

学校编码: 10384
学号: 19820131152998

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

银-氧化锌杂化体系的等离激元增强二次谐波效
应研究

Studies on the plasmon-enhanced second-harmonic
generation from Ag-ZnO hybrid system

杨明明

指导教师姓名: 杨志林 教授
专 业 名 称: 电子与通信工程
论文提交日期: 2016 年 月
论文答辩时间: 2016 年 月
学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 表面等离激元的背景介绍及基本理论	1
1.1.1 表面等离激元的历史及发展	1
1.1.2 局域表面等离激元的基本理论	2
1.1.3 传播的表面等离激元的基本理论	7
1.2 等离激元增强二次谐波效应基本原理及应用发展	13
1.2.1 非线性等离激元光子学的基本理论及研究现状	13
1.2.2 等离激元增强二次谐波效应的基本理论及研究现状	17
1.3 本论文主要内容及组织框架	24
参考文献	27
第二章 研究方法	37
2.1 样品结构及光学特性表征技术	37
2.1.1 扫描电子显微镜	37
2.1.2 能量色散 X 射线谱	38
2.1.3 反射谱测试系统	39
2.2 实验平台	40
2.2.1 超短脉冲飞秒激光器	40
2.2.2 非线性特性表征实验光路	42
2.3 理论模拟方法介绍	43
2.4 总结	47
参考文献	48
第三章 杂化体系的等离激元增强二次谐波效应的研究	51

3.1 引言	51
3.2 银碗-氧化锌体系的等离激元增强二次谐波效应的研究.....	52
3.2.1 样品制备及平台介绍.....	52
3.2.2 样品形貌及成分表征.....	56
3.2.3 等离激元增强二次谐波效应的实验研究.....	57
3.2.4 等离激元增强二次谐波效应的理论研究.....	62
3.3 球状体系的等离激元增强二次谐波效应的研究	64
3.3.1 样品制备及形貌表征.....	64
3.3.2 等离激元增强二次谐波效应的实验研究.....	65
3.4 总结	67
参考文献	68
第四章 总结与展望.....	73
附录:硕士期间发表的论文	75
致 谢	76

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and theory of surface plasmons	1
1.1.1 History and development of surface plasmons	1
1.1.2 Theory of local surface plasmons	2
1.1.3 Theory of propagating surface plasmon polaritons.....	7
1.2 Theory and development of plasmon-enhanced second harmonic generation (SHG)	13
1.2.1 Theory and research actuality of nonlinear plasmon photonics..	13
1.2.2 Theory and research actuality of plasmon-enhanced SHG	17
1.3 Main content and structure of thesis	24
References	27
Chapter 2 Research methods	37
2.1 Characterization methods of structures and optical property	37
2.1.1 Scanning electron microscope	37
2.1.2 Energy-dispersive X-ray spectroscopy	38
2.1.3 Test system of reflectance spectrum	39
2.2 Experimental platform	40
2.2.1 Ultrashort femtosecond pulse laser	40
2.2.2 Experimental system of characterization of nonlinear characteristics.....	42
2.3 Introduction of simulation	43
2.4 Summary	47

References	48
Chapter 3 Research of plasmon-enhanced SHG in the hybrid system	51
3.1 Introduction	51
3.2 Research of plasmon-enhanced SHG in Ag-ZnO system	52
3.2.1 Introduction of fabrication process and platform	52
3.2.2 Characterization of morphology and composition	56
3.2.3 Experimental research of plasmon-enhanced SHG	57
3.2.4 Theoretical research of plasmon-enhanced SHG	62
3.3 Research of plasmon-enhanced SHG in spherical system	64
3.3.1 fabrication process and characterization of morphology	64
3.3.2 Experimental research of plasmon-enhanced SHG	65
3.4 Summary	67
References	68
Chapter 4 Summary and forecast	73
Appendix: published papers	75
Acknowledgements	76

