

金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构的 LSPR 特性

李伟**, 刘超*, 吕靖薇, 刘昭廷, 汪发美

东北石油大学电子科学学院, 黑龙江 大庆 163318

摘要 对金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列的消光特性及电场分布进行了仿真研究。研究表明,随着石墨烯原子层数的增加,偶极子共振峰强度逐渐增大;改变二层板的结构和石墨烯的厚度,偶极子共振峰峰位由 660 nm 蓝移到 510 nm;外界介质折射率对 LSPR 的共振峰有着显著的影响;当折射率固定时,石墨烯柱与金属 Ag 板的底角及石墨烯柱与 SiO₂ 板的顶角处的电场增强现象较为强烈。

关键词 表面光学; 消光特性; 表面等离子体共振; 电场分布

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.082401

LSPR Properties of Metal-Compound-Graphene Composite Nanoarray Structure

Li Wei**, Liu Chao*, Lü Jingwei, Liu Zhaoting, Wang Famei

College of Electronics Science, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China

Abstract The extinction property and electric field distribution of the metal-compound-graphene composite nanoarray are simulated. The research results show that the dipole resonance peak intensity gradually increases with the increase of the atomic layer number of graphene. The dipole resonance peak position is blue-shifted from 680 nm to 500 nm when the two laminate structures and the graphene thickness are changed. The refractive index of external media has a significant influence on the resonance peak of LSPR. When the refractive index is fixed, the electric fields at the base angle between graphene column and metal Ag board and at the apex angle between graphene column and SiO₂ board are strongly enhanced.

Key words optics at surfaces; extinction characteristics; surface plasmon resonance; electric field distribution

OCIS codes 240.6680; 240.6690; 240.6695; 240.6700

1 引言

局域表面等离子体共振(LSPR)是光与金属表面电子疏密波相互作用所产生的一种光学现象^[1-8]。LSPR对外界介质折射率的微小变化极其敏感且易于微型化,在生物医学、环境污染防治、食品安全等领域中都展现出巨大的应用潜力,受到了研究者的密切关注^[9-13]。在诸多不同种类金属纳米球壳结构中,金、银等贵金属内外表面等离子体相互作用,具有丰富的共振模式。对单纯金属纳米颗粒 LSPR 的研究已经十分广泛^[14-22]。但是金属纳米核壳的介电常数难以改变,操作波长的调谐存在很大的挑战,需要探

索新的有源光学材料以促进 LSPR 的激发^[23-25]。

本文设计了一种金属/化合物/石墨烯复合新型纳米阵列结构模型,对其消光特性及电场分布进行了仿真研究,考察了金属/化合物基底和石墨烯纳米阵列尺寸对 LSPR 峰位和强度的影响,研究了不同基底厚度比条件下复合纳米阵列的电场分布规律及其物理本质。

2 金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构模型

基于 Matlab 软件设计了一种金属/化合物基底

收稿日期: 2018-01-16; 修回日期: 2018-02-09; 录用日期: 2018-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(51474069, 51374072, 51101027)、国家科技重大专项(2011ZX05020-006)、黑龙江省新世纪优秀人才支持计划(1253-NCET-002)

* E-mail: 54648139@qq.com; ** E-mail: liwei20032651@163.com

的复合纳米阵列结构模型。在该结构模型中,上层8根立柱(圆柱体)的半径 $R = 4$ nm,双排排列于双层基底上表面中央,立柱的横向间距 $m = 2$ nm,纵向间距 $n = 3$ nm,长方形双层基底长 $c = 50$ nm,宽 $d = 30$ nm,双层基底和8根立柱的高度可以任意调节,复合纳米阵列模型如图1所示。

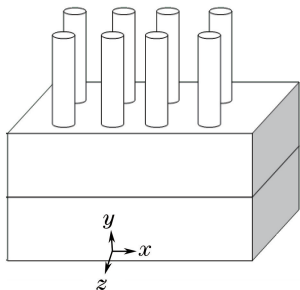


图1 金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列模型

Fig. 1 Structural diagram of metal-compound-graphene composite nanoarray

在该基底中填充金属、化合物材料及石墨烯涂层,研究不同情况下金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构的LSPR特性。在仿真中,1 nm厚的石墨烯被认为是3个石墨烯单层膜的组合^[26-27]。这里所用计算模型的入射光为平面波,波矢方向平行于 y 轴,偏振方向平行于 x 轴。

