

Imaging the Plasmonic Field Distribution of the Gold Nanoring by Two-Color Photoemission Electron Microscopy

Senqing Cai, Boyu Ji, Jingquan Lin, Xiaowei Song*

Ultrafast Optics Laboratory, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: songxiaowei@cust.edu.cn

Received: Dec. 20th, 2019; accepted: Jan. 2nd, 2020; published: Jan. 9th, 2020

Abstract

In this paper, a two-color photoemission electron microscope (PEEM) was used to image the Plasmonic near-field distribution of the gold nanoring samples processed by the electron beam. The two-color experimental method effectively opened the two-color quantum channel, which caused the non-linear order of the emission electrons to be reduced from 3.80 to 1.85, and the photoemission electron increased significantly. The near-field PEEM image shows that the near-field distribution information of the structure is masked because of the strong interference of defect excitation. Further analysis of the non-linear order of the electrons at the defect location reveals that the degree of non-linear decrease of the electrons at the nanoring defect location is significantly lower than that at the non-defective location. The two-color PEEM imaging technology plays an important role in the development of the plasmons near-field imaging.

Keywords

Plasmons, Photoemission Electron Microscope, Gold Nanoring, Two-Color Quantum Channel

双色光发射电子显微镜成像金纳米环等离激元场分布

蔡森清, 季博宇, 林景全, 宋晓伟*

长春理工大学超快光学实验室, 吉林 长春
Email: songxiaowei@cust.edu.cn

收稿日期: 2019年12月20日; 录用日期: 2020年1月2日; 发布日期: 2020年1月9日

*通讯作者。

摘要

本文利用双色 - 光发射电子显微镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)成像了电子束加工的金纳米环样品的等离激元近场分布。利用双色的实验方法有效地打开了双色量子通道,从而导致发射电子的非线性阶次从3.80降低到1.85,并且光辐射电子的产额显著增加。通过近场PEEM图像表明,由于存在缺陷激发的强烈干扰,掩盖了结构的场分布信息。进一步分析缺陷位置处电子非线性阶次,发现纳米环缺陷位置处电子的非线性阶次下降程度显著低于非缺陷处。双色PEEM成像的技术对于等离激元近场成像等相关研究的发展起到推动作用。

关键词

等离激元, 光发射电子显微镜, 金纳米环, 双色量子通道

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

等离激元是外界光和金属内自由电子相互作用的一种振荡模式,具有突破衍射极限和高近场增强等性质,使其在生物医学、光逻辑运算、以及拉曼散射增强等诸多领域得到广泛应用[1] [2] [3]。得益于光刻一系列技术的快速发展,支持产生等离激元的金属纳米结构精确设计并制造出来,例如石门结构、bowtie 结构、和纳米环结构等等[4] [5] [6]。在上述结构中,纳米环结构由于其卓越的特性成为人们对等离激元研究的重点结构之一。纳米环结构对相比于相同直径的纳米盘结构,其对周围介质折射率的灵敏度更高[7];纳米环在腔内可以容纳大量的分子并且可以形成稳定且均匀的电场,在传感领域得到广泛的应用[8];纳米环等离激元共振频率根据纳米环的厚度和直径调谐,在等离激元波导器件领域得到应用[9]。

为了优化乃至拓宽纳米环结构的应用,对金纳米环结构近场的准确表征是极为重要的。如今,许多实验手段被用来实现近场可视化,例如扫描近场光学显微镜、非线性荧光显微镜和泄漏波辐射显微镜等等[10] [11] [12]。上述的实验手段中,近场光学显微镜由于成像过程中需要引入探针,易对光学近场和样品产生损坏;非线性荧光显微镜需要在样品结构表面涂上一层化学材料同样会对等离激元近场造成影响;泄漏波辐射显微镜由于衍射极限的限制,其分辨率相对较低。由于强近场增强,激发等离激元位置的电子发射量显著增加,因此利用纳米结构中等离激元诱导光电子可以成像等离激元的近场[13]。而光发射电子显微镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)是基于光电效应原理通过收集样品表面发射的光电子实现近场成像,具有高时空分辨率、原位成像、无探针和入射光干扰等优势,逐渐成为人们对纳米尺度近场成像的有力工具,被广泛应用于等离激元近场相干控制及动力学演化表征领域[14] [5]。

