

# Antennes bepalen waarheen en hoe snel een foton uitgezonden wordt

**Veel van ons begrip van atomen, moleculen en vaste stoffen ontleen we aan hoe materie licht verstrooit, absorbeert en uitzendt. Optische technieken zijn in labs alomtegenwoordig, omdat zij toegang geven tot bepaling van energieniveaus, sub-femtoseconde tijdschalen, en via microscopie ook van lengteschalen die van belang zijn voor bijvoorbeeld biofysische systemen. Met de beschikbaarheid van ultragevoelige detectoren kunnen we zelfs routinematig individuele moleculen zichtbaar maken aan de hand van de stroom van individuele fotonen die een fluorescerend molecuul uitzendt.**

Toon Coenen, Martin Frimmer, Albert Polman en Femius Koenderink

62

**K**unnen we élk foton benutten dat een individueel molecuul uitzendt? Omgekeerd, hoe kunnen we als je precies één lichtquantum tot je beschikking hebt, zorgen dat dit met zekerheid met een gegeven molecuul (quantum dot, atoom of ander quantumstelsel) wisselwerkt? Zulke foton-materieinteractie met 100% efficiëntie zou niet alleen microscopie en spectroscopie verbeteren, maar kan ook het robuust uitwisselen van quantuminformatie via enkele fotonen tussen gelokaliseerde qubits mogelijk maken. Achter de eenvoudige vraag schuilt een uitdagend probleem. Enerzijds is het bijna onmogelijk elk foton dat een lichtbron uitzendt te vangen, omdat elke bron die zeer klein is ten opzichte van de golflengte alle kanten uitstraalt. Zelfs met een uitmuntend microscoopobjectief telt een experimentator maar 1-10% van alle uitgezonden fotonen. Anderzijds kunnen we ook schatten hoe moeilijk

het is om een enkel foton met zekerheid geabsorbeerd te krijgen. Volgens Abbes diffractielimiet kunnen we licht niet nauwer bundelen dan tot een spotter grootte van  $\lambda/2$  (de golflengte  $\lambda$  is 400-750 nanometer voor zichtbaar licht). Hiermee is de spotgrootte honderdduizend maal groter dan de absorptie-crossectie – het effectief licht-invangend oppervlak – van een typisch molecuul. Concluderend staan we voor twee uitdagingen:

1. Hoe manipuleren we waarheen een lichtbron straalt, zodat we al het licht opvangen in een handzame bundel of in een golfgeleider zoals een fiber of een optische chip?
2. Hoe maken we de licht-materieinteractie vele malen sterker om absorptie met zekerheid mogelijk te maken? Een gerelateerde vraag is: hoe maken we het uitzenden van licht vele malen sneller? Fermi's Gulden regel vertelt immers dat een sterkere wisselwer-

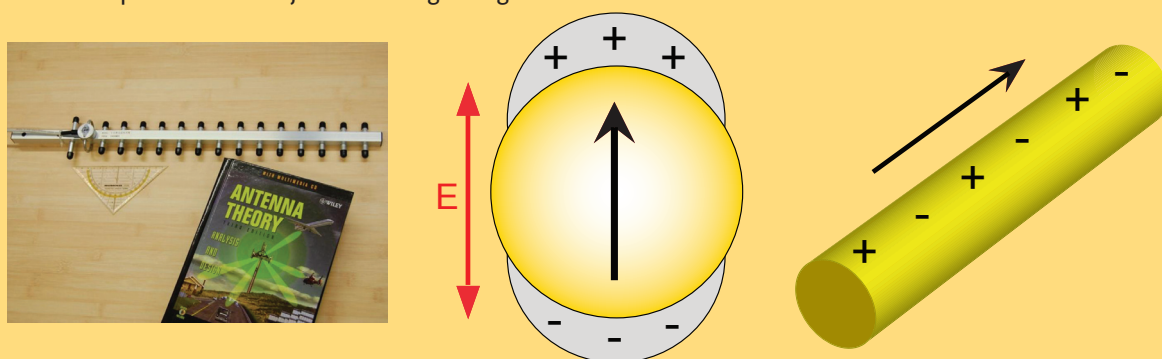
king van de fluorofoor met licht tot uiting zal komen in een toegenomen overgangswaarschijnlijkheid, die zichtbaar is als een verkorting van de fluorescente levensduur.

