

金银三层纳米管局域表面等离子激元共振特性研究*

丛超 吴大建 刘晓峻[†] 李勃[‡]

(南京大学物理学院, 南京 210093)

(2011年4月25日收到; 2011年5月19日收到修改稿)

相对于单一金属纳米材料, 二金属复合纳米材料具有更大的潜在应用价值. 基于时域有限差分方法, 研究了 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 二金属三层纳米管的消光光谱, 并对其局域表面等离子激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 特性进行了分析. 研究发现, 内核尺寸变大将导致上述两种金属纳米管 LSPR 峰红移; 内层金属及外层金属壳层厚度增大均会导致其 LSPR 峰蓝移. 银壳厚度变化对纳米管 LSPR 的调制作用大于金壳厚度变化造成的影响. 上述现象可以利用等离子激元杂化理论及自由电子和振荡电子变化的竞争机制进行分析.

关键词: 二金属纳米管, 等离子激元共振, 消光光谱, 时域有限差分方法

PACS: 73.22.Lp, 78.67.-n, 78.67.Bf, 36.40.Vz

1 引言

贵金属纳米材料由于其所具有的优良物理和化学性质而广受关注. 贵金属纳米颗粒间的近场耦合可以使得光学信号在其周期结构内进行高效的传输, 因而被认为是一种新型的等离子激元共振波导^[1,2]. Quinten 等^[3] 和 Maier 等^[4] 分别从理论和实验上发现银纳米颗粒的链式结构可以对可见光进行很好的传输. 龚旗煌等^[5] 则进一步研究了金纳米球壳颗粒一维链式结构的光学传输特性, 并发现通过调节颗粒的外壳厚度其传输信号的波长可以从 660 nm 变化到 900 nm. 贵金属纳米颗粒的光学特性, 源自于入射光辐照下颗粒内部自由电子集体振荡而产生的局域表面等离子激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR)^[6]. 贵金属纳米颗粒 LSPR 将产生巨大的光学散射和吸收, 并且在颗粒周围产生超强的近场电场增强^[7]. 因此, 贵金属纳米颗粒又被广泛应用于生物组织识别和医学诊断^[8]、表面增强拉曼散射^[9]、DNA 组合探测^[10] 等方面. 近年来, 随着纳米技术的发展, 越来越多具有不同结构的贵金属纳米材料被制备出来并得到

广泛应用, 如金纳米球壳^[11-14]、金纳米棒^[15]、金纳米板^[16]、金纳米管^[17-21] 等.

不同于单一的金属纳米颗粒, 核壳结构金属纳米颗粒 LSPR 由于受到核/壳半径比的调制, 使得其共振波长可以在较大范围内变化. 例如, 增加金纳米球壳颗粒核/壳半径比可以使得其 LSPR 波长从可见光区域红移到近红外区域^[2]. 由于具有优异的近红外光学特性, 金纳米球壳颗粒在医学诊断^[22]、免疫测定^[23]、药物的缓释^[24] 及肿瘤的热疗^[25] 等方面得到广泛应用. 最近, 另一种典型的核壳结构纳米颗粒——金纳米管引起了人们极大的兴趣, 其 LSPR 同样受到颗粒内部结构的调制, 并且可以在较大波长范围内变化. Limmer 等^[17] 利用组合溶胶-凝胶的电泳方法制备出长度为 10 μm , 直径为 90—200 nm, 内核分别为 SiO_2 和 TiO_2 的金纳米管, 发现其 LSPR 波长随着颗粒壳层厚度的增加而发生明显的蓝移. Mock 等^[18] 研究了金、银、镍纳米管的 LSPR 现象并讨论了其作为纳米尺度标签在生物分析方面的应用.

相对于传统的单一金属纳米结构, 二金属复合纳米材料具有更大的潜在应用价值. 在众多的金属

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174113, 11074124, 11104319)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011542) 和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

[†] E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

[‡] E-mail: libo.nj@gmail.com

颗粒中, 金和银都具有较高的 LSPR, 并且晶格结构类似, 因此可以被用于合成二金属纳米颗粒, 这种材料将同时具备金的稳定性以及银的超强表面等离子共振模式^[26]. 然而, 二金属纳米颗粒 LSPR 仅能在 400 nm (银的 LSPR 波长) 与 520 nm (金的 LSPR 波长) 之间变化^[27,28], 使得其在生物医学诊断和治疗上的应用受到限制. 因此, 发展二金属金银三层纳米管结构, 在保持金和银两种材料优点的同时, 可以通过改变金、银、内核材料层的半径比, 调节其 LSPR 波长在可见光到近红外范围内变化. 然而, 关于二金属金银三层纳米管结构 LSPR 特性的研究仍然鲜有报道.

