

阴极荧光在表面等离子激元研究领域的应用

姜美玲 郑立恒 池骋 朱星 方哲宇

Research progress of plasmonic cathodoluminescence characterization

Jiang Mei-Ling Zheng Li-Heng Chi Cheng Zhu Xing Fang Zhe-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 144201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.144201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.144201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面阵探测下的污染云团红外光谱仿真

[Simulation of pollutant-gas-cloud infrared spectra under plane-array detecting](#)

物理学报.2017, 66(11): 114203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.114203>

基于叠层衍射成像的二元光学元件检测研究

[Detection of the binary optical element based on ptychography](#)

物理学报.2017, 66(9): 094201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.094201>

基于 gyration 变换和矢量分解的非对称图像加密方法

[Asymmetric image encryption method based on gyration transform and vector operation](#)

物理学报.2016, 65(21): 214203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.214203>

并行化叠层成像算法研究

[Ptychographical algorithm of the parallel scheme](#)

物理学报.2016, 65(15): 154203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.154203>

半波片角度失配对通道调制型偏振成像效果的影响及补偿

[Effect of half wave plate angle mismatch on channel modulating imaging result and its compensation](#)

物理学报.2016, 65(13): 134202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.134202>

专题: 电磁波衍射极限

阴极荧光在表面等离子激元研究领域的应用*

姜美玲# 郑立恒# 池骋 朱星 方哲宇†

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2017年4月11日收到; 2017年5月2日收到修改稿)

表面等离子激元以其独特的光学性质广泛应用于纳米尺度的局域电磁场增强、超高分辨成像及微弱光电探测. 阴极荧光是电子与物质相互作用而产生的光学响应, 利用电子束激发金属纳米结构能够实现局域等离子激元共振, 并在亚波长尺度实现对共振模式的调控, 具有超高空间分辨的成像特点. 阴极荧光探测通常结合扫描电子显微镜或透射电子显微镜而实现, 目前已被应用于表面等离子激元的探测及共振模式的分析. 本文从阴极荧光物理机理出发, 综述了单一金属纳米结构和金属耦合结构的等离子激元共振模式阴极荧光研究进展, 并总结了阴极荧光与角分辨、时间分辨以及电子能量损失谱等关键技术相结合的应用, 进一步分析了其面临的关键问题, 最后展望了阴极荧光等离子激元研究方向.

关键词: 阴极荧光, 表面等离子激元, 亚波长, 金属纳米结构

PACS: 42.30.-d, 33.50.Dq, 41.75.Fr

DOI: 10.7498/aps.66.144201

1 引言

类似于光和物质的相互作用, 当电子入射到物质表面时, 其较高的能量可以将物质基态电子激发到高能级. 被激发的电子进一步弛豫, 并以辐射的形式释放出的荧光称为阴极荧光(cathodoluminescence, CL). CL探测技术作为一种超高空间分辨的表征手段, 在等离子激元成像及模式分析方面有着重要的应用, 并可在亚波长尺度实现对共振模式的调控. CL探测技术通常和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)以及透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)配合使用, 被广泛应用于半导体和金属材料特性的研究.

19世纪中期, 人们发现当阴极射线入射到放电管的玻璃表面, 放电管能够发出荧光, 自此在工业

界掀起一阵寻找荧光材料的热潮. 至20世纪, 荧光已被广泛用于成像, 阴极射线管的发明使电视屏幕呈现出彩色的画面. 在材料特性分析方面^[1], CL探测技术提供了一种有效的表征物质微观结构的方法, 同时实现了对材料的低损伤探测. 在矿物研究中, 主要用于分析物质的成分、检测内部的结构^[2-4]; 对于半导体材料, 探测表面位错分布、物质能带结构及其发光特性^[5,6]; 对于生物样品, 可结合荧光标记的分子来追踪细胞的动态过程^[7,8].

近年来, CL探测技术开始应用于微纳光子学研究领域. 当电子入射到金属材料表面时, 能够在金属和介质界面处激发自由电子气的集体振荡, 即表面等离子激元(surface plasmons, SPs)^[9]. 通过等离子激元共振辐射出的荧光, 进而实现对等离子激元模式的分析及光谱探测. 电子激发金属等离子激元

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0205700, 2015CB932403, 2017YFA0206000)、国家自然科学基金(批准号: 61422501, 11674012, 11374023, 61176120, 61378059, 61521004)、北京市自然科学基金(批准号: L140007)和教育部分全国优秀博士学位论文专项基金(批准号: 201420)资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: zhyfang@pku.edu.cn

的过程, 可以用时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 进行模拟. 其中, 运动的电子被等效为线电流密度, 在频域上, 可以由一系列在空间上离散、时间上具有相位延迟的电偶极子来代替. 在离散的空间和时间上求解麦克斯韦方程组, 获得电子激发下系统的 CL 光学响应. 等离子元 CL 的初期研究主要集中在如纳米线^[1]、纳米盘^[11]、环形共振腔^[12]等单一金属纳米结构的共振模式分析, 以及电子入射方向的局域辐射光子态密度调控^[13]. 随着研究的深入, 研究内容逐渐扩展到耦合结构, 包括等离子元多聚体^[14]、针尖耦合^[15]等. 由于电子激发等离子元通常会产生多种模式, 各种模式的共振强度与电子的激发位置有关, 因此阴极荧光能反映出金属纳米结构不同于光学激发的性质. 利用电子激发金属纳米结构的不同部位, 并将得到的各 CL 图像进一步合成, 便可以获得结构的三维空间信息^[16]. 此外, CL 探测技术还能够直接观测到手性结构的不同旋光模式分布等^[17,18].

2 阴极荧光概述

2.1 金属纳米结构产生阴极荧光的物理机理

利用电子激发等离子元是探究物质内部结构的重要手段之一. 如图 1 (a) 所示, 当一束电子垂直入射到样品表面^[19], 除了样品对入射电子的吸收之外, 入射电子还会发生散射^[20], 例如二次散射电子、俄歇电子、背散射电子、X-射线以及分布在紫外、可见光和红外波段的 CL 信号. 电子束照射到样品表面, 电子与样品的相互作用能够激发金属纳米结构表面自由电子的集体振荡, 产生 SPs^[11,21,22]. SPs 具有两种形式: 在金属-介质的界面上激发, 并沿着表面传播, 称为传播型表面等离子元 (surface plasmon polariton, SPP); 当金属纳米颗粒的直径 $d \ll \lambda$ (激发源的波长) 时, 自由电子气被局限在纳米颗粒周围, 称为局域表面等离子元 (localized surface plasmon, LSP). 如图 1 (b) 所示, 在激发等离子元的过程中产生 CL 的方式有三种^[23]: 1) 激发的 LSP 在衰变过程中辐射出 CL; 2) 样品表面的电子激发过程 (如电子-空穴对) 不稳定, 电子能量超过费米能级, 使得电子跃迁到激发态, 又弛豫回基态产生 CL; 3) 电子由基态跃迁到激发态, 弛豫到较低能级的激发态产生 CL.

表征等离子元纳米颗粒的传统方法是利用消光谱测量在光学激发下粒子的吸收或散射谱中的峰值, 其峰值代表等离子元的共振频率^[24], 然而由于光子波长较长, 光学激发只能激发低频等离子元模式, 高频模式则由于动量不匹配而难以激发. 而利用能量较高的电子来激发等离子元共振可以突破这一局限, 获得包括面内四极子, 面外偶极子在在内的高阶模式. CL 发光强度能够反映出沿电子束传播方向的局域光子态密度并直观成像^[25]. 光学激发需要通过相位匹配来实现激发 SPP; 对于电子激发, 只要在入射电子束的发射角足够小的情况下, 便可以根据其电子能量和动量的改变来研究 SPP 的色散曲线.