摘要

金属纳米结构同非线性材料相结合的杂化体系已经被应用到全光开关、光学成像、生物传感等方面。尽管基于杂化体系的非线性效应近年来被广泛关注，但依旧存在许多亟待解决的问题。如由于纳米结构自身的尺寸特征，使得能够用于产生二次谐波的激发能量的利用率降低；非线性材料只有部分在表面等离激元效应的增强区域内，即二者的空间上的叠加较小，无法达到对信号的充分放大。与此同时，通过定性研究杂化体系的非线性信号强度与非线性材料之间的关系，对于提高杂化体系的信号增强能力具有重要的科学意义和实用价值。针对上述问题，我们对特定的金属纳米结构/非线性材料体系的二次谐波特性展开了研究。

本论文共分为四个部分。绪论部分介绍了等离激元以及非线性的背景及研究现状，并在此基础上提出了本文的工作。第二章详细介绍了我们在样品形貌表征、光学特征表征方面所使用的手段，以及三维时域有限差分法（three-dimensional finite-difference time-domain, 3D-FDTD）理论模拟方法。第三章介绍了我们所设计的两种能够将金属纳米结构同非线性材料相结合的杂化体系，并从实验、理论计算上对其进行了深入研究。第四章，分别从实验、理论计算两方面系统总结了工作成果，并对以后工作可能改进的地方做了进一步的展望。

本论文工作设计了两种金属纳米结构和非线性材料结合的杂化体系，通过实验对等离激元在二次谐波效应中的作用进行验证，发现其增强达 33 倍之多，用三维时域有限差分法进行理论模拟得到了与实验结果一致的结果。这些研究成果加深了我们对杂化体系的理解，并对纳米尺寸局域光源的设计起到一定的指导意义。

关键词：表面等离激元；二次谐波效应；纳米结构；时域有限差分

Abstract

Hybrid nanostructures, which combine nonlinear dielectrics with plasmonics metals, are of fundamental importance for enormous applications ranging from all-optical switching to imaging or bio-sensing. Though nonlinear effects based on hybrid nanostructures have caused broad attention from researchers, there are still many unsolved major scientific issues. For example, because of dimension characteristics of nanostructures, quantity of exciting light converted into nonlinear signals decreases, resulting in the low use efficiency of exciting light. Meanwhile, it has great scientific significance and practical application value to explore the relation between the strength of nonlinear signals and nonlinear materials, and thus improve the signal enhancement ability. To solve the above problems, we studied the characteristic of the second harmonic generation in hybrid nanostructures.

The thesis is divided into four chapters. In the first chapter, the purpose of and main tasks of this work were proposed after introducing the background and research status of plasmons and nonlinearity. In the second chapter, the methods used in characterize morphology and optical properties of samples, and three-dimensional finite-difference time-domain (3D-FDTD) were described in detail. In the third chapter, we designed two hybrid nanostructures combining nanostructures with nonlinear dielectrics, and studied them theoretically and experimentally. In the fourth chapter, we made a summary based on our experimental and calculated results, and present an outlook of the future work that can be improved.

For our study, we designed two hybrid nanostructures combining metal nanostructures with nonlinear dielectrics, and verified the role of plasmons in second harmonic effect, providing an enhancement factor of approximate 33 times. We got the same result in calculation with the experiments with 3D-FDTD method. Our research not only deepens the understanding of hybrid nanostructures, but also guide the design of local light source at the nanoscale.

