

激光与光电子学进展

等离激元隧道结(特邀)

冯源佳, 郑钧升, 杨若雪, 王攀*

浙江大学光电科学与工程学院极端光学技术与仪器全国重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 等离激元隧道结是可以同时支持表面等离激元响应与电子隧穿效应的具有纳米尺度介质间隙的金属-绝缘体-金属结构。隧道结中电子、等离激元和光子等受到极强的约束并发生丰富的相互作用,这在纳米尺度上研究和操控电子、光子,以及发展新一代纳米光电子器件提供了一个新的平台。本文综述了等离激元隧道结在等离激元激发/发光和等离激元/光子-电子转换中的应用。

关键词 表面等离激元; 隧道结; 电子隧穿; 等离激元激发; 光电转换

中图分类号 O482

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232668

Plasmonic Tunnel Junctions (Invited)

Feng Yuanjia, Zheng Junsheng, Yang Ruoxue, Wang Pan*

State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract Plasmonic tunnel junctions are metal-insulator-metal structures with a nanoscale dielectric gap that can simultaneously support surface plasmons and electron tunneling. The extremely strong confinements and interactions of electrons, plasmons, and photons in the junctions provide a novel platform, merging electronics and photonics for studying and manipulating electrons and photons at the nanoscale. In this review, the recent progress in the field of plasmonic tunnel junctions is overviewed as concerns their applications in plasmon/light generation and plasmon/light-electron conversion.

Key words surface plasmon; tunnel junction; electron tunneling; plasmon excitation; photoelectric conversion

1 引言

集成电路技术是现代信息产业和信息社会的基石。半个世纪以来,随着微纳加工制造技术的快速发展,构成集成电路的基本单元——晶体管的尺寸不断减小,集成电路技术遵循“摩尔定律”快速演进,极大促进了信息社会的发展。目前,集成电路的工艺制程已减小到 5 nm 以下,其发展已逼近器件物理极限,由此带来的串扰、发热、功耗,以及制备问题成为集成电路技术难以解决的瓶颈,极大制约信息技术的可持续发展。因此,不再单纯以电子为信息载体进行信息处理和传输,引入光子(具有高速、大带宽、低能耗等优势)作为信息载体从而构建光电融合器件及集成芯片,被认为是“后摩尔时代”突破上述瓶颈的主要技术路径之一。受光学衍射极限限制,常规介电光子器件尺寸一般在微米量级(波导尺寸可在百纳米量级),而基于 CMOS 工

艺的电子器件其特征尺寸已达 5 nm 量级,介电光子器件和电子器件之间存在显著的尺寸失配问题。

表面等离激元是一种存在于金属-介质界面的电磁极化和集群振荡现象,分为传导型表面等离极化激元(SPP)和局域型表面等离激元共振(LSPR)两种类型^[1-2]。其最大特点是可以实现光场在亚波长尺度的局域、调控,以及增强,从而显著提升光与物质相互作用的强度和效率,由此突破衍射极限实现光子器件的小型化。因此,表面等离激元器件可以兼具电子器件的小尺寸特性和介电光子器件的高速优势,有望实现电子学和光子学在纳米尺度的融合^[3]。在过去二三十年里,人们在表面等离激元研究领域取得了巨大进展,已经发展了如纳米波导^[4-5]、等离激元激光器^[6-8]、超快光学调制^[9-11]、光电探测^[12-13]、生化传感^[14-15]和非线性光学增强^[16]等一系列重要应用,并不断获得突破性进展。近些年,随着纳米材料制备及其精密加工技术的快速

收稿日期: 2023-12-03; 修回日期: 2023-12-18; 录用日期: 2023-12-22; 网络首发日期: 2023-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(12004333, 62075195, 92250305)

通信作者: *nanopan@zju.edu.cn

发展,表面等离激元研究逐渐向纳米尺度延伸。其中,具有纳米尺度介质间隙的金属-绝缘体-金属(MIM)纳米结构吸引了越来越多研究者的兴趣。在该类结构(例如金属纳米颗粒二聚体、金属纳米颗粒-绝缘层-金属镜面构成的等离激元纳腔结构等)中,光场可以被进一步局域到纳米甚至亚纳米尺度,为分子、原子尺度光与物质相互作用研究提供了一个优良的平台,由此催生了一系列突破性研究成果^[17-20]。

众所周知,扫描隧道显微镜(STM)是一种用于表征物质表面结构、具有原子尺度空间分辨率的仪器设备,其核心工作原理是STM金属针尖和样品之间的电子隧穿效应。当MIM金属结构的介质间隙减小到纳米甚至亚纳米尺度时,该结构不仅可以支持等离激元响应具有极端光场局域能力,还可以在外加电场作用下发生电子隧穿,间隙内极端局域的电子、等离激元、光子、激子等可以发生非常强烈的相互作用和耦合转换,从而产生一系列新颖的光学现象及效应,为发展新一代纳米光电子器件提供新的机遇。这种可以同时支持表面等离激元和电子隧穿的MIM金属结构,我们称之为等离激元隧道结。本文综述等离激元隧道结研究领域最近的突破性进展,重点介绍基于电子非弹性隧穿效应的等离激元激发/发光,以及基于等离激元辅助隧穿效应的光电转换应用。

2 基于非弹性电子隧穿效应的等离激元激发/发光

金属纳米结构表面等离激元模式的激发大多采用受衍射极限限制的光学激发方式,通常需要棱镜、光栅、显微物镜等大尺寸光学元件的辅助^[1]。因此,这类光学激发方式极大限制了等离激元器件的小型化及光电融合应用。通过将微纳尺度电驱动光源(电驱动半导体量子阱发光二极管^[21]、电驱动碳纳米管发光阵列^[22])和等离激元波导以近场耦合方式集成可以实现等离激元波导的片上紧凑激发^[23]。但是,该方法所采用的电驱动微纳光源制备工艺复杂,且整体激发效率低。本小节介绍基于电子非弹性隧穿效应的等离激元电学激发及其研究进展。

