

基于表面等离子体耦合的高密度金纳米线阵列*

闫红丹^{1)2)†} Peter Lemmens¹⁾²⁾ Johannes Ahrens³⁾ Martin Bröring³⁾
 Sven Burger⁴⁾ Winfried Daum⁵⁾ Gerhard Lilienkamp⁵⁾ Sandra Korte⁵⁾
 Aidin Lak²⁾⁶⁾ Meinhard Schilling²⁾⁶⁾

1) (Institute for Condensed Matter Physics, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

2) (International Graduate School of Metrology, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

3) (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

4) (Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, Germany 14195)

5) (Institute of Energy Research and Physical Technologies, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Germany 38678)

6) (Institute of Electrical Measurement and Fundamental Electrical Engineering, Technische Universität Carolo-Wilhelmina,

Braunschweig, Germany 38106)

(2012年3月21日收到; 2012年6月27日收到修改稿)

利用电化学沉积法在阳极氧化铝模板中制备了高长径比(20—100)金纳米线阵列,并用扫描俄歇电子显微镜对其结构进行了表征.紫外可见吸收光谱显示金纳米线的表面等离子共振包含横向吸收峰(transverse mode)和纵向吸收峰(longitudinal mode),具有很强的各向异性特征.纵向吸收峰的强度与入射光的偏振方向和入射角度有关,随着长径比的增加纵向吸收峰位置向高能方向移动.将纳米线之间的表面等离子体能量耦合与分子H聚合体的吸收光谱行为做了比较,认为相邻纳米线间的多重耦合使纵向吸收峰出现蓝移.利用有限元分析法模拟了电场在纳米线阵列和单根纳米线表面的不同分布.

关键词: 表面等离子体共振, 金纳米线阵列, 阳极氧化铝模板

PACS: 71.35.Cc, 73.20.Mf, 62.23.Hj

1 引言

由入射电磁场引起的在可见和近红外波长范围金银表面等离子体共振效应早在20世纪就引起了广泛的注意和应用^[1-7].金银等表面等离子体共振效应由于纳米材料的大表面比而得到加强^[8,9].根据麦克斯韦方程,金纳米线的表面等离子体根据长径比的不同表现出明显的各向异性,并且在纳米线间距较小的情况下金纳米线之间的电场有很强的相互作用^[10-12],从而使表面等离子体的共振吸收峰的位置在很大的范围内可调.但目前对金纳米颗粒的研究主要局限在小的长径比纳米颗粒,例如

球形金纳米颗粒^[13],或有限数量纳米线排列^[8],对大面积的大长径比纳米线阵列的光学性质的进一步认识将对纳米材料表面等离子体的研究有重要补充.纳米线的制备有多种方法,主要有化学合成法^[14]和模板法^[15],相对于化学合成方法,模板法具有精确的可控性,使纳米线的结构更加统一.

阳极氧化铝(anodic aluminum oxide,简记为AAO)模板因为具有规则排列的孔洞结构而被广泛应用于纳米器件的制备^[16],例如铁、镍纳米线和纳米管^[17,18]及热电材料等^[19].其光学特征峰位置在紫外波段,模板的孔洞密度和厚度具有可控性,容易得到不同排列的高密度和高长径比的纳米线阵列.本文采用电化学沉积法在AAO模板

* International Graduate School of Metrology (B-IGSM) and the NTH-School Contacts in Nanosystems 支持的课题.

† E-mail: hd.yan@tu-bs.de

中制备了金纳米线阵列,并测量了其在不同入射光角度下的吸收光谱.结果显示表面等离子体的横向吸收峰(transverse mode,简记为T-模)和纵向吸收峰(longitudinal mode,简记为L-模)对于入射光的偏振方向和入射角度表现出不同的特性.根据分子排列结构对光谱的影响分析了纳米线的间距及长径比的变化对纳米线间电场耦合强度和L-模的影响.进一步采用有限元分析法(finite element method,简记为FEM)^[20]模拟了由纳米线的数量引起的多重电场耦合对L-模位置的影响.

