

基于 COMSOL Multiphysics 对 Cu_2S 量子点的表面等离激元共振模拟研究*

王玥¹⁾ 刘丽炜^{1)†} 胡思怡¹⁾ 李其扬¹⁾ 孙振皓¹⁾
苗馨卉¹⁾ 杨小川²⁾ 张喜和^{1)‡}

1) (长春理工大学理学院, 长春 130000)

2) (西南技术物理研究所, 成都 610041)

(2013 年 4 月 26 日收到; 2013 年 6 月 25 日收到修改稿)

Cu_2S 量子点作为一种新型半导体纳米材料以其特有的化学及光学性质而越来越被人们所关注. 本文通过应用 COMSOL Multiphysics 4.2a 这一基于有限元法的模拟软件, 运用其中的电磁波模块, 结合 Maxwell 电磁波理论对影响 Cu_2S 量子点产生表面等离激元共振的条件做出了模拟分析, 运用 Kretschmann 棱镜耦合系统建立了理论模型, 通过改变量子点的粒径、有机溶剂的折射率、入射光的波长以及对量子点进行包裹等方式, 模拟出在不同条件下 Cu_2S 量子点产生表面等离激元共振信号的情况, 为 Cu_2S 量子点在表面等离激元共振传感中的实际应用提供了理论依据和参考.

关键词: COMSOL Multiphysics, Cu_2S 量子点, 表面等离激元共振, 有限元法

PACS: 78.67.n, 73.2.Mf, 61.46.Bc, 36.40.Vz

DOI: 10.7498/aps.62.197803

1 引言

近些年来随着各种功能材料的广泛应用, 人们对材料的发光性质进行深入研究, 使人们对 III-V 和 II-VI 族的荧光半导体纳米材料的研究不断加深. 半导体纳米材料以其独特的物理性质, 引起了国内外广大学者的关注, 从而成为 20 世纪末高新材料的研究热点, 使其成为了材料发光领域研究的一个重要分支.

Cu_2S 作为一种新型的 p 型半导体纳米材料, 其禁带宽约为 1.2 eV 以及其优秀的化学和热稳定性, 较大的激子束缚能性质等特点被广大人们所认识, 使人们对它的光学应用产生了浓厚的兴趣, 并初步应用于生物荧光标记、荧光传感器、LED 发光二极管以及太阳能电池等领域^[1].

金属金、银和铜中, 电子自由程约为 50 nm, 因

此当纳米粒子的尺寸小于电子自由程时, 电子在颗粒内部无散射, 所有的散射只发生在颗粒的表面. 在图 1 中展示了当入射波长远大于纳米粒子尺度时, 等离激元振荡是如何产生的. 在金属纳米粒子中, 大量原子位于表面, 带正电的原子中心视作不运动, 而带负电的电子云可在外加电场的作用下运动. 当一束光波入射到纳米粒子的表面产生净电荷, 这引发了线性恢复力, 结果, 一个以一定频率振荡的电偶极子震动就产生了, 当外加电场的频率与这个电偶极子的固有频率匹配时, 就可以产生稳定振荡, 这就是表面等离激元振荡 (surface plasmon resonance, SPR)^[2-5].

值得注意的是, 等离激元共振 (SPR) 也存在于大块材料及半导体材料的内部和表面, 在 2011 年文献 [6] 对关于含铜的半导体纳米粒子的表面等离激元共振的实验及相关理论做出了报道.

随着科学研究的日益发展, Cu_2S 作为一种广

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204020) 和吉林省科技厅国际合作项目 (批准号: 20110748) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liulw@cust.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: xihezhang@sina.com

为关注的新型纳米材料开始被国内外所重视, 由于自 Cu_2S 量子点发现以来关于对其表面等离子激元共振的模拟研究较少, 所以本文主要对其产生等离子激元共振的条件进行对比和分析, 创建理论模型, 通

过改变纳米粒子的尺寸, 介质的介电常数以及用不同波段的激光对其进行激发, 然后应用 COMSOL Multiphysics 4.2a 这一基于有限元法的模拟软件对其进行模拟分析, 最后对模拟结果进行比较.

