



有机半导体/金属杂化纳米结构中的强耦合相互作用及超快动力学特性

王 卫^{1,2*}, 张 红^{1,2*}

¹四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064; ²四川大学高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065

摘要:有源表面等离光子学(active plasmonics)是目前表面等离光子学研究的一个重要分支,其基本思想是利用“增益”物质和纳米金属结构相结合形成杂化金属纳米结构,从而克服表面等离光子体激元(surface plasmon polariton, SPP)的耗散问题以及实现对 SPP 光子的外部操作和调制。本文主要针对有机半导体/金属杂化纳米结构,介绍其相关研究成果。结合色散补偿的光谱相干法和超快泵浦-探测瞬态光谱测量技术,分析了 J-凝聚/光栅杂化金属纳米结构的静态和瞬态光学特性,揭示了 X-SPP 的强耦合过程中的相干和非相干相互作用通道,杂化能态的 sub/super-radiance 现象,以及有机半导体染料中的激子和 SPP 之间的瞬态相干能量交换过程:“拉比”振荡。实现了 10 fs 量级的 SPP 光学特性的外部相干调制。

关键词:表面等离光子体激元; 杂化纳米结构; 强耦合; 超快激光光谱

中图分类号: O485; O53

文献标志码: A

Strong coupling and ultrafast dynamics in organic semiconductor/metal hybrid nanostructures

Wei Wang^{1,2*} and Hong Zhang^{1,2*}

¹College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China; ²Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract: Active plasmonics, as an important branch of Plasmonics, is growing rapidly over the last decades. The main principle of active plasmonics is to combine surface plasmon polaritons (SPPs) with ‘active’ materials to compensate intrinsic weak optical nonlinearities and short propagation lengths of SPPs, so that external manipulation and coherent control of SPPs can be realized. Here, we give a brief review of the studies in the area of active plasmonics. In particular, we focus on hybrid J-aggregate/metal nanostructures consisting of J-aggregate excitons and surface plasmon polaritons supported by metallic nanostructures. Two experimental methods: chirp-compensated spectral interferometry and nonlinear pump-probe spectroscopy are introduced. The strong coupling between J-aggregate excitons and SPPs is studied in detail by probing both the static optical properties and ultrafast dynamics of the strongly coupled X-SPP systems. The results reveal that two different energy transfer channels: a coherent resonant dipole-dipole interaction and an incoherent exchange of photons, are coexisting in the hybrid system. Coherent energy exchange, that is, Rabi oscillations between the excitonic and the SPP systems in real time are also investigated. It is found that coherent X-SPP population transfer induces transient oscillations in exciton density, leading to a periodic modulation of the normal mode splitting and thus optical nonlinearity on a 10 fs time-scale.

收稿日期: 2016-11-04; 收到修改稿日期: 2016-12-24

*E-mail: w.wang@scu.edu.cn, hongzhang@scu.edu.cn

Keywords: surface plasmon polaritons; hybrid nanostructures; strong coupling; ultrafast spectroscopy

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.02.004

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(2): 161–171

1 研究背景——杂化纳米结构中的强耦合

随着现代科学技术、特别是微加工技术的发展,人们对物质世界的探索逐步延伸到了微观的纳米尺度。在与光波长相近甚至更小(亚波长)的纳米量级范围内,材料表现出很多不同于体材料的独特光学特性。研究纳米尺度内光和物质相互作用特性形成了一门新兴的前沿学科——纳米光学。纳米光学的核心问题之一是研究如何实现在纳米或亚纳米尺度内对光(或光子)的控制和传播,这对新型纳米光子器件向低维度、小尺寸和高集成化方向发展有着重要的意义。

金属纳米结构激发的表面等离子激元(surface plasmon polariton, SPP)是光子和金属表面电子耦合形成的杂化波^[1-4],它能够将入射到其表面的光子束缚在亚波长的纳米范围之内,从而为实现亚波长范围内对光子的操控提供了可能性。SPP 对光的超强局域化能力使得金属纳米结构在超分辨成像^[4-7]、生物传感^[8-12]、能量存储^[13-15]以及超材料^[16]等各个领域内具有非常广阔的应用前景。因此,基于 SPP 的表面等离子体光子学(plasmonics)已经成为纳米光学领域的一个十分重要的前沿学科。

虽然金属纳米结构能够将入射光子以 SPP 的形式局域在亚波长的纳米尺度,但是由于金属本身的欧姆损耗较大,SPP 的传播受到了很大的限制。并且由于 SPP 的“类光子”特性,导致其非线性效应非常微弱,因此很难实现对 SPP 的外部光调制。解决上述问题的一个有效途径就是将金属纳米结构和一些“增益物质”相结合,如有机或无机半导体材料,形成“杂化”金属纳米结构。通过 SPP 和“增益物质”的相互作用,可以补偿 SPP 传播过程中的能量损耗,甚至可以实现对 SPP 的放大。更重要的是 SPP 的非线性效应可以得到增强,从而实现对 SPP 的相干操作和调制。该研究领域被称为“有源表面等离子体光子学(active plasmonics)”。杂化金属纳米结构在超快全光开关^[17-20]、单光子晶体管^[21]以及纳米激光^[22-24]等有源表面等离子体光子器件的设计中具有广阔的应用前景。

在杂化金属纳米结构中,当 SPP 和“增益物质”

之间的相互能量大于二者的衰减速率时,二者发生“强耦合相互作用(Strong coupling)”。由于强耦合属于“相干”相互作用过程,其直接和光与物质相互作用中的相干现象,如受激辐射、增益放大等相关联,这对于实现纳米尺度的光放大、相干操控以及调制至关重要。因此,SPP 和“增益物质”之间强耦合是有源表面等离子体光子学研究的重要方向之一。目前,普遍采用的“增益物质”主要为有机或无机半导体材料。其中,典型的无机半导体材料包括半导体量子阱^[25]和量子点^[26]。Vasa 等人将周期金属光栅结构和砷化镓量子阱(GaAs quantum wells)相结合,研究了 SPP 和量子阱中激子的强耦合相互作用。通过测量角度分辨的反射光谱,发现了 50 meV 的耦合能量,如图 1(a)所示。Gomez 等人(如图 1(b)所示)利用全反射棱镜激发的方式,研究了银膜表面激发的 SPP 和硒化镉量子点(CdSe quantum dots)的强耦合相互作用。通过测量常温下的反射谱,观测到了 112 meV 的耦合能级分裂。和无机半导体材料相比,有机半导体材料一般具有较大的偶极子动量,和 SPP 的强耦合时往往表现出较大的耦合能量。因此,有机半导体材料也普遍用来和金属纳米结构相结合,以便研究和 SPP 的强耦合相互作用。比如半导体荧光染料分子 Rhodamine 6G^[27-31]、光致变色分子^[32]以及其它染料分子^[33-34]。

另一种有机半导体材料:J-凝聚染料分子,由于其共振吸收具有较大的振子强度,更容易和 SPP 产生耦合相互作用。因此,金属纳米结构和有机 J-凝聚染料分子相结合组成的杂化纳米结构成为了有源表面等离子光子器件领域研究的热点^[20, 25-26, 32, 35-39]。德国奥尔登堡大学 C. Lienau 研究组在 J-凝聚/金属杂化纳米结构方面做了一系列深入的工作。本文着重介绍 C. Lienau 教授研究组在杂化金属纳米结构中的强耦合方面的研究。首先介绍 J-凝聚/金属光栅杂化纳米结构及其制备过程;接着介绍静态光谱和瞬态光谱学表征的技术手段:高精度色散补偿相技术和泵浦-探测瞬态光谱技术;然后介绍上述技术在杂化金属纳米结构光学性能表征方面的应用;着重介绍 J-凝聚/金属光栅杂化纳米结构的静态光谱特性以及 J-凝聚半导体分子和 SPP 强耦合相互作用的超快动力学特性。