现在绝大多数利用 PEEM 的实验中都是使用简并光子源,但是单色 PEEM 只能实现对强激发的等离激元表征。金纳米环是利用电子束方式制备出来,利用这种方式由于表面应力不可避免的引入一些缺陷,从而导致在这些位置处产生强度极高的局域等离激元[15]。对于这种具有缺陷结构的样品,强激发的等离激元和较弱的等离激元共同存在于其中,会使得 PEEM 很难表征其等离激元近场分布。这是由于在 PEEM 图像中,通过弱激发等离激元诱导辐射的光电子信号比缺陷激发诱导的光电子信号更弱,因此只会显现

强激发的等离激元场分布，而弱激发的等离激元近场分布通常会丢失[16][17][18]。

解决上述问题的方法是利用双色方法降低发射电子的非线性阶次，增加光辐射电子产额，从而提升弱激发的等离激元的光辐射电子信号强度使其可视化。Alan G. Joly 等人利用双色 PEEM 方法提升了表面等离激元的光辐射电子产额，比在单色激发下光电子的产额增加了至少有 10 倍，增强了表面等离激元的成像效果[19]；我们实验小组利用双色 PEEM 成像了金 bowtie 结构的场分布，发现原本被强激发的局域等离激元掩盖的弱激发等离激元信号也显现出来[20]。

本文中，我们利用双色 PEEM 对金纳米环的四极共振模式近场分布进行原位高分辨成像，在光发射电子的过程中有效地打开双色量子通道，降低发射电子的非线性阶次，提升了光辐射电子产额。利用双色的方法，缺陷处强度依旧很强，掩盖了纳米环场分布信息。分析缺陷位置处电子非线性阶次，发现纳米环缺陷位置处电子的非线性阶次下降程度显著低于非缺陷处。双色 PEEM 成像技术对于等离激元近场成像的研究具有重要的意义。

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示。我们使用 PEEM 对金纳米环结构中的局域等离激元的空间近场进行成像，其空间分辨率超过 40 nm。实验中使用的是钛蓝宝石激光振荡器(Mira 900, Coherent Inc.)，脉宽 200 fs，输出中心波长 800 nm，重复频率是 76 MHz，单脉冲能量 13 nJ。我们首先利用激光器产生中心波长为 800 nm 的基频脉冲，然后再利用 BBO 产生中心波长为 400 nm 二次谐波。两束脉冲的强度可以通过衰减片来调控，偏振方向通过半波片进行调节。激光脉冲以结构法线 65° 的方向斜入射到样品表面。实验使用 Mach-Zehnder 干涉系统控制两束激光脉冲时间延迟。金纳米环结构是利用电子束光刻技术刻蚀而成的。金纳米环外直径 240 nm，厚度 45 nm，高度 40 nm。结构下方存在 40 nm 厚的 ITO 层和厚度为 1 mm 的玻璃层作为金纳米环结构的基底。

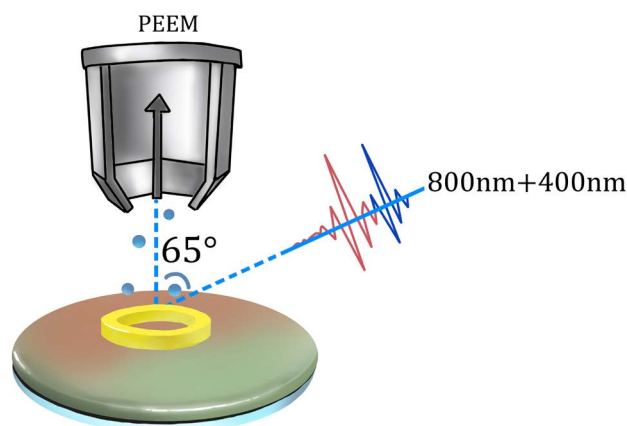


Figure 1. The schematic for PEEM detection of plasmonic field distribution in a gold nanoring structure

图 1. 金纳米环结构等离激元近场分布的 PEEM 示意图

3. 结果与讨论

图 2(a)是通过时域有限差分软件(FDTD Solutions)模拟得到的带有基底的金纳米环结构的消光谱图。如图所示，在 800 nm 和 1220 nm 处存在两个共振峰，这归因于波长为 800 nm 和 1220 nm 的激光与金纳米环中的等离激元发生了共振。其中前一个共振峰波长 800 nm 对应的是实验所用激光器的中心波长，且金纳米环的电荷分布呈现四极模式，如图 2(b)所示。

