

基底折射率对金银复合纳米阵列的制备及光学性能的影响

叶文才¹ 贺小猛¹ 林子杰^{1*} 陈惠滨¹ 刘璟¹ 蔡豪原¹ 蔡泽龙¹ 李昌伟²

¹集美大学信息工程学院, 福建 厦门 361021

²厦门大学物理系, 福建 厦门 361005

摘要 以石英和不同型号的玻片为基底, 系统研究了基底折射率对周期性金银复合纳米阵列的制备及其光学性能的影响。采用离散偶极子近似(DDA)数值方法研究了复合阵列的局部表面等离子共振(LSPR)光谱特性, 计算结果表明, 当基底折射率为 1.43 和 1.68 时, 纳米阵列的折射率灵敏度(RIS)和品质因子(FOM)比较优异。利用纳米球刻蚀法(NSL)制备了二维周期性复合纳米点阵结构, 实验结果表明, 当基底折射率为 1.43 和 1.68 时, 基底与贵金属纳米颗粒有较好的粘合度, 纳米阵列结构形貌比较规则清晰。

关键词 复合纳米阵列; 基底折射率; 离散偶极子近似; 纳米球刻蚀

中图分类号 O433.5+1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.051601

Effect of Refractive Index of Substrate on Fabrication and Optical Properties of Hybrid Au-Ag Triangular Nanoparticle Arrays

Ye Wencai¹ He Xiaomeng¹ Lin Zijie¹ Chen Huibin¹ Liu Jing¹ Cai Haoyuan¹
Cai Zelong¹ Li Changwei²

¹School of Information Engineering, Jimei University, Xiamen, Fujian 361021, China

²Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Abstract Based on the substrate of silica and different types of slides, the effect of refractive index of substrate on fabrication and optical properties of hybrid Au-Ag triangular periodic nanoparticle arrays is systematically investigated. The optical spectrum of localized surface plasmon resonance (LSPR) simulated by discrete dipole approximation (DDA) numerical method shows that the nanoparticle arrays can obtain better refractive index sensitivity (RIS) and figure of merit (FOM), when refractive index of substrate is 1.43 and 1.68, respectively. The nanosphere lithography (NSL) is used to fabricate the periodic nanostructure arrays. The experimental results demonstrate that when refractive index of substrate is 1.43 and 1.68, nanoparticles and substrate have better adhesive ability. Meanwhile, the nanoparticles both form a large-scale monolayer array with the hexagonally close-packed structure.

Key words hybrid Au-Ag nanoparticles; substrate refractive index; discrete dipole approximation; nanosphere lithography

OCIS codes 160.1435; 160.4236; 290.4020

1 引言

近年来, 贵金属纳米粒子因其具备局部表面等离子共振(LSPR)效应受到一些研究团队的关注。当贵金属纳米粒子受到一定频率的光照时, 其结构中的电子会被激发产生共振, 在某一频率处形成强烈的光谱吸收带, 这使得它们在生物、化学传感器、表面增强光谱技术以及环境保护^[1-2]等方面具有良好的应用前景。

收稿日期: 2014-09-16; 收到修改稿日期: 2014-12-09; 网络出版日期: 2015-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(11074207)、厦门科技项目(3502Z20143020, 2012S0484)、福建省教育厅科技项目(JA11157, 12200)、集美大学潘金龙基金(C512038)

作者简介: 叶文才(1964—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事微纳光学材料方面的研究。E-mail: yc646800@jmu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: abcd1161@163.com

离散偶极子近似(DDA)是最有效模拟任意形状和尺寸的纳米结构的LSPR的数值计算算法之一,相对于时域有限差分(FDTD)等计算方法^[3-7],其不受颗粒尺寸及具体形状的限制,程序处理更简单,在计算光与金属纳米颗粒的相互作用方面有较强的优越性。另一方面,相比其他制备二维纳米阵列的方法,如电子束光刻(EBL)^[8-9],影印石版术^[10],纳米球光刻法(NSL)^[11-13]DDA是一种能低成本高效率制备尺寸可控的周期性纳米阵列的技术。在NSL制备技术中常采用热阻蒸发沉积形成二维的贵金属纳米阵列,但由于贵金属粒子与基底往往因成分、晶格结构的不同存在一个界面层,附着力差,容易脱落,从而影响其性质和广泛应用。包括本团队在内的一些研究组采用在基底上镀一层铬过渡层的方法来改善粘附能力^[14-16],在这个方案的实施过程中,基底本身的选择显得尤为重要,为了获得更好的等离子共振吸收及光场耦合作用,选择石英片和不同型号的玻片,它们的区别主要体现在折射率的不同。

