

# 局域表面等离激元\*

邵磊<sup>1</sup> 阮琦锋<sup>1</sup> 王建方<sup>1,†</sup> 林海青<sup>2</sup>

(1 香港中文大学物理系 香港)

(2 北京计算科学研究中心 北京 100084)

## Localized surface plasmons

SHAO Lei<sup>1</sup> RUAN Qi-Feng<sup>1</sup> WANG Jian-Fang<sup>1,†</sup> LIN Hai-Qing<sup>2</sup>

(1 Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong SAR, China)

(2 Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100084, China)

2013-11-18收到

† email: jfwang@phy.cuhk.edu.hk

DOI: 10.7693/wl20140501

**摘要** 局域表面等离激元使得贵金属纳米颗粒具有丰富的光学性质, 其应用涵盖能源、生物医学、安全、信息、超材料等诸多领域。文章简要介绍局域表面等离激元的基本性质、贵金属纳米结构中的局域表面等离激元共振耦合以及具有局域表面等离激元特性的贵金属纳米结构的一些重要应用。

**关键词** 局域表面等离激元, 贵金属纳米结构, 表面等离激元耦合, 光场局域

**Abstract** Noble metal nanostructures possess rich optical properties due to their localized surface plasmon resonances, which can be excited by electromagnetic waves. Their unique plasmonic properties can be employed in various applications, such as renewable energy, biomedical science, national security, food safety, information technology, and metamaterials. In this article, we briefly review the properties of localized surface plasmons, plasmon coupling in noble metal nanostructures, and some of their important applications.

**Keywords** localized surface plasmons, noble metal nanostructures, surface plasmon coupling, electromagnetic field confinement

## 1 引言

把光场的能量集中到一个很小的区域可以显著地增强光和物质的相互作用, 在这种条件下, 我们可以很容易观测到物质的一些非线性光学效应, 强光还可以诱导物质的物理化学变化。在使用凸透镜等光学元件(见图1(a))聚焦光场时, 不可避免会遇到一个瓶颈, 那就是光的衍射极限。图1(b)给出了透镜汇聚平行光后由于衍射产生的艾里斑的能量分布, 光场的能量被聚焦在一个与波

长尺度相当的空间中, 衍射极限限制了光场的聚焦区域的大小, 同时也限制了光学显微技术的精度。如果把光场的能量聚焦到一个远小于波长的尺度, 不仅可以产生强场, 而且可以大大促进光学显微技术的发展。但是如何进一步聚焦光场呢? 局域表面等离激元提供了一个解决办法(见图1(c)—(e))<sup>[1]</sup>, 具有局域表面等离激元特性的金属纳米颗粒可以把光场聚焦或局域到远小于波长的纳米尺度空间内。

表面等离激元起源于金属(或高掺杂半导体)纳米结构中类自由电子在外电磁场激发下, 电子运动与电磁场互相激励产生的共振振荡。类似于

\* 香港研资局优配研究基金(批准号: CUHK401511)、国家自然科学基金海外及港澳学者合作研究基金(批准号: 21229101)资助项目

声子是晶体中原子集体振荡运动的量子化描述,表面等离激元(或称为电浆子)是电子及电磁场的共谐振量子化后的准粒子。表面等离激元携带有相应的准动量和能量。在金属薄膜和介质的界面处,表面等离激元可以沿着界面传播(见图2(a)),传播的距离决定于材料本身由于电子共谐振而产生的欧姆损耗。这类表面等离激元被称为传导表面等离激元,其具体描述可以参见童廉明与徐红星研究员发表在2012年第9期《物理》上的专题文章<sup>[2]</sup>。在另外一种情况下,如果把金属制备成纳米颗粒,电子的共谐振受制于纳米颗粒几何形状所产生的边界条件,电子谐振在特定的波长处与激发其的电磁场产生共振,这样的共振称为局域表面等离激元共振。正是由于表面等离激元的激发,各种形状的金属纳米颗粒(如胶体金)才会在液体或玻璃中呈现出五彩斑斓的颜色。

不管是传导的还是局域的表面等离激元,其特性都与材料密切相关。对特定的材料而言,其类自由电子/载流子的浓度和迁移率以及带间跃迁对载流子的阻尼是显著影响其表面等离激元特性的三个因素(见图2(b))<sup>[3]</sup>。再综合考虑材料的化学稳定性,金、银等贵金属及其合金在可见光频段是表面等离激元的良好载体。

在实际应用中,传导表面等离激元与局域表面等离激元各有优势:传导表面等离激元可以用于制备新型亚波长波导,但受制于材料,其传播距离一般有限;局域表面等离激元可以把电磁场的能量限域在一个很小的尺度,为研究光与物质的相互作用(如非线性光学)提供良好的体系。尤为值得注意的是,传导表面等离激元受制于其色散关系,无法被从空气中直接入射到金属薄膜表面的光直接激发。这类表面等离激元必须借助额外的结构或装置来满足其波矢匹配条件才能被激发起来<sup>[4]</sup>。与传导表面等离激元相比,局域表面等离激元的激发就比较容易,其共振频率取决于

