

纳米银立方体与银膜耦合结构的电场特性

易明芳, 祝祖送, 李伶俐

(安庆师范大学 物理与电气工程学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 纳米金属颗粒及其与金属膜的耦合结构具有比单元结构更优越的物理性质。为了给实验研究纳米银立方体和银膜耦合结构在传感中的应用提供理论依据, 运用 FDTD 方法数值分析了纳米银立方体与银膜耦合体系在波长为 514.5 nm 的激光激发下的电场性质。结果表明, 耦合结构的电场分布与纳米银立方体的大小、及其与银膜间的介质层厚度有关; 纳米银立方体与银膜耦合结构局域电场比纳米银立方体的局域电场强; 当其间没有介质层时, 局域电场主要分布在纳米银立方体的上表面顶点; 当有介质层时, 局域电场会有部分转向高折射率介质层中。因此, 可根据需要, 通过调控纳米银立方体的大小及其与银膜间的介质厚度来获得理想的局域电场。

关键词: 表面等离子激元; 纳米银立方体; 银膜; 电场增强

中图分类号: O436.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0720003

Electric field properties of coupled structure based on silver nanocube and silver film

Yi Mingfang, Zhu Zusong, Li Lingli

(School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: The coupled structure of metal nanoparticles and metal film has more superior physical properties than unit structure. In order to provide theoretical basis for experimental study on the application of silver nanocube coupled with silver film in sensing, the electric properties of the coupled system were analyzed using FDTD excited at the wavelength of 514.5 nm. The results show that the electric field distribution of the coupled structure of silver nanocube and silver film was affected by the size of silver nanocube and the thickness of the dielectric spacer between silver nanocube and silver film. The local electric field of the coupled structure was stronger than that of unit of silver nanocube. When there was no dielectric spacer, the local electric field was mainly localized on the upper surface of the silver nanocube for the coupled structure. When there was dielectric spacer, the local electric field would be partially localized in the dielectric spacer. Therefore, the ideal local electric field can be obtained by adjusting the size of silver nanocube or the thickness of spacer between silver nanocube and silver film for requirement.

Key words: surface plasmon polaritons; silver nanocube; silver film; enhanced electric field

收稿日期: 2016-11-10; 修订日期: 2016-12-20

基金项目: 安徽省自然科学基金(1608085MA21)

作者简介: 易明芳(1970-), 女, 编审, 博士, 主要从事微纳光学及其在传感中的应用方面的研究。Email: yimf@aqnu.edu.cn

0 引言

金属微纳结构、金属纳米颗粒的独特光学性质及微纳加工技术的发展^[1],使表面等离激元在各交叉学科领域的基础理论与应用研究得到了快速发展^[2-3],已发展形成表面等离激元学。表面等离激元有两种基本模式:表面等离激元(Surface Plasmon Polaritons, SPP)和局域表面等离激元(Localized Surface Plasmons, LSP)。它们都有一个共同的特点:电场的高度局域和局域场增强,可以有效地将光束束缚在纳尺度,使光与物质发生非常强的相互作用^[4],在光学器件^[5-6]、生物^[7-8]、化学传感技术^[9]等领域具有重要应用。在表面等离激元的相关研究中,银由于具有良好的光学性质而被广泛采用。表面等离激元的特性可通过金属纳米结构的形貌、大小来调控。金属纳米颗粒的 LSP 不是均匀分布于整个颗粒表面,而是局域于颗粒的某些特殊点附近,如三角形尖端、棒的两端、纳米星的边角、纳米立方体的尖端等,形成所谓“热点”,具有“天线效应”。而单元体系的局域场增强是有限的,参数可调性弱,因此,表面等离激元耦合体系得以发展。A.V.Shchegrov 和 I.V. Novikov 等从理论上研究了金属表面对称圆缺陷对 SPP 的散射问题,当金属膜的 SPP 模的频率与缺陷 SPP 相匹配时,由 SPP 散射到 SPP 的散射截面得到提高^[10]。Gaetan Leveque 和 Olivier J.F.Martin 应用格林函数张量法计算了矩形金纳米颗粒与金膜耦合结构消光谱随结构的间隔层厚度及介电常数的变化关系,结果表明,可以通过间隔层的厚度及介电常数有效调节耦合结构的共振频率,在共振波长光激发下,由于 SPP 与 LSP 的耦合效应,通过优化结构参数,SPP 与 LSP 耦合所形成的杂化等离激元模局域场得到更大的增强,计算结果可到 5 000 倍^[11]。因此,通过结构设计可以有效调节表面等离激元共振特性,特别是复杂微纳金属耦合结构多种表面等离激元耦合效应而形成的杂化等离激元模式的有趣现象为这种调控提供了更有效的途径。基于此,本课题组设计了纳米银立方体与银膜耦合体系,并用于增强荧光^[12]和拉曼^[13]的实验研究,获得了良好的传感效果。为了更进一步探究此体系的物理性质,文中用数值的方法研究纳米银立方体与银膜耦合结构的电场特

