

金纳米球-银纳米线耦合结构量子点荧光自发辐射增强及表面等离激元传导

袁洪瑞¹, 钟莹², 刘海涛^{1*}

¹南开大学电子信息与光学工程学院现代光学研究所天津市微尺度光学信息技术科学重点实验室, 天津 300350;

²天津大学精密仪器与光电子工程学院精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 利用原子力显微镜 (AFM)、荧光显微成像系统以及时间分辨单光子计数 (TCSPC) 系统, 对金纳米球 (AuNS)-银纳米线 (AgNW) 耦合结构纳米间隙内的量子点荧光自发辐射增强以及表面等离激元 (SPP) 传导特性进行研究。实验使用两种方式实现了金纳米球和银纳米线间的耦合。第一种方式为: 将金纳米球和量子点的混合溶液及银纳米线溶液依次涂覆到 SiO_2 基片上, 寻找随机存在的金纳米球-银纳米线耦合结构。第二种方式为: 利用 AFM 进行纳米操纵, 在 SiO_2 基片上实现了可控的金纳米球和银纳米线耦合结构。利用该结构, 实现了最高达到 611 的量子点自发辐射速率增强因子, 同时也观测到了被增强的荧光激发 SPP 沿银纳米线传导。利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件, 对金纳米球-银纳米线耦合结构附近不同位置和偏振的量子点自发辐射速率增强因子进行了模拟计算, 并且和单个金纳米球、单根银纳米线附近量子点自发辐射速率增强因子进行了对比, 结果表明金纳米球-银纳米线耦合结构能够获得更高的自发辐射速率增强因子。计算了量子点激发的银纳米线上 SPP 的场分布, 得到了与实验相符的结果。

关键词 微纳光学; 荧光; 表面等离子体; 金属光学; 纳米结构; 纳米操纵

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1013001

Enhancement of Spontaneous Emission and Surface Plasmon Polariton Propagation of Quantum Dots Fluorescence in a Coupling Structure of Gold Nanosphere and Silver Nanowire

Yuan Hongrui¹, Zhong Ying², Liu Haitao^{1*}

¹Tianjin Key Laboratory of Micro-Scale Optical Information Science and Technology, Institute of Modern Optics, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;

²State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Based on the atomic force microscope (AFM), the fluorescence microscopic imaging system and the time-correlated single photon counting (TCSPC) system, the spontaneous emission enhancement of quantum dots and the fluorescence surface plasmon polariton (SPP) propagation are studied in a coupling structure of a gold nano-sphere (AuNS) and a silver nano-wire (AgNW). The coupling between the AuNS and the AgNW is achieved in two ways. Firstly, a mixed solution of AuNSs and quantum dots, and the solution of AgNWs are successively coated on a SiO_2 substrate to look for the AuNS-AgNW coupling structures that are randomly formed. Secondly, a controlled AuNS-AgNW coupling structure is achieved by using the AFM nano-manipulation. Based on the AuNS-AgNW coupling structure with quantum dots in its nano-gap, the experimental results show that the enhancement factor of the spontaneous emission rate of the quantum dots fluorescence can be up to 611 and the propagation of the fluorescence SPP along the AgNW is also observed. COMSOL Multiphysics software is used to simulate the enhancement factor of the spontaneous emission rate of a quantum dot with different positions and polarizations near the AuNS-AgNW

收稿日期: 2020-02-05; 修回日期: 2020-05-15; 录用日期: 2020-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(61775105)、高等学校学科创新引智计划(B16027)

* E-mail: liuht@nankai.edu.cn

coupling structure. The results are compared with those of a quantum dot coupled with single AuNS and single AgNW, showing that the AuNS-AgNW coupling structure can provide a higher enhancement factor of the spontaneous emission rate. The propagation of the SPP along the AgNW excited by the point source is also calculated. The simulation results agree well with the experimental results.

Key words micro/nano optics; fluorescence; surface plasmon; metal optics; nanostructures; nano-manipulation

OCIS codes 260.2510; 240.6680; 260.3910; 310.6628

1 引 言

量子点作为新型纳米荧光材料,具有不易漂白、发光效率高、单色性好等独特优势^[1]。在量子信息^[2-4]、生物化学传感^[5-7]、集成光学芯片^[8-10]等领域具有广阔的应用前景。比如:在量子信息领域,需要方向性好、亮度高的单光子光源;在生物化学传感领域,则需要提高信号强度以实现传感灵敏度的提升;对于信息处理集成光学芯片,荧光寿命的缩短将直接缩短信号上升沿与下降沿的触发时间,从而提高了信号调制速率^[11-12]。因此,对于量子点发光特性的调控十分重要,主要的调控参数有自发辐射速率、荧光强度以及自发辐射方向等^[11-14]。同时,量子点荧光的片上传导对于集成光信息处理器件的实际应用也具有重要价值,量子点与银纳米线或其他导光微纳结构结合可以实现高集成度的全光信息处理器件^[15-17]。

此前有许多研究利用各种不同类型的金属纳米结构实现了各类荧光物质的自发辐射调控,进行了单光子、单分子等方面的研究^[18-20]。其中,化学合成的金属纳米结构如金纳米球、金纳米棒和银纳米线等,由于其表面粗糙度较小、制备方便、成本低等优势^[21-22],为调控量子点等纳米荧光光源提供了一种有力手段。金纳米球和银纳米线等各类金属纳米结构由于其独特的表面等离激元(SPP)特性,具有很强的光场束缚能力,能够有效地改变量子点所处的电磁场环境,极大地减小模式体积,提供高的Purcell因子,以实现荧光光源的自发辐射速率、量子产率等参数的调控^[23]。该效应在高效纳米激光器以及太阳能电池等领域有重要的应用^[24-25]。同时,已有工作研究了金属纳米球和纳米线耦合结构,实现了更高效率的银纳米线 SPP 激发^[26-27]。金属纳米球和纳米线耦合结构还被广泛地应用于表面增强拉曼散射^[28-32],能够实现表面增强拉曼散射光的远端激发。

同时,银纳米线能够支持传播 SPP,可以实现纳米尺度的光场传导,在集成全光信息处理系统中具备信息传输的潜力^[33-36]。例如,利用银纳米线组成逻辑运算光路,通过控制远场入射光相位,实现了

与、或、非等逻辑运算,具有实现全光计算的应用前景^[37-38]。然而,对于远场入射光激发纳米线上的 SPP,存在集成困难的问题,为此,需要引入纳米光源来实现器件集成。已有研究工作利用金属纳米线实现了纳米点光源的荧光传导^[35,39-40],探究了纳米线传导荧光的单光子性和相干性^[41]。引入量子点等荧光纳米光源后,其自发辐射速率就成为影响器件信息处理速度的重要参数。单一的金属纳米线所提供的自发辐射速率增强 Purcell 因子往往较低^[35,40,42],其导致的较长的荧光寿命限制了信息调制速率。

在基于化学合成金属纳米颗粒的结构制备方面,一些研究将银纳米立方和量子点、荧光分子等旋涂到金基底上,利用银纳米立方和金基底间的纳米间隙实现了高达千倍的自发辐射速率增强^[11,18,43-44]。此外,利用金纳米球溶液晾干后得到的团聚的金纳米球间的纳米间隙,实现了单分子荧光探测^[45]。通过旋涂的方式实现了各类金属纳米颗粒与银纳米线的耦合,进行了表面增强拉曼光谱的研究^[29,32]。此前的研究大多利用旋涂或晾干的方式将金属纳米颗粒、金属纳米线或纳米光源(荧光分子或量子点)加载到基片上,具有一定的随机性。为了增强实验的可控性,已有研究工作通过原子力显微镜(AFM)纳米操纵的方式进行了金属纳米颗粒耦合结构的可控制备,该方法成本较低,利用 AFM 探针推动金属纳米颗粒,令其靠近、甚至接触其他金属纳米颗粒,能够实现纳米甚至亚纳米尺度的金属纳米间隙。基于 AFM 纳米操纵,成功实现了多个金属纳米颗粒之间^[46-47]、银纳米颗粒与银纳米线之间^[48]以及金纳米颗粒与量子点等荧光光源之间的耦合^[12,49-51]。通过 AFM 纳米操纵,能够使多个银纳米球沿直线排列并耦合,利用该结构实现了高达 10^7 的拉曼散射增强因子^[47]。通过 AFM 纳米操纵单个金纳米球靠近单个量子点,实现了一百倍的自发辐射速率增强,并有效抑制了量子点的闪烁^[12]。利用 AFM 纳米操纵,实现了银纳米球与银纳米线之间的耦合,在耦合位置激光激发银纳米线 SPP 的效率有显著提高^[48]。然而,利用 AFM 纳米操纵制备金纳米

球和银纳米线耦合结构,并将其应用于量子点自发辐射增强和荧光 SPP 传导尚未见文献报道。

基于上述研究现状,为了实现量子点高的自发辐射速率增强因子以有效缩短其荧光寿命,同时实现荧光 SPP 沿纳米线的传导,本文利用旋涂方式随机形成金纳米球、银纳米线及量子点耦合结构,在实现纳米间隙内量子点荧光自发辐射速率高增强因子(达到 611)的同时,也实现了被增强的荧光激发出的 SPP 沿纳米线传导。在此基础上,本文进一步利用 AFM 纳米操纵实现了金纳米球与银纳米线的可控耦合,利用该可控耦合结构实现了量子点 112 倍的自发辐射速率增强因子,并同样观测到了荧光 SPP 沿银纳米线的传导。利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件,理论研究了该耦合结构的自发辐射增强及 SPP 传导特性,解释了实验数据;对比了该耦合结构与单个金纳米球、单根银纳米线的自发辐射增强效应,结果表明该耦合结构能够提

供更高的自发辐射速率增强因子。本文工作对基于金属微纳结构的自发辐射调控及光场传输原理探究和器件制备等具有指导意义。

2 实验原理与方法

2.1 样品的制备和表征

实验中使用石英玻片作为承载样品的基片,首先将基片放入乙醇溶液,利用超声震荡器(QT3120,天津瑞普电子仪器公司)清洗 10 min,然后将基片放入去离子水中清洗 10 min,用去离子水冲洗后使用氮气吹干,之后放入等离子体清洗机(PDC-32G, Mycro)中清洗 2 min。

实验中使用的金纳米球(Au Nanosphere, AuNS, 厂家 Nanoseedz)和银纳米线(Ag Nanowire, AgNW, 厂家 XFNANO)直径分别为 180 nm 和 90 nm,二者的 AFM 成像和扫描电镜成像分别如图1(a)、(c)所示,图1(b)所示圆圈和方块

