitting result

实验光谱进行直观比较,对透射光谱均进行了归一化处理),发现实验测试的透射谱中 TM_3 、 TE_1 和 TM_2 等离激元腔模式均具有较大的共振强度,即均被高效激发。需要指出的是,实验光谱和理论光谱仍然存在一些小的偏差,如实验上 TE_1 模式的相对共振强度要小于理论值,这是因为在计算模型构建中虽然尽可能与实验样品的实际形貌接近(银球壳的椭球形形状和其侧壁喇叭形状开口的巧妙构建等),但是实验制备样品与计算模型仍然存在一些小的偏差[实际使用的 PS 球直径只是一个平均值(其直径偏差大约为 2%)、实际沉积的银层表面存在一定程度的粗糙等],这可能导致实验测试的 TE_1 模式的强度要小于理论仿真结果。此外, TM_2 共振波长的实验值与理论值也存在一些小的偏差, TM_2 模式在实验测试和理论计算的透射谱中均呈现出典型的非对称 Fano 线形,尤其是实验谱线中 Fano 线形更为明显,如图 5(d) 所示。对于非对称的 Fano 线形,透射峰或者透射谷位置均不是模式的共振位置,该位置需要利用 Fano 公式进行精准拟合得到^[37]。图 5(e) 和图 5(f) 分别为实验测试和理论仿真的透射光谱及其 Fano 拟合结果,其中 λ_c 为 Fano 拟合的中心波长。可以发现,拟合结果与实验和计算谱线均非常符合,通过拟合得到 TM_2 模式共振波长的实验值为 1347.5 nm,理论计算值为 1359.7 nm,实验值和理论值非常接近,仅存在 12 nm 的微小偏差。这一微小偏差主要来自两个方面:在理论计算时,为了简化,将 PS 的折射率设置为一个常数(1.57),而 PS 的实际折射率随着波长的增大会略微减小;PS 球的直径在平均值(994 nm)附近存在 2% 左右的偏差。虽然实验结果与理论仿真结果存在一些微小的偏差,但是实验结果充分地证明了在侧壁带有 6 个小开口的椭球形 Ag 壳层阵列结构中能够高效地激发腔内的等离激元腔模式。

4 结 论

理论研究结果表明,在完整的球形 Ag 球壳阵列中能够高效激发基于电的等离激元腔模式(TM_3 和 TM_2),而基于磁的等离激元腔模式的激发效率(TE_1)则极低,很难被激发。通过将 Ag 壳层从球形变为椭球形或在其侧壁对称构建 6 个小窗口均能够有效提升 TE_1 模式的激发效率。尤其是,发现存在一个最佳的开口角度(约为 20°)可使得激发效率达到最大。理论发现 TM_3 、 TE_1 和 TM_2 等离激元腔模式在侧壁带有小开口(约为 20°)的椭球形 Ag 壳层阵列结构中均能够被高效激发。在实验中,利用自支撑技术制备了与理论模型非常一致的样品,实验测量的透射光谱与理论仿真的光谱非常吻合,很好地证实了理论预测的结果,最终实现了多阶窄线宽等离激元腔模式(TM_3 、 TE_1 和 TM_2)的同时高效激发。