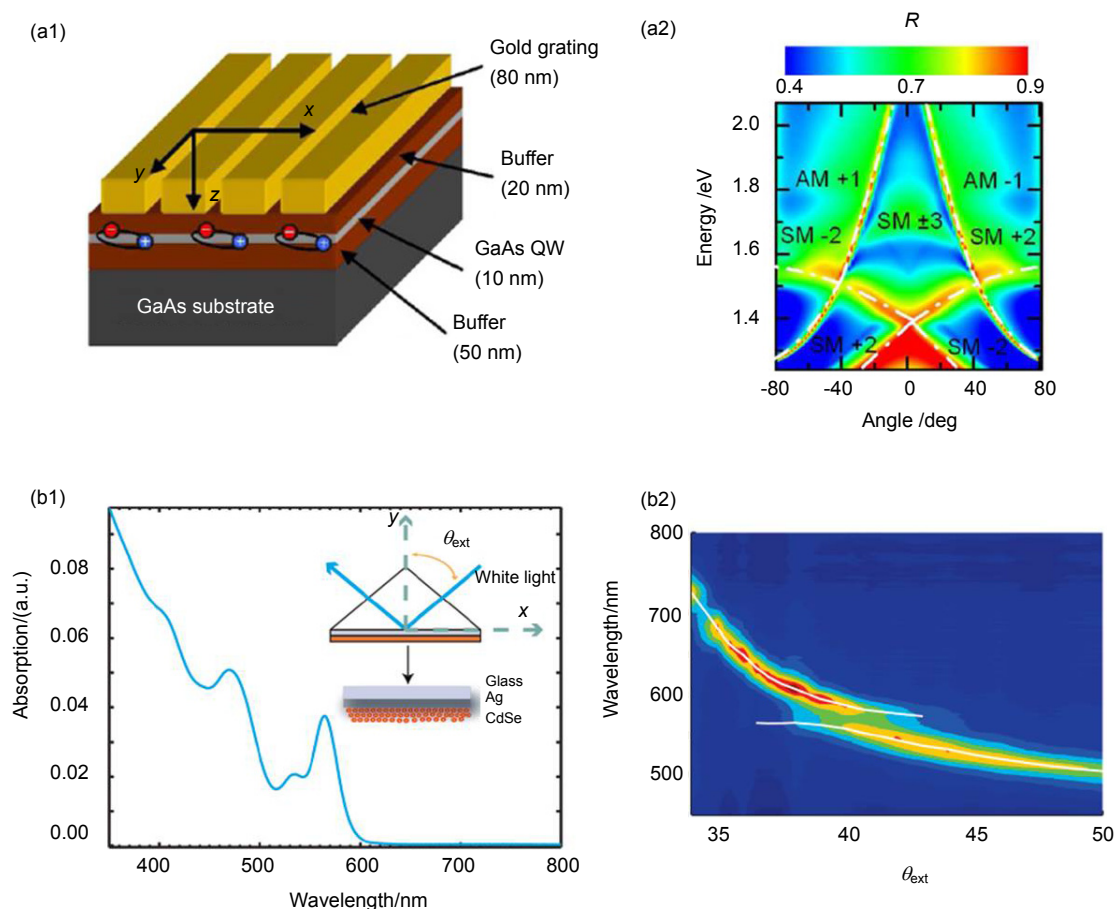


图 1 (a1) 无机半导体量子阱-金属杂化纳米结构示意图。(a2) 角度分辨的远场反射谱的计算值, 其中空气-金属界面激发的 SPP 用 AM 表示, 半导体-金属界面激发的 SPP 用 SM 表示。(b1) 硒化镉量子点-银膜杂化结构以及全反射激发实验装置示意图, 蓝色曲线表示正入射情况下的吸收谱线。(b2) 测量得到的角度分辨的反射谱。图中结果来自文献[25]和[26]。

Fig. 1 (a1) Schematic of the metal-semiconductor hybrid structure consisting of a gold nanoslit grating deposited on a GaAs QW. (a2) Calculated angle-resolved far-field reflectivity spectra of this structure. Dispersion relations for different AM and SM SPP resonances are indicated as dashed lines. (b1) Normal incidence absorption spectrum of a CdSe film, ~25 nm in thickness spin coated onto a glass slide. (b2) Reflectivity spectra plotted as a function of the angle of incidence external to the prism (right). Reproduced with permission from Ref. [25-26].

2 J-凝聚/金属光栅杂化纳米结构

研究所采用的有机染料分子为 2,2'-dimethyl-8-phenyl-5,6,5',6'-dibenzothiacarbocyanine chloride (Hayashibara Biochemicals Laboratories, Inc.)。该染料分子的单体在溶液中会相互耦合, 形成 J-凝聚, 分子式如图 2(a)所示。J-凝聚状态下的电子-空穴对形成弗伦克尔(Frenkel)激子^[40-41]。其吸收谱线相比染料分子单体出现很大的红移和增强, 如图 2(b)所示。

采用的金属纳米结构是金光栅结构, 如图 2(c)所示。金层的厚度大约为 500 nm。在金表面用聚焦离子束刻蚀法刻蚀宽度为 40 nm、槽深约 50 nm 的纳米沟

槽光栅结构。实验中刻蚀了一系列不同周期的光栅结构, 周期在 400~460 nm 范围内。有机染料分子首先溶解在含有聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、水和甲醇的溶液中, 然后用甩胶的方法将有机染料分子附着在光栅结构表面, 这时有机染料分子会形成 J-凝聚, 分子层的厚度约为 50 nm。J-凝聚/金光栅杂化纳米结构的制作加工工艺相对简单, 其中金光栅纳米结构物理性能稳定。需要注意的是有机染料分子在空气中受到光激发会产生光致漂白效应(photo-bleaching), 因此对杂化结构的静态和超快动力学光谱测量需要在真空中进行。

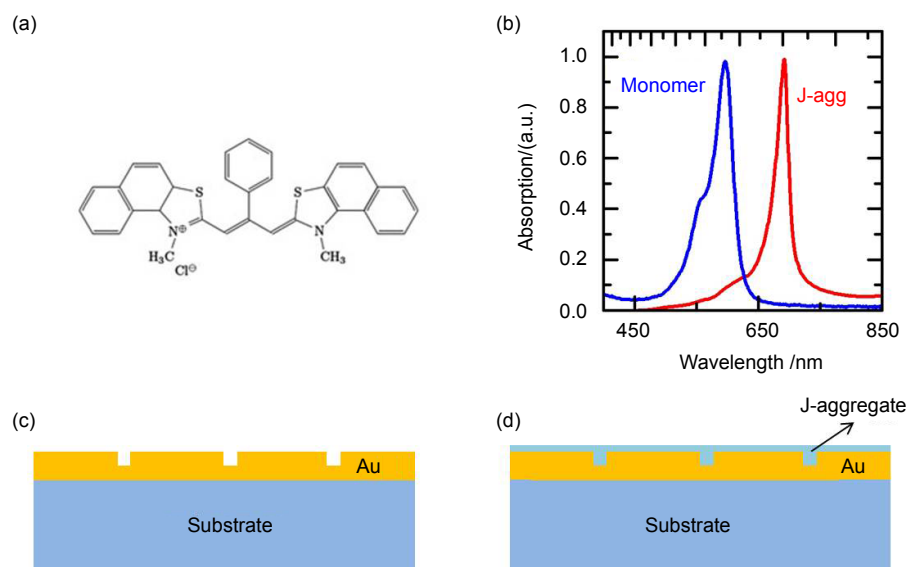


图 2 有机染料分子的分子式(a)及其单体(蓝色)和 J-凝聚(红色)吸收谱线(b). J-凝聚的吸收谱线的半高宽变小并明显红移. (c) 金属纳米光栅结构. (d) J-凝聚/金属光栅杂化纳米结构.

