

金纳米球壳结构局域表面等离子体共振调谐特性

张兴坊 张腊梅 范群芳 廖艳林 陈晓东 毛庆和

(中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 理论研究了金纳米球壳结构局域表面等离子体共振(LSPR)的调谐特性。结果表明,对于固定内径的球壳结构,利用杂化效应使得球壳结构可通过改变其厚度实现 LSPR 峰位的调控,并可保持较窄的谱宽;而对于不同内径的球壳,在 LSPR 调控过程中,随壳层厚度与球壳内半径比值的减小,吸收光谱在消光光谱中所占比例增大。不仅如此,利用杂化效应进行偶极峰位调控时所能获得的峰位调控范围与球壳内径有关,内径越大,所能获得的偶极峰位调控范围越大。

关键词 表面光学;纳米球壳;局域表面等离子体共振;杂化效应;调谐

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201138.0910001

Tunable Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoshell Particle

Zhang Xingfang Zhang Lamei Fan Qunfang Liao Yanlin Chen Xiaodong Mao Qinghe

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Tunable characteristics of the localized surface plasmon resonance (LSPR) peak of gold nanoshells are investigated numerically with Mie theory. The results show that, for a nanoshell with fixed inner radius, the LSPR peak of gold nanoshell may be controlled by changing the thickness of the shell to adjust the strength of the hybridization effect which makes the LSPR peak red-shift. As the ratio of the nanoshell thickness to the nanoshell inner radius decreases, the absorption component in whole extinction spectra for nanoshells with different inner radii all increases. In addition, when the hybridization effect is used to adjust the LSPR dipole peak position, the available maximum wavelength scope is determined by the nanoshell inner radius. The larger the inner radius is, the wider the available maximum wavelength scope is.

Key words optics at surfaces; nanoshells; localized surface plasmon resonance; hybridization effect; tunable

OCIS codes 240.6680; 260.5740; 290.2200; 350.4990

1 引 言

金属纳米结构具有显著的局域表面等离子体共振(LSPR)效应,在纳米光子器件^[1~3]、环境传感^[4,5]、生物医疗^[6]等领域应用广泛。常见的金属纳米结构有纳米棒、纳米球、纳米球壳、纳米盘等,其中金属纳米球壳结构由于制备简单,其 LSPR 峰位在可见及近红外波段可调等特点受到了人们更多的关

注。事实上,当球壳尺寸较小时,其 LSPR 可认为是由壳层内外表面的振荡电子相互作用而成,这种作用类似于分子轨道理论中的原子轨道杂化,因而称为杂化效应^[7]。E. Prodan 等^[8]研究表明,利用杂化效应可以实现 LSPR 峰位的调控,并且壳层越薄,杂化程度越强,对应的 LSPR 峰位红移也越明显,其简单模型亦可由长波近似法得到^[9]。O. Pena

收稿日期: 2011-05-18; 收到修改稿日期: 2011-06-07

基金项目: 国家 973 计划(2007CB936603)和国家 863 计划(2011AA030203)资助课题。

作者简介: 张兴坊(1981—),男,博士研究生,主要从事金属纳米结构光学性质方面的研究。

E-mail: zxf4114@126.com

导师简介: 毛庆和(1963—),男,研究员,博士生导师,主要从事纤维光学、微纳光子器件等方面的研究。

E-mail: mqinghe@aiofm.ac.cn(通信联系人)

等^[10]研究了球壳结构材料、周围环境等对 LSPR 峰位的影响,并指出随壳层厚度与外径比值的减小 LSPR 峰位红移量呈指数增大。J. B. Lassiter 等^[11]则对由 2 个球壳颗粒构成的二聚体系进行了分析,发现由于杂化效应该体系将产生新的 LSPR 峰位。而 N. K. Grady 等^[12]对壳层材料介电函数性质与球壳结构近场、远场光学性质以及 LSPR 谱宽的关系进行了研究,指出其光学性质受杂化效应与相位延迟效应共同影响。此外,球壳结构 LSPR 的局域场强度性质^[13]也有较多报道。但是,大多 LSPR 特性研究只关注较小尺寸颗粒的光学性质,而对于具有较大尺寸的球壳结构,其光学性质尤其是吸收和散射特性相关报道较少^[14]。本文基于 Mie 理论,研究金纳米球壳的尺寸变化对 LSPR 峰位、强度的影响,并对其吸收和散射特性的变化规律进行分析。

