金纳米环结构的光学性质研究*

孙中华¹) 王红艳^{1)†} 张志东¹) 张中月²)
1)(西南交通大学物理科学与技术学院,成都 610031)
2)(西南大学物理科学与技术学院,重庆 400715)
(2010年5月25日收到;2010年7月26日收到修改稿)

采用离散偶极子近似方法(DDA)研究了两种不同形状的金纳米环结构的消光光谱及其近电场分布,研究了 等离子体消光峰的红移、蓝移现象及消光系数与结构参数之间的关系,并与盘状的金纳米结构进行了比较.在等 离子体共振峰波长入射时,金纳米环结构比金纳米盘结构产生更大的局域增强电场分布,横截面为圆形的金纳米 环结构比横截面为矩形的结构具有更大的局域增强电场分布,更适合作为表面增强拉曼散射的衬底.

关键词:离散偶极子近似,金纳米环,金纳米盘,光学性质 PACS: 78.67.-n,78.68.-m,87.85.Qr

1. 引 言

纳米等离子体在分子检测^[1]、生物传感^[2,3]、材 料学^[4,5]、医学^[6,7]等方面有着广阔的应用前景,近 年来可控形状及尺寸的金属纳米粒子的制备、表征 技术及其特殊的光学性质的研究成为纳米材料研 究领域的热点.金属纳米粒子的光学和电学性质与 其表面的等离子共振(SPR)性质密切相关,等离子 共振中的消光现象是由纳米颗粒对光的吸收和散 射造成的,并在金属表面产生局域表面增强电场, 这是对表面增强拉曼散射(SERS)一个很重要的物 理解释^[8,9].局域表面等离子体共振(LSPR)和表面 增强拉曼散射(SERS)效应依赖于纳米粒子的材料、 形状、尺寸、粒子之间的距离、以及环境的介电常 数^[10-14],某些情况下,基底纳米结构尺度的微小变 化,可能导致表面增强因子几个数量级的改变.

目前,金属纳米粒子制备已经非常成熟,不同 尺寸及形状(包括球状、棒状、三角状、棱柱体、立方 体等)的金和银纳米粒子已相继制备出来^[15-24]. Ungureanu 等采用离散偶极子近似方法(DDA)研究 了球状、棒状、三角状、棱柱体状的金纳米结构的等 离子体共振消光峰,发现随着长径比增大等离子体

共振消光峰发生红移^[25]; 吴大建小组采用 Mie 散 射理论,研究了壳层厚度变化、内核尺寸变化及内 核介质变化下金纳米球壳状结构的吸收光谱^[26]. 对于环状的金纳米结构,目前许多研究小组已经用 各种方法成功地制备出了不同尺寸的金纳米环,例 如, Aizpurua 小组^[27]采用光刻技术制备出直径约 120 nm 的金纳米环和金纳米盘, Hao 等^[28]采用相同 方法制备出直径约 530nm 的金纳米环, Liu 等采用 化学方法制备了 300 nm 左右的金纳米环^[29]. Sheridan 等采用光刻技术制备了开口金纳米环,并 采用时域有限差分(FDTD)方法模拟了其表面电场 分布^[30], Barbillon 等人^[1]还成功地将金纳米盘的 局域表面等离子体共振效应应用到生物检测中. 金 纳米环的消光系数高于壳状^[31],直径约几十纳米 环状金纳米粒子具有比壳状和盘状等更为奇异的 光学和电学性质,从而导致它们在光电子器件和 生物医学等领域中巨大的应用潜力.本文采用离 散偶极子近似方法(DDA)计算了直径约为几十纳 米的金纳米环和金纳米盘的消光光谱及其表面电 场分布,系统地研究了其结构参数以及入射偏振 方向与消光光谱之间的关系,试图找到具有更大 的消光系数和表面增强效应的金纳米的结构和 尺寸.

* 国家自然科学基金(批准号:10974161)和中央高校基本科研业务费专项基金(批准号:SWJTU09CX079, SWJTU09ZT39, 2010ZT06)资助 的课题.