本文利用时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 计算了 SiO₂-Ag-Au 和 SiO₂-Au-Ag 两种纳米管的消光光谱. 在此基础上, 研究了二金属金银三层纳米管 LSPR 特性, 观察了金银三层纳米管结构变化对纳米管 LSPR 特性的影响, 并用等离子杂化理论及自由电子和振荡电子竞争机制对上述影响进行了理论分析.

2 模型与方法

二金属三层同心纳米管模型如图 1 所示. 纳米管的内核半径为 r_1 , 内层金属半径为 r_2 , 外层金属半径为 r_3 . 内核、内层金属、外层金属和包埋介质的介电常数分别为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 和 ϵ_4 . 其中, 内核介质为 SiO₂, $\epsilon_1 = 2.04$; 包埋介质为水, $\epsilon_4 = 1.7689$.

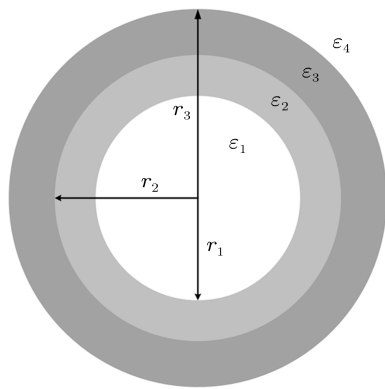


图 1 二金属三层同心纳米管模型示意图

对于贵金属纳米材料, 介电常数 ϵ 是一个与频率有关的复数. 由于纳米颗粒的尺寸远小于块状金属的电子平均自由程, 其介电常数将受到电子在颗粒界面散射的调制. 因此, 需要对介电常数中理

想 Drude 模型进行修正. 修正后内层和外层金属的介电常数分别为^[29]

$$\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_{2p}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_2} + \chi_{2\infty}, \quad (1)$$

$$\epsilon_3 = 1 - \frac{\omega_{3p}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_3} + \chi_{3\infty}, \quad (2)$$

其中, χ_{∞} 为电极化率的高频值, 其源自于电子极化和带间跃迁, ω_p 为块状金属的等离子体频率. 修正后的电子碰撞频率为:

$$\gamma_2 = \gamma_{2f} + A_2 v_{2F} / a_2, \quad (3)$$

$$\gamma_3 = \gamma_{3f} + A_3 v_{3F} / a_3, \quad (4)$$

其中, γ_f 是块状金的电子碰撞频率, v_F 是费米速度. 修正后的电子平均自由程 a 一般由球壳厚度来代替^[29], 修正后的电子平均自由程分别为 $a_2 = r_2 - r_1$ 和 $a_3 = r_3 - r_2$, A_2 和 A_3 均取 1.

在电磁场作用下, 金属纳米颗粒表面产生感应电荷, 由感应电荷所产生的回复力引起自由电子的集体振荡而产生等离子共振. 金属纳米颗粒尺寸变化对等离子共振的影响主要归因于相位延迟^[30], 而其内部结构变化对等离子共振的影响则可以由等离子杂化理论来解释^[31]. 在等离子杂化理论中, 金属纳米管内等离子共振是由振动能量为 ω_S , 半轴为 R 的实心圆柱与振动能量为 ω_C , 半为 r 的圆柱形空腔杂化而成, 两者的杂化程度与管壁的厚度有关. 管壁越薄, 等离子杂化越强. 杂化将导致两个新的共振模式: 能量高的模式 ω_+ 对应于 ω_S 和 ω_C 的反对称耦合, ω_C 占主导作用; 能量低的模式 ω_- 对应于两者的对称耦合, ω_S 占主导作用. 根据等离子杂化理论, 金属纳米复合结构颗粒的 LSPR 特性均可以理解为构成复合结构的多个简单单元等离子共振间的相互耦合.

