

金属基底上金属纳米颗粒间隙内的自发辐射调控

刘孟颖, 钟莹*

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 将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层置于金纳米颗粒与金基底之间,研究了金纳米颗粒对处于 PMMA 夹层中的分子或量子点辐射源的总辐射速率、远场辐射速率、辐射方向等的影响。与单个金纳米颗粒相比,当 2,3,5,9 个金纳米颗粒等间距排列时,总辐射速率和远场辐射速率都会增强。通过测量远场辐射方向,可以反推出纳米颗粒的数量和间距,从而实现纳米颗粒数量和高精度测量。

关键词 薄膜; 金纳米颗粒; 辐射源; 辐射速率; 辐射方向

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.053101

Control of Spontaneous Emission in Metal Nanoparticle Gap on Metal Substrate

Liu Mengying, Zhong Ying*

Sate Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract When the polymethyl methacrylate (PMMA) layer is placed between the gold nanoparticles and gold substrate, we study the effects of metal nanoparticles on the total emission rates and radiative emission rates and far-field radiation pattern of the radiation source of molecular or quantum dots in the PMMA layer. Compared with single gold nanoparticle, when two, three, five and nine gold nanoparticles are put on the PMMA layer with the same distance, the total radiation rates and radiative emission rates are enhanced. By measuring the far-field radiation pattern, the number of nanoparticles and the distance between nanoparticles can be inversely deduced, thus realizing the high precision measurement of nanoparticles.

Key words thin films; gold nanoparticles; radiation source; radiation rate; radiation direction

OCIS codes 310.6628; 160.2540; 260.2510; 350.5610

1 引言

基于金属纳米颗粒的金属纳米间隙结构得到了广泛的关注。在纳米颗粒与金属基底之间涂覆间隔层可以增强辐射效率^[1-4]、缩短荧光寿命^[5-8]、增强光致发光^[9],以及控制远场辐射方向^[10]等。2007年, Akimov 等^[11]将纳米线放在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层上(基底为玻璃),辐射量子点放在纳米线附近,提高了量子点的荧光强度。Yi 等^[12]将包裹罗丹明分子的银六面体放置在 PMMA 层上, PMMA 层涂覆在银膜上,发现适当厚度的 PMMA

层有助于产生较强的拉曼信号。Ciraci 等^[13]将自组装单分子层(SAMs)夹在金纳米颗粒与金膜之间,实现了电磁场的增强。Akselrod 等^[1]在银六面体与金膜之间设置了一层聚乙烯吡咯烷酮(PVP),把量子点放在 PVP 层中,发现量子点的自发辐射效率得到提高。

辐射方向图可显示纳米结构的辐射方向,同时反映辐射强度的大小^[14-17]。常用于调节纳米结构辐射方向的结构有 Yagi-Uda 天线^[18-19]、周期性金属槽^[20]、金纳米棒^[21]、三角形金纳米颗粒^[22-23]、核壳纳米结构^[24-25]、V 型天线^[26-27]、蝶形天线^[28]等。Lü

收稿日期: 2018-09-14; 修回日期: 2018-09-21; 录用日期: 2018-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(61775105, 11504270)、高等学校学科创新引智计划(B16027)

* E-mail: yzhong@tju.edu.cn

等^[29]研究发现,当入射光的偏振方向与纳米颗粒组成的三聚物结构的对称轴不平行时可实现定向发射。对于光学测量,采用低数值孔径物镜定向发射能够达到较高的收集效率^[30]。目前关于各种纳米结构控制辐射方向的研究很多,但有关中心发射的报道却很少。

本文在金纳米颗粒与金基底之间设置 PMMA 层,将辐射点源放置在 PMMA 层中,研究金纳米颗粒的数量、布局、尺寸对点源自发辐射速率和辐射方向的影响,并基于洛伦兹互易定理^[31]由近场推出远场的方法来复现远场辐射方向图,该结果可为荧光分子传感等

相关应用提供理论指导。

2 结构设计

图 1 所示为待研究的 5 种结构,每种结构自上而下为金纳米颗粒、PMMA 层、金基底,分子或量子点辐射源均处于中心金纳米颗粒的正下方位置。金的折射率为 $0.1809 + 2.9961i$ ^[32],入射光波长为 632.8 nm,空气的折射率为 1,PMMA 的折射率为 1.5。PMMA 层厚度为 10 nm,点源位置如图 1 红点所示。将金纳米颗粒以阵列的方式置于 PMMA 层上,颗粒半径为 R ,间隔为 d 。

