

金纳米球壳表面等离激元共振波长调谐特性研究*

张兴坊[†] 闫昕

(枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160)

(2012年6月25日收到; 2012年9月13日收到修改稿)

理论研究了金纳米球壳的几何结构参数, 及物理参量对局域表面等离激元共振波长调谐特性的影响. 结果表明, 随着壳层厚度的增大, 球壳消光共振峰先蓝移后红移, 高阶峰转向时对应的壳层厚度比低阶峰大, 且该厚度与球壳内径的比值随内径尺寸的增大而减小, 随内核材料或外界环境介电常数的增大而增大, 散射共振峰也有类似的移动规律. 利用电子杂化效应和相位延迟效应对该现象进行了理论解释.

关键词: 金纳米球壳, 局域表面等离激元共振, 波长调谐

PACS: 78.67.-n, 73.20.Mf, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.62.037805

1 引言

金属纳米结构具有的局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 特性使其在生化传感、医学诊断、微纳光子器件等方面有着广阔的应用前景^[1]. 常见的纳米结构有球形、三角形、圆盘形、环形、核壳形等. 其中, 球壳结构因其制备相对简单、LSPR 波长调谐范围宽等优点, 受到了人们更多的关注^[2-7]. Halas 小组的研究表明, 壳层厚度微小变化, 金纳米球壳的 LSPR 波长即可从可见移至近红外波段, 从而更有利于生物组织检测^[2]; 而且优化其结构参数, 可最大限度的实现对太阳光能量的利用^[3,4]. Wu 和 Liu^[5] 分析了金银双金属球壳的光学性质, 给出了该结构应用于生物医疗时的最佳几何参数. Liu 和 Li^[6] 研究了有限个球壳体系的 LSPR 特性, 发现随球壳间距减小或数量增多共振波长向长波长方向移动, 而 Zhang 等^[7] 证实一维链式球壳体系的 LSPR 波长随壳层厚度的减小也发生红移. 同时, 球壳光学性质的理论解释也有重要进展, 可概括为: 当球壳尺寸较小时, 壳层内外表面电子间的杂化效应使得壳层厚度越小共振波长越红移^[8], 当球壳尺寸较大时, 还受到入射光相位延迟作用, 尺寸越大共振波长越红

移^[9], 如果体系存在两个或更多个球壳时, 球壳间的电场耦合作用也对其共振波长产生影响, 间隔越小共振波长越红移^[6,10]. 尽管目前金属纳米球壳的光学性质已有较多研究, 但多集中于壳层厚度较薄的情形, 而且其共振波长移动规律与球壳物理参量及结构参数间的关系还未见系统报道. 本文应用 Mie 理论, 对金纳米球壳的光学性质进行数值模拟, 研究壳层厚度、周围环境、内核尺寸及材料特性等对其 LSPR 波长移动规律的影响, 并进行理论分析.

2 理论模型

金属纳米球壳的模型如图 1 所示. 球壳为同心结构, 内、外半径分别为 r_1, r_2 , 壳层厚度 $d = r_2 - r_1$. 内核材料、金属壳层及周围环境的介电常数分别为 ϵ_1, ϵ_2 和 ϵ_0 . 金属的介电常数 ϵ_2 是一个与入射光频率有关的复数, 并且, 当金属层厚度小于电子平均自由程时, ϵ_2 的值还需要进行尺寸修正^[11]. 一般, 颗粒尺寸对 ϵ_2 的虚部影响较大, 进而影响消光光谱的宽度和强度^[11], 但对 ϵ_2 的实部影响较小, 故对光谱共振波长的影响可忽略.