Key Words: plasmons; second-harmonic generation; nanostructures;
three-dimensional finite-difference time-domain

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 表面等离子激元的背景介绍及基本理论

1.1.1 表面等离子激元的历史及发展

早在二十世纪初,表面等离子激元就受到了科学研究人员的关注。在 1902 年, Wood 报道了被金属光栅反射的光的强度出现异常减少的现象^[1]。尽管在那个时期表面等离子激元一词还不存在,被 Wood 所观察到的现象有助于光栅周期结构调制的表面等离子激元极化的激发。在 1904 年, Maxwell-Garnett 发展了一套有效介电常数的理论 Maxwell-Garnett 理论,解释了包含小金属颗粒的玻璃的颜色的成因^[2]。在 1908 年, Mie 通过一个任意大小的球形颗粒发展了一套光的散射、吸收的电磁波理论,也解释了金属胶体粒子的颜色的成因。这些进行了一个世纪的研究,为研究关于局域表面等离子激元的金属小颗粒的光学性质的研究提供了坚实的基础^[3]。

几个突出的工作使得表面等离子激元得以迅速发展。在 1957 年, Ritchie 从理论上推断出在金属薄膜表面上等离子激元的色散关系,他的预测被 Powell 和 Swan 从铝薄片的电子能量损失谱的测量实验上得到证实^[4-6]。1968 年, Otto、Kretschmann 和 Raether 用一个使用棱镜叫做衰减全反射的光学方法,来激发表面等离子激元极化。衰减全反射这种方法被证实对金属表面的各种变化是极其敏感的,现在被当做一个不可或缺的工具应用到一种叫做表面等离子激元共振传感器中,用于检测生物分子^[7-9]。在 1974 年, Fleischmann 等人报道了吸附在银电极粗糙表面的吡啶分子有极强拉曼信号。他们的报道导致几个关于表面增强拉曼散射实验的产生,增强机制(相对于化学起源的电磁场起源)已经长时间成为物理学家与化学家们的讨论事情^[10]。目前大家一致认为大部分的增强是由拉曼散射出的局域场增强引起的,而拉曼散射是由表面等离子激元的激发引起的。然而,表面增强拉曼散射仍然是一个吸引了很多研究人员的活跃领域。

在 1990 年左右,表面等离子激元这个领域开始更多的转向应用并且开始拓展

和渗透到各种交叉研究领域，特别是在生物学应用方面。导致表面等离子体激元学回暖的一个因素是表面等离激元和近场光学、纳米光学的紧密联系。带有锥形光学纤维的扫描近场光学显微镜被 Fischer 和 Pohl 以及 Inoue 和 Kawata 改造成金属针尖^[11-14]。从那以后，针尖增强的光谱学以及光学纳米天线就吸引了相当多的关注。表面等离激元光子学的回暖也是建立在金属纳米结构制造科技（例如，电子束光刻技术，聚焦离子束刻蚀以及各种化学合成方法）基础上发展起来的。最近，相对廉价的数值模拟工具的开发极大帮助了修饰金属结构的电磁场的可视化。

关于表面等离激元的科学文章过去常常只是出现在物理杂志上；现在，论文已被发表到化学、生物、纳米科学等其他杂志上^[15-18]。表面等离激元光子学迅猛的成长，推动着表面等离激元朝向各种应用包括生物传感、纳米成像、波导、数据存储、太阳光电、发光器件等发展^[19-21]。

1.1.2 局域表面等离激元的基本理论

表面等离激元（SPs）是入射光和金属表面的自由电子相互作用，传播于电介质和导体界面，被局限于垂直界面并最终消失的一种表面电磁波，其强度会在金属和电解质的垂直方向上随着传播距离呈现指数衰减的趋势，依赖电子的集体震荡才得以传播下去。本质上讲表面等离激元就是一种光子与导体中电子相互作用而被表面所俘获的特殊形式的电磁波^[22-27]。在传播的时候，当入射光的频率跟导体中自由电子的固有频率一致时，就会发生一种特殊的共振现象---表面等离子体共振（SPR）^[28]。

一般的，表面等离激元分为局域化的表面等离激元（Localized surface plasmons, LSPs）和传播的表面等离激元（Propagating surface Plasmons, PSPs）^[29-32]。

