

## 一种增强量子点远场定向发光的金属银纳米屋顶结构

郭帅<sup>1,2</sup>, 赵金凤<sup>3</sup>, 陈智辉<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024;<sup>2</sup>新型传感器与智能控制教育部/山西省重点实验室, 山西 太原 030024;<sup>3</sup>大同大学数学与计算机科学学院, 山西 大同 037009

**摘要** 为了提高生物检测的灵敏度,增强量子点的远场定向发光强度显得尤为重要。因此提出一种周期分布在SiO<sub>2</sub>隔层及金属银反射板上的金属银纳米屋顶结构,其中每个屋顶结构的半径为162.5 nm,且量子点位于中间两个屋顶结构的缝隙内。使用时域有限差分算法,研究了量子点位于不同位置以及不同数量的金属银纳米屋顶结构对量子点远场发光强度的影响。计算表明当有四个纳米屋顶结构,且量子点处于中间两个屋顶结构的缝隙内部时,可以有效地提高量子点的远场发光强度,相较没有屋顶结构时发光强度提高了4倍以上,从而可以提高生物检测的灵敏度。

**关键词** 表面光学;量子点;发射;银纳米屋顶结构;表面等离子体共振;远场

中图分类号 O437 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.102402

## A Novel Silver Nanodome Structure for Enhancing Directional Fluorescence Emission in Far Field

Guo Shuai<sup>1,2</sup>, Zhao Jinfeng<sup>3</sup>, Chen Zhihui<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;<sup>2</sup>Key Laboratory of Advanced Transducer and Intelligent Control System, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan, Shanxi 030024, China;<sup>3</sup>School of Mathematics and Computer Science, Datong University, Datong, Shanxi 037009, China

**Abstract** It is crucial to enhance the far-field directional emission of quantum dots (QDs) in order to improve the sensitivity of bio-detection. In this paper, we propose a novel and effective photonic structure composed of periodically distributed silver nanodomains on a SiO<sub>2</sub> film and silver back reflectors. The radius of each nanodome structure is 162.5 nm, and the QD is located in the gap between adjacent silver nanodomains. The finite-difference time-domain (FDTD) method is used to investigate the effect of different QD positions and different quantities of nanodomains on the emission intensity of QDs. The results show that when there are four nanodomains and the QD is located in the gap between adjacent nanodomains, the emission intensity of QDs in the far field is improved by more than four times compared to that of the nanodome free structure. The proposed structure will improve the sensitivity of biological detection.

**Key words** optics at surfaces; quantum dot; emission; silver nanodome structure; surface plasmon resonance; far field

**OCIS codes** 240.5420; 260.2510; 170.2520; 170.6280

## 1 引言

作为一种新型的荧光材料,量子点与其他荧光染料相比有诸多优点,例如量子产率高,荧光寿命

长,发射光谱可调。同时量子点可以被宽波段的光激发并发射出很窄的光谱<sup>[1]</sup>,一般情况下量子点发光光谱的半峰全宽在25~40 nm之间<sup>[2]</sup>。量子点正是由于这些独特优势而被应用于众多领域,例如

收稿日期: 2018-03-27; 修回日期: 2018-04-18; 录用日期: 2018-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(11674239,61307069,61575138)

\* E-mail: huixu@126.com

生物检测、生物成像及光电元器件等<sup>[3-5]</sup>。然而在高精度的生物检测中, 荧光发光的强度及信号收集的强弱将直接影响实验结果。在诸多增强荧光发光的方法中<sup>[6-9]</sup>, 金属增强荧光作为一种有效的途径备受关注。其原理是利用量子点与金属纳米结构(例如金属纳米粒子或金属薄膜)之间的相互作用, 引起金属表面自由电子剧烈振荡, 导致局部电场增强即表面等离子体共振(SPR)<sup>[10-12]</sup>, 最终使得荧光发光得到增强。研究证明利用金属纳米屋顶结构也可以有效地增强发光, 在之前的研究工作中, 通过激发纳米屋顶结构表面等离子体共振, 分析了近场范围内的电场变化<sup>[13-14]</sup>。然而, 垂直于金属纳米屋顶结构正上方远场范围电场分布以及金属纳米屋顶结构的数量对发光强度的影响却没有进一步研究。在实际应用中, 由于光学显微镜的镜头与结构之间存在一定的距离, 这可能导致近场的变化很难被检测到, 从而影响生物传感器的灵敏度, 因为灵敏度的高低与荧光发光强度有关, 发光越强, 灵敏度越高。因此, 增强量子点的远场定向发光有很重要的实际意义。