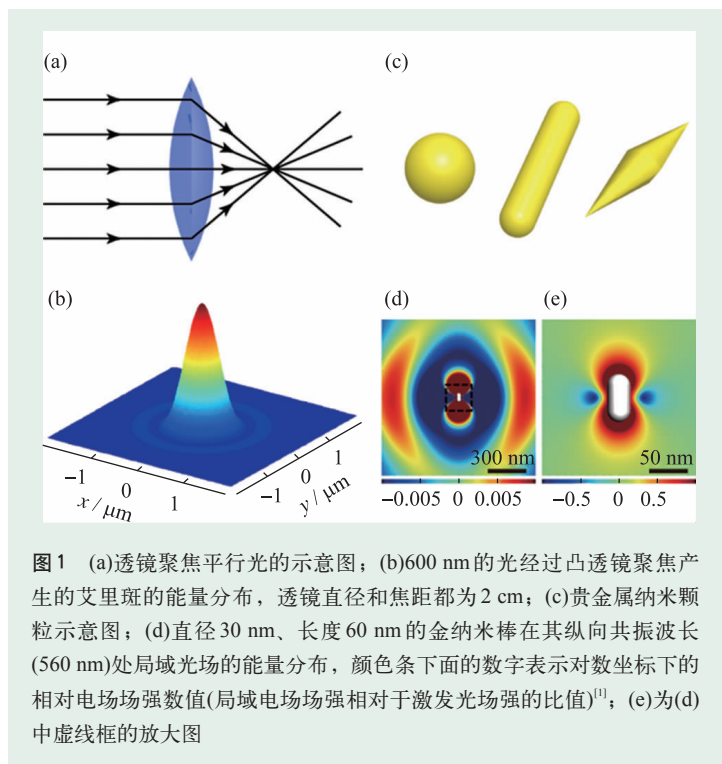


图1 (a)透镜聚焦平行光的示意图;(b)600 nm的光经过凸透镜聚焦产生的艾里斑的能量分布,透镜直径和焦距都为2 cm;(c)贵金属纳米颗粒示意图;(d)直径30 nm、长度60 nm的金纳米棒在其纵向共振波长(560 nm)处局域光场的能量分布,颜色条下面的数字表示对数坐标下的相对电场场强数值(局域电场场强相对于激发光场强的比值)<sup>[1]</sup>;(e)为(d)中虚线框的放大图

金属结构的尺寸、材料以及外界介电环境,可调节范围广,可选择性地散射和吸收不同频率的光。这些优势促使局域表面等离激元被人们广泛地研究。本文将不再探讨传导表面等离激元,而是侧重于介绍局域表面等离激元的性质、耦合以及它们的应用。

## 2 局域表面等离激元的基本性质

### 2.1 局域表面等离激元的理论处理

值得庆幸的是,尽管表面等离激元是对电子及电磁场的量子化描述,在一般情况下,当考虑的结构特征尺寸不小于10 nm时<sup>[5-7]</sup>,经典的麦克斯韦方程组即可对表面等离激元给出很准确的描述。当颗粒尺寸小于10 nm时,量子限域效应开始起作用<sup>[5]</sup>,当颗粒间距小于0.5 nm时,量子隧穿效应对等离激元的影响便不可忽略<sup>[6, 7]</sup>。由于局域表面等离激元描述的是金属纳米颗粒对电磁场的响应,因此它与小颗粒对电磁场的吸收和散射问题密切联系在一起。对小颗粒散射/吸收的理论

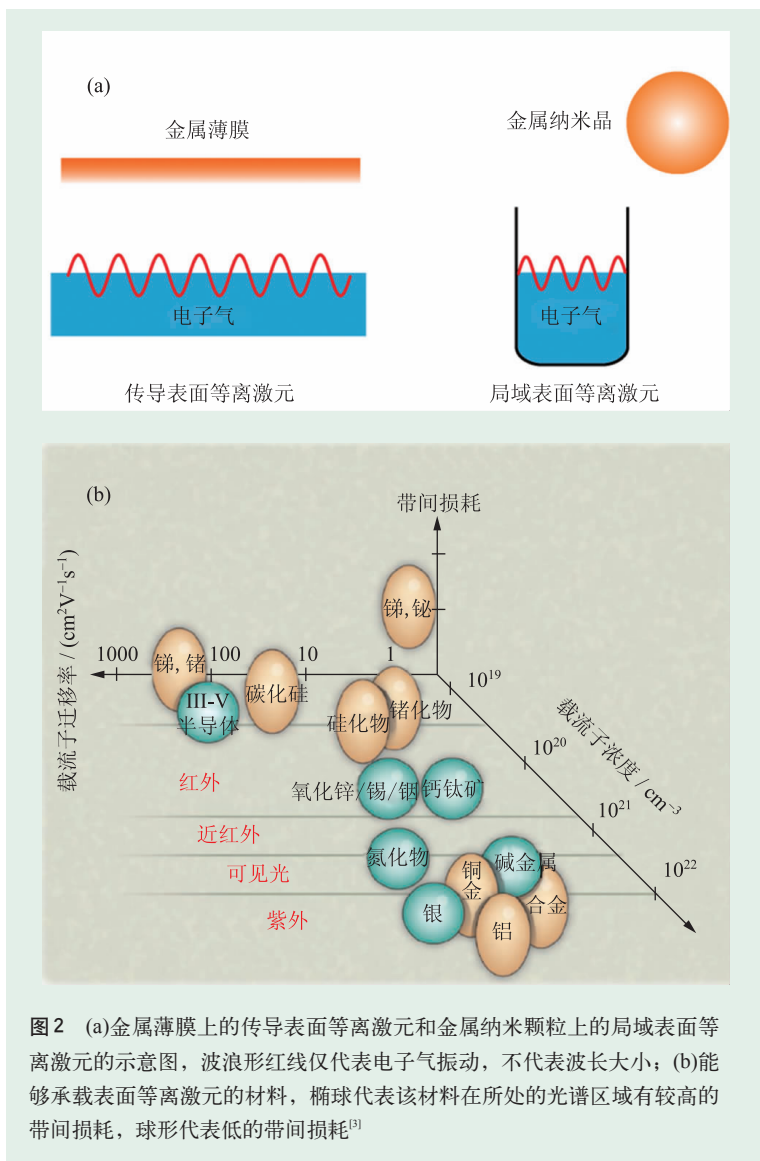


图2 (a)金属薄膜上的传导表面等激元和金属纳米颗粒上的局域表面等激元的示意图, 波浪形红线仅代表电子气振动, 不代表波长大小; (b)能够承载表面等激元的材料, 椭圆代表该材料在所处的光谱区域有较高的带间损耗, 球形代表低的带间损耗<sup>[3]</sup>

