中国光学 Chinese Optics 核心期刊

电介质球复合纳米天线对荧光定向发射的增强

米智，陈智辉，杨毅彪，费宏明，刘欣

引用本文:
米智, 陈智辉, 杨毅彪, 费宏明, 刘欣. 电介质球复合纳米天线对荧光定向发射的增强[J]. 中国光学, 2020, 13(1): 121-130. doi: 10.3788/CO.20201301.0121
MI Zhi, CHEN Zhi-hui, YANG Yi-biao, FEI Hong-ming, LIU Xin. Enhancement of directional luminescence emission by dielectric spheres hybrid nano-antenna[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 121-130. doi: 10.3788/CO.20201301.0121

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/CO.20201301.0121

文章编号 2095-1531(2020)01-0121-10

电介质球复合纳米天线对荧光定向发射的增强

米 智[1,2],陈智辉[1,2*],杨毅彪[2],费宏明[2],刘 欣[2]
(1. 太原理工大学 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;
2. 太原理工大学 物理与光电工程学院,山西 太原 030024)

摘要:在纳米光子学中,提高荧光物质的定向发光强度是许多应用要解决的关键问题。为了优化电介质纳米天线的荧光增强能力,本文提出了一种由硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球组成的电介质球复合纳米天线。通过时域有限差分法,本文分别从量子产率增强、荧光收集效率增强以及荧光激发率增强 3 个方面研究了该复合纳米天线对荧光的增强效果。结果表明,这种复合纳米天线不仅可以解决单个 TiO_2 微球增强荧光时量子产率较低的问题,还可以弥补单个硅纳米球二聚体增强荧光时荧光收集效率较差的不足。该复合纳米天线可使 CdSe 量子点的量子产率增强约 4 倍、荧光收集效率增强约 2 倍。此外,由于硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球对荧光激发过程具有增强效果,该复合天线最终可以产生较高的荧光定向增强倍数。在量子点发光的中心波长 523 nm 处,荧光定向增强约为 3 064 倍。

关 键 词:复合纳米天线;电介质球;荧光增强;定向发光
中图分类号:O432.1 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20201301.0121

Enhancement of directional luminescence emission by dielectric spheres hybrid nano-antenna

MI Zhi[1,2], CHEN Zhi-hui[1,2*], YANG Yi-biao[2], FEI Hong-ming[2], LIU Xin[2]
(1. *Key Lab of Advanced Transducer and Intelligent Control System, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*;
2. *College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: huixu@126.com*

Abstract: In nano-photonics, the enhancement of the intensity of directional luminescence in fluorescent substances is a key issue for many applications. In order to optimize the fluorescence enhancement capability of dielectric nano-antennas, a dielectric hybrid nano-antenna composed of a silicon nanosphere dimer and a TiO_2 microsphere is proposed. Quantum yield enhancement, fluorescence collection efficiency enhancement and fluorescence excitation rate enhancement are all studied using the finite difference time domain method to illustrate the fluorescence enhancement effect of the dielectric sphere hybrid nano-antenna. The results show that the hybrid nano-antenna can not only solve the problem with low quantum yield using the single TiO_2 microsphere, but can also compensate for low fluorescence collection efficiency using only the silicon nanosphere di-

收稿日期:2019-04-04;**修订日期**:2019-05-14
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11674239, No. 61575139, No. 61575138);山西省青年拔尖人才支持计划;三晋英才支持计划
Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 11674239, No. 61575139, No. 61575138);Program for the Top Young Talents of Shanxi Province;Program for the Sanjin Outstanding Talents of China

mer. Due to the advantages possessed by both silicon nanosphere dimers and TiO_2 microspheres in fluorescence enhancement, the quantum yield and fluorescence collection efficiency of this hybrid nano-antenna are enhanced by about 4 and 2 times, respectively. Moreover, due to the further enhancement effect on the fluorescence excitation process with the silicon nanosphere dimer and the TiO_2 microsphere, a higher fluorescence directional enhancement factor can be achieved. When the emission wavelength is at a quantum dot central wavelength of 523 nm, the fluorescence directional enhancement can be up to 3 064 times than that of original fluorescence.

Key words: hybrid nano-antenna; dielectric sphere; fluorescence enhancement; directional emission

1 引 言

纳米光子学中许多应用要解决的关键问题是如何增强荧光物质(荧光分子、量子点[1-2]等)的定向光发射信号强度,这对于提高发光器件以及其他光子设备的性能有重要意义。提高荧光物质的定向发光强度可以通过适当改变荧光物质周围的电磁环境来实现[3],而微纳结构[4]因其独特的电磁作用模式[5]成为了研究的重点。近 10 年来,利用金属等离子体天线[6-8]实现荧光定向增强的报道有很多。例如,2008 年,Aslan 等人[6]提出了一种由 SiO_2 包覆的 Zn 纳米颗粒组成的二聚体纳米天线,利用金属局域等离子体共振增强荧光效应,使罗丹明 800 的荧光强度定向增强了 20 倍。2010 年,Kosako 等人[7]使用金纳米棒设计了一种适用于光频范围的 Yagi-Uda 天线,并在实验上证明了其对单个点光源辐射模式的定向控制作用。2018 年 Andersen 等人[8]采用电子束刻蚀法在银薄膜上制作了 TiO_2 同心圆环,形成一种牛眼结构等离子体天线,使得纳米金刚石中氮空缺色心的辐射衰减率增强了 18 倍,且获得了 5 度的定向发射角。尽管金属等离子体天线在荧光定向增强上取得了显著的成功,但是金属固有的高电导率却造成了荧光的大量损耗[9-13],尤其是当荧光物质距离金属表面很近时(一般小于 10 nm),荧光会发生淬灭[9,12,14],此外,荧光欧姆损耗产生的大量焦耳热会使微环境升温[13-14],使得金属纳米天线不能用于一些对温度敏感的发光器件。