2 实验

2.1 AAO 模板的制备

采用二次氧化法制备 AAO 模板(半径 $r = 4 \text{ cm}$),将高纯铝片(99.99%,北京翠柏林有色金属技术开发中心)清洗和退火($400 \text{ }^\circ\text{C}$)以后,在 HClO_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (体积比 1:4)的混合溶液中进行抛光,抛光电压为 20 V .以 $0.3 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ 溶液作为阳极氧化反应的电解液,第一次氧化电压为 25 V ,持续时间为 4 h .然后利用 H_3PO_4 (6%) 和 H_2CrO_4 (1.8%) 的混合溶液腐蚀去除一次氧化的氧化层,腐蚀时间为 4 h ,温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$.随后在相同的氧化条件下进行第二次氧化,氧化时间为 12 h .为了得到通透的孔洞,采用 CuCl_2 和 HCl 的混合溶液利用置换反应去除剩余的铝基底.再用 5% 的 H_3PO_4 在 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中溶解 15 min 去除阻挡层.

2.2 金纳米线的制备

首先采用物理蒸镀法在 AAO 的一侧镀上一层 300 nm 厚的 Ag 膜作为电化学沉积的工作电极.然后使用标准三电极电化学工作站在模板中沉积金纳米线,带有 Ag 膜的 AAO 模板被固定在自制电解槽中,样品直径为 1 cm ,饱和甘汞电极为参比电极, Auruna 5000 Au 电镀液为电解液,使用恒流模式,工作电流为 $-300 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$.金纳米线的长度由沉积时间来控制,生长速率约为 $200 \text{ nm}/\text{min}$.

2.3 样品的表征

使用扫描俄歇电子显微镜(SAM, ZEISS)表征金纳米线阵列的形貌结构和组成成分,使用紫外可见吸收光谱(UV-VIS)测试 AAO 模板及金纳米线

的光学吸收特性.测量 SAM 之前,将沉积有金纳米线的 AAO 模板浸泡于 10% 的 H_3PO_4 中 45 min ,溶解掉部分没有填充金的 AAO 模板,并用大量蒸馏水冲洗,以获取能够独立支撑于银电极上的金纳米线阵列.UV-VIS 的测量采用 AAO 未被溶解的金纳米线阵列,以使纳米线排列保持统一.

3 结果与讨论

3.1 AAO 模板和金纳米线的形貌结构

图 1 为溶解掉部分模板后的金纳米线阵列和 AAO 模板结构.由图中可以看出,纳米线粗细均匀,直径与孔洞直径一致.图中样品的纳米线直径为 25 nm ,纳米线长度为 $2.5 \text{ } \mu\text{m}$,氧化铝模板的孔间距为 35 nm ,孔洞密度高达 $\rho = 10^{10}$ 个/ cm^2 ,孔洞呈现规则的蜂窝状排列.实验中纳米线的长度由沉积时间决定,长径比较大的纳米线样品,在溶解模板和清洗的过程中容易发生断裂.图 2 为纳米线阵列的俄歇电子谱,从图中可以观测到元素 C, Al, O, Au 的信号,其中 C 元素来源于模板制备过程中的电解液.因为 Au 纳米线生长在氧化铝模板中,从而导致 Au 元素的信号强度比较弱.

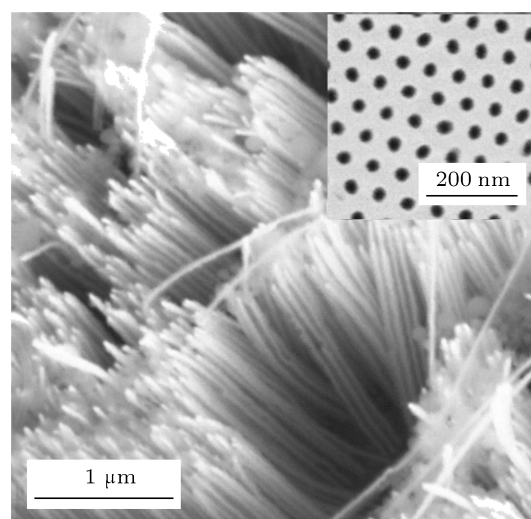


图 1 金纳米线阵列的 SAM 图像,其中 AAO 模板已经被部分溶解掉;纳米线直径为 25 nm ,长度为 $2.5 \text{ } \mu\text{m}$;右上角嵌入图像为 AAO 模板,孔洞直径为 25 nm ,孔间距为 35 nm

3.2 金纳米线阵列的光谱研究和分析

图 3(a) 显示了金纳米线在 P 偏振方向(入射光的电场方向平行于纳米线的长轴)入射光的作用下的紫外可见吸收光谱.图 3(b) 为生长在 AAO 内不同长径比的金纳米线的吸收光谱,其中入射光为 P

偏振方向, 入射角度 $\theta = 30^\circ$. 所有测量样品的金纳米线直径为 25 nm, 纳米线间距为 35 nm, 纳米线的长度取决于沉积时间, 本实验中纳米线的长径比分别为 13, 11.6, 6.8.