In het vakgebied nanofotonica staat momenteel een oplossing voor deze vragen in de belangstelling die uit een heel ander vakgebied dan de optica komt: de antenne. Antennes zijn metalen structuren die ongeveer het formaat van een golflengte hebben, die functioneren over een enorme bandbreedte van soms wel een octaaf en die bij uitstek ontworpen zijn om te manipuleren waarheen een signaal verzonden wordt en omgekeerd de ontvangst van zwakke signalen zo sterk mogelijk te maken [1,2]. Met moderne nanofabricagetechnieken kunnen we antennes die ontworpen zijn voor radiogolven een miljoen keer verkleinen en ze daarmee in het optische domein brengen. Essentieel

## Plasmon nanoantennes

Antennes zijn overal om ons heen om elektromagnetische golven te verzenden en te ontvangen ten behoeve van radio, navigatie, telecommunicatie en wifi. Deze antennes zijn ontworpen voor golflengtes variërend van meters tot millimeters en bestaan uit resonante verstrooiers gerangschikt in clusters (zie figuur 1 links) die qua formaat vergelijkbaar zijn met de golflengte. Zichtbaar licht vereist daarom nanoschaal antennes. Radio-ingenieurs gebruiken perfect geleidende draden die op een speciale lengte geknipt worden [2]. Omdat bij optische frequenties perfecte geleiders niet bestaan is een andere truc nodig. Wij gebruiken hiervoor de resonante materiaalrespons van het vrije-elektronengas in gouden

en zilveren nanostructuren. Een gouden nanodeeltje van  $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$  bijvoorbeeld wordt door inkomend licht makkelijk gepolariseerd, omdat het inkomend elektrisch veld de circa 250.000 vrije elektronen meetrekt (zie figuur 1 midden). Het zware onderliggende kristalrooster blijft achter en de ontstane ladingscheiding heeft direct een terugdrijvende kracht tot gevolg die een resonantie genereert. Deze 'plasmonresonantie' kent men al eeuwen als oorzaak van het diepste rood in glas-in-loodramen. Dankzij plasmonresonanties werken metalen deeltjes als sterke dipool-verstrooiers, analoog aan de verstrooiers in radio antennes, maar 1.000.000 keer kleiner.



**Figuur 1** Links: Yagi Uda-radioantenne, midden: plasmon in nanodeeltje, rechts: nanodraad plasmongeleider.

hiervoor is dat we kleine deeltjes of draden van zilver of goud maken die ondanks een ultraklein volume een enorme wisselwerking met licht hebben (zie kader *Plasmon nanoantennes*). Als de antennes eenmaal gefabriceerd zijn, dienen zich gelijk twee nieuwe uitdagingen aan. Ten eerste: hoe meet je waarheen een antenne met een gelocaliseerde lichtbron zoals een molecuul straalt? Ten tweede: hoe bepaal je waar je je lichtbron precies moet plaatsen om de sterkste licht-materieinteractie te verkrijgen? In dit artikel bespreken we twee experimenten waarmee we deze twee uitdagingen aangaan.

### Licht sturen op de nanoschaal

Om te manipuleren waarheen een puntbron licht uitzendt, maken we gebruik van een antenne die ontworpen is voor het gericht zenden van radiogolven (zie figuur 1a). Dit ontwerp, genaamd Yagi-Uda-antenne naar zijn Japanse ontdekkers, bestaat uit één actief aandrijfelement waar een wisselstroom doorheen wordt gevoerd. Het aandrijfelement wordt omgeven door een rij passieve elementen, niet

aangesloten op de stroombron. Deze verstrooiers koppelen aan elkaar. Het veld, uitgezonden door alle verstrooiers, zorgt bij elkaar opgeteld via interferentie voor twee belangrijke effecten. Ten eerste wordt door interferentie alle straling die gegenereerd wordt door de wisselstroom effectief één kant uit gestuurd in een nauwe bundel. Ten tweede zorgt de interferentie ervoor dat dezelfde wisselstroom in totaal tot meer uitgestraald vermogen leidt. Om dit voor elkaar te krijgen moeten de verstrooiers de juiste resonantiefrequentie hebben en op de goede afstand (typisch  $\lambda/3$ ) staan van elkaar en van het aandrijfelement [2].