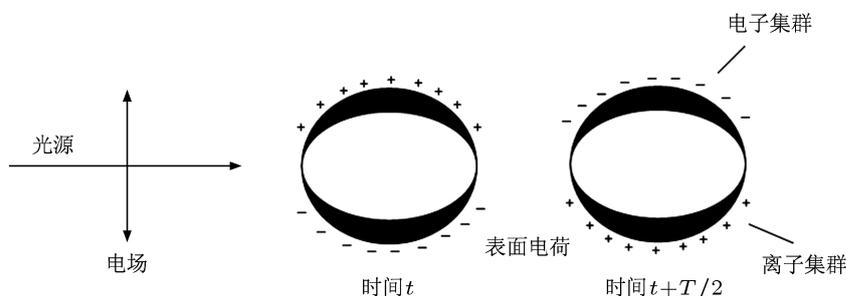


图1 产生表面等离子激元共振的原理图

2 理论模型的建立与结果分析

产生等离子激元共振条件取决于纳米粒子的形状、尺寸、金属介电常数和周围介质的介电常数. 之所以称之为表面等离子激元共振, 是因为它是局域的纳米粒子表面的, 当纳米粒子的形状和尺寸改变时, 表面形状的改变导致了表面电场密度分布的飘逸, 这导致了电子振荡频率的变化, 随机改变了吸收和散射截面.

本文通过应用 COMSOL Multiphysics 4.2a 这一大型高级数值仿真软件利用电磁波 (radio frequency, RF) 模块建立克雷奇曼 (Kretschmann-Raether) 棱镜耦合模型 [7,8] 对基于 Cu_2S 量子点的 SPR 传感进行模拟研究. 建立模型如图 2 所示, 而在 COMSOL Multiphysics 4.2a 的电磁波模块中对介质折射率与介电常数有如下转换关系: $\epsilon_r = (n - ik)^2, \sigma = 0, \mu_r = 1$, 所以我们可以设定的条件就可以从介质的介电常数转换为设定介质的折射率 [9].

由于光学玻璃的属性不会因为尺寸的改变而改变, 所以对模型进行如下参数设置: 棱镜选择光学玻璃 BK7 ($n_g = 1.51680$) 底为 500 nm, 高为 500 nm, 棱镜置于空气中 ($n_a = 1.01$), 涂有金膜 (金膜厚度为 25 nm) 的棱镜面置于溶有 Cu_2S (6—10 nm) 量子点的有机溶液中, 由于需要对不同有机溶剂下的 Cu_2S 量子点进行模拟研究, 本文采用了两种不同的有机溶剂氯仿 ($n = 1.445$) 和甲苯 ($n = 1.4967$), 溶剂宽为 500 nm, 高为 475 nm.

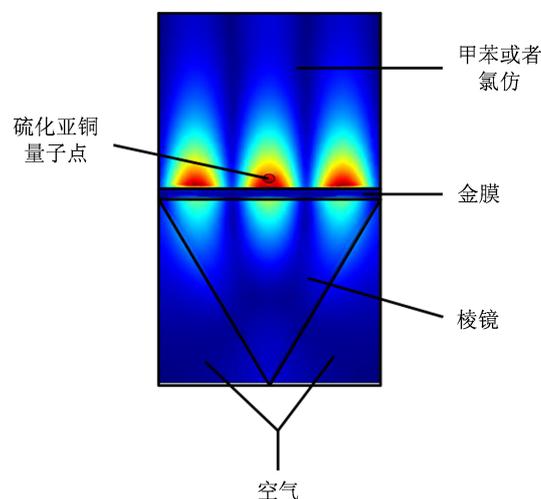


图2 应用 Kretschman 棱镜耦合模型所建立的 Cu_2S 量子点模型

2.1 Cu_2S 量子点尺寸的变化对其产生 SPR 强度的影响

首先我们先对 Cu_2S 量子点尺寸的变化对其产生 SPR 强度的影响进行讨论, 基于 Maxwell 电磁波理论我们知道, 电场强度的变化与介电常数的变化呈反比关系, 那么我们可以认为介电常数的变化可以直接反映出电场强度的变化. 基于 Drude free-electron 理论我们可以得到如下公式 [10]:

$$\tilde{\epsilon}_{\text{QDs}} = \tilde{\epsilon}_B + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{D_0}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma_{D_0} + \frac{Av_F}{L_{\text{eff}}}\right)}, \quad (1)$$

其中, V_F 代表费米能级下的电场密度, γ_{D_0} 代表纳米材料在电场中的散射率, L_{eff} 代表球形纳米颗粒

的直径,从(1)式中我们可以看出,当其他条件相同时,随着Cu₂S量子点的粒径逐渐增大,量子点的介电常数逐渐变小,电场强度随之变大.所以基于以上理论,我们对模型进行如下设定.

