

特邀综述

量子等离激元管中窥豹

王冬利^{1,2}, 曾长淦^{1,2†}

1. 国际功能材料量子设计中心, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026;

2. 物理系, 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026

收稿日期: 2018-10-08; 接收日期: 2018-10-22

【摘要】 等离激元是金属中自由电子的集体振荡, 其在物理、生物、化学、能源、信息等领域具有重要的应用前景。近些年来对等离激元量子效应研究的深入开展使得等离激元研究迈入了新阶段。本文首先简要介绍了等离激元的两个基本特性: 光压缩效应和局域电场增强效应; 随后回顾了量子等离激元方面的最新的进展, 包括量子纠缠效应, 量子尺寸效应, 量子隧穿效应, 等离激元在台阶势垒处的反射与激发, 等离激元对电子相干效应的增强; 最后对量子等离激元研究进行了总结和展望。

关键词: 等离激元, 光压缩, 局域电场增强, 量子等离激元, 量子纠缠, 量子隧穿, 尺寸效应, 台阶势垒, 电子相干长度

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.001

引用方式: 王冬利, 曾长淦, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,1 (2019)

Glimpses of Quantum Plasmonics

WANG Dongli, ZENG Changgan[†]

1. *International Center for Quantum Design of Functional Materials, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Hefei Anhui 23006, China*

2. *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui 230026, China*

Received date: 2018-10-08; accepted date: 2018-10-22

【Abstract】 Plasmon is the collective oscillation of electrons in metals, which possesses broad application prospects in physics, biology, chemistry, information and so on. Recently, plasmonic behaviors have been proposed and observed in the quantum regime, opening a new avenue of research on quantum plasmonics. In this review, we first introduce some basic properties of plasmon as well as their relevant applications. Next, we review some latest progresses on quantum plasmonics, including quantum entanglement, quantum size effect, quantum reflection at the potential steps, and plasmon enhancement of quantum coherence. Finally, we give a summary and outlook of quantum plasmonics.

Keywords: plasmon, light compression, enhancement of local electric field, quantum plasmonics, quantum entanglement, size effect, potential step, electron coherence length

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.001

Reference method: WANG Dongli, ZENG Changgan, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,1 (2019)

* 国家自然科学基金重点项目 11434009, 国家重点研发计划项目 2017YFA0403600 资助的课题。

† cgzeng@ustc.edu.cn

1 引言

在经典电磁学理论框架下等离子激元可以认为是固体材料中自由电子的集体振荡,是一种传播的电子疏密波.通过求解麦克斯韦方程组,并结合相应的边界条件,可以获得等离子激元的场分布和色散关系.另外,利用自由电子的德鲁德模型,通过求解自由电子在外场下的运动方程,也可以得到等离子激元的色散关系和电荷的极化分布.在大多数情况下,经典的电磁学理论可以很好的描述实验现象,如等离子激元的光压缩效应,电场增强效应,奇异的光吸收特性等等.等离子激元在固体材料中的波长较短,常常低于衍射极限,可以将光压缩至光波长的万分之一^[1],而高的光压缩比将对应着电场强度的极大增强.等离子激元对光的这种极端的压缩特性使它成为一种可以在纳米尺度上操控光的有效手段,为其应用提供了广阔的空间.例如利用电场在金属颗粒的增强效应,可以实现表面增强拉曼^[2];构造不同的金属结构,通过光与等离子激元的耦合,可以实现操控光吸收和传播的金属超材料^[3-6];通过等离子激元对光的强吸收实现光能量的聚焦,从而应用于高效率的太阳能电池和癌细胞的治疗等等^[7].

与固体中晶格的集体振荡被量子化为声子类似,等离子激元作为金属中电子的集体振荡,也可以被量子化.实际上,等离子激元最初的量子理论由 Bohm 和 Pines 在 1953 年就已经建立起来了^[8,9].在他们提出的简化模型中,金属中的自由电子通过长程的库伦相互作用关联.基于量子理论,他们证明了金属中电子集体振荡的能量是量子化的,对应的能量量子为 $\hbar\omega_p$,称为等离子激元.在随后的实验研究中,人们测试了高能电子穿过 Mg, Al 等金属薄膜后的能量损失谱,发现电子能量的损失为 $\hbar\omega_p$ 的整数倍,从而验证了等离子激元的存在及其量子化的能级^[10].随后, Hopfield 利用量子力学语言描述光与物质相互作用时,提出了一种新的准粒子——极化子^[11].根据光与物质相互作用形式的不同,极化子分为不同的类型,包括声子-极化子,等离子激元-极化子等. Ritchie 等人提出了表面等离子激元的概念,描述的是在光的照射下,金属自由电子局域在其表面的振荡形成了准粒子即表面等离子激元-极化子^[12].随后, Elson 和 Ritchie 在 Hopfield 的理论基础上,提出了对于表面等离子激元的量子化描述^[13].随着对等离子

元的研究的逐渐深入,研究人员发现基于自由电子理论无法解释等离子激元中的耗散问题.随后研究人员发展了一种基于多体理论的微观理论^[14],有效地解释了等离子激元激发时由于电子的带内和带间跃迁带来的损耗.

随着近些年来对等离子激元研究的深入,越来越多的量子效应被揭示^[15].一方面,研究人员揭示了单电子的量子效应(比如量子隧穿,量子尺寸效应等)对等离子激元性质的影响;另一方面也初步揭示了等离子激元作为固体中准粒子自身的量子行为,如量子纠缠,量子相干性.从理论上讲,研究量子等离子激元可以增进我们对等离子激元的认识,完善现有的理论.从实际应用来讲,在量子范畴调控等离子激元和光的相互作用将会对构造基于量子等离子激元的光信息器件、光子回路等具有重大的意义.本文将介绍近几年来国内外在量子等离子激元方面的一些最新进展,并对量子等离子激元的发展和前景进行展望.

