

五边形截面的Ag纳米线局域表面等离子体共振模式

徐天宁 李翔 贾文旺 隋成华 吴惠桢

Localized surface plasmon resonance modes in Ag nanowires with pentagonal cross sections

Xu Tian-Ning Li Xiang Jia Wen-Wang Sui Cheng-Hua Wu Hui-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 245201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.245201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.245201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

间接驱动内爆靶丸示踪元素Ar发射X光谱线的理论模拟研究

Simulation of X-ray spectrum of Ar tracer in indirectly driven implosion

物理学报.2015, 64(4): 045201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.045201>

中国联合球形托卡马克氦放电等离子体的碰撞辐射模型及其在谱线比法诊断的应用

A collisional-radiative model for the helium plasma in the sino-united spherical tokamak and its application to the line intensity ratio diagnostic

物理学报.2014, 63(12): 125203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.125203>

高功率微波与等离子体相互作用理论和数值研究

Theoretical and numerical studies on interactions between high-power microwave and plasma

物理学报.2014, 63(9): 095202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.095202>

信号在时变等离子体中的传播特性

Propagation of electromagnetic signals in the time-varying plasma

物理学报.2014, 63(8): 085201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.085201>

激光直接加热自背光法辐射不透明度测量方法探索

Investigations on radiative opacity measurement by the method of direct laser-heating and self-backlighting

物理学报.2013, 62(19): 195201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.195201>

# 五边形截面的 Ag 纳米线局域表面等离子体共振模式\*

徐天宁<sup>1)2)†</sup> 李翔<sup>1)</sup> 贾文旺<sup>1)</sup> 隋成华<sup>1)</sup> 吴惠桢<sup>2)</sup>

1)(浙江工业大学之江学院, 杭州 310024)

2)(浙江大学物理系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2015 年 5 月 31 日收到; 2015 年 8 月 17 日收到修改稿)

五边形截面的单晶 Ag 纳米线对 ZnO 量子点荧光具有增强的现象. 为解释这一现象, 利用时域有限差分法对五边形截面的 Ag 纳米线的局域表面等离子体共振模式进行了理论模拟. 结果表明, 五边形截面的 Ag 纳米线在紫外区域存在两个消光峰, 分别由 Ag 纳米线的横向偶极共振 (340 nm) 和四极共振 (375 nm) 引起; 这两个消光峰与 ZnO 量子点荧光增强峰相一致, 而且随着 Ag 纳米线的半径增大而红移; 消光峰对应的共振模式取决于 Ag 纳米线的截面形状; 根据 Ag 纳米线电场增强倍数与激发光波长变化关系曲线可知, 最大增强电场位于五边形截面的顶点处, 而边线处电场增强较小. 理论模拟的结果较好地解释了 Ag 纳米线/ZnO 量子点体系的荧光增强现象, 也为 Ag 纳米线在提高半导体材料发光效率、生物探测等方面的应用提供有益的参考.

**关键词:** Ag 纳米线, 局域表面等离子体, 时域有限差分法

**PACS:** 52.25.Os, 78.67.Uh, 81.07.Gf

**DOI:** 10.7498/aps.64.245201

## 1 引言

金属纳米结构中的自由电子在光激发下产生集体振荡, 当振荡频率与激发光频率相匹配时, 称为局域表面等离子体共振 (LSPR)<sup>[1,2]</sup>. LSPR 会在金属纳米结构表面附近产生显著的电场增强现象<sup>[3]</sup>. 近年来, 利用 LSPR 提高半导体材料和器件的发光效率受到广泛关注<sup>[4-8]</sup>. 例如, Okamoto 等<sup>[4]</sup>在 InGaN/GaN 量子阱表面覆盖一层 Ag 纳米薄膜使其荧光增强 17 倍; Liu 等<sup>[6]</sup>在 ZnO 薄膜表面溅射 Pt 纳米图案获得增强 12 倍的带边荧光; 我们小组利用 Ag 椭球结构实现了 ZnO 薄膜缺陷荧光的增强<sup>[8]</sup>.

