

文章编号: 0253-2239(2010)04-1092-04

金属复合纳米粒子的局域表面等离子体特性研究

刘娟意^{1,2} 杨 欢² 罗先刚² 马文英² 刘运林¹

(¹ 西南交通大学电磁场与微波技术研究所, 四川 成都 610031
² 中国科学院光电技术研究所微细加工光学技术国家重点实验室, 四川 成都 610209)

摘要 提出了一种在银层上面覆盖一层金的四棱台复合纳米结构。采用离散偶极子近似(DDA)方法, 针对光激发复合金属纳米粒子的局域表面等离子体共振(LSPR)进行研究, 讨论了四棱台纳米粒子金银复合结构在不同尺寸、不同混合比等条件下的消光特性及折射率灵敏度。计算结果显示, 在银层厚度为 50 nm 的四棱台纳米粒子上覆盖金层, 其折射率灵敏度不变。同时, 四棱台银纳米粒子厚度的增加会使其消光峰值波长蓝移。金材料比例的增加会使金银复合纳米结构的消光峰值波长红移。当金银复合结构的纳米粒子的厚度大于自由电子的平均自由程时, 其局域表面等离子体激发强度不发生变化。

关键词 等离子体共振; 复合纳米结构; 离散偶极子近似; 消光光谱

中图分类号 O539 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103004.1092

Investigation of Localized Surface Plasmons Resonance Properties of Metal Composition Nanoparticles

Liu Juanyi^{1,2} Yang Huan² Luo Xiangang² Ma Wenying² Liu Yunlin¹

(¹ *Electromagnetics Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031, China*
² *National Key Laboratory of Optical Technologies for Microfabrication, Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Science, Chengdu, Sichuan 610209, China*)

Abstract A type of quadrangular frustum pyramid composition nanostructure with silver in bottom layer and gold in top layer is investigated. Based on discrete dipole approximation, localized surface plasmon resonances of metal composition nanoparticles induced by optical excitation is investigated. A detail discussion is given on the extinction properties and the refractive index sensitivity of quadrangular frustum pyramid nanoparticles in different sizes, metal composition ratios and so on. The result of calculation shows that the refractive index sensitivities of quadrangular frustum pyramid composition nanoparticles with silver layer in 50 nm thickness keep the same value as increasing the thickness of gold layer. It is also observed that the peak wavelength blue shifts as increasing the thickness of quadrangular frustum pyramid nanoparticles and red shifts as increasing the Ag concentration in the composition nanoparticles with the same shape. Especially, if the thickness of quadrangular frustum pyramid nanoparticles with structure of gold adding to silver is more than the mean free path of conduction electrons, the excitation intensity of localized surface plasmon resonances won't change any more with increasing the thickness of added gold.

Key words plasmon resonances; composition nanoparticles; discrete dipole approximation; extinction spectrum

1 引 言

近年来, 纳米材料奇异的光学和电学等特性受到了人们广泛的关注^[1~3]。贵金属纳米粒子局域表

面等离子共振(LSPR)特性便是研究热点之一^[4]。当光照射到比其波长尺寸小得多的金属纳米结构上时, 便会在某一频率处产生 LSPR^[5], 表现在光谱上

收稿日期: 2009-04-29; **收到修改稿日期**: 2009-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(60736037)、湖南师范大学资助项目(QSQC0909)和低维量子结构与调控教育部重点实验室资助课题。

作者简介: 刘娟意(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米结构电磁特性方面的研究。E-mail: liujuanyi_2003@163.com

导师简介: 刘运林(1965—), 男, 博士生导师, 主要从事微带天线方面的研究。

E-mail: yunlinliu@swjtu.edu.cn(通信联系人)

就是在某一频率处出现强烈的光谱吸收带。LSPR 谱对纳米颗粒周围的介质环境十分敏感,因此在生物免疫实验、生物特异性识别等方面具有重要应用^[6]。基于 LSPR 的传感器具有成本低廉,携带方便,灵敏度高等优点。

金属纳米结构的形状及其组成材料对 LSPR 特性具有重要影响。目前,利用纳米球光刻(NSL)^[7]技术所制作的三角形纳米柱已得到广泛研究^[8]。平面内具有四个尖角的四棱台型金属纳米结构^[9]与传统的三角形纳米柱相比,具有更多的“热点”,可产生更强的局域电场,因而,具有更高的探测灵敏度^[10]。同时,四棱台纳米粒子具有更大的比表面积(表面积与体积之比),因此,其表面能吸附更多的生物分子,探测灵敏度进一步增大。在组成材料方面,银材料和金材料具有各自的特点。同一形状下,银纳米粒子与金纳米粒子相比,银纳米粒子的消光及折射率灵敏度特性更具优势,而金纳米粒子表面不易被氧化,具有更强的与生物分子的结合能力和更好的生化稳定性。