2 等离子激元及其应用的举例

2.1 等离子激元对光的压缩效应

表面等离子激元(surface plasmon, SP)分为表面传播等离子激元(surface propagation plasmon, SPP)和局域表面等离子激元(local surface plasmon, LSP). SPP 是电磁波在介质和导体的界面的传播模式,这种模式是电荷密度在界面的集体振荡,且沿着界面传播的纵波,如图 1(a)所示.纵波的波矢为^[16,17]

$$q_{sp} = (\omega/c) \sqrt{\epsilon_m \epsilon(\omega) / (\epsilon_m + \epsilon(\omega))} \quad (1)$$

ϵ_m 为周围环境的相对介电常数, $\epsilon(\omega)$ 为金属材料的复介电函数.根据金属的德鲁德模型, $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$, $\omega_p = \sqrt{n_0 e^2 / (\epsilon_0 m)}$ 表征金属块体的体等离子激元激发频率.带入参数求解波矢实部,可得二维金属系统等离子激元色散关系为

$$\omega_{sp} = \sqrt{n e^2 q_{sp} / (\epsilon_0 \epsilon_m m^*)} \quad (2)$$

n 为载流子密度, q_{sp} 为等离子激元波矢, m^* 为载流子的有效质量.另一方面自由空间电磁波的色散关系为

$$k = \omega/c \quad (3)$$

对比公式(1)与(3),可见在相同的频率下等离子激元的波矢要大于光的波矢,因此对应的波长比光要小,如图 1b 所示,类似于对光进行了压缩^[18,19].由公式(1)和(3)可以得到等离子激元对于光波长的压缩

比为： $\gamma = (c\omega_{sp}\epsilon_0\epsilon_m m^*) / (ne^2)$ 。因此光的能量越大，压缩比越大；材料的电荷浓度越低压缩比越高。对应于一些载流子浓度较低的二维材料，可以得到较大的光压缩比，David 等人在石墨烯体系中，观测到光可以被压缩到一个单原子层的厚度 $(\lambda_0/26000)^{[1]}$ 。

等离激元对光波长的高压缩效应，使光被束缚在远小于波长的尺度，利用这个效应可以在纳米尺度上对光进行操控。近些年来，研究人员通过人工构造金属超晶格结构，可以对等离激元能带进行调控，最终可以实现对光在微纳米尺度的传播，吸收以及偏振等特性的调控。比如南京大学彭茹雯课题组与王牧课题组通过构造“U”型与 L 型的金属超材料结构，实现了对光在纳米尺度上手性偏振的调控^[20,21]，通过利用金属超材料中等离激元与光的高效转化的特性，实现了光经过金属时的全透射，即光的隐形传输^[22,23]。

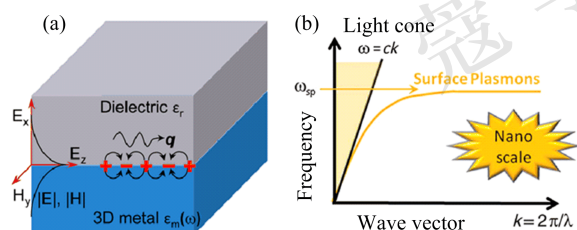


图1 等离激元的光压缩效应。(a)等离激元在金属与介电材料界面处以电荷集体振荡的形式传播示意图^[18]。(b)等离激元与自由空间光的色散关系^[19]

2.2 局域等离激元的电场增强效应

局域等离激元是金属纳米颗粒，纳米条带等亚波长尺寸的金属结构中的自由电子在电磁场驱动下在金属表面发生的集体振荡。由图 1b 可以看出，在相同的光的能量下，等离激元的波矢要大于自由空间光的波矢，因此光无法直接激发等离激元。而当颗粒或者条带的尺寸足够小时，对实空间做傅里叶变换后动量将不再是一个确定值，其取值将在一定的范围内，此时光照射至亚波长金属结构时，将会得到较大的动量，从而实现波矢匹配。激发等离激元时电磁场的能量被转化为电子共振的动能。对于尺寸远小于电磁波波长的金属颗粒而言，我们可以利用偶极子模型近似^[24]，得到金属纳米颗粒的极化率公式为：

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (4)$$

a 为颗粒的半径， ϵ_p 为颗粒的介电函数， ϵ_m 外界环

境的介电函数。电场比值 $E_p/E_0 \propto \alpha$ ，由公式(4)可以看出当满足 $\text{Re}[\epsilon_p] = -2\epsilon_m$ 时极化率存在极大值，此时电场的增强也存在极大值，意味着电荷产生集体共振，即等离激元的激发。

局域等离激元的电场增强效应的最典型的应用是表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS)。SERS 效应最早是在 1974 年由 Fleischmann 等人发现，他们在粗糙的银电极表面获得了吡啶的高质量的拉曼光谱^[25]，通过 Van 等人的计算得出结论，吡啶在粗糙的银表面的信号增强来源于某种增强效应^[26]。后来徐红星等人的研究发现这种拉曼增强很大程度上来源于粗糙金属衬底表面等离激元的共振效应。当激发等离激元时，金属颗粒附近的电场可以达到极大的增强，甚至在颗粒之间的电场强度可达 10^{11} 的增强^[27-29]。SERS 的发现引起了人们极大的关注和研究兴趣，其在多个领域如材料的分析，纳米传感器等多方面的应用都取得了重大的进展^[2]。厦门大学田中群等人发展了金纳米颗粒-过渡金属薄壳型的纳米粒子的制备方法^[30-32]，避免了分子吸附在金纳米颗粒上形成化学键的干扰，拓宽了 SERS 衬底的材料局限性。随后他们又发展出了一种壳层隔绝纳米颗粒增强拉曼光谱，极大的提高了 SERS 的稳定性和检测灵敏度^[33]。

虽然 SERS 的技术在近些年来有了很大的发展，但是传统的 SERS 技术还是存在自身的局限性，如粗糙的金属衬底使得体系复杂化，传统的拉曼测试的光学手段使得其空间分辨能力受到限制等等。在 2000 年左右，来自不同国家的四个研究组同时提出了将扫描探针显微镜与拉曼光谱联合使用的技术，称之为针尖增强拉曼散射光谱 (tip-enhanced Raman scattering, TERS)^[34-37]。针尖和样品之间的近场相互作用突破了光的衍射极限，因此可以得到较高的分辨率。中国科学技术大学侯建国和董振超课题组通过基于超低温超高真空扫描隧道显微镜 TERS 与非线性效应的结合，首次实现了对单个卟啉分子亚纳米尺度拉曼成像，空间分辨率高达 0.5 nm^[38]。随后的研究中他们实现了距离 0.3 nm 的两种相似结构的卟啉分子的拉曼光谱的识别^[39]。

3 等离激元的量子特性与最新研究进展

等离激元的光压缩效应使其可以在纳米尺度上对光的传播进行调控，如构造光信息器件，光子回路

等.虽然在基于等离激元的光信息器件方面取得了很大的突破,但对光子器件进行更加高密度,更加小尺寸的集成也是人们一直追求的目标.而当材料的特征尺寸达到纳米尺度甚至更小时,量子特性将是一个不可被忽略的因素,如等离激元将光的波长压缩至纳米甚至单原子层,此时等离激元自身的量子特性和参与等离激元振荡的电子的量子特性,将会对等离激元的传播产生怎样的影响都是值得关注的问题.同时,研究人员也致力于将等离激元的电场增强的应用如 SERS, TERS 等的分辨率提高至更小的尺度,这需要将等离激元的增强电场局域在更加小的范围如亚纳米的尺寸,此时等离激元的量子特性是一个重要的影响因素.本章将列举一些近些年来金属体系和石墨烯中量子等离激元的重要进展.