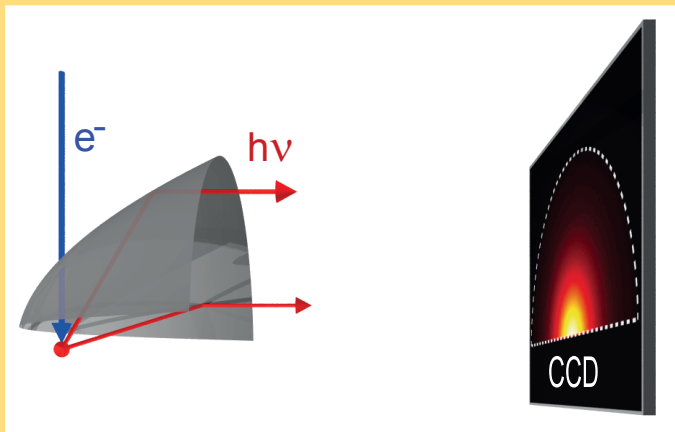
### Experiment

Met elektronenbundel-lithografie hebben we Yagi-Uda-antennes gefabriceerd bestaande uit vijf extreem kleine gouden nanodeeltjes (90 nm diameter en 70 nm hoog), geplaatst op een siliciumsubstraat. De nanodeeltjes hebben elk een sterke plasmonische interactie met licht (zie kader *Plasmon nanoantennes*) [3]. Omdat de deeltjes heel dicht op elkaar staan

in een rij (periodiciteit 150 nm) is het onmogelijk ze afzonderlijk te zien of aan te sturen met een optische microscoop. Om lokaal licht te genereren, maken we daarom gebruik van een elektronenmicroscoop (SEM, scanning electron microscope) met een elektronenbundel van slechts 5 nanometer diameter [4]. De elektronen genereren heel lokaal licht, ook wel kathodeluminescentie genoemd (zie kader *Kathodeluminescentie*). Een parabolische spiegel verzamelt over een grote ruimtehoek al het door de aangeslagen antenne uitgezonden licht en stuurt het als parallelle bundel naar een detector. Onze meettechniek, genaamd kathodeluminescentiespectroscopie, hebben we recent zó aangepast dat het zelfs mogelijk is om hoek-afhankelijk te meten aan het licht uitgezonden door een enkel nano-object. Hiertoe gebruiken we een camera als detector en maken we per golflengte een afbeelding van het bundelprofiel van de parallelle bundel. Dit profiel rekenen we om naar een stralingsdiagram dat aangeeft in welke ruimtehoek hoeveel licht is uitgezonden.