目前, 用来提高半导体材料发光效率的金属结构主要以纳米粒子和纳米薄膜为主, 有关金属纳米线的报道却很少. 金属纳米线在纳米光电器件如

等离子体波导、单光子源、光逻辑门和生物传感器等方面有着重要的应用前景<sup>[9-12]</sup>. 而且, 金属纳米线的长径比容易调节, 可以使其局域表面等离子体共振频率在较宽范围内变化<sup>[13]</sup>. 这一特点有利于提高不同发光波段的半导体材料的发光效率. 最近, 我们报道了 Ag 纳米线/ZnO 量子点体系的荧光增强现象<sup>[14]</sup>. Ag 纳米线的引入使得 ZnO 量子点位于 345 和 383 nm 处的荧光分别增强了 30 倍和 12 倍. 但对于这两个荧光峰的增强机理, 目前还没有从理论上进行深入的探讨.

本文利用时域有限差分法 (FDTD) 模拟了五边形截面的 Ag 纳米线的局域表面等离子体共振模式, 给出了其消光谱与半径的依赖关系, 指认了消光峰的来源, 研究了 Ag 纳米线的截面形状对共振模式的影响, 并计算了电场增强与激发光波长和截面位置的变化关系.

\* 浙江省自然科学基金 (批准号: Y1110549, LQ14A040005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xtn9886@zju.edu.cn

## 2 理论模型与实验

### 2.1 理论模型

Ag纳米线与入射光的相互作用如图1所示. 入射光作用于Ag纳米线时, 其电矢量分别在Ag纳米线的纵向和横向驱动电子产生共振, 称为纵向共振(LR)和横向共振(TR).

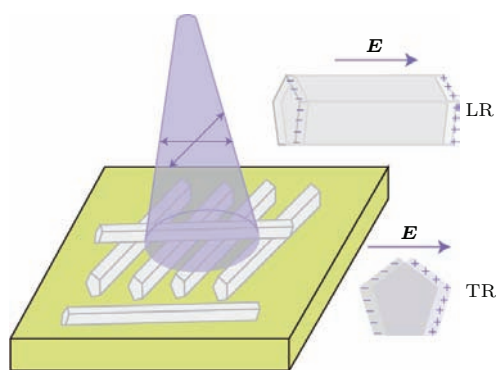


图1 (网刊彩色) 入射光与Ag纳米线相互作用示意图  
Fig. 1. (color online) Schematic of interaction between incident light and Ag nanowires, where LR is the longitudinal resonance, TR for transverse resonance.

利用FDTD对Ag纳米线的消光光谱、电场分布以及电场增强倍数与激发光波长的依赖关系等进行了理论模拟. 模拟时将Ag纳米线横截面置于 $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ 模拟区域中央, 网格精度选为 $0.5\text{ nm}$ , 模拟时间定为 $200\text{ fs}$ . 对于纳米粒子散射, 使用全场散射场光源. 模拟包括两部分: 内部为全场, 包含入射的平面波与粒子的散射场; 外部只计算散射场. 散射截面定义为

$$\sigma_{\text{sca}}(\omega) = \frac{P_{\text{sca}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (1)$$

其中,  $P_{\text{sca}}(\omega)$ 为总散射功率, 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/m<sup>2</sup>). 因此散射截面具有长度量纲, 这里为nm.

吸收截面定义为

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (2)$$

其中,  $P_{\text{abs}}(\omega)$ 为总吸收功率. 消光截面为吸收截面与散射截面的和,

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \sigma_{\text{sca}}(\omega) + \sigma_{\text{abs}}(\omega). \quad (3)$$