本文以石英与不同型号的玻片作为基底,研究其折射率对金属纳米粒子LSPR波峰位置及其光学性质的影响。采用DDA方法计算不同折射率基底所对应的纳米粒子的折射率灵敏度(RIS)和品质因子(FOM),使用纳米球刻蚀法,利用聚苯乙烯纳米球作为掩膜,制备出不同折射率基底的二维金银复合纳米阵列,并用扫描电镜(SEM)观察其形貌。

2 DDA计算方法

在解释小颗粒光学特性的理论中,Mie理论是最基本的理论之一,它给出了对于球形颗粒的麦克斯韦方程的准确解,但是,对于其他形状来说,无法给出其准确解,因此必须采用数值近似的方法,其中最简单的近似就是偶极子近似模型。DDA法就是一种基于偶极子模型的近似算法,理论上可以计算任意形状的小颗粒的吸收、散射和消光等光学性质,它的基本思想是将小颗粒划分成若干个正方体格子,在划分足够小的情况下,每个格子可以视作一个偶极子,由此计算出每个偶极子之间,偶极子与外界光波场之间的相互作用情况。最后得出每个偶极子的极化情况,进而能得到整个颗粒的光学特性。为此,任意形状的小颗粒都可以看作由 N 个偶极子构成,对于第 i 个偶极子,记其极化率为 α_i ,而该偶极子的位置则记为 \mathbf{r}_i ,这样它们各自的极化强度则由其极化率和该局域的电场 $\mathbf{E}_{loc,i}$ 决定,即

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{loc,i}(\mathbf{r}_i), i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

式中 α_i 表示单个偶极子的极化率, $\mathbf{E}_{loc,i}(\mathbf{r}_i)$ 由入射光场和其他偶极子在该处形成的偶极场组成,可表示为

$$\mathbf{E}_{loc,i}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j, i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

式中 \mathbf{E}_0 为入射光电场的振幅, \mathbf{k} 为入射波矢,相互作用矩阵为 \mathbf{A} 有如下形式:

$$\mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j = \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \left\{ \mathbf{k}^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \times [\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \right\}, i = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2, \dots, N, j \neq i, \quad (3)$$

式中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 。将式(1)~(2)式代入(3)式并整理成矩阵形式:

$$\mathbf{A}' \cdot \mathbf{P} = \mathbf{E}. \quad (4)$$

这样散射问题归结为一个 N 维线性复矢量方程

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j = \mathbf{E}_{inc,i}, i = 1, 2, \dots, N, \quad (5)$$

对于包含 N 个电偶极子的体系来说, \mathbf{P} 和 \mathbf{E} 都是 $3N$ 维矢量, \mathbf{A}' 为 $3N \times 3N$ 对称矩阵。解此 $3N$ 复线性方程可求得极化矢量 \mathbf{P}_j ,当极化矢量已知时,消光系数可由以下方程求得:

$$C_{ext} = \frac{4\pi\mathbf{k}}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{loc,i}^* \cdot \mathbf{P}_i). \quad (6)$$

粒子的消光截面(或消光效率)是吸收截面(或吸收效率)与散射截面(或散射效率)之和。利用修改后的DDA计算程序DDSCAT7.3对吸收光谱进行计算。

3 模型构建与仿真

利用DDA算法,设计并计算出不同折射率基底的三角形周期性金银复合纳米阵列的吸收光谱、RIS和

FOM。三角形周期性金银复合纳米粒子相应示意图模型如图 1(a)所示。等边三角形边长是 180 nm, 金, 银和基底的厚度固定在 $h_{Au}=5$ nm, $h_{Ag}=35$ nm 和 $h_{sub}=60$ nm, 基底折射率分别为 1.43(石英), 1.57(BAK1 玻片), 1.68(SF5 玻片), 1.74(SF10 玻片), 1.80(SF6 玻片), h_{Au} , h_{Ag} 和 h_{sub} 的定义如图 1(b)所示。

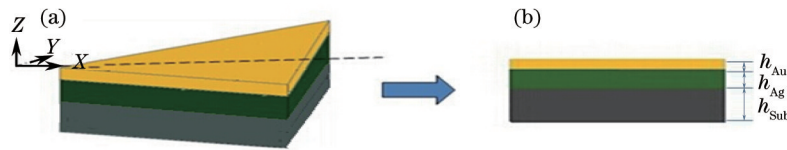


图 1 金银复合三角形纳米粒子的示意图。(a) 三维示意图; (b) 横截面图

Fig.1 Schematic view of a single hybrid Au-Ag triangular nanoparticle. (a) Three-dimensional schematic view; (b) cross section view

