

个三角形之间的间隙中,而对于 Z 偏振激励来说则分布在三角形的角附近。对应于 Y 和 Z 偏振,“热点”处的最大电场增强幅度(即 $|E_{loc}|/|E_{inc}|$) 分别高达 282 和 126,“热点”的平均电场增强则分别超过 200 和 60。按照简略的拉曼增强因子计算公式(4.3),则对应的最大的拉曼增强因子可高达 6.32×10^9 和 2.52×10^8 。

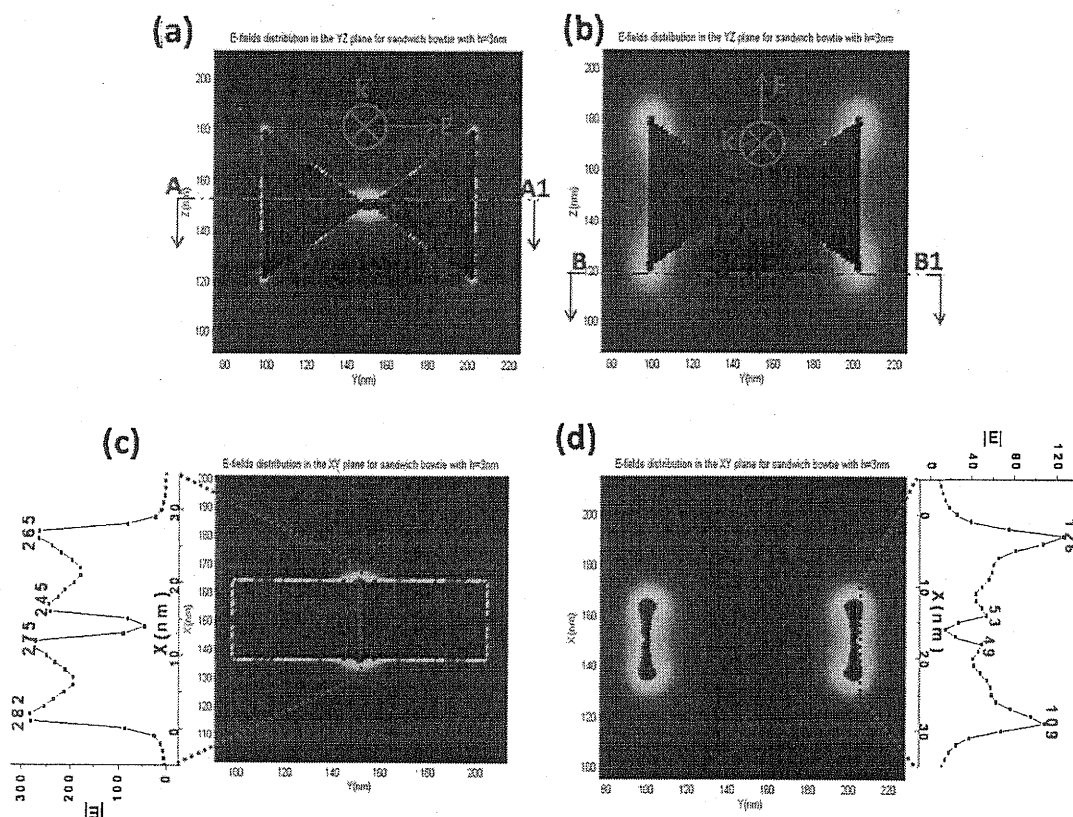


图 4-24 三明治 bowtie 在 YZ 平面的归一化电场(a-b),和沿剖面线 AA1 和 BB1 的 XY 剖面上电场分布(c-d),介质层厚 $h=3\text{nm}$,其中(a)(c)为 Y 偏振激励,(b)(d)为 Z 偏振激励。

作为比较,再来看看单层 bowtie 的平面电场分布情况,从图 4-25 来看在 YZ 平面上,单层 bowtie 的电场分布与多层 bowtie 相似,而最大电场值还要略大些;在 XY 平面上,单层 bowtie 在间隙中的热点数少于多层 bowtie 的热点数,这是因为多层 bowtie 金属/介质界面的增多造成的。因此,可以设想,当在三明治 bowtie 中插入更多的金属/介质层,那将会有更多的热点产生。

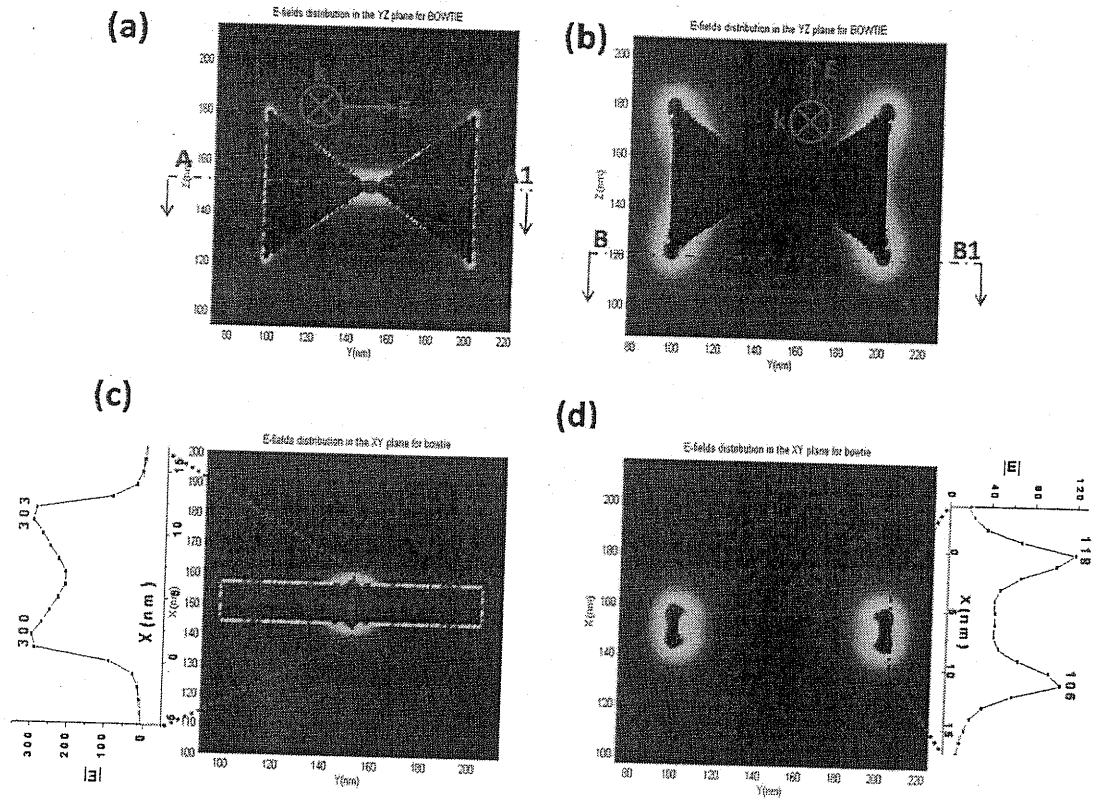


图 4-25 单层 bowtie 在 YZ 平面的归一化电场 (a-b), 和沿剖面线 AA1 和 BB1 的 XY 剖面上电场分布 (c-d), 介质层厚 $h=3\text{nm}$, 其中 (a) (c) 为 Y 偏振激励, (b) (d) 为 Z 偏振激励。

再来考察金属层厚度对多层 bowtie 结构的光学特性影响。固定顶层 Ag 和中间层 SiO_2 的厚度在 12nm 和 6nm , 改变底层 Ag 的厚度。从图 4-26 可以看出, 在 Y 和 Z 偏振方向下, 随着 Ag 层厚度的增加, LSPR 波长蓝移。当 Ag 层厚度从 8nm 增加到 24nm 时, 在 Y 偏振方向下, SPR 波长从 888nm 蓝移到 820nm , 而在 Z 偏振激励下, SPR 波长从 650nm 蓝移到 596nm 。可见, 金属层厚的变化对 Y 偏振激励的 SPR 模式影响 ($\Delta\lambda=68\text{nm}$) 要比对 Z 偏振激励的 SPR 模式的影响 ($\Delta\lambda=54\text{nm}$) 稍大一些。另外, 随着金属层厚度的变化 Y 偏振激励的两个 SPR 模式 (主模式和次模式) 的“主次”性发生了改变, 在 Ag 层较薄时, 如 $h=8\text{nm}$, 12nm 时主 SPR 模式发生在长波长 (如 $h=8\text{nm}$ 时, 888nm 和 830nm 中的 888nm), 而在 Ag 层变厚时, 如 $h=24\text{nm}$ 时, 主 SPR 模式发生在短波长 (如 $h=24\text{nm}$ 时, 820nm 和 870nm 中的 820nm)。

