

电子能量损失谱探测银纳米棒与介质层强耦合的数值模拟

赵世杭 张元 吕思远 程少博 郑长林 王鹿霞

**Numerical simulation of strong coupling between silver nanorod and dielectric layer detected by electron energy loss spectrum**

Zhao Shi-Hang Zhang Yuan Lü Si-Yuan Cheng Shao-Bo Zheng Chang-Lin Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 147302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220194

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220194>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于超表面的Tamm等离子激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

单个等离子激元纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合

Strong coupling of single plasmonic nanoparticles and nanogaps with quantum emitters

物理学报. 2022, 71(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211900>

微纳光子结构中光子和激子相互作用

Interactions between photons and excitons in micro-nano photonic structures

物理学报. 2019, 68(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190269>

新型高分辨率电子能量损失谱仪与表面元激发研究

Development of novel high-resolution electron energy loss spectroscopy and related studies on surface excitations

物理学报. 2018, 67(12): 127901 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180689>

基于介电常数近零模式与间隙表面等离子激元强耦合的增强非线性光学效应

Enhanced nonlinear optical effects based on strong coupling between epsilon-near-zero mode and gap surface plasmons

物理学报. 2021, 70(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210290>

等离子激元共振能量转移与增强光催化研究进展

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis

物理学报. 2019, 68(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276>

# 电子能量损失谱探测银纳米棒与 介质层强耦合的数值模拟\*

赵世杭<sup>1)</sup> 张元<sup>2)†</sup> 吕思远<sup>1)</sup> 程少博<sup>2)</sup> 郑长林<sup>3)</sup> 王鹿霞<sup>1)‡</sup>

1) (北京科技大学数理学院物理系, 理论物理研究所, 北京 100083)

2) (郑州大学物理学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

3) (复旦大学物理学系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200438)

(2022年1月26日收到; 2022年3月15日收到修改稿)

表面等离激元与量子发射体间的强耦合现象通常通过散射、吸收以及荧光等远场光谱探测方法进行研究. 利用高度聚焦的电子束, 电子能量损失谱能够实现亚纳米尺度的局域探测, 可以更加有效地研究强耦合现象. 本文在理论上分别模拟了银纳米棒、介质材料以及介质层包裹银纳米棒复合结构的电子能量损失谱, 得到了可以与实验结果比拟的银纳米棒表面等离激元的电子能量损失谱. 在上述复合结构的电子能量损失谱中观察到了谱峰的拉比劈裂, 探究了银纳米棒尺寸对拉比劈裂的影响. 分别在红外、可见光波段讨论了介质层的元激发与银纳米棒偶极辐射及高阶非辐射表面等离激元模式间的强耦合现象, 从损失谱的空间分布成像角度探讨了强耦合引起的杂化等离激子 (plexciton) 的形成. 本研究对强耦合现象的进一步实验和理论研究具有指导意义.

**关键词:** 电子能量损失谱, 表面等离激元, 强耦合**PACS:** 73.63.-b, 78.20.Bh, 73.20.Mf**DOI:** 10.7498/aps.71.20220194

## 1 引言

表面等离激元是在外界电磁场激励下金属-介质界面处电子集体振荡而构成的元激发. 表面等离激元极大地增强局域电磁场并将其限制到亚波长范围内, 从而可提升纳米尺度的分子、量子点等的拉曼、吸收及荧光光谱<sup>[1-5]</sup>信号强度. 因此, 表面等离激元在医学、生物、化学等多个领域具有广泛的应用前景<sup>[6,7]</sup>. 通过优化金属纳米结构的组分与几何形状, 人们可实现对表面等离激元的调控, 优化其场增强和局域效应. 近年来, 随着纳米制造工艺的提高, 人们成功合成了各种形状的金属纳米结构, 如纳米棒、纳米环、纳米三角形、纳米盘、纳米

星<sup>[8-11]</sup>等, 这些结构还可以形成不同的复合体, 如纳米颗粒二聚体、颗粒-薄膜型纳米腔、STM针尖-薄膜型纳米腔等<sup>[12-16]</sup>.

除传统的金属纳米结构外, 近年来由金属-介质所构成的复合纳米结构获得了广泛关注. 在该类系统中, 表面等离激元与分子、量子点等量子发射体的激子、声子等元激发间可以发生强耦合, 展现出丰富的物理内涵和应用前景, 成为表面等离激元领域新的研究热点. 已有报道显示金属纳米结构与染料分子<sup>[17]</sup>、手性分子<sup>[18]</sup>以及二维材料 (例如WS<sub>2</sub>) 之间均发生强耦合<sup>[19]</sup>. 表面等离激元与量子发射体的强耦合在时域表现为快于系统耗散的能量相干交换, 在频域上表现为杂化模式导致的光谱劈裂. 因此, 利用强耦合现象可深入研究纳米材料

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21961132023, 12004344, 11774026, 61871134) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzhuandipc@zzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn

的量子特征, 在量子计算<sup>[20]</sup>、控制化学反应<sup>[21,22]</sup>以及遥感技术<sup>[23]</sup>等领域均具有重要的应用价值.

一般人们采用散射谱<sup>[18]</sup>、吸收谱<sup>[17]</sup>、荧光光谱<sup>[24]</sup>等远场光谱手段来研究表面等离激元与量子发射体间强耦合. 2018年, Konečná等<sup>[23]</sup>提出, 电子能量损失谱仪 (EELS) 也可用于表面等离激元与量子发射体间强耦合现象的研究. EELS 是基于透射电子显微镜发展起来的一种探测材料结构的方法, 其机理是利用磁透镜聚焦的高能电子束轰击材料, 使电子束与材料之间发生库仑作用, 利用 EELS 探测透过材料的电子束的能量损耗, 以此来判断材料的响应, 进而分析其性质. 相较光学手段, EELS 作为透射电子显微学的重要技术手段之一, 可获得亚纳米空间分辨率, 并具有更宽的能量探测范围, 在表面等离激元领域经常用于高阶非辐射表面等离激元的研究<sup>[8,23]</sup>. 实验上, 已经开展了利用 EELS 对金属纳米粒子等离激元模式与表面声子间强耦合作用的探索性研究<sup>[25–28]</sup>, 但根据我们的调研, 相关的理论研究还比较少<sup>[23,29]</sup>, 特别是利用 EELS 成像模式来研究表面等离激元-介质材料元激发间杂

化模式的形成尚未见报道.

本文在理论上研究了银纳米棒几何结构对激发模式的影响, 并通过数值模拟获得了与实验相一致的结果, 同时讨论了 EELS 在观测等离激元暗模式上的独特优势. 在此基础上, 我们进一步研究了银纳米棒与介质层构成的核壳结构的强耦合 (图 1), 讨论了红外、可见光波段偶极、高阶非辐射表面等离激元模式分别与介质层元激发间的强耦合, 观察到了表面等离激元对介质层元激发的近场增强效应. 图 1 是本研究所用到的模型和方法示意图, 右侧所显示的强耦合的电子能量损失谱以及能量损失空间分布在后文中有详细讨论.