### 2.2 实验

用来理论模拟的Ag纳米线采用水热反应法获得<sup>[14]</sup>. 制备工艺简述如下: 配置10 mL的PVP(聚乙烯吡咯烷酮,  $K = 30$ ,  $M_w \approx 40000$ ), AgNO<sub>3</sub>(硝酸银)和EG(乙二醇)的混合溶液. 其中, AgNO<sub>3</sub>浓度为 $0.1\text{ mol/L}$ , PVP浓度为 $0.6\text{ mol/L}$ . 通过加入NaCl的方式调节溶液中氯离子和银离子摩尔浓度比为 $3 \times 10^{-3} : 1$ . 将此混合溶液进行磁力搅拌15 min, 溶液呈现橘黄浑浊. 然后将10 mL溶液倒入50 mL反应釜中, 烘箱加热至 $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为2.5 h. 利用自然沉降法, 去除EG, PVP等杂质. 所得沉淀产物反复用去离子水和乙醇清洗, 最后将银纳米线保存在乙醇中.

Ag纳米线的表面形貌和微观结构分别用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30)进行表征. 样品的消光谱由紫外可见分光光度计(Shimadzu UV2550)进行测量.

## 3 结果与讨论

图2(a)是Ag纳米线的SEM图; 图2(b)是Ag纳米线半径分布的柱状图, 可以看出其平均半径为80 nm; 图2(c)为单根Ag纳米线的TEM图, 插图为其五边形孪晶结构示意图. 这一结构在文献<sup>[14]</sup>中已经进行过分析, 并与其他小组制备的Ag纳米线结构是一致的<sup>[15,16]</sup>. 为了便于理论模拟该结构的局域表面等离子体共振效应, 我们给出了Ag纳米线的五边形截面及半径示意图, 如图2(d)所示.

当光与Ag纳米线发生共振耦合作用时, 主要产生两类局域表面等离子体共振模式: 横向共振(TR, 共振波长小于400 nm)和纵向共振(LR, 共振波长大于400 nm)<sup>[13]</sup>. 图3给出了Ag纳米线的消光谱实验和理论模拟曲线. 可以看出, Ag纳米线存在340和375 nm两个消光峰, 属于横向共振. 实验曲线和理论曲线在波长小于400 nm时符合较好, 而波长大于400 nm时偏离明显. 这是因为FDTD模拟Ag纳米线消光谱时只考虑了半径为80 nm的Ag纳米线横向共振, 同时忽略了纵向共振及其半径分布的影响.

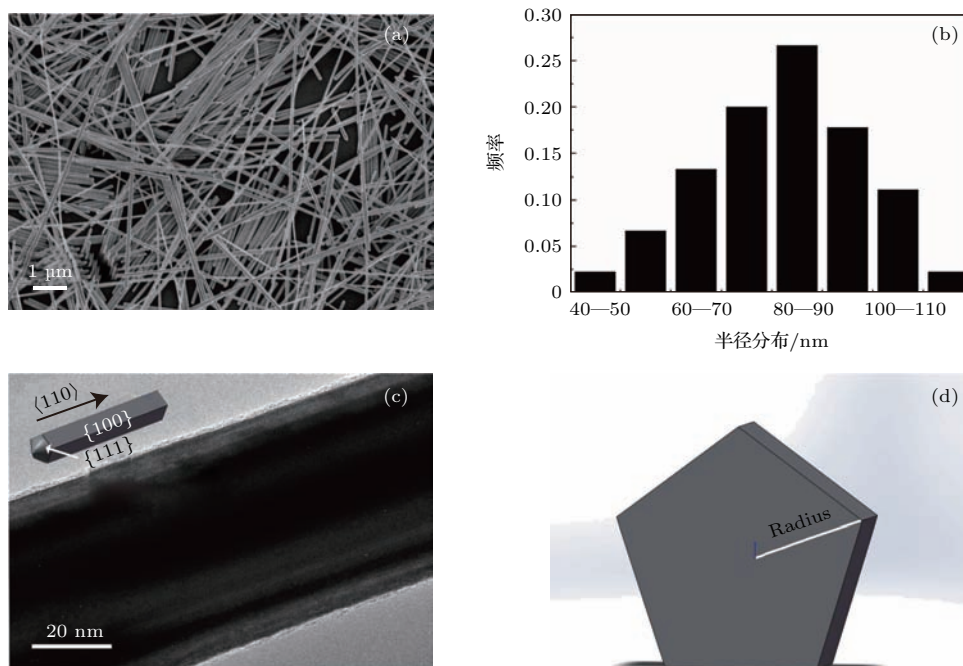


图2 (a) Ag纳米线的SEM图; (b) Ag纳米线的半径分布柱状图; (c) 单根Ag纳米线的TEM图, 插图为其结构示意图; (d) Ag纳米线五边形截面及其半径示意图