为了提高量子点远场定向发光强度, 本文提出了一种周期性金属银纳米屋顶结构。利用时域有限差分法(FDTD)计算量子点发光强度及远场电场分布。结果显示, 当有4个金属银纳米屋顶结构, 且量子点位于两个金属银纳米屋顶结构之间的缝隙内时, 可以最大限度地增强量子点远场定向发光, 相较于没有银纳米屋顶结构时发光强度提高了4倍以上。这对设计与开发高灵敏度生物传感器有一定的意义。

## 2 模型与方法

设计提出的金属银纳米屋顶结构二维模型如图1所示。首先在玻璃上镀一层100 nm厚的银膜作为反射板, 并在银膜上涂一层 $h=20$  nm厚的 $\text{SiO}_2$ 隔层以防止量子点淬灭, 再通过自组装的方法在 $\text{SiO}_2$ 隔层上形成金属银纳米屋顶结构<sup>[15]</sup>, 同样在屋顶结构表面涂一层 $\text{SiO}_2$ 隔层, 并且在两个屋顶之间填充折射率为1.5的背景材料模拟生物溶液<sup>[16-17]</sup>。使用二维时域有限差分算法进行量子点发光和激发过程的模拟计算。在模拟中, 所有材料的折射率设置都取自Handbook of Palik<sup>[18]</sup>。仿真区域为 $(x, y) = (-3:3, -0.2:3)$ (单位为 $\mu\text{m}$ , 下同)。首先研究增强量子点的发光过程。设置偶极子光源发光的中心波长为650 nm, 其发光光谱范围为640~660 nm, 用来代替CdSe/ZnS量子点<sup>[19]</sup>。其中每个金属银纳米屋顶结构的半径 $r=162.5$  nm, 表面是10 nm的 $\text{SiO}_2$ 隔层, 偶极子的位置设置为 $(0, 0.20125)$ 。在仿真区域 $x$ 与 $y$ 方向的边界条件都设置为完美匹配层(PML)用来吸收光。功率监视器设置在 $y=2.2925 \mu\text{m}$ 处, 用来测量量子点的远场发光功率。电场监视器覆盖整个仿真区域, 用来计算电场的分布。研究量子点的激发过程时, 将平面波的发光光谱设置为400~540 nm, 并且将平面波设置在 $y=2.0125 \mu\text{m}$ 处。边界条件在 $x$ 方向设置为布洛赫(Bloch),  $y$ 方向设置为完美匹配层。将时间监视器设置在原量子点位置处用以计算激发时的场强 $E^2$ 。