## 2 理论和模型

金属纳米粒子的表面等离激元响应及其与近邻材料间的耦合可通过求解电磁场满足的麦克斯韦方程组来进行研究. 求解该方程组的方法有离散偶极近似法<sup>[30]</sup>、有限时域差分法<sup>[31]</sup>和边界元方法<sup>[32]</sup>等, 其中边界元方法的优点是仅需要离散化纳米颗

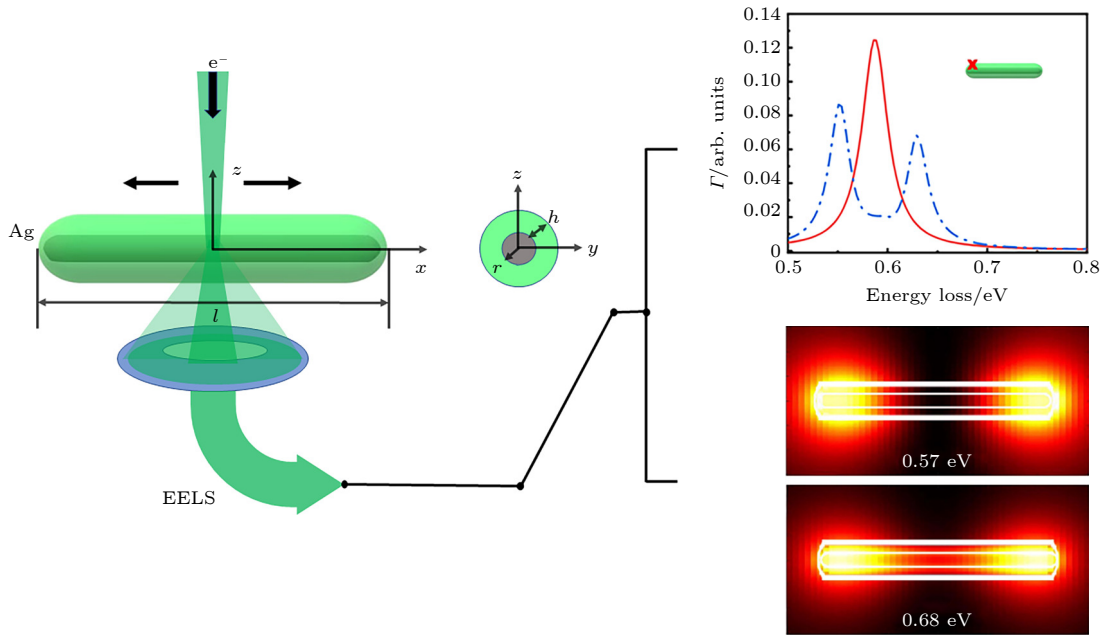


图 1 银纳米棒-介质层系统的电子损失探测示意图. 电子束沿  $z$  轴负方向入射, 作用于纳米核壳结构上, 出射电子能量损失谱表征体系支持的激发. 核壳结构的长度为  $l = 481$  nm, 核心部分为直径  $2r = 20$  nm 的银纳米棒, 介质层厚度  $h = 20$  nm; 右图为强耦合导致电子能量损失谱中峰的拉比劈裂, 以及劈裂峰对应的能量损失空间分布图

Fig. 1. Schematic diagram of electron loss detection of silver nanorod-dielectric layer system. The incident electron beam is along the negative direction of  $z$  axis and acts on the core-shell nano-structure with length  $l = 481$  nm, and the electron energy loss spectrum characterizes the excitation supported by the system. The nanostructure is made of a silver nanorod core with a diameter  $2r = 20$  nm and a dielectric layer with a thickness of  $h = 20$  nm. The figure on the right side shows the Rabi splitting of the peak in the electron energy loss spectrum caused by strong coupling, and the spatial map of the energy loss corresponding to the splitting peaks.

粒的表面, 可用于较大纳米粒子的电磁场模拟. 此外, 该方法最初是为了模拟电子能量损失谱发展而来的<sup>[32,33]</sup>.

在电子能量损失谱的计算中, 若忽略电子与金属纳米粒子相互作用引起的电子速度的微小变化, 可通过电子与感生电场间的功来计算能量损失,

$$\Delta E = e \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}(t), t] dt = \int_0^{\infty} \hbar \omega \Gamma_{\text{EELS}}(\mathbf{R}, \omega) d\omega, \quad (1)$$

其中  $e$  是基本电荷,  $\mathbf{v}$  是电子束的速度,  $\mathbf{E}_{\text{ind}}$  是感生电场,  $\hbar$  是约化普朗克常数,  $\omega$  是感生电场的频率,  $\mathbf{R}$  是  $x$ - $y$  平面的位置坐标,  $\Gamma_{\text{EELS}}$  为电子能量损失概率,

$$\Gamma_{\text{EELS}}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{e}{\pi \hbar \omega} \int \text{Re}\{e^{-i\omega t} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}(t), \omega]\} dt. \quad (2)$$

根据 (2) 式, 求解电子能量损失谱的关键在于求解感生电场  $\mathbf{E}_{\text{ind}}$ . 根据电磁场理论, 电场  $\mathbf{E} = i\mathbf{k}\mathbf{A} - \nabla\phi$  可通过矢势  $\mathbf{A}$  和标势  $\phi$  计算得到 ( $\mathbf{k} = \omega/c$  为电磁场波矢), 而这些势表达式为

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int_{v_j} \mathbf{G}_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \sigma_j(\mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (3)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int_{v_j} \mathbf{G}_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \mathbf{h}_j(\mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (4)$$

其中,  $j$  表示金属纳米结构表面的内部 ( $j = 1$ ) 和外部 ( $j = 2$ ), 电子束产生的倏逝波对应的标势和矢势分别为

$$\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{v\varepsilon_j} K_0\left(\frac{q|\mathbf{R} - \mathbf{R}_0|}{\gamma_j}\right) e^{iq(z-z_0)},$$

$$\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \frac{\mathbf{v}}{c} \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

这里,  $K_0$  是零阶贝塞尔函数,  $\mathbf{R}_0$  是电子束作用在  $x$ - $y$  平面的碰撞参数,  $\gamma_j = (1 - \varepsilon_j \mathbf{v}^2/c^2)^{-\frac{1}{2}}$  是洛伦兹因子,  $q$  是电子束的波数.  $\mathbf{G}_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik_j|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  是格林函数, 表示  $\mathbf{r}$  处的点源在  $\mathbf{r}'$  处产生的电磁响应.  $\sigma_j(\mathbf{s})$ ,  $\mathbf{h}_j(\mathbf{s})$  为金属纳米粒子表面  $\mathbf{s}$  位置处的感生表面电荷和电流密度,  $k_j = \sqrt{\varepsilon_j}k$  是内部和外部介质中的波数,  $\varepsilon_j$  是金属和介质材料的介电函数. 考虑电磁场在金属纳米颗粒表面满足的边界条件, 可以得到  $\sigma_j(\mathbf{s})$ ,  $\mathbf{h}_j(\mathbf{s})$  满足的方程. Hohenester 等<sup>[33,34]</sup> 构建了基于 MATLAB 的开源工具包 MNPBEM 来实现边界元方法, 利用这个软件包可

以研究任意形状金属纳米粒子的电子能量损失谱.