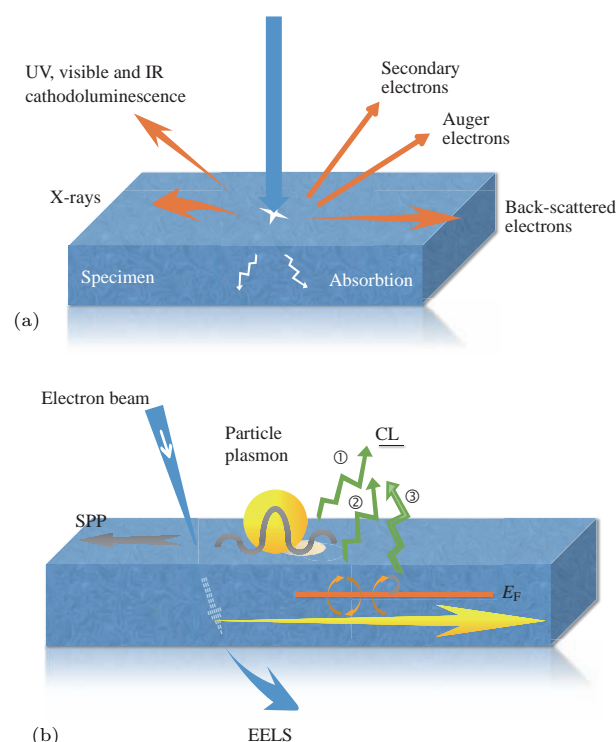


图 1 (a) 电子束照射样品表面产生散射电子及辐射阴极荧光的示意图; (b) 电子束照射激发表面等离子元并产生阴极荧光的示意图

Fig. 1. (a) Schematic of different scattered electrons and radiating CL under the illumination of electron beam; (b) schematic of launching SPs and generating CL stimulated by electron beam.

2.2 阴极荧光探测技术

在 SEM 中, 电子枪发射的电子束通过透镜聚焦为纳米尺度的束斑, 轰击金属样品表面, 激发等离子元共振从而产生 CL 信号^[19]. 辐射出的 CL 信号经过样品台和极靴之间的抛物面镜反射变成平

行光束(图2),通过一系列透镜的聚焦和反射作用进入分光仪^[26].为了获得最大收集效率,样品必须放在抛物面镜的焦点处.探测器采集到的CL信号经处理转化成电信号,从而进行成像和光谱探测.其收集模式主要分为单色模式(monochromatic mode)和全色模式(panchromatic mode)两种^[25].通过分光仪可实现工作模式的切换.单色模式只收集特定波长处的发光信息,在不同波长下采集到的单色谱出现差异则说明样品具有波长依赖性;全色模式能收集一定波长范围的发光信号,CL图像中的每个像素点强度代表探测器收集到的光子总量.CL探测技术可以有两种不同数据处理方式:阴极荧光谱(CL spectrum)和阴极荧光成像(CL image).阴极荧光谱是以波长或能量为横坐标、发光强度为纵坐标的光谱图;阴极荧光成像是利用扫描线圈对样品表面进行线扫(line scan)或区域扫描(area scan),根据荧光信号强度不同,转化成电信号进而成像.

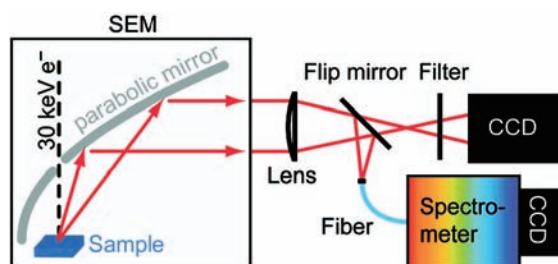


图2 扫描电子显微镜中实现阴极荧光探测的实验装置示意图^[26]

Fig. 2. Schematic view of the experimental CL detecting setup equipped on SEM.

3 阴极荧光在单一金属纳米结构中的应用

等离子激元纳米光学器件通过SPP独特的色散关系以及能量局域效应突破了光学衍射极限^[27-30],同时因其继承了传统光学器件的宽频性,为未来集成光学回路的构筑提供了可行的解决方案^[31,32].金属纳米结构表面等离子激元的激发及其共振模式分析是近年来的研究热点.CL探测技术的超高分辨成像,使得等离子激元纳米尺度的共振模式分析成为可能.早期的CL等离子激元研究主要围绕单一金属纳米结构开展,如纳米光栅、纳米波导、纳米天线及纳米微腔等.

图3(a)展示的是利用电子束激发的金属纳米光栅SPP传播特性研究^[33].通过电子束激发金膜

产生等离子激元并在界面传播,利用金属光栅结构获得SPP的辐射荧光.记录每个图像点的荧光强度,可实现对SPP的表征.令 x, y 坐标轴表示探测平面, z 轴为光谱强度,采集该三维空间的光谱信息,即可获得CL特定波长的空间光强分布及线性发射强度分布等信息.

CL探测技术还可用于研究单一金纳米线中等离子激元的本征模式^[10].图3(b)展示了在电子束激发下的金纳米线等离子激元在三个不同探测波长的共振模式分布图.对于592 nm的探测波长,可观察到四个轮廓分明的光强极大值,而对于640 nm以及730 nm的探测波长,CL图像仅出现了三个光强极大值,说明在电子束的激发下,金纳米线可被激发出多种共振模式.

金属纳米天线也是等离子激元CL研究的一大热点.对于传统的光学激发手段,入射光的方向与偏振对等离子激元共振模式有着很大的影响,由于结构对称性的限制,正入射只能部分激发纳米天线的等离子激元共振模式,而其他模式则需要通过改变入射角度进行激发.然而,利用电子束激发金属纳米结构,则可以同时激发所有等离子激元共振模式^[13].例如,SPP可以在纳米天线的上下表面传播并耦合,产生长程和短程两种不同的共振模式,传统光散射实验只能观察到短程SPP中的奇模,但利用CL探测技术还可以观察到偶模(图3(c)).图3(d)给出了纳米天线结构的CL图像及SPP共振对应的纳米线宽度,计算可得不同结构树宽度的SPP及短程SPP的驻波解.比较CL与短程SPP可以看出,探测得到的CL信号不止包含短程SPP,还有其他共振模式的存在,因此引入长程SPP,计算得到其驻波解,通过与短程SPP等比例叠加,获得了与CL强度曲线的定量符合.

金属光学微腔,产生的SPP在较小的模式体积中对光有着较强的局域效应,同时具有可调谐的色散性质^[34],因此成为了集成光学回路中的一个重要组成部分.它可作为LED和激光的发射光源,应用于量子光学与通信^[35-37],在纳米光学器件中有着广阔的发展前景.图4(a)给出了金纳米共振腔的扫描电镜图像以及不同波长下的CL图像^[12],共振腔由中心平面与环形光栅组成,利用CL探测技术可以对金共振腔成像,并用有限元方法(finite element method, FEM)对腔内等离子激元共振模式进行模拟和分析.图4(b)给出了金属-绝缘体-金属