预设条件:有机溶剂为甲苯,量子点直径从6 nm 逐渐增加到10 nm 时模拟结果如图3所示.

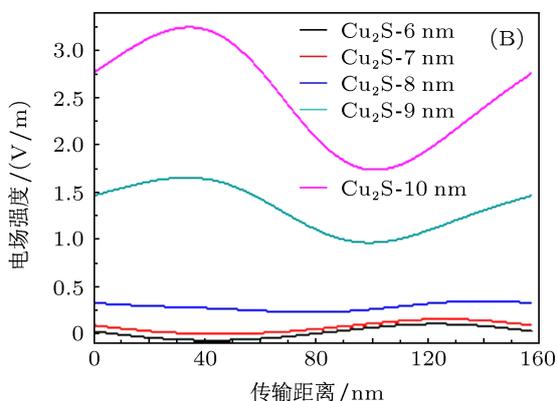
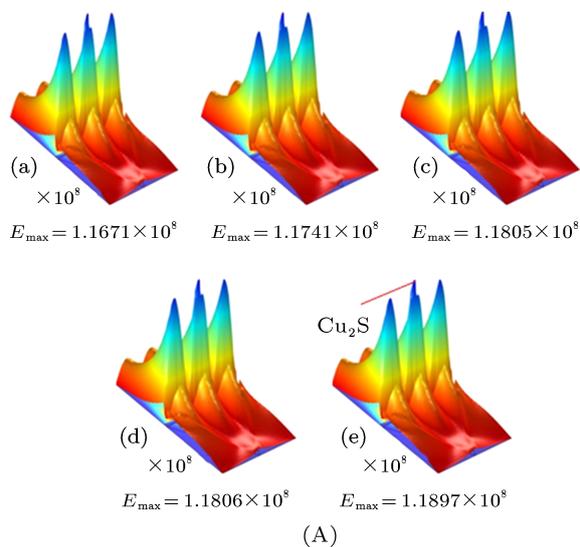


图3 随着Cu₂S的粒径大小逐渐增大之后的模拟情况 (A) 3D模拟图;(B)二维曲线图

图3分别模拟出了Cu₂S在不同粒径(图3(A)中a—e分别对应 $R_{QDs} = 3, 3.5, 4, 4.5, 5$ nm)下的模拟情况,图中(A)为当粒径发生改变时电场强度随粒径改变而改变的3D模拟情况,(B)为其对应的二维曲线图,从图(B)中我们可以更为直观地看到当Cu₂S量子点的粒径从6 nm增大到10 nm时Cu₂S量子点电场强度是随量子点的粒径增大而增大的.

因为在表面等离子共振中,电场的强弱会受到粒子介电常数的影响,而在图3中我们主要是使整个棱镜耦合模型处于其他条件相同只有量子点的粒径不同的情况下进行模拟分析.

进而得出了如上的模拟结果.将模拟结果与

(1)式做比较我们发现模拟结果与理论公式所得相符,所以可知,Cu₂S量子点粒径的大小与表面等离子共振电场强度成正比变化,随着Cu₂S量子点粒径的增大电场强度也随之增大.

2.2 不同波长的入射光对Cu₂S量子点SPR效果的影响模拟

在研究不同波长的入射光对Cu₂S量子点产生SPR效果的影响的模拟中,我们需要考虑的是在什么样波长的光激发下,才会使Cu₂S量子点受到激发而产生SPR效果,由于产生SPR效果最佳的波段对应的是Cu₂S量子点的吸收波段,而产生SPR的同时还要满足波矢量与入射表面平行,所以根据量子点的波矢量与入射波长的关系公式有^[11]:

$$k_{QDs} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta. \quad (2)$$

从(2)式所给的关系中我们可以看到,因为受到激发的纳米材料没有发生改变,所以式中 ϵ_p 不发生改变,在该模拟中,我们使入射光照射在模型上的角度不发生改变,即 $\sin \theta$ 不变,这样我们会发现当 ϵ_p 不改变时,入射光的波长 λ 直接影响到波矢量 k_{QDs} 的变化.综上所述,我们对模型进行如下设定.

