

doi: 10.3788/gzxb20134202.0196

金纳米空心半球壳膜的可调谐光学性质研究

张兴坊, 闫昕

(枣庄学院 光电工程学院, 山东 枣庄 277160)

摘 要:以单层聚苯乙烯微球阵列为模板,通过控制其表面金膜蒸镀时间,制备了具有不同厚度的空心半球壳结构的金纳米膜.利用扫描电子显微镜和自制光谱仪分别测量了金膜表面形貌和其透射光谱,并分析了金膜形貌与其光学性质间的关系,同时以 4-巯基苯胺为探针分子测定了金膜的表面增强喇曼散射效应.结果表明,该金纳米膜的表面等离子体共振波长随膜厚度增大而发生红移,在可见与近红外波段较宽范围内可调谐,并且,当金膜共振波长与入射激发光波长较近时,探针分子可产生出较强的表面增强喇曼信号.同时,对该现象的产生机制也进行了理论解释.

关键词: 纳米结构; 薄膜; 半球壳; 波长调谐

中图分类号: O484.4+1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)02-0196-4

Tunable Plasmonic Properties of Gold Hollow-core Semi-shell Nanofilms

ZHANG Xing-fang, YAN Xin

(College of Optoelectronics Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang, Shandong 277160, China)

Abstract: The gold hollow-core semi-shell nanofilms with different thicknesses were fabricated by depositing gold onto a cleaned glass support covered with a close-packed monolayer of 200 nm diameter polystyrene spheres and subsequently by the removal of the PS spheres. The thicknesses of gold nanofilms can be controlled by the deposition time, the morphologies and optical properties of gold films were obtained by field emission scanning electron microscopy and home-built spectrometer respectively, and the relationship between morphologies and tunable plasmonic properties was also discussed. Then, using 4-aminothiophenol (4-ATP) as the probe molecule, the surface enhanced Raman scattering signals of 4-ATP adsorbed on the films after immersing the nanofilms into the 4-ATP solution were measured by Raman spectrometer with the excitation wavelength of 785 nm. The results show that the localized surface plasmon resonance wavelength of gold nanofilm red shifts as the film thickness increases, and the resonance wavelength can be tuned over a wide range from visible band to infra-red band; moreover, when the resonance wavelength of nanofilms is close to the incident excitation wavelength, the surface enhanced Raman scattering signals can be obtained obviously, indicating that the fabricated nanofilms can be used as the potential surface enhanced Raman substrates. The reasons of the shift of the spectral peak and SERS intensity of different nanofilms were also discussed.

Key words: Nanostructures; Films; Semi-shell; Wavelength tuning

0 引言

在一定频率外界入射光作用下,金属纳米结构表面的自由电子将发生集体振荡,产生局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应^[1],宏观上表现为纳米结构对外界入射光强烈的吸收和散射现象,而在微观上

表现为在纳米结构周围产生局域的增强电场.金属纳米结构展现出的诸多奇异光学特性使其在光学传感^[2]、生物医疗^[3]、微纳光子器件^[4-5]及表面增强喇曼光谱^[6](Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)等方面具有广阔的应用前景.

近年来,纳米结构的 LSPR 波长宽波段可调谐性及在 SERS 中的应用已成为纳米光子学研究领域

基金项目: 枣庄学院博士科研基金资助

第一作者: 张兴坊(1981-),男,讲师,博士,主要研究方向为金属纳米结构光学性质研究. Email: zxf4114@126.com

收稿日期: 2012-07-20; 录用日期: 2012-09-25

的热点. XU G 等^[7]研究发现,衬底材料介电常量或膜厚度增大时,银纳米膜 LSPR 波长可从 500 nm 红移至约 1 300 nm. WANG J 等^[8]分析了衬底材料的厚度和温度等因素对银纳米膜 LSPR 波长调谐范围的影响. WEIMER W A^[9]和 OATES T W H^[10]等实验研究了该类型银膜应用于 SERS 方面的可能性.为了解决银膜表面均匀性差导致的 SERS 信号重复性低等问题,P. R. Van Duyne 研究组^[11]利用模板印刷技术,将银膜镀在均匀排列的聚苯乙烯微球表面,制备出了优良的 SERS 基底. WANG C 等^[12]进一步研究了 SERS 强度与微球间距的关系. HALAS N J 等利用将化学方法合成出的金球壳颗粒均匀排列在衬底表面的方法制备了金纳米膜,其膜层厚度由化学反应时间控制,并探讨了金膜的 LSPR 与 SERS 强度的关系^[13].

