

单个等离激元纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合

闫晓宏 牛亦杰 徐红星 魏红

Strong coupling of single plasmonic nanoparticles and nanogaps with quantum emitters

Yan Xiao-Hong Niu Yi-Jie Xu Hong-Xing Wei Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211900

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211900>

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>

基于介电常数近零模式与间隙表面等离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>

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>

表面等离激元纳米聚焦研究进展

Research progress of plasmonic nanofocusing

物理学报. 2019, 68(14): 146201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190564>

表面等离激元传播的调制

Modulation of propagating surface plasmons

物理学报. 2019, 68(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190802>

表面等离激元光热效应研究进展

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects

物理学报. 2019, 68(14): 144401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190476>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单个等离激元纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合*

闫晓宏¹⁾²⁾ 牛亦杰¹⁾³⁾ 徐红星³⁾ 魏红^{1)4)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2021年10月12日收到; 2021年12月17日收到修改稿)

在腔量子电动力学中, 如果量子发光体与腔模式的耦合强度超过二者的平均损耗, 就进入了强耦合区域, 此时会形成部分光部分物质的新量子态——极化激元态. 强耦合在室温玻色-爱因斯坦凝聚、极化激元激光、单光子非线性、量子信息等领域有重要的应用价值. 基于单个金属纳米颗粒的结构可以支持局域表面等离激元共振, 拥有极小的模式体积, 非常有利于强耦合现象的发生. 本文主要介绍了强耦合的理论背景、单个金属纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合、以及强耦合的动态调控, 并展望了该领域的研究前景.

关键词: 表面等离激元, 激子, 纳米光学腔, 强耦合

PACS: 73.20.Mf, 11.15.Me, 42.50.-p, 71.35.-y

DOI: 10.7498/aps.71.20211900

1 引言

在光与物质相互作用的研究中, 腔量子电动力学占据着重要的地位. 其中一个有意思的现象是, 量子发光体的发光速率并不是其固有属性, 而是会受到周围环境, 尤其是光学腔的影响. 当量子发光体与光学腔的耦合不够强时, 也就是在弱耦合区域时, 可以用微扰论解释, 其直接推论便是费米黄金定则. 当耦合强度足够大时, 也就是在强耦合区域时, 微扰论不再成立. 这时, 量子发光体与光学腔的耦合形成新的量子态——极化激元态. 极化激元态为部分光和部分物质的混合态, 拥有光和物质的双重优势, 在室温玻色-爱因斯坦凝聚^[1-3]、极化激元激光^[4,5]、单光子非线性^[6,7]、量子信息^[8]等领域

有着重要的应用价值, 受到科学界的广泛关注.

金属与电介质界面处电子集体振荡的能量量子被称作表面等离激元. 表面等离激元可以将光场束缚在金属表面亚波长的尺度, 增强局域电磁场, 实现突破衍射极限的光场调控. 尤其是在单个纳米颗粒和单个纳米间隙体系中, 其支持的局域表面等离激元拥有极小的模式体积, 为实现强耦合提供了理想的腔模式^[9]. 模式体积的减小使等离激元结构与量子发光体的耦合强度更大, 有利于实现单激子水平的强耦合. 另外, 单个纳米颗粒和纳米间隙提供了目前最小的光学腔, 有利于强耦合体系的小型化. 与等离激元纳米结构强耦合的量子发光体主要包括分子、J-聚体、量子点、过渡金属硫属化合物二维材料等. 量子发光体中激子的产生和复合伴随着光子的吸收和发射, 从而与腔模式进行耦合.

* 国家自然科学基金(批准号: 11774413, 12074421, 91850207)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB33000000)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weihong@iphy.ac.cn

J-聚体、量子点和过渡金属硫属化合物二维材料具有较大的电偶极矩, 更有利于强耦合的实现, 被广泛用于强耦合的研究.

本文综述了单个纳米颗粒和纳米间隙结构(后面称为单纳米颗粒结构)中表面等离激元与量子发光体中激子强耦合的主要进展. 第2节简述了强耦合现象的理论背景知识, 给出了处理单纳米颗粒结构中表面等离激元与激子强耦合实验结果的一般方法. 第3节介绍了基于单个金属纳米颗粒的不同等离激元纳米结构与激子的强耦合现象, 包括单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合、金属纳米颗粒二聚体与量子发光体的强耦合、金属衬底上的单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合. 第4节综述了动态可调的强耦合体系, 主要包括热、电和光对强耦合现象的调控. 第5节是对该领域的总结和展望.

2 理论背景介绍

根据费米黄金定则, 量子发光体的跃迁速率正比于局域态密度, 也就是文献中常提到的 Purcell 效应. 由于光学腔模式的局域态密度显著不同于真空环境, 腔内量子发光体的辐射速率会被极大地改变. 但是, 费米黄金定则是微扰论的结果, 只有当量子发光体与光学腔的耦合不是特别强, 也就是处于弱耦合区域时, 这一结果才成立. 当量子发光体与光学腔的耦合强度足够大, 超过量子发光体和光学腔的平均损耗时, 量子发光体和光学腔的耦合会

形成新的量子态——极化激元态, 这一现象被称作强耦合.

表征强耦合现象的关键指标——耦合强度 g 可以表达为

$$g = \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \sqrt{\frac{N\omega}{2\hbar\epsilon V}}, \quad (1)$$

其中, $\boldsymbol{\mu}$ 和 N 分别表示量子发光体的电偶极矩和个数; $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$, ω 和 V 分别表示真空电场的单位矢量、角频率和模式体积; \hbar 是约化普朗克常数; ϵ 表示量子发光体附近的介电常数.

对于最简单的单个二能级量子发光体与单个光学腔模式耦合的情况, 如果不考虑两者的失谐量(角频率都为 ω_0) 及损耗, 其哈密顿量可以非常简洁地用量子理论描述为

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 |e\rangle\langle e| + \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g (\hat{a} |e\rangle\langle g| + \hat{a}^\dagger |g\rangle\langle e|), \quad (2)$$

其中, $|g\rangle$ 和 $|e\rangle$ 表示量子发光体的基态和激发态, \hat{a}^\dagger 和 \hat{a} 是光学腔模式的产生算符和湮灭算符.

根据这一哈密顿量, 可以得到耦合体系的极化激元能量为

$$E_{\pm} = \hbar\omega_0 \pm \hbar g, \quad (3)$$

两个极化激元态的角频率差 $2g$ 被称作拉比劈裂 Ω .

事实上, 以往的理论结果表明, 经典的耦合振子模型可以给出与量子理论相同的结果^[10]. 因此, 对于复杂的体系, 如考虑量子发光体与光学腔的失谐量及损耗、量子发光体的多个激子态与多个光学腔模式的耦合, 一般利用经典的耦合振子模型来求解, 其哈密顿量为

$$\begin{pmatrix} \omega_{X,1} - i\frac{\gamma_{X,1}}{2} & 0 & \cdots & g_{11} & g_{12} & \cdots \\ 0 & \omega_{X,2} - i\frac{\gamma_{X,2}}{2} & \cdots & g_{21} & g_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \\ g_{11} & g_{21} & \cdots & \omega_{\text{cav},1} - i\frac{\gamma_{\text{cav},1}}{2} & 0 & \cdots \\ g_{12} & g_{22} & \cdots & 0 & \omega_{\text{cav},2} - i\frac{\gamma_{\text{cav},2}}{2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中, $\omega_{X,i}$ 和 $\gamma_{X,i}$ 分别表示量子发光体的第 i 个激子态的角频率和跃迁速率; $\omega_{\text{cav},j}$ 和 $\gamma_{\text{cav},j}$ 分别表示光学腔第 j 个腔模式的角频率和跃迁速率; g_{ij} 表示第 i 个激子态与第 j 个腔模式的耦合强度.

哈密顿量本征值的实部和虚部分别表示耦合体系各个极化激元态的中心角频率和一半的线宽; 归一化本征矢的各个元素被称作 Hopfield 系数, 其模的平方表示相应极化激元态中各个激子态或腔

模式所占的比重. 利用 (4) 式的哈密顿量, 并假定不同失谐量下耦合强度不变, 可通过拟合极化激发元态能量 (本征值) 相对失谐量的关系获得耦合强度值.

