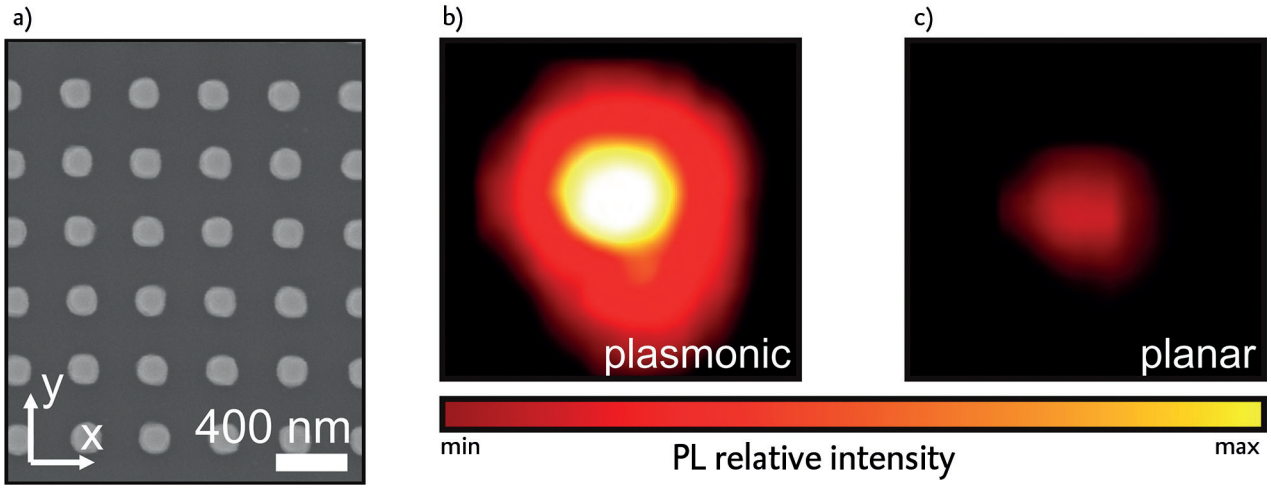
Lichtemissie van roosters van nanoantennes

De koppeling van lichtbronnen (fluorescerende materialen) aan nanostructuren heeft een grote invloed op alle eigenschappen van de emissie: op de golflengte, richting, polarisatie en efficiëntie. Controle over deze emissie is relevant voor fundamenteel onderzoek naar de interactie op de nanoschaal tussen licht en materie, maar ook voor toepassingen die een brede impact op onze maatschappij kunnen hebben. Bij AMOLF en Philips Research onderzoeken wij roosters van metallische nanodeeltjes die collectieve resonanties vertonen. De emissie van lichtbronnen gekoppeld aan deze roosters kan hiermee versterkt worden in bepaalde richtingen. Dit biedt mogelijkheden voor efficiënte leds met geïntegreerde, gecollimeerde optiek op basis van nanostructuren. Roosters van nanodeeltjes vertonen ook onverwachte verschijnselen zoals de versterkingen van de lichtemissie van bronnen in de nabijheid van transparante roosters.

Said Rahimzadeh-Kalaleh Rodriguez, Gabriel Lozano, Marc Verschuuren en Jaime Gómez Rivas

