

文章编号:1000-0542(2009)03-0287-38

表面等离子激元研究新进展

王振林

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 随着理论研究的深入和现代微加工技术的进步, 对支持表面等离子激元的金属微纳结构体系的研究已形成了一门新兴学科方向, 即表面等离子激元光子学。由于表面等离子激元具有独特的光学特性, 在数据存储、超分辨率成像、光准直、太阳能电池、生物传感器以及负折射材料等方面有着重要的应用前景, 成为当前广受国内外学者重视的热点研究领域之一。本文对表面等离子激元的特点、基本现象, 以及其带来的新颖效应及其应用研究前景的最新发展进行了介绍。

关键词: 表面等极化激元; 局域表面等离子激元共振; 增强光透射; 传感; 超构材料; 金属开口环; 电偶极子共振; 磁共振; 负折射; 超透镜; 隐身; 亚波长光波导; 量子效应; 波粒二象性

中图分类号: O 48 **文献标识码:** A

1 表面等极化激元简介

在最近十年, 与表面等离子激元 (surface plasmon, SP) 有关的研究取得了众多令人鼓舞的新进展, 而且迅速向其它领域交叉渗透, 新的研究分支不断出现。国内关于与表面等离子激元有关的研究进展介绍已经有一些报道, 涉及表面拉曼增强^[1], 传感器件^[2], 纳米光子学^[3], 左手材料^[4], 亚波长光学^[5], 及其它一些应用技术^[6]。2008 年, Pan Standord 出版社出版了一本由南丹麦大学 S. I. Bozhevolnyi 主编的、题为《Plasmonic Nanoguides and Circuits》的文集^[7], 书中围绕各种 SP 波导, 收集了 12 个专题论述。本文希望能够向国内的读者较为全面地介绍一下当前与表面等离子激元有关的最新研究进展, 所采取的视角侧重相关的基本物理原理。

有关 surface plasmon 的中文翻译, 一直存在不同的译法, 尤其是不同的学科之间由于习惯的差异和历史的原因。赵凯华先生曾建议把 surface plasmon 翻译成表面浆子^[8]。在本文中, 作者采取把 surface plasmon 译成表面等离子激元, 包括表面等极化激元 (Surface Plasmon Polariton, SPP) 和局域

表面等离子激元 (Localized Surface Plasmon, LSP) 共振两种。

早在一百年前, 人们就认识到贵金属 (合金) 纳米颗粒在可见光区表现出很强的宽带光吸收特征^[1]。这种现象实质上是由于费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下在金属表面发生集体振荡, 产生所谓局域表面等离子激元; 共振状态下电磁场的能量被有效地转变为金属表面自由电子的集体振动能。我们可简单通过计算颗粒表面局域电场的增强因子 (E_{loc}/E_m) 证实这种 Fröhlich 共振^[9]。对于尺寸远小于共振波长的球形颗粒而言, 可以采取静电偶极子近似, 此时介质球的极化率可表示为^[10]:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (1)$$

式中 a 为颗粒的半径, ϵ_p 为颗粒的介电常数, ϵ_m 为背景介质的介电常数。由于电场增强因子 $E_{loc}/E_m \propto \alpha$, 因此存在一个共振频率 ω_r 满足关系式:

$$\text{Re}[\epsilon_p(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (2)$$

假设金属颗粒的介电常数可以用 Drude 模型 $\epsilon_p(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, 并且假设 $\omega_p = 4.0 \text{ eV}$ 。从上面的推导可以得出 $\omega_r = 2.309 \text{ eV}$ 。另一方面, 亦可以采用数值计算方法得出该金属纳米颗粒的消光谱, 如图 1a

收稿日期: 2009-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 10734010, 50771054, 10804044)、国家重点基础研究发展规划项目 (973 计划, No. 2007CB613204) 和 (量子调控计划, No. 2006CB921805)、国家杰出青年科学基金 (No. 10425415)、国家教育部博士点基金资助项目 (No. 200802840006) 的资助

* Email: zlwang@nju.edu.cn

所示。从图中可以看出,消光谱的峰值出现在 $\omega_{r_ext} = 2.297$ eV,这一数值与偶极子计算结果相吻合,说明了偶极子静电近似成立。图 1b 给出的是在 LSP 共振情况下金属纳米颗粒附近的电场分布情况,可以看出在共振状态下颗粒表面电场最强,增强因子可达 10^3 。

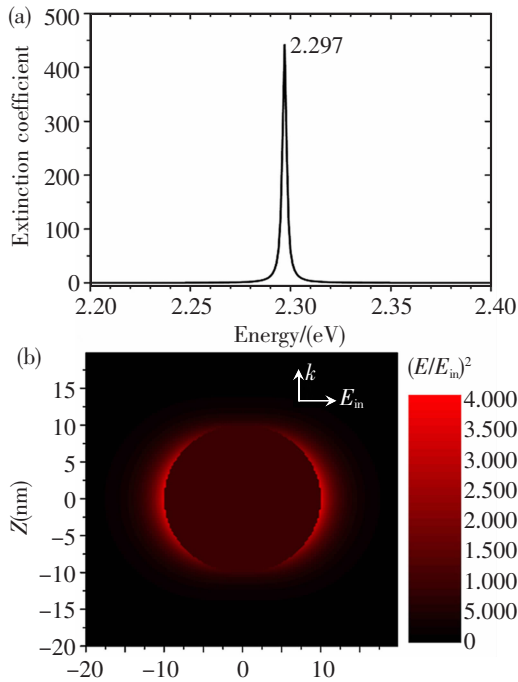


图 1 (a) 半径为 10 nm 的球形金属纳米颗粒的消光谱;
(b) 在共振状态下颗粒表面的光场分布情况

LSP 共振在金属纳米颗粒光学性质中扮演着关键的角色。一个非常重要的特性是 LSP 共振频率与金属颗粒的形状、尺寸、组分以及环境媒质有密切的关系^[11]。对于球形或椭球形颗粒,通过 Mie 散射理论可得到 LSP 特性的解析解^[12],而其它的形状往往只能通过数值求解^[13]。当粒子尺寸远小于入射光波长时,LSP 共振是纯偶极子;对于尺寸较大的颗粒,高阶 LSP 共振的贡献将会变得显著。例如,对于直径为 50 nm 的球形金属纳米颗粒,采用数值计算方法计算得到的消光谱(图 2a)的峰值则出现在 $\omega_{r_ext} = 2.297$ eV,与偶极子近似有较大的偏差,但颗粒的表面的电场在共振状态仍然有明显的增强效应(图 2b、c)。

对于金属纳米颗粒,利用 LSP 局限在一个很小区域的电场增强效应,可以使得许多光学过程的效率得到显著的提高^[14]。金属纳米材料在表面喇曼散射增强技术上的重要应用就是典型例证^[41,15]。现在利用这

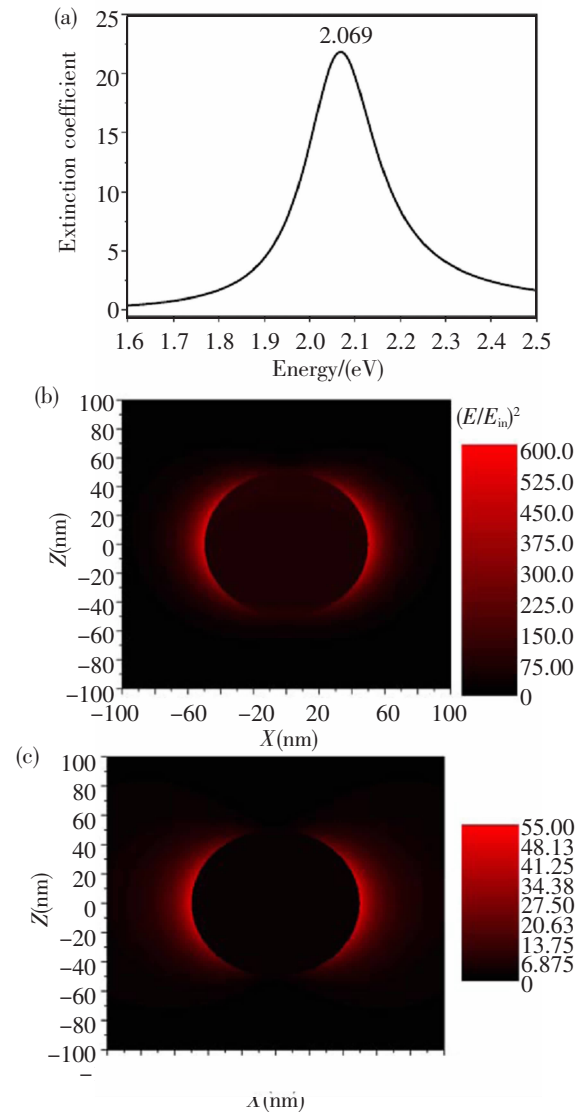


图 2 半径为 10 nm 的球形金属纳米颗粒的消光谱(a),在共振 $\omega = 2.069$ eV(b) 和非共振 $\omega = 1.676$ eV(c) 状态下颗粒表面的光场分布情况。注意(b)和(c)中所采取的不同标尺

项技术,甚至能够实现单分子信号的检测^[16]。金属颗粒的等离激元共振频率以及电场在其周围的分布表现出对颗粒的形状、结构和组分的明显依赖性,使得可以在纳米尺度上对电场进行“修饰”^[17]。

几乎在人们认识金属纳米颗粒的对光的选择性共振吸收的同时,对表面等离极化激元(SPP)的基本物理机制也开展了研究。1902年,Wood在研究金属光栅的横磁偏振(Transverse Magnetic, TM)反射光谱实验中首先观测到一系列明暗条纹,即Wood异常^[18]。直到1941年,Fano才根据金属与空气界面上的SPP波激发解释了Wood实验中观测到

的暗条纹现象^[19]。

SPP 定义为自由电子与电磁场相互作用产生的沿金属表面传播的电子疏密波^[20]。我们知道, 在两种半无限大各向同性材料构成的分界面处, 电位移矢量 D ($D = \epsilon_0 \epsilon_r E$) 的法向分量须连续, 这里 ϵ_r 是媒质的相对介电常数, ϵ_0 是真空介电常数。如果界面是由介电常数为正的介电材料与介电常数(实部)为负的金属材料所组成, 那么电场法向分量在界面两侧会改变方向。正是这种电场法向分量不连续导致了在界面上出现表面极化电荷分布。

根据麦克斯韦方程结合边界条件, 可以计算出 SPP 的场分布和色散特性。对横电偏振 (Transverse Electric, TE) 入射波而言, 其电场只有 z 方向分量, 因而无法诱导表面极化电荷。考虑如图 3a 所示的 TM 电磁波入射到半无限介质和金属构成的平坦界面情况。对波矢量为 $k = (k_x, k_y, 0)$ 的 TM 电磁波来说, 其电场和磁场可以分别表达为:

$$E = [E_x, E_y, 0] \exp(i(k_x x + k_y y - \omega t))$$

$$\text{和 } H = [0, 0, H_z] \exp(i(k_x x + k_y y - \omega t)) \quad (3)$$

根据无源的麦克斯韦方程 $\nabla \times H = \epsilon \partial E / \partial t$, 得到:

$$H_z = \frac{\epsilon \omega E_x}{k_y} = -\frac{\epsilon \omega E_y}{k_x} \quad (4)$$

运用表达式 (4), 并结合表达式 (3), 入射、反射和透射波的电磁场可以分别表示为:

$$E_1^+ = E_{x1}^+ \left[1, -\frac{k_x}{k_{y1}}, 0 \right] \exp(i(k_x x + k_{y1} y - \omega t))$$

$$E_1^- = E_{x1}^- \left[1, +\frac{k_x}{k_{y1}}, 0 \right] \exp(i(k_x x - k_{y1} y - \omega t))$$

$$E_2^+ = E_{x2}^+ \left[1, -\frac{k_x}{k_{y2}}, 0 \right] \exp(i(k_x x + k_{y2} y - \omega t))$$

$$H_1^+ = E_{x1}^+ \left[0, 0, +\frac{\omega \epsilon_1}{k_{y1}} \right] \exp(i(k_x x + k_{y1} y - \omega t))$$

$$H_1^- = E_{x1}^- \left[0, 0, -\frac{\omega \epsilon_1}{k_{y1}} \right] \exp(i(k_x x - k_{y1} y - \omega t))$$

$$H_2^+ = E_{x2}^+ \left[0, 0, +\frac{\omega \epsilon_2}{k_{y2}} \right] \exp(i(k_x x + k_{y2} y - \omega t)) \quad (5)$$

其中 $j = 1$ 代表介电材料, $j = 2$ 代表金属材料。由于 SPP 是非辐射波, 入射波或反射波的场可以设为 0 (此处我们假设入射波的场为 0)。再根据边界连续条件: 在界面处电场和磁场切向分量 (x 和 z 方向) 须连续, 即:

$$E_{x1}^- = E_{x2}^+ \text{ 和 } H_{z1}^- = -E_{x1}^- \frac{\epsilon_1 \omega}{k_{y1}} = H_{z2}^+ = +E_{x2}^+ \frac{\epsilon_2 \omega}{k_{y2}} \quad (6)$$

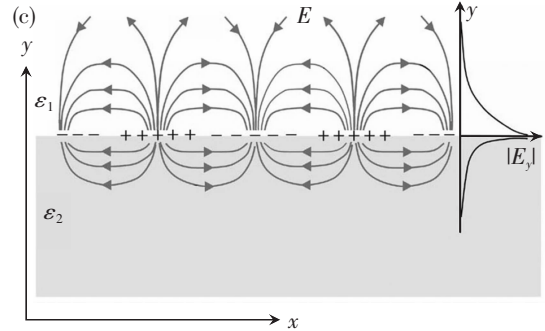
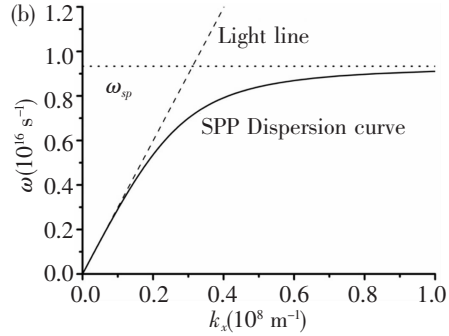
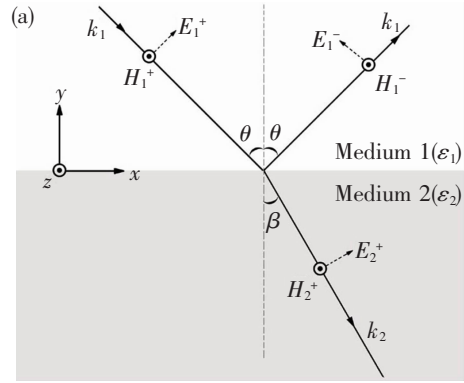


图 3 (a) TM 偏振电磁波入射到由半无限大介质 (介电常数为 ϵ_1) 和金属 (介电常数为 ϵ_2) 构成的界面时入射、透射和反射电磁波示意图; (b) 实线为金属银和空气界面上的 SPP 色散曲线。虚线是光锥线。点线代表 SPP 共振频率 ω_{sp} ; (c) SPP 激发时在界面上的极化电荷分布和电场示意图

显然由上述表达式 (6), 可以得到:

$$\frac{\epsilon_1}{k_{y1}} = -\frac{\epsilon_2}{k_{y2}} \quad (7)$$

同时反射波和透射波波矢 y 分量可以表示为:

$$k_{y1}^2 = \epsilon_1 k_0^2 - k_x^2 \text{ 和 } k_{y2}^2 = \epsilon_2 k_0^2 - k_x^2 \quad (8)$$

把表达式 (8) 代入表达式 (7) 中, 我们就可以得到在金属与介质平坦界面上传播的 SPP 波的色散关系:

$$k_{spp} = k_x = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

式中介质介电常数 ϵ_1 是一实数, 而金属的介电常数 $\epsilon_2 = \epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i}$ 是复数, 因此波矢量 $k_x = k_{xr} + ik_{xi}$ 也

是复数。一般而言,金属介电常数实部的绝对值远大于虚部, $|\epsilon_{2r}| \gg \epsilon_{2i}$, 这样波矢量 k_x 的实部和虚部可以近似表示为:

$$k_{xr} = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_{2r}}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}} \right)^{1/2} \text{ 和 } k_{xi} = k_0 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_{2r}}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_{2i}}{2\epsilon_{2r}} \quad (10)$$

显然,如果满足 $\epsilon_{2r} < 0$ 以及 $|\epsilon_{2r}| > \epsilon_1$, 那么 k_{xr} 是一个实数, 这表明 SPP 在 x 方向为行波解。而波矢虚部 k_{xi} (阻尼项) 代表了 SPP 传播过程中的金属吸收所引起的衰减。由表达式(3) 可以看出, 其电场将以指数 $\exp(-k_{xi}x)$ 形式衰减, 能量将以 $\exp(-2k_{xi}x)$ 形式衰减。由此我们可以定义 SPP 的传播长度 L_x , 即能量衰减为初始值 $1/e$ 时 SPP 所传播的距离:

$$L_x = \frac{1}{2k_{xi}} = \frac{1}{k_0} \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}}{\epsilon_1 \epsilon_{2r}} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_{2r}^2}{\epsilon_{2i}} \quad (11)$$

与之相类似的, 由表达式(1.8) 和 (1.9), 我们可以得到波矢分量 k_y 的表达式:

$$k_{yi} = \pm \left(\epsilon_j k_0^2 - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k_0^2 \right)^{1/2} = \pm k_0 \left(\frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

注意这里 k_y 是复数。我们可以根据 k_y 的虚部定义 SPP 在界面两侧材料中的穿入深度 L_y , 即场强衰减为初始场强的 $1/e$ 时的穿透距离:

$$L_{y1} = \frac{1}{|k_{y1i}|} \text{ 和 } L_{y2} = \frac{1}{|k_{y2i}|} \quad (13)$$

图 3b 所示的是金属银和空气界面上的 SPP 的色散关系, 其中银的介电常数采用 Drude 模型来描述:

$$\epsilon_{2r} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}; \epsilon_{2i} = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (14)$$

这里 ω_p 是银的体等离子振荡频率, τ 是弛豫时间。图 3b 中作为例子, ω_p 和 τ 分别取为 $1.32 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 和 $45 \times 10^{14} \text{ s}$ 。图 3b 可见, 色散曲线在高频区趋近 SPP 共振频率 $\omega_{sp} = \omega_p / (1 + g\epsilon_1)^{1/2}$ 。在此共振频率处, 金属的介电常数实部 (ϵ_{2r}) 与介质的介电常数 (ϵ_1) 在绝对值上相等, 而符号相反。此外, 当频率逐渐减小时, SPP 色散曲线无限接近空气介质中的光锥线, 但是相同能量的 SPP 波矢量仍大于光波的波矢量 (ω/c)。

SPP 的场分布在金属和介质中均呈指数形式衰减, 因此在界面上是高度局域的。根据表达式(11) 和(13), 采用上述 Drude 模型描述金属银的介电常数, 可以得到对波长 632.8 nm 激发的 SPP 在银/空气界面上的传播距离约为 71 μm , 在空气介质中的穿入深度约为 420 nm, 在银中的穿入深度约为 20

nm, 后者远小于入射光波长。正是 SPP 的这些特性, 使得其在物理学、化学、生物学、材料学等多个领域受到了高度的关注, 在增强透射效应、非线性增强、超分辨成像、亚波长波导、生物传感器以及负折射超构材料等方面的应用成为可能。

2 表面等离极化激元的激发

在一般情况下, SPP 的色散曲线总是在光锥线的右侧(见图 3b), 在相同频率情况下, 其波矢量比光波矢量要大, 所以无法直接用平面光波激发出 SPP, 需要引入一些特殊的结构来满足波矢匹配条件以激发 SPP, 常用的方式有以下几种:

1) 棱镜耦合。图 4a 显示了棱镜耦合, 也称衰减全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 的示意图, 有 Kretschmann 结构^[21] 和 Otto 结构^[22] 两种形式。在 Kretschmann 结构中, 金属膜直接镀在棱镜 (折射率 n_p) 表面, 当入射光波 (波矢量 k_0) 的入射角度 (θ) 大于临界角时, 会在棱镜和金属界面处发生全反射, 并产生一个消逝波, 该消逝波的波矢量 $k_{//} = n_p k_0 \sin\theta$ 与原光波的波矢量 k_0 相比会有一个增量, 使得波矢匹配条件 $k_{//} = k_{sp}$ 有可能满足, 只要金属膜的厚度不是太厚就可激发出金属/空气界面上的 SPP 波。而在 Otto 结构中, 棱镜的表面和金属之间存在一个很窄的空气缝隙, 利用棱镜和空气界面处全反射的消逝波来满足波矢匹配条件, 激发金属/空气界面上的 SPP。

2) 光栅耦合。如图 4b 所示, 通过在金属/介质界面引入一个周期性 (周期为 λ_g) 的表面起伏, 光波入射到该界面时会产生衍射波, 其波矢量会相应地加上或减去整数倍的光栅矢量 k_g ($k_g = 2\pi/\lambda_g$), 使得波矢匹配条件有可能满足, 即 $k_{//} = k_0 \sin\theta \pm Nk_g = k_{sp}$, 从而激发 SPP^[23]。此外, 利用金属表面缺陷 (如在金属面上刻蚀一个凹槽等) 也能激发 SPP^[24]。

3) 波导模耦合。如图 4c 所示, 在介质层中传播的波导模式在波导两侧是消逝波, 当在波导的某个位置镀上一层金属后, 波导模通过这个区域时就能够将波导中的光场能量耦合到 SPP 波中, 从而达到激发金属和介质界面 SPP 的目的。

4) 强聚焦光束。其基本原理与棱镜耦合中的 Kretschmann 结构相似, 见图 4d 所示。将高数值孔径的显微物镜通过油浸层靠近一个镀有金属薄膜的介质衬底, 入射光波通过该物镜聚焦到介质衬底/

金属界面。由于高数值孔径能够提供足够大的人射角,从而满足波矢量匹配,实现 SPP 波的激发^[25]。

5) 近场激发。用一个亚波长尺寸的探针尖(同时要求孔径小于 SPP 波长 λ_{sp}) 在近场范围内照射

金属表面,如图 4e 所示。由于探针尖的尺寸很小,从针尖出来的光会包含波矢量大于等于 SPP 波矢量的分量,这样就能实现波矢量的匹配,从而可以局部激发 SPP^[26]。

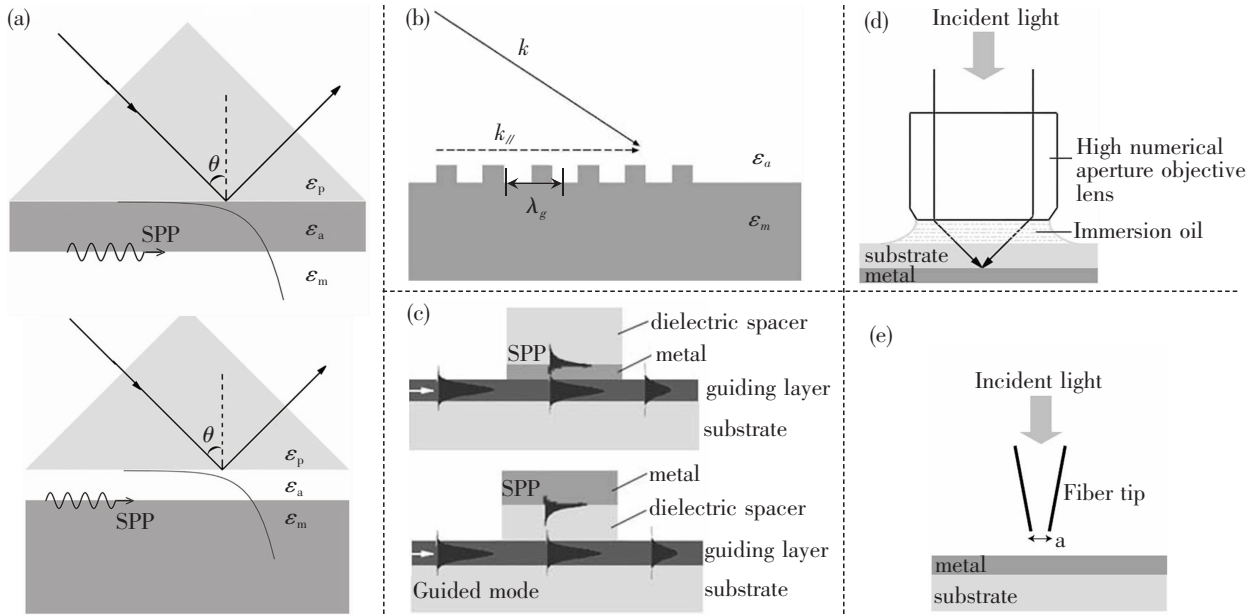


图 4 激发 SPP 示意图。(a) 棱镜耦合示意图,上图为 Kretschmann 结构,下图为 Otto 结构;(b) 利用周期性光栅结构实现波矢匹配;(c) 利用波导模式;(d) 利用高数值孔径的物镜强聚焦入射光束;(e) 用一个探针尖在近场范围内照射金属表面