电介质材料由于具有较低的光损耗性,可以避免荧光淬灭与大量焦耳热的产生[13],因此在新型发光器件上具有巨大的应用潜力。电介质纳米天线可以按制作材料分为折射率较高型(Si、Ge 等)与折射率较低型(SiO_2、TiO_2 等)两种。折射率较高的电介质纳米天线对荧光的增强机理是荧光或激发光与纳米天线作用后产生了米氏共振现象[14]。例如,2016 年,Bouchet 等人[12]采用硅纳米圆盘作为天线使直径为 100 nm 的荧光球的发光增强,使其辐射衰减率增加了 15%。2018 年,Cambiasso 等人[11]将 β-carotenal 分子层沉积在硅纳米圆柱组成的二聚体天线上,产生了 470 倍左右的荧光增强。折射率较低的电介质纳米天线对荧光的定向增强是由于激发光或荧光照射到电介质结构后产生的米氏散射光再发生干涉导致的。例如,2009 年,Gérard 等人[15]采用一个直径为 2 μm的乳胶微球作为纳米天线,使 Alexa 647 的荧光定向增强了 5 倍。2014 年,Yan 等人[16]将直径为 5 μm 的聚苯乙烯微球阵列沉积在 ZnO 发光薄膜上,使其紫外发光强度定向增强了 10 倍。总之,使用较高折射率电介质纳米天线可以使荧光物质的量子产率获得很大的提升,但荧光的定向效果不是很好;而使用折射率较低的电介质纳米天线可以产生很好的荧光定向发射效果,但对荧光物质本身的量子产率提升效果很差。原因是:(1)在荧光量子产率提升方面,高折射率电介质纳米粒子(Si 等)可以通过米氏共振来提高荧光物质的量子产率。当荧光与电介质粒子发生米氏共振时,荧光物质的辐射衰减率会得到增加[10],同时由于低损耗电介质材料产生的荧光非辐射衰减率较低[10,17],米氏共振可以产生较高的量子产率增强[10,17]。而低折射率纳米粒子不能与荧光作用产生米氏共振现象,因此不能有效提高荧光量子产率[18];(2)在荧光辐射的定向性方

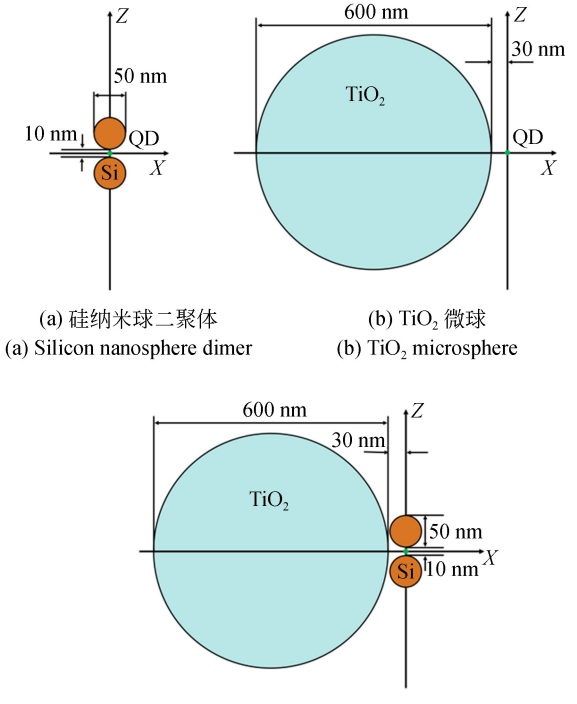
面,发生米氏共振的高折射率纳米粒子和仅发生普通米氏散射的低折射率纳米粒子对荧光定向性的调控是不同的。当发生米氏共振时,纳米粒子-偶极子源复合发射体几乎完全保留了孤立偶极子源(对称辐射分布[19])的辐射模式[20],因此米氏共振调控下的荧光辐射一般也是对称地分布在两个方向上的[17]。而当荧光照射到低折射率纳米粒子上发生米氏散射后,散射光是大部分朝着光传播方向的正前方分布的[21]。因此,将两种折射率的电介质纳米天线组合起来,既可以增强量子产率,也可以解决定向性不好的问题。

