

表面等离子激元调控自发辐射研究进展

叶松¹, 刘春海^{2,3}, 王向贤¹, 余建立¹, 张志友⁴, 杜惊雷⁴

(1. 巢湖学院电子工程与电气自动化学院, 合肥 238000; 2. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;
3. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 4. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

摘要:表面等离子激元可以有效地调控自发辐射体的内量子效率和外量子效率, 为发展高效新能源提供了可行的方案。特别是近年来, 国内外研究人员将该技术应用到固体发光器件中, 取得了许多有价值的研究成果。基于这些研究成果, 文章介绍了表面等离子激元调控固体发光器件自发辐射的原理和实验进展。

关键词:表面等离子激元; 自发辐射; 固体发光器件

中图分类号: O431.1

文献标识码: A

引言

约 100 年前, 爱因斯坦提出自发辐射的概念, 并认为自发辐射是不可调控的随机过程。直到 1946 年, 人们才在理论上发现自发辐射是可以调控的^[1]。Goy 和 Hulet 等小组用微腔结构实现对 Rydberg 原子自发辐射的调控^[2-3]。随后, 研究人员提出用光子晶体和介质微球对可见光波段的自发辐射进行调控^[4-7]。这些方案本质上都是用微腔结构来调控自发辐射。除了微腔结构, 表面等离子激元调控自发辐射技术是典型的无腔调控自发辐射技术^[8]。表面等离子激元是局域在金属微纳米结构表面的电磁场, 具有极大的近场电场强度^[9]。这是表面等离子激元能够调控自发辐射的前提。

表面等离子激元调控自发辐射技术有着广泛的应用前景, 研究人员已经将该技术应用到增强量子点的荧光效率、抑制量子点的闪烁、提高光谱分析的检测极限和实现单分子研究等领域。特别是近年来, 提高新一代固体发光器件效率的迫切需要加速推动了该领域的相关研究, 取得了丰硕的成果。基于这些研究成果, 本文将介绍表面等离子激元调控自发辐射的机理及其在提高固体发光器件结构的发光效率方面的实验进展。

1 表面等离子激元调控自发辐射的原理

理论上, 发射体的自发辐射可以用受环境影响的电偶极子的电磁场辐射描述, 其平均衰减速率为:

$$\Gamma(\omega) = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\vec{p}|^2 \rho(r_0; \omega) \quad (1)$$

公式中 $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ 表示电偶极子的动量, 而电磁态密度 $\rho(r_0; \omega)$ 与格林函数 $\vec{G}(r_0; r_0; \omega)$ 的迹有关:

$$\rho(r_0; \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Im} \{ \text{Tr} \vec{G}(r_0; r_0; \omega) \} \quad (2)$$

局域电磁场态密度可以通过测量远场电场强度 $E(r)$ 得到^[10]:

$$E(r) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{G}(r; r_0; \omega) p \quad (3)$$

将远场对自发辐射光子的探测视为电偶极子 P_2 接收电偶极子 P_1 的辐射, 则可以得到近场的电场强度与局域电磁场态密度的关系:

$$E(r_0) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{G}(r_0; r_0; \omega) p_2 \quad (4)$$

综合(1)式和(4)式, 改变电偶极子处的电场强度分布会导致局域电磁场态密度的变化, 使衰减速率得到改变。图 1 表明铝膜的表面等离子激元共振频率处的电

收稿日期: 2011-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(60878031); 巢湖学院博士科研启动基金(2012); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2011CL15); 四川理工学院人才引进基金项目(2011RC05)

作者简介: 叶松(1978-), 男, 安徽巢湖人, 讲师, 博士, 主要从事微纳米光学方面的研究, (E-mail) yes_zhu98@yahoo.com.cn