在能够产生等离激元现象的各种形状中，例如贵金属的球形、三角形、纳米壳、棱形等都被使用过。纳米球有着最简单的形状，更重要的是它能够产生对应于电磁场的严格的解析解。除此之外，它的很多特性例如偶极子行为和增强的电场在其他形状的纳米颗粒中仍然保留^[33]。鉴于球状模型所具备的这些优势，同时为了清晰的解释局域化的表面等离激元，我们以图 1.1 所示的均匀的金属纳米球为例来进行说明，当用一束频率为 ω ，振幅为 \vec{E} 的电磁波照射金属纳米球时，

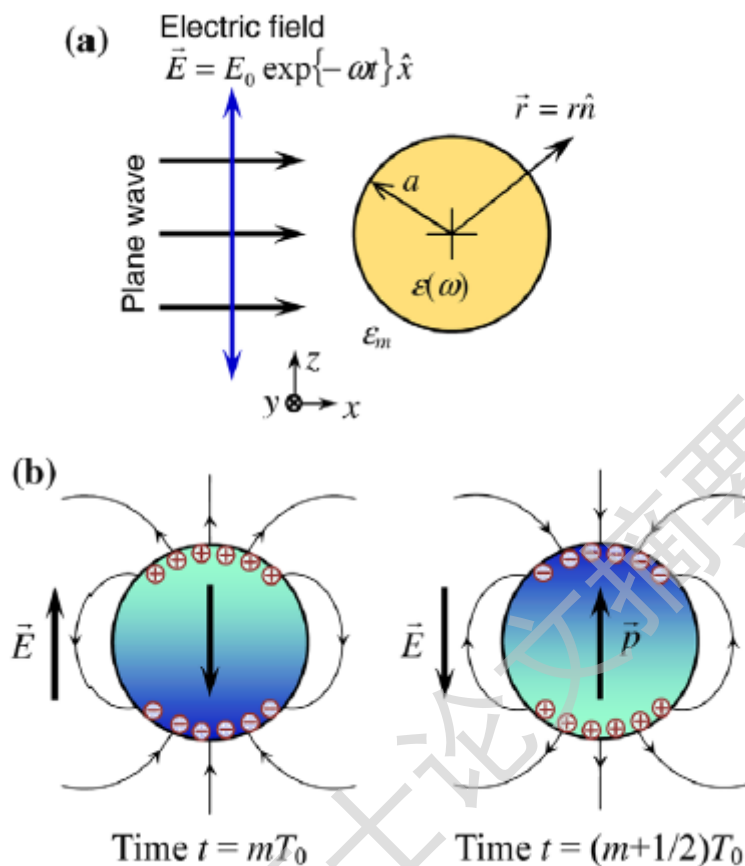


图 1.2 一个球形颗粒的光学反应的示意图, a 图一个均匀的纳米球被一束平面入射光照射, b 图导电子与外界的电场同相共振, 产生一个共振偶极子, 反过来增强了局部电场和辐射能量, 远场的辐射被当成散射^[33]。

当 $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0$ 时, 共振振荡出现, 进而导致 $\alpha \rightarrow \infty$, 因此被称为局域化的表面等离激元^[33, 35]。局域化的表面等离激元的一个结果就是由于诱导的电场在金属球上对入射电场的叠加, 金属、电介质的界面处的局域场被显著增强, 这一点可以在式子 (1.3) 中的 \vec{E}_{out} 得到反映。

$$\vec{E}_{out} = \vec{E} + \frac{3\hat{n}(\hat{n} \cdot \hat{p}) - \hat{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (1.3)$$

诱导电场在距离球心 \vec{r} 位置处的强度 (式子 (1.3) 右边的第二项) 会随着 $(r)^{-3}$ 的比例而迅速衰减, 进而导致了增强的局域性。正如上面所讲, 当 $\varepsilon(\omega)$ 接近 $-2\varepsilon_m$ 时, 金属球的局域化的等离激元就会发生。当介电常数为正数的标准的光介质 (例

如玻璃或棱镜) 被使用时, 这个条件很难被满足。然而, 金属的介电常数是复杂的, 可以用含入射光波长的介电函数来表示, 正如式子 (1.4) - (1.6) 中的那样。