3 表面等离子极化激元激发的新效应和新应用

3.1 透射增强效应

人们从最初通过小孔衍射研究光的波动性,观测到所谓 Airy 斑,到后来得到远场近似解析公式,考虑的都是波长远小于孔径的情况,相应的光强分布表示为

$$I(\theta) = I_0 \frac{(kD)^2}{4\pi} \left[\frac{2J_1(kD \sin\theta)}{kD \sin\theta} \right]^2 \quad (15)$$

式中, I 是远场处 θ 角度的光强, I_0 是入射光强, D 是小孔直径, k 是入射光波矢。1944 年 Bethe 在考虑无限薄的理想金属情况下,当圆孔直径 D 远小于波长时,得到透射率表达式^[27]:

$$T = (64/27\pi^2) \left(\frac{D}{\lambda} \right)^4 \quad (16)$$

可以看出,透射率是随着波长四次方的指数形式迅速单调衰减。如果考虑实际有一定厚度的金属膜,给出的仍然是单调衰减趋势^[28]。

1998 年, Ebbesen 等通过在金属膜引入周期孔阵列,发现即使当波长是孔的直径十倍时,仍有很强的透射光强,并且透过率超过小孔面积的百分比,也就是说部分入射在小孔外金属膜上的光也透射过去了^[29~31],这种现象被称为光异常透射现象 (Extraordinary optical transmission, EOT)。由于透过光在某些波长得到增强,这一增强透射现象随后引起了人们广泛的关注和研究。

实验上研究发现,通过结构参数的改变,增强透射效应与多个因素有关^[32~37],如结构周期、孔的形状、入射角度、金属层厚度,以及上下接触媒质的介电性质等等。另一方面,人们希望从理论上弄清增强透射的物理机制^[38~41],尤其是微观机制(参见图 5)。

EOT 现象报道之后,包括 Ebbesen 在内的许多人是通过入射光与金属表面 SPP 的耦合来解释这一现象的^[42,43],即当光入射到金属表面,通过周期阵列所提供的倒格矢使得光与 SPP 动量匹配;SPP 一旦激发引起光场的能量局域在金属表面,并且通过小孔隧穿到下表面,同时以一个逆过程辐射出去,

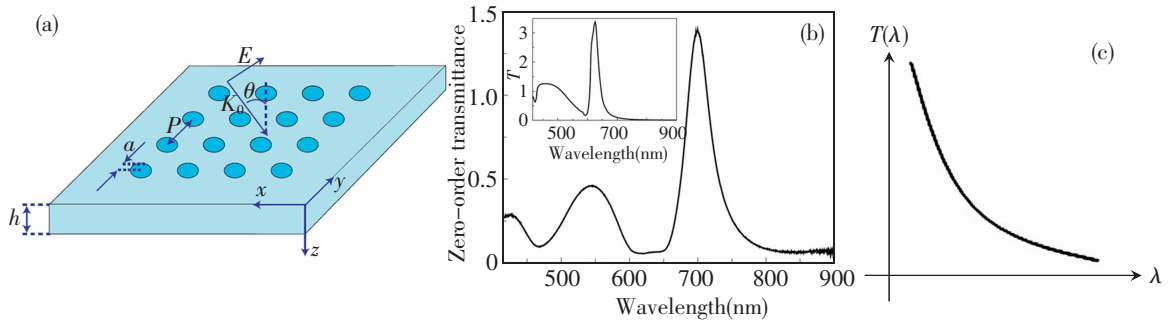


图 5 (a) 周期孔正方形阵列的金属膜结构示意图; (b) 实验测得的 31×31 个孔的金属银薄膜的透射透射谱。插图是数值计算结果。实验参数取 $a = 135 \text{ nm}$ 、 $p = 600 \text{ nm}$ 、 $h = 225 \text{ nm}$; (c) Bethe 理论给出的单孔透射率趋势图。(图摘自文献[39])

从而形成增强透射。即使上下表面的 SPP 的能量有差异,下表面的 SPP 也可以被入射光所激发。例如,对于正方孔阵列,增强透射峰的位置可由下面的公式来确定,

$$\lambda_{\max} = \frac{a}{\sqrt{m^2 + n^2}} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (17)$$

式中 m, n 是整数, ϵ_m, ϵ_d 是金属和与之接触介质的介电常数。早期的实验证实,通过改变周期结构可以调节透射峰的移动,因此认为透射峰位置主要是由周期决定^[29,31]。在周期阵列的 EOT 现象中认为 SPP 起重要作用的直接证据就是所观测到的共振峰存在明显的色散特征,即共振波长(频率)对入射角度的依赖性^[44],这已被大多数实验所验证。朱永元研究组还发现,EOT 的峰位和透射率还依赖于微孔阵列的旋转对称性。例如他们研究了六角、四方和石墨结构周期性圆孔阵列,发现对称性越高,透射率越大^[45],因此提出通过调节倒格矢的傅里叶分量可以实现对不同透射级数的抑制^[46]。这一思想实际上在随后的关于具有高旋转对称性准周期结构体系中也得到了证实。Vardeny 研究组研究了^[47]微孔排列具有 N 重 ($N = 10, 12, 18, 40, 120$) 旋转对称性的准周期结构体系的 EOT 现象,发现共振峰的位置与结构因子的分立倒格矢一一对应,并且共振峰的形状由分立共振模与单孔非共振型连续谱通过 Fano 干涉而决定。

在 EOT 研究方面一个重要的进展是 Klein 等发现,在周期和孔面积不变的情况下改变方形孔的形状(例如长宽比),透射峰位置仍会出现移动^[34]。Klein 等推测这可能是由于孔中 LSP 共振所引起的。类似的现象在椭圆形孔阵列的实验中也观测到^[27],而相关的数值模拟计算^[48]也给出了与实验

相吻合的结果。Ebbesen 等则通过固定小孔的形状和尺寸(即固定 LSP 的频率)而改变孔的周期,讨论了 LSP 和 SPP 之间的相互作用对透射谱的影响^[49],强调了 SPP 的主导作用,指出只有两者在能量上比较靠近时才有利于透射,远离时两者的强度都会减弱。这一特点在准周期的结构中也得到了实验上的证实。在准周期结构中要产生较高的透过率,SPP 共振模需要处于小孔连续谱带宽范围之内^[47]。最近彭茹雯研究组进一步通过引入环形孔阵列,研究了单孔 LSP 和 SPP 相互之间干涉对 EOT 的影响^[50]。由于一般情况下单孔 LSP 带宽远大于 SPP 的带宽,他们通过详细的实验和理论分析,证实当 SPP 的频率高于 LSP 中心频率时,两者产生相消干涉并产生透射极小,而当 SPP 的频率低于 LSP 的中心频率时两者会发生相涨的干涉使得透射产生极大^[50]。

从现有的实验和理论研究可以看出,SPP 对 EOT 有着重要的作用。除了 SPP 或者 LSP 激发机制,也有人提出所谓衰减波的动力学散射机制^[51]。正如前面所讲,针对不同的体系,需要谨慎地区分各自的贡献^[52],因为这些波之间可能通过干涉相涨而使得透射增强,亦有可能因相位相反而彼此抵消,使得 EOT 被抑制。这种现象在金属膜的一维狭缝阵列结构中也同样被预测^[55]和观测到^[51]。

SPP 在具有微孔阵列或者周期性起伏的金属膜(又称表面等离子激元晶体, Plasmonic crystals, PCs)表面传播时,其能量与周围介质折射率有关,使得 EOT 的波长或能量与上下接触介质的折射率有明显的依赖性。邱祥冈研究组采用高折射率材料作为衬底,增加上下面的 SPP 能量差异,从而观测到两套明显相对错开的透射峰,分别对应于金属膜

两个面的 SPP 激发所致^[53]。最近的理论研究表明,二维 PCs 的 EOT 现象对金属膜的厚度没有明显的依赖关系,即使当膜的厚度减小到 10 nm 时仍可以看到 EOT,尽管此时共振位置与当膜的厚度远大于穿透深度时发生了一定的移动^[56]。

与在平整介质衬底上形成的二维 PCs 有着明显的不同,王振林研究组制备出一种准三维 PCs,并且观测到这类体系中非常有趣的 EOT 现象^[54]。他们采用二维胶体晶体为衬底,通过在其表面沉积金属而形成的这类准三维 PCs 体系,见图 6。由于采用的是一个弯曲衬底,微球表面的金属膜实际上是非均匀的。选择平整衬底为参考,定义一个名义上的厚度(t),即对应于介质球顶部金属膜的厚度。实验中采用直径 $D=1.58 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微球为衬底,当沉积金膜的厚度 t 超过 28 nm 时观测到类似的 EOT 现象;透射峰的位置可以通过调节模板微球的

尺寸或者折射率进行有效的调控^[54]。此外他们还发现,当 t 增加到 10 nm 和 25 nm 附近时,则发现透射谱在长波长区域对金属沉积量的微小变化极为敏感。结合样品表面的导电性的测量显示,当金属膜的沉积量超过 25 nm 时会在胶体晶体表面形成一导通的金属网结构。借此判断此时光谱在长波长区的显著变化可能是由局域在颗粒表面的 LSP 过渡到在网格结构中传播的 SPP 所引起的;而发生在 $t \approx 10 \text{ nm}$ 附近的光谱变化则有可能是随着沉积量的增加,在球的表面金属纳米颗粒逐渐形成连通聚集体,使得 LSP 原先局域在单个金属纳米颗粒过渡到局域在单个金属半球壳表面。与二维 PCs 相比,目前尚没有一个模型能准确模拟体系中金属的实际分布,因此开展准三维 PCs 的光学性质的理论研究显得非常重要。

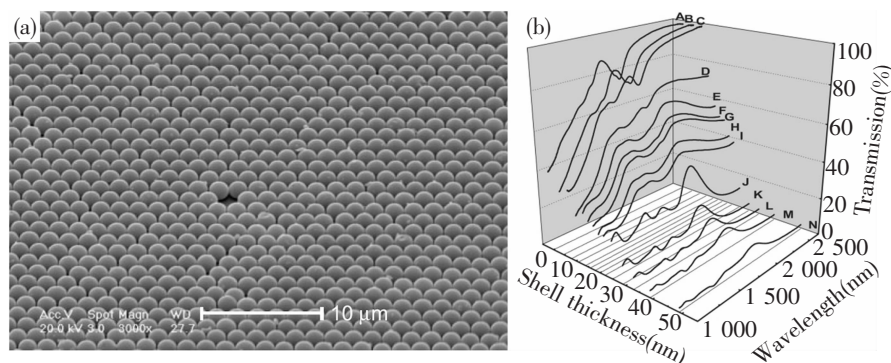


图 6 (a)在二维胶体晶体表面沉积金属制备准三维 PCs;(b)通过改变金膜厚度所测得的透射谱。不同字母代表不同厚度的透射曲线,从 A 代表 0 nm 到 N 代表 48 nm。(图摘自文献^[54])

3.2 局域表面等离子激元共振引起的非线性增强效应

金属纳米结构在可见和近红外光的照射下 LSP 共振所引起的金属表面局域场增强,可以极大地提高表面增强拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)、二次谐波产生(Second harmonic generation, SHG)、双光子发光(Two-photon luminescence, TPL)等非线性过程的转换效率。

LSP 共振激发的一个重要的应用就是表面增强拉曼散射。与正常拉曼散射相比,由 LSP 共振局域场增强、尖端效应以及分子-金属-电子的相互作用引起的表面拉曼散射信号会增强几个数量级^[54]。同时由于表面拉曼增强方法具有低分析物浓度、低

激光功率、快速数据收集时间等特点,使其在生物化学分子表征方面得到广泛应用。例如,吸附于金属 Ag 纳米颗粒上的单分子 SERS 信号的增强因子最高可达 10^{14} [文献 58],成为探测和分析单分子特性的有效工具。此外,SERS 还可以用于细胞传感分析,在细胞中注入纳米金属颗粒,通过 SERS 探测细胞内不同位置的化学组分以及 pH 值的变化^[59]等。

徐红星研究组从理论上详细分析了由金属纳米颗粒对组成的天线的偶极辐射特性^[60a]。他们从理论上预测,偶极子辐射中只有平行于天线轴线(颗粒之连线)分量才会得到增强,因此他们认为可以通过改变天线的几何结构(比如通过引入第三个金属纳米颗粒,并控制其相对位置),或者改变所处环境的折射率来调控这种辐射的偏振特性(如图 7 所示)。

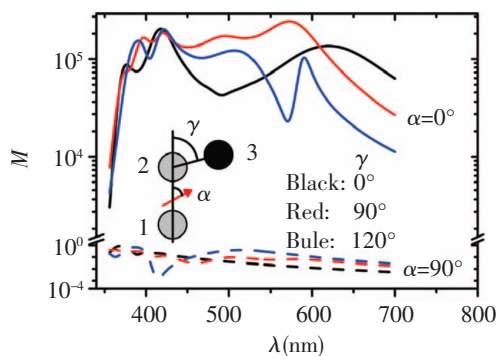


图 7 由三个金属纳米颗粒构成的天线区域的偶极辐射增强因子(M)与波长(λ)的关系。图中给出了偶极子相对于金属纳米颗粒对(1,2)的不同取向(α),以及第三个颗粒所处的不同位置(γ)的拉曼光谱。图中的黑、红、蓝线分布对应于 $\gamma=0, 90$ 和 120° 的情况。计算中设1,2颗粒以及2,3颗粒之间的间距为1 nm,所处环境的折射率为1。(图摘自文献[60a])

在相关的实验研究方面,徐红星研究组和以色列的研究组合作,成功地在实验方面观测了上述现

象^[60b]。在实验中,他们在两个纳米银颗粒之间引入单分子,通过选取第三个纳米银颗粒,使之与前两个颗粒之相对位置不同,观测到由此带来的单分子偶极辐射极化图案的变化(如图8所示)。这项研究成果为未来在纳米区域精确控制光辐射偏振提供了一种可能方案。

采用一些特殊的结构,还可以有针对性地在纳米尺度对电磁场进行调控,使得在特定的区域或者针对一些非线性光学过程的效率得到显著提高。徐红星研究组还从实验和理论两方面详细研究了在金纳米线上吸附金纳米颗粒形成的体系的拉曼增强效应^[60c]。通过测量异硫氰基孔雀石绿分子在不同的位置处(介质衬底,金纳米线,金纳米线与金颗粒的接触处)的拉曼光谱,他们发现只有在颗粒的SP与纳米线的SPP之间发生耦合处分子的拉曼信号增强最大,并且这种增强对于激发光的偏振表现出一定的敏感性:偏振垂直于纳米线轴线时的信号强于偏振平行于纳米线轴线时的信号,如图9所示。

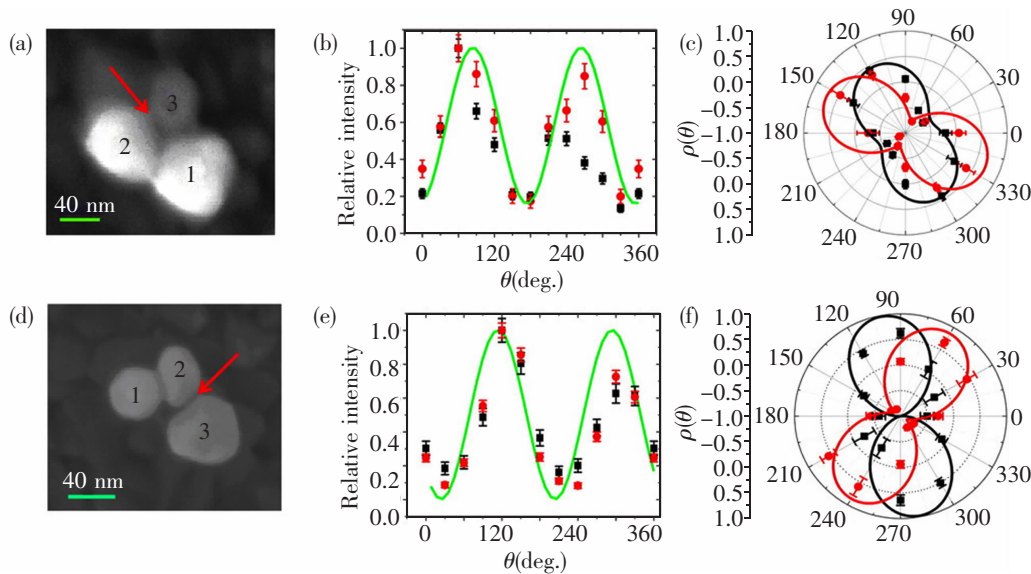


图 8 由三个纳米银颗粒构成的三体纳米结构的偏振响应特性。(a)、(d)是两个代表性结构的扫描电镜照片。图中红线箭头表示的所选取的分子所处位置,这样可以使得实验与理论计算相吻合;(b)、(e)分别表示两个结构在波长为555 nm(黑色方块点)和583 nm(红色圆点)时的拉曼信号随着入射光偏振旋转角度的依赖关系。绿色线为计算结果,计算中颗粒之间的间隔为1 nm,而三个颗粒的半径分别为 $R_1=44$ nm, $R_2=35$ nm, $R_3=28$ nm。可以看出即使对应于不同的波长,曲线形状基本相同,而且具有一致的峰值位置 $\theta \approx 75^\circ$;(c)、(f)为上述两个体系的退极化因子分布,黑色方块点和红色圆点分别为在555 nm和583 nm波长测得的结果。黑线和红线为相应波长时的计算结果。可以看出,退极化因子分布表现出对波长的依赖性。(图摘自文献[60b])

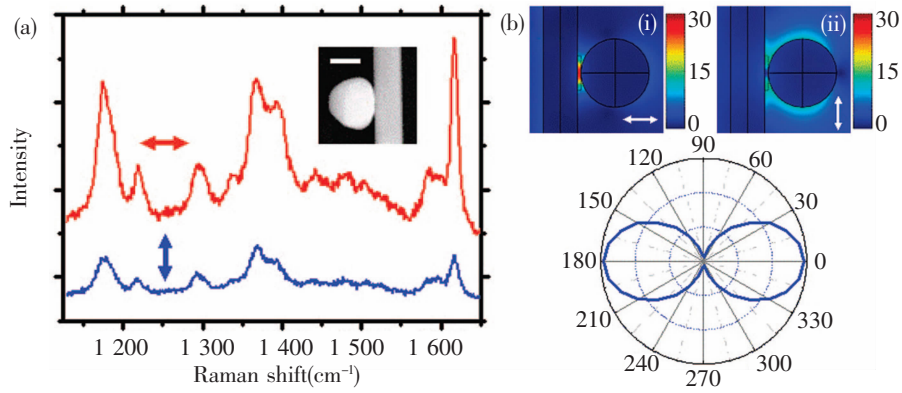


图 9 (a)处于金纳米线/金纳米颗粒结构处的异硫氰基孔雀石绿分子在两种不同的偏振激发下的拉曼光谱。箭头方向代表偏振状态。插图为结构的扫描电镜照片,标尺为 200 nm。激发光能量为 70 μW,曝光时间为 10 s;(b)半径为 50 nm 的金纳米球位与半径为 25 nm 的金纳米线相隔 5 nm 时计算所得到的电场分布,(i)偏振垂直于纳米线;(ii)偏振平行于纳米线。极化图则显示了该结构的拉曼增强因子与偏振角之间的关系。(图摘自文献[60c])

与单个颗粒的增强效果相比,一对金属纳米颗粒构成的光学天线在等离激元共振激发时会引起电荷的重新分布,并在其缝隙处发生近场耦合^[61],使得该处电场引起的双光子信号增强 80 倍以上,这在纳米尺度上调控物质的光物理过程提供了新手段和新技术。再如,在金属纳米颗粒构成的光学天线的馈电口处,不但双光子发光提高了 3 个数量级,而且探测到了四阶非线性过程——白光超连续谱(Wite-light supercontinuum, WLSC)^[62]。这些新

的实验现象为开展单分子拉曼光谱、纳米结构与单量子系统的相互作用的微区光谱学的研究提供了新的形式。又如,利用三角形金纳米颗粒形成的蝴蝶结型结构中的强电场效应可以降低高次谐波产生对泵浦光的阈值要求,在功率为 10¹¹/cm² 飞秒激光的照射下氙气分子最高可以产生 17 次谐波^[63](如图 10)。采用这种方法有可能获得微型相干深紫外光源^[64],可能应用于先进平板印刷、高分辨率成像等技术上。

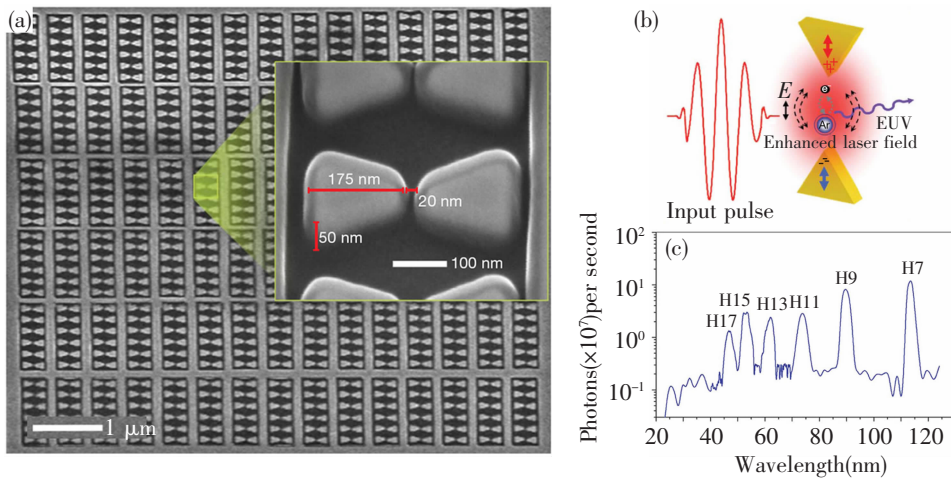


图 10 (a)“蝴蝶结”结构在激光照射下,中心区域由于场增强而产生高次谐波;(b)“蝴蝶结”阵列 SEM 照片;(c)实验测得的高次谐波光谱。(图摘自文献[63])

金属微孔结构除了有 EOT 现象之外,由于在某些区域的局域场增强,也可以提高金属界面二次谐波的产生效率。研究发现,在金属膜上下表面引

入“牛眼”周期环结构可以使 SHG 的转化效率比普通微孔阵列提高 4 个数量级^[65]。传统的远场线性光学测量方法难于得到形貌等信息,而显微技术由

于分辨率的限制只能观察到纳米结构的平均光学性质。相比之下, SPP 共振激发所引起的 SHG 与金属纳米结构材料的形貌、对称性, 以及入射光场强分布、偏振等因素有关^[66], 因此可以用来作为研究这些性质的有效手段。例如, 利用近场扫描光学显微 (SNOM) 分析金纳米颗粒的光散射和 SHG 场分布^[67], 不仅验证了 SHG 与颗粒的形貌有关, 而且还能区分散射、吸收等消光行为。