[;] 通讯联系人. E-mail:xnjtdx3515@163.com

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

2. 离散偶极子近似方法

离散偶极子近似方法(DDA)是用大量位于间 距为*d*的立方格点上的离散偶极子来建立任意形状 目标结构的电磁场的数值算法,DDA 方法认为颗 粒对光的吸收作用和散射作用共同构成了颗粒对 光的消光作用^[32,33].首先将该粒子视为*N* 个点偶 极子的集合体来处理,在局域场*E*_{loc}中偶极子的极 化矢量为

$$\boldsymbol{P}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{E}_{\text{loc}}(r_i), \qquad (1)$$

其中 α_i 为极化率张量,中心位置 r_i 处局域场 E_{loc} 是 入射场 E_{inc} 和其他所有偶极子在 r_i 处的场强的叠 加,即

$$E_{\rm inc}(r_i) = E_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)}, \qquad (2)$$

$$E_{\text{dipole}}(r_i) = -\sum_{i \neq i} A_{ij} \cdot P_j, \qquad (3)$$

入射场 E_{ine} 是一个振幅为 E_0 , 波矢为 k 的平面波, $A_{ii} \cdot P_i$ 描述的是偶极子在 r_i 处的场强

$$A_{ij} \cdot P_j = \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ii}^3} \Big\{ k^2 r_{ij} \times (r_{ij} \times P_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ii}^2} \Big\}$$

$$\times \left[r_{ij}^2 P_j - 3r_{ij}(r_{ij} \cdot P_j) \right] \right\} \quad (j \neq i) , \qquad (4)$$

其中 $r_{ij} = |r_i - r_j|$, 定义 $A_{ij} = a_i^{-1}$, 则所有偶极子的极化矢量($P_j, j = 1, 2, \dots, N$)可以用一个N 维线性矢量方程组描述

 $\sum_{j} A_{ij} \cdot P_{j} = E_{inc}(r_{i}) \quad (i, j = 1, 2, \dots, N), (5)$ 解此 3N 复线性方程可求得极化矢量 **P**, 计算出消 光截面

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^{N} I_m (E_{\text{loc},i}^* \cdot P_i), \qquad (6)$$

消光系数 Q_{ext} 由以下方程求得:

$$Q_{\rm ext} = C_{\rm ext} / \pi a_{\rm eff}^2.$$
 (7)

在本文计算中,为了满足离散偶极子近似收敛 需要,分割金纳米盘与金纳米环格子大小为*d* = 1.0 nm,金纳米环和金纳米盘的折射率来自实验结 果^[34],设定入射光的偏振方向垂直于纳米盘或纳 米环的轴线,入射光平行于纳米盘或纳米环的轴线 传播,分别研究了如图1所示的截面为矩形和圆形 的金纳米环结构和金纳米盘结构的消光光谱及其 近场电场分布.



图1 金纳米环(1),金纳米环(2)和金纳米盘入射光的偏振方向

3. 结果与讨论

3.1. 金纳米环(1)的消光特性

为了研究金纳米环结构参数对等离子体共振 消光峰的影响,每次我们仅改变一个结构参数,而 固定其他参数,文中结构参数变化的间隔均取 3 nm,消光光谱如图 2 所示.图 2(a)中固定纳米环 (1)的宽度和厚度(R-r=10 nm,h=10 nm),外半 径 R 从 24 nm 减小到 12 nm,内半径 r 由 14 nm 减 小到 2 nm,当内外半径同时减小时,其消光峰主峰 从 $\lambda = 0.696 \ \mu m (r = 14 \ nm, R = 24 \ nm) 蓝移到 \lambda =$ 0.533 $\mu m (r = 2 \ nm, R = 12 \ nm).图 2(b)中固定厚$ 度 h = 10 nm, 外半径 R = 24 nm, 内半径 r 从 21 nm 减小到 6 nm, 其消光主峰从 $\lambda = 0.899$ µm(r = 21nm) 蓝移到 $\lambda = 0.584$ µm(r = 6 nm). 当固定内半 径 r 为 6 nm, 厚度 h 为 10 nm 时, 外半径 R 从 12 nm 减小到 9 nm 时,消光光谱的主峰由 $\lambda = 0.584$ µm 红移到 $\lambda = 0.625$ µm 处, 但是再增大外半径 R, 消光主峰位置几乎不变, 而消光效率明显提高(图 2(c)). 图 2(d) 中固定金纳米环内外半径(R = 24nm, r = 14 nm), 厚度 h 从 10 nm 增加到 19 nm 时, 消光主峰位置随着厚度增大发生了蓝移.