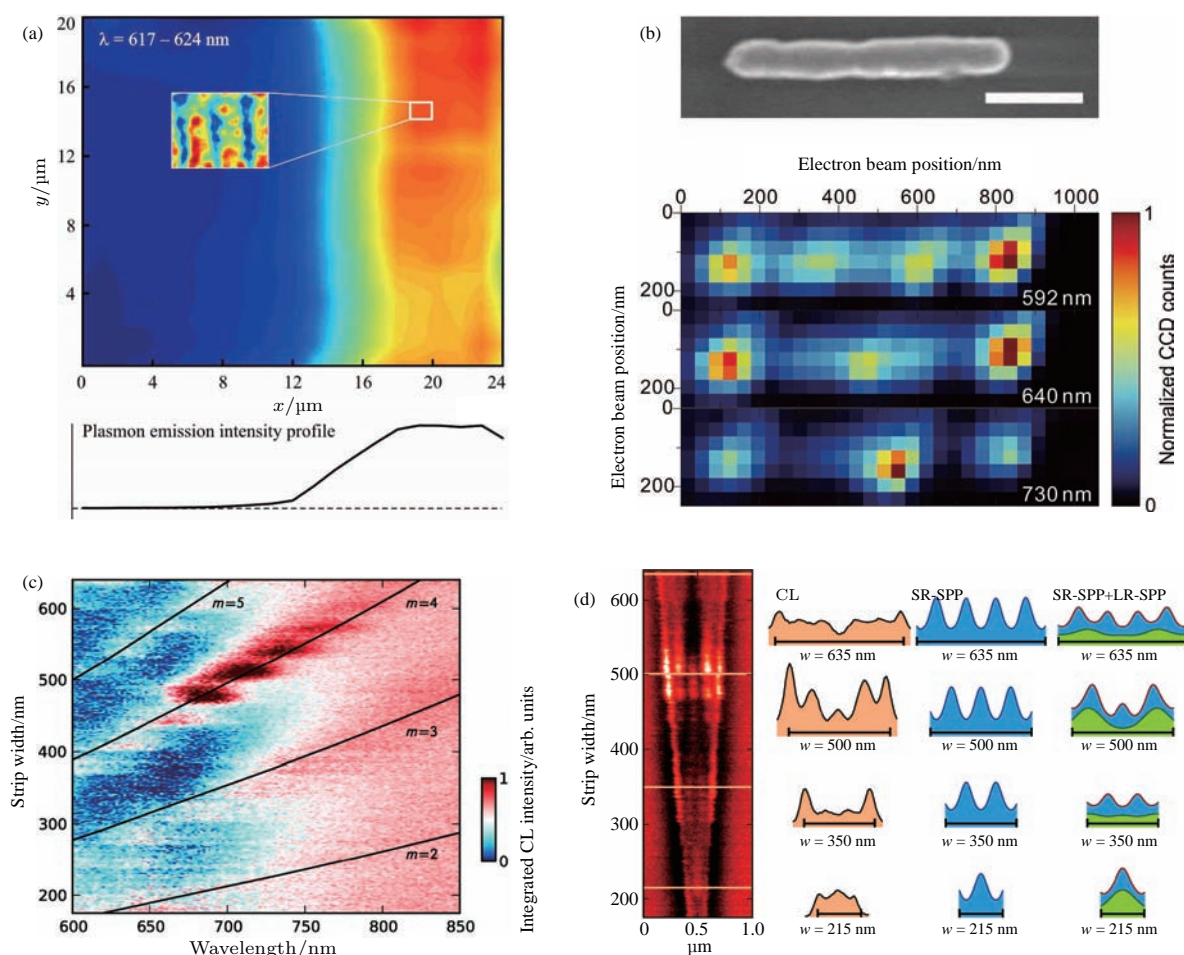


图3 (a) 金纳米光栅的等离激元 CL 成像 [33]; (b) 金纳米线扫描电镜图像以及在 592, 640, 730 nm 探测波长处的金纳米线 CL 图像 [10]; (c) CL 信号与天线结构宽度及探测波长之间的关系, 四条线代表四个共振模式 [13]; (d) 结构的 CL 图像及短程与长程 SPP 模式叠加的驻波强度 [13]

Fig. 3. (a) CL image of Au grating structure [33]; (b) SEM image of Au nanowire and the CL images of the Au nanowire at wavelengths of 592, 640, and 730 nm [10]; (c) the relationship among the CL signal, the strip width and the emission wavelength, four lines represent four resonant modes [13]; (d) CL images of the structure, the calculated intensity of SPP standing waves for short-range and long-range SPP modes [13].

(metal-insulation-metal, MIM) 纳米圆盘共振腔结构示意图 [11], 圆盘直径为 2 μm. 通过描述 CL 强度与电子束激发位置及探测波长的关系展现出共振腔中多个共振模式 (如图 4 所示). 利用一种电介质圆盘共振腔的模型 (有效折射率源于平面 MIM 等离激元的色散关系) 分析共振腔的模式, 同时用边界元方法 (boundary element method, BEM) 解麦克斯韦方程组, 模拟出的电磁场用方位角和径向模式进行分析, 其结果与实验符合. 当减小圆盘直径至 105 nm 时, 共振腔内只存在一种模式, 共振腔中强烈的场局域效应以及较小的模式体积使其适用于贝塞尔增强的自发辐射的研究.

在对三角形银纳米颗粒的 LSP 模式的研究中 [25], 用 CL 对结构进行全色成像 (图 5 (a)), 同时

利用 FDTD 对单个三角形颗粒进行了模拟. 当电子束激发三角形颗粒尖端附近处, 得到的 CL 谱线与模拟得到的曲线符合. 为了比较光激发与电子束激发的不同, 文献作者进行了两种测量: 1) 使用平面波激发获取结构的消光谱, 在波长 300—800 nm 范围内的两个共振峰分别代表三角形颗粒尖端与边缘特有的偶极 (677 nm) 和四极 (400 nm) 的面内模式 [38–40], 尖端直径与基底折射率的增大都会导致偶极特征峰的红移, 但对四极没有影响, 所以对于高折射率基底, 在可见光波段只能观察到面内的四极模式; 2) 电子束分别照射在三角形颗粒尖端与边缘处, 利用 FDTD 模拟得到的光辐射曲线如图 5 (b) 所示, 600 nm 左右两条曲线都有一个特征峰, 对应面内的偶极模式; 380 nm 左右的谱峰则对

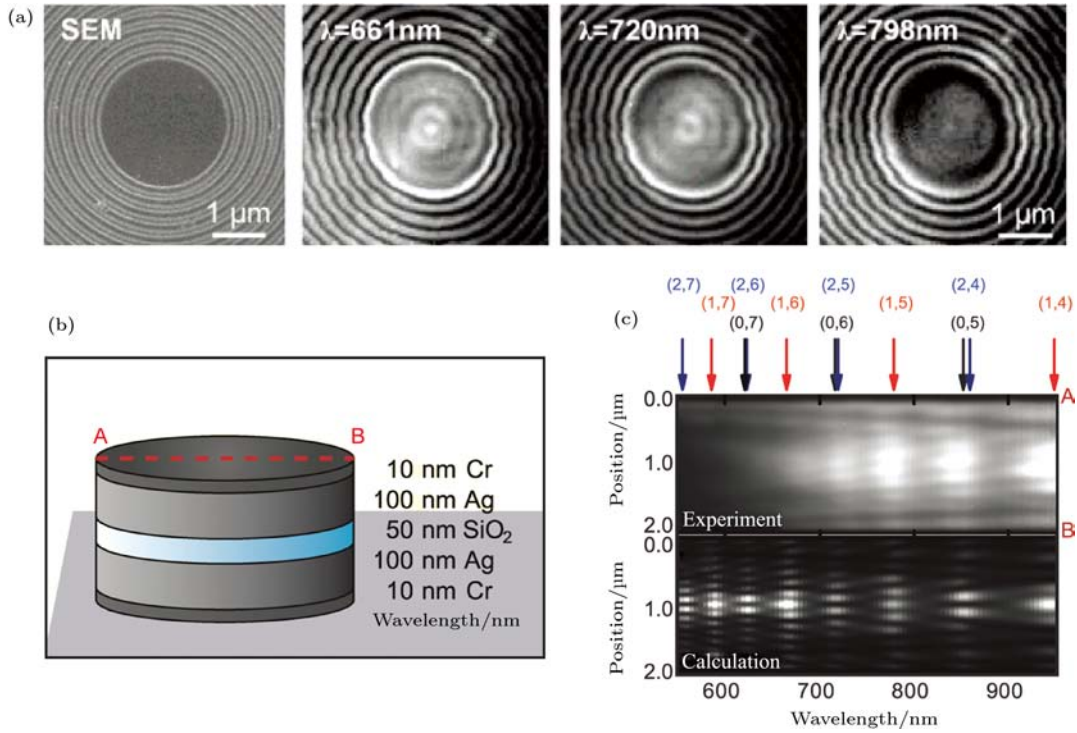


图4 (a) 纳米共振腔的扫描电镜图像和不同探测波长下的CL图像^[12]; (b) MIM结构示意图^[11]; (c) 阴极荧光强度与电子束位置及探测波长的关系, 以及利用边界元法计算得到的CL强度, 箭头所示为模式 (m, n) 对应的波长^[11]

Fig. 4. (a) SEM image of nano-resonator and CL images at different wavelengths indicated^[12]; (b) schematic of the metal-insulation-metal structure^[11]; (c) the relationship among the CL intensity, electron beam positions as well as free-space wavelength, and the CL intensity map calculated using BEM, the arrows denote the wavelengths of modes (m, n) ^[11].

