

文章编号 : 0253-2239(2002)11-1392-04

Au-Au₂S 复合纳米球壳微粒的空腔谐振及参量讨论^{*}

宋 岩¹⁾ 席 聪²⁾ 陈光德¹⁾ 刁佳杰¹⁾ 景 轩²⁾

(1), 西安交通大学应用物理系, 西安 710049
(2), 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

摘要: Au-Au₂S 复合纳米球壳微粒(金纳米球壳), 是一种新型复合结构的纳米微粒, 其结构为纳米级的 Au₂S 介质球外包裹了一层几个纳米厚的黄金球壳。这种复合纳米球壳微粒可以被抽象为球型谐振腔。报道了它的空腔谐振吸收的实验结果, 并且运用经典理论结合介观结构特性, 讨论了有关 Au-Au₂S 复合纳米球壳微粒空腔谐振吸收的一些重要参量, 其中包括谐振吸收波长、品质因数、谐振能量等。另外, 还讨论了金球壳的厚度对这些重要参量的影响。

关键词: 复合纳米球壳微粒; 球型谐振腔; 谐振能量; 趋肤深度; 透射耦合; 金薄膜; 品质因数

中图分类号: TN815 文献标识码: A

1 引 言

目前金属-半导体纳米粒子在光学和半导体器件等领域显示出巨大的应用前景, 并大大促进了这些领域研究活动的发展^[1-3], 其中与固体金属粒子的基础光学属性相关的研究目前也有了重大的进展^[4]。最近美国科学家制成了一种结构奇特的新型金属-半导体纳米微粒——金纳米球壳微粒。它是在纳米级 Au₂S 介质球核外包裹了一层厚度为几个纳米的黄金薄膜而形成的复合结构纳米微粒, 它的这种独特的结构为它带来了许多新的性能, 其中最特殊的便是它的几何可调光学特性。例如, 这种金纳米球壳微粒的等离子吸收决定于壳厚度与核半径的比值, 在制备过程中, 可以观测到它的吸收波长先红移再蓝移的现象。这种几何可调的等离子谐振对周围环境非常敏感, 可以用来制成光敏探测器^[5]。金纳米球壳微粒的结构如图 1 所示。

图 1(a)所示的是透射电镜(JEM-200CX 型 TEM)所拍摄的金纳米球壳微粒图片, 从图可见, 该粒子为包层结构, 内核为介质, 外壳为金属。由于其结构的特殊性, 金纳米球壳显示出与其他纳米微粒不同的性质。目前, 科学家们在等离子模型的前提下, 对复合金纳米球壳微粒的线性光学特性、红外消光特性以及超快电动力学特性等性质已作了很多研

究^[5-8]。其中 Averitt 等发现金纳米球壳的等离子谐振的几何可调性是由其核半径和总体半径比率所决定的, 对于 Au-Au₂S 的纳米球壳微粒而言, 该比率的范围为 0.6~0.9, 因此其等离子谐振的波长调节范围为 600 nm 至 1000 nm 以上^[5]。等离子模型是成功的, 但还不够全面。

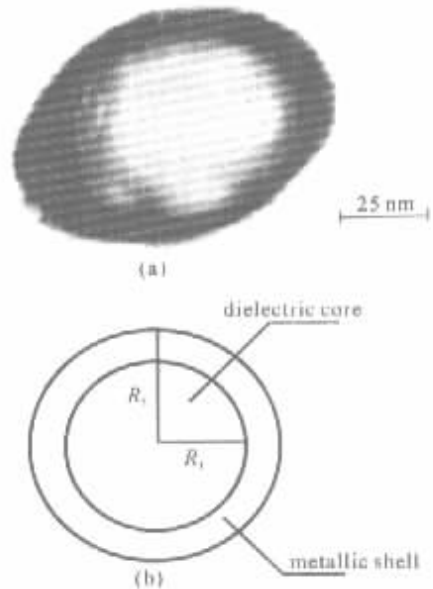


Fig.1 The structure of the gold-coated Au₂S nanoshell. (a) TEM electron diffraction micrograph of the nanoshell sample. (b) Ideal nanoshell geometry. R_1 and R_2 are the radii of the core and total particle