Fig. 2. (a) SEM image for Ag nanowires; (b) the radius distribution histogram of Ag nanowires; (c) TEM image for single Ag nanowire, the inset is the structure sketch of Ag nanowire; (d) the pentagonal section and its radius diagram for Ag nanowire.

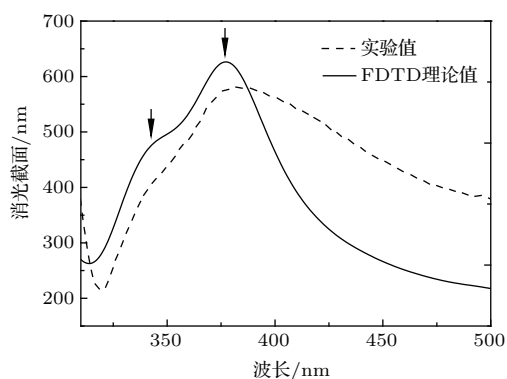


图3 实验测量与FDTD计算得到的Ag纳米线消光谱  
Fig. 3. Extinction spectra of Ag nanowires: FDTD calculation (solid line) and experimental measurement (dash line).

为了进一步指认横向共振中两个消光峰的来源, 我们利用FDTD模拟了不同波长的光激发下Ag纳米线横截面处的电场分布和电荷分布, 如图4所示. 由图4(a)和图4(c)可知, 在波长为340 nm的光激发下, Ag纳米线主要呈现偶极共振的特征, 这种偶极共振存在于五边形截面的两个侧边之间. 而在375 nm的光激发下, Ag纳米线的共振模式转为四极共振为主, 并存在于五边形的四个顶点处. 这说明不同波长的光激发产生的共振模式是不同的.

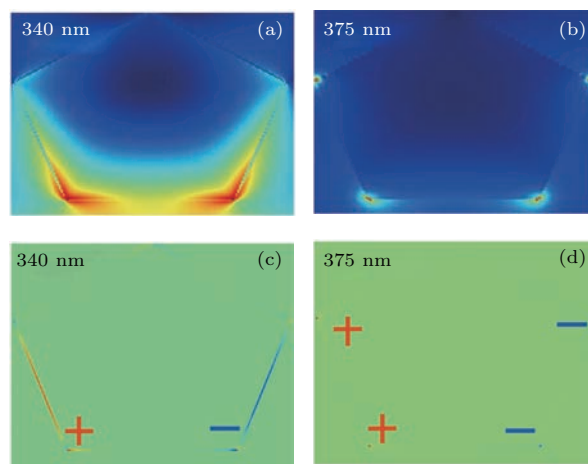


图4 (网刊彩色) Ag纳米线在不同激发光作用下电场分布 (a) 340 nm; (b) 375 nm; (c), (d) 相应的电荷分布及共振模式

Fig. 4. (color online) The calculated electric field distribution for Ag nanowire excited by incident light with different wavelength: (a) 340 nm; (b) 375 nm; (c) and (d) are the corresponding calculated charge distributions and resonance modes.