3.1 量子纠缠特性

等离激元的量子纠缠特性最早是由 Altewischer 研究组发现^[40],他们将一对具有偏振纠缠特性的光子照射到金属薄膜孔洞上,由于金属薄膜可以为 SPP 提供必要的波矢,光照射到金属材料的上表面时,光子将转化为在金属孔洞中传播的等离激元,当等离激元传播至金属薄膜下表面的孔洞时,由于互易性原理,等离激元将重新转化成光子从下表面发射并被探测器探测到.他们的实验结果发现,即使光子通过金属孔洞的过程中存在耗散,但下表面发射出的电子的偏振纠缠特性依然存在.随后的研究表明,不仅在偏振纠缠方面,在光子-SPP-光子的相互转化过程中,其他自由度的纠缠特性也保持不变^[41-43].Fasel 研究组的实验证明,利用金属光栅和金属波导,时间与能量的纠缠态也会在光子-SPP-光子的转化过程中被保持^[41].随后, Ren 等人通过实验证明,轨道角动量的纠缠态同样可以在转化过程中保持不变^[43].这些实验验证了光子的纠缠态和量子信息在光转化为电子的集体振荡时,即使在振荡过程中欧姆耗散的存在,其量子相干性仍然不会被破坏.因此等离激元可以作为量子信息在固体材料中的储存和编码的载体.

3.2 量子尺寸效应

量子力学的基本原理告诉我们,当粒子所处的空间尺寸足够小时,粒子的能级和波函数将由连续变为量子化.同样,当金属材料的尺寸做到足够小时,其自由电子的行为也将受到量子尺寸效应的影响,使得连续的导带变成离散的能级.此时自由电子

的德鲁德模型将不再适用,必须利用量子理论来解释等离激元的吸收特性.一系列实验证明了量子尺寸效应在等离激元激发时的存在,且对等离激元的共振产生不可忽略的影响.Scholl 等人的实验研究发现,当金属颗粒的尺寸减小到一个临界尺寸时,等离激元的共振将会产生一个蓝移,同时伴随着吸收线宽的展宽^[44].他们利用 STEM 测试了大小为 20 nm 至 2 nm 的银纳米颗粒的电子能量损失谱 (EELS).他们的测试结果由图 2 所示,当颗粒的尺寸由 11 nm 降至 1.7 nm 时,吸收峰的半高宽由 0.4 eV 增加至 0.6 eV.除了半高宽的增加之外,还有一个有意思的现象,随着尺寸的减小,等离激元的共振能量也由 3.3 eV 增加至 3.8 eV.由图 2(b)可见,等离激元共振能量的增加随着颗粒尺寸的减小具有非线性的行为,颗粒的尺寸越小,能量增加的越快.而根据经典 Mie 电磁理论预言,对于同样的尺寸的减小,等离激元的蓝移只有 0.03 eV,可见经典的 Mie 电磁理论此时不再适用.Scholl 等人发展了一种基于量子的理论模型来解释这种试验现象.当金属纳米颗粒的尺寸小至量子区域时 (<10 nm),导带中电子的连续能级将变得离散化.此时,介电函数的表达式为:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{TB} + \omega_p^2 \sum_i \sum_f \frac{S_{if}}{\omega_{if}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (5)$$

$\omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ 为离散能级费米面以下的 i 态到费米面以上的 f 态之间的跃迁所需的频率, $S_{if} = \frac{2M\omega_{if}}{\hbar N} |\langle f | z | i \rangle|^2$ 为跃迁的强度.假设金属纳米颗粒的形状近似正球形,根据量子力学的原理,可以得到电子在球形势阱中的能级为:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8MR^2} (2n + l + 2)^2 \quad (6)$$

将 ω_{if} , S_{if} 带入公式(5)中可以得到 8 nm 至 2 nm 金属颗粒介电函数的实部和虚部以及对应的光吸收谱,如图 2(d)所示.

由计算得出的结果可以看出,随着颗粒尺寸的减小,等离激元的能量蓝移,同时伴随着峰值半高宽的增加,与 EELS 得出的结果一致.他们同时利用 DFT 计算了 <10 nm 的金属颗粒的介电函数和吸收,得到了类似于量子限域模型一致的结果.除了金属纳米颗粒之外,金属薄膜和石墨烯的量子限域效应也被发现^[45-47].通过以上这些实验和理论的研究

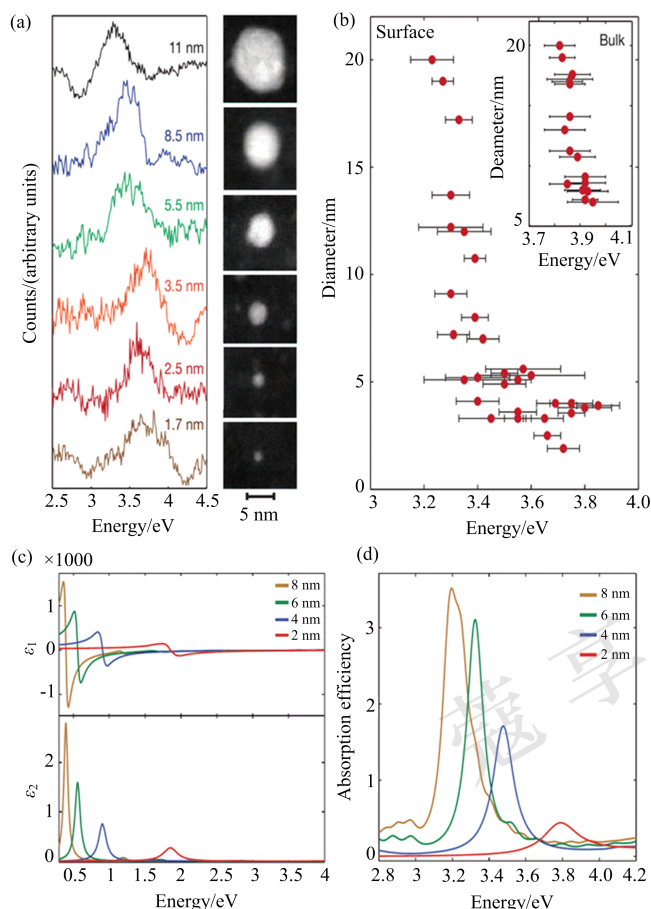


图2 量子尺寸效应对等离激元的影响。(a)左图利用STEM测到的电子能量损失谱,右图为SEM图像。(b)实验得到的金属纳米颗粒表面等离激元的共振能量随着尺寸的变化关系图。(c)利用量子力学模型得到的介电函数的实部与虚部。(d)将(c)中得到的介电函数带入Mie模型中得到的等离激元吸收谱^[44]。