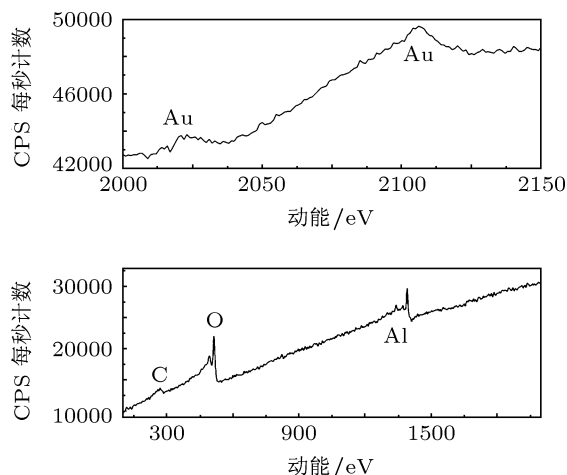


图2 金纳米线阵列的俄歇电子谱, 显示出元素 C, Al, O, Au 的信号

从图 3(a) 中可以看出, 嵌入阳极氧化铝模板的金纳米线阵列分别在波长 $\lambda = 520$ nm 和 750 nm 的位置展现出两个共振吸收频率. 其中 520 nm 处的吸收峰为 T-模吸收峰, 由垂直于纳米线长轴的表面等离子体共振产生, 而 750 nm 处的吸收峰为 L-模吸收峰, 由沿着纳米线长轴方向的表面等离子体共振产生. 实验结果显示 L-模的强度与入射光的角度有关, 当入射光垂直于模板入射 (入射角 $\theta = 0^\circ$) 或者入射光为 S 偏振 (入射光的电场方向垂直于纳米线的长轴), L-模不能被激发. 当入射光为 P 偏振方向时, 由于 P 偏振含有沿着长轴方向的电场分量, L-模可以被激发, 而且随着入射角度的增大, L-模

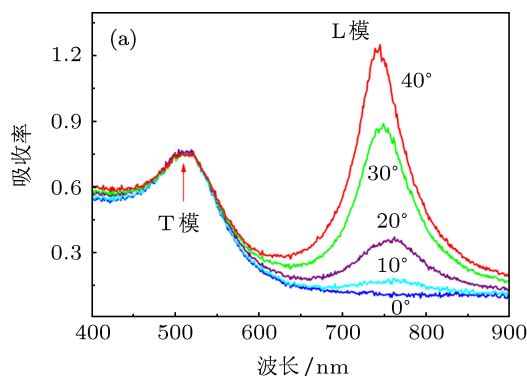


图3 (a) 金纳米线阵列在 P 偏振方向入射光作用下的吸收光谱, 入射角为 0° 到 40° ; (b) 不同长径比金纳米线阵列在 P 偏振方向入射光作用下的吸收光谱, 入射角为 30° , 纳米线直径均为 25 nm, 纳米线间距为 35 nm, 从左到右纳米线长径比分别为 13, 11.6, 6.8

的强度也增加. 图 3(b) 为不同长度的金纳米线的吸收光谱, 结果显示 L-模的能量在可见和红外范围内可调 (650—800 nm), 并且随着长径比的增加蓝移; 而 T-模的能量相对比较稳定 (520 nm).