SPP 产生的非线性光学增强现象也可以在调控自身在人工微纳结构中的传播效应。例如, 结合 SPP 对环境折射率敏感的特性, 以及非线性介质的光克尔效应 (介质折射率随光强发生变化), 利用控制光场改变非线性介质的折射率, 从而改变 SPP 的传输特性^[68], 这一现象可用于制备亚波长光学电路中的光开关。除了一般的金属纳米材料, 在最近比较热门的几种超构材料^[69] (metamaterial) 中, 如开口金属环, “渔网”结构, 金属/介质多层周期结构等, 也观察到了非线性现象。例如, Zhang 等分析了金属与非线性介质构成的周期超晶格的光学性质, 在这样的系统中借助于结构的周期性、介质的非线性和 SPP 在超晶格中的隧穿效应共同作用, 他们预测当介质非线性自聚焦达到平衡时会产生离散光孤子^[70]。而 Zharov 等从理论上研究了由具有磁共振的开口型金属环与非线性材料构成的复合介质的介电性质, 预测有效磁导率会随着外场的强度变化在正负之间变化, 即可以通过改变外场使材料的电磁性质在左、右手之间转换^[71], 有可能用于制作可调谐的超构材料。

3.3 生物传感器

过去的几十年, 人们一直致力于采用光学传感器实现化学量和生物量测定的研究, 发展了多种实现这类传感器的光学手段, 如椭圆偏光法、干涉测量法、荧光光谱、拉曼光谱、波导模光谱法等。SPP 共振因其对金属表面附近折射率的变化特别敏感, 从而为生物传感器的实现开辟了一个新的途径。1982 年, Liedberg 等人首先将 SPP 共振应用于气体探测研究中^[72]。到 1983 年, 他们又将该技术应用于免疫球蛋白与抗体相互反应的测定^[73]。此后对 SPP 共振生物传感的研究和应用进入了高峰期。

根据 SPP 的不同激发方式, 图 12 显示了目前广为使用的几种 SPP 共振生物传感器结构示意图, 其中待测分析物分布在金属表面, 主要的探测方法

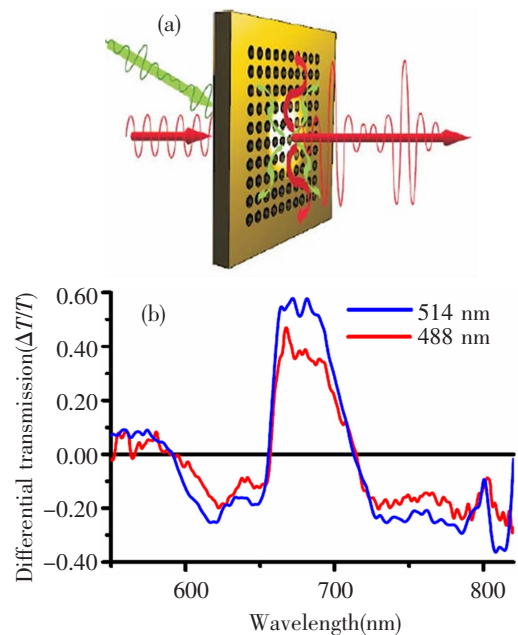


图 11 在金属小孔周期结构中填充非线性介质, 633 nm 的信号光的透射率随着 488 nm 控制光的开闭而产生周期变化。(图摘自文献^[68])

是测量 SPP 共振频率附近的信号光强度^[72~74]、角度和波长^[75~79]、相位^[80,81]以及偏振^[82]等参数的变化。这几种 SPP 共振生物传感器的特点是具有较高的灵敏度和分辨率。例如, 已有实验报道棱镜耦合结构对折射率的分辨率可高达 3×10^{-7} RIU (折射率单位)^[83]。通过测量共振角度和共振波长偏移量的方法可达到的最高灵敏度分别为 100 deg/RIU 和 8 000 nm/RIU^[84,85]。

近来, Van Duyne 研究组提出基于金属纳米颗粒体系的 LSP 共振设计生物传感器^[86,87], 这类传感器是利用 LSP 共振引起的吸收峰位置随金属颗粒所处环境 (一般为溶液) 折射率的变化而发生偏移这一特性。例如当介质背景从氮气变化到苯时, 金属银单个纳米颗粒 (直径约为 35 nm) LSP 共振吸收峰会红移大约 100 nm, 如图 13 所示。与基于棱镜耦合、光栅耦合和波导模耦合结构的 SPR 传感器相比, 采用纳米金属结构作为探测基底具有测量模式简单、体积小等优点, 但是对环境变化的敏感度较低。例如球状颗粒的灵敏度一般在 160 nm/RIU, 三角形颗粒约为 200 nm/RIU, 棒状颗粒则为 235 nm/RIU^[86,87]。最近的实验研究表明, 通过采用空心结构可以使得金属纳米颗粒的敏感度有所提高^[87,88]。例如 Xia 等^[88]发现, 采用空心结构可以使得金纳米胶体颗粒的敏感度从 66.5 nm/RIU 提高

到 328.5 nm/RIU。目前这方面的实验研究虽有报道,但是采用了空心结构之后,壳层内部的介质到底如何影响灵敏度,相应理论上的图像尚不清楚。Halas 等^[90]发现一个有趣的现象,即一旦将金属胶体颗粒沉积到介质衬底上,其灵敏度会比颗粒分布在溶液中时测量的灵敏度下降大约 25%。这种灵敏度下降的原因是由于位于衬底上的金属颗粒而

言,LSP 共振引起的增强电场有一部分处于衬底之中,而这一部分受外界环境改变的影响较小,所以导致探测的灵敏度下降。基于这一点,Dmitriev 等采用新的实验技术手段,使得在衬底上所形成的金属颗粒被介质柱所支撑,通过这种方式降低衬底的负面效应,使得灵敏度有所提高^[91]。

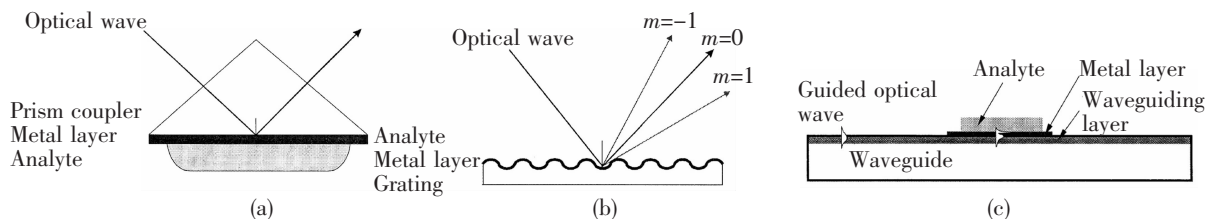


图 12 基于不同 SPP 激发方式的生物传感器示意图:(a)棱镜耦合结构;(b)光栅耦合结构;(c)波导模耦合结构

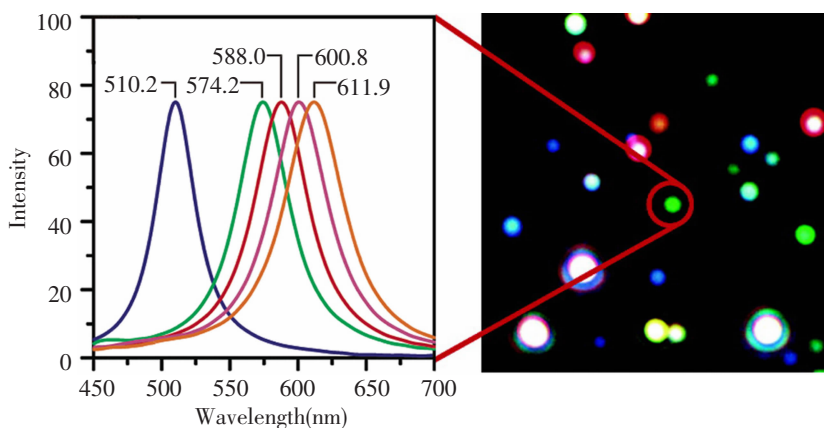


图 13 左图为银纳米单颗粒在不同介质背景(从左至右分别为:氮气、甲醇、正丙醇、氯仿、苯)中的 Rayleigh 散射谱。右图为银纳米颗粒的暗场光学显微图像。(图摘自文献^[87])

需要注意的是,由于 LSP 的频率依赖于金属纳米颗粒的形貌和尺寸而可能位于可见或近红外光波段内,所以采用波长的移动量所定义的灵敏度有可能导致在不同的波段其数值上相差很大。为了更恰当地描述金属纳米颗粒在不同光谱范围内的传感性能,可以采用频率(能量 eV)的变化量,并且可定义相对灵敏度^[92]

$$S_r = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{\Delta\omega}{\Delta n} \times 100\% \quad (18)$$

式中 $\Delta\omega$ 为颗粒处于空气背景时的共振频率。采用这个定义,基于 LSP 的金属颗粒的相对灵敏度一般小于 30%,其中新月形纳米颗粒的最高值是 38%。目前 S_r 值最高的是直径为 80 nm、长 340 nm 的赤铁矿和金构成的核/壳结构, S_r 达到 40%/RIU^[92]。

Van Duyne 等^[93] 则引入品质因子 (figure of

merit, FOM) 来统一衡量金属纳米结构在不同波段所表现出的传感性能。FOM 定义为

$$FOM = \frac{1}{fwhm} \cdot \frac{\Delta\omega}{\Delta n} \quad (19)$$

式中 $fwhm$ 为共振峰的半高宽(以 eV 为单位)。这一定义是考虑了实验中能够分辨的最小光谱移动。可以看出尖锐的峰才可能具有较高的 FOM 值。通过对文献中已报道的结果进行比较,发现金属纳米颗粒的 FOM 值一般在 2.5 以下,比较高的是溶液中的金纳米立方体^[93],其 FOM 值达到 5.4。

2004 年, Brolo 等人^[94] 首先报道了基于金属纳米微孔阵列 EOT 效应的传感器,如图 14a 所示,所采用的金属“渔网”结构当处于空气背景中时的 EOT 峰在 645 nm。实验中他们测量了金属上表面处于不同介质环境下的 EOT 的位置,测得该体系

的灵敏度约为 $400 \text{ nm}/\text{RIU}$ (见图 14b)。在有关“渔网”结构的传感研究方面,由于衬底的存在,实验所追踪的都是金属与液体接触面的 SPP 模的激发及其光谱移动^[95],这是因为金属与衬底分界面上的 SPP 激发所产生的 EOT 峰基本上是不随外界的环境而改变的。最近,人们在一些同时支持 LSP 和 SPP 的周期性金属纳米结构中采用两种模式的耦合,试图提高检测的灵敏度,取得了一定的成功^[96,97]。例如,Lesuffleur 等采用双孔替代“渔网”结构中原先的单孔,可以使得灵敏度提高到 $600 \text{ nm}/\text{RIU}$ ^[96]。

王振林研究组最新的研究发现,基于采用胶体晶体为模板制备的准三维的表面等离子体晶体,可能发展出高灵敏度的传感器件。他们发现,与作为模板的介质球存在时相比^[98],在去除模板介质球之后体系 EOT 对环境介电变化的灵敏度有显著提高^[99]。例如,采用直径为 $D=1.58 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 胶体

微球自组织形成的二维胶体晶体为衬底,在其表面沉积 50 nm 的金膜,从而在微球的表面形成相互连接的金属半球壳点阵^[55]。实验中观测到由相互连接的空心半球壳构成的准三维表面等离子体晶体的灵敏度可以达到 $1192 \text{ nm}/\text{RIU}$,相对灵敏度为 61% ,而 FOM 达到 4.1 ,比去除 SiO_2 微球之前体系的灵敏度提高了 5 倍。他们通过理论分析和数值计算,提出了准三维表面等离子体晶体灵敏度增强的机制,即在去除胶体微球之后金属膜两侧的 SPP 由于能量差异的最小化而发生强耦合,导致电场进一步增强,而强电场的区域绝大部分位于衬底的上方,从而提高了 EOT 峰对环境折射率变化的敏感性^[99]。这些研究结果不仅为人们展示了一种低成本、快速而有效的制备表面等离子体晶体的实验技术,并且利用其对环境折射率变化的敏感性有可能设计和制备新型的传感和光子器件。

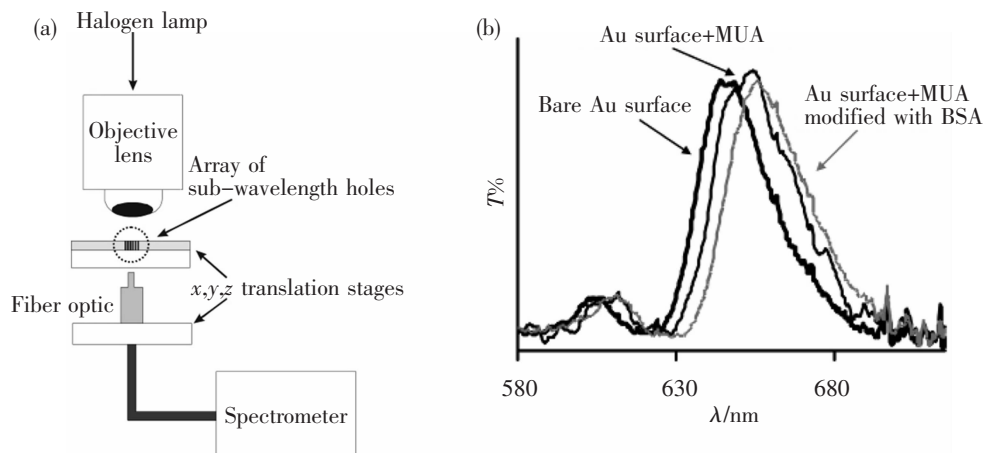


图 14 (a) 基于金属微孔阵列增强透射峰的生物传感器结构示意图; (b) 微孔阵列表面分布具有不同折射率的介质时所得到的透射谱。(图摘自文献^[94])

目前,依靠 LSP 和 SPP 的传感效应作为定性或定量生物分子测量的有力工具,而被广泛应用到包括医学、环境监测、生物技术、药物和食品监控等领域。目前的兴趣主要集中在以下几方面: 1) 提高分子的探测极限。通过改进器件设计和更完备的数据处理方法,提高传感器的分辨率和实现单分子的探测; 2) 将 LSP、SPP 性质与分子识别技术相结合,如表面拉曼增强光谱和激光解析电离质谱; 3) 发展基于 LSP 和 SPP 的新型传感器件。

3.4 负折射率材料

尽管距离在实验上首次制备出具有负折射率的

人工材料还不到十年^[100],关于负折射率材料的研究已然成为科学界最热门的话题之一。负折射率材料之所以受到如此广泛的关注,除了其所具备的自然界一般材料所没有的特异性,包括负折射效应、反常多普勒效应^[101],更在于利用负折射率材料可以对物体进行隐身^[102],实现突破衍射极限的亚波长分辨率成像等等^[103,104]。这对于物理学、工程学、光学和材料学等领域的研究有可能产生重大的影响^[105-108],曾两度被《Science》杂志评为年度十大科技进展之一^[109]。

早在 1968 年,前苏联物理学家 Veselago 就提出这样的假设,若材料的介电常数和磁导率同时为

负值,那么材料的折射率将为负值^[110]。他同时预测这会导致一系列与自然法则不同的有趣现象,最直接的结果就是光线从正折射率材料中入射到与负折射率材料构成的分界面处,折射光线将与入射光线位于法线的同侧。然而在 Veselago 提出负折射率这一物理概念之后的数十年内并没有任何实验上的研究或进展。原因是,按照 Veselago 的理论,负折射材料的介电常数和磁导率须同时为负值。我们知道,金属的介电常数在较宽的光波段内都是负值,但是在光波段磁导率为负值的材料却难以找到。因此,制备负折射材料的关键就变成能否使得人工材料的磁导率为负。这一问题的解决直到 1999 年英国理论物理学家 Pendry 提出的实现负磁导率的思想才使得相关的实验研究和材料制备取得突破性的进展^[111]。

通过人工微结构手段实现负有效磁导率最初是根据 Pendry 提出的金属开口共振环 (Split-Ring Resonator, SRR)^[111]。当入射电磁波的磁场分量垂直于开口环面时,环的两个臂上就会被共振激发产生流向相反的电流,一对反向电流元对外磁场的变化会产生磁响应,并在一定条件下形成抗磁性(即产生负磁导率)。这在物理上等价于 LC 共振:开口环的金属部分等效为电路中的电感,而开口部分等效成为电路中的电容;在接近 LC 共振时,可产生磁导率响应为负,如图 15 所示。

$$\omega_m \propto \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad \mu(\omega) = 1 + \frac{F\omega^2}{\omega^2 - \omega_m^2} \quad (20)$$

式中 ω_m 为磁共振频率。整个材料是一种复合结构,磁共振组元使材料的有效磁导率达到负值,而电共振组元提供负的有效介电常数^[111]。

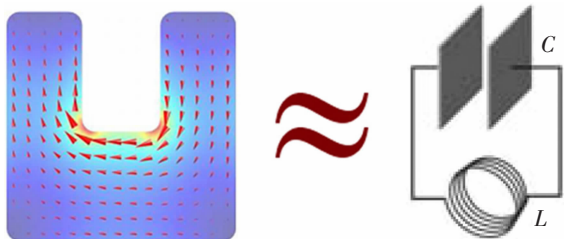


图 15 金属开口共振环发生磁共振时的磁场和电流分布示意图。(图摘自文献^[116])

对于金属而言,在其体等离子体频率以下较宽的频段内其介电常数都是负值,因此利用金属细线与金属开口环的组合有可能实现有效折射率为负值的超构材料。这一思想在 2004 年得到了实验上的

验证。Shelby 等将双金属开口共振环与金属细线组成起来(图 16),所采用的毫米量级的金属开口共振环的磁共振发生在 10 GHz 频段,使得整个结构在吉赫兹波段的有效折射率为负值。目前,采用金属开口共振环已成为在微波段实现人工负折射现象的重要途径之一^[100,112~115]。

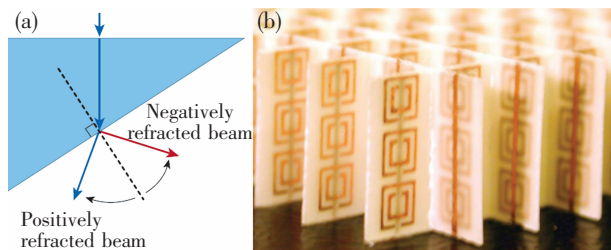


图 16 金属开口共振环与金属细线的组合结构的负折射率超构材料首次在微波段观测到负折射现象。(图摘自文献^[100])

由于金属开口共振环的磁共振频率与开口环大小近似成反比的标度律关系,张翔研究组首先运用微加工技术在 200 THz 太赫兹(红外)频段实现了有效磁导率为负的超构材料^[116]。随着超构材料特征尺度的减小,在结构单元中采用单金属开口共振环结构逐步取代了之前的双开口共振环。当金属开口共振环尺寸进一步越小,可使得磁共振的频率向高频区域移动,并在最近达到了近红外区^[117]。但是随着磁共振频段的提高,金属材料本身的损耗已经成为了一个无法忽略的问题,并且上述标度律在接近可见光波段开始失效,磁共振达到饱和。

目前,负折射超构材料的发展提出了一个迫切需要解决的问题——即如何在更高频段内实现材料的负有效磁导率而又不带来严重的损耗。在 2005 年,国际上三个研究组独立地提出了一种解决这一问题的可能方案^[118~120],即利用成对的金属纳米棒作为磁共振超构材料的组成单元,如图 17 所示。在这种金属纳米棒对结构中,当光的偏振方向与纳米棒的轴向平行时,会在纳米棒之间激发产生局域等离激元共振,产生电流振荡。若纳米棒对中的电流形成反向环形电流振荡,则会在纳米棒之间的区域产生磁共振^[121]。对比前面提到的金属开口共振环结构,这种金属纳米棒对结构的一个优点在于:垂直入射电磁波的电场分量即可激发结构单元的磁共振,同时采用这种结构极有可能在光频段实现负的有效磁导率^[122]。

图 18 展示了近年来人工负折射率超构材料的

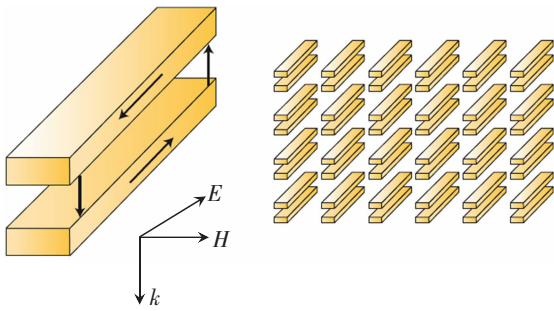


图 17 金属纳米棒对发生磁共振时的电流分布示意图, 以及相应的电磁波入射与偏振方向。(图摘自文献[121])

制备进展^[122]。值得指出的是, 在 2005 年, Brueck 研究组设计出了新的实现负折射的人工结构——“双渔网”结构^[123]。双层“渔网”构型是由两层“渔网”状金属膜和介质隔层组成^[124]。目前, 利用这种双层“渔网”结构已经成功地在 1 400 nm 的红外波长^[125]和 780 nm 的可见光波长^[126]获得了负有效折射率。祝世宁研究组通过数值计算预见, 采用更多层结构有可能使得体系的损耗进一步减少, 原因是在多层体系中越过金属膜层的反对称电流之间相消干涉使得金属层中的电流得到进一步的降低^[127]。2008 年, 张翔研究组采用微加工技术制备达 21 层的三维“渔网”结构^[128], 如图 19, 这种超构材料在波长 1775 nm 时折射率为 1.23, 而对应的品质因数(折射率实部与虚部之比)达 3.5, 是目前人们通过人工方法所获得的品质因子数较高的、工作波长范围较宽的人工负折射超构材料, 对未来基于负折射材料相关光子器件的研制无疑将起到重要的推动作用。

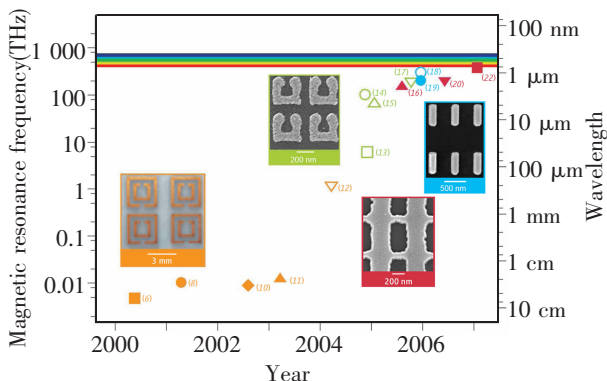


图 18 人工负折射超构材料在近几年研究进展。(图摘自文献[122])

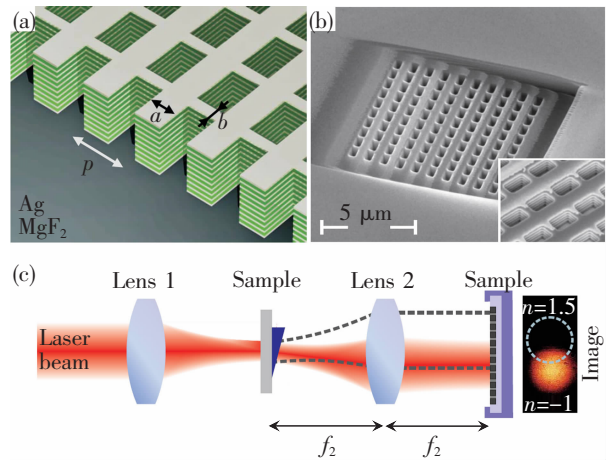


图 19 (a)三维“渔网”结构示意图; (b)样品的 SEM 照片; (c)实验测量光路图及测量结果。(图摘自文献[128])

最近的研究表明, 通过适当的 SPP 能带色散设计, 也可以观测到 SPP 在金属表面传播时的负折射现象。在图 3 中, 我们已给出了 SPP 在半无限金属/介质构成的分界传播的色散关系。而对于由金属/介电/金属的夹心结构, 由于两个近邻界面上的 SPP 之间会发生近场耦合而形成能带“折叠”现象^[129~131], 在折叠区域, SPP 传播的有效折射率为负值, 即 SPP 相速度和群速度的方向反向。另外值得一提的是, 即使在平常的金属/介质表面, 当在某一波段金属介电常数的实部绝对值等于介质的介电常数值时, SPP 的色散曲线同向会产生“折叠”, 形成负折射带^[132]。