3 结果与讨论

3.1 不同厚度石墨烯涂层下Ag/Au/石墨烯阵列复合纳米结构的消光特性

在金属/石墨烯复合纳米阵列结构模型中,下层金属基底为Au和Ag,上层镀8根石墨烯阵列,基底金的厚度为5 nm,银的厚度为20 nm。当石墨烯的原子层数为1(0.334 nm)、10(3.340 nm)、20(6.680 nm)和30(10.020 nm)时,复合纳米结构在外界介质折射率为 $n = 1.35$ 条件下的消光光谱如图2所示。由图2可知,随着石墨烯原子层数的增加,偶极子共振峰和四级共振峰的强度增大并伴随微小的红移,石墨烯原子层数的增加对两层金属基底的消光效应有增强效果。

3.2 不同厚度石墨烯涂层下金属/化合物/石墨烯阵列复合纳米结构的消光特性

根据不同厚度石墨烯涂层下金属/化合物/石墨烯基底-8根柱纳米结构模型,将金属/化合物/石墨烯阵列复合纳米结构模型中上层基底的材料由金属替换成无机化合物 SiO_2 ,利用离散偶极近似法(DDA)软件进一步探讨石墨烯涂层厚度对整体消

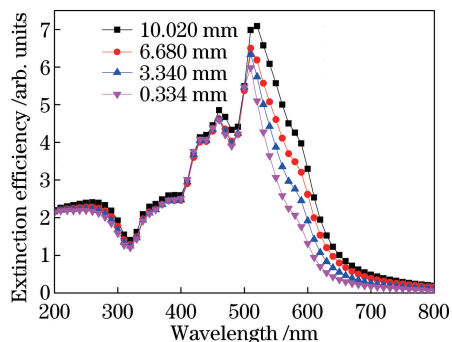


图2 不同厚度石墨烯涂层下Ag/Au/石墨烯复合纳米阵列的消光光谱

Fig. 2 Extinction spectra of Ag-Au-graphene composite nanoarrays under different graphene coating thicknesses

光特性的影响。其中, SiO_2 厚度(H_{SiO_2})为5 nm,Ag厚度(H_{Ag})为20 nm,在保证外界介质折射率为 $n = 1.35$ 条件下,改变8个石墨烯柱的原子层数,分别由1、10、20层增长到30层(每层厚度为0.334 nm),其消光特性曲线变化如图3所示。

由图3可知,随着石墨烯原子层数的增加,偶极子共振峰强度逐渐增大(略低于双金属板时),且表面等离子体共振峰发生红移。Maurer等^[28]通过研究金属/石墨烯/金属阵列复合纳米结构的光学特性,发现其等离子体共振吸收峰的峰位在500 nm左右,而所提的金属/化合物/石墨烯阵列复合纳米结构有多个共振吸收峰。因此,石墨烯涂层厚度的改变对金属/化合物/石墨烯阵列复合纳米结构的LSPR特性有显著影响,通过调控石墨烯厚度可有效优化和调整纳米复合结构的共振特性。

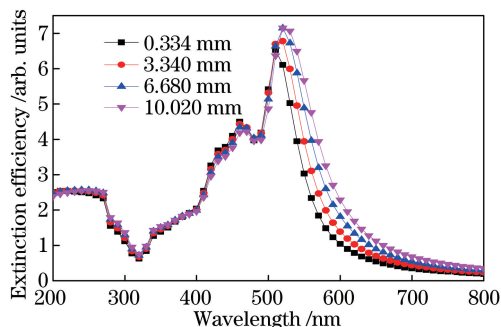


图3 不同厚度石墨烯涂层下金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列的消光光谱

Fig. 3 Extinction spectra of metal-compound-graphene composite nanoarray structures under different graphene coating thicknesses

3.3 不同金属/化合物厚度比条件下金属/化合物/石墨烯阵列复合纳米结构的消光特性

保持石墨烯为10层原子(3.340 nm)不变,设置 SiO_2 层厚度为5 nm,改变Ag层的厚度,对LSPR

峰位进行调控,结果如表 1 所示。当 Ag/SiO₂ 的厚度比 R 改变时,银与化合物之间存在电子迁移,随着银层增厚,银表面电子密度逐渐降低,模型整体消光能力逐渐增强。偶极子共振峰以及四级共振峰的峰位强度明显增强且发生蓝移,其中偶极子共振峰的峰位由 660 nm 蓝移到 510 nm,如图 4 所示。