本文提出了一种四棱台金银复合纳米结构。这种四棱台纳米粒子包含两层,下层和上层分别为银材料和金材料,充分发挥了金和银各自的优势。采用离散偶极子近似(DDA)的方法,从理论上分析了金银不同比例对四棱台纳米粒子的消光及传感灵敏度特性的影响。

2 LSPR 原理及 DDA 计算方法

LSPR 是金属纳米结构中自由电子的共振现象,其共振条件为^[11]

$$[\epsilon_r(\lambda) + \chi\epsilon_{\text{out}}]^2 = 0, \quad (1)$$

式中 ϵ_r 为金属纳米粒子介电常数的实部, ϵ_{out} 为环境介质的介电常数, λ 是入射光波长, χ 表示粒子的形状。

由 Drude 模型^[12]及共振条件可得

$$\lambda = \lambda_p \sqrt{\chi\epsilon_{\text{out}} + 1} \approx \sqrt{\chi} \lambda_p n_{\text{out}}, \quad (2)$$

式中 $\lambda_p = (2\pi c)/\omega_p$, ω_p 是金属的共振频率, n_{out} 为环境的折射率。

对(2)式进行求导得

$$\frac{d\lambda}{dn_{\text{out}}} \propto \sqrt{\chi} \lambda_p. \quad (3)$$

因此,在一定的形状(χ)下,材料(λ_p)是影响纳米粒子折射率灵敏度的主要因素。

以上只是给出了 LSPR 谱的定性说明,定量的求解需要使用一些数值计算方法,如时域有限差分

(FDTD)、离散偶极近似(DDA)等。DDA 是一种可对任意形状及尺寸的粒子的吸收、散射及消光性质进行计算的数值方法^[13]。使用其计算所得到的消光光谱与实验测得的紫外-可见光谱相结合,已成为目前认识纳米粒子的光学特性的重要工具之一。DDA 方法将该粒子视为 N 个可极化点的立方晶格构成的集合体。消光效率可由以下方程式求得为

$$Q_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{\text{loc},j}^* \cdot \mathbf{P}_j), \quad (4)$$

式中 E_0 为入射光场的振幅, k 为入射波矢, $\mathbf{E}_{\text{loc},j}^*$ 为入射光电场及其它偶极子在点 j 处所形成的偶极场, \mathbf{P}_j 为点 j 处的元素与局域电场相互作用下的感生极化强度。利用修改后的 DDA 计算程序 DDSCAT7.0^[14]对消光光谱进行计算。

3 数值模拟结果与讨论

四棱台金银复合纳米结构的模型如图 1 所示,棱台底面正方形,底面对角线长为 120 nm,棱边与底面的夹角为 60° 。分别对高度在 20~70 nm 之间的银纳米粒子,以及银层高度为 20 nm 和 50 nm,金层厚度在 0~30 nm 之间的复合纳米粒子的消光谱进行了计算。计算中使用的金银材料的介电常数来自于 Palik^[15]。金银复合结构的等效介电常数为

$$\epsilon_{\text{total}} = x_{\text{Ag}}\epsilon_{\text{Ag}}(\omega) + (1 - x_{\text{Ag}})\epsilon_{\text{Au}}(\omega), \quad (5)$$

式中 x_{Ag} 为银的体积分数^[16]。

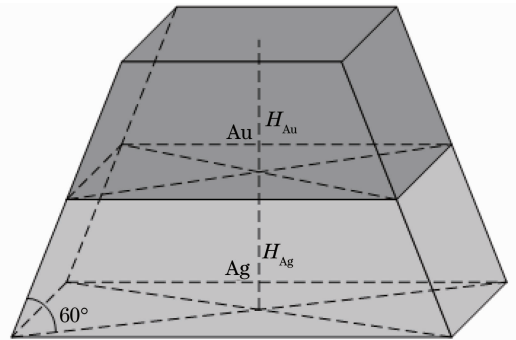


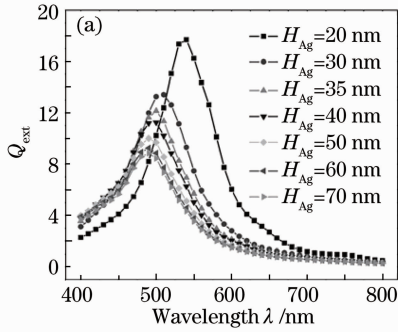
图 1 四棱台金银复合纳米结构

Fig. 1 Quadrangular frustum pyramid gold-silver composition nanostructure

3.1 单一材料的银纳米粒子

高度分别为 20, 30, ..., 70 nm 的四棱台银纳米结构,随棱台高度的增加,其消光峰值波长蓝移,消光效率逐渐降低如图 2(a)所示,同时伴随着折射率灵敏度的减小如图 2(b)所示,其中 RIU 表示折射率的单位。当高度增加到 50 nm 时,峰值的位置和折射率灵敏度都不再发生变化。这是因为金属银的电子平均自由