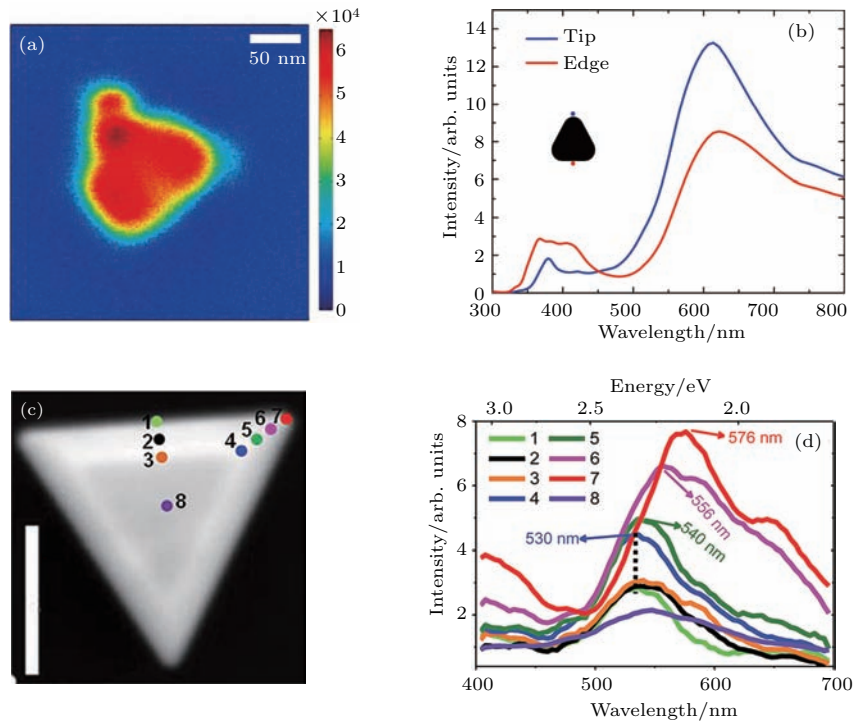


图5 (a) 三角纳米颗粒的全色CL图像^[25]; (b) 电子束在三角颗粒尖端与边缘处激发得到的模拟辐射谱^[25]; (c) 金三棱台的扫描电镜图像^[41]; (d) 电子束照射在不同位置上得到的CL谱^[41]

Fig. 5. (a) Panchromatic CL image of the triangular nanoparticle^[25]; (b) simulated radiation spectra of the structure with electron beam position locates near the tip and edge^[25]; (c) SEM image of the truncated tetrahedral Au nanoparticle^[41]; (d) CL spectra obtained from different electron beam positions^[41].

应面外的偶极模式; 当电子束靠近边缘时, 400 nm 处还会产生一个面内的四极模式对应的特征峰. 因此, 在可见光波段, 对于高折射率基底上的三角形纳米颗粒, 电子束主要激发面外的偶极模式和面内的四极模式, 这一结果进一步加深了对于 LSP 模式激发与成像的认识. 对于金三角棱台结构^[41], 电子束分别照射在结构的侧边、侧面、尖端与平面上 (图 5(c), 点 1—8) 产生对应的等离激元共振模式并得到一系列的 CL 光谱 (图 5(d)). 根据不同波长下的单色 CL 图像, 随着电子束激发位置的下移, 边缘模式逐渐消失, 取而代之的是尖端模式, 由于底部尖端的尖锐程度大于顶部尖端, 因此产生了较强的

局域场增强效应. 利用 FDTD 模拟了尖端模式的发光谱, 发现了在三角棱台中 LSP 的高阶模式, 为探测和分析近场等离激元模式以及研究如等离激元增强的太阳能电池方面的新技术提供了帮助.

同时, 研究表明衬底造成的对称性破缺也会影响到金属纳米结构中的 LSPR^[42-44]. 对于星状金纳米结构^[45], 尖端与核心处 LSP 的模式以及基底对整个结构的 LSPR 有一定的影响. 星状金纳米结构主要由中心区域的核部分和四个处于同一平面的尖端构成, 如图 6(a) 所示, CL 光谱强度对电子束照射位置有着很强的依赖关系, 光谱有两个主峰, 电子束越靠近尖端后部接近核的区域, 波长

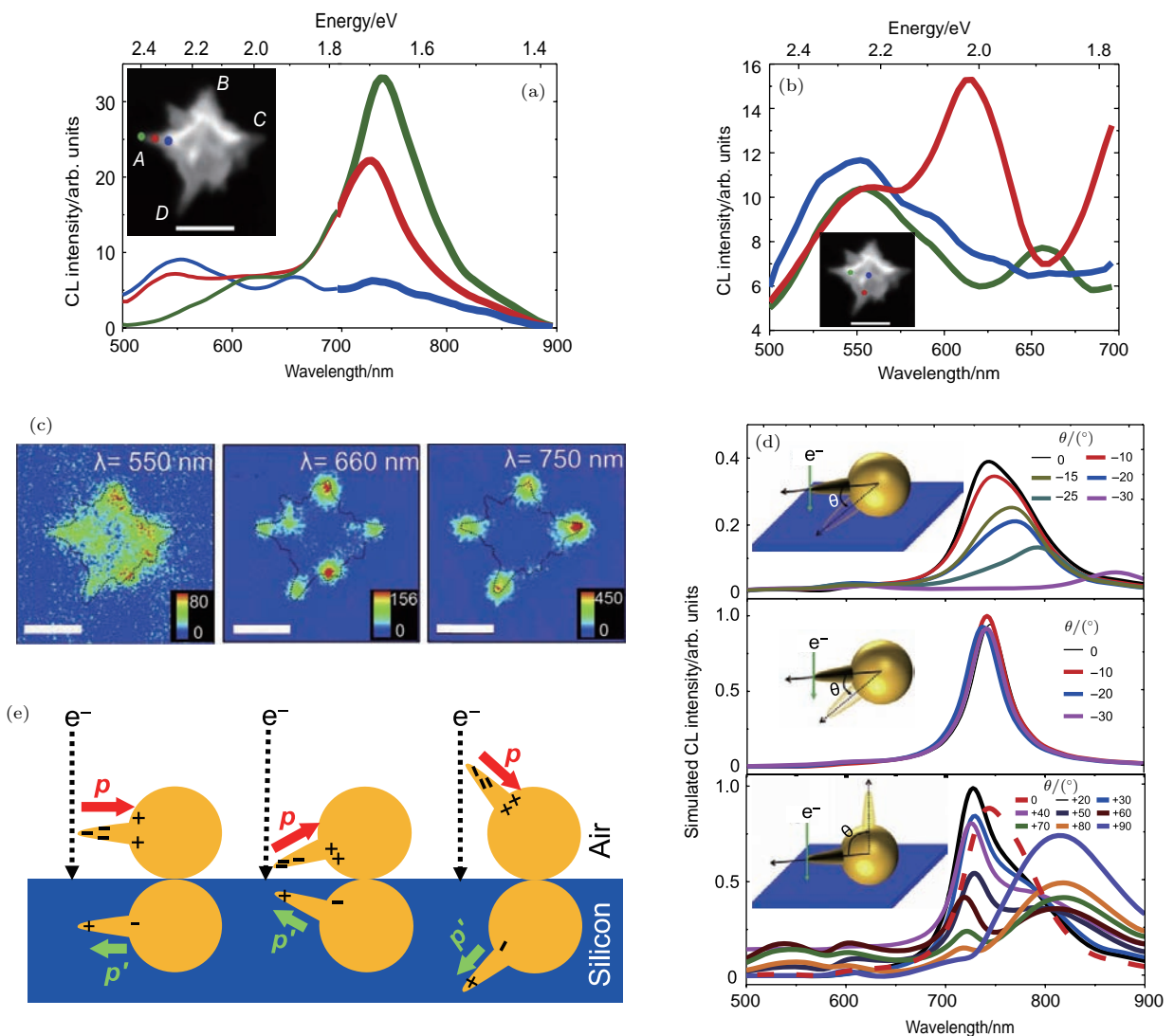


图 6^[45] (a) 电子束照射在尖端不同位置的 CL 谱; (b) 电子束照射在核心区域不同位置的 CL 光谱, 插图为扫描电镜图像; (c) 不同探测波长下的 CL 图像; (d) 结构旋转以及衬底对 CL 光谱的影响; (e) 旋转不同角度时结构与其镜像的电荷分布
 Fig. 6^[45]. (a) CL spectra with different electron beam positions upon the tip; (b) CL spectra with different electron beam positions on the core area, inset is the SEM image; (c) CL image collected at different wavelengths; (d) the influence of the structure's rotation and substrate to the CL spectra; (e) structure and image charge distribution with different rotation angles.