在单纳米颗粒结构的表面等离子激元与激子的

强耦合体系中, 最常见的表征手段是散射光谱与光致发光谱 (荧光光谱). 对于单个激子态和单个表面等离子激元模式耦合的情形, 散射光谱 [11] 与光致发光光谱 [12] 的解析式分别为

$$S(\omega) \propto \omega^4 \left| \frac{\omega_X^2 - \omega^2 - i\gamma_X\omega}{(\omega^2 - \omega_{SP}^2 + i\gamma_{SP}\omega)(\omega^2 - \omega_X^2 + i\gamma_X\omega) - 4\omega^2 g^2} \right|^2, \quad (5)$$

$$PL_{SP}(\omega) = \frac{\gamma_{SP}}{2\pi} \left| \frac{-ig}{\left[\frac{\gamma_{SP} + \gamma_X}{4} + \frac{i(\omega_X - \omega_{SP})}{2} - i(\omega - \omega_{SP}) \right]^2 + g'^2} \right|^2, \quad (6)$$

$$PL_X(\omega) = \frac{\gamma_X}{2\pi} \left| \frac{\frac{\gamma_{SP}}{2} - i(\omega - \omega_{SP})}{\left[\frac{\gamma_{SP} + \gamma_X}{4} + \frac{i(\omega_X - \omega_{SP})}{2} - i(\omega - \omega_{SP}) \right]^2 + g'^2} \right|^2, \quad (7)$$

其中, $S(\omega)$ 表示散射光强度; $PL_{SP}(\omega)$ 和 $PL_X(\omega)$ 分别表示从表面等离子激元和激子发出的荧光强度; ω_X 和 γ_X 分别表示激子的角频率和跃迁速率; ω_{SP} 和 γ_{SP} 分别表示表面等离子激元的角频率和跃迁速率; g 表示表面等离子激元和激子的耦合强度;

$$g' = \sqrt{g^2 + (\omega_X/2 - \omega_{SP}/2)^2 - (\gamma_{SP}/4 - \gamma_X/4)^2}.$$

需要注意的是, 为了统一定义, 本文给出的 $S(\omega)$ 表达式与原始文献 [11] 不同, 这是因为在原始文献中, g 是这里定义的 2 倍 [13,14].

利用 (5) 式和 (6) 或 (7) 式, 可以对单个耦合体系的散射光谱和光致发光谱进行拟合, 得到对应体系的耦合强度值. 需要注意的是, 这里得到的耦合强度值是单一结构的值, 与利用哈密顿量本征值拟合所得的平均耦合强度是不同的.

另外, 为了区分强耦合现象与 Fano 共振、激子/腔诱导透明等, 一般将拉比劈裂超过激子和腔模式的损耗平均值作为发生强耦合的判据, 即 $\Omega \geq (\gamma_X + \gamma_{SP})/2$.

3 不同等离子激元纳米结构与量子发光体的强耦合

本节介绍近些年来利用单个等离子激元纳米颗粒和纳米间隙结构与 J-聚体、染料分子、二维材料、量子点等量子发光体实现强耦合的一系列工作. 其中, 单个金属纳米颗粒包括纳米棒、纳米片、纳米

双锥体、纳米盘、纳米环 [15] 等, 纳米间隙结构包括纳米颗粒二聚体、金属衬底上的单个金属纳米颗粒 (nanoparticle-on-mirror, NPoM)、铝纳米盘-绝缘体-铝纳米盘 [16]、裂缝结构金探针 [17] 等. 由于等离子激元模式超小的模式体积, 部分工作甚至实现了单个激子的强耦合. 需要指出的是, 这些工作中有些并不严格满足拉比劈裂大于平均损耗的强耦合判据.

3.1 单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合

单个金属纳米棒支持横向和纵向两种表面等离子激元共振模式, 其中纵向模式的共振波长近似线性依赖于纳米棒的长径比. 2013 年, Zengin 等 [18] 研究了单个银纳米棒与 J-聚体的强耦合现象. 当激发光偏振平行于纳米棒的长轴时, 激发纵向等离子激元模式, 暗场散射光谱强度最强, 并出现了光谱劈裂现象. 为了证实该现象不是来自于简单的增强吸收过程, 他们测量了单颗粒的消光谱, 发现消光谱上也出现了光谱劈裂, 且 J-聚体的吸收波长处并没有出现代表增强吸收的峰. 2017 年, Zheng 等 [19] 研究了单个银纳米棒与单层 WSe_2 的强耦合. 实验上通过机械剥离的方法将单层 WSe_2 转移到 Si/SiO₂ 基底上, 然后将化学合成的银纳米棒旋涂到二维材料表面 (图 1(a) 左上). 他们研究了银纳米棒第 3 阶纵向表面等离子激元模式 (图 1(a) 左上, 插图) 与激子的相互作用, 并通过沉积不同厚度的氧化铝薄膜对表面等离子激元的共振能量进行调控. 图 1(a)

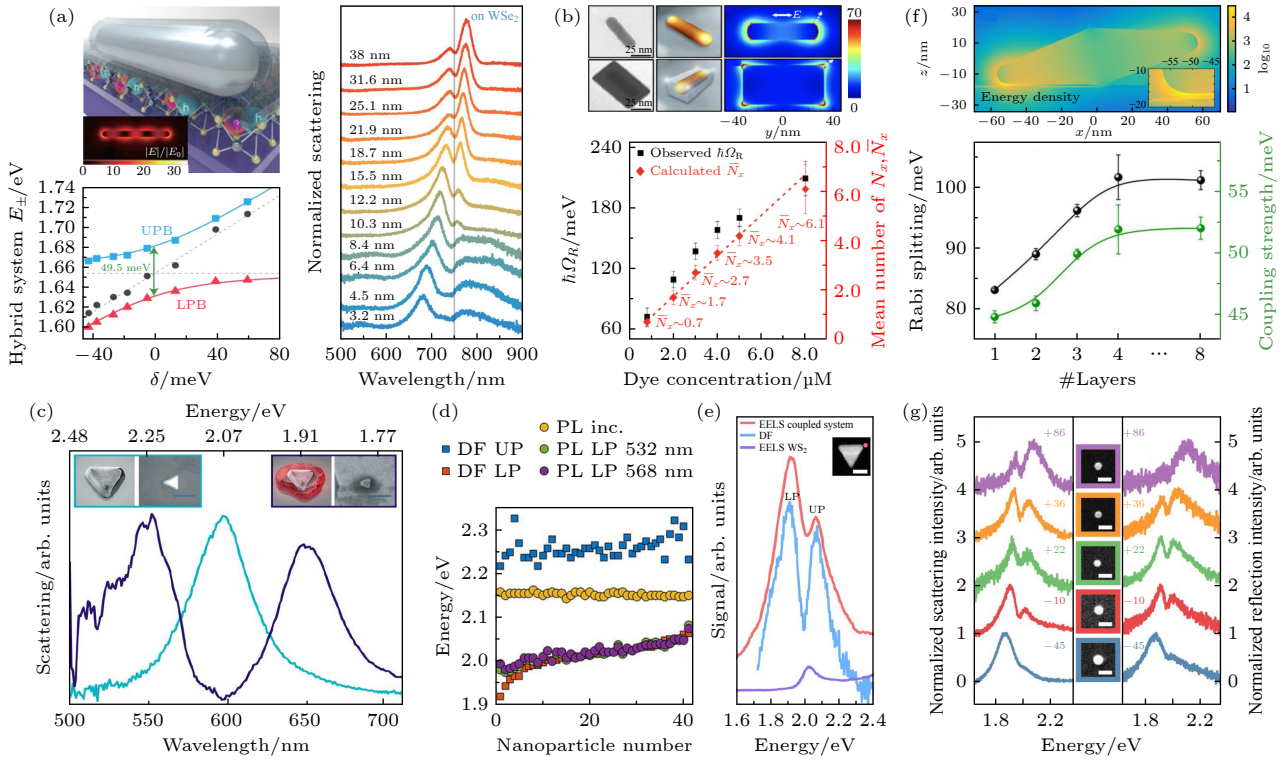


图 1 单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合 (a), (b) 单个纳米棒与量子发光体的强耦合, (a) 左上图为单个银纳米棒在单层 WSe_2 上的示意图, 插图展示了银纳米棒上第 3 阶等离激元模式电场分布的计算结果, 右图为银纳米棒- WSe_2 耦合体系随氧化铝薄膜厚度增加的暗场散射光谱, 左下图为极化激元的色散曲线, 实线表示拟合结果^[19]; (b) 上图为金纳米棒和 $\text{Au}@\text{Ag}$ 长方体纳米棒的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图像、示意图以及纵向等离激元模式电场分布的计算结果, 下图为 $\text{Au}@\text{Ag}$ 长方体纳米棒与 J-聚体耦合体系拉比劈裂的测量值及平均激子数目的计算值随分子浓度的变化关系^[23]; (c)–(e) 单个纳米片与量子发光体的强耦合, (c) 银纳米片 (青色) 以及银纳米片与 J-聚体耦合体系 (蓝色) 的暗场散射光谱^[30]; (d) 银纳米片与 J-聚体耦合体系的暗场散射光谱和荧光光谱 (分别通过 532 和 568 nm 的激光激发) 的峰位^[31]; (e) 银纳米片-六层 WS_2 耦合体系的暗场散射光谱及对应的 EELS 谱^[32]; (f) 单个纳米双锥体与量子发光体的强耦合, 上图为金纳米双锥体在单层 WSe_2 上的能量密度分布, 插图尖端附近的放大图, 下图为拉比劈裂值和耦合强度随 WSe_2 层数的变化关系^[35]; (g) 5 个不同金纳米盘-单层 WS_2 耦合体系的散射光谱和反射光谱^[37]

Fig. 1. Strong coupling of single metal nanoparticles and quantum emitters: (a), (b) Single nanorods strongly coupled with quantum emitters. (a) Left-top panel shows the schematic of a single Ag nanorod on monolayer WSe_2 . The inset indicates the calculated electric field distribution of the 3rd order plasmon mode of a Ag nanorod. Right panel shows a set of scattering spectra of Ag nanorod- WSe_2 coupled system with increasing alumina thickness. Left-bottom panel shows the dispersion of plexcitons. The solid lines are the fitting results^[19]. (b) Top panel shows transmission electron microscopy (TEM) images, schematics and calculated electric field distributions of Au nanorod and $\text{Au}@\text{Ag}$ cuboid, respectively. Bottom panel shows the statistics of the Rabi splitting measured for individual coupled systems and the corresponding calculated mean exciton numbers for each dye concentration^[23]. (c)–(e) Single nanoprisms strongly coupled with quantum emitters. (c) Dark-field scattering spectra of a Ag nanoprism (cyan) and a coupled system of Ag nanoprism and J-aggregates (blue)^[30]. (d) Correlations between the peaks of dark-field scattering spectra and photoluminescence spectra of the coupled system of Ag nanoprism and J-aggregates^[31]. (e) Correlated dark-field scattering spectrum and EELS spectrum for the coupled system of Ag nanoprism and six-layer WS_2 ^[32]. (f) Single bipyramids strongly coupled with quantum emitters. Top panel shows the energy density cross-section of a Au bipyramid on top of WSe_2 monolayer. The inset shows the enlarged view around the tip. Bottom panel shows the Rabi splitting and coupling strength as a function of the number of WSe_2 layers^[35]. (g) Experimental scattering and reflection spectra for five different individual Au nanodisk-monolayer WS_2 coupled systems^[37].

