

金属纳米柱的端面修饰对自发辐射增强特性的影响*

苏玉凤 彭金璋 杨红[†] 黄勇刚[‡]

(吉首大学物理与机电工程学院, 吉首 416000)

(2022年3月11日收到; 2022年4月21日收到修改稿)

金属纳米柱具有优异的光学性能, 其表面等离子共振可通过纵横比灵活地调节, 且能将光场局域到亚波长甚至纳米尺度, 被广泛应用于自发辐射调控. 然而, 当纳米柱的端面形貌和材料不同时, 附近量子点的自发辐射特性如何变化尚不明确. 本文分别采用经典的德鲁德局域响应近似、非局域流体动力学模型和广义的非局域光响应模型, 基于有限元方法, 系统地研究金属纳米柱结构的端面形貌、尺寸以及材料对附近量子点自发辐射增强特性的影响. 结果表明, 当端面形貌由尖端逐渐变为圆柱时, 自发辐射增强谱发生明显红移, 峰值逐渐增大. 相比于金纳米结构, 当尖端材料由金改为银时, 自发辐射增强谱蓝移, 峰值略有降低, 而当柱身也改为银时, 即全银纳米结构, 自发辐射增强谱大幅蓝移, 峰值急剧增大. 对于两种金属构成的核壳结构, 壳层金属对内部金属表面等离子共振具有屏蔽作用, 随着壳层厚度的增大, 核壳结构中表面等离子共振逐渐接近壳层金属表面等离子共振, 对金纳米结构包覆银, 共振峰蓝移, 而对银纳米结构包覆金, 共振峰红移.

关键词: 端面修饰, 自发辐射, 金属纳米柱

PACS: 68.47.De, 52.40.Db, 61.46.Km

DOI: 10.7498/aps.71.20220439

1 引言

表面等离子共振是入射光与金属表面的自由电子相互作用而产生的一种集体振荡, 能把光场压缩在突破传统光学衍射极限的纳米尺度^[1], 被广泛应用于减小光学器件尺寸^[2]及增强光与物质的相互作用^[3]等. 随着纳米制备技术的发展^[4-7], 不同形状、尺寸和材料的金属纳米结构被可控地制备^[8-10]. 相比于其他形貌的金属结构, 纳米柱具有优异的光学性能^[11-15], 其共振特性可通过纵横比来调节, 在诸多领域具有重要的应用, 包括高灵敏传感器^[16]、新型电磁超材料^[17]、光学天线^[18,19]等.

自发辐射是处于激发态的原子在真空零点场的作用下向基态跃迁辐射光子的过程^[20-22], 是诸多应用研究的基础. 近年来, 利用表面等离子共振增强原子的自发辐射已成为研究热点, 各种共振和非共振金属纳米结构被广泛采用^[23-37], 包括表面等离子共振纳米天线、纳米腔、低折射率空隙和尖锐的金属结构等. 其中, 在金属纳米结构的表面引入大曲率结构来增强自发辐射备受关注, 如在金属表面引入原子尺度凸起^[35], 由于“避雷针”效应, 会产生极端局域模式, 能获得极大的自发辐射增强; 利用银包覆金纳米柱尖角处的局域场增强, 已在单量子水平实现光与分子的强耦合^[31]. 此外, Yang等^[36]系统研究了针尖表面的原子尺度凸起对附近单分

* 国家自然科学基金(批准号: 11964010, 11464013, 11464014)、湖南省自然科学基金(批准号: 2020JJ4495)、湖南省教育厅项目(批准号: 21A0333)和吉首大学研究生科研创新项目(批准号: Jdy20034)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yanghong@jsu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: huang122012@163.com

子荧光增强的重要作用, 对于未做修饰的针尖, 实验上不能观察到单个分子的荧光增强, 而当针尖吸附单个银原子或团簇后, 单分子荧光信号增强高达 1.7×10^8 , 且能实现亚纳米分辨率成像. Rosławska 等 [38] 系统分析了银纳米柱端面原子尺度凸起对附近分子兰姆位移和自发辐射增强的重要作用. 这些研究表明, 对金属表面进行修饰, 如引入尖端结构, 包覆不同金属等, 可调控附近量子辐射体的发光特性. 本文研究金属纳米柱表面修饰对附近原子自发辐射特性的影响.

理论上, 金属中自由电子的光学响应通常采用基于局域响应近似 (LRA) 的德鲁德 (Drude) 模型 [31,36–38]. 外电磁场作用下, 感应电荷位于金属表面附近无限薄的区域, 对于含有纳米或亚纳米尺度的金属结构, “避雷针”效应导致尖端处的电荷密度急剧增大, 量子压效应凸显, 由于自由电子气有限的可压缩性, 经典局域响应模型有可能失效. 借助流体动力学理论, 将自由电子的集体运动用电荷密度和电流密度来描述, 考虑量子压效应, 可得到自由电子的非局域光响应模型 [24,35,39,40]. 当在线性化电荷运动方程中引入 Thomas-Fermi (TF) 电子压力时, 即为通常的非局域流体动力学模型 (HDM) [41], 利用此模型, 可解释表面等离激元共振频率随尺寸减小而蓝移的现象. 当纳米结构的尺寸小于电子的平均自由程时, 界面散射效应显著, 导致表面等离激元共振随尺寸的减小而展宽, 通过引入扩散效应, 可有效描述该耗散机制 [42], 此模型即为广义的非局域光响应模型 (GNOR) [41].

本文主要运用有限元方法, 结合经典的局域响应近似 (LRA)、非局域流体动力学模型 (HDM) 和广义的非局域光响应模型 (GNOR), 研究金属纳米柱结构的端面修饰对附近二能级原子的自发辐射特性的影响, 全文结构安排如下: 第 2 节主要介绍了自发辐射的理论研究方法以及相关参数; 第 3 节研究了不同尖端结构的自发辐射增强特性, 其中 3.1 节系统研究不同几何参数时的自发辐射增强特性; 3.2 与 3.3 节中分别考虑了不同端面形貌及材料, 在 3.4 节进一步研究金属包覆尖端结构对自发辐射增强特性的影响.

2 理论

理论上 [43], \mathbf{r} 处跃迁偶极矩为 $d_0 \hat{\mathbf{z}}$ 的二能级

“原子”的自发辐射率可表示为

$$\Gamma(\mathbf{r}; \omega) = \frac{2d_0^2 \Im[\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega) \cdot \hat{\mathbf{z}}]}{\hbar \varepsilon_0}, \quad (1)$$

其中, ω 为原子跃迁频率, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega)$ 为光子并矢格林函数, 可由经典振荡点电偶极子的辐射场表示为

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \cdot \mathbf{d}_c}{\varepsilon_0}, \quad (2)$$

其中, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ 为 \mathbf{r}_0 处的点电偶极子 $\mathbf{P}_c = \mathbf{d}_c \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ 在 \mathbf{r} 处的辐射场, 当经典振荡点电偶极子 \mathbf{d}_c 的方向也沿着 $\hat{\mathbf{z}}$ 方向时, 即 $\mathbf{d}_c = d_c \hat{\mathbf{z}}$, 将 (2) 式代入 (1) 式可得:

$$\Gamma(\mathbf{r}_0; \omega) = \frac{2d_0^2 \Im[\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0; \omega)]}{\hbar d_c}. \quad (3)$$

此式为本文计算自发辐射率的核心.

人工微纳结构中, 求解经典振荡偶极子的辐射场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, 需借助于数值方法, 类似于文献 [24–26], 本文采用基于有限元方法的软件 COMSOL Multiphysics 求解. 根据流体动力学模型 [39], Maxwell 波方程和线性化的电荷运动方程满足:

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\text{core}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \\ = i\omega \mu_0 [\mathbf{J}_s(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega)], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\beta^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \frac{D}{i\omega} \right] \nabla[\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega)] + \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) \\ = \sigma_D \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \end{aligned} \quad (5)$$

其中, μ_0 和 c 分别为真空磁导率和光速, $\mathbf{J}_s = -i\omega \mathbf{d}_c \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ 为外加振荡点电偶极子的电流密度. 局域响应下, 贵金属金和银的介电函数可表示为 [44] $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{core}} - \frac{\sigma\gamma}{\omega(\omega + i\gamma)}$, 其中 $\varepsilon_{\text{core}}$ 为离子实的相对介电常数, 可用洛伦兹模型描述

$$\varepsilon_{\text{core}} = \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^L \left(\frac{i\sigma_k}{\omega - \Omega_k} + \frac{i\sigma_k^*}{\omega + \Omega_k^*} \right),$$

欧姆电导率为 $\sigma_D = i\varepsilon_0 \sigma\gamma / (\omega + i\gamma)$, 取 $L = 4$, 且参数与文献 [44] 一致, 能较好地拟合实验数据.