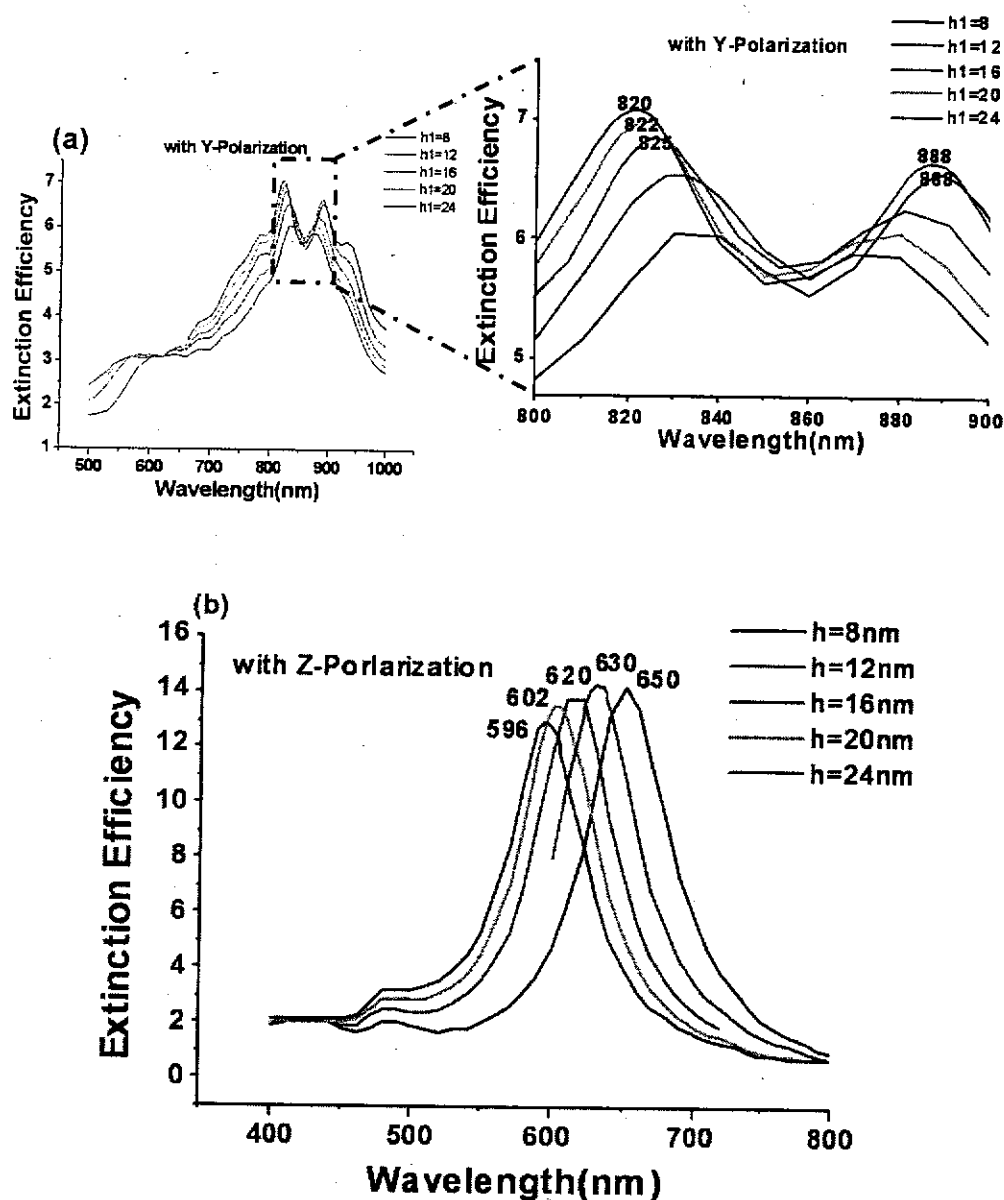


图 4-26 不同金属(Ag)层厚的三明治 bowtie 的消光谱在 (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励下的消光谱.

可见与介质层厚度对 LSPR 波长的影响相似, 通过改变金属层的厚度也可以很容易地实现 LSPR 的波长调节, 由上面的计算可见, 三明治 bowtie 既具有等离子体共振频率容易调节的优点, 又具有局部电场增强很大的优点, 非常适合作为 SERS 活性基底。

在实际的制作中, 由于加工误差, 三明治 bowtie 有可能出现微微倾斜的情况, 如图 4-27 所示, 我们在此考察了倾斜角度为 5° 的三明治 bowtie 的光学特

性。

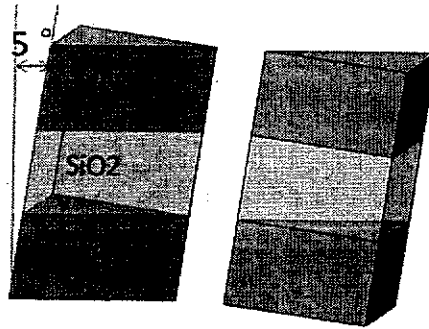


图 4-27 倾斜的三明治 bowtie 结构.

从图 4-28 的计算结果可以看出, 对于倾斜的三明治 bowtie, Y 偏振激励下的消光谱有三个较明显的峰, 在这三个峰中, 低波长的两个为主要模式, 而 Z 偏振激励下的消光谱只有一个较明显的峰。在 Y 偏振激励下单层 bowtie 的三个主要峰位于 838, 882 和 942nm, 在 Z 偏振激励下单层 bowtie 的主峰位于 690nm。相对于单层 bowtie 来说, 三明治 bowtie 的 SPR 波长蓝移。随着中间层 SiO₂ 的厚度从 3nm 增加到 21nm, 三明治 bowtie 在 Y 偏振激励下的 SPR 波长分别从 832, 876, 930nm 红移到 840, 880, 936nm, 在 Z 偏振激励下的 SPR 波长从 618nm 红移到 666nm。可见, 与非倾斜的三明治 bowtie 一样, 通过改变中间层 SiO₂ 层的厚度, 可以调节结构的 SPR 波长, 而且 Z 偏振激励下的 SPR 模式比 Y 偏振激励下的 SPR 模式更易受到中间层厚度的影响。

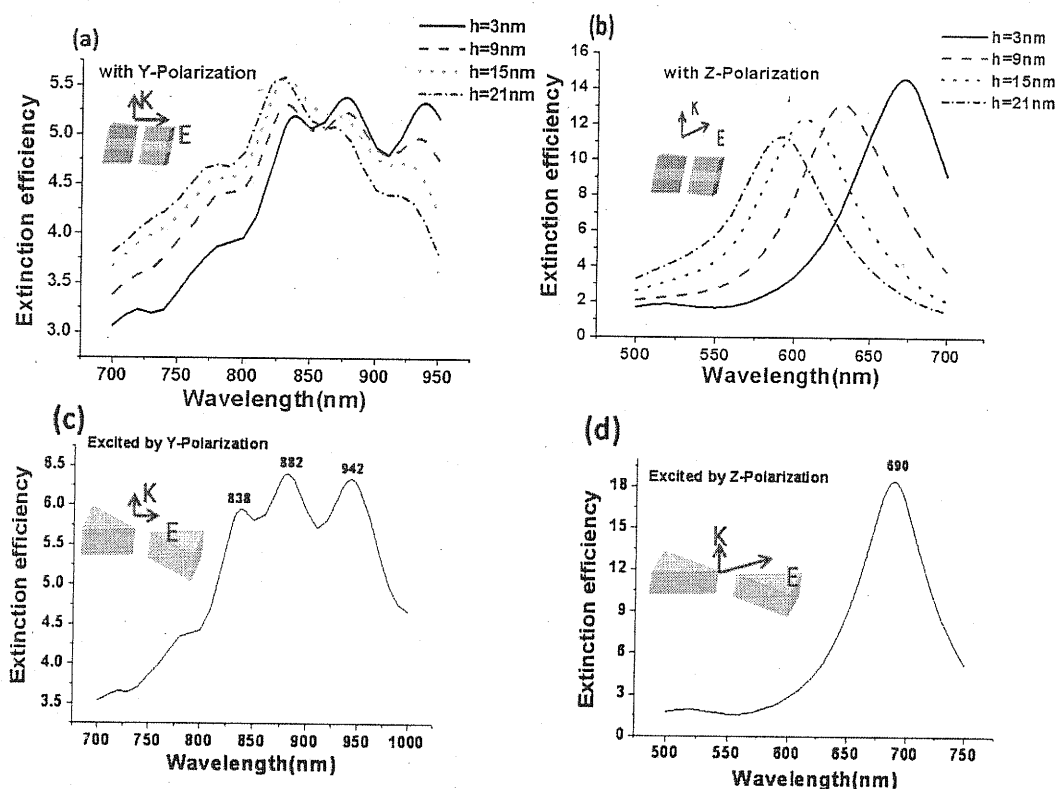


图 4-28 不同介质层厚的倾斜三明治 bowtie 的消光谱在 (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励下, 以及单层 bowtie 的消光谱在 (c) Y 偏振激励, (d) Z 偏振激励下。

