

文章编号:1004-4213(2011)04-0556-5

纳米粒子形貌与表面等离子体激元关系

赵炜, 赵晓鹏

(西北工业大学 智能材料研究室, 西安 710129)

摘 要:通过调控纳米粒子表面形貌,研究了纳米粒子形貌与表面等离子体激元之间的关系. 采用水相化学合成法制备出粗糙表面“花朵”形银纳米粒子. 通过自组装形成单层阵列,并进一步组装成复合结构超材料. 测试了其光学行为,并将实验结果与树枝形纳米粒子、光滑表面纳米粒子进行对比分析. 结果表明:光滑表面纳米粒子不能出现超材料效应,当粗糙程度增加,纳米粒子呈类“花朵”形时,样品出现透射峰和平板聚焦行为,但强度不高;当粗糙程度继续增加,纳米粒子呈树枝状时,出现了较强的透射峰与平板聚焦行为. 研究证实通过改变纳米粒子表面形貌,可以调控表面等离子体激元与入射光的相互作用,从而实现对光传播的操控.

关键词:超材料; 自组装; 表面形貌; 表面等离子体激元

中图分类号: TB381

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114004.0556

0 引言

表面等离子体激元 (Surface Plasmon Polaritons, SPPs),是由 Ritchie 在 20 世纪 60 年代首先提出来的^[1].它是局域在金属表面的一种由自由电子和光子相互作用形成的混合激发态^[2].在这种相互作用中,自由电子与那些具有相同共振频率的光波发生集体振荡.改变金属表面的结构,与光相互作用的特性也会随之改变.通过 SPPs 与光场之间相互作用,能够实现对光传播的主动操控.对表面等离子体光子学 (Plasmonics) 的原理、新颖效应以及机制的探究,都极大地吸引了研究者的兴趣^[3-6].

纳米金属结构的内在特性可以通过控制它们的尺寸、形状、组成和结构来调控.实验已经证实通过控制金银纳米颗粒的形状,可以调控它们在可见光和近红外频段的光学属性^[7].例如:金、银等离子共振峰 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 位置和数量与纳米粒子的形状紧密相关^[8-9].

纳米粒子具有大量的低配位表面原子,断键导致的自发键收缩会使得键强度增加.表面断键以及断键所造成的能量和电子的局域高密度化以及单原子结合能的变化决定了纳米材料的光、电、磁、介电等性质^[10].具有不同形貌的纳米粒子因为表面积

差异,断键效应导致电子局域密度的变化,亦会影响表面等离子体的激发.

金属纳米结构表面等离子体激元能与结构表面的外加场强烈耦合,并引发出奇特的光学现象.文献^[11]据此制备出以树枝形银纳米粒子为基本单元的超材料,实现了平板聚焦性能,但纳米粒子形貌与超材料性能的内在关系却有待进一步研究.本文采用水相化学合成法制备出粗糙表面银纳米粒子作为基本单元,组装成复合结构超材料,对其进行了光透过率和平面聚焦测试并将实验结果与树枝形纳米粒子、光滑表面纳米粒子对应的样品进行了对比.

1 实验

1.1 纳米粒子制备

取 60 mL 0.25 mM AgNO₃ 溶液,加入 50% 聚丙烯酸钠 0.06 g,搅拌 20 min 后停止,加入 0.3 mL 0.1M 抗坏血酸,轻摇,加入 0.15 mL 1M NaOH,溶液变为灰色,静置 5 h.反应完成后,以 3 000 rpm 速度离心 10 min 得到粗糙表面银纳米颗粒,用乙醇和去离子水洗几次以除去残余的聚丙烯酸钠,得到的银纳米粒子分散在去离子水中备用.

