

交叉蝴蝶结纳米结构的 Fano 共振效应用于表面增强相干反斯托克斯拉曼散射的理论研究

张祖银, 朱海军, 宋国峰

(中国科学院半导体研究所 纳米光电子实验室, 北京 100083)

摘要: Fano 共振效应拥有独特的局域场增强效果, 在表面增强相干反斯托克斯拉曼散射中, 不同波长局域场增强空间位置相同的结构结合 Fano 共振效应, 可以实现“混合频率共振模式”, 使得表面增强相干反斯托克斯拉曼散射总的增强因子得到大幅度提高。采用 FDTD 软件系统研究了对称的交叉蝴蝶结 Au 纳米结构的 Fano 共振效应, 该效应使得交叉蝴蝶结结构中心位置附近的电场强度得到大幅度的增强, 把该结构应用到表面增强相干反斯托克斯拉曼散射中, 可以使表面增强相干反斯托克斯拉曼散射信号的增强因子高达 10^{13} , 达到单分子检测的水平。

关键词: 拉曼散射; Fano 共振; 表面等离子体; 相干反斯托克斯拉曼散射; 热点

中图分类号: O436.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.1006005

Engineering of Fano resonance in a cross bowtie nanostructure for surface enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering

Zhang Zuyin, Zhu Haijun, Song Guofeng

(Laboratory of Nano-Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Fano resonance is a special effect which can greatly enhance the intensity of the local electric field. For a nanostructure, if the hot spots of different wavelengths are in the same spatial position and the scattering spectrum has a Fano lineshape, the enhancement factor of surface enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering can be hugely increased. The Fano resonance effect of a symmetric cross bowtie Au nanostructure was studied by FDTD software, the electric field of the "hot spots" near the middle of the structure was greatly enhanced. In surface enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering, this structure can make the enhancement factor to be as high as 10^{13} , enabling the detection of single molecules.

Key words: Raman scattering; Fano resonance; surface plasmons; coherent anti-Stokes Raman scattering; hot spot

收稿日期: 2017-02-05; 修订日期: 2017-03-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CBA00608, 2012CB619203); 国家科技重大专项计划(2011ZX01015-001)

作者简介: 张祖银(1986-), 男, 博士生, 主要从事表面增强相干反斯托克斯拉曼散射方面的研究。Email: zhangzuyin@semi.ac.cn

导师简介: 宋国峰(1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事纳米光电子、表面等离子体方面的研究。Email: sgf@semi.ac.cn

0 引言

1928 年印度物理学家拉曼发现入射光被散射后会发生频率变化, 频率的变化量反应了被散射物质的本征属性, 包括被测量分子的化学成分、晶体结构、分子相互作用以及分子取向等各种信息^[1]。拉曼散射这一无须标记的特征使得其在光学检测方面具有显著的优势, 然而, 常规拉曼散射信号的散射截面很小, 仅仅只有 10^{-30} cm^2 , 如此小的信号在实际应用中很难被探测到, 更不用说达到单分子检测的程度^[2]。随着 1974 年, Fleischmann 把贵金属的表面等离子体增强效应引入到拉曼散射领域^[3], 拉曼信号得到了大幅度的提高, 表面增强拉曼散射(SERS)作为一个新的研究分支, 在生物传感, 化学测试, 医学诊断等一系列领域开始得到广泛的应用^[4-5]。与传统的拉曼散射信号不同, 反斯托克斯信号作为拉曼散射信号的另一个分支, 同样具有拉曼散射信号的优点。相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)作为分子本征谱线的一种检测手段, 具有相干性、不受背景荧光干扰等更加突出的特点^[6]。虽然相干信号相比传统的拉曼散射信号有不少增强, 但是其增强因子同样不能达到单分子检测的水平。与表面增强拉曼散射(SERS)类似, 通过设计特殊的表面等离子体共振衬底, 把它与 CARS 相结合, 最终 CARS 信号也会得到大幅度的增强。1974 年, Liang 首次在理论上预测把表面增强效应和 CARS 结合起来, 形成表面增强相干反斯托克斯拉曼散射(SECARS), CARS 信号可以得到大幅度的增强^[7]。2003 年, Taro Ichimura 通过测量吸附在孤立的 Au 纳米粒子上的生物分子的 CARS 谱线, 可以得到超过 2000 的 SECARS 的增强因子^[8]。2011 年, Christian Steuwe 通过把周期性的“void”Au 纳米结构作为 SECARS 的衬底, 得到了超过 10^5 的增强因子, 同时也从理论上对如何实现最优 SECARS 信号的增强因子进行了指导^[9]。2014 年, Peter Nordlander 课题组通过设计非对称的四圆盘耦合结构, 结合其 Fano 共振效应, 最终实现了 SECARS 信号相对于传统拉曼散射高达 10^{11} 的增强因子, 同时该结构可以进行单分子检测^[10]。2016 年, 郑州大学的何金娜通过设计三圆盘耦合的非对称结构, 结合其 Fano 共振效应, 理论预测了 SECARS 高