图 2 为不同基底的吸收光谱, 随着基底折射率的增加, LSPR 峰值位置未发生大的变动, 但吸收光谱在基底折射率为 1.43 和基底折射率为 1.68 时明显高于其他折射率的基底, 这可能是由两方面的因素造成的: 1) 基底折射率为 1.43 和 1.68 对应的材料分别为石英和 SF5 玻片, 用其作为贵金属的基底, 相对于其他材质基底及其他型号的玻片, 更有利于入射光的能量进行转化, 形成振动能量, 从而转化成热能, 形成等离子体共振吸收; 2) 与其他材料相比, 石英和 SF5 玻片与金属粒子的耦合会更好, 光场间的耦合作用促使局域场增强。

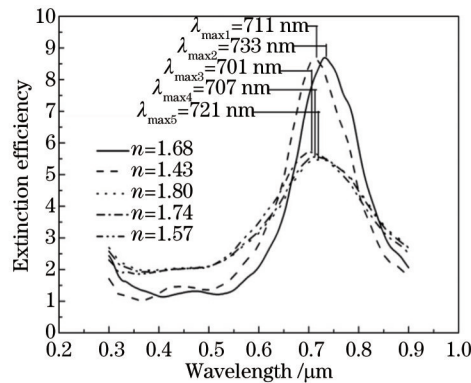


图 2 不同基底折射率对应的复合纳米阵列的吸收光谱

Fig.2 Extinction spectra results of compound nanostructure arrays with different refractive index substrates

为了研究基底折射率为 1.43 和 1.68 的复合纳米阵列灵敏度分布情况, 并进一步比较两种基底折射率对

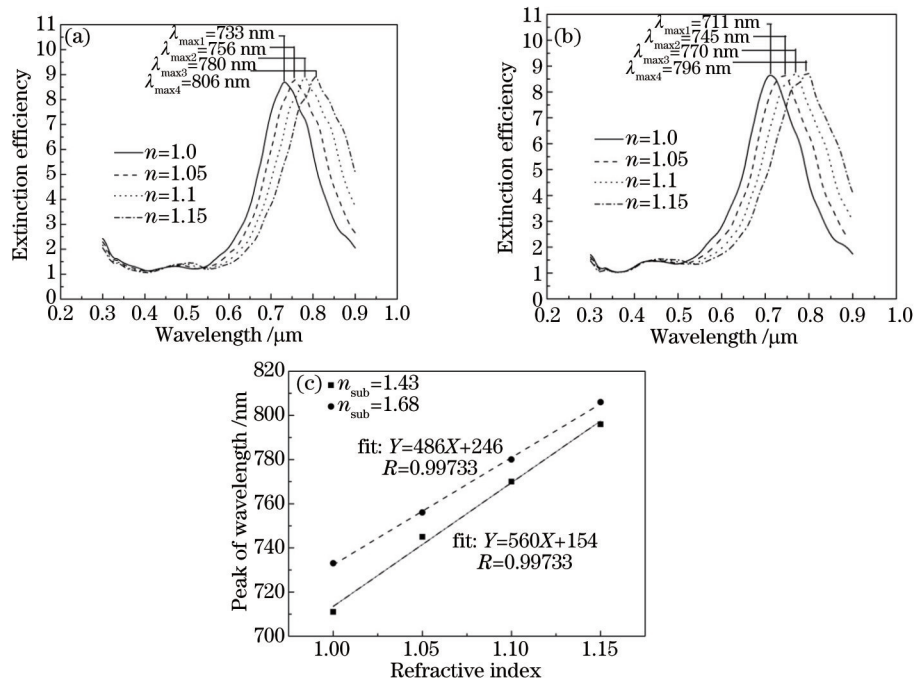


图 3 两种不同基底的金银复合纳米阵列在不同介质环境中传感性能

Fig.3 Sensing performance of the two different substrate hybrid Au-Ag triangular nanostructure arrays in different medias