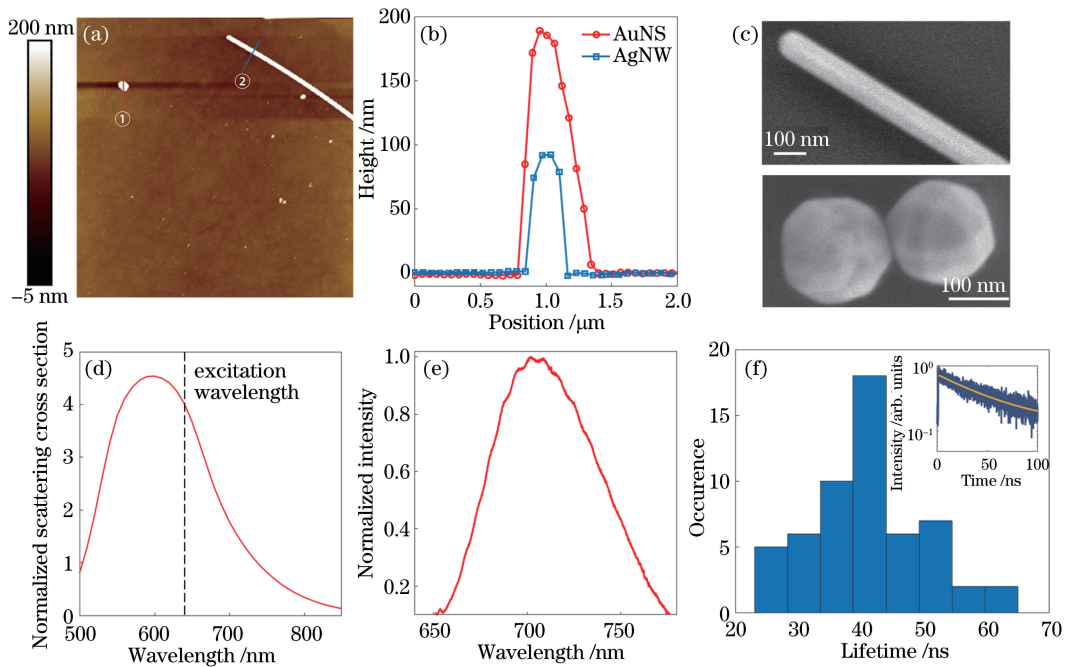


图 1 金纳米球、银纳米线及量子点的表征结果。(a)金纳米球和银纳米线 AFM 成像图;(b)图 1(a)中的金纳米球和银纳米线沿图中①、②轨迹所绘制的高度轮廓图;(c)金纳米球和银纳米线的扫描电镜成像图;(d)金纳米球归一化散射截面随波长的变化曲线;(e) SiO₂ 基片上的量子点荧光光谱;(f) SiO₂ 基片上的量子点荧光寿命统计直方图,插图为 SiO₂

基片上量子点荧光衰减曲线示例(上下波动的曲线、平滑的曲线分别为实验数据、拟合曲线)

Fig. 1 Characterization results of the AuNS, AgNW and QDs. (a) AFM image of AuNSs and AgNWs; (b) height profiles of the AuNS and AgNW along the trajectories ① and ② in Fig. 1 (a); (c) SEM images of AuNSs and AgNWs; (d) normalized scattering cross-section of the AuNS as a function of the wavelength; (e) fluorescence spectrum of quantum dots on SiO₂ substrate; (f) statistical histogram of fluorescence lifetime of quantum dots on SiO₂ substrate and an example of the fluorescence decay curve shown in the inset (fluctuating and smooth curves correspond to experimental data and fitting curve, respectively)

曲线分别为 AFM 测量得到的金纳米球和银纳米线高度轮廓曲线。采用 COMSOL Multiphysics 软件理论计算,得到的金纳米球归一化散射截面随波长变化的曲线,如图 1(d)所示。计算中,线偏振正入射均匀平面波照射 SiO₂ 基底上的单个金纳米球,归一化散射截面定义为散射截面与散射体几何截面的比值。入射激光波长为 640 nm,如图 1(d)中黑色虚线所示,与散射截面峰值波长接近,这可以有效提高荧光激发速率,从而提高荧光强度^[11-12,19,52]。实验采用 CdSe/ZnS 量子点(QD, 厂家 Alfa Aesar),其荧光中心波长为 705 nm,利用光谱仪(Andor Shamrock SR-500i)测得其荧光光谱如图 1(e)所示。图 1(f)插图所示为 SiO₂ 基片上量子点荧光衰减曲线示例,图中上下波动的曲线为实验数据,中间平滑的曲线为 e 指数拟合曲线, $f(t) = A \exp(-t/\tau_0)$, 其中 τ_0 为荧光寿命(图中 $\tau_0 = 38.3$ ns), $\gamma_0 = 1/\tau_0$ 正比于自发辐射速率^[43,53], 其对应荧光衰减曲线的斜率(纵坐标取对数坐标)。实验测量了 SiO₂ 基片上多处量子点的荧光寿命,得到如图 1(f)所示荧光寿命统计直方图,表明荧光寿命的统计平均值为 41.5 ns。

样品采用两种方式制备。第一种方式为:首先将质量浓度为 0.0432 mg/mL 的金纳米球水溶液与物质的量浓度为 0.05 nmol/L 的量子点水溶液等体积混合,金纳米球表面包覆有一层带正电的 CTAB(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide)以防止金纳米球团聚,厚度约为 2 nm,所使用的量子点的高分子包覆层具有 COO⁻官能团,量子点和金纳米球二者因电性相反,相互吸引。因此,将混合溶液滴加到石英玻片后晾干的过程中,在静电力和范德华力的作用下,金纳米球和量子点有一定概率发生自然耦合^[54-56]。随后将质量浓度为 0.1 mg/mL 的银纳米线旋涂到该样品上,此时将随机产生一些金纳米球、银纳米线和量子点的耦合结构。

第二种方式为:首先将质量浓度为 0.0432 mg/mL 的金纳米球水溶液和质量浓度为 0.1 mg/mL 的银纳米线水溶液分别旋涂到石英基片上,选取合适位置的单个金纳米球和单根银纳米线,利用 AFM 纳米操纵功能[图 2(b)所示],将金纳米球推至银纳米线位置,使二者靠近或接触。随后将物质的量浓度为 0.2 nmol/L 的量子点水溶液滴加到经过纳米操纵后的样品上,静置晾干。

2.2 实验系统与原理

实验中光学观测系统如图 2(a)所示。中心波长为 640 nm 的皮秒脉冲激光(LDH-P-C-640B, 重复频率 80 MHz)通过激发片(ET620/60x-49006, Chroma, 透射波长范围 590~650 nm)可获得更窄的带宽。而后经过分光平片分为两束,其中一束进入倒置显微镜(Nikon),经由物镜聚焦到样品表面,聚焦光斑大小约为 1 μ m,用于荧光寿命测量时的荧光激发。被激发的荧光和被样品基片反射回的激光同时被物镜收集,其中激光被之后的二向色镜(T660lpxr, Chroma)和发射片(ET700/75m-49006, Chroma, 透射波长范围 666.5~732.5 nm)滤除,从而获得纯净的荧光。荧光既可以进入电子倍增 CCD(EMCCD)进行成像,也可以通过后方的针孔被单光子雪崩二极管(PDM Series, MPD)采集。针孔与样品上的聚焦光斑互为物像关系,仅允许聚焦光斑位置衍射极限范围内被激发的荧光通过针孔,提高了采集信号的信噪比。最终 TCSPC 模块将收集到的荧光信号与激光脉冲信号进行相关处理,得到荧光衰减曲线,进而得到荧光寿命。

此外,如图 2(a)所示,使用另一束激光(由分光平片得到),经过反射镜和长焦距透镜,以大入射角入射到样品表面。该光束的聚焦光斑较大,故能实现大范围的暗场成像(激光照明)和荧光激发(用于宽场荧光成像)。

实验中利用原子力显微镜(Bruker Inc., Innova)的纳米操纵功能,实现了金纳米球和银纳米线的可控耦合。其成像和操纵过程如图 2(b)所示,一束激光照射到 AFM 探针悬臂并被反射到探测器上,探针以固定高度沿着基片表面进行扫描。当表面高度变化时,探针受到样品表面压力作用使得悬臂发生形变,从而改变了反射激光束的角度及其到达探测器的位置,通过分析反射激光在探测器上的位置变化,可以得到样品表面的高度信息。实验使用 AFM 的 tapping 模式进行金纳米球和银纳米线的成像,以减少成像过程中探针对金纳米球的移动,同时可以防止操纵过程中金纳米球粘到探针上造成探针污染。成像和操纵所使用的探针为 NVHC-A (Bruker Inc.)型探针,弹性系数为 40 N/m。使用 AFM 控制软件内置的 Nanoplot 功能,利用 AFM 探针推动金纳米球,使其与附近的银纳米线靠近并接触,实现金纳米球和银纳米线的可控耦合。

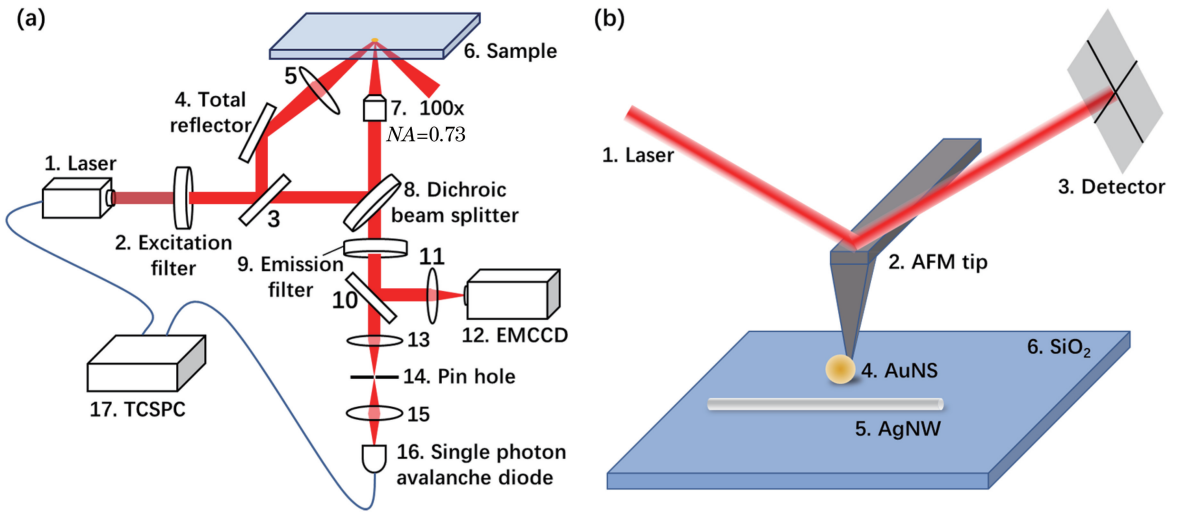


图 2 主要实验系统示意图。(a)光学观测系统示意图;(b) AFM 操纵与成像示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the main experimental system. (a) Schematic diagram of the optical measurement system; (b) AFM manipulation and imaging diagram