达 10^{12} 的增强因子^[11], 由此可见, Fano 共振效应可以大大提升 SECARS 的增强因子。交叉耦合 Au 蝴蝶结结构的光学效应之前也有些论文对其进行研究, Z.Zhang 和 A.McLeod 均是改变交叉耦合 Au 蝴蝶结结构的对称性, 通过非对称效应来实现调控局域场增强热点的位置^[12-13]。文中设计了对称的交叉耦合的 Au 蝴蝶结衬底结构, 通过控制其 Fano 共振效应, 实现了指定波段范围的光场的大幅度增强, 同时由于该结构是对称性结构, 光场在不同波长范围主要局域在相同的位置, 形成“混合频率共振模式”, 使得 SECARS 的增强因子高达 5.9×10^{13} 。

1 理论模型

交叉 Au 蝴蝶结结构的示意图如图 1 所示。入射光垂直入射到交叉 Au 蝴蝶结上面, 其中, 光场的电场分量沿着 X 方向。该结构中 Au 纳米三角柱的边长为 L , 高度为 h , 两个相对的三角柱的间距为 d , 衬底设为 SiO_2 。

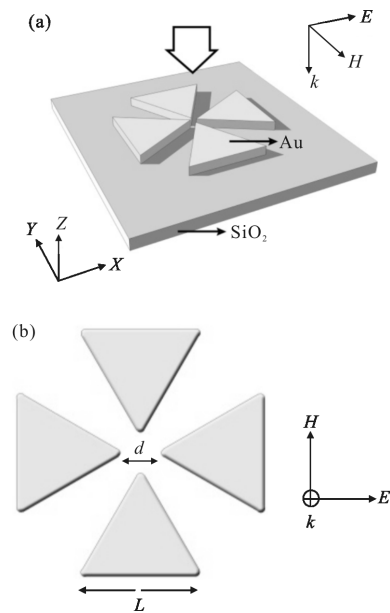


图 1 交叉蝴蝶结结构的三维示意图(a)和 XY 平面截图(b)

Fig.1 Schematic of the 3D cross bowtie structure(a) and profile of XY plane of the structure(b)

采用商业FDTD 软件对该结构的近场和远场特征进行模拟分析, 其中, Au 的折射率采用软件数据库里的 Johnson and Christy 的参数结果^[14], Au 的纳米三角柱的高度为 40 nm, 衬底层设置为常用的二氧化

化硅衬底,厚度为 300 nm,介电常数为 $\epsilon_1=2.10$ 。同时在交叉耦合蝴蝶结结构的上表面和周围设置一层 50 nm 厚的折射率为 1.33 的液体物质,使得模拟结果与实际测量的分子检测环境更吻合。由于实际制作的三角柱结构的尖角都会有一定弧度,同时文中计算采用的网格是 1.5 nm,因此,在计算模拟的过程中,对三角柱的锐利的尖角用半径为 4 nm 的圆弧替代,使得模拟结果与实际的器件制作相吻合,防止尖角导致的场增强效果与实际不符合^[13]。

