

# 金纳米颗粒的有序制备及其光学特性<sup>\*</sup>

王 凯 杨 光<sup>†</sup> 龙 华 李玉华 戴能利 陆培祥<sup>‡</sup>

(华中科技大学武汉光电国家实验室激光科学与技术研究部, 武汉 430074)

(2007 年 10 月 26 日收到, 2007 年 11 月 14 日收到修改稿)

采用纳米球蚀刻技术在石英衬底上制备了不同高度的金纳米颗粒阵列. 通过扫描电子显微镜对其表面形貌进行了观测, 表明金纳米颗粒为有序分布的三棱柱结构. 通过红外—紫外吸收光谱仪在 190—900 nm 波长范围内对其光吸收特性进行了测量, 并成功观测到了金纳米颗粒表面等离子体振荡效应引起的光吸收峰, 结果表明随着金纳米颗粒高度的增加, 其吸收峰的位置向短波方向移动(蓝移). 同时对金纳米颗粒的光吸收特性进行了基于离散偶极子近似的理论计算, 并与实验结果进行了比较.

关键词: 纳米球蚀刻技术, 金纳米颗粒, 离散偶极子近似

PACC: 7865E, 8116N

## 1. 引 言

随着现代纳米技术的发展, 贵金属纳米颗粒的制备和可控光学特性的研究, 引起了人们广泛的兴趣. 其在纳米光学<sup>[1]</sup>、非线性光学<sup>[2]</sup>、催化作用<sup>[3]</sup>、热动力学<sup>[4]</sup>和传感器<sup>[5]</sup>以及医学诊断<sup>[6]</sup>等研究领域都有着十分重要的应用前景.

贵金属纳米颗粒最具代表性的特性是在可见光范围内伴随有强烈的吸收峰, 这是其颗粒里大量的自由传导电子对外界光波入射的响应. 当电子振动频率和入射光波频率相等时, 即发生表面等离子体振荡(surface plasmon resonance, SPR)效应, 从而产生强烈的吸收峰. SPR 光谱峰位对颗粒的形状、大小、分布以及外部环境的变化非常敏感.

以往制备贵金属纳米颗粒主要采用溅射或离子注入等方法, 但通过上述方法制备的纳米颗粒, 其形状不一, 而且分布不均匀, 不便于定量地研究其光学特性. 在 1995 年, Van Duyne 研究组<sup>[7]</sup>在自然蚀刻法<sup>[8]</sup>的基础上提出了纳米球刻蚀技术(nanosphere lithography, NSL), 即将尺寸均匀的聚苯乙烯纳米球的悬浊液滴在衬底上, 形成单层或双层纳米球的自组装密排的掩模板. 在沉积金属颗粒的过程中, 掩

模板只允许金属通过纳米球之间的间隙沉积到衬底上. 再用超声波清洗去除聚苯乙烯纳米球, 得到二维纳米颗粒阵列. 最近几年, 科学家们通过这种方法制备出了不同尺寸和形状的 Ag, Au, Cu, Pt 等金属纳米颗粒. 其中 Au 纳米颗粒由于其优良的化学稳定性、生物吸附性<sup>[9]</sup>和光学特性, 成为金属纳米颗粒研究中的热点方向.

另一方面, 科学家们尝试从理论上合理解释贵金属纳米颗粒的可控光学特性. 离散偶极子近似(discrete dipole approximation, DDA)最初是由 Purcell 和 Pennypacker<sup>[10]</sup>在计算天体尘埃的散射时提出的. 目前, DDA 法被广泛应用于小颗粒光学特性的理论研究中<sup>[11, 12]</sup>. 随着算法的改进, 基于 DDA 算法的软件包 DDSCAT<sup>[13]</sup>使得能在计算机上计算不同大小、形状、高度、种类和外部环境的颗粒的光学特性. 目前已经有一些关于 Au 和 Ag 纳米颗粒的理论计算的报道<sup>[14-16]</sup>, 其结果基本与实验结果相符合.