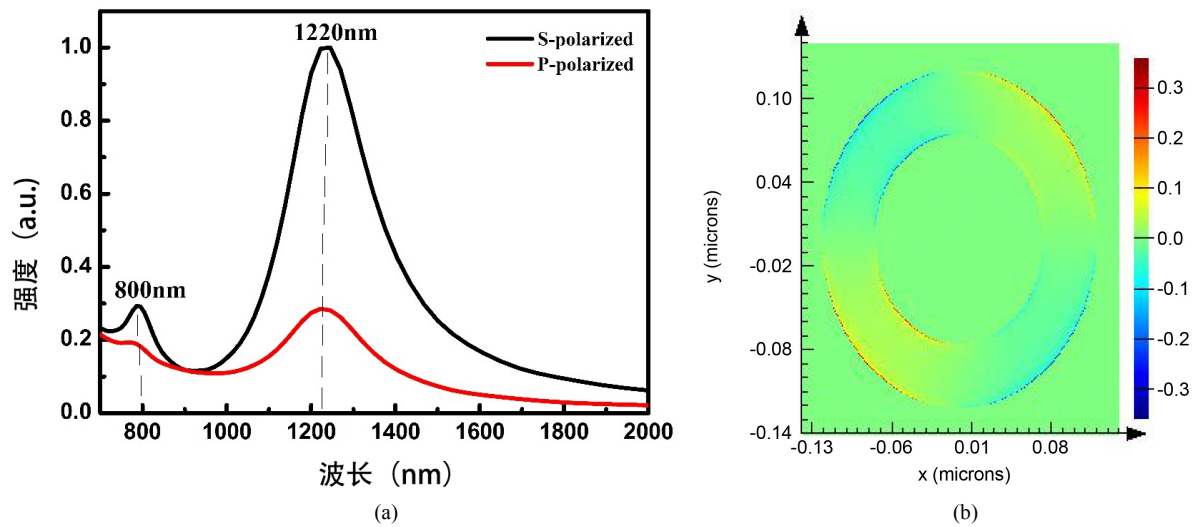


Figure 2. (a) The extinction spectrum of the gold nanoring by FDTD simulation, and the parameters used in the simulation are consistent with the experimental parameters; (b) The charge distribution of the gold nanoring irradiated by 800 nm S polarized laser

图 2. (a) 通过 FDTD 模拟得到的金纳米环的消光谱图，模拟所使用的参数与实验参数一致；(b) 波长 800 nm S 偏振激光照射金纳米环得到的电荷分布

图 3 是金纳米环结构在双色激光脉冲条件下光辐射电子产额的时间分辨图。如图所示，金纳米环结构的光辐射电子产额都是呈现出先增加至一个峰值，然后再逐渐下降的趋势。这归因于在双色脉冲照射条件下多光子发射过程中双色量子通道有效地打开，从而导致的电子产额显著增加。如金纳米环结构的光辐射电子产额图所示，光辐射电子产额大约增加了 2 倍，这归因于双色量子通道的高效开启。在零延迟时，光辐射电子产额最大，因此选择这一时间点作为双色脉冲的相对零点。

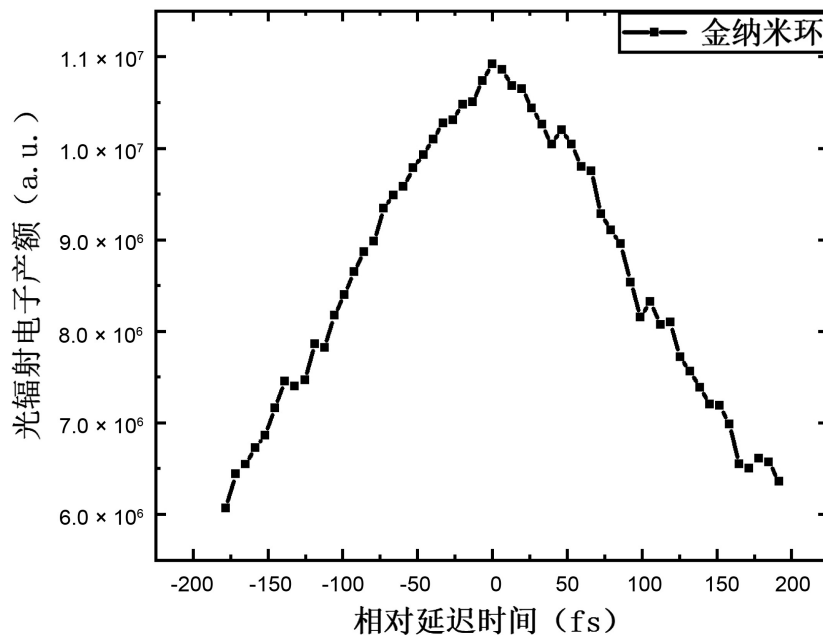


Figure 3. The change of the photoemission electron with the relative delay of two beams of light under the condition of two color pulses

