

# 金属纳米线阵列的光学非线性增强因子的分析和计算\*

王敬 熊贵光\*\*

(武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072)

**摘要** 以平行排列的无限长金属圆柱体为模型, 基于金属颗粒与电磁场相互作用的平均场理论和非线性光学的基本理论, 计算了局域场增强和表面等离子体共振引起金属纳米线阵列的光学非线性增强, 通过理论计算得到了银纳米线阵列的局域场增强因子和有效三阶非线性极化率的增强因子, 并分析了不同参量和非参量非线性光学效应总的场增强因子.

**关键词** 银纳米线阵列; 局域场增强; 等离子体共振; 光学非线性

**中图分类号** O437 **文献标识码** A

## 0 引言

金属纳米线特殊的材料性质和结构特性, 使之具有不同于其他材料和体材料的特殊的电学和光学性质. 它在生物和化学探测及激光和光谱方面潜在的广泛的应用前景, 使得金属纳米线的特殊性质引起了研究者的广泛兴趣. 多种不同的金属纳米线的制备方法已见诸报道<sup>[1,2]</sup>. 多种不同的理论模型已被应用在其电学和光学性质的研究上, 如 Mie 理论、渗流理论 (Percolating Theory)、平均场 (Mean-field Theory) 理论等等. 基于耦合偶极矩方程 (Coupled Dipole Equation) 的数值模拟计算也已在计算金属纳米线的场分布和等离子体模式等方面得到广泛应用.

金属, 特别是金, 银, 铜等贵金属, 因其在可见光和近红外光区的介电常数的实部与虚部的比值较大, 能满足等离子体共振条件, 得到较大的局域场共振增强, 金属复合材料的非线性光学效应通过局域场增强和表面等离子体共振得到比较大的增强. 对于金属纳米线阵列, 由于它是一种二维材料, 具有各向异性的结构. 其增强因子还取决于入射光的极化方向.

本文根据金属颗粒与电磁场相互作用的 Maxwell-Garnett 理论和非线性光学的基本理论, 计算得到了入射光 TM 极化下, 取向一致, 随机排列的银纳米线阵列的光学非线性增强因子, 并估算了在不同非线性光学效应条件下的非线性增强因子.

## 1 理论分析和计算

本文采用随机排列, 取向一致的无限长金属圆柱体为模型 (如图 1 所示) 研究线偏振光垂直纳米线轴向 ( $z$  轴) 入射的金属纳米线阵列局域场增强和它导致的非线性光学效应的增强. 取纳米线的直径一致且远小于入射场的波长, 在长波长近似下, 在纳米线排列较为疏松时, 可采用 Maxwell-Garnett 近似, 即只考虑感应电偶极子, 而忽略多极子以及偶极子之间的相互作用. 当纳米线排列非常致密时, 纳米线之间的耦合相互作用非常强<sup>[3]</sup>, Maxwell-Garnett 将不再适用.

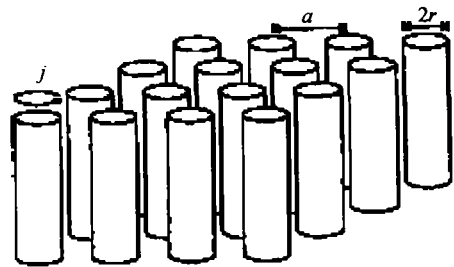


图1 金属纳米线阵列的二维结构模型

Fig. 1 Metallic nanowire array model

Hongru Ma 和 Ping Sheng<sup>[4]</sup> 给出了基于谱密度表达下的 Kerr 型有效三阶非线性系数的表达式, 在准静电场近似条件下, 定义  $E_0 = (1/V) \int dV E$  为外加平均电场, 为简便计算取  $E_0$  为实数, 舍去时间因子  $\exp(-i\omega t)$

$$\chi_e^{(3)} |E_0^2| E_0^2 = p \chi_1^{(3)} \langle |E_{lin}|^2 E_{lin}^2 \rangle_1 + (1-p) \chi_2^{(3)} \langle |E_{lin}|^2 E_{lin}^2 \rangle_2 \quad (1)$$

式中定义  $E = E_{lin} + \delta E$ ,  $E_{lin}$  为局域场的线性近似,  $\langle \delta E \rangle = 0$ ,  $\langle \dots \rangle$  表示对不同的介质求体积平均,  $p$  为金属纳米线所占的体积分数,  $\chi_e^{(3)}$  为整个系统的有效三阶非线性系数,  $\chi_1^{(3)}$  为金属纳米线的三阶非线性系数,  $\chi_2^{(3)}$  为基底介质的三阶非线性系数.

