

半壳结构金纳米膜的局域表面等离子体共振效应*

洪 昕[†] 杜丹丹 裘祖荣 张国雄

(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

(2007 年 3 月 16 日收到; 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

采用纳米模版印刷术和化学自组装技术制备了半壳结构的金粒子膜. 利用场发射扫描电子显微镜和光谱仪等测试手段对样品的结构和光学性质进行了分析. 研究发现, 该结构的金膜所具有独特的局域表面等离子体共振效应取决于样品的粒子大小、间距等微观结构, 且其峰值吸收波长对其周围环境介质的介电常数变化十分敏感. 实验结果表明, 粒子排列均匀的亚单层膜结构是控制光学性质稳定的关键.

关键词: 局域表面等离子体共振, 半壳结构, 纳米模版印刷术

PACC: 7320M, 6146, 8116N

1. 引 言

局域表面等离子体(localized surface plasmons, 简记为 LSPs)是存在于金属纳米粒子或不连续的金属纳米结构中的电荷密度振荡, 当其被入射光激发, 引起 LSP 共振(LSPR)时, 该金属纳米结构表面的局域电场被增强, 展现出强烈的吸收. 金、银、铂等贵金属纳米粒子具有很强的 LSPR 效应, 它们在紫外-可见光波段展现出很强的光谱吸收^[1-3].

LSPR 效应是粗糙表面电磁场增强的结果, 其增强效果可高达 10^6 倍^[4-6], 这是平面金膜所不具备的. 该强烈的表面电场, 可使固定在其表面的生物分子得到强烈激发, 因而在生物、医学、生化分析和环境监测等领域有着广阔的应用前景^[7-13]. 目前研究制备 LSPR 效应的人工纳米结构及其光学性质已成为国际上的热点课题.

本文采用纳米模版印刷术, 通过化学自组装技术将聚苯乙烯亚微米球(PS)排列在玻璃基片上, 然后在其上沉淀一定厚度的金层, 从而获得以 PS 为芯、金为壳的“人工粗糙”表面. 并利用场发射扫描电子显微镜(SEM)和白光光谱仪对其结构和光学性质进行分析研究.

2. 样品制备

金膜的制备方法如图 1 所示, 具备的制备过程如下: 首先, 将玻璃基片浸入 3:1(体积比)的浓硫酸与双氧水(30%)混合液中清洗 1 h. 以 1:1:1 的 PS:磷酸盐缓冲液:去离子水混合. 该比例根据所用 PS 的粒径不同以及所需结构不同需做调整. 将清洗干净的玻璃基片浸入 PS 的水溶液中, PS 在水溶液中可自组装成单层膜, 控制时间以得到所需模版结构. 例如, 本文制备的粒径为 110 nm 的亚单层膜结构, 混合比例为 1:1:1, 时间为 1 h. 将排列好的模版取出后, 用去离子水进行清洗, 将未附着的 PS 清洗掉, 放在空气中晾干. 最后, 在其上蒸镀一层金, 其厚度可控制在 10—50 nm.

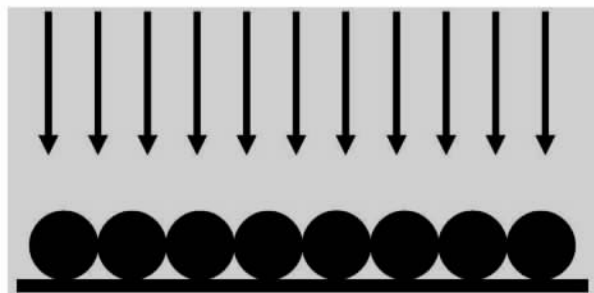


图 1 金粒子膜的制备方法示意图

* 国家自然科学基金(批准号: 60508003)和天津市应用基础研究计划(批准号: 06YFJMJC07100)资助的课题.

