金属纳米柱的端面修饰对自发辐射增强特性的影响研究*

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)

摘要

金属纳米柱具有优异的光学性能,其表面等离激元共振可通过纵横 比灵活地调节,且能将光场局域到亚波长甚至纳米尺度,破广泛应用于 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 面等离激元共振具有屏蔽作用,随着壳层厚度的增大,核壳结构中表面 等离激元共振逐渐接近壳层金属表面等离激元共振,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

1 引 言

表面等离激元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],被广泛用于减小光

^{*}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(Jdy20034)

[†] 通讯作者 E-mail: yanghong@jsu.edu.cn

^{*} 通讯作者 E-mail: huang122012@163.com

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]。相比于其它形貌的金属结构,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,利用表面等离激元效应增强原子 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], 包括表面等离激元纳米天线、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,譬如: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, Ben Yang^[36]等系统研究了针尖表面的原 子尺度凸起对附近单分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 , 目能实现亚纳米分辨率成像。Anna Rosławska^[38]等系统 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,譬如,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,其结构安排如下:第二节主要 介绍了自发辐射的理论研究方法以及相关参数;第三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], **r** 处跃迁偶极矩为 d_o z 的二能级"原子"的自发辐射率可表示为:

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

其中, ω为原子跃迁频率, G(r,r;ω)为光子并矢格林函数, 可由经典振荡点电 2 偶极子的辐射场表示为:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{\boldsymbol{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_{0};\omega) \cdot \boldsymbol{d}_{c}}{\varepsilon_{0}}.$$
(2)

其中, $E(\mathbf{r}, \omega)$ 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 $\mathbf{d}_c = \mathbf{d}_c \hat{\mathbf{z}}$, 将公式(2)代入公式(1)可得:

$$\Gamma(\mathbf{r}_{0};\omega) = \frac{2d_{0}^{2}\Im\left[\hat{z}\cdot \mathbf{E}\left(\mathbf{r}_{0};\omega\right)\right]}{\hbar d_{c}}.$$
(3)

此式为本文计算自发辐射率的核心。

人工微纳结构中,求解经典震荡偶极子的辐射场 $E(\mathbf{r},\omega)$,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:

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{core} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = i\omega\mu_0 \left[\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r},\omega) + \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},\omega) \right],$$
(4)

$$\left\lfloor \frac{\beta^2}{\omega(\omega+i\gamma)} + \frac{D}{i\omega} \right\rfloor \nabla \left[\nabla \cdot \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},\omega) \right] + \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},\omega) = \sigma_D \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega).$$
(5)

其中, μ_0 和 c 分别为真空磁导率和光速, $J_s = -i\omega d_c \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ 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] $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{core} - \frac{\sigma \gamma}{\omega(\omega + i\gamma_d)}$, 其中, ε_{core} 为离子实的相对介电常数, 可用洛伦兹模 型描述 $\varepsilon_{core} = \varepsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^{L} \left(\frac{i\sigma_k}{\omega - \Omega_k} + \frac{i\sigma_k^*}{\omega + \Omega_k^*} \right)$, 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β=0, D=0时,公式(5)即为经 典的欧姆定律 $J(r, ω) = σ_D E(r, ω)$ 。当 $β \neq 0, D=0$ 时,为非局域光响应模型(HDM), 本文取 $β = \sqrt{3/5}v_F$,对于金和银,费米速度为 $v_F = 1.39 \times 10^6 m / s$ 。而当 $β \neq 0, D \neq 0$ 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 $D=1.90 \times 10^4 m^2 / s$ 和 $D=3.61 \times 10^4 m^2 / s^{[45]}$ 。

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,其跃 迁偶极矩沿 ź 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,背景的 相对介电常数为 $\varepsilon_1 = 2.25$,如图1所示,设中间金属纳米柱的介电函数为 ε_2 ,其 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 ,我们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,我们分别考虑不同的台面半径r($0 \le r \le R$),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} 。

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 $\varepsilon_1 = 2.25$, $\varepsilon_2 和 \varepsilon_3$ 为金或者银的局域介电函数。

Figure. 1 Schematic diagrams. (a) a cylindrical nanorod with two conical endcaps; (b) a cylindrical nanorod with two truncated conical endcaps; (c) bimetal core-shell

nanostructure that has the same shape as that in (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.