本文利用单层聚苯乙烯微球为模板,在玻璃衬底上制备了具有空心半球壳形状的金纳米膜,并分别测量了不同厚度的金膜表面形貌和其透射光谱,分析了其光学性质的可调谐性质产生原因,并进一步将金膜应用于 SERS 研究,在近红外区获得了较强的分子 SERS 信号.

1 实验

实验所用的金纳米空心半球壳膜是通过在洁净玻璃衬底上利用自组装方法制作出周期性单层聚苯乙烯微球,微球直径约 200 nm,再在微球表面利用磁控溅射仪蒸镀一层金,厚度由蒸镀时间决定,最后去除微球而成.金纳米膜的表面形貌采用 JEM-2010 型场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测.

金膜的光学特性由图 1 所示的光谱测试系统测量.系统中所用白光光源为卤钨灯,发出的宽带光源经组合透射聚焦后进入单色仪,单色仪带有三只不同的光栅,联合使用可使其扫描范围覆盖 200~2 500 nm.为消除光栅高阶衍射的影响,单色仪前端设有滤光片轮,用于 5 个不同截止波长滤光片在光谱扫描过程中的自动切换.由单色仪获得的准单色光由透镜组准直后用于对纳米结构的测量.实验中使用 Si 和 InGaAs 两种探测器,以实现光谱在可见与近红外波段的全谱扫描.

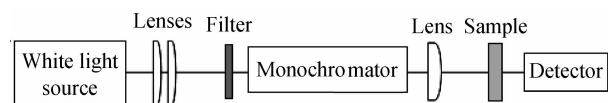


图 1 光谱测试系统结构示意图

Fig. 1 Schematic configuration of the spectral experimental system

采用 4-巯基苯胺(4-ATP)作为待测 SERS 信号

探针分子,其典型喇曼频移为 $1\,077\text{ cm}^{-1}$.将制备的金膜样品浸泡于 4-ATP 分子溶液(10^6 mol/L)中约 2 h,使其表面吸附分子并达到饱和,取出晾干后对吸附有 4-ATP 分子的金纳米膜采用 BWTEK MiniRam 型喇曼光谱仪进行 SERS 光谱测量,该光谱仪的激发光波长为 785 nm,每个样品测量积分时间为 30 s.

2 结果与讨论

图 2 为采用相同的蒸镀环境但蒸镀时间分别为 10、45 和 65 s 时制备的金纳米膜表面形貌的 SEM 图.由图 2(a)可见,当蒸镀时间仅为 10 s 时,制备的金膜表面由非连续分布的颗粒组成,且颗粒分布均匀性较差,其表面形貌也较难分辨.这是因为,当蒸镀时间较短时,在聚苯乙烯微球上沉积的金属层较薄,即此时形成的半球壳颗粒的壳层厚度较薄.当将微球去除后,较薄的空心球壳层因为收缩,从而在玻璃衬底表面形成非连续的空心岛膜.随着蒸镀时间的增加,制备出的金膜表面形貌将逐渐清晰,当蒸镀时间为 45 s 和 65 s 时,由图 2(b)和(c)可以看出,金膜是由单层排列的球壳颗粒组成,且蒸镀时间越多球壳整体分布越均匀,形状也更加饱满,其尺寸与作为模板的微球直径也越接近,颗粒之间的间距也越小.