应用 FDTD 方法对二金属三层同心纳米管消光光谱进行模拟计算时, 纳米管置于 $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ 模拟区的中央, 网格精度为 0.5 nm, 模拟时间设为 200 fs, 这段时间对于捕获相应的光学特征已经足够了. 对纳米粒子散射, 使用全场散射场光源, 其模拟可分为两个部分: 内部是全场, 包含入射的平面波和粒子的散射场; 外部只计算散射场.

散射截面积的定义为

$$\sigma_{\text{sca}}(\omega) = \frac{P_{\text{sca}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (5)$$

其中, P_{sca} 为总散射功率, 在二维情况下, 为每单位长度的功率 (W/m). $I_{\text{inc}}(\omega)$ 为入射强度 (W/m²). 因此散射截面具有长度量纲, 在这里为 nm.

吸收截面的定义为

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (6)$$

其中, P_{abs} 为总吸收功率. 消光截面是吸收截面和散射截面的和:

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \sigma_{\text{sca}}(\omega) + \sigma_{\text{abs}}(\omega). \quad (7)$$

3 二金属三层同心纳米管的消光光谱特征

分两种情况讨论二金属金银三层纳米管的消光光谱特性. 一种是管内介质为 SiO₂, 金属壳内层为 Ag, 外层为 Au, 即 SiO₂-Ag-Au 纳米管; 另一种是管内介质为 SiO₂, 金属壳内层为 Au, 外层为 Ag, 即 SiO₂-Au-Ag 纳米管.

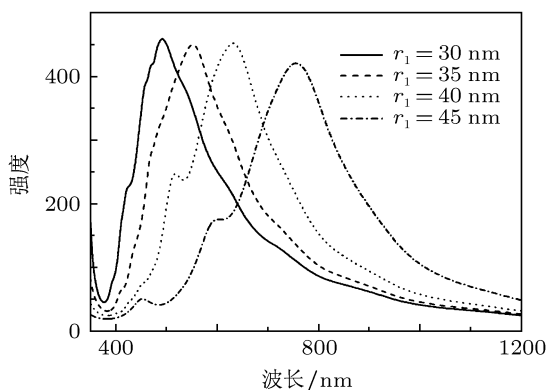


图 2 内核尺寸变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为内核半径 $r_1 = 30$ nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm 时纳米管的消光光谱

3.1 SiO₂-Ag-Au 纳米管

首先研究了内核尺寸变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管 LSPR 特性的影响. 图 2 为内核尺寸变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管消光光谱的影响. 这里, Ag 内壳半径 $r_2 = 50$ nm, Au 外壳半径 $r_3 = 55$ nm. 图 2 中实线、虚线、点线和点划线分别为内核半径 r_1 为 30 nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm 时二金属纳米管的消光光谱. 如图所示, 随着内核尺寸的增大, 纳米管消光峰发生明显红移, 由 $r_1 = 30$ nm 时的 492 nm 红移到 $r_1 = 45$ nm 时的 757 nm. 根据等离激元杂

化理论, SiO₂-Ag-Au 纳米管消光光谱可以看作同心的银纳米管和金纳米管 LSPR 的耦合结果, 其中银纳米管的厚度为 $r_2 - r_1$; 金纳米管的厚度为 $r_3 - r_2$. r_2, r_3 不变时, 外层金纳米管的厚度不变, 由金纳米管引起的 LSPR 不变. r_1 的增加导致内层银纳米管厚度减小, 可参与等离激元共振的自由电子数减少, 导致银纳米管引起的 LSPR 振动能量降低, 进而二金属纳米管间 LSPR 耦合作用减弱, 消光峰红移.