Fig. 2 (a) Molecular structure of J-aggregated dye. (b) Absorption spectra of monomer molecules (blue) and their corresponding J-aggregate form (red) measured at room temperature. (c) Schematic of gold groove array deposited on glass substrate and (d) the hybrid nanostructure consisting of J-aggregate dye film spin-coated on the gold groove array.

3 静态光谱测量：高精度色散补偿相干法

当杂化金属纳米结构中激子和 SPP 之间的耦合作用能量足够大, 即大于激子和 SPP 衰减速率的时候, 杂化系统会处于强耦合相互作用状态, 系统会形成新的杂化能态. 这种强耦合状态反映在静态光谱上为反/透射谱或荧光光谱的谱线分裂, 称为“拉比分裂(Rabi splitting)”. 采用高精度色散补偿相干法(high-precision chirp-compensated spectral interferometry), 可以对杂化纳米结构的反射波进行电场级别的表征, 测量激子-SPP 强耦合的“拉比分裂”并精确量化强耦合相互作用的能量。

光谱相干法(spectral interferometry, SI)最早由 Claude Froehly 引入, 用来测量激光脉冲的相位. 目前, SI 已经成为一种非常强大和灵敏的测量光场相位的光谱技术^[42-43], 其被广泛地应用于超快激光脉冲的表征^[43-44], 锁相技术^[45]以及相位分辨的泵浦-探测光谱测量^[46-47]等领域. 如图 3(a)所示, SI 的基本原理是: 在频域, 将待测电场 $E(\omega)$ 和参考电场 $E_0(\omega)$ 形成干涉, 其中参考电场的幅度和相位是已知的. 光谱仪测量到的

干涉电场的强度是一系列的干涉条纹强度之和, 可以表示为

$$S(\omega) = |E_0(\omega) + E(\omega)|^2 = |E_0(\omega)|^2 + |E(\omega)|^2 + 2\text{Re}[E_0^*(\omega)E(\omega)]. \quad (1)$$

式(1)中的最后一项含有待测电场的相位信息 $\varphi(\omega)$, 且 $\varphi(\omega)$ 正比于 $\cos[\varphi(\omega) - \varphi_0(\omega)]$. 如果参考电场的相位 $\varphi_0(\omega)$ 是已知的, 则 $\varphi(\omega)$ 就可以从测得的干涉条纹中获取。

实际测量中得到的是样品的反射谱, 如图 3(b)所示, 样品放在真空样品室中 (STP-500: Janis Research). 入射光的入射角度通过电动位移台控制, 角分辨率达到 0.2° . 反射光的收集通过电动位移台上固定的旋转台控制. 入射光的聚焦光斑大小为 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. 在样品室外搭建了一个长工作距离的物镜, 样品室内的样品可以通过 CCD 相机进行放大成像, 这样可以保证入射光的聚焦光斑能够覆盖到纳米结构上. 由于两束光经过的光路不同, 各种光学元件, 比如样品室玻璃窗, 透镜, 衰减片等, 引入不同的色散, 因此在参考光路中引入可调介质片, 用来补偿两光束之间的色散. 这样能够保证测量所得的相位信息全部来源于样品本身。

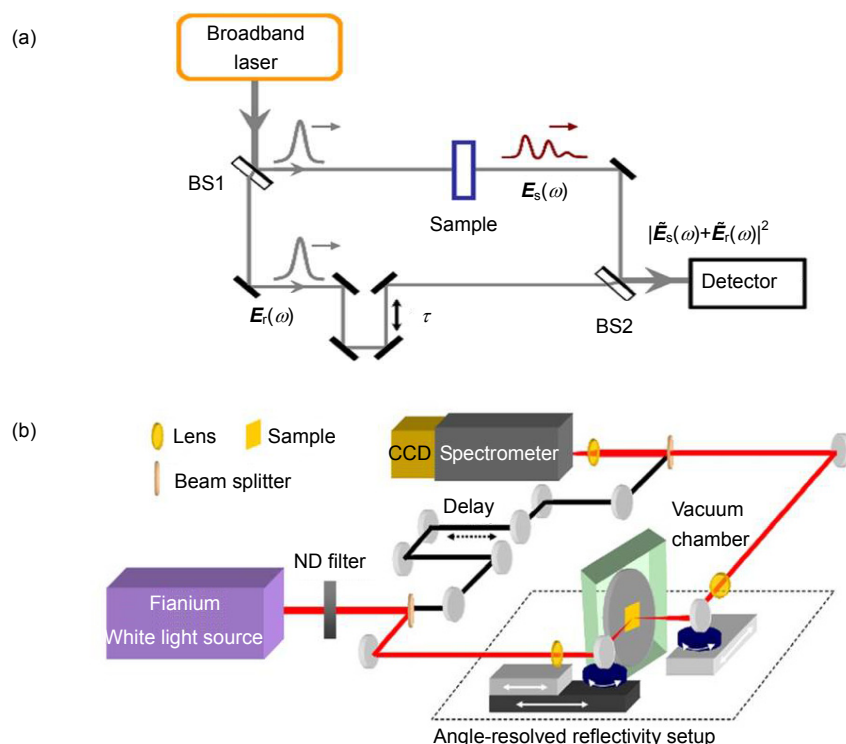


图3 (a) 光谱相干法原理图: 宽波段的激光被第一个分光片分成两束光, 其中一束光通过样品, 另一束则作为参考光, 两束光在第二个分波片上汇合, 然后进入光谱仪。光谱仪测量得到两束光的干涉条纹。(b) 高精度色散补偿相干测量示意图: 宽波段白光光源通过分束器产生两束光, 一束经过样品, 样品放在真空环境中; 光谱仪测量其和另一束参考光的干涉条纹。

Fig. 3 (a) Principle of spectral interferometry setup. The broadband laser pulses are split by the first beam splitter (BS1) and sent through the two arms of a Mach-Zehnder interferometer. The one passing through the sample are modulated by its complex response function. The other beam is the undisturbed delayed reference beam with respect to the sample arm. The two beams are then combined after the second beam splitter (BS2) and sent to the detector where the interfering field intensity is recorded. (b) Schematic of angle-resolved spectral interferometry setup.