[†] E-mail: rhongxin@yahoo.com.cn

3. 结果及讨论

3.1. 金粒子膜的 LSPR 效应

以粒径为 $110(1 \pm 5\%)$ nm 的微粒制备了镀层厚度控制在 20 nm、直径为 1 cm 的样品. 利用 SEM 测得其排列结构如图 2(a) 所示. 该排列呈现亚单层膜结构, 粒子分布均匀, 占空比大于 50%.

样品表面呈现强烈的紫色. 为研究其光谱性质, 利用自行设计的 Y 型光纤测头测量了样品的反射光谱. 该测头由 7 根光纤组成一束同心圆结构, 周围 6 根用于照明, 中间一根用来收集反射光, 分别与白光光源和海洋光学公司生产的光纤式小型光谱仪 (400—900 nm) 相连接. 图 2(b) 为测得的样品反射光谱. 数据表明, 该样品在 530—550 nm 的可见光波段展现出极强的吸收.

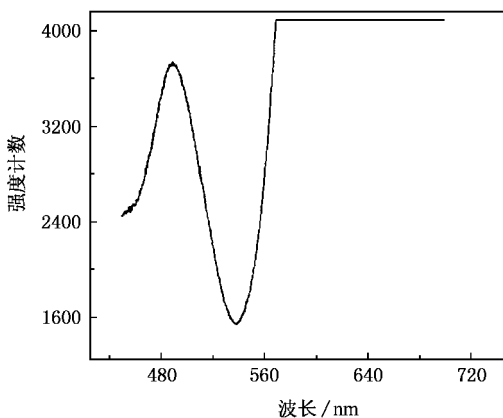
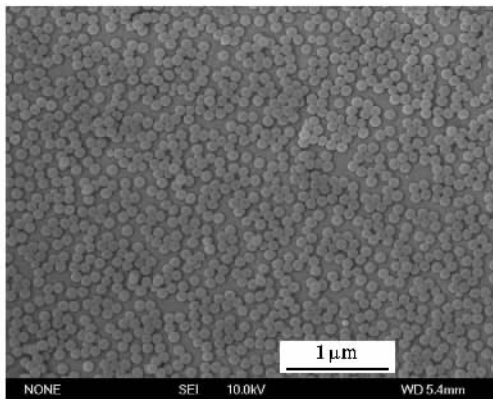


图 2 金粒子膜的 SEM 照片及光谱 (a) 样品的 SEM 照片, (b) 样品的反射光谱

另外, 还分别用粒径为 50, 210, 356 nm 的 PS 制备了镀层厚度均为 20 nm 的亚单层膜样品. 这些样

品在紫外-可见光波段均展现出吸收特性, 并呈现出棕、绿、粉等颜色.

在未排列 PS 的玻璃基板上蒸镀了 20 nm 的金层, 并进行了测试, 结果显示其为光源的镜像反射, 未测得吸收. 平面金膜的表面等离子体共振理论已得到了充分的研究, 由于表面等离子体的动量大于光的动量, 所以不能够通过可见光直接激发 LSPR, 常用的方法是通过棱镜耦合或者光栅耦合^[1].

对相同厚度的粒子金膜与平面金膜比较后可知, 吸收是由于模版的纳米粒子球所造成. 通过在模版上覆盖一定厚度的金, 在小球表面与小球间就形成半壳型粗糙金表面. 根据 Raether 理论^[1], 小球的 LSPR 的本征模式为

$$\epsilon_1(\omega) = -\epsilon_0 \frac{l+1}{l} \quad (l = 1, 2, 3), \quad (1)$$

式中 ϵ_1 为金属的介电常数, ϵ_0 为界面介质的介电常数. 由 (1) 式可以得出最小的模式为

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_0. \quad (2)$$

这个关系也可通过计算直径为 a 的小球的偏振来分析^[14], 假设外部的均匀电场为 E_0 , 则

$$P(\omega) = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_0} E_0. \quad (3)$$

当 $a \ll \lambda$ 时 (3) 式成立, 其中 λ 为外部电场的波长. 小球外部的表面电场 ($\epsilon_0 = 1$) 为

$$E(a) = 2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} E_0 + E_0 = \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_1 + 2} E_0. \quad (4)$$