Lezec 等利用夹心波导中 SPP 色散的折叠现象, 设计出由两种夹心结构 Ag/Si₃N₄/Ag 与 Au/Si₃N₄/Ag 并联的 SPP 波导, 首次成功地观察到 SPP 传播时在两种波导分界面处的负折射现象^[130]。图 20 展示的是 SPP 分别在这两种夹心波导中传播的色散关系, 图中阴影区域对应于 Ag/Si₃N₄/Ag 波导的正常色散区, 在这一区域 SPP 的有效折射率为正。而对于 Au/Si₃N₄/Ag 波导而言, 位于阴影低频区 SPP 传播表现为正常色散, 而靠近阴影高频区则表现为反常色散。因此, 对于频率位于两条绿色虚线之间的 SPP 而言, 当 SPP 从 Ag/Si₃N₄/Ag 波导进入 Au/Si₃N₄/Ag 波导的分界面时, 将经历有效折射率从正值变为负值的变化。

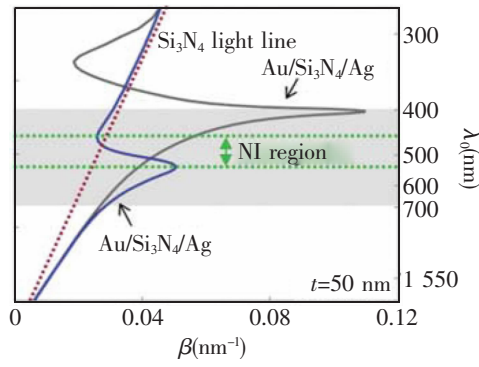


图 20 SPP 在 Ag/Si₃N₄/Ag 和 Au/Si₃N₄/Ag 夹心结构波导中传播时的色散关系。灰色区域表示可见光波段 Ag/Si₃N₄/Ag 波导的正常色散区;绿色虚线之间区域为 Au/Si₃N₄/Ag 波导的反常色散区,在这一区域 SPP 的有效折射率为负。Si₃N₄ 中间介质层的厚度为 50 nm。(图摘自文献[130])

为了验证 SPP 负折射现象,Lezec 等设计的实验系统如图 21(a)所示,其中将 Au/Si₃N₄/Ag 结构区域设计成楔形。当入射光照射第一条狭缝产生 SPP 模式,并在 Ag/Si₃N₄/Ag 波导(用 W2 标记)中沿 x 方向传播,并正入射进入波导 Au/Si₃N₄/Ag 区域(用 W1 标记)。当 SPP 离开 Au/Si₃N₄/Ag 区域再次进入 Ag/Si₃N₄/Ag 区域时,由于是斜入射到正、负折射率的分界面,产生负折射现象,如图中的绿线标示。这一现象可以通过探测 Ag/Si₃N₄/Ag 波导圆弧形狭缝处散射成光而证实[图 21(a)]。表面等离激元的负折射原理带来了新的研究价值和应用前景,几乎是于此同时,研究者同样是利用 SPP 的负折射制备出了光学频段的超透镜,并成功实现了亚波长分辨率的成像^[132]。

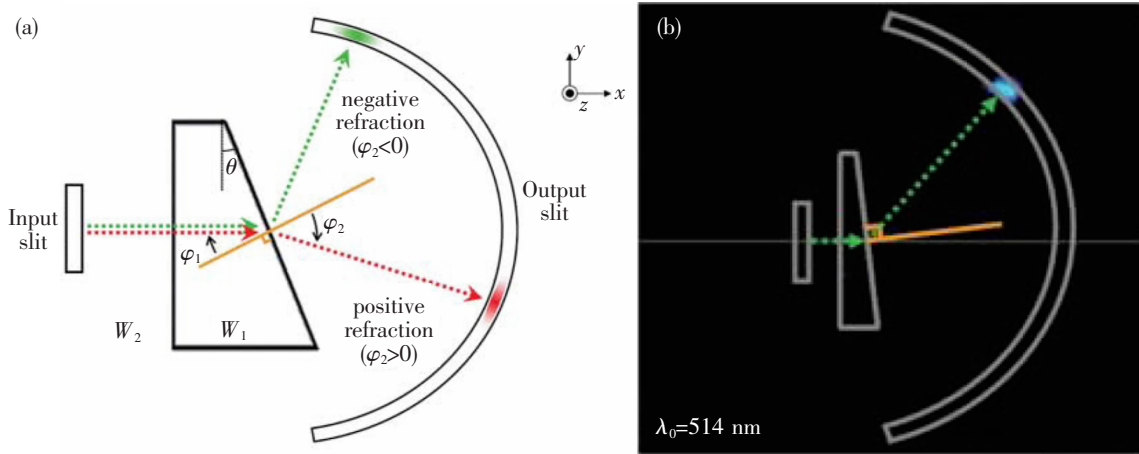


图 21 (a)利用 Au/Si₃N₄/Ag 夹心结构波导实现表面等离激元负折射的结构示意图,中间 W1 的楔形区域为 Au-Si₃N₄-Ag 夹心结构波导区域,也是设计表面等离激元传播的异常色散区域;(b)实验观察到的表面等离激元的负折射现象。(图摘自文献[130])

到目前为止,微波段负折射超构材料的制备已经取得了突破性成功,一些应用研究也初见端倪。可见光波段的负折射材料的设计和制备虽取得了重要的进展,但相关的应用探索仍处于起步的阶段。现阶段如何更有效地降低人工负折射材料的损耗仍然是研究者关注的焦点。此外,如何将负折射材料应用到相关器件的研制,以实现之前所预言的各种特异的光学功能也值得关注。

3.5 超高分辨率成像

自 1873 年阿贝(Ernst Abbe)发现光的衍射定律后,如何突破光的衍射极限成像已成为人们孜孜

不倦追求的目标。所谓衍射极限就是当成像系统对一个物体进行成像时(例如照相的时候),物体本身所具有的小于光波长的精细信息是由随传播距离增加而呈指数形式衰减的消逝波所携带。在传统的透镜成像系统中,由于消逝波的振幅随着传播距离的增加而呈指数形式衰减,消逝波携带的精细信息在 $d > \lambda$ 的远场总是不能被成像面收集到,这就使得所成的像的信息存在缺失,只能达到成像的光波波长级别的分辨率。因此,光波的衍射极限的存在使得普通光学成像系统的分辨率不可能达到亚波长尺度,这成为了现代生物医学成像以及基于光刻微加工等技术领域进一步发展的掣肘。

为了获得分辨率更清晰的成像,人们一直在不断地探索各种可能的解决办法。早在半个世纪前,前苏联科学家 Veselago 在提出负折射材料的概念时曾预言,利用折射率 $n=-1$ 的负折射平板材料能够实现成像,并且所得到的像可突破衍射极限的限制,具有亚波长的分辨率^[110]。利用负折射材料成像可以解释为:来自物体上的光线通过 $n=-1$ 的平板材料与空气的第一个界面上时,由于负折射而发生聚焦,并在第二个界面处经过二次负折射而在介质板外形成一个放大倍数始终为 1 的像,如图 22a 所示。

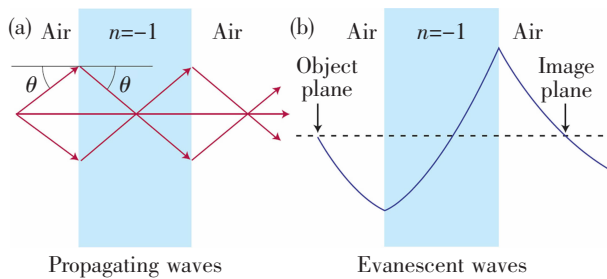


图 22 (a) 利用负折射材料平板透镜将物点聚焦为一点成像;(b) 负折射材料能够放大衰逝波。(图摘自文献^[133])

Pendry 从理论上指出,采用负折射率材料之所以能够突破衍射极限成像,设计出超透镜(superlens),是因为负折射率材料本身所具备的奇特性,即负折射率材料能够放大衰逝波^[103]。当衰逝波入射到位于物体近场区域负折射率材料表面时,它的振幅会被逐渐放大,直到在通过负折射材料之后,衰逝波的振幅会再次发生指数衰减,并在成像面上恢复到物点位置时衰逝波的振幅,如图 22b 所示。

而行波分量则如 Veselago 所描述的方式在负折射材料中传播、聚焦。衰逝波和行波会在成像面上形成完美的、没有精细信息缺失的像^[103]。从能量的角度来分析,入射的衰逝波分量会和负折射材料/空气界面处的表面模式发生耦合,并在超透镜层中反复振荡,从而使得衰逝波的振幅变大,但由于衰逝波不携带能流,因此整个入射光波的能量并没有违反能量守恒定律^[133]。另外,当透镜空间尺度远小于光波波长时,在准静场近似下电场和磁场是退耦的,因此只要介电常数和磁导率其中之一为负就可以产生电场或磁场的衰逝波与表面模式的耦合振荡,从而实现突破衍射极限成像。值得注意的是,利用超透镜所成的像虽然不受衍射极限的限制,但是仍然存在影响分辨率的因素,例如负折射材料的损耗^[134~137]。

随着负折射率材料研究方面的近期突破,利用负折射材料实现突破衍射极限的亚波长分辨率成像在实验上终于得以实现。2003 年,人们首次在实验上观察到了衰逝波在通过银膜的单负材料(介电常数为负)时振幅呈指数形式放大的现象^[138,139]。这些实验连同接下来的一系列实验直接验证了 Pendry 所提出的超透镜成像理论^[138~141]。2005 年,张翔研究组利用介电常数为负的单负材料,即纳米尺度的银膜成功实现了在 365 nm 的可见光波段的超分辨率成像,最小分辨尺度达到了 60 nm,分辨率为波长的 1/6,如图 23 所示^[94,142]。根据类似的原理,随后人们借助碳化硅(SiC)材料在中红外波段介电常数为负且低损耗的特性,制备出具有更高的分辨率(波长的 1/20)的超透镜^[143]。

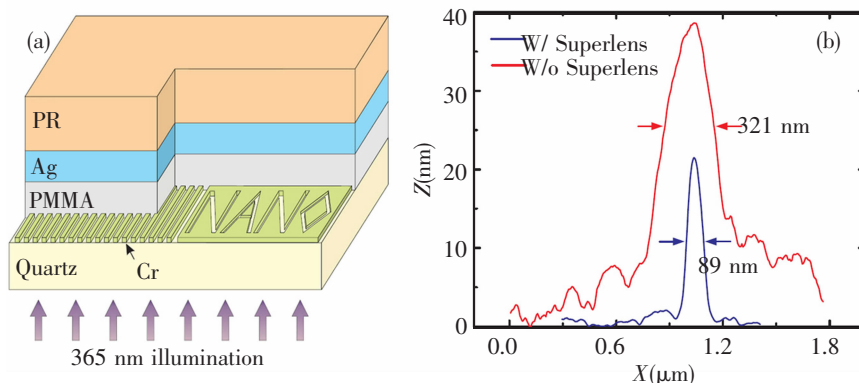


图 23 (a) 单负材料的超透镜结构示意图,其中银膜起到放大衰逝波的作用;(b) 采用超透镜和采用传统的方法所得到的线宽的比较(图摘自文献^[104])

以上讨论的超透镜虽然可以实现超分辨率的成像,但是由于透镜厚度、透镜与物、像之间的距离要求小于光波波长,因此这类超透镜成像实际上是一种近场效应^[144]。这样解决超透镜的“近视”问题又成为了人们关注的焦点。为解决超分辨率远场成像的难题,最近人们提出远场超透镜的概念^[145]。远场超透镜如图 24 所示,主要构成仍是超透镜银膜,所不同的是在银膜表面又加了一层光栅,以达到将消逝波的近场信息耦合到远场再成像的效果。这一过程类似于 SPP 转换为自由光子的过程。2007 年,

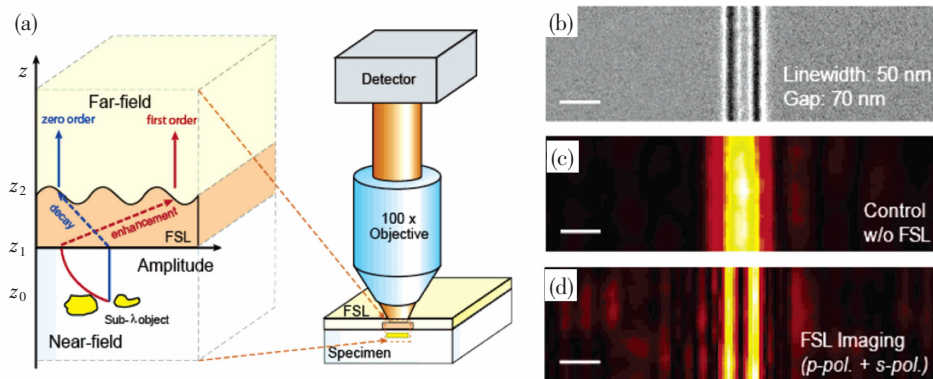


图 24 (a) 远场超透镜由银膜超透镜加周期性光栅组成,周期性光栅所起的作用是将消逝波耦合到远场成像;(b) 宽度为 50 nm、间距为 70 nm 的两条纳米线的 SEM 照片;(c) 采用传统成像技术所获得的像;(d) 利用远场超透镜在远场得到的亚波长分辨率的像。(图摘自文献^[146])

在远场超透镜概念提出的同时,Engheta 研究组和 Narimanov 研究组又提出了双曲镜(Hyperlens)的概念,以实现远场亚波长分辨率成像^[150,151]。双曲镜的物理图像是通过采用各向异性的超构材料,将携带精细信息的消逝波直接转化为行波。如图 25 所示,当消逝场沿着径向进入这样的材料后,由于角动量守恒,在向外传播过程中随着体系半径不断变大,其切向波矢不断被压缩,而像素之间的间距也不断变大;一旦像素间的间距突破了衍射极限的尺度之后,就可以被引出双曲镜层,此时切向波矢小于真空波矢的行波,能直接通过传统的透镜进行成像,从而实现了对于精细结构的远场成像^[152]。目前一个典型的双曲镜设计实验是采用同心的银/氧化铝曲面薄层构成的多层结构,如图 26 所示^[153]。结构中银和氧化铝的厚度均为 35 nm,实验中的物是一对宽度 35 nm、间距 150 nm 的介质凹槽;经过双曲镜的放大,并采用数值孔径为 1.4 的传统透镜所观测到的像中,两条线的间距被放大到了 350 nm,证实了双曲镜的远场超分辨成像效果。值得一提的是,Smolyaninov 研究组也利用类似双曲

人们从实验上证实,利用远场超透镜在增强消逝波振幅的同时,把消逝波转换为行波进行成像。研究者采用波长为 377 nm 的可见光成功地对两条宽度 50 nm、间距 70 nm 的纳米线实现了成像^[146,147]。原则上远场超透镜可以在可见/近红外波段实现远场亚波长成像,但是由于是采用光栅转换非辐射与辐射光,单一远场超透镜的工作带宽仍然较窄^[148,149],这也给人们进一步改进远场超透镜提出了新的课题。

透镜的成像原理,实现了对于 SPP 的亚波长分辨率成像^[132]。

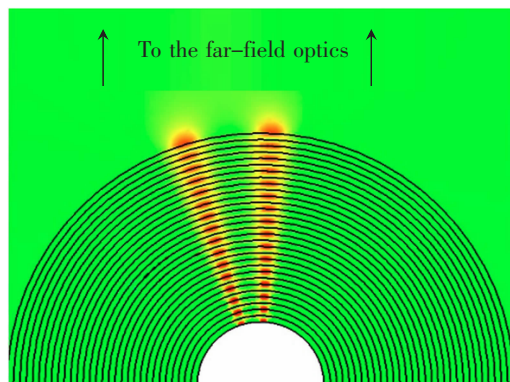


图 25 双曲镜中光的传播途径。(图摘自文献^[152])

传统的光学显微镜由于受到衍射极限的限制,使得分辨率最高只能达到 200 nm 左右。随着生物技术研究的不断发展和电子集成电路集成度的不断提高,对更高分辨率的成像技术提出了迫切的需求,传统的光学显微镜的衍射极限已经成为了制约纳米微加工技术进一步发展的瓶颈,相同的情况还出现

在了生物分子探测以及微纳结构成像方面。目前超透镜的发展正朝着应用方向努力,可以预见,在不久的将来超透镜必将成为人们观测和研究微观世界的有力工具。

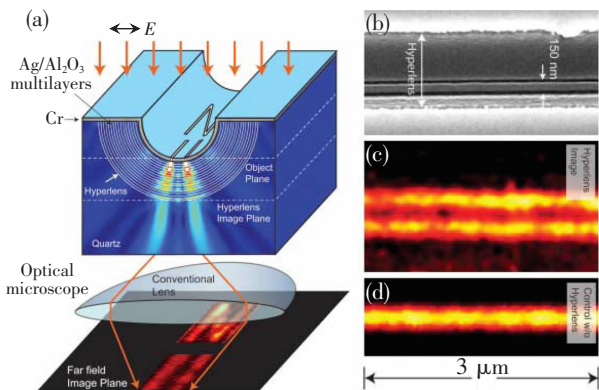


图 26 (a) 双曲镜的结构示意图; (b) 宽度 35 nm、间距 150 nm 的一对介质线作为成像系统中物的扫描显微镜照片; (c) 利用双曲镜所得到的像; (d) 采用传统成像方法所得到的像。(图摘自文献 [153])

3.6 表面等离子极化激元隐身

在介绍 SPP 的隐身之前,让我们先来看看如何设计针对光的隐身。我们之所以能看到物体是由于物体对光的散射作用。如果能够减少散射,甚至光线经过物体后能恢复原来的传播方向,就能够实现真正意义上的隐身。微加工技术的进步推动了人工微结构材料的快速发展,具有各种特殊功能的人工器件被制备出来,“隐身斗篷”就是其中之一。在 2006 年经《Science》杂志报道后(图 27),关于隐身的研究引起了科学界的广泛关注^[102]。

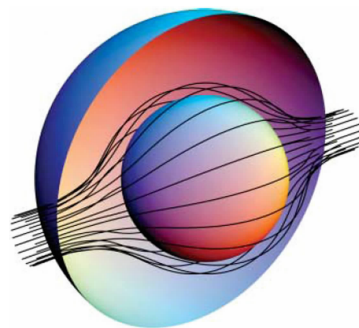


图 27 光线绕过隐藏物体的中心区域,实现隐身。(图摘自文献[102])

在 2006 年, Pendry 提出采用“变换光学”的方法设计“隐身斗篷”。变换光学的基本原理是基于 Maxwell 方程在坐标变换下的形式不变性。当用 Minkowski 形式表示 Maxwell 方程时^[154],在不涉及到时间 t 的情况下,材料电磁物性在不同坐标空间中的变换关系为:

$$\epsilon^{i'j'} = |\Delta|^{-1} \Lambda_i^{i'} \Lambda_j^{j'} \epsilon^{ij} \text{ 和 } \mu^{i'j'} = |\Delta|^{-1} \Lambda_i^{i'} \Lambda_j^{j'} \mu^{ij} \quad (21)$$

其中, $\Lambda_a^{a'}$ = $\frac{\partial x_{a'}}{\partial x_a}$ 是 Jacobian 坐标变换矩阵的矩阵元, $\det(\Lambda_a^{a'}) \equiv \Delta$ 是 Jacobian 矩阵的行列式。

假设光线在虚拟坐标空间中始终沿“直线”传播(如图 28A)。当该坐标中的某一点“膨胀”,使得原来的球形区域被压缩至球壳区域,则原来经过该点附近的直线传播光线方向随着坐标空间的扭曲而发生变化,“绕开”了球壳中心区域,即产生隐身区域(如图 28B)^[155]。将这个虚拟坐标空间投影到真实物理空间,利用上面的不同坐标空间中材料电磁性质的变换关系,可计算得到这个隐身球壳的介电常数和磁导率等参数^[102]。

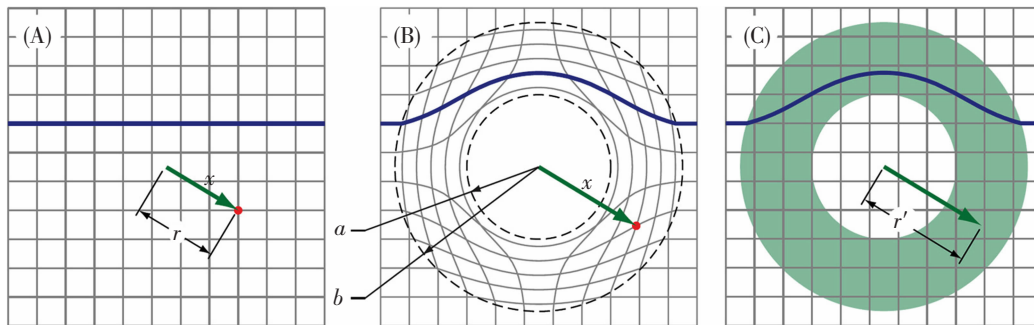


图 28 (A) 初始笛卡尔坐标空间,光线沿直线传播; (B) 变形之后的拓扑空间,光线随之发生扭曲,绕开中心区域; (C) 投影到物理空间,灰色部分即为隐身外壳。(图摘自文献[155])

作为例子,假设原来半径为 b 的柱空间经过压缩后变为内、外半径分别为 a, b 的柱壳(如图 28),可以得到在真实物理空间中电磁性质的变化特性:

$$\begin{aligned} \epsilon_r = \mu_r &= \left(\frac{r-a}{r}\right)^2 \frac{b}{b-a} \\ \epsilon_\theta = \mu_\theta &= \frac{b}{b-a} \\ \epsilon_\varphi = \mu_\varphi &= \frac{b}{b-a}, r \in [a, b] \end{aligned} \quad (22)$$

从上式可以看出,隐身所需材料的电磁参数存在各向异性,且均随着空间位置按照一定的方式发生变化,实际中采用人工方法制备的材料一般难满足要求。不过在某些特殊情况下电磁参数的变化特性可以简化。以电磁波 TE(E 沿 z 方向)模的二维隐身为例,该模式只有 E_z, H_r, H_θ 分量,对应的材料参数只涉及到 $\epsilon_z, \mu_r, \mu_\theta$ 这三个量,通过一系列简化得到^[156]:

$$\mu_r = \left(\frac{r-a}{r}\right)^2, \mu_\theta = 1, \epsilon_z = \left(\frac{b}{b-a}\right)^2 \quad (23)$$

可以看出,只有磁导率 μ_r 需随半径变化而变化,而其它的参数都是常数。

2006 年, Schurig 等第一次在实验上观测到微波段物体的二维隐身效应。他们利用 SRR 的磁共振调控有效磁导率,将一系列金属开口环竖直排成环状,并且金属开口环的尺寸参数随着位置而改变,使不同位置的金属开口环的有效磁导率达到预定值,构成了二维“隐身衣”(图 29)。实验中将导体金属柱置于中央(被隐身物),在 8.5 GHz 的微波观测到绕开中心的金属导体柱后能够恢复到原来的传播方向。尽管实验中观测到一定的散射,但相对非隐身状态下金属柱的散射大大减少^[157]。除了利用 SRR 结构,具有高介电的柱形铁电陶瓷 BST ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) 在 Mie 共振时在柱面上形成环形位移电流,也可以实现负有效磁导率的调控^[158]。最近 Pendry 等还设计了另一种半空间的“界面散射”隐身方案,被称为“隐身毯子”^[159],并在最近的微波^[160]和光频段^[161]得到了实现。

现在我们回到对 SPP 的隐身设计。利用 SPP 在金属/介质层间传播时所具有的负折射效应^[132],也可以在金属表面的某些特定区域实现对 SPP 波传播的隐身^[162]。根据在金属/介质分界面的 SPP 波的色散关系,我们得到当频率在 $\epsilon_d(\omega) \approx -\epsilon_m(\omega)$ 的共振频率以上时会出现反常色散带,此时 SPP 的群速度和相速度反向,此时金属/介质分界面对于