贵金属纳米粒子 LSPR 的影响, 计算了三角形周期性金银复合纳米阵列在有效折射率介质中的吸收光谱。计算如图 3 所示。

如图 3(a) 所示, 当基底折射率为 1.68 时, 随着介质折射率从 1.0 增加到 1.15, LSPR 峰值的位置从 733 nm 变化到 806 nm, 出现 73 nm 的红移。如图 3(b) 所示, 当基底折射率为 1.43 时, 随着介质折射率从 1.0 增加到 1.15, LSPR 峰值的位置从 711 nm 变化到 796 nm, 出现 85 nm 的红移。图 3(c) 表示基底折射率为 1.68 和 1.43 时对应的复合阵列折射率灵敏度拟合直线。折射率灵敏度定义是 $m_{\text{RIS}} = \Delta\lambda / \Delta N$ [17], 其中 $\Delta\lambda$ 和 ΔN 分别表示波长变化和折射率变化。通过拟合计算表明, 基底折射率为 1.68 的复合纳米阵列的折射率灵敏度为 486 nm/RIU, 基底折射率为 1.43 的复合纳米阵列的折射率灵敏度为 560 nm/RIU, 后者的折射率灵敏度比前者高出 74 nm/RIU。

表 1 表示不同基底对应的纳米阵列的折射率灵敏度、半峰全宽和品质因子。金属纳米结构的品质因子定义是 $q_{\text{FOM}} = m / \Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ [18-19], 其中 m 和 $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ 分别表示折射率灵敏度和半峰全宽。由表 1 数据计算表明, 基底折射率为 1.43 时复合纳米阵列的品质因子为 3.06, 较基底折射率为 1.68 时高 0.43。

表 1 两种不同基底的折射率灵敏度, 半峰全宽和品质因子比较

Table 1 Refractive index sensitivity, full width at half maximum and figure of merit compare between two different substrates

| Feature | $n_{\text{substrate}}=1.43$ | $n_{\text{substrate}}=1.68$ |
|---|-----------------------------|-----------------------------|
| $m_{\text{RIS}} / (\text{nm}/\text{RIU})$ | 560 | 486 |
| $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} / \text{nm}$ | 183 | 185 |
| FOM | 3.06 | 2.63 |

综上所述, 基底折射率为 1.43 和 1.68 的复合纳米阵列的折射率灵敏度和品质因子相对较好, 但两者存在差异。

4 制备纳米阵列

实验中分别选取折射率为 1.68 的 SF5 玻片和折射率为 1.43 的石英片作为基底来探讨不同基底折射率对三角形周期性金银复合纳米阵列的影响。

4.1 实验材料

实验中聚苯乙烯单层膜是由购自苏州微纳米生物科技有限公司的聚苯乙烯纳米球 (PS 球, 直径 360 ± 10 nm) 自组装获得; 作为蒸发源, 金、银和铬的纯度均为 99.95%, 购自于苏州丹阳科达镀膜材料有限公司。衬底为 SF5 玻片和石英片, 由信息产业部电子第 46 所生产。镀膜采用成都西沃克有限公司生产的 C-Vac ZZ300 型电阻热蒸发镀膜仪, 在真空度为 5×10^{-4} Pa 下蒸镀金、银和铬。

4.2 基底处理

1) 将基底切成约 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小方形, 在丙酮中超声清洗 10 min, 接着在无水乙醇中超声清洗 10 min, 取出后用大量去离子水冲洗, 再用氮气吹干。

2) 将这些基底放入浓硫酸 (质量分数为 98%, 下同) 与双氧水 (30%) 的混合液 (体积比为 3:1) 中, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温加热 1 h, 取出后用大量去离子水冲洗干净并用氮气吹干。

3) 将它们放入去离子水、双氧水 (30%) 和氨水 (28%) 的混合液 (体积比为 5:1:1) 中, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温加热 1 h, 取出后用大量去离子水冲洗干净, 并保存在去离子水中 (不超过三天), 使用时用氮气吹干。

4.3 纳米球刻蚀

首先将直径为 360 nm 的聚苯乙烯纳米球 (质量分数为 3%, 实验室自制) 在超声机中超声均匀化待用, 然后用滴涂法得到单层密排的 PS 球模板, 且将两种基底在电热恒温鼓风干燥箱中恒温 ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) 干燥, 为了提

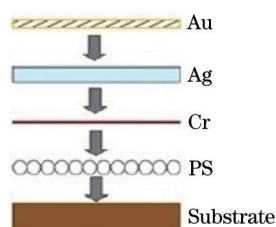


图 4 金银复合纳米阵列制备过程示意图

Fig.4 Schematic illustration of hybrid Au-Ag nanoparticle array fabrication with this process