β 和 D 分别为电子简并压参数和扩散系数. 当 $\beta = 0$, $D = 0$ 时, (5) 式即为经典的欧姆定律 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma_D \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. 当 $\beta \neq 0$, $D = 0$ 时, 为非局域光响应模型 (HDM), 本文取 $\beta = \sqrt{3/5} \nu_F$, 对于金和银, 费米速度为 $\nu_F = 1.39 \times 10^6$ m/s. 而当 $\beta \neq 0$, $D \neq 0$ 时, 为广义非局域光响应模型 (GNOR), 金和银的扩散系数 D 分别为 $D = 1.90 \times 10^{-4}$ m²/s 和 $D = 3.61 \times 10^{-4}$ m²/s [45].

3 模型及结果

如图 1 所示, 金属纳米结构具有旋转对称性, 设旋转对称轴为 Z 轴, 二能级辐射体 QE (原子、分子、量子点等) 位于该轴上, 离金属表面的距离为 h , 他们的跃迁偶极矩沿 \hat{z} 方向. 由于该系统具有旋转对称性, 角量子数守恒, 可采用准二维计算方法^[26,46], 将电磁场分解为不同角量子数 m 的谐波, 在二维横截面上求解. 考虑到系统与方位角无关, 只包含 $m = 0$ 的谐波, 因此, 该三维问题可简化为二维问题, 能极大减小计算量.

本文考虑不同的端面形貌及材料的纳米柱结构, 金属选为金或者银, 背景介电常数为 $\varepsilon_1 = 2.25$, 如图 1 所示, 设中间金属纳米柱的介电函数为 ε_2 , 半径为 R , 长度为 L . 图 1(a) 为纳米柱的上下有尖端结构, 尖端高度为 d , 其介电函数为 ε_3 , 分别考虑尖端与柱身为同一金属 ($\varepsilon_2 = \varepsilon_3$) 和不同金属 ($\varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$); 图 1(b) 为圆台结构, 分别考虑不同的台面半径 r ($0 \leq r \leq R$), 当 $r = 0$ 时, 该结构退化为图 1(a) 所示的尖端结构, 而当 $r = R$ 时, 该结构为圆柱; 图 1(c) 为介电函数 ε_2 的双边尖端结构包覆介电函数为 ε_3 、厚度为 d_{ceng} 的金属, 研究核壳复合纳米结构的壳层与核的金属种类、壳层厚度等对自发辐射增强的影响; 图 1(d) 为单边尖端包覆

结构, 内部材料介电函数为 ε_2 , 壳层介电函数为 ε_3 、厚度为 d_{ceng} .

3.1 双边尖端结构中的自发辐射增强特性

本节研究图 1(a) 所示的双边尖端结构, 柱身和尖端均选为金, 即 $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_{\text{金}}$. 首先研究柱身长度 L 对自发辐射增强 Γ/Γ_0 (Γ_0 为均匀空间自发辐射率) 的调控特性, 为此, 固定 $R = 10 \text{ nm}$, $d = 10 \text{ nm}$ 和 $h = 10 \text{ nm}$. 当 $L = 40 \text{ nm}$ 时, 如图 2(a) 所示, 相比于局域情况 (LRA), 非局域 HDM 和 GNOR 模型下, 自发辐射增强谱发生蓝移, 其峰位由 1.66 eV 增大到 1.67 eV, 约蓝移 0.01 eV, 峰值略微降低, 由 LRA 模型下的 570.15 分别降为 532.53 (HDM) 和 498.67 (GNOR). 而当柱身长度减小到 $L = 20 \text{ nm}$ 时, 如图 2(b) 所示, 相比于局域 (LRA), 非局域 HDM 和 GNOR 下, 峰位蓝移, 由 1.99 eV 增大到 2.02 eV, 约蓝移 0.03 eV, 大于 $L = 40 \text{ nm}$ 时的 0.01 eV, 峰值由 313.19 分别降为 251.32 (HDM) 和 227.69 (GNOR).

物理上, 该自发辐射增强峰来源于纵向偶极表面等离子激元共振, 外电场作用下, 纳米柱中的感应电荷在两个端面间来回反射, 形成准一维的法珀共振^[24], 偶极共振条件为

$$\frac{\lambda}{2n_{\text{eff}}(\lambda, R)} = L_{\text{eff}} + 2\delta(\lambda), \quad (6)$$

其中, λ 为共振波长, $n_{\text{eff}}(\lambda, R)$ 是当工作波长为 λ 时,

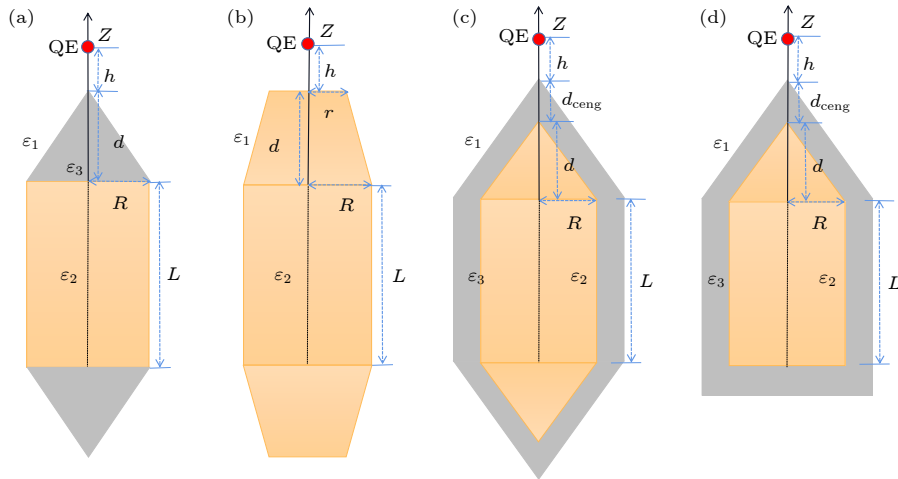


图 1 模型结构示意图 (a) 双边尖端结构; (b) 双边圆台结构; (c) 双边尖端包覆结构; (d) 单边尖端包覆结构. 量子辐射体 (QE) 位于纳米结构旋转对称轴上, 离金属表面距离为 h , 背景的介电常数 $\varepsilon_1 = 2.25$, ε_2 和 ε_3 为金或者银的局域介电函数

Fig. 1. Schematic diagrams: (a) Cylindrical nanorod with two conical endcaps; (b) cylindrical nanorod with two truncated conical endcaps; (c) bimetal core-shell nanostructure that has the same shape as that in panel (a); (d) bimetal core-shell nanostructure that has the shape of a cylindrical nanorod with a single conical endcap. A quantum emitter (QE) is located on height h above the metal surface. The relative permittivity for the background is $\varepsilon_1 = 2.25$. ε_2 and ε_3 indicate the relative permittivity for two different metals, such as silver or gold.