1.2 复合结构超材料组装

玻璃片清洁后在 Piranha 溶液中超声 20 min.用氮气吹干后,放入 3-巯基丙基三甲氧基硅烷/

基金项目:国家自然科学基金(No. 50632030, No. 50872113, No. 50936002)资助

第一作者:赵炜(1980-),男,博士研究生,主要研究方向为超材料与纳米光子学. Email: zhaowei2468@126.com

导师(通讯作者):赵晓鹏(1957-),男,教授,博导,主要研究方向为智能材料与结构、超材料及纳米光电子学. Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期:2010-12-08;修回日期:2011-01-14

H_2O /异丙醇 (1:1:40, V/V) 的混合溶液中浸泡 10 h,取出后用异丙醇冲洗. 取上步制备的银粒子溶胶,滴加于经过处理的玻璃片上,放入真空干燥器中得到银纳米粒子阵列,用垂直提拉法在其上覆盖一层 PVA 薄膜,然后与 ITO 玻璃叠合,用胶带固定,得到复合结构超材料. 制备过程示意图如图 1. 第一步,纳米粒子在玻璃基底上组装;第二步,在纳米粒子单层上涂布 PVA 薄膜;第三步,组装成复合结构超材料.

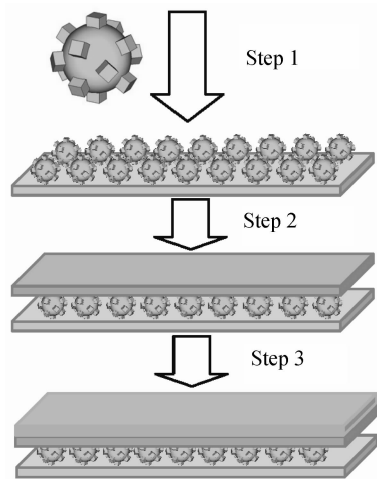


图 1 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of steps in sample fabrication

1.3 样品表征与测试

采用 JEOL-6700F 型扫描电镜观察样品微观结构. 将样品以与入射光垂直的方向放入 HITACHI U-4100 型分光光度计,调节波长到 370~780 nm,测试样品的光透过率. 聚焦实验采用如图 2 所示的装置:用氙灯 (XQ150) 作为光源,通过单色仪 (OMNI-300) 获得单色光,光通过透镜组后得到点光源,用光纤光谱仪 (USB2000) 作为探测器. 保持样品位置不变,以探测器和样品接触的位置为 0 点,沿 X 方向移动探测器,移动距离通过微米步进器进行调节,在离样品不同距离的位置上,记录透过样品后的光强分布.

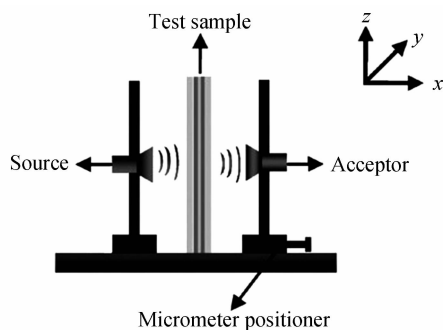


图 2 平板聚焦测试装置

Fig. 2 Schematic diagram illustration of the focusing apparatus

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

为了证实和评价银纳米颗粒的形貌,对制备的样品用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 进行了观察. 图 3(a)、(c) 是不同放大倍率的银纳米结构扫描电镜照片. 图 3(b) 是对银纳米结构的放大观察照片,这种粒子具有类似“花朵形”的轮廓,直径大约在 400 nm,具有粗糙的表面,由许多随机分布的突起组成. 这种样品的整体形貌,可以通过较低分辨率的照片 (图 3(a)、3(c)) 进行观察. 当银纳米颗粒制备过程中,加入还原剂后快速搅拌,可以得到如图 3(d) 所示的类球光滑表面银纳米粒子. 这些粒子均可以在室温稳定存在,并且保持它们的形状.