1976年,Lambe等^[24]发现,当在MIM平面隧道结上施加偏置电压(V_b)时,可在粗糙金属表面观察到均匀的可见光辐射。相应的发光光谱高度依赖于所施加的偏置电压的大小(随着偏置电压的增加,其发光颜色逐渐由深红色变为橙色和蓝白色),并且存在一个由偏置电压决定的高频截止频率 ω_c ,且满足 $\hbar\omega_c = |eV_b|$ (\hbar 是约化普朗克常数, e 是基本电荷量)。该电致发光过程的外量子效率(EQE,即电子-光子转换效率)约为 10^{-5} 。该发光现象可以用非弹性隧穿电子激发MIM隧道结的表面等离激元模式来解释。具体地,如图1(a)所示,当在具有纳米级绝缘层厚度的MIM隧道

结上施加偏置电压时,电子有一定的概率从隧道结的一侧“隧穿”经过绝缘层间隙所形成的势垒到达另一侧。在隧穿过程中,大部分电子发生弹性隧穿(即电子在隧穿过程中不损失能量),最终以“热电子”形式出现在MIM隧道结另一侧;同时,少量电子可以发生非弹性隧穿(IET),其损失的能量用于激发MIM隧道结的表面等离激元模式,随后该模式在一定条件下辐射衰减产生自由空间光子(例如在隧道结表面引入粗糙结构)或者非辐射衰减产生“热电子”。之后,研究者们在STM金属探针和金属基底组成的隧道结中也观察到了类似的IET辅助的等离激元激发及发光现象^[25-26]。尽管基于STM的隧道结的等离激元激发/发光效率同样较低,但该技术可以提供一种在纳米尺度空间分辨率下研究金属纳米结构LSPR近场特性的手段。同时,得益于STM的原子尺度空间分辨能力,该技术已经发展成为光学表征单分子物理和化学结构特性的有效方法^[27-31]。

因此,基于MIM等离激元隧道结,利用IET效应可以实现等离激元的直接电激发以及电驱动纳米光源的构建(等离激元辐射衰减产生光子),具有超小尺寸、超快响应(电子隧穿时间在飞秒量级^[32])、低工作电压(2~3 V)等优势,近50年来得到了研究者的持续关注。但是,隧道结中低的非弹性隧穿以及耦合输出效率等问题阻碍了该技术在电激发等离激元器件等方面的应用。早在1977年,Davis^[33]便通过理论计算预测了利用IET效应激发等离激元的内量子效率(IQE),即MIM隧道结等离激元模式的激发效率可以达到10%量级。理论上,电激发等离激元隧道结的IQE主要取决于隧道结两侧金属电极的电子态密度(包括隧道结内的任何电子态密度)以及隧道结的局域光学态密度(LDOS),而EQE则是IQE和隧道结辐射效率的乘积^[30,34-35]。因此,通过微纳尺度光场调控等离激元隧道结的LDOS和辐射效率,可以实现对IQE和EQE的有效调控。最近,通过将金属隧道结与光学纳米天线结构有机结合起来,电激发等离激元结构的IQE和EQE均得到显著提升^[36-38]。例如,2015年,Kern等^[36]通过在两个金纳米棒组成的光学纳米天线结构中构建电子隧穿结构,实验上首次实现了电驱动光学纳米天线。具体而言,首先利用聚焦离子束刻蚀技术在化学合成的单晶晶片上加工制造了带有电极的线形偶极纳米天线结构,其两臂之间的间隙约为20~30 nm。随后,在原子力显微镜辅助下利用探针将金纳米球精确移动到线形偶极纳米天线的间隙内形成隧道结结构,如图1(b)所示(见左侧插图中的扫描电子显微镜照片)。当在连接光学纳米天线两臂的电极上施加偏置电压时就可以观察到由IET引起的电致发光,其发光光谱由所施加的偏振电压和纳米天线的共振特性(可通过纳米天线的几何结构进行调节)共同决定[图1(b)]。得益于共振型纳米天线高的LDOS和辐射效率,实验所测得的

