

径向偏振光束激发的金属纳米球-纳米圆盘间隙模式 等离子共振光谱特性研究

李梦君¹, 方 晖^{2*}, 李小明², 袁小聪²

1. 南开大学电子信息与光学工程学院 & 现代光学研究所, 天津 300071

2. 深圳大学纳米光子学研究中心 & 光电工程学院, 广东 深圳 518060

摘 要 提出了一种可用于表面增强拉曼测量的基于金属纳米圆盘上方放置金属纳米球颗粒构成的金属纳米结构, 其在径向偏振光束激发下, 由于金属纳米圆盘的呼吸模式表面等离子共振的作用, 可以形成纵向电场有效增强的间隙模式等离子共振。对此进行了有限元模拟计算研究, 计算结果证明该间隙模式的纵向电场分量相对于径向偏振入射光的有效激发横向电场分量增强了100倍以上。为了更清晰地展现这种新型纳米结构的光谱特性以及表面电场分布特征, 同时对单个金属纳米圆盘, 单个金属纳米球, 金属薄膜, 金属纳米球-金属薄膜这几种纳米结构在同一个模拟计算框架下进行了计算以及比较分析。由于可以把金属纳米球类比为金属探针的尖端, 所提出的新型间隙模式也有望在针尖型拉曼增强中得到应用。

关键词 微纳光学; 金属纳米圆盘; 表面等离子共振; 间隙模式

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0008-06

引 言

金属纳米结构在入射光激发下产生的表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)由于可产生非常显著的表面电场增强, 因此在诸如表面增强拉曼光谱^[1-2]和超灵敏化学生物传感^[3], 非线性等离子体光学^[4-6]等研究领域得到了广泛的应用。许多金属纳米结构都可有效地产生局域表面电场增强, 如具有尖端结构的纳米颗粒^[7-10], 纳米颗粒之间的间隙结构^[11-12], 金属薄膜上的纳米颗粒^[13-15]等。其中, 尖端结构由于其极小的曲率半径形成电荷聚集从而产生表面电场增强; 金属薄膜上放置纳米颗粒形成的间隙结构由于纳米颗粒的局域表面等离子体与金属薄膜上的表面等离子体相互作用从而产生了表面电场增强。在激发金属纳米球-薄膜结构的SPR时, 往往需要采用入射光斜入射的方式以使在垂直于金属薄膜的方向上具有足够大的电场分量^[16]。

本研究采用有限元数值计算方法(finite element method, FEM)研究了一种新型间隙模式, 即将金属纳米球放置于金属纳米圆盘表面中心处形成的间隙结构模式, 这种间隙模式

的主要特点是可以利用正向入射的径向偏振光有效地激发金属纳米圆盘的等离子体呼吸模式^[17-19], 该模式可导致电荷在圆盘中心以及圆盘边缘聚集且沿径向来回振荡, 在圆盘中心聚集的电荷进而可以激发金属纳米球的局域表面等离子体, 最终形成间隙结构中的电场增强。

为了更好地揭示金属纳米球-纳米圆盘结构中等离子体呼吸模式所起的主要作用, 同时在研究中也对单个金属纳米球、单个金属纳米圆盘、金属薄膜和金属纳米球-薄膜结构进行了计算分析, 比较了五种金属纳米结构在相同径向偏振光的激发下所产生的SPR光谱, 金属纳米圆盘和金属纳米球-纳米圆盘结构的电场增强因子, 金属纳米球-纳米圆盘结构和金属纳米球-金属薄膜结构的表面电场分布。计算结果表明金属纳米球-纳米圆盘结构的间隙模式可以产生 10^2 数量级的电场增强, 比金属纳米圆盘额外提高了10倍, 在径向偏振光激发下该结构比金属纳米球-薄膜结构具有更强的表面电场增强本领。本文中的新型间隙模式亦可应用在金属探针-金属纳米圆盘结构中, 这种电场增强机制将在针尖型拉曼增强散射(tip enhanced Raman scatter, TERS)测量中具有潜在的应用前景。