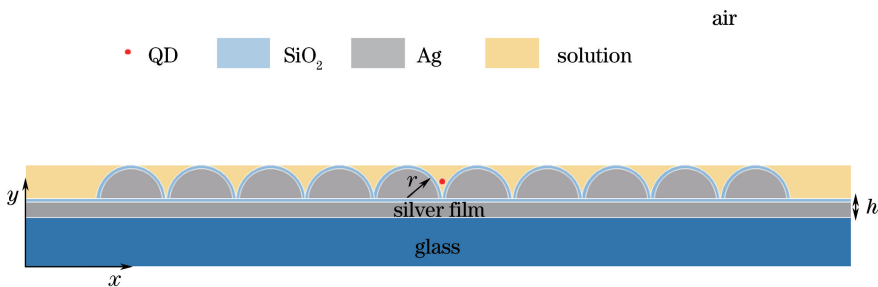


图1 金属银纳米屋顶结构二维模型图

Fig. 1 2D model of silver nanodome structure

## 3 分析与讨论

### 3.1 偶极子偏振方向对发光强度的影响

图2所示为不同偏振方向下荧光发光强度及电场分布。由图2可知, 在 $x$ 偏振方向下, 量子点的发光最强, 而在 $y$ 偏振方向和 $z$ 偏振方向时发光较

弱。通过观察各个偏振方向下的电场图( $E = \sqrt{E_x^2 + E_y^2 + E_z^2}$ ,  $E_x$ 、 $E_y$ 和 $E_z$ 为电场在 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 方向上的分量)可得, 结构在 $x$ 偏振下远场电场最强。这是因为偶极子的偏振方向与金属屋顶结构垂直时可以达到最强耦合。因此在后续计算中, 选取量子点的偏振方向为 $x$ 方向。

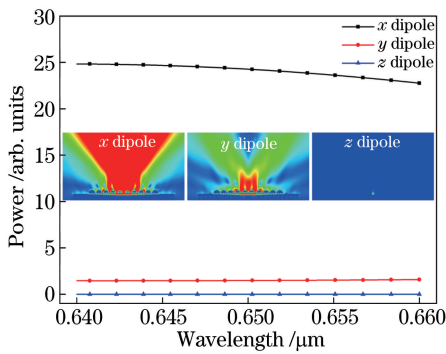


图2 不同偏振方向的偶极子定向发光功率  
(插图为各个偏振方向的电场分布)

Fig. 2 Dipole power in three polarization directions (the inset shows the electric field distributions in three polarization directions)

### 3.2 金属屋顶结构的数量及量子点位置对发光强度的影响

实际实验中将含有量子点的生物溶液适量涂抹在金属纳米屋顶结构上,由于尺寸的原因,量子点位于屋顶结构的顶部等其他位置的概率将会很小,大部分量子点会位于狭缝中。因此,研究重点集中于量子点位于狭缝中的情况。通过分析以下 15 种不同结构,以探究量子点分别位于不同位置以及不同数量的金属银纳米屋顶对量子点发光的影响。图3