本文提出了一种由硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球复合而成的电介质纳米天线。由于兼具硅纳米球二聚体以及 TiO_2 微球在荧光增强上的优势,该复合纳米天线可以对 CdSe 量子点产生较大的量子产率增强、较高的荧光激发率增强以及比较好的定向收集效率。综合上述 3 方面要素得出,该复合纳米天线可以对量子点荧光产生较高的定向增强倍数。特别地,当波长处于 CdSe 量子点发光的中心波长(523 nm)处时,荧光的定向增强约为 3 064 倍。本文通过时域有限差分法(Finite Difference Time Domain, FDTD)将复合纳米天线与单个硅纳米球二聚体以及 TiO_2 微球进行对比,分别研究了它们对量子点量子产率增强、荧光激发率增强以及定向收集效率增强效果,并将结果进行了对比分析。然后,将 3 个荧光定向增强要素结合起来研究了 3 种纳米天线对量子点总的荧光定向增强效果。

2　模型和方法

2.1　结构和参数

图 1(彩图见期刊电子版)展示了三维纳米天线结构在 *xz* 面的截面图。图 1(a)和图 1(b)中展示的是两种对比结构,它们分别是硅纳米球二聚体天线(简称为 Si dimer)与 TiO_2 微球纳米天线(简称为 TiO_2 sphere)。图 1(c)表示的是本文提出的电介质球复合纳米天线(简称为 trimer)。坐标原点处的绿色点代表量子点。这里所用的量子点是发绿光的 CdSe 量子点[22],它的中心波长是 523 nm,半高宽是 30 nm。图 1(b)和图 1(c)中 TiO_2 微球的直径都是 600 nm,球心都在 *x* 轴负半轴上,且它们最右端离量子点的距离都是 30 nm。图 1(a)和图 1(c)中硅纳米球的直径都是 50 nm,球心都在 *z* 轴上。硅纳米球二聚体中两硅球的间隔是 10 nm,且量子点位于二聚体间隔的中心位置处。在量子点发光波段,TiO_2 材料的折射率约为 2.5,Si 的折射率约为 4.2,3 种纳米天线处的背景材料都是 PMMA。在实验制备方面,可以预先制备独立的硅纳米球和 TiO_2 微球,然后将 TiO_2 微球和两个硅纳米球嵌入含有量子点的 PMMA 溶液中并进行移动定位,最后冷却凝固[23]。



(a) 硅纳米球二聚体
(a) Silicon nanosphere dimer

(b) TiO_2 微球
(b) TiO_2 microsphere

(c) 电介质球复合纳米天线
(c) Dielectric sphere hybrid nano-antenna

图 1　3 种纳米天线的二维截面图

Fig. 1　Two-dimensional cross sections of three nano-antennas

2.2　研究方法

在本文中,纳米天线对量子点荧光的定向增强主要是通过 3 个方面实现[15,24]:(1)在荧光发射过程中,荧光与纳米天线相互作用后会使量子点的量子产率得到提升。(2)在荧光发射过程中,纳米天线与荧光相互作用后会改变荧光的远场辐射模式,使荧光朝着信号探测器方向汇聚,从

而提高荧光的定向收集效率。(3)在激发过程中,激发光与纳米天线相互作用后会使量子点所处位置的局域电场得到增强,增强的电场有助于量子点荧光激发率的提高。在荧光定向增强的 3 个要素里面,量子产率和荧光激发率二者共同决定量子点辐射到远场总的光能量的多少,而荧光定向收集效率则决定了总辐射光能量有多少能进入探测器。

在发射过程中,纳米天线对量子点量子产率增强(相比裸量子点)的仿真计算公式为[24-25]:

$$\eta = \frac{f_{\mathrm{rad}}}{(1-\eta_0)+\eta_0 f_{\mathrm{purcell}}}, \tag{1}$$

其中,η_0是 PMMA 背景中裸量子点的固有量子产率,这里取 $\eta_0 = 0.1$[22]。由于量子产率是指激发态分子中通过发射荧光而回到基态的分子占全部激发态分子的比例,所以量子点的量子产率一般小于 1。f_{rad}为辐射衰减率增强,辐射衰减率在实际的荧光辐射过程中表示激发态分子以光子辐射形式退激跃迁过程的快慢,f_{rad}的仿真计算公式是:

$$f_{\mathrm{rad}} = \frac{P_{\mathrm{rad}}}{P_0}\ [24]. \tag{2}$$

f_{purcell}为总衰减率增强,也称珀赛尔因子[25],总衰减率在实际的荧光辐射过程中表示激发态分子以辐射形式和非辐射形式共同退激跃迁的快慢,f_{purcell}的仿真计算公式是:

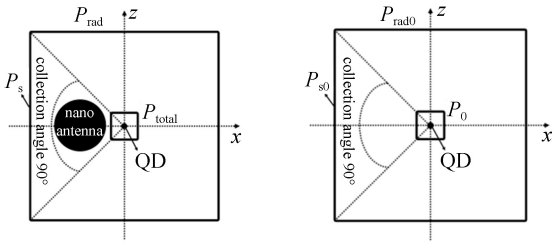
$$f_{\mathrm{purcell}} = \frac{P_{\mathrm{total}}}{P_0}\ [24]. \tag{3}$$

