

三层材料纳米颗粒形状对消光特性的影响

毕 岗^{1,2} 熊 巍^{1*} 王 丽³ 邱建荣³

¹ 浙江大学信息与电子工程学系, 浙江 杭州 310027
² 浙江大学城市学院信息与电子工程学系, 浙江 杭州 310015
³ 浙江大学材料科学与工程学系, 浙江 杭州 310027

摘要 通过高分辨率电子束光刻方法制备了不同形状三层复合材料纳米颗粒,研究了这种纳米颗粒的形状变化对消光特性的影响。测试结果表明,当入射波偏振方向平行于短轴时,随着长宽比的增大,共振峰位置发生“蓝移”;当光源偏振方向平行于长轴时,随着长宽比的增大,共振峰位置发生“红移”。还用时域有限差分算法以及表面等离子体的 Lorentz 模型对纳米颗粒的消光特性进行数值计算,所得的消光频谱曲线、共振峰位置变化趋势与实验基本一致。此外,还研究了主体材料层厚度对消光特性的影响,发现其厚度在 20~90 nm 变化时,共振峰发生 3~115 nm 的“蓝移”。

关键词 表面光学;消光特性;复合材料;表面等离子体

中图分类号 O433.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.1024002

Influence of Shape on Extinction Properties for Nanoparticles of Three-Layer Material

Bi Gang^{1,2} Xiong Wei¹ Wang Li³ Qiu Jianrong³

¹ Department of Information Science and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

² College of Information Science and Electronic Engineering, City College, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310015, China

³ Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Various shapes of three-layers composite material nanoparticles is manufactured by using high-resolution electron beam lithography method and the influence of shape on extinction properties for the nanoparticles was studied. The results show that if the direction of light source polarization is parallel to the short axis, the resonance peak gets a blue shift with the increasing aspect ratio; if the direction of light source polarization is parallel to the long axis, the resonance peak gets a red shift with the increasing aspect ratio. The extinction properties of nanoparticles is also calculated by using finite-difference time-domain algorithm and Lorentz model of surface plasmon, the curve of extinction spectra and the position of resonance peaks are basically consistent with the experimental results. Besides, the influence of thickness on extinction properties for the body material is studied, and it is found that if the thickness changed from 20 to 90 nm, the resonance peak gets a blue shift of 3~115 nm.

Key words surface optics; extinction properties; composite material; surface plasma

OCIS codes 240.6680; 240.6490; 300.6490

1 引言

金属纳米颗粒的特殊光学性质使其在生物传感

器、光电子器件以及纳米电子器件等方面有着广阔的应用前景^[1~6]。在太阳能电池领域,国内外近几

收稿日期: 2011-03-28; 收到修改稿日期: 2011-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(50672087, 50872123)和浙江自然科学基金(Y1110499)资助课题。

作者简介: 毕 岗(1966—),男,博士,教授,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: bigang@zju.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: 20931022@zju.edu.cn

年的研究发现,在硅薄膜太阳能电池表面,通过金属纳米颗粒表面附近的局域电磁场增强,可以提高光伏能量转换效率^[7]。最有效的方法就是通过激发局域表面等离子体效应,实现活性硅层与金属纳米颗粒在消光频谱上的共振耦合^[8]。其中局域表面等离子体激发状态下的消光频谱与金属纳米颗粒的形状、尺寸相关。针对金属纳米颗粒的形状对消光频谱的影响,国内外学者在单层纳米材料方面展开了大量的研究工作^[9~11],所用材料主要是金纳米颗粒,但对于多层复合材料的研究却很少,其工业应用未见报道。相比之下,多层复合材料作为一种新型材料,具有光学性质可调、高抗腐蚀、低热膨胀、高耐热、硬度强化和高阻隔等优点。

本文提出并研究了以钛-银-钛构成的三层复合材料纳米颗粒的光学性质,其中银为主体材料,其优点在于局域电场增强效应强于其它贵金属^[12,13],且与金相比,成本较低,但是化学性质不稳定、容易被腐蚀而发生破损。为此开展了制备研究工作,采用钛构成复合材料,既可以对主体材料起到保护作用^[14],又可以利用银材料特有的局域电场增强效应。为了进一步明确钛-银-钛构成在实际应用中的光谱特性,详细研究了纳米颗粒形状与其消光频谱