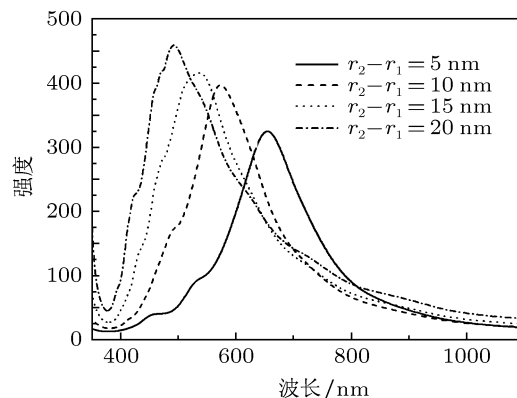


图 3 银壳厚度变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为内层银纳米管厚度 $(r_2 - r_1) = 5$ nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm 时纳米管的消光光谱

进一步研究了内层 Ag 纳米管厚度变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管 LSPR 特性的影响. 图 3 为 Ag 纳米管厚度变化对 SiO₂-Ag-Au 纳米管消光光谱的影响. 内核半径 $r_1 = 30$ nm, 金纳米管厚度 $r_3 - r_2 = 5$ nm. 图中实线、虚线、点线和点划线分别为内层银纳米管厚度 $(r_2 - r_1) = 5$ nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm 时二金属纳米管的消光光谱. 如图所示, 随着内层银纳米管厚度由 5 nm 增加至 20 nm, 纳米管消光峰逐渐发生蓝移, 由 $r_2 - r_1 = 5$ nm 时的 655 nm 蓝移至 $r_2 - r_1 = 20$ nm 时的 492 nm. 内层银纳米管增厚导致参与等离激元共振的自由电子数增加并增大其 LSPR 振动能量, 这将导致纳米管消光峰的蓝移; 同时, 内层银纳米管增厚也使得外层金纳米管核壳半径比增大, 等离激元杂化程度减弱, LSPR 振动能量减低, 导致纳米管消光峰的红移. 此外, 由于内核半径及外层金纳米管厚度不变, 银纳米管厚度的增加将使纳米管整体尺寸变大, 相位延迟的影响逐渐增强, 使得参与集体振荡的有效自由电子数减少, 导致 LSPR 振动能量减弱, 将引起消光峰红移. 由于内层银纳米管厚度增大造成自由电子数增加的影响远大于相位延迟增强及等离激

元杂化减弱的影响, 所以 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 纳米管的消光峰表现为随着内层银纳米管厚度增大而发生蓝移. 此外, 随着内层银纳米管厚度的增加, 纳米管消光峰强度也逐渐增大. 该现象可以归结为: 随着内层银纳米管厚度的增加, 可参与等离激元共振的自由电子数增多, 共振加强, 散射增大. 银纳米管厚度增加又会导致相位延迟增加 (参与集体振荡的有效自由电子数减少) 及等离激元杂化减弱, 共振减弱, 散射减小. 因此, 随着内层银纳米管厚度的增加, 由于自由电子数增加的影响大于相位延迟增加及等离激元杂化减弱的影响时, 散射逐渐增大, 消光峰逐渐增强.

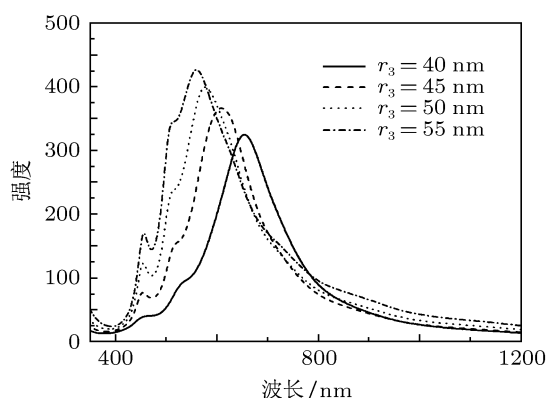


图4 金壳厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为外层 Au 纳米管半径 $r_3 = 40 \text{ nm}$, 45 nm , 50 nm , 55 nm 时纳米管的消光光谱