为 550 nm 处的共振峰越强, 而波长为 750 nm 的共振峰越弱. 当电子束照射在核心区域的三个位置, 核的中心区域仅存在高能量峰, 而两个靠近尖端后部的位置分别各产生了一个低能量峰(图 6 (b)). 从单色 CL 图像中可以看出, 电子束照射在中心区域时, 550 nm 处 CL 主要分布在核的区域内, 随着波长增加以及电子束位置的改变, CL 从尖端与核心的交界处逐渐转移到尖端前部且强度增大了数倍(图 6 (c)). 利用 FDTD 模拟基底对结构 CL 的影响, 首先计算有无硅衬底时 CL 的变化: 电子束激发位置保持不变, 有无硅衬底对峰位并无影响, 只对 CL 强度有影响, 有衬底时强度减弱 1/3. 改变尖端相对基底的角度: 逆时针旋转尖端, 有衬底时 CL 峰值降低并发生红移, 源于共振时光散射到衬底上使得局域在结构表面的光发生耗散, 导致共振峰变宽且强度降低, 无衬底时没有显著变化. 顺时针旋转时共振峰发生分裂, 旋转 50° 以内由于尖端与衬底的耦合逐渐减弱, 峰位发生蓝移; 50° 以上电子束与核区域更为接近, 且尖端逐渐远离基底, 这时 CL 由核区域的球体偶极 LSP 模式主导, 在 830 nm 处产生一个由偶极 LSPR 造成的峰(图 6 (d)). 研究表明, 高阶 LSP 模式的激发与否与衬底有着紧密的关系, 电子束照射在核区域时的共振峰推测是由四极 LSPR 引起的. 进一步研究结构与衬底的关系, 利用像电荷模型分析结构与衬底间不同间距时的相互作用, 此时等价于结构与衬底内自身的像发生相互作用. 尖端相对于衬底无旋转时, 像结构内感应生成一个方向相反强度较弱的偶极矩, 减小了系统的净偶极矩, 导致有衬底时 CL 强度小于无衬底时的强度. 逆时针旋转时, 结构与像之间电荷相互接近产生强烈的相互作用, 导致峰位发生红移, 顺时针旋转时正好相反, 电荷被局域在远离衬底的位置使得峰位蓝移(图 6 (e)). 研究 LSP 与衬底之间的关系对诸如表面增强光谱学、传感、高灵敏光学分析、光子器件设计以及非线性光学有着重要意义, 其中 CL 高分辨率成像的特性对研究 LSP 在光学器件中的行为有着较大的帮助.

4 阴极荧光在金属耦合结构中的应用

利用 CL 研究等离子激元结构耦合共振性质, 比如法诺共振的机理^[46], 是目前研究的一个重要方向. 利用聚焦后的电子束激发金属纳米结构上选定的局部区域, 使得等离子激元辐射发光. 对这些光束

进行探测、收集与成像, 可以得到等离子激元结构的激发光谱, 因此提供了利用 CL 来探测等离子激元耦合共振与物理机制的途径.

对于金属多聚体结构, 光学激发可以产生法诺共振, 而电子束激发却不会出现法诺共振线型, 通过比较该结构的散射谱和 CL 图谱能够反映出二者的差别. 如图 7 所示, 九聚体纳米结构在电子束激发后, 利用偏振片选择不同的波长, 其 CL 图像随之发生变化^[47]. 在较短的选择波长 660 nm 下, 图像中九聚体边缘纳米圆盘的光强较大; 而在较长的选择波长 770 nm 下, 中心处的光强远大于周围纳米结构. 进一步分别测量中心和周围圆纳米圆盘的 CL 谱, 发现中心纳米圆盘的谱峰值相比于周围圆盘出现了红移. 这是由于等离子激元亮模式和暗模式近场耦合形式的不同, 从而导致结构中心和边缘处在不同的波长下显现出模式改变. 在电子激发条件下, 由于没有偏振, 这种纳米团簇九聚体结构并没有显现出光学激发下法诺共振的模式, 而是出现了两种分立的非本征模式. 整个结构的共振模式可以用一个耦合共振模型进行解释: 光激发只能产生亮模式; 而电子束激发可以描述为单一纳米颗粒模式的叠加, 因此同时获得了亮模式和暗模式. 根据弹簧振子模型, 电子作用于中心圆盘为同相激发, 而电子作用于边缘圆盘则是不同相激发. 利用这种

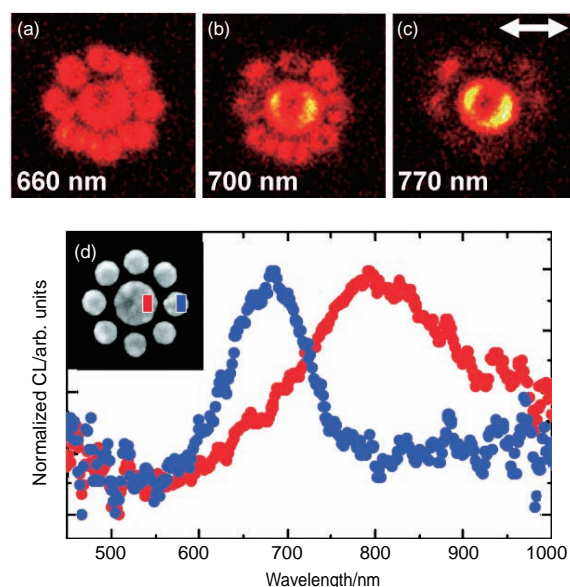


图 7 九聚物在 (a) 660 nm, (b) 700 nm, (c) 770 nm 波段下采集的 CL 图像; (d) 激发九聚物中心和边缘获得的 CL 谱图^[47]

Fig. 7. CL images of a nonamer at (a) 660 nm, (b) 700 nm and (c) 770 nm; (d) CL spectra with the excitation at the center and outer of the nonamer.

方法可以分别研究金属多聚体结构的光学和阴极荧光响应^[48], 进而实现对这两种响应的预测和调控, 为相关光电器件的设计提供理论上的指导.

CL 探测技术还可用于金纳米花团簇结构的针尖耦合效应^[15]. 利用传统暗场显微探测技术, 光激发的是纳米颗粒的整体; 而聚焦的电子束能够作为局域探针来实现对颗粒不同位置的等离激元共振模式的激发. 如图 8 所示, 选取金纳米结构上的 A—E 这五个点来实现不同定点位置处尖端等离激元的耦合. 通过测量这五个点的 CL 谱, 可以发现不同尖端顶点处对应的荧光强度和峰值位置都存在差异. 通过选择共振波长, 发现共振波长在接近于吸收峰值的时候, CL 光强较大. 其中在 530 nm 左右的单色 CL 图像接近于球核的共振模式. 通过 CL 探测技术和 FDTD 模拟的结合, 增进了对同一球核上近邻尖端之间耦合模式的理解: 它们之间细微的角度区别导致了金纳米结构上强烈的针尖耦合共振. 这些研究对理解三维纳米结构中电子激发等离激元的机理有重要意义; 在诸如表面增强拉曼散射的显微技术、生物传感, 和设计纳米颗粒嵌入式太阳能电池等应用上有着广泛的应用前景.

此外, CL 还可用于纳米线和纳米天线耦合模式的探究^[49]. 如图 9 (b) 所示, 无论是对称或是非对称的耦合模式, 在不同的探测波长下其共振的模式有着显著区别. 这与单一金属纳米线的共振模式不同, 耦合结构能观测到等离激元杂化模式. 并且通过两种结构之间的耦合也可以实现对纳米线中等离激元传播的调控. 比较对称和非对称这两种耦合模式, 可以发现对于非对称模式, 结构总耦合效率较低, 只保留其杂化模式的特征. 通过调节纳米天线的臂长可以实现对杂化模式耦合效率的调制,

进而影响纳米线中等离激元的传播. 利用 CL 探测技术可以得到纳米线在不同探测波长范围内沿长轴方向上的强度分布, 从而观察等离激元驻波强度的变化.

这种纳米天线的结构可以帮助研究耦合结构中的等离激元模式杂化: 既可以增强共振的远场激发, 也可以调节其近场强度和谱宽^[50]. 该近场耦合揭示了等离激元杂化对纳米线发光局域电子态密度的影响. 当该耦合结构与有源介质相结合时, 能实现对纳米线器件发射性质的调控.

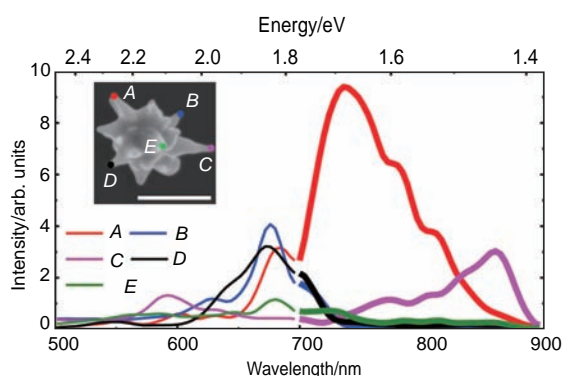


图 8 不同激发位置获得的 CL 图谱, 插图是金纳米花的扫描电镜图像^[15]
 Fig. 8. CL spectra collected from different excitation spot, the inset shows SEM image of Au nanoflower^[15].