图 2 为存在纳米天线及无纳米天线的裸量子点的辐射功率,其中,P_0是裸量子点的辐射总功率,P_{rad}是纳米天线-量子点复合体的远场辐射总功率,P_{total}是纳米天线-量子点复合体中量子点的辐射总功率。

发射过程中的荧光定向收集效率增强(相比裸量子点)的仿真计算公式为:

$$\varphi = \frac{P_{\mathrm{s}}}{P_{\mathrm{rad}}} \Big/ \frac{P_{\mathrm{s0}}}{P_{\mathrm{rad0}}}\ [15]. \tag{4}$$

其中,P_{rad0}表示裸量子点的远场辐射总功率,P_{s}表示量子点荧光经过天线后辐射到收集面上的远场辐射功率,该收集面位于 x 轴负半轴上,对应的荧光收集角是 90°。P_{s0}表示裸量子点的荧光直接辐射到收集面上的远场辐射功率,该收集面位于 x 轴负半轴上,相应的荧光收集角也是 90°。所以$\frac{P_{\mathrm{s}}}{P_{\mathrm{rad}}}$代表存在天线结构时的定向收集效率,$\frac{P_{\mathrm{s0}}}{P_{\mathrm{rad0}}}$代表只有裸量子点时的定向收集效率。



(a) 纳米天线存在时的辐射功率 (a) Radiant power in the presence of nano-antennas

(b) 裸量子点的辐射功率 (b) Radiant power of the bare quantum dot

图 2 量子点在有无纳米天线时的辐射功率示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the radiant powers of quantum dots with/without nano-antennas

激发过程中的荧光激发率增强为:

$$\gamma = \frac{|E_{\mathrm{loc}}|^2}{|E_0|^2}\ [26], \tag{5}$$

其中,$|E_{\mathrm{loc}}|$是存在纳米天线时量子点所在位置处的电场强度,$|E_0|$是只在 PMMA 背景中,没有纳米天线存在时量子点位置处的电场强度。这里量子点是采用平面波进行激发的。

所以在 90° 的荧光收集角内,总的荧光定向增强为:

$$\xi = \eta \cdot \varphi \cdot \gamma\ [15,25]. \tag{6}$$

2.3 仿真设置

本文采用 FDTD 方法对 3 种纳米天线进行三维数值模拟,可以在 xy、xz 和 yz 3 个平面上研究荧光的发射情况。若采用 xz 平面上的二维仿真,则可以认为电介质复合天线结构是由一个无限长 TiO_2 纳米圆柱和两个无限长硅纳米圆柱组成的,这时得到 xz 一个平面上的荧光发射情况,而这与三维模拟中 xz 面上的荧光发射情况近似相同。

在研究量子点的荧光发射过程时,硅纳米球和 TiO_2 微球的材料参数都从 Palik 手册[27]中获取。设置背景折射率为 1.5 以模拟 PMMA。使用电偶极子光源来模拟 CdSe 量子点,它位于坐标原点,波长范围设置为 508 ~ 538 nm。由于振荡方向沿两硅纳米球中心连线的偶极子光源的辐射最

强,设置偶极子光源的振荡方向为沿 z 方向[10,24]。参考图 2,本文采用由 6 个面功率监视器围成的立方体形功率监视器分析组计算发光功率。首先设置一个比较大的功率监视器分析组,使其将整个纳米天线以及量子点包围起来,计算 P_{rad} 和 P_s,它的分布范围为 $(x,y,z)=(-1:1,-1:1,-1:1)\,\mu m$。使用一个较小的功率监视器分析组只将结构内部的偶极子光源包围起来,计算 P_{total}。然后,将纳米天线去掉,在仅有裸光源存在时,使用同样的两个功率监视器分析组对 P_0、P_{rad0} 以及 P_{s0} 进行计算。设置一个由 6 个面功率监视器围成的立方体形远场散射分析组来计算远场辐射分布 $|E|^2$,它的分布区域是 $(x,y,z)=(-1:1,-1:1,-1:1)\,\mu m$。设置一个过坐标原点且分布在 xz 面上的面电场监视器来研究量子点发光的电场分布 $|E|$,它的分布区域是 $(x,z)=(-2:0.5,-0.6:0.6)\,\mu m$。最后使用一个三维模拟区域将光源、结构和监视器包围起来进行仿真计算,在仿真过程中适当设置对称边界条件或反对称边界条件来减少仿真时间。

在研究量子点的激发过程时,结构参数设置和发射过程一样。它的波长设置为 441.6 nm,分布区域设置为 $(x,y,z)=(-0.75:0.15,-0.4:0.4,-0.4:0.4)\,\mu m$。设置平面波的照射方式为沿 x 轴正方向。由于沿两硅纳米球中心连线方向偏振的平面波能在硅纳米二聚体间隙中激发产生更强的局域电场,因此将平面波偏振方向设为 z 方向[28]。设置一个正方体形电场监视器来计算量子点处的激发电场强度 $|E_{loc}|$ 和 $|E_0|$,由于量子点的直径一般小于 10 nm,设置该电场监视器的分布区域是 $(x,y,z)=(-5:5,-5:5,-5:5)\,nm$。最后,采用公式 $\int|E_{loc}|^2\,dv/\int|E_0|^2\,dv$[15] 求出量子点的激发率增强。同样设置一个过坐标原点且分布在 xz 面上的面电场监视器来计算平面波照射后的电场分布 $|E|$,它的分布区域是 $(x,z)=(-0.05:0.05,-0.1:0.1)\,\mu m$。最后,同样设置三维模拟区域将光源、结构和监视器包围起来进行仿真计算,并且适当采用对称与反对称边界条件来节约仿真时间。

