

doi: 10.3788/gzxb20144301.0116001

# 金纳米线与亚波长狭缝结合实现局域场增强研究

宋超<sup>1,2</sup>, 郝鹏<sup>1</sup>, 余幕欣<sup>1,2</sup>, 周文超<sup>1,2</sup>, 陈思唯<sup>3</sup>, 吴一辉<sup>1</sup>

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

(3 吉林大学 化学学院, 长春 130000)

**摘 要:** 为了获得更强的局域场来增强喇曼散射信号或非线性效应, 提出了在亚波长金狭缝中放置两列紧邻金纳米线的结构, 将两纳米线近场耦合效应和狭缝类法布里-珀罗共振对电场的放大作用结合起来实现纳米线间更强的电磁场。理论分析得出, 两纳米线间电场强度在狭缝深度增加时呈现周期性起伏变化, 满足类法布里-珀罗共振条件时出现峰值, 且纳米线对于发生共振时狭缝深度有调制作用; 电场强度在狭缝周期近似等于入射波长附近呈现突变趋势, 在纳米线间距增加时呈指数递减。用有限元法对增强机理进行了仿真, 结果表明: 在纳米线间距为 1 nm 和 2 nm 时, 增强效果较好; 狭缝周期为 600 nm、深度为 310 nm、宽度为 100 nm、纳米线间距为 1 nm, 在波长 650 nm 时, 两金纳米线中心热点处电场增强为 200 倍, 达到  $10^9$  的喇曼增强因子, 比单纯的两根金纳米线的热点处增强因子提高了 3 个数量级。

**关键词:** 微纳光学; 类法布里-珀罗共振; 有限元法; 近场耦合; 纳米线; 狭缝; 喇曼散射; 表面等离子体共振  
**中图分类号:** O431.1; O53      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1004-4213(2014)01-0116001-5

## Enhancing Electric Field with Gold Subwavelength Slits and Nanowires

SONG Chao<sup>1,2</sup>, HAO Peng<sup>1</sup>, YU Mu-xin<sup>1,2</sup>, ZHOU Wen-chao<sup>1,2</sup>, CHEN Si-wei<sup>3</sup>, WU Yi-hui<sup>1</sup>

(1 *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

(2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(3 *School of Chemistry, Jilin University, Changchun 130000, China*)

**Abstract:** In order to strengthen the electric field between two gold nanowires, a kind of structure was designed by putting them into periodical subwavelength slits. This structure combined the effect of amplifying electric field from the near-field coupled effect and the quasi-Fabry-Perot resonance. Theoretical study indicated that the electric field between gold nanowires showed periodical variation when depth of slits changes, and the peak of electric field appeared when Quasi-Fabry-Perot resonance happened, and nanowires were able to modulate the depth of resonance. The electric field turned out a sharp peak when the period was approaching to the wavelength of incident light, and it decreased rapidly as the interval of wires increased. According to the result calculated by finite element method, enhancing effect is considerable when the interval varies from 1 nm to 2 nm. It gets a 200 electric field enhancement which means a  $10^9$  Raman enhanced factor in hot spot between the two gold nanowires in subwavelength slits by reasonably adjusting the period and depth of the slits, which is three orders of magnitude than two lonely wires.

**Key words:** Micro optics; Quasi-Fabry-Perot resonance; Finite element method; Near-field coupling; Slits; Raman scattering; Surface plasmon resonance

**OCIS Codes:** 160.4256; 050.2230; 050.2770; 240.6680

**基金项目:** 国家重点基金(No. 11034007)、国家青年科学基金(No. 61102023)、国家高技术研究发展计划(No. 2012AA040503)和吉林省科技发展计划(No. 20120329)资助

**第一作者:** 宋超(1991-), 男, 硕士, 主要研究方向为拉曼增强理论与应用。Email: songchao9835@126.com

**导师(通讯作者):** 吴一辉(1965-), 女, 研究员, 博导, 主要研究方向为微光机电系统及一体化设计。Email: yihuiwu@ciomp.ac.cn

**收稿日期:** 2013-06-28; **录用日期:** 2013-10-08

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

1974年 Fleischmann 在测量吡啶分子的浓度时,发现了在粗糙的银电极上吸附的吡啶分子的高质量喇曼光谱<sup>[1]</sup>,由此发现了粗糙的微纳尺度贵金属表面存在独特的表面等离子体共振而致的电场增强效应<sup>[2-3]</sup>.此后,研究者设计并分析了纳米双球结构、月牙圆盘结构以及纳米阵列等结构<sup>[4-7]</sup>,以期获得比较强的电场增强效应用于增强非线性效应和喇曼信号等<sup>[8]</sup>,目前最高能得到的基底喇曼增强因子为  $10^{13-15}$  倍<sup>[9]</sup>.