3 分析与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 旋涂形成的随机金纳米球-银纳米线-量子点耦合结构的自发辐射增强及 SPP 传导
首先,采用 2.1 节所述的第一种方式制备的样品。将金纳米球和量子点的混合溶液旋涂到基片上,然后对样品的同一区域分别进行金纳米球暗场

成像和量子点宽场荧光成像[均采用图 2(a)中大入射角激光激发],如图 3(a)、(b)所示。可以看出两图像的亮点位置有对应关系,如两图中圆圈所示。图 3(b)中,由于金纳米球的荧光增强效应,金纳米球位置量子点荧光强度较大。此外,由于金纳米球表面带正电,而量子点带负电,故金纳米球对量子点存在吸附效应,导致量子点在金纳米球表面聚集,使得某些位置有较高的荧光强度^[54-56]。

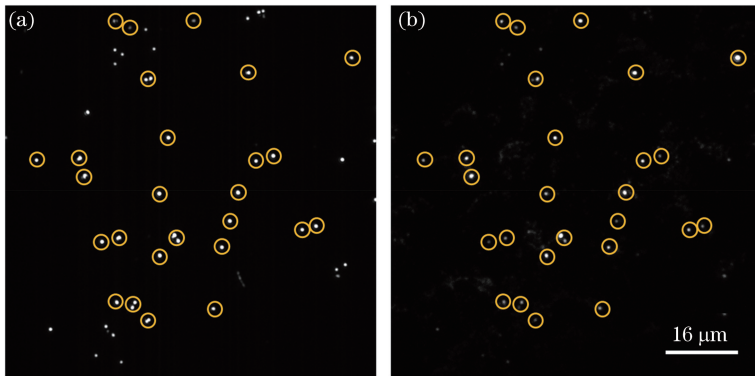


图 3 金纳米球和量子点混合溶液涂覆结构的暗场成像及荧光成像。(a)金纳米球和量子点混合溶液涂覆到 SiO₂ 基片上后的暗场成像,圆圈标识该区域内的一些随机分布的金纳米球;(b)与图 3(a)相同区域的量子点宽场荧光成像,圆圈中量子点与图 3(a)中圆圈所指的金纳米球的位置相同

Fig. 3 Dark field imaging and fluorescence imaging of AuNSs and quantum dots coated in mixed solution. (a) Dark field imaging of the SiO₂ substrate coated with a mixed solution of AuNSs and quantum dots, in which some randomly distributed AuNSs are marked by the circles; (b) wide-field fluorescence imaging of quantum dots in the same area as Fig.3 (a), in which the locations of the quantum dots in the circles are the same as those of the AuNSs in the circles in Fig.3 (a)

为了进一步证实金纳米球与量子点之间存在粘附耦合,对利用上述方式制备的样品进行了扫描电镜成像,如图 4 所示。图 4(a)~(c)分别为相

同区域的暗场、荧光和扫描电镜成像。首先,对于图 4(a)三角形中标记的金纳米球,在图 4(b)中的相同位置处并未观察到荧光。在扫描电镜下观察

该金纳米球,如图 4(d)所示,发现其表面光滑平整,形状为较规则的球形,表明该金纳米球表面没有粘附量子点。其次,对于图 4(a)正方形标记的金纳米球,图 4(b)对应位置处存在荧光亮点。对该金纳米球进行扫描电镜成像,如图 4(e)所示,金

纳米球表面有较多球状凸起,通过观察其形貌、尺寸,可以推测其已粘附量子点。随后测量该金纳米球(正方形标记)位置的荧光光谱,如图 4(f)所示,其与图 1(e)所示 SiO₂ 基片上的量子点荧光光谱基本相同。

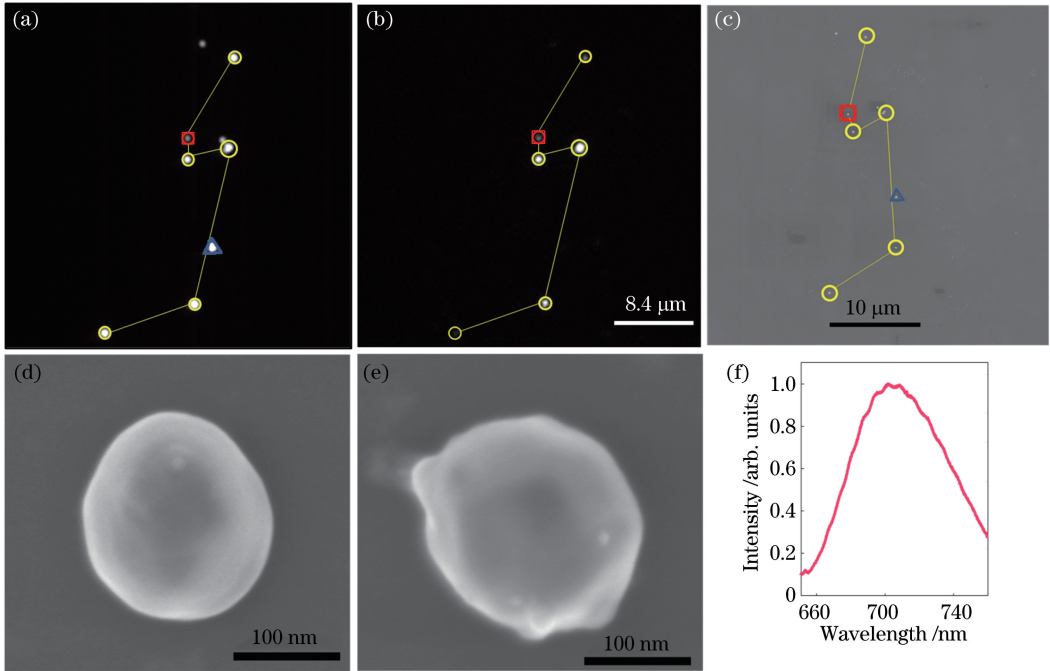


图 4 金纳米球与量子点之间存在粘附耦合的实验测试结果。(a)金纳米球和量子点混合溶液涂覆到 SiO₂ 基片上的暗场成像,其中圆圈、三角形、方形标识了该区域内的一些随机分布的金纳米球;(b)与图 4(a)相同区域的量子点宽场荧光成像,圆圈和方形中的量子点与图 4(a)圆圈和方形中金纳米球的位置相同;(c)与图 4(a)相同区域的扫描电镜成像;(d)图 4(c)三角形中金纳米球的细节成像;(e)图 4(c)方形中金纳米球的细节成像;(f)图 4(e)所示粘附于金纳米球上的量子点荧光光谱

Fig. 4 Experimental measurement results of the adhesion coupling between AuNSs and QDs. (a) Dark field imaging of the SiO₂ substrate coated with a mixed solution of AuNSs and quantum dots, in which some randomly distributed AuNSs are marked by the circles, triangle, square; (b) wide-field fluorescence imaging of quantum dots in the same area as Fig. 4(a), in which the locations of the quantum dots in the circles and square are the same as those of the AuNSs in the circles and square in Fig. 4 (a); (c) scanning electron microscope imaging of AuNSs in the same area as Fig. 4(a); (d) detailed imaging of AuNSs in the triangle in Fig. 4(c); (e) detailed imaging of AuNSs in the square in Fig. 4(c); (f) fluorescent spectrum of the quantum dots adhered to the AuNSs shown in Fig. 4(e)

之后将银纳米线旋涂到上述样品上,并进行暗场成像和荧光成像,如图 5 所示。首先,将图 2(a)光路中的二向色镜切换为半透半反镜,并打开大角度斜入射光路,以对金纳米球和银纳米线进行激光照明暗场成像,移动样品台以寻找随机存在的金纳米球-银纳米线耦合结构。找到的几处耦合结构如图 5(a1)~(a3)所示,由于实验所使用的量子点浓度较高,且由于金纳米球与量子点间具有吸附作用,金纳米球和银纳米线耦合位置有较大概率存在量子点。随后,将正入射激光聚焦光斑对准金纳米球位置,如图 5(a1)~(a3)中箭头所示,关闭大角度斜入射激光

光路,将图 2(a)光路中半透半反镜切换为二向色镜,打开 EMCCD 的倍增模式进行荧光成像,如图 5(b1)~(b3)所示。结果表明,在正入射激光聚焦的位置可以观察到高强度的荧光出射,而在银纳米线两端,均能够看到一个强度较小的荧光光点。在纳米线上,也能够观察到微弱荧光。纳米线上和纳米线两端的荧光有两个来源,首先是金纳米球和银纳米线在耦合位置(即正入射激光聚焦位置)激发出了量子点荧光,且向空间各方向发射的部分荧光满足银纳米线 SPP 激发条件,进而耦合进纳米线成为 SPP,并沿纳米线传导。SPP 传导至纳米线两端发生散射,散射出

的荧光最终被物镜收集进入 EMCCD。其次是经过物镜(数值孔径 $NA = 0.73$)聚焦后的正入射激光直接激发了银纳米线上的 SPP, SPP 沿着银纳米线表面传

导, 当该银纳米线表面存在量子点时, 量子点被 SPP 激发从而发出荧光。由于银纳米线旁边金纳米球具有散射作用, 故激光激发 SPP 的效率提高^[26-27, 48]。