表明,当研究极小的纳米体系等离激元的应用时,如SERS,TERS等,量子尺寸效应是一个不能被忽略的因素。

3.3 量子隧穿效应

根据经典电磁理论的原理,当将两个金属微结构放置的距离逐渐减小至一定的距离时,微结构中的电子的相互作用会逐渐的增强,其等离激元之间将会发生强的耦合作用,最终在两个金属微结构的间隙处产生极强的电场增强。此时如果继续减小两个金属微结构的距离,那么间隙处的电场是否会一直增强? Mao等人研究两个金属圆盘之间的等离激元增强拉曼效应时发现,当两个圆盘之间的距离减小到一个临界距离时,拉曼的增强系数将会降低。他们将这种现象归因于两个金属圆盘之间的量子隧

穿效应^[48]。随后,Savage等人通过系统的实验研究了两个金属纳米针尖之间电子的量子隧穿效应对等离激元的影响^[49]。他们的实验装置和测试结果如图3所示。

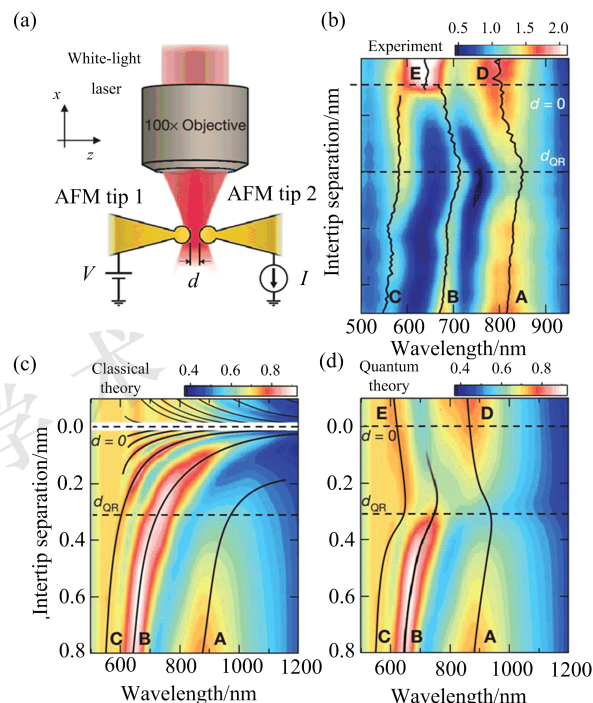


图3 量子隧穿效应对等离激元的影响。(a)实验装置示意图。(b)实验测得等离激元共振波长随针尖间距的变化关系。(c),(d)分别利用经典理论和量子理论得到的等离激元共振波长随针尖间距的变化关系^[49]

他们将两个顶端带有金属纳米颗粒的AFM针尖靠近,如图3(a)所示,利用光谱仪测试金属纳米针尖的等离激元的吸收谱。测试结果如图3(b)所示,当两个金属针尖逐渐靠近时,等离激元的吸收峰逐渐红移。当金属颗粒继续靠近至一定的距离 d_{QR} 时,等离激元的吸收峰开始蓝移,共振能量增加。利用经典电磁学理论得出的结果如图3(c)所示,随着距离的减小,等离激元的共振波长红移,能量减小,与实验观察的现象相符合。但当距离继续减小至 $d < d_{QR}$ 时,经典理论预言等离激元的波长将快速增加,与实验观察到的先红移后蓝移的现象不符合。此时需要利用量子理论才能得到与实验想符合的结果,因此 $d < d_{QR}$ 的区域称之为量子范畴。针对这个实验现象的量子理论最早是由Esteban等人发展出来,是基于量子隧穿效应的一种半经典理论^[50]。主要原理如图4所示,当金属颗粒离的足够远时,利用

经典电磁学理论,将两个金属颗粒看作为两个独立的个体,只考虑它们之间电磁场的近场耦合作用.由于近场耦合作用随距离的减小增加,回复力将会减小,等离激元的能量减小;当颗粒逐渐靠近进入量子范畴时($d < d_{QR}$),此时颗粒上的自由电子将会有一定的概率通过颗粒之间的真空势垒隧穿过去,产生隧穿电流.隧穿电流的出现将会影响到颗粒表面电荷分布,同时对金属颗粒表面的电场起到屏蔽作用,减小颗粒之间的近场的相互作用.随着距离继续减小,隧穿电流快速增加,电场的屏蔽作用增加,回复力将较之前增加,等离激元能量增加,波长蓝移.

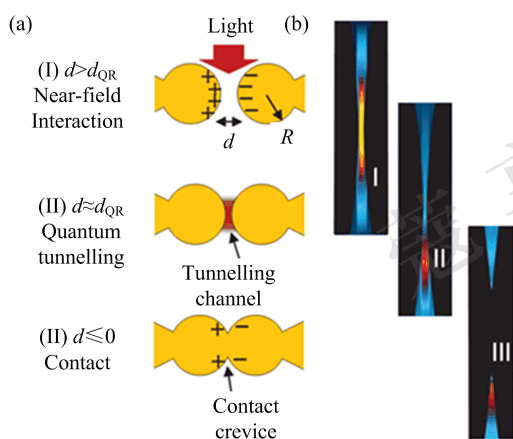


图4 隧穿效应对等离激元影响原理图.(a)在三个距离范围时针尖等离激元之间的耦合通示意图.(b)对应(a)图中不同距离范围时利用量子模型计算得到针尖之间的近场分布^[49]

随后, Tan 等人在由分子连接的两个纳米金属立方纳米颗粒中观测到隧穿等离激元模式^[51],即由在两个颗粒之间的隧穿电子形成的等离激元振荡.以上的研究表明当考虑耦合体系的等离激元应用时,量子隧穿效应是一个需要考虑的因素.

3.4 等离激元在台阶势垒处的量子反射与量子激发

除了量子限域效应和量子隧穿效应之外,量子力学中还提到了另一种基本的效应,即粒子在台阶势垒处的量子反射行为.根据经典力学中我们知道,当粒子能量高于台阶势能时,粒子将会全部透射;而量子力学的原理告诉我们,当粒子的能量高于台阶势能时,粒子将会有一定的概率通过,且随着粒子动能的逐渐增加,通过的概率也会增加,如图 5(a)所示.那么台阶势垒处粒子的量子行为将对等离激元产生什么样的影响呢? 研究这个问题主要有两个难

点:首先等离激元的研究体系大多为传统的金属,其电荷的动能不能通过外加栅压的来调控,其次在金属体系中构建一个可以调节高度的势垒也几乎不可能.石墨烯的出现弥补了金属的不足,Baltazar 等人利用部分分子掺杂的方法可以在石墨烯中构建势垒,且通过调节外加栅压可以调节石墨烯中载流子的能量^[52],因此石墨烯可以作为一个完美的平台来研究台阶势垒处等离激元的量子效应^[53].