本实验中结合 NSL 和脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术在石英衬底上制备了不同高度的 Au 纳米颗粒阵列, 对其表面形貌、尺寸进行了观测, 对其在可见光范围内的光谱吸收特性进行了测量, 并通过理论模拟对 Au 纳米颗粒的光学特性进行了计算.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10604018, 10574050)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20060487006)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: gyang@mail.hust.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn

## 2. 实验

实验中采用的聚苯乙烯纳米球(duke scientific corp.)直径为  $450 \pm 5$  nm. 石英( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ )作为衬底,实验前将衬底在  $80^\circ\text{C}$  的 piranha 溶液( $3:1 \text{ H}_2\text{SO}_4:30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ )中浸泡 1.5 h,冷却后用蒸馏水反复洗净,然后在  $5:1:1$  的  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  溶液中超声清洗 1 h. 实验中采用匀胶机将聚苯乙烯纳米球的悬浊液甩到衬底上,匀胶前,聚苯乙烯的悬浊液首先按照  $1:1$  的比例用表面活性剂 Triton X-100/methanol( $1:400$  体积比)稀释,以增加其浸润性. 大约在  $2500 \text{ r/min}$  的匀胶速度下可得到大面积密排的单层纳米球掩膜板. 然后将带有掩膜板的石英衬底放入脉冲激光沉积系统的真空腔中<sup>[17]</sup>.

实验中采用准分子激光器(lambda physik),其工作气体为 KrF,输出波长为  $248 \text{ nm}$ ,重复频率为  $5 \text{ Hz}$ ,激光脉冲能量为  $400 \text{ mJ}$ . 沉积前真空室抽到约  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  的背底真空,然后充入  $8 \text{ Pa}$  的氮气. 为避免由激光烧蚀过快而造成激光束离焦,沉积过程中 Au 靶材( $99.99\%$ )以一定的速度旋转. 同时旋转衬底以提高 Au 薄膜生长的均匀性. 实验中沉积时间分别为  $5, 10$  和  $15 \text{ min}$ ,分别表示为样品 A, B 和 C. 沉积完毕后,在无水乙醇中超声清洗若干分钟去掉 NSL 掩膜板,得到不同高度的 Au 纳米颗粒.

纳米球掩膜板和 Au 纳米颗粒阵列的表面形貌通过扫描电子显微镜(FEI QUANTA 200)观测,并采用紫外—红外光谱仪(U-3310 UV Solutions)测量样品的吸收光谱曲线,扫描的范围为  $190 \text{ nm}$  到  $900 \text{ nm}$ .

## 3. 结果和讨论

实验中,纳米球悬浊液的量与表面活性剂的浓度比,以及匀胶机参数的设置是影响掩膜形成的关键因素. 在恰当的条件下,可以生成上百微米尺度的自聚密排掩膜.

图 1(a)是一个较大范围的纳米球掩膜板的 SEM 扫描图. 图中基本上是由密排的纳米球掩膜板构成,但是仍然有一些线缺陷和点缺陷,其中最主要的就是长达几个微米的线缺陷. 在文献[18]中也报道有这种现象. 这种长线缺陷可能是由于匀胶法自身的特点所致. 但少量的缺陷并不会对生长的 Au 颗粒的吸收光谱测量造成明显影响,因为缺陷大小形态各异,它们的任何吸收峰均不可能得到加强. 图 1(b)则是一个较小范围  $6 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的 SEM 掩膜板图,纳米球之间的间隙清晰可见,沉积材料只能通过它们沉积到衬底上.

图 2(a)是通过 PLD 沉积后制备的 Au 纳米颗粒的大范围( $30 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ )的 SEM 观测结果. 由图中可以清晰看到有整齐的大面积 Au 颗粒阵列生成,尺度大约可以达到数百微米. 图 2(b)是(a)的微区放大图. 从中可以清晰地看到生成的三角形的 Au 纳米颗粒阵列.(c)是一个完整的阵列单元,可以明显看到纳米球蚀刻后的圆形黑影(图中白圈表示). 这个圆形黑影的直径即为纳米球的直径  $D$ . 单个颗粒的形状特性可由两个参数表示:横截面的中垂线段  $a$  和颗粒的高度  $b$ . 通过几何上的简单计算,得到  $a$  和纳米球直径  $D$  的关系

$$a = \frac{3}{2} \left( \sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D = 0.233D. \quad (1)$$