图 3. 金纳米环结构在双色脉冲条件下光辐射电子产额随两束光相对延迟的变化

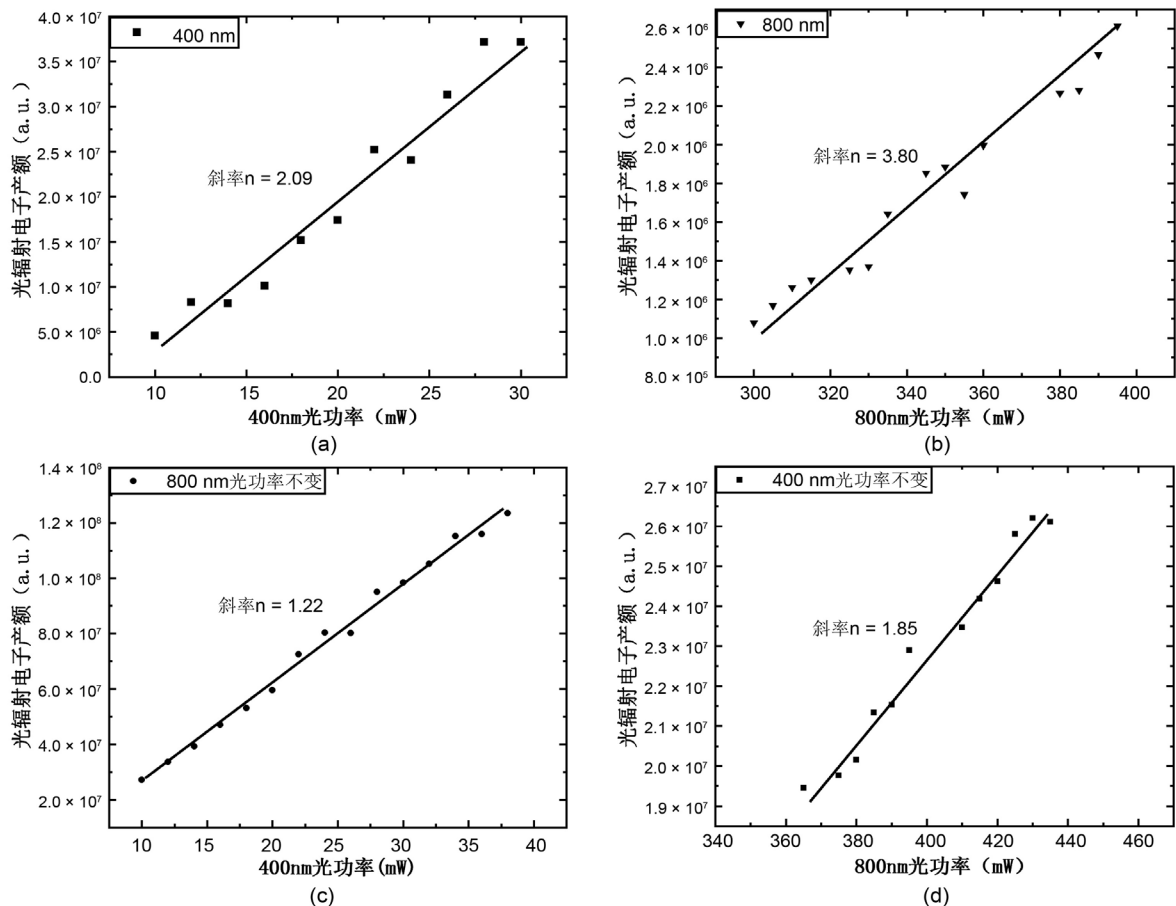


Figure 4. The laser power dependence of one- and two-color multiphoton photoemission; (a) and (b) the linear relationship between the photoemission electron yield and the power of the 400 nm and 800 nm laser; (c) and (d) the linear relationship between the photoemission electron yield and the power of the two-color laser; The slope n represents the nonlinear order of the emitted electrons