表 1 当石墨烯柱高度为 3.340 nm, SiO₂ 层厚度为 5 nm 时,不同 R 下的纳米阵列共振峰峰位

Table 1 Resonance peak positions of nanoarrays under different R when graphene column height is 3.340 nm and SiO₂ layer thickness is 5 nm

R	Dipole resonance		Quadrupole resonance	
	peak /nm		peak /nm	
1:1	600			
2:1	560		470	
3:1	530		460	
4:1	520		460	
5:1	510		460	
6:1	510		460	

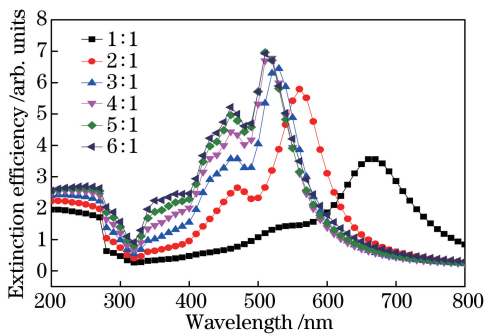


图 4 不同 R 下 Ag/SiO₂/石墨烯复合纳米阵列结构的消光光谱

Fig. 4 Extinction spectra of Ag-SiO₂-graphene composite nanoarray structures under different R

3.4 不同外界介质折射率条件下金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构的消光特性

当 Ag 厚度为 30 nm, SiO₂ 厚度为 5 nm, 8 根石墨烯柱柱高为 3.340 nm 时,不同外界介质折射率下的消光光谱图如图 5 所示。由图 5 可知,当外界介质折射率从 1.15 变化至 2.35 时,Ag/SiO₂/石墨烯的共振峰向长波长方向移动,且 LSPR 偶极子峰强度随外界介质折射率的增加而增加。随着外界介质折射率的增大,波长 280 nm 处的共振峰强度没有发生明显变化,波长 420 nm 处的共振峰横向模式强度逐渐增大,纵向模式光谱亦发生明显的红移。当介质折射率从 1.15 变化到 2.35 时,模式从 460 nm 红移至 800 nm,而等离子体共振模式 $|\omega^\pm\rangle$ 模式从 420 nm 红移至 690 nm,等离子体共振模式

$|\omega^\pm\rangle$ 模式从 420 nm 红移至 640 nm。伴随着介质周围折射率的增大,三种对称耦合能量模式 $|\omega^\pm\rangle$ 、 $|\omega^\pm\rangle$ 、 $|\omega^\pm\rangle$ 均发生红移,表明外界介质折射率对 LSPR 共振峰有显著的影响。

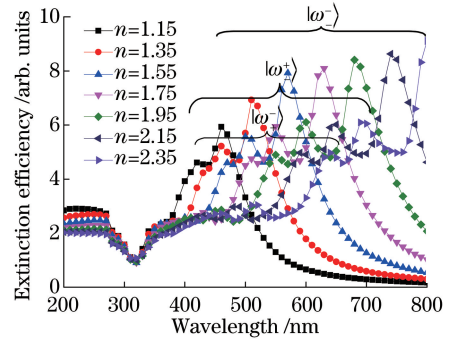


图 5 不同外界介质折射率条件下 Ag/SiO₂/石墨烯复合纳米阵列结构的消光光谱

Fig. 5 Extinction spectra of Ag-SiO₂-graphene composite nanoarray structures under different refractive indexes of external media

3.5 金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构的电场增强轮廓

图 6 所示为 Ag/SiO₂/石墨烯复合纳米阵列结构在等离子体共振波长为 470 nm 下的电场增强轮廓图。其中,Ag 层厚度为 20 nm, SiO₂ 层厚度为 5 nm, 8 根石墨烯柱高度为 10.020 nm, 外界介质折射率为 1.35, 且石墨烯纳米棒长轴方向平行于 y 轴。由图 6 可知,电场的增强主要位于石墨烯柱与 Ag 层的底角、SiO₂ 层的顶角处,这是因为入射光波经过石墨烯纳米棒发生散射后,与覆盖着 SiO₂ 的 Ag 基底表面等离子体模式相互耦合,引起较为强烈的电场增强现象。