中的右图给出了随着氧化铝薄膜厚度增加的一系列暗场散射光谱. 所有光谱上都出现了明显的劈裂现象, 劈裂所得的两个峰分别对应于高能量和低能量的极化激元态. 随着氧化铝厚度的增加, 对应于较高能量极化激元态的峰逐渐红移而趋近激子态能量, 其强度逐渐减小; 对应于较低能量极化激元

态的峰逐渐红移而远离激子态能量, 其强度逐渐增大. 提取不同氧化铝厚度对应的极化激元能量, 可获得极化激元能量相对失谐量的变化关系 (图 1(a) 左下, 红色和蓝色散点). 利用 (4) 式所示哈密顿量的本征值拟合该色散关系 (图 1(a) 左下, 实线), 得到该体系的平均拉比劈裂值约为 49.5 meV (不

严格满足强耦合判据). 相比于银纳米棒, 金纳米棒能量损耗更高, 但是拥有不易被氧化的稳定性, 也被广泛应用于强耦合的研究中^[20–22].

不同于传统的胶囊状纳米棒, Liu 等^[23]利用 Ag 纳米壳层包裹 Au 纳米棒构造了一种新型的 Au@Ag 长方体纳米棒. 与传统胶囊状纳米棒相比, 长方体纳米棒所支持的电场更加集中分布在其尖角附近, 极大地减小了表面等离激元的模式体积(图 1(b) 上). 计算结果表明, 金纳米棒的模式体积从约 6585 nm³ 减小到了约 71 nm³. 电场被高度压缩到每个尖角附近约 1 nm 的区域内, 使得激子与纳米棒之间的耦合强度随距离增加急剧下降, 为实现单个激子和单个等离激元结构的强耦合提供了可能. 图 1(b) 中的下图给出了不同分子浓度对应的拉比劈裂测量值以及平均激子数的计算值. 计算结果表明, 随着分子浓度降低, 平均激子数目从约 6.1 减少到约 0.7, 这表明在单激子水平上实现了拉比劈裂(单激子情况不严格满足强耦合判据).

金属纳米三角片作为一种常见的等离激元纳米结构, 近些年来也被广泛应用于与激子的强耦合研究中^[24–29]. Wersäll 等^[30]利用银纳米三角片与 J-聚体构造出强耦合体系, 在暗场散射光谱上观察到高达 400 meV 的拉比劈裂(图 1(c)), 并在低温条件下的荧光光谱上观测到光谱劈裂现象. 在另一篇工作中, 他们在 77 K 低温下研究了银纳米片与 J-聚体耦合体系的荧光光谱与对应的暗场散射光谱^[31]. 实验上分别利用 532 和 568 nm 的激光激发耦合体系的荧光, 并从荧光光谱上将较高能量的峰值和较低能量的峰值提取出来与散射光谱的峰值进行对比(图 1(d)). 实验结果表明, 较低能量的荧光发射峰(绿色和紫色圆点)几乎与暗场散射光谱中相应的低能量极化激元峰(红色方块)重叠, 说明较低能量的荧光发射峰来自较低能量极化激元发射. 而较高能量的荧光发射峰(橙色圆点)接近激子本身的发射峰, 与暗场散射光谱中相应的高能量极化激元峰(蓝色方块)无关. 2019 年, Yankovich 等^[32]利用扫描透射电子显微镜, 通过电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)观测到了银纳米三角片-WS₂ 耦合体系的光谱劈裂. 他们通过机械剥离的方法将单层或多层 WS₂ 转移到约 20 nm 厚的 Si₃N₄ 薄膜上, 然后将化学合成的银纳米三角片滴在样品上. 图 1(e) 为银纳米三角片-六层 WS₂ 耦合体系的暗场散射光谱及对应的

EELS 谱. 结果显示, 不同测量手段得到的光谱劈裂现象一致. 类似体系的研究工作还包括银纳米片、激子和带电激子在低温下的三振子强耦合^[33], 银纳米片、单层 WS₂ 和 J-聚体三振子强耦合^[34].

不同于纳米棒和纳米片, 当把纳米双锥体放置在衬底上时, 一般只有一个尖端与衬底接触, 该端具有更大的电磁场增强(图 1(f) 上). Stührenberg 等^[35]研究了单个金纳米双锥体与单层及多层 WSe₂ 在室温下的强耦合现象. 在 WSe₂ 层数较小时, 耦合体系的拉比劈裂及耦合强度随层数的增加而增大(图 1(f) 下). 当层数为 4 时, 接近饱和, 这是因为下层的 WSe₂ 远离纳米天线的电场, 其耦合强度随着层数增加而减小. 类似的体系还包括金纳米双锥体与单层 MoS₂ 的强耦合^[36].

2019 年, Geisler 等^[37]研究了单个金纳米盘与单层和多层 WS₂ 在室温下的强耦合. 随着金纳米盘直径的减小, 表面等离激元的共振频率蓝移. 他们在不同直径的金纳米盘与单层 WS₂ 耦合体系的散射光谱和反射光谱上观测到了拉比劈裂现象(图 1(g)), 实验上测得的金纳米盘-单层 WS₂ 体系的拉比劈裂约为 108 meV. 当金纳米盘与七层 WS₂ 耦合时, 拉比劈裂约为 175 meV, 相比单层耦合体系增加了 62%. 虽然表面等离激元的模式体积随着纳米盘直径的减小而减小, 使耦合强度增大, 但纳米盘直径的减小也意味着耦合激子数目的减少, 从而使耦合强度减小. 该工作中并没有发现耦合强度随纳米盘直径变化的明显趋势.

3.2 金属纳米颗粒二聚体与量子发光体的强耦合

金属纳米颗粒二聚体的纳米间隙中局域电磁场被极大地增强, 足以实现单分子灵敏度的表面增强拉曼光谱测量^[38,39], 该效应是表面等离激元众多应用的基础. 早在 2013 年, Schlather 等^[40]就研究了单个金纳米盘二聚体与 J-聚体分子的强耦合. 实验上采用直径分别为 60, 70, 85, 100 和 115 nm 的金纳米盘, 固定其间隙尺寸为 15 nm. 当收集偏振平行于二聚体长轴时, 在散射光谱上可以看到明显的光谱劈裂现象, 拉比劈裂值约为 230 meV(图 2(a)).