此外,最近几年了人们利用散射式近场光学显微镜(scattering type scanning near-field optical microscopy, sSNOM)激发并观测到石墨烯等离激元在实空间的传播,这项工作使研究人员对等离激元波的传播形态和特性有了直观的认识^[54,55].随后多个研究组利用近场光学显微镜观测了等离激元在实空间的一些新奇的物性,如在 CVD 石墨烯畴界处的反射^[56],碳化硅台阶处的反射^[57],等离激元在金属天线处的发散与汇聚^[58],石墨烯等离激元波的非局域效应^[59]等.

中国科学技术大学曾长淦课题组利用近场光学显微镜研究了实空间中等离激元波在台阶势垒处传播的量子行为,且通过外加栅压调节了等离激元波在台阶势垒处的传播^[53].他们将石墨烯放在自组装的周期性分子(这里为 APTES 分子)的功能衬底上,周期性分子对石墨烯进行周期性的掺杂,行成周期性的势垒.势垒的周期为 10 μm ,由于等离激元传播距离小于 10 μm ,其无法在势垒之间干涉,因此,每个势垒都可以看作是一个单独的势垒.

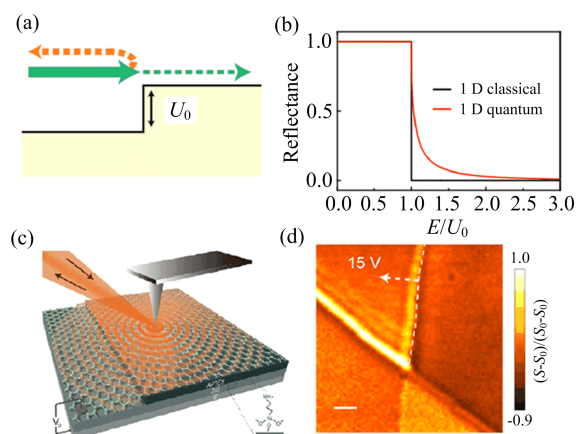


图5 等离激元在势垒处的反射效应.(a)粒子在台阶势垒处的透射反射示意图.(b)一维情况下经典粒子与量子力学薛定谔粒子在台阶势垒处的反射率随 $\gamma = E/U_0$ 的变化关系.(c)样品近场测试示意图.(d)近场测试得到振幅归一化图像^[53]

近场测试原理和结果如图 5(c), (d) 所示. 除了在石墨烯边缘处可以看到等离激元反射之外, 在分子边缘处的石墨烯上也可以观察到较强的等离激元反射条纹, 证实了势垒可以反射等离激元波. 随后他们通过改变栅压调节石墨烯中载流子的能量, 观察了在不同的载流子能量的情况下等离激元的反射率, 并与利用单粒子的量子理论模型得到的结果进行了对比, 结果如图 6 所示. 等离激元在势垒处的反射率与单电子的反射率大体一致. 这表明在台阶势垒处等离激元波反射与单粒子反射有着很大的联系, 说明单电子的量子行为可能在很大程度上决定了等离激元波的反射. 由此可见等离激元波可以作为研究微观电子量子行为的一个探针. 同时通过改变栅压, 可以在很大的范围内调节等离激元在势垒处的透射率, 为实现基于石墨烯的等离激元晶体管等光信息器件提供了一种可能的原理.

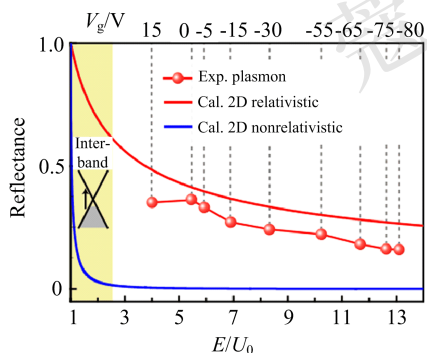


图 6 红色与蓝色的曲线分别代表理论计算狄拉克电子在势垒处的角度平均后的反射率 (2D relativistic particles) 和垂直入射的薛定谔单电子的反射率 (1D non-relativistic particles) 随 $\gamma = E/U_0$ 的变化关系. 红色的点线表示实验测得的等离激元在台阶势垒处的反射率. 黄色的区域代表电子带间 (interband) 的跃迁区域, 在这个区域内由于较大的耗散无法观测到等离激元^[53]

以上的研究证实了单电子在台阶势垒处的量子透射和反射会影响到等离激元波在势垒处的传播, 那么单电子在势垒处的量子行为是否能影响到等离激元的激发呢? 石墨烯局域等离激元最早是由 Ju 等人在刻蚀成微米级的石墨烯条带中观测到的^[60], 此时电荷完全局域在石墨烯条带中, 微米级条带为等离激元的激发提供必要的波矢. 而对于周期性台阶势垒而言, 电荷由于在势垒处有一定的几率被反射, 此时电荷将部分局域在周期性势垒中, 当改变栅压时, 可以调节载流子的能量, 从而可以调控载流子

在周期性势垒中的局域性. 曾长淦课题组同时研究了对周期性势垒中石墨烯等离激元激发的调控^[53], 实验测试结果如图 7 所示.

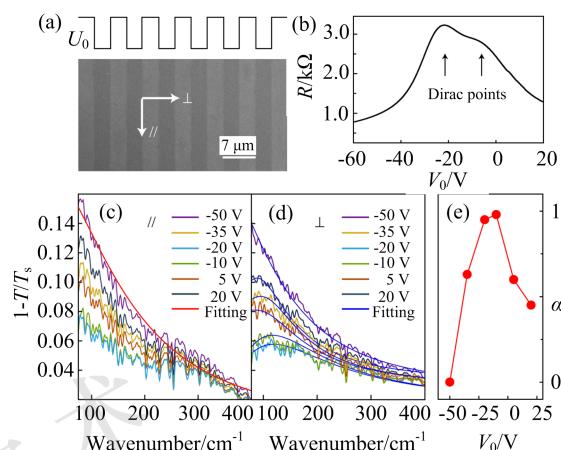


图 7 石墨烯周期性势垒中等离激元激发的量子调控. (a) 样品 SEM 图. (b) 样品扫描曲线, -25 V 与 -5 V 处对应样品的两个狄拉克点. (c), (d) 周期性势垒作用下石墨烯在不同栅压下的光吸收谱, 纵坐标为光的吸收系数. (c) 光偏振方向平行于分子条带. (d) 光偏振方向垂直于分子条带. (e) 通过拟合 (d) 图得到的等离激元吸收权重 α 随栅压的变化关系^[53]