图 4. 单色和双色实验条件下光辐射电子产额随激光功率的变化; (a)、(b)光辐射电子产额随 400 nm 和 800 nm 激光功率的变化线性关系; (c)和(d)光辐射电子产额随双色激光功率的变化线性关系; 斜率 n 代表的是发射电子的非线性阶次

为了进一步揭示双色实验条件中量子通道的开启机制, 我们分别探究了金纳米结构在波长为 800 nm 单色、400 nm 单色以及 800 nm + 400 nm 双色激光脉冲条件下光辐射电子产额随脉冲强度的变化, 如图 4 所示。金纳米结构在 P 偏振波长为 400 nm 单色和 P 偏振波长为 800 nm 单色激光脉冲照射下测得的斜率 n 分别为 2.09 和 3.80, 表示光电子的产生主要通过 2 光子及 4 光子过程实现[21]。金纳米结构在 P 偏振波长为 800 nm + 400 nm 双色激光脉冲照射条件下, 保持 400 nm 激光脉冲光功率不变, 测得的斜率 n 为 1.85; 保持 800 nm 激光脉冲光功率不变, 测得的斜率 n 为 1.22, 光电子主要通过 3 光子过程出射。结果表明金纳米结构在波长为 800 nm 单色激光脉冲照射下, 基态电子需要吸收 4 个 800 nm 激光脉冲的光子通过中间态激发出表面, 光辐射电子产额 $\propto I^4$, 其中 I 是激光脉冲强度; 而在双色激光脉冲条件下, 基态电子可以通过 800 nm 激光脉冲、400 nm 激光脉冲或 800 nm + 400 nm 双色激光脉冲这三个量子通道激发出表面。其中双色量子通道是多光子辐射过程中 400 nm 光子和 800 nm 光子同时被吸收和激发的一种量子通道[21]。在这种情况下, 光辐射电子产额对于波长为 800 nm 激光脉冲的光子依赖性下降到 $\propto I^2$ 。对于金纳米环而言, 其四极模式共振波长是 800 nm, 从而波长为 800 nm 的激光脉冲对金纳米环结构的等离激元近场分布的影响占主导, 因此 800 nm 激光脉冲诱导辐射光电子的非线性阶次变化对对等离激元

PEEM 图像的可视化效果影响巨大。如图 4 所示, 随着斜率 n 从 3.80 下降到 1.85, 光辐射电子的产额显著增加, 这归因于 2 光子光辐射电子过程中光辐射电子几率比 4 光子的更高[22]。

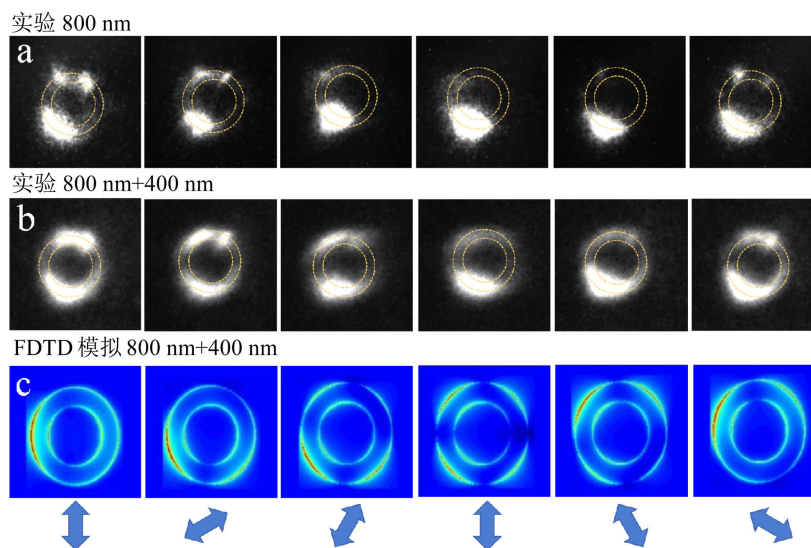


Figure 5. Near-field distribution of the gold nanoring for different polarization of the incoming 800 nm pulse; PEEM images of the gold nanoring under one-color 800 nm (a) and two-color 400 nm + 800 nm (b) illumination; (c) the FDTD simulated near-field distribution by 800 nm light; The blue arrows represent laser polarization angles from 0° to 150° by a step of 30° ; The power of 800 nm light is 352 mW, the power of 400 nm light is 48 mW