* 枣庄学院博士科研基金资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zxf4114@126.com

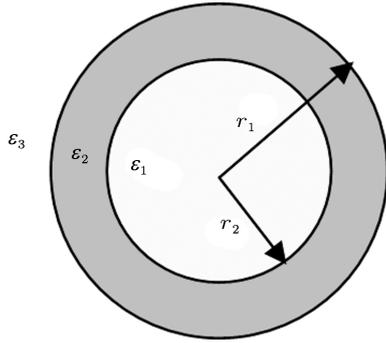


图1 金属纳米球壳结构示意图

金属纳米球壳的光学性质可用等离激元杂化理论^[12]来解释. 在该理论中, 球壳的等离激元共振由振动频率为 ω_s 、半径为 r_2 的实心球和振动频率为 ω_c 、半径为 r_1 的空腔杂化而成, 两者的杂化程度与壳层厚度有关. 杂化将产生两个新的振动模式, 频率高的模式 ω_+ 对应于两者的反对称耦合, 频率低的模式 ω_- 对应于两者的对称耦合, 因后者通常处于可见或近红外波段, 其调控和应用更为人们关注. 在长波近似条件下, 球壳的杂化模式与壳层厚度满足关系^[13]

$$\begin{aligned}
 & (\epsilon_1 \epsilon_2 - \epsilon_1 \epsilon_0 + \epsilon_0 \epsilon_2 - \epsilon_2 \epsilon_2)(r_1/r_2)^{2l+1} \\
 & + \epsilon_1 \epsilon_2 l / (l+1) + \epsilon_1 \epsilon_0 + \epsilon_2 \epsilon_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 (l+1) / l \\
 & = 0, \quad l = 1, 2, 3 \dots, \quad (1)
 \end{aligned}$$

式中, l 称为角量子数. 与 l 对应的球壳两种振动模式为 ω_{l+} 和 ω_{l-} , $l = 1, 2 \dots$ 时分别对应消光偶极、四极振动频率等. 若球壳内核材料与外界环境为空气, 即 $\epsilon_1 = \epsilon_0 = 1$ 时, 则 (1) 式可化简为

$$\begin{aligned}
 & \epsilon_2^2 (1 - (r_1/r_2)^{2l+1}) + \epsilon_2 (2(r_1/r_2)^{2l+1} \\
 & + l / (l+1) + (l+1) / l) + (1 - (r_1/r_2)^{2l+1}) = 0,
 \end{aligned}$$

上式还可进一步化简为

$$\epsilon_2^2 + \epsilon_2 (B + 2A) / (1 - A) + 1 = 0, \quad (2)$$

式中, $A = (r_1/r_2)^{2l+1}$, $B = l/l$. 由 (2) 式中可简单分析出球壳两种振动模式的频率与角量子数、壳层厚度的关系. 但是, 当球壳内外层尺寸较大时, 相位延迟作用对球壳表面等离激元共振的影响将不可忽略, 这是因为, 相位延迟使得实心球和空腔表面参与集体振荡的电子的相位不再一致, 导致有效振荡电子数减小, 共振减弱, 振动频率 ω_s 和 ω_c 变小, 共振波长产生移动.

本文对于球壳光学性质的数值模拟主要是在 Mie 理论的基础上进行的, 金属的介电常数采用文献 [14] 给出的块体材料值, 计算程序来自文献 [15].

3 结果与讨论

图 2 给出了具有相同内径但不同壳层厚度的金纳米球壳的消光光谱的数值模拟结果. 球壳的内核半径为 100 nm, 壳层厚度在 5 nm 至 100 nm 之间变化, 内核材料和周围环境的介电常数均取 1. 由图可见, 随着球壳尺寸的增大, 消光光谱的峰位和形状发生了明显的变化. 当壳层厚度由 5 nm 逐渐增大到 20 nm 时, 消光偶极共振峰向短波长方向移动, 由 1000 nm 移动至约 730 nm; 当球壳尺寸继续增大时, 光谱偶极共振峰将不再蓝移, 而是转向长波长方向移动. 不仅如此, 光谱的四极共振峰随着球壳尺寸增大也是先蓝移后红移, 但四极峰转向时对应的壳层厚度为 40 nm, 大于偶极峰转向时的壳层厚度 (20 nm). 纳米球壳消光共振峰随壳层厚度变化时的这种移动现象, 其原因可归结为电子杂化效应与相位延迟效应的共同影响. 当壳层厚度较薄时, 球壳光谱主要由其内外表面电子间的杂化效应决定, 壳层厚度越厚, 杂化程度越弱, 消光共振峰越蓝移. 但随着壳层厚度的增大, 球壳整体尺寸也随之增大, 相位延迟效应对消光光谱的影响将逐渐显现出来, 不但引起消光共振峰的红移, 而且还导致高阶共振峰的产生^[9,16], 如图 2 中出现的八极共振峰. 因此, 对于金属纳米球壳, 当壳层厚度增加时, 如果相位延迟效应对消光共振峰红移的影响大于杂化效应, 对消光共振峰蓝移的影响则共振波长红移, 反之则蓝移, 共振峰转向时对应的壳层厚度即为这两种效应作用平衡时的结果, 即 LSPR 波长随壳层厚度变化时的移动方向由此壳层厚度决定.