磁态密度有极大值^[10]。

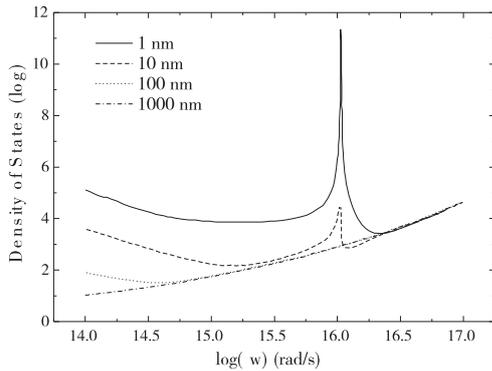


图1 铝膜表面不同高度处的电磁态密度分布

2 表面等离子激元调控自发辐射研究的实验进展

2.1 表面等离子激元调控自发辐射的研究进展

理论上,激发金属表面等离子化激元共振可以产生100倍的电场近场增强,进而使自发辐射速率得到1000倍的增强,即使考虑到金属的欧姆损耗,自发辐射速率也可以得到100倍的增强^[11-12]。Gontijo曾在实验中观察到蒸镀在InGaN量子阱顶端的8 nm银层可以使GaN的辐射跃迁速率提高56倍^[13]。Neogi测量到Ag/GaN/InGaN结构的自发辐射速率相对没有银层的结构有100倍增强^[14]。自发辐射速率增加是由于自发辐射释放的光子与金属表面等离子化激元共振发生耦合,而表面等离子化激元有很高的电磁场模式密度。

利用金属纳米结构的表面等离子化激元提高固体发光器件的发光效率需要将耦合到表面等离子激元模式的能量释放到自由空间。Okamoto在Nature Materials上发表了他们用粗糙的银膜增强量子阱发光效率的实验结果^[15](如图2所示)。Okamoto在GaN/InGaN/GaN量子阱表面蒸镀上厚的粗糙银膜,其中银层与发光层InGaN/GaN之间的GaN起到阻隔层的作用,它的厚度为10 nm。阻隔层既保证了发光层位于银层的表面等离子化激元的近场中,又保证了银层的表面等离子化激元的频率与自发辐射频率匹配。采用这样的量子阱结构,Okamoto首次实现利用表面等离子化激元使自发辐射的内量子效率提高6.8倍、发光强度提高14倍,从而自发辐射的内外量子效率都得到很大提高。Okamoto指出实验成功的奥秘在于银膜有着几十纳米的粗糙表面。银膜粗糙的表面可以使耦合到表面等离子激元的能量散射后损失部分动量,重新转化成光子发射出来^[16-17]。最近,Renwick用相同的结构使InGaN的内量子效率增加10.8倍,发光强度增加20倍^[18]。

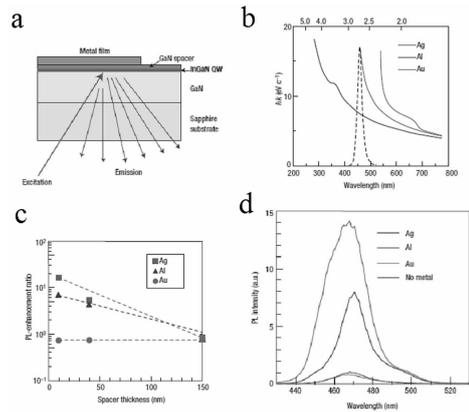


图2 粗糙的银膜增强量子阱发光效率

(a) 表面等离子化激元调控InGaN/GaN量子阱自发辐射的结构示意图;(b) 是对比光致发光峰波长与表面等离子化激元波长;(c) 是不同金属膜在不同阻隔层厚度时的光致发光增强因子;(d) 是蒸镀不同金属膜后InGaN/GaN的自发辐射强度。

Wedge提出利用对称模式的表面等离子化激元提高有机发光材料的自发辐射效率^[19-23]。Wedge研究了多种有机发光器件结构的发光强度,如图3所示。Wedge发现图3(d)的结构有最佳的效果。这主要是由于通过匹配银层两侧的介质折射率,使Alq₃自发辐射耦合到Alq₃/银层的能量与银层/介质界面的表面等离子化激元耦合,使能量转移到银层/介质界面;而介质光栅可以匹配表面电离极化激元和传播光之间的动量而将其转化成传播光。Wedge在实验上得到了100倍的自发辐射增强。