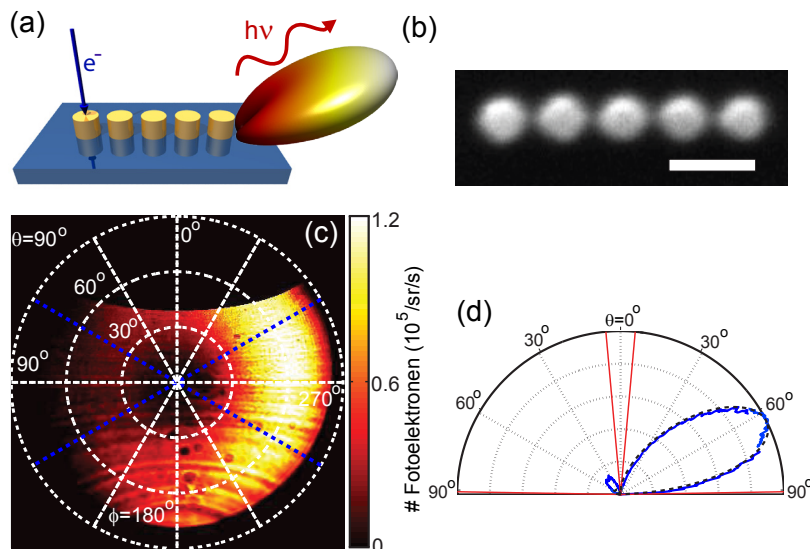
## Kathodeluminescentie

Het licht dat ontstaat door een elektronenbundel op een materiaal te schieten wordt kathodeluminescentie genoemd. Een bekende toepassing hiervan zijn de oude kathodebuisbeeldschermen waar een elektronenbundel gescand wordt over een rooster van fosforen om een kleurenbeeld te genereren. In metalen nanodeeltjes zijn niet de atomaire fosforescente overgangen verantwoordelijk voor het licht, maar het feit dat de elektronenbundel het vrije-elektronenplasma in het metaal in trilling brengt. Als een snel (30 keV) elektron nabij het metaal komt, brengt het de vrije elektronen plotseling in beweging. Hierdoor zal het systeem als een zeer breedbandige dipool licht uitzenden. Effectief is de elektronenbundel een quasi-witte puntbron. In onze SEM wordt de elektronenbundel door een klein gaatje in een aluminium parabolische spiegel op onze antenne gericht (zie figuur 2). De spiegel verzamelt het licht over een ruimtehoek van  $1,46\pi$  sr en stuurt het naar een CCD-camera. Het CCD-beeld van het bundelprofiel kan worden omgerekend naar een stralingsdiagram als functie van de hoek. Voor golflengteselectie maken we gebruik van kleurenfilters.



**Figuur 2** Schets van de parabolische spiegel die de kathodeluminescentie collecteert en naar een CCD-camera stuurt.

64



**Figuur 3** a) Schets van het experiment: één deeltje in de antenne wordt aangedreven met de elektronenbundel. b) SEM-afbeelding van de structuur. Schaal is 200 nm. c) Stralingsdiagram als functie van hoeken  $\phi$  en  $\theta$  gemeten voor 500 nm (groen licht) voor excitatie van het meest linkse deeltje. d) Dwarsdoorsnede van de data uit figuur c. In beide figuren is zichtbaar dat het licht naar rechts gestuurd wordt door de antenne als we de antenne links aanslaan, overeenkomstig met de theorie waarin we de antenne beschrijven als vijf gekoppelde dipoolverstrooiers (stippellijn in d)).

Omdat de elektronen heel nauw gebundeld zijn, kunnen we een enkel nanodeeltje uit de antenne aanslaan. Zoals bij de Yagi-Uda-radioantenne, zetten we slechts één van de antenne-deeltjes 'onder stroom' en werken de andere deeltjes als passieve verstrooiers die via dipool-dipoolwisselwerking elkaar aandrijven en samen voor een sterke bundeling van licht in één richting zorgen (zie figuur 3c en d). Dit gericht stralen is sterk afhankelijk van de detectie-golflengte en welk deeltje wordt aangeslagen. Met onze opstelling is het nu voor het eerst mogelijk om deze hoek-afhankelijkheid, plaatsafhankelijkheid en golflengte-afhankelijkheid in een experiment aan één enkele antenne volledig op te meten. Zo laten onze waarnemingen zien dat afhankelijk van de precieze positie van het actieve element één enkele nano-antenne die slechts zo groot is als één golflengte de richting van een lichtbundel sterk beïnvloedt. Hiermee biedt de techniek vele mogelijkheden om extreem kleine optische systemen te bestuderen [5].