Metallische nanodeeltjes hebben fascinerende eigenschappen die verband houden met de excitatie van resonanties door licht. Verantwoordelijk voor dit effect is de coherente oscillatie van geleidende elektronen in het metaal (het elektronenplasma), aangedreven door het elektromagnetische veld van het licht, de zogenaamde gelokaliseerde plasmon-polaritonresonanties (PPR's). Deze resonanties zijn afhankelijk van het materiaal, de grootte en de vorm van de deeltjes. PPR's kunnen leiden tot zeer grote lokale elektromagnetische veldversterkingen in de nabijheid van de nanodeeltjes als ze worden belicht. Dit betekent dat PPR's vrije elektromagnetische straling kunnen omzetten in lokale energie en, omgekeerd, dat ze op een efficiënte manier de emissie van nabije lichtbronnen kunnen koppelen aan vrije straling. Aangezien dit precies is wat een antenne doet bij radiofrequenties, worden metallische nanodeeltjes met PPR's in het zichtbare spectrum aangeduid als nanoantennes voor licht [1]. In tegenstelling tot radiofrequentieantennes waarin het elektrische veld in het metaal nul is, dringen de optische velden van PPR's in het metaal door. Hierdoor worden de Ohmse verliezen (verliezen door de beperkte geleidbaarheid van het metaal) belangrijke dempingsmechanismen die het rendement van metallische nanodeeltjes als optische antennes beperken. Deze verliezen, die de bruikbaarheid van nanoantennes voor veel toepassingen beperken, kunnen worden verminderd door het nauwkeurig afstemmen van de koppeling tussen de deeltjes. Een manier om dit te bereiken is door de nanoantennes in rasters, of periodieke roosters, te plaatsen waarbij de periode overeenkomt met de golflengte van licht. Deze roosters van nanoantennes buigen het licht af op dezelfde manier als diffractieroosters. Als het licht evenwijdig aan het vlak van het rooster wordt afgebogen, vormt het quasi-gebonden oppervlaktegolven die aangeduid worden als oppervlakte-roosterresonanties (*Surface Lattice Resonances*, SLR's) [2]. Als de antennes zich bevinden op het grensvlak van een golfgeleider, koppelen ze zich tot zogenaamde golfgeleiderplasmonpolaritons (*Waveguide Plasmon Polaritons*, WPP's) [3]. SLR's en WPP's zijn collectieve resonanties die worden gekenmerkt door lage verliezen en grote elektromagnetische nabije-veldversterkingen die oplopen tot relatief grote volumes. Deze veldversterkingen kunnen worden gebruikt voor het versterken van niet-lineaire effecten, bijvoorbeeld opper-



Figuur 1 a) Elektronenmicroscoopafbeelding van een rooster van nanodeeltjes. Het witte balkje representeert 400 nm. b) Digitale foto van de emissie van een 650 nm dikke laag lumogenkleurstof afgezet op een rooster van antennes. c) Soortgelijke foto genomen van de kleurstoflaag zonder de antennes.

vlakteversterkte Ramanspectroscopie, ter verbetering van de gevoeligheid in plasmonsensors of, zoals we hierna zullen bespreken, ter verbetering van de emissie van witte leds.

Witte leds

Bij het FOM-instituut AMOLF en Philips Research onderzoeken wij de interactie van licht met periodieke roosters van metallische nanodeeltjes (plasmonische nanoantennes) en in het bijzonder hoe deze antennes de emissie van lichtbronnen kunnen beinvloeden. We gebruiken deze aangepaste emissie voor het verbeteren van wit licht emitterende diodes (leds) en voegen hier nieuwe functionaliteiten aan toe, zoals collimatie en bundeling van de emissie [4].