Ag纳米线的横向偶极共振和四极共振不仅与激发光波长有关, 还与Ag纳米线的形状和尺寸有关. 图5(a)给出了五边形截面的Ag纳米线消光谱随半径变化的FDTD模拟结果. 可以看出, 偶极共



振和四极共振引起的消光效应同时存在于各种半径的Ag纳米线中. 随着半径的增大, 四极共振引起的消光效应起主导作用, 消光峰波长出现明显的红移现象, 而由偶极共振引起的消光峰波长则红移不明显. 这两种共振的消光峰波长随半径的变化趋势已在图中用线条标出. 另外, 从图5(a)可以看出, 五边形截面的Ag纳米线的偶极共振在短波长处, 而四极共振在长波长处. 这与传统的圆形截面Ag纳米线和圆球形Ag纳米粒子的情况是不

同的<sup>[13,17]</sup>. 为了便于比较, 图5(c)给出了圆形截面Ag纳米线的消光谱与半径变化的FDTD模拟结果. 可以看出, 圆形截面Ag纳米线中, 偶极共振在长波长处, 而四极共振在短波长处. 这说明Ag纳米线的形状对共振模式和共振波长具有决定性作用. 而且, 从图5(b)和图5(d)的电场分布图来看, 五边形Ag纳米线的增强电场主要分布于四个顶点和边线区域, 而圆形Ag纳米线的增强电场主要分布于侧面.

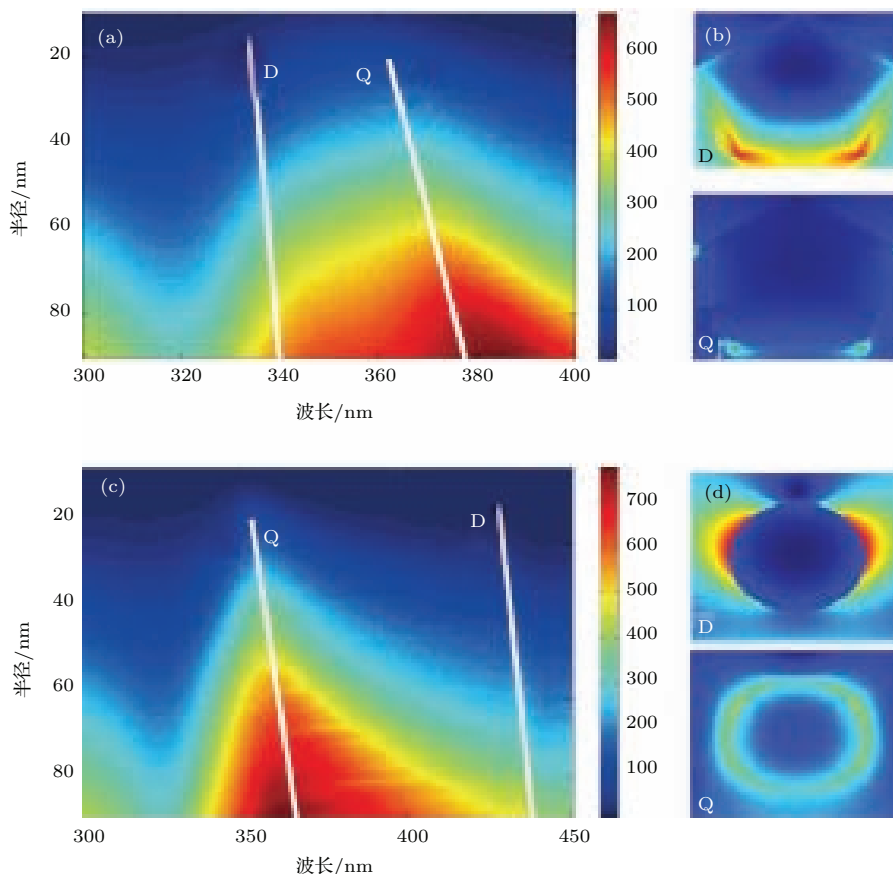


图5 (网刊彩色) 不同截面的Ag纳米线消光谱随半径变化的FDTD模拟 (a) 五边形截面; (c) 圆形截面; (b) 和 (d) 为相应的电场分布图; 其中D为偶极共振, Q为四极共振

Fig. 5. (color online) FDTD simulated extinction spectra as a function of radius for Ag nanowires with different cross sections: (a) Pentagonal section; (c) circular section; (b) and (d) are the corresponding calculated electric field distributions. Where D is dipole resonance, Q for quadrupole resonance.