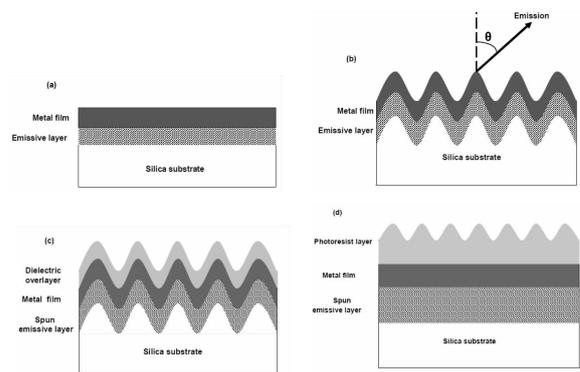


图3 多种有机发光器研究的发光强度图

(a) 银层/Alq₃/基底;(b) 光栅结构的银层/Alq₃/基底;(c) 光栅结构的介质层/银层/Alq₃掺杂的PMMA/基底;(d) 周期介质层/平面介质层/银层/Alq₃掺杂的PMMA/基底。

2010年,Neogi的小组利用反对称模式的表面等离子化激元将耦合到表面等离子化激元的能量重新转化成传播光^[24]。Neogi在GaN/AlGaIn量子阱的表面蒸镀上10 nm厚度的银层,因此银层/空气和银层/AlGaIn界面的表面等离子化激元可以发生耦合产生对称和反对称模式。Neogi通过调节AlGaIn中Al的摩尔分量改变

银层/AlGaIn 界面的表面等离极化激元的频率,使得量子阱的自发辐射与“泄露”的反对称模式表面等离极化激元耦合,使耦合到表面等离极化激元的能量转化成光子。基于这样的原理,Neogi 使量子阱的内、外量子效率同时增加。同年, Hayashi 等的研究指出对称模式的表面等离极化激元的“泄露模”也可以直接将耦合到其中的光子能量直接辐射到自由空间^[25]。

2.2 局域表面等离激元调控自发辐射的研究进展

局域表面等离激元在共振时也可以在近场形成 $10^2 \sim 10^4$ 倍的近场增强,对自发辐射进行有效地调控。金属纳米颗粒的局域表面等离激元可以通过对光子的吸收或者对光子的散射来激发。在激发局域表面等离激元时,这两者总是同时存在,因此金属微纳米颗粒调控自发辐射需要控制其在散射和吸收之间的竞争^[26-27]。

在发光二极管结构中增加金属纳米颗粒层可以调控发光材料的自发辐射。Cho 在量子阱中引入金纳米颗粒层使量子阱的自发辐射外量子效率增强约 30 倍^[28]。Cho 研究的量子阱结构示意图如图 4(a) 所示。在 LED 结构中,金纳米颗粒与 InGaIn/GaN 量子阱之间用 p-GaN 作为阻隔层。从图 4(b) 中可以看到在金纳米颗粒的局域表面等离激元的共振峰与量子阱的发射峰接近时,量子阱的自发辐射外量子效率得到最大增强;图 4(c) 表明外量子效率增强来源于局域表面等离激元导致量子阱的自发辐射速率增加。Cho 还研究了金纳米颗粒对电致发光的调控。图 4(d) 显示金纳米颗粒层有效地提高了量子阱的电致发光效率。Cho 还研究了银纳米颗粒调控量子阱的自发辐射^[29]。

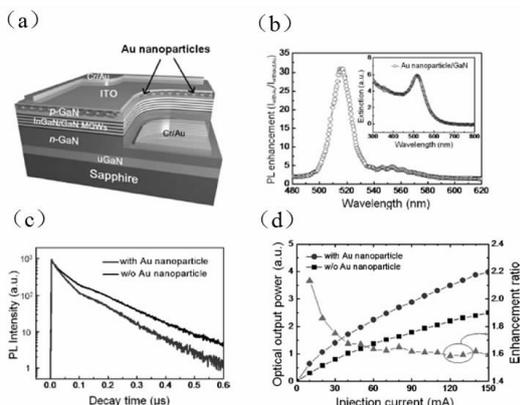


图 4 Kumar 的实验结构和结果

在有机发光器件结构中增加金属纳米颗粒层可以调控发光材料的自发辐射。Yang 等在有机发光器件结构的阴极插入了 LiF/Ag 纳米颗粒/LiF 层, LiF 层的厚度为 1 nm^[30-31]。Yang 优化银纳米颗粒的尺寸,使银纳米颗粒的局域表面等离激元共振峰与 Alq₃ 的发射峰接近,