2 理论分析

如图 2 所示,相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)是一个三阶非线性的光学过程,泵浦光 ω_p 和斯托克斯光 ω_s 与被探测物体的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 相干耦合,在探测光 ω_{pr} 的作用下(通常 $\omega_p=\omega_{pr}$),最终会产生一束蓝移的光,即反斯托克斯光 $\omega_{as}=\omega_p-\omega_s+\omega_{pr}=2\omega_p-\omega_s$ 。当泵浦光与斯托克斯光的频差和被测物体中分子的固有振动模式的振动频率相同,即 $\omega_r=\omega_p-\omega_s$,分子的固有振动模式得到共振增强,反斯托克斯光也就得到大幅度增强^[15-16]。把表面等离子体技术和 CARS 结合起来,能够在原有的基础上进一步增强 CARS 信号,甚至可以实现单分子检测。

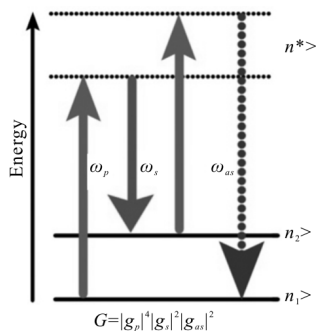


图 2 CARS 能带跃迁示意图

Fig.2 Schematic of band energy transition of CARS

与 SERS 不同的是 CARS 是四束光相互耦合的过程,它们的频率不同,要实现 CARS 信号的最大程度的增强, ω_p , ω_s , ω_{as} 都需要和金属衬底实现等离子体共振,同时,它们共振时,衬底结构的共振增强的空间位置也需要相同,只有满足这些苛刻条件之后,SECARS 增强效果才能得到最大化的实现。

Fano 共振是表面等离子体中的明模式和暗模式相消干涉形成的。由于明模式有很强的辐射损耗,而

暗模式的线宽比较窄,辐射损耗比较小,通过它们的相互耦合,可以大幅度减少散射谱线中 Fano 共振谷的附近辐射损耗,该位置附近的光场也会得到大幅度的提升^[17]。

通过 FDTD 软件,对交叉蝴蝶结结构的散射谱线和电荷分布图进行分析,设置单个等边纳米三角柱的边长 $L=170$ nm,相对的两个纳米柱的间距 $d=10$ nm,通过计算可以得到其散射谱线。如图 3 所示,该结构的散射谱线拥有 Fano 共振的线型。Fano 共振的起源可以通过计算共振时该结构表面的电荷分布来进行解释,通常,Fano 共振的形成是由于超级辐射模式和次级辐射模式相互干涉导致的。在 Fano 共振中,明模式可以直接由入射光激发,例如偶极子,而暗模式不能由垂直入射光直接激发,例如四极子^[18]。在图 3(b)中,分别计算了 950 nm 和 1 090 nm 处纳米结构表面的电荷分布,通过等离子体杂化理论^[19-20],可以把该结构的电荷分布看成是沿 X 方向的蝴蝶结和 Y 方向的蝴蝶结的相互作用。在 950 nm 的图中,X 方向是两个偶极子,是明模式,而 Y 方向是两个四极子^[21]是暗模式,他们之间相消干涉,最终得到了 Fano 谷。在 1 090 nm 的图中,四个三角柱都是表面电荷分布显示的都是偶极子,同时对于宽的等离子体峰,四个三角柱的偶极子的共振方向是相同的,它们表现为超级辐射行为。在连续的超级辐射散射中出现 Fano 谷表征了在它附近会存储着很强的共振能量^[22],这标志着该位置附近能够得到很强的光场增强效果。如果 Fano 共振谷的位置对应泵浦光的位置,则 Fano 共振谷对应的红移的“超级辐射肩”可以表征斯托克斯光,蓝移的“超级辐射肩”表征反斯托克斯光。如果这些同时发生的共振能够处于同一个空间位置,这样就会形成“混合频率共振模式”^[23],此时,CARS 信号就会得到大幅度的增强。图 3(c)中的分别为分别 890,950 和 1 090 nm 时该结构 XY 平面的光场分布图以及右上角的中心位置电场分布放大图,可以看到光场主要局域在交叉蝴蝶结结构的 X 方向的两个三角柱靠近中心附近位置。对于非对称的交叉蝴蝶结的结构,由于其非对称性会导致局域增强位置随波长变化不相同^[13]。对于文中所设计的对称交叉蝴蝶结结构,光场虽然不仅局域在 X 方向的两个相对的三角柱的中心位置附近,同时也会局域在三角柱的其他边角包括 Y 方向的两个三角柱的