引起纳米粒子消光主峰红移和蓝移现象的主要因素是量子尺寸效应和表面效应. 久保^[35]理论认为金属纳米粒子靠近费米面附近的电子状态可以看作是受尺寸限制的简并的量子化的能态, 相邻





图 2 金纳米环(1)的消光光谱

电子能级间距与金属纳米粒子的直径成反比, 随着 纳米粒子的尺寸的减小,能级间隔增大,引起吸波 带向短波长方向移动,发生蓝移.根据表面效应, 微粒在纳米尺寸时,纳米粒子的表面原子数与总原 子数之比随着粒径的变大而急剧减小, 电子在表面 和体相之间重新分配, 键强度减弱, 从而导致光谱 峰值的红移. 图 2(a) 中内外半径同时减小, 表面原 子数与总原子数之比保持不变,表面效应影响不 大,主要受量子尺寸效应影响,在入射偏振光作用 下, 金纳米环的表面电子发生共振, 电子振动的有 效宽度和内外半径之差(R-r)有关,振动路径的有 效长度与外直径(2R)有关,电子振动的有效长宽 之比减小,消光峰随着有效长宽之比减小发生蓝 移,且消光峰宽随有效长宽比减小而变窄.图2 (b),内半径增大,表面原子数与总原子数之比增 大,受表面效应影响,导致了光谱峰值的红移.图 2(c)中,随着外直径逐渐变大,电子振动的有效宽 度(R-r)逐渐变大, 而金纳米环的电子发生共振有 效长宽比($2, \frac{5}{3}, \frac{3}{2}, \frac{7}{5}, \frac{4}{3}$)逐渐变小,当外半径 R 为12,15,18,21 和 24 nm 时, 有效长宽比值相近,

因此消光主峰位置几乎不变;但是外半径 R 为 9 nm 时,有效长宽比,较外半径 R 为 12 nm 时明显 增大,观察到消光主峰红移.图 2(d)中随厚度增加,其表面原子数与总原子数之比减小,受表面 效应影响,导致了图 2(d)中消光主峰值的蓝移,与王凯的实验^[36]得到的结论一致,即随着金纳米 颗粒厚度的增加,其吸收峰的位置向短波方向移 动(蓝移).

因此金纳米环(1)的内外半径、厚度和宽度均可以改变消光主峰的位置、强度及消光谱的宽度, 当外半径 R 为 24 nm,内半径 r 为 14 nm,厚度 h 为 10 nm,橫截面积为矩形的金纳米环(1)结构的等离 子体消光效率最高,为 13.672,消光峰的宽度随有 效长宽比增大而变宽.为了满足表面等离子体光子 学方面的要求,可以调整纳米粒子的尺寸参数,改 变消光峰的位置和峰宽度,设计出具有特殊光学性 能的金纳米结构材料.

3.2. 金纳米环(2)和纳米盘的消光特性

采用橫截面积为矩形的金纳米环(1)结构的消

光效率最高时的尺寸参数,固定橫截面积为圆形的 金纳米环(2)结构和金纳盘的厚度为10 nm,当金 纳米环(2)的半径从12 nm 增加到24 nm,金纳米 盘的半径 r 从 6 nm 增加到24 nm,计算在不同入射 光频率时的消光系数,消光光谱如图3 所示.