的关系,特别研究了形状结构对作为光学性质重要指标的峰位的影响。研究结果将为进一步提高太阳能电池光伏能量转换效率和复合银纳米材料的相关应用提供理论和实验指导。

2 纳米颗粒的制作和结构

在实验中,采用高分辨率电子束光刻的方法在玻璃基底上制作了一系列纳米颗粒。长方体纳米颗粒的表面积为 $160\text{ nm} \times 160\text{ nm}$,其边与边之间(x, y 方向)的距离均为 200 nm 左右。图 1(a)为单个复合材料纳米颗粒的结构以及光谱测量示意图,共分三层,其中中间层为银材料,是研究的主体材料,其厚度 H_2 为 40 nm ;上下两层是钛,上层钛可以防止银材料被腐蚀^[14],下层钛起到过渡作用,可以增强 Ag 纳米颗粒与玻璃基底的结合程度。上层钛厚度 H_1 经测试为 3.5 nm ,下层钛厚度 H_3 经测试为 3.2 nm 。纳米颗粒长宽比 L/W 分别被制作成 $R1 = 160/160$, $R2 = 240/110$, $R3 = 290/90$, $R4 = 340/80$ 和 $R5 = 385/77$ (这里长/宽的单位为 nm)。图 1(b)为长方形纳米颗粒的扫描透穿显微镜(STM)图像,图 1(c)为高分率电子束光刻的工艺流程图。

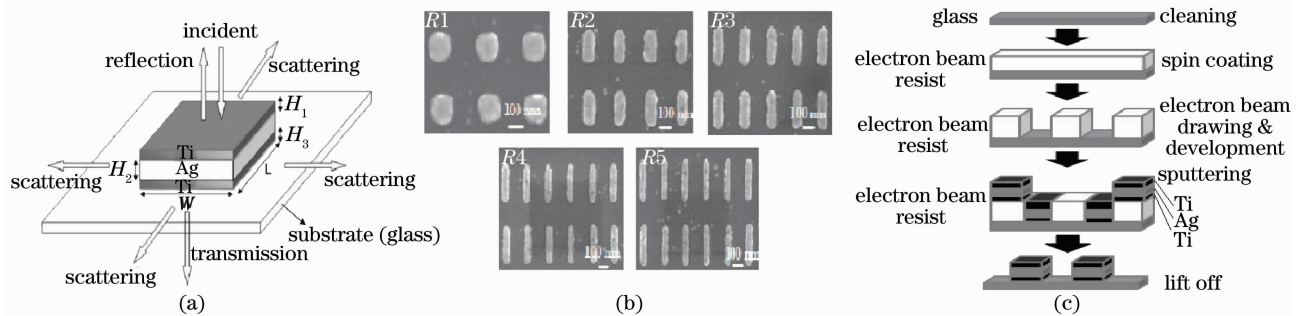


图 1 纳米颗粒的结构和扫描透穿显微镜图像。(a)纳米颗粒的结构;(b)纳米颗粒 STM 图;(c) lift-off 工艺流程图
Fig. 1 Schematic diagram and STM micrograph of nanoparticles structure. (a) Nanoparticles structure; (b) STM of nanoparticles; (c) flow chart of lift-off technology

3 模型及算法

3.1 Lorentz 模型

针对上述 Ti 材料和 Ag 材料,采用改进的 Lorentz 模型进行数值计算,这种改进的 Lorentz 模型能够精确描述贵金属纳米材料从远红外到近紫外的介电特性。近年来,此模型已经被国内外研究组大量采用^[15~17],其介电常数为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)} - \sum_j \frac{\Omega_{pj}^2}{(\omega^2 - \omega_j^2) + i\Gamma_j\omega}, \quad (1)$$

式中 ϵ_{∞} 是与频率无关的相对介电常数, ω_p 是等离子体频率, γ 是价载流子的弛豫时间, Ω_{pj} , ω_j , Γ_j 是 Lorentz 振荡器的参数,其中参数取自文献^[18,19]。