边角,但是光场最强的还是在 X 方向的两个三角柱中心位置附近,此位置不同频率 CARS 信号在等离子体共振时的最强增强位置在空间上重合,会形成“混合频率共振模式”,SECARS 信号能够得到显著的增强。

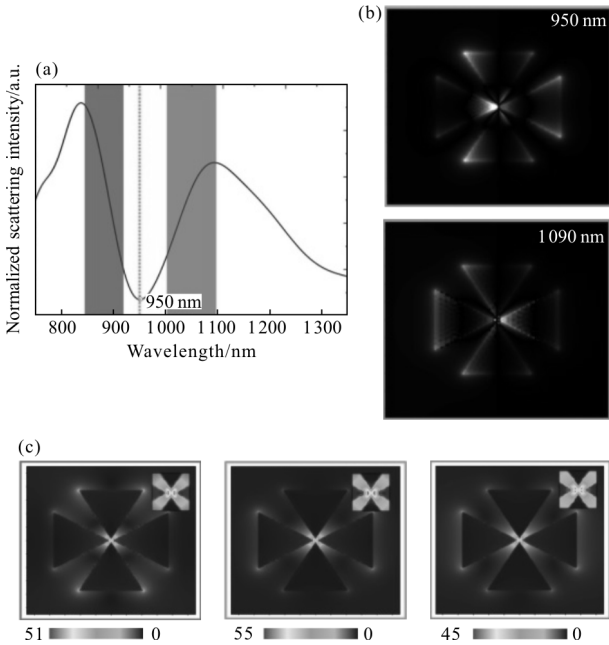


图 3 (a)交叉耦合蝴蝶结结构的归一化散射谱线;(b)散射谱线中对应 Fano 谷 950 nm 和“超级辐射肩”1 090 nm 的表面电荷分布图;(c)蓝移的“超级辐射肩”中 890 nm, Fano 谷 950 nm 和红移的“超级辐射肩”中 1 090 nm 对应的光场分布图

Fig.3 (a) Normalized scattering spectra of the cross bowtie substrate; (b) surface charge intensity of the wavelength 950 nm(Fano dip) and 1 090 nm(superradiant shoulder); (c) light field distribution of the wavelength 890 nm (superadiant shoulder to the blue of the dip), 950 nm (Fano dip) and 1 090 nm(supperadiant shoulder to the red of the dip)

在此基础上,三角纳米柱的边长 L 的改变会影响整个纳米结构的散射谱线,在图 4 中,设定每个蝴蝶结结构的三角柱的相对间距 $d=10$ nm,计算 L 变化后相应的散射谱线的变化图。可以看到,随着 L 的变大整个结构的散射谱线会发生红移,这和单个纳米粒子的散射谱线随着纳米粒子尺寸的变大会发生红移是一致的^[24],同时该现象对于调控 Fano 谷的位置具有很重要的指导作用。

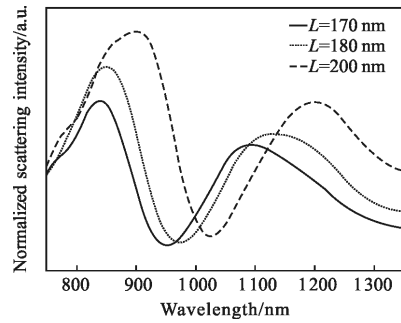


图 4 归一化散射谱线随三角柱边长 L 的变化图

Fig.4 Normalized scattering spectra of the structure with varying L

进一步设定 $L=200$ nm,改变每个蝴蝶结结构中的相对的两个三角纳米柱的间距 d 来观察整个结构散射谱线的变化。在图 5 中,随着 d 的增加,整个结构散射谱线的 Fano 谷会发生蓝移,这是因为当纳米粒子的间距变大,他们之间的相互作用就会变弱,最终导致 Fano 共振谷发生蓝移^[25]。通过调节纳米三角柱的边长 L 和相对三角柱的间距 d ,可以调控 Fano 共振谷的位置。