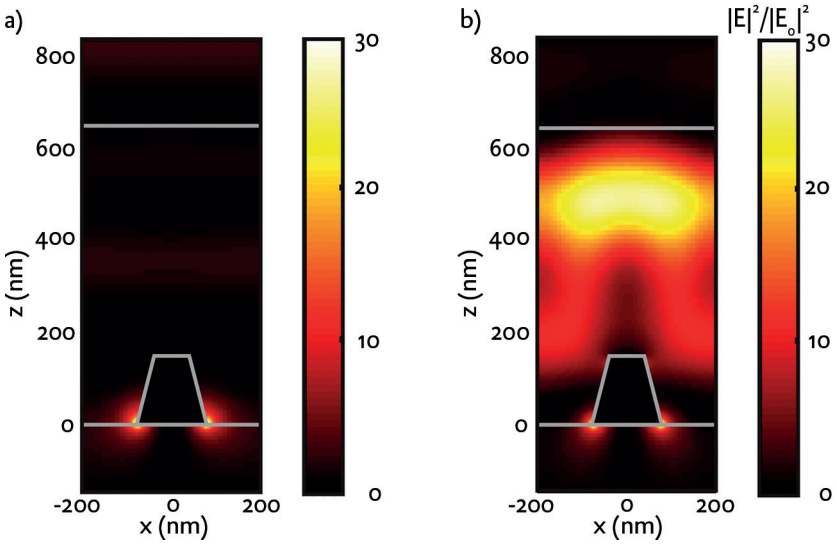
Witte leds maken gebruik van efficiënte blauwe leds voor het exciteren van een luminescent materiaal, bijvoorbeeld organische kleurstofmoleculen, quantumdots of zeldzame aardmetalen. Dit materiaal wordt fosfor genoemd en heeft een quantumrendement dicht bij één, wat wil zeggen dat elk geabsorbeerd blauw foton een foton van een andere kleur (golflengte) produceert. Wit licht wordt gegenereerd door de groen/rode emissie van de fosfor te combineren met het niet geabsorbeerde blauwe licht van de led. Fosfors met een hoog rendement zijn onmisbaar om te komen tot de beste prestaties. Hierdoor dacht men dat de intrinsieke verliezen die ontstaan door de metalen de toepasbaarheid van plasmonstructuren voor leds zouden beperken. We hebben onlangs aangetoond dat periodieke roosters van metallische nanodeeltjes een aanzienlijke verbetering mogelijk maken van de emissie van dunne fosforlagen in bepaalde richtingen [4]. De versterking is het gecombineerde resultaat van de verbeterde absorptie van de blauwe fotonen door de fosfor en door de gerichte uitkoppeling van de emissie in specifieke richtingen.

Uitzonderlijke versterking van de emissie

Resonante nanodeeltjes kunnen elk van de eigenschappen van het licht dat wordt uitgezonden door een nabije bron versterken of onderdrukken. Het kan hierbij gaan om de golflengte van de emissie, de richting van die emissie, de polarisatie (trillingsrichting van het elektrisch veld) en de gemiddelde tijd waarin de emitter vervalt van zijn geëxciteerde toestand door emissie van een foton [1]. Figuur 1a toont een elektronenmicroscoopafbeelding van een periodiek rooster van metallische nanodeeltjes (zilver of aluminium) geproduceerd met behulp van substraatconforme nano-imprintlithografie. Met deze door Philips Research ontwikkelde techniek wordt met behulp van een rubberen stempel het patroon van een nanostructuur aangebracht op een oppervlak [5]. Nabij het nanodeeltjesrooster plaatsen we lagen emitters met een dikte van een paar honderd nanometer. Deze emitterende lagen kunnen bestaan uit yttrium-aluminium-granaat gedoteerd met Ce^{3+}-ionen (YAG:Ce) of Lumogen F Rood 305-kleurstofmoleculen in polystyreen. Deze materialen zijn emitters met een hoog quantumrendement, die worden gebruikt voor emissie van licht.

Figuur 1b laat de sterke invloed van het deeltjesrooster op de emissie zien. Deze figuur is een foto van de emissie van een lumogenlaag met een dikte van 650 nm bovenop een rooster van aluminiumdeeltjes. De lichtemissie ontstaat door de lumogenlaag met rooster te exciteren met een loodrecht invallende blauwe laserbundel (golflengte ~450 nm). Deze emissie wordt vergeleken met die van de lumogenlaag buiten het deeltjesrooster (figuur 1c). De aanwezigheid van het deeltjesrooster versterkt de emissie van de fosfor aanzienlijk. De toename van de emissie door dit rooster bereikt een maximumwaarde van zestig keer bij een bepaalde golflengte in voorwaartse richting.

De oorzaak van deze uitzonderlijke verbetering van de emissie is te vinden in twee complementaire verschijnselen. Enerzijds kan het blauwe licht een SLR in het rooster exciteren, wat leidt tot een efficiënte absorptie door de fosfor. Anderzijds kan de geëxciteerde fosfor vervallen door licht te emitteren in een SLR. De SLR straalt in de vrije ruimte alleen in bepaalde richtingen uit die worden bepaald door de periodiciteit van het rooster, wat de emissie in deze richtingen versterkt vergeleken met een fosforlaag zonder nanoantennes. In beide gevallen (absorptie en emissie) is het collectieve karakter van SLR's essentieel voor het bereiken van een grote emissieversterking. Dit collectieve karakter is verantwoordelijk voor grote veldversterkingen in grotere volumes dan die van de indi-