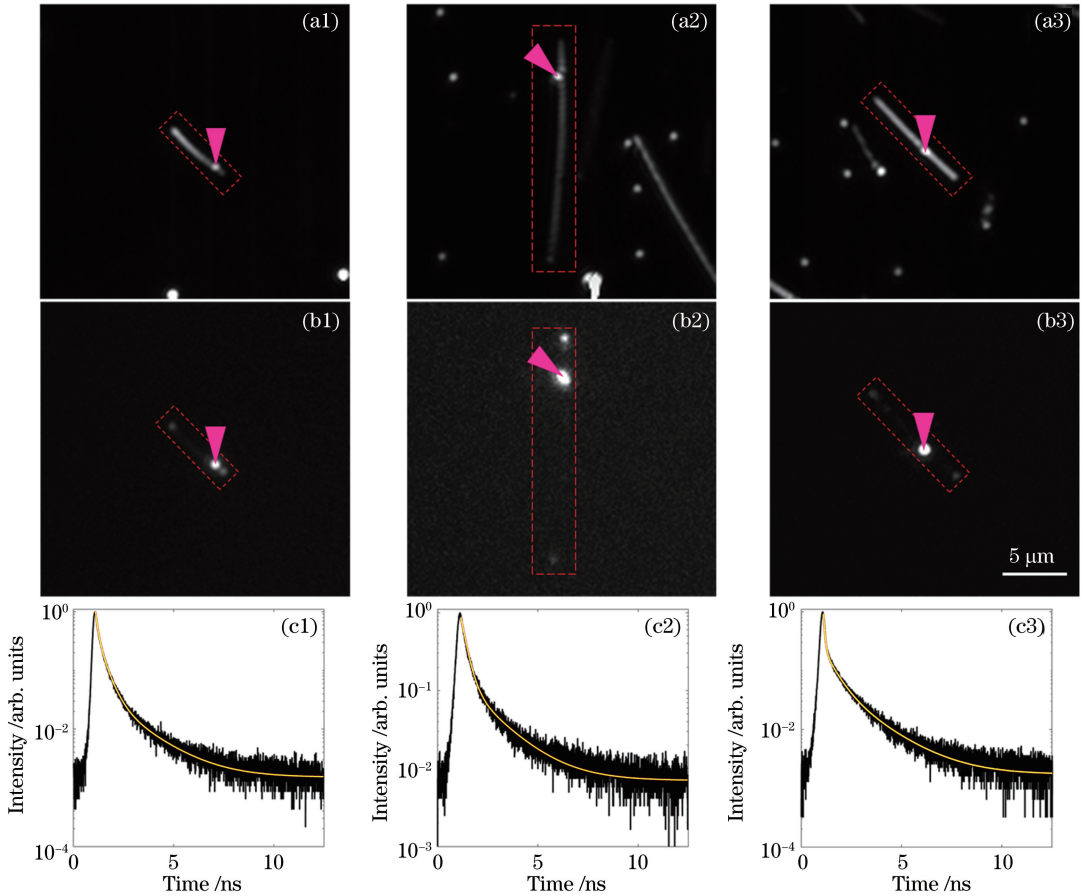


图 5 金纳米球-银纳米线随机耦合结构的量子点荧光 SPP 传导和自发辐射速率增强测试结果。(a1)~(a3)金纳米球-银纳米线随机耦合结构暗场成像图, 三角形所指为金纳米球与银纳米线耦合的位置; (b1)~(b3)正入射激光聚焦于激发耦合位置时量子点的荧光成像, 三角形所指为正入射激光聚焦位置, 与图 5(a1)~(a3)三角形所指位置相同; (c1)~(c3)图 3(b1)~(b3)中耦合位置对应的量子点荧光衰减曲线, 其中上下波动曲线、平滑曲线分别为实验数据、拟合曲线

Fig. 5 Measurement results of the SPP propagation and spontaneous emission rate enhancement of QDs in the random coupling structure of AuNSs and AgNWs. (a1)–(a3) Dark field images of the AuNS-AgNW coupling structure, in which the triangle indicates the location of coupling between an AuNS and an AgNW; (b1)–(b3) fluorescent images of the quantum dots under excitation by the focused normally incident laser beam, in which the focus position of the incident laser beam is indicated by the triangle and is the same as the position in Fig. 5 (a1)–(a3); (c1)–(c3) fluorescence decay curves of quantum dots at the coupling position shown in Fig. 3 (b1)–(b3), in which the fluctuating and smooth curves correspond to experimental data and fitting curve, respectively

随后, 测量了金纳米球-银纳米线耦合位置 [图 5(b1)~(b3)三角所指位置] 的量子点荧光寿命, 将荧光信号引入 TCSPC 系统, 得到的荧光衰减曲线如图 5(c1)~(c3)所示。定义 γ_1 和 τ_1 分别为存在金属纳米结构时量子点的自发辐射速率和荧光寿命, γ_0 和 τ_0 分别为不存在金属纳米结构(仅存在石英基底)时量子点的自发辐射速率和荧光寿命。由此可以得到, 自发辐射速率增强因子 $f_P =$

$\gamma_1/\gamma_0 = \tau_0/\tau_1$ 。注意, 这里 f_P 不同于通常定义的 Purcell 因子^[23, 57]。图 5(c1)~(c3)表明, 随着时间的推移, 量子点自发辐射速率有下降的趋势(自发辐射速率 γ 与荧光衰减曲线斜率成正比, 注意纵坐标需要取对数坐标)。这是由于金纳米球-银纳米线耦合位置存在较多量子点, 有些量子点处于耦合位置的纳米间隙内, 自发辐射速率增强效应明显, 有些量子点则不在纳米间隙内, 自发辐射速率增强较弱甚

至未被增强。这些具有不同荧光寿命的荧光信号同时进入了探测器,共同形成了荧光衰减曲线。

利用三指数型曲线, $f(t) = A_1 \exp(-\gamma_1 t) + A_2 \exp(-\gamma_2 t) + A_3 \exp(-\gamma_3 t)$, 实现了对图 5(c1)~(c3) 中荧光衰减曲线的拟合(平滑曲线), 得到三条荧光衰减曲线斜率最大处对应的自发辐射速率最大值依次为 $\gamma_1 = 1/\tau_1 = (119.3 \text{ ps})^{-1}$, $(278.4 \text{ ps})^{-1}$, $(67.9 \text{ ps})^{-1}$, 三条荧光衰减曲线斜率最小处对应的自发辐射速率最小值依次为 $\gamma_3 = (1.60 \text{ ns})^{-1}$, $(2.60 \text{ ns})^{-1}$, $(1.62 \text{ ns})^{-1}$ 。对比图 5(c1)~(c3) 与图 1(f), 可见金纳米球和银纳米线耦合位置的量子点荧光寿命明显缩短。图 1(f) 所示 SiO_2 基片上的量子点自发辐射速率为

$\gamma_0 = 1/\tau_0 = (41.5 \text{ ns})^{-1}$, 由此得到三条荧光衰减曲线斜率最大处的自发辐射速率增强因子依次为 $f_p = \gamma_1/\gamma_0 = 348, 149, 611$, 斜率最小处的自发辐射速率增强因子依次为 $f_p = 25.9, 16.0, 25.6$ 。

3.1.2 AFM 纳米操纵形成的金纳米球-银纳米线-量子点耦合结构的自发辐射增强及 SPP 传导
然而, 利用旋涂的方式寻找金纳米球与银纳米线耦合结构, 具有一定的随机性, 可控性较差。因此接下来, 采用 2.1 节所述的第二种方式制备样品。首先将金纳米球和银纳米线分别旋涂到基片上, 如图 6(a1) 所示。保证金纳米球和银纳米线浓度合适, 利用暗场成像, 寻找无明显瑕疵且长度适中(5~15 μm) 的银纳米线, 并寻找其附近(直线距离小于

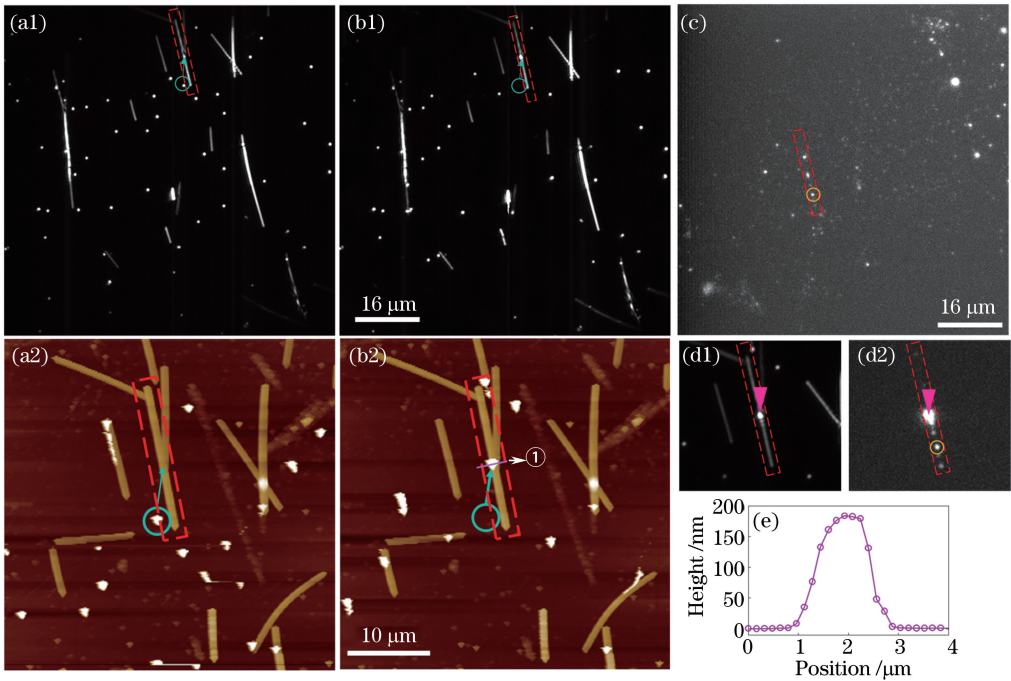


图 6 AFM 操纵形成金纳米球-银纳米线耦合结构及量子点荧光 SPP 传导的实验结果。(a1) AFM 纳米操纵前, 涂覆了金纳米球和银纳米线的样品的暗场成像;(a2) 与图 6(a1) 上方虚线框所示银纳米线附近区域对应的 AFM 成像以及纳米操纵示意图;(b1) AFM 纳米操纵后, 样品的暗场成像;(b2) AFM 纳米操纵后, 样品的 AFM 成像;(c) 图 6(b1) 所示样品滴加量子点并晾干后, AFM 操纵区域附近宽场的荧光成像;(d1) 滴加量子点后, AFM 操纵形成的金纳米球-银纳米线耦合结构的暗场成像;(d2) 正入射激光聚焦激发耦合结构位置时量子点的荧光成像;(e) 沿图 6(b2) 中①轨迹绘制的耦合结构高度轮廓曲线