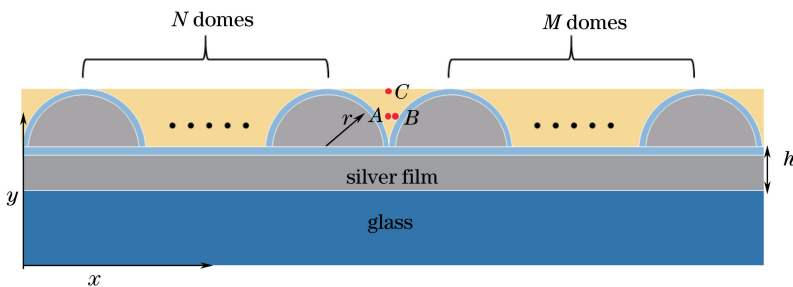


图3 不同结构的局部放大二维模型图

Fig. 3 Locally enlarged 2D model of different structures

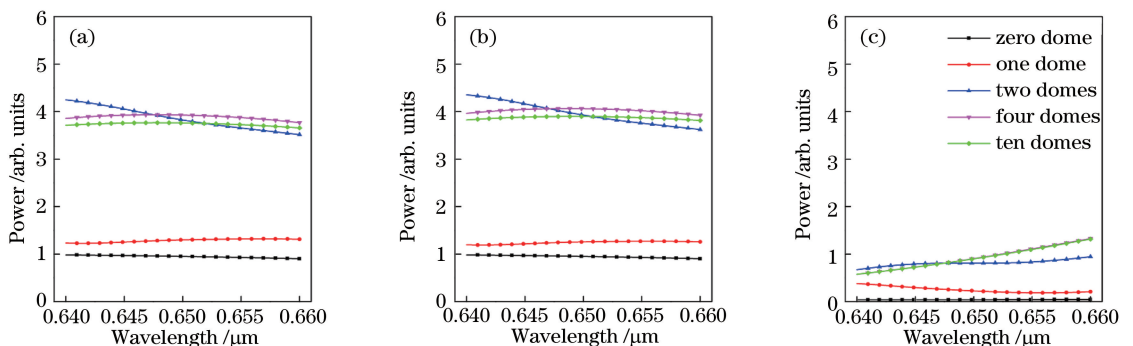


图4 不同结构下的量子点发光功率

Fig. 4 Emission power of quantum dot in different structures

为不同结构局部放大模型图,实际仿真区域与图1一致。情况 I:当量子点位于  $A(0,0.20125)$  位置,即与相邻的两个金属银纳米屋顶结构的距离相同时的 5 种结构,包括没有屋顶结构、1 个屋顶结构、2 个屋顶结构、4 个屋顶结构以及 10 个屋顶结构,分别对应图 3 中  $(M,N)=(0,0)$ 、 $(M,N)=(0,1)$ 、 $(M,N)=(1,1)$ 、 $(M,N)=(2,2)$  以及  $(M,N)=(5,5)$ 。情况 II:当量子点在  $A$  的基础上向  $x$  正方向平移 10 nm[即  $B(x,y)=(0.01,0.20125)$ ]后的 5 种结构,包括没有屋顶结构、1 个屋顶结构、2 个屋顶结构、4 个屋顶结构以及 10 个屋顶结构。情况 III:当量子点在  $A$  的基础上向  $y$  正方向平移 91.25 nm 达到缝隙的顶部[即  $C(x,y)=(0,0.2925)$ ]的 5 种结构,包括没有屋顶结构、1 个屋顶结构、2 个屋顶结构、4 个屋顶结构以及 10 个屋顶结构。

比较图 4 所示发光功率,其中图 4(a)~(c) 分别对应情况 I~III。可以观察到图 4(a)中没有金属银纳米屋顶结构时,量子点发光最弱。这是因为没有金属纳米屋顶结构时,量子点周围只有底部的金属反射板,不会形成较强的 SPR 现象。随着屋顶结构数量的增加量子点的发光强度随之增强,而当屋顶结构数量达到 4 个时在中心波长 650 nm 处发光强度大于屋顶结构数量为 10 个时。这是由于量

量子点附近有金属纳米屋顶结构时,荧光衰减速率提高,量子点的量子产率增加,使得量子点的发光强度提高。随着金属纳米屋顶结构数量的增加,新增屋顶结构距离量子点的位置变远,作用也会变弱,因此增强量子点发光的效果减弱。通过比较图 4(a)~(c)(即没有屋顶结构、1 个屋顶结构、2 个屋顶结构、4 个屋顶结构以及 10 个屋顶结构在情况 I~III 下的结果)三组发光功率,可知量子点的位置向  $x$  正方向移动后,发光强度略有增大,而当量子点向  $y$  正方向移动后,发光强度有明显的减弱。这是因为 SPR 强弱与金属表面与量子点之间的距离有关,当量子点水平移动后,量子点与金属表面间的距离相对变化较小,而当量子点向  $y$  正方向移动后,与金属表面间的距离变大,因此 SPR 的强度变弱,量子点的发光强度也随之减小。