\* 武汉市科委基金资助项目 (批准号: 1320017010121)

\*\* 通信联系人 Tel: 027-87682481-8423

Email: ggxiong@whu.edu.cn

收稿日期: 2003-03-25

对于处于线性介质中的金属纳米线阵列,由于  $\chi_2^{(3)} \ll \chi_1^{(3)}$ , 所以可以忽略基底介质对  $\chi_e^{(3)}$  的影响, 有

$$\chi_e^{(3)} = F^{(3)}(p\chi_1^{(3)}) \quad (2)$$

$$F^{(3)} = \langle |E_{\text{lin}}|^2 \rangle \langle E_{\text{lin}}^2 \rangle / |E_0|^2 E_0^2 \quad (3)$$

式中  $\langle |E_{\text{lin}}|^2 \rangle$  和  $\langle E_{\text{lin}}^2 \rangle$  可以通过系统的谱密度  $\mu(x)$  表示

$$p \langle |E_{\text{lin}}|^2 \rangle = \int dx |s|^2 \mu(x) / |s-x|^2 E_0^2 \quad (4)$$

$$p \langle E_{\text{lin}}^2 \rangle = \int dx s^2 \mu(x) / (s-x)^2 E_0^2 \quad (5)$$

式中  $s = (1 - \varepsilon_m / \varepsilon_h)^{-1}$ ,  $\varepsilon_m$  是金属纳米线的介电函数与外场频率有关,  $\varepsilon_h$  是基底介质的介电常数, 近似与外场频率无关, 且为实数.  $\varepsilon_m$  是复数,  $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ,  $\varepsilon'$  和  $\varepsilon''$  分别是金属介电函数的实部和虚部, 他们都和频率  $\omega$  有关, 在纳米线直径大于 10 nm 时可以忽略由量子限制效应所引起的对介电函数的修正,  $\varepsilon_m$  可由体材料的介电函数<sup>[5]</sup>代替, 用 Drude 自由电子理论模拟近似得到

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_b - (\omega_p / \omega)^2 / [1 + i\omega_\tau / \omega] \quad (6)$$

$\varepsilon_b$  为带间跃迁对介电函数的影响,  $\omega_p$  是等离子体频率,  $\omega_\tau$  是驰豫时间 (Ag:  $\varepsilon_b = 5.0$ ,  $\omega_p = 9.1$  eV,  $\omega_\tau = 0.021$  eV). Bergman 和 Milton<sup>[6]</sup> 等人提出了一套有效介电函数的谱表示理论, 对由两种物质构成的复合体系, 这一表示给出了有效介电函数的解析表达式

$$\varepsilon_e = \varepsilon_h (1 - F(s)) \quad (7)$$

$$\mu(x) = (-1/\pi) \text{Im}[F(x + i0^+)] \quad (8)$$

对无限长随机分布平行排列的金属圆柱体, 当外场垂直于圆柱体轴向入射时, 金属纳米线阵列的有效介电函数  $\varepsilon_e$  对应不同的偏振方向有不同的值. 当外电场偏振方向沿着纳米线轴向, 即为 TE 偏振时, 无限长圆柱体的边界条件对电场没有影响, 不发生共振增强. 当极化方向垂直于纳米线轴向, 即为 TM 偏振时, 由 Maxwell-Garnett 理论近似可以得到线性介质中金属纳米线阵列的横向有效介电常数.

$$\varepsilon_e = \varepsilon_h [1 - p/(s - m_1)] \quad (9)$$

式中退极化因子

$$m_1 = (1 - p)/2 \quad (10)$$

由式(7), (8)可得

$$F(s) = p/(s - (1 - p)/2) \quad (11)$$

$$\mu(x) = p\delta(x - (1 - p)/2) \quad (12)$$

所以有

$$F^{(3)} = p[s^2/(s - (1 - p)/2)^2][|s|^2/|s - (1 - p)/2|^2] = p[g(\omega)]^2 |g(\omega)|^2 \quad (13)$$

$$g(\omega) = 2\varepsilon_h / [(1 - p)\varepsilon_m + (1 + p)\varepsilon_h] \quad (14)$$

$g(\omega)$  是一个等效电场增强因子, 当  $p \rightarrow 0$  时, 得到单根纳米线的局域场增强因子

$$f(\omega) = s/(s - 1/2) = 2\varepsilon_h / (\varepsilon_m + \varepsilon_h)$$

由式(14)容易得到共振条件为  $(1 - p)\varepsilon' + (1 + p)\varepsilon_h = 0$ , 因此要求  $\varepsilon'$  为负值. 为了在共振频率处得到较大的增强, 要求金属介质的实部和虚部的比值要大, 金、银、铜等贵金属比较容易满足这一条件.