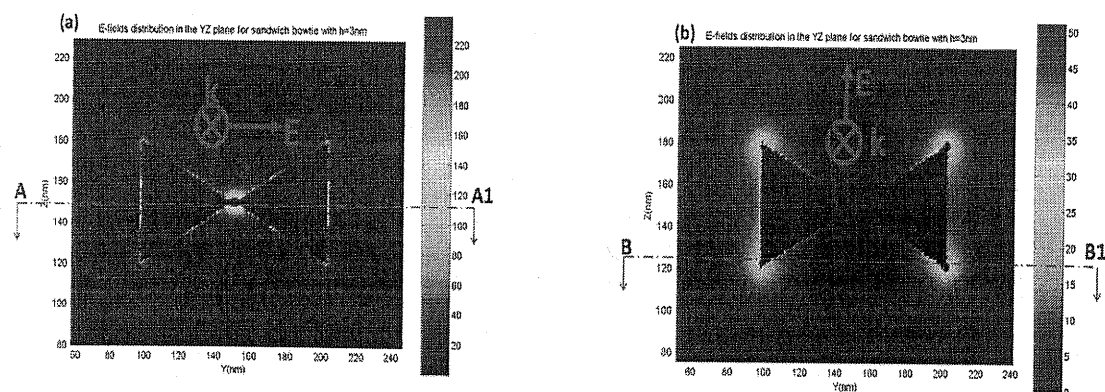


图 4-29 倾斜三明治 bowtie 在 YZ 平面的归一化电场, 介质层厚 $h=3\text{nm}$. (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励。

从图 4-29 可以看出, 倾斜的三明治 bowtie 结构电场分布与非倾斜的三明治 bowtie 结构的电场分布相似, 在 Y 偏振激励条件下其热点主要分布在间隙中, 最大电场增强幅度超过 200, 对应最大拉曼增强因子超过 3.2×10^9 ; 在 Z 偏振激励条件下其热点主要分布三角形的角附近, 最大电场增强幅度远小于 Y 偏振激励时的最大电场增强幅度, 仅为 50 左右。可见, 与非倾斜的三明治 bowtie 一样, 倾

斜的三明治 bowtie 结构仍然保持很大的局部电场和拉曼增强能力。

4.6 小结

本章采用离散偶极子近似(DDA)方法,探讨了纳米 bowtie 结构的光学特性,重点探讨了 bowtie 结构的等离子体光学特性和电场增强能力这两个与 SERS 基底应用相关的重要性能。从实验中可能出现的误差出发:(1)讨论了间隙、顶尖错位对 bowtie 光学特性的影响,发现 Y 偏振激励的 LSPR 模式,其 LSPR 波长随着 bowtie 轴向(Y 向)的间隙 GY 的增加发生蓝移,最大电场增强因子迅速衰减,随着顶尖错位的增加,最大电场增强因子也减少。随着间隙或顶尖错位的增加,在“热点”处光斑形状偏离规则的矩形,光斑沿 Z 方向的 FWHM 展宽,而且 Y 偏振激励的 LSPR 模式显示了比 Z 偏振激励的 LSPR 模式对间隙、顶尖错位更大的依赖。(2)讨论了 Ag/SiO₂/Ag 三明治 bowtie 结构的光学特性受介质层厚、金属层厚的调节作用,探讨了其相对于单层 bowtie 结构的光学特性差异。发现随着介质层或金属层厚度的增加,Y 和 Z 偏振激励的 LSPR 模式红移,而 Y 偏振激励的两个 SPR 模式(主模式和次模式)的“主次”性发生了改变,但相对于单层 bowtie 始终是蓝移的,其拉曼增强因子超过 6×10^9 。即使加工误差导致三明治 bowtie 结构倾斜,其 LSPR 波长容易受介质层厚度调节的特性也仍然保持不变,其拉曼增强因子超过 3.2×10^9 。因此三明治 bowtie 可通过介质层或金属层的厚度很容易地实现 LSPR 的波长调节,又具有局部电场增强很大的优点,具有相对于单层 bowtie 更多的热点,非常适合作为 SERS 活性基底,结合目前日益成熟的纳米加工工艺,三明治 bowtie 结构作为新型 SERS 基底已具有可行性。

第五章 金属纳米新月 (Crescent) 结构的 SERS 活性研究

时域有限差分(FDTD)法,对周期纳米结构的计算具有独到的优势。自相似链结构对电场具有“层叠”放大效应,新月结构具有纳米尖端结构因而具有非常大的局部电场增强能力,结合这两种结构的优点,我们提出了新月自相似链结构作为高电场增强能力的 SERS 基底这一想法,在本章我们采用 FDTD 和 DDA 方法研究了纳米新月单体、新月自相似链以及周期新月链的光学特性,重点在于探讨新月自相似链的等离子体特性和电场增强特性,探索这种结构作为 SERS 基底是否具有良好的性能。

5.1 Crescent 和自相似结构概述

金属纳米新月结构,包括回转新月结构(又叫纳米碗)和非回转新月结构(又叫纳米新月柱),因为在其尖端具有巨大的电场增强能力,近几年获得广泛发展,被应用于光天线, SERS 等领域。回转新月结构,兼具有纳米环和纳米尖端的优点,由纳米腔共振模式和针尖-针尖耦合模式形成杂化共振模式。Berkeley 大学的 Lee 团队采用“旋转”角度沉积和纳米球光刻相结合的方法,制作出了尖端在 10nm 以下的金回转新月结构(参见图 5-1),估计在尖端处有超过 10^{10} 的拉曼增强因子,

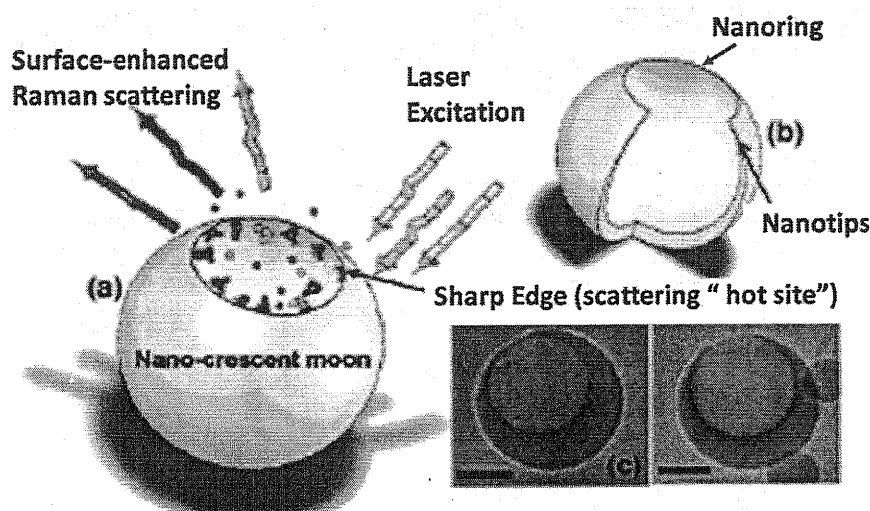


图 5-1 Lee 团队制作的金纳米碗。(a) 纳米新月作为 SERS 基底的示意图, (b) 纳米新月的几何示意图,是纳米环和纳米尖端的集成, (c) 2 个纳米新月结构的 TEM 图片,新月的内部直径 300nm,底部厚度 100nm, scale bar 为 100nm^[228]。

并在此基础上实现了 R6g 的单分子探测^[228,265-266];上述回转新月结构的制作工艺决定了它的随机分布性,包括新月的方向和位置都是随机分布的,不能形成有序