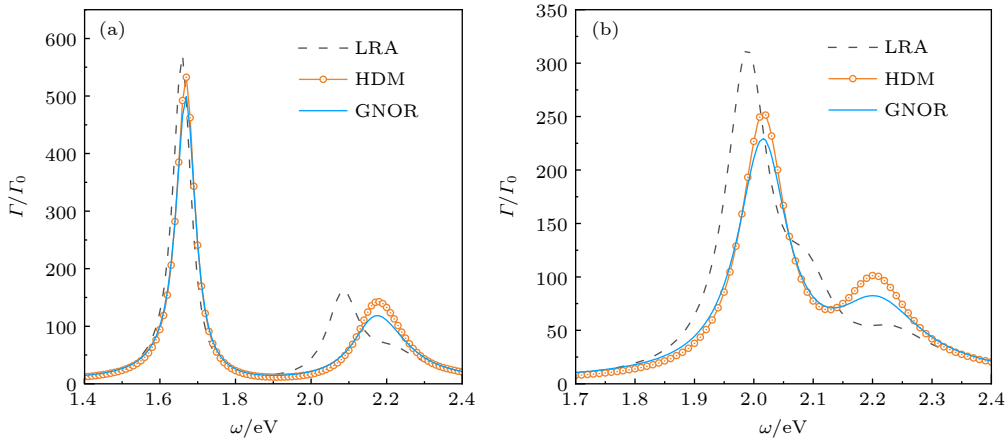

 图 2 不同长度双边尖端金纳米柱中的自发辐射增强谱 Γ/Γ_0 (a) $L = 40$ nm; (b) $L = 20$ nm

Fig. 2. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for nanostructures of two different length: (a) $L = 40$ nm; (b) $L = 20$ nm. The schematic diagram for the nanostructure is shown in Fig. 1(a).

半径为 R 的波导中最低阶模式有效折射率的实部, L_{eff} 为纳米柱的有效长度, 对于无端面修饰的圆柱, $L_{\text{eff}} = L$, 由于端面修饰, L_{eff} 略大于 L , δ 为金属表面外位移电流的衰减长度. 非局域量子压力作用下, 尖端处的感应电荷向纳米柱中心移动, 等效腔长 L_{eff} 减小 ΔL (一般几个埃), 导致共振波长减小, 共振能量蓝移 $\Delta\omega \propto \Delta L \omega_0^2$ [24] (ω_0 为局域共振频率). 因此, 相比于局域 LRA, 非局域 HDM 和 GNOR 中, 共振能量蓝移, 越短的波导, 共振频率越高, 蓝移现象越明显. 相比于 HDM, GNOR 中的扩散作用能较好地描述界面散射效应, 表面等离子元耗散增大, 峰值降低. 此外, 等效腔长 L_{eff} 减小导致感应偶极矩减小, 散射场减小, 自发辐射增强减弱 [24]. 因此, 随着柱身长度的减小, 共振频率急剧增大, 自发辐射增强急剧减小, 非局域效应越来越明显, 蓝移越大.

接下来固定 $L = 20$ nm, 进一步研究量子点离金属表面的距离 h 、尖端高度 d 和半径 R 对自发辐射增强的影响. 图 3(a) 和图 3(b) 分别给出 LRA 和 GNOR 模型下量子点距离 h 对自发辐射增强 Γ/Γ_0 的影响, 此时固定 $d = 10$ nm, $R = 10$ nm. 随着量子点接近尖端, 如当 h 由 10 nm 变为 6 nm 时, LRA 模型下自发辐射增强峰值由 313.19 增加到 1360.08, GNOR 下峰值由 227.69 增加到 865.03. 这主要是由于表面等离子元共振的模场被束缚在金属表面附近, 远离金属表面 (h 增大), 其模式电场强度呈指数衰减, 与原子的相互作用减弱, 自发辐射增强效应减小.

图 3(c) 和图 3(d) 分别给出 LRA 和 GNOR 下

尖端高度 d 对自发辐射增强特性的影响, 此时固定 $R = 10$ nm, $h = 10$ nm. 随着 d 逐渐增大, 无论是局域还是非局域, 自发辐射增强谱红移, 峰值急剧增大. 如当 d 由 0 nm 变为 10 nm 时, LRA 模型下, 峰位由 2.07 eV 降低到 1.99 eV, 约红移 0.08 eV, 峰值由 32.38 增加至 313.19, 约提高了 10 倍. 同样地, 在 GNOR 模型下峰位由 2.11 eV 降低到 2.02 eV, 峰值由 26.95 增加至 227.69. 以上结果可由 (6) 式理解, 随着 d 的增大, 等效腔长变长, 共振波长变长, 散射能力变强, 与原子相互作用增强, 自发辐射增强峰值增大.

图 3(e) 和图 3(f) 分别为 LRA 和 GNOR 下纳米柱半径 R 对自发辐射增强的影响, 此时固定 $h = 10$ nm, $d = 10$ nm. 随着半径 R 逐渐变小, 无论是局域还是非局域, 自发辐射增强谱急剧红移, 峰值急剧增大. 如当 R 由 10 nm 减小到 6 nm 时, LRA 模型下峰位由 1.99 eV 降低到 1.63 eV, 约红移 0.36 eV, 峰值由 313.19 增加到 908.50. 类似于 LRA, GNOR 下峰位由 2.02 eV 降低到 1.67 eV, 峰值由 227.69 增加到 582.33. 这主要是由于随着半径 R 的减小, 纳米柱波导中等效折射率的实部 n_{eff} 急剧增大 [24], 由 (6) 式可以看出, 共振波长急剧增大. 此外, R 减小, d 不变, 尖端结构变尖, 避雷针效应更加显著, 端面上的感应电荷密度增大, 端面附近场增强效应越明显.

3.2 端面形貌对自发辐射增强特性的影响

本节研究图 1(b) 所示的双边圆台结构. 不同的台面半径 r 对应不同的端面形貌. 图 4 分别给出了 $r = 0, 2, 4, 6, 10$ nm 时的自发辐射增强特性. 当