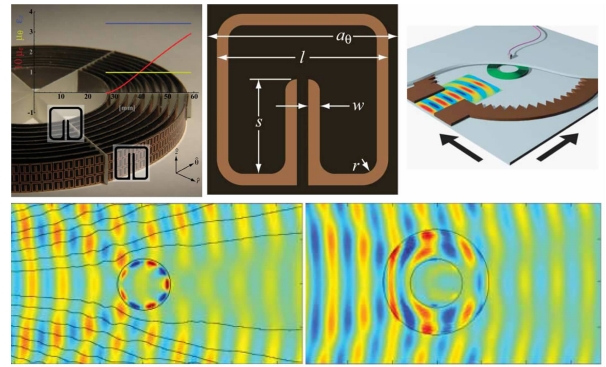


图 29 上:金属开口环阵列构成的二维隐身外壳和实验装置(右)示意图。下:实验中未加外壳的铜柱(左)和加了外壳之后(右)铜柱的电磁波散射对比。(图摘自文献^[157])

SPP 来说为负折射材料。通过这种方式,可以使得在 Au/PMMA 交界面传播的 SPP 的有效折射率为负,而在同一频率下在 Au/air 界面传播的 SPP 波的有效折射率为正。将这两种结构组合排列,改变其比例,可以实现组合后有效折射率从负到正的连续变化。如果有效折射率分布满足简化后的二维隐身条件:

$$\epsilon_r = \left(\frac{b}{b-a}\right)^2 \left(\frac{r-a}{r}\right)^2 \quad (24)$$

就可以实现 SPP 波的隐身。Smolyaninov 等^[162]设计了一系列 PMMA/Au 同心环结构,环形条纹之间由 air/Au 环隔开。假设这两种环宽度分别为 d_1 和 d_2 ,其有效折射率满足如下的条件:

$$n_{average} = (n_1 d_1 + n_2 d_2) / (d_1 + d_2) \quad (25)$$

在不同的半径处设置不同的环宽度,满足上述的折射率随半径变化的条件,可以使得采用波长 500 nm 的光源激发的 SPP 波绕开中心的圆形区域,实现 SPP 传播的隐身。

到目前为止,变换光学仍然是设计隐身最有效的方法。除了采用变换光学原理,Engheta 等提出了等离子层和介质体“散射相消”的设计思想来实现隐身^[163]。Milton 等则设计了基于负折射材料异常局域共振的隐身方案^[164],这些方案目前尚处于理论阶段。

3.7 表面等离极化激元波导

近年来单纯依靠电子电路进行数字信息传输已经无法满足日益增长的芯片间大量数据快速传输的要求^[165]。光子学给出了一个解决相关问题的可能

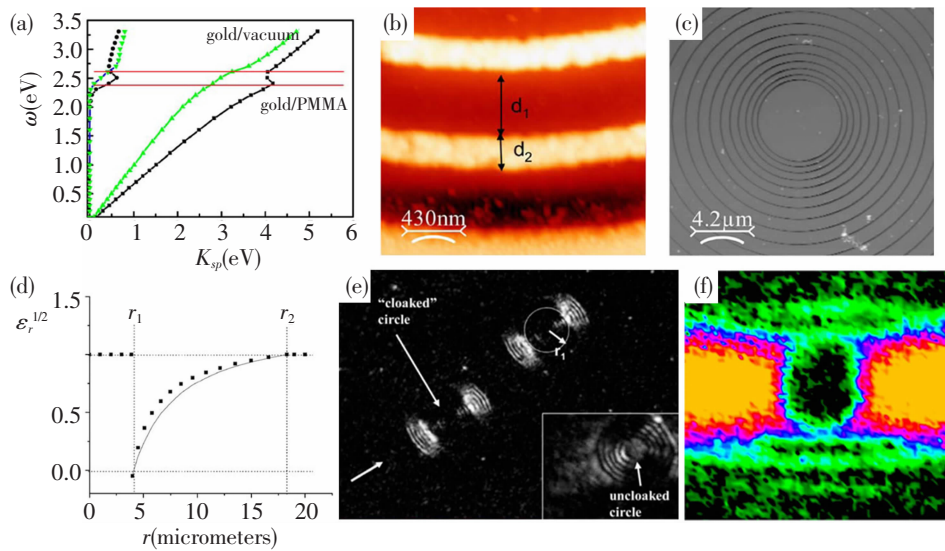


图 30 (a)当频率在红线标记的区域, Au/air 的有效折射率为正(绿色), Au/PMMA 有效折射率为负(黑色)。(b)、(c)二维环状平面隐身结构的 AFM 图像和局部放大图。(d)有效折射率随半径的变化。(e)SPP 通过这些环状“隐身”区域的显微成像。(f)实验测得的由于 SPP 散射所引起的场分布假彩色图像。(图摘自文献 [162])

途径,即构筑基于光纤和光子回路的光通信系统,但是由于受光的衍射极限^[166]限制而无法将电磁波局限在尺寸远小于半波长的区域中,其尺度(大约微米量级)比电子元件和回路的尺度(大约纳米量级)要大的多,因此要将它们二者集成一体于纳米尺度的芯片中非常困难^[167]。

SPP 在传播过程中被束缚在金属和介质界面,并且其场分布在相邻的金属和介质中均呈指数形式衰减,在金属中的分布深度比入射光波长要小 2 个数量级。正是 SPP 的这一特性,使得在亚波长尺度的金属结构中对光场实现局域化和导波成为可能,并在未来采用 SPP 作为信息载体来突破这种衍射极限限制,将回路和元件的尺寸降到纳米量级,最终实现光子与电子元器件在纳米尺度上完美结合^[168]。

SPP 波导无疑是上述方案中最基本的关键元件之一。在 SPP 波导中,人们总希望在 SPP 传播方向的垂直截面上波导结构对场的束缚性要好(也就是模式尺度要小),以降低波导的折弯损耗和提高光子芯片中回路和元件的密度。与此同时,又希望波导能保持较低的传输损耗,以提高 SPP 信号的传播距离。但是由于对 SPP 的束缚一般是通过降低模式在介质材料中空间分布来实现,这又将导致被金属所吸收的能量比例增加使得传输损耗也增加。因此需要设计优化波导的几何形态,来平衡相互制约

着的传输损耗和模式尺度。

目前,对不同几何形态的 SPP 波导的研究工作已经展开。条状金属薄膜是几何形态最为简单的结构。Lamprecht 等人研究了位于介质衬底上不同的条状金属薄膜(宽度从 $1\ \mu\text{m}$ 至 $54\ \mu\text{m}$)所支持的 SPP 模式。他们采用棱镜耦合方式激发金属与空气界面的 SPP,利用金属表面粗糙度对 SPP 的散射来观测其传播(图 31a)。实验发现,当金属条的宽度小于 $20\ \mu\text{m}$ 时 SPP 的传播距离会随着宽度变窄而显著减小(图 31b)^[169]。随后,Weeber 等人利用光子扫描隧道显微镜(PSTM)技术表征了在厚度为 $55\ \text{nm}$ 、宽度为 $3.5\ \mu\text{m}$ 和 $2.5\ \mu\text{m}$ 的条状金薄膜中传播的 SPP 场强分布^[170](图 31c-f),获得的场强分布与 Zia 等的理论计算结果相吻合^[171]。

研究表明,金属纳米线也可作为 SPP 波导^[172,173]。如图 32 所示,Krenn 等利用近场光学显微镜研究了厚度为 $50\ \text{nm}$ 、宽度为 $200\ \text{nm}$ 的金纳米线中的 SPP 模式(棱镜耦合激发,激发光波长为 $800\ \text{nm}$)的传播特性^[173]。这种结构对 SPP 的场具有很好的束缚性;通过指数形式函数拟合近场光学图像中的线截面数据(图 32c),得到 SPP 的传播距离约为 $2.5\ \mu\text{m}$ 。2005 年,Ditlbacher 等研究了采用了化学方法合成的单晶银纳米线中 SPP 的传播,在这里 SPP 的传播距离可达到 $10.1\ \mu\text{m}$,与采用 FIB 技术制备而成的多晶金纳米线相比得到了很大的提

高^[174]。此外, Berini 等提出利用均匀介质背景中金属薄膜上下两个表面的激元模式会相互作用, 产生一类特殊的耦合模, 即长程 SPP 模式(Long Range SPP, LRSPP)^[175]。实验和理论研究表明, 在激发

光波长为 1 550 nm 时, 这种耦合 SPP 在厚度和宽度分别为 20 nm 和 2 μm 的条状银薄膜中的传播距离可达 13.57 mm^[176,177], 但是这种结构对场的束缚性较差。

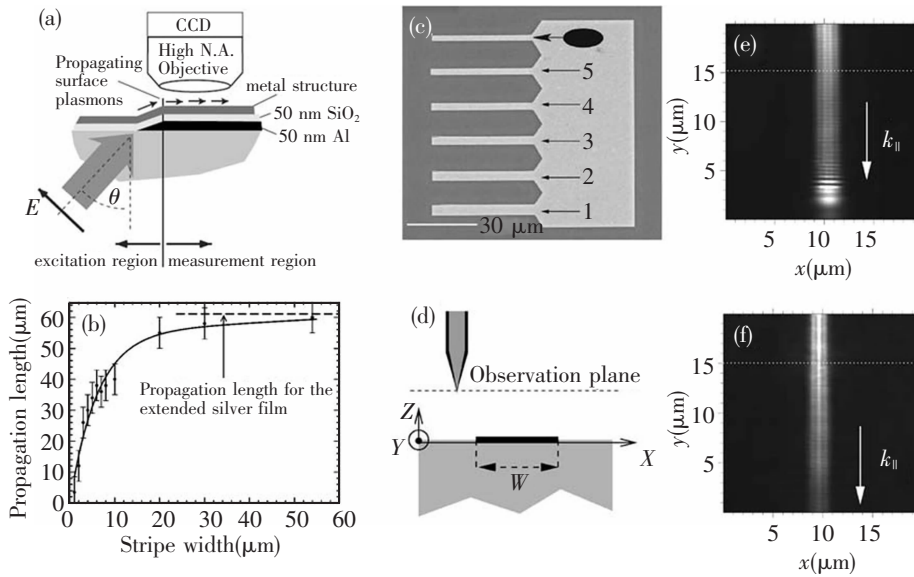


图 31 (a)棱镜耦合机制激发条状金属薄膜中的 SPP 示意图;(b)SPP 传播距离随条状金属薄膜的宽度变化。(c)条状金属薄膜波导扫描电子显微镜图像;(d)用于表征 SPP 场强分布的实验示意图;(e)和(f)分别为宽度 3.5 微米和 2.5 微米的条状金薄膜的近场光学图。(a,b 图摘自文献[148];c,d,e,f 摘自文献[168])

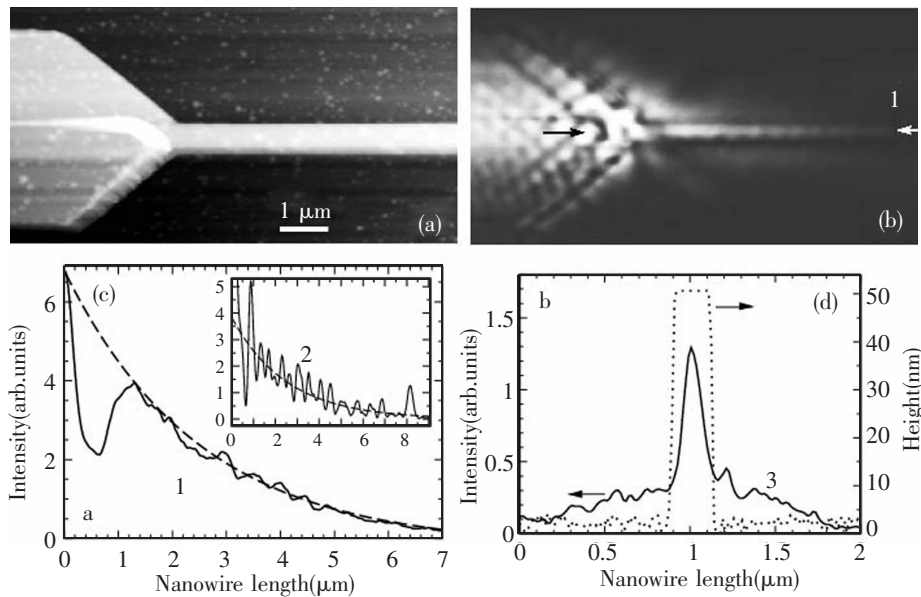


图 32 (a)和(b)分别为长 20 μm,宽 200 nm 的金纳米线形貌图和激发光波长 800 nm 时的近场光学图像;(c)和(d)为近场光学图像中的线截面数据。(图摘自文献[173])

我们知道, 纳米金属颗粒支持 LSP 共振。当两个纳米金属颗粒的间距处在近场范围内, LSP 共振发生耦合而形成传播的 SPP 模式。利用这一特性,

Quinten 等首先研究了直径为 50 nm 的球状银颗粒组成的一维链结构中 SPP 模式在此链状结构中的传播。研究表明, 当银球颗粒间距约为 75 nm 时, 由

波长 488 nm 激发的局域化 SPP 模式传播距离约为 $0.9 \mu\text{m}$ ^[178]。随后 Maier 等人实验研究了银纳米棒 (尺寸为 $90 \text{ nm} \times 30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$, 间距为 50 nm) 组成的一维波导中电磁场能量的传输特性。他们使用波长 570 nm 的激光 (对应于单个银纳米棒的等离激元共振波长), 通过光纤探针尖来近场激发银纳米棒的局域 SPP, 利用分散在波导四周的荧光聚合物球来探测银纳米棒之间的能量传递, 结果表明耦合 SPP 模式的传播距离约为 500 nm ^[179]。一维金属纳米颗粒链状结构所支持的 SPP 特性与 Takahara 等人计算的金属纳米圆柱体波导^[180]中的情况非常类似: 对 SPP 场具有亚波长尺度的强束缚性, 传播距离仅为数百纳米。

SPP 波导亦可通过金属缝隙, 即金属/介质/金属结构来实现。在这类波导中, 两个界面的 SPP 会耦合, 形成被限制在介质核心层中的缝隙 SPP 模式^[131, 181, 182]。在缝隙宽度为 50 nm 、激发光波长 1550 nm 时, 其典型传播距离约为 $10 \mu\text{m}$ 。金属缝隙波导还存在着另一类几何形态简单的结构, 即 V-型金属槽结构。理论分析表明, 在 V-型金属槽的底部存在着一类束缚模; 在 V-型槽底部和 V-型槽斜面上传播的 SPP 模式相位不匹配, SPP 模式会被很好地限制在底部而不会在横向扩展, 从而提供亚波长尺度的模式限制^[183, 184]。Bozhevolnyi 等^[185]利用进场扫描光学显微镜技术, 研究了在宽 $0.6 \mu\text{m}$ 、深 $1 \mu\text{m}$ 的金 V-型槽中传播的 SPP, 实验结果如图 33 所示。在近红外通讯波段, 该结构支持的 SPP 的传播距离约为 $100 \mu\text{m}$, 模式宽度约为 $1.1 \mu\text{m}$ (见图 29c)。如图 34 所示, 利用 V-型金属槽结构中 SPP 的长程传输特性, 他们成功实现了如波导分拨器、干涉器以及环形谐振器等光子元件^[186]。最近, 与 V-形槽几何形态相对的 Δ -楔形 (Wedge) 金属结构也已经在理论^[187]和实验上^[188, 189]被证明可作为性能良好的 SPP 波导, 在通讯波段 SPP 在高 $6 \mu\text{m}$ 、夹角 70° 的 Δ -楔形中的传播距离约为 $120 \mu\text{m}$, 模式的宽度约为 $1.3 \mu\text{m}$ 。

SPP 在金属/介质界面的有效折射率高于在金属/空气界面的有效折射率。利用这一特性可以实现一类新型的介质加载型 SPP 波导 (Dielectric Loaded SPP Waveguide, DLSPW)^[190~192]。该类波导的几何形态非常简单, 就是在金属薄膜表面形成一层有限宽度的介质薄膜, 提供对激元模式的束缚, 其物理机制类似于传统的光纤。在厚度为 50

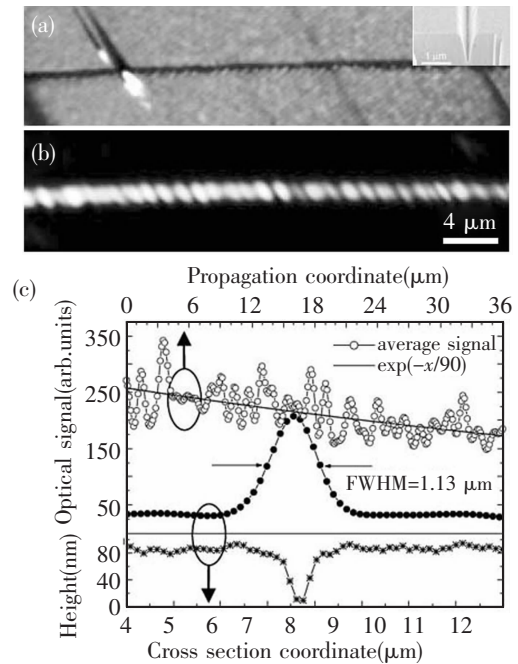


图 33 (a) 宽 $0.6 \mu\text{m}$ 、深 $1 \mu\text{m}$ 的 V-型槽 AFM 形貌图, 其中插图为 V-型槽横截面的 SEM 照片; (b) 激发光波长为 1550 nm 时, 近场扫描光学图像; (c) 为形貌图和近场光学图像中的线截面数据。(图摘自文献^[185])

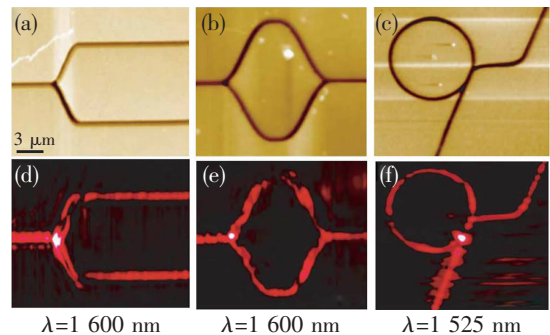


图 34 (a)、(b) 和 (c) 分别为分拨器、干涉器和环形谐振器形貌图; (d)、(e) 和 (f) 则为相应器件的近场扫描光学图像。(图摘自文献^[186])

nm 的金膜表面形成宽 600 nm 、高 600 nm 的 PMMA 介质薄膜所组成的波导中, 激发光波长为 1550 nm 时 SPP 的传播距离约为 $50 \mu\text{m}$ ^[193]。如图 35 所示, 基于介质加载型 SPP 波导制备的光子元件, 如 S 型弯折、Y 型分拨器、Bragg 反射器、定向耦合器及环形谐振器等, 也在实验上获得了成功^[194~197]。

最近, 张翔研究组提出了一类具有亚波长尺度的强束缚性和长传输距离的波导结构^[198]。如图 36a 所示, 这种波导由一个高介电常数的介质纳米

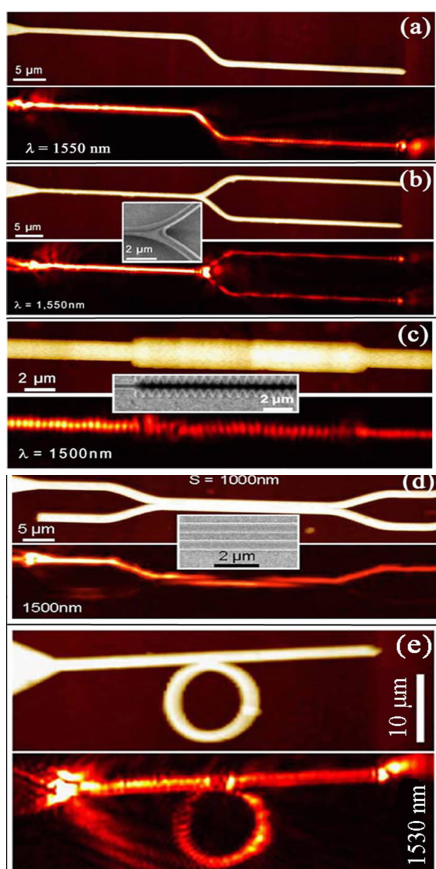


图 35 基于介质加载型 SPP 波导的光子器件的形貌图和近场扫描光学图像,其中(a)和(b)分别为 S 型弯折和 Y 型分拨器(图摘自文献[175]);(c)为 Bragg 反射器(图摘自文献[180]);(d)为定向耦合器(图摘自文献[181]);(e)为环形谐振器(图摘自文献[197])

棒平行的放置在靠近金属表面一定距离处组成。当介质纳米棒和金属面之间的距离很小时,介质棒中的波导模可以和金属/介质界面上的 SPP 模相互耦合形成被强束缚在介质棒与金属表面空隙中的混合模(见图 36b 和 c)。通过改变介质棒的直径和空隙间距,在激发光波长 1550 nm 时,其传播距离最远可达 150 μm。

3.8 金属纳米颗粒阵列中的局域表面等离激元远场耦合效应

如果把金属纳米颗粒排列成二聚体、一维链或二维阵列,LSP 共振激发下颗粒间的近场(消逝场)或远场(传播辐射场)可以发生相互作用,产生一系列新的集体效应。例如,近场相互作用可以导致单粒子 LSP 的共振频率发生移动和劈裂;对于金属纳米颗粒的二

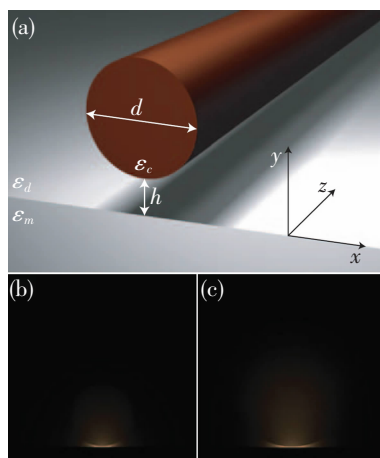


图 36 (a)混合模波导结构示意图。(b)和(c)分别为 $[d, h]=[200, 2]$ 纳米和 $[400, 2]$ 纳米时的电磁场能量密度分布图。(图摘自文献[198])

聚体而言,当入射光的偏振方向平行于二聚体的长轴时,粒子间近场耦合使单粒子偶极子 LSP 频率红移;而当入射光偏振方向垂直于二聚体的长轴时,会使得单粒子偶极子 LSP 频率蓝移^[199]。从物理上看,当电场平行于二聚体的长轴时,左、右粒子电荷相互吸引导致单粒子中电荷共振恢复力减弱(图 37b);而当电场垂直于二聚体的长轴时,这种吸引力导致单粒子中电荷共振的恢复力增强(图 37c)。使用类似于原子中电子态的杂化化的 LSP 杂化模型,也可以定量地描述这种光谱移动特性^[200]。对应于图 37b 所示情况,偶极子 LSP 频率的移动量随着粒子间距增加而呈近似指数减小^[201,202]。

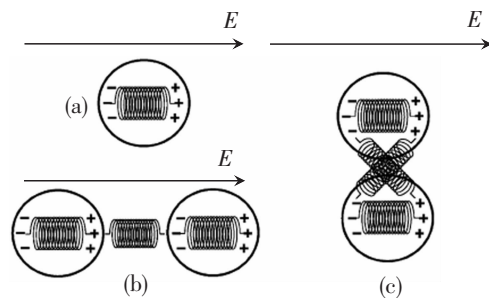


图 37 金属纳米颗粒构成的二聚体间偶极子相互作用。(a)单粒子偶极子共振。电场平行于(b)和垂直于(c)二聚体长轴时的情形。(图摘自文献[199])

由金属纳米颗粒密排形成一维周期性链时,体系支持两种类型的 SPP 共振模式^[203]。当入射光的偏振方向平行于链轴时,会形成纵向 SPP 共振模,其电荷分布如图 38a 所示;当入射光偏振方向垂直于链轴时,则会形成横向 SPP 共振模,其电荷分布