预设条件:在有机溶剂为甲苯,其他条件相同,只改变入射光波长的情况下,模拟结果如图4所示.

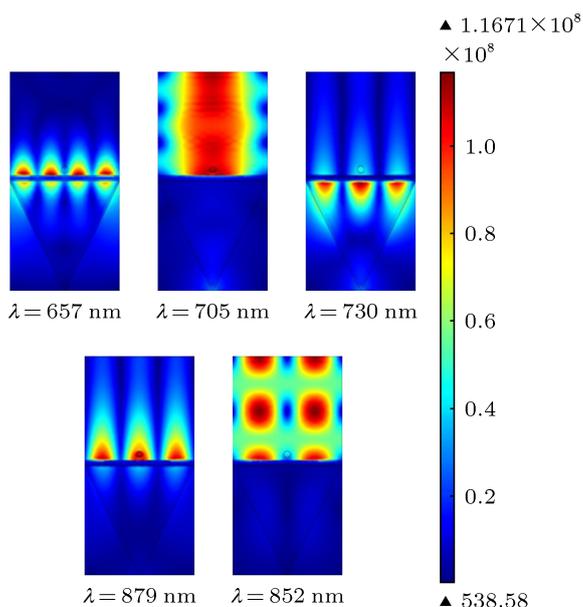


图4 不同波长的入射光对模拟结果的影响

从图4的结果中我们可以看到,当入射波长为852 nm时整个Kretschmann棱镜耦合系统产生了

较为明显的 SPR 现象, 图中表示了不同波长的入射光 ($\lambda = 657, 705, 730, 852, 879 \text{ nm}$) 对 Cu_2S 量子点进行激发之后的模拟结果.

随着入射波长的改变, 整个系统所模拟出来的 SPR 效果也一直在发生改变, 这是因为 (2) 式中 k_{QDs} 所代表的波矢量, 即为可以满足产生 SPR 条件的波矢量, 这样, 当我们改变入射波长 λ 的值时, 虽然波矢量的值发生了变化, 但是依旧可以产生 SPR, 从而模拟出了如图 4 中所示的随着入射波长的改变所产生的 SPR 模拟效果图也发生改变的结果. 而当入射光波长为 $\lambda = 852 \text{ nm}$ 时, 我们可以看出产生了明显的 SPR 效果, 这是因为 SPR 的产生所对应的波段, 接近于纳米颗粒的吸收波段. 所以得到了如上模拟图, 结果与理论公式相符.

2.3 不同有机溶液下对 Cu_2S 量子点产生 SPR 效果的影响模拟

在讨论不同有机溶液对 Cu_2S 量子点产生 SPR 的影响时, 我们主要需要考虑的是有机溶液的属性对 Cu_2S 量子点的影响, 其中影响最主要的是有机溶液的介电常数, 由 COMSOL Multiphysics4.2a 中电磁波模块对介质折射率和介电常数的转换关系我们可以将影响 Cu_2S 量子点产生 SPR 效果的因素从介电常数转变为折射率, 由波矢量和折射率, 波矢量与介电常数之间的关系可知 [12]

$$k_{\text{sp}} = kn_p \sin \theta_{\text{sp}}, \quad (4a)$$

$$k_{\text{sp}} = (\omega/c)[(\epsilon_m \epsilon_d)/(\epsilon_m + \epsilon_d)]^{1/2}, \quad (4b)$$

其中 k_{sp} 表示表面等离子波的波矢量, k 为环境的波矢量, n_p 为折射率, ω 为光的频率, c 为光速, ϵ_m 和 ϵ_d 分别为金属和介质的介电常数.

从波矢量与介电常数和波矢量与折射率之间的公式经过简单的变换就可以得到折射率与介电常数之间的关系, 而电场强度又受到介电常数的影响, 所以通过改变有机溶剂的折射率即可改变其电场强度的变化. 而纳米粒子的表面等离激元共振吸收峰的峰值和峰形不仅与粒子的粒径及分布、分散介质的性质等相关, 还与粒子的聚集态结构特征有关 [13]. 基于以上理论及公式, 我们对模型进行如下设定.