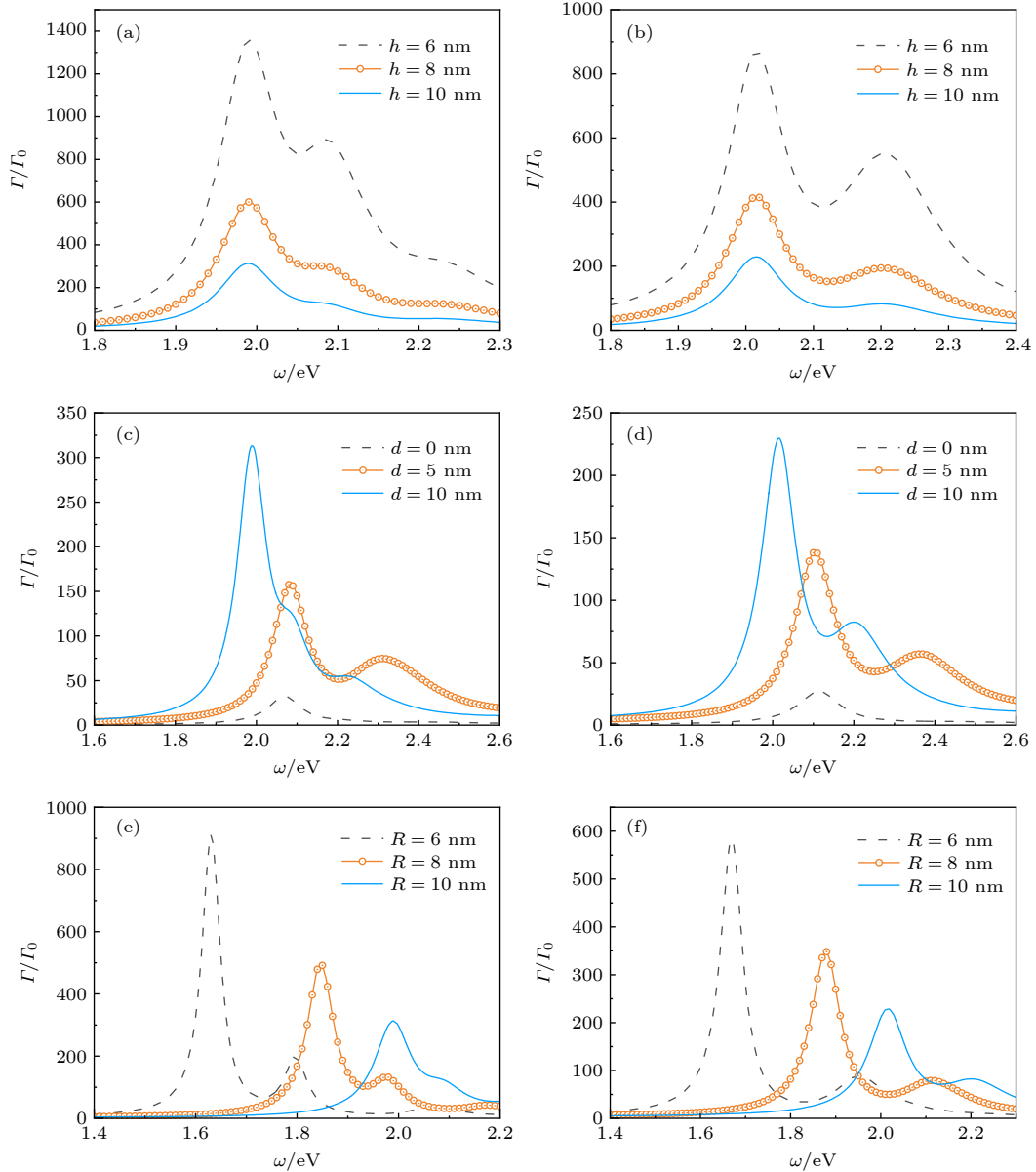


图 3 不同几何参数下的自发辐射增强谱 Γ/Γ_0 (a), (b) 量子点离金属表面的距离 h ; (c), (d) 尖端高度 d ; (e), (f) 纳米柱半径 R . 左栏为 LRA, 右栏为 GNOR

Fig. 3. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 at different geometrical parameters: (a), (b) different QE-surface distances h ; (c), (d) different cone heights d ; (e), (f) different nanorod radius R . The left column is for the LRA and the right column is for the GNOR.

r 逐渐增大, 端面由尖端 ($r = 0$ nm), 变为圆台 ($r = 2, 4, 6$ nm), 最终变为圆柱 ($r = 10$ nm), 自发辐射增强谱发生明显的红移, 峰值显著增大. LRA 模型下, 如图 4(a) 所示, 峰位由 1.99 eV 降低到 1.74 eV, 峰值由 313.19 增大到 780.03. 类似于 LRA, 在 GNOR 模型下, 峰位由 2.02 eV 降低到 1.76 eV, 峰值由 227.69 增大到 688.01. 相比于 LRA, 非局域自发辐射增强谱发生较小的蓝移, 约为 0.03 eV, 峰值略微降低. 物理上, 由于我们考虑的台面半径均较小, 端面不足以承载感应电荷^[24,47], 随着 r 的减小,

台面上的感应电荷急剧减少, 散射场减弱, 对自发辐射的增强效应降低, 纳米柱的有效长度 L_{eff} 减小, 共振峰急剧蓝移.

3.3 材料对自发辐射增强特性的影响

对图 1(a) 所示的尖端结构, 本节研究金属材料对自发辐射增强特性的影响. 金属的介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 直接影响表面等离子激元共振特性, 对于形状相同的金、银纳米结构, 因其介电函数不同, 银纳米结构的共振频率通常高于金. 图 5 给出了不同材料

构成的双边尖端结构对自发辐射增强特性的影响。当尖端和柱身均为金时,如图 5(a)所示,局域和非局域下,自发辐射增强谱的低阶峰分别位于 1.99 和 2.02 eV;当端面材料由金换为银时,如图 5(b)所

示,局域和非局域峰均稍稍蓝移,分别为 2.04 和 2.06 eV,峰值均降低, LRA 下由 313.19 下降到 180.35, GNOR 模型由 227.69 下降到 146.23;而当柱身也为银,即全银结构时,如图 5(c)所示,自发

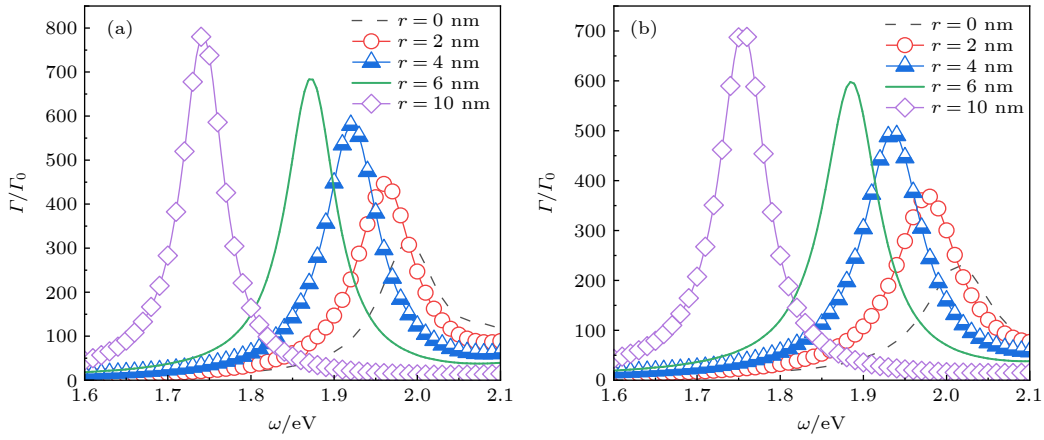


图 4 双边圆台结构的端面半径对自发辐射增强 Γ/Γ_0 特性的影响 (a) LRA; (b) GNOR. 其中, r 为圆台端面半径, 当 $r = 0$ nm 时, 该结构为双边尖端结构, 当 $r = 10$ nm 时为圆柱结构, 当 $r = 2, 4, 6$ nm 时为圆台结构

Fig. 4. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for different radius r at the endcaps (see Fig. 1(b)): (a) LRA; (b) GNOR. When $r = 0$ nm, the endcaps are of a cone shape. When $r = 10$ nm, the nanostructure becomes a nanorod. When r is between them, the nanostructure is a cylindrical nanorod with two truncated conical endcaps.

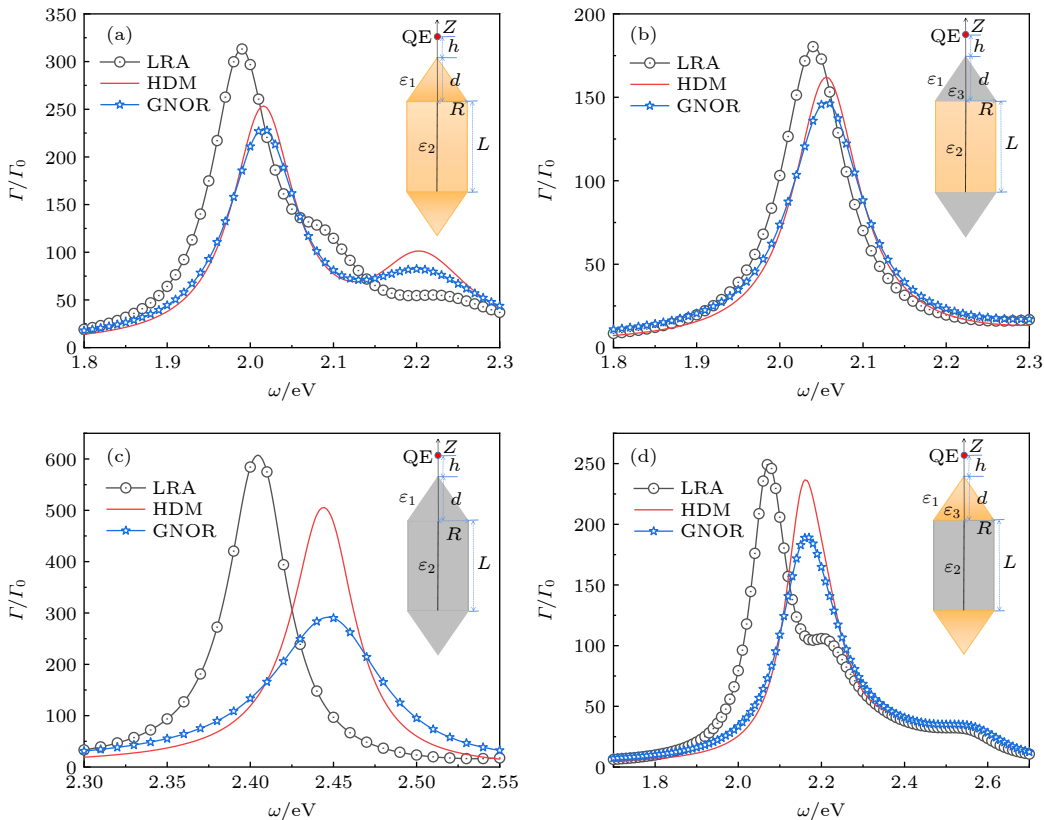


图 5 双边尖端结构中, 不同金属对自发辐射增强 Γ/Γ_0 特性的影响. 纳米结构的材料为 (a) 金, (b) 金柱身银尖端, (c) 银, (d) 银柱身金尖端

Fig. 5. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for nanostructure (see the insets) composed of different metal materials. The materials are (a) gold, (b) gold cylindrical nanorod and two silver conical endcaps, (c) silver, (d) silver cylindrical nanorod and two gold conical endcaps.

