

银纳米颗粒及阵列光传输性质的理论研究

江智宇 王子仪 王金金 张荣君 郑玉祥 陈良尧 王松有

Theoretical study on the optical response features of silver nanoparticles and arrays

Jiang Zhi-Yu Wang Zi-Yi Wang Jin-Jin Zhang Rong-Jun Zheng Yu-Xiang Chen Liang-Yao Wang Song-You

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 207802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.207802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金纳米棒三聚体中的等离激元诱导透明

[Plasmon induced transparency in the trimer of gold nanorods](#)

物理学报.2016, 65(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217801>

Ag-Au 二元纳米微粒吸收谱的计算

[Calculation of absorption spectrum of silver-gold bimetallic nanoparticles](#)

物理学报.2014, 63(11): 117802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117802>

金/银纳米颗粒对 Eu 掺杂薄膜发光特性影响的研究

[Influences of gold/silver nanoparticles on fluorescence of europium-doped films](#)

物理学报.2014, 63(5): 057802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057802>

热处理对富硅氧化硅薄膜中硅纳米晶形成的影响

[Effects of thermal treatments on the formation of nanocrystalline Si embedded in Si-rich oxide films](#)

物理学报.2012, 61(15): 157804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157804>

银纳米颗粒及阵列光传输性质的理论研究*

江智宇¹⁾ 王子仪¹⁾ 王金金¹⁾ 张荣君¹⁾ 郑玉祥¹⁾
陈良尧¹⁾ 王松有^{1)2)†}

1)(复旦大学光科学与工程系, 上海超精密光学制造工程技术研究中心, 上海 200433)

2)(电磁波信息科学教育部重点实验室, 上海 200433)

(2016年3月4日收到; 2016年7月26日收到修改稿)

纳米颗粒及其阵列结构的光学性能与颗粒本身的表面等离子体共振及周期结构参数密切相关. 本文根据 Mie 散射理论和多极子振荡理论, 研究了光在银球型纳米颗粒及阵列中的传输性质. 对于单个纳米颗粒, 当颗粒半径小于 50 nm 时, 消光峰由电偶极子共振产生; 当半径大于 50 nm 时, 除电偶极子共振产生的消光峰外, 在短波处将出现由电四极子共振产生的消光峰, 且两种极子的共振频率随颗粒半径的增加而减小. 由电偶极子共振产生的消光峰位置的理论计算结果与实验结果相符合. 对于由球形颗粒组成的无限大二维周期阵列, 消光峰主要由单个颗粒产生的消光峰和 Wood-Rayleigh 反常衍射造成的消光峰组成. 通过控制纳米颗粒的尺寸、形状以及阵列的周期、排列方式, 可以调节两种极子的共振峰位. 本文的结果将对设计具有特定光学性能的纳米结构产生重要的实际意义.

关键词: 银纳米颗粒, 周期阵列, 消光效率, 多极子共振

PACS: 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.65.207802

1 引言

纳米材料具有许多跟传统晶体与非晶体材料不同的独特性质, 纳米材料的性能和潜在应用已进行了广泛的研究, 发现许多奇特的力学、热学、生物化学和光学性质^[1-5]. 对于金属纳米颗粒, 其内部和表面的价电子可以看成是均匀正电荷背景下运动的电子气体, 即等离子体, 当金属颗粒被光照射时, 金属表面的自由电子由于受到电磁场的作用, 将发生运动, 形成表面等离子体, 当入射光与金属纳米结构表面等离子体的振动发生共振时就形成了表面等离子体共振, 形成共振吸收现象. 表面等离子共振频率不仅与金属颗粒的种类有关, 也与颗粒的尺寸有关. 大多数金属(如 Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi)等离子体激发频率都在紫外区域, 但一些过渡金属(如 Cu, Ag, Au)的等离子体激发频率在

可见光区域^[6]. 由于金属纳米颗粒存在近场耦合相互作用, 会造成电偶极子共振的能级劈裂, 从而形成电四极子共振, 该共振发生在短波长区域. 纳米尺寸的银在太阳能电池和光探测器等领域得到了广泛的应用, 例如通过银在硅中的掺杂实现太阳能电池效率的提高^[7], 利用银纳米颗粒对特定波长的高吸收效率来提高光探测器的灵敏度等^[6,8]. 由于贵金属材料的等离子体在可见光区域中, 对其性质的研究引起了人们广泛的关注^[9,10].