研究归结为求解特定边界条件下的麦克斯韦方程组。早在1908年, 米氏(Mie)便给出了单色平面波球体散射/吸收的解析解。在后续的研究中, 这一解析解被拓展到球体核壳结构、椭球结构, 甚至多个球的结构。关于米氏理论的详细推导, 大家可以参阅玻恩和沃尔夫合著的《光学原理》一书<sup>[8]</sup>。如果纳米颗粒的尺寸远小于波长, 我们也可以应用准静态近似, 将小颗粒的散射/吸收问题简化成求解小颗粒在均匀电场中的极化问题。计算出颗粒的极化强度, 即可求解它对电磁场的吸收和散射<sup>[9]</sup>。对于一定形状的颗粒, 其极化强度可以表达成金属和环境的介电常数以及颗粒几何

因子的函数。由于贵金属介电常数的实部在光频处一直是负值, 当它与周围环境的介电常数在某些波长处满足特定代数关系时, 贵金属纳米颗粒的电子发生共振振荡即与外场达到共振。在准静态近似下, 球形和椭球形的颗粒的极化强度可以被解析地求出。当金属结构具有更复杂的形状或是在准静态近似失效的情形下, 我们必须借助于数值计算的方法来求解纳米结构的电磁场响应。常用的数值计算方法或是在频域或是在时域对问题进行分析。在频域进行模拟计算的主要有离散偶极近似方法(discrete dipole approximation method)、T矩阵方法(T-matrix method)、有限元方法(finite element method)和边界元法(boundary element method); 在时域进行模拟计算的方法主要是有限时域差分方法(finite-difference time-domain method)。目前比较常用的是有限时域差分方法, 市场上也已经有很成熟的商用软件<sup>[10]</sup>来实现基于有限时域差分方法的电磁学模拟。

## 2.2 局域表面等激元的特性

正如我们上面提到的, 对小颗粒表面等激元的求解是求解特定边界条件下的麦克斯韦方程组。正因如此, 改变颗粒的形状/大小(即边界条件)或颗粒的材料/周围介质(即物质的介电响应), 可以显著改变颗粒的表面等激元响应。自2003年左右开始, 使用化学方法生长贵金属纳米颗粒的技术取得了长足的进展。到现在为止, 化学家和材料学家们已经可以精细地调控贵金属纳米颗粒的尺寸和形状。人们已经可以用湿化学方法在溶液中生长出金和银的纳米球、纳米立方体、纳米棒、纳米双锥、纳米三角板/六角片、纳米多面体(八面体、十六面体、二十四面体等)、纳米星

星、以及不同金属的核壳结构<sup>[11]</sup>，这些形貌的调控技术已经相当成熟，而且部分已经被初步商业化。目前，针对表面等离子激元领域日益增长的对金属纳米材料的需求，国内外都有公司提供高质量的贵金属纳米颗粒，如香港的NanoSeedz，美国的Nanopartz和Sigma Aldrich公司等等<sup>[12-14]</sup>。不同金属组分、形状、大小的纳米颗粒具有截然不同的局域表面等离子激元性质，典型的例子就是金纳米球和纳米棒(见图3)。金纳米球局域表面等离子激元的偶极共振模式随其直径的增加而不断红移，当球大到一定程度，其表面等离子激元的高极矩共振模式也可被观测到<sup>[15]</sup>。随着金纳米球尺寸的增大，金纳米球显现出不同的散射/吸收特性，因此其胶体溶液显现出不同的颜色(图3(a)–(f))。对于金纳米棒而言，它有两个偶极的局域表面等离子激元共振模式，分别对应于电子沿棒的长、短轴方向的谐振，我们称之为纵向和横向的表面等离子激元共振模式，其中纵向表面等离子激元的共振能量较低<sup>[16]</sup>，随着长径比的增加，金纳米棒沿长、短轴的极化强度随波长的依赖关系也随之改变。一般在实验中我们观察到能量较高的横向表面等离子激元共振峰的波长几乎不随纳米棒长径比变

化，而能量较低的纵向表面等离子激元共振峰的波长随纳米棒长径比的增加而发生显著红移(见图3(g)–(i))，因为实验中金纳米棒的直径调控范围要比长度调控范围小得多。通过调控金纳米棒的长径比，我们可以把纵向表面等离子激元共振波长从可见波段一直调控到近红外波段。

除了共振波长容易通过化学合成方法进行调控外，局域表面等离子激元另一个振奋人心的性质就是它赋予了贵金属纳米颗粒巨大的散射/吸收截面<sup>[1]</sup>。散射/吸收截面定量地描绘了光与颗粒相互作用的强弱。我们可以想象，颗粒所在处有一块三维空间区域，只有经过这个特定区域的光子才会被散射/吸收。散射和吸收的总和称为消光。图4简要地对比了4种常见的纳米级物体的消光截面。可以看出，4种物体中只有贵金属纳米晶具有比自身物理截面更大的光学消光截面。值得注意的是，原子/离子、有机染料分子、半导体量子点的吸收截面一般比散射截面大几个数量级，因而吸收占据主导地位；而对于贵金属纳米晶，吸收和散射都很重要，并在不同领域中各有不同的应用。