辐射增强峰发生急剧蓝移, 局域和非局域模型下, 分别增加到2.40和2.45 eV, 相比于图5(a)和图5(b), 约蓝移0.40 eV, 自发辐射增强急剧增大, 约提高2倍; 当端面材料为金, 柱身为银时, 如图5(d)所示, 自发辐射增强谱与图5(a)类似, 局域和非局域下, 峰位分别为2.07和2.17 eV, 峰值分别为249.15和188.98. 以上结果表明: 相比于异种金属, 当尖端和柱身为同种金属时, 自发辐射增强大, 且银纳米结构中的增强效应大于金.

为理解以上现象, 基于局域响应, 采用模式分析, 研究了半径为 $R = 10$ nm的金和银纳米线波导的工作特性. 当 $\omega = 2.0$ eV时, 最低阶模式的有效折射率分别为 $\tilde{n}_{\text{eff}} = 7.41 + 0.49i$ (金) 和 $\tilde{n}_{\text{eff}} = 5.09 + 0.04i$ (银), 相比于金, 银波导有效折射率的实部小, 由(6)式可知, 共振波长短, 频率高. 对于有效折射率的虚部, 银波导远远小于金波导, 约小一个数量级, 且随着频率的增大, 银波导中有效折射率的虚部缓慢增大, 而金波导中急剧增大, 如当 $\omega = 2.5$ eV时, 金波导中, 有效折射率的虚部比银大两个数量级, 这主要是由于金的带间跃迁频率低^[44], 当 $\omega > 2.0$ eV时, 金的带间跃迁导致欧姆损耗大. 由(6)式可知, 相同尺寸的金和银纳米结构, 银中表面等离激元共振频率大, 当频率 $\omega > 2.0$ eV时, 金中的欧姆损耗显著.

基于准正则模理论, 进一步计算了上述结构的表面等离激元准正则模式. 由文献[37]可知, 自发辐射增强可归结为一系列准正则模式贡献的和, 即

$$\Gamma/\Gamma_0 = \sum_k \frac{3\pi c^3}{\omega^2} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(u)V_k(\tilde{\omega}_k - \omega)} \right\}$$

其中 $V_k = \frac{N_k}{2\varepsilon_0(E_k \cdot n)^2}$ 为复数模体积, $\varepsilon(u)$ 为量子点处的介电函数, 本文中为实数. 将复共振频率记作 $\tilde{\omega}_k = \omega_k + i\gamma_k$, 则当频率为复共振频率的实部时, 即 $\omega = \omega_k$, 自发辐射增强的贡献在第 k 个准正则模式处取得峰值, 具体表示为

$$\frac{\Gamma_k}{\Gamma_0} = \frac{3\pi c^3}{\varepsilon(u)\omega_k^2 \gamma_k} \text{Re} \left\{ \frac{1}{V_k} \right\}, \quad (7)$$

其值反比于复共振频率实部的平方 ω_k^2 和虚部 γ_k , 正比于实等效模体积 $\text{Re}\{1/V_k\}$. 对于图5所研究的纳米结构, 自发辐射谱中的低频峰主要来源于最低阶表面等离激元共振(模场 E_z 分量在截面上的分布如图6中插图所示), 四种结构中的复共振频率 $\tilde{\omega}_1$ (以 eV 为单位) 分别为 $2.002 + 0.045i$ (金), $2.033 +$

$0.058i$ (银尖端金柱身), $2.410 + 0.022i$ (银) 和 $2.064 + 0.058i$ (金尖端银柱身). 由此可知, 金纳米结构中共振频率的虚部约为银纳米结构的2倍, 尖端和柱身异质的纳米结构中, 其虚部(0.058)稍大于金(0.045)而远大于银(0.022), 因此, 异质结构中的自发辐射增强稍小于金纳米结构, 而远小于银纳米结构. 银纳米结构中的最大自发辐射增强未达到金的2倍, 其原因可归结为不同的实共振频率以及相邻模式的贡献. 相比于金, 银的实共振频率 ω_k 更高, 根据(7)式, 这将导致自发辐射增强降低, 此外, 银纳米结构中第一高阶模式的共振频率为 $\tilde{\omega}_2 = 2.626 + 0.008i$, 在图5(c)中的频率范围内, 其贡献可忽略不计, 而对金纳米结构, 第一高阶模式共振频率为 $\tilde{\omega}_2 = 2.124 + 0.047i$ (见图5(a)中的第二个峰), 离最低阶表面等离激元共振峰较近, 其贡献不可忽略. 由(7)式可知, 影响自发辐射增强的最后一个因素为实等效模体积 $\text{Re}\{1/V_k\}$, 在纳米柱旋转对称轴上, 图6给出了 $\text{Re}\{1/V_k\}$ 随着金属表面的距离 z 的变化情况. 可以看出, 银尖端金柱身结构的实等效模体积 $\text{Re}\{1/V_k\}$ 最小(红色虚线), 而金(蓝色实线)和银(黑色点划线)纳米结构的 $\text{Re}\{1/V_k\}$ 差别非常小. 相比于金和银纳米结构, 当距离较近时 ($z < 4$ nm),

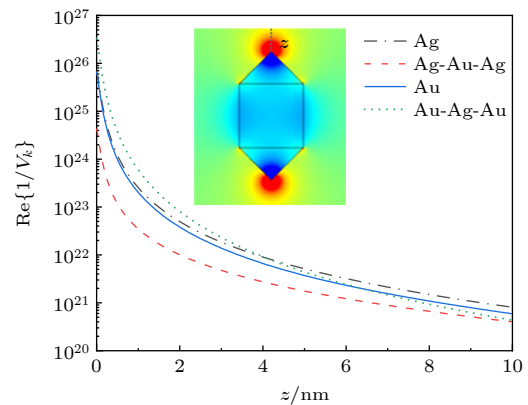


图6 旋转对称轴上, 实等效模体积 $\text{Re}\{1/V_k\}$ 随着金属表面距离 z 的变化情况. 插图为纳米结构中最低阶模式的 E_z 分量. 黑色点划线 (Ag) 和蓝色实线 (Au) 分别代表银和金双边尖端纳米结构, 红色虚线 (Ag-Au-Ag) 代表银尖端金纳米柱结构, 绿色点线 (Au-Ag-Au) 代表金尖端银纳米柱结构
Fig. 6. The effective real mode volume $\text{Re}\{1/V_k\}$ as a function of the distance z between the QE and the metal surface. The inset is for the E_z component of the fundamental quasi normal mode. The black dash-dotted line (Ag) and the blue solid line (Au) stand for silver and gold, respectively. The red dashed line (Ag-Au-Ag) stands for the gold cylinder with silver endcaps. The green dotted line (Au-Ag-Au) stands for the silver nanorod with gold endcaps.

金尖端银柱身结构(绿色点线)中实有效模体积稍大,而当距离较远时,金尖端银柱身结构中稍小.当 $z = 10 \text{ nm}$ 时,图5所示的4种结构中,实等效模体积 $\text{Re}\{1/V_k\}$ 差别不大,分别为 $5.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (金), $4.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (银尖端金柱身), $8.1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (银)和 $4.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (金尖端银柱身).