由 7(b) 可见, 周期性势垒作用下石墨烯的两个狄拉克点分别在 -25 V 与 -5 V . 光谱的测试结果如 7(c), (d) 所示, 当光的偏振方向平行于分子条带时, 电子无法限制在势垒中, 光吸收始终表现为自由电子的德鲁德吸收, 吸收强度随着掺杂浓度的增加而增加. 当光的偏振方向垂直于势垒时, 光吸收随栅压的变化表现出复杂的行为: 当费米面远离狄拉克点如 -50 V 时, 载流子在台阶势垒处的反射率较低, 处于较自由的状态, 光吸收谱主要体现为自由电子的德鲁德吸收. 当加大栅压时, 费米面降低, 电子在台阶势垒处的反射率增加, 此时, 更多的电子被限制在势垒中, 光的吸收谱体现出等离激元与自由电子吸收的混合. 继续增加栅压, 当费米面处于势垒中时, 如 -20 V 与 -10 V , 此时电子将几乎完全被限制在势垒中, 光吸收谱体现出等离激元的吸收 (100 cm^{-1} 附近). 由以上的结果可见, 通过改变栅压调节石墨烯中载流子在台阶势垒处反射行为可以实现对等离激元吸收权重从 0 到 1 的调节 (如图 7(e) 所示), 实现了等离激元开关效应.

3.5 等离激元对电子的量子相干长度的增强效应

前面提到光照射至金属微结构激发等离激元的

过程中,光子与等离激元耦合使得光子的量子特性保持不变.那么,等离激元作为电子的集体振荡,在其与单电子的耦合过程中,是否会影响单个电子的量子特性呢?中国科学技术大学曾长淦课题组首次研究了金属纳米颗粒(AuNPS)与石墨烯近邻体系中等离激元与电子的耦合作用对石墨烯电子量子性质的影响,他们观测到了等离激元对传导电子的相干长度的增强效应^[61].测试器件的示意图如图8(a)所示,他们将金属纳米颗粒阵列放置在石墨烯上,为了避免金属与石墨烯之间的电荷转移,中间用2 nm Al₂O₃隔开^[62],图8(b)给出了金纳米颗粒的光吸收谱,等离激元的吸收峰在550 nm.实验所用激光的波长为532 nm,接近于等离激元的共振波长.图8(c)为T=1.5 K时实验测得的样品的相对电导($\Delta\sigma = \sigma(B) - \sigma(0)$)随磁场的变化曲线.当样品置于垂直与石墨烯的磁场时,根据电磁学理论,电子在磁场中将会受到洛伦兹力的影响,产生回旋运动.回旋运动会增加电子在运动过程中的散射,导致电阻增加,产生正磁阻效应.而实验测得在磁场B=0处有一个尖谷,即随着磁场的增加,电导率增加,是一种负磁阻效应,这种负的磁阻来源于传导电子的弱局域化^[63-65].弱局域化是时间反演路径的传导电子分波干涉,结果是使电子更易于待在原来的位置,导致电阻增加.当加入垂直方向的磁场后,磁场将对弱局域化效应进行减弱,从而导致电阻减小,产生负磁阻效应.因此图8(c)测到在B=0附近的尖谷即负磁阻效应是低温下传导电子量子特性的体现,其中负磁阻效应的强弱很大程度上可以用来衡量传导电子的量子相干长度.

图8(c)比较了打入532 nm的激光和不打光时的弱局域化负磁阻效应,可以看到打光的负磁阻效应较不打光更强,且强度随着激光功率的增加而增加.为了研究这种打光导致的弱局域化效应的增强的来源,他们分别做了激光波长为1064 nm(远离等离激元共振峰)和激光波长为532 nm照射在没有金颗粒的石墨烯样品的两个对照实验,均没有观测到负磁阻效应的增强.根据以上的对照实验,他们将前面打光引起的弱局域化效应的增强归结于金颗粒等离激元的近邻效应.由于弱局域化来源于传导路径电子的分波干涉,弱局域化的强弱主要由电子的相位相干长度决定,因此以上实验中观测到的弱局域化的增强可能由于临近的金颗粒等离激元增强了

电子的量子相干长度.为了将电子的各种特征长度定量化的呈现出来,他们对实验数据进行了拟合,利用公式^[63,65]:

$$\Delta(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\varphi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\varphi + 2B_i}\right) - F\left(\frac{B}{B_\varphi + B_i + B_*}\right) \right] \quad (7)$$

式(7)中其中F为z的函数, $B_{\varphi,i,*} = \hbar/(4eL_{\varphi,i,*}^2)$. L_φ 为相位相干长度, L_i 为谷间弹性散射的长度, L_* 为谷内弹性散射的长度.由图8(c)可以看出,利用公式(7),可以对实验数据进行较好的拟合.通过拟合可以提取出电子以上的几个特征长度随激光功率的变化关系,如图8(d)所示.由图可知,随着激光功率由0 μ W增加至20 μ W,电子相位相干长度 L_φ 由400 nm增加至1100 nm.因此等离激元可以增强电子相位相干长度,且随着等离激元振荡的增强,电子相位相干长度增强越强.

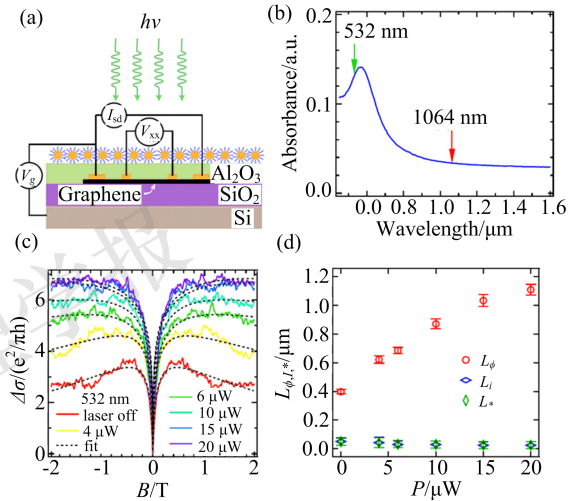


图8 样品示意图与实验测试结果.(a)光照下 AuNPs/Al₂O₃/graphene样品的器件示意图.(b) AuNPs光吸收谱,等离激元吸收峰位550 nm,测试波长为532 nm,对照实验波长为1064 nm.(c)不同光照功率下相对磁致电导随磁场的变化.(d)相位相干长度,谷间弹性散射长度,谷内弹性散射长度对激光功率的变化关系^[61]

对于这种等离激元增强电子相干长度的效应,他们给出了一个唯象的物理模型来说明.当532 nm光照射到样品激发起金颗粒等离激元时,在金颗粒与石墨烯之间将会产生一个较强的近场耦合作用^[66-69],导致在金纳米颗粒下方石墨烯的电子也伴随着在做集体振荡即等离激元.虽然在532 nm的激光下,石墨烯中的等离激元振荡很快衰减^[54],但是