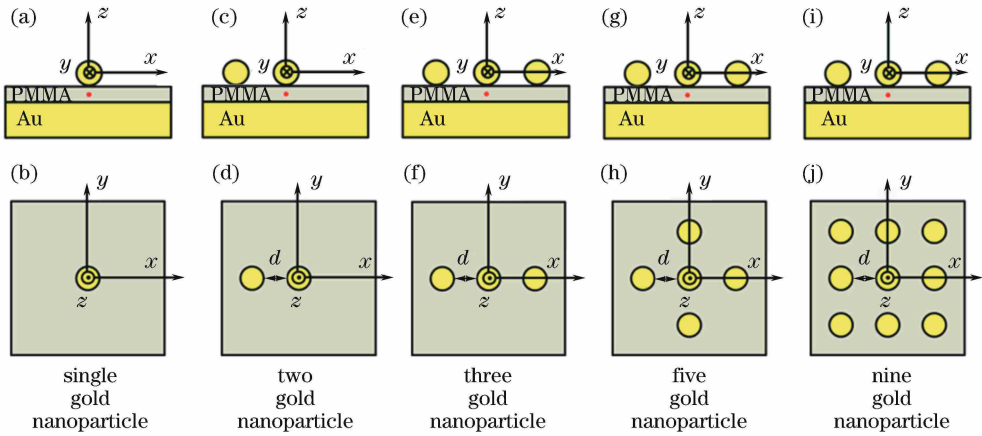


图 1 结构图。(a)(c)(e)(g)(i)侧视图;(b)(d)(f)(h)(j)俯视图

Fig. 1 Structure diagram. (a) (c) (e) (g) (i) Side views; (b) (d) (f) (h) (j) top views

设电流密度方向为 z 方向,点源的表达式为 $\mathbf{J} = \delta(x, y, z)\mathbf{z}$,式中 δ 为狄拉克函数, \mathbf{z} 为点电流源沿偏振方向的单位长度矢量。该点电流源的总辐射速率^[33]可表示为 $\Gamma_{\text{total}} = -\text{Re}[E_z(0, 0, 0)]/2$,式中 $\text{Re}[E_z(0, 0, 0)]$ 为点电流源沿偏振方向电场分量的实部; Γ_{total} 由两部分组成,一部分为非辐射能量,即结构中的热损耗,另一部分为辐射能量,即远场辐射速率,可表示为 $\Gamma_{\text{rad}} = \iint_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} da$,式中 A 为包含点电流源的封闭曲面, \mathbf{S} 为时间平均能流密度矢量, \mathbf{n} 为曲面 A 的外法向矢量。自由空间中的辐射速率为 $\Gamma_{\text{air}} = \eta_{\text{vac}} k_0^2 n_a / 12\pi$,式中 η_{vac} 为真空中的波阻抗, $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ 为波长, k_0 为波数, n_a 为空气的折射率。定义归一化的总辐射速率为 $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$,归一化的远场辐射速率为 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 。

利用有限元方法 (COMSOL Multiphysics 软件) 计算金基底上不同个数金纳米颗粒附近点源的辐射速率。选择域点探针,在点探针表达式中输入 $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$,在全局变量探针表达式中输入 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 。

3 结果与讨论

3.1 分子或量子点辐射源自发辐射速率模拟结果

首先计算了图 1(a)~(b) 中单个点源的自发辐射速率, $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$ 和 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 随金纳米颗粒半径的变化曲线分别如图 2(a)~(b) 所示。由图 2 可知, $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$ 大于 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$,二者差值为金属引起的欧姆损耗; $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$ 和 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 均远大于 1,说明点源自发辐射速率得到明显增强。当金纳米颗粒半径满足等离子激元共振条件时,会出现总辐射速率、远场辐射速率峰值,此时对应的金纳米颗粒半径即为谐振半径。由图 2 可知,存在 45、120、180、260 nm 等 4 个谐振半径,且 $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$ 及 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 随着金纳米颗粒谐振半径的增大而减小。

选取第一个谐振半径 (45 nm) 作为金纳米颗粒的半径,分别针对 2、3、5、9 个金纳米颗粒的情况 [图 1(c)、(e)、(g)、(i)], 计算当金纳米颗粒间距 d 变化时总辐射速率和远场辐射速率的变化,结果如图 3 所示。与单个金纳米颗粒的情况进行比较,可以发现,当 2、3、5、9 个金纳米颗粒等间距排列时, $\Gamma_{\text{total}}/\Gamma_{\text{air}}$ 和 $\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma_{\text{air}}$ 都明显增强。