Roller 等^[41]利用 DNA 折纸技术将两个金纳米颗粒组装成间隙约为 5 nm 的二聚体结构, 该结构与 J-聚体耦合体系的暗场散射光谱出现劈裂现

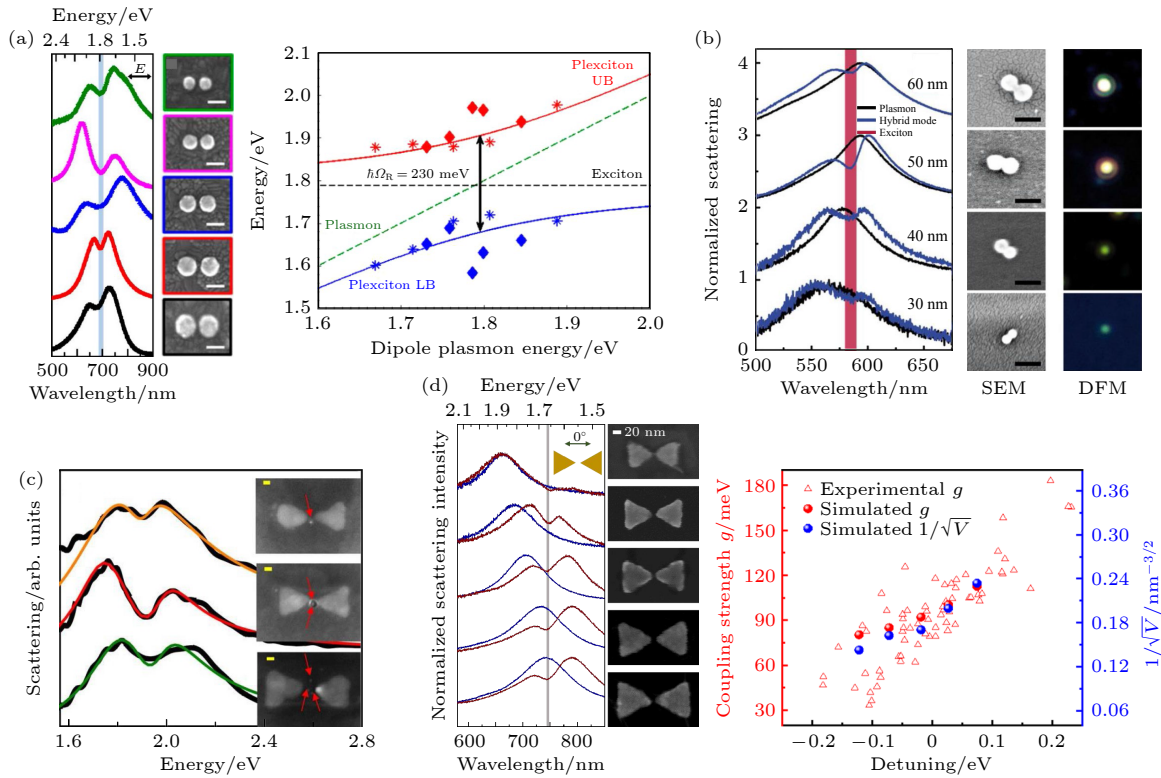


图 2 单个等离激元二聚体与量子发光体的强耦合 (a) 左图为金纳米盘二聚体和 J-聚体耦合体系的散射光谱及对应尺寸的金纳米盘二聚体的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 图, 比例尺是 100 nm, 右图为该耦合体系中极化激元的色散曲线^[40]; (b) 金纳米颗粒二聚体 (黑色) 及其与 J-聚体耦合体系 (蓝色) 的散射光谱及相应的 SEM 和暗场显微镜图, 比例尺是 100 nm^[41]; (c) 间隙中分别有 1, 2 和 3 个量子点的银纳米蝴蝶结结构的散射光谱及相应的 SEM 图, 比例尺是 20 nm^[44]; (d) 左图为金纳米蝴蝶结 (蓝色) 及覆盖有单层 WSe₂ 的同一纳米蝴蝶结结构 (红色) 的暗场散射光谱和相应的 SEM 图, 右图为耦合强度 g 的实验值、模拟值和 $1/\sqrt{V}$ 的模拟值随失谐量的变化关系^[46]

Fig. 2. Strong coupling of single plasmonic dimers and quantum emitters: (a) Left panel shows the scattering spectra of Au nanodisk dimers coupled with J-aggregates and the corresponding scanning electron microscopy (SEM) images of bare Au nanodisk dimers with the same sizes. The scale bars are 100 nm. Right panel shows the dispersion of plexcitons for this system^[40]. (b) Scattering spectra of nanoparticle dimers with (blue) and without (black) J-aggregates, as well as the corresponding SEM and dark-field microscopy images^[41]. The scale bars are 100 nm. (c) Scattering spectra of Ag nanobowties with one, two and three quantum dots in the gap and the corresponding SEM images. The scale bars are 20 nm^[44]. (d) Left panel shows the scattering spectra of bare Au nanobowties (blue) and the same nanobowties coated with WSe₂ monolayers (red), as well as the corresponding SEM images of the hybrid systems. Right panel shows the experimental and simulated coupling strength g and simulated $1/\sqrt{V}$ as a function of detuning^[46].

象 (图 2(b)), 表明纳米颗粒二聚体与激子强耦合的发生. 2020 年, Luo 等^[42] 利用化学键合的方法组装了金纳米颗粒-量子点-金纳米颗粒结构, 在暗场散射光谱和荧光光谱上观察到了劈裂现象. Heintz 等^[43] 报道了利用 DNA 双链自组装技术构成的金纳米颗粒二聚体与 ATTO647N 分子的强耦合体系. 由于颗粒间的静电排斥, 通过调整局部离子强度, 可以将二聚体间隙减小到 2 nm 以下.

Haran 课题组发表了一系列关于银纳米蝴蝶结结构与量子点强耦合的相关工作. 2016 年, 该研究组的 Santhosh 等^[44] 报道了单个银纳米蝴蝶结与单个量子点的强耦合. 当激发偏振平行于纳米蝴

蝶结长轴时, 散射光谱上呈现出明显的劈裂现象; 而当激发偏振逐渐旋转至垂直于纳米蝴蝶结长轴时, 散射光谱上的劈裂现象逐渐消失. 随着纳米间隙中量子点数量的增加, 散射光谱上的劈裂增大 (图 2(c)). 当只有单个量子点时, 耦合强度的最大值为 120 meV, 并不严格满足强耦合判据. 2021 年, 该研究组的 Gupta 等^[45] 在类似的体系中同时观测到了散射光谱和荧光光谱上的光谱劈裂现象. 在量子点与纳米蝴蝶结的耦合体系中, 耦合强度会受到二者相对位置的影响. 量子点放置位置的不确定性, 大大增加了研究耦合强度随蝴蝶结尺寸变化的难度. Yan 和 Wei^[46] 研究了金纳米蝴蝶结结构与单

层 WSe_2 的强耦合, 其暗场散射光谱及 SEM 图如图 2(d) 的左图所示. 在该体系中, 单层 WSe_2 中的激子分布均匀, 且纳米间隙附近的激子在强耦合中起主要作用, 耦合强度的变化主要来自于金纳米蝴蝶结的尺寸差异. 保持纳米蝴蝶结的间隙为 10 nm, 随着尺寸的减小, 模式体积逐渐减小, 耦合强度逐渐增大 (图 2(d) 右), 与 (1) 式的结论是一致的. 前文提及的强耦合体系, 研究的都是等离激元纳米结构的亮模式与激子的相互作用. Bitton 等 [47] 利用 EELS 研究了银纳米蝴蝶结的亮模式与暗模式分别与量子点激子发生强耦合的现象.

3.3 金属衬底上的单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合

NPoM 结构可以看作是纳米颗粒和其镜像组成的二聚体, 拥有高度局域的间隙等离激元模式 [48]. 相比于纳米颗粒二聚体结构, NPoM 结构制备工艺简单, 并且易于得到纳米尺度甚至亚纳米尺度的间隙. 通过改变金属纳米颗粒的大小或者纳米颗粒与金属衬底间介质层的厚度, 可以精确地调控间隙等离激元模式的共振能量. 下面根据组成 NPoM 体系的纳米颗粒的不同, 分类介绍 NPoM 结构与量子发光体的强耦合, 主要介绍球状、立方体状和片状金属纳米颗粒以及金属纳米探针与金属薄膜形成的 NPoM 结构在强耦合中的应用.

在 2016 年, Chikkaraddy 等 [49] 第 1 次在实验上实现了 NPoM 与单个染料分子的强耦合. 利用主客体化学, 他们将亚甲基蓝染料分子放置在七元瓜环分子形成的南瓜状笼中, 有效地避免了染料分子的聚合. 并且, 利用该手段可以将染料分子的电偶极矩方向固定在垂直于金膜的方向, 与 NPoM 体系所支持的间隙等离激元电场方向一致. 由 (1) 式可知, 电偶极矩和电场方向的一致性可以在最大程度上增大耦合强度. 由瓜环结构大小决定的球状金纳米颗粒与金膜间的间隙仅为 0.9 nm, 计算结果表明该体系支持亚 50 nm^3 的超小模式体积. 染料分子的单分散性、电偶极矩与电场方向的一致性以及超小的模式体积使单分子强耦合的实现成为可能, 其拉比劈裂值为 80—95 meV (不严格满足强耦合判据). 2019 年, Ojambati 等 [50] 利用 DNA 折纸技术将 Atto647 分子放置在 NPoM 的间隙中, 得到了类似的单分子强耦合体系. 该体系中的间隙为 4.5 nm, 模式体积约为 65 nm^3 . 他们利用 120 fs 的脉冲激光激发样品, 发现荧光强度随

激光功率呈振荡变化, 反映了强耦合体系的拉比振荡现象.

2018 年, Leng 等 [13] 利用分子修饰将 CdSe/CdS 量子点和准球状金纳米颗粒连接起来, 然后将金纳米颗粒滴涂在银膜上, 得到了单量子点与 NPoM 的强耦合体系 (图 3(a) 上). 他们同时在散射光谱和荧光光谱上观测到了光谱劈裂现象 (图 3(a) 下). 利用 (5) 式对散射光谱进行拟合, 再将拟合参数代入 (6) 式得到荧光光谱的计算结果. 他们发现计算得到的荧光光谱劈裂明显比实验结果小, 这可能是由计算方法的过度简化造成的, 这也表明更精确的理论计算方法亟需发展. 另外, 2020 年, Katzen 等 [51] 将石墨烯放置在 NPoM 结构的间隙中, 利用间隙中的强电场引起的高温碳化石墨烯, 在间隙中形成碳量子点, 巧妙地得到了 NPoM 结构与碳量子点的强耦合体系.