对于五边形截面的Ag纳米线而言, 研究其表面各处电场增强倍数与激发光波长的依赖关系, 有助于更好地理解Ag纳米线/ZnO量子点体系荧光增强的现象. 图6(a)给出了激发光波矢量 $k$ 和电矢量 $E$ 的方向, 并根据五边形结构的对称性, 选择6个位置区域计算电场增强倍数与激发光波长的关系曲线, 结果如图6(b)所示. 由

图6(b)可以看出, 顶点3和6处的电场增强明显, 并在377 nm左右的激发光作用下获得最大180倍的电场增强. 而边线处(1, 2和4, 5)电场增强较弱, 但存在两个电场增强峰, 分别位于345和390 nm. 这说明, 五边形截面的Ag纳米线与半导体材料相互作用时, 其顶点处的增强电场起主导作用.

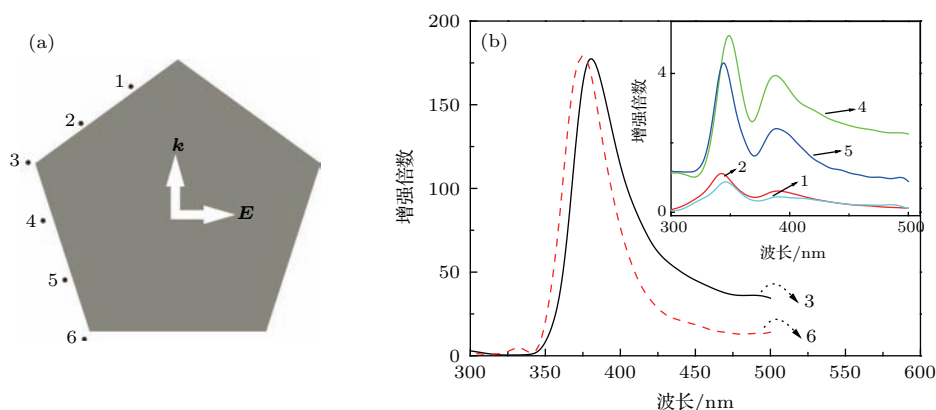


图6 (网刊彩色) (a) Ag纳米线截面处6个位置区域及激发光波矢量 $\mathbf{k}$ 和电矢量 $\mathbf{E}$ 的示意图; (b) Ag纳米线各共振位置区域电场增强倍数与波长的变化关系

Fig. 6. (color online) (a) The pentagonal section diagram of Ag nanowire with six selected points, where the wave vector ( $\mathbf{k}$ ) and the electric vector ( $\mathbf{E}$ ) are plotted in it; (b) the dependence of electric field enhancement factor on wavelength of incident light for the selected points of Ag nanowire.

## 4 结 论

五边形截面的Ag纳米线在紫外光激发下产生两个消光峰,当半径为80 nm时分别位于340和375 nm.这两个消光峰分别来自Ag纳米线的横向偶极共振和四极共振,并随Ag纳米线半径的增大而出现红移现象.同时,四极共振在五边形截面的顶点处产生180倍的增强电场,而偶极共振在边线处只产生几倍的增强电场.Ag纳米线的消光峰对应的共振模式取决于纳米线的截面形状.FDTD模拟的结果较好地解释了Ag纳米线/ZnO量子点体系中的荧光增强现象.