采用德鲁德模型  $\varepsilon_c(\omega) = \varepsilon_p - \omega_p^2/[\omega(\omega + i\gamma)]$  描述银的介电函数, 并取  $\varepsilon_p = 3.7$ ,  $\hbar\omega_p = 8.55$  eV,  $\hbar\gamma = 65$  MeV 拟合 Johnson 和 Christy<sup>[35]</sup> 报道的实验结果. 介质层的介电函数用洛伦兹模型描述, 即

$$\varepsilon_{\text{ex}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{f\omega_{\text{ex}}^2}{\omega_{\text{ex}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ex}}\omega}, \quad (6)$$

其中  $f$  是无量纲振子,  $\omega_{\text{ex}}$  是元激发的激发频率,  $\gamma_{\text{ex}}$  是相应的线宽. 这里取  $\varepsilon_{\infty} = 1.7$ ,  $\hbar\omega_{\text{ex}} = 0.58$  eV,  $\hbar\gamma = 0.01$  eV. 在模拟中, 设电子束能量为 300 keV, 空间分辨率为 0.2 nm.

### 3 结果与讨论

为了应用电子能量损失谱研究图 1 所示银纳米棒与介质层间的强耦合效应, 首先研究了电子束位置对银纳米棒的表面等离激元能谱的影响, 讨论了如何通过控制体系的几何实现对表面等离激元的主动调控. 此外, 还给出了介质层的激发能谱, 进而与核壳结构的结果进行对比, 这里作为普适的理论研究, 我们没有给出介质层的具体材料, 只要求其在相应的能量上出现元激发即可. 在此基础上进一步研究了银纳米棒在红外、可见波段偶极辐射、高阶非辐射表面等离激元分别与介质层的元激发间的强耦合现象.

#### 3.1 EELS 探测银纳米棒的表面等离激元

实验上, Rossouw 等<sup>[8]</sup> 利用 EELS 研究了长度为 481 nm、直径为 20 nm 的银纳米棒的表面等离激元模式 (图 2(a)) 及各个模式对应的电子能量损失成像 (图 2(c)). 应用 (1) 式和 (2) 式, 我们对这种银纳米棒进行了模拟, 得到了与实验结果比较一致的电子能量损失谱图 (图 2(b)) 和不同能量损失的空间成像 (图 2(d)). 理论结果与实验结果在共振能量上存在少量偏差, 这可能是由于模拟中采用的纳米棒模型构型与实验采用的纳米棒有微小的差别, 但这个微小偏差并不影响我们对后续问题的讨论. 图 2(d) 显示了不同表面等离激元模式的电子能量损失概率的空间分布, 图中最低能量 0.65 eV 对应的偶极表面等离激元模式的损失概率集中在棒的两端, 能量为 1.08 eV 的高阶等离激元模式的损失概率集中在纳米棒的中间, 更高阶等离激元模式的损失概率集中在纳米棒的不同位置.

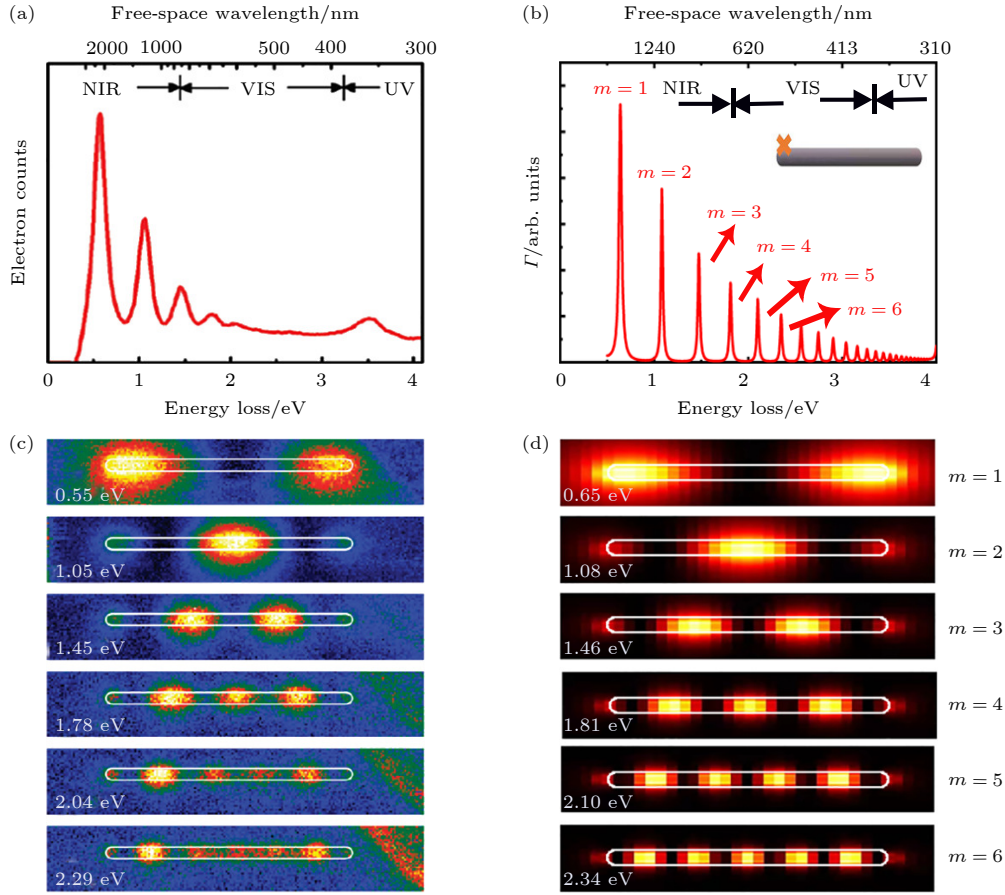


图2 实验测量和理论模拟的银纳米棒 (a), (b) 电子能量损失谱及 (c), (d) 不同损失能量下的空间成像的对比 (a), (c) 实验测量结果<sup>[8]</sup>; (b), (d) 理论模拟结果

Fig. 2. Comparison of experimental measurements and theoretical simulations of electron energy loss spectrum (a), (b) and electron energy loss spatial distribution map under different loss energies (c), (d) of silver nanorods: (a), (c) Experimental measurements<sup>[8]</sup>; (b), (d) theoretical simulations.

由 (2) 式可知, 电子能量损失概率的空间分布对应于感生电场的分布, 因而通过这些空间分布可以探究表面等离子激元的形成. 由图 2(d) 可以看到对应于不同能量的等离子激元在纳米棒上的分布具有很强的离散性且离散区域间距相等, 可以理解为沿着银纳米棒向左和向右传播的表面传播等离子激元在棒两端经过反射而形成局域驻波, 对应于经典的法布里-珀罗谐振腔模式. 根据法布里-珀罗谐振腔理论, 驻波模式可以用正整数  $m$  来标识, 不同模式对应的波长为<sup>[8]</sup>

$$q_m L = m\pi + \phi, \quad (7)$$

其中  $q_m$  为纳米棒表面传播等离子激元波矢,  $L$  为纳米棒长度,  $\phi$  为由于界面反射导致的相位差.

为了与光学光谱相比较, 还研究了相同尺寸银纳米棒的消光、吸收与散射光谱 (见补充材料图 S1), 观测到了位于 0.65, 1.46 及 2.01 eV 能量处的峰, 没有观测到 1.08, 1.81 和 2.34 eV 能量处的峰. 说

明  $m$  为奇数的表面等离子激元模式为辐射模式, 而  $m$  为偶数的表面等离子激元模式为非辐射模式, 即所谓的暗模式. 这些对比表明 EELS 可以观测暗模式, 这是远场光谱所不具备的优势.