升PS纳米球与基底的粘合能力,在做好的PS球模板上利用电阻热蒸发方法先沉积一层铬,然后再沉积一层银膜,最后再沉积一层金膜,沉积过程中的真空度均为 5.0×10^{-4} Pa。制备过程如图4所示。铬过渡层作为银和PS球之间的粘合层,金薄膜沉积在银膜的顶部。取出两种基底,分别放在甲苯溶液中,超声3 s,待其干燥后,用气相沉积(CVD)进行退火处理。利用LED-1530扫描电镜(SEM)表征二维复合纳米阵列的形貌。

4.4 结果与讨论

图5为不同基底退火前后的SEM图,图5(a)和(b)表示基底为玻璃时退火前后的SEM图,图5(c)和(d)表示基底为石英片时退火前后的SEM图。从中可以看到,以玻璃(折射率为1.68)为基底的周期性金银复合纳米阵列在退火前形貌规整,三角形角度尖锐,而在退火后三角形角尖变成类半球形,收缩在一起,能看到铬过渡层的留底;以石英(折射率为1.43)为基底的周期性金银复合纳米阵列在退火前后阵列结构并无太大差异。这可能是由于在镀铬时,温度较高,铬晶格内原子缺陷较多,平均自由程变大,因而晶格内可以容纳一定量的金银原子。当镀金、银结束后,基底经历一个快速冷却的过程,虽然热力学上此种状态不稳定,但在动力学上,金、银原子的析出是比较缓慢的,因此快速冷却将高温时的状态保留下来,能够使金和银较均匀地镀在铬层上。当基底在一定温度下退火一段时间后,该系统向热力学稳定态方向进行反应,慢慢由不平衡态转变为平衡态,即金、银与铬的结合发生一定程度的分离,金、银层表面张力降低使得其形状由三角形慢慢变成了类似于半球形。

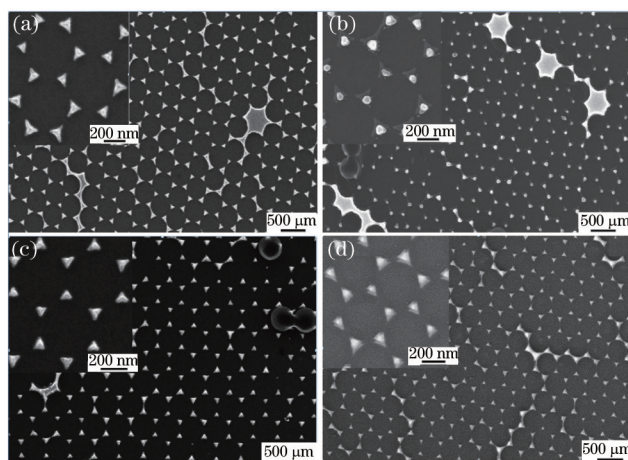


图5 不同基底时的金银复合纳米阵列的SEM图像

Fig.5 SEM images of the hybrid Au-Ag nanoparticle array on two different substrates

以 SiO_2 为主要成分的石英片基底在退火前虽然和玻璃基底上形成的金、银阵列结构相似,但是它们的微观过程不同,金、银与铬之间形成的是金属键,而在 SiO_2 基底上,由于基底上存在着一定的裸露的 $\text{Si}-\text{O}$ 键,高温下与银发生键合,形成了 $\text{Ag}-\text{O}$ 之间的共价键,相较于前面的 $\text{Cr}-\text{Ag}$ 的金属键键能要大,结合要更稳定。在继续进行退火处理时, $\text{Ag}-\text{O}$ 键比较稳定,不会被破坏,因此金银层不会有太多的变形。

5 结 论

以石英及不同型号的玻片基底为研究对象,分析了基底折射率对金银复合周期三角形纳米阵列的影响。采用DDA数值计算方法来研究复合纳米阵列的折射率灵敏度和品质因子。计算结果表明,不同折射率基底的纳米阵列的折射率灵敏度和品质因子存在差异,其中折射率为1.43的石英和折射率为1.68的SF5玻片作为基底时,复合纳米阵列具备较优异的折射率灵敏度和品质因子。折射率为1.43的石英和折射率为1.68的SF5玻片作为基底,在基底上用纳米球刻蚀法制备复合纳米阵列。实验结果表明,这两种阵列形貌都比较完整规则,但SF5玻片基底的阵列在退火前后形貌发生比较大的差异,而石英基底的阵列基本保持不变。