从而使 Alq₃ 的自发辐射速率增强 1.75 倍而光致发光强度有约 2 倍的增强。Fujiki 在有机发光器件阳极表面沉积上金纳米颗粒,用空穴传输层作为金纳米颗粒和有机发光层 (Alq₃) 的阻隔层。在优化的条件下, Alq₃ 的电致发光强度有约 20 倍的增强^[32]。

Kumar 研究了金属纳米颗粒在有机发光器件不同位置时器件的发光效率^[33]。Kumar 在结构中用 LiF 作为阻隔层将金纳米颗粒和发光材料 Ir(ppy)₃ 分开。光致发光光谱显示 Ir(ppy)₃ 的发射峰与金纳米颗粒的局域表面等离激元共振峰十分接近,这意味着 Ir(ppy)₃ 自发辐射的光子与金纳米颗粒的局域表面等离激元可以发生强烈的耦合。由于 Ir(ppy)₃ 的激发波长远离金纳米颗粒的局域表面等离激元共振波长,而 Ir(ppy)₃ 的发射波长与金纳米颗粒的局域表面等离激元共振波长接近,因此 Ir(ppy)₃ 的自发辐射增强是金纳米颗粒对自发辐射的发射过程调控的结果。Kumar 还研究了金属纳米颗粒的尺寸和阻隔层的厚度以及金属纳米颗粒层在有机发光器件结构的位置对自发辐射调控的影响。在优化的尺寸和阻隔层厚度, Ir(ppy)₃ 的光致自发辐射有 3.2 倍的增强;在适当的位置, Ir(ppy)₃ 的电致自发辐射有 2.8 倍的增强。Kumar 的研究表明局域表面等离激元对电激发和光激发的自发辐射效率都有很好的增强效应。

Liu 用金属/发光材料的纳米复合材料作为有机发光器件的发光层材料,使有机发光器件的电致发光效率有 6.5 倍的增强^[34](图 5)。Liu 在合成的银纳米颗粒表面包覆上二氧化硅壳层,再把 Ag@SiO₂ 复合纳米颗粒包覆上 RhB, 得到 (Ag@SiO₂)@RhB 复合发光材料。在有机发光器件中,由于局域表面等离激元对自发辐射的调控,发光材料的自发辐射速率从 7 ns 减小到 1.07 ns;电致发光强度得到最大 6.5 倍增强。实验中, RhB 的发射峰远远偏离 Ag@SiO₂ 复合纳米颗粒的局域表面等离激元共振峰,因此选择合适的发光材料使得自发辐射频率与局域表面等离激元频率一致或接近可以获得更好

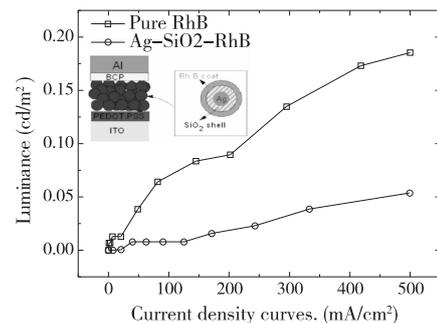


图 5 复合发光材料作为发光层的有机发光器件结构及其亮度-电流强度曲线

的增强。Liu的方法为拓展有机发光器件的发光层材料、发展高效的有机发光器件提供了新的思路。

3 展望

基于有机发光二极管和发光二极管的固体发光器件是下一代光源和显示器件的重要候选者之一,引起研究人员的广泛关注。但是较低的效率成为制约其发展的主要因素之一。研究人员发现表面等离激元是调控固体发光器件的自发辐射,提高其发光效率的最有潜力的方案之一。如前文所述,表面等离激元调控自发辐射的实验室研究已经取得了很大的进展。尽管如此,表面等离激元技术应用到固体发光器件中还面临着很多挑战,既包括在理论上建立更加完善的模型为表面等离激元基的固体发光器件的设计提供指导,也包括制备技术的改进来实现高效费比的制造表面等离激元基的高效固体发光器件。