收稿日期: 2017-07-18, 修订日期: 2017-11-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2015CB352004), 高等学校博士点专项基金项目(20130031110036), 深圳市基础研究计划项目(JCYJ20150525092940975)资助

作者简介: 李梦君, 女, 1986年生, 南开大学电子信息与光学工程学院现代光学研究所博士研究生 e-mail: aiwomengjun123@126.com

* 通讯联系人 e-mail: fhui79@szu.edu.cn

1 模拟计算方法

在最近研究金属纳米圆盘上等离激元呼吸模式的光学激发时^[17], 采用了两束反向同轴传播的径向偏振光, 目的是为了消去径向偏振光本身所携带的微弱纵向电场分量的影响从

而只需考虑径向分量的激发作用。这里采用了与此相同的入射光束来进行模拟计算, 其几何空间分布如图 1(a)所示, 从图 1(b)中可以看到明显的干涉条纹。在进行模拟计算时, 我们将金属纳米结构放置在二维旋转对称空间的中心, 其中心附近沿对称轴方向大约 20 nm 的空间内其入射光场的纵向电场分量几乎为零而只有径向分量, 如图 1(c)所示。

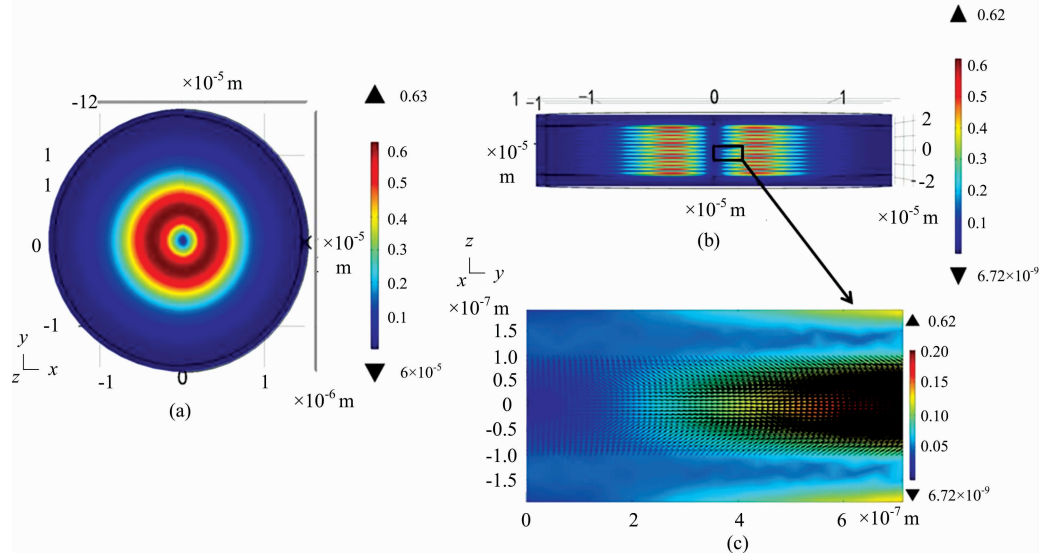


图 1 径向偏振光示意图

颜色表示表面电场的振幅大小, 单位为: $V \cdot m^{-1}$, 黑色箭头代表表面电场
(a): 横向截面图; (b): 纵向截面图; (c): 纵向截面中心区域局部放大图

Fig. 1 Schematic of radially polarized beam

The color bars mark the amplitude of the surface electric fields with unit of $V \cdot m^{-1}$, the black arrows show the surface electric fields
(a): Schematic cross section in transverse plane; (b): Schematic cross section in longitudinal plane;
(c) localized magnified view from the longitudinal plane