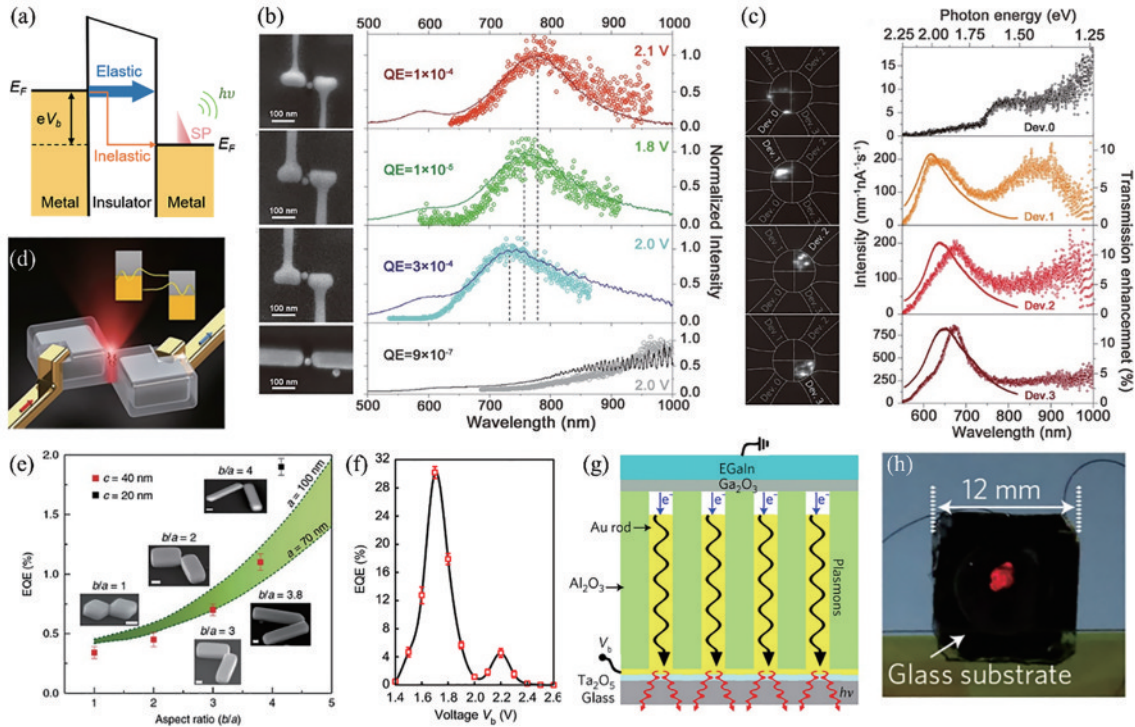


图 1 基于 IET 效应的电驱动等离子元纳米天线。(a) 等离激元隧道结中基于 IET 效应产生表面等离激元和光子的示意图；(b) 具有不同几何形状的共振型纳米天线和几微米长的非共振纳米天线的电致发光(空心圆)和暗场散射光谱(实线),左侧插图显示了相应结构的 SEM 照片^[36]；(c) 在 $V_b = 2.5\text{ V}$ (空心圆)时,4 个器件的发光光谱与透射光谱曲线(实线)的比较,左侧插图显示了器件发光时相应的图像^[37]；(d) 角对角单晶银立方构成的等离激元隧道结结构示意图^[38]；(e) 具有不同结构尺寸的银纳米棒隧道结的 EQE 理论计算结果(绿色阴影)和实验测量结果(红色和黑色方块)的比较,插图为样品相应的 SEM 图像^[38]；(f) 等离激元隧道结在不同偏置电压下的 EQE^[39]；(g) 电驱动金纳米棒阵列的示意图^[40]；(h) 施加偏压为 2.5 V 时的电驱动金纳米棒阵列发光照片^[40]

Fig. 1 IET based plasmon nanoantennas. (a) Schematic diagram of the generation of surface plasmons and photons by IET in a plasmonic tunneling junction; (b) electroluminescence (open circles) and scattering spectra (solid lines) for different antenna geometries and a non-resonant wire several micrometers long, the left column shows electron micrographs of the corresponding structures^[36]; (c) spectral intensity of the emitted light for all four devices at $V_b = 2.5\text{ V}$ (open circles) in comparison with the optical transmission enhancement (solid lines), the left column shows the corresponding images of light emitted from the devices^[37]; (d) schematic diagram of tunnel junction structure composed of edge-to-edge assembled single-crystal silver cubes^[38]; (e) simulated (green shaded) and experimental (red and black squares) EQE for various sizes of Ag nanobar-based tunnel junctions, and the insets are corresponding SEM images of the samples^[38]; (f) dependence of EQE of a resonant IET-enabled plasmonic source on the applied bias^[39]; (g) schematic diagram of an electrically-driven Au nanorod array^[40]; (h) photograph of an electrically-driven Au nanorod array with an applied bias of 2.5 V^[40]

EQE 约为 10^{-4} , 比非共振型纳米天线的 EQE 提升了两个数量级。同年, Parzefall 等^[37] 通过在金-六方氮化硼-金平面型隧道结的底部金电极上制备狭缝纳米天线阵列, 实现了基于 IET 效应的共振增强发光[图 1(c)]。该结构的 EQE 相比于没有制备狭缝纳米天线阵列的平面型 MIM 隧道结结构提升了两个数量级, 这主要得益于平面隧道结结构在制备狭缝阵列后显著提升的远场辐射效率($\sim 0.4\%$)。更进一步地, 实验演示了对该电激发 MIM 等离激元隧道结高达 1 GHz 的直接电调制, 在高速直调电驱动纳米光源等方面具有重要应用前景。2018 年, Qian 等^[38] 基于两个单晶银纳米立方角对角自组装形成的等离激元隧道结结构[绝缘层为银纳米立方表面起稳定作用的聚合物, 图 1(d)], 在近红

外波段获得了高达 2% 的 EQE, 如图 1(e) 所示。其优越性能主要得益于该单晶隧道结内非常高的 LDOS (3.1×10^5) 和银纳米立方角对角组装所形成的光学纳米天线高达 24.6% 的辐射效率。因此, 目前在 MIM 隧道结中实验获得的 IQE 已经接近上述的 10% 预测值。通过在隧道结内构建量子阱以形成共振隧穿结构, Uskov 等^[34] 通过理论计算得出电子非弹性隧穿效率, 也就是 IQE 有望接近 100%。2021 年, Qian 等^[39] 基于 TiN/ Al_2O_3 金属量子阱构建共振隧穿结构, 利用共振非弹性隧穿效应实现了银纳米棒局部表面等离激元的高效激发, 实验获得的 EQE 高达 30% [图 1(f)]。