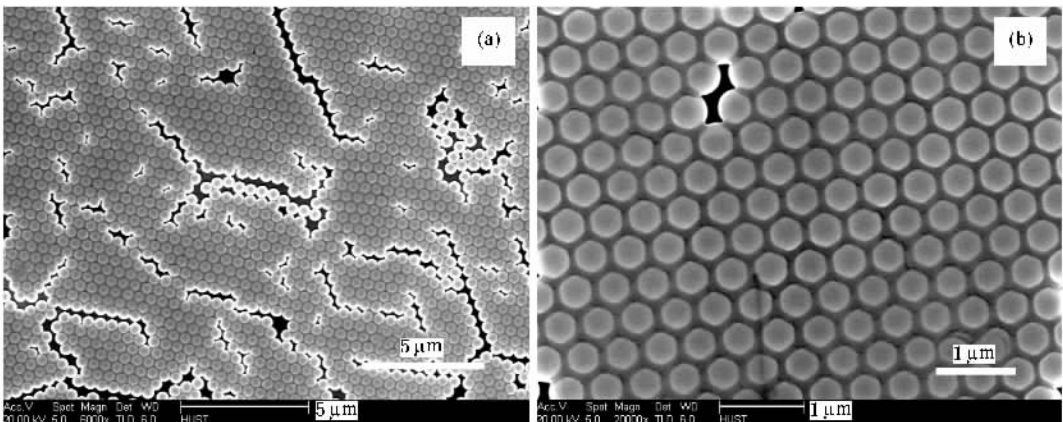


图 1 NSL 制备的掩膜板的 SEM 扫描图 (a)在  $25 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  的范围里密排的纳米球掩膜板表面形貌,但也有些线缺陷和点缺陷形成 (b)小范围  $6 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的掩膜板形貌,可以很清楚地看见纳米球的间隙

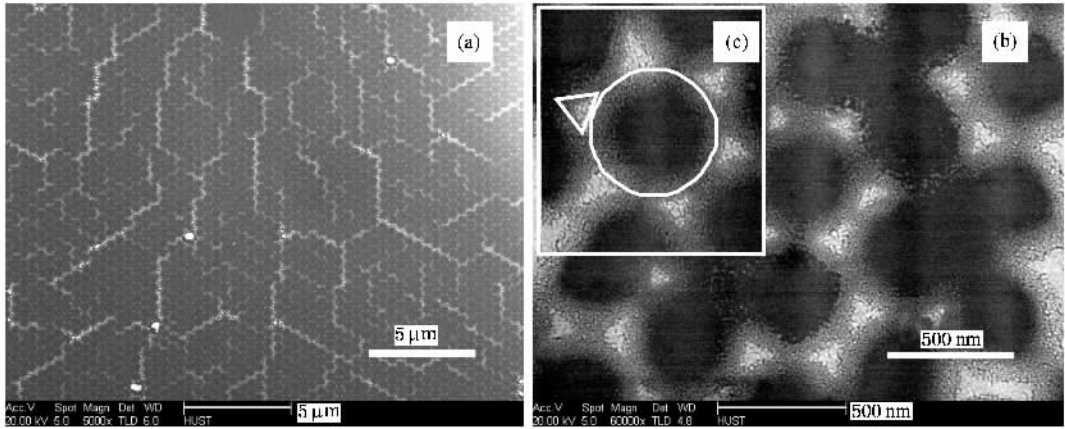


图 2 (a)大范围的 Au 纳米颗粒阵列的 SEM 图(  $30\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  ), Au 颗粒为周期性阵列 (b)为 Au 纳米颗粒的微区放大的形貌图(  $2.5\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  ),三角形的 Au 颗粒清晰可见 (c)为阵列的基本单元

实验中所有聚苯乙烯纳米球直径  $D = 450\ \text{nm}$ , 于是得到的三角形 Au 颗粒横截面的中垂线长度  $a = 104\ \text{nm}$ .

图 3 为沉积时间不同的三种 Au 颗粒阵列, 即样品 A, B 和 C 的吸收光谱结果. 从图 3(a)中可以看到对于样品 A, B 和 C, 其对应的 SPR 吸收峰的峰位分别是  $\lambda_{\text{max}} = 725, 685$  和  $650\ \text{nm}$ . 随着沉积时间的增加, 即随着颗粒的高度  $b$  的增加, 其吸收光谱

的峰位发生蓝移. 此外, 三条吸收曲线都在  $500\ \text{nm}$  处有个波谷, 这可能是由于金膜或是某些缺陷所造成的<sup>[19]</sup>. 而(b)则表明在这个波段范围内, SPR 吸收峰位随沉积时间的增加而线性地蓝移. 由于可近似认为沉积时间和颗粒高度呈正比, 因此也可以说 SPR 吸收峰位随颗粒高度的增加而线性减小. 对时间的敏感度  $\Delta\lambda/\Delta T = 7.5$ . 据报道<sup>[20]</sup>, 在  $\text{Ag}$  三棱柱形纳米颗粒的研究中也观测到过这种现象.