3.4 双边尖端包覆对自发辐射增强特性的影响

本节研究图1(c)所示的双边尖端包覆结构中的自发辐射增强特性,首先研究银包覆金复合结构.相比于未包覆情况(图5(a)),当银包覆层厚度 $d_{\text{ceng}} = 1 \text{ nm}$ 时,如图7(a)所示,LRA下,自发辐射增强谱蓝移,其峰位由1.99增加至2.10 eV,自发辐射增强峰值略微降低.随着银包覆层厚度的增加,如图7(b)所示,峰位发生明显蓝移.为理解上述现象,采用准正则模式分析,结果表明,图7(a)中自发辐射增强谱中的两个峰分别来源于复共振频率为 $\tilde{\omega}_1 = 2.096 + 0.057i$ 和 $\tilde{\omega}_2 = 2.307 + 0.079i$ 的两个

表面等离子激元准正则模式,其实部高于未包覆的金纳米颗粒而小于银纳米颗粒,模场的 E_z 分量在截面上的分布如图7(c)和图7(d)所示,与无包覆层的纳米结构中的模场类似.随着包覆层厚度的增加,银包覆金复合纳米结构的表面等离子激元共振越来越接近银纳米颗粒.因此,银包覆层对内部金纳米结构的表面等离子激元共振具有一定的屏蔽作用[8,48],包覆层越厚,越接近银包覆层的表面等离子激元共振,共振峰蓝移.相比于LRA,非局域HDM和GNOR下,自发辐射增强谱稍稍蓝移,约移动0.01 eV,峰值稍稍降低,且GNOR中的扩散作用会进一步降低自发辐射增强,对其他包覆层厚度,这一现象也存在.

接下来研究金包覆银复合结构.相比于未包覆情况(图5(c)),当金包覆层厚度 $d_{\text{ceng}} = 1 \text{ nm}$ 时,如图8(a)所示,自发辐射增强谱发生急剧红移,LRA模型下峰位由2.40 eV(未包覆)降低到2.14 eV(包覆),非常接近金纳米颗粒的峰位(2.002 eV),自发辐射增强急剧降低,由584.17降为117.54,随着金

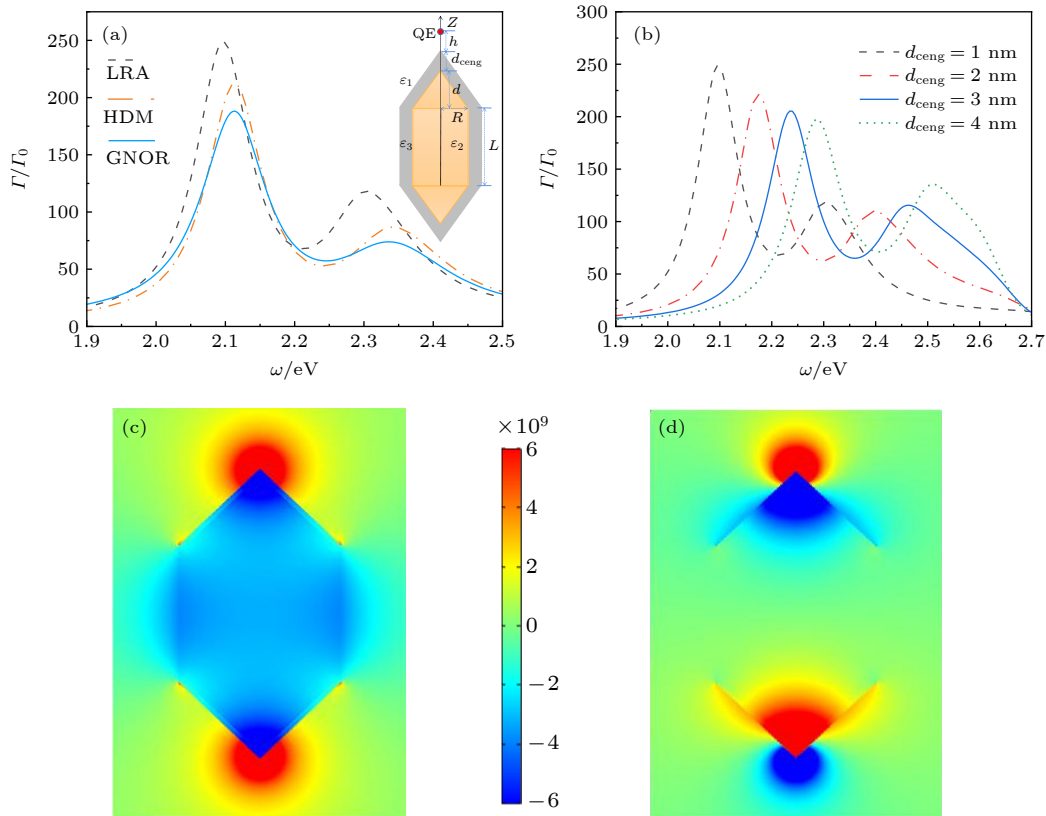


图7 银包覆金结构中的自发辐射增强 Γ/Γ_0 特性 (a) $d_{\text{ceng}} = 1 \text{ nm}$; (b) LRA下, $d_{\text{ceng}} = 1, 2, 3, 4 \text{ nm}$; (c)与(d)分别为图(a)结构中的两个表面等离子激元准正则模式的 E_z 分量

Fig. 7. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for a gold nanostructure coated with silver (see the inset in (a)): (a) $d_{\text{ceng}} = 1 \text{ nm}$; (b) $d_{\text{ceng}} = 1, 2, 3, 4 \text{ nm}$ under the LRA; (c) and (d) are for the E_z component of the two quasi normal modes on the cross section.

包覆层厚度的增加,如图 8(b) 所示,共振频率发生缓慢红移. 类似于银包覆金结构,金包覆层对内部银纳米结构的表面等离子元共振具有屏蔽效应,随着包覆层厚度的增加,屏蔽效应越来越强,复合纳米结构的表面等离子元共振越来越接近包覆层金. 准正则模式分析表明,局域模型下,图 8(a) 所示的两个峰分别来源于图 8(c) 和图 8(d) 所示的表面等离子元准正则模式,其最低阶模式与银包覆金复合结构类似(图 7(c) 所示),而高阶模式与银包金的高阶模式不同,如图 8(d) 所示,模场整体上与低阶模式类似,只是在尖端处,模式的 E_z 分量出现符号的变化,如图 8(d) 中放大所示,预示着该高阶模式可能来源于尖端处的极端局域模式^[35]. 不同的是,在非局域 HDM 和 GNOR 模型中,自发辐射增强谱中,仅存在一个峰,且位于 2.34 eV,其峰值高于局域情况,这可能是由于当考虑非局域时,图 8(c) 和图 8(d) 的模式频率比较接近. 对其他的金包覆

层厚度,这一现象也存在.

以上结果表明,包覆层对内部金属表面等离子元共振具有一定的屏蔽作用,包覆层厚度越厚,表面等离子元共振越接近包覆层金属的表面等离子元共振. 对银包覆金结构中,包覆层越厚,越接近银纳米结构的共振频率,共振频率越高,而对金包覆银结构,包覆层越厚,越接近金纳米结构中的表面等离子元共振,共振频率越低.

最后研究了单边尖端包覆对自发辐射增强的影响. 如图 9(a) 所示,相比于双边尖端包覆结构(橙色圆圈),单边尖端包覆中,自发辐射增强谱蓝移(蓝色实线),峰位由 $\omega = 2.1$ eV(双边包覆)增加到 $\omega = 2.14$ eV(单边包覆),而自发辐射增强峰值几乎不变. 在 GNOR 下,如图 9(b) 所示,与局域模型类似,自发辐射增强谱也稍稍蓝移,峰位由 2.11 eV 增大到 2.16 eV. 相比于双边尖端结构,单边尖端结构的有效长度稍短,由(6)式可知,共振峰蓝移.