虽然通过调控 LDOS 和辐射效率可以显著提高电驱动等离激元隧道结的 IQE 和 EQE, 但是由于单个纳

米尺度隧道结内的隧穿电流非常小(对应的输入功率很小),这使得其整体输出功率仍然偏低(通常在皮瓦量级甚至更低),极大限制了电驱动等离激元隧道结的实际应用。针对该问题,Wang 等^[40]基于金纳米棒阵列结构,利用自组装的聚合物薄膜和液态镉合金构建了毫米尺度高密度($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)等离激元隧道结阵列[图 1(g)],实现了肉眼可见的红光辐射[图 1(h)]。实验测得该电驱动隧道结阵列的辐射功率约为 100 nW,这使得光学传感等实际应用中的信号检测变得相对容易。通过改变金纳米棒阵列的结构参数可以实现对隧道结等离激元模式的调控,从而可以进一步提高该结构的发光功率,辐射光谱范围也可覆盖可见至近红外波段^[41]。基于该结构,Wang 等^[40]进一步研究了隧道结内弹性(产生具有较高能量的热电子)和非弹性隧穿共同作用引发的光-电-物质相互作用,并演

示了高灵敏气体传感应用。

相比于通过光学纳米天线以自由空间光子形式耦合输出,将 IET 激发的隧道结内 MIM 等离激元模式以导波形式(等离激元或光子模式)高效耦合输出仍然是一个巨大的挑战,而这在光电混合集成芯片、片上光互联等领域具有重要应用前景。理论上,限制隧道结内 MIM 等离激元模式导波输出效率的主要因素分别是隧道结内高度局域的 MIM 等离激元模式极高的传输损耗(传播长度在百纳米量级)和 MIM 等离激元模式与延伸的波导中 SPP 或光子模式间极低的耦合效率(主要由于两者之间存在显著的传播常数及模式尺寸失配)。通过设计非常局域(也就是横向尺寸很小)的等离激元隧道结可以有效缓解上述问题。例如,2011 年,Bharadwaj 等^[42]利用 STM 探针和金纳米线端头构成的隧道结实现了金纳米线 SPP 的激发[图 2(a)]。在该

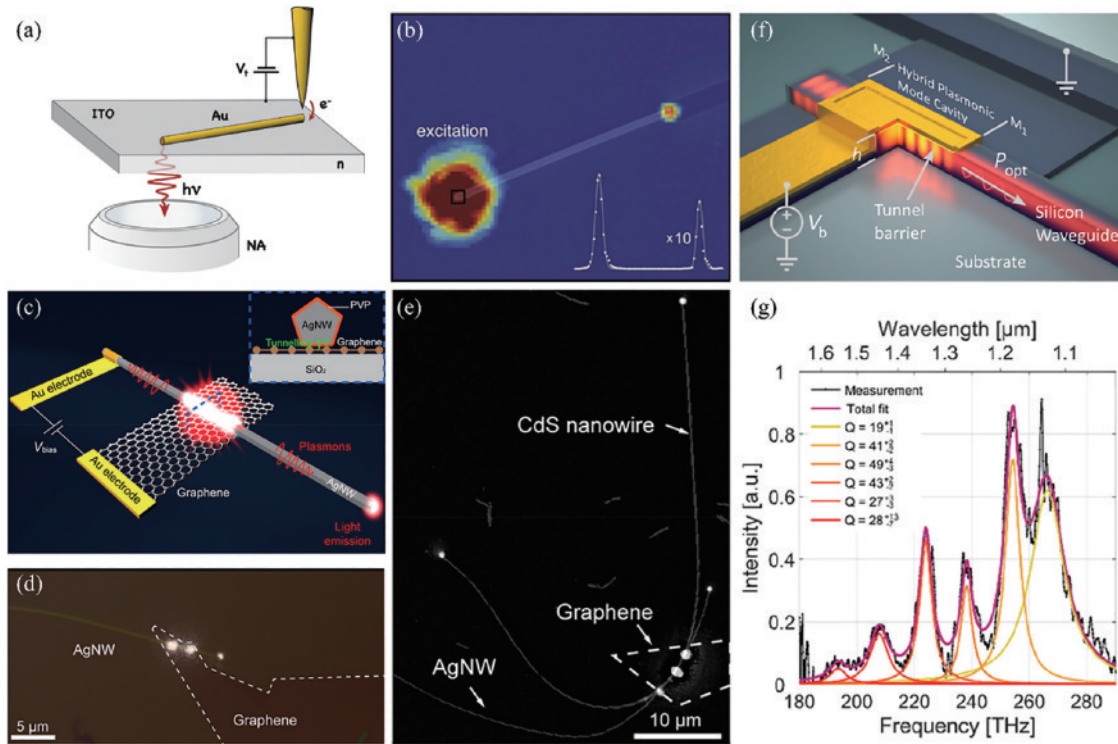


图 2 基于 IET 的导波模式激发。(a) STM 针尖与金纳米线构成隧道结以激发金纳米线 SPP 的装置示意图^[42];(b) 电激发金纳米线发光图与金纳米线 SEM 图像的叠加,插图显示了沿着金纳米线的发光强度分布^[42];(c) 基于银纳米线-绝缘层-石墨烯的波导集成隧道结的结构示意图^[44];(d) 2.2 V 偏压下波导集成隧道结发光图像与明场图像的叠加,白色虚线标注了石墨烯层的轮廓^[44];(e) 2.5 V 偏压下隧道结与半导体纳米线耦合结构的发光图像与 SEM 图像的叠加,白色虚线标注了石墨烯层的轮廓^[44];(f) 混合等离激元腔内的发光隧道结将发射的光耦合到硅波导的示意图^[48];(g) 长度为 2 μm 的发光隧道结器件的横磁模发射光谱^[48]