预设条件: 改变有机溶液, 对相同粒径下的 Cu_2S 进行模拟, 模拟结果如图 5 所示.

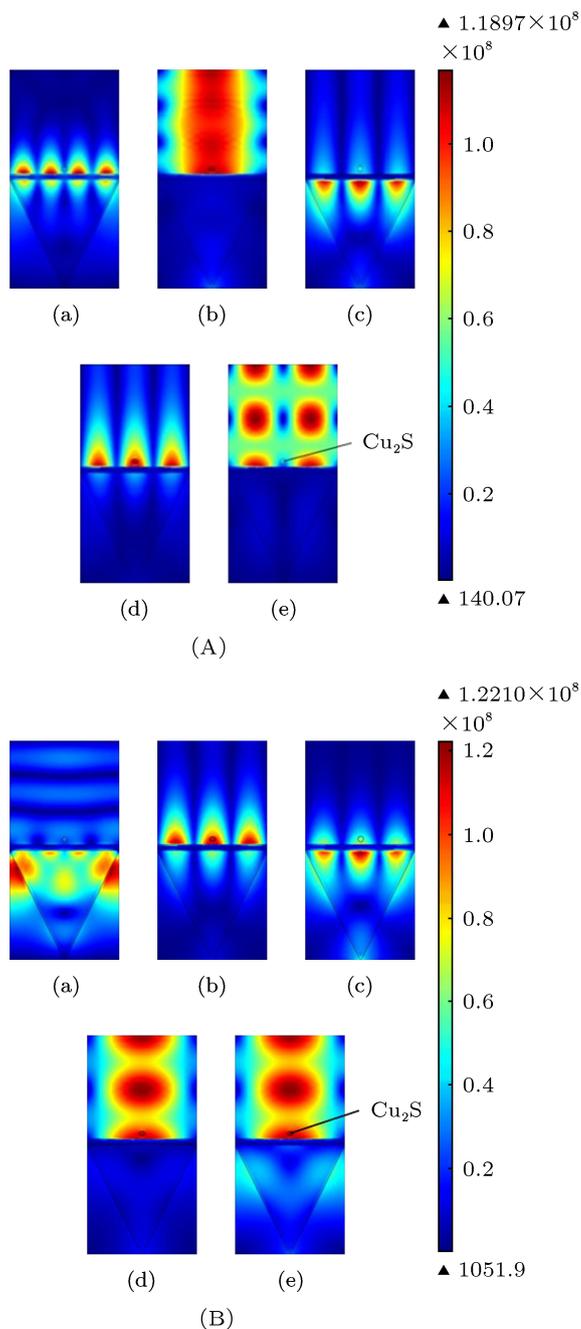


图 5 不同有机溶液下的 Cu_2S 量子点 SPR 模拟 (A) 甲苯; (B) 氯仿

图中 5(a)—(e) 分别代表的波长为 657, 705, 730, 852, 879 nm, 由图中可以很明显地看到, 在不同有机溶液中的 Cu_2S 量子点所产生 SPR 所在的波段不同, 这是因为当有机溶液发生变化, 介质的折射率也发生改变, 从而使场强发生变化, 而从图 5(A), (B) 两图比较中我们发现, 产生 SPR 的波段也发生了改变, 这是因为在本模拟中我们应用了两种不同的介质, 这就导致了纳米粒子在不同有机溶液中的分散状态发生了改变, 从而使纳米粒子的吸收峰发生了改变, 进而导致了粒子产生最佳 SPR

信号所对应的的波段不同这一结果. 而将 (A), (B) 两图做比较我们可以发现, 将 Cu_2S 量子点溶于甲苯中所产生的 SPR 信号强于其溶于氯仿中所产生的 SPR 信号, 这是因为当溶于甲苯时 Cu_2S 量子点所处的离子体共振的波段比溶于氯仿时所处的离子体共振波段更加接近 Cu_2S 量子点所固有的吸收波段. 综上所述当不同有机溶液对 Cu_2S 量子点产生 SPR 信号的影响主要体现在产生的场强变化, 以及产生 SPR 信号最佳的波段差异以及产生 SPR 信号是否明显这几个方面上.