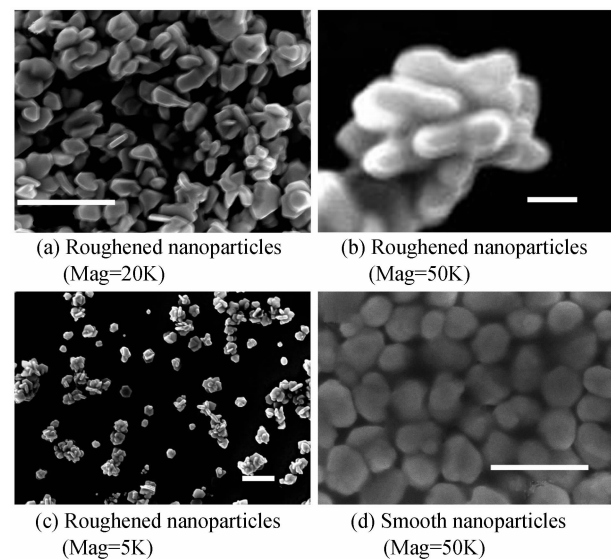
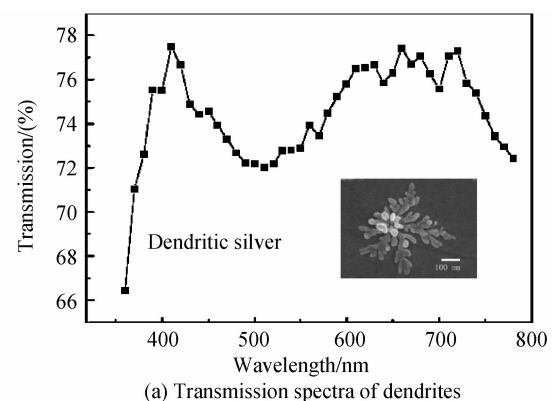


图 3 不同放大比率银纳米粒子 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of silver nanoparticles with different magnification

2.2 光学测试

对样品在 370~780 nm 范围的透射率进行了测试. 图 4 展示了几种样品的透射谱. 按照本小组之前的方法^[10] 制备了树枝状银纳米粒子作为共振器,其透射谱如图 4(a). 以粗糙表面纳米粒子为共



(a) Transmission spectra of dendrites

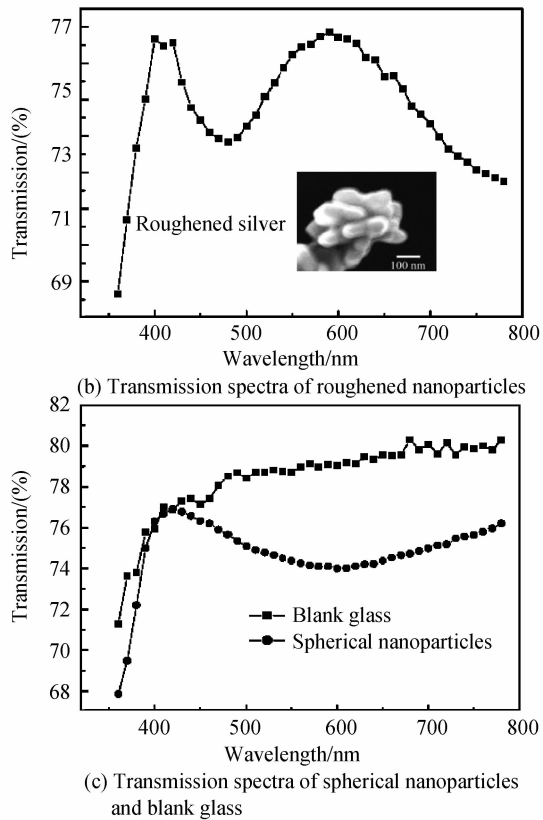
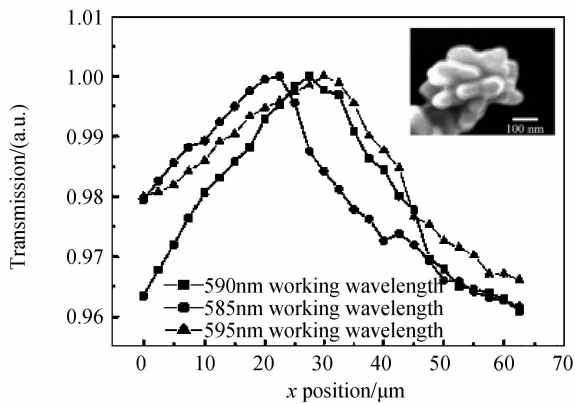
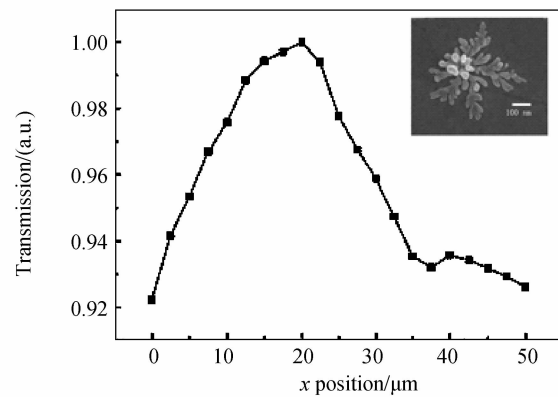