光垂直照射在一系列亚波长金属狭缝时,在狭缝下端面可以观察到增强的电磁场<sup>[10-12]</sup>.电磁场的增强因子跟入射角度、金属膜厚度、狭缝占空比有关<sup>[13-16]</sup>,此种结构可以用于局域场增强基底.

传统溶胶法获得的局域场增强基底可重复性差、均匀性差,且热点分布随机,难以精确控制.纳米球或纳米线阵列结构虽然可以通过调节横纵向周期来实现特定波长的消光最大从而得到最大增强因子,但这类结构对于场量增强效果有限.为了获得更加稳定且更强的局域场增强基底,把金属狭缝使入射光能量集中的作用引入设计中.金纳米线二聚体因其在比较长的尺度范围内,具有较为均匀且较长的“热点”而成为本论文选取的研究对象.本文提出了在亚波长光栅狭缝中放置两列紧邻的金纳米线结构,结合纳米线近场耦合和金属狭缝类法布里-珀罗(Fabry-Perot, F-P)共振对电磁场的共同作用来得到更高强度的电磁场.

## 1 理论模型

本文提出的结构如图1,狭缝中放置两紧邻纳米线,定义  $h$ 、 $w$ 、 $d$  为金属狭缝的深度、宽度、周期,纳米线间距为  $i$ ,光栅和纳米线材料为金,基底为二氧化硅,图示结构置于空气中,入射 TM 光沿负  $y$  向垂直照射.

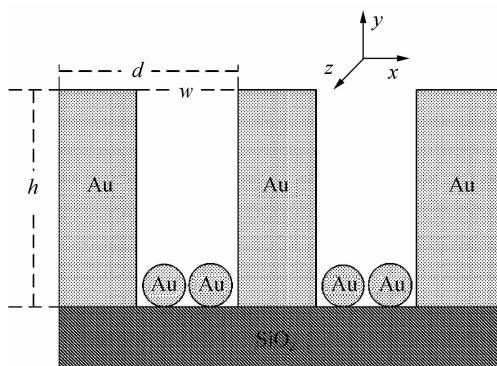


图1 本文设计的结构

Fig. 1 Schematic of the designed structure

当入射光满足合适的频率和偏振条件下,金纳米线表面发生局域表面等离子体共振<sup>[17]</sup>.此共振在纳米线直径百纳米以内主要为偶极共振模式,电磁场呈现出明显的增强效果,并随着离开纳米线表面迅速衰减.

在两纳米线间距为纳米量级时.由于两金纳米线的近场耦合作用,纳米线间能够得到比单纳米线强的电场,且增强效果随纳米线间距增加呈指数递减.

严格耦合波(Rigorous Coupled-wave Analysis, RCWA)方法分析狭缝电磁场内分布,狭缝宽度很窄时,内部只有基模传输<sup>[18]</sup>,即基模在狭缝下端面电场大小的影响因子  $S_0^*$  为

$$S_0^* = \frac{\tau}{1+\rho^2} \times \frac{1}{\sin(\mu_0 h + \theta)} = ST \times FP$$

式中:  $ST$  代表前一项,跟狭缝周期和宽度相关;  $\tau$  和  $\rho$  分别表示计算过程中产生的系数;  $\mu_0$  表示基模传播的有效折射率;  $h$  表示狭缝深度;  $\theta$  表示衍射光附加相位.当入射光垂直入射且狭缝周期接近入射波长时,一级衍射级次衍射角接近  $90^\circ$ ,衍射光掠入射或掠出射狭缝,对应  $ST$  项极大和极小.  $FP$  项决定于狭缝深度,满足共振条件  $\text{Re}(\mu_0)h + \theta = m\pi$ , ( $m=1, 2, \dots$ ) 时形成驻波,使  $FP$  项变大,其中  $m$  为狭缝内共振模的级次.