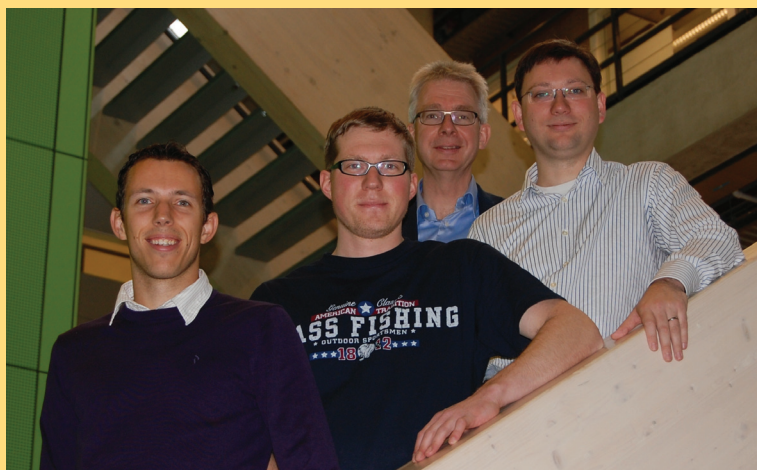
### Hoe snel licht uitgezonden wordt

De tweede uitdaging is om in kaart te brengen waar een lichtbron geplaatst moet worden om de licht-materie-interactie zo sterk mogelijk te maken. Volgens Fermi's Gulden regel kunnen we dit meten door de fluorescente levensduur te bepalen van een fluorofoor als functie van zijn positie in de antenne. Hiervoor hebben we een microscoop gebouwd waarmee we fluorescente nanodeeltjes op nanoschaal kunnen bewegen. We bespreken hier een experiment waarin we een minuscule polymeerbolletje geïnfilterd met 100 tot 1000 kleurstofmoleculen als bron gebruiken. Elke 100 ns worden de kleurstofmoleculen met een picoseconde groene flits belicht, waarna ze bij verval een rood foton uitzenden. De gemiddelde tijdsduur tussen excitatie en uitgezonden foton heet fluorescente levensduur. Nu we een quasi-puntbron hebben (diameter 100 nm, bij 600 nm golflengte) is het nog niet eenvoudig om de levensduur te meten als functie van de positie in de plasmonische structuur. Om de lichtbron gecontroleerd op nanoschaal te bewegen, lijmen we een enkel bolletje aan het eind van een scherpe glazen naald. Deze naald

ontstaat door een glasfiber te verhitten en intussen snel te trekken. De fiber breekt bij een eindstraal van 100 nanometer. Piëzo-elektrische actuatoren en een elektronische feedback-lus zorgen ervoor dat we de lichtbron tot zo'n 10 nm van het oppervlak van ons sample kunnen brengen en zijwaarts zonder met het sample te botsen over plasmonstructuren kunnen bewegen. Zo kunnen we met een resolutie beter dan 100 nanometer voor elke positie ten opzichte van een plasmonstructuur de levensduur meten.

Als modelsysteem gebruiken we in ons eerste experiment met deze microscoop monokristallijne gouden en zilveren nanodraden. Deze draden staan in de belangstelling als dunst mogelijke golfgeleiders om licht in op te sluiten. Ver weg van de draad vervalt de lichtbron in 4,5 nanoseconden. Echter, als we de lichtbron tot op 50 nm van de draad brengen zien we de fluorescente levensduur minstens twee keer zo klein worden. Deze versnelling in Fermi's Gulden regel is omkeerbaar: door de bron 50 nanometer heen en weer te bewegen kunnen we schakelen tussen een levensduur van 4,5 en 2 nanoseconden (zie figuur 5a). Ons apparaat is dus zowel een microscoop om nanofotonische veranderingen in Fermi's Gulden regel af te beelden, als een nanomechanische schakelaar. De grote toename in overgangswaarschijnlijkheid schrijven we toe aan het feit dat de metalen nanodraad extra vervalkanaalen aan de lichtbron aanbiedt. Voor een molecuul in vacuüm wordt de levensduur bepaald door het aantal fotontoestanden dat het vacuüm ter beschikking heeft voor een foton bij de emissiegolflengte van het molecuul. Als het molecuul vlakbij de draad is, kan het zijn quantum echter ook kwijt als plasmon-polariton, waarbij het foton met behulp van de plasmonische resonantie door de draad geleid wordt (zie figuur 1c).

Dit extra kanaal kunnen we direct zichtbaar maken door met een camera het hele systeem van draad en bron af te beelden, precies als de bron tegen de draad aan gearpeneerd is. In dit geval meten we weer een versnelling van het fluorescente verval, zoals te zien in figuur 5b. Tegelijk zien we nu de uiteinden van de nanodraad oplichten. Dit licht ontstaat wanneer de lichtbron eerst een plasmon aanslaat dat langs



Toon Coenen, Martin Frimmer, Albert Polman en Femius Koenderink (v.l.n.r.).