图 5. 在 800 nm 激光不同偏振角度照射下金纳米环的近场分布图; (a)、(b) 800 nm 单色和 800 nm + 400 nm 双色照射下的金纳米环 PEEM 图像; (c) 金纳米环等离激元场分布的 FDTD 模拟结果, 入射光波长为 800 nm; 蓝色箭头代表激光偏振角度 0° 到 150° , 间隔为 30° ; 800 nm 光功率为 352 mW, 400 nm 光功率为 48 mW

图 5 所示为金纳米环结构近场分布图。图 5(c)所示为 FDTD 模拟得到的不同偏振方向 800 nm 光辐照下, 纳米圆环结构的近场分布图像。从图中可以看到, 随着入射光偏振方向的改变, 纳米圆环近场分布出现显著变化。在 0° 入射下, 热点主要集中在圆环结构左侧, 在偏振角度变为 30° 时, 热点分布在圆环左下端。当偏振角度变为 90° 时, 圆环出现 4 个热点, 并且左侧热点强度显著高于右侧。图 5(a)所示为单 800 nm 激光辐照下, 纳米圆环结构近场 PEEM 图像。可以看到单 800 nm 激光脉冲照射金纳米环时, 在纳米圆环左下角和上端出现了 3 个光电子产额显著增强的热点。在改变 800 nm 激光脉冲的偏振方向时, 发现其位置不随偏振角度的改变而变化, 并且注意到, 在偏振方向改变的过程中, 纳米环上方两个热点的强度随着入射光偏振方向的改变而显著变化, 但左下方热点的强度变化相对较小。通过图 5(a)和图 5(c)的比较可以看出, 纳米圆环结构中的热点分布与模拟获得的等离激元近场分布并不吻合, 我们推断在单 800 nm 光辐照下纳米圆环结构近场 PEEM 图像中的激发热点来自于样品加工过程中的引入的缺陷激发。

缺陷主要分为间隙缺陷、尖端缺陷和能带缺陷[15] [23]。间隙缺陷因为间隙两端受到正负电荷库伦力, 从而在间隙缺陷处电场增强; 尖端缺陷因为电荷聚集于尖端位置, 从而该缺陷处的近场强度提升。能带缺陷因为打破了结构的晶体周期性, 电子有更大的几率电离出表面, 从而产生更多的光电子。这其中, 间隙缺陷和尖端缺陷对于入射光偏振方向非常敏感, 而能带缺陷对于入射光偏振方向的敏感性相对较弱。从图 5(a)可以到, 纳米环上方两个热点的强度随着入射光偏振方向的改变而显著变化, 因此我们推断该热点主要是间隙缺陷或尖端缺陷。而纳米环左下方的热点强度受偏振影响较小, 因此我们认为该热点是

能带缺陷。

图 5(b)所示为双色激发条件下, 纳米圆环结构近场 PEEM 分布图。可以看到在双色条件下, 纳米结构非缺陷位置处也可见明显的光电子发射, 表明在双色条件下, 结构的光电子发射产额提升, 并且结构不同位置处电子发射阶次降低。然而, 由于金纳米环结构本身不存在尖端, 从而不存在避雷针效应增强等离激元近场强度, 并且缺陷位置处光发射电子强度远高于非缺陷位置。因此, 对于我们研究的纳米圆环结构, 其中的缺陷对结构近场 PEEM 图像影响程度依然很大。虽然, 利用双色的方法一定程度上优化了等离激元场分布可视化程度, 但缺陷处光电子发射强度极高, 掩盖了金纳米环上等离激元场分布信息。