3.2 计算方法

采用时域有限差分法(FDTD)进行数值计算。FDTD 算法具有以下特点:1) FDTD 算法直接由 Maxwell 方程推导而来,在理论上是非常成熟的;2) FDTD 算法具有广泛的适用性,可以处理多种形状、各种材料的复杂结构系统;3) 相比于其他算法, FDTD 算法精度高、算法灵活性好、理论成熟。本文

采用分段递推卷积法对色散介质模型进行数值计算。

3.3 边界条件

为了在有限计算区域模拟无界空间中的电磁问题,必须在计算区域的截断边界上设置吸收边界条件。这里采用完全匹配层(PML)吸收边界^[20]。

为了节省理论计算的时间和计算机内存,还采用了对称边界条件和反对称边界条件,如图 2 所示。

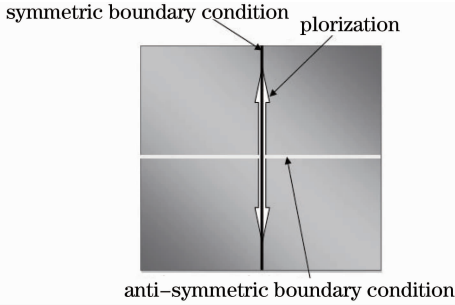


图 2 对称、反对称边界条件示意图

Fig. 2 Schematic diagram of symmetric and anti-symmetric boundary condition

长方体纳米颗粒中平行于光源偏振方向的一轴作为对称边界条件,垂直于光源偏振方向的一轴作为反对称边界条件。这两种边界条件的运用,使得计算机内存需求缩小到原来的 1/4,计算速度提高到原来的 4 倍。

3.4 亚网格算法

为了精确计算非整数尺寸的钛层 FDTD 区域(大网格的边长精度为 1 nm),采用亚网格技术进行计算,提高计算精度。该方法是将一个网格划分为 25 个亚网格,即大、小网格的边长比值为 5:1。

3.5 消光强度的提取方法

为了简单、有效地提取样品的消光强度,采用内外两层虚拟的闭合长方体包裹样品。整个 FDTD 区域包括有两层检测器(即内外两层长方体),内层长方体将总场区包括在内,该区域包括入射波、反射波、散射波和透射波,内层长方体用于记录从内向外透过各个面的光波强度(包括反射波、透射波、散射波),加起来得到总场区光波强度 I_{tot} ;外层长方体将散射区包括在内,该区域只包括散射波,外层长方体记录透过各个面的光波强度,加起来得到散射区光波强度 I_{scat} 。光源的光波强度为 I_{sou} (即入射波),如图 3 所示。

光源采用高斯波的全场散射场源(TFSF)。光源介于内层长方体和外层长方体之间,在金属纳米颗粒表面中心上方 20nm 处垂直入射,其范围覆盖了整个被测金属纳米颗粒。光的波长范围为 400~

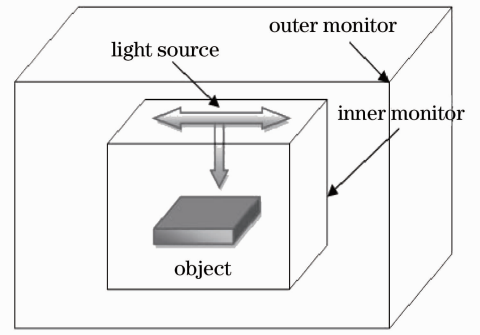


图 3 消光强度计算示意图

Fig. 3 Schematic diagram of calculation of extinction intensity

2400 nm,其偏振方向有两种,分别平行于纳米颗粒的长轴和短轴(即 L 模式和 T 模式)。

吸收光强度和消光光强度分别为

$$\begin{cases} I_{abs} = I_{sou} - I_{tot} \\ I_{exti} = I_{abs} + I_{scat} \end{cases} \quad (2)$$