在本文中, 我们给出了一种新的金属纳米球壳谐振吸收模型——谐振腔吸收(CRA)。这种模型把金属纳米球壳视为一个纳米量级的球型电磁谐振

^{*} 国家自然科学基金(19874049)资助课题。

E-mail: sy_xjtu@sina.com

收稿日期: 2001-09-17; 收到修改稿日期: 2002-01-24

腔,应用经典电动力学理论并结合其介观结构特性讨论了金纳米球壳微粒的谐振腔吸收的谐振主模吸收波长、品质因数、谐振能量等重要参量以及金球壳的厚度对这些参量的影响。

2 实 验

HAuCl₄ 和 Na₂S 两种水溶液混合,就可以得到金纳米球壳微粒。第一次实验将 3 mM 黄色透明的 HAuCl₄ 溶液和 2 mM 无色透明的 Na₂S 溶液(要注意反应最好使用放置一、二天的 Na₂S 溶液,这样可以降低 HS⁻ 的活性,减少其对反应的影响)以 6:10 的体积比混合。在实验中,所有玻璃器皿都用铬酸清洗并用去离子水漂净。其初始的反应方程如下表示^[5]:



反应过程中,Au 和 S 形成了晶核并且长大,生成固体金纳米微粒和 Au-Au₂S 复合纳米球壳微粒,溶液的颜色变成棕黑色。12 小时之后,混合溶液将会形成黑色团絮。

本实验的反应过程由港东 WGZ-8 型紫外-可见分光光度计在 1:5 的稀释度下以 0.2 nm/s 的扫描速度进行测量。图 2 显示了在反应的末尾(60 min 后)时所探测到的混合溶液在 226.8 nm 处出现的紫外吸收谱线。

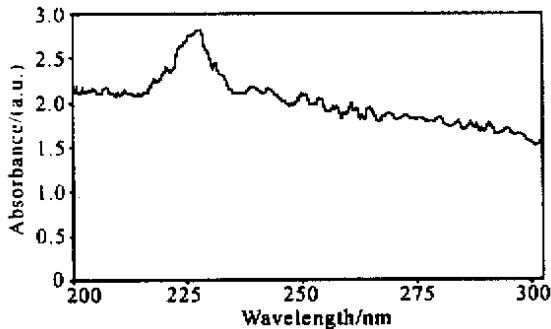


Fig.2 The ultraviolet spectrum of gold nanoshell with the scanning speed 0.2 nm/s at the end of reaction (after 60 min). The volume ratio of HAuCl₄ and Na₂S is 6:10, and dilution ratio is 1:5

第二次实验将 3 mM 的 HAuCl₄ 溶液和 2 mM 的 Na₂S 溶液以 7:10 的体积比混合。本实验的反应由港东 WGZ-8 型紫外-可见分光光度计以 1:10 的稀释度下以 1 nm/s 的扫描速度进行测量。图 3 显示出了在反应末尾时 210 nm 处出现的吸收波峰。

另外,通过透射电镜照片我们可以得到金纳米球壳微粒的尺寸分布,每张透射电镜照片大概能容

纳 100 个微粒,利用图像工具测量每个微粒的半径,得到微粒尺寸分布直方图,再由直方图确定其平均半径。当 3 mM 的 HAuCl₄ 溶液和 2 mM 的 Na₂S 溶液混合的体积比在 6:10 到 8:10 之间时,金纳米球壳微粒的平均半径在 40 nm 左右。对于不同的样本,其尺寸分布的标准误差约在 ±15% 到 ±25% 之间。