局域表面等离子激元对周围介质的灵敏响应同

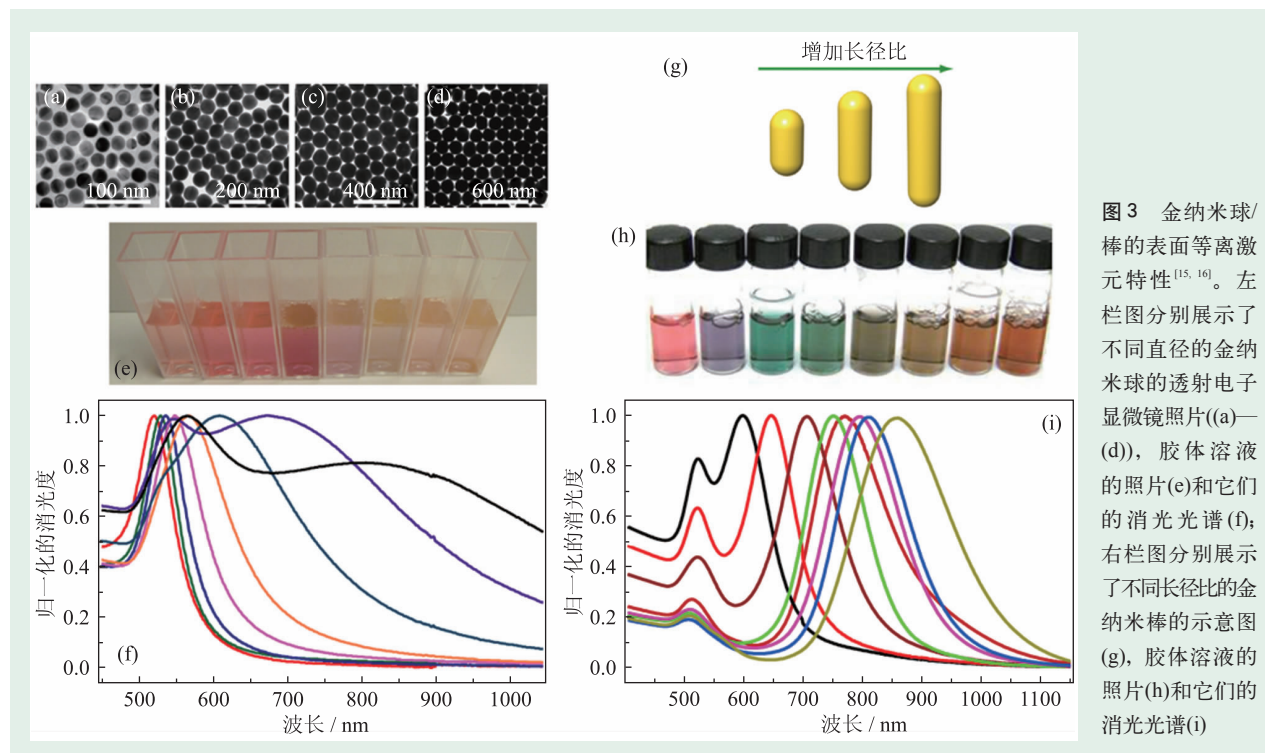


图3 金纳米球/棒的表面等离子激元特性<sup>[15, 16]</sup>。左栏图分别展示了不同直径的金纳米球的透射电子显微镜照片(a)–(d)，胶体溶液的照片(e)和它们的消光光谱(f)；右栏图分别展示了不同长径比的金纳米棒的示意图(g)，胶体溶液的照片(h)和它们的消光光谱(i)

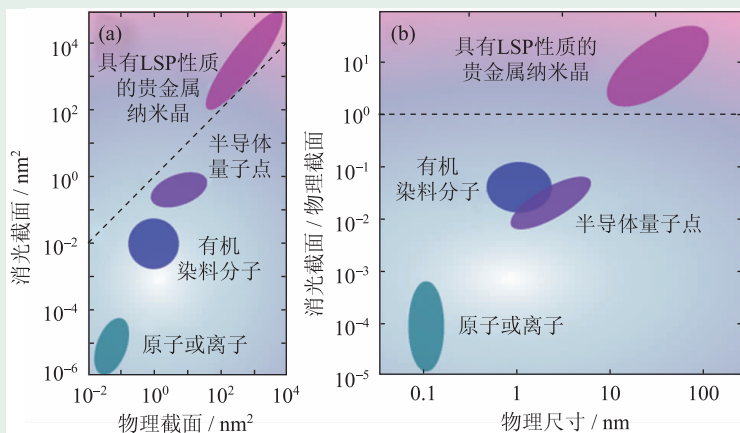


图4 4种纳米级物体的光学消光截面对比<sup>[1]</sup>(LSP为局域表面等离子激元)

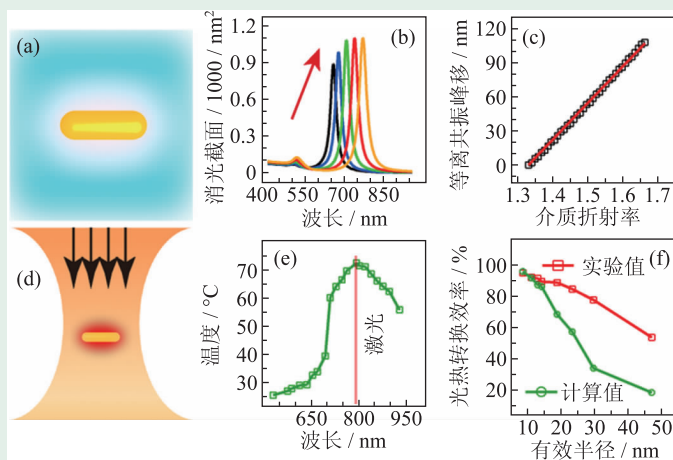


图5 金纳米棒局域表面等离子激元对介质折射率的响应((a)–(c))以及它的光热转换特性((d)–(f))<sup>[16]</sup>

样引人关注(图 5(a)–(c))。定性地看, 当增大周围介质的折射率(介电常数)使贵金属纳米颗粒被激发时, 周围的介质中会诱导更多的极化电荷来屏蔽金属纳米颗粒内部电子振荡的库仑回复力。减小的库仑回复力最终会导致表面等离子共振频率的降低, 即共振波长的红移。以金纳米棒为例, 当它分散在具有不同折射率的溶液中时, 我们可以从计算所得的消光谱中清楚地看出这种红移效应(见图 5(b))<sup>[16]</sup>。对金纳米棒的纵向表面等离子共振峰而言, 其波长移动在一定范围内正比于介质折射率的变化, 当纵向表面等离子共振波长在可见光区域内, 折射率每增大 1 个单位会引起 150—300 nm 的纵向等离子共振峰红移(见图 5(c)), 并且纵向表面等离子共振峰对折射率的灵敏度随共振