入射光作用于复合结构时,调节周期接近入射波长,根据光栅公式  $m\lambda_0 = d(n_0 \sin \beta - n \sin \alpha)$ ,上表面一级衍射光以掠入射方式进入狭缝.此衍射光随后在狭缝入口的尖端处发生再次衍射,在某一级衍射光的波矢在  $y$  向的投影跟表面波的波矢匹配时,便会激发起表面等离子体共振<sup>[19]</sup>,使得狭缝内有  $y$  方向向下传播的表面波.表面波传播到狭缝出口时,在出口处衍射,此衍射激发起  $y$  向上传播的表面波.在腔长满足类 F-P 共振条件时,两列表面波干涉形成驻波,狭缝中的电场共振增强.此时表面波电场  $x$  向分量在狭缝中能够很好的激励起金纳米线自由电子的偶极共振模式,在两纳米线中间会形成很强的电场.纳米线与纳米线间电场的近场耦合更进一步增强了在此处分布的电场  $x$  向分量,  $y$  向电场因为没有近场耦合的作用而增加的很小.

纳米线与表面波作用时,  $y$  向向下传播的表面波因为作用在纳米线而被散射,狭缝出口反射率较开口时提高.狭缝是一种类 F-P 共振腔<sup>[20]</sup>,反射率提高意味着此端面的透射损耗减少,狭缝内部驻波的能量积聚更强.

此外,狭缝壁与纳米线间模式耦合作用使得狭缝内壁与纳米线的靠近位置也存在较强的电场.即狭缝与纳米线共同产生两处耦合的“热点”,这对于喇曼探测很有意义.狭缝两内壁的耦合和纳米线与狭缝内壁耦合作用,会使得表面波  $y$  向波矢增加即狭缝有效折射率  $\mu_0$  的实部增大,增大程度跟间距负相关与纳米线直径正相关,在满足类 F-P 共振条件时,腔长  $\Delta h$  会变小,文献<sup>[21]</sup>给出了狭缝与狭缝耦合后波矢的变化.即狭缝的存在能够增强纳米线之间的电场,纳米线反过来则会对狭缝内壁表面波起到相位调制作用.

图2为单独两纳米线与复合结构的电场强度增强大小比较,入射波为650 nm,狭缝周期为600 nm、宽度为100 nm、深度为310 nm,纳米线直径为48 nm、间距为1 nm.由图中数据可知,复合结构电场强度的增强比单独两纳米线结构增加了一个数量级.

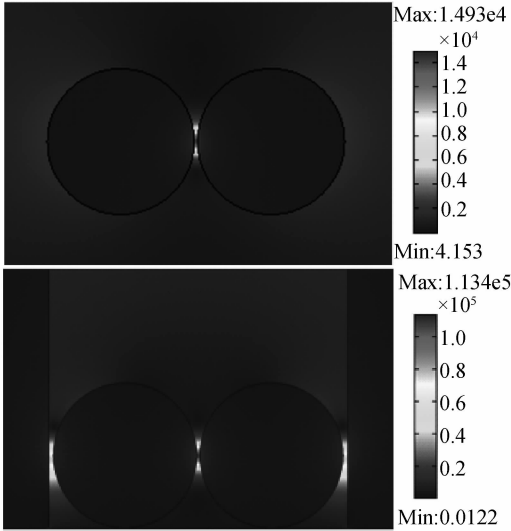


图2 纳米线与复合结构电场强度大小比较

Fig. 2 Comparison of electric field enhancement between nanowires and compound structure

## 2 计算结果与分析

在确定狭缝宽度的前提下,两纳米线间电场强度跟狭缝的周期以及狭缝的深度关系较大,采用COMSOL 3.5数值模拟二者对其影响.选取入射平面TM波,在 $x$ 向边界采用周期性边界条件(Periodic Boundary Condition, PBC),在 $y$ 向边界采用完美匹配层边界(Perfectly Matched Layers, PML).金介电常量采用Drude-Lorentz模型,此模型因考虑高频情况下的电子带间跃迁吸收,更接近金属的真实特性.运用本文方法计算了文献[18]中光栅结构透过率曲线及电磁场分布,与原文数据符合得很好,对比显示本文所用计算方法准确无误.