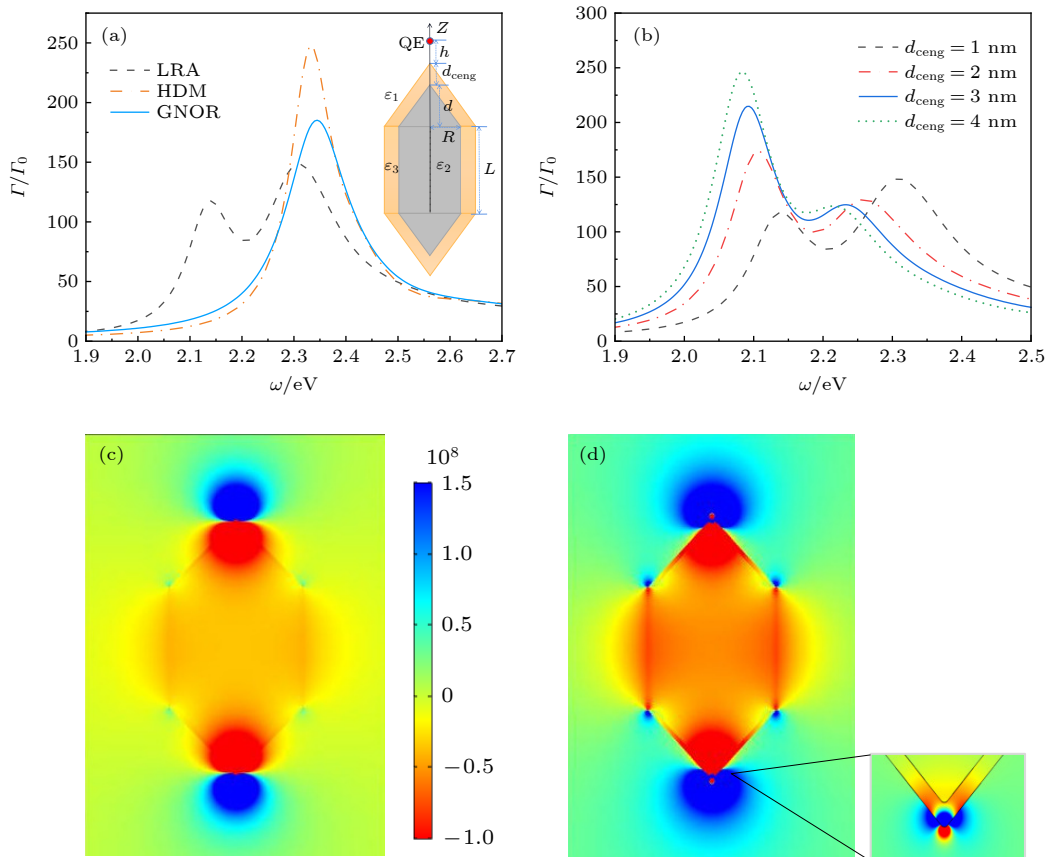


图 8 金包覆银结构中的自发辐射增强 Γ/Γ_0 特性 (a) $d_{\text{ceng}} = 1$ nm; (b) LRA 下, $d_{\text{ceng}} = 1, 2, 3, 4$ nm; (c) 与 (d) 分别为图 (a) 结构中的两个表面等离子元准正则模式的 E_z 分量

Fig. 8. Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for a silver nanostructure coated with gold (see the inset in (a)): (a) $d_{\text{ceng}} = 1$ nm; (b) different shell thicknesses with $d_{\text{ceng}} = 1, 2, 3, 4$ nm; (c) and (d) are for the E_z component of the two quasi normal modes on the cross section.

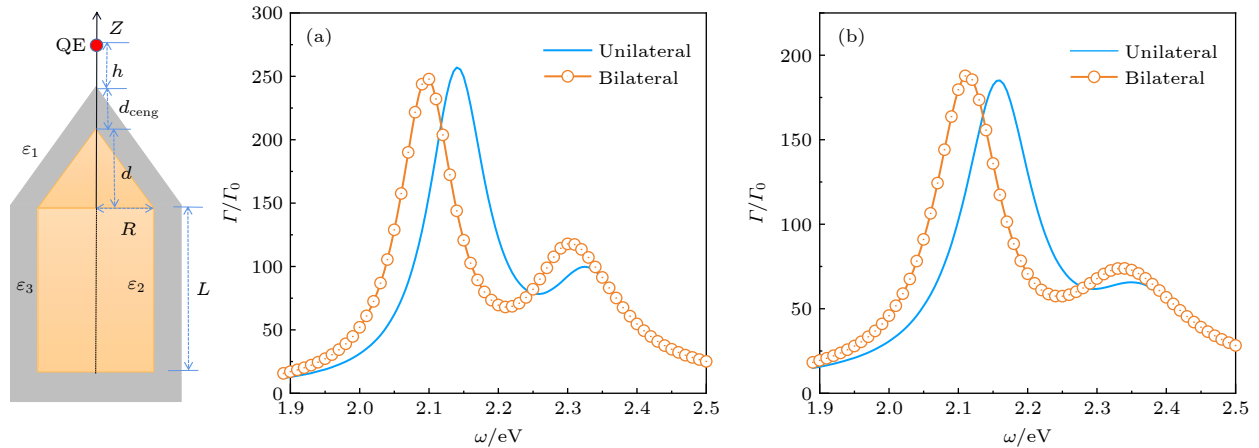


图9 银包覆金单边尖端结构中的自发辐射增强 Γ/Γ_0 特性. 结构示意图如左图所示, 橙色圆圈代表银包覆双边金尖端结构中的结果, 即图7(a)中的结果 (a) LRA; (b) GNOR

Fig. 9. The enhancement of the spontaneous emission rate Γ/Γ_0 for nanostructure composed of gold core coated with silver. The schematic diagram is on the left, where the core is composed of a cylindrical nanorod with a single conical endcap. The orange line with dots represents the results shown in Fig. 7(a) where there are two cones on both ends of the cylindrical nanorod: (a) LRA; (b) GNOR.

4 结论

本文系统研究了不同端面形貌、尺寸、材料的纳米柱结构中的自发辐射增强特性. 对于双边尖端结构, 纳米柱越长, 半径越小, 尖端越尖时, 自发辐射增强谱的峰值频率越小, 自发辐射增强峰值越高; 当尖端和柱身为同种金属时, 自发辐射增强较大, 且银结构大于金. 对于双边尖端包覆结构, 包覆层对内部金属纳米结构的表面等离子体共振具有一定的屏蔽作用, 包覆层越厚, 屏蔽作用越明显, 复合结构的表面等离子体共振越接近包覆层金属. 随着包覆层厚度的增加, 银包金纳米结构中表面等离子体共振频率蓝移, 自发辐射增强峰值降低, 而在金包银纳米结构中, 共振频率红移, 自发辐射增强峰值降低. 与双边尖端包覆相比, 单边尖端包覆中自发辐射增强谱稍稍蓝移. 相比于局域 LRA, 非局域 HDM 和 GNOR 模型下自发辐射增强谱蓝移. 这些结果对于研究纳米柱结构中的自发辐射增强具有重要的指导意义.

