文章编号: 0253-2239(2010)09-2629-05

金属纳米结构的形状对其消光特性的影响研究

马文英^{1,2}杨欢¹刘娟意¹倪祖高¹唐东升³姚军¹ 1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

(2)中国科学院研究生院,北京 100049; 3湖南师范大学物理与信息科学学院,湖南 长沙 410081/

摘要 推导了任意形状金属纳米结构的局域表面等离子体共振波长的解析解,分析了金属纳米结构的形状对其消 光特性的影响。计算与分析结果表明,在空气中(折射率 *n*=1.0),某种金属的纳米结构的消光光谱谐振波长仅与 形状有关,形状参数 *L* 可以拟合为宽高比的二次函数,且二次项的系数代表了金属纳米结构的尖锐程度,形状越尖 锐,谐振波长便越长。共振波长的研究对根据需要合理设计金属纳米结构具有重要的指导意义。

关键词 材料;谐振波长;米氏理论;形状参数;宽高比

中图分类号 O539 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103009.2629

Influences of Shape on Extinction Spectrum for Metal Nanoparticles

Ma Wenying^{1,2} Yang Huan¹ Liu Juanyi¹ Ni Zugao¹ Tang Dongsheng³ Yao Jun¹

 $^{-1}$ State Key Labratory of Optical Technologies for Microfabrication , Institute of Optics and Electronics ,

Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China

Abstract An analytical solution is presented to describe the plasmon resonant wavelength of nanoparticles with arbitrary shapes. Calculation and analysis results demonstrate that the peak wavelength of the extinction spectrum for a nanoparticle of a certain material is determined by the shape parameter L only. The shape parameter L is in good fitting with a quadratic function of aspect ratio η , and its quadratic term coefficient a is a parameter that describes the acutance of a nanoparticle: the sharper nanoparticle is, the larger a is, and as a result, the longer the peak wavelength will be. This investigation can be used as a guideline in designing nanostructures for certain applications. **Key words** materials; peak wavelength; Mie theory; shape parameter; aspect ratio

1 引 言

近年来,金属纳米结构的局域表面等离子体共振 (LSPR)现象受到广泛关注。当入射光的波长与金属 中自由电子的等离子体共振频率一致时,自由电子便 会发生集体振荡,表现为一定的消光光谱(消光包含 散射和吸收)频带宽度^[1]。消光光谱是金属纳米结构 的最重要的光学特性之一,基于 LSPR 消光特性的纳 米级聚焦透镜^[2]、纳米波导^[3~5]等光学元件以及表面 增强拉曼散射传感^[6]和 LSPR 传感^[7]等生化传感元件^[8]的研究在逐渐深入。消光光谱的峰值位置,即谐 振波长决定了上述光学元件的工作波长和传感元件 的灵敏度,是研究人员重点关注的方面之一。

米氏(Mie)理论^[9]给出了麦克斯韦方程的精确 解,也完整地描述了任意大小的球形纳米颗粒的消 光光谱的谐振波长的决定关系。但是米氏理论针对 的只是球形颗粒,对任意非球形金属纳米结构,目前

作者简介:马文英(1984—),女,博士研究生,主要从事 LSPR 光纤气体传感器方面的研究。

E-mail: wyingma@gmail.com

导师简介:姚 军(1973—),男,研究员,博士生导师,主要从事微纳光机电系统方面的研究。E-mail: junyao@ioe.ac.cn

收稿日期: 2009-11-19; 收到修改稿日期: 2010-01-27

基金项目:国家自然科学基金(60736037,60978051)和低维量子结构与调控教育部重点实验室(湖南师范大学)开放课题 基金(QSQC0909)资助课题。

还没有一个能精确描述和定量解释其光学特性的理 论。非球形金属纳米结构,如棒形^[10]、立方体形^[11]、 星形^[12]以及三角形^[13]等,与球形颗粒相比具有较高 的消光效率和较好的传感特性,近年来受到广泛关 注。如何根据对共振波长的要求设计和选择金属纳 米结构的形状是目前亟待解决的问题之一。