Figuur 2 Gesimuleerde ruimtelijke verdeling van de intensiteitsversterking van het nabije veld in een rooster van antennes op een ondergrond die bedekt is met een polymeerlaag. De antenne en de verschillende diëlektrische grensvlakken zijn aangegeven met grijze lijnen. De verschillende kleuren geven de intensiteit aan in het vlak dat de antennes snijdt door het middelste verticale vlak in één cel van het rooster. In de simulaties wordt een vlakke golf beschouwd die loodrecht invalt op het rooster met een fotonenergie van a) 1,85 eV en b) 2,04 eV. Het lagere energieniveau komt overeen met dat van de PPR's, terwijl de hogere energie die van de collectieve SLR is.

viduele antennes. Dit effect wordt verduidelijkt in figuur 2. In deze figuur is slechts één cel van het rooster zichtbaar en de horizontale lijnen vertegenwoordigen de raakvlakken van de kleurstoflaag met de ondergrond (onderste lijn) en de lucht (bovenste lijn). De kleurschaal geeft de intensiteit van het nabije veld in het verticale vlak in het midden van de antennes voor een vlakke golf die loodrecht invalt op het rooster. Figuur 2a komt overeen met de simulaties bij een energie die hoort bij die van de PPR in de antennes die het rooster vormen. Het veld wordt lokaal alleen versterkt op zeer korte afstand van de deeltjes. Bij energieën die overeenkomen met de collectieve SLR wordt het veld in een veel groter volume versterkt, doorlopend in de lumogenlaag (zie figuur 2b). Daardoor is te verwachten dat de emissie van deze laag sterker wordt beïnvloed door de SLR's dan door de LSPR's in de individuele deeltjes.

De emissiekarakteristieken van SLR's maken het mogelijk een gebundelde emissie van de fosfor te bereiken. Deze bundeling is het resultaat van de verbeterde ruimtelijke coherentie van de emissie, wat inhoudt dat de emissie niet langer het stralingspatroon van ongekoppelde dipolen (de lumogenkleurstofmoleculen) volgt, maar van SLR's die zich uitstrekken over grote volumes van verschillende perioden van het antennerooster. De grotere uitspreiding van de bronnen leidt tot interferentie in het verre veld en tot de bundeling van de emissie. Deze met nanoantennes bereikte bundeling kan kostbare optiek overbodig maken die nodig is voor het collimeren van de emissie van witte leds.

Transparante roosters

Deeltjesroosters zijn niet alleen interessant voor toepassingen in leds. Ze zijn ook verantwoordelijk voor fascinerende fundamentele verschijnselen zoals plasmonische elektromagnetisch geïnduceerde transparantie. Dit verschijnsel houdt in dat voor bepaalde golflengten en invalshoeken het rooster, dat sterke interactie met licht heeft, transparant wordt. Dat betekent dat de optische extinctie door het rooster (absorptie en verstrooiing) verdwijnt door interferentie.

Elektromagnetisch geïnduceerde transparantie is aangetoond in figuur 3a waar de optische extinctie (de mate van transparantie) van een rooster van zilver nanodeeltjes op een laag YAG:Ce is weegegeven. Om de optische extinctie te meten is het rooster belicht met de gecollimeerde bundel van een halogeenlamp. Het rooster werd geroteerd rond de y-as als afgebeeld in figuur 1a en de variabele hoektransmissie T_0 is gemeten. De extinctie, gedefinieerd als 1-T_0, is afgebeeld in figuur 3a als functie van de invallende fotonenergie en de invalshoek θ_{in}. De band van sterke extinctie nabij 2,1 eV bij loodrechte inval ($\theta_{in} = 0$) houdt verband met de PPR's van de individuele antennes. De smalle band bij hogere fotonenergieën komt overeen met een golf die geleid wordt in de YAG:Ce-laag. Bij toenemende θ_{in} volgt de PPR's de hoekafhankelijkheid van de geleide golf en wordt de band smaller, terwijl de band van de geleide golf breder wordt. Dit zijn aanwijzingen voor de wederzijdse koppeling van PPR's en de geleide golf. De band van zeer lage extinctie (hoge transmissie) waar de PPR de geleide golf kruist is de geïnduceerde transparantie in het nanoantennerooster.