为了研究电子束激发位置对表面等离子激元激发的影响, 在图 3 中通过改变电子束激发位置, 观察电子能量损失谱及其对应的损失概率空间成像结果. 图 3(a)—(c) 给出了电子束分别在纳米棒尖端、中间和 1/3 处的电子能量损失谱. 当电子束作用于尖端时, 全部的表面等离子激元模式被激发, 并且偶极 ( $m=1$ ) 模式对应的电子损失概率最大 (图 3(a)). 当电子束作用于中间位置时, 只激发了偶数阶的表面等离子激元模式, 并且  $m=2$  模式的电子损失概率最大 (图 3(b)). 在电子束作用于 1/3 长度处, 所有的表面等离子激元模式被激发, 但  $m=3$  模式对应的电子损失概率最大. 这些模拟表明, 通过控制电子束相对银纳米棒的位置可以选择性地激发不同的

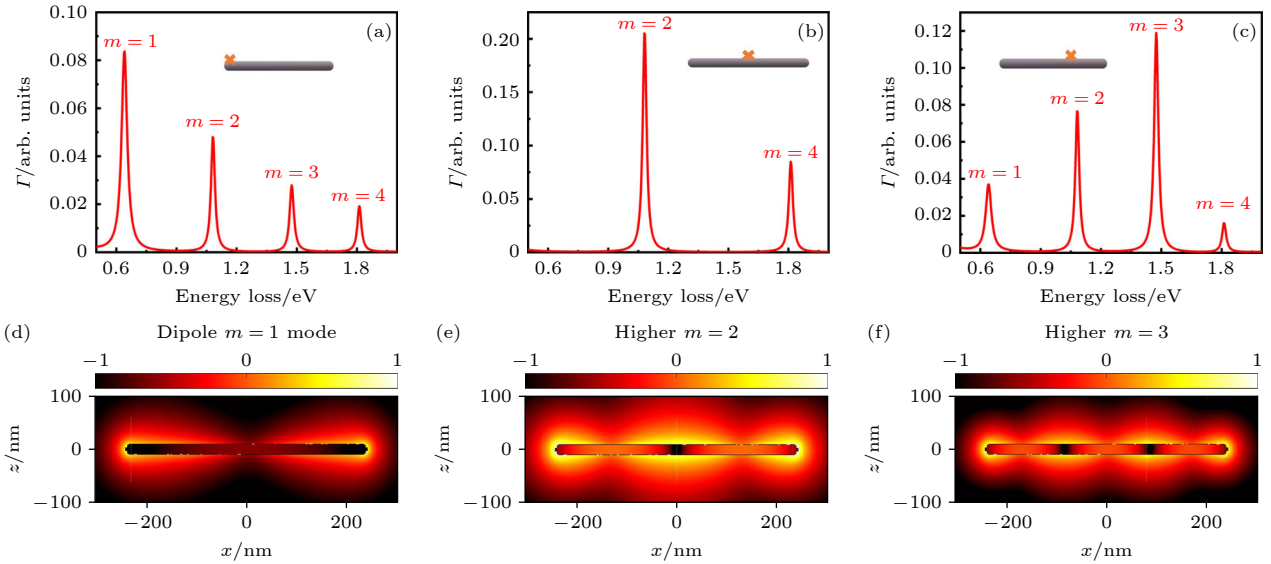


图 3 电子束作用于银纳米棒的 (a) 尖端, (b) 中部和 (c) 1/3 长度处的电子能量损失谱; 电子束作用于银纳米棒不同位置不同激发能量的归一化电场分布 (d) 尖端, 0.65 eV; (e) 中间, 1.08 eV; (f) 1/3 处, 1.46 eV

Fig. 3. Electron energy loss spectrum for an electron beam at the (a) tip, (b) middle and (c) 1/3 length of a silver nanorod; the normalized electric field distribution with different excited energy by the electron beam acting on the different positions of the silver nanorod: (d) Tip, 0.65 eV; (e) middle, 1.08 eV; (f) 1/3 of the length, 1.46 eV.

表面等离激元模式, 这是由不同的表面等离激元模式的近场分布导致的. 为了验证这一点, 我们在不同表面等离激元模式的特征能量下, 对损失概率较强的位置进行电子束的激发, 模拟了前三阶表面等离激元对应的近场分布 (图 3(d)—(f)), 发现其与电子损失谱的空间分布 (图 2(d)) 高度相似. 这种选择性模式激发是实空间局域激发的电子能量损失谱相较于远场光谱用于强耦合现象研究的另外一个优势.

图 4 为改变银纳米棒长度和直径所引起的电子能量损失谱的变化图. 图 4(a) 中, 保持纳米棒直径 20 nm 不变, 改变纳米棒的长度, 可以看到, 随着纳米棒长度的增大, 电子能量损失谱中的峰整体发生红移, 但峰宽几乎没有变化, 且相邻峰之间的能量差变小. 这说明纳米棒长度的增加只影响表面等离激元激发的特征能量, 而对表面等离激元激发的线宽或寿命影响很小. 图 4(b) 中, 保持纳米棒长度 481 nm 不变, 改变其直径并观察电子能量损失谱. 可以看到, 随着直径的增大, 谱峰整体发生蓝移, 谱宽明显变宽, 不同阶表面等离激元之间的能量差也逐渐变大. 由于谱宽变宽, 高阶模式在半径较大的纳米棒中更不容易被观测到. 在图 4(c) 中, 我们提取了图 4(a) 中偶极表面等离激元能量随长度倒数 ( $\pi/L$ ) 的变化并进行了拟合, 得到了该表面等离激元能量随纳米棒长度倒数的线性关系

$E_1 \sim q_1 = \pi/L + \phi$ , 与 (7) 式相符. 这些研究表明, 通过调节银纳米棒的长度和直径可以主动地调节表面等离激元的特征能量, 以及强耦合中的激发能量.

### 3.2 EELS 探测介质层的激发

采用洛伦兹模型研究介质层的电子能量损失谱. 图 5(a), (b) 分别是 (6) 式中介电函数的实部和虚部在不同振子强度下随能量的变化. 可以看到, 振子强度需要保持在一个较小的范围内, 否则介电函数实部的负值部分较大, 使得介电材料的介电常数接近金属材料. 理论上为了重点考察介质层和银纳米棒的某个表面等离激元模式的强耦合, 我们将其特征能量选为与该表面等离激元模式相同的能量. 但考虑到在介质层对金属表面等离激元激发的屏蔽作用, 表面等离激元激发模式会有一定红移, 使得零失谐的位置也会有所红移. 由于银纳米棒的表面等离激元可以在可见光和红外波段, 所以分别在这两个波段讨论表面等离激元和介质层元激发间的耦合作用. 目前, 在银纳米棒上包裹分子悬浮介质材料在实验上容易实现, 但分子材料在高速电子束作用下容易产生损伤, 这里不指定包裹介质的具体材料结构, 仅对其产生的元激发与银纳米棒的等离激元耦合的物理效应进行普适研究. 介质层的 EELS 模拟结果如图 5(c) 所示, 对应的介质层