性,为其用于单分子探测提供理论依据。由于该体系的实验是在 514.5 nm 的激光垂直于样品表面激发的,用于传感实验的探针分子分布在两单元结构中间,所以,在数值模型设计时,固定激发光源波长为 514.5 nm,垂直入射到样品表面,探究纳米银立方体的大小、纳米银立方体与银膜间介质层厚度对耦合体系电场分布的影响。

1 实验结构与模拟参数

图 1 为实验结构示意图。图 1(a)为纳米银立方体置于玻璃衬底上的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜上,图 1(b)为纳米银立方体置于银膜上,在其间通过添加不同厚度的 PMMA 介质膜,以研究纳米银立方体与银膜耦合结构表面等离激元的耦合特性。数值计算所用软件是基于 FDTD 的 LabRAM HR (from HORIBA Jobin Yvon),具体参数选择如下。

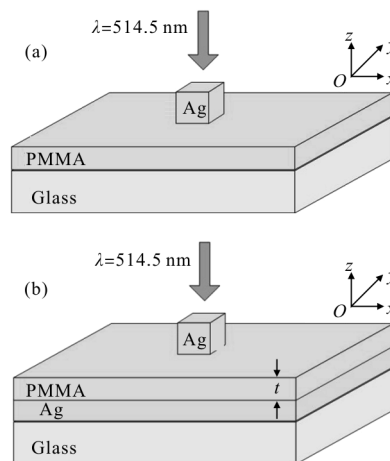


图 1 实验结构示意图

Fig.1 Structure of the experiment

为配合实验,这里所设计的模型和所选参数均为实际实验中所用的模型与参数。激发光波长为 514.5 nm,垂直于纳米银立方体上表面入射。

计算模型分别为不同大小的纳米银立方体与银膜(S1)耦合体、不同大小的纳米银立方体与银膜间有介质层 PMMA 厚度 t 分别为 64 nm 和 10 nm 的耦合体、没有银膜作衬底的不同大小纳米银立方体置于 PMMA 膜上(S2),主要研究这 4 个模型的电场分布情况。银膜厚度取 57 nm。

网格尺寸为 2 nm×2 nm×1 nm,边界条件为完美

匹配层(PMLs)。

偏振方向沿 x 方向 (xz 选在银立方体的一个面上, x 沿它的一条边), 选取 84、92、96、100、112、120 nm 等 6 种尺寸的纳米银立方体做计算, 这样选取是为了取得偶数个格点数, 因为奇数个格点会出现假热点, 它具有很强的场增强 ($\sim 10^4$)。

2 实验结果与分析

不同大小纳米银立方体在不同衬底上的耦合体系电场分布计算结果如表 1 所示, 其中, 每一个耦合体均分别取纳米银立方体上端面及下端面两个位置的电场。从表 1 可以看出, 纳米银立方体与银膜耦合结构的电场值比单个纳米银立方体的大, 为更直观地给出纳米银立方体大小及 PMMA 膜厚对耦合结