程在 52 nm 左右^[17],当厚度超过电子的平均自由程后,其趋肤深度变小,超过趋肤深度的部分就不再产



生作用,因此峰值位置和折射率灵敏度不会再生变化。

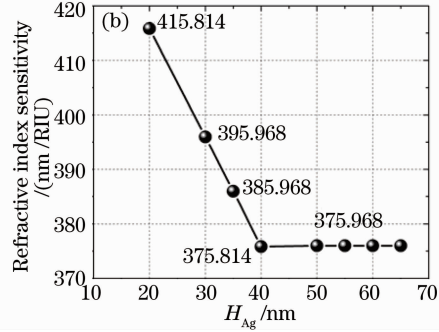


图 2 四棱台银纳米粒子不同高度下消光谱和折射率灵敏度

Fig. 2 Extinction spectrum and refractive index sensitivity of quadrangular frustum pyramid nanoparticles with different Ag thickness

3.2 金银复合纳米粒子(总高度为 50 nm)

当金银复合材料组成的四棱台结构的总高度固定为 50 nm 时,随着金层比例增加,纳米粒子消光峰值波长逐渐红移,消光效率降低,如图 3(b)所示。这是因为随着金层厚度的增加,复合纳米结构的等效介电常数虚部逐渐增加,电子运动阻尼加大,如图 3(a)所示。而等效介电常数的实部是决定其消光光谱峰值位置的参数,由图 3(a)中的虚线表示。不同金比例组成的复合纳米粒子的等效介电常数实部取同一值(即纳米粒子形状和粒子所处环境相同)时,

所对应的波长便为其消光光谱的峰值波长。对比图 3(a)理论分析结果与图 3(b)的计算结果,二者非常吻合。而对于折射率灵敏度,图 3(a)中金的各种比例所组成的等效介电常数的实部曲线形状相似(纯金除外),且斜率接近,因此其折射率灵敏度在 376 nm/RIU 左右波动。因此,对于金所占比例较小的金银复合四棱台纳米结构,金层厚度的变化对其消光光谱与折射率灵敏度的影响甚微。

3.3 金银复合纳米粒子(固定银层厚度)

如图 4 所示,金银复合纳米结构的银层厚度固定为 20 nm 时,随着金层厚度的增加,消光谱峰值蓝移,消光效率降低,同时折射率灵敏度减小。当总高度达到 45 nm(金层厚度为 25 nm)时,峰值的位置和折射率灵敏度都不再发生变化。显然,这个变化趋势与单一银组成的纳米结构相同,这是因为虽然金比例增加会导致消光峰值波长红移,但其红移速度不足以抵消因总高度变化造成的蓝移。

而金银复合纳米结构银层厚度固定为 50 nm 时,随着金层厚度的增加,消光峰值位置和折射率灵敏度(375.968 nm/RIU)都不发生变化,仅仅是消光效率略有减少,如图 5 所示。因此认为,在相应的实验制作过程中,金属纳米粒子的总厚度最好控制在 50 nm 左右,这样有助于消除实验中一些复杂因素造成的厚度控制不精确造成的误差。同时在此厚度下,银材料上面的金保护层不仅可使纳米粒子的光学特性得到保证,而且并未降低其折射率灵敏度。

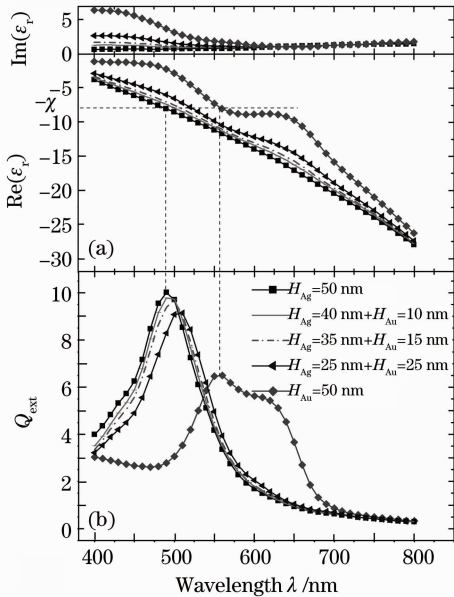


图 3 纳米粒子在金银不同厚度比下有效介电常数和消光谱

Fig. 3 Real and imaginary parts of the dielectric function and extinction spectrum of nanoparticles in different metal composition ratios