波长的变长而增加。在实际应用中, 我们可以通过测量局域表面等离子激元的消光/散射信号来监测贵金属纳米颗粒附近的介电环境, 从而制成高灵敏度的化学/生物传感器。

局域表面等离子激元的另一项深具应用潜力的性质就是它有极高的光热转换效率<sup>[16]</sup>。贵金属纳米颗粒将吸收的光能转化为电子谐振的动能, 继而通过晶格对电子的散射把这一能量转化为晶格的振动能。晶格振动的热能可以进一步传递到周围环境, 从而升高环境的温度(见图 5(d))。贵金属纳米颗粒的小体积使得加热可以只局域在一个亚微米的空间, 突破了传统加热方法很难局域化的缺点。同时由于在共振波长处, 贵金属纳米颗粒的光吸收截面大大超过其物理截面, 所以它们具有很强的光热转换能力。对于一种贵金属纳米颗粒而言, 当入射光的波长接近它的局域表面等离子共振峰时, 其光热转换效果最佳(见图 5(e))。对不同的贵金属纳米颗粒, 它们的光热转换效率决定于各自表面等离子

激元的辐射衰减(散射)和非辐射衰减(吸收)的相对大小, 因而也取决于颗粒的大小、形状和组分。我们研究小组已经从实验和理论上阐明了光热转换效率随颗粒尺寸减小而增大的变化规律(见图 5(f))<sup>[16]</sup>。随着颗粒尺寸的减小, 表面等离子激元非辐射和辐射衰减的比值变大; 更多的光被颗粒吸收从而转化为热, 而不是被散射出去。贵金属纳米颗粒的光热转换性质促使它在癌症热疗、药物释放、蒸汽制备等应用中具有独特的优势。

### 3 局域表面等离子激元的耦合

当贵金属纳米颗粒聚集在一起的时候, 它们的电子谐振由于强烈的电磁相互作用而耦合在一

起, 从而形成新的局域表面等离激元共振模式<sup>[17, 18]</sup>。这种表面等离激元的共振耦合带来了两大新的特性: 其一是纳米颗粒聚集体的光谱响应迥异于单体的响应(见图 6(a), (b)); 其二, 电磁场能量被极大地会聚到耦合结构的隙缝处。如图 6(c)所示, 当两个金纳米棒靠近到相距只有 1 nm 时, 它们的局域表面等离激元发生共振耦合, 两个纳米棒中间空隙处电场强度的增强倍数可达  $10^3$  以上<sup>[18]</sup>, 比单个金棒的电场强度的最大值大了几乎两个数量级(见图 1(e))<sup>[1]</sup>。大部分的电磁场能量被局域在一个只有几纳米的狭小空间内。

贵金属纳米颗粒聚集体产生新的等离激元共振模式并导致复杂的光谱响应, 这些复杂现象可以用一个类似于原子杂化轨道理论的模型来理解。2003 年, Nordlander 和 Halas 小组提出了这一模型<sup>[19]</sup>, 大大简化了对局域表面等离激元共振耦合的理解。如图 6(d)所示, 当两个金纳米棒聚集在一起时, 由于空间构型的差异, 它们可以有两种耦合方式: 一种是头碰头的类似于原子外层 p 轨道电子的  $\sigma$  杂化; 另一种是肩并肩的类似原子外层 p 轨道电子的  $\pi$  杂化<sup>[16]</sup>。每种耦合方式都给出两个新的能级轨道, 即成键轨道和反键轨道。能量高的反键轨道由于对应体系总偶极矩为零, 所以一般很难被外场激发, 成键轨道则很容易被外场激发。我们把总偶极矩为零或偶极耦合减弱的模式称作次辐射模式(subradiant mode), 总偶极矩加强的模式称为超辐射模式(superradiant mode)。前者一般是窄频模式, 寿命长, 难以被外场激发; 后者一般是宽频模式, 寿命短, 易被外场激发。需要强调的是, 当耦合的体系更为复杂时, 杂化轨道模型仍然适用。

除了以上提到的光谱变化和更强的光场局域能力外, 局域表面等离激元耦合还可以让我们观测到一些新的物理现象。在外场的激发下, 耦合的贵金属纳米结构不仅可以呈现电偶极矩模式, 满足特定条件时还可以产生交变的环形电流, 即磁偶极矩模式(见图 6(e))<sup>[20, 21]</sup>。这种光频的人造磁偶极矩, 相当于改变了宏观介质的磁导率, 对正在如火如荼发展的超材料(metamaterials)领域具有重大意义。当耦合体系中引入一定程度的不

对称性, 比如不同几何形状或材料的贵金属纳米颗粒耦合, 引入衬底破坏空间对称性等等(见图 6(f))<sup>[22-24]</sup>, 我们还可以观测到不同等离共振模式之间的干涉效应(类似于两个弹簧振子之间的耦合)。超辐射模式和次辐射模式之间的相消干涉非常类似于原子物理中观测到的 Fano 共振效应, 也即一对竞争的光通道之间的量子力学共振或干涉所产生的光学失真<sup>[25]</sup>, 我们称这种相消干涉为 Fano 干涉。选取特定的结构, 这种干涉效应可以导致在特定的波长处这些纳米结构对光的吸收和散射全部降低到一个很小的值, 也即电磁感应透明现象(electromagnetically induced transparency)。