3　结果和讨论

3.1　3 种纳米天线结构对量子点量子产率增强的影响

首先,研究了硅纳米球二聚体天线、TiO_2 微球天线以及电介质球复合纳米天线对量子点荧光量子产率的增强。根据公式(1)、(2)和(3),得到了 3 种天线对应的量子产率增强曲线。

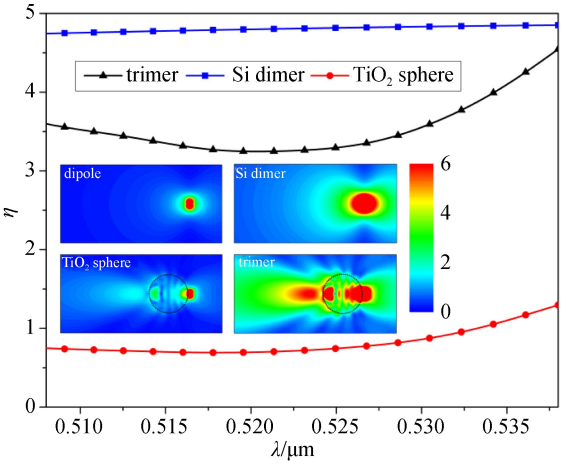


图 3　3 中纳米天线对量子点量子产率的增强效应和发光电场分布

Fig. 3　Quantum yield enhancements and luminous electric field distributions of three nano-antennas on quantum dots

图 3(彩图见期刊电子版)展示了 3 种纳米天线对应的量子产率增强曲线。从图中可以看出,单个的 TiO_2 微球不能使量子点的量子产率得到很好的增强,而硅纳米球二聚体可以使量子产率获得较大的增强。原因是硅纳米球二聚体可以在荧光的激发下产生米氏共振,这种耦合共振可以较大地提高量子产率。而 TiO_2 微球在荧光照射下仅发生普通的米氏散射,仅有某些波长的荧光可以在 TiO_2 微球中激发出回音壁模式(图中圆形红线最右端 η 大于 1 的部分),故只能实现量子产率的微弱增加[24]。硅纳米球二聚体与单个 TiO_2 微球组成的三聚体复合纳米天线可以有效增强量子产率,其增强倍数约为 4 倍,略低于硅纳米球二聚体的增强倍数,原因是复合体中 TiO_2 微球

对荧光存在淬灭作用(η 小于 1)。图 3 中的插图展示的是 523 nm 波长对应的发光电场分布。图中的虚线是 TiO_2 微球的轮廓。由图中的发光电场分布强弱对比得出的结论与量子产率增强曲线相一致。

3.2 3 种纳米天线结构对量子点荧光定向收集效率的影响

根据公式(4)可得出 3 种天线结构对应的荧光定向收集效率增强情况。

图 4 展示了 3 种纳米天线对量子点荧光定向收集效率的增强情况以及辐射分布。从图 4 左图中的收集效率增强曲线可以看出,在 90°收集角范围内,硅纳米球二聚体天线不能使量子点的荧光定向收集效率得到提升,而单个的 TiO_2 微球可以产生较好的荧光定向收集效率增强。借助于 TiO_2 微球良好的定向效果,本文提出的复合纳米天线也可以产生较好的定向收集效率增强,且较硅纳米球二聚体天线增强了约 2 倍。从图 4 的中图和右图可以得到收集效率增强程度不同的原因。图 4 的中图展示了复合纳米天线和硅二聚体天线作用下的辐射分布(x,z 平面)。图 4 的右图展示了量子点在硅二聚体、TiO_2 微球作用下以及裸量子点的辐射分布,该图是中图的局部放大图。从图中可以看出,虽然量子点-硅纳米球二聚体发出的光能量要比裸量子点的辐射能量大的多,但两者的光能量都被沿着 x 轴正负方向平均分配(在 x 轴负方向收集),所以硅纳米球二聚体的荧光收集效率几乎没有增强。而量子点-TiO_2 微球和量子点-复合纳米天线发出的光能量尽管大小不同,但大部分都被分配到 x 轴负方向上(收集方向)。所以 TiO_2 微球和复合纳米天线都能使量子点的荧光收集效率得到提高。