本文针对以上问题,利用近年来的理论研究成 果,推导了任意形状的金属纳米结构的共振波长公 式,给出了形状参数 L 及其宽高比η近似表达式。 并在此基础上,以横切面为圆形、正方形、三角形以 及三角星形的纳米柱体结构为例对形状的尖锐性对 消光光谱的影响进行了分析。

2 理论分析

根据准静态理论,任意形状的金属纳米结构的

消光截面都可以用入射波的波矢值 k,金属纳米结 构的电极化强度 α 来表达^[14~16]:

$$C_{\rm ext} = 4\pi k {\rm Im} \ \alpha, \qquad (1)$$

式中 $k = \sqrt{\epsilon_{d}}\omega/c, \epsilon_{d}$ 为环境介电常数, ω 为光波角频率,c为真空中光速。对于任意的形状,利用偶极子理论,电极化强度可以表示为^[14,16]

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{m}} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{d}}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{d}} + L(\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{m}} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{d}})}, \qquad (2)$$

式中V为金属纳米结构的体积,L为一代表形状的 量。 ε_d 为环境介电常数, 而 ε_m 为金属的复介电常数, $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon'_m$, 根据 Drude 模型^[17,18]有

$$\varepsilon'_{\rm m} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2 + \gamma_{\rm d}^2}, \quad \varepsilon''_{\rm m} = \frac{\omega_{\rm p}^2 \gamma_{\rm d}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\rm d}^2)}, \quad (3)$$

将(2)式和(3)式代入(1)式,得到消光截面的表达 式为

$$C_{\text{ext}}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{3V \cdot \sqrt[3/2]{\boldsymbol{\varepsilon}_{d}}}{cL^{2}} \frac{\boldsymbol{\omega}_{p}^{2} \boldsymbol{\gamma}_{d}}{\boldsymbol{\omega}^{2} \left(1 + \frac{1 - L}{L} \boldsymbol{\varepsilon}_{d}\right)^{2} + \frac{\boldsymbol{\omega}_{p}^{4}}{\boldsymbol{\omega}^{2}} + \boldsymbol{\gamma}_{d}^{2} \left(1 + \frac{1 - L}{L} \boldsymbol{\varepsilon}_{d}\right)^{2} - 2 \left(1 + \frac{1 - L}{L} \boldsymbol{\varepsilon}_{d}\right) \boldsymbol{\omega}_{p}^{2}}, \qquad (4)$$

式中 ω_p 为金属的等离子体频率,γ_d 为阻尼系数。 显然,当(4)式的分母为最小时,消光光谱出现极大 值,金属中的自由电子发生等离子体共振。此时

$$\omega^{2} \left(1 + \frac{1-L}{L} \varepsilon_{d} \right)^{2} = \frac{\omega_{p}^{4}}{\omega^{2}}, \qquad (5)$$

对应的局域表面等离子体共振频率,也就是消光光 谱的峰值频率为

$$\omega_{0} = \frac{\omega_{p}}{\sqrt{1 + \frac{1 - L}{L}\varepsilon_{d}}},$$
 (6)

写成波长与环境折射率 n 的关系为

$$\lambda_{0} = \frac{2\pi c \sqrt{1 + \frac{1-L}{L}} \varepsilon_{d}}{\omega_{p}} = \lambda_{p} \sqrt{1 + (1/L-1)n^{2}},$$
(7)

由(7)式可以看出,消光光谱的峰值位置由金属纳米 结构的材料 λ_p ,外界环境的折射率 n 以及形状参数 L 决定。对于银材料构成的金属纳米结构,等离子 体波长 $\lambda_p^{[19]}$ 为 125.66 nm,在空气中,折射率 n=1, 根据(7)式可得

$$\frac{1}{L} = (\lambda_0 / \lambda_p)^2 \tag{8}$$

由(8)式可知,L 是影响其光学特性的主要因素,它 是金属纳米结构宽高比的函数,对于圆形,其值为 1/3^[14,18],而对于其它复杂的形状,目前无法求得精 确解。利用精确的数值计算方法时域有限差分法 (FDTD),通过对常见的圆盘、正方柱体以及三角柱 结构的消光光谱进行计算,从而得到 L 对宽高比 η 的近似拟合函数,并利用此函数对复杂形状金属纳 米结构消光特性影响进行分析。