为了更加清晰地分辨出杂化效应和相位延迟效应对球壳消光共振峰的影响程度, 图 3 给出了具有相同尺寸的金纳米球壳、纳米实心球及利用杂化 (2) 式计算出的球壳消光偶极和四极共振波长与外径尺寸的关系. 外界环境、球壳内核材料介电常数均为 1, 球壳内核半径取 100 nm. 由图 3(a) 可见, 随着外径尺寸由 105 nm 增大到 200 nm, 实心球的消光偶极共振波长线性红移, 由 610 nm 移动至 1080 nm, 移动范围为 470 nm; 杂化效应引起的球壳偶极共振波长先快速后缓慢蓝移, 移动约 380 nm; 而球壳的共振波长在壳层厚度较大 (大于 30 nm)

时与同等外径尺寸的实心球相等, 在壳层厚度较小时其演变规律又与利用 (2) 式计算得到的结果类似. 这表明, 当球壳尺寸较大时, 相位延迟效应和杂化效应均影响着球壳消光共振峰的移动, 但两者影响的程度不同. 在壳层厚度小于偶极峰转向时对应的壳层厚度时, 杂化效应对共振波长的移动起主导作用, 但利用 (2) 式得到的结果比球壳实际的共振波长略小, 证明此时相位延迟效应对共振波长的影响仍然显性存在; 当壳层厚度略大于偶极峰转向时对应的壳层厚度时, 球壳消光共振波长与实心球振动频率 (ω_s) 相等, 而实心球振动频率仅受相位延迟效应的影响^[16], 故此时杂化效应对共振波长的影响几乎可忽略. 而比较图 3(a), (b) 可以看出, 杂化效应和相位延迟效应对消光四极共振波长的影响与偶极类似, 但外半径均从 105 nm 增大到 200 nm 时, 实心球的消光四极共振波长移动范围仅约为 90 nm, 杂化效应引起的球壳四极共振波长移动范围约为 230 nm, 相比偶极, 两种效应对四极共振波长移动程度的影响均变小, 并且相位延迟效应相比杂化效应影响更弱, 因而四极峰转向时对应的壳层厚度比偶极峰大.

由于球壳总是受杂化效应和相位延迟效应的影响, 因此, 随着壳层厚度的增大, 不同内径尺寸的球壳偶极和四极共振峰也应有同图 2 类似的移动规律. 表 1 给出了不同内径的金纳米球壳消光共振峰转向时对应的壳层厚度. 可见, 随着内径尺寸的增大, 偶极和四极共振峰转向时对应的壳层厚度变化规律不同, 球壳消光偶极共振峰转向时对应的壳层厚度先增大后减小, 最大值为球壳内径 $r_1 = 50$ nm 时的 28 nm, 而四极峰转向时对应的壳层厚度单调减小, 但两者转向时对应的壳层厚度与球壳内径的比值变化规律却类似, 即均随着球壳内

径尺寸的增大而减小. 根据 (2) 式, 当壳层厚度与球壳内径比值保持不变时, 杂化效应引起的球壳同一极共振峰与尺寸无关. 但是, 实际上球壳消光共振峰还受到相位延迟效应的作用, 尺寸越大相位延迟效应引起共振峰红移的程度也越大. 因此, 当球壳的壳层厚度与球壳内径比值保持不变而内径尺寸增大时, 由于相位延迟效应的作用, 共振峰转向时对应的壳层厚度与内径尺寸的比值要相对减小.