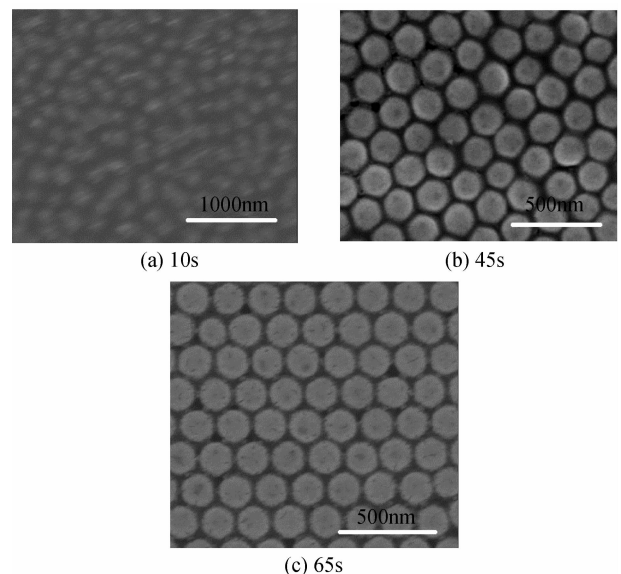


图 2 不同蒸镀时间制备的金膜 SEM 图
Fig. 2 SEM images of gold nanoshell arrays with different deposited times

一般,在玻璃衬底表面蒸镀的纳米膜 LSPR 效应可通过测量其透射光谱得到.这是因为在 LSPR 波长处,纳米结构表面的自由电子与入射光子发生作用时,宏观上产生的极大散射或吸收现象,体现在透射光谱上即为透射率的显著降低.因此,纳米膜

LSPR 波长与蒸镀时间的关系可通过测量其透射光谱来确定. 图 3 给出了不同蒸镀时间时制备的金纳米膜的透射光谱测量结果. 由图可见, 所有金膜的透射光谱中均存在透射率最低值, 随着蒸镀时间的增加, 透射率最低值对应的光谱峰位逐渐向长波长方向移动, 由可见光波段红移至近红外波段, 且透射率逐渐减小, 透射光谱的宽度也随着展宽; 当蒸镀时间大于 65 s 时, 透射光谱中除了在长波长位置出现一个透射率最低值外, 在 600 nm 附近还出现第二个透射率最低值, 且其对应的光谱峰位也随蒸镀时间增大而红移; 另外, 所有透射谱线都在 500 nm 附近出现一个明显的透射率最大值. 纳米结构透射光谱峰位与蒸镀时间的变化关系见图 3 中插图, 可见, 透射峰位与蒸镀时间的关系可近似看作是线性的, 即半球壳金纳米膜的 LSPR 波长随膜厚度的增加而线性红移. 通过控制金纳米膜的蒸镀时间, 就可以实现纳米膜结构 LSPR 波长的精确调控.

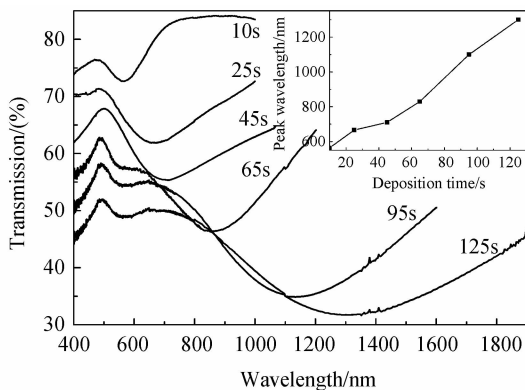


图 3 金膜透射光谱与蒸镀时间的关系

Fig. 3 The transmission spectra of gold films with different deposited times

金纳米空心半球壳膜的 LSPR 波长调谐原因可用有效介质理论中的 Maxwell-Garnett 理论来定性解释, 此时, 金纳米膜和周围环境 (空气、玻璃衬底) 组成的复合体系的 LSPR 波长可表示为^[7]

$$\lambda_{\text{LSPR}} = \lambda_p \left(\frac{\epsilon}{(1-q)L} - \epsilon + \delta\epsilon^b + 1 \right)^{1/2}$$

式中, λ_p 为块体金的等离子体共振波长, q 为金球壳颗粒在复合体系中所占的体积分数, L 为退极化因子, ϵ 为周围环境的有效介电函数, $\delta\epsilon^b$ 为束缚电子对金的介电函数的贡献.

从上式可以看出, 当金球壳颗粒在复合体系中所占的体积分数增加时, 复合体系的 LSPR 波长将发生红移, 即制备的金纳米膜的蒸镀时间越长, LSPR 波长越向长波长方向移动. 并且, 在 q 较小时, 上式又可简化为 $\lambda_{\text{LSPR}} = \lambda_p A^{1/2} (1 + \epsilon q / 2AL)$, 其中 $A = \epsilon / L - \epsilon + \delta\epsilon^b + 1$. 可以看出, 金膜的 LSPR 波长基本随着 q 增大而线性红移.