图 3 金纳米环(2)和金纳米盘消光光谱

图 3 显示金纳米环(2)结构的等离子体共振消 光峰的位置变化显著,随着半径 R + r的增加,消光 主峰从 $\lambda = 0.543 \mu m (R + r = 12 nm)$ 红移到 $\lambda =$ 0.736 $\mu m (R + r = 24 nm)$ 处.对于金纳米盘,厚度 固定时,其半径 r 从 6 nm 增加到 24 nm,也有很强 消光峰.随着半径 r的增加,其消光主峰从 $\lambda =$ 0.523 $\mu m (r = 6 nm)$ 红移到 $\lambda = 0.564 \mu m (r = 24 nm)$.在此尺寸条件下,量子尺寸效应起主要作用,随着纳米粒子的尺寸的增大,能级间隔增小,消光 峰发生红移.

图 4 中比较了金纳米环(1),金纳米环(2)和纳 米盘具有相同的厚度(*h* = 10 nm)和外半径(*R* = 24 nm)时的消光特性.金纳米环(1)的消光系数最大 13.672,纳米盘的消光系数最小7.0,金纳米环(2) 的消光系数为9.2.三种形状的纳米结构的消光主



图4 金纳米环(1),纳米环(2)和纳米盘的消光光谱

峰位置变化也较大, 金纳米环(1)的消光主峰出现 在 0.696 μm 处, 金纳米环(2)的消光主峰发生了 红移, 出现在 0.736 μm 处, 而金纳米盘的消光主 峰(0.564 μm)发生了蓝移. Aizpurua 等^[27]的实验 也证实金纳米盘消光峰相对金纳米环发生了蓝移, 金纳米环消光峰宽度比金纳米盘大. 在入射光偏振 方向上, 金纳米环(1)的横截面为矩形, 拥有更多 的角落, 金纳米环(1)站构会激发表面电子更多的 共振, 故金纳米环(1)比金纳米环(2)和纳米盘结 构的消光系数大. 直径约为几十纳米的金纳米环 (1)比相同高度的直径为 120^[27]和 300—500 nm^[28] 左右的金纳米环结构的消光系数相应增加了约 1.3 和 12.

3.3. 消光效率与入射光的偏振方向关系

纳米结构的消光系数和电场分布强烈地依赖 于入射光的偏振方向.为了研究金纳米环(1)结构 的消光效率与入射光的偏振方向关系,固定金纳米 环(1)的厚度10 nm,外半径24 nm,内半径14 nm, 系统计算了入射光偏振方向与金纳米环(1)中心轴 夹角分别是0°—90°和0°—360°的消光光谱关系.

图 5 (a) 显示当入射光偏振方向与金纳米环 (1)中心轴夹角在 0°—90°范围内增大时,消光系 数随着夹角的增大而增大,由于固定了金纳米环 (1)的结构参数,消光峰没出现红移和蓝移.图 5 (b)为入射光偏振方向与金纳米环(1)中心轴夹角 在(0°—360°)之间变化时消光系数随着入射光偏 振方向变化的情况,反应了金纳米环(1)的高度的 对称性,入射光偏振方向与金纳米环(1)中心轴夹 角 β 与消光系数 Q之间关系可以拟合为: $Q_{ext} =$ 0.0642 + 13.557 sin² β .



图 6 金纳米盘、金纳米环(1)和金纳米环(2)的电场分布($\log_{10}\gamma$) (a) λ = 0.564 µm; (b) λ = 0.696 µm; (c) λ = 0.736 µm

3.4. 表面等离子体共振激发产生的局域增强电场

为了研究金纳米环和金纳米盘的表面等离子 体共振激发产生的局域增强电场分布,模拟计算了 三种结构在等离子体共振频率入射时,在*XY*,*XZ* 面上的电场分布 γ 情况(图 6),其中 $\gamma = \frac{|E|^2}{|E_0|^2}$, |E| 为纳米结构表面电场的大小, $|E_0|$ 是入射电 场的大小.