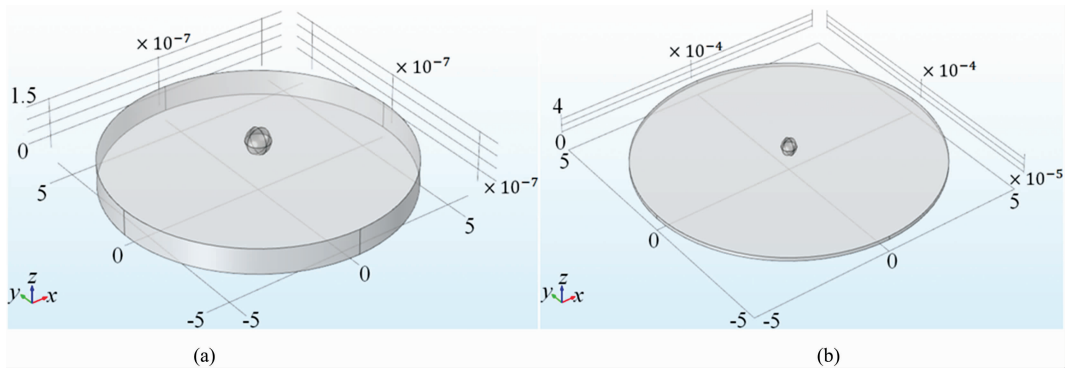


图 2 模拟计算中的金属纳米结构

(a): 金纳米球-圆盘, 圆盘半径为 600 nm, 厚度为 10 nm, 球半径为 50 nm, 盘和球的间距为 5 nm, 为了视觉效果图中盘的厚度扩大了 10 倍;
(b) 金纳米球-薄膜, 金薄膜为 500 μm 半径、10 nm 厚的圆盘, 球半径为 50 nm, 薄膜和球的间距为 5 nm, 为了视觉效果图中球的半径扩大了 500 倍, 膜的厚度扩大了 1 000 倍

Fig. 2 Metal nanostructures studied in the simulation

(a): Au nanosphere-nanodisc, where the nanodisk has radius of 600 nm, thickness of 10 nm, the nanosphere has radius of 50 nm, and the gap distance between the nanodisk and nanosphere is 5 nm (for better visualization the thickness of the nanodisc is magnified by 10 times); (b) Au nanosphere-thin film, where the Au film is treated as a large disk with radius of 500 μm , and thickness of 10nm, the nanosphere also has radius of 50 nm, and the gap distance between the film and the nanosphere is also 5 nm (for better visualization the radius of the nanosphere is magnified by 500 times, the thickness of the film is magnified by 1 000 times)

对五种金属纳米结构展开了模拟计算, 其中的金属纳米球-纳米圆盘和金属纳米球-薄膜结构如图 2 所示。图 2(a) 所示的金属纳米圆盘的半径为 600 nm, 厚度为 10 nm, 金属纳米球的半径为 50 nm, 球和盘的间距为 5 nm; 图 2(b) 所示的金属薄膜是以半径为 500 μm 的圆盘来代替, 这是由于本文的模拟计算为二维旋转对称模型, 入射光束的半径大约为 10 μm , 远小于该圆盘的尺寸, 因此可看成是一个很好的近似, 金属薄膜的厚度亦为 10 nm, 金属纳米球的半径仍然为 50 nm, 球和薄膜的距离也为 5 nm。另外三种金属纳米结构分别为处在相同空间位置的独立的金属纳米球、金属纳米圆盘以及金属薄膜。

金属纳米结构的材料为金, 介电常数取自普遍被采用的文献[20]中的结果。为简单起见, 金属纳米结构周围的介质设为真空。

2 结果与讨论

2.1 对五种金属纳米结构的近场光谱分析

首先计算了五种金属纳米结构的表面电场振幅(对其平方即为光谱结果)随入射光波长的变化, 探测点位于 $z=7$ nm 处, 该点距离金属纳米圆盘或薄膜的距离为 2 nm, 距离金属纳米球的距离为 3 nm。图 3 所示为五种金属纳米结构电场振幅的模拟计算结果, 从图中可以看出, 金属纳米圆盘的光谱显示出了三个明显的共振峰, 每个共振峰各对应着一种等离激元呼吸模式^[17]; 而金属薄膜的光谱曲线变化平缓、没有较明显的共振峰, 并且其电场振幅相对于金属纳米圆盘要低三个数量级, 这表明垂直入射的径向偏振光并不能激发金属薄膜上的表面等离激元。