排列的阵列, 为了走向实际应用, 该团队随后又发展了Au/Ag/Fe/Au的多层复合新月结构, 这种结构由于有Fe在其中, 可以通过磁铁控制其方向和位置, 从而实现回转新月结构的有序有向排列^[266]。另外, 在Au包PS(聚苯乙烯)核的新月结构上, Lee团队探测了前列腺特异性抗原(prostate-specific antigen, 简称PSA), 可用于对前列腺癌的早期诊断和治疗^[267], 与前述新月结构制作一样, 他们采用在旋转PS球外部倾斜角度沉积一层Au膜, 在后续步骤中, 与前述新月结构制作不一样的是, 这次却并没有去除内部的PS球, 而是让PS球的SERS信号作为内标, 然后将含有HSSKLQ序列的肽通过羧基端的巯基基团与新月结构表面的Au形成“Au-HS”共价键结合起来, 再在肽的氨基端, 通过聚乙二醇或氨基戊酸连接体将具有拉曼活性的探针分子如生物素或R6g连接到肽上, 形成用于PSA探测的“肽-共轭”新月结构。当待测溶液中有PSA分子时, PSA与含有HSSKLQ序列的肽作用, 使肽断裂, 从而使肽末端的拉曼探针分子离开新月结构表面, 使得测得的SERS谱中不再含有该探针分子的信号(参见图5-2), 从而可以通过SERS光谱中探针分子信号的变化来判断溶液中是否存在PSA。

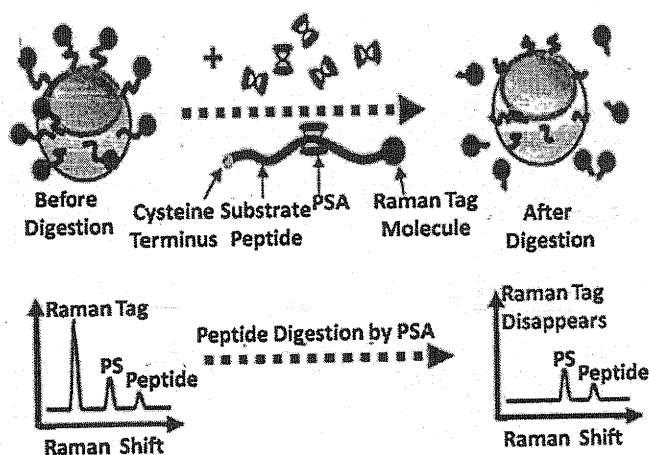


图 5-2 Lee 团队用于 PSA 探测的“肽-共轭”纳米新月结构^[267]。

另一方面, 仍有许多团队致力于纳米新月柱的研究^[268-270], 如德国的Kreiter小组, 加拿大的Veres小组等。采用两次倾斜角度沉积方法和纳米球光刻方法(参见图5-3), Kreiter小组^[268-269]制作出了开角可在0-180度任意变化的新月柱, 并考察了尺寸、厚度、开角等参数对新月结构光学特性, 特别是LSPR波长的影响, 谈到通过开角等参数可实现对新月结构的LSPR波长调节, 加上制作容易, 采用两次倾斜角度沉积可以实现很小间隙的开口, 使得这种结构在近场增强相关应用方面具有潜在的优势。Veres小组^[270]采用纳米压印(NIL)和电子束光刻(EBL)技

术制作出长程有序排布的月牙柱阵列(参见图5-4), 月牙的尺寸和形状可以改变, 月牙的几何形状和激励光源的波长都可导致热点位置的变化, 当采用785nm的激励光源时, 发现最大SERS强度出现在中间曲率的月牙上(即月牙的 $d/2R=0.4$ 或 0.5 时), 用低成本的工艺制作出了尺寸160nm、周期200nm的月牙阵列。

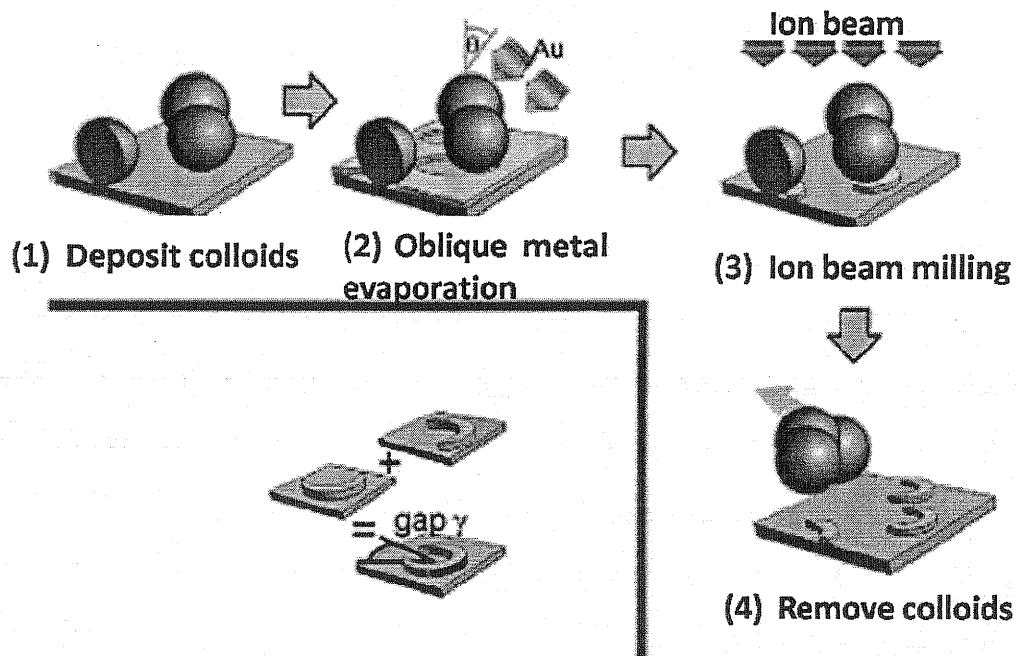


图 5-3 Kreiter 小组的非回转纳米新月结构制作流程示意图^[268].

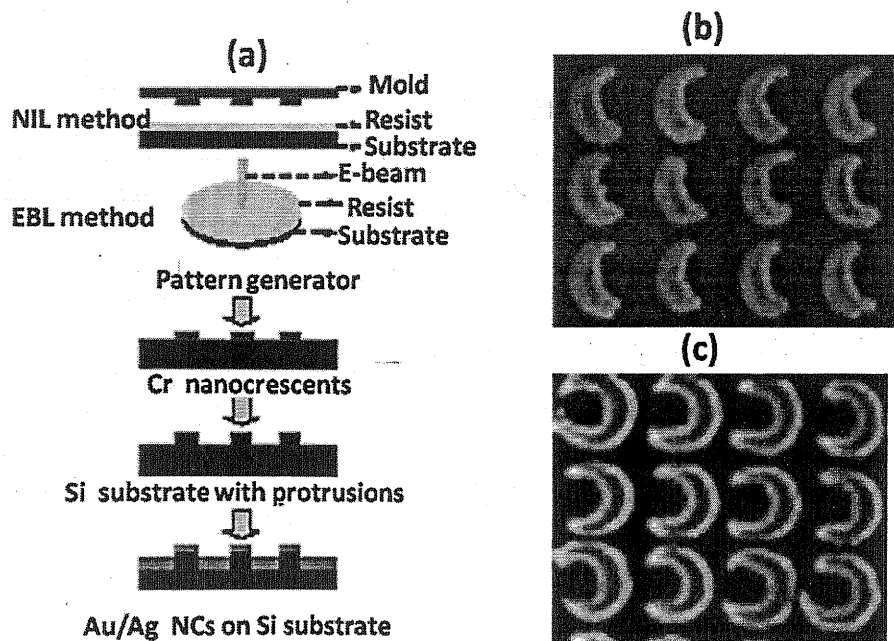


图 5-4 Veres 小组的非回转纳米新月结构. (a) NIL 和 EBL 制作流程示意图, (b) 大开角的 Ag 新月柱, (c) 小开角的 Ag 新月柱^[270].