2 理论模型

图1为研究的金属纳米球壳颗粒的几何结构示

意图。为便于理论分析,假设颗粒为同心结构,根据 Mie 理论,其散射、消光和吸收系数分别为^[15]

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{y^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} (2n+1)(a_n^2 + b_n^2), \quad (1a)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{y^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} (2n+1)\text{Re}(a_n + b_n), \quad (1b)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}, \quad (1c)$$

式中 $y = kr_2$ 为尺度参数, r_2 为颗粒外半径, $k = 2\pi/\lambda$, λ 为入射光在环境中的波长, a_n, b_n 为散射振幅,可表示为

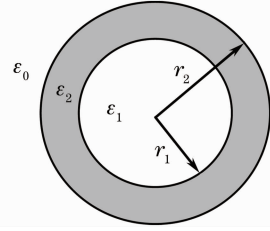


图1 金纳米球壳颗粒结构

Fig. 1 Geometrical structure of gold nanoshell particle

$$a_n = \frac{\varphi_n(y) [\varphi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \varphi'_n(y) [\varphi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\xi_n(y) [\varphi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y) [\varphi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}, \quad (2a)$$

$$b_n = \frac{m_2 \varphi_n(y) [\varphi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \varphi'_n(y) [\varphi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y) [\varphi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y) [\varphi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}, \quad (2b)$$

式中 φ_n, χ_n 和 ξ_n 是 Riccati-Bessel 函数, A_n, B_n 分别为

$$A_n = \frac{m_2 \varphi'_n(m_1 x) \varphi_n(m_2 x) - m_1 \varphi_n(m_1 x) \varphi'_n(m_2 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \varphi_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \varphi_n(m_1 x)}, \quad (3a)$$

$$B_n = \frac{m_2 \varphi'_n(m_2 x) \varphi_n(m_1 x) - m_1 \varphi_n(m_2 x) \varphi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \varphi_n(m_1 x) - m_1 \chi_n(m_2 x) \varphi'_n(m_1 x)}, \quad (3b)$$

若 A_n, B_n 的值不为零,则上述方程可以描述纳米球壳颗粒的光学特性,若 A_n, B_n 为零,则可用于分析实心球颗粒的光学特性。式中 $x = kr_1, r_1$ 为颗粒内半径, $m_1 = \sqrt{\epsilon_1/\epsilon_0}, m_2 = \sqrt{\epsilon_2/\epsilon_0}$ 分别为内核材料和壳层材料与周围环境的相对复折射率, ϵ_1, ϵ_2 和 ϵ_0 分别为内核、壳层材料及周围环境的介电常数。当颗粒的壳层材料为金属时,其介电常数 ϵ_2 为入射光波长和颗粒尺寸的函数,表达式为^[16]

$$\epsilon_2 = \epsilon_{\text{exp}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} - \frac{\omega_p^2}{\omega\{\omega + i[\gamma_0 + A \cdot \gamma(a)]\}}, \quad (4)$$

式中 $\epsilon_{\text{exp}}(\omega)$ 为实验测得的块体金属材料的介电函数, ω_p 为金属的等离子体频率, γ_0 为块体金属中自由电子的碰撞频率, $\gamma(a) = v_f/a$ 表示电子散射作用引起的附加阻尼, v_f 为费米速率, a 为颗粒尺寸,对于球壳颗粒来说, a 可用壳层厚度 $d = r_2 - r_1$ 代替, A 表示与颗粒尺寸和形状有关的系数。

利用(1)~(4)式,可模拟出任意尺寸的纳米球壳颗粒的光学性质。模拟计算时,颗粒的壳层材料取为金,其介电函数 $\epsilon_{\text{exp}}(\omega)$ 取自文献[17],内核材料和周围环境的介电常数均为 1。主要模拟参数分别为: $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}$ rad/s, $v_f = 1.4 \times 10^8$ cm/s, $\gamma_0 = 33.3 \times 10^{12}$ s⁻¹, $A = 1$ 。

3 结果与讨论

首先,数值模拟了给定球壳内径时,壳层厚度变化对金纳米球壳消光光谱的影响。为了便于分析比较,也对相应的金纳米实心球颗粒的消光光谱进行了计算。图 2(a)和(b)分别给出了球壳内半径为 100 nm、不同壳层厚度的金纳米空心球壳和相同外径实心球的消光光谱。由图可见,与仅受相位延迟