4 超快动力学表征: 泵浦-探测瞬态光谱测量

杂化纳米结构中激子-SPP 强耦合的超快动力学过程采用超快泵浦-探测瞬态光谱技术(pump-probe spectroscopy)来研究。泵浦-探测技术是一种常用的瞬态光谱测量技术, 用来研究物质内部的电子跃迁的超快动力学过程。典型的泵浦-探测光路如图4。

其基本思想是将超快激光脉冲分成两束, 其中一束脉冲为泵浦光, 用来激发物质内部的电子跃迁到激发态, 然后用另外一束相对于泵浦光有时间延迟的脉冲, 称为探测光, 来探测泵浦光在某些光学物理量所引起的变化, 比如反射谱、吸收谱线、荧光光谱、拉曼光谱等。泵浦光和探测光之间不同时间延迟下测得的

学过程。

实验采用了反射式角度分辨的泵浦-探测测量平台, 如图5所示。

探测系统采用钛-蓝宝石激光器(Rainbow: Femtolasers or Pulse One: Vteon)产生的亚6 fs的脉冲激光作为光源, 输出频段为650 nm~1000 nm。为了保证激光脉冲到达样品时的时间分辨率, 输出的飞秒激光先经过色散补偿镜(chirped mirror)和棱镜组进行色散预补偿。为了得到高的信噪比, 泵浦光和探测光分别用两个声光调制器(R35085: Gooch & Housego)进行差频调制, 调制频率为1 MHz。泵浦光和探测光的分束比为9: 1。泵浦光中可以引入低通滤波片(SP700、SP750、SP800)来选择激发光的频段。探测光经过延时平台(M535: Physik Instrumente)进行延时控制。利用快速光二极管阵列(OE-200: Femto)安装在光谱仪(Acton

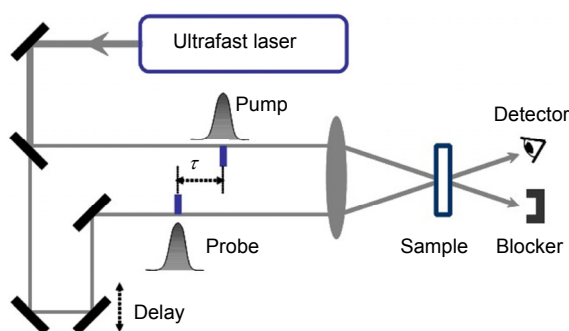


图 4 泵浦-探测光谱测量光路示意图. 宽波段脉冲激光被分光片分为泵浦光(pump)和探测光(probe). 探测光相对泵浦光有时间延迟 τ . 探测光信号随时间延迟的变化强度反映出待测样品的超快动力学性质.

Fig. 4 Schematic of a generic setup for pump-probe measurements. An ultrafast laser is split into pump and probe beams. They are both sent to the sample with the probe delayed by a time of τ . The signal of the probe beam is recorded by a detector as a function of delay to monitor the real-time dynamics of the sample.

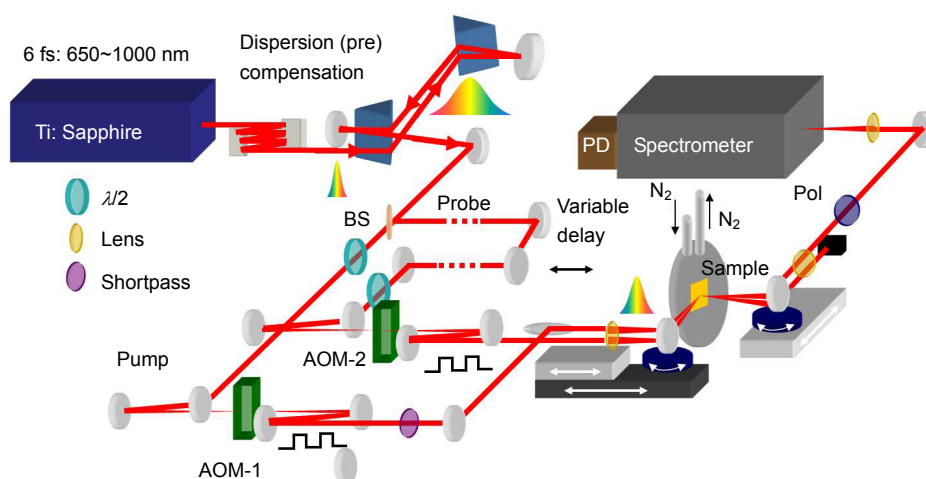


图 5 反射式角度分辨泵浦-探测光谱测量光路示意图. 宽波段脉冲激光输出 6 fs 的脉冲激光, 经过棱镜组和色散补偿镜进行色散预补偿(chirp pre-compensation). 泵浦光和探测光都用声光调制器(AOM)进行调制. 样品固定在真空室内并用液氮冷却. 旋转镜片安装在旋转位移台上, 通过平动位移台的移动可以得到 0.2° 的角分辨率. 安装有二极管阵列(PD)的光谱仪(spectrometer)用来记录探测光随时间延迟(time delay)的强度变化.

Fig. 5 Angle-resolved pump probe setup. The sample is mounted inside a cryostat, which can provide vacuum environment and is cooled with liquid nitrogen or helium. A 6-fs pulse is first compressed using chirped mirrors, a prism compressor and a pulse shaper (not shown) before split into pump and probe. A delay stage is used to delay the probe beam relative to the pump beam. Both beams are modulated using AOMs at different frequencies. The pump beam can be spectrally narrowed by using a short-pass filter. Computer controlled angle tuning platform is used for excitation and detection angle.

SP2500i)上来采集探测光的信号. 光二极管采集到的信号进入锁相放大器(SR830: Stanford Research)进行处理, 其工作频率为声光调制器的差频频率. 探测系统的信噪比达到 10^{-5} .

5 X-SPP 强耦合相互作用及 sub/super-radiance 现象

J-凝聚/光栅杂化纳米结构中, 激子和 SPP 可以看作两个光学谐振子, 它们通过偶极子辐射场进行相互

作用. 通过利用光谱相干技术在电场级别表征了 J-凝聚/光栅杂化纳米结构的光学响应特性, Wang 等人研究了强耦合相互作用对于杂化纳米结构的辐射衰减特性的影响.

当两个谐振子相互靠近的时候, 二者不仅各自向空间辐射能量, 同时还通过各自的辐射场进行相互作用^[48-49]. 如果二者相互作用能量大于各自的辐射衰减速率, 二者就会发生强耦合. 这时, 二者的能量交换存在两个通道^[50-51]: 1) 相干能量交换通道, 它来自于

二者的偶极子场相互作用,在此过程中,辐射场的光学偏振态的相位有确定的关系,因此称为相干相互作用。能量交换导致新的耦合杂化态的形成^[35, 48, 52]。2) 非相干能量交换通道,即其中一个谐振子自发辐射一个光子,然后该光子被另外一个谐振子吸收。两种通道共同作用,导致两个结果:第一个是系统的能级发生变化,形成新的杂化能级;另外一个杂化能级的辐射衰减特性受到调制,从而出现 sub/super-radiance 现象。Sub/super-radiance 现象对耦合系统的光学性质有着很大的影响,其普遍出现在强耦合相互作用系统中,比如束缚态离子之间^[48]、量子点^[53]、量子阱^[54]之间以及纳米结构中激发的表面等离激元之间^[55-59]等。

所研究的 J-凝聚/光栅杂化纳米结构中, J-凝聚激子和 SPP 的强耦合相互作用存在两个能量交换通道,如图 6(a)所示。

相干能量交换通道表现为“拉比”相互作用能量 $\hbar\Omega_R$ 和系统的“拉比”分裂,产生能量较高的杂化能态 (upper polariton, UP) 和能量较低的杂化能态 (lower polariton, LP)。同时也存在非相干能量交换通道,即