## 参考文献

- [1] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer) pp65–66
- [2] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, Shah N C, Zhao J, Duyn R P V 2008 *Nature Mater.* **7** 442
- [3] Klar T, Perner M, Grosse S, Plessen G V, Spirkl W, Feldmann J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4249
- [4] Okamoto K, Niki I, Shvartser A, Narukawa Y, Mukai T, Scherer A 2004 *Nature Mater.* **3** 601
- [5] Cheng P H, Li D S, Yuan Z Z, Chen P L, Yang D R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 041119
- [6] Liu K W, Tang Y D, Cong C X, Sum T C, Huan A C H, Shen Z X, Wang L, Jiang F Y, Sun X W, Sun H D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151102
- [7] Qiao Q, Shan C X, Zheng J, Li B H, Zhang Z Z, Zhang L G, Shen D Z 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 9481
- [8] Xu T N, Hu L, Jin S Q, Zhang B P, Cai X K, Wu H Z, Sui C H 2012 *Appl. Sur. Sci.* **258** 5886
- [9] Sun Y G, Xia Y N 2002 *Adv. Mater.* **14** 833
- [10] Pan D, Wei H, Xu H X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 097305
- [11] Singh D, Dasgupta A, Aswathy V G, Tripathi P N, Kumar G V P 2015 *Opt. Lett.* **40** 1006
- [12] Xiong X, Zou C L, Ren X F, Liu A P, Ye Y X, Sun F W, Guo G C 2013 *Laser Photon. Rev.* **7** 901
- [13] Zong R L, Zhou J, Li Q, Du B, Li B, Fu M, Qi X W, Li L T, Buddhudu S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16713
- [14] Xu T N, Li J, Li X, Sui C H, Wu H Z 2014 *Chin. J. Lumin.* **35** 404 (in Chinese) [徐天宁, 李佳, 李翔, 隋成华, 吴惠楨 2014 发光学报 **35** 404]
- [15] Sun Y G, Mayers B, Herricks T, Xia Y N 2003 *Nano Lett.* **3** 955
- [16] Wiley B, Sun Y G, Mayers B, Xia Y N 2005 *Chem. Eur. J.* **11** 454
- [17] Kelly L K, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668

# Localized surface plasmon resonance modes in Ag nanowires with pentagonal cross sections\*

Xu Tian-Ning<sup>1)2)†</sup> Li Xiang<sup>1)</sup> Jia Wen-Wang<sup>1)</sup> Sui Cheng-Hua<sup>1)</sup> Wu Hui-Zhen<sup>2)</sup>

1) (*Zhejiang College of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310024, China*)

2) (*State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

( Received 31 May 2015; revised manuscript received 17 August 2015 )

## Abstract

Ag nanowires have attracted much attention due to their potential applications in spontaneous emission amplifiers, logic gates, single photon sources, and biomolecule detection. Single crystal Ag nanowires are prepared by chemical method. The Ag nanowires exhibit pentagonal cross sections with an average radius of 80 nm. Two enhanced emission peaks (345 and 383 nm) are observed in ZnO quantum dots when mixing with Ag nanowires. To explore the origination of the enhancement, the localized surface plasmon resonance modes of Ag nanowires are investigated theoretically by the finite difference time domain method. The extinction spectrum, electric field distribution and electric field enhancement factor versus excitation wavelength of Ag nanowires are simulated. The results show that the Ag nanowires have two extinction peaks in the ultraviolet region: the 340 nm peak originating from the transverse dipole resonance (DR) and the 375 nm peak belonging to the transverse quadrupole resonance (QR). The same extinction peaks are also observed in the experimental measurement, which are consistent with the emission enhancement peaks of ZnO quantum dots. Compared with that of the DR peak, the red shift of the QR peak becomes more obvious with the increase of Ag nanowire radius. The resonance mode of the extinction peak depends on the cross sectional shape of the Ag nanowire. In the case of the traditional Ag nanowire with circular cross section, DR is excited by long wavelength light while QR is excited by short wavelength light. According to the curves of electric field enhancement factor vs excitation wavelength, the maximum enhanced electric field is observed at the apex of the pentagonal section of Ag nanowire, and the enhancement factor reaches 180 times for excitation wavelength of 377 nm. However, the electric field at the pentagon edge is enhanced only by several times. The simulation results give a reasonable explanation to the emission enhancement in Ag nanowire/ZnO quantum dot system, and indicate that Ag nanowires can be applied to improving the luminescent efficiency of semiconductor materials, biological detection, etc.

**Keywords:** Ag nanowire, localized surface plasmon, finite difference time domain method

**PACS:** 52.25.Os, 78.67.Uh, 81.07.Gf

**DOI:** 10.7498/aps.64.245201

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. Y1110549, LQ14A040005).

† Corresponding author. E-mail: xtn9886@zju.edu.cn