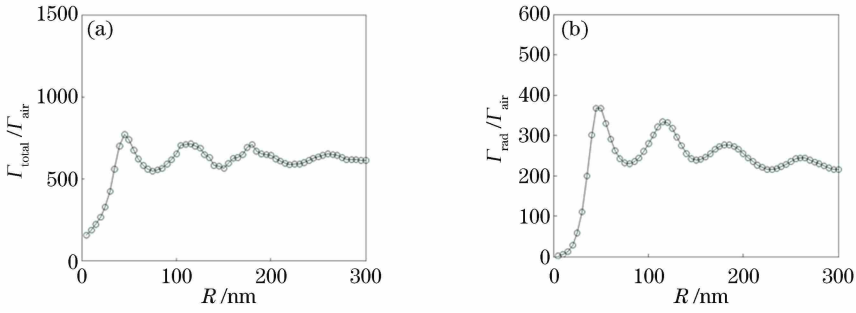


图 2 单个金纳米颗粒的总辐射速率和远场辐射速率随半径的变化曲线。(a)总辐射速率;(b)远场辐射速率
Fig. 2 Changes of total emission rates and radiative ones of one single gold nanoparticle with radius.

(a) Total radiation rates; (b) far-field radiation rates

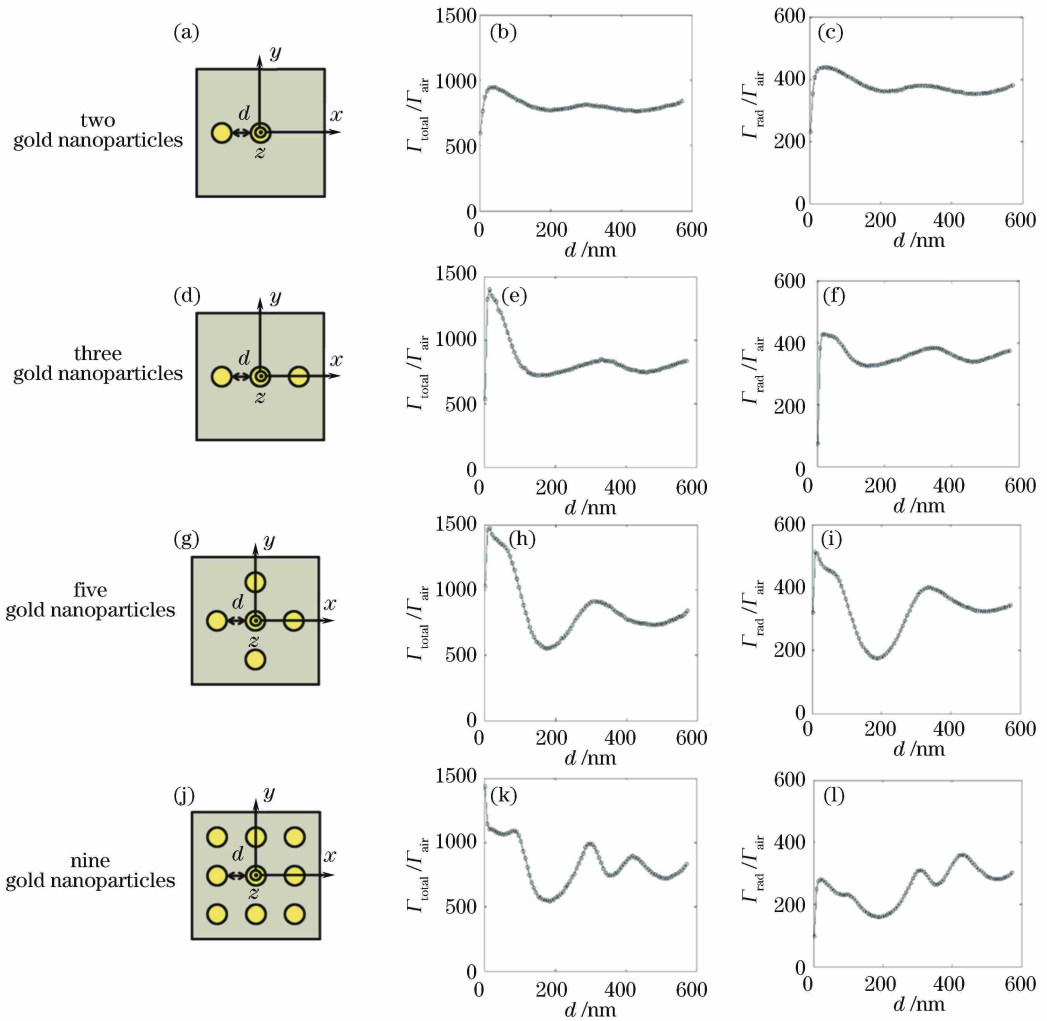


图 3 不同纳米结构辐射速率对比图。(a)(d)(g)(j)金纳米颗粒结构;(b)(e)(h)(k)总辐射速率随 d 的变化;
(c)(f)(i)(l)远场辐射速率随 d 的变化