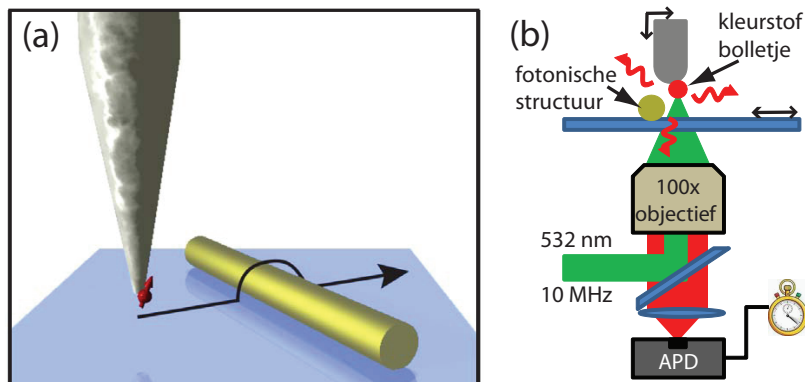
Toon Coenen (groep Fotonische materialen) studeerde Chemistry & Physics aan de Universiteit Utrecht, waar hij in 2010 afstudeerde op onderzoek aan hoekafhankelijke kathodeluminescentie, uitgevoerd bij het FOM instituut AMOLF. Hij is vervolgens doorggegaan als promovendus in dezelfde groep, waar hij met behulp van kathodeluminescentie onderzoek doet naar de interactie tussen optische nanoantennes en licht.

Martin Frimmer (groep Resonante fotonica) studeerde natuurkunde aan de Technische Universiteit München, waar hij in 2008 afstudeerde op onderzoek aan elektronische eigenschappen van nanoschaal halfgeleiders. Aansluitend begon hij als promovendus in de groep Resonante nanofotonica op AMOLF. Zijn onderzoek spitst zich toe op het controleren van spontane emissie van licht door fluorescerende moleculen door het manipuleren van hun positie in nanofotonische omgevingen.

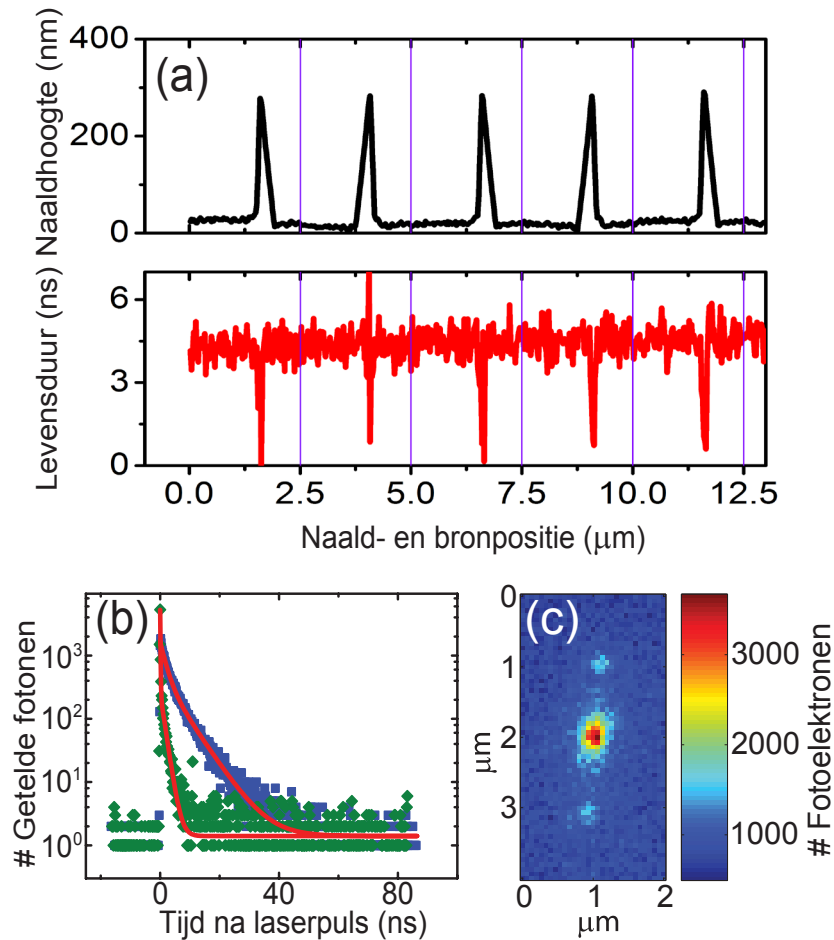
Albert Polman studeerde experimentele natuurkunde in Utrecht (1985), waar hij in 1989 ook promoveerde op onderzoek aan ultra-snelle faseover-