Fig. 6 Experimental results of AuNS-AgNW coupling structure formed by AFM manipulation and the propagation of the fluorescence SPP of quantum dots. (a1) Dark field imaging of AuNSs and AgNWs before AFM nano-manipulation; (a2) AFM imaging and nano-manipulation diagram, where the AgNW in the dotted box is the same AgNW in the dotted box in Fig. 6(a1); (b1) dark field imaging after AFM nano-manipulation; (b2) AFM imaging after AFM nano-manipulation; (c) wide-field fluorescent image of the AFM manipulation area after quantum dots are added to the sample shown in Fig. 6 (b1) and are dried; (d1) dark field imaging of the AuNS-AgNW coupling structure formed by the AFM manipulation after quantum dots are added; (d2) fluorescent image when the quantum dots at the coupling position are excited by the focused normally incident laser beam; (e) height profile of coupling structure drawn along the track ① in Fig.6 (b2)

点电流源所在位置矢量。存在金属纳米结构时,点电流源自发辐射速率表达式为^[59-60] $\Gamma_{\text{tot}} = -\text{Re}(E_n)/2$, 其中 $\text{Re}(E_n)$ 为点电流源位置沿电流源偏振方向的电场分量实部。由此得到归一化自发辐射速率(即 Purcell 因子^[23,57,60]) $\gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{tot}}/\Gamma_{\text{air}}$, 其中 $\Gamma_{\text{air}} = \eta_{\text{vac}} k_0^2 n_{\text{air}}/(12\pi)$ 为空气中点源的自发辐射速率^[60], η_{vac} 为真空波阻抗, $k_0 = 2\pi/\lambda$ 为自由空间波数, $n_{\text{air}} = 1$ 为空气折射率。于是,实验观测的自发辐射速率增强因子表达式为^[22-23,43] $f_P = \gamma'_{\text{tot}} =$

$\Gamma_{\text{tot}}/\Gamma_{\text{SiO}_2}$, 其中 Γ_{SiO_2} 为仅有 SiO_2 基片时的点电流源自发辐射速率。计算 Γ_{SiO_2} 时,只需要考虑 x 方向偏振的点电流源的自发辐射速率,这是由于此时 x 方向偏振的正入射激光平面波不会激发 z 方向偏振的点电流源^[5,61-63]。对于 x 方向偏振点电流源,将 Γ_{SiO_2} 归一化,计算得到 $\gamma_{\text{SiO}_2} = \Gamma_{\text{SiO}_2}/\Gamma_{\text{air}} = 1.24$ 。存在金纳米球-银纳米线耦合结构时, x 、 z 方向偏振的点电流源的自发辐射速率都需要考虑,有 $\gamma'_{\text{tot}} = \gamma_{\text{tot}}/\gamma_{\text{SiO}_2}$ 。

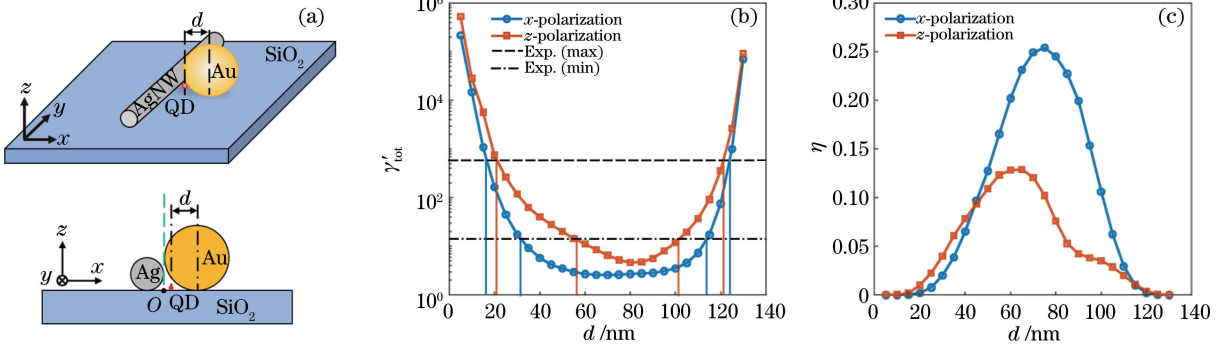


图 8 量子点位于 SiO_2 基片表面时,金纳米球-银纳米线耦合结构自发辐射增强效应的理论模拟结果。(a)理论模拟结构示意图;(b) x 方向偏振和 z 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 d 变化的曲线;(c) x 方向偏振和 z 方向偏振点电流源量子产率 η 关于 d 变化的曲线

Fig. 8 Simulation results of the spontaneous emission enhancement effect of the AuNS-AgNW coupling structure with the quantum dot on the SiO_2 substrate. (a) Schematic diagram of the simulated structure; (b) spontaneous emission rate enhancement factor γ'_{tot} of x -polarized and z -polarized point current source plotted as a function of d ; (c) quantum yield η of the x -polarized and z -polarized point current source plotted as a function of d

3.2.1 金纳米球-银纳米线耦合结构对 SiO_2 基片上量子点自发辐射速率增强因子的影响

首先,设置点电流源(QD)位于 SiO_2 基片表面,并处于金纳米球与银纳米线间的纳米间隙内,模拟计算的结构如图 8(a)所示。考虑 x 方向偏振和 z 方向偏振点电流源,改变点源与右侧金纳米球的间距 d ,计算了自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 d 变化的曲线,如图 8(b)所示。可见随着点源远离金纳米球, γ'_{tot} 由接近 10^6 逐渐降低至 10^2 以下,但随着点源逐渐靠近银纳米线, γ'_{tot} 又回升至 10^5 数量级。

实验部分的图 5(c3)所示,测得的最大自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 为 611。根据图 8(b)的理论计算结果,将 $\gamma'_{\text{tot}} = 611$ 作为曲线的纵坐标数值[如图 8(b)中水平虚线所示],可以推测在 SiO_2 基片上,与右侧金纳米球的距离为 $d = 16, 124$ nm 的位置,可能存在 x 方向偏振的量子点,而在 $d = 21, 121$ nm 位置可能存在 z 方向偏振量子点。对于图 5(c1)、(c2)和图 7 中测量得到的 γ'_{tot} 数值,也可以进行类似的推测。

然而,实验观测到的自发辐射速率增强因子 γ'_{tot}

最大值 611 远小于图 8(b)中理论计算的最大值 (10^5 数量级)。我们推断,其原因在于金属纳米结构对荧光量子产率 η 的改变,而 TCSPC 系统探测到的荧光强度正比于 η ^[5,52,60,64]。荧光量子产率表达式为^[19,44,60,61] $\eta = \Gamma_{\text{R}}/(\Gamma_{\text{tot}} + \Gamma_{\text{A}})$, 其中 Γ_{tot} 见前文定义, Γ_{A} 为荧光辐射源(如分子或量子点)的荧光固有损耗速率(对于量子点,可以取^[65-68] $\Gamma_{\text{A}} = 0$), $\Gamma_{\text{R}} = \iint_C \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \, dx \, dy$ 为存在金属纳米结构时的远场辐射速率,积分区域 C 为位于点电流源正上方的圆面,其半径由物镜数值孔径($NA = 0.73$)决定, \mathbf{S} 为 Poynting 矢量, \mathbf{n} 为圆面 C 的单位法向量(即 z 轴方向单位矢量 \mathbf{z})。若定义归一化远场辐射速率 $\gamma_{\text{R}} = \Gamma_{\text{R}}/\Gamma_{\text{air}}$, 则 $\eta = \gamma_{\text{R}}/\gamma_{\text{tot}}$ 。

图 8(c)给出了量子产率 η 随量子点位置 d 变化的曲线。可见,随着量子点逐渐靠近金纳米球或银纳米线,虽然自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 迅速增大,但是同时 η 迅速降低,最终导致荧光淬灭。这样就解释了为何实验无法观测到图 8(b)中 γ'_{tot} 理论计算的最大值。对于实验观测到的自发辐射速率增强

因子 $f_p = \gamma'_{tot}$, 其最大值为 611 [图 5(c3)], 最小值为 16 [图 5(c2)], 如图 8(b) 中水平虚线和点划线所示。对于 x 方向偏振点电流源, 实验观测的 γ'_{tot} 取值范围对应图 8(b) 中 d 的取值范围为 16~31 nm、115~124 nm, 其对应图 8(c) 中 η 的取值范围为 0.029%~2.11%、0.013%~1.41%。对于 z 方向偏振点电流源, 实验观测的 γ'_{tot} 取值范围对应图 8(b) 中 d 的范围为 21~54 nm、103~121 nm, 其对应图 8(c) 中 η 的取值范围为 1.17%~12.4%、0.352%~3.38%。

3.2.2 粘附于金纳米球-银纳米线耦合结构表面的量子点自发辐射速率增强因子分析

实验中, 量子点不仅存在于 SiO_2 基底上, 晾干过程中也容易粘附到金纳米球和银纳米线表面。针对这种情况, 首先考虑量子点粘附到金纳米球表面的情形, 计算结构如图 9(a) 所示。考虑到量子点自身的尺寸(直径 4~8 nm)以及金纳米球表面存在约 2 nm 厚的包覆层, 设置金纳米球最左侧与银纳米线

最右侧之间存在间距 D [如图 9(a) 所示], 并设置点电流源与金纳米球表面的距离为 $D/2$; 设点电流源与金纳米球球心连线与 x 轴正方向的夹角为 θ (逆时针方向为正方向)。对于 z 方向偏振和 x 方向偏振的点电流源, 分别计算了自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 和量子产率 η 随 θ 角变化的曲线, 计算取 $D = 4, 5, 6$ nm。

对于 z 方向偏振点电流源, γ'_{tot} 、 η 的计算结果分别如图 9(b1)、(b2) 所示, 结果表明, 对于给定的 θ , D 越小, 则 γ'_{tot} 越大, η 越小。此外, 计算得到的 γ'_{tot} 最小、最大值为分别 83.2、599, 实验观测到的 γ'_{tot} 的最小、最大值为 16、611, 二者数量级接近。当 $\theta = 4\pi/3$ 时, 对应 $D = 4, 5, 6$ nm, γ'_{tot} 依次取得较大数值 548, 290, 189, 此时 η 依次取 0.532%, 1.01%, 1.53%。对于 x 方向偏振点电流源, 计算结果如图 9(c1)、(c2) 所示, 结果表明, 当 $\theta = 13\pi/12$ 时, 对应 $D = 4, 5, 6$ nm, γ'_{tot} 依次取极大值 928, 598, 433, 同时 η 也处于较高水平, 分别取 7.04%, 9.39%, 11.3%。