对于不同的光学非线性效应, 增强因子的取值也是不一样的. 对于纳米线阵列, 为简化分析, 我们采用无限长圆柱体阵列模型进行分析, 因为采用无限长圆柱体模型, 入射光场极化方向垂直于纳米线轴向, 问题简化成为与 Z 轴无关的, 局限在 X-Y 平面内的二维问题. V. M. Shalaev, A. k. Sarychev<sup>[7,8]</sup> 给出了该二维结构的几种不同非线性光学效应的总增强, 又由上文所得到的局域场增强因子, 即得光克尔效应的场增强因子

$$G_K = \langle E^2(r) |E(r)|^2 \rangle / (E_0^2 |E_0|^2) = F^{(3)} \quad (15)$$

对于表面增强喇曼散射效应, 它的频移较小即入射光频率与散射光频率大致相等  $\omega_0 \approx \omega_{RS}$ , 这样就可使人射场和散射场同时获得较大增强. 忽略频移, 即得总的喇曼散射的场增强因子

$$G_{RS} = |\varepsilon_e|^2 \langle |E(r)|^4 \rangle / \varepsilon_h^2 |E_0|^4 = (|\varepsilon_e|^2 / |\varepsilon_h|^2) |g(\omega)|^4 \quad (16)$$

光学二次谐波的场增强因子 ( $\omega_r < \omega, 2\omega < \omega_p$ )

$$G_{SHG} = |\varepsilon_{e,2\omega}|^2 \langle E^2(\omega, r) E(2\omega, r) \rangle^2 / \varepsilon_h^2 \cdot |E_0(\omega)|^4 |E_0(2\omega)|^2 = (|\varepsilon_{e,2\omega}|^2 / \varepsilon_h^2) \cdot |g(2\omega)|^2 |g(\omega)|^4 \quad (17)$$

光学三次谐波的场增强因子 ( $\omega_r < \omega, 3\omega < \omega_p$ )

$$G_{THG} = |\varepsilon_{e,3\omega}|^2 \langle E(3\omega, r) E(r) E^2(r) \rangle^2 / \varepsilon_h^2 \cdot |E_0^3|^2 |E_0(3\omega)|^2 = (|\varepsilon_{e,3\omega}|^2 / \varepsilon_h^2) \cdot |g(3\omega)|^2 |g(\omega)|^6 \quad (18)$$

四波混频的场增强因子

$$G_{FWM} = |G_K|^2 = |F^{(3)}|^2 \quad (19)$$

## 2 计算结果与讨论

在氧化铝模板中电化学沉积金属是制备金属纳米线阵列最常用的方法之一<sup>[1]</sup>, 我们考虑在阳极氧化铝模板中沉积银制备得到的 Ag 纳米线阵列, 取基底介质为 AAO. 计算了银纳米线所占体积分数  $p = 0.1, 0.3, 0.5$  情况下, 局域场增强因子  $|g(\omega)|^2$  随外场波长的变化关系, 如图 2 所示, 以及在外场波长为 1064 nm 时, 局域场增强因子  $|g(\omega)|^2$  随介质介电常数的变化关系, 如图 3 所示.

由图 2 可以看出, 对应  $p = 0.1, 0.3, 0.5$  共振峰分别处于 540 nm, 630 nm, 760 nm 附近, 随着纳米线所占的体积比逐渐增加, 共振峰明显红移. 在共振频率附近得到较大的局域场增强, 共振时局域场强

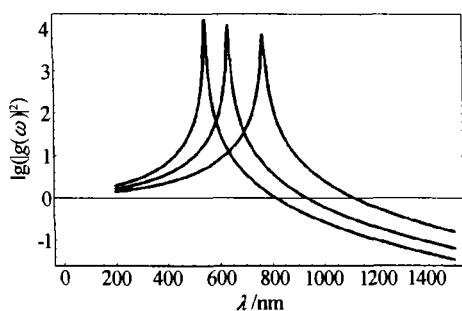


图2 局域场增强因子  $|g(\omega)|^2$   
Fig. 2 Localized field enhancement factor  $|g(\omega)|^2$