3.6 实验检测方法和条件

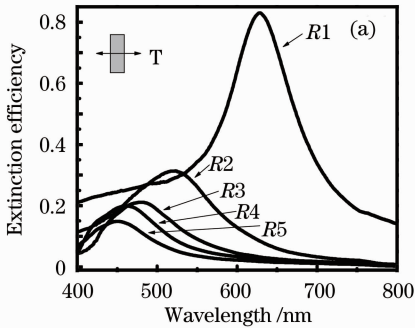
在室温下,卤素灯的准直光束波长被调节至 350~950 nm 的范围,光束集中于奥林巴斯光学显微镜(BX-51)之上的纳米颗粒样本,瞄准操作通过显微镜聚焦实现。实验中,放大倍率为 40 和数值孔径为 0.75 的显微镜物镜被用于收集透射波。收集的光束随后被耦合到滨松光电子多通道探测器(PMA-11)中。红外波段的光学性质由带有显微镜附件(IRT-3000)的傅里叶变换红外光谱仪进行测量。

4 结果及分析

4.1 计算结果

当光源电场偏振方向平行于短轴时,消光强度和峰值位置随着波长的变化如图 4(a)所示,相应于长宽比 L/W : $R1, R2, R3, R4, R5$,其峰位置分别为 640, 520, 485, 460 和 450nm。可见随着长宽比 L/W 的增大,共振峰值 λ_1 发生明显的“蓝移”现象。理论上,偏振方向的纳米颗粒尺寸减小,结构附近的电磁场延迟效应增强,金属自由电子共振所需能量增加^[21];当光源电场偏振方向平行于长轴时,消光强度和峰值位置随着波长的变化如图 4(b)所示,相应于宽比 L/W : $R2, R3, R4, R5$,消光谱的峰值位置为 900, 1185, 1330 和 1580 nm。可见随着长宽比 L/W 的增大,共振峰值 λ_2 发生明显的“红移”现象。这是由于偏振方向的纳米颗粒尺寸增加,结构附近的电磁场延迟效应减弱,金属自由电子共振所需能量减小所致^[21]。图 4 的横坐标用于表示波长,纵坐标用

于表示各条曲线幅值之间的比例,R1,R2,R3,R4 和 R5 所指的曲线表示相应长宽比纳米颗粒的消光谱,



T,L 分别代表光源偏振方向平行短轴的 T 模式和光源偏振方向平行于长轴的 L 模式。

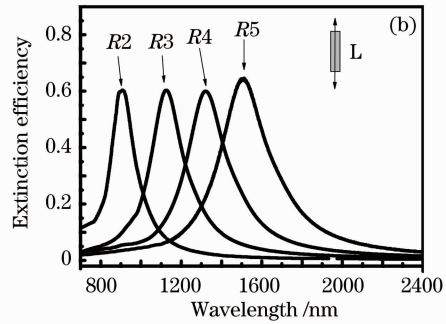


图 4 消光谱的计算结果。(a) T 模式的消光谱;(b) L 模式的消光谱

Fig. 4 Calculated results of extinction spectra. (a) Extinction spectra in T mode; (b) extinction spectra in L mode

4.2 实验结果

所制备一系列纳米颗粒如图 1(b)所示,当光源电场偏振方向平行于短轴时,实验所得消光频谱曲线如图 5(a)所示,随着长宽比 L/W 的增大,共振峰值 λ_{11} 出现明显的“蓝移”现象,相应于长宽比 L/W : R1,R2,R3,R4,R5 的消光系数峰值为 650,530,

490,465 和 445 nm。当光源电场偏振方向平行于长轴时,实验所得消光频谱曲线如图 5(b)所示,随着长宽比 L/W 的增大,共振峰值 λ_{22} 出现明显的“红移”现象,相应于长宽比 L/W : R2,R3,R4,R5 的消光系数峰值为 920,1150,1250 和 1480 nm。