随着探测和表征技术的不断深入, 对等离激元结构耦合性质的研究已不再满足于现象的探究与解释, 而更多地聚焦于其深层物理机理上, 从而实现对耦合性质预测和调控的需求. 应用 CL 探测技术探究不同纳米结构之间的耦合性质已成为等离激元相关研究中重要的分支. 将其与传统的光学表

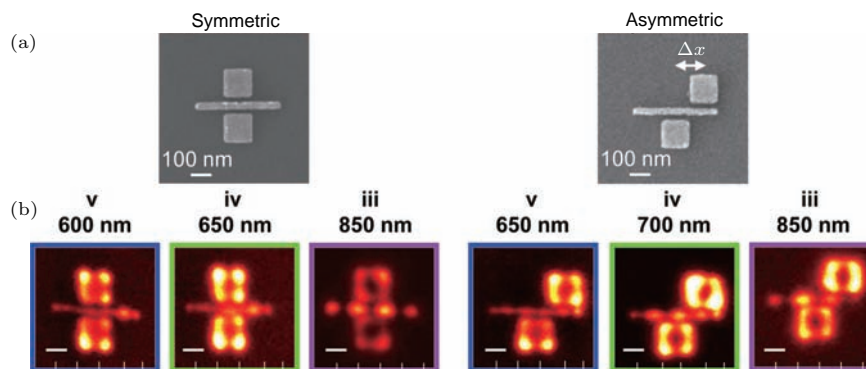


图 9 对称和非对称的纳米线与纳米天线的耦合结构示意图^[49] (a) 两种结构的扫描电镜图像; (b) 等离激元驻波的阴极荧光图像
 Fig. 9. Symmetric and asymmetric nanowire-nanoantenna coupling structures^[49]: (a) SEM images of two coupling structures; (b) CL images of standing wave plasmon mode.

征技术如拉曼光谱、X射线衍射等技术相结合, 能从多角度来研究等离子激元结构耦合性质, 从而拓宽并加深对其物理机理的认识.

5 其他技术与材料的结合

随着科学技术的不断发展, CL技术的应用正在向新的领域拓展, 不论是与角分辨^[51]、时间分辨^[52]等技术的结合, 还是与电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 的相互补充, 以及新材料的应用, 都使得CL探测技术具备更高的应用价值, 能够为科学的进步带来更多的便利.

角分辨CL成像技术, 主要是通过收集不同角度发射出的CL信号强度并分解到空间的不同位置, 经过计算机处理后形成角度-光谱图像. 在研究引向天线的定向发射中, 五个圆柱形纳米颗粒等间距且平行地排列在硅衬底上, 利用电子束激发不同的颗粒, 得到的角分辨CL谱图出现了差异, 表明天线的发射方向取决于激发的不同颗粒, 这种特性源于等离子激元共振的近场与远场相互作用^[26]. 而在脊状天线的研究中, 角分辨技术能够有力地探测出亚波长天线的发射特性, 脊状天线受激产生的SPs被限制在脊状处, 天线的发射图样受天线长度

的影响, 例如, 当天线的长度小于200 nm时, 其发射图样类似于单点偶极子源产生的发射图样; 当天线长度大于200 nm时, 则类似于在天线两端各分布有一个偶极子源^[53]. 利用角分辨CL技术可以研究单一金纳米圆柱盘形状的等离子激元发射源, 由于远场共振电磁场模式的干涉, 从而能够实现定向发射, 实验结果表明光谱响应和角度响应依赖于电子束的激发位置^[54](图10). 作为对比, 文献作者分别测量了直径为50, 100和180 nm的金纳米盘的CL谱, 随着直径的增大, LSPR峰值发生蓝移, 而且在直径180 nm的金纳米盘实验图谱中出现了第二个局域等离子激元共振位置. 图10表示在160 nm波长条件下分别激发直径为180 nm纳米盘的中心位置及其边缘位置正交的四个方位角在0°, 90°, 180°, 270°处的CL谱. 根据发光强度可以判断, 在偏离中心位置处呈现出反对称性, 这是由于存在电偶极子、磁偶极子和电四极子的相干叠加. 金纳米盘的定向发射特性可以通过纳米盘尺寸来调控, 继而准确地激发不同位置, 从而得到不同的发射方向. 除了普通的纳米天线结构, 还有纳米洞结构^[55]、碎片天线^[56]等金属结构同样具备这种因电子束激发位置改变而导致CL谱不同的特性.

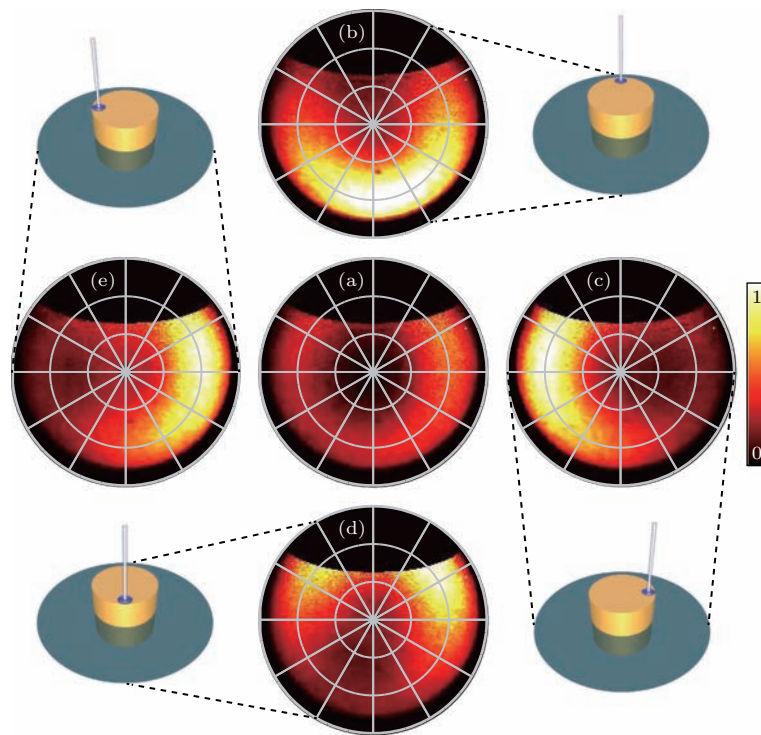


图10 不同方位角拍摄的角分辨阴极荧光图像^[54] (a)中心位置; (b) 0°; (c) 90°; (d) 180°; (e) 270°
 Fig. 10. Angle-resolved CL spectra collected from different azimuthal angles^[54]: (a)At the center; (b) 0°; (c) 90°; (d) 180°; (e) 270°.

最近研究发现,角分辨技术还可以测定CL偏振信息^[57],表现为斯托克斯参数因发射角而改变,通过测量金属纳米靶心结构和螺旋结构的CL谱,发现结构本身的手性可以通过出射荧光的偏振态在其椭偏率和螺旋度上的变化来体现.而且,这种偏振测定方法还可以区分偏振光与非偏振光,有助于制作出具备多功能的纳米结构器件.

时间分辨CL技术能够记录不同时间的光谱变化,呈现出瞬时的状态,弥补积分光谱的缺陷.例如,在研究表面镀金或铝层对GaAs/AlAs/GaAs半导体结构载流子影响的实验中,时间分辨技术提供了有效的检测平台^[58].在半导体结构表面镀上金属后,经过电子束照射,会在半导体结构中产生过量的电子-空穴对,并作为激子与表面金属膜的SPs发生耦合,在这个过程中,时间分辨技术能够直接测量出瞬时载流子的辐射寿命随温度的变化.实验结果表明,随着温度的增加,CL谱表现出红移,这与GaAs能带随温度的依赖性是一致的.与不镀金属层的半导体结构进行对比,发现镀金后载流子的寿命显著下降.