Emissie van golfgeleider-plasmonpolaritonen

Door het rooster van zilver nanodeeltjes te combineren met de laag YAG:Ce hebben we aangetoond dat het mogelijk is een maximum te bereiken in de emissie van YAG:Ce voor dezelfde

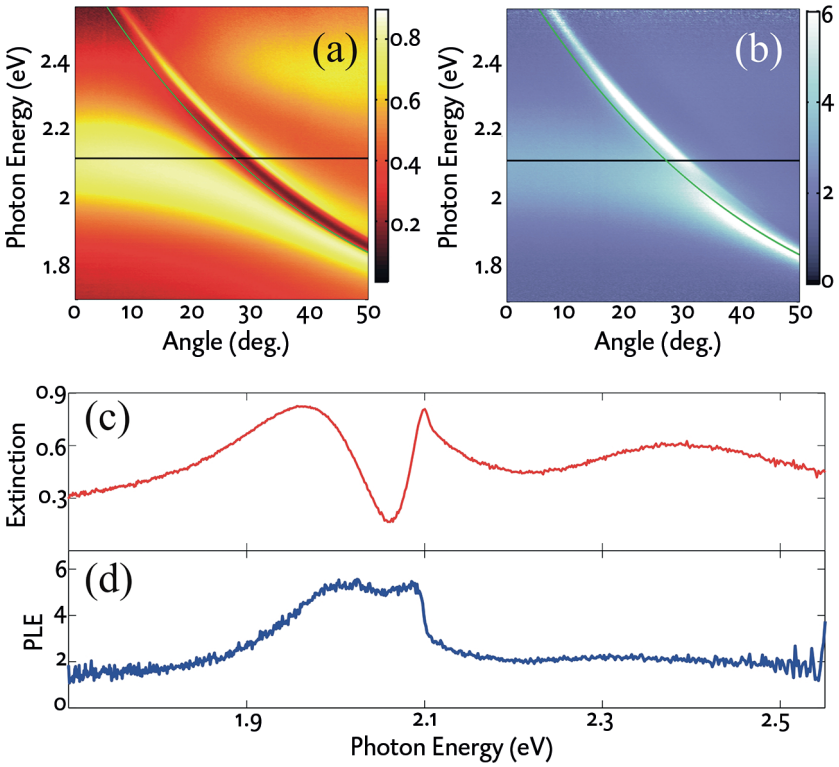
Said Rahimzadeh-Kalaleh Rodriguez heeft *engineering physics* (magna cum laude) gestudeerd aan de Embry-Riddle Aeronautical University in de Verenigde Staten, en de Erasmus Mundus Masters in Photonics (Greatest Distinction) aan het Royal Institute of Technology in Zweden en aan de Universiteit Gent. Hij is nu promovendus aan het FOM-instituut AMOLF.

Gabriel Lozano deed zijn promotieonderzoek aan het Sevilla Institute for Materials Science (Spanje). Hij onderzocht de optische eigenschappen van driedimensionale fotonische kristallen. Zijn doctoraat werd uitgereikt door de Universiteit van Sevilla en als het beste proefschrift verdedigd in 2010. Sinds 2011 is hij werkzaam in de Surface Photonics-groep aan het FOM-instituut AMOLF.

golflengtes en hoeken waarbij het monster transparant is [6]. De belangrijkste eigenschap van deze structuren is dat de emitterende YAG:Ce-laag werkt als golfgeleider en dat de geleide golf kan worden gekoppeld aan de PPR's in de nanodeeltjes.

Om lichtemissie te verkrijgen van WPP's, is het rooster geëxciteerd met een blauwe laser en is de fotoluminescentie opgenomen als functie van de onderliggende hoek θ_{em} tussen de detector en de normaal op het monster. Figuur 3b toont de emissieversterking van de YAG:Ce-laag. Voor kleine θ_{em}, waarin de energieën van de PPR's en geleide modus sterk verschillen en grotendeels ongekoppeld zijn, vertoont de emissie verschijnselen die kwalitatief lijken op die van extinctie, dat wil zeggen dat er een relatief maximum van de emissie waargenomen wordt als de extinctie maximaal is. Dit gedrag wordt verwacht in een resonant systeem waarin de maximale extinctie plaatsvindt bij de resonante frequentie waarbij nabije optische velden, die verantwoordelijk zijn voor een versterkte emissie, ook maximaal zijn.