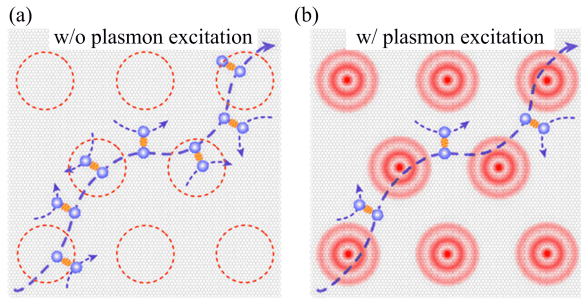


图9 等离子激元增强电子相位相干长度机制.成对的蓝色的实心圆点表示电子在传导过程中的电子-电子散射,蓝色的虚线为电子的传导路径.(a)没有等离子激元激发时传导电子的路径示意图.红色虚线圆圈为金颗粒下对应的石墨烯区域.(b)等离子激元激发时传导电子的路径示意图.红色的环状阴影区域为金颗粒下石墨烯中的等离子激元畴,在等离子激元激发的区域电子-电子散射被抑制^[61]

由于激光持续照射,金颗粒下的石墨烯中可以形成一个稳定存在的等离子激元畴,如图9(b)中红色环状阴影所示.当没有等离子激元激发时,如图9所示,石墨烯电子传导至金颗粒下方时,电子-电子的相互作用对非弹性散射起到主要的贡献;当激发等离子激元时,电子运行至金颗粒下方时,由于金颗粒下方的石墨烯中电子也参与等离子激元的振荡,此时等离子激元-电子耦合作用对非弹性散射起到主要的贡献作用.他们计算了体系中的退相干系数 τ^{-1} ,一个与散射强度相关的物理量.通过计算得出,电子-等离子激元的退相干系数为 $\tau_{e-pl}^{-1} \ll 2.0 \text{ ns}^{-1}$,而通过实验可以确定电子-电子的退相干系数为 $\tau_{e-e}^{-1} > 100 \text{ ns}^{-1}$.由此可见,电子与等离子激元的非弹性散射较电子与电子非弹性散射要低许多.因此对比没有等离子激元激发的情况,激发等离子激元时电子的非弹性散射在金颗粒的下方区域被抑制,电子的相位相干长度增加,从而使得弱局域化效应增强.这种等离子激元-电子耦合对传导电子量子相干性的增益,为探索准粒子间相互作用从而实现非平庸量子效应和设计量子

器件开辟了新视野.

4 总结与展望

本文首先介绍了等离子激元的基本特性包括等离子激元对光波长的压缩效应和电场增强效应以及一些应用的举例,随后重点介绍了近些年来国内外在量子等离子激元方面的一些进展,包括等离子激元的量子纠缠特性,量子尺寸效应,等离子激元在台阶势垒处的反射和量子激发与等离子激元对电子的量子相干长度的增强效应.

近些年来人们对等离子激元量子效应的深入探索揭开了等离子激元研究的新篇章,为等离子激元的应用提供了一些新的思路.例如在增强拉曼方面,当考虑将分辨率提高到更加极致的水平时,量子尺寸效应和隧穿效应将产生非常重要的影响,如何利用这些量子效应,达到更高分辨率的目的还需要更进一步的探索;如在考虑构造更加高密度,高集成的等离子激元光信息回路时,参与等离子激元电子的量子相干性需要考虑在内,此时如何利用这些量子效应在纳米甚至亚纳米的尺度操控光,也需要更多的研究.另一方面,等离子激元强的能量耗散在很大程度上限制了其应用,而量子等离子激元的引入是否可以从根本上考虑或者解决这个问题,仍然有很长的要走.

在材料的选取方面,传统的等离子激元材料主要以贵金属为主.随着2004年石墨烯的发现,二维材料的家族开始发展壮大,成了近几年凝聚态物理的一个重要的研究热点.二维材料,包括石墨烯,过渡金属硫族化合物等具有很多优点如载流子浓度可调,迁移率高,性质稳定等,使他们有望成为新一代低耗散高可调性的量子等离子激元材料.

量子等离子激元打开了等离子激元研究的新局面,有望利用量子效应将等离子激元的应用提高到一个新的阶段.

参 考 文 献

[1] D. A. Iranzo, S. Nanot, E. J. C. Dias, I. Epstein, C. Peng, D. K. Efetov, M. B. Lundberg, R. Parret, J. Osmond, J.-Y. Hong, J. Kong, D. R. Englund, N. M. R. Peres, F. H. L. Koppen, *Science*, **360** (2018), 291.

[2] B. Sharma, R. R. Frontiera, A-I. Henry, R. P. Van Duyne, *Materials Today* **15** (2012), 16-25.

[3] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, *Nature* **391** (1998), 667.

[4] T. Thio, K. M. Pellerin, R. A. Linke, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, *Optics Letters* **26** (2001), 1972.

[5] H. F. Ghaemi, T. Thio, and D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 6779.