自发辐射的光子通过真空场进行交换,如图 6(a)中黑色实曲线所示。这两个过程对杂化能级辐射衰减的影响可以从测量得到的 UP 和 LP 谱线半高宽上反映出来,如图 6(b)所示。光谱相干测量能够精确得到耦合系统的光学特征参数,比如能级、谱线幅度、半高宽等。在 X 和 SPP 发生共振,即二者能量相同时(31°),杂化能级的半高宽之差达到 20 meV。这说明 UP 的辐射衰减因为强耦合而变大,即发生了 super-radiance 现象,而 LP 则相反,发生了 sub-radiance 现象。观测到的实验现象可以用耦合谐振子模型来解释。通过在耦合谐振子模型中引入非相干项,可以得到 UP 和 LP 的辐射衰减 $\hbar\gamma'$,可以看出在共振情况下,UP 的辐射衰减 (super-radiance) 明显比 LP 的辐射衰减 (sub-radiance) 大,如图 6(c)中实线所示。而 UP 和 LP 退激发效应 $\hbar\gamma^*$ 则遵循 X 和 SPP 强耦合杂化比例分布,如 6(c)中虚线所示。辐射衰减和退激发效应的叠加构成了 UP 和 LP 的半高宽,计算结果非常好地重复了图 6(b)中 UP 和 LP 半高宽的测量值,如蓝色和红色实线所示。

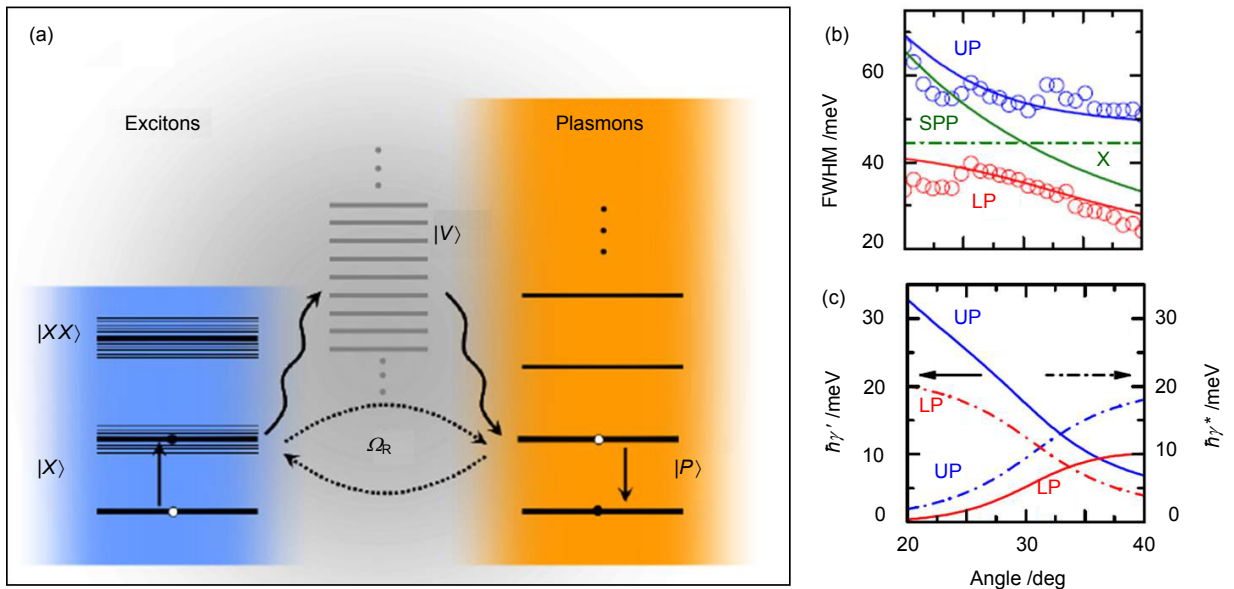


图 6 (a) SPP 和 J-凝聚激子强耦合相互作用示意图。激子看作三能级系统,含有基态、单激子激发态 $|X\rangle$ 和双激子激发态 $|XX\rangle$; SPP 系统用光子模式 $|P\rangle$ 表示,真空连续态表示为 $|V\rangle$;虚线代表相干耦合通道,实线代表非相干耦合通道。(b) 杂化能级 UP 和 LP 随角度变化的谱线半高宽度的实验测量值(圆圈)和计算值(蓝色和红色实线)。绿色实线是 SPP 和 X 色散曲线的计算值。(c) UP 和 LP 布居数衰减 $\hbar\gamma'$ (实线)和退激发效应 $\hbar\gamma^*$ (虚线)的计算值。所示结果来源于文献[17]。

Fig. 6 (a) Schematic of a strongly coupled X-SPP system. The excitonic system is modeled as a three-level system consisting of a ground state, a single exciton state $|X\rangle$ and a biexciton state $|XX\rangle$. The plasmon system is represented as a photonic mode $|P\rangle$. The continuum of vacuum states is denoted as $|V\rangle$. The solid arrows denote the incoherent X-SPP coupling through vacuum field. (b) Spectral widths of the UP/LP modes obtained from experiment (circles) and oscillator model (solid lines). (c) Calculated population damping (solid) and pure dephasing (dash-dot) of the UP (blue) and LP (red). Results are taken from Ref. [17].

利用超快泵浦-探测瞬态光谱技术, 测量 UP 和 LP 的辐射衰减, 直接证实了杂化系统的 sub/super-radiance 现象。通过在泵浦光中引入机械斩波器, 利用光二极管阵列记录探测光反射谱随时间延迟 τ 的变化率 $\Delta R/R = (R_{\text{on}} - R_{\text{off}})/R_{\text{off}}$ 。通过在泵浦光中引入带通滤波片, 可以选择性地激发 UP 和 LP, 测量结果如图 7(a) 和 7(b) 所示。

在共振情况下, 即入射角 $\theta = 31^\circ$, 测量得到的 UP 的辐射衰减时间为 22 fs, 而 LP 的辐射衰减时间则为 55 fs。当在耦合谐振子模型中引入非相干耦合项时, 计算得到的 UP 和 LP 的辐射衰减和测量值吻合得很

好, 如图 7(d) 所示。这就证明了耦合系统中存在相干和非相干两种能量交换通道。

共振情况下杂化能态的 sub/super-radiance 现象在早期无机半导体微腔实验中也观测到^[60-62], 快的衰减时间来源于 UP 向 LP 或更高激子激发态能级的快速散射, 这就导致了由于声子的发射和吸收而产生的激元退激发。既然声子散射速率和 LP 波函数中激子的占比成正比, 这就导致了著名的激元退激发的瓶颈效应^[63]。而这个过程往往在皮秒量级, 远远慢于杂化系统中观测到的几十个飞秒量级。这就说明了由声子导致的散射过程可以忽略。