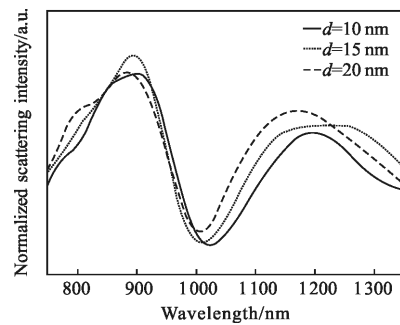


图 5 归一化散射谱线随相对三角柱间距 d 的变化图

Fig.5 Normalized scattering spectra of the structure with varying d

3 增强因子计算

通过前面的理论分析,交叉蝴蝶结结构在 Fano 共振谷以及两边的“超级辐射肩”附近都会有很强的场增强效果。改变三角柱的边长 L 和相对三角柱的间距 d ,可以对 Fano 共振进行调控,通过理论模拟,计算了当 $L=210$ nm, $d=10$ nm 时,交叉蝴蝶结结构在每个波长的增强因子。在图 6(a)中,此时该结构的散射谱线的 Fano 谷位于 1 060 nm 附近,假设所使用的泵浦光为常用的 1 064 nm 的近红外光,蓝移的“超级辐射肩”为反斯托克斯光区域,红移的“超级辐射肩”为斯托克斯光区域。图 6(b)中,可以看到该结构单个

波长增强因子的最大值正好位于 1 064 nm 附近,同时两边的“超级辐射肩”的增强因子也很高。

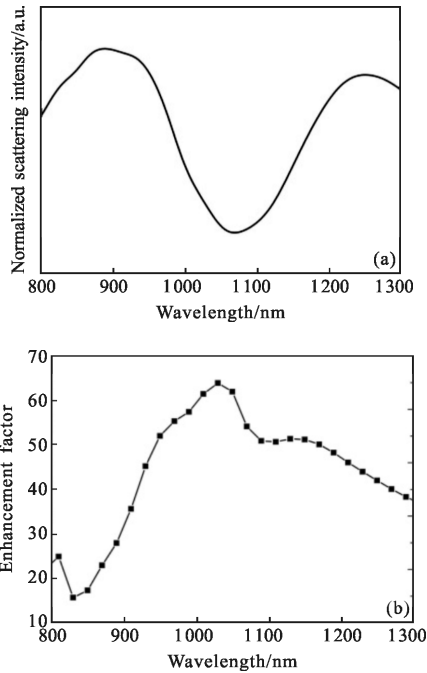


图 6 (a)当 $L=210\text{ nm}$, $d=10\text{ nm}$ 时,交叉蝴蝶结结构的归一化散射谱线;(b)交叉蝴蝶结结构对应每个波长的增强因子
Fig.6 (a) Normalized scattering spectra of the structure when $L=210\text{ nm}$, $d=10\text{ nm}$; (b) the enhancement factor of the structure with the changing of wavelengths

根据 Christian Steuwe 的理论分析^[9],在 SECARS 实验中,反斯托克斯频率位置的散射场可以表示为:

$$|E_{\text{SECARS}}| \propto \chi^{(3)} g_p^2 g_s g_{\text{as}} |E_p|^2 |E_s| \quad (1)$$