纳米线间的耦合作用在1~20 nm之间的耦合作用随着距离递减而增强.为了获得较强的耦合效果,模拟中设置金纳米线之间的距离 $i$ 为1 nm,纳米线与狭缝间隔为1.5 nm,距离未达到量子等离子体隧穿效应所要求的间距,故无需考虑电子的隧穿对于结果的影响.设定狭缝宽度 $w$ 为100 nm,纳米线的直径为48 nm,在直径远小于波长情况下耦合程度随直径递增且只存在偶极共振模式,48 nm为在确定宽度下所能设置的最大直径.取狭缝周期 $d$ 为1 200 nm, $\text{SiO}_2$ 基底的厚度为1 000 nm.模拟实验测量的数据为两纳米线连线中心点处的电场幅值 $E$ ,入射电场的幅值为 $E_0$ , $E/E_0$ 为电场增强倍数,喇曼增强因子定义为 $(E/E_0)^4$ .

### 2.1 狭缝深度对于 $E/E_0$ 的影响

取狭缝周期 $d$ 为1 200 nm,狭缝深度对于 $E/E_0$ 的影响如图3.650 nm入射波长的条件下,当狭缝的深度在75、325、575、825、1 075 nm附近时, $E/E_0$ 有峰值,在狭缝深度为200、450、700、950 nm  $E/E_0$ 处于低谷,且随着入射波长的增加,峰值处的狭缝深度也逐渐变大.由于加入了金纳米线的狭缝形成了一端封闭的F-P谐振腔,满足共振条件时狭缝内形成了稳定的驻波,更多的能量在这里面聚集,导致作用在两金纳米线上的光电场有很大的增强.此场在纳米线激发起了局域等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR),在 $x$ 方向纳米线间形成更强的耦合作用.而金属共振腔存在的损耗也使得电场不能无限大,在满足能量输入与损耗对等时,谐振腔的能量趋于一个稳定值.狭缝深度75 nm处也存在峰值,由于狭缝的深度和纳米线直径尺寸接近,此时纳米线不再作为扰动存在,而作为波导存在,狭缝的F-P效应不再明显,所以局域场增强效果要弱于325 nm处.综上,在针对650 nm设计增强基底时,应使狭缝的深度满足电场处于峰值的条件.

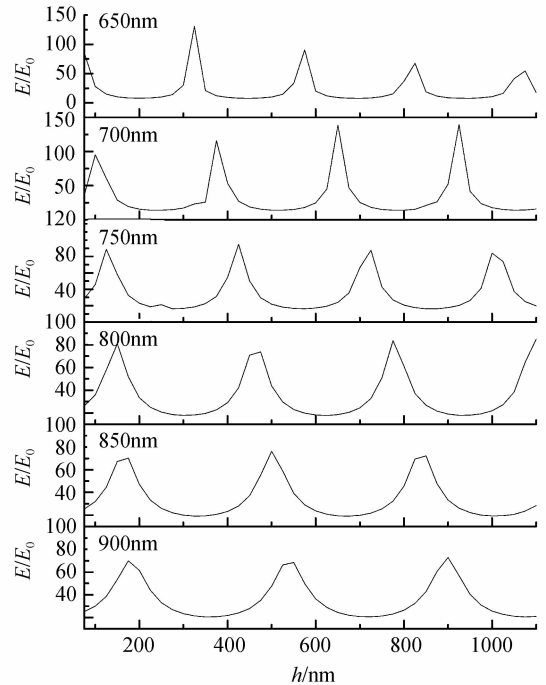


图3 不同波长下 $E/E_0$ 随狭缝深度变化

Fig. 3 Electric field enhancement  $E/E_0$  with the change of slit depth of varying wavelength

由图3还可以看出满足类F-P共振条件时,狭缝深度 $\Delta h$ 小于表面波半波长的整数倍.表面波波长与入射光波长关系为: $\lambda_{\text{sp}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d \epsilon_m}}$ , $\lambda_0$ 代表入射光波长, $\epsilon_d$ 和 $\epsilon_m$ 分别代表介质介电常量和金属介电常量.如在波长为650 nm时,经计算表面波波长为619 nm.