值得注意的是在金属纳米圆盘上放置金属纳米球后其电场振幅曲线线性与金属纳米圆盘的相近, 但其共振峰幅值提高了 10 倍以上, 能量较低的两个共振峰仍然明显可见, 第二和第三个共振峰有较明显的红移, 并且出现了处于短波长波段的第四个共振峰, 这表明金属纳米圆盘的等离激元呼吸模式和金属纳米球的等离激元电偶极模式相互耦合形成了间隙模式, 并且金属纳米球的电偶极模式与能量相近的呼吸模式耦合作用更强。

此外, 通过比较金属纳米球、金属薄膜和金属纳米球-薄膜这三种金属纳米结构的电场振幅曲线可以看出, 金属薄膜上放置金属纳米球后出现了两个相对明显的共振峰, 分别位于 0.57 和 0.82 μm 处, 电场振幅提高了 10 倍以上, 但比金属纳米球的电场振幅却要低 10 倍左右。原因在于本文所采用的入射光为垂直于金属薄膜传播的径向偏振光, 不能直接激发金属薄膜表面上的表面等离激元, 而是金属纳米球的平行于金属薄膜的局域表面等离激元电偶极矩先被激发, 进而激发耦合金属薄膜的表面等离激元, 由于金属纳米球与金属薄膜的电偶极矩方向相同时耦合能量降低, 这导致低能量间隙模式的电场振幅反而降低。

由以上的分析可知, 金属纳米球-纳米圆盘结构在径向偏振光的激发下, 由于径向偏振光激发了金属纳米圆盘上的呼吸模式, 在圆盘中心产生了比较大的表面电场纵向分

量; 另外受金属纳米球与金属纳米圆盘之间间隙结构的影响, 可使该结构在对称轴中心处得到非常强的纵向电场, 从而显示出了该结构在表面电场增强方面的优越性。

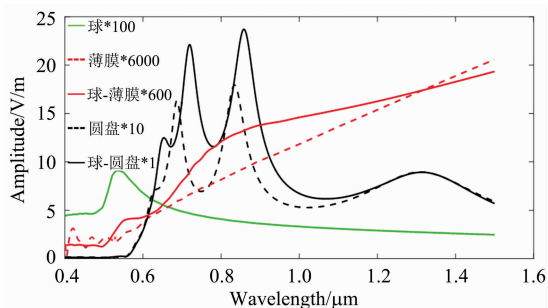


图 3 五种金属纳米结构探测点处的电场幅值随入射光波长的变化曲线

图例中的数字代表了放大倍数

Fig. 3 Electric field amplitude versus incident light wavelength for the five metal nanostructures at the monitor points
The numbers in legend are the magnification factors

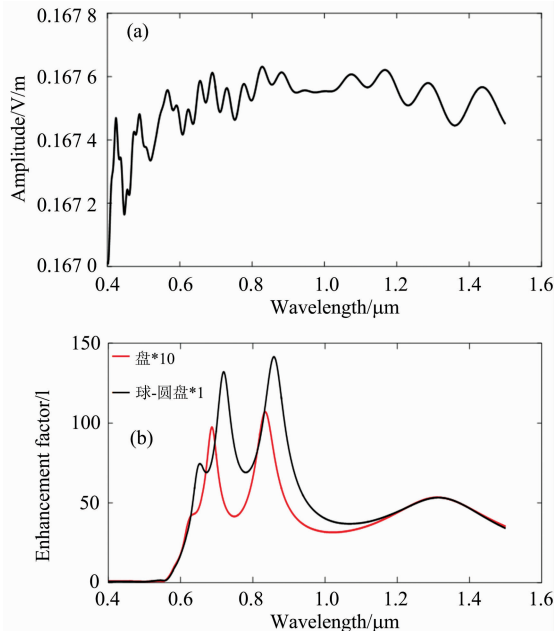


图 4 (a) 入射光在边点(602 nm, 5 nm)处的表面电场幅值; (b) 金属纳米圆盘和金属纳米球-纳米圆盘两种结构的表面电场增强因子

图中数字为作图时便于对比所用的放大倍数

Fig. 4 (a) The surface electrical field amplitude at the side point with coordinates of (602 nm, 5 nm); (b) the electrical field enhancement factors of the two metal nanostructures