Fig. 3 Comparison of emission rates of different nanostructures. (a)(d)(g)(i) Sketch of different number of gold nanoparticles; (b)(e)(h)(k) total emission rates plotted as functions of d ; (c)(f)(i)(l) far-field radiative emission rates plotted as functions of d

3.2 辐射方向分析

由于金基底不透光,因此点源只向结构中的上半球面辐射^[31]。建立 COMSOL Multiphysics 模型,在

MATLAB-COMSOL 环境中求解,提取包裹点源与金纳米颗粒结构的方形域的近场,利用 RETOP 程序包^[31]将近场转化为远场,进而计算结构上半球面部

分的能流通量密度分布(无穷大球面上 Poynting 矢量法向分量的模)。以金纳米颗粒中心为圆心,基于洛伦兹互易定理^[31]求出远场下的电场强度 \mathbf{E} 和磁场强度 \mathbf{H} ,根据时间平均能流密度公式 $\mathbf{S} = 1/2\text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$ (式中 $*$ 表示共轭)计算得到能流密度,最后将能流密度以伪彩图的形式呈现。远场辐射方向图可以直观地反映纳米天线最强的辐射方向。

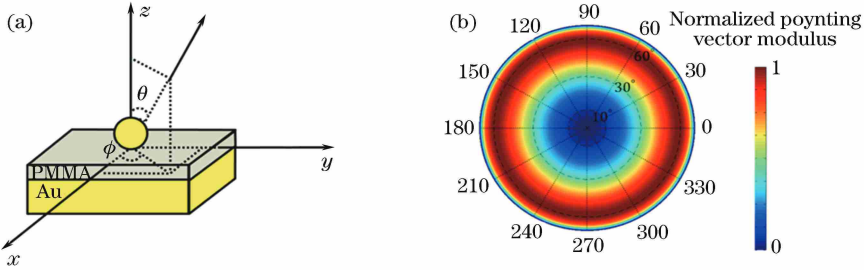


图 4 单个金纳米颗粒辐射方向分析。(a)结构图;(b)远场辐射方向图

图 4(a)为单个金纳米颗粒结构图, ϕ 和 θ 分别表示方位角和极角。图 4(b)为图 1(a)对应的辐射方向图,色标 0~1 表示归一化后的能流密度大小,即 Poynting 矢量模值分布/最大值,得到相对值, Poynting 矢量模单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;最外圈 $0^\circ \sim 360^\circ$ 表示方位角 ϕ 的范围为 $0 \sim 2\pi$; $10^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 表示不同极角 θ 的范围为 $0^\circ \sim 90^\circ$ 。

Fig. 4 Radiation direction analysis of a single gold nanoparticle. (a) Structure sketch; (b) far-field radiation pattern