根据色散方程<sup>[18]</sup>:  $\tanh(\sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_d} d/2) = \frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_m} \cdot \epsilon_d}{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_d} \cdot \epsilon_m}$ , 狭缝两壁、纳米线与狭缝内壁的耦合作用, 使得狭缝内部表面波传播常量增加, 二者的共同作用使  $\Delta h$  小于 310 nm. 由图 3 可知 650 nm 时,  $\Delta h$  为 250 nm. 且因公式:  $\text{Re}(\mu_0) h + \theta = m\pi, (m=1, 2, \dots)$ , 衍射波有附加相位  $\theta$ , 所以初始共振峰的位置有所偏移, 从而使得整条曲线移动.

为了证明纳米线对波矢的调制作用, 固定纳米线间距不变, 研究改变纳米线直径和线与壁间距变化对满足类 F-P 共振时狭缝深度的影响.

不同直径纳米线对共振腔的调制作用如图 4.

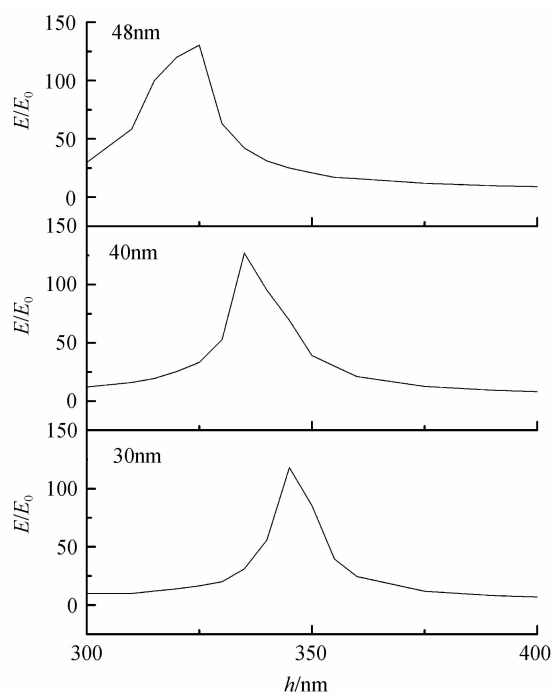


图 4 不同直径对共振腔的调制作用

Fig. 4 Modulation of different wires to the resonance cavity

改变纳米线直径时, 随着纳米线直径为 48、40、30, 650 nm 入射波长的满足 F-P 共振条件时  $E/E_0$  峰值处狭缝深度分别为 325、335、345 nm, 即随着纳米线直径变小, 调制作用逐渐减弱.

## 2.2 狭缝周期

固定狭缝深度为 300 nm, 狭缝周期变化对于  $E/E_0$  的影响如图 5. 根据光栅公式  $m\lambda_0 = d(n_0 \sin \beta - n \sin \alpha)$ ,  $d$  为狭缝周期,  $m$  为衍射级次,  $n_0$  和  $n$  代表入射介质和光栅区材料的折射率. 在周期等于入射波长附近时, 一级衍射级次衍射角接近  $90^\circ$ , 发生伍德瑞利异常现象, 反射极小点伴随反射极大点出现. 在反射极小点衍射光以掠入射的形式进入狭缝, 在狭缝壁激发起表面波, 使得大量入射光因此被耦合进狭缝. 图 5 中, 650 nm 入射时,  $E/E_0$  在周期为 600 nm 时极大 620 nm 时极小, 750 nm 入射时,  $E/E_0$  在周期 750 nm