如图 38b 所示。和二聚体的情况相似,由于粒子间近场相互作用,纵向共振模相对于单粒子的 LSP 发生红移,而横向共振模则表现为蓝移^[204]。前面提到,一维金属纳米颗粒链可以作为波导用于光信号的传输;在颗粒密集排列时,强烈的近场相互作用能够把电磁场的能量从一个颗粒沿着链的方向转移到邻近的颗粒附近。这种波导的优点是在横向能够突破光的衍射极限^[179]。在二维金属纳米颗粒阵列中,粒子间 LSP 相互作用也会使单粒子的 LSP 共振产生移动,究竟是蓝移还是红移主要取决于颗粒的间距^[205,206]。若入射光偏振方向平行于颗粒所在平面,并且当颗粒间距远小于单粒子 LSP 波长时,偶极子近场相互作用产生共振频率的红移。

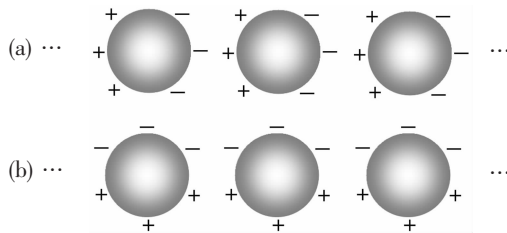


图 38 一维金属纳米球链中纵向(a)和横向(b)偶极子共振模

值得注意的是,当金属纳米粒子的间距较大时,尽管近场耦合很快减弱,但单粒子 LSP 仍然可以与

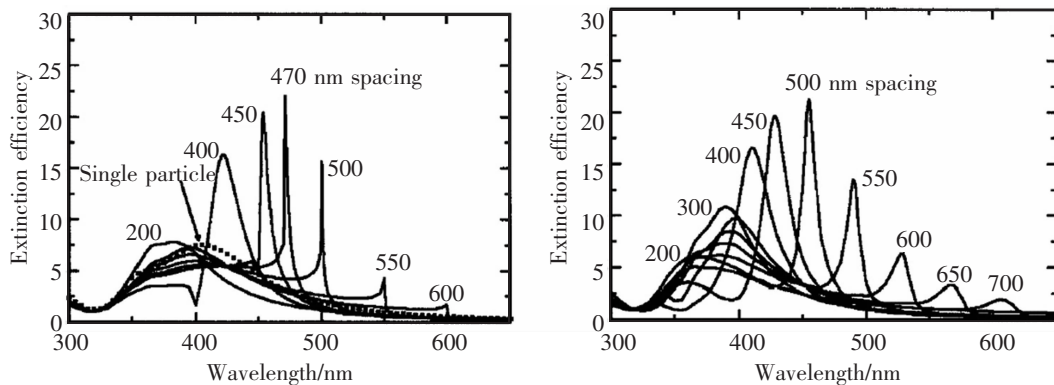


图 39 左图和右图分别为理论计算的一维和二维六角密堆银球阵列的消光谱。银球的半径为 50 纳米。粒子间距(阵列周期)的改变如图中所示。(图摘自文献^[208])

实验上往往需要一个衬底支撑金属纳米颗粒阵列;衬底材料和空气在折射率上的不匹配会使得杂化耦合模变得复杂。最近 Barnes 研究组通过折射率匹配以提高金属纳米颗粒环境媒质的均匀性,杂化窄带耦合模在实验上被清楚地观测到^[212],如图 40 所示。非匹配折射率环境下(下图),在 720 nm

周期阵列的衍射波之间发生相互作用,产生新的集体现象。例如,最近的理论研究预测^[207~210],当入射光的波长接近于阵列周期时,会在单粒子 LSP 附近出现一带宽极窄的共振模(图 39),这一现象实际上与金属纳米颗粒周期阵列中 Wood 反常紧密相关。当 Wood 反常出现时,衍射光波消失,其原因是由于空气和衬底环境中的色散关系不同,衍射光不容许越过颗粒阵列所在面(进入空气或者衬底),对应着 Rayleigh 截至波长(λ_R)^[211]。因此一般情况下存在两种 Rayleigh 截至波长,分布是对应于空气衍射波的消失和衬底衍射波的消失^[211]。对于晶格常数为 a 的正方点阵而言,当入射面通过点阵的基矢时 λ_R 的表达式为

$$\lambda_{R-m}^{air} = \frac{a}{m} [1 \pm \sin\theta]$$

$$\lambda_{R-m}^{sub} = \frac{a}{m} [n_s \pm \sin\theta] \quad (26)$$

式中为 θ 入射角, m 取整数, n_s 表示衬底的折射率。当入射光的波长满足 Rayleigh 截至波长时,其中的一列衍射波将贴着衬底面传播,从而能够与整个阵列中的金属纳米颗粒相互作用。因此,如果 λ_R 与 LSP 的共振波长比较靠近,将导致入射波的能量在一个极窄的线宽范围内极大地转变为 LSP 的能量,形成一种杂化的窄带耦合模^[209]。

附近可以看到一个宽带的透射谷,它源于金纳米椭球的 LSP 共振。图中给出的是相同尺寸的金纳米颗粒排列成不同周期的二维正方点阵的透射谱线。而在环境折射率匹配时(上图),在宽带透射谷背景中观测到一窄带的特征谱出现在 Wood 反常(图中竖直的虚线)附近。这些窄带的特征谱是在 Wood

反常出现时沿阵列表面传播的衍射波与单粒子 LSP 共振相互耦合的结果。

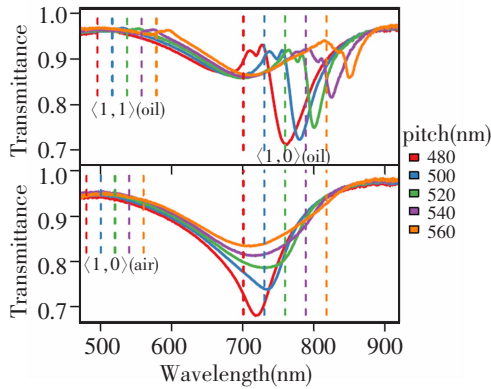


图 40 上图和下图分别是金纳米椭球的正方阵列在均匀和非均匀折射率环境下垂直入射时的透射谱。入射光的偏振方向平行于椭球的长轴。金纳米椭球位于玻璃衬底上,而椭球三个轴的尺寸为 100/90/35 nm。阵列的周期(pitch)如图所示,竖直虚线表示不同阶 Wood 反常的位置随周期的变化。上图中采用了一种折射率为 1.46 的油浸没纳米椭球,以匹配衬底的折射率。下图是颗粒处于空气中的情况。(图摘自文献[212])

通过巧妙地设计金属纳米颗粒的形状和调节 Wood 反常的位置, Kravets 等也从实验上证实了杂化窄带耦合模的存在^[213]。与前面介绍的实验不同的是,这个实验没有使用折射率匹配的均匀环境介质,而是在不同的入射角下进行测量。通过改变入射角,使得空气中最低阶的 Wood 反常(λ_{R-1}^{air})被调谐至金纳米柱二聚体的 LSP 共振附近(600 nm)时,消光谱中出现了一个非常尖锐共振峰,如图 41 所示。这个窄带消光峰同样是 Wood 反常出现时衍射到空气中沿阵列表面传播的光波和二聚体的 LSP 共振相互耦合的结果。另外,玻璃衬底中最低阶 Wood 反常(λ_{R-1}^{sub})附近也有一个消光峰出现,但是它的强度很弱。这是因为衬底中 Wood 反常的位置和二聚体 LSP 共振的位置相隔较远,使衍射到玻璃衬底中沿阵列表面传播的光波和二聚体 LSP 共振相互耦合的强度减弱所致。

周期阵列的衍射波和单粒子 LSP 共振耦合可以使单粒子 LSP 的线宽变窄,表明通过这种耦合方式可以提高单粒子 LSP 的品质因子^[214~217],以及增强粒子周围的电磁场^[218]。例如,对一个直径和高度分别为 180 和 40 nm 的孤立金纳米盘而言,在 LSP 共振处($\lambda = 930$ nm),其周围电场强度的最大

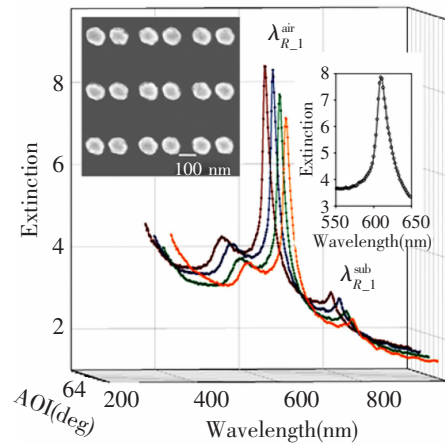


图 41 金纳米柱二聚体的正方阵列(见左插图)在入射角(AOI)为 62°(黄色线)、64°(绿色线)、66°(蓝色线)和 69°(棕色线)时的消光谱。入射光的偏振方向平行于二聚体的长轴。右插图为 AOI=64°时峰值附近放大的消光谱。图中 λ_{R-1}^{air} 和 λ_{R-1}^{sub} 表示空气和玻璃衬底中最低阶 Wood 反常时衍射波的波长。纳米柱位于玻璃衬底上,其直径和高度分别为 108 和 90 nm,阵列周期为 320 nm。(图摘自文献[213])

值约为入射光强度的 240 倍。但是当这些纳米盘排列成周期为 640 nm 正方阵列(图 42a)时,纳米盘周围的电场强度在杂化窄带耦合模共振处($\lambda = 982$ nm)能够增强到 2 400 倍(图 42b)。如此大的电场增强效应将使杂化窄带耦合模在许多领域有更加广泛的应用。最近,这种杂化窄带耦合模被成功地应用于增强和定向荧光发射^[219]。

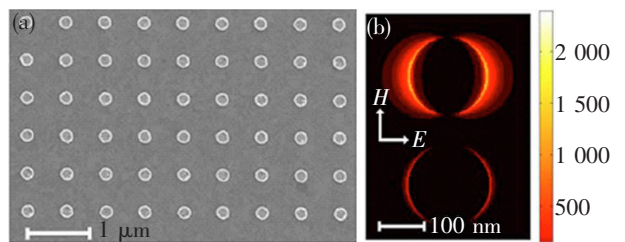


图 42 (a)金纳米盘正方阵列的电子扫描显微照片。纳米盘位于玻璃衬底上,其直径和高度分别为 180 和 40 nm,周期为 640 nm。(b)上部分是在杂化窄带耦合模共振处($\lambda = 982$ nm)阵列中一个纳米盘周围的电场强度分布。下部分为在单粒子 LSP 共振处($\lambda = 930$ nm)一个孤立纳米盘周围的电场强度分布。(图摘自文献[218])

4 表面等离极化激元的量子效应

对于两粒子系统,如果其量子力学波函数不能够分解成两个单粒子波函数的乘积,我们就判断两粒子态是纠缠的。从实验上实现光子的纠缠相对比较容易,比如一个光子在一个非线性晶体中通过参量下转换过程变成一对光子,这个过程能量是守恒的,而且自旋也是守恒的,即一对光子偏振是相互垂直的。Altewischer 等^[219]首先研究了金属“渔网”纳米对光子纠缠的影响。前面提到,EOT 效应是光子借助金属渔网结构的倒格矢激发 SPP,而 SPP 隧穿小孔阵列后在另一侧再次以光子的形式发射出来。Altewischer 等通过同时光子计数测量发现,当其中的一个(或者一对)经过这一转变过程,原来纠缠的光子仍然保持良好的纠缠性,从而证明了 SPP 具有的真实量子特性。

另一方面,量子计算和量子信息处理引发了人们对实现单个发光体与光子之间强相干耦合的广泛兴趣^[220,221]。对于纳米尺度的发光体如量子点,由于其尺度与光波波长相差两个数量级,导致两者之间的相互作用距离非常短。人们已经提出了实现单个发光体与光子耦合的机制,耦合强度接近腔量子电动力学强耦合范围^[222~225],并在最近在芯片上观测到微波波段这种强耦合效应^[225]。

最近,Lukin 研究组^[226]提出了一种可以在光频段实现单个发光体与导体表面 SPP 模式的强耦合相互作用,利用这种强耦合使得发光体辐射出的光子能量有效地转化为导电纳米线上传播的 SPP 模式。我们知道,用波矢 k 标记的沿导电纳米线传播的 SPP 模式构成连续态,尽管纳米线的半径(R)远小于光波长,但由于 SPP 所具有的良好局域性和导模特性,使得 SPP 的波长极大减小,即 $\lambda_{\text{SPP}} \propto 1/k \propto R$,而有效相互作用面积 $A_{\text{eff}} \propto R^2$ 。SPP 场的高度约束导致 SPP 模与纳米线附近偶级跃迁发光体之间耦合强度的显著提高, $g \propto \sqrt{A_{\text{eff}}}$ 。另一方面,SPP 群速度的减小也导致态密度的进一步增加, $D(\omega) \propto 1/R$ 。考虑这些因素之后,自发辐射而形成 SPP 的几率:

$$\Gamma_{\text{SPP}} \sim g^2(\omega) D(\omega) \propto \left(\frac{\lambda_0}{R}\right)^3 \quad (27)$$

这一几率远大于向其它可能通道的辐射几率 Γ' 。后者从物理上讲包括向自由空间辐射和由于导体存

在欧姆损耗而产生的非辐射损耗两部分。考虑这部分损耗,可以引入一个有效 Purcell 因子: $P = \Gamma/\Gamma'$ 。对于上述的体系, $P > 10^3$ 。相比之下,纳米光纤由于不能够将光约束在衍射极限以下而使得 $P \leq 1$ ^[227]。

由于利用纳米线能够极大地把自发辐射的能量收集起来转变成 SPP 的能量,金属纳米线的作用类似于一个高效的透镜。考虑到借助 SPP 并不适合远距离能量传输,Lukin 等^[226]提出采用一个靠近的介质波导在把能量耦合出来,从而可以形成一个单光子辐射源(图 43)。作者通过理论上的计算得出在优化情况下单光子效率可以达到 95% 以上。

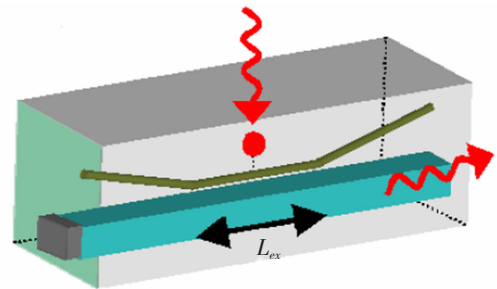


图 43 受激量子点辐射出的光子与纳米线 SPP 模式耦合。当 SPP 的倏失场与附近的介质波导耦合之后,就能形成一个有效的单光子源。(图摘自文献^[226])

和电子晶体管类似,光子晶体管通过非线性光学效应,利用一束“门”光场来控制另一束“信号”光的传播^[228]。其极限为单光子晶体管,即利用单光子来控制信号光。单光子晶体管在光学通讯、光学计算^[229]、量子信息处理^[230]等领域有很多重要的应用。然而要实现单光子晶体管却面对很大挑战,原因是单光子非线性效应非常弱^[228]。

基于上述系统,Lukin 研究组最近进一步提出设计单光子晶体管的思路,其思想融合了单量子 SPP 和量子光学的概念^[231]。假设纳米线附近存在单个二能级辐射源(如图 44 所示),SPP 的传播可以通过与该辐射源相互作用而被调控。当入射能量较低时,互作用接近单位概率,位于纳米线附近辐射体的散射性质与单光子情形类似,单光子的反射率很高;在高入射能量下,辐射体的响应接近饱和,入射光子可以高透射率通过。饱和情况下 Rabi 频率 $\Omega_c \sim \Gamma$ 。在高 Purcell 因子极限下,Rabi 频率对应于单量子的开关能 $\hbar\omega$ 。

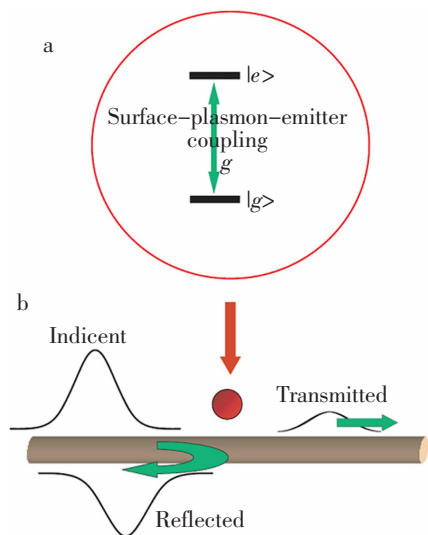


图 44 二能级发光体与导电纳米线的 SPP 模式相互作用所引起的对入射光子的反射和透射效应。(图摘自文献[231])

与光子类似, SPP 亦具有量子特性。2007 年, Lukin 组利用单光子激发单量子点, 进而激发金属纳米线上的 SPP 电磁模式, 成功地实现了单量子 SPP 的产生^[232]。实验中他们将发光源的量子点旋涂到银纳

米线附近[图 45(a)]; 当入射光激发银纳米线附近的量子点时, 量子点自发辐射能量将被直接耦合到纳米线上而形成沿着纳米线轴向传播的 SPP 模式; 当 SPP 传播至纳米线末端时发生散射, 重新转变成自由出射光子。通过量子点辐射荧光和纳米线末端辐射光子的关联函数的测量, Lukin 等证实了金属纳米线中单个量子化 SPP 的产生。这项工作对深入研究 SPP 的一些基本量子特性来说无疑是一个突破。

单量子 SPP 亦具有波粒二象性。最近, Jelezko 和 Wrachtrup 研究组进一步从实验上观测到了单量子 SPP 的粒子性和波动性^[233]。实验中他们采用的单个 SPP 的激发方法与 Lukin 研究组所采用的方法^[232]类似: 先将氮空穴色心掺杂进纳米金刚石晶体中, 并进一步旋涂到银纳米线表面(图 46)。在这里, 氮空穴色心起到了受激发出荧光的作用。当入射光子被氮空穴色心吸收后, 色心自发辐射产生荧光光子, 并进一步被转变为沿着银纳米线表面传播的 SPP 模式。

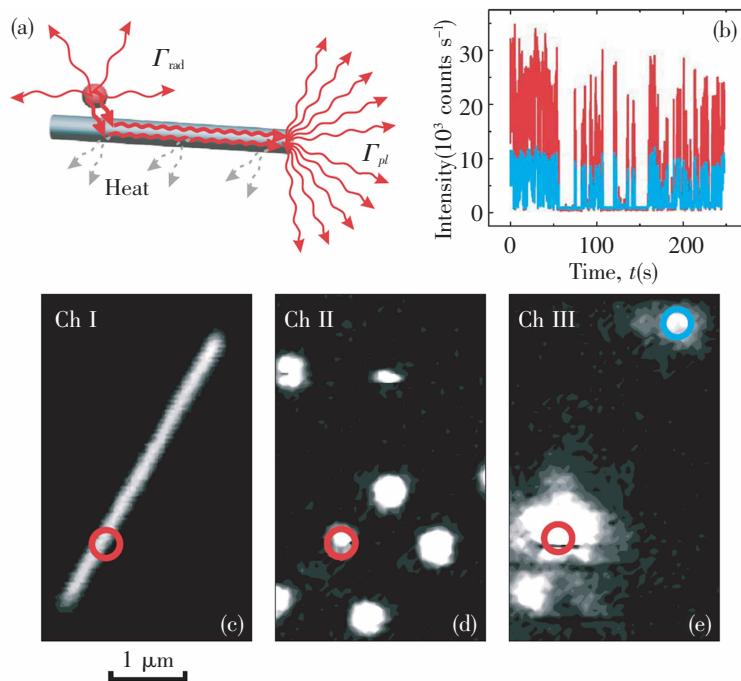


图 45 (a) 单个 SPP 激发的物理过程示意图; (b) 量子点发射光子和 SPP 在纳米线端面散射产生的荧光光子随时间的计数。可以看到这两个过程是同步的; (c) 纳米线的共聚焦显微像(红圈处为激发 SPP 的量子点位置); (d) 量子点荧光的共聚焦显微像; (e) 量子点发射出的荧光激发 SPP 在纳米线端面散射的共聚焦像(蓝圈处为银纳米线的端面)。(图摘自文献[232])

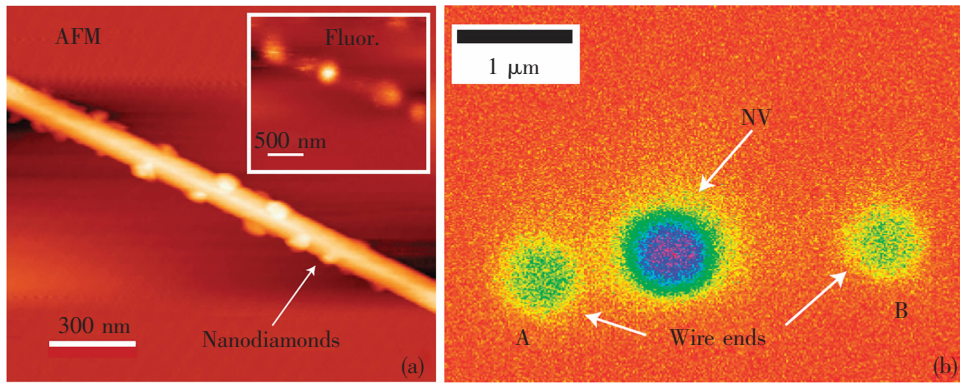


图 46 (a)附着有掺氮空穴色心纳米金刚石晶体银纳米线的 AFM 像(插图为色心的荧光成像);(b)单个氮空穴色心耦合到银纳米线激发 SPP 后的荧光成像。(图摘自文献[233])

我们先来了解一下量子光学中著名的 Hanbury Brown-Twiss 实验^[234]。我们知道,在经典情况下当一束光波经过分束器时会被同时分成透射光和反射光,如果我们在透射光和反射光出射位置分别放置两个光子计数器,并把这两个计数器同一时刻记录到接收的光子称为记录到一个同时性事件,很容易理解,我们最后记录到的同时性事件的概率 P_C 将满足不等式:

$$P_C \geq P_1 P_2 \quad (28)$$

这里的 P_1, P_2 分别对应两个计数器探头接收到光子的概率。

然而在量子光学中,上述实验将会观测到截然不同的结果。如果我们用单光子源来替换先前经典情况下入射的“光波”,会发现计数器最终记录的同时性事件的概率为^[235]

$$P_C = 0 \quad (29)$$

这意味着单光子经过分束器时不会像波那样被等分,而是会像粒子一样选择一条特定的路径出射,并被计数器接收到。从量子力学的角度来看,单光子的波函数代表着态空间某个特定量子态,而透射和

反射路径分别代表着这个态空间中的两个本征态 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 。当我们利用计数器对单光子进行探测时,原先不确定的波函数量子态会发生塌缩,投影到某个特定的本征态上,这就使得在观察结果中,单光子的行为会像粒子一样要么从分束器中透射过去,要么被反射,而不会在两个计数器上同时记录到单光子的信息。

Jelezko 和 Wrachtrup 研究组验证单量子 SPP 粒子性的方法与 Hanbury Brown-Twiss 实验类似。当氮空穴色心处激发出单量子 SPP 后,SPP 可以选择沿着银纳米线轴向向左或向右传播,如图 47(a)所示。此时向左和向右传播路径对应于单光子实验中经过分束器后的透射和反射路径。如果在银纳米线的两个末端分别放上光子计数器,实验发现此时记录到的同时性事件的概率 P_C 也为 0。在相应的二阶自关联函数中可以看到,在零延时位置同时性峰的消失,如图 47(b)所示。这就说明单量子 SPP 的行为也具有粒子性,会选择性地向着银纳米线的某个特定端面传播。