根据对单个纳米颗粒长径比和形状对表明等离子体耦合强度影响的研究, 长径比的增加使耦合强度增强, 从而使 L-模的位置出现红移 [21–24]. 根据对有限条数纳米线的定性研究 [24–26], 由 Clausius-Mossotti 关系可得纳米线沿长轴方向的极化强度 α 与其长轴去极化系数 L 的关系如下 [25]:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_0 V}{L} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + \left(\frac{1-L}{L} \right) \varepsilon_m} \right), \quad (1)$$

其中 V 为纳米线的体积, ε_0 为真空介电常数, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ 为金的复数介电常数, ε_m 为纳米线间隙材料的介电常数, 在本实验中 AAO 的折射率 $n_m = 1.6$. 根据 (1) 式, ε_1 需要满足以下关系才可发生表面等离子体共振

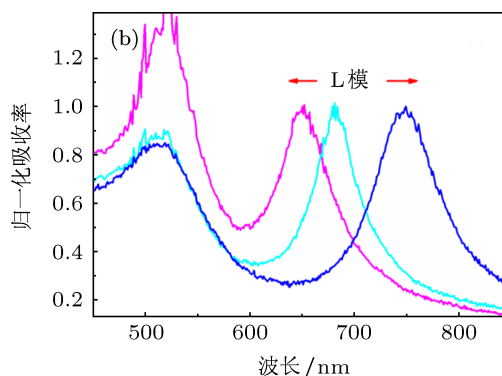
$$\varepsilon_1 = - \left(\frac{1-L}{L} \right) \varepsilon_m, \quad (2)$$

其中 L 由纳米线的形状参数 e 决定 [21,27]

$$L = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right), \quad (3)$$

$$e = \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{b^2}}. \quad (4)$$

式中 a 和 b 分别为纳米线的直径和长度. 由 (1)–(3) 式得知, ε_1 随着长径比增加而增加, 从而使共振波长出现红移 [24].



根据 FEM, 我们利用 JCMsuite 模拟了金纳米线的表面电场分布, 发现实验中观察到的金纳米线阵列中 L-模的能量是由纳米线间电场耦合强度决定的. 当金纳米线之间的距离小于一定的范围 ($< 10 \text{ nm}$) 时, 纳米线间的电场耦合强度主导了表面等离子体吸收峰的能量. 实验中三维圆柱形单根纳米线模型如图 4 所示, 纳米线的长度和直径分别为 200 nm 和 25 nm , 且金纳米线外被 27 nm 厚氧化铝包围, 介电常数 $\epsilon = 2.56$. 根据 Drude 定律定义金纳米线的介电常数, 并且定义入射光为 p 偏振方向, 入射光与纳米线长轴夹角为 50° . 在纳米线阵列模型中 (如图 4(b)), 定义与单根纳米线相同长度和直径的无限多条规则六边形排列的金纳米线, 纳米线间距为 27 nm , 且纳米线间材料为氧化铝, 介电常数 $\epsilon = 2.56$. 模拟结果 (图 4(a)) 表明单根纳米线沿着长轴方向的表面等离子体共振波长为 1505 nm , 电场主要分布在入射方向纳米线的顶端. 而在纳米线阵列电场模拟结果中 (图 4(b)), 由于纳米线间的电场耦合, 纳米线阵列的电场集中分布在纳米线的中部, 并且表面等离子体共振波长在 938 nm , 相对于单根纳米线 L-模能量明显蓝移.