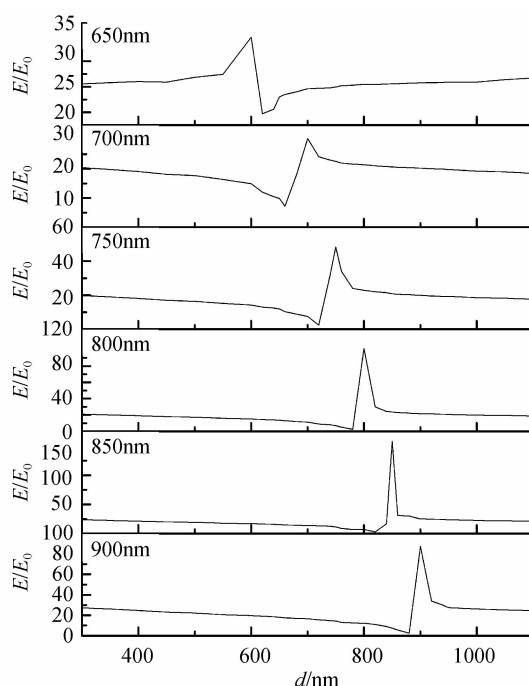


图 5  $E/E_0$  与狭缝周期关系

Fig. 5 Electric field enhancement  $E/E_0$  with the change of period of varying wavelength

时 730 nm 时极小, 规律对于后面的波长同样成立. 这与模型预测的系数  $ST$  会在周期附近出现极大极小值基本一致. 在透射极小值, 850 nm 入射时纳米线中间电场的增强程度只有 1 倍左右, 相较于图 2 可知, 此时狭缝结构起负作用. 在 650 nm 入射时, 选狭缝周期 600 nm, 微调狭缝深度 310 nm, 能够得到两纳米线之间热点处电场增强为 200 倍.

## 2.3 纳米线间距

为研究场增强效果较好时纳米线间距条件, 在波长为 650 nm 时, 周期为 600 nm, 调节间距 1~10 nm, 狭缝周期 100~109 nm, 保持纳米线与狭缝壁间距不变.  $E/E_0$  随纳米线间距变化如图 6.

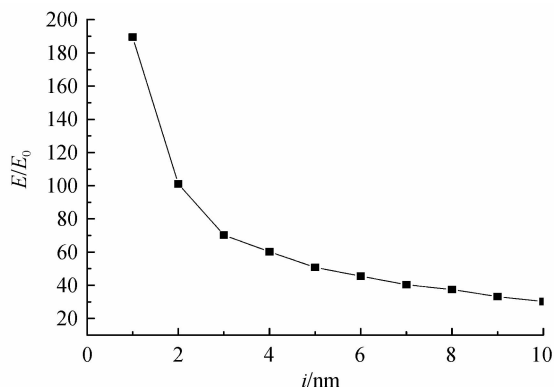


图 6  $E/E_0$  随纳米线间距变化关系

Fig. 6 Variation of  $E/E_0$  with the change of interval between nanowires

图 6 中, 纳米线近场耦合作用随间距增加而削弱, 在间距为 1 nm 的 10 nm 区间内,  $E/E_0$  从 200 变化为

30,即增强因子的区间为  $10^9 \sim 10^5$ . 要想取得较好的增强效果,间距应在 1~2 nm 范围.

### 3 结论

为了获得重复性好且具有更高的局域场增强效应的基底,设计了一种新型局域场增强结构,利用类 F-P 共振、近场耦合的相互作用,通过调节狭缝深度和周期得到了很好的增强效果. 研究表明,将纳米线置入狭缝后,耦合强度随着狭缝周期的变化而变化,在周期近似等于入射波长处会有突变,这归因于衍射光在此条件下掠入射和掠出射狭缝产生的变化. 电场随狭缝深度的变化出现周期性的起伏,当狭缝的深度满足类 F-P 共振条件时,得到电场的峰值,且纳米线对于狭缝内波矢的调制作用随直径变小而减弱. 得到 650 nm 入射时,金纳米线直径为 48 nm 间距为 1 nm、狭缝宽度为 100 nm、狭缝周期为 600 nm、深度为 310 nm 时,电场增强 200 倍,对应  $10^9$  的增强因子,这比单纯的两金纳米线的增强提高了 3 个数量级,可以用作局域场增强基底. 此结构单周期内存在三处热点,能够有效增加整个结构的利用效率,这也为今后设计表面增强喇曼结构提供了一种新的思路.