Stockman小组于2003年在一篇PRL文章中提出了纳米球自相似链^[271],该链是由 n ($n=3$, 或5, 或6) 个大小和间隙不同的纳米球组成的,但是球的大小成比例递减,间隙也成比例递减。该文提到利用大小球之间等离子体共振使局部场逐级放大的层叠效应,在最小球之间可获得最大电场增强,利用准静态近似方法,忽略空间色散和Landau衰减,建立了解自相似球体链的模型,通过该模型,计算了3球、5球和6球自相似链。发现电场最强发生在纳米焦点处,最大电场增强因子分别为1300、1023和2500。随后李志朋等^[272]采用FDTD和Mie氏理论方法重新计算了Stockman小组提出的球体自相似链,发现计算的电场增强因子要比Stockman所计算的小2~4倍,并据此提出,通过电动力学的数值计算方法计算出的自相似球体链的拉曼增强因子要比Stockman的计算值小4~8倍。后来Stockman小组^[273]回复了在计算结果上的差异,认为杨志林等采用的Mie氏理论方法不适合于该系统的计算,认为最大电场在空间上是突变的,其发生突变的间隙小于杨等采用的网格尺寸0.5nm,所以在杨的计算中看不到这个最大突变值,还谈到纳米粒子的小尺寸效应对光学性能的影响不能像杨等粗略地通过修改Drude模型中的弛豫参数来表示。虽然关于自相似链的最大电场增强因子一直处于争论中,但不可否认的是这种结构与单个球体结构相比,在最大EF上的确要大得多,这也正是它引起学界注意的地方。

在新月结构和自相似链结构的基础上,我们提出了具有自相似特点的非回转新月柱结构链作为新型SERS基底,预测这种结构能将新月单体在电场增强方面的优势和自相似链在层叠放大方面的优势结合起来,展现出既高于新月单体,又高于自相似球体链的电场增强性能。我们将采用FDTD方法和DDA方法相结合,计算新月单体、自相似球体链以及自相似新月链的光学特性,包括消光谱和电场分布。如无特别说明,所有电场计算时采用的离散网格大小为: X、Y方向网格尺寸1nm,厚度方向(Z方向)网格尺寸0.5nm。介电常数采用Palik于1985年提出的银介电常数,采用完美匹配层(PML)边界条件和全场-散射场(TFSF)光源。

5.2 时域有限差分法(FDTD)

时域有限差分(FDTD)是电磁场的一种时域计算方法。传统上电磁场的计算主要是在频域上进行的,这些年来,时域计算方法也越来越受到重视。FDTD

法直接求解依赖时间变量的麦克斯韦旋度方程, 利用二阶精度的中心差分近似把旋度方程中的微分算符直接转换为差分形式, 得到关于场分量的有限差分式, 这样达到在一定体积内和一段时间上对连续电磁场的数据取样压缩。电场和磁场分量在空间被交叉放置, 这样保证在介质边界处切向场分量的连续条件自然得到满足。在笛卡尔坐标系中, 电场和磁场分量在网格单元中的位置是每一磁场分量由 4 个电场分量包围着, 反之亦然。针对不同的研究对象, 时域有限差分法可在不同的坐标系中建模, 因而容易对复杂目标建模, 选取合适的场初始值和计算空间的边界条件, 可以得到包括时间变量的麦克斯韦方程的四维数值解。通过一次时域分析计算, 借助傅里叶变换可以得到三维空间的频域解, 因此可以获得许多有用的信息, 如复 poynting 矢量、透过率和反射率等。通过调整 Yee 元胞的数量及尺寸 FDTD 可足够精确地模拟任意形状的电磁材料与电磁场的相互作用过程, 它已在很多方面显示出独特的优越性, 尤其是在解决有关非均匀介质、任意形状和复杂结构的散射体以及辐射系统的电磁问题中更加突出^[54]。

时域有限差分法在电磁研究的多个领域获得了广泛的应用, 其中主要包括对辐射天线的分析, 对微波元件和导行波结构的研究, 还包括对散射和雷达截面, 人体对电磁波的吸收, 地下物体散射等的计算。迄今为止, 这种方法已经成功地应用于许多纳米系统中。

FDTD 法非常容易实现并行计算, 时域的步进允许在仿真过程的任何时间直接观察电磁场的近场和远场值。FDTD 法也允许一个脉冲作为激励源, 这样就可以在单次计算中展开宽带频谱的研究。与 DDA 相比, FDTD 不用扩展, 只需要通过设置边界条件为周期边界就可以进行周期结构的计算, 而且 FDTD 对电场计算也十分方便和准确。

时域有限差分法的要点主要包括: Yee 元胞和差分迭代、吸收边界条件和激励源。通过 Yee 元胞对计算区域的划分, 对电磁场 E 、 H 分量在空间和时间上采取交替抽样的离散方式, 每一个 E 或 H 场分量周围有四个 H 或 E 场分量环绕, 应用这种离散方式将含时间变量的麦克斯韦旋度方程转化为一组差分方程, 并在时间轴上逐步推进地求解空间电磁场。再由电磁场问题的初始值及边界条件就可以逐步推进地求得以后各时刻的空间电磁场分布。首先来看 FDTD 中用到的非磁性材料的 Maxwell 旋度方程:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} &= -\nabla \times \bar{H} \\
 \bar{D}(\omega) &= \varepsilon(\omega) \bar{E}(\omega) \\
 \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} &= -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \bar{E}
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

式中 H 、 E 和 D 分别代表磁场、电场和电位移，而 $\varepsilon(\omega)$ 代表材料的相对复介电常数， $\varepsilon(\omega) = n^2$ ， n 为折射率。采用如图 5-5 所示的 Yee 网格对上述方程进行离散，在时间 $n+1/2$ 时计算电场，而在 $n+1$ 步时计算磁场，得到 $n+1/2$ 时步的电位移方程：

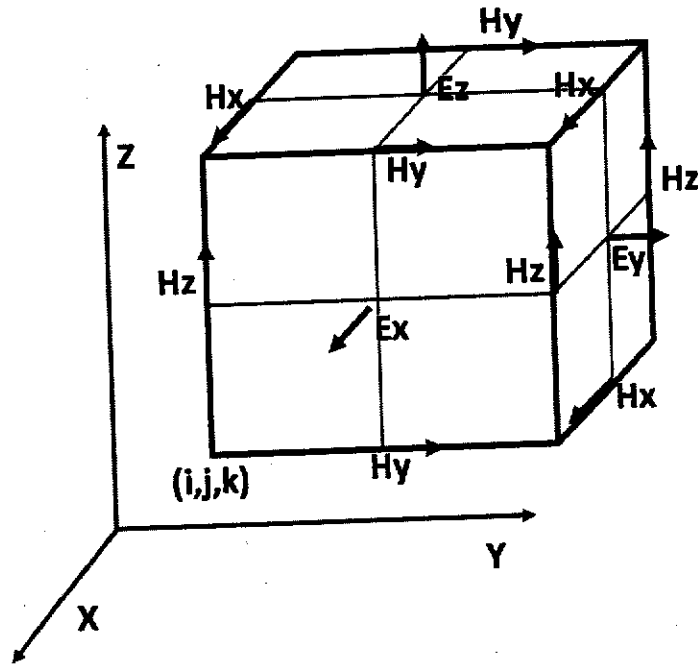


图 5-5 Yee 网格.

$$\frac{\bar{D}^{n+1/2}(k) - \bar{D}^{n-1/2}(k)}{\Delta t} = \frac{H^n(k-1/2) - H^n(k+1/2)}{\Delta x} \quad (5.2)$$

式中 k 为空间坐标，而上标 n 表示时步，于是可以通过上一时步获得的 $\bar{D}^{n-1/2}(k)$ 、 $H^n(k-1/2)$ 和 $H^n(k+1/2)$ 获得 $\bar{D}^{n+1/2}(k)$ ，然后根据 $\bar{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \bar{E}(\omega)$ ，可求得该时步的电场。值得注意的是为了保证算法的收敛性，避免“数值色散”导致较大误差或错误，空间离散网格大小 Δx 必须慎重选择，首先网格的大小应能很好地描述纳米颗粒实体内外的空间特征，当然网格越小这种描述越接近实物，但是网格太小会使计算量增大，内存占用增加，运算速度下降。另外网格大小的划分还要考虑到入射波长，经验表明针对计算所采用的最小波长来说，网格的大小要保证

每个波长至少有 20 个网格。对纳米体系而言, 空间离散的要求总是要求 Yee 元胞的尺寸在数纳米甚至 1 nm 以内, 这使得几乎不用考虑色散误差。近年来 FDTD 在非均匀网格化处理上也取得了很大的进步, 在体系的不同部分可采用不同的 Yee 元胞尺寸。这在保证计算精度的同时可大幅度减少计算量。更应该注意的是时间网格 Δt 的划分, 如果 Δt 划分太大, 将引入呈指数增长的误差, 从而导致计算的不稳定和发散。 Δt 的选取一般采用“Courant”判据:

$$\Delta t = S_c \frac{\Delta x}{c\sqrt{d}} \quad (5.3)$$

其中 S_c 为介于 0 和 1 之间的“Courant”系数, c 为光速, d 为空间网格大小, 根据经验 S_c 一般选取 0.5~0.7 之间的数。

FDTD 的另一要素是边界条件。由于计算机容量的限制, FDTD 方法只能在有限区域进行计算。而研究物体的电磁散射时, 通常是在无限大空间或者半空间中进行的, 为了在有限计算区域模拟无界空间中的电磁问题, 必须在计算区域的截断边界上设置吸收边界条件。吸收边界的发展从简单的插值边界条件到后来广泛采用的 Mur 吸收边界条件, 以至近年来发展起来的完全匹配层 (PML) 吸收边界, 针对时域有限差分法, 已经发展演变出了多种吸收边界条件。采用 Mur 吸收边界条件, 其吸收效果会随着入射角度的增大而显著变差; Berenger 完全匹配层是通过在 FDTD 区域截断边界处设置一种特殊的介质层, 该介质层的波阻抗与相邻介质波阻抗完全匹配, 使得入射波将无反射地穿过分界面而进入 PML 层。并且由于 PML 层为有耗介质, 进入 PML 层的透射波将迅速衰减。只需设置有限厚度的 PML 层就可以对入射波有很好的吸收效果。但是当相邻介质为有耗情形时, 则无法应用该 PML 层。后来, Gedney 提出各向异性介质 PML^[54], 在计算中常用作有耗介质的吸收边界。