3 形状参数的确定及结果分析

圆盘、正方柱体以及三角柱体结构简单,它们的 横截面分别为常规的圆形、正方形以及三角形,如 图 1所示,是实验和理论分析中应用较多的 3 种金 属纳米结构。形状参数是宽高比的函数,因此对不 同宽高比下的金属纳米结构的消光特性进行分析。 定义宽高比为 η=2R_{eff}/h,其中 R_{eff}为银纳米结构横 截面的有效直径,即将正方形和三角形的横截面积 等效为圆形时对应的直径。



图 1 所仿真的 3 种金属纳米结构示意图。(a)纳米 圆盘;(b)正方柱;(c)三角柱

Fig. 1 Schematic models of simulated metal nanostructures. (a) nano-disc; (b) square nanoprism; (c) triangular nanoprism FDTD 计算方法是一种非常精确的求解麦克斯 韦方程的数值方法^[11,20],它根据所设定的网格尺寸 将计算区域划分为多个 Yee 元胞^[21],可对空间中的 任意一点的电场和磁场进行时域推进计算,利用坡 印廷矢量,可进而得到空间中各点的能量分布。如 果入射光功率密度为 *P*_{ine}(λ),吸收和散射功率密度 之和为 *P*_{ext}(λ),则消光截面公式可表达为

$$\sigma_{\rm ext}(\lambda) = \frac{P_{\rm ext}(\lambda)}{P_{\rm inc}(\lambda)}S,$$
(9)

式中 S 为光与金属纳米结构的接触面积。计算中, 将柱体的高度 h 设定为 50 nm,银的介电常数来自 于 Drude 模型,光源的入射方向垂直于柱体的横截



面,偏振方向平行于图1横截面中的箭头指向。

3.1 峰值波长、宽高比和形状参数的表达式

图 2(a)为横切面半径分别为 40,70 和 100 nm 时圆盘形银纳米结构的消光光谱。当横向半径为 40 nm 时,圆盘的宽高比仅为 1.6,此时的消光光谱 的峰值波长 λ_0 也较小,约为 431 nm。随着金属纳 米结构宽高比的增大,圆盘的消光光谱峰值逐渐红 移,当 $\eta=4$ 时, λ_0 红移至约 650 nm 处。这是因为 随着纳米粒子尺寸的增加,结构附近电磁场延迟效 应减弱,因而引起金属自由电子共振所需能量减 少^[18]。



图 2 圆盘形银纳米结构的消光特性。(a)宽高比不同时的消光光谱曲线;(b)谐振波长与宽高比的关系 Fig. 2 Optical properties of silver nanodiscs. (a) extinction spectra with different aspect ratios; (b) resonant wavelength versus the aspect ratio

为了给出宽高比 η 与谐振波长 λ_0 更直观的关 系,进一步计算了 η 从 1.2 增加至 4.0,步长为 0.4, 共 8 种宽高比下的圆盘银纳米结构的消光光谱。根 据如图 2(*b*) 所示的计算结果,谐振波长 λ_0 随宽高比 η 的增加呈现近似直线上升的趋势。根据(7) 式,在 折射率为 1.0 的介电环境下,谐振波长 λ_0 与 $\sqrt{1/L}$ 亦呈线性关系。由此可推得,这里称形状参数的倒数 1/L 为增益因子,与宽高比 η 应该近似呈二次函数 的关系,设为 $1/L = a\eta^2 + b\eta + c$ 。由图 2(b)给出的 计算结果,结合(8)式,可解得 *a*≈0.98,*b*≈0.29, *c*≈9.82。