#### 参考文献

- [1] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, **26**(2): 163-166.
- [2] JEANMAIRE D L, van DUYN R P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part 1. Heterocyclic aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1977, **84**(1): 1-20.
- [3] GERSTEN J L. The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, **72**(10): 5779-5780.
- [4] ALVAREZ-PUEBLA R, CUI B, ALVAREZ-PUEBLA R. Nanoimprinted SERS-Active substrates with tunable surface plasmon resonances[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(18): 6720-6723.
- [5] LUO Y U, ALEXANDRE A, PENDRY J B. Electromagnetic contribution to surface-enhanced Raman scattering from rough metal surfaces: A transformation optics approach[J]. *Physical Review B*, 2011, **83**(15): 155422.
- [6] MEYER S A, le RU E C, ETCHEGOIN P G. Combining surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy with Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(6): 2337-2344.
- [7] SUMEET M, JEREMY J B, ANDREA E E, et al. Reproducible SERRS from structured gold surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**(45): 6016-6020.
- [8] MOSKOVIS M, TAY L L, YANG J, et al. SERS and the single molecule [J]. *Topics in Applied Physics*, 2002, **82**(03): 215-227.
- [9] KNEIPP K, KNEIPP H, HENRIK G B. Single-Molecule SERS spectroscopy [J]. *Topics in Applied Physics*, 2006, **103**: 261-278.
- [10] XIAO Xiao, XIAO Zhi-gang, XU De-fu, et al. Surface plasmon polaritons lithography based on thick metallic slit arrays[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(9): 1381-1385. 肖啸,肖志刚,许德富,等.基于厚金属狭缝阵列的表面等离子体光刻[J]. *光子学报*, 2011, **40**(9): 1381-1385.
- [11] EBBESEN T W, LEZEE H J, GHAEMI H F, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays[J]. *Nature*, 1998, **391**(12): 667-669.
- [12] CAI Lin, LI Guang-yuan, WANG Zhong-hua, et al. Interference and horizontal Fabry-Perot resonance on extraordinary transmission through a metallic nanoslit surrounded by grooves [J]. *Optics Letters*, 2010, **35**(2): 127-130.
- [13] TANG Wei-min, WANG Zheng-ling, JIANG Wen-fan. Optical propagation and interference in the sub-wavelength metallic waveguide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(4): 386-391. 唐伟民,王正岭,姜文帆.亚波长金属波导的光传播和干涉特性研究[J]. *光子学报*, 2013, **42**(4): 386-391.
- [14] KUSUNOK I, FUMINOR I. Propagation properties of guided waves in index-guided two-dimensional optical waveguides [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(21): 211101-211101.
- [15] TAKAKURA Y. Optical resonance in a narrow slit in a thick metallic screen [J]. *Physical Review Letters*, 2001, **86**(24): 5601-5603.
- [16] LEZEC H J, THIO T. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays [J]. *Optics Letters*, 2004, **12**(16): 3629-3651.
- [17] GIUSEPPE T, SOREN R, ANTTI-PEKKA J, et al. Modified field enhancement and extinction by plasmonic nanowire dimmers due to nonlocal response [J]. *Optics Express*, 2012, **20**(4): 4176-4188.
- [18] CHEN Jun-xue. Optical properties and optical manipulation of coupled modes in micro/nano-metallic structures [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011: 32-59. 陈俊学.金属微纳结构中模式耦合特性及其调控机理研究[博士学位论文].合肥:中国科技大学,2011:32-59.
- [19] ZHANG Jiang-tao, GU Zheng-tian, DENG Chuan-lu. Traditional approximately theory and thin film optical theory in SPR [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1216-1222. 张江涛,顾铮先,邓传鲁.表面等离子体共振效应中传统近似理论与薄膜光学理论[J]. *光子学报*, 2010, **39**(7): 1216-1222.
- [20] RUAN Zhi-chao, QIU Min. Enhanced transmission through periodic arrays of subwavelength holes: the role of localized waveguide resonances [J]. *Physical Review Letter*, 2006, **96**(23): 2339.
- [21] DIONNE J A, SWEATLOCK L A, ATWATER H A. Plasmon slot waveguides: Towards chip-scale propagation with subwavelength-scale localization [J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(3): 4507-4516.