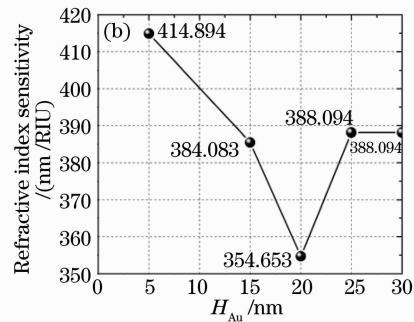
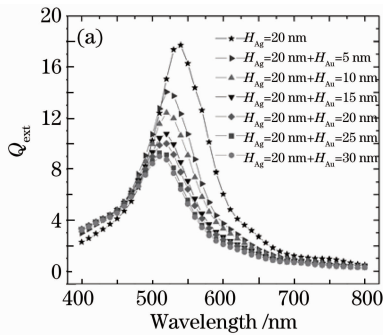


图 4 四棱台纳米粒子上加金时消光谱和折射率灵敏度

Fig. 4 Extinction spectrum and refractive index sensitivity as increasing thickness of Au

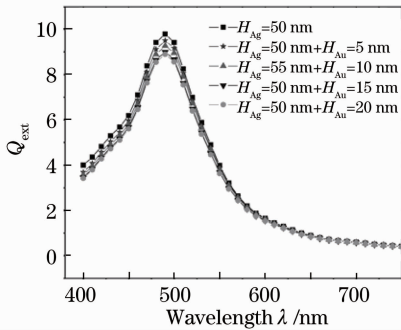


图 5 四棱台纳米粒子上加金时的消光谱

Fig. 5 Extinction spectrum as increasing thickness of Au

4 结 论

利用理论分析与数值模拟的方法,研究了一种金银复合材料组成的四棱台结构。数值计算结果表明,无论是纯银材料还是金银复合的四棱台纳米粒子,其消光峰值波长随厚度增加均出现蓝移,同时伴随着折射率灵敏度的降低。当纳米粒子的厚度大于银的自由电子平均自由程时,随着金层厚度增加,金银复合结构的纳米粒子消光峰值波长和折射率灵敏度不变。纳米粒子的金银复合结构除了可以稳定纳米粒子的光特性外,还可以调节消光谱和折射率灵敏度,因此研究复合材料纳米粒子的传感特性具有一定的意义,合理选择材料可以使 LSPR 传感特性得到稳定和提

参 考 文 献

- Zhang Deheng, Xu Zhaofang, Li Boxun. Study on optical property of DLC/Ag/DLC multilayer films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2031~2035
- 张德恒, 徐照方, 李伯勋. DLC/Ag/DLC 复合多层薄膜光学性能[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 2031~2035
- Zhou Lin, Zhu Yongyuan. Propagation characteristics of surface plasmon polaritons in a metal heterowaveguide array[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6): 1047~1050

- 周 林, 朱永元. 金属异质波导阵列中的表面等离子体传播特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(6): 1047~1050
- Chen Xi, Zhang Ru, Wang Jin. A novel optical fiber doped with semiconductor nano-particles [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1528~1531
- 陈 曦, 张 茹, 王 瑾. 一种新型掺半导体纳米微粒光纤[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1528~1531
- Wu Bin, Wang Qingkang. Design optimization of highly sensitive LSPR enhanced surface plasmon resonance biosensors with nanoholes[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(5): 323~326
- K. A. Willets, R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, **58**: 267~297
- D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon. Biological applications of localized surface plasmonic phenomena[J]. *IEEE Proc. Nanobiotechnol.*, 2005, **152**(1): 13~32
- Li Fei, Luo Xiangang, Zhu Shaoli *et al.*. A fabrication method of nano-metalarray for LSPR sensor [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2007, **6**(5): 121~124
- 李 飞, 罗先刚, 朱少丽等. 一种用于 LSPR 传感的纳米金属阵列制备方法[J]. *纳米技术与精密工程*, 2007, **6**(5): 121~124
- J. S. Leif, Jin Rongchao, A. M. Chad *et al.*. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms[J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(9): 2060~2065
- S. Zhu, F. Li, C. Du *et al.*. A localized surface plasmon resonance nanosensor based on rhombic Ag nanoparticle array [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, (134): 193~198
- Zhu Shaoli, Du Chunlei, Fu Yongqi. Fabrication and characterization of rhombic silver nanoparticles for biosensing[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(6): 769~774
- G. Mie. Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions[J]. *Ann. Phys.*, 1908, **25**: 377~445
- R. J. Traci, L. D. Michelle, K. L. Kelly *et al.*. Nanosphere lithography: effect of the external dielectric medium on the surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**: 9846~9853
- B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains [J]. *Astrophysical Journal*, 1988, **333**: 848~872
- B. T. Draine, P. J. Flatau. User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT7.0[EB/OL]. 2008, <http://arxiv.org/abs/0809.0337>
- E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. San Diego: Academic Press, 1998. 290~295, 353~357
- Kyeong-Seok Lee, M. A. El-Sayed. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape and metal composition [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**: 19220~19225
- U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters [M]. Berlin: Springer, 1995. 21~23