对于金纳米盘,最大电场分布在纳米盘外侧周 围,而对于金纳米环,局域表面增强电场除了分布 在纳米环周围,在纳米环的内部,也有大面积局域 增强电场.在共振入射偏振光作用下,在相同厚度 和外直径时,金纳米盘和金纳米环(1),(2)在*XY* 面产生最大电场增强分别达到 8.6×10⁵,7.6×10⁶, 1.3×10⁷;金纳米盘和金纳米环(1),(2)在*XZ* 面 产生最大电场增强分别达到 3.0×10⁵,4.2×10⁶, 9.6×10⁶.金纳米环(2)结构中,等离子体共振峰 发生红移,在长波长的位置出现的吸收峰($\lambda =$ 0.736 µm)可以看作为纵模共振峰,使表面电场增 强,因此金纳米环比盘状等离子体共振产生的局域 增强电场大,而截面为圆形的金纳米环(2)结构比 截面为矩形金纳米环(1)结构,产生更大的局域增 强电场.由于表面增强拉曼散射总的增强近似地和

- Barbillon G, Bijeon J L, Plain J, Royer P 2009 Thin Solid Films. 517 2997
- [2] Khlebtsov B N, Khlebtsov N G 2007 J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 106 154
- [3] Fang J, Yi Y, Ding B, Song X 2008 Appl. Phys. Lett. 92 131115
- [4] Han Y, LiuY W, Ding Y G, Liu P K 2010 Acta Phys. Sin. 59
 0466(in Chinese)[韩 勇、刘燕文、丁耀根、刘濮鲲 2010 物 理学报 59 0466]
- [5] Liu N, Guo H, Fu L, Kaiser S, Schweizer H, Giessen H 2008 Nature Mater. 7 31
- [6] Hirsch L R, Gobin A M, Lowery A R, Tam F, Drezek R A, Halas N, West J L 2006 Ann. Biomed. Eng. 34 15
- [7] Liao H W, Nehl C L, Hafner J H 2006 Nanomedicine 1 201
- [8] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 J. Phys. Chem. B 106 9463
- [9] Campion A, Kambhampati P 1998 Chem. Soc. Rev. 27 241
- [10] Zhang Z Y, Zhao Y P 2007 J. Appl. Phys. 102 113308
- [11] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 1980(in Chinese)
 [黄 茜、王 京,曹丽冉、孙 建、张晓丹、耿卫东、熊绍珍、赵 颖 2009 物理学报 58 1980]

电场强度的四次成正比^[37-39],因此大幅度增强的 局域电场有利于提高拉曼散射强度,与金纳米盘和 截面为矩形的金纳米环(1)相比,截面为圆形的金 纳米环(2)结构更适合做表面增强拉曼散射的 基底.

4. 结 论

本文应用 DDA 方法, 系统地研究了金纳米环 和金纳米盘结构参数对其消光性能的影响, 通过改 变入射光偏振方向,研究入射光偏振方向与金纳米 环(1)中心轴夹角 β 与消光系数Q关系. 计算的结 果表明: 金纳米环等离子共振的消光峰受金纳米环 量子尺寸效应和表面效应影响而红移或蓝移;拥有 相同高度、直径的金纳米环(1)、金纳米环(2)和金 纳米盘相比, 金纳米环(1)等离子共振的消光系数 最大,能够更好地实现对入射光进行消光,且金纳 米环消光峰宽度比金纳米盘大,因此可以通过对金 纳米粒子结构参数的设定,设计在传感、吸波等领 域具有特殊光学性能的纳米结构材料. 金纳米环 (2)产生了更强的局域增强电场,与金纳米盘和金 纳米环(1)比较, 金纳米环(2)更适合做表面增强 拉曼散射的基底,在生物分子检测等领域具有潜在 的应用.