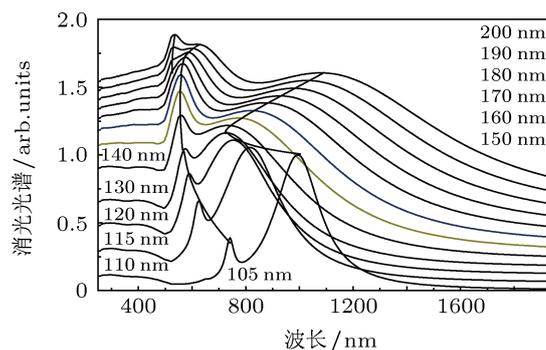


图 2 具有不同外半径的金纳米球壳消光光谱

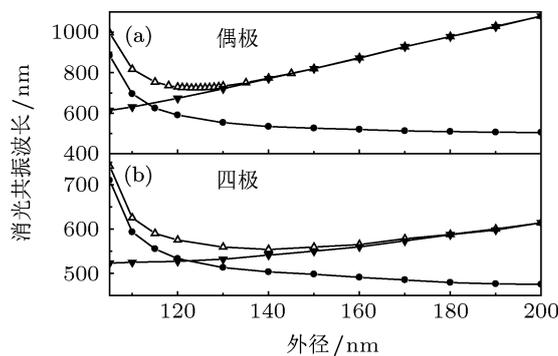


图 3 纳米球壳 ($r_1 = 100$ nm)、纳米实心球及利用 (2) 式计算出的消光共振波长 (分别用符号 Δ , ∇ , \bullet 表示) 与外径尺寸的关系 (a) 偶极; (b) 四极

表 1 球壳消光共振峰转向时对应的壳层厚度 d 与内径尺寸 r_1 的关系

r_1 /nm		5	25	50	100	150	200
偶极	d /nm	14	24	28	24	19	16
	d/r_1	2.8	0.96	0.56	0.24	0.13	0.08
四极	d /nm				40	39	35
	d/r_1				0.4	0.26	0.18

进一步研究内核材料和外界环境的变化对 LSPR 波长移动规律的影响. 图 4(a) 给出了内核材料介电常数分别为 1, 2, 3 时, 处于空气中的金纳

米球壳 ($r_1 = 100$ nm) 的消光偶极共振波长与壳层厚度的对应关系. 由图可见, 随着内核材料介电常数的增大, 在壳层厚度小于 20 nm 时球壳的消光共

振波长红移, 在大于 50 nm 时无变化, 而且, 偶极峰转向时对应的壳层厚度也随着增大, 由 $\epsilon_1 = 1$ 时的 24 nm 增大到 $\epsilon_1 = 3$ 时的 30 nm. 事实上, ϵ_1 的增大将导致球壳内表面的极化电荷数减少, 降低球壳内层电子的振荡频率 $\omega_c^{[17,18]}$, 但并不影响外层电子的振荡频率 ω_s . 因此, 当壳层厚度较大时, 杂化效应很弱, 球壳消光光谱主要受相位延迟效应的影响, 即球壳频率基本等于 ω_s , 内核材料介电常数增大对共振波长变化无影响; 但当壳层厚度较小时, ω_c 和 ω_s 的杂化效应较强, 两者杂化使得振荡频率 ω_{-} 降低, 因而共振波长红移. 另一方面, 当壳层厚度较小时, 内核材料介电常数增大, 球壳共振波长相对红移, 要使其蓝移, 则需更大的壳层厚度值, 即相当于转向时的壳层厚度也增大. 图 4(b) 为当周围环境介电常数 $\epsilon_0 = 1, 2, 3$ 时, 金纳米球壳 ($r_1 = 100$ nm, $\epsilon_1 = 1$) 的消光偶极共振波长与壳层厚度的关系. 可见, 随着周围环境介电常数的增大, 球壳的消光共振波长发生红移, 且壳层厚度越小红移速度越快, 同时偶极峰转向时对应的壳层厚度也变大. 这是因为周围环境介电常数的增大, 导致球壳外表面的极化电荷数减少, 降低了外层电子的振荡频率 $\omega_s^{[17,18]}$, 因此, 壳层厚度较大时球壳共振频率也降低, 共振波长红移; 而在壳层厚度较薄时, 杂化效应又使得 ω_{-} 降低, 共振波长也红移, 要使其蓝移, 也需更大的壳层厚度值, 即相当于转向时的壳层厚度也增大.