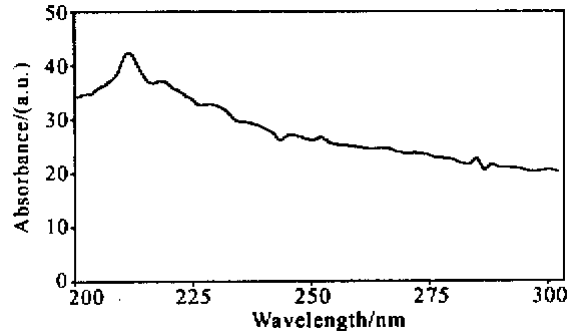


Fig.3 The ultraviolet spectrum of gold nanoshell with the scanning speed 1 nm/s at the end of the reaction (after 60 min). The volume ratio of HAuCl₄ and Na₂S is 7:10, and dilution ratio is 1:10

3 理论分析及参量讨论

金纳米球壳的等离子谐振发生在可见光的范围内,其谐振范围从 650 nm 到超过 1000 nm^[5],所以纳米球壳在紫外范围内的吸收波峰不是等离子谐振吸收。对于金纳米球壳这种在紫外范围的吸收波峰的解释就是:空腔谐振吸收(CRA)。根据经典电磁理论,球形谐振腔的特征方程为贝塞尔方程,具体形式如下:

TE 模式:

$$J_{l+1/2} \left(\frac{\omega_e}{c} \sqrt{\epsilon} R_1 \right) = 0, \quad (1)$$

TM 模式:

$$J_{l+1/2} \left(\frac{\omega_m}{c} \sqrt{\epsilon} R_1 \right) = 0, \quad (2)$$

上式中 ω_e 和 ω_m 分别为 TE 波和 TM 波的角频率, ϵ 和 R_1 分别为球核的介电常数和半径。通过解(1)式和(2)式,可得到一系列 TE 和 TM 模式的谐振波长。纳米空腔谐振的主模是 TM₁₀₁,它具有最长的谐振波长以及最高的谐振能量。TM₁₀₁ 模式的波长由下式给出:

$$\lambda_{\text{SCR}} = \frac{\pi c \sqrt{\epsilon \mu}}{1.372} R_1, \quad (3)$$

其中 μ 是球核的磁导率,在我们的讨论中,假定 μ 为真空中的磁导率($\mu = 1$)。

我们利用 H_{nml} 和 E_{nml} 来表示金纳米球壳空腔 TE(r, φ, θ) 和 TM(r, φ, θ) 波的不同模式。随着参量 l 和 n 的增加, 空腔谐振的波长逐渐缩短, 其次序依次为 E_{101} 、 E_{201} 、 H_{101} 。当参量 l 和 n 很大时, 相近谐振波的波长差非常小。在通常情况下谐振由很多模式混合在一起, 很难区分开来, 并且当谐振波长变小时, 金纳米球壳空腔谐振的谐振能量也会逐渐削减。所以, 值得讨论的只有 H_{101} 、 H_{201} 和 E_{101} 这几种模式。

3.1 谐振波长

金纳米球壳空腔谐振的主模是 H_{101} 模式, 其内核介电常数 $\epsilon = 5.44$ 可通过使用实验表达式 $\epsilon^2 E_g = 77$ 来确定(其中 E_g 是 Au_2S 的禁带值, $E_g = 2.6$ eV)。将 $\epsilon = 5.44$ 代入(3)式, 可得出金纳米球壳空腔谐振波长的表达式:

$$\lambda_{\max} = 5.289 R_1. \quad (4)$$

根据(4)式, 当 R_1 足够大时, 谐振波长可以变得很长。当 Au_2S 内核的半径在 20 nm 到 210 nm 的范围内变化时, 其谐振波长在从 100 nm 到超过 1000 nm 的范围内相应变化。图 2 和图 3 的吸收波峰可由(4)式来解释。我们所用的化学方法制得的金纳米球壳微粒的球核半径大约为 40 nm, 对应的谐振波长的理论计算值约为 211.56 nm, 而实验值分别为 226.8 nm 和 211.0 nm, 可以看到实验值和理论计算符合得很好。第一次实验的吸收峰对应波长比第二次长, 这是由于第一次实验中 Na_2S 的比例高于第二次, 使得 Au_2S 内核更大所致。内核的介电常数也会影响空腔谐振的波长, $\lambda \propto (\epsilon)^{1/2}$ 。如果内核材料没有改变, 那么谐振频率的波长仅取决于内核的半径。这样, 谐振波长的控制就变得比较容易了, 空腔谐振的可调范围也就变得很宽了。