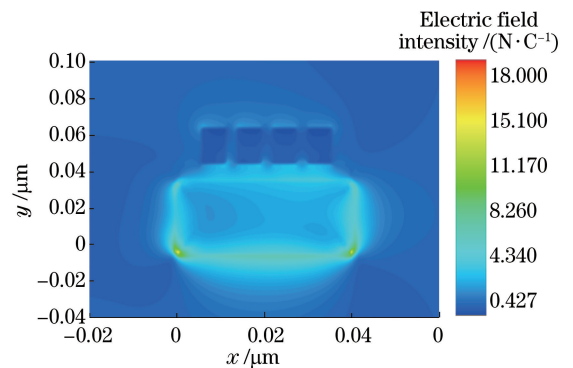


图 6 等离子体共振波长为 470 nm 时 Ag/SiO₂ 基底上石墨烯纳米棒阵列的电场增强轮廓图

Fig. 6 Profiles of electric field enhancement of graphene nanorod array on Ag/SiO₂ substrate when plasma resonance wavelength is 470 nm

4 结 论

利用 DDA 软件研究了金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构的 LSPR 消光特性,分析了石墨烯涂层厚度、金属/化合物厚度比和外界介质折射率对消光光谱的影响。

对于金属/化合物/石墨烯复合纳米阵列结构,中间层材料及其厚度对消光光谱有显著影响;当双层基底厚度比为 1:1 时,双金属基底的消光强度比金属/化合物的消光强度大;在相同外界介质条件下,金属/化合物(Ag/SiO₂)基底情况下的峰位偏移比双金属基底(Ag/Au)情况下的峰位偏移明显;当改变外界介质折射率时,复合纳米阵列的消光光谱随外界介质折射率的增大而发生红移,偶极子共振峰强度随外界介质折射率的增大而增大,峰位由 460 nm 红移至 800 nm;四级共振峰和八级共振峰的强度也随着外界介质折射率的增大而增大,并伴随有整体红移现象,其中四级共振峰峰位由 420 nm 红移至 690 nm。

参 考 文 献

- [1] Monzón-Hernández D, Villatoro J. High resolution refractive index sensing by means of a multiple-peak surface plasmon resonance optical fiber sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 115(1): 227-231.
- [2] Shao L Y, Shevchenko Y, Albert J. Intrinsic temperature sensitivity of tilted fiber Bragg grating based surface plasmon resonance sensors [J]. *Optics Express*, 2010, 18(11): 11465-11471.
- [3] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [4] Knight M W, Halas N J. Nanoshells to nanoeegs to nanocups: Optical properties of reduced symmetry core-shell nanoparticles beyond the quasistatic limit [J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10: 119-125.
- [5] Wu D J, Jiang S M, Liu X J. Tunable Fano resonances in three-layered bimetallic Au and Ag nanoshell [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(48): 23797-23801.
- [6] Kahane S V, Sudarsan V, Mahamuni S. A study of charge transfer mechanism and optical properties of Au-CdS core-shell nanocrystals [J]. *Journal of*

Luminescence, 2014, 147: 353-357.