2.4 ZnS 包裹 Cu_2S 量子点所产生的 SPR 效果模拟

用 ZnS 包裹 Cu_2S 量子点时, 首先我们需要考虑 ZnS 的介电常数对整体模型的影响, 而经过上面的讨论我们知道, 介电常数是可直接应用折射率来表示的, 所以我们可以将 ZnS 的介电常数对整体模型的影响改变为折射率对整体模型的影响. 再结合 (2), (4), (5) 式可以发现折射率对 SPR 效果的影响, 又因为被 ZnS 包裹之后的 Cu_2S 量子点分散在溶剂中时, 相当于物质的整体结构发生了改变, 所以吸收峰也会发生相应的变化, 那么产生 SPR 的波段也会发生变化. 所以基于以上原因, 我们进行模拟后的结果如图 6 所示.

我们将图 6 与图 3 作比较可以很清晰地看出, 当对 Cu_2S 量子点进行包裹之后, 量子点所产生的 SPR 的峰值发生了明显的变化, 这是因为当对量子点进行包裹之后, $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnS}$ 纳米颗粒的折射率发生了变化, 对照 (4) 和 (5) 式可以看出, 当纳米颗粒的折射率发生变化后, 整体的介电常数也发生变化, 进而使产生的 SPR 峰值发生改变. 图 6(a) 为对 Cu_2S 量子点进行包裹之后所模拟出来的 3D 图, (b) 为将 Cu_2S 量子点包裹前与包裹后所模拟出来的 SPR 模拟图进行对比后所绘制出来的一维曲线图, 从图 6(b) 可以看到, 在这里电场强度产生了负值, 由于我们所绘制的是电场在 Z 方向的分量, 所以在图中的负号代表其场强方向, 而没有其他特殊的物理含义.

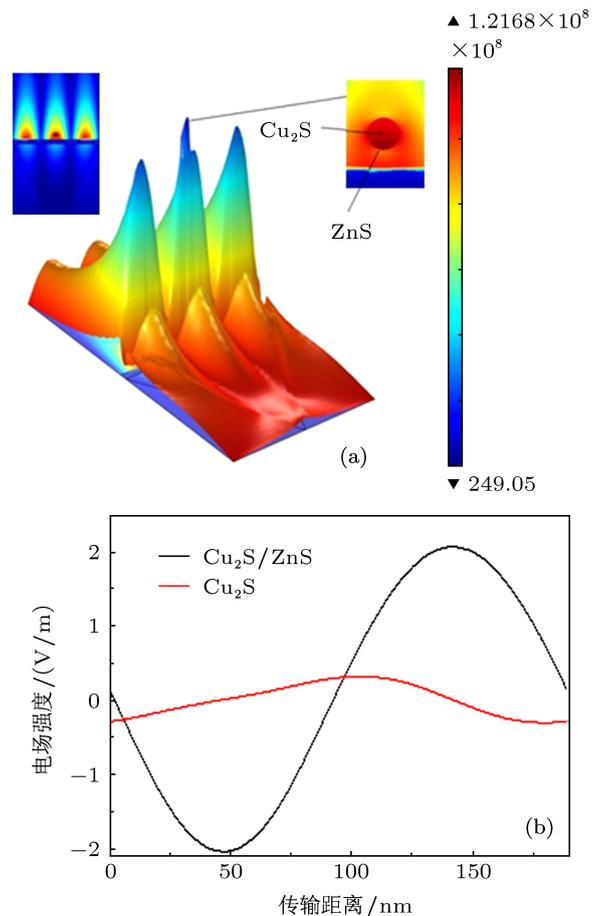


图 6 对 Cu_2S 量子点进行包裹之后的 SPR 模拟

3 结论

本文通过应用 COMSOL Multiphysics4.2a 这一基于有限元法的模拟软件, 运用其中的电磁波模块, 结合 Maxwell 电磁波理论对影响 Cu_2S 量子点产生 SPR 的条件做出了模拟分析. 通过运用 Kretschmann 棱镜耦合系统建立了理论模型, 通过改变粒径、激发波长、有机溶剂以及对 Cu_2S 量子点进行包裹这几种方式, 最后得出以下结论: Cu_2S 量子点产生 SPR 信号的强度随粒径的增大而增大; 在最接近 Cu_2S 量子点的吸收波段的波长会使其产生最佳的 SPR 信号; 当在不同有机溶液下溶解量子点, 分散状态最好的那一种有机溶液会使 Cu_2S 量子点产生最佳的 SPR 信号; SPR 信号会因为对 Cu_2S 量子点进行包裹而增强, 电场强度增大.