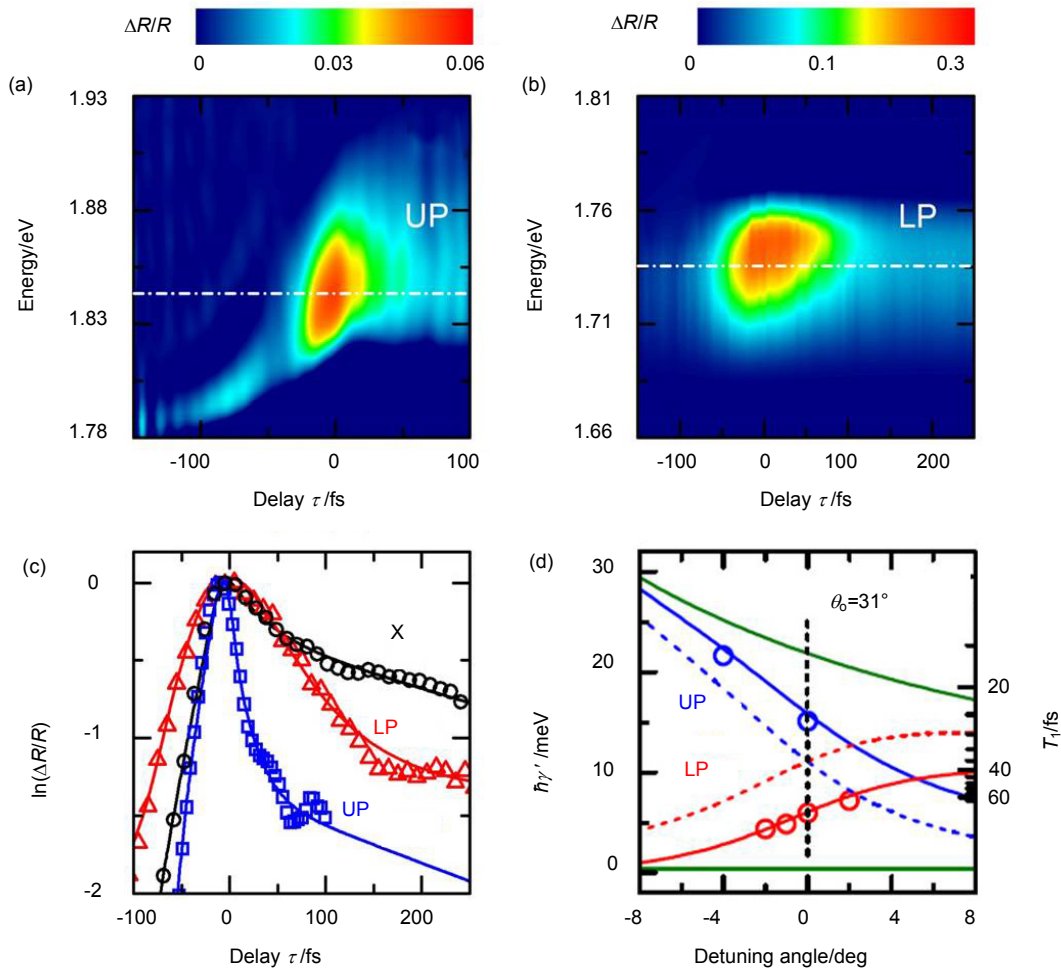


图 7 X-SPP 共振情况下 UP (a) 和 LP (b) 附近探测光反射谱变化率. (c) 共振激发 UP (1.84 eV, 蓝色)、第一激发态激子 (1.8 eV, 黑色) 和 LP (1.74 eV, 红色) 情况下探测光反射谱变化率的测量值 (圆圈、方块和三角) 和拟合值 (实线). (d) 共振激发下 UP 和 LP 辐射衰减在不同入射角度的测量值 (圆圈) 和耦合谐振子模型的计算值 (实线), 虚线代表不考虑非耦合相干项的计算结果, 绿线代表 X 和 SPP 的辐射衰减计算值. 图片摘自文献 [17].

Fig. 7 Time-resolved differential reflectivity signal ($\Delta R/R$) (a) for UP and LP mode (b) for resonant excitation. (c) $\Delta R/R$ dynamics (logarithmic scale) at the X resonance of the bare dye film, and near the LP (1.74 eV) and UP (1.84 eV) resonances of the hybrid structure. (d) Measured polariton population damping term as a function of detuning angle (circles) compared to predictions of the coupled oscillator model (solid). Dashed lines denote the results in the absence of incoherent photon exchange. Green: damping rates of uncoupled X and SPP modes. Results are taken from Ref. [17].

6 杂化系统的超快动力学过程：拉比振荡

利用高时间分辨率(~15 fs)的泵浦-探测瞬态光谱测量技术,观测到了 X-SPP 强耦合相互作用的超快能量交换过程:拉比振荡。

在 J-凝聚/光栅杂化纳米结构中, J-凝聚激子 X 和高度局域化在光栅沟槽周围的 SPP 场发生强耦合相互作用。该强耦合相互作用是通过各自的偶极子辐射场进行能量交换。J-凝聚激子具有较大的偶极子动量 μ_X ,同时 SPP 的局域场增强使得杂化系统具有较大的耦合能量。对于单个 J-凝聚激子,其耦合能量可以表示为

$$\hbar\Omega_R = \mu_X \cdot E_V(r). \quad (2)$$

这里 $E_V(r)$ 是激子所在位置 r 处的场强。在所研究的杂化系统中,有大量的激子和连续态的光子模式相互作用。通过测量角度分辨的静态反射谱,近似得到

系统的杂化能级分裂能量 $2\hbar\Omega_R = 110$ meV。因此,可推算出 X 和 SPP 的相干耦合能量交换周期 $T_R = 2\pi/\Omega_R = 30$ fs。利用非线性光参量放大系统(nonlinear optical parametric amplifier, NOPA)输出亚 6 fs 的激光脉冲,最终得到时间分辨率为 15 fs 的脉冲,测量了杂化系统的超快能量交换过程以及杂化态相干退激发动力学过程。同时发现,宽波段脉冲激光激发下,在 LP 的能级附近测量的探测光反射率的变化出现周期性震荡,如图 8(a)所示。并且在不同角度入射下, X-SPP 耦合强度不同,对应拉比振荡周期不同,如图 8(b)和 8(f)所示。利用密度矩阵的方法可以很好地重复出实验观测值,如图 8(d)所示。值得注意的是,受到泵浦光的激发,激子布居数密度的改变不仅引起 J-凝聚的光致漂白效应,同时也改变拉比振荡周期,从而导致瞬态反射谱变化率的移动。这种变化的周期在 10 fs 量级。也就是说, SPP 和激子的耦合能够实现 SPP 光