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 $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_{\pm}$ 。 我们首先研究柱身长度 *L* 对自发辐射增强*L*) $P_0(\Gamma_0$ 为均匀空间自发辐射率)的调 控特性,为此,固定 *R* = 10*nm*, *d* = 10*nm* 和*h* = 10*nm*。当*L*=40*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*=20nm 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*nm* 时的0.01*eV*, 峰值曲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:

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

其中, λ 为共振波长, $n_{eff}(\lambda, \mathbf{R})$ 是当工作波长为 λ 时,半径为R的波导中最低阶 2 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, $L_{eff} = L$,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Δ_L(一般几个埃),导致共振波长减小,共振能量蓝移Δω∝Δ_Lω₀^{2[24]}(ω₀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,表面等离激元耗散增大,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。



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

接下来固定 L = 20nm, 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(b)分别展示 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 = 10nm, R = 10nm。随着 量子点接近尖端,譬如当 h 由 10nm 变为 6nm 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 表面等离激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(d)分别展示 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。譬如当 *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。以上结果可由公式(6)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(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=10nm, d=10nm。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。譬如当 R 由10nm 减小到 6nm 时, LRA 模型下峰位由1.99eV 降低到1.63eV,约红移 0.36eV,峰值由 313.19增加到 908.50。 类似于 LRA, GNOR 下峰位由 2.02eV 降低到1.67eV,峰值由 227.69增加到 582.33。这主要是由于半径 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],由公式(6),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。

2



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

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

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 分别展示了r=0,2,4,6,10nm时的自发辐射增强特性。当r逐渐增大, 端面由尖端(r=0nm),变为圆台(r=2,4,6nm),最终变为圆柱(r=10nm),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1.99eV降低到1.74eV,峰值由313.19增大到780.03。类似于LRA,在GNOR 模型下,峰位由2.02eV降低到1.76eV,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0.03eV,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。



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 = 0nm时,该结构为双边尖端结构, 当r = 10nm时为圆柱结构,当r = 2nm, 4nm, 6nm时为圆台结构。

Figure. 4 Emission enhancement spectra Γ/Γ_0 for different radius r at the endcaps [see Figure. 1(b)]. (a) LRA; (b) GNOR. When r = 0nm, the endcaps are of a cone shape. When r = 10nm, the nanostructure is becomes a nanorod. When r is

between them, the nanostructure is a cylindrical nanorod with two truncated conical endcaps.

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 ε(ω) 直接影响表面等离激元共振特性,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 展示了 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1.99eV 和2.02eV;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2.04eV 和2.06eV,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;而当柱身也为银时,即全银结构,如图 5(c) 所示,自发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2.40eV 和2.45eV,相比于图 5(a)和(b),约蓝移 0.40eV,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2.07eV 和2.17eV,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。

2



图 5 双边尖端结构中,不同金属对自发辐射增强Γ/Γ₀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。

Figure. 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.

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 = 10nm的金和银纳米线波导的工作特性。当 $\omega = 2.0eV$ 时,最低阶模式的有效折射率分别为: $\tilde{n}_{eff} = 7.41 + 0.49i$ (金)和 $\tilde{n}_{eff} = 5.09 + 0.04i$ (银),相比于金,银波导有效折射率的实部小,由公式(6)可知,共振波长短,频率高。对于有效折射率的虚部,银 2 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,譬如,当 $\omega = 2.5eV$ 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*ω*>2.0*eV*时,金的带间跃迁导致欧姆损耗大。由公式(6),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*ω*>2.0*eV*时,金中的欧姆损 耗显著。

基于准正则模理论,我们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 $\Gamma/\Gamma_0 = \sum_k \frac{3\pi c^3}{\omega^2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{u})V_k(\tilde{\omega}_k - \omega)} \right\}, 其中 V_k = \frac{N_k}{2\varepsilon_0(\mathbf{E}_k \cdot \mathbf{n})^2}$ 为复数模体积, $\varepsilon(\mathbf{u})$ 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:

$$\frac{\Gamma_{k}}{\Gamma_{0}} = \frac{3\pi c^{3}}{\varepsilon(\mathbf{u})\omega_{k}^{2}\gamma_{k}} \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{V_{k}}\right\}$$
(7)

其值反比于复共振频率实部的平方 a_k^2 和虚部 γ_k ,正比于实等效模体积 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_c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 ã₁(以 eV 为单位)分别为: 2.002+0.045*i*(金), 2.033+0.058*i*(银尖端金柱 身),2.410+0.022*i*(银)和2.064+0.058*i*(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 a,更高,由公式(7),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{o}_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{o}_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。由公式(7),影响自发辐射增强的最后一个因素为实等效模体 积 Re{1/V_k},在纳米柱旋转对称轴上,图 6 展示了 Re{1/V_k}随着金属表面的距 离 $_z$ 的变化情况。由图可知,银尖端金柱身结构的实有效模体积 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 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 < 4mn),金尖端银柱身结构(绿色点线) 中实有效模体积稍大,而当距离较近时(z < 4mn),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 = 10nm时,图 5 所示的四种结构中,实等效模体积 Re{1/V_k}差别不大,分别为 5.9×10²⁰ m⁻³(金),4.0×10²⁰ m⁻³(银尖端金柱身),8.1×10²⁰ m⁻³(银)和4.4×10²⁰ m⁻³(金 尖端银柱身)。