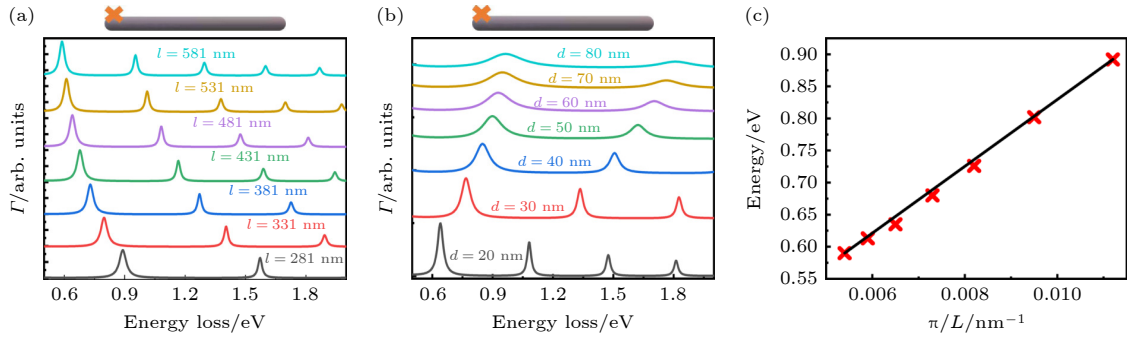


图 4 通过改变银纳米棒尺寸来主动调控表面等离子体激发 (a) 直径 20 nm 不变, 改变银纳米棒的长度, 在棒的尖端激发得到的一系列电子能量损失谱; (b) 长度 481 nm 不变, 改变纳米棒的直径, 在尖端激发得到的一系列电子能量损失谱; (c) 偶极表面等离子体激发能量随银纳米棒长度的倒数 ( $\pi/L$ ) 的比例关系

Fig. 4. Actively regulate surface plasmon excitation by changing the size of silver nanorods: (a) Electron energy loss spectrum obtained from an electron beam acting on a silver nanorod with the fixed diameter 20 nm and increasing length; (b) the electron energy loss spectrum obtained from an electron beam acting on a silver nanorod with fixed length 481 nm and increasing diameter; (c) dipole plasmon excitation energy as a function of the inverse of the silver nanorod length ( $\pi/L$ ).

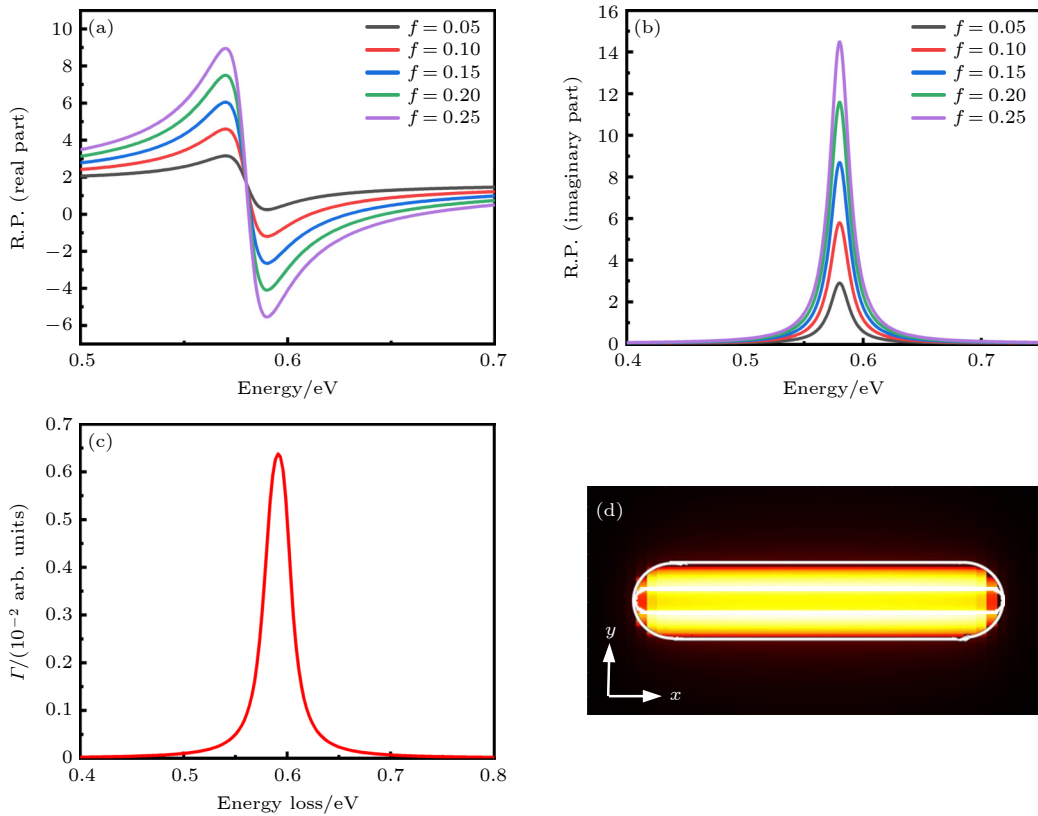


图 5 介质层介电函数的 (a) 实部和 (b) 虚部随能量的变化 (R.P.指相对介电常数); 0.58 eV 处介质层的 (c) 电子能量损失谱和 (d) 电子能量损失空间分布图

Fig. 5. Real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric layer dielectric function as a function of energy (R. P. refers to relative permittivity); (c) the electron energy loss spectrum and (d) the electron energy loss spatial distribution map of the dielectric layer at 0.58 eV energy.

的电子能量损失空间成像结果如图 5(d) 所示. 从图 5(c) 可以看出介质层在激发特征能量处有激发, 但强度较小. 图 5(d) 则说明介质层的激发主要局限在包裹层内部, 没有延伸到周围的环境中.

### 3.3 EELS 探测银纳米棒与介质层间强耦合

在对银纳米棒及介质层本身的电磁场响应理解的基础上, 进一步研究银纳米棒和介质层构成的核壳结构的电子能量损失谱, 从而分析它们之间的

耦合作用. 银纳米棒表面等离子激元激发位置受介质层屏蔽作用有一定红移<sup>[23]</sup>, 红移前后的偶极表面等离子激元对应的峰位如图 6(a) 中红色虚线和红色实线所示, 对应的能量分别为 0.65 eV 和 0.58 eV. 为了实现零失谐的耦合 (表面等离子激元能量和元激发能量恰好相同), 介质层的元激发能量选在 0.58 eV 处, 得到如图 6(a) 黑色实线所示的结果. 为了激发偶极模式, 这里电子束作用在核壳结构的尖端. 发现当加上介质层后, 原来偶极表面等离子激元位置的峰 (红实线) 消失, 在其两侧 0.55 eV 和 0.62 eV 处出现两个新峰 (蓝色点线), 这说明介质层与偶极表面等离子激元间发生了耦合, 产生了拉比劈裂. 与介质层的电子能量损失谱峰值对比时, 发现表面等离子激元对此时的介质层能量损失谱数值有极大的增强作用. 若定义较高的劈裂峰峰值与峰谷的差值与介质层能谱强度的比值为增强比例, 得到增强倍数大约是 11 倍. 图 6(b), (c) 是不同劈裂峰位置对应的电子能量损失空间成像. 图 6(b) 是即零失谐时两个劈裂峰 (图 6(a)) 位置对应的结果. 我们发现, 两个劈裂峰处的电子能量损失空间分布十分相似, 说明介质层的元激发与金属表面等离子激元耦合, 即零失谐时它们的贡献均匀分配.