EELS最早于1944年由Hiller与Baker在TEM相关实验中提出,其原理是低能电子束入射到样品表面发生非弹性散射,与晶体表面振动模产生相互作用,被反射回来的电子损失能量^[59],从而直接反映出样品的结构信息.CL谱和EELS都具备高分辨率的特征,是研究等离激元的有效检测手段.两者的区别在于:CL谱对样品要求度不高,但是只能测量发光信息,并表征等离激元亮模式;而EELS需要在TEM的扫描透射环境中对100 nm左右厚度的样品进行采谱^[25],并测量等离激元暗模式.CL谱与EELS的结合能够反映出电子与样品相互作用过程中的吸收、湮灭和散射信息,并从紫外波段到红外波段都能获得纳米尺度的空间分辨率.

在研究石墨烯单层上的单一金棱柱的等离激元共振模式中^[60],运用EELS和CL成像两种手段对相同的结构进行测量,得到的谱图如图11所示,EELS和CL成像中黑色线条勾勒的是根据高角度环形暗场像给出的金棱柱截面,图中直接显示出EELS能够同时表征偶极子模式(橙色箭头)和高阶模式(绿色箭头),而CL谱只能表征偶极子模式(橙色箭头).运用模态分解将宏观的消光和散射现象与实验图谱相结合,在EELS中,低能偶极子模式

的电荷密度峰出现在顶点处,而高阶模式的电荷密度峰出现在顶点以及边缘处.

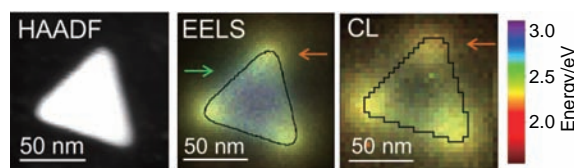


图11 金棱柱的高角度环形暗场像、电子能量损失谱和阴极荧光成像示意图^[60]

Fig. 11. Schematic view of high angle annular dark field (HAADF) imaging, EELS and CL imaging of gold nanoprism^[54].

研究发现,电子束激发金纳米十面体的不同位置可以得到不同的共振模式^[61],CL探测技术可以反映剖面五个顶点的共振模式,EELS能反映五重对称轴上的等离激元模式分布.两种采谱方式的结合不仅能全面观测等离激元,还能实现成键和反键本征模的振幅调控.对于典型的门形共振结构^[62],可以用脉冲驱动的谐振子耦合模型来描述电子束激发条件,谐振子的振幅由结构之间的近场耦合来决定.通过对电子束激发位置的精确控制,可进一步实现对金属纳米结构中近远场耦合的高精度探测和调控.在三角形银纳米颗粒的研究中^[63],将这两种光谱叠加在同一坐标上,结果发现因为自由电子模型中的损耗影响,使得在低阶模式下,CL的共振能量峰位相比EELS产生红移,而在高阶模式下则产生蓝移.

铝作为地球上含量第三的元素,其等离激元共振主要集中在紫外波段.在CL成像实验中^[64],将30 keV的聚焦电子束入射到铝纳米棒天线上激发等离激元,光栅扫描法收集到的信号强度正比于结构的辐射局域态密度,观测横向和纵向两种模式,发现横向局域态密度集中在纳米棒长轴的边缘,纵向局域态密度集中在纳米棒短轴的两端.纳米棒的长度会影响其辐射模式:纳米棒越长,纵向偶极子模式占主导(图12),且由于更高阶纵向模式的出现,共振处的能量发生红移.采用能量分辨CL得到的实验结果与FDTD的分析一致,这种纳米天线的辐射模式主要包含偶极子和四极子模式,铝纳米天线在紫外到可见光区展现出可调控的等离激元共振特性,为拓宽新材料的应用提供了借鉴思路.

同时,利用CL探测技术可研究金属镓纳米颗粒在尺寸可调谐性和频率依赖性方面的空间局域态密度分布^[65],发现在高频波段金属镓的面内偶

极子共振起主导作用,而在长波响应区由垂直偶极子主导.除此之外,金属镱纳米球之间的相互作用CL研究,还反映出中心镱纳米球与周边镱纳米球之间的耦合具有共振波长的依赖性.

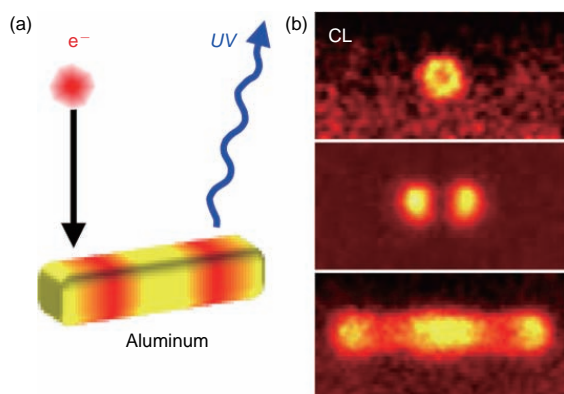


图 12 (a) 铝纳米棒天线经电子束照射后在紫外波段产生 CL 示意图; (b) 不同纵横比的铝纳米棒激发等离激元模式的阴极荧光成像^[64]

Fig. 12. (a) Schematic of Al nanorod antenna producing CL induced by electron beam in ultraviolet region; (b) CL image of plasmon modes excited in Al nanorod with different aspect ratio^[64].

CL 技术在其他金属及半导体材料的研究方面同样有着重要的意义,比如能够探测钙钛矿材料的表面及内部缺陷、研究半导体中掺杂量子点后的效应、测试载流子的扩散长度、对金属矿物实现无损检测等.

6 结论与展望

本文主要介绍了 CL 探测技术在表面等离激元研究领域的应用.因 CL 利用电子束激发,可在亚波长尺度上实现超高空间分辨和能量分辨.本文首先概述了单一金属纳米结构的等离激元 CL 成像及模式共振分析,进一步总结了金属多聚体结构之间的耦合模式 CL 探测.

CL 探测技术在等离激元方面的应用日益发展,但仍然面临问题,比如无法测量金属纳米结构的等离激元暗模式.为了增强 CL 的发光强度,一方面可以利用荧光分子^[66],如 Eu^{3+} 离子;另一方面可以对探测系统进行优化,提高荧光收集效率.结合角分辨、时间分辨等关键技术,能够更全面实时地研究纳米尺度等离激元特性. CL 探测技术作为对等离激元实时、高分辨的成像与分析手段,能有效地研究纳米结构中等离激元的光学性质,将有助于等离激元在光电信息领域内实现广泛的应用.

感谢北京大学物理学院韩天洋博士、单杭永博士以及祖帅博士的讨论.

参考文献

- [1] Christen J, Grundmann M, Bimberg D 1991 *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 2358
- [2] Schieber J, Krinsley D, Riciputi L 2000 *Nature* **406** 981
- [3] Pratesi G, Lo Giudice A, Vishnevsky S, Manfredotti C, Cipriani C 2003 *Am. Mineral* **88** 1778
- [4] Pennycook S J 2008 *Scanning* **30** 287
- [5] Yacobi B, Holt D 1986 *J. Appl. Phys.* **59** R1
- [6] Shubina T, Ivanov S, Jmerik V, Solnyshkov D, Vekshin V, Kop'ev P, Vasson A, Leymarie J, Kavokin A, Amano H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 117407
- [7] Niioka H, Furukawa T, Ichimiya M, Ashida M, Araki T, Hashimoto M 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 112402
- [8] Barnett W, Wise M, Jones E 1975 *J. Microsc.* **105** 299
- [9] Vesseur E J R, Aizpurua J, Coenen T, Reyes-Coronado A, Batson P E, Polman A 2012 *MRS Bull.* **37** 752
- [10] Vesseur E J R, de Waele R, Kuttge M, Polman A 2007 *Nano Lett.* **7** 2843
- [11] Kuttge M, García de Abajo F J, Polman A 2009 *Nano Lett.* **10** 1537
- [12] Hofmann C E, Vesseur E J R, Sweatlock L A, Lezec H J, García de Abajo F J, Polman A, Atwater H A 2007 *Nano Lett.* **7** 3612
- [13] Barnard E S, Coenen T, Vesseur E J R, Polman A, Brongersma M L 2011 *Nano Lett.* **11** 4265
- [14] Bischak C G, Hetherington C L, Wang Z, Precht J T, Kaz D M, Schlom D G, Ginsberg N S 2015 *Nano Lett.* **15** 3383
- [15] Maity A, Maiti A, Das P, Senapati D, Kumar Chini T 2014 *ACS Photon.* **1** 1290
- [16] Atre A C, Brenny B J, Coenen T, García-Etxarri A, Polman A, Dionne J A 2015 *Nature Nanotech.* **10** 429
- [17] Fang Y, Verre R, Shao L, Nordlander P, Käll M 2016 *Nano Lett.* **16** 5183
- [18] Zu S, Bao Y, Fang Z 2016 *Nanoscale* **8** 3900
- [19] van Wijngaarden J 2005 *Research Project for the Master Degree in Experimental Physics at Utrecht University*
- [20] Zhang W, Fang Z, Zhu X 2017 *Chem. Rev.* **117** 5095
- [21] Li Y, Li Z, Chi C, Shan H, Zheng L, Fang Z 2017 *Adv. Sci.* 10.1002/advs.201600430
- [22] Fang Z, Zhu X 2013 *Adv. Mater.* **25** 3840
- [23] de Abajo F G 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 209
- [24] Li Z, Xiao Y, Gong Y, Wang Z, Kang Y, Zu S, Ajayan P M, Nordlander P, Fang Z 2015 *ACS Nano* **9** 10158
- [25] Chaturvedi P, Hsu K H, Kumar A, Fung K H, Mabon J C, Fang N X 2009 *ACS Nano* **3** 2965
- [26] Coenen T, Vesseur E J R, Polman A, Koenderink A F 2011 *Nano Lett.* **11** 3779
- [27] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E, Requicha A A 2003 *Nature Mater.* **2** 229
- [28] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, Ma R M, Gladden C, Dai L, Bartal G, Zhang X 2009 *Nature* **461** 629