图 5 为金属基底上双金纳米颗粒结构[对应图 1(c)]和辐射方向随纳米颗粒间距 d 的变化情况,其中 d 的增大幅度为 0.1λ 。由图 5 可知,两个金纳

米颗粒间距 d 改变会影响点源的辐射方向性:当 d 以 0.1λ 逐步增大时,辐射方向会从向右单侧辐射变为前后双侧辐射,依次产生 3~8 瓣的规律性变化。

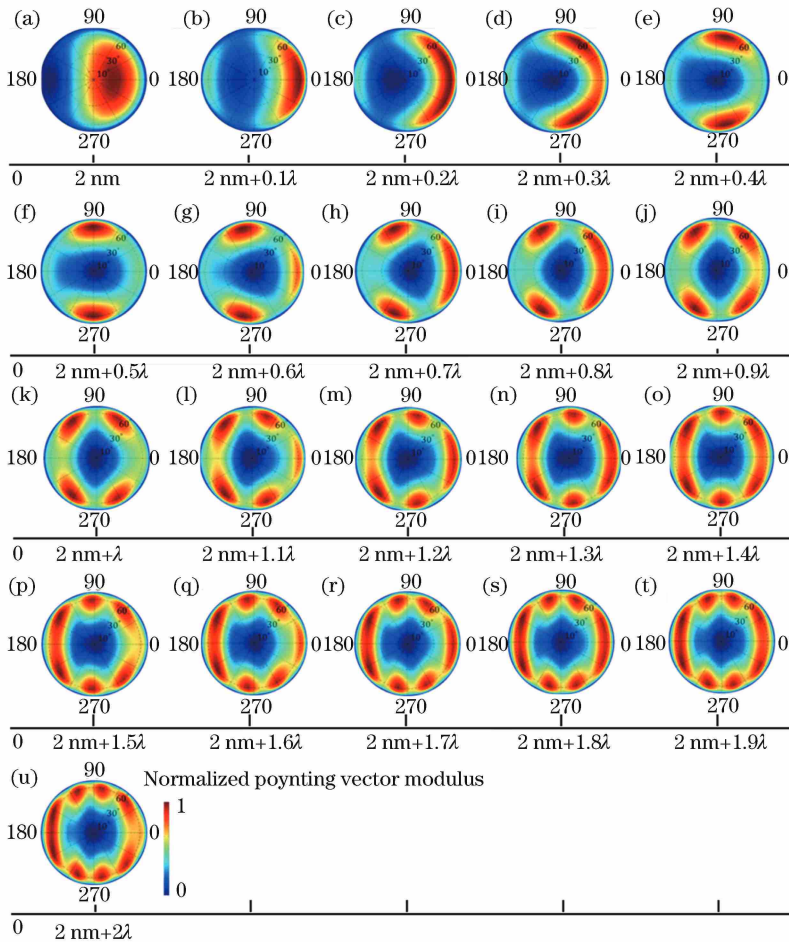


图 5 金属基底上的双金纳米颗粒的远场辐射方向图随间距的变化

Fig. 5 Changes of far-field radiation pattern of double gold nanoparticles on metal substrate with increasing distance

由此可以通过测量远场辐射方向,反推出金属基底上双金纳米颗粒的间距,实现纳米颗粒间距的高精度测量。

有源纳米颗粒的辐射场与相邻纳米颗粒的辐射场的反射场之间形成干涉,干涉会改变光的辐射方向。以两个金纳米颗粒为例,虽然将辐射源只放在了一个纳米颗粒的正下方,但其辐射场会传播到另一个纳米颗粒,此纳米颗粒会把这个辐射场再散射到远场,这样,此纳米颗粒向远场发射的反射场与处于辐射源上方的纳米颗粒的辐射场形成干涉,该干涉会改变光的发射方向。多纳米颗粒中也存在同样的现象。

图6为金属基底上3个金纳米颗粒结构[对应图1(e)]和辐射方向随纳米颗粒间距 d 的变化情况,其中 d 的增大幅度为 0.1λ 。由图6可知,3个金纳米颗粒间距为 2 nm 时,辐射向两端发射。对比图6(a)~(e)可知,辐射最强的方向由水平变为竖直,这是由于每个颗粒辐射的相位不同,发生了相消干涉;对比图6(a)、(f)、(k)、(p)、(u)可知,当金纳米颗粒间距以 0.5λ 增加时,发射方向将出现2、4、6、8瓣的倍数增加。通过测量金属基底上3个金纳米颗粒结构的辐射方向,可以反推出3个金纳米颗粒的间距变化,从而实现纳米颗粒间距的高精度传感。