Kleemann 等 [52] 将 12 层 WSe_2 嵌入球状纳米颗粒与金膜的纳米间隙中, 在暗场散射光谱中观察到了拉比劈裂现象, 同时发现荧光光谱中的低能峰与暗场散射光谱的低能峰符合得很好. 不同于只有面内激子的单层 WSe_2 , 多层 WSe_2 面外朝向的激子比重增加至 25%, 容易与电场方向主要为面外方向的间隙等离激元实现强耦合. 事实上, 尽管间隙等离激元的面内电场强度较小, 但这只是和面外电场相比较而言. 2021 年, Liu 等 [53] 在类似的体系中观测到了单层 MoS_2 和 NPoM 的强耦合现象, 拉比劈裂值约为 130 meV. 在该强耦合体系中, 他们观察到了声子散射的谷依赖现象. 类似的工作还包括 Ga 纳米球与金膜组成的 NPoM 结构和单层 WS_2 的强耦合体系 [54].

除了球状纳米颗粒, 纳米立方体和纳米片也常被用于构造 NPoM 结构. Chen 等 [55] 利用金纳米立方体和金膜构造的 NPoM 结构与染料分子 J-聚体实现了强耦合 (图 3(b) 上). 该研究表明, 两个极化激元态对应的散射光具有不同的远场分布 (图 3(b) 下). Han 等 [56] 利用银纳米立方体和银膜构建了等离激元纳米腔, 将氧化铝隔离层和单层 WS_2 嵌在间隙中. 实验上固定氧化铝隔离层厚度约为 7 nm, 通过改变银纳米立方体的尺寸 (65—95 nm) 来调控等离激元模式的能量. 通过测量耦合体系的散射光谱获得相应极化激元的能量, 该体系的平均拉比劈裂值约为 145 meV. 类似体系还包括银纳米立方体和银膜构成的 NPoM 与染料分子的强耦合体系 [57], 以及银纳米立方体和金膜构成的 NPoM 与

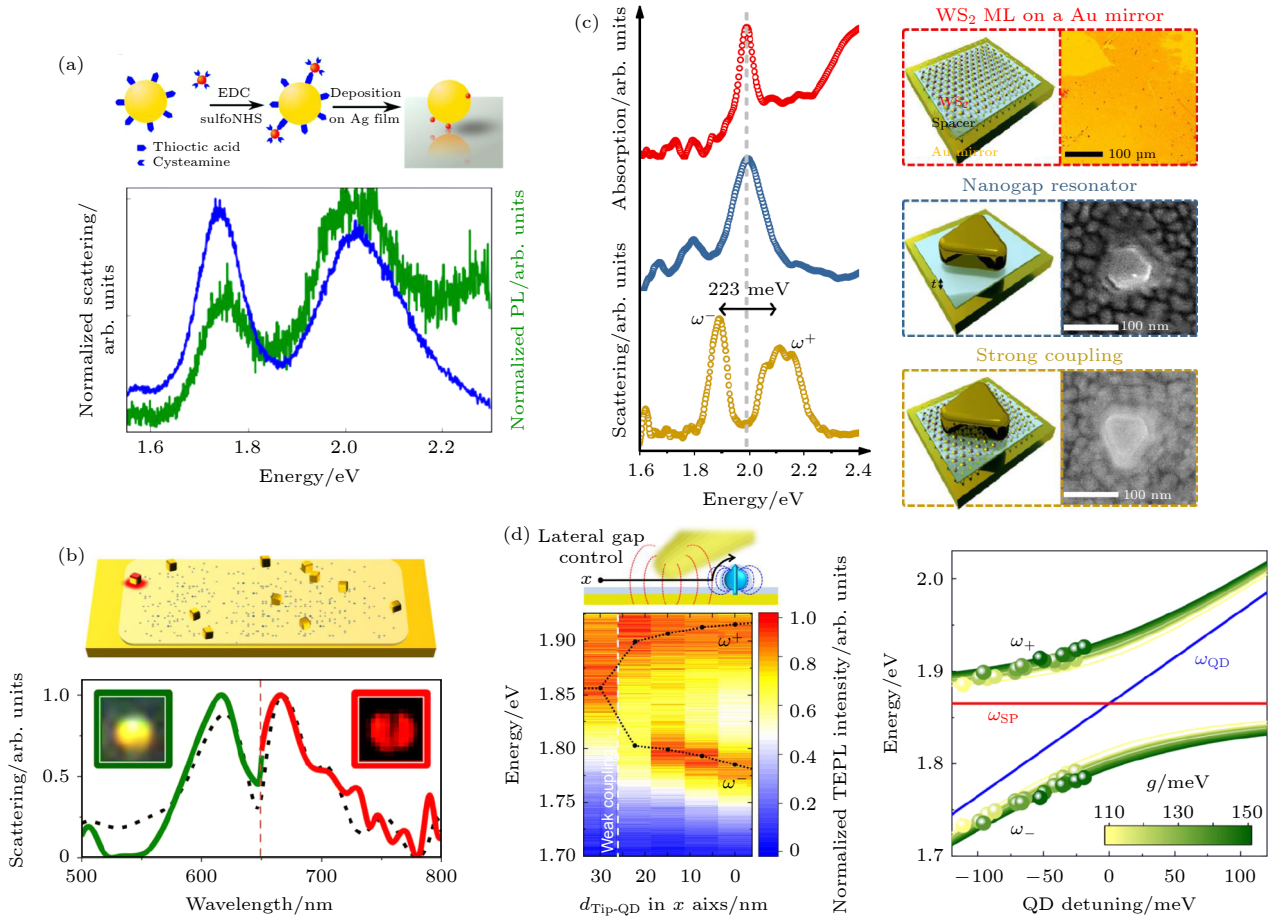


图 3 单个 NPoM 结构与量子发光体的强耦合 (a) 单个 CdSe/CdS 量子点位于准球状金纳米颗粒和银膜间隙中的耦合体系的制备过程示意图 (上) 及其暗场散射光谱和荧光光谱 (下)^[13]; (b) 金纳米立方体和金膜的间隙中放入 J-聚体的示意图 (上) 及散射光谱 (下), 插图分别表示通过 650 nm 短通 (绿色) 和长通 (红色) 滤波片的远场散射图像^[55]; (c) 单层 WS₂、金纳米片放置在金膜上的结构及单层 WS₂ 与 NPoM 耦合体系对应的的光谱、结构示意图以及光学或者 SEM 图像^[60]; (d) 左图为金针尖-量子点的横向距离从 30 nm 缩减到 0 所对应的荧光光谱, 右图为由不同量子点的荧光光谱获得的极化激元能量相对失谐量的变化关系^[61]

Fig. 3. Strong coupling of single NPoM structures and quantum emitters: (a) Sketch of the assembly process for the coupled system of a single CdSe/CdS quantum dot located in the nanogap between a quasi-spherical Au nanoparticle and Ag film (top) as well as the scattering and photoluminescence spectra of the coupled system (bottom)^[13]. (b) Schematic (top) and scattering spectrum (bottom) of a Au nanocube on Au film with J-aggregates in the gap. The insets show the far-field scattering images collected through short-pass (green) and long-pass (red) filters, respectively^[55]. (c) Spectra, schematics and optical or SEM images of monolayer WS₂ on Au film, NPoM structure composed of a Au nanoprism and Au film, and monolayer WS₂-NPoM coupled system, respectively^[60]. (d) Left panel shows the photoluminescence spectra as the lateral distances between the Au tip and quantum dot are varied from 30 to 0 nm. Right panel shows the plexciton energies as a function of detuning extracted from the photoluminescence spectra of different quantum dots^[61].

单层 MoS₂^[58] 或 WSe₂^[59] 的强耦合体系. 2020 年, Qin 等^[60] 利用金纳米片与金膜构造的等离激元纳米腔与单层 WS₂ 实现了强耦合 (图 3(c)). 通过改变隔离层的厚度可以调节耦合强度. 当隔离层厚度为 1 nm 时, 根据实验测得的平均耦合强度计算所得的有效激子数约为 4; 当隔离层厚度增加为 3 nm 时, 计算得到的有效激子数约为 2, 接近单激子水平 (隔离层厚度为 3 nm 时不严格满足强耦合判据).

金属针尖与金属膜构成的纳米腔也可以视为

NPoM 结构, 并且基于扫描探针显微技术, 可以实现对纳米间隙的精确控制. Park 等^[61] 利用金针尖与金膜构建的纳米腔实现了与单个量子点的强耦合, 在荧光光谱上观测到了拉比劈裂现象. 精确控制针尖从相对金膜的水平方向 (图 3(d) 左) 和垂直方向接近量子点, 耦合强度随着针尖和量子点间距的减小而增大, 实现了从弱耦合到强耦合的转变. 利用 (7) 式拟合不同量子点强耦合体系的荧光光谱, 得到耦合强度值为 107—152 meV (图 3(d) 右, 圆点); 将对应拟合参数代入 (4) 式并求解本征值,

可以获得对应不同耦合强度的极化激元色散曲线(图 3(d) 右, 曲线). 他们认为耦合强度的不同主要来源于量子点电偶极矩方向的随机性, 而量子点激子能量的不同是由量子点的尺寸和形状差异造成的.