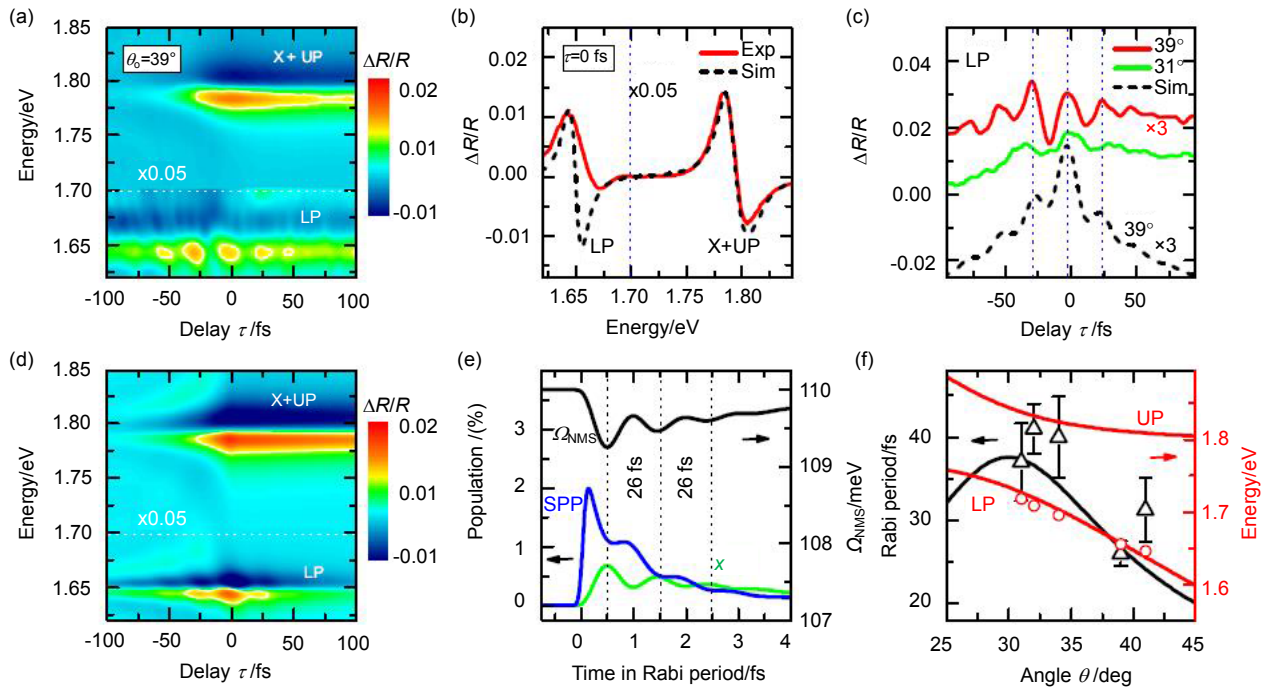


图 8 X-SPP 强耦合系统的拉比振荡. (a) 时序为 15 fs 的超快泵浦光和探测光平行 $\theta=39^\circ$ 入射情况下,在 $p=430$ nm 光栅周期杂化纳米结构上的反射图谱 $(\Delta R/R)(\omega_{pr}, \tau)$ 的测量值. (b) 在 $\tau=0$ 时实验值(红色曲线)和密度矩阵的模拟值(黑色虚线)比较. (c) LP 附近反射谱信号 $\Delta R/R$ 在不同入射角度下的时间演变. (d),(e) $\theta=39^\circ$ 时反射图谱 $(\Delta R/R)(\omega_{pr}, \tau)$ 的模拟值以及 SPP 和 X 布居数动力学特征. (f) 振荡周期的测量值(三角)和模拟值(黑色实线)比较,红色实线代表 UP 和 LP 的共振波长位置的计算值. 图片摘自文献[39].

Fig. 8 Coherent dynamics of X-SPP Rabi oscillations. (a) Measured differential reflectivity map $(\Delta R/R)(\omega_{pr}, \tau)$ for a hybrid structure with $p=430$ nm, recorded using two nearly collinearly propagating 15 fs pulses with time delay τ at an incidence angle of $\theta=39^\circ$. (b) Comparison between measured (solid line) and simulated (dashed line) differential spectra. (c) Time evolution of the $\Delta R/R$ signal near the LP resonance measured at two different angles. (d),(e) Simulated $(\Delta R/R)(\omega_{pr}, \tau)$ map (d) and pump-induced SPP and exciton population dynamics at $\theta=39^\circ$ (e). (f) Comparison between observed (open symbols) and calculated (solid lines, error bars taken as standard deviation of Fourier-transformed $\Delta R(\omega_{pr}, \tau)$ traces) oscillation periods and LP resonance energies. Results are taken from Ref. [39].

子的超快控制, 这对于全光纳米光子电路或器件有非常重要的意义。

7 结 论

本文介绍了杂化纳米金属结构中有关强耦合研究的相关进展, 以及实验上采用的两种光谱学的方法:

1) 静态光谱学的方法, 即色散补偿的光谱相干法; 2) 瞬态光谱学的方法, 即超快泵浦-探测瞬态光谱测量技术。结合两种光谱测量方法, 系统介绍了 J-凝聚/光栅杂化金属纳米结构的静态和瞬态光学特性方面的研究成果。发现了 X-SPP 的强耦合过程中的两个能量交换通道: 相干和非相干相互作用通道。发现了杂化能态的 sub/super-radiance 现象; 重要的是, 利用高分辨率的瞬态泵浦-探测技术, 观测到了激子和 SPP 之间的瞬态相干能量交换过程: “拉比” 振荡, 并且展示了 10 fs 量级的 SPP 光学特性的外部相干调制的方法。这对于有源表面等离光子开关及电路器件具有潜在应用前景和价值。

基金项目

国家自然科学基金(61675139, 11374217, 11474210, 11474207)资助项目。

参考文献

- Guebrou S A, Symonds C, Homeyer E, *et al.* Coherent emission from a disordered organic semiconductor induced by strong coupling with surface plasmons [J]. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(6): 066401.
- Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, *et al.* Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators[J]. *Nature*, 2006, **440**(7083): 508–511.
- Lal S, Link S, Halas N J. Nano-optics from sensing to waveguiding[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(11): 641–648.
- Maier S A, Kik P G, Atwater H A, *et al.* Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides[J]. *Nature Materials*, 2003, **2**(4): 229–232.
- Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit[J]. *Nature Photonics*, 2010, **4**(2): 83–91.
- Tang D L, Wang C T, Zhao Z Y, *et al.* Ultrabroadband superoscillatory lens composed by plasmonic metasurfaces for subdiffraction light focusing[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, **9**(6): 713–719.
- Ma Renmin, Oulton R F, Sorger V J, *et al.* Room-temperature sub-diffraction-limited Plasmon laser by total internal reflection[J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(2): 110–113.
- Lee K S, El-Sayed M A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of Plasmon response to size, shape, and metal composition[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(39): 19220–19225.
- Kneipp K, Wang Yang, Kneipp H, *et al.* Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Physical Review Letters*, 1997, **78**(9): 1667–1670.
- Nie Shuming, Emery S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, **275**(5303): 1102–1106.
- Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, **54**(1–2): 3–15.
- Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering and biophysics[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**(18): R597–R624.
- Andrew P, Barnes W L. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polaritons[J]. *Science*, 2004, **306**(5698): 1002–1005.
- Andrew P, Kitson S C, Barnes W L. Surface-plasmon energy gaps and photoabsorption[J]. *Journal of Modern Optics*, 1997, **44**(2): 395–406.
- Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(12): 911–921.
- Smith E J, Liu Zhaowei, Mei Yongfeng, *et al.* Combined surface Plasmon and classical waveguiding through metamaterial fiber design[J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(1): 1–5.
- Wang Wei, Vasa P, Pomraenke R, *et al.* Interplay between strong coupling and radiative damping of excitons and surface Plasmon polaritons in hybrid nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(1): 1056–1064.
- Dintinger J, Robel I, Kamat P V, *et al.* Terahertz all-optical molecule-Plasmon modulation[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(13): 1645–1648.
- MacDonald K F, Sámsón Z L, Stockman M I, *et al.* Ultrafast active plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, **3**(1): 55–58.
- Vasa P, Pomraenke R, Cirmi G, *et al.* Ultrafast manipulation of strong coupling in metal-molecular aggregate hybrid nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(12): 7559–7565.
- Chang D E, Sørensen A S, Demler E A, *et al.* A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons[J]. *Nature Physics*, 2007, **3**(11): 807–812.
- Bergman D J, Stockman M I. Surface Plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(2): 027402.
- Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, *et al.* Demonstration of a spaser-based nanolaser[J]. *Nature*, 2009, **460**(7259): 1110–1112.
- Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, *et al.* Plasmon lasers at deep subwavelength scale[J]. *Nature*, 2009, **461**(7264): 629–632.
- Vasa P, Pomraenke R, Schwieger S, *et al.* Coherent exciton-surface-plasmon-polariton interaction in hybrid metal-semiconductor nanostructures[J]. *Physical Review Letters*, 2008, **101**(11): 116801.
- Gómez D E, Vernon K C, Mulvaney P, *et al.* Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(1): 274–278.
- Hakala T K, Toppari J J, Kuzyk A, *et al.* Vacuum Rabi splitting and strong-coupling dynamics for surface-Plasmon polaritons and rhodamine 6G molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2009, **103**(5): 053602.
- Väkeväinen A I, Moerland R J, Rekola H T, *et al.* Plasmonic surface lattice resonances at the strong coupling regime[J].