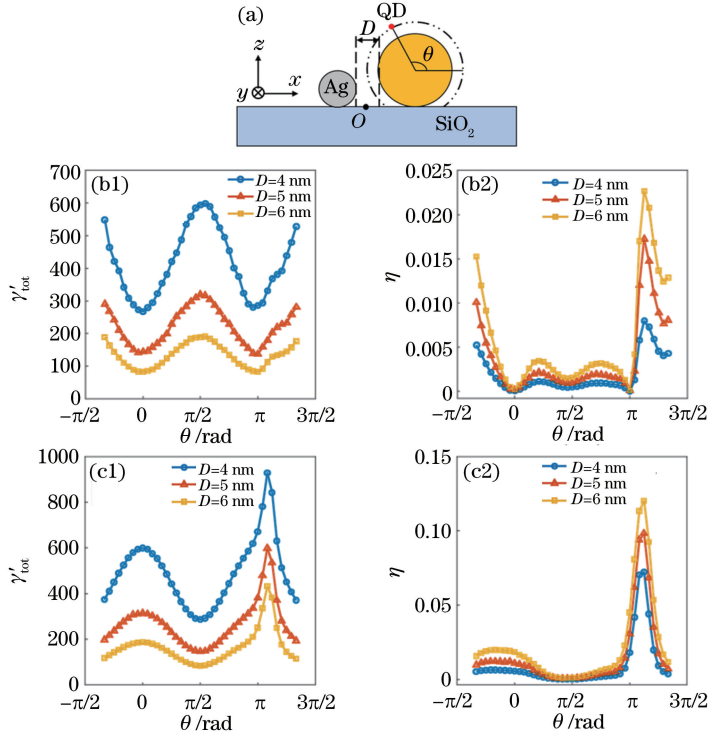


图 9 量子点位于金纳米球表面时, 金纳米球-银纳米线耦合结构自发辐射增强效应的理论模拟结果。(a) 理论模拟结构示意图; (b1) 对于不同的 D , z 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 θ 变化的曲线; (b2) 对于不同 D , z 方向偏振点电流源量子产率 η 关于 θ 变化的曲线; (c1)~(c2) 同图 9 (b1)~(b2), 给出 x 方向偏振点电流源的结果

Fig. 9 Simulation results of the spontaneous emission enhancement effect of the AuNS-AgNW coupling structure with the quantum dot on the surface of the AuNS. (a) Schematic diagram of the simulated structure; (b1) spontaneous emission rate enhancement factor γ'_{tot} of the z -polarized point current source plotted as a function of θ for different D ; (b2) quantum yield η of the z -polarized point current source plotted as a function of θ for different D ; (c1)~(c2) are the same as (b1)~(b2) but for an x -polarized point current source

对于实验部分图 5(c3)中测得的最大自发辐射速率增强因子 $\gamma'_{tot} = 611$,如果根据图 9(c1)中 $D = 4$ nm 的曲线进行分析,则在金纳米球表面 $\theta = 23\pi/24$ 或 $\theta = 7\pi/6$ 附近位置可能存在 x 方向偏振的量子点,此时量子产率 $\eta = 0.76\%$ 或 4.42% 。对于图 5(c1)、(c2)和图 7 测量得到的 γ'_{tot} 数值,也可以进行类似的分析,其中需要保证量子产率 η 处于较高水平,以避免荧光淬灭。

此外,也考虑了量子点粘附到银纳米线上的情形,计算结构如图 10(a)所示。同样地,取 $D = 4, 5, 6$ nm,设置点电流源与银纳米线表面距离为 $D/2$,设点电流源与银纳米线中心连线与 x 轴正方向的夹角为 θ (逆时针方向为正方向)。分别计算了 z 方

向偏振和 x 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 和量子产率 η 关于 θ 变化的曲线,如图 10(b)、(c)所示。结果表明:对于 z 方向偏振点电流源,当 $\theta = 4\pi/3$ 时,对应 $D = 4, 5, 6$ nm, γ'_{tot} 可依次取到较大数值 362, 204, 135,对应 $\eta = 0.39\%$, 0.67% , 0.98% ,当 $\theta = \pi/6$ 时,对应 $D = 4, 5, 6$ nm, η 可依次取到极大值 2.00%, 2.86%, 3.64%,此时 γ'_{tot} 亦可取到较大数值 290, 169, 111,均处于实验观测的 γ'_{tot} 最小取值 16 和最大取值 611 之间;对于 x 方向偏振点电流源,当 $\theta = \pi/12$ 时,对应 $D = 4, 5, 6$ nm, η 可依次取到极大值 4.85%, 6.07%, 7.00%,同时 γ'_{tot} 也依次取到极大值 729, 497, 375,也与实验观测的 γ'_{tot} 最大值 611 数量级接近。

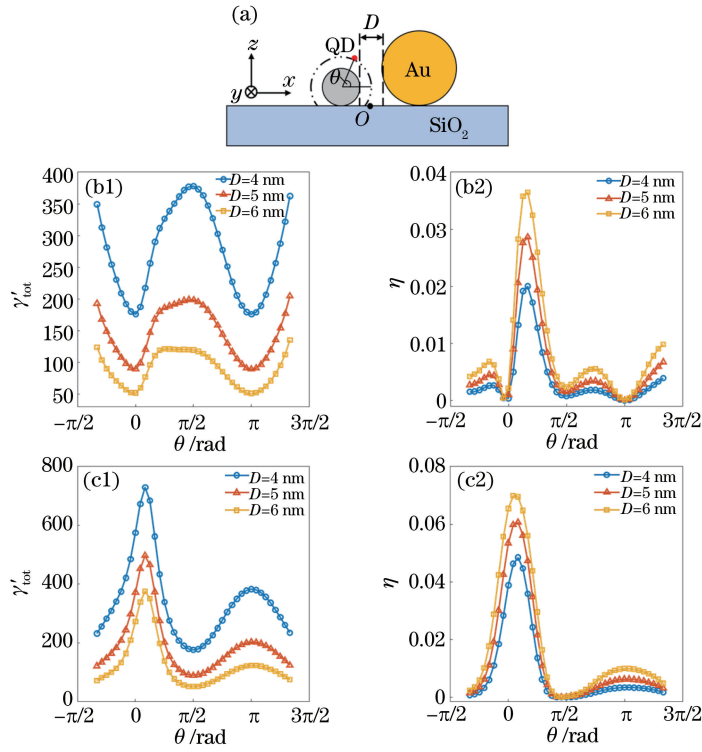


图 10 量子点位于银纳米线表面时,金纳米球—银纳米线耦合结构自发辐射增强效应的理论模拟结果。(a)理论模拟结构示意图;(b1)对于不同的 D , z 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 θ 变化的曲线;(b2)对于不同 D , z 方向偏振点电流源量子产率 η 关于 θ 变化的曲线;(c1)~(c2)同图 10(b1)~(b2),给出 x 方向偏振点电流源的结果

Fig. 10 Simulation results of the spontaneous emission enhancement effect of the AuNS-AgNW coupling structure with the quantum dot on the surface of the AgNW. (a) Schematic diagram of the simulated structure; (b1) spontaneous emission rate enhancement factor γ'_{tot} of the z -polarized point current source plotted as a function of θ for different D ; (b2) quantum yield η of the z -polarized point current source plotted as a function of θ for different D ; (c1)–(c2) are the same as (b1)–(b2) but for an x -polarized point current source

对于实验部分图 5(c3)中测得的最大自发辐射速率增强因子 $\gamma'_{tot} = 611$,如根据图 10(c1)中 $D = 4$ nm 的曲线进行分析,在银纳米线表面 $\theta = 0$ 或 $\theta = \pi/6$ 附近位置可能存在 x 方向偏振的量子点,此时量子产率 $\eta = 3.88\%$ 或 3.59% 。对于图 5(c1)、(c2)

和图 7 中实验测得的 γ'_{tot} 数值,也可以进行类似分析。

图 8~10 的结果表明,金纳米球—银纳米线耦合结构附近量子点所处位置对于其自发辐射速率增强因子和量子产率有比较大的影响。以图 9(c1)为

例,固定 $D=4\text{ nm}$,仅改变 θ 就能够使量子点自发辐射速率增强因子由 300 增加至 800,这就解释了为何图 5(c1)~(c3)中测得的量子点荧光寿命差异较大。对于图 5(c3)的测量结果($\gamma'_{\text{tot}}=611$),如果根据图 9、10 的计算结果进行分析,则对应图 9(c1)中 $D=4\text{ nm}$ 、 $\theta=23\pi/24$ 或 $\theta=7\pi/6$,或图 10(c1)中 $D=4\text{ nm}$ 、 $\theta=0$ 或 $\theta=\pi/6$,此时量子点为 x 方向偏振的点电流源,并且位于耦合结构的纳米间隙内。然而,对于图 5(c1)、(c2)、图 7 的测量结果(γ'_{tot} 依次取为 348、149、112),则对应图 9、10 中多条曲线的结果,此时很难确定量子点的偏振方向和具体位置。

由于金纳米球直径仅有 180 nm,远小于银纳米线长度,因此本节计算中将银纳米线视为无限长,这样就忽略了金纳米球沿银纳米线长度方向的相对位置对自发辐射速率增强因子的影响。为了验证该做法的可行性,接下来考虑有限长度的银纳米线,通过改变金纳米球沿银纳米线长度方向的相对位置,计算了纳米间隙内量子点自发辐射速率增强因子的变化情况,如图 11 所示。银纳米线长度为 $5\text{ }\mu\text{m}$,量子点位于图 9(a)中 QD 所示位置($D=6\text{ nm}$, $\theta=13\pi/12$,量子点位于纳米间隙内)。图 11 表明,随着金纳米球由银纳米线中点 O 移动至端头(金纳米球与银纳米线中点 O 之间的距离 l 由 0 增加至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$),量子点自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 变化不大,始终保持在 500 左右;当 $l>2.5\text{ }\mu\text{m}$ 时,金纳米球不再与银纳米线耦合,此时 γ'_{tot} 迅速降低。