式中: $\chi^{(3)}$ 为被探测分子的三阶非线性系数; E_p 和 E_s 分别代表泵浦光和斯托克斯光的光场强度; g_p , g_s 和 g_{as} 分别代表泵浦光,斯托克斯光和反斯托克斯光的增强因子。最终,其理论中给出了整个 SECARS 信号的增强因子的表达式为:

$$G_{\text{SECARS}} = g_p^4 g_s^2 g_{\text{as}}^2 \quad (2)$$

以生物分子纯吡啶为例,理论计算了交叉蝴蝶结结构测量该分子的 SECARS 信号的总的增强因子,泵浦光和探测光的波长为 1 064 nm,拉曼散射有一个峰位分别为 990 cm^{-1} ,转化为对应的斯托克斯线的波长为 1 189 nm,反斯托克斯线的波长为 963 nm。图 7(a)中,通过 FDTD 软件计算了此时交叉蝴蝶结结构对应波长 963, 1 064 和 1 189 nm 的增强因子,光场增强因子的截面位于 Au 纳米粒子的中间位置。

由于光场主要局域在交叉蝴蝶结结构的中心位置附近,它们的增强位置具有空间重合性,结合 Fano 共振效应,可以实现“混合频率共振模式”,使得 SECARS 信号的增强因子大幅度提升。通过前面 SECARS 的增强因子的计算公式,计算了 SECARS 总的增强因子分布图。在图 7(b)中,增强因子最大的位置正好处于之前理论预测的热点位置,同时可以得到最大的增强因子为 $G_{\text{SECARS}}=5.9 \times 10^{13}$,如此高的增强因子,显然可以实现单分子测量,同时这也是现在理论计算最高的 SECARS 的增强因子。

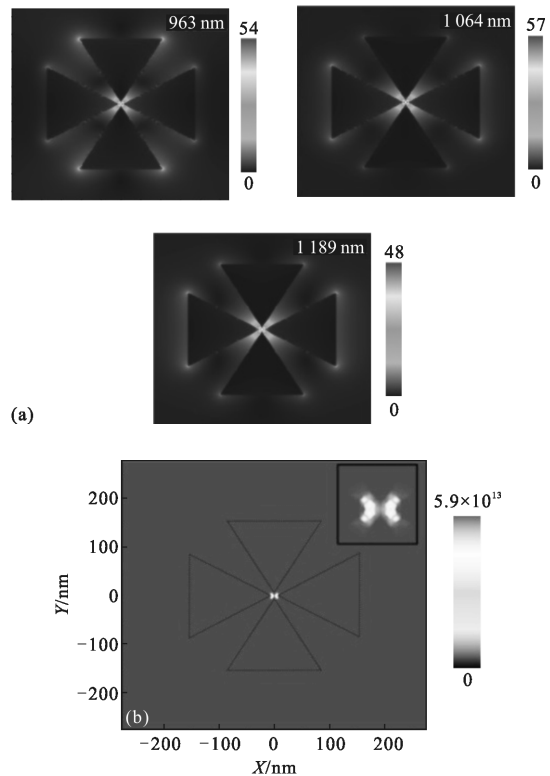


图 7 (a) 交叉蝴蝶结结构在反斯托克斯光 963 nm, 泵浦光 1 064 nm 和斯托克斯光 1 189 nm 时的光场增强分布图; (b) 交叉蝴蝶结结构总的 SECARS 增强因子分布图
Fig.7 (a) Near-field amplitude ($|E/E_0|$) distributions of the cross bowtie structure at the wavelengths of pumping(1 064 nm), Stokes (1 189 nm) and anti-Stokes (963 nm); (b) SECARS enhancement factor map for the structure

4 结 论

文中设计了一个特殊的交叉蝴蝶结结构的 SECARS 衬底,该衬底结构具有 Fano 共振效应,同时可以实现多个波长的光在同一空间位置局域增强。通过对该结构的每个三角柱的边长 L 和相对的

两个三角柱的间距 d 的调控, 可以有效的调节 Fano 共振谷的位置, 从而实现在所需求的波长范围的光场的大幅度增强。通过理论计算分析, 该结构可以显著的提升 SECARS 信号的增强因子, 最终得到了 SECARS 信号相对于传统 CARS 信号高达 10^{13} 倍的增强效果, 可以达到单分子检测水平。该研究结果进一步验证了 Fano 效应在 SECARS 增强因子方面的作用, 同时也对如何进一步提高 SECARS 的增强因子提供了研究方向。