由于功率监视器覆盖了整个仿真区域,如图 4

所示,2 个纳米屋顶结构与 4 个纳米屋顶结构导致的发光功率差别不大。为了进一步研究量子点不同位置以及金属银纳米屋顶结构的数量对量子点远场发光的影响,分别列出情况 I~III 在发光波长 650 nm 处的电场,如图 5 所示。从图 5 可以明显观察到,结构受到量子点发光的照射时,在基底反射板及屋顶结构附近产生了极强的电场,并产生了表面等离子体激发(SPP),这也证明了金属结构表面受到量子点激发时发生了共振,产生了等离子体,保证该纳米结构的 SPR 能够与量子点的发射波长耦合。为了进一步研究金属屋顶结构数量对量子点发光的影响,以图 5(a)、(d)、(g)、(j) 1 个屋顶结构、2 个屋顶结构、4 个屋顶结构和 10 个屋顶结构(即情况 I,情况 II、III 的结果与情况 I 类似)的电场分布为例分别进行分析比较。由图 5(a)可以看出,电场强度主要集中在近场范围,光在没有金属屋顶一侧的金属

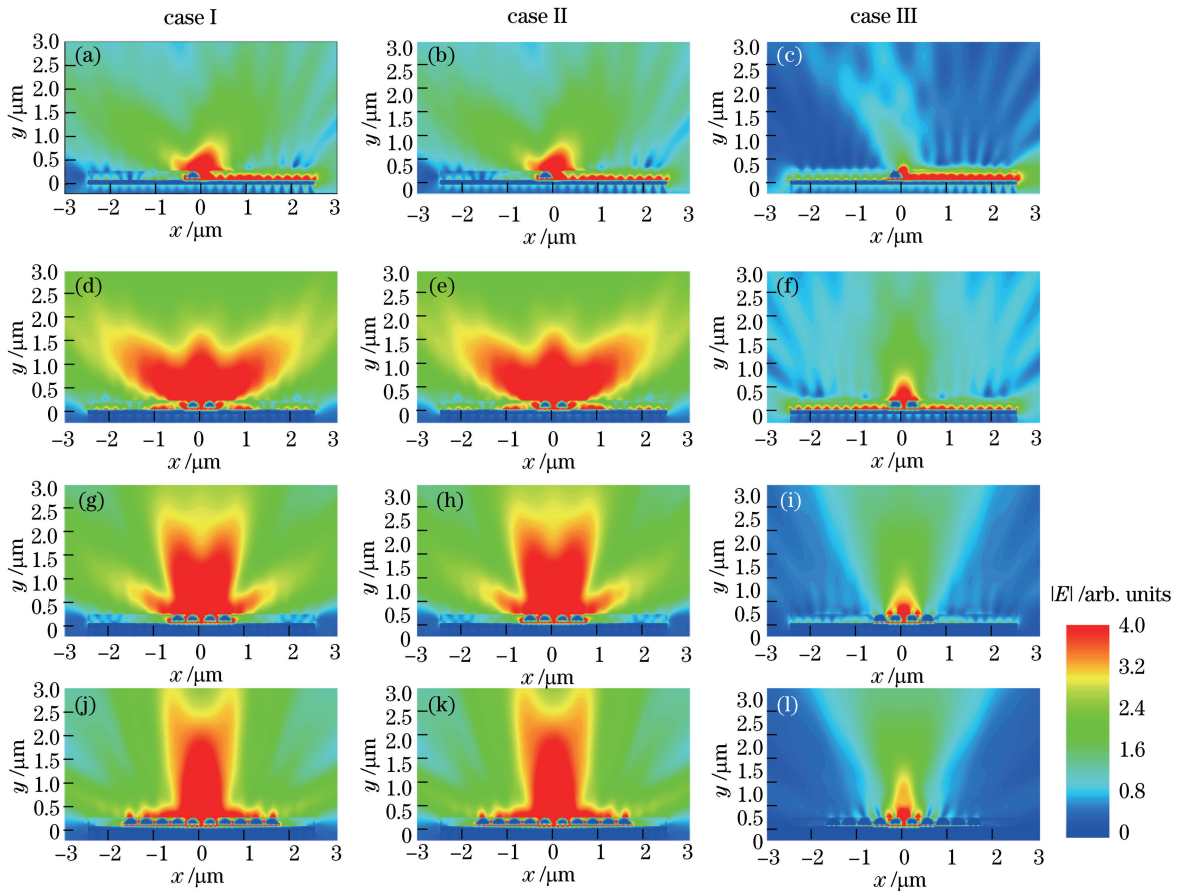


图 5 (a)、(d)、(g)、(j)为量子点位于  $A(0, 0.20125)$  时,1 个、2 个、4 个、10 个屋顶结构的电场分布;(b)、(e)、(h)、(k)为量子点位于  $B(0.01, 0.20125)$  时 4 种结构的电场分布;(c)、(f)、(i)、(l)为量子点位于  $C(0, 0.2925)$  时 4 种结构的电场分布  
Fig. 5 Electric field distributions of (a) one-dome, (d) two-dome, (g) four-dome, (j) ten-dome structures when the quantum dot is located at  $A(0, 0.20125)$ ; electric field distributions of (b) one-dome, (e) two-dome, (h) four-dome, (k) ten-dome structures