参 考 文 献

- 1 A J Haes, R P V Duyne. Nanoscale optical biosensors based on localization surface plasmon resonance spectroscopy[C]. SPIE, 2003: 47-58.
- 2 A J Haes, L Chang, W L Klein, *et al.*. Detection of a biomarker for Alzheimers disease from synthetic and clinical

- samples using a nanoscale optical biosensor[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(7): 2264–2271.
- 3 S L Zhu, Y Q Fu. Hybridization of localized surface plasmon resonance–based Au–Ag nanoparticles[J]. *Biomed Microdevices*, 2009, 11(3): 579–583.
- 4 Zou Weibo, Zhou Jun, Zhang Haopeng, *et al.*. Optical scattering properties of bimetallic nanodisk dimers[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(11): 1106001.
邹伟博, 周 骏, 张昊鹏, 等. 复合金属纳米盘二聚物的散射特性[J]. *中国激光*, 2013, 40(11): 1106001.
- 5 Yang Wenxu, Song Hongfei, Lei Jianguo. Numerical study on transmission enhancement of metallic nanohole array[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(3): 033101.
杨文旭, 宋鸿飞, 雷建国. 金属纳米孔阵列透射增强的数值研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(3): 033101.
- 6 Yi Chenlin, Liu Jun, Liu Hui, *et al.*. Enhanced optical transmission through the periodic arrays of fish–shaped metallic nano structure[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 053101.
易陈林, 刘 珺, 刘 辉, 等. 周期性鱼形孔阵列金属微纳结构的增强光透射特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 053101.
- 7 E Moreno, D Erni, C Hafner, *et al.*. Multiple multipole method with automatic multipole setting applied to the simulation of surface plasmons in metallic nanostructures[J]. *J Opt Soc Am A*, 2002, 19(1): 101.
- 8 G Barbillon, J L Bijeon, J Plain, *et al.*. Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance[J]. *Surface Science*, 2007, 601(21): 5057–5061.
- 9 G A Derose, L Zhu, J K S Poon, *et al.*. Periodic sub–wavelength electron beam lithography defined photonic crystals for mode control in semiconductor lasers[J]. *Microelectron. Engineering*, 2008, 85(5–6): 758–760.
- 10 G M Wallraff, W D Hinsberg. Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features[J]. *Chemistry Reviews*, 1999, 99(7): 1801.
- 11 G H Jeong, J K Park, K K Lee, *et al.*. Fabrication of low–cost mold and nanoimprint lithography using polystyrene nanosphere [J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(1): 51–55.
- 12 V Canpean, S Astilean, J T Petrisor, *et al.*. Convective assembly of two dimensional nanosphere lithographic masks[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(21): 1834–1836.
- 13 M D Malinsky, K L Kelly, G C Schatz, *et al.*. Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self–assembled monolayers[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(7): 1471–1482.
- 14 J Liu, H Y Cai, L Q Kong, *et al.*. Effect of chromium interlayer thickness on optical properties of Au–Ag nanoparticles array[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014: 650359.
- 15 S L Huang, L Q Kong, C J Zhang, *et al.*. Effect of chromium interlayer deposition on periodic silver nanoparticle array structure fabricated by nanosphere lithography[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 375(33): 3012–3016.
- 16 Tan Tianya, Huang Jianbing, Zhan Meiqiong, *et al.*. Design and error analysis of 1064 nm, 532 nm frequency–doubled antireflection coating for LBO[J]. *Chinese J Lasers*, 2006, 33(2): 242–247.
谭天亚, 黄建兵, 占美琼, 等. LBO 晶体上 1064 nm, 532 nm 二倍频增透膜的设计及误差分析[J]. *中国激光*, 2006, 33(2): 242–247.
- 17 S L Zhu, C L Du, Y Q Fu. Localized surface plasmon resonance–based hybrid Au–Ag nanoparticles for detection of *Staphylococcus aureus* enterotoxin B[J]. *Optical Materials*, 2009, 31(11): 1608–1613.
- 18 L J Sherry, S H Chang, G C Schatz, *et al.*. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(10): 2034–2038.
- 19 Luo Tingjun, Wan Lingyu, Huang Jiqin, *et al.*. Shape optimization and analysis of sensing properties of localized surface plasmon resonances for triangle metal nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(5): 0524002.
罗庭军, 万玲玉, 黄继钦, 等. 三角形金属纳米结构的局域表面等离子共振传感特性与优化分析[J]. *光学学报*, 2013, 33(5): 0524002.

栏目编辑: 张浩佳