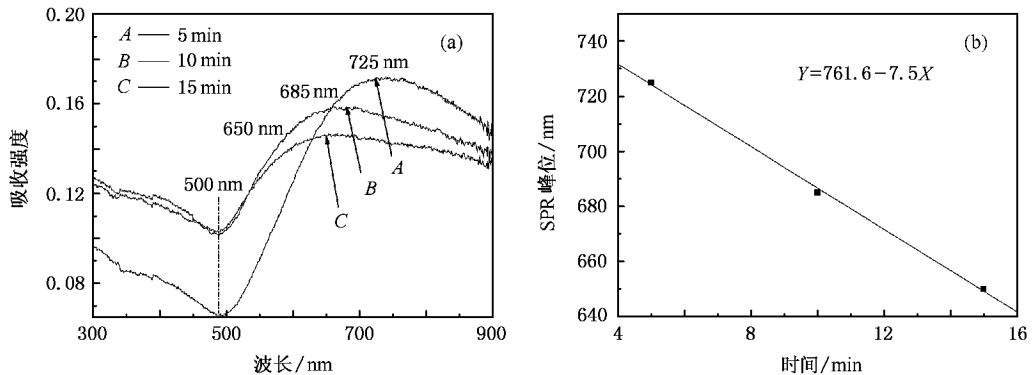


图 3 (a)沉积时间分别是 5, 10 和 15 min 的样品 A, B, C 的吸收光谱的比较图 (其 SPR 吸收峰分别位于  $725\ \text{nm}$ ,  $685\ \text{nm}$ ,  $650\ \text{nm}$ . 随着沉积时间的增加, SPR 吸收峰的峰位发生蓝移) (b) SPR 吸收峰位随沉积时间的增加呈线性减小 (其线性回归方程为  $Y = 761.6 - 7.5X$ )

## 4. DDA 模拟计算

在解释小颗粒光学特性的理论中, 最基本的是 Mie 理论, 它给出了对于球形颗粒的麦克斯韦方程的准确解. 但是, 对于其他形状来说, 无法给出其准确解, 因此必须采用数值近似的方法. 其中最简

单的近似就是偶极子近似模型<sup>[21]</sup>:

$$E = \frac{24\pi^2 N_A a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[ \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right], \quad (2)$$

其中,  $E$  就是消光强度, 等于吸收和散射强度之和,  $N_A$  是颗粒密度,  $a$  是颗粒半径,  $\epsilon_m$  是外界环境的介电常数, 而  $\epsilon_r$  和  $\epsilon_i$  则是金属的介电常数的实部和虚部, 它们都是入射波长  $\lambda$  的函数. 当  $(\epsilon_r +$

$2\epsilon_m)=0$  时,共振达到峰值. $\epsilon_r$  可以表达为<sup>[18]</sup>

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (3)$$

式中  $\omega_p$  是块材的振动频率,  $\gamma$  是块材振动的衰减系数, 由于在可见—红外波段范围内,  $\omega_p \gg \gamma$ , 则

(3) 式可以简化为

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (4)$$

这样在共振时,

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}}. \quad (5)$$

DDA 法就是一种基于以上偶极子模型的近似算法, 理论上可以计算任意形状的小颗粒的吸收、散射和消光等光学性质<sup>[22, 23]</sup>. 它的基本思想是将小颗粒划分成若干个正方体格子, 在划分足够小的情况下, 每个格子可以视作一个偶极子. 这样就能计算每个偶极子之间和偶极子与外界光波场的互相作用情况. 最后得出每个偶极子的极化情况, 进而能得到整个颗粒的光学特性.