when the quantum dot is located at  $B(0.01, 0.20125)$ ; electric field distributions of (c) one-dome, (f) two-dome, (i) four-dome, (l) ten-dome structures when the quantum dot is located at  $C(0, 0.2925)$

反射板上形成了表面等离子体激元,波的能量就沿着金属反射板传播到远处,无法实现垂直于结构正上方定向远场量子点发光增强。当增加到2个金属屋顶结构时,如图5(d)所示,量子点的两侧均有金属屋顶结构,起到了阻挡作用,减弱了SPP的传播,但是仍有部分能量随着金属反射板传播而消散,且光在垂直于结构的远场范围并没有形成很好的会聚。当有4个屋顶结构时,如图5(g)所示,由于金属表面的SPR和光的干涉增强作用,同时在屋顶结构的两侧已经观察不到有能量沿着反射板传播,使得量子点远场定向发光得到增强。最后,当有10个屋顶结构时,如图5(j)所示,虽然达到了量子点远场定向发光增强的目的,但是随着屋顶结构数量的增加,远处的屋顶结构对增强量子点发光的作用变得微弱,甚至由于结构本身对光的吸收作用,减弱了量子点的远场发光强度。由图4(a)可知,当有10个金属屋顶结构时,量子点发光功率弱于有4个屋顶结构时的情况。通过对比图5(c)、(f)、(i)、(l)可以看出,当量子点远离金属屋顶结构时,电场强度变小,荧光增强效果减弱。

### 3.3 金属屋顶结构数量对量子点激发过程的影响

为了验证所提出的结构也可以增强量子点的激发,设置时间监视器 $(x, y) = (0, 0.20125)$ 用来检测

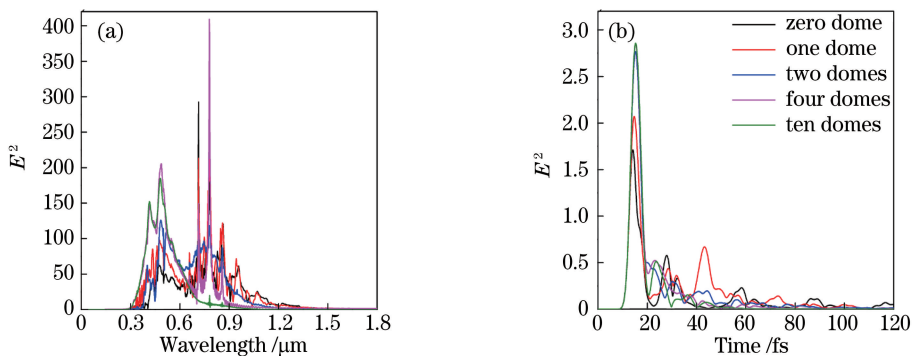


图6 不同结构下的(a)激发频域和(b)激发时域

Fig. 6  $E^2$  comparison in (a) frequency-domain and (b) time-domain for different structures