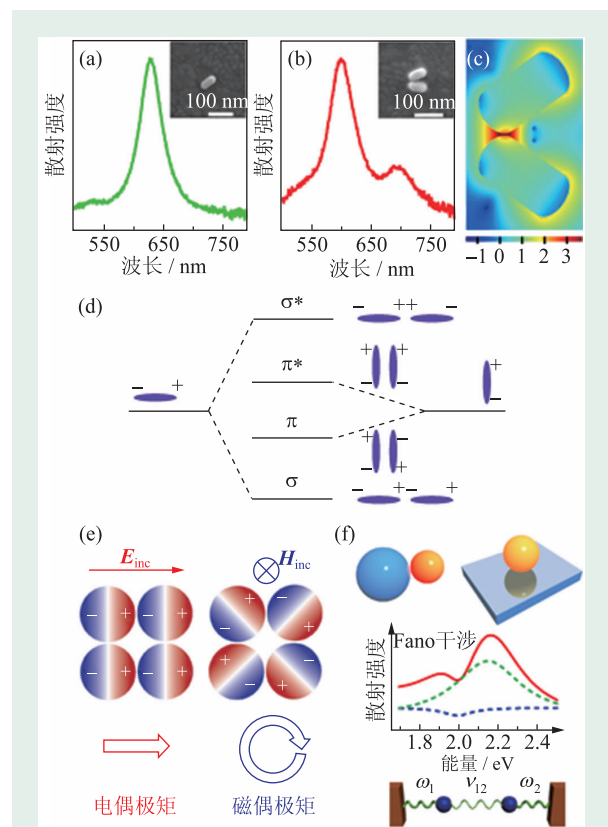


图 6 局域表面等离激元的共振耦合 (a), (b)分别为单个金纳米棒和两个共振耦合的金纳米棒的散射光谱<sup>[18]</sup>; (c)两个共振耦合的金纳米棒周围的电磁场能量分布<sup>[18]</sup>; (d)理解表面等离激元耦合的轨道杂化模型(其中 $\sigma$ 和 $\sigma^*$ 分别代表 $\sigma$ 成键和反键杂化的耦合方式,  $\pi$ 和 $\pi^*$ 分别代表 $\pi$ 成键和反键杂化的耦合方式)<sup>[16, 19]</sup>; (e)共振耦合的金属纳米颗粒的光频电响应和磁响应<sup>[20]</sup>( $E_{inc}$ 和 $H_{inc}$ 分别表示入射光的电场和磁场方向); (f)对称性破缺对表面等离激元共振耦合的影响以及 Fano 共振效应( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ 分别代表两个弹簧振子的振动频率,  $v_{12}$ 是两个弹簧振子的相互作用常数)<sup>[22-24]</sup>

## 4 具有局域表面等离激元的金属纳米颗粒的应用举例

局域表面等离激元具有极大而可控的吸收和散射性质，对环境具有很敏感的反应，可以把

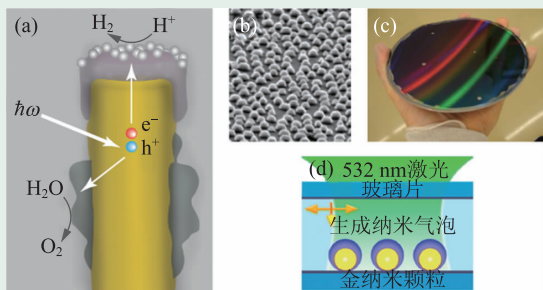


图7 局域表面等离激元在利用太阳能研究方向的应用 (a)局域表面等离激元激发的热电子用于驱动光解水反应<sup>[26]</sup>; (b)和(c)为局域表面等离激元用于提高薄膜太阳能电池的效率<sup>[29]</sup>; (d)局域表面等离激元用于收集光能直接把常温的水变成蒸汽<sup>[31]</sup>

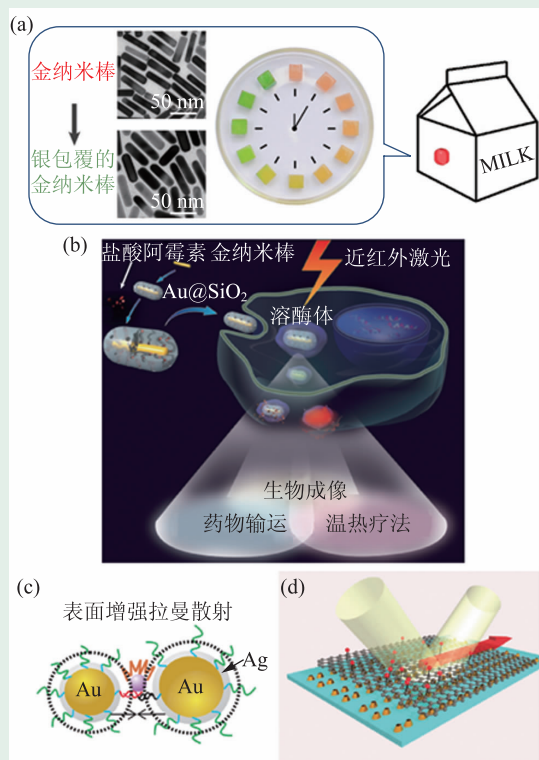


图8 局域表面等离激元在食品安全、生物化学检测以及生物医学领域的应用 (a)金属纳米颗粒用作变质产品保质期的变色指示剂<sup>[32]</sup>; (b)金属纳米颗粒用于生物体内成像、药物输运以及光热治疗<sup>[33]</sup>; (c)和(d)分别为金属纳米颗粒用于放大光学信号<sup>[34]</sup>及生物检测<sup>[37]</sup>

光场的能量在空间上聚焦到一个很小的纳米尺度的范围，从而带来巨大的电磁场增强。它还能够能够在纳米尺度上控制光能量的传输，因而可广泛应用于光电器件制造、成像、检测、安全，以及能源、环境保护、生物医学等各个领域。在这里我们简要地列出一些局域表面等离激元的重要应用。