Fig. 2 Guided wave mode excitation based on IET. (a) Schematic diagram of the device for tunnel junction formation between STM tip and gold nanowires^[42]; (b) photon emission map superimposed to the SEM image of a Au nanowire excited by a STM tip at its left end, inset shows the intensity map along the nanowire^[42]; (c) schematic diagram of the integration of silver nanowires and metal-insulator-graphene tunnel junctions^[44]; (d) superposition of the luminescence image and bright field image of the metal-insulator-graphene tunnel junction with an applied bias of 2.2 V, with white dashed lines indicating the outline of the graphene layer^[44]; (e) superposition of luminescent images and SEM images of the coupling structure between tunnel junctions and semiconductor nanowires with an applied bias of 2.5 V, with white dashed lines indicating the outline of the graphene layer^[44]; (f) schematic diagram of a luminescent tunnel junction inside a hybrid plasmon cavity coupling emitted light to a waveguide^[48]; (g) transverse magnetic mode emission spectrum of a 2 μm long light emitting tunnel junctions device^[48]

结构中,隧道结内非弹性隧穿电子激发起隧道结的局域等离激元模式既可以耦合到自由空间以光子形式输出,又可以有效耦合到金纳米线中以 SPP 形式传输[最终在金纳米线右端以光子形式散射输出,图 2(b)]。但是,受限于隧道结处非常弱的输入功率(隧穿电流约为 1 nA),该结构总的导波输出功率也非常小。2017 年, Du 等^[43]利用金 SPP 波导和铝 SPP 波导垂直交叉处形成的金-氧化铝-铝隧道结结构实现了约 1% 的 SPP 激发效率,在金 SPP 波导端头可以观察到明显的散射光子输出。该结构中较高的 SPP 激发效率主要得益于所制备的 MIM 隧道结的粗糙表面,有助于实现隧道结 MIM 等离激元模式和延伸的金波导上传输的 SPP 模式间的动量匹配。

通过将等离激元隧道结一侧金属替换成非金属导电材料,可以有效降低隧道结内等离激元模式的传输损耗并提升隧道结内等离激元模式和延伸的导波结构的耦合效率,从而获得高的导波输出功率。例如,最近, Liu 等^[44]通过构建波导集成的银纳米线-绝缘层-石墨烯等离激元隧道结[图 2(c)],实现了隧道结内 IET 激发的等离激元模式的高效耦合输出[图 2(d)],并且相比 MIM 结构具有显著提升的输出功率。这主要得益于隧道结内所激发的等离激元模式低的传输损耗,以及该模式和银纳米线 SPP 模式之间好的匹配度。通过在隧道结区域近场耦合一根半导体纳米线,可以实现 IET 激发的等离激元模式到强局域等离激元波导和低损耗介电波导的双通道输出[图 2(e)]。进一步地,利用掺杂硅波导取代等离激元隧道结的其中一个电极形成金属-绝缘层-半导体(MIS)结构,可以直接实现电驱动隧道结和硅光波导的集成,可用于片上微纳光源、高速光电转换等。东南大学 Huang 等^[45-46]在理论上对金纳米块-二氧化硅-掺杂硅波导隧道结结构中激发的等离激元模式与波导的耦合效率进行了计算,在 1300 nm 处耦合进入硅波导的能量是向自由空间辐射光能量的 2750 倍。Doderer 等^[47]在实验上演示了 MIS 隧道结产生的等离激元模式与硅光波导之间的高效耦合(~75%),在硅波导输出端测得了约 6.8 pW 的输出功率。最近, Doderer 等^[48]利用高效耦合的非晶硅光子波导实现了宽带近红外发光隧道结[图 2(f)],该结构直接耦合到波导中的近红外光的功率为数十皮瓦,并通过改变隧道结谐振腔的品质因子可实现对横磁模混合模式的激发调控[图 2(g)],理论与实验结果基本一致。

3 基于等离激元辅助隧穿效应的光电转换

等离激元隧道结除了可以利用 IET 效应实现等离激元电激发及发光外,还可以反向使用实现光或等离激元信号到电信号的转换。具体来说,当将能量为 $\hbar\omega$ 的光照射在加有直流偏压 V_{dc} 的等离激元隧道结上

时,隧道结内激发的等离激元模式在间隙内产生增强的光频电场 $V_{opt}(\omega t)$ (ω 为光子的频率, t 是时间)。在该电场作用下,隧道结内发生等离激元辅助电子隧穿现象。由于隧穿电导具有非线性响应特性,隧道结可以对其进行光学整流将光频信号转换成为直流电信号输出,最终实现光(或等离激元)信号到电信号的转换。本小节介绍等离激元隧道结在光电转换方面的应用。

得益于隧道结中光电流和光频电场的强相关性,利用光学整流效应可以直接测量等离激元隧道结中的场增强特性^[49-51],这是常规方法难以实现的。例如, Ward 等^[50]通过将外部光场作用下隧道结产生的光电流与低频电导测量结果相比较,确定了隧道结区域光频电压以及隧道结场增强特性与间隙大小之间的关系[图 3(a)]。利用具有不同链长的自组装单分子层来精确控制隧道结间隙大小, Arielly 等^[51]实现了 1~2 nm 尺度纳米间隙中等离激元场增强特性的精确测量。当间隙大小约为 1.3 nm 时,所测得的场增强系数约为 550。此外,他们基于一系列具有相同 HOMO-LUMO 能级和不同长度的烷基硫醇化分子的隧道结,观察到等离激元场增强与间隙大小(分子长度)之间的指数相关性。