参 考 文 献

- [1] Chen J, Zhang Q, Peng C, et al. Optical cavity-enhanced localized surface plasmon resonance for high-quality sensing[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2018, 30(8): 728-731.
- [2] Barik A, Otto L M, Yoo D, et al. Dielectrophoresis-enhanced plasmonic sensing with gold nanohole arrays[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 2006-2012.
- [3] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 54(1/2): 3-15.
- [4] Nie K Y, Luo S, Ren F F, et al. Hybrid plasmonic - dielectric metal-nanowire coupler for high-efficiency broadband nonlinear frequency conversion[J]. Photonics Research, 2022, 10(10): 2337-2342.
- [5] 张梦蝶, 王文涛, 孙朋, 等. 一种基于纳米环-柱结构的高效非线性超表面[J]. 光学学报, 2021, 41(12): 1219002. Zhang M D, Wang W T, Sun P, et al. A highly efficient nonlinear metasurface based on nanoring-rod structures[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(12): 1219002.
- [6] Liu S D, Leong E S P, Li G C, et al. Polarization-independent multiple Fano resonances in plasmonic nanomaterials for multimode-matching enhanced multiband second-harmonic generation[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 1442-1453.
- [7] Oulton R F. Surface plasmon lasers: sources of nanoscopic light [J]. Materials Today, 2012, 15(1/2): 26-34.
- [8] 李刚, 关文俊, 张彦军, 等. 基于表面等离激元的偏振态控制光开关[J]. 光子学报, 2020, 49(3): 0326002. Li G, Guan W J, Zhang Y J, et al. Polarization-controlled optical switch based on surface plasmon[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(3): 0326001.
- [9] Volz T, Reinhard A, Winger M, et al. Ultrafast all-optical switching by single photons[J]. Nature Photonics, 2012, 6(9): 605-609.
- [10] Zhang J X, Zhang L D, Xu W. Surface plasmon polaritons: physics and applications[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(11): 113001.
- [11] Noginov M A, Zhu G, Bahoura M, et al. The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles[J]. Applied Physics B, 2007, 86(3): 455-460.
- [12] Wang P F, He F Y, Liu J J, et al. Ultra-high-Q resonances in terahertz all-silicon metasurfaces based on bound states in the continuum[J]. Photonics Research, 2022, 10(12): 2743-2750.
- [13] 王鸣宇, 栾润青, 苏杨, 等. 类 H 型腔耦合 MIM 波导的 Fano 共振及传感特性[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(21): 2124002. Wang M Y, Luan R Q, Su Y, et al. Fano resonance and sensing characteristics of MIM waveguide with H-type cavity[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(21): 2124002.
- [14] 陈颖, 张敏, 丁志欣, 等. 基于全介质超表面的微流体折射率传感器[J]. 中国激光, 2022, 49(6): 0613001. Chen Y, Zhang M, Ding Z X, et al. Microfluidic refractive index sensor based on all-dielectric metasurfaces[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(6): 0613001.
- [15] Lovera A, Gallinet B, Nordlander P, et al. Mechanisms of Fano resonances in coupled plasmonic systems[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4527-4536.
- [16] Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A, et al. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials[J]. Nature Materials, 2010, 9(9): 707-715.
- [17] 何丙乾, 李永红, 曹雅楠, 等. 基于 MIM 谐振腔内嵌金属方芯结构的可调谐 Fano 共振[J]. 光子学报, 2018, 47(11): 1123003. He B Q, Li Y H, Cao Y N, et al. Tunable Fano resonance based on metal square core structure embedded in MIM resonator [J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(11): 1123003.
- [18] 陈颖, 罗佩, 田亚宁, 等. 含金属双缝的金属-电介质-金属波导