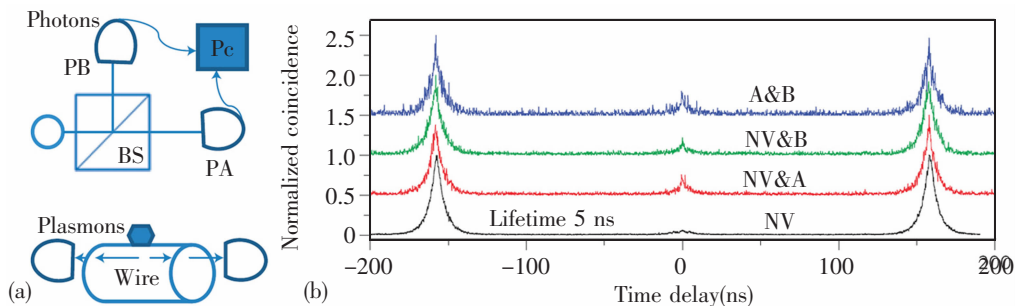


图 47 单量子 SPP 的亚伯松统计。(a)针对单光子(上)和单量子 SPP 的 Hanbury Brown-Twiss 实验设计示意图;(b)两个光子计数器得到的二阶自关联函数。零时延位置同时性峰的消失验证了单量子 SPP 的粒子性。(图摘自文献[233])

为了验证单量子 SPP 的波动性, Jelezko 和 Wrachtrup 研究组所采用的方法类似于 Mach-Zehnder 干涉仪中的单光子干涉实验。在这里[见图 48(a)], 氮空穴色心与银纳米线耦合产生单量子 SPP 的位置相当于 Mach-Zehnder 干涉仪里的第一个分束器, 而向左传播的 SPP 遇到端面会被反射并最终在右端面与向右传播的 SPP 发生干涉, 此时银纳米线的右端面相当于 Mach-Zehnder 干涉仪的第二个分束器。由于荧光光子是一个包含不同谱分量的波包, 这意味着在银纳米线中有不同波长的 SPP

分量, 其传播常数的差别导致在端面发生干涉时相位差的不同。因此, 银纳米线端面辐射出的荧光强度可以用如下的公式来描述:

$$I(\omega) = E_1(\omega)^2 + E_2(\omega)^2 + 2E_1(\omega)E_2(\omega)\cos[2k(\omega)d + \varphi_R] \quad (30)$$

公式中的 $E_1(\omega)$, $E_2(\omega)$ 分别代表端面上直接传播过来的和反射过来的 SPP 电场振幅, $k(\omega)$ 代表波矢, φ_R 代表相位差。图 48(b) 给出了银纳米线两个端面上荧光强度的干涉形状分布, 从而证实了单量子 SPP 的波动属性。

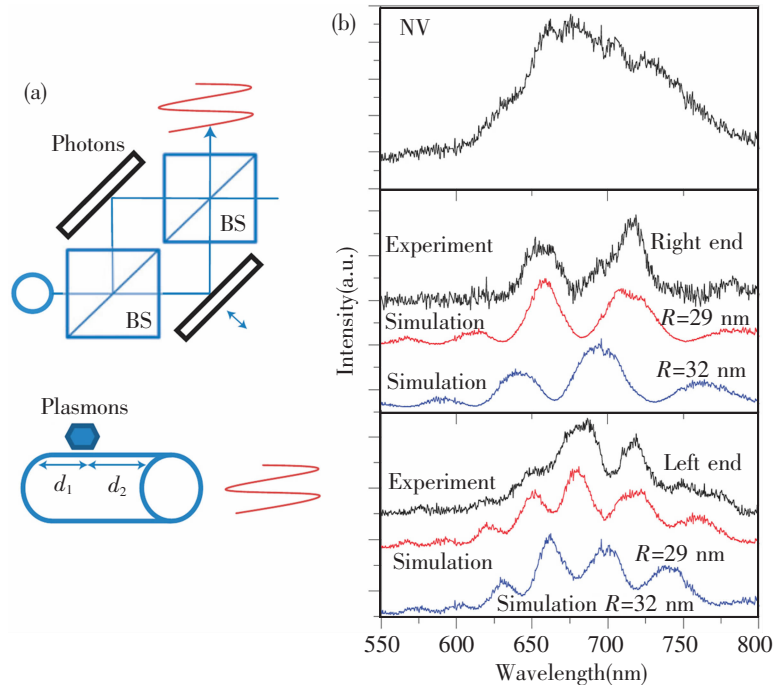


图 48 单量子 SPP 的自干涉实验。(a)自干涉实验的示意图;(b)上:氮空穴色心的荧光谱;中:银纳米线右端面的荧光强度;下:银纳米线左端面的荧光强度。(图摘自文献[233])

5 金属微纳结构的制备技术

由于受早期制作工艺水平的限制,微结构金属材料的 SPP 的众多特性未显露出来。随着现代微纳加工技术的长足发展,重新唤起了人们对 SPP 的研究兴趣。例如,2001 年 Shellby 等人实验上采用开口共振环和金属导线组成周期结构,证实该结构具有负折射效应^[100],随后人们发展多种技术手段,研制出不同波段的具有亚波长结构的超构材料 (metamaterials)。下面介绍目前国际上常用的几种制备方法。

1) 光刻法 (optical lithography, OL)

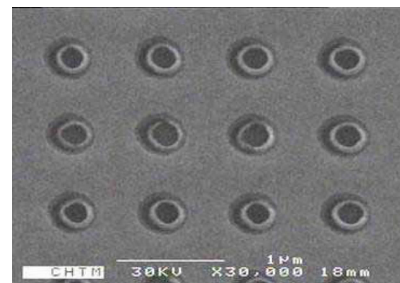


图 49 具有圆形孔阵列的 Au-Al₂O₃-Au 夹心结构的负折射超构材料的 SEM 照片。(图摘自文献[237])

OL 是集成电路工业所广泛采用的制备技术。这种技术是基于两束或多束相干光束干涉形成的图案的叠加。目前,光学刻蚀法仍在不断发展,采取一

些新的手段可以将分辨率进一步提高。作为一种并行技术,光刻技术具有费用低、样品面积大、产量高的特点。人们采用光刻技术制备出共振波长在 $5\ \mu\text{m}$ 和 $1.2\ \mu\text{m}$ 的具有磁响应的超构材料^[118,236],而在近红外区的负折射材料制备方面也有报道^[123,237]。

2) 电子束曝光技术 (electron-beam lithography, EBL)

EBL 是制备二维 (2D) 微结构常用的制备方法之一^[124,125,238]。在金属纳米结构制备中,由于电子

束线宽在纳米量级,使得这种技术有极高的分辨率。由于 EBL 技术能够提供亚波长的分辨率和几乎任意灵活的图案,所以国际上这种技术的使用非常普遍。过去的几年,许多研究组利用 EBL 成功制备了不同结构的超构材料。图 50a 为 Enkrich 等^[119]制备的开口共振金环结构阵列,其最小特征尺寸为 $50\ \text{nm}$;图 40b 为 Dolling 等^[239]制备的渔网结构的超构材料。EBL 是一个串行过程,电子束必须扫描整个样品表面区域。

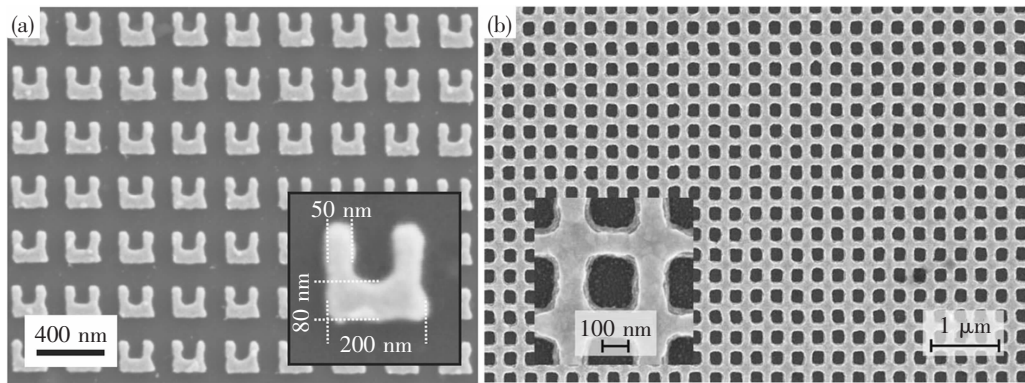


图 50 采用 EBL 方法制备得到的 (a) 开口共振金环 (图摘自文献^[102]) 和 (b) 金属渔网结构 (图摘自文献^[239]) 的扫描电子显微镜照片

利用 EBL 技术,通过金属/介质多次层沉积与剥离 (lift-off),可以制备出三维结构。一般情况下这类结构的侧面具有一定的倾斜度 (典型的与衬底法线有 10° 左右的夹角)。Giessen 研究组利用所谓“叠层” (layer-by-layer) 技术,采用光敏聚合物 (PC403) 使得层内平整化,成功地解决了这个问题^[240]。图 51 为他们所制备得到的四层 SRR 结构超构材料。尽管叠层技术能够实现平整化和层与层校准,但这种方法的成功还与其它工艺过程有密切的依赖性。另外,这种方法本身非常昂贵、产量低。在制备需要非常小的周期 (接近或小于 $300\ \text{nm}$) 和非常精细的特征尺寸时,这种方法仍有挑战性。

3) 聚焦离子束技术 (focused-ion beam, FIB)

FIB 也是一种常用的微加工手段,在微米或纳米尺度上加工或改性材料方面有着重要的应用。它是利用聚焦的重离子把样品表面原子溅射出来,或者使重离子注入样品表面几十个纳米的范围内,使表面成非晶态。FIB 具有省时高效的特点,与 EBL 技术相比不需要后续处理。FIB 除了选材上的限制之外,产量低也是其缺点之一。FIB 技术在制备超

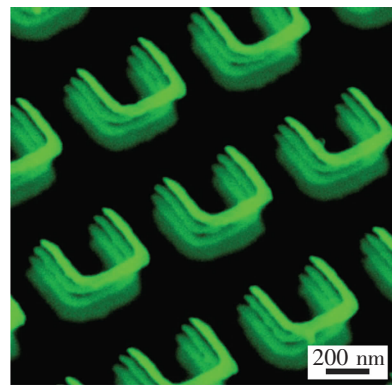


图 51 四层 SRR 结构超构材料的 SEM 照片 (侧视图)。(图摘自文献^[240])

构材料方面也有着重要的应用^[241]。利用 FIB 也可以制备多层微结构材料。最近张翔研究组^[128]采用这一技术成功制备了亚波长结构的光学频段三维超构负折射材料 (图 52)。

4) 纳米压印技术 (nanoimprint lithography, NIL)

与采用光或电子诱导抗蚀剂反应来实现图案转移不同, NIL 技术通过压印使抗蚀剂机械变形,因

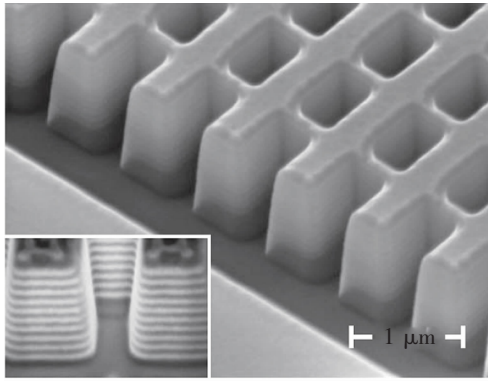


图 52 采用 FIB 技术制备得到的 21 层渔网结构的超构材料的 SEM 照片。(图摘自文献[128])

此这种技术的分辨率不受光源波长的限制,只与模板最小尺寸有关。纳米压印技术具有并行、高产率的特点。在近红外、中红外区超构电磁材料制备方面纳米压印已经有报道^[242,243]。图 53 为惠普实验室 Wu 等采用这一技术制备的超构材料,其结构单元为 4 个“L”形金属条所组成。纳米压印技术仍处于不断发展之中,在制备坚硬的模板方面仍有一定的挑战。

5) 纳米球刻印技术 (Nanosphere Lithography, NSL)

NSL 最初是用来制备二维纳米颗粒阵列^[244]。这种方法首先是通过自组装使单分散的胶体微球在平整衬底上排成六角密排的有序结构(二维胶体晶体);以此为掩膜沉积所需的材料,由于通过微球之间空隙的靶材沉积到衬底上,在去掉微球之后就在衬底上得到三角形纳米颗粒的二维有序阵列。在这种方法中,颗粒尺寸和间距可以通过控制胶体球的

尺寸实现控制。这种技术具有操作简单、成本低廉,缺点就是在模板质量不好的情况下会产生很多的缺陷。

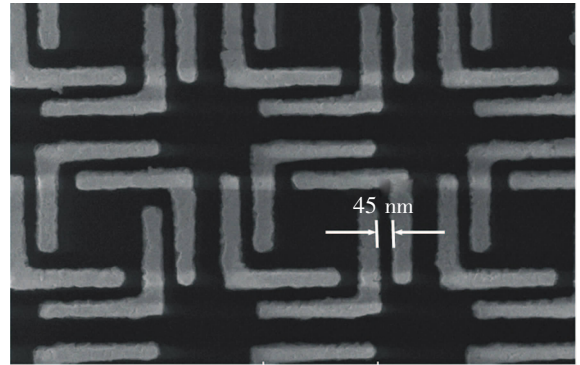


图 53 用纳米压印光刻制备的超构材料的 SEM 照片。(图摘自文献[242])

王振林研究组将 NSL 方法推广运用,制备出准三维表面等离激元晶体。他们在二维胶体晶体表面沉积一层数十纳米的金属膜,使得每个介质球表面形成金属半球壳,这些球壳相互连接(见图 54a)。他们从实验上观测到这类体系具有与平整金属“渔网”结构类似的增强透射效应^[54],而且可以通过改变微球尺寸和折射率实现对体系共振透射的调谐。他们最新的研究表明,在通过化学方法将胶体晶体腐蚀之后得到的由空心的金属球壳阵列构成的这种新型准三维表面等离激元晶体(见图 54b)不仅具有增强透射效应,更重要的是这类体系表现出更高的对环境折射率变化的敏感度,因此采用这一方法有可能研制出基于 SPP 激发的高灵敏的传感器件。

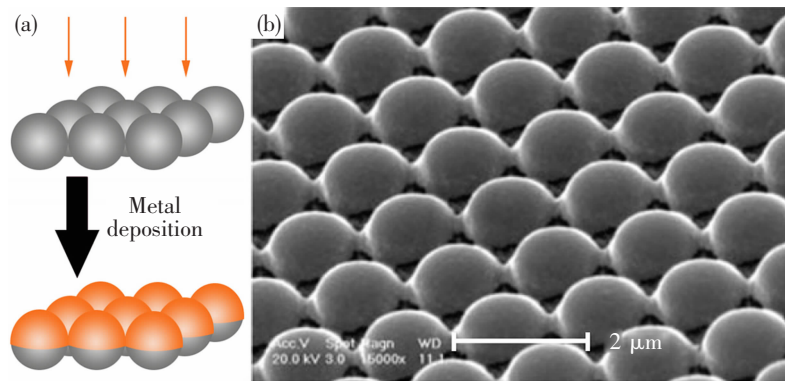


图 54 (a)准三维表面等离激元晶体的制备示意图及(b)SEM 照片。(图摘自文献[54])

Giessen 研究组同样采用由聚苯乙烯微球组成的二维胶体晶体为掩模,通过精确控制温度和加热时间,使聚苯乙烯微球之间的三角形空隙变成一个纳米孔,再通过旋转衬底(等价于旋转沉积物的溅射方向),使得通过微球之间的沉积物在衬底上的沉积位置随着模板的旋转而发生变化(图 55),从而在衬底上形成具有开口的金属纳米环结构^[245]。这一方法在实际应用中有一定的局限性,首先是对于模板的加热难于控制,其次需要不断地旋转衬底。

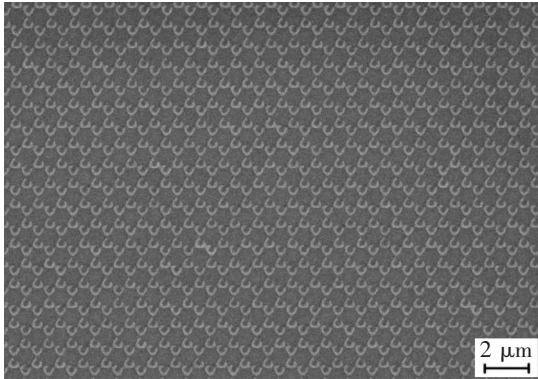


图 55 利用纳米球刻印技术制备得到的 SRR 阵列结构的 SEM 照片。(图摘自文献^[244])

微球刻印方法具有高效、成本低,且制备样品面积大的优点。对于制备具有磁共振的超构材料,不仅需要设计出实验上能够实现,而且还在于能否达

到数纳米的控制精度,这对于近红外区超构材料的制备是极为关键的。此外尽管三维胶体晶体在光子晶体制备方面有过很多的应用报道^[246],但这项技术在三维超构材料方面目前还有待探索。

5) 化学合成

除去以上介绍的物理制备方法,化学合成方法同样是一种制备金属纳米结构的重要手段之一。在金属、半导体等纳米颗粒的制备方面,化学合成方法早已有着广泛的应用^[17, 247~251]。相对于物理方法而言,化学合成方法在有关 SPP 研究方面有着其独特的优势。由于篇幅的限制,这里不详细展开,仅以金属纳米线 SPP 波导为例。由于利用化学合成方法制备出的金属纳米线具有单晶结构,此类金属纳米线波导具有长程传播距离。Ditlbacher 等^[154]通过与采用物理沉积形成的多晶金属层,进一步利用刻蚀方法获得的纳米线波导对比发现,SPP 在单晶银纳米线上由于具有更小的损耗,在传播到纳米线末端的 SPP 甚至能够与反射回来的 SPP 之间能够产生明显的干涉现象;而利用物理制备方法得到的多晶银纳米线不仅表面更加粗糙,SPP 的传播损耗也非常大,难以观察到类似的干涉现象。此外,Lukin 等也指出,利用化学合成方法制备的银纳米线波导具有更高的 SPP 转换效率^[232]。

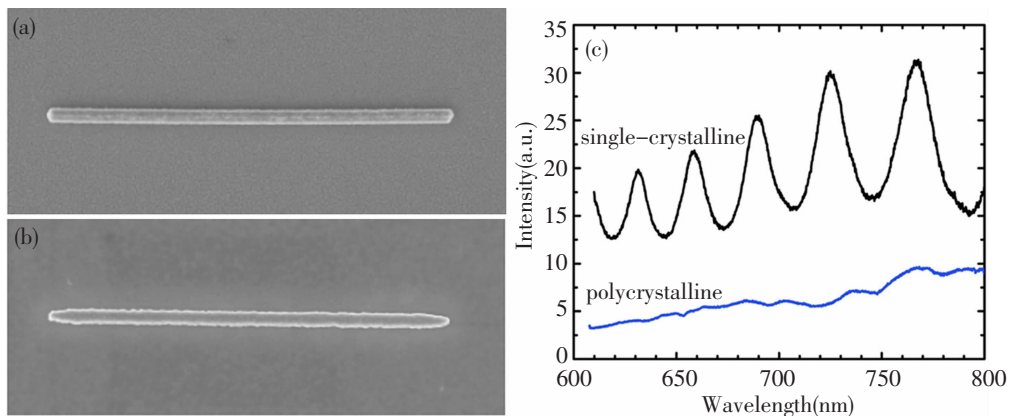


图 56 (a)利用化学方法合成的单晶银纳米线 SEM 照片;(b)利用电子束刻蚀(EBL)方法制备的多晶银纳米线 SEM 照片;(c)SPP 沿着银纳米线波导传播在末端的散射光的强度与波长的关系。可以看到,单晶纳米线由于具有较小的损耗,使得沿纳米线传播的 SPP 与末端反射 SPP 干涉,形成明显依赖于波长的调制特性,而多晶纳米线由于损耗过大而几乎看不到干涉现象。(图摘自文献^[174])

6 总结与展望

通过近十年的研究,基于 SP 的功能器件研究方面已经取得了重要进展。与 SPP 有关的研究内容已经非常广泛,除了能够提高近场显微镜的分辨率,提升发光二极管的效率,在纳米尺度实现电磁场的调控,实现隐身等,并在包括数据存储、非线性光学、亚波长结构波导、光镊、生物传感器、太阳能电池等应用研究领域提供了新的机遇。国内许多科研机构都在这一新兴学科方向开展了卓有成效的研究工作。当然为了能够将等离激元的基础研究成果运用到实现中,人们还需面临各种挑战,包括研制出传播损耗可以与传统的波导相比拟的光频段亚波长尺寸的金属线回路,开发高效 SP 光源,基于 SP 的电光、全光和压电调制器,以及利用增益机制,实现自主控制,SP 光学元件研制,如何将光纤输出信号耦合到 SP 回路中,研发深亚波长的纳米光刻蚀术。为此,还需要在这个崭新的学科方向中继续开展更广泛和深入的研究。

致谢 感谢武汉大学汪国平教授阅读全文,并提出宝贵意见。

参考文献

- [1] 任斌,田中群. 现代仪器, 2004(5): 1-13
- [2] 张征林,刘凌云,陆祖宏. 传感技术学报, 1999(4): 332-336
- [3] 明海等. 物理, 2004, **33**(9): 636-640
- [4] 马中团等. 物理, 2004, **33**(7): 497-502
- [5a] 顾本源, 物理, 2007, **36**(4): 280-287
- [5b] 张斗国等. 物理, 2005, **34**(7): 508-512
- [6] 张天浩等. 物理, 2005, **34**(12): 909-914
- [7] Bozhevolnyi S I. *Plasmonic Nanoguides and Circuits*, Pan Stauford Publishing, 2008
- [8] 赵凯华. 物理, 2007, **36**(11): 888-889
- [9] Fröhlich H. *Theory of Dielectrics*, Oxford: Clarendon, 1949
- [10] Jackson J D. *Classical Electrodynamics*, New York: Wiley & Sons, 1975
- [11] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(3): 668
- [12] Mie G. *Ann Phys (Leipzig)*, 1908, **25**: 377
- [13] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: Wiley & Sons, 1983
- [14] Hillenbrand R, Taubner T, Keilmann F. *Nature*, 2002, **418**(6894): 159
- [15] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, et al. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(21): 4357
- [16] Nie S, Emery S R. *Science*, 1997, **275**(5303): 1102
- [17] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, et al. *Science*, 2001, **294**(5548): 1901
- [18] Wood R W. *Phi Mag*, 1902, **4**: 396
- [19] Fano U. *J Opt Soc Am*, 1941, **31**: 213
- [20] Raether H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Gratings*, Berlin: Springer-Verlag, 1988
- [21] Kretschmann E, Raether H. *Z Naturf A*, 1968, **23**: 2135
- [22] Otto A. *Z Phys*, 1968, **216**: 398
- [23] Hooper I R, Sambles J R. *Phys Rev B*, 2002, **65**(16): 165432
- [24] Wang B, Aigouy L, Bourhis E, et al. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**(1): 011114
- [25] Kano H, Mizoguchi S, Kawata S. *J Opt Soc Am B*, 1998, **15**(4): 1381
- [26] Hecht B, Bielefeldt H, Novotny L, et al. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(9): 1889
- [27] Bethe H A. *Phys Rev*, 1944, **66**(7): 163
- [28] Roberts A. *J Opt Soc Am A*, 1987, **4**(10): 1970
- [29] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, et al. *Nature*, 1998, **391**(6668): 667
- [30] Thio T, Pellerin K M, Linke R A, et al. *Opt Lett*, 2001, **26**(24): 1972
- [31] Ghaemi H F, Thio T, Grupp D E, et al. *Phys. Rev B*, 1998, **58**(11): 6779
- [32] Sun Z, Jung Y S, Kim H K. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(15): 3021
- [33] Prikulis J, Hanarp P, Olofsson L, et al. *Nano Lett*, 2004, **4**(6): 1003
- [34] Klein Koerkamp K J, Enoch S, Segerink F B, et al. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(18): 183901
- [35] Gordon R, Brolo A G, McKinnon A, et al. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(3): 037401
- [36] Egorov D, Dennis B S, Blumberg G, et al. *Phys Rev B*, 2004, **70**(3): 033404
- [37] Degiron A, Lezec H J, Barnes W L, et al. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(23): 4327
- [38] Martin-Moreno L, García-Vidal F J, Lezec H J, et al. *Phys Rev Lett*, 2001, **86**(6): 1114
- [39] Bravo-Abad J, Degiron A, Przybilla F, et al. *Nature Phys*, 2006, **2**(2): 120