影响的相同外径实心球的光谱相比,球壳的消光光谱中也存在多峰结构,且随着壳层厚度增大,依次出现高阶峰位。在壳层厚度由 100 nm 减小到 20 nm 的过程中,球壳杂化效应较弱,消光光谱主要由相位延迟效应决定,从而其演化行为与实心球几乎一致。但是,若继续减小壳层厚度,杂化效应增强,因杂化效应引起的峰位红移量增大^[8],并抵消了由相位延迟效应导致的消光光谱峰位的蓝移,最终使得金纳米

球壳的消光光谱峰位随壳层厚度的减小而红移,且在红移中可保持较窄的谱宽。由图 2 还可看出,杂化效应导致的球壳偶极峰和四极峰随壳层厚度减小而红移的速度不同,且当壳层厚度极薄时,并不像实心球那样偶极峰和四极峰逐渐重合。正是这种杂化效应使得球壳结构可通过改变其厚度实现 LSPR 峰位的调控,并可保持较窄的谱宽,克服了实心球通过改变尺寸实现 LSPR 峰位调控所导致的光谱加宽的缺点。

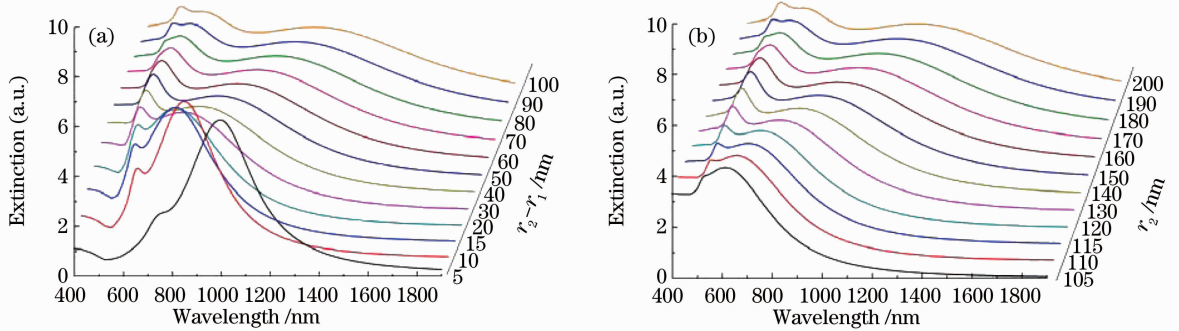


图 2 金纳米颗粒的消光光谱。(a)球壳结构,内半径为 100 nm;(b)实心球

Fig. 2 Extinction spectra of gold nanoparticle. (a) Gold nanoshell with inner radius of 100 nm; (b) gold nanosphere

为进一步研究杂化效应对球壳结构吸收和散射特性的影响,计算了与图 2(a)相同结构参数下纳米球壳的吸收和散射光谱,如图 3(a)和(b)所示。与图 2(a)相比可以看出,散射光谱[图 3(b)]与消光光谱的变化规律基本相似。但是,当壳层厚度较大时,吸收光谱的吸收峰位与壳层厚度的变化基本无关,吸收峰处于短波长的八极峰位处[见图 2(a)],即吸

收特性主要由八极振荡决定。随着壳层厚度减小,杂化效应导致四极和偶极峰位对应的振荡阻尼逐渐增大,并因四极和偶极峰位随杂化效应红移,吸收峰也随壳层厚度的减小而逐渐红移,当壳层厚度极薄时,消光光谱中偶极峰位包含着大量的吸收成分。可见,利用杂化效应实现 LSPR 红移时将伴随着吸收的不断增加。