FDTD 还有一要素为激励源。实际的电磁场问题总是包含有激励源, 因此, 选择合适的入射波形式以及恰当的将激励源引入到 FDTD 网格迭代之中对于正确的模拟电磁场问题是至关重要的。一般而言有两类激励源, 一类是随时间周期变化的时谐场源, 另一类是对时间呈脉冲函数形式的波源。

在本章中, 我们采用商业的 FDTD 软件, 由加拿大 Lumerical 公司提供。光源采用总场-散射场 (Total field Scattered field, TFSF) 光源, TFSF 光源是一种特殊的平面波光源: 在光源边界内的区域, 既有入射场又有散射场, 而在光源边界

外的区域,认为只有散射场。在三个坐标方向上采用 dx 、 dy 和 dz 三种离散网格,取 $dx=dy=1\text{nm}$, $dz=0.5\text{nm}$ (该 FDTD 软件可以通过在形状突变的地方如新月的尖端叠加 override mesh, 实现非均匀网格划分), 通过合理设置仿真时间和设置时间观察器(time monitor), 使入射场在整个仿真区域内衰减到零后才结束仿真, 实现算法的收敛。采用 Jensen 光滑后的 Palik 的实验得出的介电常数, 在 FDTD 中采用 Plasma(Drude)-Lorentz 模型拟合后使用, 其拟合后效果如图 5-6 所示。

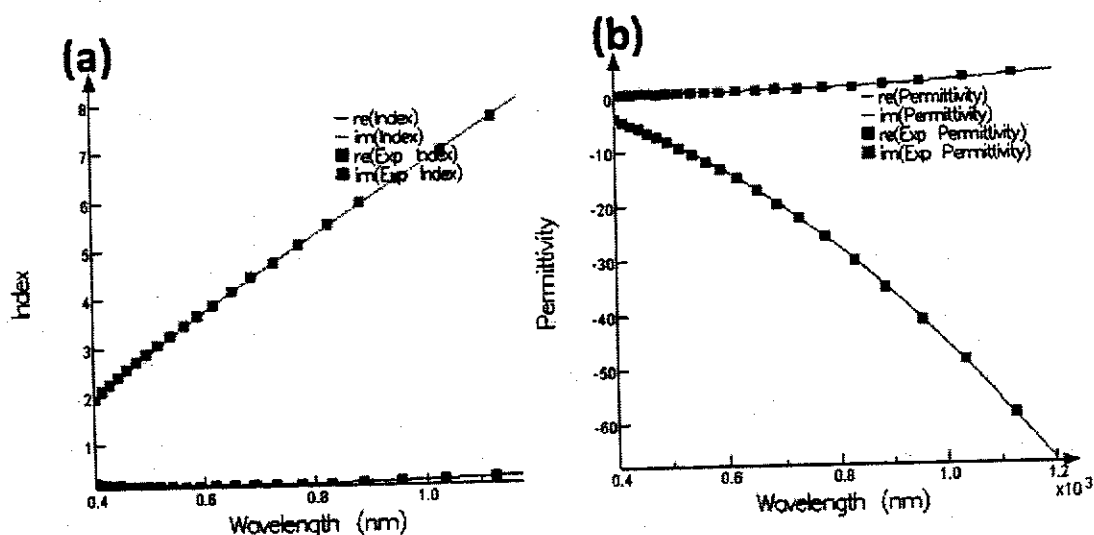


图 5-6 拟合效果. (a) 折射率拟合, (b) 介电常数拟合.

5.3 自相似 Crescent 链结构

5.3.1 新月单体

前面提到, 金属纳米新月结构的光学特性如 LSPR 波长受形状、材料、尺寸等多方面的影响, 本节我们将讨论开角和宽度对新月的 LSPR 波长的影响。在叙述之前, 我们定义坐标如下 (见图 5-7): 两个尖端连线方向定义为 Z 方向, 垂直于两尖端连线方向定义为 Y 方向, 厚度方向为 X 方向。虽然 Veres 小组^[269]通过实验和理论分析得出月牙曲率 ($d/2R$) 在 $0.4 \sim 0.5$ 之间时, Y 偏振方向激励下的电场增强最大, $d/2R$ 在 $0.5 \sim 0.6$ 之间时, Z 偏振方向激励下的电场增强最大, 但是是在固定入射波长为 785nm 下考察的, 我们在此通过 DDA 方法计算获得不同曲率月牙结构的消光谱, 然后通过消光谱确定它们的 LSPR 波长, 最后计算在各自的 LSPR 波长激励下的最大电场增强因子。

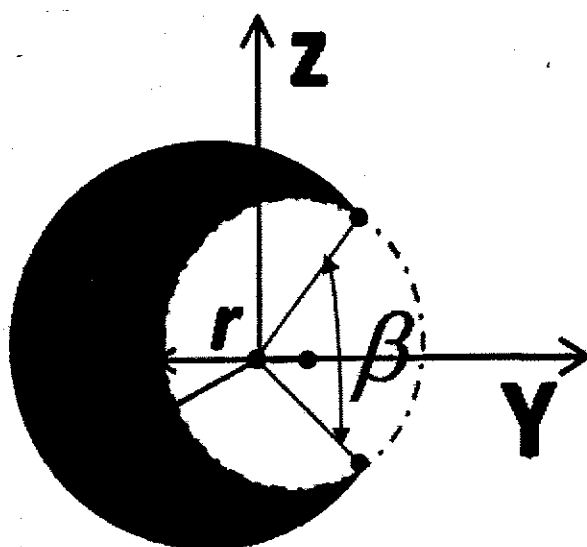


图 5-7 新月结构单体及坐标定义.

下面计算的新月单体结构, 其外圆柱半径固定在 $R=50\text{nm}$, 内圆柱半径固定在 $r=37.5\text{nm}$, 厚度固定在 $h=20\text{nm}$, 改变内外圆柱圆心之间的距离, 达到改变宽度 d 的目的, 相应地开角 β 减小, LSPR 波长蓝移, 如在 Y 偏振激励下, $d=0.2525*2R$ 时, LSPR 波长为 738nm , 而在 $d=0.6*2R$ 时, LSPR 波长蓝移到 504nm ; 在 Z 偏振激励下, $d=0.3*2R$ 时, LSPR 波长为 900nm , 而在 $d=0.6*2R$ 时, LSPR 波长蓝移到 648nm 。就消光效率来说, Y 偏振激励时, 中间宽度的新月 (如 $d/2R=0.38, 0.4, 0.45$) 的消光效率略低于更小和更大宽度新月的消光效率; 而在 Z 偏振激励下, 随着宽度增加, 消光效率增加。

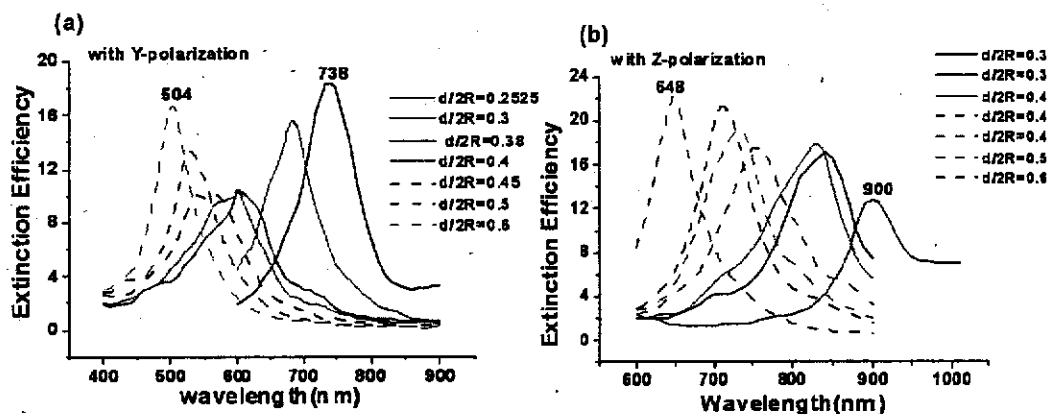


图 5-8 新月单体的消光谱与新月宽度的关系, (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励。

在 LSPR 波长的激励下, 采用扩展 DDA 计算获得厚度在 $X=10\text{nm}$ 平面的电场分布, 发现“热点”分布在月牙两尖端处, 而最大电场增强因子与月牙宽度 ($d/2R$) 的关系 (如图 5-9 所示) 显示, 在 Y 偏振激励条件下, 最大 EF_{max} 发生在 $d/2R=0.4$ 附近, 而在 Z 偏振激励条件下, 最大 EF_{max} 发生在 $d/2R=0.38$ 附近, 该结论将为后续的新月自相似链中新月的结构设计提供依据。为了更准确地考察新月的最大电场增强能力, 我们采用商业的 Lumerical FDTD 计算了 $d/2R=0.4$ 的新月在波长 602nm 、偏振为 Y 方向的激励下的电场分布图, 以及 $d/2R=0.38$ 的新月在波长 842nm 、偏振为 Z 方向的激励下的电场分布图, 离散网格大小为 $dx=dy=dz=1\text{nm}$, 计算结果如图 5-10 所示, 前者的 EF_{max} 约为 38561, 而后者约为 24177 左右。