在图 6(c) 中, 我们把介质层激发能量选为偶极表面等离子激元红移之前的能量位置, 即 0.65 eV 处, 此时介质层的元激发相对于红移后的偶极表面

等离子激元处于失谐状态. 在这种情况下, 发现对于能量较低的劈裂峰, 电子能量损失概率在纳米棒的两端和外部都有分布 (见图 6(c) 上), 表明这个劈裂峰主要是由偶极表面等离子激元贡献; 对于能量较高的劈裂峰, 电子能量损失概率主要集中在介质层中 (见图 6(c) 下), 表明这个劈裂峰中介质层的贡献更大些. 由此可见, 电子能量损失的纳米级别的空间分辨能力在分析强耦合现象中杂化等离子激子的形成问题中具有一定的优势. 我们注意到在某些有机分子或分子聚合物中, 激子的束缚能范围在 0.2—1.0 eV 内<sup>[36]</sup>, 此处对于介质层的元激发和表面等离子激元的耦合作用的讨论具有一定实际意义. 除此之外, 注意到一些半导体材料的声子振动能往往集中在 0.1—0.3 eV 之间<sup>[37]</sup>, 通过改变银纳米棒的尺寸, 也可以讨论声子和表面等离子激元之间的耦合作用.

针对在可见光波段  $m = 4$  的高阶表面等离子激元非辐射模式 (即 1.81 eV 能量处的模式), 我们研究了其与介质层的元激发间的强耦合 (见补充材料图 S2). 由于大部分无机半导体材料的激子能量都分布在 1.7 eV 左右, 与我们讨论的能量范围较接近, 因此假设这里的强耦合发生在表面等离子激元和激子态之间. 考虑包裹层的屏蔽作用后, 该模式的激发能量在 1.56 eV 处. 如设介质层的激子激发能量为 1.56 eV, 可以得到该模式和介质层间的强耦合,

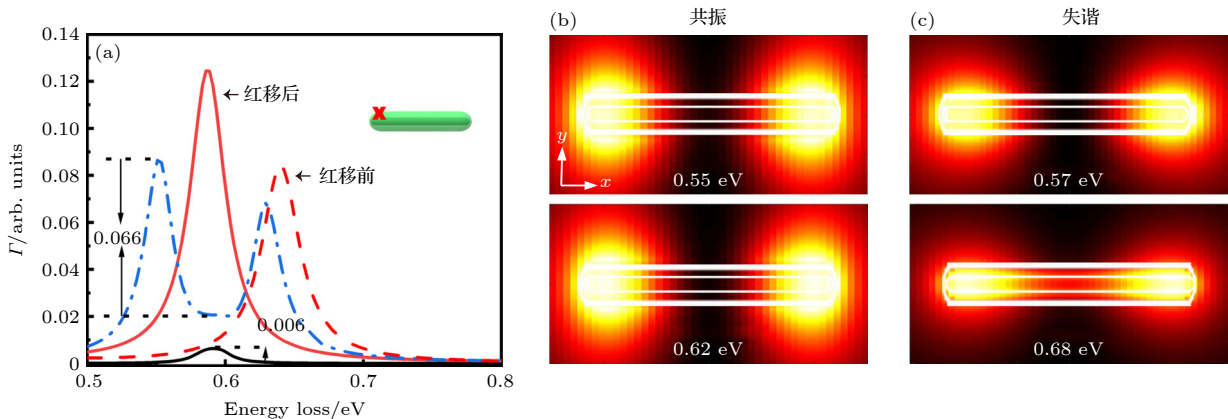


图 6 利用 EELS 探测红外波段偶极辐射表面等离子激元模式和介质层的强耦合 (a) 电子束作用于介质层尖端 (黑实线), 银纳米棒尖端 (红虚线) 及银纳米棒-介质层核壳结构尖端 (蓝色点线) 的电子能量损失谱; 红移后偶极表面等离子激元与介质层的元激发能量 (b) 零失谐与 (c) 失谐时, 在不同能量处劈裂峰对应的电子能量损失概率空间成像

Fig. 6. Strong coupling between the infrared radiation dipole surface plasmon mode and the dielectric layer detected by EELS: (a) Electron energy loss spectrum of an electron beam acting on the tip of the dielectric layer (black solid line), the tip of silver nanorods (red dotted line) and the tip of the silver nanorod-dielectric layer core-shell structure (blue dotted line); spatial distribution of electron energy loss probability for two splitting peaks with different energies when the surface plasmon energy is (b) zero detuned and (c) detuned from the meta excitation energy of the dielectric layer.

并在可见波段观察到了电子能量损失谱中峰的劈裂 (见补充材料图 S2(a)). 我们注意到在劈裂峰中间出现了第 3 个峰, 其激发形式和能量位置都与介质层类似, 对应的是介质层中未与表面等离子激元耦合的部分的激发.

类比上文对偶极表面等离子激元与介质层元激发间强耦合的分析, 我们也给出了高阶表面等离子激元模式与介质层可见光波段元激发间强耦合作用下, 劈裂峰对应的电子能量损失空间分布图 (见补充材料图 S2(b), (c)). 图 S2(b) 表明, 在表面等离子激元能量与激子态能量恰好相同时, 两个劈裂峰处的电子能量损失空间分布十分相似, 说明包裹层激子态与金属表面等离子激元耦合, 即零失谐时它们的贡献是均匀分配的. 在补充材料图 S2(c) 中, 把包裹层的激子态能量选取在 1.61 eV, 使其与表面等离子激元处于失谐状态, 可以看到, 对于能量较低的

劈裂峰, 电子能量损失概率在纳米棒的两端和外部都有分布 (图 S2(c) 上), 表明这个劈裂峰主要是由偶极表面等离子激元贡献. 对于能量较高的劈裂峰, 电子能量损失概率主要集中在介质层中 (图 S2(c) 下), 表明这个劈裂峰中介质层的贡献更大些, 这与我们上文的结论一致. 该部分研究表明了 EELS 探测强耦合现象具有两大优势, 即亚纳米分辨率的空间成像以及从红外光至可见光波段的宽波段探测范围.

由于改变银纳米棒的长度和直径可以主动调控表面等离子激元的特征能量, 我们进一步研究了强耦合导致劈裂峰能量的色散关系, 并结合耦合简谐振子模型确定强耦合现象的发生. 图 7(a) 显示, 增加银纳米棒内核的长度时, 能量较低的劈裂峰红移且其峰值减小, 能量较高的劈裂峰也红移但其峰值增加. 图 7(c) 显示这两个劈裂峰能量 (上下点) 表