通常情况下,我们利用半导体材料对光或等离激元信号进行探测,主要通过吸收光子或等离激元产生电子-空穴对来实现光电转换,其响应速度受到载流子的渡越时间限制。利用等离激元隧道结中的光学整流特性也可以实现对光或等离激元信号的探测,同时由于电子隧穿速度极快(飞秒量级),该探测技术理论上具有超快的响应速度,吸引了研究者的关注^[43, 52-54]。例如, Du 等^[43]基于两个通过等离激元波导耦合起来的 Au-Al₂O₃-Al 等离激元隧道结实现了等离激元信号的片上高效产生和探测,如图 3(b)所示,首先在左侧隧道结中利用 IET 效应激发 MIM 等离激元模式,随后该模式耦合进入金波导以 SPP 形式传输至右侧隧道结并激发起相应的 MIM 模式。最终,利用该隧道结的光学整流特性将接收的等离激元信号转换为电信号实现光电探测。当在左侧隧道结上施加 0 V 和 -1.4 V 的周期性偏置电压时,对左侧隧道结中所激发的等离激元信号的周期性调制可以准确地反映在右侧隧道结所探测的电流密度信号中[图 3(c)]。隧道结光电探测的效率随着施加的偏置电压的增加而逐渐增加,这主要是因为隧穿电导的非线性度随着直流偏压的增加而增加。作为概念验证,还展示了该器件在 0.1 Hz~1 MHz 调制频率范围内的响应特性,并可以通过减小隧道结的尺寸大小来降低 RC 延迟时间从而进一步提升工作频率。在另一项工作中, Dasgupta 等^[55]展示了等离激元纳米天线和整流天线之间的光学无线能量传输。在该工作中,金纳米圆盘作为光学偶极天线可以将入射激光信号通过散射无线传输到加有直流偏置电

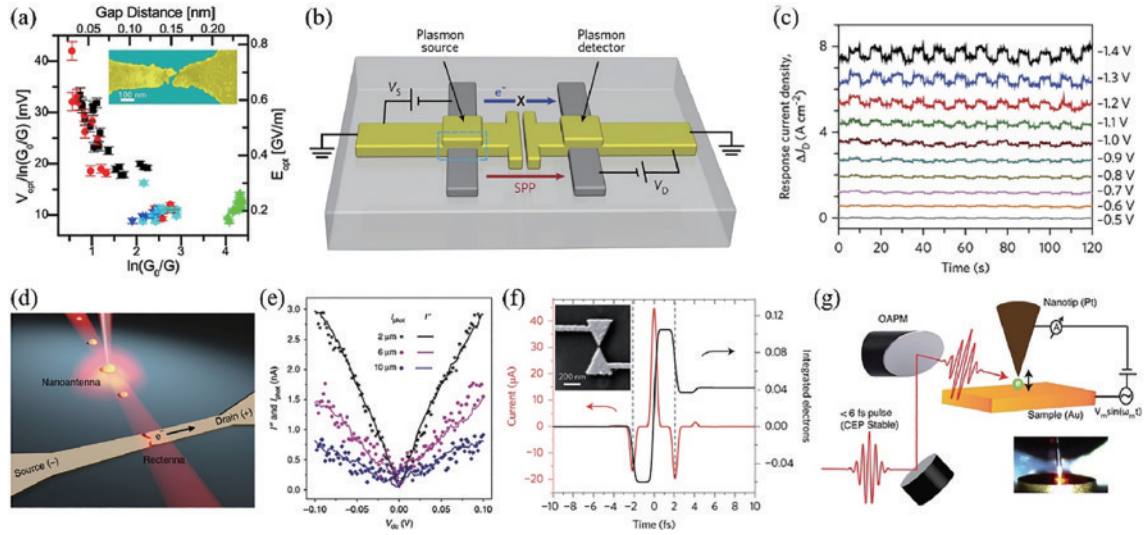


图 3 基于隧道结内等离子元辅助隧穿效应的等离子元/光子-电子转换。(a) 隧道结内场增强(左坐标轴)和间隙距离(上坐标轴)的对应关系(显示了 5 个器件的多次测量结果),插图显示了纳米间隙的 SEM 图像^[50]; (b) 片上电子-等离子元转换器的结构示意图,由两个等离子元隧道结组成^[43]; (c) 不同检测偏压下,响应电流密度随输入信号的变化时间轨迹^[43]; (d) 光学无线换能链路示意图^[55]; (e) 三个远距离光学天线的转换电流与施加偏压之间的关系^[55]; (f) 瞬时隧穿电流(红线)和每个脉冲的累积电荷(黑线)随时间的变化关系,插图为具有电触点的领结型光学天线的扫描电子显微镜图像^[56]; (g) STM 中光脉冲驱动电子隧穿的实验装置^[58]

Fig. 3 Plasmonic tunnel junctions for plasmon/photon-electron conversion. (a) Field enhancement (left axis) as a function of gap distance (top axis) for five devices measured a number of times, inset shows a SEM image of the nanogap^[50]; (b) structure of an on-chip electronic-plasmonic transducer consisting of two tunnel junctions connected to a plasmonic waveguide^[43]; (c) time trace of the response current density varying with the input signal at different detection biases^[43]; (d) schematic illustration of an optical wireless transducing link^[55]; (e) the relationships between the transduced current and the applied bias for three distant optical antennas^[55]; (f) instantaneous tunneling current (red line) and accumulated electronic charge per pulse (black line), the inset shows a SEM image of an optical bowtie antenna with electric contacts^[56]; (g) experimental setup of the optical pulses driven electron tunneling in a STM^[58]

压的等离子元隧道结处,随后该隧道结通过光学整流效应将收集的光信号转换成直流电流以实现能量的传输[图 3(d)].该隧道结中的光电流随着施加的直流偏置的增加而增加,同时随着偶极天线和整流天线之间距离的减小而增加[图 3(e)].