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (1.6)$$

$$\omega_{LSPR} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (1.7)$$

其中, τ 是自由电子的弛豫时间, $\gamma = 1/\tau$ 是带内阻尼的频率, ω_p 是由材料种类决定的体相金属的等离激元的频率。

因此, 只要实部 $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, 虚部 $\varepsilon_2(\omega) = 0$, 就可以接近共振的条件^[33]。共振频率 ω_{LSPR} 能够通过式子 (1.8) 来近似估计。

$$\omega_{LSPR} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (1.8)$$

很明显, ω_{LSPR} 是由金属球的材料介电常数 (ω_p) 和周围环境的介电常数 (ε_m) 决定的。我们应该谨慎使用上面的等式, 因为所有的计算都是基于 Drude 模型和排除了多极存在的准静态近似来进行的。然而, 在光波长低于 $1\ \mu\text{m}$ 时, 被简化的模型在定性的预测趋势时仍然是正确的。

除了局域场外, 金属纳米球的散射和吸收响应被自然放大。相应反应过程的横截面能够通过式子 (1.9) 和 (1.10) 中的坡印廷矢量来表达。

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha^2| = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.9)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \quad (1.10)$$

其中, $k = 2\pi/\lambda$ 是波数^[30]。

对于 $a \ll \lambda$ 的小颗粒，吸收效率跟 a^3 成比例，对跟 a^6 成比例的散射效率有主导作用。这种情况下，颗粒的远场耦合可以忽略。然而对于半径 (a) 跟波长 (λ) 相当或者更大的大颗粒而言，散射就变得很重要了。比值 C_{sca}/C_{abs} 作为金纳米球直径的函数，在图 1.3 中被表示。当 $a < 50\text{nm}$ ， C_{sca}/C_{abs} 在 0.1 以下，说明散射效率相对较低；当 a 达到 80nm 时， $C_{sca}/C_{abs} \approx 0.65$ ，散射效率以及吸收效率相当了^[36]。

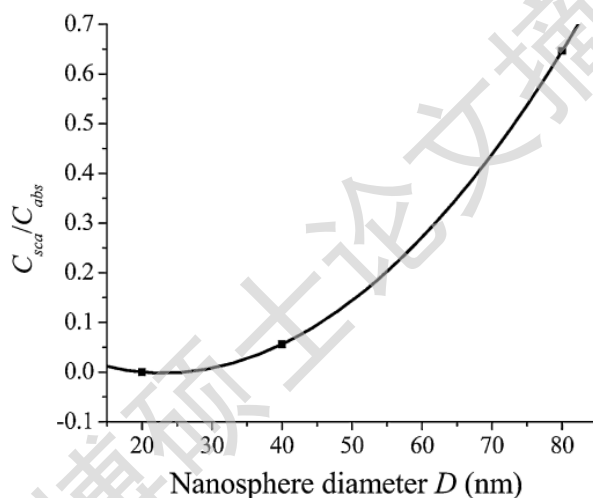


图 1.3 纳米球直径的函数 C_{sca}/C_{abs} 的斜率变化^[36]。

正如前面所展示的，局域化的表面等离激元的一个非常重要、有趣的方面是其在金属表面的增强的局域场强度。局域场增强因子 (LFIEF) 就是测得的电磁场变化的强度同没有金属时的强度的对比，其被当成定量评价的一个标准。因为在某个具体点的局域场强度跟那个点的电场振幅的平方成正比，故增强因子 (LFIEF) 被表示成：

$$\text{LFIEF}(r, \omega) = \left| \frac{E(r, \omega)}{E_0(r, \omega)} \right|^2 \quad (1.11)$$

其中 $E_0(r, \omega)$ 代表入射场^[30]。

除了可以通过式子 (1.11) 推断出，位置和光的频率对增强因子影响外，尺

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.