- Nano Letters*, 2014, **14**(4): 1721–1727.
- 29 Cade N I, Ritman-Meer T, Richards D. Strong coupling of localized plasmons and molecular excitons in nanostructured silver films[J]. *Physical Review B*, 2009, **79**(24): 241404.
 - 30 Rodriguez S R K, Rivas J G. Surface lattice resonances strongly coupled to rhodamine 6G excitons: tuning the Plasmon-exciton-polariton mass and composition[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(22): 27411–27421.
 - 31 Shi L, Hakala T K, Rekola H T, *et al.* Spatial coherence properties of organic molecules coupled to plasmonic surface lattice resonances in the weak and strong coupling regimes[J]. *Physical Review Letters*, 2014, **112**(15): 153002.
 - 32 Schwartz T, Hutchison J A, Genet C, *et al.* Reversible switching of ultrastrong light-molecule coupling[J]. *Physical Review Letters*, 2011, **106**(19): 196405.
 - 33 Valmorra F, Bröll M, Schwaiger S, *et al.* Strong coupling between surface plasmon polariton and laser dye rhodamine 800[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(5): 051110.
 - 34 Baieva S V, Hakala T K, Toppari J J. Strong coupling between surface plasmon polaritons and sulforhodamine 101 dye[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**(1): 191.
 - 35 Dintinger J, Klein S, Bustos F, *et al.* Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays[J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(3): 035424.
 - 36 Bellessa J, Bonnand C, Plenet J C, *et al.* Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2004, **93**(3): 036404.
 - 37 Sugawara Y, Kelf T A, Baumberg J J, *et al.* Strong coupling between localized plasmons and organic excitons in metal nanovoids[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(26): 266808.
 - 38 Schlather A E, Large N, Urban A S, *et al.* Near-Field mediated plexcitonic coupling and giant Rabi splitting in individual metallic dimers[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(7): 3281–3286.
 - 39 Vasa P, Wang Wei, Pomraenke R, *et al.* Real-time observation of ultrafast Rabi oscillations between excitons and plasmons in metal nanostructures with J-aggregates[J]. *Nature Photonics*, 2013, **7**(2): 128–132.
 - 40 Fidler H, Terpstra J, Wiersma D A. Dynamics of frenkel excitons in disordered molecular aggregates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, **94**(10): 6895–6907.
 - 41 van Burgel M, Wiersma D A, Duppen K. The dynamics of one-dimensional excitons in liquids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, **102**(1): 20–33.
 - 42 Froehly C, Lacourt A, Viénot J C. Time impulse response and time frequency response of optical pupils.: experimental confirmations and applications[J]. *Nouvelle Revue d'Optique*, 1973, **4**(4): 183–196.
 - 43 Piasecki J, Colombeau B, Vampouille M, *et al.* Nouvelle méthode de mesure de la réponse impulsionnelle des fibres optiques[J]. *Applied Optics*, 1980, **19**(22): 3749–3755.
 - 44 Reynaud F, Salin F, Barthelemy A. Measurement of phase shifts introduced by nonlinear optical phenomena on subpicosecond pulses[J]. *Optics Letters*, 1989, **14**(5): 275–277.
 - 45 Scherer N F, Carlson R J, Matro A, *et al.* Fluorescence-detected wave packet interferometry: time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, **95**(3): 1487–1511.
 - 46 Tokunaga E, Terasaki A, Kobayashi T. Induced phase modulation of chirped continuum pulses studied with a femtosecond frequency-domain interferometer[J]. *Optics Letters*, 1993, **18**(5): 370–372.
 - 47 Geindre J P, Audebert P, Rousse A, *et al.* Frequency-domain interferometer for measuring the phase and amplitude of a femtosecond pulse probing a laser-produced plasma[J]. *Optics Letters*, 1994, **19**(23): 1997–1999.
 - 48 DeVoe R G, Brewer R G. Observation of superradiant and subradiant spontaneous emission of two trapped ions[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **76**(12): 2049–2052.
 - 49 Hettich C, Schmitt C, Zitzmann J, *et al.* Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules[J]. *Science*, 2002, **298**(5592): 385–389.
 - 50 Akram U, Ficek Z, Swain S. Decoherence and coherent population transfer between two coupled systems[J]. *Physical Review A*, 2000, **62**(1): 013413.
 - 51 Schmid S I, Evers J. Interplay of vacuum-mediated inter- and intra-atomic couplings in a pair of atoms[J]. *Physical Review A*, 2010, **81**(6): 063805.
 - 52 Dahmen C, Schmidt B, von Plessen G. Radiation damping in metal nanoparticle pairs[J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(2): 318–322.
 - 53 Chen Y N, Chuu D S, Brandes T. Current detection of superradiance and induced entanglement of double quantum dot excitons[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(16): 166802.
 - 54 Hübner M, Kuhl J, Stroucken T, *et al.* Collective effects of excitons in multiple-quantum-well Bragg and anti-Bragg structures[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **76**(22): 4199–4202.
 - 55 Ropers C, Park D J, Stibenz G, *et al.* Femtosecond light transmission and subradiant damping in plasmonic crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2005, **94**(11): 113901.
 - 56 Wang Hui, Brandl D W, Le Fei, *et al.* Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure[J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(4): 827–832.
 - 57 Choi W B, Chung D S, Kang J H, *et al.* Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(20): 3129–3131.
 - 58 Sonnefraud Y, Verellen N, Sobhani H, *et al.* Experimental realization of subradiant, superradiant, and Fano resonances in ring/disk plasmonic nanocavities[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(3): 1664–1670.
 - 59 Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A, *et al.* The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials[J]. *Nature Materials*, 2010, **9**(9): 707–715.
 - 60 Sermage B, Long S, Abram I, *et al.* Time-resolved spontaneous emission of excitons in a microcavity: behavior of the individual exciton-photon mixed states[J]. *Physical Review B*, 1996, **53**(24): 16516–16523.
 - 61 Bloch J, Marzin J Y. Photoluminescence dynamics of cavity polaritons under resonant excitation in the picosecond range[J]. *Physical Review B*, 1997, **56**(4): 2103–2108.
 - 62 Baumberg J J, Armitage A, Skolnick M S, *et al.* Suppressed polariton scattering in semiconductor microcavities[J]. *Physical Review Letters*, 1998, **81**(3): 661–664.
 - 63 Tassone F, Piermarocchi C, Savona V, *et al.* Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons [J]. *Physical Review B*, 1997, **56**(12): 7554–7563.