等离子元隧道结的超快光学整流为实现超快光控纳米电开关提供了新思路^[56-57]。例如,利用载波包络相位(CEP)控制的单周期(6 fs)近红外脉冲照射领结型光学天线[图 3(f)中的插图],Rybka 等^[56]实现了对光学天线 8 nm 间隙间电流的精确控制。由于领结型天线构成的隧道结的电流-电压曲线具有非线性和反对称特性,当激励光脉冲的电场呈现余弦形状时可以在隧道结内产生有效偏置。这是因为该脉冲的极值只出现在一个极性上,可以打破隧道结内电子传输的对称性,从而产生某个方向的净电流流动。当光脉冲的电场呈现正弦形状时,由于该电场的反对称性,隧道结内产生的净电流为零。因此,隧道结内总电流的大小和方向可以通过改变光脉冲的 CEP 来实现超快调控。通过 CEP 控制,隧道结内产生的瞬时电流高达 45 μA (对应于超过 50 MAcm^{-2} 的峰值电流密度),并且在能量低至 80 pJ 的锁相光脉冲的最突出半周期中,有超过

0.1 个电子发生隧穿[图 3(f)]。此外,Ludwig 等^[57]通过使用两个完全相同的单周期驱动脉冲进行自相关干涉测量,研究了等离子元间隙中光场发射和电子传输的阿秒动力学过程,并阐明整流电流与驱动脉冲 CEP 依赖性的时空演变特性。值得一提的是,通过精确调谐双周期光脉冲的 CEP,Garg 等^[58]展示了对 STM 系统针尖与样品形成的隧道结中隧穿电子的相干控制[图 3(g)]。研究表明,利用该技术可以以亚飞秒级的时间分辨率和原子尺度的空间分辨率来产生、跟踪和控制隧穿电流,这为发展拍赫兹级相干纳米电子学和显微术提供了新方案。

4 总结与展望

到目前为止,我们回顾了等离子元隧道结研究领域的最新进展,重点介绍了等离子元隧道结中基于 IET 效应的等离子元激发和发光现象,以及基于等离子元辅助隧穿效应的光电转换。等离子元隧道结兼具 MIM 等离子元结构的深亚波长光场强约束、超强场增强特性和隧道结的超小尺寸、超快响应特性,在构建具有超小尺寸、超快响应、超低功耗的新型纳米光电子器件方面具有重要应用前景,包括电驱动等离子元光源、

超快光电探测器、光控电开关和高灵敏光学传感器等。但是,对于实际应用的落地,还有很多问题需要解决。例如,如何将单个等离激元隧道结的整体输出功率从目前的皮瓦量级进一步提高到纳瓦甚至微瓦量级(潜在方案包括引入受激隧穿机制等)?虽然基于金属-绝缘层-石墨烯或者 MIS 隧道结可以实现隧道结内 IET 激发的等离激元模式和外部波导的高效耦合输出,但在该类结构中隧道结内的 IQE 相比于传统的 MIM 隧道结降低了 2~3 个数量级。因此需要进一步考虑如何优化隧道结结构及其与外部波导的耦合以同时获得高的 IQE(10% 量级,对应隧道结内 IET 激发等离激元模式的效率)和隧道结等离激元模式与外部波导的耦合效率(大于 50%),以实现片上集成?如何突破目前光学激发衍射极限限制以实现更高的光子-电子转换效率(从目前的 10^{-3} 量级提升到 10^{-1} 量级)?最后,等离激元隧道结在运行过程中存在金属原子迁移、发热等问题,这些都极大限制隧道结的稳定运行时间(通常在小时甚至分钟量级)。如何进一步提高等离激元隧道结运行的长期稳定性也是应用前需要解决的关键问题。尽管存在这些挑战,但作为一个可以在纳米尺度研究和操控光子和电子的融合了电子学、光子学和纳米技术的新型平台,等离激元隧道结凭借其超快的电子-等离激元/光子相互转换能力,有望在片上光互连中为纳米光子器件与纳米电子器件构建连接的桥梁。

参 考 文 献

- [1] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons[J]. *Physics Reports*, 2005, 408(3/4): 131-314.
- [2] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation[J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 193-204.
- [3] Brongersma M L, Shalaev V M. The case for plasmonics [J]. *Science*, 2010, 328(5977): 440-441.
- [4] Lal S, Link S, Halas N J. Nano-optics from sensing to waveguiding[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1: 641-648.
- [5] Guo X, Ying Y B, Tong L M. Photonic nanowires: from subwavelength waveguides to optical sensors[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2): 656-666.
- [6] Hill M T, Gather M C. Advances in small lasers[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 908-918.
- [7] Ma R M, Oulton R F. Applications of nanolasers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14: 12-22.
- [8] Wu H, Gao Y X, Xu P Z, et al. Plasmonic nanolasers: pursuing extreme lasing conditions on nanoscale[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(17): 1900334.
- [9] MacDonald K F, Sármson Z L, Stockman M I, et al. Ultrafast active plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3: 55-58.
- [10] Melikyan A, Alloatti L, Muslija A, et al. High-speed plasmonic phase modulators[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 229-233.
- [11] Ayata M, Fedoryshyn Y, Heni W, et al. High-speed plasmonic modulator in a single metal layer[J]. *Science*, 2017, 358(6363): 630-632.
- [12] Falk A L, Koppens F H L, Yu C L, et al. Near-field electrical detection of optical plasmons and single-plasmon sources[J]. *Nature Physics*, 2009, 5: 475-479.
- [13] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection with active optical antennas[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [14] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [15] Liu N, Tang M L, Hentschel M, et al. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 631-636.
- [16] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6: 737-748.
- [17] Baumberg J J, Aizpurua J, Mikkelsen M H, et al. Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps[J]. *Nature Materials*, 2019, 18: 668-678.
- [18] Li G C, Zhang Q, Maier S A, et al. Plasmonic particle-on-film nanocavities: a versatile platform for plasmon-enhanced spectroscopy and photochemistry[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(12): 1865-1889.
- [19] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering[J]. *Nature*, 2013(7452), 498: 82-86.
- [20] Yang B, Chen G, Ghafoor A, et al. Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14: 693-699.
- [21] Huang K C Y, Seo M K, Sarmiento T, et al. Electrically driven subwavelength optical nanocircuits[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 244-249.
- [22] Liu Y, Zhang J S, Liu H P, et al. Electrically driven monolithic subwavelength plasmonic interconnect circuits [J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701456.
- [23] Koller D M, Hohenau A, Ditlbacher H, et al. Organic plasmon-emitting diode[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2: 684-687.
- [24] Lambe J, McCarthy S L. Light emission from inelastic electron tunneling[J]. *Physical Review Letters*, 1976, 37(14): 923-925.
- [25] Coombs J H, Gimzewski J K, Reihl B, et al. Photon emission experiments with the scanning tunnelling microscope[J]. *Journal of Microscopy*, 1988, 152(2): 325-336.
- [26] Gimzewski J K, Reihl B, Coombs J H, et al. Photon emission with the scanning tunneling microscope[J]. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, 1988, 72(4): 497-501.
- [27] Kuhnke K, Große C, Merino P, et al. Atomic-scale imaging and spectroscopy of electroluminescence at molecular interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5174-5222.
- [28] Wu S W, Nazin G V, Ho W. Intramolecular photon emission from a single molecule in a scanning tunneling microscope[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(20): 205430.