在能源研究领域，局域表面等离激元由于其独特的光学特性，可以有效地利用太阳能。首先，光可以直接激发金属纳米颗粒的局域表面等离激元，等离激元衰减时可以激发出高能量的电子，这些电子被称为热电子。部分热电子的能量可以高到足以越过金属-半导体间的肖特基结而进入半导体的导带或直接注入临近的金属催化剂或参加化学反应的分子中，从而用来驱动化学反应的进行。目前科学家们已经实现了利用表面等离激元激发出的热电子来进行光解水(见图7(a))和光驱动有机合成化学反应<sup>[26-28]</sup>。其次，由于局域表面等离激元可以把光场的能量局域到金属纳米颗粒的周围，它们可以显著提高金属纳米颗粒周围的半导体对光的吸收效率。局域表面等离激元会聚的光场能量能够激发更多的带间跃迁电子，因而它既可以用于促进化学反应，又可用来提高半导体薄膜太阳能电池的光电转换效率(图7(b), (c))<sup>[29]</sup>。第三，局域表面等离激元使得贵金属纳米颗粒具有极高的光热转换效率。这一光热转换一方面可以局域加热周围环境，加快化学反应速率<sup>[27]</sup>，另一方面由于大量的热量无法迅速扩散，金属纳米颗粒周围的水被很快加热，生成高温蒸汽<sup>[30, 31]</sup>，而整个溶液温度几乎没有升高。因此很少的能量即可产生大量的高温蒸汽。收集这些高温蒸汽可以充分利用太阳能来消毒杀菌和净化饮用水，甚至可以发电，以驱动一些小型电子设备运行。

在食品安全、生物化学检测以及生物医学领域，具有局域表面等离激元特性的金属纳米颗粒也具有广泛的应用空间。由于贵金属纳米颗粒局域表面等离激元共振发生在可见光波段，我们可以利用贵金属纳米颗粒本身的结构改变所带来的颜色变化来追踪环境的变化，例如利用金纳米棒上包覆银的温控动力学变色过程来实时评估牛

奶中细菌的繁殖过程，从而做追踪并指示牛奶在其运输和储存过程中是否变质(见图8(a))<sup>[32]</sup>。局域表面等离激元带来的金属纳米颗粒优异的散射特性和在生物透明窗口(650—900 nm)的光热转换特性，使金属纳米颗粒能够在生物组织中同时具有成像、光温热疗法的光吸收剂以及药物运输载体的功能(见图8(b))<sup>[33]</sup>。贵金属纳米结构的局域光场能量会聚、电场增强的特性可以改变其周围的光场态密度，从而显著增强周围光学物质的光信号(例如拉曼信号<sup>[34]</sup>、分子或半导体量子点的荧光信号<sup>[1, 35]</sup>、稀土纳米颗粒上转换发光信号)强度(见图8(c))<sup>[36]</sup>。局域表面等离激元对环境的敏感响应以及电场局域特性还可使贵金属纳米结构成为良好的生物检测试剂<sup>[37]</sup>。

在提高光电器件集成度的研究中，局域表面等离激元显现出无与伦比的优势。贵金属纳米颗粒独特的光学性质使其作为光存储材料时不仅能尽量利用其体积小的三维空间分辨优势，还可以增加波长和偏振方向这两个新维度<sup>[38, 39]</sup>。不同波长、不同偏振的光可以写入不同的信息(见图9(a))，所以金属纳米颗粒可以具有比传统的高分子材料存储密度更高的信息，成为一种五维存储材料。贵金属纳米结构巨大的电场增强效应可以充分发挥其非线性光学特性，例如利用一层很薄的金属结构层就可以产生高频的光学信号(见图9(b))<sup>[40]</sup>。相互耦合的贵金属纳米结构亦可作为纳米天线，控制光场能量在亚微米尺度定向传递(见图9(c))<sup>[41]</sup>，从而为集成光电路的发展铺平道路。局域等离激元衰减时激发出来的高能热电子可以隧穿贵金属—半导体间的肖特基结，从而使贵金属—半导体纳米结构用于制造宽工作波段、高集成度的光电探测器(见图9(d))<sup>[42, 43]</sup>，以突破传统的半导体光电探测器在红外波段响应弱、成本高的限制。

## 5 结束语

本文简要介绍了局域表面等离激元的特性、耦合及其相关应用。目前由于探测技术的提高和纳米加工技术的发展，对具有局域表面等离激元

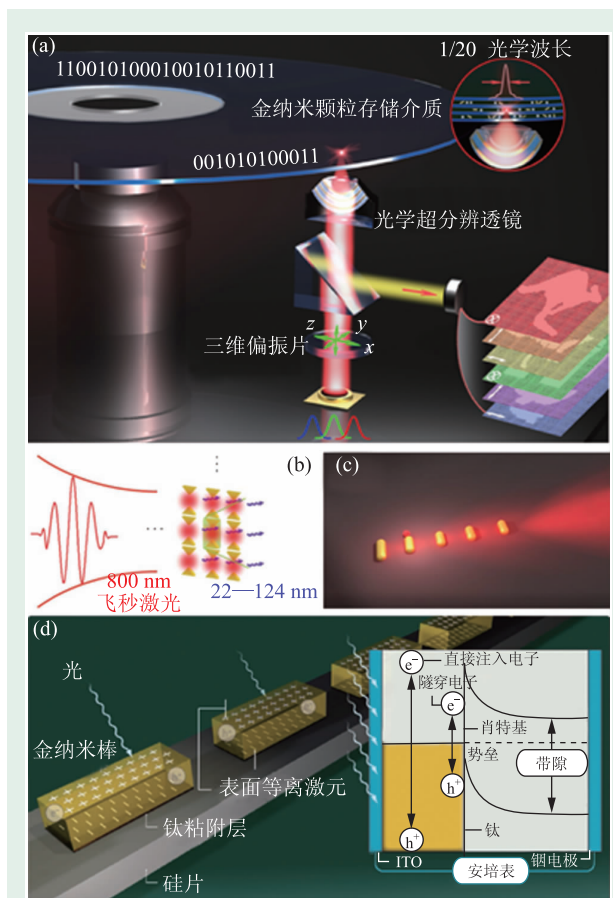
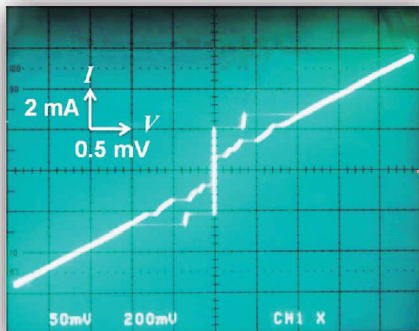