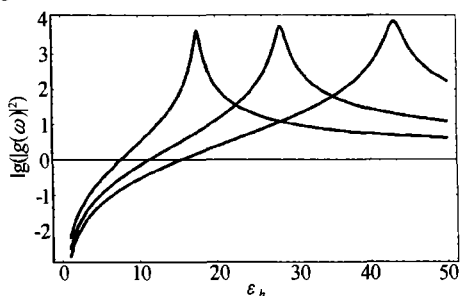


图3 局域场增强因子  $|g(\omega)|^2$   
Fig. 3 Localized field enhancement factor  $|g(\omega)|^2$

度增强可达  $10^4$  量级.

如图3在固定波长( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )的情况下,共振峰向基底介质的介电常数减小的方向明显移动,  $p = 0.1, 0.3, 0.5$  时,共振峰分别对应  $\epsilon_h = 44, 29, 18$ . 因此选择合适的基底介质与入射波长将能获得较大的局域场共振增强.

由式(13),因为三阶非线性极化率的增强正比于场增强的平方,所以,如图4所示三阶非线性极化率的增强在等离子体共振频率处可达  $10^6 \sim 10^7$ .

图5是在  $p = 0.3$  的情况下喇曼散射增强因子

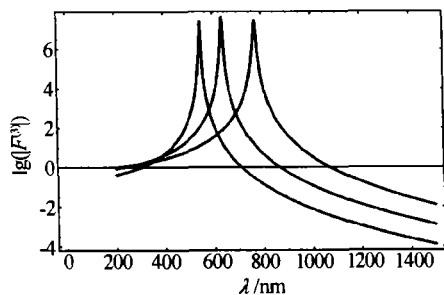


图4 克尔型三阶非线性极化率的增强因子  
Fig. 4 Kerr-type  $\chi^{(3)}$  enhancement factor

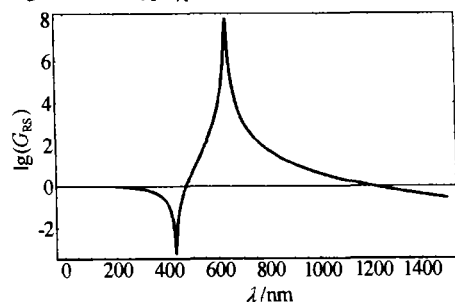


图5 喇曼散射的增强因子  $G_{RS}$   
Fig. 5 Raman scatter enhancement factor  $G_{RS}$

随波长变化关系. 由图中可以看出,在  $430 \text{ nm}$  附近增强因子有一最小值,这是因为远离共振条件. 由 Drude 自由电子理论,由式(6)得,在该处  $|\epsilon_m|$  取得最小值,使得系统的有效介电常数有最小值,且在频率为  $4 \text{ eV}$  附近银的介电函数的实部的大小一度由负值跃变为正值<sup>[8]</sup>,导致共振增强急剧下降,从而得到图中所得的最小值. 由式(9),有效介电常数与金属体积比  $p$  有关,最小值随着  $p$  的增加而蓝移.

在二次谐波和三次谐波中,局域场增强不但对基频场有增强,同时还对倍频场,和三倍频场有增强. 但是由于基频场与倍频场,三倍频场频率差值较大,要同时使基频场和倍频场同时获得较大增强,即  $g(\omega)$  和  $g(2\omega)$  都取较大的值是非常困难的.

如图6所示,局域场不但在等离子体共振频率附近有较大增强,对倍频光的频率在等离子体共振频率附近入射光同样也有增强. 类似的情况也出现在三次谐波中,对三倍频在等离子体共振频率附近入射光也有增强. 由于对二次谐波,基频光增强对总增强的贡献是四次项的,而倍频光增强的贡献是二次项的,所以对基频场的增强要大于对倍频场的增强.