显然,上述形状参数 L 的表达式仅仅对于圆盘 形银纳米结构适用,而对于其他金属纳米结构,需要 继续利用数值计算得到。对于正方形与三角形柱体 结构,仍然计算了宽高比为 1.2 增加至 4.0 共 8 种 情况下的消光光谱,并将谐振波长与圆盘形纳米结 构进行了对比,如图 3(a)所示。显然,正方形纳米 柱和三角形纳米柱与圆盘一样,它们的峰值波长与



图 3 横截面为圆形、正方形以及三角形的银纳米柱的谐振波长与宽高比的关系对比(a)以及增益因子拟合表达式对比(b) Fig. 3 Resonant wavelength as a function of aspect ratio (a) and fitting expression of gain factors (b) for nanodiscs, square nanoprisms, and triangular nanoprisms

报

宽高比也呈近似线性的关系。同样将图 3(a)所示 的不同宽高比下 λ_0 的值代入到(8)式中,得到正方 形纳米柱: $1/L = 1.13\eta^2 + 0.65\eta + 9.38$,三角形纳 米柱: $1/L = 1.64\eta^2 + 0.45\eta + 12.87$ 。3 种形状的金 属纳米结构形状参数 L 与宽高比的关系拟合曲线 如图 3(b)所示,可见将增益因子拟合为 $1/L = a\eta^2 + b\eta + c$ 是一种误差非常小的合理的拟合方法。

3.2 峰值波长与形状

图 4 为宽高比均为 3.0 时纳米圆盘、正方柱体 以及三角柱体的消光光谱。可见正方柱体的峰值波 长(582 nm)要大于圆盘的峰值波长(558 nm),而三 角柱体(678 nm)又要大于正方柱体,也就是说,随 着形状的尖锐化或随着形状所包含的角度越来越小 (180°—90°—60°),消光光谱的峰值逐渐红移。在图 3(a)中也能观察到,三角形的峰值波长随宽高比变 化的曲线要远远高于正方形和圆形的曲线。



图 4 宽高比为 3.0 时圆盘、正方柱体以及三角柱体 银纳米结构消光光谱对比曲线

Fig. 4 Extinction spectra of nanodisc, square nanoprism, and triangular nanoprism with $\eta=3$

这个现象可以从形状参数拟合曲线中得到说明 如图 3(b)所示,对曲线的上升速度起主要作用的二 次项系数 a 随着形状的圆润化逐渐减小,这也就使 得三角形纳米柱的消光峰值随着宽高比的增加以最 快的速度上升,而圆盘结构则相对增加最慢,正方形 居中。

如果将三角形的角度(60°)进一步减小,三角形 纳米柱成为一个三角星形纳米柱,并且令星形纳米 柱的3个尖角角度为30°,这样便得到了一个更加尖 锐的纳米结构。将如图5所示的任意宽高比下的星 形结构的谐振波长与图3(a)中三角形的谐振波长 相比较,容易看出,三角星形结构的谐振波长发生了 较大的红移。增益因子可拟合为 $1/L = 2.5\eta^2 + 6.73\eta + 11.54$,二次项系数达到了2.5,已经远远高 于三角形对应的数值(1.64)。这进一步说明,在相



图 5 三角星形银纳米柱的峰值波长随 宽高比的分布及增益因子的拟合曲线

Fig. 5 Peak wavelength as a function of aspect ratio and

the fitting curve of gain factors for silver delta-stars 同的宽高比的条件下,尖锐的形状具有更大的峰值 波长。

事实上,这种形状的尖锐引起的消光光谱峰值 波长的变化可以利用避雷针效应来解释^[22]。尖角 越尖锐,尖端处自由电子聚集的面密度越大,这样所 激起的电场也就越强烈。尖角处强烈的电场增强现 象使得只需要较小的入射光能量便可激发表面等离 子体共振,表现在光谱上即为较长的消光光谱峰值 位置。