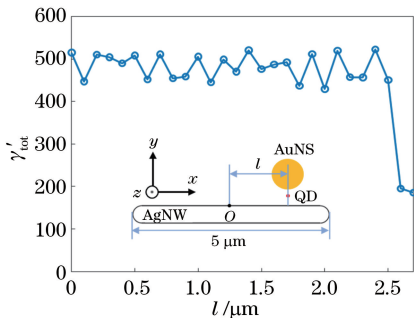


图 11 x 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 l 的变化曲线,插图为理论模拟结构的示意图

Fig. 11 Spontaneous emission rate enhancement factor γ'_{tot} of the x -polarized point current source plotted as a function of l , in which the inset is a schematic diagram of the simulated structure

3.2.3 单个金纳米球、单根银纳米线以及金纳米球-银纳米线耦合结构中量子点自发辐射速率增强因子对比

本部分对比计算了单个金纳米球、单根银纳米

线以及金纳米球-银纳米线耦合结构对于量子点自发辐射速率的增强效应。图 12(a1)~(a3)依次为金纳米球、银纳米线和金纳米球-银纳米线耦合结构示意图。计算中代表量子点的点电流源偏振方向为 x 方向,取银纳米线长度为无限长。图 12(b)给出图 12(a1)~(a3)中对应耦合结构的计算结果,表明当量子点位于金纳米球与银纳米线之间的纳米间隙($\theta=13\pi/12$)时,自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 取得最大值,金纳米球、银纳米线、金纳米球-银纳米线耦合结构能获得的 γ'_{tot} 最大值依次为 314、201、598。可见金纳米球-银纳米线耦合结构能获得的 γ'_{tot} 最大值为单一金纳米球的 1.90 倍,为单一银纳米线的 2.98 倍。此外,对于金纳米球-银纳米线耦合结构,当点电流源位于纳米间隙外时,其金纳米球-银纳米线耦合结构的 γ'_{tot} 与单个金纳米球对应的 γ'_{tot} 接近。对于给定的 θ ,单个金纳米球获得的 γ'_{tot} 始终高于单根银纳米线获得的 γ'_{tot} 。在实验中,金纳米球与量子点之间存在静电吸附效应(见图 3、图 4 的实验结果),这有利于实现二者的有效耦合。

图 12(c)中给出与单根银纳米线、单个金纳米球、金纳米球-银纳米线耦合结构耦合的量子点荧光衰减曲线,斜率最大位置对应的荧光寿命依次为 399,163,67.9 ps,自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 依次为 104,255,611,处于图 12(b)理论计算得到的 γ'_{tot} 的范围内。注意由于量子点的随机分布,实验测得的与单个金纳米球、单根银纳米线、金纳米球-银纳米线耦合结构耦合的量子点荧光寿命均不是固定的。若根据图 12(b)中曲线进行分析,可知:对于单个金纳米球, $\gamma'_{\text{tot}}=255$,此时在 $\theta=-5\pi/24,5\pi/24,19\pi/24,29\pi/24$ 等位置均有可能存在量子点;对于单根银纳米线, $\gamma'_{\text{tot}}=104$,此时在 $\theta=-\pi/3,\pi/3,2\pi/3,4\pi/3$ 等位置均有可能存在量子点;对于金纳米球-银纳米线耦合结构, $\gamma'_{\text{tot}}=611$,此时仅可能在 $\theta=13\pi/12$ 位置存在量子点。

3.2.4 金纳米球-银纳米线耦合结构中量子点激发的银纳米线 SPP 场分布

对于金纳米球-银纳米线耦合结构,理论模拟计算了耦合位置纳米间隙内 x 方向偏振点电流源激发的沿银纳米线传播的 SPP 场。取 $D=4\text{ nm}$, $\theta=0$ 。计算取银纳米线长度为 $15\text{ }\mu\text{m}$,金纳米球位于银纳米线中点位置,与图 1(c)所示银纳米线扫描电镜图对应,将银纳米线两端设为直径为 90 nm 的半球。图 13(a)所示为银纳米线轴线所在 x - y 平面内点电流源激发的 SPP 场分布(图中仅显示了金纳米

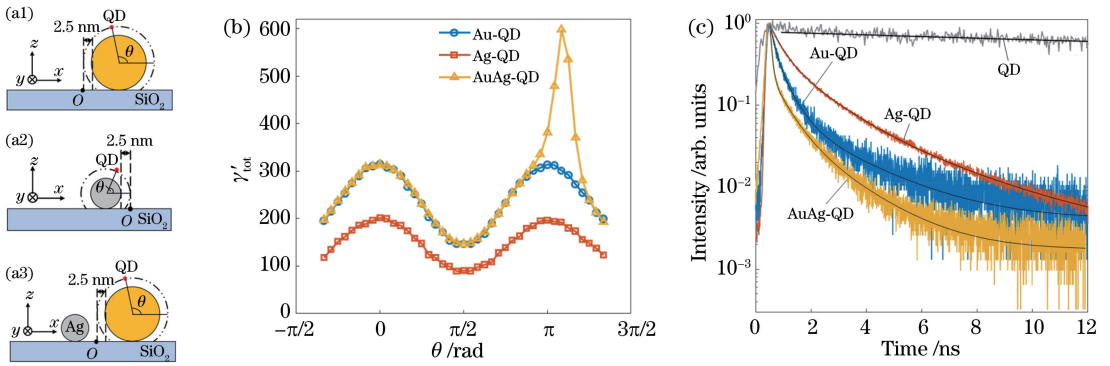


图 12 单个金纳米球、单根银纳米线以及金纳米球-银纳米线耦合结构的自发辐射速率增强效应对比。(a1)~(a3)单个金纳米球、单根银纳米线以及金纳米球-银纳米线耦合结构的理论模拟示意图;(b) x 方向偏振点电流源自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 关于 θ 变化的曲线;(c) 与单根银纳米线、单个金纳米球、金纳米球-银纳米线耦合结构耦合的量子点荧光衰减曲线,其中灰色曲线为图 1(f)插图所示 SiO_2 基片上的量子点荧光衰减曲线

Fig. 12 Comparison of the spontaneous emission enhancement effect of single AuNS, single AgNW and AuNS-AgNW coupling structure. (a1)–(a3) Schematic diagrams of the simulated single AuNS, single AgNW and AuNS-AgNW coupling structure; (b) spontaneous emission rate enhancement factor γ'_{tot} of the x -polarized point current source plotted as a function of θ ; (c) fluorescence decay curves of quantum dots coupled with single AgNW, single AuNS, and the coupling structure of AuNS-AgNW, in which the gray curve is the fluorescence decay curve of quantum dots on the SiO_2 substrate already shown in the inset of Fig. 1(f)

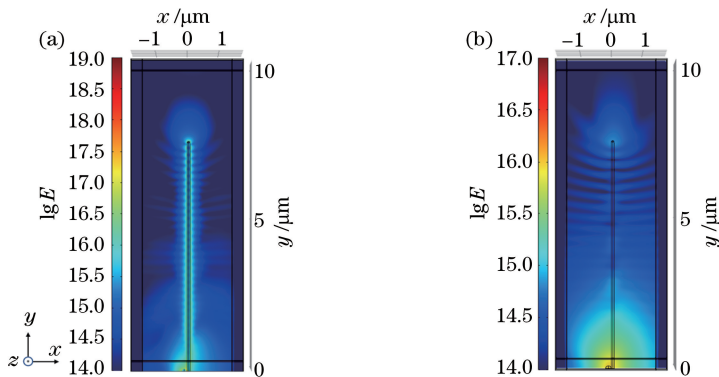


图 13 金纳米球-银纳米线耦合结构中,量子点激发的银纳米线上 SPP 场分布的计算结果。(a)对于金纳米球-银纳米线耦合结构,纳米间隙内点电流源(位于图中下方)激发的 SPP 场在银纳米线轴线所在 x - y 平面内的分布;(b)与图 11 (a)对应的银纳米线上方空气区域内、距离银纳米线轴线半个波长的 x - y 平面内的场分布,图中黑色实线显示了金纳米球、银纳米线的轮廓

Fig. 13 Calculation results of the SPP field distribution on the AgNW excited by a quantum dot in the AuNS-AgNW coupling structure. (a) Distribution of SPP field excited by the point current source in the nanogap of the AuNS-AgNW coupling structure (at the bottom of the figure); (b) field distribution in an x - y plane in air region which is half of one wavelength above the axis of the silver nanowire, in which the black solid lines in the figure show the profiles of the AuNS and AgNW

球以上的区域),色标显示为电场模值。图 13(b)所示为银纳米线上方空气区域内、距离银纳米线轴线半个波长的 x - y 平面内的场分布。可见该平面内,束缚于银纳米线表面的 SPP 场变得较弱,但是在银纳米线上端仍然存在较强的场分布,这源于 SPP 场在银纳米线端头的散射,与荧光成像中银纳米线两端出现荧光亮点相符合,如图 5 (b1)~(b3)和

图 5(d2)所示。

4 结 论

研究了金纳米球-银纳米线耦合结构纳米间隙内量子点荧光自发辐射速率增强效应和 SPP 光场沿银纳米线的传导。首先,通过旋涂的方式,得到了随机存在的金纳米球-银纳米线及量子点耦合结构。