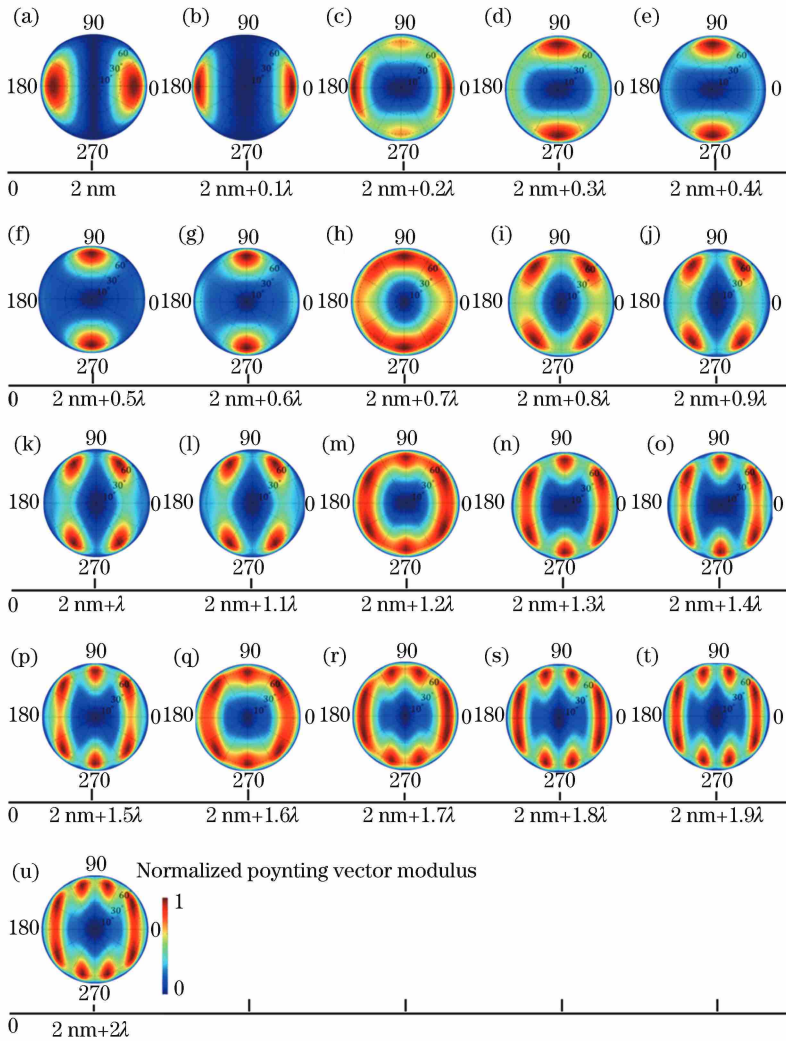


图6 金属基底上的3个金纳米颗粒的远场辐射方向图随间距的变化

Fig. 6 Changes of far-field radiation pattern of three gold nanoparticles on metal substrate with increasing distance

图7为金属基底上5个金纳米颗粒结构[对应图1(g)]和辐射方向随纳米颗粒间距 d 的变化情况,其中 d 的增大幅度为 0.1λ 。由图7可知,图7(b)~(l)辐射最强的有4个方向;图7(m)~(p)、

(r)、(s)辐射最强的有8个方向;图7(t)、(u)辐射最强的有12个方向。不同的辐射方向图对应的金纳米颗粒的间距不同,从而实现纳米颗粒间距的高精度测量。

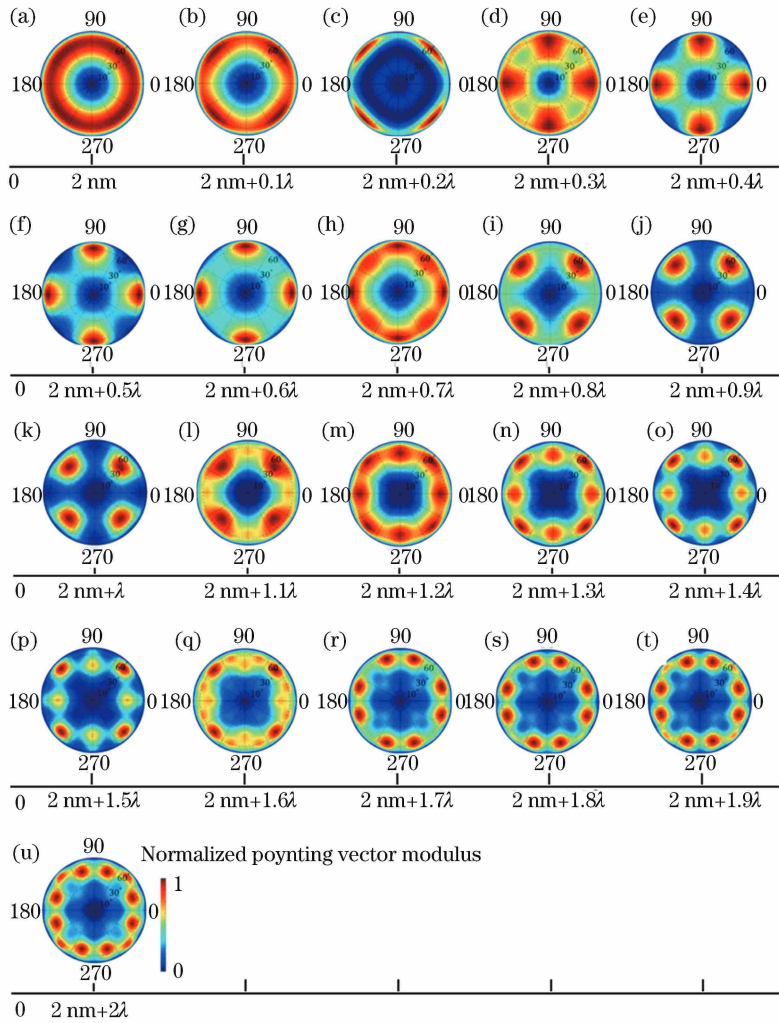


图 7 金属基底上的 5 个金纳米颗粒的远场辐射方向图随间距的变化

Fig. 7 Changes of far-field radiation pattern of five gold nanoparticles on the metal substrate with increasing distance

图 8 为金属基底上 9 个金纳米颗粒结构[对应图 1(i)]和辐射方向随纳米颗粒间距 d 的变化情况,其中 d 的增大幅度为 0.1λ 。由图 8 可知,图 8(a)、(b)、(g)、(h) 辐射最强的方向分别在前、后、左、右边缘;图 8(c)、(i)~(k) 辐射最强的位置沿对角分布;图 8(f) 有向中心发射的趋势,此时不需要数值孔径很大的物镜就能收集全部的光;图 8(l)、(q) 辐射方向为 12 瓣;图 8(m)、(r) 为 8 瓣分布;由图 8(s)~(u) 可知,辐射最强部分几乎充满了整个边缘。可见,通过测量远场辐射方向,可以反推出 9 个金纳米颗粒的间距分布情况。