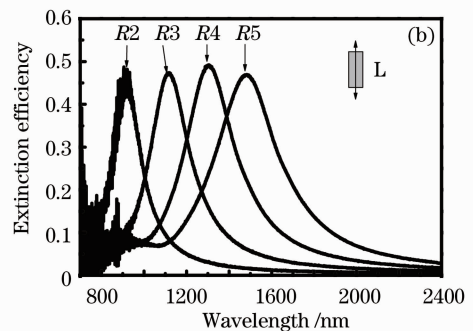
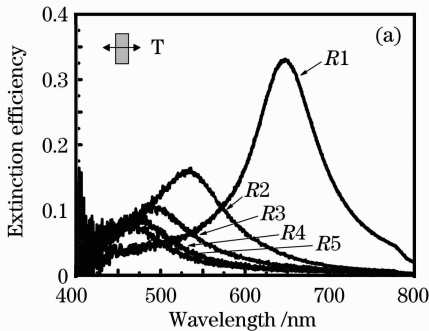


图 5 消光谱的实验结果。(a) T 模式的消光谱;(b) L 模式的消光谱

Fig. 5 Experimental results of extinction spectra. (a) Extinction spectra in T mode; (b) extinction spectra in L mode

4.3 理论与实验值比较

对比实验测试和理论计算的消光频谱,峰值的“红移”、“蓝移”趋势大致符合,但消光曲线存在一些差异,其差异存在的原因主要可归结为以下几点:1) 实验上的纳米颗粒在形状、尺寸上的不完全规则,理论上按规则长方体计算;2) FDTD 算法本身存在一定的数值离散误差;3) 理论计算所使用银、钛和玻璃的电介质常数与实际的存在偏差,因为材料的光学常数随制备条件及测试方法的不同而有差异。

实验测试和理论计算的结果表明,多层复合材料金属纳米颗粒的消光特性是可调的,它是随着结构变化而变化的。还研究了钛纳米层厚度与消光谱之间的关系,发现在厚度小于 10 nm 的情况下,两种偏振的消光谱峰值位置基本不变,峰值位置相差

在 5 nm 以内。

4.4 主体材料厚度变化对消光特性的影响

研究了纳米颗粒关键层(银材料)厚度对消光特性的影响,如图 6 所示。计算结果表明随着厚度的增加,共振峰发生“蓝移”,峰值点从大到小依次对应于厚度 H_2 为 20,30,40,50,60,70,80 和 90 nm,如图 6(a)中的箭头所示。图 6(a)中,T 模式下的 5 个长宽比纳米颗粒的共振峰值随着厚度的增加而蓝移,厚度每增加 10 nm 峰值蓝移 3~23 nm 不等;图 6(b)中,L 模式下的 5 个长宽比纳米颗粒的共振峰值随着厚度的增加而蓝移,厚度每增加 10 nm 峰值蓝移 3~115 nm 不等。图中横坐标是长宽比,纵坐标是共振峰波长值。

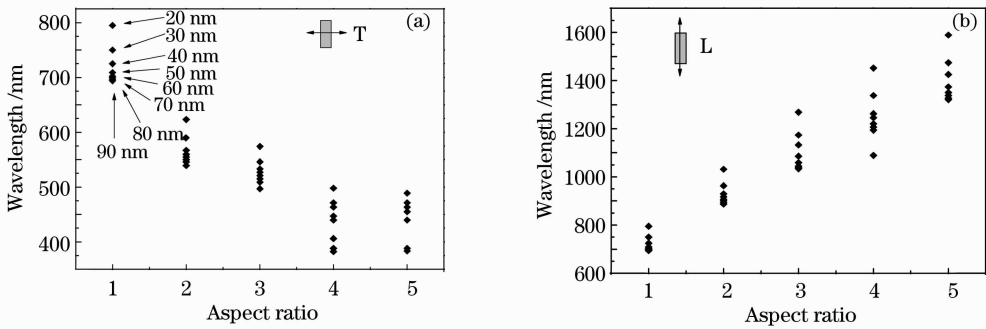


图 6 共振峰波长随厚度的变化示意图。(a) T 模式；(b) L 模式

Fig. 6 Schematic diagram of resonance peak wavelength versus changes of thickness. (a) T mode; (b) L mode