图4 可见光透射谱

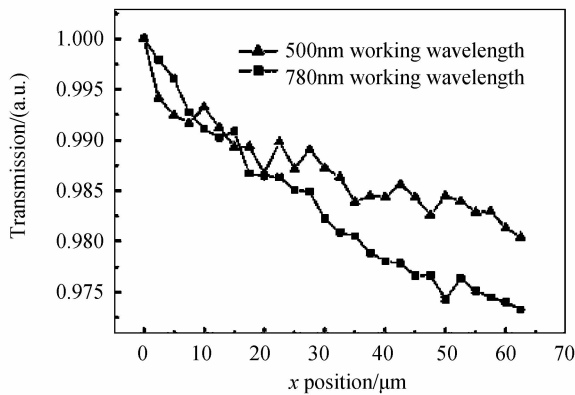
Fig. 4 Visible transmission spectrums



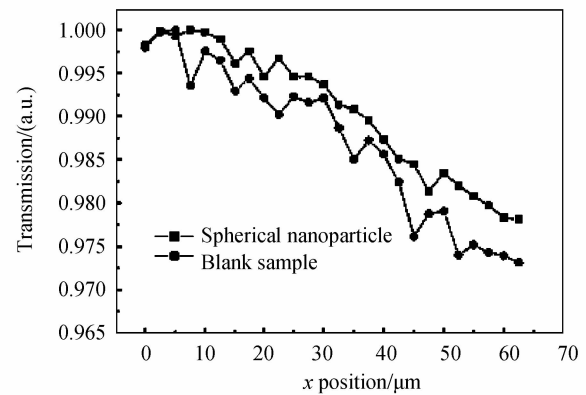
(a) Roughened nanoparticles under 585,590,585nm working wavelength



(b) Dendrites under 660nm working wavelength



(c) Roughened nanoparticles under 500,780nm working wavelength



(d) Smooth nanoparticle and blank glass under 590nm working wavelength

图5 样品沿 X 方向的光强分布

Fig. 5 Measured intensity distribution along the X direction

振器的透射谱如图 3(b). 图 4(a)在 660 nm 处具有透射峰,图 4(b)在 590 nm 处具有透射峰(在 400 nm 出现的透射峰与玻璃本身特性有关). 而作为对比的空白玻璃和如图 3(d)中所示的光滑表面的纳米粒子对应的样品,则不能观察到透射峰(图 4(c)).