图4 为外层 Au 纳米管厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 纳米管消光光谱的影响. 内核半径 $r_1 = 30 \text{ nm}$, 内层 Ag 纳米管半径 $r_2 = 35 \text{ nm}$. 图中实线、虚线、点线和点划线分别为外层 Au 纳米管半径 r_3 为 40 nm , 45 nm , 50 nm , 55 nm 时二金属纳米管的消光光谱. 随着外层金纳米管厚度逐渐增大, 纳米管消光峰逐渐蓝移, 由 $r_3 = 40 \text{ nm}$ 时的 655 nm 蓝移至 $r_3 = 55 \text{ nm}$ 时的 560 nm . 由于内层银纳米管半径与厚度不变, 所以由银纳米管引起的 LSPR 振动能量不变. 而随着外层金纳米管厚度 r_3 增大, 由金纳米管引起的 LSPR 振动能量增加, 导致二金属纳米管之间的 LSPR 耦合增强. 同时, 金纳米管厚度增加也会导致外层 Au 纳米管核壳比减小, LSPR 振动能量增加. 虽然 r_3 的增加使得纳米管整体尺寸变大, 相位延迟增加, 导致 LSPR 振动能量减弱, 但是相位延迟对 LSPR 振动能量的影响远远小于其它两种因素的影响. 因此, 纳米管 LSPR 共振峰随着 r_3 增加而发生蓝移. 同时, 随着外层金纳米管厚

度逐渐增大, 消光峰强度增强, 特别是偶极峰和四极峰都发生了明显的增强. 由于相位延迟增加对高级次共振影响相对较小, 外层金纳米管厚度增大使得纳米管高级次峰的变化更加显著.

3.2 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管

进一步研究了内核尺寸变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管 LSPR 特性的影响. 图5 为内核尺寸变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. Au 内壳半径 $r_2 = 50 \text{ nm}$, Ag 外壳半径 $r_3 = 55 \text{ nm}$. 图中实线、虚线、点线和点划线分别为内核半径 $r_1 = 30 \text{ nm}$, 35 nm , 40 nm , 45 nm 时二金属纳米管的消光光谱. 可以发现, 随着内核半径增大, 纳米管消光峰发生红移, 由 $r_1 = 30 \text{ nm}$ 时的 566 nm 红移到 $r_1 = 45 \text{ nm}$ 时的 760 nm . 当 r_2, r_3 不变时, 银外壳 LSPR 振动能量不变. r_1 的增加导致 Au 内壳厚度减小, 使得 LSPR 振动能量降低, 二金属纳米管间 LSPR 耦合作用减弱, 共振峰红移.

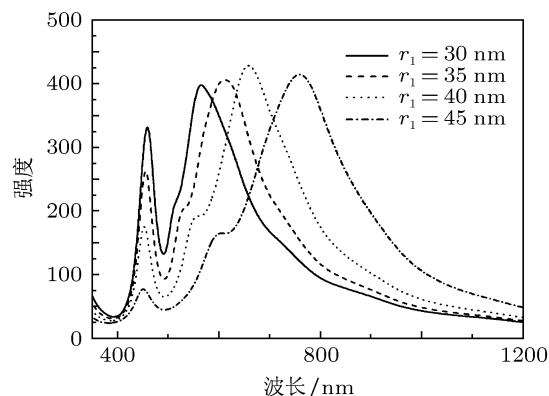


图5 内核尺寸变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为内核半径 $r_1 = 30 \text{ nm}$, 35 nm , 40 nm , 45 nm 时纳米管的消光光谱

图6 为 Au 内壳厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. 内核半径 $r_1 = 30 \text{ nm}$, 银外壳厚度 $r_3 - r_2 = 5 \text{ nm}$. 图中实线、虚线、点线和点划线分别为 Au 内壳半径 ($r_2 - r_1$) 5 nm , 10 nm , 15 nm , 20 nm 时二金属纳米管的消光光谱. 随着金内壳厚度逐渐变大, 纳米管消光峰逐渐蓝移, 由 $r_2 - r_1 = 5 \text{ nm}$ 时的 660 nm 蓝移到 $r_2 - r_1 = 20 \text{ nm}$ 时的 565 nm . 同时, 纳米管四极峰发生明显的增强. 随着 $r_2 - r_1$ 的增大, 内层金纳米管 LSPR 振动能量增加, 消光峰蓝移; 外层银纳米管的核壳比增加, LSPR 振动能量减弱, 消光

峰红移. 此外, 由于颗粒整体尺寸变大, 相位延迟影响增大, LSPR 振动能量减弱, 消光峰红移. 由于内层金纳米管厚度增大对纳米管 LSPR 的影响远远高于另外两种机制的影响, 因此纳米管的消光峰随着金纳米管厚度的增加而发生蓝移.