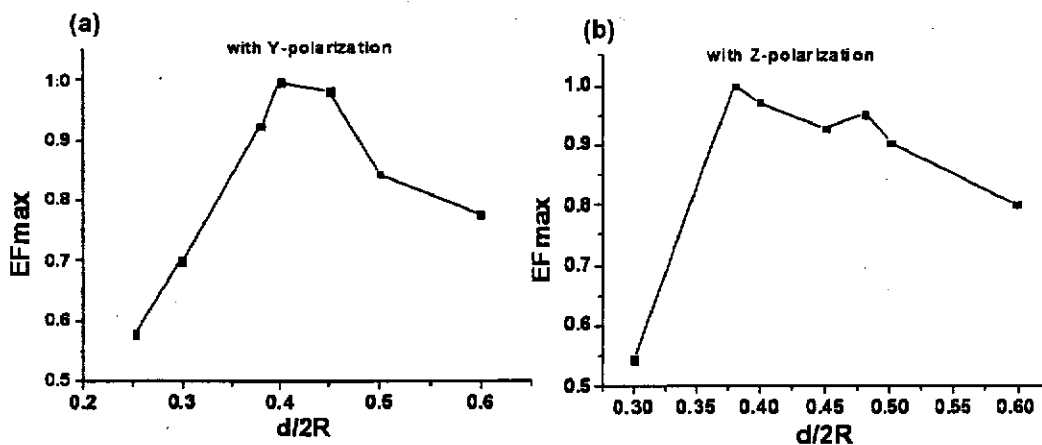


图 5-9 归一化的新月单体的最大电场增强因子与新月宽度的关系, (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励。

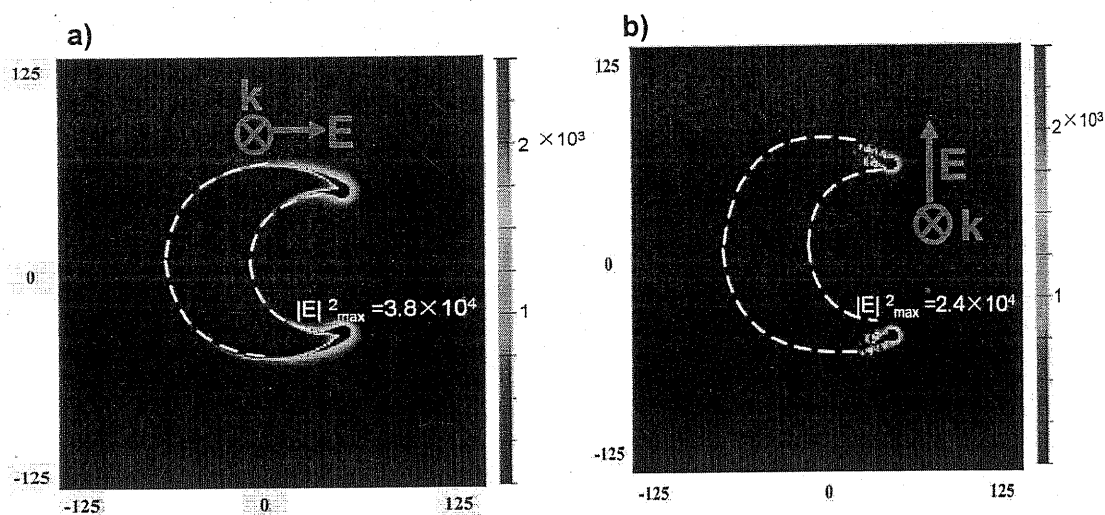


图 5-10 新月单体的电场分布, (a) $d/2R=0.4$ 在波长 602nm、Y 偏振激励下的电场分布, (b) $d/2R=0.38$ 在波长 842nm、Z 偏振激励下的电场分布。

5.3.2 新月尖端连线平行链轴线的自相似链

本小节要计算的自相似链的结构如图 5-11 所示, 该链由 3 个自相似的新月柱组成, 每个新月柱体可由以下四个参数表征其形状: 外圆半径 R , 小圆半径 r , 新月最宽处宽度 d , 新月厚度 h 。定义沿着链轴向方向为 Y 方向, 厚度方向为 X 方向, 与 X、Y 垂直方向为 Z 方向。新月自左向右从大到小排列, 依次编号为 1、2 和 3, 每个新月的尖端标记为 A、B...G、H, 新月间的间隙处标记为 C、F, 1 号新月的参数为: $R=100\text{nm}$, $r=60.49\text{nm}$, 其余两个新月按照自相似系数 0.5 递减, 根据上节的结论, 在沿链的垂直方向(即单个新月的宽度方向)激励下, 最大 E_{Fmax} 发生在 $d/2R=0.4$ 附近, 因此我们设计各新月的宽度依次为 80、40 和 20 nm, 所有新月厚度为 20nm, 空气间隙依次为 6nm 和 3nm。

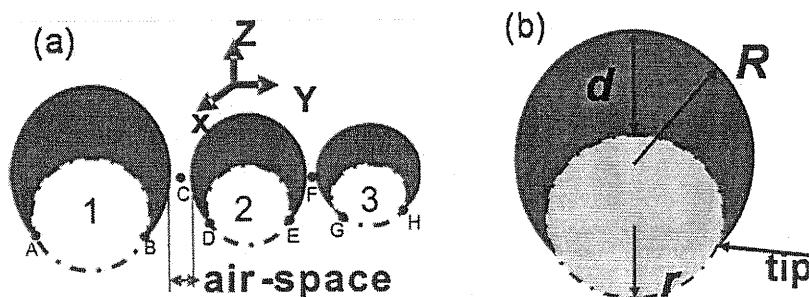


图 5-11 (a) 由三个新月组成的尖端连线平行于链轴线自相似链, (b) 表征新月的主要参数。

我们首先计算了结构的消光谱, 以便确定结构的 LSPR 波长, 如图 5-12a 所示, 在 Y 偏振激励下, 链的 LSPR 波长约在 1161.9nm, 而在 Z 偏振激励下, 链