The numbers in curve legends are the magnification factors when drawing the curves

2.2 等离激元呼吸模式在电场增强中的作用

为了更清楚地展示金属纳米球-纳米圆盘结构间隙模式被径向偏振光激发的效率及其在 TERS 和表面增强拉曼散

射(surface enhanced Raman scatter, SERS)中的潜在应用价值,进一步计算和比较了金属纳米圆盘和金属纳米球-纳米圆盘结构的表面电场增强因子。由于金属纳米圆盘呼吸模式的激发是由圆盘边缘处径向偏振光的电场模值决定的,因此取金属纳米圆盘边缘 2 nm 处的入射光场来计算圆盘中心上方的表面电场增强因子,如图 4(a)和(b)所示。从图 4(b)可以看出,金属纳米圆盘的表面电场增强因子可达 10 倍,金属纳米球-纳米圆盘则可超过 100 倍。由此可以推测,金属纳米圆盘的 SERS 信号增强可以达到 10^4 倍,而金属纳米球-纳米

圆盘可超过 10^8 倍,这充分展示了该间隙结构模式在局域表面电场增强方面的优越性。

2.3 金属纳米球-纳米圆盘与金属纳米球-薄膜结构表面电场分布的对比

此外,进一步计算了金属纳米球-纳米圆盘结构以及金属纳米球-金属薄膜结构在径向偏振光正入射情况下的表面电场,图 5 所示为在金属纳米球-纳米圆盘结构的共振峰波长处的表面电场分布,其中的不同颜色代表了电场的纵向分量,而黑色箭头显示了总电场。从图中的相互比较可以看