利用该结构,实现了最高达 611 的量子点自发辐射速率增强因子,并同时实现了被增强荧光沿银纳米线的传导。在此基础上,利用 AFM 纳米操纵,进一步形成了可控的金纳米球-银纳米线耦合结构。利用该结构,得到的自发辐射速率增强因子达到 112,并同样观察到了荧光 SPP 沿银纳米线的传导。为了更全面地反映金纳米球-银纳米线耦合结构对自发辐射的调控作用,并解释实验数据,模拟计算了耦合结构附近代表量子点的点电流源的自发辐射速率增强因子,考虑了点电流源位于 SiO_2 基底、金纳米球表面、银纳米线表面不同位置,以及点电流源取不同偏振方向等情况。计算结果表明,点电流源位置对于其自发辐射速率增强因子有比较大的影响,由于量子点在耦合结构周围随机分布,几次实验测量得到的自发辐射速率增强因子存在较大差异。在保证点电流源量子产率取较大数值的前提下,计算得到的自发辐射速率增强因子 γ'_{tot} 取值范围与实验数据范围($16.0 \leq f_p \leq 611$)比较吻合。计算表明,和单个金纳米球或单根银纳米线相比,位于金纳米球-银纳米线耦合结构纳米间隙内的量子点能获得更高的 γ'_{tot} ,这与实验结果一致。此外,理论计算表明,位于金纳米球-银纳米线耦合结构纳米间隙内的点电流源能够激发出沿纳米线传播的 SPP,并且 SPP 传播到纳米线端头会发生散射,这和荧光成像实验结果一致。综上所述,本文利用金纳米球-银纳米线耦合结构形成的纳米间隙,有效提高了量子点的自发辐射速率,缩短了荧光寿命,并同时实现了量子点荧光 SPP 沿银纳米线的传导。本文结论对基于金属纳米结构的自发辐射调控及光场传输器件研究具有借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [2] Michler P, Imamoğlu A, Mason M D, et al. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature[J]. *Nature*, 2000, 406(6799): 968-970.
- [3] Gisin N, Ribordy G, Tittel W, et al. Quantum cryptography[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2002, 74(1): 145-195.
- [4] Li Y, Tao L, Gan F W, et al. Strain-field-induced energy tuning for self-assembled quantum dots- based single-photon sources interfacing atomic transitions [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(8): 0827001.
- 李杨, 陶略, 甘甫烷, 等. 用于自然原子共振的应力量子调控自组装量子点单光子源 [J]. *光子学报*, 2019, 48(8): 0827001.
- [5] Bauch M, Toma K, Toma M, et al. Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review [J]. *Plasmonics*, 2014, 9(4): 781-799.
- [6] Li M, Cushing S K, Wu N Q. Plasmon-enhanced optical sensors: a review [J]. *The Analyst*, 2015, 140(2): 386-406.
- [7] Peng M, Bai Z C, Zhang Y, et al. Protein detection chip based on quantum dot fluorescence quenching method [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(6): 062601.
彭嫚, 白忠臣, 张莹, 等. 基于量子点荧光猝灭法的蛋白质检测芯片 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(6): 062601.
- [8] Faraon A, Majumdar A, Englund D, et al. Integrated quantum optical networks based on quantum dots and photonic crystals[J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(5): 055025.
- [9] Pacifici D, Lezec H J, Atwater H A. All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(7): 402-406.
- [10] Wang H P, Wang G L, Qiu P, et al. Design and characteristics analysis of single photon detector based on quantum-dot field effect transistor [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(1): 0118001.
王红培, 王广龙, 邱鹏, 等. 量子点场效应晶体管单光子探测器的设计与特性分析 [J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0118001.
- [11] Hoang T B, Akselrod G M, Argyropoulos C, et al. Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7788.
- [12] Ratchford D, Shafiei F, Kim S, et al. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 1049-1054.
- [13] Ji B, Giovanelli E, Habert B, et al. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(2): 170-175.
- [14] Morozov S, Gaio M, Maier S A, et al. Metal-dielectric parabolic antenna for directing single photons[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 3060-3065.
- [15] 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.
- [16] 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(7):

- 475-479.
- [17] Engheta N. Circuits with light at nanoscales: optical nanocircuits inspired by metamaterials [J]. *Science*, 2007, 317(5845): 1698-1702.
- [18] Hoang T B, Akselrod G M, Mikkelsen M H. Ultrafast room-temperature single photon emission from quantum dots coupled to plasmonic nanocavities [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 270-275.
- [19] Yuan C T, Yu P, Ko H C, et al. Antibunching single-photon emission and blinking suppression of CdSe/ZnS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(10): 3051-3056.
- [20] Kinkhabwala A, Yu Z, Fan S, et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(11): 654-657.
- [21] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 293-346.
- [22] Ghosh S K, Pal T. ChemInform abstract: interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(11): 4797-4862.
- [23] Pelton M. Modified spontaneous emission in nanophotonic structures [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(7): 427-435.
- [24] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, et al. Demonstration of a spaser-based nanolaser [J]. *Nature*, 2009, 460(7259): 1110-1112.
- [25] Lenert A, Bierman D M, Nam Y, et al. A nanophotonic solar thermophotovoltaic device [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(2): 126-130.
- [26] Knight M W, Grady N K, Bardhan R, et al. Nanoparticle-mediated coupling of light into a nanowire [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2346-2350.
- [27] Hao F, Nordlander P. Plasmonic coupling between a metallic nanosphere and a thin metallic wire [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(10): 103101.
- [28] Li P, Yan X N, Zhou F, et al. A capillary force-induced Au nanoparticle-Ag nanowire single hot spot platform for SERS analysis [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(13): 3229-3237.
- [29] Fang Y R, Wei H, Hao F, et al. Remote-excitation surface-enhanced Raman scattering using propagating Ag nanowire plasmons [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 2049-2053.
- [30] Hao J J, Liu T, Huang Y Z, et al. Metal nanoparticle-nanowire assisted SERS on film [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(33): 19376-19381.
- [31] Huang Y Z, Fang Y R, Zhang Z L, et al. Nanowire-supported plasmonic waveguide for remote excitation of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(8): e199.
- [32] Wei H, Hao F, Huang Y Z, et al. Polarization dependence of surface-enhanced Raman scattering in gold nanoparticle-nanowire systems [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2497-2502.
- [33] Wei H, Wang Z, Tian X, et al. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks [J]. *Nature Communications*, 2(1): 387.
- [34] B, Wang G P. Surface plasmon polariton propagation in nanoscale metal gap waveguides [J]. *Optics Letters*, 2004, 29(17): 1992-1994.
- [35] Akimov A V, Mukherjee A, Yu C L, et al. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots [J]. *Nature*, 2007, 450(7168): 402-406.
- [36] Tame M S, McEneaney K R, Özdemir Ş K, et al. Quantum plasmonics [J]. *Nature Physics*, 2013, 9(6): 329-340.
- [37] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, et al. Plasmonics: a route to nanoscale optical devices [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(19): 1501-1505.
- [38] Wei H, Li Z P, Tian X R, et al. Quantum dot-based local field imaging reveals plasmon-based interferometric logic in silver nanowire networks [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 471-475.
- [39] Li Q, Wei H, Xu H X. Quantum yield of single surface plasmons generated by a quantum dot coupled with a silver nanowire [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8181-8187.
- [40] Frimmer M, Chen Y T, Koenderink A F. Scanning emitter lifetime imaging microscopy for spontaneous emission control [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(12): 123602.
- [41] Li Q, Wei H, Xu H X. Resolving single plasmons generated by multiquantum-emitters on a silver nanowire [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3358-3363.
- [42] Chang D E, Sørensen A S, Hemmer P R, et al. Strong coupling of single emitters to surface plasmons [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(3): 035420.
- [43] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, et al. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 835-840.
- [44] Bogdanov S, Shalaginov M Y, Lagutchev A, et al. Ultrabright room-temperature sub-nanosecond

- emission from single nitrogen-vacancy centers coupled to nanopatch antennas [J]. *Nano Letters*, 2018, 18 (8): 4837-4844.
- [45] Punj D, Regmi R, Devilez A, et al. Self-assembled nanoparticle dimer antennas for plasmonic-enhanced single-molecule fluorescence detection at micromolar concentrations [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2 (8): 1099-1107.
- [46] Fukui T, Naiki H, Masuo S. *In situ* observation of surface-enhanced Raman scattering from silver nanoparticle dimers and trimers fabricated using atomic force microscopy manipulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (35): 19329-19333.
- [47] Tong L M, Zhu T, Liu Z F. Atomic force microscope manipulation of gold nanoparticles for controlled Raman enhancement [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(2): 023109.
- [48] Kenens B, Rybachuk M, Hofkens J, et al. Silver nanowires terminated by metallic nanoparticles as effective plasmonic antennas [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 2547-2553.
- [49] Bek A, Jansen R, Ringler M, et al. Fluorescence enhancement in hot spots of AFM-designed gold nanoparticle sandwiches [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (2): 485-490.
- [50] Schietinger S, Barth M, Aichele T, et al. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (4): 1694-1698.
- [51] Andersen S K H, Kumar S, Bozhevolnyi S I. Ultrabright linearly polarized photon generation from a nitrogen vacancy center in a nanocube dimer antenna [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3889-3895.
- [52] Khatua S, Paulo P M R, Yuan H F, et al. Resonant plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence by individual gold nanorods [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4440-4449.
- [53] Berberan-Santos M N, Valeur B. *Molecular fluorescence: principles and application* [M]. Germany: Wiley-VCH, 2001.
- [54] Sugimoto H, Chen T, Wang R, et al. Plasmon-enhanced emission rate of silicon nanocrystals in gold nanorod composites [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2 (9): 1298-1305.
- [55] Focsan M, Gabudean A M, Vulpoi A, et al. Controlling the luminescence of carboxyl-functionalized CdSe/ZnS core-shell quantum dots in solution by binding with gold nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(43): 25190-25199.
- [56] Yang X G, Bao D H, Li B J. Plasmon-mediated whispering-gallery-mode emission from quantum-dot-coated gold nanosphere [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(45): 25476-25481.
- [57] Purcell E M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies [J]. *Physical Review*, 1946, 69 (11): 681.
- [58] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids* [M]. American: Academic Press, 1985.
- [59] Jia H W, Liu H T, Zhong Y. Role of surface plasmon polaritons and other waves in the radiation of resonant optical dipole antennas [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 8456.
- [60] Lin Y, Zhong Y, Liu H T. Modification of single photon fluorescence emission of single quantum dots with different substrates [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0606005.
林雨, 钟莹, 刘海涛. 不同基片对单量子点单光子荧光发射的调控 [J]. *中国激光*, 2018, 45 (6): 0606005.
- [61] Wang H Y, Lin Y, Ma P Z, et al. Tunable fluorescence emission of molecules with controllable positions within the metallic nanogap between gold nanorods and a gold film [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(43): 13526-13535.
- [62] Agio M. Optical antennas as nanoscale resonators [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 692-706.
- [63] Schuller J A, Barnard E S, Cai W, et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 193-204.
- [64] Giannini V, Fernández-Domínguez A I, Sonnefraud Y, et al. Controlling light localization and light-matter interactions with nanoplasmonics [J]. *Small*, 2010, 6(22): 2498-2507.
- [65] McBride J, Treadway J, Feldman L C, et al. Structural basis for near unity quantum yield core/shell nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(7): 1496-1501.
- [66] Smith A M, Mohs A M, Nie S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4 (1): 56-63.
- [67] Frecker T, Bailey D, Arzeta-Ferrer X, et al. Review: quantum dots and their application in lighting, displays, and biology [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, 5 (1): R3019-R3031.
- [68] Anger P, Bharadwaj P, Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(11): 113002.