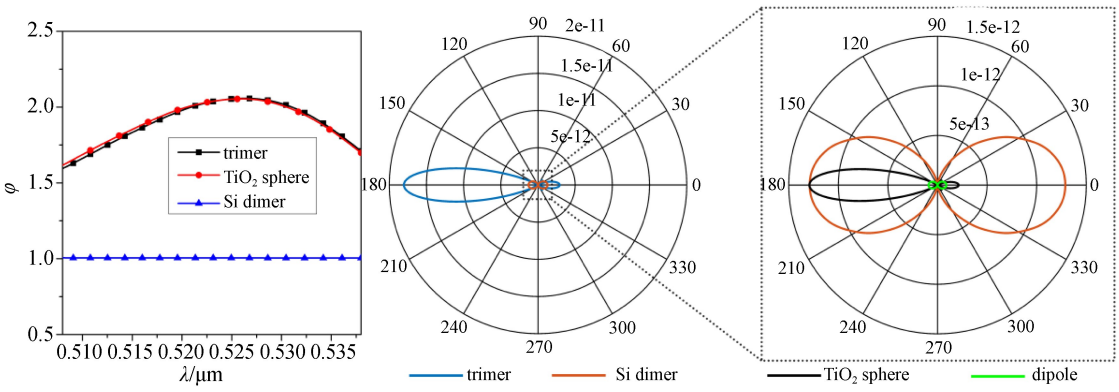


图 4 量子点在三种纳米天线作用下的收集效率增强和辐射分布

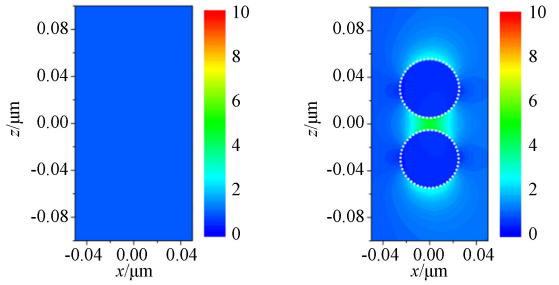
Fig. 4 Collection efficiency enhancements and radiation distributions of quantum dots with three nano-antennas

在实际的荧光收集过程中,物镜(收集透镜)的数值孔径可由公式 $N_A = n\sin\theta$ 得出。这里,n 是背景折射率,取为 1,θ 为荧光收集角的一半,为 45°。因此,为了在 90°内收集荧光,应使用数值孔径约为 0.7 的物镜。

3.3 3 种纳米天线结构对量子点荧光激发率增强的影响

根据公式(5)可得到,硅纳米球二聚体对荧光激发率的增强倍数是 17.24,TiO_2 微球对荧光激发率的增强倍数是 31.06,复合纳米天线对荧光激发率的增强倍数是 461.45。其中,TiO_2 微球对激发率增强倍数较高的原因是:激发光通过 TiO_2 微球后可以产生纳米喷射现象[29],在纳米喷射产生的局域光斑中,电场强度会得到增强,这种增强的电场有助于荧光激发率的提高。硅纳米球二聚体增强激发率的原因是:当激发光照射到硅纳米球二聚体上时,可以产生米氏共振现象,米氏共振中的电偶极共振会使两硅球间隔中的局域电场得到增强,同样有助于荧光激发率的提高。特别地,对于电介质球复合纳米天线,当把硅纳米球二聚体放置在 TiO_2 微球产生的纳米喷射光斑中时,叠加效应会导致二聚体间隔中产生更大的局

域电场增强,从而产生更大的荧光激发率增强。根据式(5)知,荧光激发率增强的效果为电场强度增强效果的平方,所以这种叠加方式产生的电场增强会显著地提高荧光激发率,其在荧光定向增强的 3 个要素中起重要作用。



(a) 没有天线存在时的电场分布

(a) Electric field distribution without the nano-antenna

(b) 硅纳米球二聚体周围的电场分布

(b) Electric field distribution around the Si nanosphere dimer

(c) TiO_2 微球周围的电场分布

(c) Electric field distribution around the TiO_2 microsphere

(d) 复合纳米天线周围的电场分布

(d) Electric field distribution around the hybrid nano-antenna

图 5　平面波入射后量子点所在位置周围的电场分布

Fig. 5　Electric field distributions around the quantum dots with the irradiation by plane wave

图 5 展示的是平面波入射后有无天线结构时量子点所在位置周围的电场分布。图 5(a)展示的是没有天线结构时的电场分布;图 5(b)展示的是在硅纳米球二聚体存在时的电场分布;图 5(c)展示的是仅有 TiO_2 微球存在时的电场分布;图 5(d)展示的是在复合纳米天线存在时的电场分布。图中的圆形虚线指的是硅纳米球的轮廓,弧形虚线指的是 TiO_2 微球最右端的轮廓。从图中可以看出,对于量子点所在位置处,硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球产生的电场强度增强并不大。但是两者组合成复合体后,量子点所在位置处的电场增强要比两个独立结构产生的电场增强大的多。这与公式计算的荧光激发率增强结果相一致。