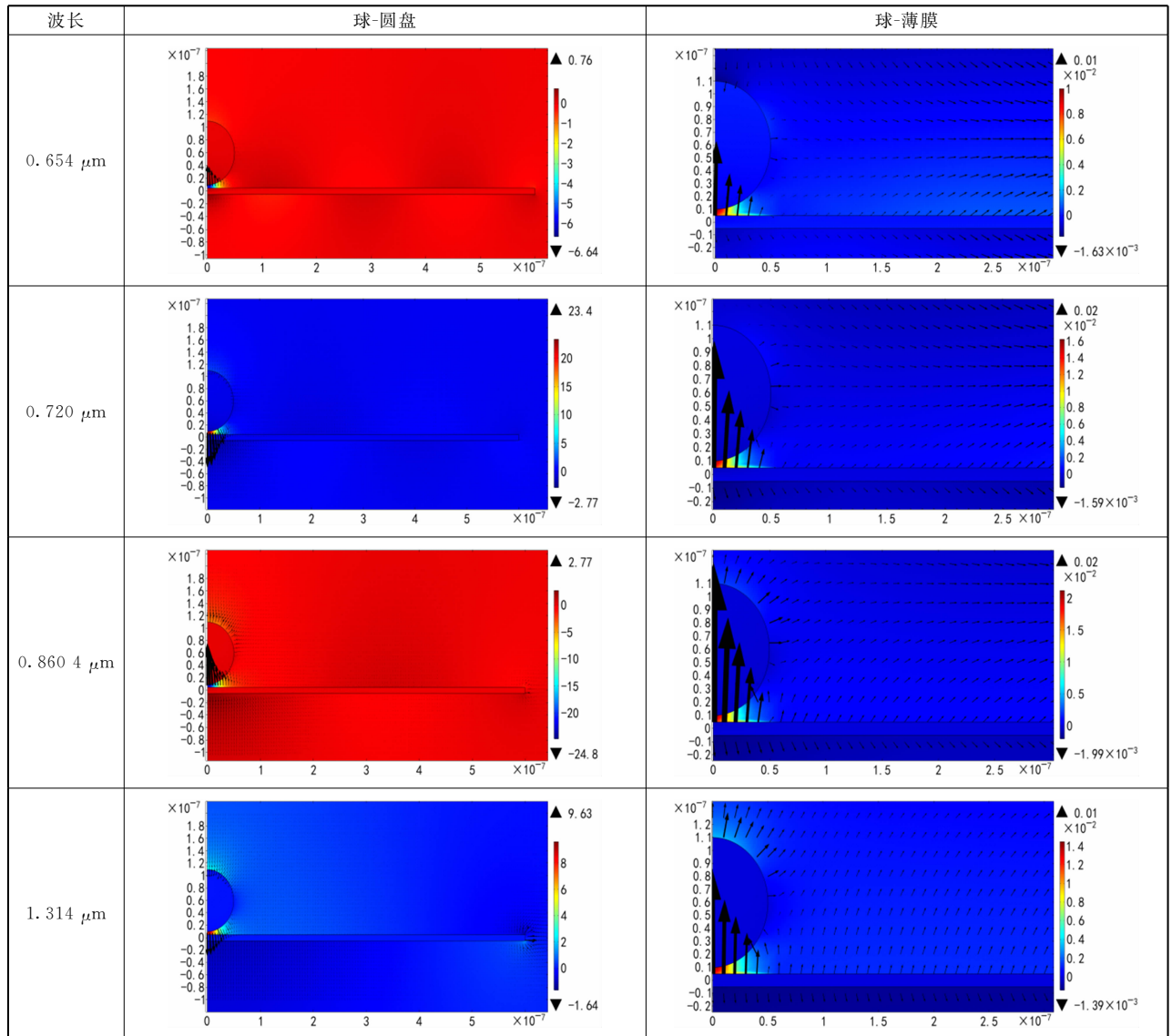


图 5 金属纳米球-纳米圆盘以及金属纳米球-薄膜结构在前者的表面等离激元共振峰波长处的表面电场分布计算结果图,单位为 $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

图中箭头的长短表示电场的大小,各图的箭头长短比例反映了相同长度下所对应电场大小的比值,左边四个图中箭头的比例按波长由短到长为 1 : 3 : 3 : 1,右边图为 1 : 1 : 1 : 1,最长波长下左边图与右边图的该比例为 200 : 1

Fig. 5 The calculation results of the surface electrical field distribution of metal nanosphere-nanodisc and metal nanosphere-film at the resonant peaks of nanosphere-nanodisc with unit of $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

The length of the arrow represents the amplitude of the electrical field, and the ratio of the arrow scale of the graphs reflects the ratio of the electric field corresponding to the same length of the arrow, where the ratio of the left fourgraphs is 1 : 3 : 3 : 1 started from short wavelength to long wavelength, the ratio of the right four graphs is 1 : 1 : 1 : 1, and the ratio between the graphs of the longest wavelength is 200 : 1

出,这两种纳米结构在径向偏振光垂直入射下都形成了间隙模式,但金属纳米球-纳米圆盘结构得到了强 100 倍的间隙模式电场,而且两种纳米结构的电场分布也有明显差别。目前只考虑了径向偏振光束垂直入射的情况,更符合实际应用的应该是径向偏振光束经聚焦后对这两种结构的间隙模式激发的比较,这种情况的计算会更为复杂,是我们下一步即将展开的研究工作。

3 结 论

FEM 模拟计算结果表明,金属纳米圆盘在径向偏振光

的激发下会产生呼吸模式的表面等离子体共振,使得纳米圆盘的中心聚集电荷,从而产生较强的纵向电场分量;而当在纳米圆盘表面上放置一个金属纳米球形成间隙结构时,该间隙模式会使金属纳米圆盘中心的纵向电场分量进一步增强 10 倍以上。由于金属纳米球-纳米圆盘结构具有空间几何形状相对简单、容易制备等优点,预期利用这种新型的金属纳米结构配合径向偏振光束的激发,会在 SERS 和 TERS 研究方面具有一定的应用前景。