- [6] R.Shelby, D.Smith, S.Schultz, *Science* **292** (2001), 5514.
- [7] N. S. Abadeer and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016), 4691.
- [8] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **92** (1953), 609.
- [9] D. Pines, *Phys. Rev.* **92** (1953), 626.
- [10] J. C. Ashley, C. J. Tung, R. H. Ritchie, *Surface Science* **81** (1979), 409.
- [11] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **112** (1958) 1555.
- [12] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106** (1957), 874.
- [13] J. M. Elson, R. H. Ritchie, *Phys. Rev. B* **4**(1971), 4129.
- [14] T. G. Philbin, *New. J. Phys.* **12**(2010), 123008.
- [15] M. S. Tame, K. R. McEnery, S. K. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, M. S. Kim, *Nat. Phys.* **9** (2013), 329.
- [16] S. A. Maier, H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98** (2005), 011101.
- [17] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature*, **424** (2003), 824.
- [18] T. Low, P. Avouris, *ACS Nano*, **8** (2014), 1086.
- [19] V. J. Sorger, R. F. Oulton, R.-M. Ma, X. Zhang, *MRS Bulletin*, **37** (2012), 728.
- [20] X. Xiong, W. H. Sun, Y. J. Bao, Mu Wang*, R. W. Peng*, Cheng Sun, X. Lu, J. Shao, Z. F. Li, and N. B. Ming, *Phys. Rev. B*, **81** (2010), 075119.
- [21] S. C. Jiang, X. Xiong, Y. S. Hu, Y. H. Hu, G. B. Ma, R. W. Peng, C. Sun, and Mu Wang, *Phys. Rev. X*, **4** (2014), 021026.
- [22] X. Huang, R.-W. Peng, and R. Fan, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010), 243901.
- [23] R. Fan, R.-W. Peng, X. Huang*, J. Li, Y. Liu, Q. Hu, M. Wang*, and X. Zhang, *Adv. Mater.*, **24** (2012), 1980.
- [24] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 1983.
- [25] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26** (1974), 163.
- [26] D. L. Jeanmaire, R. P. Vanduyne, *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.*, **1** (1977), 84.
- [27] H. X. Xu, E. J. Bjerneld, M. Kall, L. Borjesson, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999), 4357.
- [28] H. X. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, P. Apell, *Phys. Rev. E*, **62** (2000), 4318.
- [29] P. G. Etchegoin, E. C. Leru, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008), 6079.
- [30] J.-W. Hu, Y. Zhang, J.-F. Li, Z. Liu, B. Ren, S.-G. Sun, Z.-Q. Tian, T. Lian, *Chem. Phys. Lett.*, **408** (2005), 354.
- [31] L. Lu, G. Sun, H. Zhang, H. Wang, S. Xi, J. Hu, Z.-Q. Tian, R. Chen, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004), 1005.
- [32] Z. Q. Tian, B. Ren, J. F. Li, Z. L. Yang, *Chem. Commun.* **264** (2007), 3514.
- [33] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. Li, X. Zhou, F. Fan, W. Zhang, Z. Zhou, D. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nature*, **464** (2010), 392.
- [34] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000), 131.
- [35] M. S. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), 3130.
- [36] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, *Opt. Commun.*, **183** (2000), 333.
- [37] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. L. Ertl, *Electronchemistry Jpn.*, **68** (2000), 942.
- [38] R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, *Nature*, **498** (2013), 82.
- [39] S. Jiang, Y. Zhang, R. Zhang, C. Hu, M. Liao, J. L. Yang, Z. C. Dong, J. G. Hou, *Nat. Nano.*, **10** (2015), 865.
- [40] E. Altewischer, M. P. Van Exter, J. P. Woerdman, *Nature*, **418** (2002), 304.
- [41] S. Fasel, F. Robin, E. Moreno, D. Erni, N. Gisin, H. Zbinden, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 110501.
- [42] S. Fasel, M. Halder, N. Gisin, H. Zbinden, *New J. Phys.*, **8** (2006), 13.
- [43] X. F. Ren, G. P. Guo, Y. F. Huang, C. F. Li, G. C. Guo, *Europhys. Lett.* **76** (2006), 753.
- [44] J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne, *Nature*, **483** (2012), 421.
- [45] Z. Yuan, S. Gao, *Phys. Rev. B*, **73**(2006), 155411.
- [46] R. C. Jaklevic, J. Lambe, M. Mikkor, W. C. Vassell, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1971), 88.
- [47] S. Thongrattanasiri, A. Manjavacas, F. J. Garcia de Abajo, *ACS Nano*, **6** (2012), 1766.
- [48] L. Mao, Z. P. Li, B. Wu, H. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009), 243102.
- [49] Kevin J. Savage, Matthew M. Hawkeye, Ruben Esteban, Andrei G. Borisov, Javier Aizpurua, Jeremy J. Baumberg, *Nature*, **491** (2012), 574.
- [50] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, J. Aizpurua, *Nature Commun.*, **3** (2012), 825.
- [51] S. F. Tan, L. Wu, J. K. W. Yang, P. Bai, M. Bosman, C. A. Nijhuis, *Science*, **343** (2014), 496.
- [52] J. Baltazar, H. Sojoudi, S. A. Paniagua, J. Kowalik, S. R. Marder, L. M. Tolbert, S. Graham, C. L. Henderson, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012), 19095.
- [53] D. Wang, X. Fan, X. Li, S. Dai, L. Wei, W. Qin, F. Wu, H. Zhang, Z. Qi, C. Zeng, Z. Zhang and J. G. Hou, *Nano Letters*, **18** (2018), 1373.
- [54] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenovi, S. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Z. Elorza, N. Camara, F. Javier García de Abajo, R. Hillenbrand, F. H. L. Koppens, *Nature*, **487** (2012), 77.
- [55] Fei, Z., Rodin, A. S., Andreev, G. O., Bao, W., McLeod, A. S., Wagner, M., Zhang, L. M., Zhao, Z., Thiemens, M.,

- Dominguez, G., Fogler, M. M., Castro Neto, A. H., Lau, C. N., Keilmann, F. & Basov, D. N. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature*, **487** (2012), 82.
- [56] Z.Fei, A. S.Rodin, W.Gannett, S.Dai, W.Regan, M.Wagner, M. K.Liu, A. S.McLeod, G.Dominguez, M.Thiemens, A. H. Castro Neto, F.Keilmann, A.Zettl, R.Hillenbrand, M. M.Fogler, D. N.Basov, *Nature Nanotech.*, **8** (2013), 821.
- [57] J. Chen, M. L.Nesterov, A. Y. Nikitin, S. Thongrattanasiri, P. Alonso-Gonzalez, T. M.Slipchenko, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, I. Crassee, F. H. L. Koppens, L. Martin-Moreno, F. Javier García de Abajo, A. B. Kuzmenko, R. Hillenbrand, *Nano Lett.*, **13**(2013), 6210.
- [58] P. Alonso-González, A. Y. Nikitin, F. Golmar, A. Centeno, A. Pesquera, S. Vélez, J. Chen, G. Navickaite, F. Koppens, A. Zurutuza, F. Casanova, L. E. Hueso, R. Hillenbrand, *Science*, **344** (2014), 1369.
- [59] M. B. Lundeberg, Y. Gao, R. Asgari, C. Tan, B. V. Van Duppen, M. Autore, P. Alonso-Gonzalez, A. Woessner, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Hillenbrand, J. Hone, M. Polini, F. H. L. Koppens, *Science*, **357** (2017), 187.
- [60] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. A. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature Nanotech.*, **6**(2011), 630.
- [61] G. Cheng, W. Qin, M.-H. Lin, L. Wei, X. Fan, H. Zhang, S. Gwo, C. Zeng, J. G. Hou, Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **119** (2017), 156803.
- [62] A. Hoggard, L.-Y. Wang, L. Ma, Y. Fang, G. You, J. Olson, Z. Liu, W.-S. Chang, P. M. Ajayan, S. Link, *ACS Nano*, **7** (2013), 11209.
- [63] D.-K. Ki, D. Jeong, J.-H. Choi, H.-J. Lee, K.-S. Park, *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 125409.
- [64] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, A. K. Savchenko, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 056802.
- [65] X. Hong, K. Zou, B. Wang, S.-H. Cheng, J. Zhu, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 226602.
- [66] R. W. Rendell, D. J. Scalapino, B. Mühlshlegel, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1746.
- [67] R. W. Rendell, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B*, **24** (1981), 3276.
- [68] R. Ruppin, *Surf. Sci.*, **127**(1983), 108.
- [69] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Chem. Rev.* **111** (2011), 3913