4 动态可调的强耦合体系

利用热、电、光等方式, 可以改变量子发光体中激子的能量、振子强度和激子种类, 或者表面等

离激元模式等, 从而改变耦合体系中表面等离激元和激子的失谐量、耦合强度、耦合振子数目等. 下面将从热、电和光三方面分别介绍强耦合的动态调控.

在不同温度下, 量子发光体的激子会表现出不同的性质, 单晶结构的过渡金属硫属化合物二维材料的激子随温度的变化尤为明显. 相较于电调控, 热调控不需要在强耦合体系中引入精密的电极结构; 相较于光调控, 热调控不需要特别注意样品的

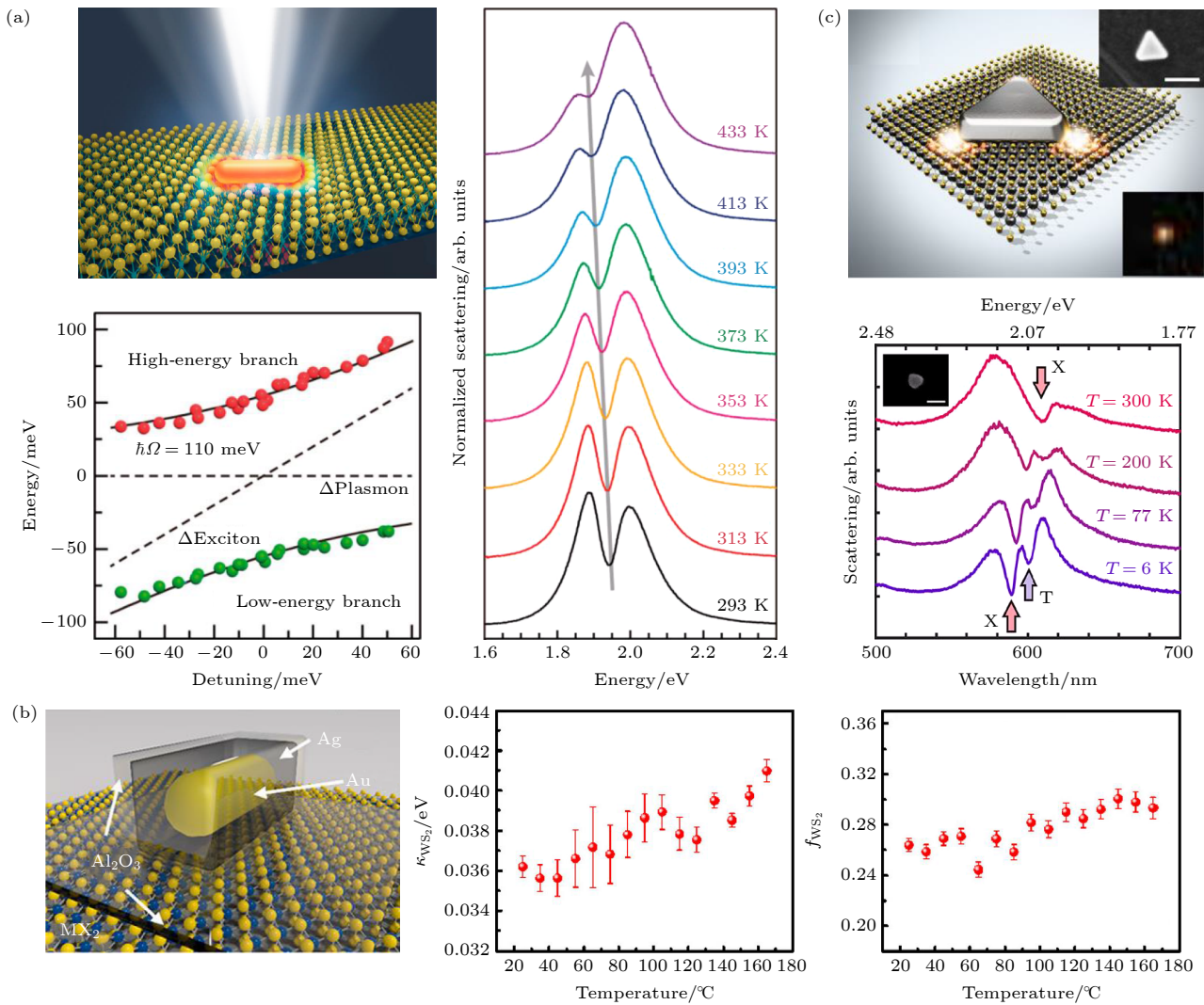


图 4 强耦合体系的热调控 (a) 单个金纳米棒与单层 WS₂ 强耦合体系的示意图 (左上)、不同温度下的暗场散射光谱 (右) 和耦合体系散射光谱峰位相对失谐量的关系图 (左下)^[20]; (b) 单个 Au@Ag 纳米长方体置于单层过渡金属硫属化合物之上的示意图 (左), 单个 Au@Ag 纳米长方体与单层 WS₂ 的耦合强度 (中) 及单层 WS₂ 的振子强度 (右) 随温度的变化^[14]; (c) 单个银纳米片与单层 WS₂ 强耦合体系的示意图 (上) 及不同温度下的暗场散射光谱 (下)^[33]

Fig. 4. Active tuning of strongly coupled systems by heat: (a) Sketch (left-top), temperature dependent scattering spectra (right) and the extracted peak energies of the scattering spectra as a function of detuning (left-bottom) for a Au nanorod strongly coupled with monolayer WS₂^[20]. (b) Sketch of a Au@Ag nanocuboid on top of monolayer transition metal dichalcogenides (left), temperature dependent coupling strength between a Au@Ag nanocuboid and monolayer WS₂ (middle) and temperature dependent oscillator strength for monolayer WS₂ (right)^[14]. (c) Sketch (top) and temperature dependent scattering spectra (bottom) for a Ag nanoprism strongly coupled with monolayer WS₂^[33].

光漂白,可重复性优越.热调控是目前报道最多的调控手段.

2017年,中山大学的Wen等^[20]研究了单个金纳米棒与单层WS₂的强耦合体系,如图4(a)中的左上图所示.当温度从293 K增加到433 K时,单层WS₂的激子峰逐渐红移,而金纳米棒共振峰的移动可以忽略,从而导致耦合体系的暗场散射光谱中谷的位置相应红移(图4(a)右).以激子态与表面等离激元共振峰能量之差作为失谐量,可以清晰地看到极化激元态随失谐量的反交叉现象(图4(a)左下),拉比劈裂值达110 meV.2019年,香港理工大学的Lo等^[14]研究了类似温度变化区间中单个Au@Ag纳米长方体和单层WS₂及单层MoS₂的耦合体系(不严格满足强耦合判据)(图4(b)左).他们发现在25—165℃之间,单层WS₂激子与表面等离激元的耦合强度随着温度升高而增大(图4(b)中).差分反射谱测量结果表明,单层WS₂激子态峰位随着温度升高发生红移,并且激子的振子强度逐渐变大(图4(b)右).对于单层MoS₂,激子态的振子强度及激子和表面等离激元的耦合强度都随温度升高而降低,与WS₂的实

验结果相反.他们认为,这是由单层WS₂和单层MoS₂的亮激子的粒子数分布随温度的不同变化导致的.

上述两个工作主要研究了高于室温的单层过渡金属硫属化合物与单个金属纳米颗粒的强耦合随温度的改变.随着温度降到室温以下,单层过渡金属硫属化合物的带电激子强度会逐渐增大.2018年,瑞典查尔姆斯理工大学Shegai研究组的Cuadra等^[33]研究了单个银纳米片与单层WS₂的耦合体系(图4(c)上),发现随着温度从300 K降到6 K,耦合体系逐渐从双振子耦合变成三振子耦合.在暗场散射光谱中表现为只有一个对应于中性激子的谷的谱形,逐渐变成有两个分别对应于中性激子和带电激子的谷的谱形(图4(c)下).