构的影响, 给出了 $|E|^2$ 与纳米银立方体大小的关系曲线、不同大小纳米银立方体与银膜耦合结构的散射谱, 及 100 nm 的纳米银立方体在不同衬底上的 $|E|^2$ 大小分布情况, 如图 2~图 4 所示。

从图 2 可以看出 (图中 No film 指衬底为 PMMA, With film 指衬底是厚度为 57 nm 的银膜, spacer 层指

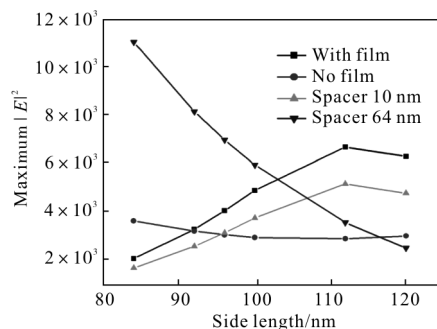


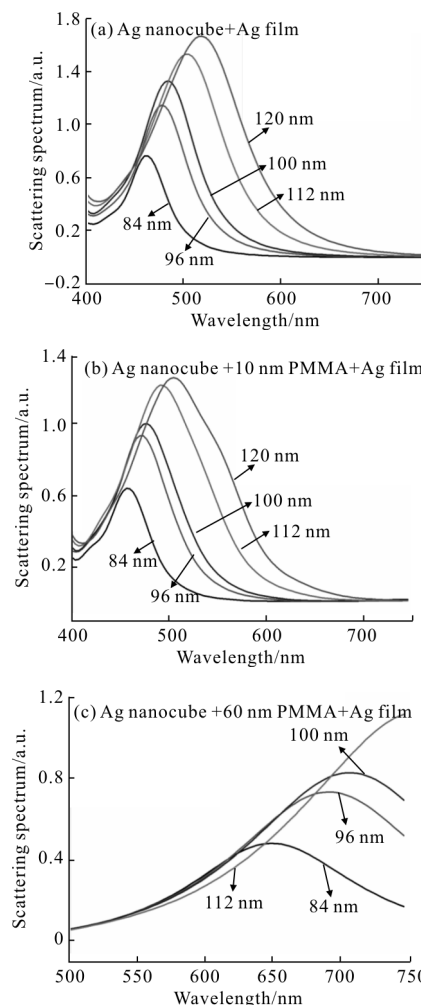
图 2 耦合结构最大电场值 ($|E|^2$) 与纳米银立方体大小的关系曲线

Fig.2 Relationship between the maximum electric field ($|E|^2$) of coupled structure and size of silver nanocube

表 1 不同大小纳米银立方体与银膜耦合结构的最大电场值 ($|E|^2$) 及分布

Tab.1 Maximum electric field ($|E|^2$) and its distribution of coupled structure of silver nanocube with different sizes and silver film

Size of silver nanocube / nm	Structure description	Maximum electric field on top	Maximum electric field at bottom
84	Silver nanocube on silver film	2 105	72
	Silver nanocube on PMMA	26	3 650
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	1 711	565
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	211	11 000
92	Silver nanocube on silver film	3 304	102
	Silver nanocube on PMMA	19	3 235
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	2 608	2 418
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	205	8 130
96	Silver nanocube on silver film	4 070	119
	Silver nanocube on PMMA	41	3 080
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	3 159	3 256
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	205	6 973
100	Silver nanocube on silver film	4 905	136
	Silver nanocube on PMMA	79	2969
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	3 773	3 187
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	208	5 955
112	Silver nanocube on silver film	6 683	160
	Silver nanocube on PMMA	314	2 916
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	5 180	1 856
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	213	3 587
120	Silver nanocube on silver film	6 295	137
	Silver nanocube on PMMA	598	3 032
	10 nm thickness of spacer (PMMA)	4 787	2 733
	64 nm thickness of spacer (PMMA)	215	2 536