4 结 论

主要研究了不同数量、布局、间距的金纳米颗粒对处于金纳米颗粒与金基底之间的 PMMA 夹层中的分子或量子点辐射源辐射方向、总辐射速率和远

场辐射速率的影响。计算表明,随着金基底上金纳米颗粒的数量增加,总辐射速率和远场辐射速率显著增强。当金纳米颗粒半径满足等离子激元共振条件时,会出现总辐射速率和远场辐射速率峰值。2 个金纳米颗粒结构,间距以 0.1λ 增大时,辐射方向依次出现 1~8 瓣的规律性变化;3 个金纳米颗粒结构会引起辐射最强方向的突变,且当金纳米颗粒间距以 0.5λ 增加时,辐射方向将出现 2、4、6、8 瓣的倍数增加;5 个金纳米颗粒情况下,辐射方向出现从 4 到 8 瓣,再到 12 瓣的变化;9 个金纳米颗粒结构,间距为 0.5λ 时有中心发射的趋势。通过测量远场辐射方向,可以反推出纳米颗粒的数量和间距大小,从而实现纳米颗粒数量 and 间距的高精度传感。该结果可为荧光分子传感、自发辐射增强等相关方向的研究提供指导。

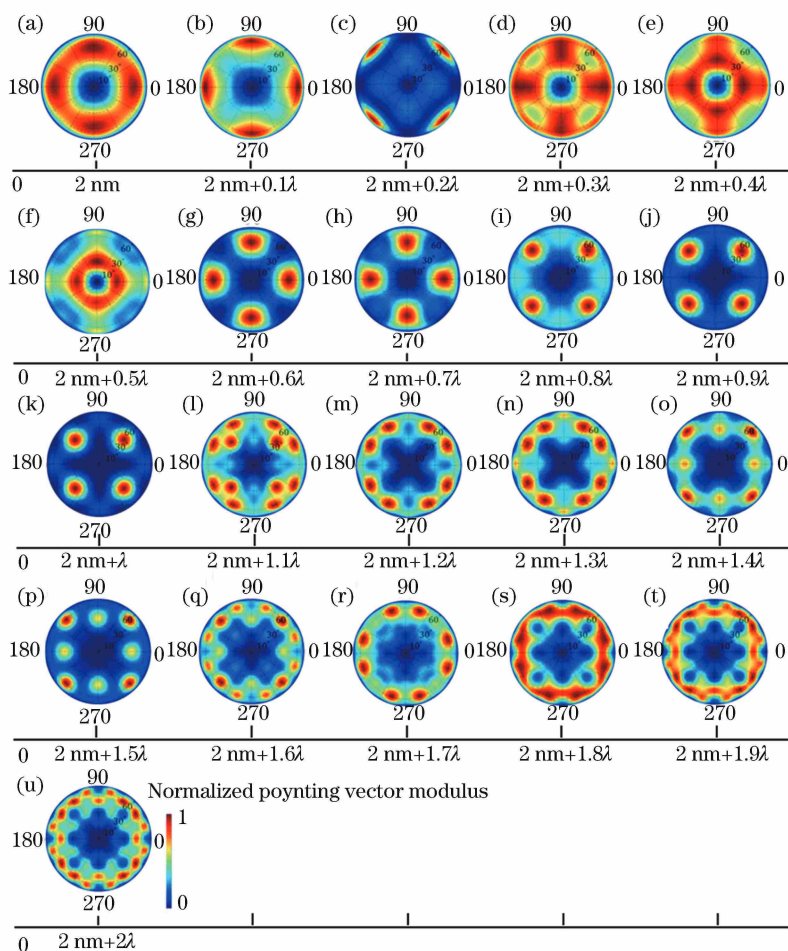


图 8 金属基底上的 9 个金纳米颗粒的远场辐射方向图随间距的变化

Fig. 8 Changes of far-field radiation pattern of nine gold nanoparticles on metal substrate with increasing distance