图9 局域表面等离激元在其他光学领域中的应用 (a)金属纳米颗粒用作高密度光学存储介质<sup>[38, 39]</sup>；(b)局域表面等离激元在非线性光学(如高次谐波辐射)领域的应用<sup>[40]</sup>；(c)金属纳米颗粒阵列形成的八木(Yagi-Uda)纳米天线<sup>[41]</sup>；(d)金属纳米颗粒阵列制备高集成度、广探测范围的光电探测器<sup>[42, 43]</sup>

特性的金属纳米结构的研究还在不断地深入。很多局域表面等离激元带来的新现象还没有被完全理解，比如局域表面等离激元对化学反应驱动的具体机制，量子效应对局域表面等离激元性质的影响，一些局域表面等离激元产生的新电磁模式等等，相关的研究方兴未艾。对与局域表面等离激元密切联系的应用的探索也在不断地向前推进，比如利用贵金属纳米颗粒来做肿瘤热疗，开发新型的小型而超灵敏的生物检测设备，设计廉价的高集成度的光电器件和光学线路等等。整个局域表面等离激元的研究发展还处在一个中间阶段，仍需要进行大量的研究工作。因此，这个研究领域为有志的青年学者提供了一个恣意挥洒的舞台，在这个领域耕耘必然会大有作为和收获。



## 高温超导约瑟夫森效应演示仪



设备组成：测量仪+样品+测量杆；

测量仪：高温超导约瑟夫森效应演示仪

微波源：固态微波发生器；

频段：10GHz；

最大输出功率：80mW；

衰减器：最大衰减20dB；

样品：高温超导晶界约瑟夫森结

尺寸：10mm×10mm×1mm；

工作温度：77K（液氮沸点温度）

测量杆：采用快速真空接头的漏热式恒温器；

工作温度：300K至77K；

性能指标：能测量、显示高温超导约瑟夫森结和超导体的临界转变温度 $T_c$ 和交直流约瑟夫森效应(约瑟夫森结的I-V曲线)。配置一些其它部件还可显示约瑟夫森电流随磁场的变化或用于超导直流超导量子干涉效应的演示和利用该效应开展微弱磁场的测量的扩展实验。



北京西燕超导量子技术有限公司

地址：北京市海淀区中关村北大街116号  
2209室

电话：010-58874105

E-mail: xiyanCD@163.com

## 参考文献

- [1] Ming T *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3: 191
- [2] 童廉明, 徐红星. 物理, 2012, 41(9): 582
- [3] Boltasseva A, Atwater H A. Science, 2011, 331: 290
- [4] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Nature, 2003, 424: 824
- [5] Scholl J A, Koh A L, Dionne J A. Nature, 2012, 483: 421
- [6] Savage K J *et al.* Nature, 2012, 491: 574
- [7] Esteban R *et al.* Nat. Commun., 2012, 3: 825
- [8] 马科斯·玻恩等(著), 杨葭荪(译). 光学原理(第七版). 北京: 电子工业出版社, 2006
- [9] Kreibitz U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995
- [10] www.lumerical.com
- [11] Xiao Y N *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48: 60
- [12] www.nanoseedz.com
- [13] www.nanopartz.com
- [14] www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/716820
- [15] Ruan Q F *et al.* Adv. Opt. Mater., DOI: 10.1002/adom. 201300359
- [16] Chen H J *et al.* Chem. Soc. Rev., 2013, 42: 2679
- [17] Halas N J *et al.* Chem. Rev., 2011, 111: 3913
- [18] Shao L *et al.* ACS Nano, 2010, 4: 3053
- [19] Prodan E *et al.* Science, 2003, 302: 419
- [20] Shafiei F *et al.* Nat. Nanotechnol., 2013, 8: 95
- [21] Fan J A *et al.* Science, 2010, 328: 1135
- [22] Woo K C *et al.* ACS Nano, 2011, 5: 5976
- [23] Shao L *et al.* Nano Lett., 2012, 12: 1424
- [24] Chen H J *et al.* ACS Nano, 2011, 5: 6754
- [25] Luk'yanchuk B *et al.* Nat. Mater., 2010, 9: 707
- [26] Mubeen S *et al.* Nat. Nanotechnol., 2013, 8: 247
- [27] Xiao M D *et al.* J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 5790
- [28] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Nat. Mater., 2011, 10: 911
- [29] Atwater H A, Polman A. Nat. Mater., 2010, 9: 205
- [30] Neumann O *et al.* ACS Nano, 2013, 7: 42
- [31] Fang Z Y *et al.* Nano Lett., 2013, 13: 1736
- [32] Zhang C *et al.* ACS Nano, 2013, 7: 4561
- [33] Zhang Z J *et al.* Adv. Mater., 2012, 24: 1418
- [34] Lim D K *et al.* Nat. Mater., 2010, 9: 60
- [35] Ming T *et al.* Nano Lett., 2009, 9: 3896
- [36] Schietinger S *et al.* Nano Lett., 2010, 10: 134
- [37] Kravets V G *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 304
- [38] Zijlstra P, Chon J W M, Gu M. Nature, 2009, 459: 410
- [39] Gu M, Li X P. Opt. Photonics News, 2010, 21: 28
- [40] Kim S *et al.* Nature, 2008, 453: 757
- [41] Curto A G *et al.* Science, 2010, 329: 930
- [42] Moskovits M. Science, 2011, 332: 676
- [43] Knight M W *et al.* Science, 2011, 332: 702