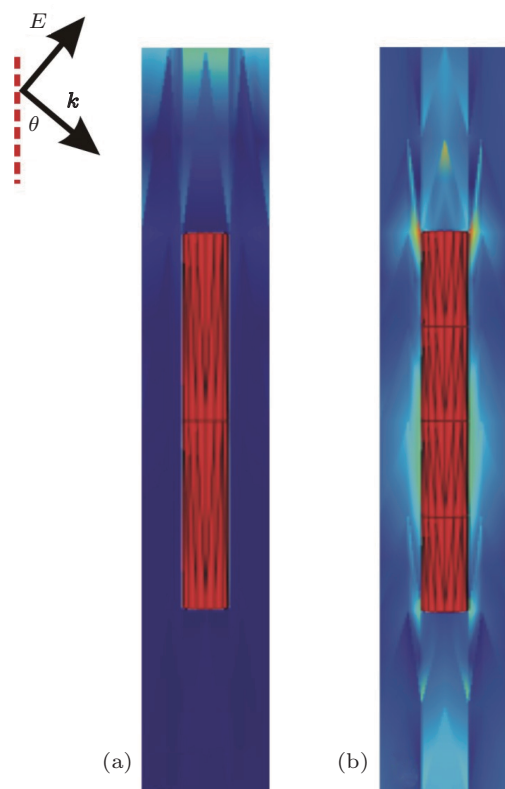


图 4 FEM 模拟单根金纳米线及金纳米线阵列中 L-模电场分布 (a) 为单根纳米线模型; (b) 为规则六边形排列的纳米线阵列

根据图 3 和图 4 的结果, 我们引用分子由于不同聚集形式而导致吸收光谱移动理论^[27,28]来分析纳米线电场之间的这种相互作用. 有机分子形成的聚集体包括 J 聚集体和 H 聚集体, 其中 J 聚集体为分子首尾相联排列, 聚集体的吸收光谱相对于单分子红移; H 聚集体为分子平行排列, 吸收光谱相对于单分子光谱蓝移^[28,29]. 金纳米线阵列为单层纳米线平行排列, 相当于分子 H 聚集体. 对双分子 H 聚集体的激发态理论研究表明, 聚集体的激发态能级根据两个偶极子 (每个分子相当于一个偶极子) 的偏振方向分裂为对称和反对称两个激发态能级, 两个激发态能级之间的能量差为 $2U$, 如 (5) 式所示, 两个偶极子之间的距离和介质等参数都对能级差有影响^[27].

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\mu|^2}{n_m^2 R^3} \kappa, \quad (5)$$

其中 κ 由两个偶极子之间的夹角决定, 在平行排列的 H 聚集体中 $\kappa = 1$; R 为两个偶极子中心之间距离; n_m 是介质的折射率; $|\mu|$ 为过渡偶极距的模.

对于具有规则六边形排列的三维金纳米线阵列, 每条纳米线都与邻近距离 $R_1 = 32 \text{ nm}$ 的六条纳米线有很强的一级相互作用, 与次邻近距离 $R_2 = 60 \text{ nm}$ 的六条纳米线有较弱的二级相互作用, 把所有的电场进行叠加, 形成的纳米线阵列的激发态具有较宽的能带, 并且使能级差 U' 进一步加大, 如 (6) 式所示

$$U' = U + \frac{1}{3\sqrt{3}}U + \frac{1}{8}U + \dots \quad (6)$$

能级结构如图 5 所示, 金纳米线阵列的 L-模的位置为具有对称偶极子的能级较高的能带^[21-30].

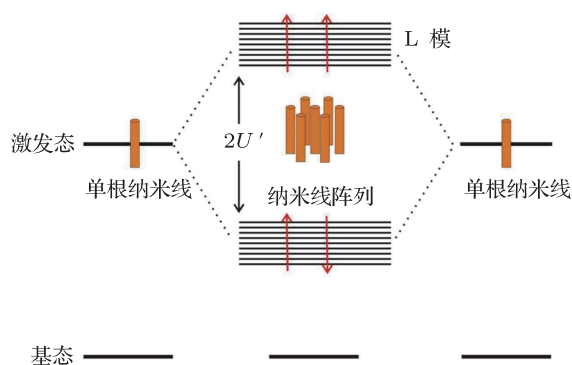


图 5 金纳米线阵列表面等离子体激发态能级结构示意图 根据偶极子的方向激发态能级分为能量较高的对称态和能级较低的反称态

当金纳米线达到一定数量时, 与每条纳米线发生相互作用的相邻的纳米线数量达到稳定, 导

致 L-模的能量趋于稳定, 随着纳米线间距的进一步减小, U' 也会因为多重相互作用而进一步加大.

4 结论

本文采用有限元分析法模拟了不同纳米线阵列的表面等离子体特征, 并对所得结果进行了理论分析. 采用模板法沉积金纳米线阵列, 利用扫描俄歇电子显微镜对其结构和成分进行表征, 并对其紫

外可见光谱进行了研究, 实验结果表明纳米线的长径比、入射光的偏振方向及角度都对金纳米线阵列的表面等离子体 L-模有影响, 使 L-模在可见及红外范围内可调. 模拟结果表明在纳米线阵列中, 电场集中分布在中间部分, 并且 L-模的位置相对于单根纳米线明显蓝移.

感谢不伦瑞克理工大学 Dirk Wulferding 和 Katharina Janzen 博士的讨论.