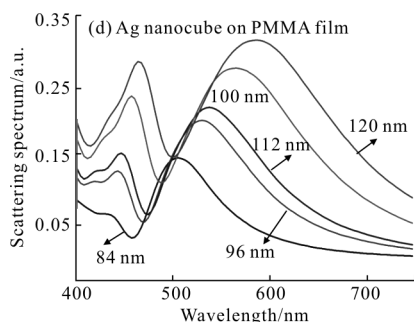


图 3 不同大小银纳米立方体与银膜耦合体系的散射谱
Fig.3 Scattering spectra of different sizes of silver nanocube coupled with silver film

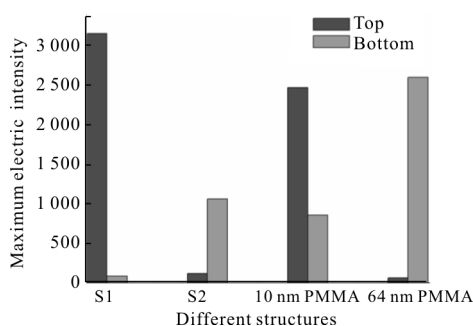


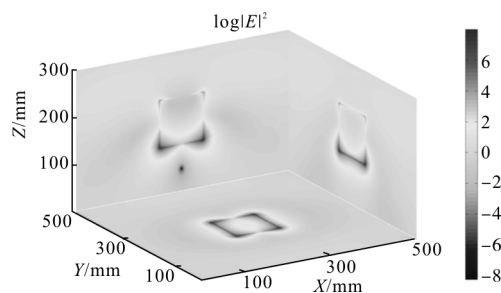
图 4 耦合结构最大电场值($|E|^2$)与间隔层厚度的关系
Fig.4 Relationship between the maximum electric field($|E|^2$) of coupled structure and thickness of spacer

的是 PMMA), 纳米银立方体与银膜耦合体系的电场比单个银纳米立方体的电场强,这主要是因为两个单元结构的近场耦合作用,即纳米银立方体上的感应电荷与银膜的镜像电荷间的耦合所致。对于纳米银立方体放在银膜上或其间有 10 nm 的间隔层时,其电场呈先增大后又减小的趋势;而对纳米银立方体放在玻璃衬底上或与银膜间有 64 nm 的间隔层时,其电场则呈递减趋势。从图中可以总结出规律:具有相似结构的体系,其电场变化趋势相似。这是因为,对于不同耦合体系,其共振峰位置不一样,随着颗粒尺寸变大,其 LSP 的共振峰向红移,而这里激发光波长固定为 514.5 nm。对于纳米银立方体放在银膜上或其间有 10 nm 的间隔层这两个体系,随着纳米银立方体的增大,其共振峰位置逐渐靠近激发峰位置 514.5 nm,后又开始偏离,如图 3(a)、(b)所示,所以其局域场先增大,到颗粒是 120 nm 时,局域场有减小的趋势,即对于固定入射波长 514.5 nm,总体表现为局域场先增大后减小的趋势;而对纳米银立方体放在玻璃衬底的 PMMA 上或与银膜间有 64 nm 的间隔层这两个体系,

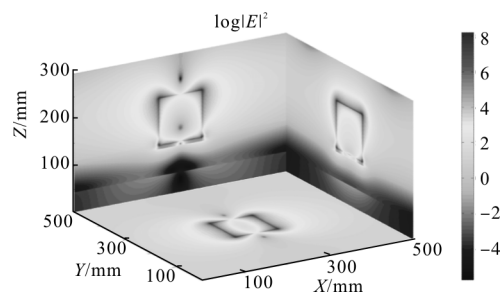
其 LSP 共振峰位置是远离激发峰位置 514.5 nm 的,如图 3(c)、(d)所示,所以,其局域场随着颗粒增大呈单调递减趋势。而当颗粒较小,如纳米银立方体为 84 nm 时,从图 2 可以看出,纳米银立方体与银膜间的介质层是 64 nm 的耦合体系,其局域场比其他 3 个体系的都强。这需要从图 4 来分析。