References

- [1] Wei H, Xu H X. *Nanoscale*, 2013, 5: 10794.
- [2] Yuan Y F, Panwar N, Kit Yap S H, et al. *Coordination Chem. Rev.*, 2017, 337: 1.
- [3] Katherine A W, Richard P V. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 267.
- [4] Kim S, Jin J H, Kim Y J, et al. *Nature*, 2008, 453: 757.
- [5] Martti K, Anatoly V Z. *Nat. Photo.*, 2012, 6: 737.
- [6] Shangjr G, Wang C Y, Chen H Y, et al. *ACS Photo.*, 2016, 3: 1371.
- [7] Hao F, Colleen L N, Jason H H, et al. *Nano Lett.*, 2007, 7: 729.
- [8] Srikanth P, Li A R, Michel B, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 16640.
- [9] Anirban D, Tae K L, Zhang Y M, et al. *ACS App. Mat. Interfaces*, 2015, 7: 14793.
- [10] Chou S Y, Yu C C, Yen Y T, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87: 6017.
- [11] Taehee K, Jiyeah R, Joohyun P, et al. *Appl. Phys. Express*, 2015, 8: 092003.
- [12] Huang y, Zhang X, Emilie R, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23159.
- [13] Chen S, Meng L Y, Shan H Y, et al. *ACS Nano*, 2016, 10: 581.
- [14] Huang Y, Ma L W, Li J H, et al. *Nanotec.*, 2017, 28: 105203.
- [15] Li A R, Sachin K S, Ibrahim A, et al. *Nanoscale*, 2016, 8: 15658.
- [16] Syed M, Zhang S P, Kim N, et al. *Nano Lett.*, 2012, 12: 2088.
- [17] Li M J, Fang H, Li X M, et al. *J. Euro. Opt. Soc.*, 2017, 13: 23.
- [18] Schmidt F P, Ditzbacher H, Hohenester U, et al. *Nano Lett.*, 2012, 12: 5780.
- [19] Krug M K, Reisecker M, Hohenau A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105: 171103.
- [20] Johnson P B, Christy R W. *Phys. Rev. B*, 1972, 6: 4370.

Characteristic of Surface Plasmon Resonance Spectrum of Metal Nanosphere-Nanodisc Gap Mode Excited the Radially Polarized Optical Vector Beam

LI Meng-jun¹, FANG Hui^{2*}, LI Xiao-ming², YUAN Xiao-cong²

1. Institute of Modern Optics, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China
2. Nanophotonics Research Centre & College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

Abstract This proposes a metal nanostructure composed of a metal nanodisc and a metal nanosphere on top of it, which can be applied for surface enhanced Raman scattering. Due to the excitation of the breathing mode surface plasmon resonance of the nanodisc, this nanostructure can form a gap mode with efficient longitudinal electric field enhancement under the illumination of a radially polarized vector beam. The simulation based on finite element method is carried out to investigate this gap mode and an electrical field enhancement of 100 times relative to the valid transverse electrical field is demonstrated. In order to present more clearly the spectrum characteristic and the surface electric field distribution of this new nanostructure, the other structures inclu-

ding a single metal nanodisc, a single metal nanosphere, metal film and a metal nanosphere-on the metal film-are also studied under the same simulation configuration. Since the metal nanosphere can be regarded as the tip of a metal probe, the gap mode proposed here is expected to find application in tip enhanced Raman scattering.

Keywords Micro-nano optics; Metal nanodisc; Surface plasmon resonance; Gap mode

(Received Jul. 18, 2017; accepted Nov. 21, 2017)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2019年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行，大 16 开本，332 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 95 元，全年 1140 元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCD，SCI，AA，CA，Ei，AJ，MEDLINE，Scopus 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海工商广登字 20170260 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：<http://www.gpxygpfx.com>