理论和实验都已经证实几何尺寸的无序可以导致多个共振频带的产生,并进而使共振峰频带产生拓宽. 例如,Chen 等人证实,两种不同尺寸的共振器可以产生两种频率的共振带^[12]. Gollub 等人证实由随机分布尺寸开口谐振环构成样品拓宽了超材料的负磁导率频带^[13]. Lepetit 等人也在高介电陶瓷材料(BaSrTiO₃/MgO 于聚合物里)观察到宽频带的负磁导率(9.5 到 11 GHz)^[14]. 图 3(a)与 3(b)中的共振峰呈宽峰形态,这可能正是由银纳米粒子尺寸的无序性所引起.

根据平面聚焦原理,在超材料中出现透射通带的光束透过超材料后将会在样品的另一侧出现聚焦现象,所以本文对这几种结构进一步做了平面聚焦实验. 用图 2 所示的装置对样品进行了聚焦测试,图 5(a)中以 590 nm 为工作波长,对粗糙表面纳米粒子对应的样品记录光强分布,从中可以观察到光穿过样品后有一个明显的聚焦现象. 图 5(b)为树

枝形纳米粒子的样品在 660 nm 工作波长下的光强分布。

另外,为了验证上面所述共振器尺寸的分散性引起的透射峰拓宽现象,以 585 nm、595 nm 作为工作波长,同样可以观察到聚焦效应(图 5(a)). 590 nm 工作波长下的聚焦强度略高于其余两个,而此波长处的透射峰强度也略高于 585、595 nm 处(见图 4(b)),透射曲线和聚焦曲线互相匹配. 同时,如图 5(c),采用未出现透射通带的频率(500 nm 和 780 nm)为工作波长对样品进行测试,则没有观察到聚焦效应,证实了光频率与聚焦现象的相关性. 作为对比的空白玻璃与光滑球形粒子的光强分布如图 5(d),光强度连续下降,并没有聚焦现象出现。

树枝形结构被证实可以等效为金属杆与开口环的组合^[15],如图 6. 金属内自由电子的等离子体激

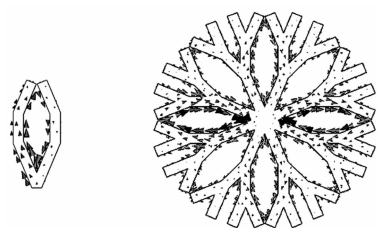


图 6 开口环状和树枝状结构电流分布

Fig. 6 Schematic illustration of current distribution in split ring and dendritic structure

元(plasmon),其介电常量为

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)^2}$$

式中 ω_p 为等离子体频率, γ 为电子自由碰撞频率. 可以看出,当 $\omega < \omega_p$ 时,介电常量小于零. 类似于表面自由电子形成等离子体谐振产生负介电常量效应,这种特殊设计的结构同时也产生磁谐振,从而具有特殊的透射通带和平面聚焦特性。

如表 1 所述,对不同结构的透射峰强度与聚焦强度进行对比,光滑表面的粒子未出现透射通带和平面聚焦现象,而随着表面粗糙程度的增加,类“花朵”形粒子对应的样品出现透射通带和平面聚焦现象,但强度较低,均为 3%. 当进一步增加基本单元的表面粗糙程度,以树枝形粒子作为共振单元时,透射峰强度与聚焦强度明显增强,分别达到了 6% 和 8%. 其原因可能在于这种类“花朵”形粒子与树枝形粒子的形貌在某种程度上具有相似性,能形成类似的“V”形结构,所以表面等离子体能够与入射光耦合产生共振,表现为出现透射通带和平面聚焦现象,但是这种耦合弱于树枝形粒子中六边形开口谐振环,所以导致透射峰强度与聚焦强度小于树枝形粒子样品. 显然,改变纳米粒子的表面结构,与光相互作用的特性也会随之改变,从而实现了光传播的

主动操控.