- [1] Wu D H 2012 *M.S. Thesis* (Chengdu:Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [吴德志 2012 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [2] Li S S 2012 *M.S. Thesis* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [李思诗 2012 硕士学位论文 (南京: 南京大学)]
- [3] Tong L M, Xu H X 2012 *Phys.* **9** 582 (in Chinese) [童廉明, 徐红星 2012 物理 **9** 582]
- [4] He W D, Zhang W, Li P 2011 *Sci. Bull.* **20** 1585 (in Chinese) [贺卫东, 张伟, 栗苹 2011 科学通报 **20** 1585]
- [5] Zou W B, Zhou J, Jin L, Zhang H P 2012 *Acta Phys. Sin.* **9** 097805 (in Chinese) [邹伟博, 周骏, 金理, 张昊鹏 2012 物理学报 **9** 097805]
- [6] Luther J M, Prashant K, Jain, Trevor Ewers A, Paul Alivisatos 2011 *Nature Materials* **10** 361
- [7] Otto A 1968 *Z Phys.* **216** 398
- [8] Kretschmann E, Raether H Z 1968 *Natureforsch* **23A** 2135
- [9] Cao Z X 2008 *Acta Photo. Sin.* **8** 1563 (in Chinese) [曹振新 2008 光子学报 **8** 1563]
- [10] Davletshin Y R, Anna Lombardi, Fernanda Cardinal M, Vincent Juve, Aure' lien Crut, Paolo Maioli, Liz-Marzan L M, Fabrice Vallee, Natalia Del Fatti, Carl Kumaradas J 2012 *ACS Nano* **6** 8183
- [11] Sepúlveda B, Carrascosa L G, Regatos D, Otte M A, Fariña D, Lechuga L M 2009 *Proc of SPIE* **7397** 73970Y-1
- [12] Paras N. Prasad(translated by He S L) 2006 *Introduction to Biophotonics* (Zhejiang: Zhejiang University Press) pp301–302 (in Chinese) [Paras N. Prasad 著 (何赛灵译) 2006 生物光子学导论 (浙江: 浙江大学出版社) 第 301—302 页]
- [13] Zeng R, Rong M Z, Zhang M Q, Liang H C, Zeng H M 2000 *Jour. of Mate. Res.* **5** 475 (in Chinese) [曾戎, 容敏智, 章明秋, 梁海春, 曾汉民 2000 材料研究学报 **5** 475]

Simulation study based on the COMSOL Mutiphysics to the surface plasmon resonance of Cu_2S quantum dots*

Wang Yue¹⁾ Liu Li-Wei^{1)†} Hu Si-Yi¹⁾ Li Qi-Yang¹⁾ Sun Zhen-Hao¹⁾
Miao Xin-Hui¹⁾ Yang Xiao-Chuan²⁾ Zhang Xi-He^{1)‡}

1) (School of science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China)

2) (Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu 610041, China)

(Received 26 April 2013; revised manuscript received 25 June 2013)

Abstract

As a new type of nano-semiconductor material, Cu_2S quantum dot (QD) has received much attention due to its particular chemical and optical properties. In this paper we use COMSOL Multiphysics 4.2a software, select Radio Frequency model and combine the Maxwell' theory to simulate and analyze the factors influencing Cu_2S with its SPR. By using the Kretschmann prism coupling model, changing the QD' size, the refractive index of QD solvent, the wavelength of incident light and coated substance of the QD, the data about how the SPR appears and the effectsof those factors are obtained. So the simulation results will be a theoretical foundation and reference to the further study.

Keywords: COMSOL Multiphysics, Cu_2S QDs, surface plasmon resonance, FEM

PACS: 78.67.n, 73.2.Mf, 61.46.Bc, 36.40.Vz

DOI: 10.7498/aps.62.197803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204020), and the International Cooperation projects of Jilin Province Science and Technology Department (Grant No. 20110748).

† Corresponding author. E-mail: liulw@cust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xihezhang@sina.com