参考文献

- [1] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, Jun Y C, White J S, Brongersma M L 2010 *Nat. Mater.* **9** 193
- [2] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I 2010 *Nat. Photonics* **4** 83
- [3] Baranov D G, Wersäll M, Cuadra J, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *ACS Photonics* **5** 24
- [4] Qian H, Zhu M, Wu Z, Jin R 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1470
- [5] Chen H J, Shao L, Li Q, Wang J F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2679
- [6] Jiang N, Zhuo X L, Wang J F 2017 *Chem. Rev.* **118** 3054
- [7] Gallinet B, Butet J, Martin O J F 2015 *Laser Photonics Rev.* **9** 577
- [8] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, Li W Y, Moran C H, Zhang Q, Qin D, Xia Y N 2011 *Chem. Rev.* **111** 3669
- [9] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, Laluet J-Y, Ebbesen T W 2006 *Nature* **440** 508
- [10] Lohse S E, Murphy C J 2013 *Chem. Mater.* **25** 1250
- [11] Nusz G J, Marinakos S M, Curry A C, Dahlin A, Höök F, Wax A, Chilkoti A 2008 *Anal. Chem.* **80** 984
- [12] Huang X H, Neretina S, El-Sayed M A 2009 *Adv. Mater.* **21** 4880
- [13] Maltzahn G V, Park J H, Agrawal A, Bandaru N K, Das S K, Sailor M J, Bhatia S N 2009 *Cancer Res.* **69** 3892
- [14] Dickerson E B, Dreaden E C, Huang X H, El-Sayed I H, Chu H, Pushpanketh S, McDonald J F, El-Sayed M A 2008 *Cancer Lett.* **269** 57
- [15] Cao J, Sun T, Grattan K T V 2014 *Sens. Actuators, B* **195** 332
- [16] He B S, Li J W 2019 *Anal. Methods* **11** 1427
- [17] Kabashin A V, Evans P, Pastkovsky S, Hendren W, Wurtz G A, Atkinson R, Pollard R, Podolskiy V A, Zayats A V 2009 *Nat. Mater.* **8** 867
- [18] Dorfmueller J, Vogelgesang R, Weitz R T, Rockstuhl C, Etrich C, Pertsch T, Lederer F, Kern K 2009 *Nano Lett.* **9** 2372
- [19] Cubukcu E, Capasso F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 201101
- [20] Agarwal G S 1974 *Quantum Statistical Theories of Spontaneous Emission and Their Relation to Other Approaches* (Berlin Heidelberg: Springer) pp1-128
- [21] Tannoudji C C, Roc D J, Grynberg G 1997 *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics* (New York: John Wiley & Sons) pp197-200
- [22] Berestetskii V B, Pitaevskii L P, Lifshitz E M 1982 *Quantum Electrodynamics* (Vol. 4) (England: Butterworth-Heinemann) pp159-166
- [23] Novotny L, Hulst N V 2011 *Nat. Photonics* **5** 83
- [24] Wen S S, Tian M, Yang H, Xie S J, Wang X Y, Li Y, Liu J,

- Peng J Z, Deng K, Zhao H P, Huang Y G 2021 *Chin. Phys. B* **30** 027801
- [25] Zhao Y J, Tian M, Wang X Y, Yang H, Zhao H P, Huang Y G 2018 *Opt. Express* **26** 1390
- [26] Tian M, Huang Y G, Wen S S, Wang X Y, Yang H, Peng J Z, Zhao H P 2019 *Phys. Rev. A* **99** 053844
- [27] Wen S S, Huang Y G, Wang X Y, Liu J, Li Y, Deng K, Quan X E, Yang H, Peng J Z, Zhao H P 2020 *Opt. Express* **28** 6469
- [28] Miyazaki H T, Kurokawa Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 097401
- [29] Stockman M I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 137404
- [30] Gersten J, Nitzan A 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 3023
- [31] Liu R M, Zhou Z K, Yu Y C, Zhang T W, Wang H, Liu G H, Wei Y M, Chen H J, Wang X H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 237401
- [32] Tong L M, Wei H, Zhang S P, Li Z P, Xu H X 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 4100
- [33] Gordon R, Ahmed A 2018 *ACS Photonics* **5** 4222
- [34] Benz F, Schmidt M K, Dreismann A, Chikkaraddy R, Zhang Y, Demetriadou A, Carnegie C, Ohadi H, Nijs B D, Esteban R, Aizpurua J, Baumberg J J 2016 *Science* **354** 726
- [35] Li W C, Zhou Q, Zhang P, Chen X W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 257401
- [36] Yang B, Chen G, Ghafoor A, Zhang Y F, Zhang Y, Zhang Y, Luo Y, Yang J L, Sandoghdar V, Aizpurua J, Dong Z C, Hou J G 2020 *Nat. Photonics* **14** 693
- [37] Zhou Q, Lin S P, Zhang P, Chen X W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 147104 (in Chinese) [周强, 林树培, 张朴, 陈学文 2019 物理学报 **68** 147104]
- [38] Rosławska A, Neuman T, Doppagne B, Borisov A G, Romeo M, Scheurer F, Aizpurua J, Schull G 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011012
- [39] Raza S, Bozhevolnyi S I, Wubs M, Mortensen N A 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 183204
- [40] Zhou Z K, Liu J F, Bao Y J, Wu L, Png C E, Wang X H, Qiu C W 2019 *Prog. Quantum Electron.* **65** 1
- [41] Mortensen N A, Raza S, Wubs M, Søndergaard T, Bozhevolnyi S I 2014 *Nat. Commun.* **5** 3809
- [42] Mortensen N A 2021 *Nanophotonics* **10** 2563
- [43] Dung H T, Knöll L, Welsch D G 2002 *Phys. Rev. A* **65** 043813
- [44] Sehmi H S, Langbein W, Muljarov E A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115444
- [45] Raza S, Wubs M, Bozhevolnyi S I, Mortensen N A 2015 *Opt. Lett.* **40** 839
- [46] Ciraci C, Urzhumov Y, Smith D R 2013 *Opt. Express* **21** 9397
- [47] Aizpurua J, Bryant G W, Richter L J, Abajo F J G, Kelley B K, Mallouk T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 235420
- [48] Lu L H, Wang H S, Zhou Y H, Xi S Q, Zhang H J, Hu J W, Zhao B 2002 *Chem. Commun.* **2** 144

Effect of surface modification of metallic nanorod on spontaneous emission enhancement*

Su Yu-Feng Peng Jin-Zhang Yang Hong[†] Huang Yong-Gang[‡]

(College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

(Received 11 March 2022; revised manuscript received 21 April 2022)

Abstract

Metal nanorods show excellent optical properties, since the plasmonic resonance frequency can be tuned by its aspect ratio and the optical field can be confined within a region of subwavelength, even within a nanometer region. It has the ability to flexibly modify the spontaneous emission properties of a nearby quantum emitter. However, it is unclear how the emission property changes when the metal nanorod has been deposited at the tips or coated on all sides with metal. In this work, the spontaneous emission enhancements of a two-level atom around a tailored nanorod with a wide variety of shapes, dimensions or materials are systematically investigated by the finite element method. Three different optical response models are adopted, including the classical local response approximation (LRA), the nonlocal hydrodynamic model (HDM), and the generalized nonlocal optical response model (GNOR). For a cylindrical nanorod with two endcaps, it is found that the resonance frequency shows large redshift and the emission enhancement peak increases as the endcap gradually changes from cone to cylinder of the same height. The resonance frequency shows small blueshift and the emission enhancement peak decreases slightly as the deposited metal of the conical endcaps changes from gold to silver. However, as the material of the cylinder also changes from gold to silver, becoming an all-silver nanostructure, an obvious blueshift can be detected at the resonance frequency and the emission enhancement peak rises sharply. For bimetal core-shell nanostructure, the shell can screen the surface plasmon of the core from being excited, and the plasmonic resonance associated with shell increases in proportion to the thickness of the shell. The emission enhancement peak for gold nanostructure appears to be blue-shifted when coated with silver. In contrast, it is red-shifted for silver nanostructure coated with gold.

Keywords: surface modification, spontaneous emission rate, metallic nanorod

PACS: 68.47.De, 52.40.Db, 61.46.Km

DOI: 10.7498/aps.71.20220439

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11964010, 11464013, 11464014), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2020JJ4495), the Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 21A0333), and the Scientific Research and Innovation Project of Jishou University, China (Grant No. Jdy20034).

[†] Corresponding author. E-mail: yanghong@jsu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: huang122012@163.com

金属纳米柱的端面修饰对自发辐射增强特性的影响

苏玉凤 彭金璋 杨红 黄勇刚

Effect of surface modification of metallic nanorod on spontaneous emission enhancement

Su Yu-Feng Peng Jin-Zhang Yang Hong Huang Yong-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 166802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220439

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220439>

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

金纳米颗粒调控量子点激子自发辐射速率

Controlling exciton spontaneous emission of quantum dots by Au nanoparticles

物理学报. 2022, 71(6): 067804 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211863>

金属基底上光学偶极纳米天线的自发辐射宽带增强: 表面等离子激元直观模型

Broadband enhancement of spontaneous emission by optical dipole nanoantenna on metallic substrate: An intuitive model of surface plasmon polariton

物理学报. 2022, 71(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20212290>

基于有限元法的光子并矢格林函数重整化及其在自发辐射率和能级移动研究中的应用

Renormalization of photon dyadic Green function by finite element method and its applications in the study of spontaneous emission rate and energy level shift

物理学报. 2018, 67(19): 193102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180898>

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>