的 LSPR 波长约在 1018.9nm。定义 Y 偏振激励的 LSPR 波长为纵向 LSPR 模式，Z 振激励的 LSPR 波长为横向 LSPR 模式。

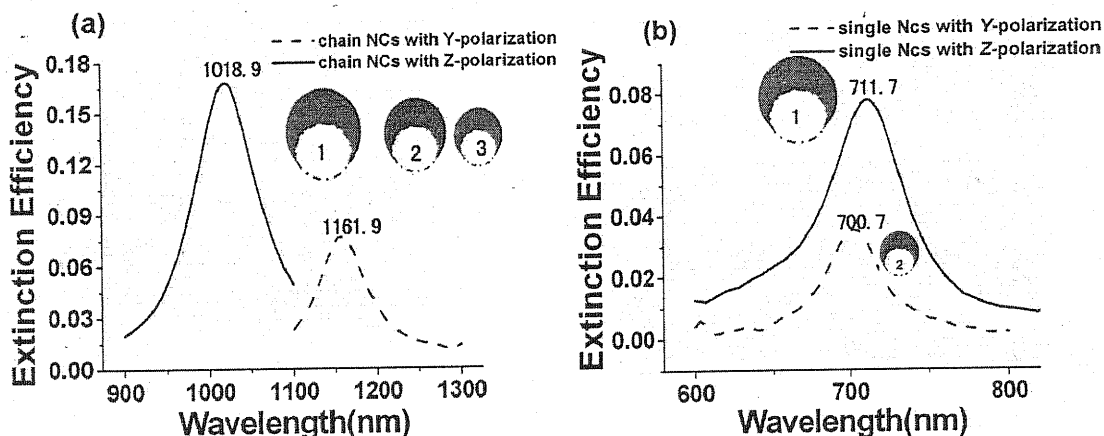


图 5-12 (a) 新月自相似链在 Y、Z 偏振激励下的消光谱，(b) 对应新月单体在 Y、Z 偏振激励下的消光谱。

对于 Y 偏振，新月链在 1161.9nm 激励下，上表面电场分布如图 5-13a 所示，“热点”分布在新月的尖端和相邻新月之间的间隙处，而“最热点”分布在中间月牙的尖端处，即 D、E 处，最大电场增强因子超过 1.7×10^5 ，而对应的中间月牙单体在 Y 偏振激励下的 LSPR 波长约为 700.7nm (如图 5-12b 所示)，该月牙单体在该波长激励下的电场分布 (图 5-13a) 表明其“热点”分布在月牙尖端，最大电场增强因子超过 7.5×10^4 ，该值远小于月牙链的最大电场增强因子，因此我们推断月牙链在“最热点”处的巨大电场增强除来自于月牙自身的尖端效应以外，还有自相似链的大月牙与小月牙间的层叠放大效应。因为根据 stockman 小组的解释，大月牙的等离子体共振激励的放大大局部场不受小月牙的扰动影响，它们沿着链传播，在经过更小的月牙时，该电场作为小月牙的激励源作用于小月牙，然后再次被放大，这种逐级放大称之为“cascade effect”，即层叠效应。特别是原来在单个新月电场分布中不属于“热点”的 C 点和 F 点，即新月链中两相邻新月间的间隙，在新月链的电场分布中成为“热点”，这与 stockman 研究的三球自相似链中“热点”分布在相邻两球的间隙中的情况十分相似^[274]，更加显示了这种“层叠效应”的存在。

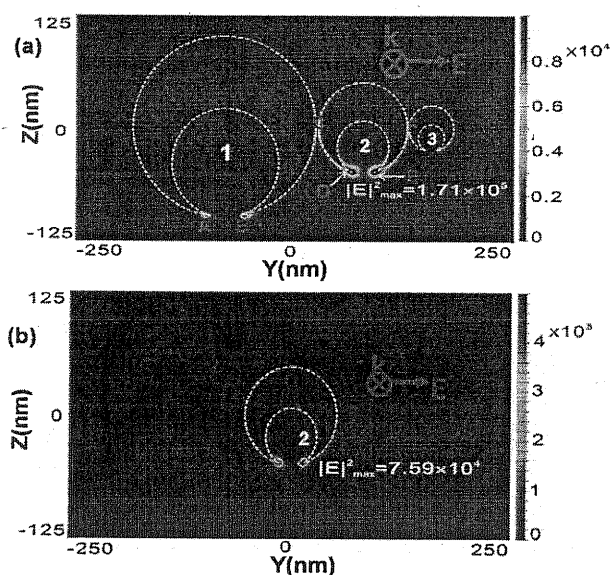


图 5-13 (a) 新月自相似链在波长 1161.9nm、Y 偏振激励下的电场分布, (b) 对应新月单体在波长 700.7nm、Y 偏振激励下的电场分布。

而对于 Z 偏振, 新月链在 1018.9nm 激励下, 上表面电场分布如图 5-14a 所示, 该图显示“热点”主要分布在新月的尖端, 其中“最热点”分布在最大的新月尖端, 其最大电场增强因子超过 1.1×10^5 , 沿着链的方向, “热点”的电场逐渐减弱。与此对应的, 最大新月的单体其 Z 方向偏振激励的 LSPR 波长约为 711.7nm, 在该激励波长下该新月的电场分布如图 5-14b 所示, “热点”主要分布在新月的尖端处, 最大电场增强因子超过 7.7×10^4 。

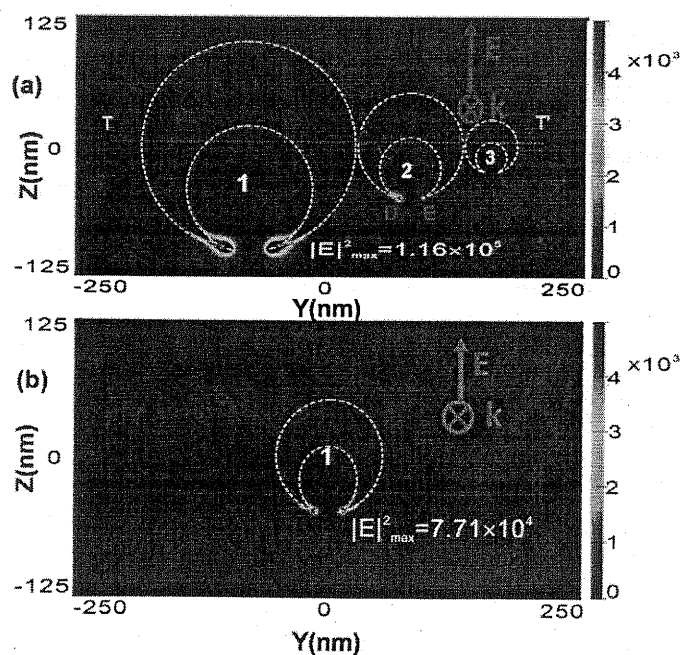


图 5-14 (a) 新月自相似链在波长 1018.9nm、Z 偏振激励下的电场分布, (b) 对应新月单体在波长 711.7nm、Z 偏振激励下的电场分布。

为了在同一种计算方法和条件下比较自相似新月链和自相似球体链的增强性能,我们采用与前面计算新月链相同的网格尺寸和计算工具,计算了三球自相似链在 3.37eV (约 367.9nm)、Y 偏振激励下的中间平面电场分布。如图 5-15 所示,计算的“热点”分布在两球之间的间隙处,“热点”处的最大电场增强因子超过 1.2×10^3 ,比自相似新月链的最大电场增强因子 (1.7×10^5) 小得多。

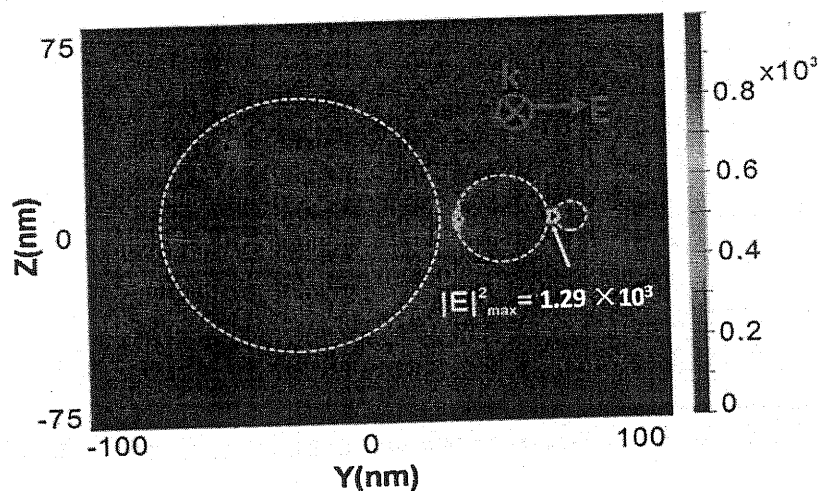


图 5-15 球体自相似链在波长 367.9nm 、Y 偏振激励下的电场分布。

本节我们讨论了由 3 个月牙组成、月牙尖端连线平行链轴线的自相似链,考察了该链在 Y 偏振和 Z 偏振激励下的消光谱和电场分布,与三个球体组成的自相似链的电场分布进行了比较,还与对应最大电场增强所在的月牙单体的电场分布进行了比较。结果表明,在 Y 和 Z 偏振激励下,月牙自相似链结构的最大电场增强因子比对应月牙单体分别高 2.2 倍和 1.5 倍,比自相似球体链的 E_{Fmax} 分别高 133 倍和 90 倍,充分展现了这种结构在局部电场放大方面的优异性能,具有成为高性能 SERS 基底的潜力,特别是加上目前不断成熟的制作工艺,这种结构应用于 SERS 领域已具有实际可行性。

5.3.3 新月尖端连线垂直链轴线的自相似链

本小节要计算的自相似链的结构如图 5-16 所示,该链由 3 个自相似的新月柱组成,同上一节一样,每个新月柱可以由以下四个参数表征其形状:外圆半径 R ,小圆半径 r ,新月最宽处宽度 d ,新月厚度 h 。定义沿着链轴向方向为 Y 方向,厚度方向为 X 方向,与 X、Y 垂直方向为 Z 方向。新月自左向右从大到小排列,依次编号为 1、2 和 3。1 号新月的参数为: $R=100\text{nm}$, $r=62.46\text{nm}$,其余两个新