3.4　3 种纳米天线结构对量子点总的荧光定向增强

最后,将荧光定向增强的 3 个要素结合起来,研究了 3 种结构对量子点总的荧光定向增强效果。根据公式(6)得到了量子点总的荧光定向增强曲线。

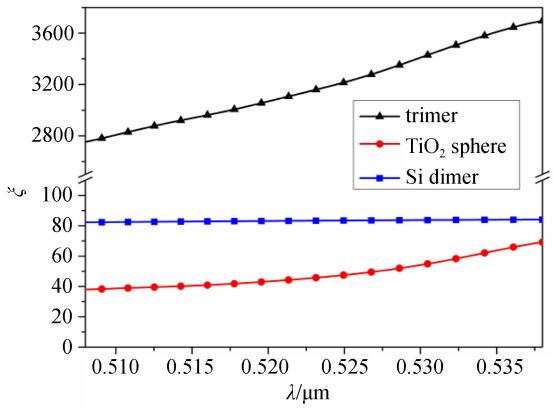


图 6　3 种纳米天线对量子点总的荧光定向增强

Fig. 6　Total fluorescence directional enhancements of quantum dots with three nano-antennas

图 6 展示了 3 种天线对量子点总的荧光定向增强曲线。从图中可以看出,和单独的硅纳米球二聚体以及单个的 TiO_2 微球相比,本文提出的电介质球复合纳米天线可以产生较高的荧光定向增强倍数。在中心波长 523nm 处,硅纳米球二聚体对量子点的荧光定向增强倍数约为 83,TiO_2 微球产生的荧光定向增强倍数约为 45,而电介质球复合纳米天线产生的定向增强倍数约为 3 064。这种高增强倍数产生的原因是本文提出的复合纳米天线既具备了硅纳米球二聚体对量子产率增强较大的优势,也具备了 TiO_2 微球对收集效率增强较大的优势,同时也由于硅纳米球二聚体和 TiO_2 微球结合可使量子点所在位置处激发电场的叠加性增强。

4 结 论

本文提出了一种由硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球复合而成的电介质纳米天线。通过时域有限差分法得出,该电介质球复合纳米天线可以对量子点产生较好的荧光定向增强效果。该复合纳米天线不仅可以解决单个 TiO_2 微球增强荧光时量子产率较低的问题,还可以弥补单个硅纳米球二聚体增强荧光时荧光收集效率较差的不足。由于兼具硅纳米球二聚体对量子产率增强比较大的优势及 TiO_2 微球对荧光远场定向收集效率增强比较大的优势,该复合纳米天线可以使量子点的量子产率增强约 4 倍、荧光收集效率增强约 2 倍(90°收集角)。而且由于硅纳米球二聚体与 TiO_2 微球对荧光激发过程的叠加性增强,整个复合纳米天线可以对 CdSe 量子点产生比较高的荧光定向增强倍数。特别的,在中心波长(523 nm)处,荧光定向增强约 3 064 倍。该电介质球复合纳米天线对荧光增强的原理如下:在荧光发射过程中,量子点首先与硅纳米球二聚体发生米氏共振,产生辐射增强,增强后的荧光又遇到 TiO_2 微球,发生米氏散射,散射的荧光干涉以后即出现定向汇聚现象。在激发过程中,激发光首先遇到 TiO_2 微球发生纳米喷射,然后处于纳米喷射光斑中的硅二聚体又会发生米氏共振,最后在硅纳米球二聚体间隙中产生较强的局域电场,最终使得荧光激发率大幅度提高。此外,基于这类复合纳米天线,通过优化结构参数,可以达到最佳的荧光定向增强效果。本工作提出的结构对高性能发光器件或传感器件的开发有一定的指导意义。

参考文献:

[1] 邢笑雪, 王宪伟, 秦宏伍, 等. PbSe 量子点近红外光源的 CH_4 气体检测[J]. 中国光学, 2018, 11(4): 662-668.
XING X X, WANG X W, QIN H W, *et al*.. CH_4 detection based on near-infrared luminescence of PbSe quantum dots [J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(4): 662-668. (in Chinese)

[2] 姜相宇, 付华, 张敏, 等. 二硫化钼量子点荧光传感器检测盐酸多西环素的研究[J]. 分析化学, 2018, 46(7): 1077-1083.
JIANG X Y, FU H, ZHANG M, *et al*.. Molybdenum disulfide quantum dots-based fluorescence sensor for detection of doxycycline Hyclate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(7): 1077-1083. (in Chinese)

[3] PARFENOV A, GRYCZYNSKI I, MALICKA J, *et al*.. Enhanced fluorescence from fluorophores on fractal silver surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(34): 8829-8833.

[4] 邹小波, 史永强, 郑悦, 等. 基于荧光共振能量转移的金纳米粒子/碳量子点荧光纳米探针检测精氨酸[J]. 分析化学, 2018, 46(6): 960-968.
ZOU X B, SHI Y Q, ZHENG Y, *et al*.. Detection of arginine by AuNPs/CQDs nanoprobes based on fluorescence resonance energy transfer effect[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(6): 960-968. (in Chinese)

[5] 任升, 刘丽炜, 李金华, 等. 纳米尺度下的局域场增强研究进展[J]. 中国光学, 2018, 11(1): 31-46.
REN SH, LIU L W, LI J H, *et al*.. Advances in the local field enhancement at nanoscale[J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(1): 31-46. (in Chinese)

[6] ASLAN K, PREVITE M J R, ZHANG Y X, *et al*.. Metal-enhanced fluorescence from nanoparticulate zinc films[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(47): 18368-18375.