- [12] Chern R L, Liu X X, Chang C C 2007 Phys. Rev. E 76 016609
- [13] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Mang B H, Gou L J, Qian S X
 2007 Acta Phys. Sin. 56 4024 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、
 张 琨、马国宏、郭立俊、钱士雄 2007 物理学报 56 4024]
- [14] Wu D J, Xu X D, Liu X J 2008 Solid State Commun. 146 7
- [15] Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C, Letsinger R L, Mirkin C A 1997 Science 277 1078
- [16] Wei H, Li B L, Li J, Wang E K, Dong S J 2007 Chem. Commun. 3735 3737
- [17] Hou S Y, Chen H K, Cheng H C, Huang C Y 2007 Anal. Chem. 79 980
- [18] Chu Y Z, Schenbrun E, Yang T, Crozier K B 2008 Appl. Phys. Lett. 93 181108
- [19] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G 2001 Science 294 1901
- [20] Zande B M I V D, Marcel R B, Lambertus G J F, Christian S 2000 Langmuir 16 451
- [21] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J 2001 Langmuir 17 6782
- [22] Murphy C J, Jana N R 2002 Adv. Mater. 14 80
- [23] Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, Wang C R C 1997 J. Phys. Chem. B 101 6661

- [24] Jensen T R, Schatz G C, Richard P V D 1999 J. Phys. Chem. B 103 2394
- [25] Ungureanu C, Rayavarapu R G, Manohar S, Leeuwen T G V 2009 J. Appl. Phys. 105 102032
- [26] Wu D J, Liu X J 2008 Acta Phys. Sin. 57 5183 (in Chinese)
 [吴大建、刘晓峻 2008 物理学报 57 5138]
- [27] Aizpurua J, Blanco L, Hanarp P, Sutherland D S, Käll M, Bryant G W, García de Abajo F J 2004 Journal of Quantitative Spectroscopy & Rad ative Transfer 89 11
- [28] Hao F, Larsson E M, Ali T A, Sutherland D S, Nordlander P 2008 Chem. Phys. Lett. 458 262
- [29] Liu H G, Wang C W, Wu J P, Lee Y I, Hao J C 2008 Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 312 203
- [30] Sheridan A K, Clark A W, Glidle A, Cooper J M, Cumming D

R S 2007 Appl. Phys. Lett. 90 143105

- [31] Jain P K, El-Sayed M A 2007 Nano Lett. 7 2854
- [32] Purcell E M, Pennypacker C R, 1973 Astrophys J. 186 705
- [33] Draine B T, Flatau P J, 1994 J. Opt. Soc. Am. A 11 1491
- [34] Johnson P B, Christy R W, 1972 Phys. Rev. B 6 4370
- [35] Kubo R 1962 Phys. Soc. Japan. 17 975
- [36] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008
 Acta Phys. Sin. 57 3862 (in Chinese) [王 凯、杨 光、龙 华、李玉华、戴能利、陆培祥 2008 物理学报 57 3862]
- [37] Dinh T V 1998 Trac. Trends Anal. Chem. 17 557
- [38] Campion A, Kambhampati P 1998 Chem. Soc. Rev. 27 241
- [39] Liu M M, Zhang G P, Zou M 2006 Acta Phys. Sin. 55 4608(in Chinese)[刘敏敏、张国平、邹 明 2006 物理学报 55 4608]

Optical properties of gold nanoring structures*

Sun Zhong-Hua¹) Wang Hong-Yan^{1)†} Zhang Zhi-Dong¹) Zhang Zhong-Yue²)

1) (School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 25 May 2010; revised manuscript received 26 July 2010)

Abstract

The extinction spectrum and the electric field distribution of gold nanoring structure have been calculated and compared with those of gold nanoplate structure by using the discrete dipole approximation method. It is found that the plasmon resonance peaks can have a red-shift or blue-shift when the radius size and the shape of the nanoring change. The gold nanoring with square cross section has a largest extinction coefficient. At the main plasmon peak, the nanoring with circlar cross section has much stronger electric field and larger electric field distribution, which can serves as the surface enhanced Raman scattering substrate for biological and chemical detections.

Keywords: gold nanoring structure, gold nanoplate structure, optical property, plasmon resonance **PACS**: 78.67.-n, 78.68.-m, 87.85. Qr

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974161), the Basic Scientific Research of Central University Special Foundation, China (Grant Nos. SWJTU09CX079, SWJTU09ZT39, 2010ZT06).

[†] Corresponding author. E-mail:xnjtdx3515@163.com