- 耦合环形腔 Fano 共振慢光特性研究[J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0924002.
- Chen Y, Luo P, Tian Y N, et al. Fano resonance slow light characteristics of metal-dielectric-metal waveguide coupled ring cavity with metallic double-slit[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0924002.
- [19] 陈慧斌, 张志东, 闫树斌, 等. 基于半圆形与矩形谐振腔耦合结构的 Fano 共振[J]. 光子学报, 2016, 45(8): 0823002.
- Chen H B, Zhang Z D, Yan S B, et al. Fano resonance based on a rectangular cavity coupled with a semi-circular cavity[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(8): 0823002.
- [20] 娄小伟, 崔锦江, 董宁宁, 等. 基于眼型谐振腔的 Fano 谐振曲线尖锐度的分析[J]. 光子学报, 2015, 44(1): 0113002.
- Lou X W, Cui J J, Dong N N, et al. Analysis of sharpness Fano resonance line based on eye-like resonator[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(1): 0113002.
- [21] Yang Z J, Hao Z H, Lin H Q, et al. Plasmonic Fano resonances in metallic nanorod complexes[J]. Nanoscale, 2014, 6(10): 4985-4997.
- [22] Zhan Y H, Lei D Y, Li X F, et al. Plasmonic Fano resonances in nanohole quadrumers for ultra-sensitive refractive index sensing[J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4705-4715.
- [23] Rahmani M, Luk'yanchuk B, Hong M H. Fano resonance in novel plasmonic nanostructures[J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(3): 329-349.
- [24] Chang W S, Lassiter J B, Swanglap P, et al. A plasmonic Fano switch[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4977-4982.
- [25] 张燕君, 王护吉, 张龙图, 等. MIM 波导耦合类云朵腔的多 Fano 共振传感特性研究[J]. 光学学报, 2022, 42(5): 0524002.
- Zhang Y J, Wang H J, Zhang L T, et al. Multi-Fano resonant sensing characteristics of MIM waveguide coupled with cloud like cavity[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(5): 0524002.
- [26] Chen Z, Yu L. Multiple Fano resonances based on different waveguide modes in a symmetry breaking plasmonic system[J]. IEEE Photonics Journal, 2014, 6(6): 4802208.
- [27] Liu S D, Zhang M J, Wang W J, et al. Tuning multiple Fano resonances in plasmonic pentamer clusters[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(13): 133105.
- [28] Chen Y T, Chem R L, Lin H Y. Multiple Fano resonances in metallic arrays of asymmetric dual stripes[J]. Applied Optics, 2010, 49(15): 2819-2826.
- [29] Yi Z, Li X, Xu X B, et al. Nanostrip-induced high tunability multipolar Fano resonances in a Au ring-strip nanosystem[J]. Nanomaterials, 2018, 8(8): 568.
- [30] Campione S, Liu S, Basilio L I, et al. Broken symmetry dielectric resonators for high quality factor Fano metasurfaces[J]. ACS Photonics, 2016, 3(12): 2362-2367.
- [31] Yang H Y, Chen Y P, Liu M Y, et al. High Q-factor hybrid metamaterial waveguide multi-Fano resonance sensor in the visible wavelength range[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1583.
- [32] Yan Z D, Zhang Z X, Du W, et al. Graphene multiple Fano resonances based on asymmetric hybrid metamaterial[J]. Nanomaterials, 2020, 10(12): 2408.
- [33] Gu P, Guo Y H, Chen J, et al. Multiple sharp Fano resonances in a deep-subwavelength spherical hyperbolic metamaterial cavity [J]. Nanomaterials, 2021, 11(9): 2301.
- [34] Wu C, Salandrino A, Ni X J, et al. Electrodynamical light trapping using whispering-gallery resonances in hyperbolic cavities[J]. Physical Review X, 2014, 4(2): 021015.
- [35] Penninkhof J J, Sweatlock L A, Moroz A, et al. Optical cavity modes in gold shell colloids[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(12): 123105.
- [36] Gu P, Wan M J, Wu W Y, et al. Excitation and tuning of Fano-like cavity plasmon resonances in dielectric-metal core-shell resonators[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 10358-10363.
- [37] Gu P, Wan M J, Shen Q, et al. Experimental observation of sharp cavity plasmon resonances in dielectric-metal core-shell resonators[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(14): 141908.
- [38] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. Physical Review B, 1972, 6(12): 4370-4379.

Study on Excitation Efficiency of High-Q-Factor Cavity Plasmon Modes in Spherical PS/Ag Core-Shell Array

Guo Yuheng, Yang Huangjian, Li Danqi, Gu Ping*, Chen Jing**

College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, Jiangsu, China

Abstract

Objective Obtaining narrow-linewidth (high-Q-factor) plasmon resonances in metal nanostructures is of crucial importance for improving device performance, which is limited by the intrinsic Ohmic and radiative losses of metal nanostructures. Fano resonance based on the coupling between the subradiant "dark" and superradiant "bright" plasmon modes in metal nanostructures has generally been recognized as an efficient strategy to narrow the linewidths of plasmon resonances. For this reason, it has been widely utilized for improving the performance of nanodevices, such as nanolasers and nanosensors. Recently, the design and generation of multiple Fano resonances have also attracted extensive attention for the further improvement and expansion of the functionalities of metal nanostructures, which is still a challenge. Up to now, the "symmetry breaking" mechanism, the plasmon-waveguide coupling mechanism, and the complex plasmon-graphene nanostructures are three main schemes for exciting multiple high-order narrow-linewidth modes and further inducing the generation of multiple Fano resonances by coupling the high-order modes with the broad-linewidth plasmon modes. More recently, multiple Fano resonances have also been successfully and experimentally observed in simple spherical dielectric-metal core-shell resonators as a result of the near-field coupling among the multipolar sharp cavity

plasmon modes and the broad sphere plasmon mode. In addition, the excitation efficiency (resonance intensity) of the multiple high- Q -factor cavity plasmon modes is also of great importance for applications in certain cases, but it has not been studied so far as well. Therefore, this paper systematically (theoretically and experimentally) studies the influences of the shape (spherical or ellipsoidal) and the integrity (with or without small openings at the sidewall equator) of the metal shell array on the excitation efficiency of the multiple high- Q -factor cavity plasmon modes.