图 4 给出了 100 nm 的纳米银立方体与银膜耦合结构间有不同厚度介质层时的电场分布情况,其中 S1 指的是将纳米银立方体直接置于银膜上的结构,S2 指的是将纳米银立方体置于 PMMA 上的结构,可以看出,纳米银立方体放在银膜上或其间有 10 nm 的间隔层时, $|E|^2$ 的最大值局域在上面的顶点;而对纳米银立方体放在玻璃衬底的 PMMA 上或与银膜间有 64 nm 间隔层时,其 $|E|^2$ 的最大值局域在下面的顶点处,所以,当间隔层较厚时,如间隔层是 64 nm 的耦合体系,其局域场主要分布在介质中,局域场的耦合作用较强。从图 4 也可以看出,耦合结构相比于单元纳米银立方体具有明显的电场增强效应。

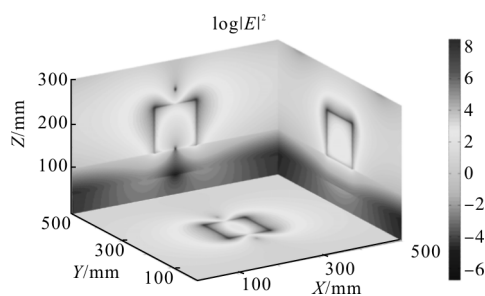
为了在空间上给出此耦合体系对电场的调控分布图像,图 5 给出大小为 96 nm 的纳米银立方体在不同结构中的电场分布三维图,其中标尺为取对数后的结果。



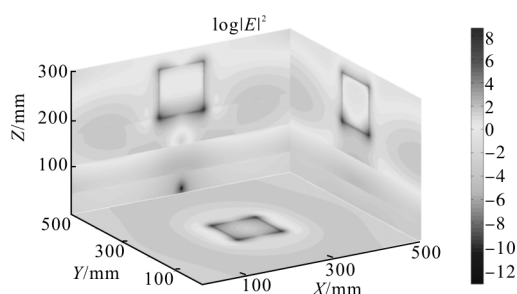
(a) 纳米银立方体置于 PMMA 表面
(a) Silver nanocube on surface of PMMA



(b) 纳米银立方体置于银膜表面
(b) Silver nanocube on surface of silver film



(c) 纳米银立方体置于银膜表面,其间有 10 nm 厚 PMMA
(c) Silver nanocube on surface of 10 nm PMMA coated on the surface of silver film



(d) 纳米银立方体置于银膜表面,其间有 64 nm 厚 PMMA
(d) Silver nanocube on surface of 64 nm PMMA coated on the surface of silver film

图 5 纳米银立方体与银膜耦合结构的电场三维空间分布图

Fig.5 3-D spatial distribution of electric field for coupled structure composed by silver nanocube and silver film

3 结 论

以上基于 FDTD 数值计算方法研究了纳米银立方体与银膜耦合结构的局域电场分布及其大小特性。从以上的研究分析可以看出:在固定波长为 514.5 nm 的激光作用下,纳米银立方体与银膜的耦合结构可以获得比纳米银立方体更强的局域电场,这种局域场空间分布及大小可以通过银纳米立方体的大小及其间的介质层厚度有效地进行调节。在此,只研究了单个纳米银立方体与银膜耦合结构在固定波长激发下的电场分布特性。今后还将更进一步研究此耦合体系在共振激发条件下的电场分布特性及多个纳米银立方体与银膜耦合结构共振耦合特性,以为今后的实验工作提供更好的指导。

参 考 文 献:

[1] Zhu Ning, Li Hao, Zhang Hui. Directional coupling in V-

groove plasmonic waveguides with ultra thin metal film[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (5): 1554-1557. (in Chinese)
朱凝, 李浩, 张辉. 超薄金属膜 V-型槽等离子波导的定向耦合研究[J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(5): 1554-1557.
[2] Wang Wusong, Zhang Liwei, Zhang Yewen. Surface plasmon waveguide and its applications [J]. *Chinese Optics*, 2015, 8 (3): 329-339. (in Chinese)
王五松, 张利伟, 张冶文. 表面等离子波导及应用[J]. *中国光学*, 2015, 8(3): 329-339.
[3] Lei Jianguo, Liu Tianhang, Lin Jingquan, et al. New applications of surface plasmon polaritons [J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010, 3 (5): 432-439. (in Chinese)
雷建国, 刘天航, 林景全, 等. 表面等离子体激元的若干新应用[J]. *中国光学与应用光学*, 2010, 3(5): 432-439.
[4] Qin Pei, Ren Yu, Liu Liwei, et al. Development of plasmon resonance of metal nanoparticles enhanced harmonic generation in nonlinear medium [J]. *Chinese Optics*, 2016, 9 (2):213-225. (in Chinese)
秦沛, 任玉, 刘丽炜, 等. 金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性介质谐波的发展现状 [J]. *中国光学*, 2016, 9(2): 213-225.
[5] Ni Lei, Shen Chuan, Li Hao, et al. Discussion on feasibility of inserting the GSP into LCOS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(6): 1773-1178. (in Chinese)
倪蕾, 沈川, 李浩, 等. GSP 插入 LCOS 的可行性探讨[J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(6): 1773-1178.
[6] Ma Lijie, Zhao Junfeng. Improving LED luminous efficiency by surface -plasmon- enhanced waveguide[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(7): 0720003. (in Chinese)
马丽洁, 赵俊锋. 表面等离子波导改进 LED 发光效率的研究[J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(7): 0720003.
[7] Li Dachao, Li Guoqing, Zhang Jingxin, et al. Minimally -invasive blood glucose detection instrument based on surface plasmon resonance sensor decorate with GGBP [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(9): 2333-2339. (in Chinese)
栗大超, 李国卿, 张晶鑫, 等. GGBP 蛋白修饰的表面等离子共振微创血糖检测仪 [J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(9): 2333-2339.
[8] He Hao, Zhang Tao, Yao Jia, et al. Surface plasmon resonance sensor coated with poriferous MIPs for microcystin -LR detection [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(3): 723-728. (in Chinese)

- 何皓, 张涛, 姚佳, 等. 多孔分子印迹膜修饰的表面等离子体共振微囊藻毒素 LR 检测传感器 [J]. 光学 精密工程, 2015, 23(3): 723-728.
- [9] Zheng Yan, Sun Yufeng, Xin Liyun, et al. Compact real-time online oil spill detection system based on surface plasmon resonance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(11): 3446-3453. (in Chinese)
- 郑妍, 孙玉锋, 邢砾云, 等. 基于表面等离子体共振原理的小型化实时在线海上溢油监测系统 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(11): 3446-3453.
- [10] Shchegrov A V, Novikov I V, Maradudin A A. Scattering of surface plasmon polaritons by a circularly symmetric surface defect[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(13): 4269-4292.
- [11] Leveque G, Martin O J F. Optical interactions in a plasmonic particle coupled to a metallic film [J]. *Optics Express*, 2006, 14(21): 9971-9981.
- [12] Yi M F, Zhang D G, Wen X L, et al. Fluorescence enhancement caused by plasmonics coupling between silver nano-cubes and silver film[J]. *Plasmonics*, 2011, 6(5): 213-217.
- [13] Yi M F, Zhang D G, Wang P, et al. Plasmonic interaction between silver nano-cubes and a silver ground plane studied by surface-enhanced raman scattering [J]. *Plasmonics*, 2011, 6(6): 515-519.