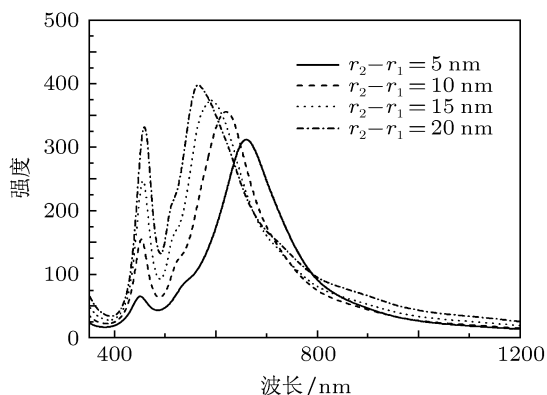


图6 金壳厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为 Au 内壳半径 $(r_2 - r_1) = 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}, 15 \text{ nm}, 20 \text{ nm}$ 时纳米管的消光光谱

图7为 Ag 外壳厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. 内核半径 $r_1 = 30 \text{ nm}$, Au 内壳半径 $r_2 = 35 \text{ nm}$. 图中实线、虚线、点线和点划线分别为 Ag 外壳半径 $r_3 = 40 \text{ nm}, 45 \text{ nm}, 50 \text{ nm}, 55 \text{ nm}$ 时二金属纳米管的消光光谱. 随着 r_3 的增大, $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光峰由 $r_3 = 40 \text{ nm}$ 时的 660 nm 蓝移到 $r_3 = 55 \text{ nm}$ 时的 512 nm . 当内层金纳米管厚度 $r_2 - r_1$ 不变时, 由内层金纳米管引起的 LSPR 振动能量不变; 而 r_3 增大将导致银外壳变厚, 由外层银纳米管引起的 LSPR 振动能量增强, 二金属纳米管之间的 LSPR 耦合作用增强. 同时, 银纳米管核壳比的减小也使得 LSPR 振动能量增加, 消光峰蓝移. 虽然纳米管尺寸增大会导致相位延迟影响的增加, 使得消光峰红移, 但相位延迟的影响远小于其他两种机制的影响. 因此, 纳米管消光峰

随 r_3 增加而发生蓝移. 同时, 可以发现纳米管高极次峰随 r_3 增加而逐渐增强.

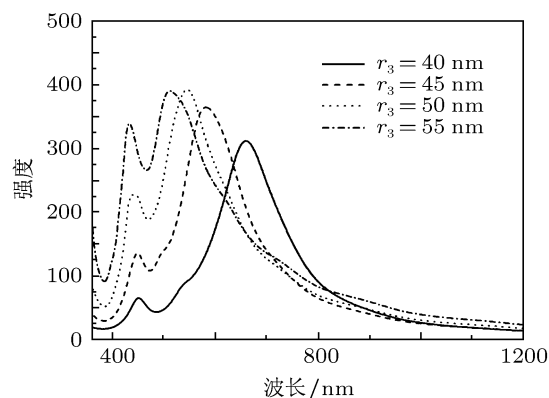


图7 外层银壳厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管消光光谱的影响. 实线、虚线、点线和点划线分别为 Ag 外壳半径 $r_3 = 40 \text{ nm}, 45 \text{ nm}, 50 \text{ nm}, 55 \text{ nm}$ 时纳米管的消光光谱

最后, 比较图3、图4与图6、图7, 可以发现银纳米管厚度变化对 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 纳米管 LSPR 的调制作用均大于金纳米管厚度变化造成的影响. 这可以归因于银比金具有更大的 LSPR 调制强度^[26], 因此, 银纳米管厚度的变化将对二金属纳米管 LSPR 的变化起主导作用.

4 小结

应用 FDTD 模拟的方法计算了 $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ 两种二金属三层纳米管的消光光谱, 并对其局域表面等离子共振特性进行了研究. 研究发现, 内核尺寸变大将使两种二金属纳米管 LSPR 产生红移; 内层金属及外层金属的壳层厚度变大均会使两种二金属纳米管 LSPR 产生蓝移. 同时, 银壳厚度变化对二金属纳米管 LSPR 的调制作用大于金壳厚度变化带来的影响.