Methods The optical spectra (absorption, reflection, and transmission) and the near-field electromagnetic field distributions are calculated by the three-dimensional finite element simulation software COMSOL Multiphysics 5.4. To simplify the calculation, this paper sets the simulation domain to a cuboid composed of two separate quarters of the PS/Ag core-shell structures. The incident light is set to a plane wave with perpendicular incidence with respect to the array, and the perfect electric conductor boundary conditions and the perfect magnetic conductor boundary conditions are applied to the incident electric field direction and the incident magnetic field direction along the four sides of the simulation domain, respectively. Perfectly matched layers are applied to the upper and lower surfaces of the simulation domain to absorb reflected and transmitted light. The PS/Ag core-shell array is experimentally fabricated by employing the recently developed self-supporting technology. In brief, a monolayer of monodisperse PS spheres (the coefficient of variation is smaller than 2%) with a diameter of 994 nm is first self-assembled on the water/air interface by a modified Langmuir-Blodgett method. Subsequently, they are transferred onto a substrate with tens of micrometer-sized through-holes to form a self-supporting PS microsphere monolayer by exploiting the strong interparticle van der Waals interactions. Then, thin silver films with an identical thickness are successively deposited on the upper and lower half-surfaces of the self-supporting PS monolayer in the fashion of plasma sputtering. Remarkably, the existence of the small connections between adjacent PS microspheres results in the formation of six trumpet-shaped openings at the sidewall equator of the silver shell.

Results and Discussions Specifically, the absorption, reflection, and transmission spectra of the perfect spherical silver shell array are theoretically calculated. The results demonstrate that the electric-based cavity plasmon modes (TM_2 and TM_3) can be efficiently excited while the magnetic-based cavity plasmon mode (TE_1) has low excitation efficiency (Fig. 1). In addition, the excitation efficiency of the TE_1 cavity plasmon mode can be greatly promoted by either changing the shape of the silver shell from spherical to ellipsoidal or constructing six small openings at the sidewall equator of the spherical silver shell. This is further revealed by the changes in the shape and the enhancement of the electric field (Fig. 2 and Fig. 3). Especially, an optimal opening angle (about 20°) can be obtained to maximize the excitation efficiency of the TE_1 cavity plasmon mode even for different silver thickness in the range of 30–70 nm (Fig. 3). Furthermore, the TM_2 , TE_1 , and TM_3 cavity plasmon modes can be simultaneously efficiently excited in the non-perfect ellipsoidal silver shell array with six small openings (the opening angle is about 20°) at the sidewall equator (Fig. 4). Last but not least, the non-perfect ellipsoidal silver shell array with six small openings (the opening angle is about 20°) is successfully fabricated by applying the recently developed self-supporting technology. The measured transmission spectrum is in good agreement with the theoretical one, confirming the simultaneous high efficient excitation of the multiple high- Q -factor cavity plasmon modes (Fig. 5).

Conclusions The shape and the integrity of the silver shells have a substantial influence on the excitation efficiency of the multiple high- Q -factor cavity plasmon modes. The theoretical results show that the electric-based cavity plasmon modes (TM_2 and TM_3) can be efficiently excited while the magnetic-based cavity plasmon mode (TE_1) has low excitation efficiency in the perfect spherical silver shell array. The excitation efficiency of the TE_1 mode can be significantly improved by engineering the silver shell from spherical to ellipsoidal or constructing six small openings at the sidewall equator of the spherical silver shell. In particular, an optimal opening angle (about 20°) is theoretically available to maximize the excitation efficiency of the TE_1 mode. Further theoretical investigation reveals that the TM_3 , TM_2 , and TE_1 modes can be efficiently excited in the non-perfect ellipsoidal silver shell array with an opening angle of about 20° simultaneously. In experiments, the non-perfect ellipsoidal silver shell array is successfully fabricated by employing self-supporting technology. The actual opening angle of the silver shells is precisely estimated to be about 20° , representing excellent agreement with the theoretical optimal value. As a result, the measured transmission spectrum is also in good agreement with its theoretical counterpart, directly confirming the simultaneous efficient excitation of the multiple cavity plasmon modes.

Key words optics at surfaces; surface plasmon; multiple Fano resonance; spherical PS/Ag core-shell array; cavity plasmon mode; high Q -factor