参考文献:

- [1] Raman C V. A change of wave-length in light scattering[J]. *Nature*, 1928, 121(3051): 619–619.
- [2] McReery R. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [3] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163–166.
- [4] Lv Weiyu, Yuan Ke'e, Wei Xu, et al. A mobile lidar system for aerosol and water vapor detection in troposphere with mobile lida [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(3): 0330001. (in Chinese)
吕炜煜, 苑克娥, 魏旭, 等. 对流层气溶胶和水汽的车载激光雷达系统的探测 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(3): 0330001.
- [5] Wei H, Xu H X. Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 10794–10805.
- [6] Muller M, Zumbusch A. Coherent anti-stokes Raman scattering microscopy[J]. *Chem Phys Chem*, 2007, 8(5): 2156–2170.
- [7] Liang E J, Weippert A, Funk J M, et al. Experimental observation of surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering[J]. *Chem Phys Lett*, 1994, 227(1–2): 115–120.
- [8] Taro I, Norihiko H, Mamoru H, et al. Local enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering by isolated gold nanoparticles[J]. *J Raman Spectrosc*, 2003, 34: 651–654.
- [9] Christian S, Clemens F K, Jeremy J B, et al. Surface enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering on nanostructured gold surfaces [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(12): 5339–5343.
- [10] Zhang Y, Zhen Y R, Oara N, et al. Coherent anti-Stokes Raman scattering with single-molecule sensitivity using a plasmonic Fano resonance[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4424.
- [11] He J N, Fan C Z, Ding P, et al. Near-field engineering of Fano resonances in a plasmonic assembly for maximizing CARS enhancements[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 20777.
- [12] McLeod A, Weber-Bargioni A, Zhang Z, et al. Nonperturbative visualization of nanoscale plasmonic field distributions via photon localization microscopy[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(3): 037402.
- [13] Zhang Z, Weber-Bargioni A, Wu S W, et al. Manipulating nanoscale light fields with the asymmetric bowtie nanocolorsorter[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4505–4509.
- [14] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals[J]. *Phys Rev B*, 1972, 6(12): 4370–4379.
- [15] Tolles W M, Nibler J W, McDonald J R, et al. A review of the theory and application of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy(CARS)[J]. *Appl Spectrosc*, 1977, 31(4): 253–271.
- [16] Begley R F, Harvey A B, Byer R L. Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 1974, 25: 387–390.
- [17] Jonathan A F, Bao K, Wu C H, et al. Fano-like interference in self-assembled plasmonic quadrumer clusters [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 4680–4685.
- [18] Liu G D, Zhai X, Wang L L. Actively tunable Fano resonance based on a T-shaped graphene nanodimer [J]. *Plasmonics*, 2016, 11(2): 381–387.
- [19] Prodan E, Radloff C, Nordlander P, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures [J]. *Science*, 2003, 302(5644): 419–422.
- [20] Andrea L, Benjamin G, Peter N, et al. Mechanisms of Fano resonances in coupled plasmonic systems [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4527–4536.
- [21] Ai L K, Antonio I F D, David W M, et al. High-resolution mapping of electron-beam-excited plasmon modes in lithographically defined gold nanostructures [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(S2): 1323–1330.
- [22] Fan J A, Bao K, Wu C, et al. Fano-like onterference in self-assembled plasmonic quadrumer clusters [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4680–4685.
- [23] Zhang Y, Wen F, Zhen Y R, et al. Coherent Fano resonances in a plasmonic nanocluster enhance optical four-wave mixing [J]. *Natl Acad Sci USA*, 2013, 110(23): 9215–9219.
- [24] Kathryn M M, Jason H H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(6): 3828–3857.
- [25] Hentschel M, Dregely D, Vogelgesang R, et al. Plasmonic oligomers: the role of individual particles in collective behavior[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2042–2050.