基于这种思路, 任意形状的小颗粒都可以看作由  $N$  个偶极子构成, 对于第  $i$  个偶极子, 记其极化率为“ $\alpha_i$ ”, 而该偶极子的位置则记为“ $r_i$ ”. 这样它们各自的极化强度则由其极化率和该局域的电场  $E_{loc}$  决定, 即

$$P_i = \alpha_i \cdot E_{loc}(r_i), \quad (6)$$

其中, 某个偶极子的局域场  $E_{loc}$ , 则是由入射的光波场和其他偶极子的互相作用所共同决定的.

$$\begin{aligned} E_{loc}(r_i) &= E_{loc,i} = E_{inc,i} + E_{self,i} \\ &= E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j, \end{aligned} \quad (7)$$

这里  $E_0$  和  $k$  是入射光波的强度和波矢, 而表示偶极子作用的矩阵  $A$  由下式给出:

$$\begin{aligned} A_{ij} \cdot P_j &= \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 r_{ij} \times (r_{ij} \times P_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} \right. \\ &\quad \left. \times [r_{ij}^2 P_j - 3r_{ij}(r_{ij} \cdot P_j)] \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

将方程 (7) 和 (8) 代入方程 (6), 经整理后可以得到

$$A' \cdot P = E. \quad (9)$$

解这样的  $3N$  阶复线性方程组, 最终可以得到每个偶极子的极化强度矢量  $P$ , 从而能进一步得到该颗粒的各种光学特性.

利用软件包 DDSCAT, 计算了实验中所得的三棱柱装 Au 纳米颗粒的吸收光谱, 保持横截面为正三角形, 其对角线长  $a = 104$  nm. 按照 PLD 沉积 Au 薄膜的生长速率, 对于样品 A, B 和 C, 其高度分别为 12, 18 和 28 nm. 计算结果如图 4 所示.

由图 4(a) 可知, 理论上, 对于同种形状的颗粒来说, 其高度的增加会导致其吸收峰的蓝移. 而这与图 3(a) 所示的实验结果是符合的. 在 500 nm 处同样也发现了实验中出现的波谷. 其中, 高度为 12 nm, 18 nm 和 28 nm 的颗粒所得的 SPR 吸收峰位与实验中沉积时间为 5 min, 10 min 和 15 min 的颗粒 SPR 吸收峰位大体相合. 图 4(b) 则是 SPR 吸收峰位对于颗粒高度作的拟合, 作线性回归得到  $Y = 806 - 5.73X$ . 即敏感度  $\Delta\lambda/\Delta b = 5.73$ .

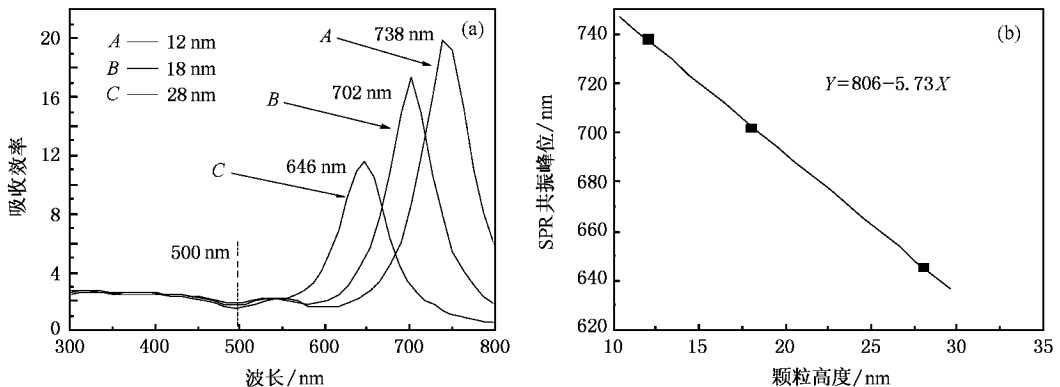


图4 (a)由 DDA 算法计算出的 3 种三棱柱结构的 Au 纳米颗粒的吸收光谱 (这 3 种 Au 颗粒的横截面均保持为正三角形, 其中垂线长  $a = 104$  nm, 与实验参数保持一致. 高度  $b$  分别为 12 nm, 18 nm, 28 nm, 分别与样品 A, B 和 C 对应. 可以看到其所对应的吸收峰值分别位于 738 nm, 702 nm 和 646 nm. 以上三种颗粒均用了 12000 个左右的偶极子) (b) 为 SPR 共振吸收峰对颗粒高度的线性拟合 ( $Y = 806 - 5.73X$ )

## 5. 结 论

本实验结合 NSL 和 PLD 技术制备了不同高度的 Au 纳米颗粒阵列. 采用 SEM 观测其表面形貌, 表明 Au 纳米颗粒阵列为分布均匀, 大小相同的三

棱柱状颗粒. 并对 Au 纳米颗粒的光学特性进行了研究. 通过测量其吸收光谱, 成功观测到了 Au 纳米颗粒的 SPR 峰, 并研究了 Au 纳米颗粒阵列的高度变化对其 SPR 峰位造成的影响. 同时采用了 DDA 法进行了理论计算, 对实验中的颗粒高度变化进行了理论模拟. 理论计算结果与实验结果相符合.