在低温下,单层过渡金属硫属化合物的中性激子和带电激子都可以被探测到.通过栅压调控中性激子和带电激子的比重,便可以对强耦合现象进行动态调控.2020年,Shegai研究组的Munkhbat等^[24]对单个银纳米片与单层WS₂耦合体系的电调控进行了研究(图5(a)左).在77 K温度、无栅压的情况下,单个银纳米三角片和耦合体系的暗场

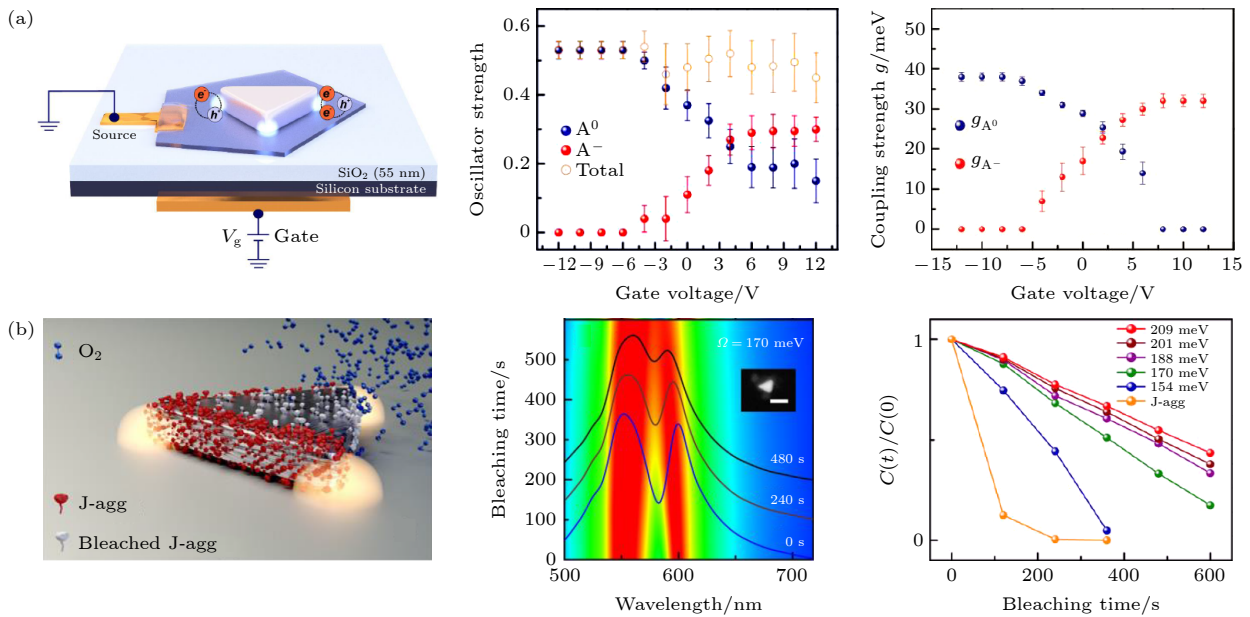


图5 强耦合体系的电调控和光调控 (a) 背栅压调控单个银纳米片与单层WS₂强耦合的示意图(左),该体系在77 K温度下激子的振子强度(中)及表面等离激元-激子耦合强度(右)随背栅压的变化^[24]; (b) 利用光漂白作用调控单个银纳米片与J-聚体强耦合的示意图(左),该体系在不同光照时间下的散射光谱(中)及活性分子相对浓度随光照时间的变化(右)^[28]

Fig. 5. Active tuning of strongly coupled systems by electrical and optical means: (a) Sketch of a single Ag nanoprism strongly coupled with monolayer WS₂ under back gating (left), and exciton oscillator strength (middle) and plasmon-exciton coupling strength (right) of the system under different gate voltages at 77 K^[24]. (b) Sketch of strongly coupled Ag nanoprism and J-aggregates (left), scattering spectra of the coupled system for different irradiation time (middle) and relative change in the concentration of active molecules as a function of irradiation time (right)^[28].

散射光谱与 Cuadra 等^[33]的实验结果是一致的. 当栅压从 12 V 到 -12 V 变化时, 由于静电掺杂效应, 二维材料中的电子浓度逐渐减小, 负电性的带电激子在大约 -6 V 时消失. 中性激子、带电激子及总激子的振子强度随偏压的变化如图 5(a) 中的中图所示. 相应地, 耦合体系的暗场散射光谱可以分成 3 类: 高负向偏压时几乎只有中性激子和表面等离子激元发生耦合; 高正向偏压时主要是带电激子和表面等离子激元发生耦合; 当栅压在前两者之间时, 中性激子、带电激子和表面等离子激元形成三振子耦合体系. 通过对暗场散射光谱进行拟合, 发现两种激子与表面等离子激元的耦合强度随栅压的变化规律 (图 5(a) 右) 与振子强度的变化规律 (图 5(a) 中) 是一致的. 另外, 他们发现, 即使当温度升到室温, 不管是在真空中, 还是在常压下, 都可以看到类似的现象. 不过在常温常压下, 由于带电激子不够稳定, 实验现象相对不够清晰. 中山大学的 Wen 等^[20]对常温常压下栅压调控单个金纳米棒和单层 WS₂ 强耦合现象进行了研究, 通过控制栅压在 0 和 -120 V 之间交替变化, 可以实现对耦合体系散射光谱中谷的强度以及低能极化激元峰位的可重复调制.

利用光可以改变激子能量或者改变参与耦合的激子数量, 从而实现对强耦合的调控. Groß 等^[17]通过激发光的强度调控单个 CdSeTe/ZnS 量子点的荧光峰位, 从而调控量子点相对于裂缝结构金探针的表面等离子激元共振的失谐量, 研究了该体系的强耦合现象. Shegai 研究组的 Munkhbat 等^[28]也研究了光照对强耦合的调控作用. 如图 5(b) 中的左图所示, 在单个银纳米片与 J-聚体的耦合体系中, 由于光漂白作用, 光照会导致漂白 J-聚体的增加, 从而减少参与耦合的 J-聚体激子数, 进而减小耦合强度. 因此, 随着漂白时间的增加, 拉比劈裂逐渐减小 (图 5(b) 中). 对于具有不同初始拉比劈裂值的耦合体系, 拉比劈裂的减小速率是不同的. 由 (1) 式可知, 拉比劈裂的大小与参与耦合的 J-聚体浓度的平方根成正比, 拉比劈裂的变化体现了参与耦合的 J-聚体浓度的变化. 图 5(b) 中的右图给出了 J-聚体相对浓度随光照时间的变化, 可以看出, 初始拉比劈裂值越大, 相对浓度变化越慢, 即光漂白速率越小, 并且耦合体系的光漂白速率都显著小于 J-聚体本身的光漂白速率. 该研究表明强耦合可以显著影响材料性质, 有效抑制有机分子的光

漂白现象.

5 总结和展望

本文综述了基于单个纳米颗粒和纳米间隙的不同等离子激元纳米结构体系与量子发光体的强耦合. 其中, 单个金属纳米颗粒与量子发光体的耦合体系相对容易制备, 但是其模式体积相对较大, 不利于强耦合的实现; 金属纳米颗粒二聚体的电场局域性高, 但制备较困难; NPoM 结构既拥有小的模式体积, 也相对容易制备, 但其间隙等离子激元模式的电场主要垂直于衬底的方向, 与面内激子的耦合较弱. 在各种量子发光体中, 染料分子和量子点的单分散性好, 可用于研究单个量子发光体与等离子激元纳米结构的强耦合; 量子点、J-聚体和过渡金属硫属化合物二维材料具有较大的电偶极矩, 有利于获得较大的耦合强度; 过渡金属硫属化合物二维材料的激子易调控, 并拥有谷自由度, 有利于研究动态可调及手性依赖的强耦合现象, 其亚纳米厚度也有利于构建量子发光体与超小等离子激元纳米间隙结构的强耦合体系. 另外, 对近些年开展的动态可调的强耦合研究进行了概述, 调控手段主要为热、电和光. 目前对更利于实际应用的电调控和光调控的研究还十分有限, 有待进一步深入地研究.

单个纳米光学腔与量子发光体的强耦合在单光子非线性、量子信息、抑制有机发色团的光漂白、极化激元化学、传感等领域有着重要的研究意义和应用前景. 其中, 极度依赖于单激子水平强耦合现象的单光子非线性、量子信息等尤其有吸引力. 目前, 已经在有限的体系中实现了单激子水平的强耦合或准强耦合. 但是, 其可重复性差、工艺复杂, 距离实际应用还有相当的距离. 其中一个技术难点是如何精确地组装单个量子发光体与单个纳米颗粒或纳米间隙结构. 在理论方面, 强耦合体系荧光光谱的精确计算方法还有待发展. 随着实验技术和理论研究的不断进步, 以及新材料和新结构体系的出现, 我们相信在该领域将会涌现出越来越多的优秀工作, 推动该领域的发展.

参考文献

- [1] Plumhof J D, Stöferle T, Mai L, Scherf U, Mahrt R F 2014 *Nat. Mater.* **13** 247
- [2] Lerario G, Fieramosca A, Barachati F, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 837