- [7] Zhang M, Lü J W, Liu Z T, *et al.* Surface plasmon resonance properties of silver nanosphere arrays [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(8): 081601.
张明, 吕靖薇, 刘昭廷, 等. 银纳米球阵列的表面等离子体共振特性 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(8): 081601.
- [8] Zhu J, Ren Y J. The effect of negative curvature on the plasmonic coupling of concentric core-shell metallic nanostructures [J]. *Plasmonics*, 2014, 9(5): 1077-1084.
- [9] Yuan Y Q, Hu D, Li H, *et al.* Theoretical investigations for surface plasmon resonance based optical fiber tip sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 757-760.
- [10] Tu M H, Sun T, Grattan K T V. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fiber surface plasmon resonance-based sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 164(1): 43-53.
- [11] Takahata R, Yamazoe S, Koyasu K, *et al.* Surface plasmon resonance in gold ultrathin nanorods and nanowires [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2014, 136(24): 8489-8491.
- [12] Fan X M, Zou W J, Gu R A, *et al.* Preparation of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles and their surface-enhanced Raman spectra [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(1): 130-134.
范晓敏, 邹文君, 顾仁傲, 等. Au@SiO₂ 核壳纳米粒子的制备及其表面增强拉曼光谱 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(1): 130-134.
- [13] Fu G J, Zhang J P, Lü J W, *et al.* Fano resonance properties of Au-interlayer-Ag multilayer nanoshells [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2017, 40(1): 8-13.
付光杰, 张敬萍, 吕靖薇, 等. Au-中间层-Ag 纳米核壳的法诺共振特性研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2017, 40(1): 8-13.
- [14] Zhang X F, Zhang L M, Fan Q F, *et al.* Tunable localized surface plasmon resonance of gold nanoshell particle [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(9): 0910001.
张兴坊, 张腊梅, 范群芳, 等. 金纳米球壳结构局域表面等离子体共振调谐特性 [J]. *中国激光*, 2011, 38(9): 0910001.
- [15] Qin X J, Guo Y N, Xue W R. Numerical simulation of a surface plasmonic waveguide with double parallel columniform metallic nanorods coated with gain

- medium [J]. Chinese Journal of 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.
- [16] Cortie M, Ford M. A plasmon-induced current loop in gold semi-shells [J]. Nanotechnology, 2007, 18(23): 5704-5706.
- [17] Zhang J P, Fu G J, Lü J W, *et al.* Optical properties of symmetry-breaking Au-ITO-Ag multilayer nanoshells [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2017, 40(3): 46-51.
- 张敬萍, 付光杰, 吕靖薇, 等. 对称性破缺 Au-ITO-Ag 纳米核壳的光学特性研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(3): 46-51.
- [18] Zhao D E, Zhao Y S. Research on SPR sensors using theoretical simulation [J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2008(3): 265-268.
- 赵冬娥, 赵豫妹. 表面等离子体共振传感理论仿真研究[J]. 测试技术学报, 2008(3): 265-268.
- [19] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 54(1/2): 3-15.
- [20] Yuan Y Q, Hu D, Hua L, *et al.* Theoretical investigations for surface plasmon resonance based optical fiber tip sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188: 757-760.
- [21] He B L, Xiong L. Research progress in effect of metal surface nanocrystallization on material properties [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2016, 39(2): 116-120.
- 何柏林, 熊磊. 金属表面纳米化及其对材料性能影响的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2016, 39(2): 116-120.
- [22] Mu H W, Wang H J, Wang Q, *et al.* Research on theoretical simulation of SPR [J]. Optical Instruments, 2011, 33(2): 1-6.
- 牟海维, 王宏瑾, 王强, 等. 表面等离子体共振理论仿真研究[J]. 光学仪器, 2011, 33(2): 1-6.
- [23] Bi W H, Ma J Y, Yang K L, *et al.* Graphene-based optical fiber and its applications [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(4): 040002.
- 毕卫红, 马敬云, 杨凯丽, 等. 石墨烯光纤及其应用[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(4): 040002.
- [24] Wan P, Yang C H. Properties of graphene TE mode surface plasmons and surface plasmon waveguides [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(11): 1124002.
- 万鹏, 杨翠红. 石墨烯 TE 模表面等离子体波和表面等离子体波导的特性[J]. 光学学报, 2017, 37(11): 1124002.
- [25] Huang M, Gu C S, Sun B, *et al.* Refractive index sensor based on tilted-fiber Bragg grating coated with graphene [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(12): 1210001.
- 黄梦, 顾昌晟, 孙兵, 等. 基于石墨烯涂覆倾斜光纤光栅的折射率传感[J]. 中国激光, 2017, 44(12): 1210001.
- [26] Kravets V G, Grigorenko A N, Nair R R, *et al.* Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van hove peak in absorption [J]. Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics, 2010, 81(15): 155413.
- [27] Amendola V. Surface plasmon resonance of silver and gold nanoparticles in the proximity of graphene studied using the discrete dipole approximation method [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18: 2230-2241.
- [28] Maurer T, Nicolas R, Lévêque G, *et al.* Enhancing LSPR sensitivity of Au gratings through graphene coupling to Au film [J]. Plasmonics, 2014, 9(3): 507-512.