参考文献:

- [1] Purcell E M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies[J]. Phys Rev, 1946, 69: 681-681.
- [2] Goy P, Raimond J M, Gross M, et al. Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission[J]. Phys Rev Lett, 1983, 50(24): 1903.
- [3] Hulet R G, Hilfer E S, Kleppner D. Inhibited Spontaneous Emission by a Rydberg Atom[J]. Phys Rev Lett, 1985, 55(20): 2137.
- [4] Noda S, Fujita M, Asano T. Spontaneous-Emission Control by Photonic Crystals and Nanocavities[J]. Nat Photonics, 2007, 1(8): 449-458.
- [5] Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [6] Matsko A B, Ilchenko V S. Optical Resonators with Whispering-Gallery Modes-Part I: Basics[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2006, 12(1): 3-14.
- [7] Ilchenko V S, Matsko A B. Optical Resonators with Whispering-Gallery Modes-Part II: Applications[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2006, 12(1): 15-32.
- [8] Liu J F, Wang X H. Spontaneous Emission in Micro-and Nano-Structures[J]. Front Phys China, 2010, 5(3): 245-259.
- [9] 王振林. 表面等离激元研究新进展[J]. 物理学进展, 2009, 29(3): 287-314.
- [10] Joulain K, Carminati R, Mulet J P, et al. Definition and Measurement of the Local Density of Electromagnetic States Close to an Interface[J]. Phys Rev B, 2003, 68(24): 245405.
- [11] Paiella R. Tunable Surface Plasmons in Coupled Metallo-Dielectric Multiple Layers for Light-Emission Efficiency Enhancement[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(11): 111104.
- [12] Henson J, Bhattacharyya A, Moustakas T D, et al. Controlling the Recombination Rate of Semiconductor Active Layers Via Coupling to Dispersion-Engineered Surface Plasmons[J]. J Opt Soc Am B, 2008, 25(8): 1328-1335.
- [13] Gontijo I, Boroditsky M, Yablonovitch E, et al. Coupling of InGaN Quantum-Well Photoluminescence to Silver Surface Plasmons[J]. Phys Rev B, 1999, 60(16): 11564-11567.
- [14] Neogi A, Lee C W, Everitt H O, et al. Enhancement of Spontaneous Recombination Rate in a Quantum Well by Resonant Surface Plasmon Coupling[J]. Phys Rev B, 2002, 66(15): 153305.
- [15] Okamoto K, Niki I, Shvartser A, et al. Surface-Plasmon-Enhanced Light Emitters Based on InGaN Quantum Wells[J]. Nat Mater, 2004, 3(9): 601-605.
- [16] Okamoto K, Niki I, Scherer A, et al. Surface Plasmon Enhanced Spontaneous Emission Rate of InGaN/GaN Quantum Wells Probed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(7): 071102.
- [17] Okamoto K, Kawakami Y. High-Efficiency InGaN/GaN Light Emitters Based on Nanophotonics and Plasmonics[J]. IEEE J Sel Top Quant, 2009, 15(4): 1199-1209.
- [18] Renwick P, Tang H, Wang Q, et al. Enhanced Internal Quantum Efficiency of an InGaN/GaN Quantum Well as a Function of Silver Thickness Due to Surface Plasmon Coupling[J]. Phys stat Solidi C, 2011, 8(7-8): 2176-2178.
- [19] Wedge S, Wasey J A E, Barnes W L, et al. Coupled Surface Plasmon-Polariton Mediated Photoluminescence from a Top-Emitting Organic Light-Emitting Structure[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(2): 182-184.
- [20] Wedge S, Barnes W L. Surface Plasmon-Polariton Mediated Light Emission through Thin Metal Films[J]. Opt Express, 2004, 12(16): 3673-3685.