但是, 随着蒸镀时间的增加, 金膜中纳米球壳颗粒的形貌将逐渐饱满, 颗粒之间的距离也逐渐减小, 因而颗粒的形貌、颗粒间的电场耦合作用对 LSPR 波长的影响也将逐渐显现出来^[14]. 其中, 球壳形貌越均匀、壳层厚度越厚, 单个颗粒的 LSPR 波长将越加蓝移^[15]; 而颗粒间距减小又会导致体系 LSPR 波长红移, 且纳米颗粒之间的距离越小, 则相互间的电场耦合作用越强, LSPR 波长越红移, 红移的速率与颗粒间距成负指数关系^[16]; 同时, 随着球壳颗粒之间距离的减小, 还将产生高阶模式的共振波长^[17], 如图 3 中在 600 nm 附近出现的第二个 LSPR 波长. 总的来说, 随着蒸镀时间的增加, 膜厚度增加对体系 LSPR 波长红移的贡献大于对 LSPR 波长蓝移的贡献, 因而金膜的 LSPR 波长移动趋势为随着沉积时间的增加而红移.

对吸附有 4-ATP 分子的上述金纳米膜再进行 SERS 测量, 得到的 SERS 光谱如图 4. 由图可见, 只有蒸镀时间为 45 s 和 65 s 的两个金膜样品出现了信号, 较明显的显示出了 4-ATP 分子的 SERS 特征峰 (1077 cm^{-1}), 而且, 前者产生的 SERS 强度比后者稍弱一些, 而其它样品则没有探测到明显的 SERS 信号. 本文也对上述金膜的其它位置进行了 SERS 测量, 得到的结果基本与图 4 类似, 表明制备的金膜产生的 SERS 信号重复性较好. 不同金膜样品产生的 SERS 信号不同的原因, 与其 LSPR 波长与激发波长的远近关系有关. 一般, 当入射激发光或产生的喇曼频移光处于 LSPR 波长处时, 才能在纳米结构表面激发出最强的增强局域电场^[18]; 入射光或喇曼频移光离 LSPR 波长越远, 激发出来的表面局域场增强越小. 因此, 在激发光的作用下, 由于只有蒸镀时间为 45 s 和 65 s 时的金膜 LSPR 波长 (分别为 710 nm 和 830 nm) 较靠近激发光波长 (785 nm), 故在其表面能产生较强的局域电场, 从而激发出 SERS 信号. 而且, 65 s 时的金膜 LSPR 波

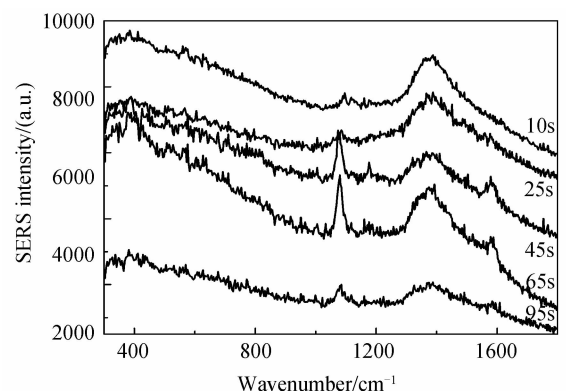


图 4 金膜 SERS 光谱随蒸镀时间的变化关系

Fig. 4 SERS spectra for different films as a function of the deposited time

长处于激发光与喇曼频移光频率之间,能产生相对更强的局域电场,因而产生 SERS 强度相对更强.而其它样品因为产生的局域电场强度太弱,以至于测量不出信号.因此,当控制蒸镀时间,使其 LSPR 波长更加靠近激发波长时,将可以产生更强的 SERS 信号.