3.2 微型腔的因子

在传统观点中, 电磁波不能穿透金属。但是对于纳米谐振腔很薄的金属壳, 其厚度在金属的趋肤深度附近, 大部分电磁波完全可以透过金属壳, 所以这种纳米空腔的耦合方式是透射耦合。对于球形空腔谐振 (SCR) 来说, 金属壳的厚度是一个很重要的参量。它对球形空腔谐振的 Q 因子, 谐振线宽还有谐振能量都有影响。其主模 H_{101} 的 Q 因子由下式给出:

$$Q_{H_{101}} = \frac{R_1 \mu}{\delta \mu'} \left(1 + \frac{2}{7.51 R_1^2} \right), \quad (5)$$

这里的 R_1 和 μ 分别是电介质核心的球半径和磁导率; μ' 和 δ 分别表示了金属壳的磁导率和趋肤深度。

金属壳的趋肤深度通常由 $\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu' \sigma}$ 给出。其中的 f 和 σ 分别代表着电磁波的频率和金属壳的电阻系数。通常情况下, 金属的厚度比其趋肤深度要大得多。但是对于纳米空腔, 壳的厚度常常比趋肤深度小, 所以我们假设一个等效的趋肤深度 δ' , 它由 $\delta' = A(\delta - h) + h$ 给出。这里的 A 是等效深度系数, 它是一个对应于金属和介质的比例系数, h 是金属壳的厚度。 δ' 仅在金属壳的厚度小于趋肤深度时才用到。图 4 显示了 Q 因子随着金属壳的厚度变化的趋势($\delta = 2$ nm)。

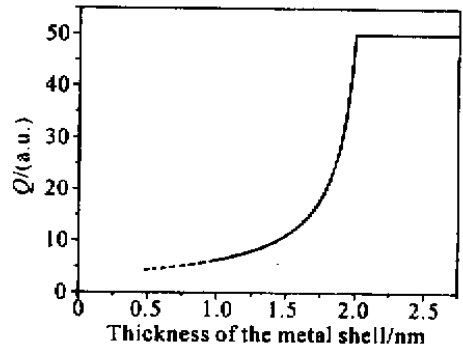


Fig.4 Dependence of the quality factor Q on the thickness of the metal shell ($\delta = 2$ nm)

3.3 谐振能量

由于纳米空腔的耦合方式是透射耦合, 因此金属壳的厚度影响透射电磁波的能量。外部能量和内部能量的联系式为: $E_i = E_o \exp(-h/\delta)$, 这里的 E_o 是电磁波在球壳外的能量, 当 h 小于趋肤深度时, δ 用等效的趋肤深度 δ' 来代替。当纳米空腔中仅存在磁场时, 可得到球形空腔谐振主模 H_{101} 的谐振能量表达式^[9]:

$$|E(\omega)|^2 = \frac{E_i^2}{(\omega - \omega_0) + [\omega_0(2Q)]^2}, \quad (6)$$

ω 和 ω_0 分别是电磁波的角频率和球形空腔谐振的谐振角频率, E_i 是透射进谐振腔的电磁波能量。实际中, 由于一些微扰, 谐振角频率会发生 $\Delta\omega$ 的偏移。 Q 因子影响谐振能量和和谐振波峰的线宽, 而 Q 因子又由金属壳的厚度来决定, 所以金属壳的厚度影响谐振能量。谐振能量在三种不同的金属壳厚度下对应于电磁波波长的分布图由图 5 中给出($\lambda_{SCR} = 500$ nm, $\delta = 2$ nm)。

另外, 微粒的尺寸分布会影响谐振吸收峰的线宽。球型谐振腔的 Q 因子比较大, 其谐振峰线宽应该比较窄。可是从图 2 和图 3 可以看到, 吸收峰很宽, 这是由微粒的尺寸分布造成的。由于微粒的尺寸分布在一定范围, 有 $\pm 15\%$ 到 $\pm 25\%$ 的标准差, 这