当金属的介电常数的实部 $\epsilon_1' = -2$, 虚部为 ϵ_1'' , 表面电场的加强系数为

$$T_{\text{el}} = \left| \frac{E(a)}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{3\epsilon_1'}{\epsilon_1''} \right|^2. \quad (5)$$

不同于平面纳米金膜, 粒子金膜的这些模式是辐射模式, 粗糙的表面将这些模式与光子进行耦合, 所以展现出吸收并伴随有光发射, 这是表面电场加强的结果. 这种加强不仅产生于小球表面, 也存在于小球间的间隙^[15]. 这种共振由于局限在球周围, 故为 LSPR.

3.2. 粒子间距对 LSPR 效应的影响

由本文的制备方法可知, 粗糙的金粒子表面是由粒子表面和粒子间缝隙沉积的金构成的波浪形粗糙表面. 当粒子间距增大后缝隙间的平面度将增加, 其表面电场的增强效果将降低. 为此, 通过控制沉积时间, 制备了粒子间距不同的两种结构样品, 如图 3 所示. 粒子的直径为 356 nm, 金层厚度为 20 nm, 在

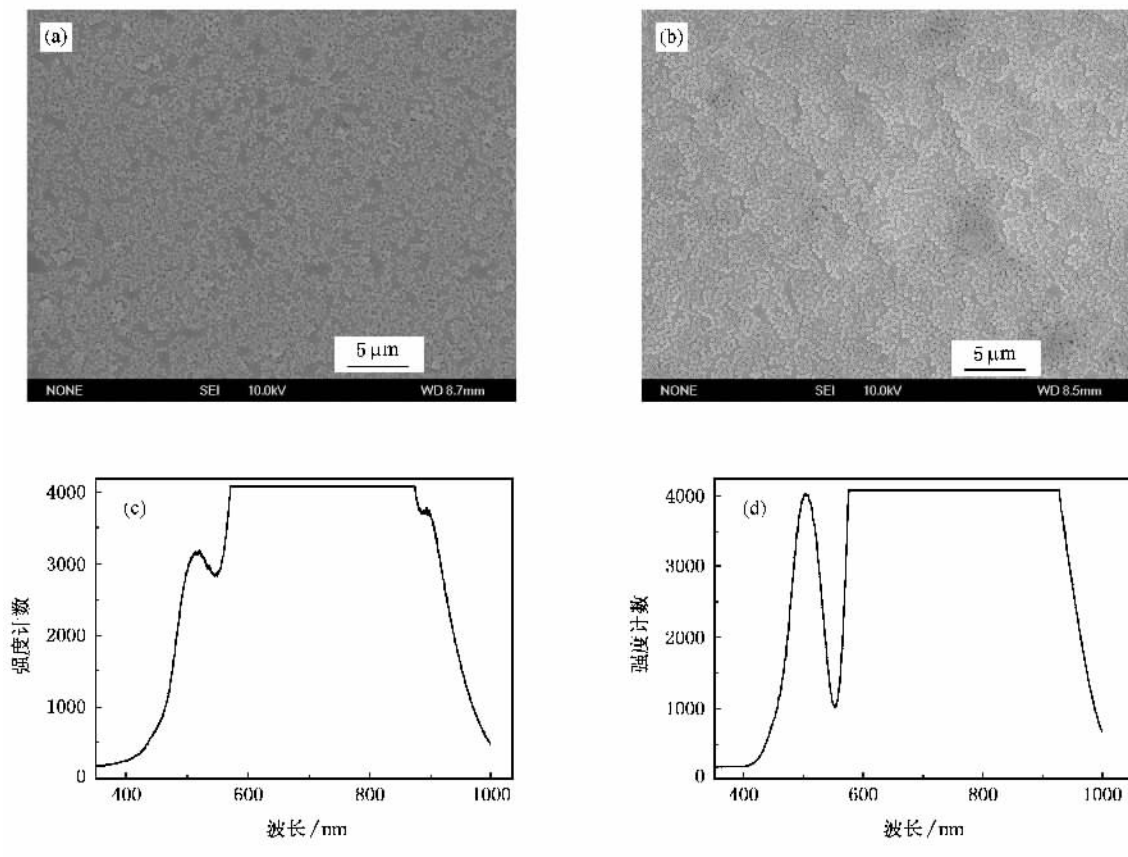


图 3 两种亚单层膜结构样品的 SEM 照片及相应的反射光谱 (a)排列较稀疏的亚单层膜结构 (b)排列较紧密的亚单层膜结构 (c)为(a)图样品的反射光谱 (d)为(b)图样品的反射光谱