- [29] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, Laluet J Y, Ebbesen T W 2006 *Nature* **440** 508
- [30] Li Z, Li Y, Han T, Wang X, Yu Y, Tay B K, Liu Z, Fang Z 2017 *ACS Nano* **11** 1165
- [31] Lal S, Link S, Halas N J 2007 *Nature Photon.* **1** 641
- [32] Sorger V J, Oulton R F, Yao J, Bartal G, Zhang X 2009 *Nano Lett.* **9** 3489
- [33] Bashevov M, Jonsson F, MacDonald K, Chen Y, Zheludev N 2007 *Opt. Express* **15** 11313
- [34] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [35] Aoki T, Dayan B, Wilcut E, Bowen W P, Parkins A S, Kippenberg T, Vahala K, Kimble H 2006 *Nature* **443** 671
- [36] Reithmaier J, Sek G, Löffler A, Hofmann C, Kuhn S, Reitzenstein S, Keldysh L, Kulakovskii V, Reinecke T, Forchel A 2004 *Nature* **432** 197
- [37] Vahala K J 2003 *Nature* **424** 839
- [38] Nelayah J, Kociak M, Stéphan O, de Abajo F J G, Tencé M, Henrard L, Taverna D, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M, Colliex C 2007 *Nature Phys.* **3** 348
- [39] Shuford K L, Ratner M A, Schatz G C 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114713
- [40] Sherry L J, Jin R, Mirkin C A, Schatz G C, van Duyne R P 2006 *Nano Lett.* **6** 2060
- [41] Das P, Chini T K, Pond J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15610
- [42] Knight M W, Wu Y, Lassiter J B, Nordlander P, Halas N J 2009 *Nano Lett.* **9** 2188
- [43] Zhang S, Bao K, Halas N J, Xu H, Nordlander P 2011 *Nano Lett.* **11** 1657
- [44] Wu Y, Nordlander P 2009 *J. Phys. Chem. C* **114** 7302
- [45] Das P, Kedia A, Kumar P S, Large N, Chini T K 2013 *Nanotechnology* **24** 405704
- [46] Lovera A, Gallinet B, Nordlander P, Martin O J 2013 *ACS Nano* **7** 4527
- [47] Lassiter J B, Sobhani H, Knight M W, Mielczarek W S, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 1058
- [48] Frimmer M, Coenen T, Koenderink A F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 077404
- [49] Day J K, Large N, Nordlander P, Halas N J 2015 *Nano Lett.* **15** 1324
- [50] Segal E, Weissman A, Gachet D, Salomon A 2016 *Nanoscale* **8** 15296
- [51] Coenen T, Vesseur E J R, Polman A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 203904
- [52] Zhang X, Rich D H, Kobayashi J T, Kobayashi N P, Dapkus P D 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1430
- [53] Coenen T, Vesseur E J R, Polman A 2012 *ACS Nano* **6** 1742
- [54] Coenen T, Arango F B, Koenderink A F, Polman A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3250
- [55] Coenen T, Polman A 2014 *ACS Nano* **8** 7350
- [56] Mohtashami A, Coenen T, Antoncicchi A, Polman A, Koenderink A F 2014 *ACS Photon.* **1** 1134
- [57] Osorio C I, Coenen T, Brenny B J, Polman A, Koenderink A F 2015 *ACS Photon.* **3** 147
- [58] Estrin Y, Rich D H, Kretinin A V, Shtrikman H 2013 *Nano Lett.* **13** 1602
- [59] Leithäuser G E 1904 *Ann. Phys.* **320** 283
- [60] Losquin A, Zagonel L F, Myroshnychenko V, Rodríguez-González B, Tencé M, Scarabelli L, Förstner J, Liz-Marzán L M, García de Abajo F J, Stéphan O 2015 *Nano Lett.* **15** 1229
- [61] Myroshnychenko V, Nelayah J, Adamo G, Geuquet N, Rodríguez-Fernández J, Pastoriza-Santos I, MacDonald K F, Henrard L, Liz-Marzán L M, Zheludev N I 2012 *Nano Lett.* **12** 4172
- [62] Coenen T, Schoen D T, Mann S A, Rodriguez S R, Brenny B J, Polman A, Brongersma M L 2015 *Nano Lett.* **15** 7666
- [63] Kawasaki N, Meuret S, Weil R, Lourenço-Martins H, Stéphan O, Kociak M 2016 *ACS Photon.* **3** 1654
- [64] Knight M W, Liu L, Wang Y, Brown L, Mukherjee S, King N S, Everitt H O, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 6000
- [65] Knight M W, Coenen T, Yang Y, Brenny B J, Losurdo M, Brown A S, Everitt H O, Polman A 2015 *ACS Nano* **9** 2049
- [66] Lee S M, Choi K C, Kim D H, Jeon D Y 2011 *Opt. Express* **19** 13209

SPECIAL ISSUE—Diffraction limit of electromagnetic waves

Research progress of plasmonic cathodoluminescence characterization*

Jiang Mei-Ling[#] Zheng Li-Heng[#] Chi Cheng Zhu Xing Fang Zhe-Yu[†]

(School of Physics, State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 11 April 2017; revised manuscript received 2 May 2017)

Abstract

Surface plasmons as the collective electrons oscillation at the interface of metal and dielectric materials, have induced tremendous applications for the nanoscale light focusing, waveguiding, coupling, and photodetection. As the development of the modern technology, cathodoluminescence (CL) has been successfully applied to describe the plasmon resonance within the nanoscale. Usually, the CL detection system is combined with a high resolution scanning electron microscope (SEM). The fabricated plasmonic nanostructure is directly excited by the electron beam, and detected by an ultra-sensitive spectrometer and photodetector. Under the high energy electron stimulation, all of the plasmon resonances of the metallic nanostructure can be excited. Because of the high spatial resolution of the SEM, the detected CL can be used to analyze the details of plasmon resonance modes.

In this review, we first briefly introduced the physical mechanism for the CL generation, and then discussed the CL emission of single plasmonic nanostructures such as different nanowires, nanoantennas, nanodisks and nanocavities, where the CL only describes the individual plasmon resonance modes. Second, the plasmon coupling behavior for the ensemble measurement was compared and analyzed for the CL detection. Finally, the CL detection with other advanced technologies were concluded. We believe with the development of the nanophotonics community, CL detection as a unique technique with ultra-high energy and spatial resolution has potential applications for the future plasmonic structure design and characterization.

Keywords: cathodoluminescence, surface plasmon, subwavelength, metallic nanostructures

PACS: 42.30.-d, 33.50.Dq, 41.75.Fr

DOI: [10.7498/aps.66.144201](https://doi.org/10.7498/aps.66.144201)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2017YFA0205700, 2015CB932403, 2017YFA0206000), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61422501, 11674012, 11374023, 61176120, 61378059, 61521004), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. L140007), and the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of PR China (FANEDD) (Grant No. 201420).

[#] These authors contribute equally.

[†] Corresponding author. E-mail: zhyfang@pku.edu.cn