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Russell K J, Liu T L, Cui S Y, *et al.* Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 459-462.
- [3] Hoang T B, Akselrod G M, Argyropoulos C, *et al.* Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7788.
- [4] Wan J N, Lin Y, Zhong Y, *et al.* Effect of gold nanoparticles on fluorescence spontaneous emission of quantum dots[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(7): 071601.
万佳宁, 林雨, 钟莹, 等. 金纳米颗粒对量子点荧光自发辐射的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(7): 071601.
- [5] Yuan C T, Wang Y C, Cheng H W, *et al.* Modification of fluorescence properties in single colloidal quantum dots by coupling to plasmonic gap modes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(24): 12762-12768.
- [6] Rose A, Hoang T B, McGuire F, *et al.* Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas [J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (8): 4797-4802.
- [7] 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.
- [8] Cheng C, Li J J. Experimental measurement and determination of photoluminescence lifetime of PbS quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1):

0130001.
程成, 李婕婕. PbS量子点光致荧光寿命的实验测量与确定[J]. 光学学报, 2017, 37(1): 0130001.
- [9] Lumdee C, Yun B F, Kik P G. Gap-plasmon enhanced gold nanoparticle photoluminescence [J]. ACS Photonics, 2014, 1(11): 1224-1230.
- [10] Belacel C, Habert B, Bigourdan F, *et al.* Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1516-1521.
- [11] 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.
- [12] Yi M F, Zhang D G, Wang P, *et al.* Plasmonic interaction between silver nano-cubes and a silver ground plane studied by surface-enhanced raman scattering[J]. Plasmonics, 2011, 6(3): 515-519.
- [13] Ciraci C, Hill R T, Mock J J, *et al.* Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement [J]. Science, 2012, 337(6098): 1072-1074.
- [14] Enderlein J, Ruckstuhl T, Seeger S. Highly efficient optical detection of surface-generated fluorescence [J]. Applied Optics, 1999, 38(4): 724-732.
- [15] Bakker R M, Drachev V P, Liu Z T, *et al.* Nanoantenna array-induced fluorescence enhancement and reduced lifetimes [J]. New Journal of Physics, 2008, 10(12): 125022.
- [16] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, *et al.* Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection [J]. Nature Materials, 2010, 9(1): 60-67.
- [17] Coenen T, Bernal Arango F, Femius Koenderink A, *et al.* Directional emission from a single plasmonic scatterer [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3250.
- [18] Kosako T, Kadoya Y, Hofmann H F. Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna [J]. Nature Photonics, 2010, 4(5): 312-315.
- [19] Dorfmueller J, Dregely D, Esslinger M, *et al.* Near-field dynamics of optical Yagi-Uda nanoantennas [J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2819-2824.
- [20] Aouani H, Mahboub O, Bonod N, *et al.* Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations [J]. Nano Letters, 2011, 11(2): 637-644.
- [21] Sun Y Z, Feng L S, Bachelot R, *et al.* Full control of far-field radiation via photonic integrated circuits decorated with plasmonic nanoantennas [J]. Optics Express, 2017, 25(15): 17417-17430.
- [22] Tanaka Y Y, Shimura T. Tridirectional polarization routing of light by a single triangular plasmonic nanoparticle [J]. Nano Letters, 2017, 17(5): 3165-3170.
- [23] Le Moal E, Marguet S, Rogez B, *et al.* An electrically excited nanoscale light source with active angular control of the emitted light [J]. Nano Letters, 2013, 13(9): 4198-4205.
- [24] Liu W, Miroshnichenko A E, Neshev D N, *et al.* Broadband unidirectional scattering by magneto-electric core-shell nanoparticles [J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5489-5497.
- [25] King N S, Li Y, Ayala-Orozco C, *et al.* Angle-and spectral-dependent light scattering from plasmonic nanocups [J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7254-7262.
- [26] Vercrucysse D, Sonnefraud Y, Verellen N, *et al.* Unidirectional side scattering of light by a single-element nanoantenna [J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3843-3849.
- [27] Vercrucysse D, Zheng X Z, Sonnefraud Y, *et al.* Directional fluorescence emission by individual V-antennas explained by mode expansion [J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 8232-8241.
- [28] Wang B, Jin J, Hou Z Y. Far-field characteristics of double butterfly-shape nano-metallic optical antenna [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(2): 021601.
王冰, 金杰, 侯梓叶. 双蝶形金属纳米光天线的远场特性研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(2): 021601.
- [29] Lü G W, Wang Y W, Chou R Y, *et al.* Directional side scattering of light by a single plasmonic trimer [J]. Laser & Photonics Reviews, 2015, 9(5): 530-537.
- [30] Shen H M, Lu G W, He Y B, *et al.* Directional and enhanced spontaneous emission with a corrugated metal probe [J]. Nanoscale, 2014, 6(13): 7512-7518.
- [31] Yang J J, Hugonin J P, Lalanne P. Near-to-far field transformations for radiative and guided waves [J]. ACS Photonics, 2016, 3(3): 395-402.
- [32] Palik E D. Handbook of optical constants of solids II [M]. Boston: Academic Press, 1985.
- [33] 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: 8456.