- 
- [ 1 ] Huang W , Qian W , El-Sayed M A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18881
- [ 2 ] Wang W , Wang Y , Sun Y 2007 *Appl. Sur. Sci.* **253** 4673
- [ 3 ] Yang M X , Gracias D H , Jacobs P W , Somorjai G A 1998 *Langmuir* **14** 1458
- [ 4 ] Huang W , Qian W , El-Sayed M A 2004 *Nano Lett.* **4** 1741
- [ 5 ] Elghamian R , Storhoff J J , Mucic R C *et al* 1997 *Science* **277** 1087
- [ 6 ] El-Sayed H , Huang X H , El-Sayed M A 2005 *Nano Lett.* **5** 829
- [ 7 ] Hulteen J C , Van Duyne R P 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 1553
- [ 8 ] Fischer U C , Zingshem H P 1981 *J. Vac. Sci. Technol.* **19** 881
- [ 9 ] Huang X , El-Sayed H , El-Sayed M A 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2115
- [ 10 ] Purcell E M , Pennypacker C R 1973 *Astrophys. J.* **186** 705
- [ 11 ] Draine B T 1988 *Astrophys. J.* **333** 848
- [ 12 ] Draine B T , Flatau P J 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 1491
- [ 13 ] *Program DDSCAT* , by Draine B T and Flatau P J ( University of California , San Diego , Scripps Institute of Oceanography , 8605 La Jolla Dr. , La Jolla , California 92093-0221 )
- [ 14 ] Yang W H , Schatz G C , Van Duyne R P 1995 *Chem. Phys.* **103** 869
- [ 15 ] Jensen T R , Schatz G C , Van Duyne R P 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2394
- [ 16 ] Kelly K L , Coronado E , Zhao L L , Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [ 17 ] Yang G , Chen Z H , 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4342 ( in Chinese )  
[ 杨 光、陈正豪 2006 物理学报 **55** 4342 ]
- [ 18 ] Jensen T R , Duval M L , Van Duyne R P 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 9846
- [ 19 ] Norman S , Andersson T , Hunderi C G 1978 *O. Phys. Rev. B* **18** 674
- [ 20 ] Jensen T R , Malinsky M D , Van Duyne R P 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 10549
- [ 21 ] Kreibig U , Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* 25
- [ 22 ] Jensen T , Kelly L , Lazarides A , Schatz G C 1999 *J. Cluster Sci.* **10** 295
- [ 23 ] Malinsky M D , Kelly K L , Schatz G C , Van Duyne R P 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1471

# Fabrication and optical properties of Au nanoparticle array<sup>\*</sup>

Wang Kai Yang Guang<sup>†</sup> Long Hua Li Yu-Hua Dai Neng-Li Lu Pei-Xiang<sup>‡</sup>

( *Wuhan National Laboratory for Optoelectronics Division of Laser Science and Technology* ,

*Huazhong University of Science and Technology* , Wuhan 430074 , China )

( Received 26 October 2007 ; revised manuscript received 14 November 2007 )

## Abstract

Using nanosphere lithography and pulsed laser deposition , Au nanoparticles with different height have been fabricated on quartz substrates . The surface images of Au particles were observed by scanning electron microscopy , and the results showed that the prism-shaped Au particles form a periodical array . In the U-V-visible absorption spectrum , strong absorption peaks due to the surface plasmon resonance of Au nanoparticles were observed . Furthermore , theoretical calculation based on the discrete dipole approximation was performed . The experimental and theoretical results show that the absorption peaks of the Au nanoprism shifted to the blue side as the out-of-plane height increases .

**Keywords** : nanosphere lithography , Au metal nanoparticles , discrete dipole approximation

**PACC** : 7865E , 8116N

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10604018 , 10574050 ) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( Grant No. 20060487006 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail : gyang@mail.hust.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail : lupeixiang@mail.hust.edu.cn