## 4 结 论

提出了一种增强量子点远场定向发光的金属银纳米屋顶结构。使用FDTD算法研究了量子点的不同位置以及金属银纳米屋顶结构的数量对量子点定向发光的影响。对比发现:当有4个金属银纳米屋顶结构,且量子点位于中间两个相邻屋顶结构的缝隙内部时,对于发光波长在640~660 nm范围内的CdSe/ZnS量子点,由于金属表面SPR以及光的

该点处 $E^2$  ( $E^2 = E_{TE}^2 + E_{TM}^2$ )及电场分布。比较图6(a)激发频域和图6(b)激发时域发现,没有屋顶结构时激发效果最弱,随着屋顶结构数量的增加, $E^2$ 逐渐增强。从图6(a)激发频域可知,当屋顶结构达到4个时,其 $E^2$ 值大于其他四个结构的 $E^2$ 值。这意味着当有4个纳米屋顶结构时,量子点更容易被激发。从图6(b)激发时域可知,当金属屋顶结构数量逐渐增加时该点处接收到的激发光能量越来越多,而当金属屋顶结构数量达到4个时,其激发增强效果与10个时的效果近似[图6(b)中绿线与紫线已经基本重合]。因此,当有4个金属屋顶结构时,已经可以达到明显的增强量子点激发的效果。为进一步探究其激发增强过程,计算了不同金属屋顶结构数量在激发波长460 nm处的电场分布。图7所示为没有屋顶结构、1个屋顶结构、2个屋顶结构、4个屋顶结构、10个屋顶结构在460 nm处的电场分布。通过图7可以比较得出,没有金属屋顶结构时电场强度最弱,即激发增强作用最弱。当金属屋顶结构数量达到2、4、10个时,狭缝内形成了较强的电场,而此处即是量子点所在位置。正是由于狭缝内形成了较强的电场,有利于量子点的激发,并进一步增强了量子点的发光。因此,通过以上分析得出,提出的结构有利于量子点的激发。

干涉增强可以有效地提高量子点远场发光强度,相较没有屋顶结构时发光强度提高了4倍以上。研究激发过程时观察比较电场分布和激发频域、时域图,发现该结构也有利于量子点的激发。增强量子点的激发又会进一步增强量子点的发光。该研究表明,本文提出的结构可以有效增强量子点的荧光信号,使其更容易被检测到,从而提高生物检测的灵敏度。因此,该结构对于设计和开发高灵敏度的荧光生物传感器有一定的意义。

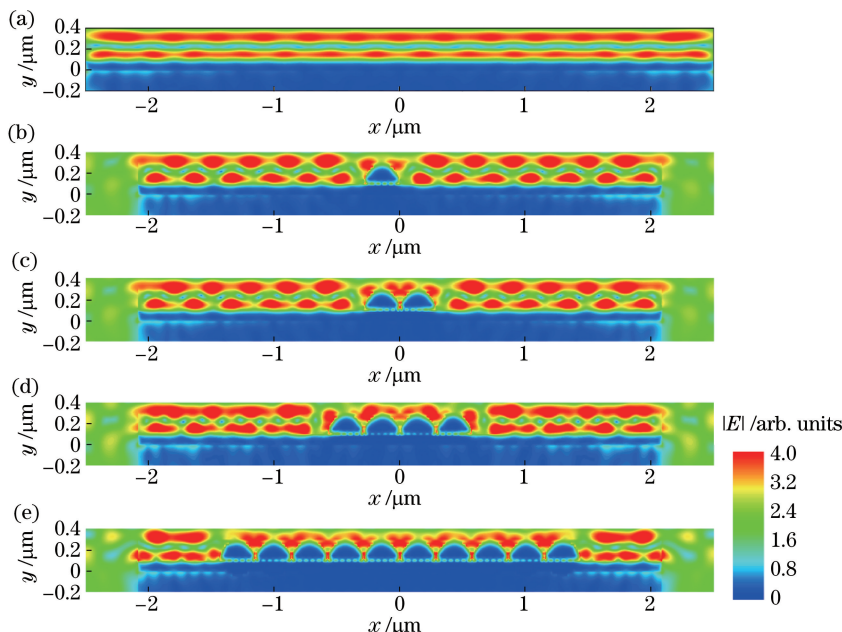


图7 激发波长 460 nm 处(a)没有屋顶结构、(b) 1 个屋顶结构、(c) 2 个屋顶结构、(d) 4 个屋顶结构、(e) 10 个屋顶结构的电场分布

Fig. 7 Electric field distributions at the emission wavelength of 460 nm for different structures of (a) zero dome, (b) one dome, (c) two domes, (d) four domes, and (e) ten domes