- [21] Wedge S, Giannattasio A, Barnes W L. Surface Plasmon-Polariton Mediated Emission of Light from Top-Emitting Organic Light-Emitting Diode Type Structures[J]. *Org Electron*, 2007, 8(2-3):136-147.
- [22] Wedge S, Hooper I R, Sage I, et al. Light Emission through a Corrugated Metal Film: The Role of Cross-Coupled Surface Plasmon Polaritons[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69 (24):-.
- [23] Winter G, Wedge S, Barnes W L. Can Lasing at Visible Wavelengths Be Achieved Using the Low-Loss Long-Range Surface Plasmon-Polariton Mode? [J]. *New J Phys*, 2006, 8:125.
- [24] Lin J, Mohammadzadeh A, Neogi A, et al. Surface Plasmon Enhanced UV Emission in Algan/GaN Quantum Well [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(22):221104.
- [25] Hayashi S, Maekawa A, Kim S C, et al. Mechanism of Enhanced Light Emission from an Emitting Layer Embedded in Metal-Insulator-Metal Structures[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(3):035441.
- [26] Bharadwaj P, Beams R, Novotny L. Nanoscale Spectroscopy with Optical Antennas[J]. *Chem Sci*, 2011, 2(1): 136-140.
- [27] Viste P, Plain J, Jaffiol R, et al. Enhancement and Quenching Regimes in Metal-Semiconductor Hybrid Optical Nanosources[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 759-764.
- [28] Cho C Y, Lee S J, Song J H, et al. Enhanced Optical Output Power of Green Light-Emitting Diodes by Surface Plasmon of Gold Nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(5):051106.
- [29] Cho C Y, Kwon M K, Lee S J, et al. Surface Plasmon-Enhanced Light-Emitting Diodes Using Silver Nanoparticles Embedded in P-GaN[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(20):205201.
- [30] Yang K Y, Choi K C, Ahn C W. Surface Plasmon-Enhanced Energy Transfer in an Organic Light-Emitting Device Structure[J]. *Opt. Express*, 2009, 17(14):11495-11504.
- [31] Cheng P, Li D, Li X, et al. Localized Surface Plasmon Enhanced Photoluminescence from ZnO Films: Extraction Direction and Emitting Layer Thickness[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(6):063120-063124.
- [32] Fujiki A, Uemura T, Zettsu N, et al. Enhanced Fluorescence by Surface Plasmon Coupling of Au Nanoparticles in an Organic Electroluminescence Diode[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(4):043307.
- [33] Kumar A, Srivastava R, Tyagi P, et al. Efficiency Enhancement of Organic Light Emitting Diode Via Surface Energy Transfer between Exciton and Surface Plasmon[J]. *Org Electron*, 2012, 13(1):159-165.
- [34] Liu F, Sanyasi Rao B, Nunzi J M. A Dye Functionalized Silver-Silica Core-Shell Nanoparticle Organic Light Emitting Diode[J]. *Org Electron*, 2011, 12(7):1279-1284.

Controlling the Spontaneous Emission with Surface Plasmon

YE Song¹, LIU Chun-hai^{2,3}, WANG Xiang-xian¹, YU Jian-li¹, ZHANG Zhi-you⁴, DU Jing-lei⁴

(1. School of Electronic Engineering and Electric Automatization, Chaohu College, Chaohu 238000, China;

2. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering,

Zigong 643000, China; 3. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and Universities,

Zigong 643000, China; 4. School of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Surface plasmon is promised to control a spontaneous emission and enhance the quantum efficiency of the emitter for the localized electric-field intensity enhancement effect. Many researchers pay an intensive interest in developing a new generation solid state light-emitting devices with higher efficiency, and some important reports have been published. Here, the basic theory is introduced, and the experiments progresses is reviewed.

Key words: surface plasmon; spontaneous emission; solid state light-emitting devices