图6 旋转对称轴上,实等效模体积 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 Ez 分量。黑色点划线(Ag)和蓝色实线(Au)分别代 2 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。

Figure. 6 The effective real mode volume $\operatorname{Re}\{1/V_k\}$ as a function of the distance z between the QE and the metal surface. The inset is for the $\mathbf{E}z$ component of the fundamental quasi normal mode. The black dash-doted 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.

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【如图 5(a)】,当银包覆层厚度 *d_{cong}* = 1*nm* 时,如图 7(a)所示,LRA 下,自发辐射增强谱蓝移,其峰位由1.99eV 增加至2.10eV, 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 õ₁=2.096+0.057i 和 *õ₂*=2.307+0.079i 的两个表面等离激元准正则模式,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 E₂ 分量在截面上的分布如图 7(c)和(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0.01eV,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,对其它包覆层厚度,这一现象也存在。



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

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

接下来研究金包覆银复合结构。相比于未包覆情况【如图 5(c)】,当金包覆 层厚度 d_{ceng} = 1nm 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 2.40eV (未包覆)降低到 2.14eV (包覆),非常接近金纳米颗粒的峰位 (2.002eV),自发辐射增强急剧降低,²由 584.17 降为117.54,随着金包覆层厚度 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激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激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(d) 所示的表面等离激元准正则模式,其最低阶模式与银包覆金复合结构类似【如图 7(c)所示】,而其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 Ez 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2.34eV,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(d) 的模式频率比较接近。对其它的金包覆层厚度,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激元共振具有一定的屏蔽作用, 包覆层厚度越厚,表面等离激元共振越接近包覆层金属的表面等离激元共振。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激元共振,共 振频率越低。



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

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

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 *ω*=2.1*eV*(双边包覆)增加到 *ω*=2.14*eV*(单边包覆),而自发辐射增强峰值 2 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,由公式(6)可知,共振峰蓝移。



图 9 银包覆金单边尖端结构中的自发辐射增强 Γ/Γ₀ 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。

Figure. 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 Figure. 7(a) where there are two cones on both ends of the cylindrical nanorod.

4 结 说

本文系统研究不同端面形貌、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 结构的表面等离激元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激元共振越接近包覆层金属。随着包覆层厚度的增加,银包 2 金纳米结构中表面等离激元共振频率蓝移,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. Photon. 4 83
- [3] Baranov D G, Wersäll M, Cuadra J, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 Acs Photon.
 5 24
- [4] Qian H, Zhu M, Wu Z, Jin R 2012 Accounts 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 N2011 Chem. Rev. 111 3669
- [9] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, Laluet J-Y, Ebbesen T W 2006 Nature440 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 Sensor. Actuat. B-Chem. 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] Dorfmüller 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 (Volume 4) (England: Butterworth-Heinemann) pp159-166
- [23] Novotny L, Hulst N V 2011 Nat. Photon. 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 Chinese 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. 154100
- [33] Gordon R, Ahmed A 2018 Acs Photon. 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. Photon.* **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. Quant. Electron. 65 1
- [41] Mortensen N A, Raza S, Wubs M, Søndergaard T, Bozhevolnyi S 1 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 the spontaneous emission enhancement *

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

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

China)

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 the region of subwavelength, even within nanometer. 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 enhancement 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

^{*} Project supported by the National Natural Science²Foundation of China (Grant Nos. 11964010, 11464013 and 11464014), the Natural Science Foundation of Hunan Province (Grant No. 2020JJ4495), the Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 21A0333) and the Scientific Research and Innovation Project of Jishou University (Grant No. Jdy20034)

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

⁺ Corresponding author E-mail: huang122012@163.com

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 decrease 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, i.e. all silver nanostructure, an obvious blueshift can be detected in the resonance frequency and the emission enhancement peak rises sharply. For bimetal core-shell nanostructure, the shell can screen the surface plasmons excitation of the core, and the plasmonic resonance associated with shell increases in proportion to the thickness of the shell. The emission enhancement peak for gold nanostructure appears 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