- [1] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [2] Link S, El-Sayed M A 2000 *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 409
- [3] Kelly L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [4] Liz-Marzan L M 2006 *Langmuir* **22** 32
- [5] El-Sayed M A 2004 *Acc. Chem. Res.* **37** 326
- [6] Jain P K, Huang X, El-Sayed I H, El-Sayed M A 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1578
- [7] Mulvaney P 1996 *Langmuir* **12** 788
- [8] Lissberger P H, Nelson R G 1974 *Thin Solid Films* **21** 159
- [9] Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8410
- [10] Ono A, Kato J, Kawata S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 267407
- [11] Podolskiy V A, Sarychev A K, Narimanov E E, Shalaev V M 2005 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7** S32
- [12] Jain P K, El-Sayed M A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **487** 153
- [13] Kiel M, Mitzscherling S, Leitenberger W, Santer S, Tiersch B, Sievers T K, Möhwald H, Bargheer M 2010 *Langmuir* **26** 18499
- [14] Huang X I, Neretina S, El-Sayed M A 2009 *Adv. Mater.* **21** 4880
- [15] Valizadeh S, Abid M, Hernandez-Ramirez F, Rodriguez A R, Hjort K, Schweitz J A 2006 *Nanotechnology* **17** 1134
- [16] Crouse D, Lo Y H, Miller A E, Crouse M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 49
- [17] Liu L F, Zhou W Y, Xie S S, Albrecht O, Nielsch K 2008 *Chem. Phys. Lett.* **466** 165
- [18] Carignan L P, Lacroix C, Ouimet A, Ciureanu M, Yelon A, Ménard D 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 023905
- [19] Klammer J, Bachmann J, Töllner W, Bourgault D, Cagnon L, Gösele U, Nielsch K 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 1384
- [20] Kim J, Hwang B S, Jeong J H, Kwon M H 2005 *J. Korean Phys. Soc.* **47** 204
- [21] Jain P K, Eustis S, El-Sayed M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18243
- [22] Xiao J J, Huang J P, Yu K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045404
- [23] Huang J P, Yu K W, Gu G Q 2002 *Phys. Rev. E* **65** 021401
- [24] Gluodenis M, Foss Jr C A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9484
- [25] Kreibig U, Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* Series in Materials Science 25 (New York: Springer)
- [26] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3073
- [27] Packard B Z, Toptygin D D, Komoriya A, Brand L 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 752
- [28] Kasha M 1963 *Radiat. Res.* **20** 55
- [29] Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A 1965 *Pure Appl. Chem.* **11** 371
- [30] Wurtz G A, Dickson W, O'Connor D, Atkinson R, Hendren W, Evans P, Pollard R, Zayats A V 2008 *Opt. Express* **16** 7460

High-density array of Au nanowires coupled by plasmon modes*

Yan Hong-Dan^{1)2)†} Peter Lemmens¹⁾²⁾ Johannes Ahrens³⁾ Martin Bröring³⁾
Sven Burger⁴⁾ Winfried Daum⁵⁾ Gerhard Lilienkamp⁵⁾ Sandra Korte⁵⁾
Aidin Lak²⁾⁶⁾ Meinhard Schilling²⁾⁶⁾

1) (Institute for Condensed Matter Physics, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

2) (International Graduate School of Metrology, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

3) (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

4) (Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, Germany 14195)

5) (Institute of Energy Research and Physical Technologies, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Germany 38678)

6) (Institute of Electrical Measurement and Fundamental Electrical Engineering, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Germany 38106)

(Received 21 March 2012; revised manuscript received 27 June 2012)

Abstract

Au nanowire arrays with high aspect ratios are prepared in anode aluminum oxide templates by electrochemical deposition. The obtained structures are investigated by scanning Auger microscopy. Surface plasmon resonances of Au nanowire arrays induce a transverse mode (T mode) and a longitudinal mode (L mode) in the optical absorption, which indicates the strong anisotropy of the Au nanowires. The L mode intensity is related to the angle and polarization of the incident light. The L mode position shows a shift with the increase of aspect ratio of the nanowires. The plasmon coupling between Au nanowires is compared with the H-aggregation of organic chromophores. The blue shift of the L mode in the arrays compared with a single nanowire is induced by multi-coupling of the electromagnetic field between neighbouring nanowires. A finite element method is used to simulate the electric field distributions of a single Au nanowire and an array of plasmonically coupled wires.

Keywords: surface plasmon resonances, Au nanowires arrays, anode aluminum oxide template

PACS: 71.35.Cc, 73.20.Mf, 62.23.Hj

* Project supported by the International Graduate School of Metrology (B-IGSM) and the NTH-School Contacts in Nanosystems.

† E-mail: hd.yan@tu-bs.de