纳米结构对入射光的消光由吸收和散射两部分组成, 但吸收光谱峰和散射光谱峰并不总是与消光共振峰一致^[19,20], 图 5(a), (b) 分别给出了吸收和散射光谱与壳层厚度的关系. 金纳米球壳的内核半径为 100 nm, 内核材料、外界环境的介电常数均为 1. 由图 5(a) 可见, 随着壳层厚度的增大, 吸收共振峰向短波长方向单调移动, 且强度逐渐减小. 这是因为吸收光谱主要由球壳内外表面电子间的杂化效应决定, 壳层厚度越大吸收峰越蓝移, 当壳层厚度较大时, 电子杂化效应不明显, 此时共振峰由相位延迟效应决定, 光谱演变规律与实心球类似^[16]. 而由图 5(b) 可见, 当壳层厚度由 10 nm 增大到 20 nm 时, 球壳散射偶极共振峰由约 820 nm 蓝移至 720 nm 附近, 当壳层厚度继续增大到 40 nm 时, 共振峰红移至约 780 nm. 散射共振峰随壳层厚度变化的演变规律与消光共振峰类似, 其产生原因也可以用电子杂化效应与电场相位延迟效应相互竞争关系来解释.

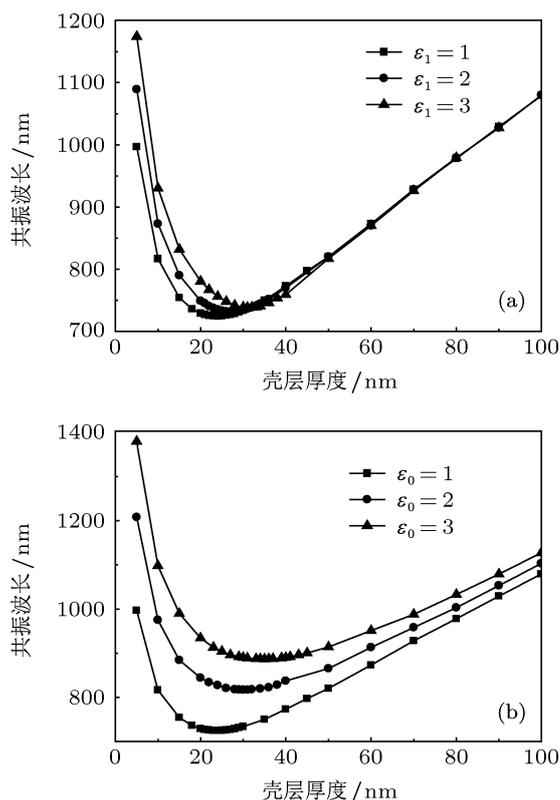


图 4 不同 (a) 内核材料, (b) 外界环境时, 金纳米球壳的消光偶极共振波长随壳层厚度的变化关系

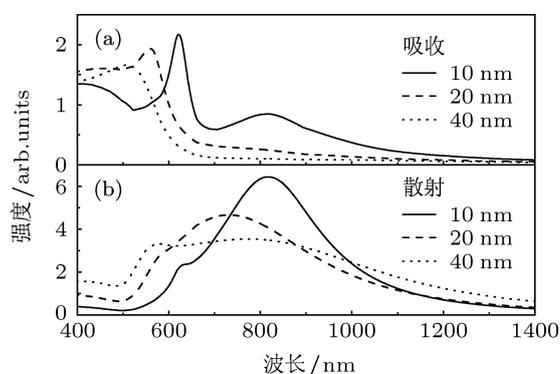


图 5 球壳光谱随壳层厚度的变化 (a) 吸收光谱; (b) 散射光谱

4 结论

利用 Mie 散射理论, 对金纳米球壳 LSPR 波长的调谐特性进行了理论研究, 讨论了共振波长与球壳物理参量及结构参数间的关系. 结果表明, 随着壳层厚度的增大, 球壳消光共振峰并不是沿某一方单调移动的, 而是先蓝移后红移, 且高阶峰转向时对应的壳层厚度比低阶峰大. 消光偶极共振峰转向时对应的壳层厚度值在 0—28 nm 之间变化, 其

与球壳内径的比值随内径增大而减小, 随周围环境或内核材料介电常数增大而增大, 散射共振峰也有类似的移动规律. 这种现象是由于壳层内外表面电子之间的杂化效应和相位延迟效应共同作用的结

果. 球壳 LSPR 波长随其结构几何参数和物理参量变化时的移动规律, 也可适用于非完整球壳、核壳形或环形等纳米结构.

- [1] Li Z Y, Li J F 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 2631 (in Chinese) [李志远, 李家方 2011 科学通报 **56** 2631]
- [2] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, Halas N J 1998 *Chem. Phys. Lett.* **288** 243
- [3] Cole J R, Halas N J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 153120
- [4] Bai Y M, Wang J, Chen N F, Yao J X, Zhang X W, Yin Z G, Zhang H, Huang T M 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 087306
- [5] Wu D J, Liu X J, 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 061904
- [6] Liu C H, Li B Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 5323
- [7] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [8] Prodan E, Nordlander P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5444
- [9] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [10] Lassiter J B, Aizpurua J, Hernandez L I, Brandl D W, Romero I, Lal S, Hafner J H, Nordlander P, Halas N J 2008 *Nano Lett.* **8** 1212
- [11] Averitt R D, Westcott S L, Halas N J 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1824
- [12] Wang H, Brandl D W, Nordlander P, Halas N J 2007 *Acc. Chem. Res.* **40** 53
- [13] Li B Q, Liu C H 2011 *Opt. Lett.* **36** 247