- [1] Krenn J R, Dereux A, Weeber J C, Bourillot E, Lacroute Y, Goudonnet J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2590
- [2] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Requicha A A G, Atwater H A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1501
- [3] Quinten M, Leitner A, Krenn J R, Aussenegg F R 1998 *Opt. Lett.* **23** 1331
- [4] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E, Requicha A A G 2003 *Nat. Mater.* **2** 229
- [5] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [6] Kreibig U, Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer)
- [7] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [8] Mock J J, Hill R T, Degiron A, Zauscher S, Chilkoti A, Smith D R 2008 *Nano Lett.* **8** 2245
- [9] Wei H, Hao F, Huang Y Z, Wang W Z, Nordlander P, Xu H X 2008 *Nano Lett.* **8** 2497
- [10] Brewer S H, Anthireya S J, Lappi S E, Drapcho D L, Franzen S 2002 *Langmuir* **18** 4460
- [11] Prodan E, Nordlander P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5444
- [12] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [13] Wu D J, Liu X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5138 (in Chinese) [吴大建, 刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5138]
- [14] Wu D J, Liu X J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 061904
- [15] Zhu J, Bai S W, Zhao J W, Li J J 2009 *Appl. Phys. A* **97** 431
- [16] Leveque G, Martin O J F 2006 *Opt. Express* **14** 9971
- [17] Limmer S J, Chou T P, Cao G Z 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13313
- [18] Mock J J, Oldenburg S J, Smith D R, Schultz D A, Schultz S 2002 *Nano Lett.* **2** 465
- [19] Hendren W R, Murphy A, Evans P, Connor D, Wurtz G A, Zayats A V, Atkinson R, Pollard R J 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 362203
- [20] Cong C, Wu D J, Liu X J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046102 (in Chinese) [丛超, 吴大建, 刘晓峻 2011 物理学报 **60** 046102]
- [21] Wu D J, Liu X J, Li B 2011 *J. Appl. Phys.* **109**, 083540
- [22] Allain L R, Vo-Dinh T 2002 *Anal. Chim. Acta* **469** 149
- [23] Hirsch L R, Jackson J B, Lee A, Halas N J, West J L 2003 *Anal. Chem.* **75** 2377
- [24] Sershen S R, West J L 2000 *J. Biomed. Mat. Res.* **51** 293
- [25] O'Neal D P, Hirsch L R, Halas N J, Payne J D, West J L 2004 *Cancer Lett.* **209** 171
- [26] Lu L L, Wang H S, Zhou Y H, Xi S Q, Zhang H J, Hu J W, Zhao B 2002 *Chem. Commun.* **2** 144
- [27] Bruzzone S, Arrighini G P, Guidotti C 2003 *Mater. Sci. Eng. C* **23** 965
- [28] Zhu J 2005 *Physica E* **27** 296
- [29] Oldenburg S J, Hale G D, Radloff C, Halas N J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1063
- [30] Grady N K, Halas N J, Nordlander P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **399** 167.
- [31] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419

Study on the localized surface plasmon resonance properties of bimetallic gold and silver three-layered nanotubes*

Cong Chao Wu Da-Jian Liu Xiao-Jun[†] Li Bo[‡]

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 25 April 2011; revised manuscript received 19 May 2011)

Abstract

The localized surface plasmon resonance (LSPR) properties of bimetallic gold and silver three-layered nanotubes such as SiO₂-Ag-Au and SiO₂-Au-Ag nanotubes are investigated by means of finite difference time domain method with varying the Au or Ag shell thickness and the size of the core. With the increase in core size, it is found that the LSPR peaks are red shifted. We also observe that the LSPR peaks blue shifted with the increase of thickness of the Au or Ag shell. Furthermore, the modulation of LSPR due to Ag shell is more significant than due to Au shell. We ascribe the shifts of the LSPR peaks to the plasmon hybridization and the competition between the free electrons and the oscillation electrons.

Keywords: bimetallic nanotube, plasmon resonance, extinction spectra, finite difference time domain

PACS: 73.22.Lp; 78.67.-n; 78.67.Bf; 36.40.Vz

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174113, 11074124, 11104319), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011542), and the PAPD of Jiangsu Higher Education Institutions, China.

[†] E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

[‡] E-mail: libo.nj@gmail.com