3 结论

利用聚苯乙烯微球模板技术,通过在其表面蒸镀不同时间的金,制备了具有不同厚度的金纳米空心半球壳膜,研究了金纳米膜光学性质与蒸镀时间的关系,并测定了金膜在 SERS 方面的光学响应特性.结果表明,金纳米膜的 LSPR 波长对膜层厚度极为敏感,当膜厚度逐渐增加时,金纳米膜的 LSPR 波长随着线性红移,可从可见光波段移动到近红外波段;通过控制金纳米膜的蒸镀时间,即可对金膜的 LSPR 波长进行精确调控;而金纳米膜宽范围的调谐性能也较适合于在 SERS 方面的应用,其 LSPR 波长较容易靠近激发波长,从而激发出较强的 SERS 信号,而且该金膜的 SERS 信号重复性也较好,是一种较优良的 SERS 基底.

参考文献

- [1] MING Hai, WANG Xiao-lei, WANG Pei, *et al.* The control research and application of surface plasmon polaritons[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(21): 2068-2077.
明海,王小蕾,王沛,等.表面等离激元的调控研究与应用[J]. *科学通报*, 2011, **55**(21): 2068-2077.
- [2] HAO Peng, WU Yi-hui, ZHANG Ping. Study of interaction of surface plasmon resonance sensor with nano-gold[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(9): 6532-6537.
郝鹏,吴一辉,张平.纳米金表面修饰与表面等离子体共振传感器的相互作用研究[J]. *物理学报*, 2010, **59**(9): 6532-6537.
- [3] WANG Chun-gang, MA Zhan-fang, WANG Ting-ting, *et al.* Synthesis, assembly, and biofunctionalization of silica-coated gold nanorods for colorimetric biosensing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(13): 1673-1678.
- [4] LI Ji-jun, WANG Guo-ping. Numerical simulation of transmission characters of two-dimensional gap plasmonic waveguide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(12): 1793-1798.
李继军,汪国平.数值模拟二维间隙表面等离子体波导传输特性[J]. *光子学报*, 2011, **40**(12): 1793-1798.
- [5] ZHANG Yang-yang, ZHU Fang-ming, SHEN Lin-fang, *et al.* Terahertz surface plasmon polaritons on metal surfaces corrugated by shallowly dielectric-filled grooves [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(4): 389-393.
- [6] HUANG Qian, WANG Jing, CAO Li-ran, *et al.* Research of surface enhanced Raman scattering caused by surface plasmon of Ag nano-structures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(3): 1980-1987.
黄茜,王京,曹丽冉,等.纳米 Ag 材料表面等离子体激元引起的表面增强喇曼散射光谱研究[J]. *物理学报*, 2009, **58**(3): 1980-1987.
- [7] XU G, TAZAWA M, JIN P, *et al.* Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(22): 3811-3813.
- [8] WANG Ji-fei, LI Hong-jian, ZHOU Zi-you, *et al.* Tunable surface-plasmon-resonance wavelength of silver island films [J]. *Chinese Physics B*, 2010, **19**(11): 117310.
- [9] WEIMER W A, DYER M J. Tunable surface plasmon resonance silver films[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(19): 3164-3166.
- [10] OATES T W H, NODA S. Thickness-gradient dependent Raman enhancement in silver island films [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(5): 053106.
- [11] YONZON C R, STUART D A, ZHANG X, *et al.* Towards advanced chemical and biological nanosensors-an overview [J]. *Talanta*, 2005, **67**(3): 438-448.
- [12] WANG Chun-xu, RUAN Wei-dong, JI Nan, *et al.* Preparation of nanoscale Ag semishell array with tunable interparticle distance and its application in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(7): 2886-2290.
- [13] LAL S, GRADY N K, KUNDU J, *et al.* Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(5): 898-911.
- [14] ZHAO Wei, ZHAO Xiao-peng. Relationship of surface plasmon polaritons and nanoparticles morphology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(4): 556-560.
赵伟,赵晓鹏.纳米粒子形貌与表面等离子体激元关系[J]. *光子学报*, 2011, **40**(4): 556-560.
- [15] CORTIE M, FORD M A. Plasmon-induced current loop in gold semi-shells [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(23): 235704.
- [16] JAIN P K, HUANG W, EI-SAYED M A. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon ruler equation [J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(7): 2080-2088.
- [17] LASSITER J B, AIZPURUA J, HERNANDEZ L I, *et al.* Close encounters between two nanoshells [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(4): 1212-1218.
- [18] HAYNES C L, VAN DUYNE R P. Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(30): 7426-7433.