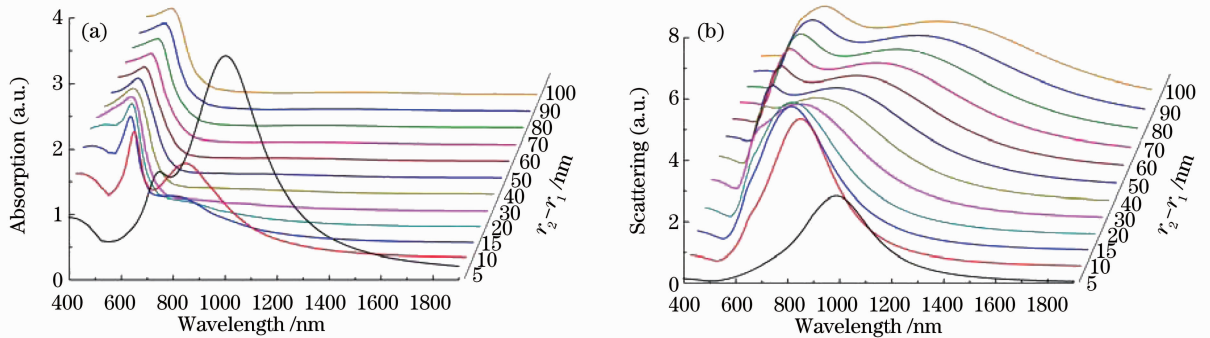


图 3 吸收和散射光谱随金纳米球壳厚度的变化行为,内半径为 100 nm。(a)吸收光谱;(b)散射光谱

Fig. 3 Absorption and scattering spectra as a function of the shell thickness of gold nanoshell particle with inner radius of 100 nm. (a) Absorption spectra; (b) scattering spectra

图 4,5 为壳层厚度与球壳内半径之比(P)分别为 0.1 和 0.05 时,不同内半径的球壳结构的消光光谱和吸收光谱数值模拟结果。由图 4 可见,对于给定的 P 值,消光光谱峰位强度随球壳内径的减小总体上呈减弱的趋势,这是因为当 P 固定时,杂化效应对不同内径球壳的消光光谱强度的影响基本相同^[9],尽管球壳内径减小导致的相位延迟效应减弱

会使偶极峰强度增大,但球壳内径的减小同时也导致了壳层内参与集体振荡的自由电子数下降,这最终使得消光光谱峰位强度随球壳内径减小总体上呈减弱趋势。

由图 4 还可以看出,对于这两个壳层厚度与球壳内半径之比,杂化效应已较为强烈,消光光谱中偶极峰占主导,随着球壳内径增大,偶极峰位均红移。

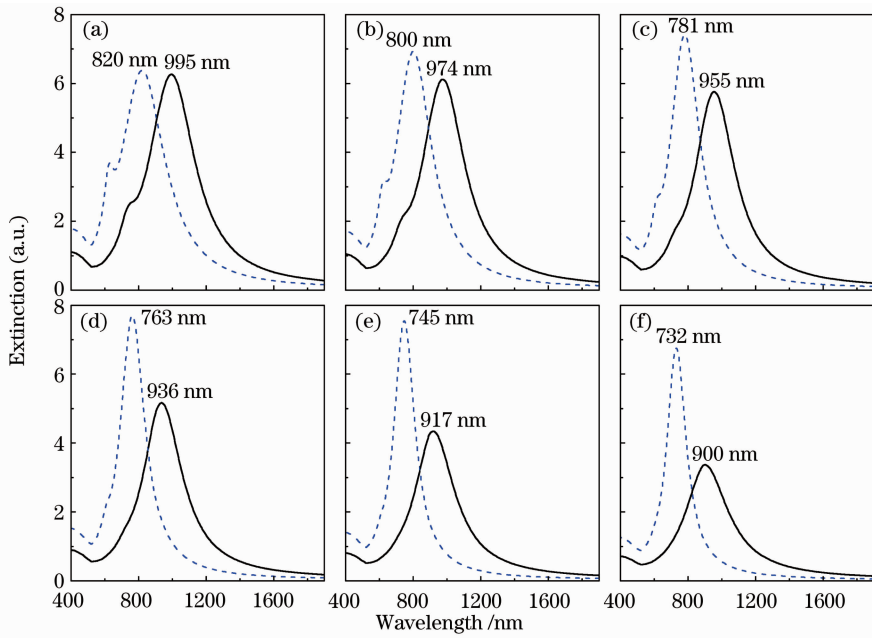


图 4 给定 P 值时不同内半径的金纳米球壳的消光光谱。虚线： P 值为 0.05；实线： P 值为 0.1。

(a)~(f)的内半径分别为：100,90,80,70,60,50 nm

Fig.4 Extinction spectra of gold nanoshell particle for different inner radii with $P=0.05$ (solid line) and $P=0.1$ (dashed line). (a)~(f) Inner radius: 100, 90, 80, 70, 60 and 50 nm, respectively