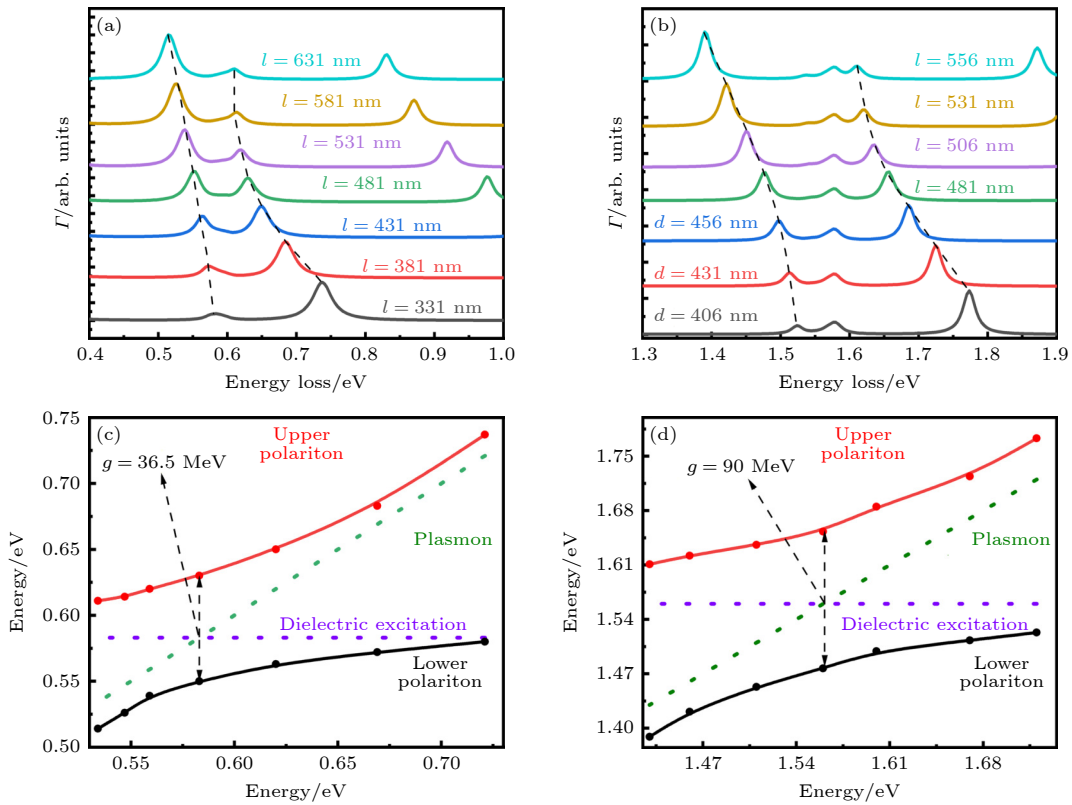


图 7 不同波段辐射偶极和非辐射高级表面等离子激元与介质层元激发间强耦合导致的反交叉色散关系 (a), (b) 直径为 20 nm、不同长度的银纳米棒-介质层核壳结构的电子能量损失谱 (虚线标注了上、下杂化等离子激元的能量) (a) 红外波段; (b) 可见波段; (c), (d) 对应的杂化等离子激子能量的色散关系 (横虚线为介质层激发能量, 斜虚线为银纳米棒的偶极 ( $m = 1, 4$ ) 表面等离子激元能量)

Fig. 7. Anti-crossing dispersion relationship caused by the strong coupling between the radiative dipolar and non-radiative higher-order plasmon in different range and the excitation of dielectric layer. (a), (b) Electron energy loss spectrum of silver nanorod-dielectric layer core-shell structures with a diameter of 20 nm and different lengths (The dotted lines mark the energies of the upper and lower plexciton): (a) Infrared range; (b) visible range; (c), (d) corresponding dispersion relationship of the plexciton energy (The horizontal dotted line is the excitation energy of the dielectric layer, and the oblique line is the energy of dipole ( $m = 1, 4$ ) radiative plasmon of the silver nanorod).

现出反交叉现象. 通过增大银纳米棒的直径, 劈裂峰会蓝移并且表现出类似的反交叉现象 (见补充材料图 S3(a), (b)). 此外, 针对上文提到的可见光波段  $m = 4$  的高阶非辐射表面等离子激元模式, 用类似的方式, 通过改变长度 (图 7(b)) 和直径 (补充材料图 S3(c)) 控制表面等离子激元能量, 我们也得到了 EELS 中劈裂峰的反交叉现象 (图 7(d), 补充材料图 S3(d)).

为验证银纳米棒的表面等离子激元与介质层元激发间的强耦合现象, 我们利用耦合谐振子理论进行一些定量计算<sup>[38]</sup>. 根据这个理论, 强耦合导致杂化等离子激子的形成, 即 plexciton<sup>[39]</sup>, 而杂化等离子激子的频率为

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2}(\omega_{\text{exc}} + \omega_{\text{pla}}) \pm \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \sqrt{4|g|^2 + \left[ \delta + i \left( \frac{\gamma_{\text{exc}}}{2} - \frac{\gamma_{\text{pla}}}{2} \right) \right]^2} \right], \quad (8)$$

其中  $\omega_{\text{exc}}$  和  $\omega_{\text{pla}}$  分别是介质层元激发和表面等离子激元的频率,  $\gamma_{\text{exc}}$  和  $\gamma_{\text{pla}}$  是它们的本征峰宽, 能量的失谐度  $\delta = \omega_{\text{exc}} - \omega_{\text{pla}}$ ,  $g$  为两种激发的耦合强度. 利用  $\hbar\gamma_{\text{exc}} = 10 \text{ MeV}$ ,  $\hbar\gamma_{\text{pla}} = 50 \text{ MeV}$  以及 (8) 式, 对图 7(c) 的色散关系进行了拟合, 得到耦合强度  $g = 36.5 \text{ MeV}$ . 由判据<sup>[40]</sup>  $g/(\gamma_1 - \gamma_2) = 0.913 > 0.25$ ,  $g/(\gamma_1 + \gamma_2) = 0.608 > 0.25$ , 可以确定这里系统中确实达到了强耦合.

在对  $m = 4$  的高阶非辐射表面等离子激元模式的考察中 (见图 7(b), (d) 和补充材料图 S3(c), (d)), 我们设定更小的介质层振子强度 ( $f = 0.02$ ), 却发现其耦合强度 ( $g = 90 \text{ MeV}$ ) 要远大于偶极表面等离子激元参与的强耦合的耦合强度 ( $g = 36.5 \text{ MeV}$ ). 这是因为表面等离子激元暗模式相比其亮模式具有更好的局域性, 更小的辐射损耗和更窄的线宽, 这也是远场方式难以探测的原因. 由于辐射损耗较小, 所以其更易与介质层发生相互作用, 达到强耦合状态.

## 4 结 论

本文在理论层面上通过数值模拟探讨了应用 EELS 研究表面等离子激元和介质层的强耦合现象. 模拟研究了银纳米棒尺寸对表面等离子激元的调控, 得到了与实验一致的结果. 以被介质层包裹的银纳

米棒为模型, 研究了金属-介质复合纳米结构中的强耦合现象. 数值计算的电子能量损失谱的劈裂清晰地展示了红外及可见光波段的强耦合现象. 同时利用劈裂峰对应的空间成像探讨了表面等离子激元和介质层对杂化等离子激子态的贡献. 相比散射、吸收以及荧光等远场手段, EELS 在强耦合现象的研究中具有较宽的能量范围, 且能得到亚纳米级分辨率的成像, 这是其独特的优势. 结果显示, 通过金属-半导体纳米结构的几何调控, 可以调控金属表面等离子激元的激发能量与量子发射体间的耦合. 例如蝴蝶结二聚体构成的间隙表面等离子激元和半导体量子点间的强耦合<sup>[41]</sup>, 颗粒-薄膜型纳米腔与分子间的强耦合<sup>[42]</sup>, 从而进一步扩展对光场的局域调控.