5 结 论

通过对单个复合银纳米颗粒消光特性的研究，得出了长宽比对其消光特性影响的规律。当光源偏振方向平行于短轴、表层钛厚度不变时，随着长宽比的减小，共振峰蓝移；当光源偏振方向平行于长轴、表层钛厚度不变时，随着长宽比的增大，共振峰红移。还研究了主体材料厚度对共振峰的影响，在长宽比保持不变的情况下，随着主体材料厚度增加，光谱的共振峰发生蓝移。结果揭示了长宽比和厚度对消光特性的影响，这对于实际纳米器件的应用具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- 1 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres *et al.*. Biosensing with plasmonic nanosensors [J]. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(6): 442~453
- 2 H. A. Atwater. The promise of plasmonics [J]. *Scientific American*, 2007, **296**(4): 56~63
- 3 D. M. Yeh, C. F. Huang, C. Y. Chen *et al.*. Surface plasmon coupling effect in an InGaN/GaN single-quantum-well light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(17): 1103~1107
- 4 Huang Lijuan, Wang Lei, Du Jun. Preparation and photoluminescence properties of AuSi_x ($x = 1/2, 1/7$) nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2338~2343
黄立娟, 王磊, 杜军. AuSi_x ($x=1/2, 1/7$) 纳米颗粒的制备及光致发光性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2338~2343
- 5 Zhu Jun, Dai Shixun, Chen Feifei *et al.*. Mid-infrared emission properties of Ho³⁺ ion in nanocrystals embedded chalcogenide glass ceramics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1916~1920
朱军, 戴世勋, 陈飞飞等. Ho³⁺掺杂硫卤玻璃陶瓷的中红外发光特性的研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1916~1920
- 6 Ma Wenying, Yang Huan, Liu Juanyi *et al.*. Influences of shape on extinction spectrum for metal nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **30**(9): 2629~2633
马文英, 杨欢, 刘娟意等. 金属纳米结构的形状对其消光特性的影响研究[J]. *光学学报*, 2009, **30**(9): 2629~2633
- 7 S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke *et al.*. Surface plasmon enhanced silicon solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **101**(9): 3105~3113

- 8 H. Florian, R. Carsten, F. Stephan *et al.*. On the use of localized plasmon polaritons in solar cells [J]. *Phys. Stat. Sol(a)*, 2008, **205**(12): 2844~2861
- 9 Graham A. Rance, Dan H. Marsh, Andrei N. Khlobystov *et al.*. Extinction coefficient analysis of small alkanethiolate-stabilised gold nanoparticles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**(1-3): 230~236
- 10 Israel De Leon, Pierre Berini. Spontaneous emission in long-range surface plasmon-polariton amplifiers[J]. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(8): 081414
- 11 M. S. Davinson, R. P. Luciana, R. L. Stefan *et al.*. Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO-GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(8): 1913~1916
- 12 Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo *et al.*. Plasmon enhanced performance of organic solarcells using electrodeposited Ag nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(7): 3307~3311
- 13 F. Masayuki, Y. Yeiyei, Y. Tomomi *et al.*. Closely adjacent Ag nanoparticles formed by cationic dyes in solution generating enormous SERS enhancement [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(8): 7502~7508
- 14 Li Wang, Wei Xiong, Qiu Jianrong *et al.*. Controlling plasmonic spectral properties of engineered silver nanorods by using titanium coating [J]. *Opt. Express*, 2011, **19**(11): 10640~10646
- 15 Alexandre Vial, Anne-Sophie Grimault, Demetrio Macias *et al.*. Improved analytical fit of gold dispersion: application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(8): 5416
- 16 A. Tip. Linear dispersive dielectrics as limits of Drude-Lorentz systems [J]. *Phys. Rev. E*, 2004, **69**(1): 6610
- 17 Jianguang Han, Fan Wan, Zhiyuan Zhu *et al.*. Shift in low-frequency vibrational spectra of transition-metal zirconium compounds [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(17): 2107
- 18 P. Johnson, R. Christy. Optical constants of the Noble Metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379
- 19 P. Johnson, R. Christy. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd [J]. *Phys. Rev. B*, 1974, **9**(12): 5056~5070
- 20 Ge Debiao, Yan Yubo. *Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* [M]. Xi'an: Xidian University Press, 2002. 49~59
葛德彪, 闫玉波. *电磁波时域有限差分方法* [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2002. 49~59
- 21 U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* [M]. Berlin: Springer, 1995. 41~53