表 1 不同结构的样品透射峰强度与聚焦强度

Table 1 Transmission spectrums and slab-focusing intensity in different structure

Sample	Dendrite	Roughened nanoparticles	Smooth nanoparticles
Intensity of pass-band/(%)	6	3	no
Intensity of focusing/(%)	8	3	no

3 结论

本文制备出粗糙表面银纳米粒子,研究了其作为超材料基本单元的表面等离子体激元与粒子形貌的关系. 实验结果表明以粗糙表面银纳米粒子为共振器组装成复合结构样品,具有透射通带和平板聚焦的超材料特性. 同时,光频率与聚焦现象的相关性也被证实. 将粗糙表面纳米粒子与树枝形纳米粒子、光滑表面纳米粒子样品的实验结果进行对比分析,发现光滑表面的纳米粒子不能出现超材料效应,而当粗糙程度增加,纳米粒子呈类“花朵”形时,样品出现透射峰和平板聚焦行为,但强度不高. 当粗糙度继续增加,纳米粒子呈树枝状时,出现了较强的透射峰与平板聚焦行为. 证实了通过调节纳米粒子的表面形貌,可以调控表面等离子体激元与入射波的相互作用,从而在纳米尺度实现了对光传播的操控.

参考文献

- [1] RITCHIE R H. Plasma losses by fast electrons in thin films [J]. *Physical Review*, 1957, **106**(5): 874-881.
- [2] RAETHER H. Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988: 40-58.
- [3] SHALAEV V M, KAWATA S. Nanophotonics with surface plasmons[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007: 273-305.
- [4] LIZ-MARZAN L M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2006, **22**(1): 32-41.
- [5] NOGUEZ C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(10): 3806-3819.
- [6] ZAYATS A V, SMOLYANINOV I I, MARADUDIN A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons [J]. *Physics Reports*, 2005, **408**(3-4): 133-145.
- [7] BURDA C, CHEN X B, NARAYANAN R. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. *Chemical Reviews*, 2005, **105**(4): 1025-1102.
- [8] SOSA I O, NOGUEZ C, BARRERA R G. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(26): 6269-6275.
- [9] WILEY B, SUN Y, MAYERS B. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, **11**(2): 454-463.
- [10] SUN C Q, TAYB K, ZENG X T, et al. Bond-order-bond-length-bond-strength (bond-OLS) correlation mechanism for the shape-and-size dependence of a nanosolid[J]. *Journal of*

- Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**(34): 7781-7795.
- [11] ZHAO W, ZHAO X P. Fabrication and characterization of metamaterials at optical frequencies[J]. *Optical Materials*, 2010, **32**(3): 422-426.
- [12] CHEN H, RAN L, HUANGFU J, *et al.* Metamaterial exhibiting left-handed properties over multiple frequencybands[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96**(9): 5338-5340.
- [13] GOLLUB J, HAND T, SAJUYIGBE S, *et al.* Characterizing the effects of disorder in metamaterial structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(16): 162907-162907-3.
- [14] LEPETIT T, AKMANSOY E, PATE M, *et al.* Broadband negative magnetism from all-dielectric metamaterial [J]. *Electronics Letters*, 2008, **44**(19): 1119-1121.
- [15] ZHOU X, FU Q F, ZHAO J, *et al.* Negative permeability and subwavelength focusing of quasi-periodic dendritic cell metamaterials[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(16): 7188-7197.

Relationship of Surface Plasmon Polaritons and Nanoparticles Morphology

ZHAO Wei, ZHAO Xiao-peng

(*Smart Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

Abstract: The relationship of surface plasmon polaritons and morphology of nanoparticles was researched by tailoring the particle's surface morphology. Roughened silver nanoparticle was prepared by aqueous chemical method and further fabricated into composite structured metamaterial, the optical behavior of as-prepared sample was measured then. The experimental results are contrasted with the one of dendrites and smooth-surface particles. The results show that metamaterials effect does not appear in smooth-surface particles, however, the peculiar effect appears in flower-like particles and dendritic particles with lower and higher intensity, respectively. By altering the structure of a particle's surface, the properties of surface plasmons can be significantly changed, and the manipulation on light propagation can also be realized.

Key words: Metamaterials; Self-assemble; Surface morphology; Surface Plasmon Polaritons(SPPs)