图 3(a)中亚单层膜的粒子间距比较大,图 3(b)中排列比较紧密,相应的反射光谱分别示于图 3(c)和 (d), CCD 的积分时间同为 20 ms. 分析两种结构的光谱可以清楚发现,图 3(b)结构的吸收谱的半高全宽要显著大于图 3(a)结构的吸收谱的半高全宽. LSPR 是局部表面电场增强的表现,当粒子的间距减小时,表面电场增强的效果显著加强.

3.3. 结构均匀性对 LSPR 效应的影响

实验发现,粒子模版的制备是获得稳定光学特性的关键.图 4(a)所示为不均匀模版的 SEM 照片.通过对其局部进行放大,可见在单层模版上不均匀地分散着双层或多层球排列结构,如图 4(b)所示.造成如此排列的原因是由于 PS 混合液的比例以及沉积时间没有很好加以控制.对如此排列的模版同样进行了金层蒸镀,结果发现在同一块膜片上呈现出由紫(单层排列)到蓝(多层排列)的颜色.测量其相应光谱后发现,吸收峰呈现红移.

在多层模版结构中,镀层沉积后球形金表面会

发生变形,部分表面被拉长变成椭球表面.根据椭球的表面电场理论^[16],随着椭球长短半径比的加大,吸收峰呈现红移.

3.4. 周围环境介质的介电常数对 LSPR 效应的影响

通过对(1)–(4)式的分析可知,LSPR 效应取决于膜周围介质表面的介电常数变化.为此,研究了 LSPR 效应受周围折射率变化的影响,实验数据如表 1 所列.根据 CRC 物理化学手册配置了不同浓度的蔗糖溶液,相应的折射率见表 1.实验中所用金粒子膜的 PS 粒径为 110 nm,镀层厚度为 20 nm.

表 1 粒子膜峰值吸收波长受折射率的影响

蔗糖溶液浓度/wt%	折射率	峰值吸收波长/nm
2	1.3359	567.33
4	1.3388	569.96
6	1.3418	570.97
8	1.3448	571.17
10	1.3479	571.97