gangen in silicium bij AMOLF. Na twee jaar bij AT&T Bell Laboratories, werd hij bij AMOLF groepsleider (1991), afdelingshoofd (1999) en directeur (2006). Polmans groep werkt aan nanofotonica: het controleren, begrijpen en toepassen van licht op de nanoschaal. Zijn groep ontwikkelde het instrument voor hoekafhankelijke plaatsopgeloste kathodeluminescentiespectroscopie die in dit artikel wordt gebruikt.

Femius Koenderink studeerde natuur- en wiskunde aan de Universiteit Utrecht (1998 resp. 1999) en promoveerde in 2003 aan de Universiteit van Amsterdam op optische experimenten aan fotonische kristallen. Na postdoctoraal onderzoek aan ETH Zürich aan nanoschaal nabije-veld-microscopie werkte hij sinds 2005 met een NWO-VENI-beurs als postdoc bij AMOLF. Sinds 2008 leidt hij, ondermeer gesteund door een NWO-VIDI-beurs, op AMOLF de groep Resonante nanofotonica die werkt aan nanoschaal antennes om wisselwerking tussen enkele moleculen en fotonen te controleren. Zijn groep ontwikkelde de microscoop om Fermi's Gulden regel af te beelden die in dit artikel wordt gebruikt.



**Figuur 4** a) Schets van ons experiment: we lijmen een nano-lichtbron aan het eind van een scherpe naald. Deze kunnen we op 10 nm hoogte, zonder botsen, zijwaarts over onze plasmondraad bewegen. b) Onder het sample vangt een microscoop de uitgezonden fotonen op. Met een ultrasnelle correlator meten we het tijdsverschil tussen excitatiepulsen (groen, elke 100 ns) en de aankomst van elk foton op de detector (APD).



**Figuur 5** a) Voor elke positie van de naald meten we de fluorescente levensduur. Als we de bron vijf maal heen en terug dwars over de draad bewegen, zien we de levensduur (rode curve) steeds met een factor twee tot vijf verkorten, precies als we bij de draad zijn (zwarte curve; de naald volgt de topografie van de 300 nm diameter gouddraad). b) Fluorescent verval als de bron tegen de draad ligt (groen) is veel sneller dan als de bron ver weg van de draad is (blauw). c) Precies als de bron tegen de draad ligt zien we op een camera niet alleen de bron zelf (rode vlek), maar ook de twee draaduiteinden oplichten, omdat de bron plasmongolven aanslaat.

de draad geleid wordt en uiteindelijk aan de uiteinden als foton weer uitkoppelt. Zo laat onze microscoop zien dat we met nanomechanische manipulatie van de lichtbron ten opzichte van de plasmonstructuur zowel kunnen beslissen hoe snel, als waarheen een foton uitgezonden wordt [6].

### Referenties

- 1 Curto, A. G.; Volpe, G.; Taminiau, T. H.; Kreuzer, M. P.; Quidant, R.; van Hulst, N. *F. Science* 2010, 329, 930-933.
- 2 Balanis, C. A. *Antenna Theory: Analysis and Design*, 3rd ed.; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2005.
- 3 R. de Waele, A. F. Koenderink, A. Polman, *Plasmonkettingen: nanoschaal antennes*, *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde* 73 (10) p. 346 (2007).
- 4 T. van der Sar, E. Heeres, T. Oosterkamp, R. Hanson, *Quantumcircuitjes bouwen in een elektronenmicroscoop*, *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde* 75 (11) p. 408 (2009).
- 5 Coenen, T.; Vesseur, E. J. R.; Polman, A.; Koenderink, A. F. *Nano Lett.* 2011, 11, 3779-3784.
- 6 Frimmer, M.; Chen, Y.; Koenderink, A. F. *Phys. Rev. Lett.* 2011, 107, 123602.