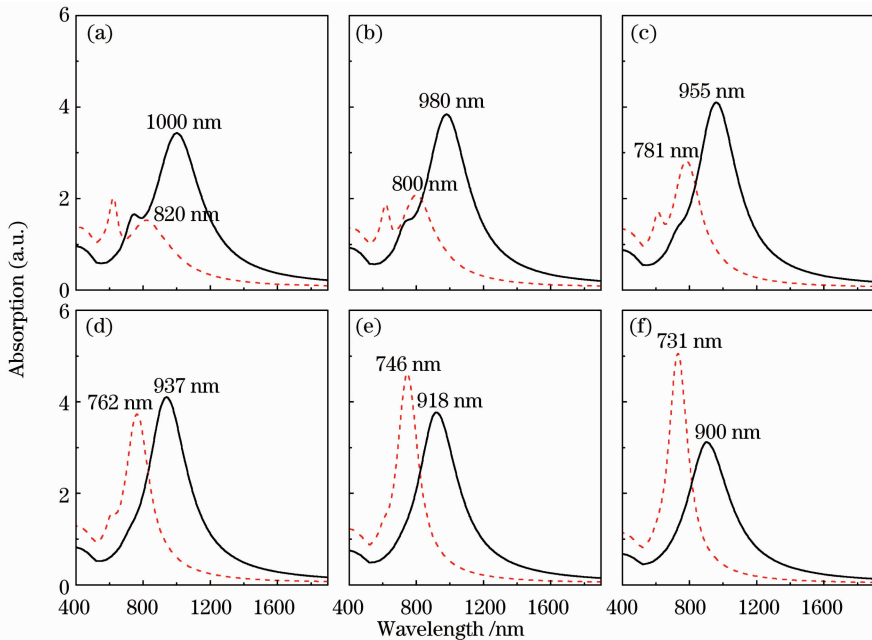


图 5 给定 P 值时不同内半径的金纳米球壳的吸收光谱。虚线： P 值为 0.05；实线： P 值为 0.1。

(a)~(f)的内半径分别为：100,90,80,70,60,50 nm

Fig.5 Absorption spectra of gold nanoshell particle for different inner radii with $P=0.05$ (solid line) and $P=0.1$ (dashed line). (a)~(f) Inner radius: 100, 90, 80, 70, 60 and 50 nm, respectively

并且,由于杂化效应的作用,对于给定的 P 值,偶极峰红移量随球壳内径的增加而增大;而在相同球壳内径下,偶极峰红移量则随 P 值的增加而减小。比较图 4,5 可见,与图 3(a)一样,当 P 分别为 0.1 和

0.05 时,吸收光谱中包含了明显的低阶振荡阻尼;当 P 值一定时,球壳内径越小,吸收光谱中所包含的低阶振荡阻尼成分越大;当球壳内径相同时, P 值越小,低阶振荡阻尼成分在吸收光谱中所占比例越

大。由此可见,对于不同内径的球壳,其吸收光谱在消光光谱中所占比例均随 P 值减小而增大,并且,尽管通过改变球壳内径可对 LSPR 峰位进行调控,但改变球壳内径时,将受到 P 值所决定的吸收效应的限制。

如前所述,对于不同内径的球壳结构,利用杂化效应,通过改变球壳厚度可实现 LSPR 峰位的调控;并且,调控过程中,偶极峰均占主导作用,为此,本文数值模拟了不同内径下球壳结构 LSPR 的调控特性。图 6 为不同内半径的金纳米空心球壳的偶极峰位与壳层厚度间的变化关系。可见,对于任意给定内径的球壳结构,利用杂化效应,通过改变壳层厚度,均可实现偶极峰位的调控;并且,均存在相应的最小偶极峰波长,但是,不同内径的球壳,其最小偶极峰波长不同,当球壳内半径为 50, 100, 150 和 200 nm 时,最小偶极峰波长分别为 580, 730, 950 和 1190 nm。同时,对于不同内径的球壳结构,利用杂化效应进行偶极峰位调控时所能获得的峰位调控范围不同,内径越大,所能获得的偶极峰位调控范围越大,如内半径为 150 nm 时调控范围达 600 nm,而当内半径为 50 nm 时,调控范围减小到 320 nm,这是由杂化效应和相位延迟效应综合作用的结果。因此,实际应用中要根据 LSPR 峰位的要求,对球壳内径及其壳层厚度进行设计,同时应兼顾由 P 值所决定的吸收效应所带来的限制。