- [29] Lutz T, Große C, Dette C, et al. Molecular orbital gates for plasmon excitation[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2846-2850.
- [30] Chen C, Bobisch C A, Ho W. Visualization of Fermi's golden rule through imaging of light emission from atomic silver chains[J]. *Science*, 2009, 325(5943): 981-985.
- [31] Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, et al. Visualizing coherent intermolecular dipole-dipole coupling in real space[J]. *Nature*, 2016, 531(7596): 623-627.
- [32] Février P, Gabelli J. Tunneling time probed by quantum shot noise[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4940.
- [33] Davis L C. Theory of surface-plasmon excitation in metal-insulator-metal tunnel junctions[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(6): 2482-2490.
- [34] Uskov A V, Khurgin J B, Protsenko I E, et al. Excitation of plasmonic nanoantennas by nonresonant and resonant electron tunnelling[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 14573-14579.
- [35] Bigourdan F, Hugonin J P, Marquier F, et al. Nanoantenna for electrical generation of surface plasmon polaritons[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(10): 106803.
- [36] Kern J, Kullock R, Prangma J, et al. Electrically driven optical antennas[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9: 582-586.
- [37] Parzefall M, Bharadwaj P, Jain A, et al. Antenna-coupled photon emission from hexagonal boron nitride tunnel junctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 1058-1063.
- [38] Qian H L, Hsu S W, Gurunatha K, et al. Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12: 485-488.
- [39] Qian H L, Li S L, Hsu S W, et al. Highly-efficient electrically-driven localized surface plasmon source enabled by resonant inelastic electron tunneling[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3111.
- [40] Wang P, Krasavin A V, Nasir M E, et al. Reactive tunnel junctions in electrically driven plasmonic nanorod metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13: 159-164.
- [41] Krasavin A V, Wang P, Nasir M E, et al. Tunneling-induced broadband and tunable optical emission from plasmonic nanorod metamaterials[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(2): 427-434.
- [42] Bharadwaj P, Bouhelier A, Novotny L. Electrical excitation of surface plasmons[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(22): 226802.
- [43] Du W, Wang T, Chu H S, et al. Highly efficient on-chip direct electronic-plasmonic transducers[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11: 623-627.
- [44] Liu L F, Krasavin A V, Li J L, et al. Waveguide-integrated light-emitting metal-insulator-graphene tunnel junctions[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(9): 3731-3738.
- [45] Huang B H, Gao S P, Liu Y, et al. Nano-antenna enhanced waveguide integrated light source based on an MIS tunnel junction[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(9): 2330-2333.
- [46] Huang B H, Liu Y, Chua S, et al. Plasmonic-enhanced light emission from a waveguide-integrated tunnel junction[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2020, 37(7): 2171-2178.
- [47] Doderer M, Parzefall M, Joerg A, et al. Light emission from a waveguide integrated MOS tunnel junction[C]// 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), May 5-10, 2019, San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2019.
- [48] Doderer M, Keller K, Winiger J, et al. Broadband tunable infrared light emission from metal-oxidesemiconductor tunnel junctions in silicon photonics [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(3): 859-865.
- [49] Bragas A V, Landi S M, Martínez O E. Laser field enhancement at the scanning tunneling microscope junction measured by optical rectification[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(17): 2075-2077.
- [50] Ward D R, Hüser F, Pauly F, et al. Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 732-736.
- [51] Arielly R, Ofarim A, Noy G, et al. Accurate determination of plasmonic fields in molecular junctions by current rectification at optical frequencies[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2968-2972.
- [52] Noy G, Ophir A, Selzer Y. Response of molecular junctions to surface plasmon polaritons[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2010, 49(33): 5734-5736.
- [53] Vadai M, Nachman N, Ben-Zion M, et al. Plasmon-induced conductance enhancement in single-molecule junctions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(17): 2811-2816.
- [54] Stolz A, Berthelot J, Mennemanteuil M M, et al. Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2330-2338.
- [55] Dasgupta A, Mennemanteuil M M, Buret M, et al. Optical wireless link between a nanoscale antenna and a transducing rectenna[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1992.
- [56] Rybka T, Ludwig M, Schmalz M F, et al. Sub-cycle optical phase control of nanotunnelling in the single-electron regime[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10: 667-670.
- [57] Ludwig M, Aguirregabiria G, Ritzkowsky F, et al. Sub-femtosecond electron transport in a nanoscale gap[J]. *Nature Physics*, 2020, 16: 341-345.
- [58] Garg M, Kern K. Attosecond coherent manipulation of electrons in tunneling microscopy[J]. *Science*, 2020, 367(6476): 411-415.