## 参考文献

- [1] Hamann H F, Kuno M, Gallagher A, Nesbitt D J 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 8596
- [2] Hartschuh A, Sanchez E J, Xie X S, Novotny L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 095503
- [3] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [4] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [5] Osawa M, Ikeda 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 9914
- [6] Hirsch L, Stafford R J, Bankson J A, Sershen 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100** 13549
- [7] Cao Y C, Jin R, Mirkin C A 2002 *Science* **297** 1536
- [8] Rossouw D, Couillard M, Vickery J, Kumacheva E, Botton G A 2011 *Nano Lett.* **11** 1499
- [9] Aizpurua J, Hanarp P, Sutherland D S, Käll M, Bryant G W, García de Abajo F J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 057401
- [10] Yankovich A B, Munkhbat B, Baranov D G, Cuadra J, Olsén E, Lourenço-Martins H, Tizei L H G, Kociak M, Eva Olsson, Shegai T 2019 *Nano Lett.* **19** 8171
- [11] Zanfronini M, Rotunno E, Frabboni S, Sit A, Karimi E, Hohenester U, Grillo V 2019 *ACS Photon.* **6** 620
- [12] Benz F, Schmidt M K, Dreismann A, Chikkaraddy R, Zhang Y, Demetriadou A, Carnegie C, Ohadi H, De Nijs B, Esteban R, Aizpurua J, Baumberg J J 2016 *Science* **354** 726
- [13] Lee J, Tallarida N, Chen X, Liu P, Jensen L, Apkarian V A 2017 *ACS Nano* **11** 11466
- [14] Carnegie C, Griffiths J, de Nijs B, Readman C, Chikkaraddy R, Deacon W M, Zhang Y, Szabó I, Rosta E, Aizpurua J, Baumberg J J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7146
- [15] Urbietta M, Barbry M, Zhang Y, Koval P, Sánchez-Portal D, Zabala N, Aizpurua J 2018 *ACS Nano* **12** 585
- [16] Doppagne B, Neuman T, Soria-Martinez R, López L E P, Bulou H, Romeo M, Berciaud S, Scheurer F, Aizpurua J, Schull G 2020 *Nature Nanotechnol.* **15** 207
- [17] Nan F, Zhang Y F, Li X G, Zhang X T, Hang Li H, Zhang X H, Jiang R B, Wang J F, Zhang W, Li Zhou, Wang J H, Wang Q Q, Zhang Z Y 2015 *Nano Lett.* **15** 2705
- [18] Guo Y Z, Zhu G D, Fanga Y 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 043104
- [19] Qin J, Chen Y H, Zhang Z P, Zhang Y F, Blaikie R J, Ding

- B Y, Qiu M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 063902
- [20] Li P N, Yang X S, Maß T W W, Hanss J, Lewin M, Ann-Katrin U Michel, Wuttig M, Taubner T 2016 *Nature Mater.* **15** 870
- [21] Hutchison J A, Schwartz T, Genet C, Devaux E, Ebbesen T W 2012 *Angew. Chem.* **51** 1592
- [22] Törmä P, Barnes W L 2015 *Rep. Prog. Phys.* **78** 013901
- [23] Konečná A, Neuman T, Aizpurua J, Hillenbrand R 2018 *ACS Nano* **12** 4775
- [24] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 15225
- [25] Tizei L H G, Mkhitarian V, Lourenço-Martins H, et al. 2020 *Nano Lett.* **20** 2973
- [26] Liu H H, Gage T E, Singh P, Jaiswal A, Schaller R D, Tang J, Park S T, Gray S K, Arslan I 2021 *Nano Lett.* **21** 5842
- [27] Wei J K, Jiang N, Xu J, Bai X D, Liu J Y 2015 *Nano Lett.* **15** 5926
- [28] Lagos M J, Batson P E, Lyu Z, Hohenester U 2021 *ACS Photon.* **8** 1293
- [29] Zouros G P, Kolezas G D, N Asger Mortensen, Christos Tserkezis 2020 *Phys. Rev. B* **101** 085416
- [30] Goodman J J, Draine B T, Flatau P J 1991 *Opt. Lett.* **16** 1198
- [31] Yee K S 1966 *IEEE T. Antenn. Propag.* **14** 302
- [32] de Abajo F J G, Howie A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115418
- [33] Hohenester U 2014 *Computer Phys. Commun.* **185** 1177
- [34] Hohenester U, Trügler A 2012 *Computer Phys. Commun.* **183** 370
- [35] Johnson P, Christy R 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [36] Maomao Zhang, Xueyi Shi, Xinyu Mu, Luxia Wang, Kun Gao 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 133301
- [37] Hachtel J A, Huang J S, Popovs I, Jansone-Popova S, Keum J K, Jakowski J, Lovejoy T C, Dellby N, Krivanek O L, Idrobo J C 2019 *Science* **363** 525
- [38] Rudin S, Reinecke T L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10227
- [39] Manjavacas A, de Abajo F J G, Nordlander P 2011 *Nano Lett.* **11** 2318
- [40] Autore M, Li P, Dolado I, et al. 2018 *Light:Science & Applications* **7** 17172
- [41] Santhosh K, Bitton O, Chumtunov L, Haran G 2016 *Nat. Commun.* **10** 1038
- [42] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 *Nature* **535** 127

# Numerical simulation of strong coupling between silver nanorod and dielectric layer detected by electron energy loss spectrum\*

Zhao Shi-Hang<sup>1)</sup> Zhang Yuan<sup>2)†</sup> Lü Si-Yuan<sup>1)</sup> Cheng Shao-Bo<sup>2)</sup>  
Zheng Chang-Lin<sup>3)</sup> Wang Lu-Xia<sup>1)‡</sup>

1) (*Institute of Theoretical Physics, Department of Physics, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Key Laboratory of Material Physics Ministry of Education, School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

3) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200438, China*)

( Received 26 January 2022; revised manuscript received 15 March 2022 )

## Abstract

The strong coupling phenomenon between surface plasmons and quantum emitters has received extensive attention in recent years. It is usually studied by the far-field spectral detection method such as scattering, absorption, and fluorescence. In the electron energy loss spectroscopy (EELS), highly focused electron beams are used for implementing the local detection on a sub-nanometer scale, which can be more effective to study strong coupling. In this work, the electron energy loss spectrum of silver nanorods, dielectric materials and their composite core-shell nanostructures are theoretically simulated respectively, and the energy and mode characteristics of surface plasmons on the silver nanorods and the excitation characteristics of dielectric materials are obtained. The electron energy loss spectrum of surface plasmon is basically consistent with the related experimental result. Rabi splitting of spectral peaks is observed in the electron energy loss spectra of the above composite structures, and the effect of Ag nanorod size on Rabi splitting is explored. The strong coupling between the radiative dipolar and non-radiative higher-order plasmon with the excitation of the dielectric materials in the infrared and visible band is discussed, and the corresponding dispersion relation is analyzed with the coupled oscillator mode. Furthermore, the plexciton caused by strong coupling are discussed from the perspective of spatial distribution of loss spectrum imaging. Our study builds the basis for further theoretical study, and can guide the further experimental research.

**Keywords:** electron energy loss spectrum, surface plasmon, strong coupling

**PACS:** 73.63.-b, 78.20.Bh, 73.20.Mf

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220194

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21961132023, 12004344, 11774026, 61871134).

† Corresponding author. E-mail: [yzhudaipc@zsu.edu.cn](mailto:yzhudaipc@zsu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [luxiaawang@sas.ustb.edu.cn](mailto:luxiaawang@sas.ustb.edu.cn)