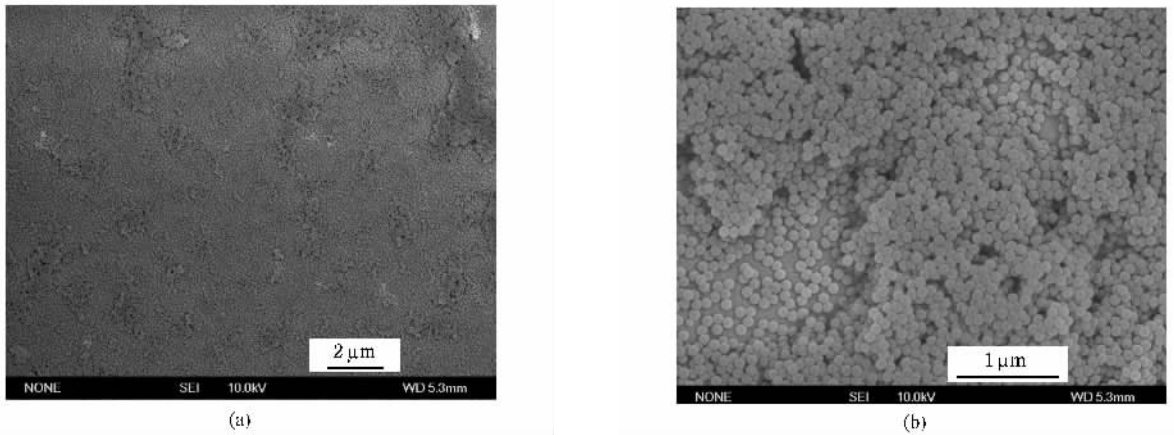


图4 不均匀模板的 SEM 照片及其局部放大 (a) 不均匀模板的 SEM 照片 (b) 为 (a) 图的局部放大

表 1 的数据表明,金粒子膜的峰值吸收波长对周围折射率的变化十分敏感,且随着周围折射率的增加,产生红移.

4. 结 论

金、银等贵金属纳米人工排列结构及其展现出的可调光电性质已成为当今研究的一个热点.本文

采用纳米模版印刷术和化学自组装技术制备了半壳结构的金粒子膜.其 LSPR 效应表现为反射光谱上的吸收,且峰值吸收波长决定于模板的粒子尺寸、间距等微观结构.结构的均匀性是获得稳定光学性质的关键.峰值吸收波长对于粒子膜表面的折射率变化十分敏感,且随着折射率的增加而发生红移.该特性在新型化学、生物传感材料与器件的研发方面具有极大的潜力.

- [1] Raether H 1988 *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Berlin : Springer-Verlag) pp37—40
- [2] Jensen T R , Malinsky M D , Haynes C L , Van Duyne R P 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 10549
- [3] Haynes C L , Van Duyne R P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7426
- [4] Galletto P , Brevet P F , Girault H H , Antoine R , Broyer M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8706
- [5] Zou S , Weaver M J , Li X Q , Ren B , Tian Z Q 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4218
- [6] Kneipp J , Kneipp H , McLaughlin M , Brown D , Kneipp K 2006 *Nano Lett.* **6** 2225
- [7] Kohler J M , Csaki A , Reichert J , Moller R , Straube W , Fritzsche W 2001 *Sensor Actuat. B* **76** 166
- [8] Andersen P C , Rowlen K L 2002 *Appl. Spectrosc. A* **56** 124
- [9] Taton T A , Mirkin C A , Letsinger R L 2000 *Science* **289** 1757
- [10] Wang W T , Yang G , Guan D Y , Wu W D , Chen Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 932 (in Chinese) [王伟田、杨光、关东仪、吴卫东、陈正豪 2004 物理学报 **53** 932]
- [11] Zheng J J , Sun G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2757 (in Chinese) [郑俊娟、孙刚 2005 物理学报 **54** 2757]
- [12] Kim S J , Gobi K V , Harada R 2006 *Sensor Actuat. B* **115** 349
- [13] Barnes W L , Dereux A , Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [14] Ritchie R H , Crowell J 1968 *Phys. Rev.* **172** 436
- [15] Pendry J 1999 *Science* **285** 1687
- [16] Boyd G T , Rasing T H , Leite I R R , Shen Y R 1984 *Phys. Rev. B* **30** 519

Localized surface plasmon resonance of half-shell gold film *

Hong Xin[†] Du Dan-Dan Qiu Zu-Rong Zhang Guo-Xiong

(*State Key Laboratory of Measurement Technology and Instruments , College of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China*)

(Received 16 March 2007 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

The half-shell gold particle film was fabricated by nanolithography and self-assembly monolayer technique. The structures and the unique optical properties of the films were studied by scanning electron microscope and spectrometer. It was found that the localized surface plasmon resonance effect was determined by particle size and the inter-particle distance. The peak extinction wavelength is sensitive to the surrounding dielectric constant. The experimental results showed that the structure uniformity is the key to obtain stable optical properties.

Keywords : localized surface plasmon resonance , half-shell structure , nanolithography

PACC : 7320M , 6146 , 8116N

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60508003) and the Applied Basic Research Program of Tianjin ,China (Grant No. 06YFJMJC07100).

[†] E-mail : rhongxin@yahoo.com.cn