- [40] Lalanne P, Rodier J C, Hugonin J P. *J Opt Pure Appl Opt*, 2005, **7**(8): 422
- [41] Bravo-Abad J, Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L. *Phys Rev Lett*, 2005, **93**(22): 227401
- [42] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. *Nature*, 2003, **424**(6942): 824
- [43] Genet C, Ebbesen T W. *Nature*, 2007, **445**(7123): 39
- [44] Barnes W L, Murray W A, Dintinger J, et al. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(10): 107401
- [45] Wang Q-J, Li J-Q, Huang C-P, et al. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(9): 091105
- [46] Wang Q-J, Huang C-P, Li J-Q, et al. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(22): 221121
- [47] Matsui T, Agrawal A, Nahata A, et al. *Nature*, 2007, **446**(7135): 517
- [48] Ruan Z, Min Q. *Phys Rev Lett*, 2006, **96**(23): 233901
- [49] Degiron A, Ebbesen T W. *J Opt A: Pure Appl Opt*, 2005, **7**: S90
- [50] Bao Y-J, Peng R-W, Shu D-J, et al. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(8): 087401
- [51] Lezec H J, Thio T. *Opt Expr*, 2004, **12**(16): 3629
- [52] Visser T D. *Nature Phys*, 2006, **2**(8): 509
- [53] Fang X, Li Z Y, Long Y B, et al. *Phys Rev Lett*, 2007, **99**(06): 066805
- [54] Zhan P, Wang Z L, Dong H, et al. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(12): 1612
- [55] Cao Q, Lalanne P. *Phys Rev Lett*, 2002, **88**(05): 057403
- [56] Rodrigo S G, Martín-Moreno L, Nikitin A Y, et al. *Opt Lett*, 2009, **34**(1): 4
- [57] Otto A. *J Raman Spectrosc*, 2005, **36**(6-7): 497
- [58] (a) Nie S M, Emery S R. *Science*, 1997, **275**: 1102; (b) Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Phys Rev Lett*, 1997, **78**(9): 1667
- [59a] Kneipp K, Haka A S, Kneipp H, et al. *Appl Spectrosc*, 2002, **56**(2): 150
- [59b] Talley C E, Jusinski L, Hollars C W, et al. *Anal. Chem*, 2004, **76**(23): 7064
- [60] (a) Li Z P, Shegai T, hARAN g, et al. *ACS Nano*, 2009, **3**(3): 637. (b) Shegai T, Li Z P, Dadosh T, et al. *PNAS*, 2009, **105**(43): 16448. (c) Wei H, Hao F, Huang Y Z, et al. *Nano Lett*, 2008, **8**(8): 2497
- [61] Ghenuche P, Cherukulappurath S, Taminiau T H, et al. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(11): 116805
- [62] Muhschlegel P, Eisler H-J, Martin O J F, et al. *Science*, 2005, **308**(5728): 1607
- [63] Kim S, Jin J, Kim Y-J, et al. *Nature*, 2008, **453**(7196): 757
- [64] Chang Z, Rundquist A, Wang H, et al. *Phys Rev Lett*, 1997, **79**(16): 2967
- [65] Nahata A, Linke R A, Ishi T, et al. *Opt Lett*, 2003, **28**(6): 423
- [66] (a) Dadap J I, Shan J, Eisenthal K B, et al. *Phys Rev Lett*, 1999, **83**(20): 4045; (b) Lesuffleur A, Kumar L K S, Gordon R. *Phys Rev B*, 2007, **75**(4): 045423; (c) Neacsu C C, Reider G A, Raschke M B. *Phys Rev B*, 2005, **71**(20): 201402(R); (d) McMahon M D, Lopez R, Haglund R F, et al. *Phys Rev B*, 2006, **73**(4): 041401(R)
- [67] Zavelani-Rossi M, Celebrano M, Biagioni P, et al. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(9): 093119
- [68] (a) Wurtz G A, Pollard R, Zayats A V. *Phys Rev Lett*, 2006, **97**(5): 057402; (b) Wurtz G A, Zayats A V. *Laser & Photon Rev*, 2008, **2**(3): 125
- [69] 闵乃本与张翔私人通信。关于 metamaterial 的中文翻译,目前国内尚没有形成统一意见。闵乃本先生建议译成超构材料,一方面体现出这种材料自然界不存在,即 meta 的本意,同时又能体现这种材料是基于由大量分子或者原子构成的单元通过人工构建而成。
- [70] Liu Y, Bartal G, Genov D A, et al. *Phys Rev Lett*, 2007, **99**(15): 153901
- [71] Zharov A A, Shadrivov I V, Kivshar Y S. *Phys Rev Lett*, 2003, **91**(3): 037401
- [72] Nylander C, Liedberg B, Lind T. *Sensors and Actuators*, 1982, **3**: 79
- [73] Liedberg B, Nylander C, Lundstrom I. *Sensors and Actuators*, 1983, **4**: 299
- [74] Vidal M M B, Lopez R, Aleggret S, et al. *Sensors and Actuators B*, 1993, **11**(1-3): 455
- [75] Matsubara K, Kawata S, Minami S. *Appl Opt*, 1988, **27**(6): 1160
- [76] Liedberg B, Lundstrom I, Stenberg E. *Sensors and Actuators B*, 1993, **11**(1-3): 63
- [77] Zhang L M, Uttamchandani D. *Electron Lett*, 1988, **24**(23): 1469
- [78] Jorgenson R C, Yee S S. *Sensors and Actuators B*, 1993, **12**(3): 213
- [79] Vukusic P S, Bryan-Brown G P, Sambles J R. *Sensors and Actuators B*, 1992, **8**(2): 155
- [80] Nelson S G, Johnston K S, Yee S S. *Sensors and*

- Actuators B*, 1996, **35**(1-3): 187
- [81] Nikitin P I, Beloglazov A A, Kabashin A V, *et al.* (published therein)
- [82] Kruchinin A A, Vlasov Y G. *Sensors and Actuators B*, 1996, **30**(1): 77
- [83] Karlsson R, Ståhleberg R. *Anal Biochem*, 1995, **228**(2): 274
- [84] Homola J, Yee S S. *Sensors and Actuators B*, 1999, **54**(1-2): 16
- [85] Pfeifer P, Aldinger U, Schwotzer G, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 1999, **54**(1-2): 166
- [86] Haes A J, Zou S, Schatz G C, *et al.* *J Phys Chem B*, 2004, **108**(1): 109
- [87] McFarland A. D, Van Duyne R P. *Nano Lett*, 2003, **3**(8): 1057
- [88] Sun Y, Xia Y. *Analyst*, 2003, **128**(6): 686
- [89] Wang H, Brandl D W, Le F, *et al.* *Nano Lett*, 2006, **6**(4): 827
- [90] Tam F, Moran C, Halas N. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(45): 17290
- [91] Dmitriev A, Hägglund C, Chen S, *et al.* *Nano Lett*, 2008, **8**(11): 3893
- [92] Bukasov R, Shumaker-Parry J S. *Nano Lett*, 2007, **7**(5): 1113
- [93] Sherry L J, Chang S H, Schatz G C, *et al.* *Nano Lett*, 2005, **5**(10): 2034
- [94] Brolo A G, Gordon R, Leathem B, *et al.* *Langmuir*, 2004, **20**(12): 4813
- [95] Krishnan A, Thio T, Kim T J, *et al.* *Opt Commun*, 2001, **200**(1-6): 1
- [96] Lesuffleur A, Im H, Lindquist N C, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(24): 243110
- [97] Stewart M E, Mack N H, Malyarchuk V, *et al.* *Proc Natl Acad Sci*, 2006, **103**(46): 17143
- [98] Li Y Y, Sun J, Wang Z L, *et al.* *Appl. Phys. A*, 2008, **92**(2): 291
- [99] Li Y Y, Pan J, Zhan P, *et al.* (submitted)
- [100] Shelby R, Smith D, Schultz S. *Science*, 2001, **292**(5514): 77
- [101] Seddon N, Bearpark T. *Science*, 2003, **302**(5650): 1537
- [102] Pendry J, Schurig D, Smith D. *Science*, 2006, **312**(5781): 1780
- [103] Pendry J. *Phys Rev Lett*, 2000, **85**(18): 3966
- [104] Fang N, Lee H, Sun C, *et al.* *Science*, 2005, **308**(5721): 534
- [105] Smith D, Pendry J, Wiltshire M. *Science*, 2004, **305**(5685): 788
- [106] Smith D, Pendry J. *Phys Today*, 2004, **57**(6): 37
- [107] Soukoulis C. *Opt Phot News*, 2006, **17**(6): 16
- [108] Soukoulis C, Kafesaki M, Economou E. *Adv Mater*, 2006, **18**(15): 1941
- [109] *Science*, 2003, **302**(5653): 2043; *Science*, 2006, **314**(5807): 1841
- [110] Veselago V. *Sov Phys Usp*, 1968, **10**(4): 509
- [111] Pendry J, Holden A, Robbins D, *et al.* *IEEE Trans Microw Theory Techn*, 1999, **47**(11): 2075
- [112] Smith D R, Padilla W J, Vier D C, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2000, **84**(18): 4184
- [113] Parazzoli C G, Gregor R B, Li K, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(10): 107401
- [114] Bayindir M, Aydin K, Ozbay E, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(1): 120
- [115] Gregor R B, Parazzoli C G, Li K, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(14): 2356
- [116] Linden S, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Science*, 2004, **306**(5700): 1351
- [117] Klein M, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Opt Lett*, 2006, **31**(9): 1259
- [118] Zhang S, Fan W, Minhas B K, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2005, **94**(PROLA): 037402
- [119] Enkrich C, Wegener M, Linden S, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2005, **95**(20): 203901
- [120] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Opt Lett*, 2005, **30**(23): 3198
- [121] Cai W, Chettiar U, Yuan H, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(6): 3333
- [122] Shalaev V. *Nat Photonics*, 2007, **1**(1): 41
- [123] Zhang S, Fan W, Panoiu N C, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2005, **95**(13): 137404
- [124] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Science*, 2006, **312**(5775): 892
- [125] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Opt Lett*, 2006, **31**(12): 1800
- [126] Dolling G, Wegener M, Linden S, *et al.* *Opt Lett*, 2007, **32**(5): 551
- [127] Li T, Liu H, Wang F, *et al.* *Opt Expr*, 2006, **14**(23): 11155
- [128] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, *et al.* *Nature*, 2008, **455**(7211): 376
- [129] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, *et al.* *Phys Rev B*, 2005, **72**(7): 075405
- [130] Lezec H J, Dionne J A, Atwater H A. *Science*, 2007, **316**(5823): 430

- [131] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, *et al.* *Phys Rev B*, 2006, **73**(3): 035407
- [132] Smolyaninov I, Huang Y, Davis C, *et al.* *Science*, 2007, **315**(5819): 1699
- [133] Zhang X, Liu Z. *Nat Mater*, 2008, **7**(6): 435
- [134] Smith D. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(10): 1506
- [135] Fang N, Zhang X. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(2): 161
- [136] Podolskiy V. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(23): 231113
- [137] Larkin I, Stockman M. *Nano Lett*, 2005, **5**(2): 339
- [138] Liu Z. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(25): 5184
- [139] Fang N, Liu Z, Yen T, *et al.* *Opt Expr*, 2003, **11**(7): 682
- [140] Grbic A, Eleftheriades G. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(11): 117403
- [141] Popa B, Cummer S. *Phys Rev E*, 2006, **73**(1): 016617
- [142] Lee H, Xiong Y, Fang N, *et al.* *New J Phys*, 2005, **7**: 255
- [143] Tauber T, Korobkin D, Urzhumov Y, *et al.* *Science*, 2006, **313**(5793): 1595
- [144] Podolskiy V, Narimanov E. *Opt Lett*, 2005, **30**(1): 75
- [145] Durant S, Liu Z, Steele J M, *et al.* *J Opt Soc Am B*, 2006, **23**(11): 2383
- [146] Liu Z, Durant S, Lee H, *et al.* *Nano Lett*, 2007, **7**(2): 403
- [147] Liu Z, Durant S, Lee H, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(11): 6947
- [148] Xiong Y, Liu Z, Sun C, *et al.* *Nano Lett*, 2007, **7**(11): 3360
- [149] Xiong Y, Liu Z, Durant S, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(12): 7095
- [150] Jacob Z, Alekseyev L, Narimanov E, *et al.* *Opt Expr*, 2006, **14**(18): 8247
- [151] Salandrino A, Engheta N. *Phys Rev B*, 2006, **74**(7): 075103
- [152] Lee H, Liu Z, Xiong Y, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(24): 15886
- [153] Liu Z, Lee H, Xiong Y, *et al.* *Science*, 2007, **315**(5819): 1686
- [154] Post E J. *Formal structure of electromagnetics*, New York: Wiley, 1962
- [155] Schurig D, Pendry J B, Smith D R. *Opt Expr*, 2006, **14**(21): 9794
- [156] Cummer S A, Popa B-I, Schurig D, *et al.* *Phys Rev E*, 2006, **74**(3): 036621
- [157] Schurig D, Mock J J, Justice B J, *et al.* *Science*, 2006, **314**(5801): 977
- [158] O'Brien S, Pendry J B. *J Phys: Condens Matter*, 2002, **14**(15): 4035
- [159] Jensen. Li and J. B. Pendry. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(20): 203901
- [160] Liu R, Ji C, Mock J J, *et al.* *Science*, 2009, **323**(5912): 366
- [161] Valentine J, Li J, Zentgraf T, *et al.* *Nature materials*, published online; <http://www.nature.com/nmat/journal/vaop/ncurrent/abs/nmat2461.html>
- [162] Smolyaninov I I, Hung Y J, Davis C C. *Opt Lett*, 2008, **33**(12): 1342
- [163] Alù A, Engheta N. *Phys Rev E*, 2005, **72**(9): 016623
- [164] (a) Milton G W, Nicorovici N-A P. *Proc R Soc A*, 2006, **462**(2074): 3027; (b) Nicorovici N-A P, Milton G W, McPhedran R C, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(10): 6314
- [165] Kobrinsky M J, Block B A, Zheng J F, *et al.* *Intel Technol J*, 2004, **8**(2): 129
- [166] Born M, Wolf E. *Principles of Optics*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999
- [167] Ozbay E. *Science*, 2006, **311**(5758): 189
- [168] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. *Nature*, 2003, **424**(6950): 824
- [169] Lamprecht B, Krenn J R, Schider G, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(1): 51
- [170] Weeber J C, Lacroute Y, Dereux A. *Phys Rev B*, 2003, **68**(11): 115401
- [171] Zia R, Selker M D, Brongersma M L. *Phys Rev B*, 2005, **71**(16): 165431
- [172] Dickson R M, Lyon L A. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(26): 6095
- [173] Krenn J R, Lamprecht B, Ditlbacher H, *et al.* *Europhys Lett*, 2002, **60**(5): 663
- [174] Ditlbacher H, Hohenau A, Wagner D, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2005, **95**(25): 257403
- [175] Sarid D. *Phys Rev Lett*, 1981, **47**(26): 1927
- [176] Berini P. *Phys Rev B*, 2000, **61**(15): 10484
- [177] Berini P, Charbonneau R, Lahoud N, *et al.* *J Appl Phys*, 2005, **98**(4): 043109
- [178] Quinten M, Leitner A, Krenn J R, *et al.* *Opt Lett*, 1998, **23**(17): 1331
- [179] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, *et al.* *Nature*

- Mater, 2003, **2**(4): 229
- [180] Takahara J, Yamagishi S, Taki H, *et al.* *Opt Lett*, 1997, **22**(7): 475
- [181] Zia R, Selker M D, Catrysse P B, *et al.* *J Opt Soc Am A*, 2004, **21**(12): 2442
- [182] Liu L, Han Z, He S. *Opt Expr*, 2005, **13**(17): 6645
- [183] Novikov I V, Maradudin A A. *Phys Rev B*, 2002, **66**(3): 035403
- [184] Pile D F P, Gramotnev D K. *Opt Lett*, 2004, **29**(10): 1069
- [185] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E. *Phys Rev Lett*, 2005, **95**(4): 046802
- [186] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, *et al.* *Nature*, 2006, **440**(7083): 508
- [187] Yan M, Qiu M. *J Opt Soc Am B*, 2007, **24**(9): 2333
- [188] Moreno E, Rodrigo S G, Bozhevolnyi S I, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2008, **100**(2): 023901
- [189] Boltasseva A, Volkov V S, Nielsen R B, *et al.* *Opt Expr*, 2008, **16**(8): 5252
- [190] Steinberger B, Hohenau A, Ditzlacher H, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(9): 094104
- [191] Holmgaard T, Bozhevolnyi S I. *Phys Rev B*, 2007, **75**(24): 245405
- [192] Krasavin A V, Zayats A V. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(21): 211101
- [193] Holmgaard T, Bozhevolnyi S I, Markey L, *et al.* *Phys Rev B*, 2008, **78**(16): 165431
- [194] Holmgaard T, Chen Z, Bozhevolnyi S I, *et al.* *Opt Expr*, 2008, **18**(16): 13585
- [195] Holmgaard T, Chen Z, Bozhevolnyi S I, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2009, **94**(5): 051111
- [196] Chen Z, Holmgaard T, Bozhevolnyi S I, *et al.* *Opt Lett*, 2009, **34**(3): 310
- [197] Holmgaard T, Chen Z, Bozhevolnyi S I, *et al.*, *Opt Expr*, 2009, **17**(4): 2968
- [198] Oulton R F, Sorger V J, Genov D A, *et al.* *Nature Photonics*, 2008, **2**(8): 496
- [199] Rechberger W, Hohenau A, Leitner A, *et al.* *Opt Commun*, 2003, **220**(1-3): 137
- [200] Nordlander P, Oubre C, Prodan E, *et al.* *Nano Lett*, 2004, **4**(5): 899
- [201] Su K H, Wei Q H, Zhang X, *et al.* *Nano Lett*, 2003, **3**(8): 1087
- [202] Jain P K, Huang W Y, El-Sayed M A. *Nano Lett*, 2007, **7**(7): 2080
- [203] Fung K H, Chan C T. *Opt Commun*, 2008, **281**(4): 855
- [204] Wei Q H, Durant S, Zhang X. *Nano Lett*, 2004, **4**(6): 1067
- [205] Haynes C L, McFarland A D, Zhao L L, *et al.* *J Phys Chem B*, 2003, **107**(30): 7337
- [206] Bouhelier A, Bachelot R, Im J S, *et al.* *J Phys Chem B*, 2005, **109**(8): 3195
- [207] Carron K T, Fluhr W, Meier M, *et al.* *J Opt Soc Am B* 1986, **3**(3): 430
- [208] Zou S, Janel N, Schatz G C. *J Chem Phys*, 2004, **120**(23): 10871
- [209] Zou S, Schatz G C. *J Chem Phys*, 2004, **121**(24): 12606
- [210] Markel V A, *J Phys B*, 2005, **38**(7): L115
- [211] Lord Rayleigh. *Proc. R. Soc. A*, 1907, **79**: 399
- [212] Auguie B, Barnes W L. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(14): 143902
- [213] Kravets V G, Schedin F, Grigorenko A N. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(8): 087403
- [214] Lamprecht B, Schider G, Lechner R T, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2000, **84**(20): 4721
- [215] Hicks E M, Zou S, Schatz G C, *et al.* *Nano Lett*, 2005, **5**(6): 1065
- [216] Féliidj N, Laurent G, Aubard J, *et al.* *J Chem Phys*, 2005, **123**(22): 221103
- [217] Sung J, Hicks E M, Van Duyne R P, *et al.* *J Phys Chem C*, 2008, **112**(11): 4091
- [218] Chu Y, Schonbrun E, Yang T, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(18): 181108
- [219] Altewischer E, van Exter M P, Woerdman J P. *Nature*, 2002, **418**(6895): 304
- [220] Ekert A K. *Phys Rev Lett*, 1991, **67**(6): 661
- [221] Briegel H J, Dür W, Cirac J I, *et al.* *Phys Rev Lett*, 1998, **81**(26): 5932
- [222] Childress L, Sørensen A S, Lukin M D. *Phys Rev A*, 2004, **69**(4): 042302
- [223] Sørensen A S, van der Wal C H, Childress L I, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(6): 063601
- [224] Blais A, Huang R-S, Wallraff A, *et al.* *Phys Rev A*, 2004, **69**(6): 062320
- [225] Wallraff A, Schuster D I, Blais A, *et al.* *Nature*, 2004, **431**(7005): 162
- [226] Chang D E, Sørensen A S, Hemmer P R, *et al.* *Phys Rev Lett*, 2006, **97**(5): 053002
- [227] Nayak K P, *et al.* *Opt Expr*, 2007, **15**(15): 5431-5438

- [228] Boyd R W. *Nonlinear Optics*, Academic; New York, 1992
- [229] Gibbs H M, *Optical Bistability; Controlling Light with Light*, Academic; Orlando, 1985
- [230] Bouwmeester D, Ekert A K, Zeilinger A. *The Physics of Quantum Information*. Springer; Berlin, 2000
- [231] Chang D E, Sørensen A S, Demler E A, *et al.* *Nature physics*, 2007, **3**(11): 807-812
- [232] Akimov A V, Mukherjee A, Yu C L, *et al.* *Nature*, 2007, **450**(7168): 402
- [233] Kolesov R, Grotz B, *et al.* *Nature Phys*, 2009, doi: 10.1038/nphys1278
- [234] Scully M O, Zubairy M S. *Quantum Optics*, Cambridge; Cambridge Univ. Press, 1997
- [235] Loudon R. *Rep. Prog. Phys.*, 1980, **43**(7): 913
- [236] Feth N, Enkrich C, Wegener M, *et al.* *Opt Expr*, 2006, **15**(2): 501
- [237] Ku Z, Brueck S R J. *Opt Expr*, 2007, **15**(8): 4515
- [238] Shalaev V M, Cai W, Chettiar U K, *et al.* *Opt Lett*, 2005, **30**(24): 3356
- [239] Dolling G, Wegener M, Soukoulis C M, *et al.* *Opt Lett*, 2007, **32**(1): 53
- [240] Liu N, Guo H, Fu L, *et al.* *Nature Mater*, 2008, **7**(1): 31
- [241] Enkrich C, Pérez-Willard F, Gerthsen D, *et al.* *Adv Mater*, 2005, **17**(21): 2547
- [242] Wu W, Kim E, Ponizovskaya E, *et al.* *Appl Phys A*, 2007, **87**(2): 143
- [243] Wu W, Yu Z, Wang, S, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(6): 063107
- [244] Haynes C L, Van Duyne R P. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(24): 5599
- [245] Gwinner M C, Koroknay E, Fu L, *et al.* *Small*, 2009, **5**(3): 400
- [246] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, *et al.* *Nature*, 2000, **405**(6785): 437
- [247] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, *et al.* *Science*, 1996, **272**: 1924
- [248] Sun Y Xia Y. *Science*, 2002, **298**(5601): 2176
- [249] Sun Y, Mayers B, Xia Y. *Adv Mater*, 2003, **15**(7): 641
- [250] Shankar S S, *et al.* *Nature Mater*, 2004, **3**(7): 482
- [251] Tao A, Sinsersuksakul P, Yang P. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**: 4597

A REVIEW ON RESEARCH PROGRESS IN SURFACE PLASMONS

WANG Zhen-lin

(Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: With the fascinating progress in theoretical studies and successful implementations of modern microfabrication techniques, the recent extensive research on surface plasmons in metallic nanostructures has merged into a new rapidly growing discipline, called plasmonics. Due to the unique optical properties associated with surface plasmons, plasmonics, which could find wide useful applications in data storage, diffraction-suppressed imaging, light beam collimation, solar cells, biosensors, negative refraction etc, is now one of the most active research fields in the world. Here we review the current status of surface plasmons, including their basic features, novel effects, and potential applications.

Key words: surface plasmon polariton; localized surface plasmon resonance; enhanced optical transmission; sensor; metamaterial; metal split ring; electric dipole resonance; magnetic resonance; negative refraction; superlens/hyperlens; cloaking; subwavelength optical waveguide; quantum effect; wave-particle duality