4 结 论

利用准静态理论以及偶极子理论,对任意形状 金属纳米结构的消光光谱进行了理论推导,得出了 谐振波长的表达式。结果证明,在空气中某种金属 纳米结构的谐振波长仅仅与形状参数 L 有关。利 用 FDTD 计算方法对圆盘形、正方柱体以及三角柱 体结构进行计算,得到 L 可近似表达为金属纳米结 构宽高比的函数:1/L=aη²+bη+c,而二次项系数 a 反应了形状的尖锐程度。同时,对含有更加尖锐 角度的三角星纳米柱的计算表明,a 越大其消光光 谱的峰值波长便越大。对任意形状的金属纳米结构 形状参数与其谐振波长关系的研究是对米氏理论的 进一步发展,对根据应用合理设计金属纳米结构具 有指导意义。

参考文献

- 1 K. A. Willets, R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon spectroscopy and sensing [J]. Annu. Rev. Chem., 2007, 58(1): 267~297
- 2 Gongli Xiao, Xiang Yao, Xinming Ji *et al.*. Transmission enhancement properties of double-layered metallic hole arrays [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, 6(10): 791~793
- 3 Haiying Li, Jianping Shi, Xiangang Luo et al.. Properties of splitting light with nanoparticle arrays [J]. Chin. Opt. Lett.,

2005, 3(s1): 284~285

- 4 S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater *et al.*. Plasmonics: a route to nanoscale optical device [J]. *Nature Mater.*, 2003, 2(4): 229~232
- - 周 林,朱永元. 金属异质波导阵列中的表面等离激元传播特性 [J]. 光学学报,2008,28(6):1047~1050
- 6 A. Kocabas, G. Ertas, S. S. Senlik *et al.*. Plasmonic band gap structures for surface enhanced Raman scattering [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(17): 12469~12477
- 7 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres *et al.*. Biosensing with plasmonic nanosensors [J]. *Nature Mater.*, 2008, 7 (6): $442 \sim 453$
- 8 Liu Weijun, Rao Yunjiang, Ran Zengling *et al.*. Novel Fabry-Pérot fiber optic refractive index sensor based on laser micromachining [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28 (7): 1400~1404

刘为俊,饶云江,冉曾令等.基于激光微加工的新型光纤法布 里-珀罗折射率传感器[J].光学学报,2008,28(7):1400~1404

- 9 G. Mie. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions [J]. Annalen der Physik, 1908, 25(3): 377~445
- 10 H. J. Huang, C. P. Yu, H. C. Chang *et al.*. Plasmonic optical properties of a single gold nano-rod [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(12): 7132~7139
- 11 J. M. McMahon, Y. Wang, L. J. Sherry *et al.*. Correlating the structure, optical spectra, and electrodynamics of single silver nanocubes [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(7): 2731~2735
- 12 C. L. Nehl, H. Liao, J. H. Hafner. Optical properties of starshaped gold nanoparticles [J]. Nano Lett., 2006, 6 (4):

 $683 \sim 688$

- 13 L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin *et al.*. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(9): 2060~2065
- 14 S. A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications [M]. New York: Springer, 2007
- 15 Wu Minyao, Liu Weizhi. Theory and simulation of surface plasmon [J]. *Physics Bimonthly*, 2006, **28**(2): 486~496 吴民耀,刘威志. 表面电浆子理论与模拟[J]. 物理双月刊, 2006, **28**(2): 486~496
- 16 Molly M. Miller, Anne A. Lazarides. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (46): 21556~21565
- 17 K. L. Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao *et al.*. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(3): 668~677
- 18 U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters [M]. Berlin: Springer, 1995
- 19 H. Raether. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1998
- 20 A. Taflove, S. Hagness. Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain Method [M]. London: Arthech House, 2000
- 21 K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media [J]. IEEE Trans. Antennas Propag., 1966, 14(3): 302~307
- 22 W. Y. Ma, H. Yang, J. P. Hilton *et al.*. A numerical investigation of the effect of vertex geometry on localized surface plasmon resonance of nanostructures [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(2): 843~853