## 参 考 文 献

- [1] Yang X S, Zhanghao K, Wang H N, *et al.* Versatile application of fluorescent quantum dot labels in super-resolution fluorescence microscopy [J]. ACS Photonics, 2016, 3(9): 1611-1618.
- [2] Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, *et al.* Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. Nature Materials, 2005, 4(6): 435-446.
- [3] Jonsson M P, Jönsson P, Dahlin A B, *et al.* Supported lipid bilayer formation and lipid-membrane-mediated biorecognition reactions studied with a new nanoplasmonic sensor template[J]. Nano Letters, 2007, 7(11): 3462-3468.
- [4] Caldwell J D, Glembocki O J, Bezares F J, *et al.* Large-area plasmonic hot-spot arrays: sub-2 nm interparticle separations with plasma-enhanced atomic layer deposition of Ag on periodic arrays of Si nanopillars [J]. Optics Express, 2011, 19 (27): 26056-26064.
- [5] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, *et al.* Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030006.
- 谭华, 倪联伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017,

54(3): 030006.

- [6] Chen Z-H, Shi H, Wang Y, *et al.* Sharp convex gold grooves for fluorescence enhancement in micro/nano fluidic biosensing [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(44): 8839-8844.
- [7] Chen Z-H, Liang L, Wang Y, *et al.* Tunable high reflective bands to improve quantum dot white light-emitting diodes [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(5): 1149-1154.
- [8] Chen Z H, He L N, Wang Y, *et al.* Effects of size and distribution of silver nanoparticles on directional fluorescence emission enhancement [J]. IEEE Photonics Journal, 2017, 9(1): 2636741
- [9] Gao J. Investigation of silver nanoparticle films in plasmonics for use as fluorescence enhancement of RH6G molecules [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(6): 061601.
- 高俊. Ag 纳米薄膜的等离激元对 RH6G 分子的荧光增强研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(6): 061601.
- [10] Petryayeva E, Krull U J. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing—a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(1): 8-24.
- [11] Geddes C D, Lakowicz J R. Editorial: metal-enhanced fluorescence [J]. Journal of Fluorescence, 2002, 12(2): 121-129.

- [12] Lakowicz J R, Ray K, Chowdhury M, *et al.* Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy [J]. *Analyst*, 2008, 133(10): 1308-1346.
- [13] Choi C J, Semancik S. Multi-resonant plasmonic nanodome arrays for label-free biosensing applications [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 8138-8145.
- [14] Lee G Y, Jung K, Jang H S, *et al.* Upconversion luminescence enhancement in plasmonic architecture with random assembly of metal nanodomains [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2071-2080.
- [15] Herminghaus S. Dynamical instability of thin liquid films between conducting media [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(12): 2359-2361.
- [16] Alexandrov S A, Zvyagin A V, Dilusha Silva K K M B, *et al.* Bifocal optical coherence refractometry of turbid media [J]. *Optics Letters*, 2003, 28(2): 117-119.
- [17] Tearney G J, Brezinski M E, Southern J F, *et al.* Determination of the refractive index of highly scattering human tissue by optical coherence tomography [J]. *Optics Letters*, 1995, 20(21): 2258-2260.
- [18] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids* [M]. New York: Academic Press, 1998.
- [19] Hwang E, Smolyaninov I I, Davis C C. Surface plasmon polariton enhanced fluorescence from quantum dots on nanostructured metal surfaces [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(3): 813-820.