就直接导致了吸收峰的加宽。

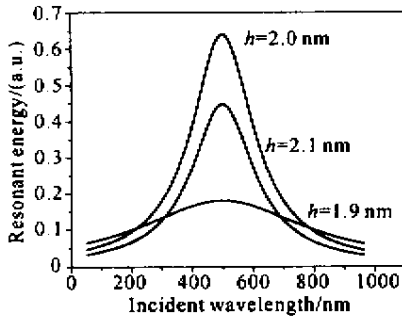


Fig.5 The resonant energy distribution map with incident electrodynamic wavelength for three different thicknesses of the metal shell ($\lambda_{SCR} = 500 \text{ nm}$, $\delta = 2 \text{ nm}$, $h = 2.1 \text{ nm}$, 2.0 nm , 1.9 nm)

总结 基于金纳米球壳微粒的结构特点,本文中提出了一种新的共振吸收模型——谐振腔模型。在这种谐振腔模型中,每个金纳米球壳微粒被等效为一个微型电磁谐振腔,金壳层就是这个谐振腔的金属腔壁,它采用一种独特的模式进行耦合——透射耦合模式。运用经典电磁理论便能得到在谐振腔模型下的共振波长,它是一种多模共振的形式。考虑到高阶共振波长能量小且不易区分,本文中只讨论了谐振腔共振中最显著的主模共振的情况。还讨论了金属纳米球壳谐振腔的谐振主模吸收波长、品质因数、谐振能量等重要参量以及金球壳的厚度以对这

些参量的影响。

参 考 文 献

- [1] Collier C P, Saykally R J, Shiang J J *et al.*. Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition. *Science*, 1997, **277**(5334):1978 ~ 1981
- [2] Ralph D C, Black C T, Tinkham M. Gate-voltage studies of discrete electronic states in aluminum nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(21):4087 ~ 4049
- [3] Landin L, Milloer M S, Pistol M E *et al.*. Optical studies of individual InAs quantum dots in GaAs: Few-particle effects. *Science*, 1998, **280**(5361):262 ~ 264
- [4] Klar T, Permer M, Grosse S *et al.*. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(19):4249 ~ 4252
- [5] Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Linear optical properties of gold nanoshells. *J. Opt. Soc. Am. (A)*, 1999, **16**(10):1824 ~ 1832
- [6] Oldenburg S J, Westcott S L, Averitt R D *et al.*. Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using nanoshell substrates. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(10):4729 ~ 4735
- [7] Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Ultrafast electron dynamics in gold nanoshells. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **58**(16):R10203 ~ R10206
- [8] Oldenburg S J, Hale G D, Jackson J B *et al.*. Light scattering from dipole and quadrupole nanoshell. *App. Phys. Lett.*, 1999, **75**(19):2897 ~ 2899
- [9] Diao J J, Chen G D. Optical properties of metal-coated nanoparticles. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2001, **30**(5):550 ~ 554 (in Chinese)

Au-Au₂S Nanoshell Cavity Resonance and Parameters Discussion

Song Yan¹⁾ Xi Cong²⁾ Chen Guangde¹⁾ Diao Jiajie¹⁾ Jing Xuan²⁾

(1), Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

(2), School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

(Received 17 September 2001 ; revised 24 January 2002)

Abstract : Au-Au₂S nanoshell consists of a nanometer-scale Au₂S dielectric core coated with a thin Au shell. The new electromagnetic resonant cavity properties of the gold nanoshell are discussed. The gold nanoshell is regarded as a nanometer electromagnetic resonant cavity, and the cavity resonance displays tunability controlled by the radii of the dielectric core. The main mode of nanocavity resonant absorption is obtained, it shows red-shift during the reaction of the gold nanoshells. The parameters of gold nanoshell cavity resonance such as resonant wavelength, energy and linewidth are discussed.

Key words : gold nanoshell ; sphere cavity resonator ; resonant energy ; skin effect depth ; transmission coupling ; gold film ; Q-factor