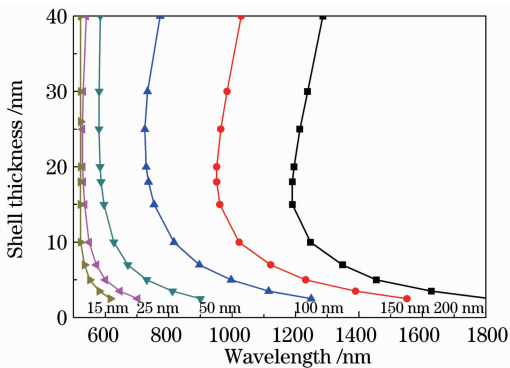


图 6 不同内半径时金纳米空心球壳的偶极峰位与壳层厚度间的变化关系

Fig. 6 Dipole peak positions of gold nanoshell particle as a function of the shell thickness for different inner radii

4 结 论

利用 Mie 理论,对金纳米球壳结构 LSPR 的调谐特性进行了数值模拟。结果表明,对于固定内径的球壳结构,利用杂化效应使得球壳结构可通过改变其厚度实现 LSPR 峰位的调控,并可保持较窄的

谱宽;对于不同内径的球壳,在 LSPR 调控过程中,吸收光谱在消光光谱中所占比例均随 P 值减小而增大,即 LSPR 峰位的调控将受到 P 值所决定的吸收效应的限制。不仅如此,利用杂化效应进行偶极峰位调控时所能获得的峰位调控范围与球壳内径有关,内径越大,所能获得的偶极峰位调控范围越大。

参 考 文 献

- X. Y. Zhang, A. Hu, J. Z. Wen *et al.*. Numerical analysis of deep sub-wavelength integrated plasmonic devices based on semiconductor-insulator-metal strip waveguides [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(18): 18945~18959
- X. Y. Zhang, A. Hu, T. Zhang *et al.*. Subwavelength plasmonic waveguides based on ZnO nanowires and nanotubes; a theoretical study of thermo-optical properties[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(4): 043109
- Qin Xiaojuan, Guo Yanan, Xue Wenrui. Numerical simulation of a surface plasmonic waveguide with double parallel columniform metallic nanorods coated with gain medium [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0310001
- 秦小娟, 郭亚楠, 薛文瑞. 带有增益介质包层的两个平行圆柱形纳米金属棒构成的表面等离子体光波导的数值模拟[J]. *中国激光*, 2011, **38**(3): 0310001
- J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyanders *et al.*. Biosensing with plasmonic nanosensors [J]. *Nature Mater.*, 2008, **7**(6): 442~453
- Xin Hong, Dandan Du. SERS activity of Au nanoparticle films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(4): 355~356
- E. M. Larsson, C. Langhammer, I. Zoric *et al.*. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions[J]. *Science*, 2009, **326**(5956): 1091~1094
- E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas *et al.*. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures[J]. *Science*, 2003, **302**(5644): 419~422
- E. Prodan, P. Nordlander. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles[J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(11): 5444~5454
- B. Q. Li, C. H. Liu. Long-wave approximation for hybridization modeling of local surface plasmonic resonance in nanoshells[J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(2): 247~249
- O. Pena, U. Pal, L. R. Fernandez *et al.*. Linear optical response of metallic nanoshells in different dielectric media[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2008, **25**(8): 1371~1379
- J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez *et al.*. Close encounters between two nanoshells[J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(4): 1212~1218
- N. K. Grady, N. J. Halas, P. Nordlander. Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**(1-3): 167~171
- K. Tanabe. Field enhancement around metal nanoparticles and nanoshells; a systematic investigation[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(40): 15721~15728
- F. Tam, A. L. Chen, J. Kundu *et al.*. Mesoscopic nanoshells: geometry-dependent plasmon resonances beyond the quasistatic limit[J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(20): 204703
- C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: Wiley, 1983
- R. D. Averitt, D. Sarker, N. J. Halas. Plasmon resonance shifts of Au-coated Au₂S nanoshells; insight into multicomponent nanoparticle growth[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(22): 4217~4220
- P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals[J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379