[7] KOSAKO T, KADOYA Y, HOFMANN H F. Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 312-315.

[8] ANDERSEN S K H, BOGDANOV S, MAKAROVA O, *et al*.. Hybrid plasmonic bullseye antennas for efficient photon collection[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 692-698.

[9] RUTCKAIA V, HEYROTH F, NOVIKOV A, *et al*.. Quantum dot emission driven by Mie resonances in silicon nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6886-6892.

[10] ALBELLA P, POYLI M A, SCHMIDT M K, *et al*.. Low-loss electric and magnetic field-enhanced spectroscopy with

subwavelength silicon dimers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(26): 13573-13584.

[11] CAMBIASSO J, KÖNIG M, CORTÉS E, *et al.*. Surface-enhanced spectroscopies of a molecular monolayer in an all-dielectric nanoantenna[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(4): 1546-1557.

[12] BOUCHET D, MIVELLE M, PROUST J, *et al.*. Enhancement and inhibition of spontaneous photon emission by resonant silicon nanoantennas[J]. *Physical Review Applied*, 2016, 6(6): 064016.

[13] CALDAROLA M, ALBELLA P, CORTÉS E, *et al.*. Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7915.

[14] REGMI R, BERTHELOT J, WINKLER P M, *et al.*. All-dielectric silicon nanogap antennas to enhance the fluorescence of single molecules[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 5143-5151.

[15] GÉRARD D, DEVILEZ A, AOUANI H, *et al.*. Efficient excitation and collection of single-molecule fluorescence close to a dielectric microsphere[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2009, 26(7): 1473-1478.

[16] YAN Y ZH, ZENG Y, WU Y, *et al.*. Ten-fold enhancement of ZnO thin film ultraviolet-luminescence by dielectric microsphere arrays[J]. *Optics Express*, 2014, 22(19): 23552-23564.

[17] SUN S, WU L, BAI P, *et al.*. Fluorescence enhancement in visible light: dielectric or noble metal? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(28): 19324-19335.

[18] 姜杰,李士浩,严一楠,等. 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究[J]. 发光学报,2017,38(12):1567-1574.
JIANG J,LI SH H,YAN Y N,*et al.*. Preparation of N-doped fluorescent carbon dots with high quanturn yeild for In-vitro bioimaging[J]. *Chinese Journal of Luminescense*, 2017,38(12):1567-1574.

[19] PAPASIMAKIS N, FEDOTOV V A, SAVINOV V, *et al.*. Electromagnetic toroidal excitations in matter and free space [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(3): 263-271.

[20] LU G W, ZHANG T Y, LI W Q, *et al.*. Single-molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(32): 15822-15828.

[21] 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪, 等. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
CAI X SH, SHU M X, SHEN J Q, *et al.*. *Particle Size Measurement Technology and Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)

[22] 张文君, 翟保才, 许键. ZnO 作为电子传输层的绿光胶体 CdSe 量子点 LED(QD-LED)的制备与表征[J]. 发光学报, 2012, 33(11): 1171-1176.
ZHANG W J, ZHAI B C, XU J. Fabrication and characterization of green CdSe quantumn dot light emitting diodes with ZnO electron-transport layer[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(11): 1171-1176. (in Chinese)

[23] CAMBIASSO J, GRINBLAT G, LI Y, *et al.*. Bridging the gap between dielectric nanophotonics and the visible regime with effectively lossless gallium phosphide antennas[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 1219-1225.

[24] DEVILEZ A, STOUT B, BONOD N. Compact metallo-dielectric optical antenna for ultra directional and enhanced radiative emission[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3390-3396.

[25] JIAO X J, BLAIR S. Optical antenna design for fluorescence enhancement in the ultraviolet[J]. *Optics Express*, 2012, 20(28): 29909-29922.

[26] DAS G M, RINGNE A B, DANTHAM V R, *et al.*. Numerical investigations on photonic nanojet mediated surface enhanced raman scattering and fluorescence techniques[J]. *Optics Express*, 2017, 25(17): 19822-19831.

[27] PALIK E D. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. San Diego: Academic Press, 1998.

[28] BAKKER R M, PERMYAKOV D, YU Y F, *et al.*. Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2137-2142.

[29] CHEN ZH G, TAFLOVE A, BACKMAN V. Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: a potential novel visible-light ultramicroscopy technique[J]. *Optics Express*, 2004, 12(7): 1214-1220.

作者简介：

米　智(1991-)，男，山西大同人，硕士研究生，2015 年于山东师范大学获得学士学位，现就读于太原理工大学新型传感器与智能控制教育部/山西省重点实验室光学工程专业，主要从事微纳光子学方面的研究。E-mail：1982987116@qq.com

陈智辉(1984-)，男，山西太原人，博士，教授，博士生导师，2006 年于北京邮电大学获得学士学位，2012 年于瑞典皇家工学院获得博士学位，现任职于太原理工大学新型传感器与智能控制教育部/山西省重点实验室，主要从事微纳光子学方面的研究。E-mail：huixu@126.com