- [3] Rodriguez S R K, Feist J, Verschuuren M A, Garcia Vidal F J, Gómez Rivas J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 166802
- [4] Kéna-Cohen S, Forrest S R 2010 *Nat. Photonics* **4** 371
- [5] Ramezani M, Halpin A, Fernández-Domínguez A I, Feist J, Rodriguez S R K, Garcia-Vidal F J, Gómez Rivas J 2017 *Optica* **4** 31
- [6] Birnbaum K M, Boca A, Miller R, Boozer A D, Northup T E, Kimble H J 2005 *Nature* **436** 87
- [7] Zasedatelev A V, Baranikov A V, Sannikov D, et al. 2021 *Nature* **597** 493
- [8] Sillanpää M A, Park J I, Simmonds R W 2007 *Nature* **449** 438
- [9] Wei H, Yan X H, Niu Y J, Li Q, Jia Z L, Xu H X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100889
- [10] Rudin S, Reinecke T L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10227
- [11] Wu X H, Gray S K, Pelton M 2010 *Opt. Express* **18** 23633
- [12] Cui G Q, Raymer M G 2006 *Phys. Rev. A* **73** 053807
- [13] Leng H X, Szychowski B, Daniel M C, Pelton M 2018 *Nat. Commun.* **9** 4012
- [14] Lo T W, Zhang Q, Qiu M, Guo X Y, Meng Y J, Zhu Y, Xiao J J, Jin W, Leung C W, Lei D Y 2019 *ACS Photonics* **6** 411
- [15] Li N, Han Z H, Huang Y M, Liang K, Wang X F, Wu F, Qi X Y, Shang Y X, Yu L, Ding B Q 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 7672
- [16] Li L, Wang L, Du C L, Guan Z Y, Xiang Y X, Wu W, Ren M X, Zhang X Z, Tang A W, Cai W, Xu J J 2020 *Nanoscale* **12** 3112
- [17] Groß H, Hamm J M, Tufarelli T, Hess O, Hecht B 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar4906
- [18] Zengin G, Johansson G, Johansson P, Antosiewicz T J, Käll M, Shegai T 2013 *Sci. Rep.* **3** 3074
- [19] Zheng D, Zhang S P, Deng Q, Kang M, Nordlander P, Xu H X 2017 *Nano Lett.* **17** 3809
- [20] Wen J X, Wang H, Wang W L, Deng Z X, Zhuang C, Zhang Y, Liu F, She J C, Chen J, Chen H J, Deng S Z, Xu N S 2017 *Nano Lett.* **17** 4689
- [21] Wen J X, Wang H, Chen H J, Deng S Z, Xu N S 2018 *Chin. Phys. B* **27** 096101
- [22] Jiang Y Z, Wang H, Wen S Y, Chen H J, Deng S Z 2020 *ACS Nano* **14** 13841
- [23] 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
- [24] Munkhbat B, Baranov D G, Bisht A, Hoque M A, Karpiak B, Dash S P, Shegai T 2020 *ACS Nano* **14** 1196
- [25] Kato F, Minamimoto H, Nagasawa F, Yamamoto Y S, Itoh T, Murakoshi K 2018 *ACS Photonics* **5** 788
- [26] Zengin G, Wersäll M, Nilsson S, Antosiewicz T J, Käll M, Shegai T 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 157401
- [27] DeLacy B G, Miller O D, Hsu C W, Zander Z, Lacey S, Yagloski R, Fountain A W, Valdes E, Anquillare E, Soljačić M, Johnson S G, Joannopoulos J D 2015 *Nano Lett.* **15** 2588
- [28] Munkhbat B, Wersäll M, Baranov D G, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *Sci. Adv.* **4** eaas9552
- [29] Wang M S, Krasnok A, Zhang T Y, Scarabelli L, Liu H, Wu Z L, Liz-Marzán L M, Terrones M, Alù A, Zheng Y B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705779
- [30] Wersäll M, Cuadra J, Antosiewicz T J, Balci S, Shegai T 2017 *Nano Lett.* **17** 551
- [31] Wersäll M, Munkhbat B, Baranov D G, Herrera F, Cao J, Antosiewicz T J, Shegai T 2019 *ACS Photonics* **6** 2570
- [32] Yankovich A B, Munkhbat B, Baranov D G, et al. 2019 *Nano Lett.* **19** 8171
- [33] Cuadra J, Baranov D G, Wersäll M, Verre R, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *Nano Lett.* **18** 1777
- [34] Jiang P, Song G, Wang Y L, Li C, Wang L L, Yu L 2019 *Opt. Express* **27** 16613
- [35] Stührenberg M, Munkhbat B, Baranov D G, Cuadra J, Yankovich A B, Antosiewicz T J, Olsson E, Shegai T 2018 *Nano Lett.* **18** 5938
- [36] Lawless J, Hrelescu C, Elliott C, Peters L, McEvoy N, Bradley A L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 46406
- [37] Geisler M, Cui X, Wang J, et al. 2019 *ACS Photonics* **6** 994
- [38] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [39] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318
- [40] Schlather A E, Large N, Urban A S, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 3281
- [41] Roller E M, Argyropoulos C, Högele A, Liedl T, Pilo-Pais M 2016 *Nano Lett.* **16** 5962
- [42] Luo Y, Wang Y C, Liu M Q, Zhu H, Chen O, Zou S L, Zhao J 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2449
- [43] Heintz J, Markešević N, Gayet E Y, Bonod N, Bidault S 2021 *ACS Nano* **15** 14732
- [44] Santhosh K, Bitton O, Chuntunov L, Haran G 2016 *Nat. Commun.* **7** 11823
- [45] Gupta S N, Bitton O, Neuman T, Esteban R, Chuntunov L, Aizpurua J, Haran G 2021 *Nat. Commun.* **12** 1310
- [46] Yan X H, Wei H 2020 *Nanoscale* **12** 9708
- [47] Bitton O, Gupta S N, Houben L, Kvapil M, Křápek V, Šikola T, Haran G 2020 *Nat. Commun.* **11** 487
- [48] Li G C, Zhang Q, Maier S A, Lei D Y 2018 *Nanophotonics* **7** 1865
- [49] 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
- [50] Ojambati O S, Chikkaraddy R, Deacon W D, Horton M, Kos D, Turek V A, Keyser U F, Baumberg J J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1049
- [51] Katzen J M, Tserkezis C, Cai Q, Li L H, Kim J M, Lee G, Yi G-R, Hendren W R, Santos E J G, Bowman R M, Huang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 19866
- [52] Kleemann M E, Chikkaraddy R, Alexeev E M, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 1296
- [53] Liu X Z, Yi J, Yang S, Lin E C, Zhang Y J, Zhang P Y, Li J F, Wang Y, Lee Y H, Tian Z Q, Zhang X 2021 *Nat. Mater.* **20** 1210
- [54] Deng F, Liu H F, Xu L, Lan S, Miroshnichenko A E 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900420
- [55] Chen X X, Chen Y H, Qin J, Zhao D, Ding B Y, Blaikie R J, Qiu M 2017 *Nano Lett.* **17** 3246
- [56] Han X, Wang K, Xing X, Wang M, Lu P 2018 *ACS Photonics* **5** 3970
- [57] Huang J, Traverso A J, Yang G, Mikkelsen M H 2019 *ACS Photonics* **6** 838
- [58] Hou S, Tobing L Y M, Wang X, Xie Z, Yu J, Zhou J, Zhang D, Dang C, Coquet P, Tay B K, Birowosuto M D, Teo E H T, Wang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900857
- [59] Sun J W, Hu H T, Zheng D, Zhang D X, Deng Q, Zhang S P, Xu H X 2018 *ACS Nano* **12** 10393
- [60] Qin J, Chen Y H, Zhang Z, Zhang Y, Blaikie R J, Ding B, Qiu M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 063902
- [61] Park K D, May M A, Leng H X, Wang J R, Kropp J A, Gougousi T, Pelton M, Raschke M B 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav5931

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Strong coupling of single plasmonic nanoparticles and nanogaps with quantum emitters*

Yan Xiao-Hong¹⁾²⁾ Niu Yi-Jie¹⁾³⁾ Xu Hong-Xing³⁾ Wei Hong^{1)4)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 12 October 2021; revised manuscript received 17 December 2021)

Abstract

In cavity quantum electrodynamics, when the interaction between quantum emitter and cavity mode is strong enough to overcome the mean decay rate of the system, it will enter into a strong coupling regime, thereby forming part-light part-matter polariton states. Strong coupling can serve as a promising platform for room temperature Bose-Einstein condensation, polariton lasing, single photon nonlinearity, quantum information, etc. Localized surface plasmons supported by single metal nanostructures possess extremely small mode volume, which is favorable for realizing strong coupling. Moreover, the nanoscale dimensions of plasmonic structures can facilitate the miniaturization of strong coupling systems. Here, the research progress of strong plasmon-exciton coupling between single metal nanoparticles/nanogaps and quantum emitters is reviewed. The theory background of strong coupling is first introduced, including quantum treatment, classical coupled oscillator model, as well as the analytical expressions for scattering and photoluminescence spectra. Then, strong coupling between different kinds of plasmonic nanostructures and quantum emitters is reviewed. Single metal nanoparticles, nanoparticle dimers, and nanoparticle-on-mirror structures constitute the most typical plasmonic nanostructures. The nanogaps in the latter two systems can highly concentrate electromagnetic field, providing optical nanocavities with smaller mode volume than single nanoparticles. Therefore, the larger coupling strength can be achieved in the nanogap systems, which is conducive to strong coupling at the single-exciton level. In addition, the active tuning of strong coupling based separately on thermal, electrical and optical means are reviewed. The energy and oscillator strength of the excitons in transition metal dichalcogenide (TMDC) monolayers are dependent on temperature. Therefore, the strong coupling can be tuned by heating or cooling the system. The excitons in TMDC monolayers can also be tuned by electrical gating, enabling electrical control of strong coupling. Optically tuning the quantum emitters provides another way to actively control the strong coupling. Overall, the research on active tuning of strong plasmon-exciton coupling is still very limited, and more investigations are needed. Finally, this review is concluded with a short summary and the prospect of this field.

Keywords: surface plasmons, excitons, optical nanocavities, strong coupling

PACS: 73.20.Mf, 11.15.Me, 42.50.-p, 71.35.-y

DOI: 10.7498/aps.71.20211900

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774413, 12074421, 91850207) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33000000).

† Corresponding author. E-mail: weihong@iphy.ac.cn