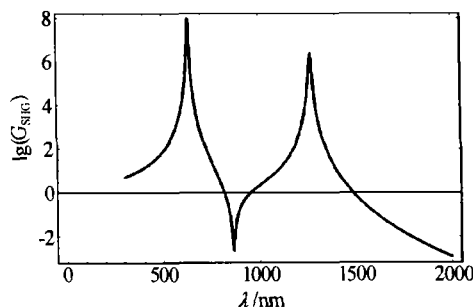


图6 二次谐波的增强因子  $G_{SHG}$   
Fig. 6 The enhancement factor  $G_{SHG}$  of SHG

三次谐波与二次谐波的情况类似,只不过由式(18)得到基频场的增强是六次项的,因而在共振频率处有更大的增强,共振频率的三倍波长处的共振峰相对要小很多,如图7所示.

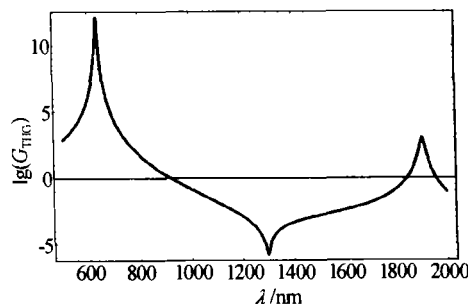


图7 三次谐波的增强因子  $G_{THG}$   
Fig. 7 The enhancement factor  $G_{THG}$  of THG

由式(19)可知四波混频的增强因子是  $|F^{(3)}|^2$ , 因此共振峰位置与图4一样,但是共振时总的增强可高达  $10^{12}$ ,是一种很好的非线性光学材料.

### 3 结论

综上所述,本文主要研究了非致密排列的贵金属纳米线阵列中,在外场 TM 极化下,局域场增强因子随入射波长和基底介质的变化关系,以及局域场增强和表面等离子体共振引起的有效三阶非线性极化率的增强. 由计算结果知,在适当选择入射波长和基底介质,满足共振条件的,可以获得较大的局域场增强;局域场增强因子可达  $10^4$  量级. 并根据得到的局域场增强因子分析了不同的非线性光学效应的增强. 计算得到有效三阶非线性极化率的增强因子可达到  $10^6 \sim 10^7$ , 从理论上证明了银纳米线阵列是一种较好的非线性光学材料. 但在实际中,由于纳米线长度是有限的,场增强不再与  $z$  轴无关,计算不同非线性光学效应的总场增强时,需要考虑  $z$  方向场分布的影响.

#### 参考文献

1 Okino S O, Sayama Y. Ordered Two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum. *Jpn J Appl Phys*, 1997, **36**(12): 7791 ~

7795

- 2 Schider G, Krenn J R, Gotschy W, et al. Optical properties of Ag and Au nanowire gratings. *J Appl Phys*, 2001, **90**(8): 3825 ~ 3830
- 3 Kottman J P, Martin O J F. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. *Optics Express*, 2001, **8**(12): 655 ~ 663
- 4 Hongru Ma, Rongfu Xiao, Ping Sheng. Third-order optical nonlinearity enhancement through composite microstructures. *J Opt Soc Am (B)*, 1998, **15**(3): 1022 ~ 1029
- 5 Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals. *Phys Rev(B)*, 1972, **6**(12): 4370 ~ 4379
- 6 Bergman D J. The dielectric constant of a composite material - a problem of classical physics. *Physics Reports*, 1978, **43**(9): 378 ~ 407
- 7 Sarychev A K, Shalaev V M. Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites. *Physics Reports*, 2000, **335**(6): 275 ~ 371
- 8 Shalaev V M (Ed.). Optical Properties of Nanostructured Random Media. *Topics Appl Phys*, 2002, **82**, 1-19, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002

## Analysis and Calculation of Optical Nonlinear Enhancement Factor of Metallic Nano-wire Array

Wang Jing, Xiong Guiguang

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072

Received date: 2003-03-25

**Abstract** The parallel infinite metallic cylinders are taken as the model of a nanowire array, a detailed theoretical analysis on the nonlinear optical enhancement of metallic nano-wire array through localized field enhancement and surface plasmon resonance has been presented in this paper, based on the mean-field approximation and the principles of nonlinear optics. The enhancement factors for parametric and non-parametric nonlinear optical effects of silver nano-wire array have been also calculated and discussed.

**Keywords** Ag nanowire array; Localized field enhancement; Plasmon resonance; Nonlinear optics



**Wang Jing** was born in 1978, in Hubei Province. He graduated from the Department of Physics, Wuhan University and received his B. S. degree in 2000. Now he is studying in Wuhan University to pursue M. S degree. His research is mainly focused on the nonlinear optics of nano-materials.