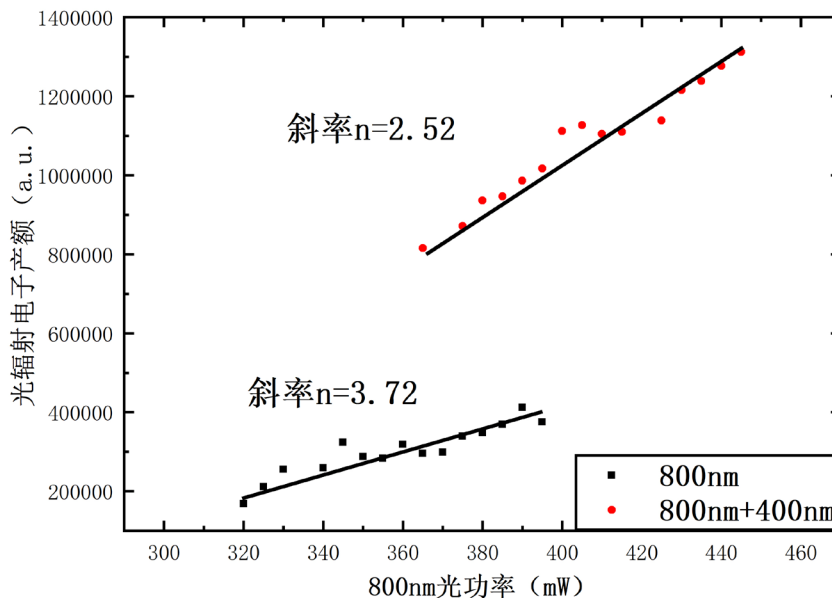


Figure 6. The 800 nm laser power dependence of one- and two-color multiphoton photoemission at the defect location

图 6. 缺陷位置处单色和双色多光子光辐射随 800 nm 激光功率变化

进一步, 我们测量了纳米环缺陷处单色和双色多光子光辐射电子产额随脉冲强度变化。从图 6 中可以发现, 缺陷在单 800 nm 光照射下测得的斜率为 3.72; 在双色 800 nm + 400 nm 光照射下测得的斜率为 2.52。因此, 缺陷处发射电子的非线性阶次从 3.72 下降到 2.52, 下降了 1.2。据计算非缺陷处的发射电子非线性阶次与整体结构电子的非线性阶次一致, 从 3.80 下降到 1.85, 下降了 1.95。可以发现缺陷在双色光照射下发射电子非线性阶次下降程度明显低于非缺陷处。所以, 在图 5 中, 金纳米结构在双色光照射下缺陷处强度依旧很强的原因是金纳米环在单 800 nm 激光脉冲照射下, 缺陷处电子产额与非缺陷处的相差较大; 而利用双色光照射金纳米环时, 缺陷处发射电子非线性阶次降低程度较低, 从而需要持续增加 400 nm 光功率降低缺陷处和非缺陷处的光辐射电子产额差异, 但一直增加 400 nm 光功率会使得 400 nm 诱导的光电子发射强度增强, 从而掩盖非缺陷处等离激元分布图像或影响等离激元 PEEM 图像的可视化效果[20]。

4. 结论

我们通过双色 PEEM 揭示了金纳米环结构的等离激元近场分布, 获得了可视化效果更好的场分布 PEEM 图像。这归因于双色激光脉冲照射下, 光发射电子产额极大增强, 量子通道的开启有效地降低了光电子出射过程的非线性阶次。由于存在缺陷激发的强烈干扰, 掩盖了 PEEM 图像中金纳米环的场分布

信息。这归因于纳米环缺陷位置处电子的非线性阶次下降程度显著低于非缺陷处。故双色 PEEM 技术仍具有局限性, 当强激发与弱激发等离激元强度差异太大时, 无法对其准确表征。利用双色光激发等离激元进行 PEEM 成像过程中, 可以实现对等离激元诱导光发射电子辐射阶次的灵活控制, 这对于基于等离激元的超快电子源和光电子器件的发展具有重要意义。