- [14] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [15] Matzler C 2002 *IAP Research Report* 2002-08 <http://www.ecse.rpi-crews.us/censsis/SSI-Course/Lectures.2004/Lecture17%20%202004/Scattering-MATLAB.pdf>
- [16] Bohren C F, Huffman D R 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (2nd Edn.) (New York: John Wiley & Sons) p103
- [17] Prodan E, Lee A, Nordlander P 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 325
- [18] 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]
- [19] Zhu J, Li J J, Zhao J W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 101901
- [20] Han T, Meng F Y, Zhang S, Wang J Q, Cheng X M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027303 (in Chinese) [韩涛, 孟凡英, 张松, 汪建强, 程雪梅 2011 物理学报 **60** 027303]

Tunable properties of localized surface plasmon resonance wavelength of gold nanoshell*

Zhang Xing-Fang[†] Yan Xin

(College of Optoelectronics Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

(Received 25 June 2012; revised manuscript received 13 September 2012)

Abstract

The effects of shell thickness, inner core size, and dielectric constants of core and embedding medium on the localized surface plasmon resonance wavelength of gold nanoshell are investigated by Mie theory. The results show that the extinction peak of gold nanoshell is first blue-shifted and then red-shifted with the increase of shell thickness, that the shift shell thickness corresponding to quadrupolar wavelength is greater than that corresponding to dipolar wavelength, and that the ratio of the shift shell thickness to the inner core size decreases with the increase of inner core size, and increases with the increase of dielectric constant of inner core or embedding medium. The resonance peaks in the scattering spectra have similar phenomena to those in extinction spectra as the shell thickness increases. The shift of the spectral peak is ascribed to the plasmon hybridization and phase retardation effect.

Keywords: gold nanoshells, plasmon resonance, wavelength tuning

PACS: 78.67.-n, 73.20.Mf, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.62.037805

* Project supported by the Research Fund for the Doctoral Program of Zaozhuang University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: zxf4114@126.com