Een opmerkelijk contrast tussen de extinctie en de emissie vindt plaats in de transparantieband. In deze band is de emissie maximaal terwijl de extinctie minimaal is. Dit gedrag is ook duidelijk waarneembaar in de figuren 3c en d waarin de extinctie- en emissieversterkingsspectra voor een hoek van 28 graden zijn uitgezet. Dit gedrag wordt veroorzaakt door de nabije-veldverspreiding die hoort bij de WPP's. Dit nabije veld blijft beperkt tot de golfgeleider terwijl de verstrooide golven interfereren in het verre veld. Hierdoor wordt het rooster in bepaalde richtingen transparant, terwijl de lichtemissie van de emitters in de golfgeleider versterkt worden in diezelfde richtingen.



Figuur 3 a) Extinctie- en b) fotoluminescentie-versterkingsspectra (PLE) van een rooster van zilveren nanoantennes bovenop een laag YAG:Ce als functie van respectievelijk de invalshoek en de emissiehoek. c) en d) zijn doorsneden van a) en b) op 28 graden.

Samenvattend hebben we aangetoond dat de plasmonresonanties in de roosters van nanodeeltjes een sterke invloed kunnen hebben op de emissie van lichtbronnen in de nabijheid van de roosters. Deze emissie wordt bovendien significant versterkt in bepaalde richtingen, wat kan worden gebruikt voor de verbetering van witte leds. Ook is het mogelijk een versterkte emissie te verkrijgen bij golflengtes en hoeken waarbij een rooster transparant blijkt. Dit fascinerende verschijnsel is het gevolg van aanzienlijke lokale elektromagnetische versterkingen ontstaan door een resonante respons van de nanodeeltjes en hun koppeling aan geleide golven in dunne lagen.

De auteurs bedanken E. Verhagen en M.C. Schaafsma voor het kritisch nalopen van het manuscript. Dit onderzoek is ondersteund door FOM en NWO en het maakt deel uit van een industrieel partnerschapsprogramma tussen Philips en FOM. G. Lozano is erkentelijk voor de financiële steun van NanoNext van de Nederlandse overheid en 130 partners.

Referenties

1 T. Coenen, M. Frimmer, A. Polman en F. Koenderink, *NTvN* **79-02** (2012) 62-66.
2 J. García de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 1267.
3 A. Christ, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl en H. Giessen, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 183901.
4 M. Verschuuren, *PhD Thesis*, Universiteit Utrecht (2010).
5 G. Lozano, D.J. Louwers, S.R.K. Rodriguez, S. Murai, O.T.A. Jansen, M.A. Verschuuren en J. Gómez Rivas, *Nature Light Science & Applications* **2** (2013) doi:10.1038/lsa.2013.22.
6 S.R.K. Rodriguez, S. Murai, M.A.Verschuuren, en J. Gomez Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 166803.

Marc Verschuuren, chemisch technoloog, werkzaam bij Philips Research op het gebied van nanopatronen sinds 2001. Hij is bij AMOLF in 2010 gepromoveerd. Momenteel is hij werkzaam als projectleider van een metamateriaalproject; het doel van dit project is de licht-emissie van ledverlichting te beïnvloeden van met behulp van nanometaaldeeltjes.

Jaime Gómez Rivas heeft fysica en astrofysica gestudeerd in Madrid (Spanje) en Luik (België). Hij heeft zijn PhD gedaan aan de Universiteit van Amsterdam en een postdoc aan de RWTH in Aken (Duitsland). Sinds 2005 geeft hij leiding aan de Surface Photonics-groep aan het FOM-instituut AMOLF. In 2010 is hij tot part-time hoogleraar aan de TU/e benoemd.

rivas@amolf.nl