基金项目

长春理工大学青年基金(XQNJJ-2018-02)支持。

参考文献

- [1] Homola, J., Yee, S.S. and Gauglitz, G. (1999) Surface Plasmon Resonance Sensors: Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **54**, 3-15. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9)
- [2] Catchpole, K.R. and Polman, A. (2008) Design Principles for Particle Plasmon Enhanced Solar Cells. *Applied Physics Letters*, **93**, Article ID: 191113. <https://doi.org/10.1063/1.3021072>
- [3] Brolo, A.G., Arctander, E., Gordon, R., et al. (2004) Nanohole-Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters*, **4**, 2015-2018. <https://doi.org/10.1021/nl048818w>
- [4] Zhang, S., Genov, D.A., Wang, Y., et al. (2008) Plasmon-Induced Transparency in Metamaterials. *Physical Review Letters*, **101**, Article ID: 047401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.047401>
- [5] Qin, J., Ji, B.Y., Hao, Z.Q., et al. (2015) Probing of Ultrafast Plasmon Dynamics on Gold Bowtie Nanostructure Using Photoemission Electron Microscopy. *Chinese Physics Letters*, **32**, Article ID: 064202. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/6/064202>
- [6] Hao, F., Larsson, E.M., Ali, T.A., et al. (2008) Shedding Light on Dark Plasmons in Gold Nanorings. *Chemical Physics Letters*, **458**, 262-266. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.126>
- [7] Larsson, E.M., Alegret, J., Käll, M., et al. (2007) Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as Ultrasensitive Biosensors. *Nano Letters*, **7**, 1256-1263. <https://doi.org/10.1021/nl0701612>
- [8] Kim, S., Jung, J.M., Choi, D.G., et al. (2006) Patterned Arrays of Au Rings for Localized Surface Plasmon Resonance. *Langmuir*, **22**, 7109-7112. <https://doi.org/10.1021/la0605844>
- [9] Verellen, N., Sonnefraud, Y., Sobhani, H., et al. (2009) Fano Resonances in Individual Coherent Plasmonic Nanocavities. *Nano Letters*, **9**, 1663-1667. <https://doi.org/10.1021/nl9001876>
- [10] Imura, K., Nagahara, T. and Okamoto, H. (2005) Near-Field Optical Imaging of Plasmon Modes in Gold Nanorods. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, Article ID: 154701. <https://doi.org/10.1063/1.1873692>
- [11] Ueno, K., Juodkazis, S., Mizeikis, V., et al. (2008) Clusters of Closely Spaced Gold Nanoparticles as a Source of Two-Photon Photoluminescence at Visible Wavelengths. *Advanced Materials*, **20**, 26-30. <https://doi.org/10.1002/adma.200602680>
- [12] Gorodetski, Y., Chervy, T., et al. (2016) Tracking Surface Plasmon Pulses Using Ultrafast Leakage Imaging. *Optica*, **3**, 48-53. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000048>
- [13] Hobbs, R., Putnam, W., Fallahi, A., et al. (2017) Mapping Photoemission and Hot-Electron Emission from Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters*, **17**, 6069-6076.
- [14] Yu, H., Sun, Q., Ueno, K., et al. (2016) Exploring Coupled Plasmonic Nanostructures in the Near Field by Photoemission Electron Microscopy. *ACS Nano*, **10**, 10373-10381. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b06206>
- [15] Ji, B., Wang, Q., Song, X., et al. (2017) Disclosing Dark Mode of Femtosecond Plasmon with Photoemission Electron Microscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**, Article ID: 415309. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa83a0>
- [16] Yu, H., Sun, Q., Yang, J., et al. (2017) Near-Field Spectral Properties of Coupled Plasmonic Nanoparticle Arrays. *Optics Express*, **25**, 6883-6894. <https://doi.org/10.1364/OE.25.006883>
- [17] Sun, Q., Ueno, K., Yu, H., et al. (2013) Direct Imaging of the Near Field and Dynamics of Surface Plasmon Resonance on Gold Nanostructures Using Photoemission Electron Microscopy. *Light: Science & Applications*, **2**, e118. <https://doi.org/10.1038/lsa.2013.74>
- [18] Hrelescu, C., Sau, T.K., Rogach, A.L., et al. (2011) Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars. *Nano Letters*, **11**, 402-407. <https://doi.org/10.1021/nl103007m>
- [19] Joly, A.G., El-Khoury, P.Z. and Hess, W.P. (2018) Spatiotemporal Imaging of Surface Plasmons Using Two-Color

Photoemission Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 20981-20988.

- [20] Ji, B., Song, X., *et al.* (2018) Two-Color Multiphoton Emission for Comprehensive Reveal of Ultrafast Plasmonic Field Distribution. *New Journal of Physics*, **20**, Article ID: 073031. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aad145>
- [21] Huang, W., Becker, M., Beck, J., *et al.* (2017) Two-Color Multiphoton Emission from Nanotips. *New Journal of Physics*, **19**, Article ID: 023011. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa58bb>
- [22] Polyakov, A., Senft, C., Thompson, K.F., *et al.* (2013) Plasmon-Enhanced Photocathode for High Brightness and High Repetition Rate X-Ray Sources. *Physical Review Letters*, **110**, Article ID: 076802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.076802>
- [23] Grubisic, A., Mukherjee, S., Halas, N., *et al.* (2013) Anomalously Strong Electric Near-Field Enhancements at Defect Sites on Au Nanoshells Observed by Ultrafast Scanning Photoemission Imaging Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 22545-22559. <https://doi.org/10.1021/jp407424n>