近年来, 人们对纳米银颗粒的研究取得了重要进展, 实验上通过制备纳米尺寸的 Ag 颗粒并测量消光谱和吸收谱研究其光学性质与颗粒尺寸之间以及颗粒所处的环境之间的关系^[8,11-13]. Kim 等^[8]利用石墨烯辅助生长的方法制备出 Ag 纳米阵列并研究了其吸收性质; Paramelle 等^[11]通过氰化钠溶液溶解的方法制备出不同尺寸的 Ag 球型颗粒并测量了吸收谱, 讨论了吸收峰的位置随颗粒尺

* 复旦大学本科生学术研究资助计划(批准号: 15058)和国家自然科学基金(批准号: 11374055)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songyouwang@fudan.edu.cn

寸的变化规律; Chen 和 Johnston^[12] 利用化学沉积的方法研究了银颗粒分别镶嵌在 SiO₂ 和氧化铟锡 (ITO) 薄膜中的光吸收性质; Lazzari 等^[13] 利用气相沉积的方法在金属氧化物衬底上生长 Ag 纳米颗粒并利用差分反射光谱研究了颗粒的尺寸效应和衬底的影响. 理论方面的研究主要通过 Mie 散射理论^[14] 或离散偶极子近似 (discrete dipole approximation, DDA) 的方法^[15,16] 对 Ag 纳米颗粒的消光和吸收进行分析, 讨论纳米颗粒尺寸、结构对消光峰位置的影响^[17–20]. Lermé 等^[17] 利用 Mie 理论计算了 Ag 纳米球的消光截面; 李思祺和齐卫宏^[18] 通过 Mie 散射的相关理论研究了银-金组成的壳层结构的消光效率. 另外在纳米阵列的理论研究中, 殷澄等^[19] 利用电偶极子近似的方法研究了椭球型银纳米粒子组成的阵列共振的偏振特性, Almpanis 和 Papanikolaou^[20] 则通过数值计算得到了 Ag 纳米阵列位于衬底上的散射与吸收性质.

对 Ag 纳米结构的研究重点集中在结构和衬底对共振吸收的影响, 但对表面等离子体共振吸收产生的物理根源及光与颗粒之间的相互作用机理缺乏细致的分析. 在理论计算方法方面研究光与纳米结构的光学性质主要采用 DDA 方法, 该方法在计算时需要将纳米颗粒分解成许多小于波长的偶极子点阵^[15], 所得到的结果无法说明光吸收产生的物理根源, 同时 DDA 的计算效率依赖于点阵的数量, 数量越多效率越低. 鉴于此, 本文采用 Mie 理论和多极子共振方法, 对纳米颗粒及其阵列的消光效率进行分析, 从理论上对纯银纳米颗粒及在不同周期结构中的消光现象进行研究, 分析单个银纳米颗粒的尺寸和周期性阵列结构参数对其光学传输性质的影响.

2 基本原理与计算方法

如图 1 所示, 假设单色平面波垂直于颗粒排列的 y - z 平面入射, 入射方向为 x 方向, 电场偏振方向为 y 方向, 颗粒排列平面在 $x = 0$ 处, P_y , P_z 分别为两维结构在 y 方向和 z 方向的空间周期. 则入射的电场和磁场分别为:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}^0 \exp[i(\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}^0 \exp[i(\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \end{aligned} \quad (1)$$

其中 \mathbf{k}_d 为入射光在周围介质中的波矢, ω 为入射光的角频率.

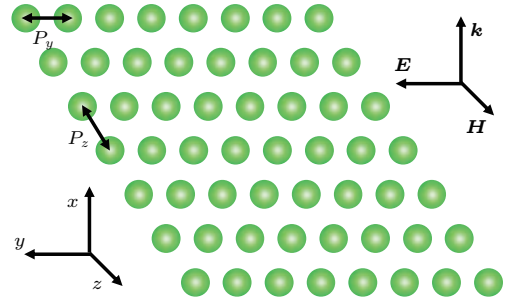


图 1 二维周期性纳米颗粒的物理图像示意图
Fig. 1. Schematic representation of 2D periodical nanoparticles.

入射光通过纳米颗粒后, 透射的光功率会减小, 如果周围的空气介质对入射光的散射和吸收可以忽略, 则减少的光功率主要是由纳米颗粒的吸收和散射造成. 散射与吸收的光功率统称纳米颗粒的消光功率, 消光功率与入射光光强的比值称为消光截面 (C_{ext}), 消光截面与单个颗粒垂直于入射光方向的颗粒截面的比值称为消光效率 (Q_{ext})^[14,21]:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ext}} &= \frac{C_{\text{ext}}}{\pi R^2} = \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im}(a^E + a^M) \\ &= Q_{\text{ext}}^E + Q_{\text{ext}}^M, \\ Q_{\text{ext}}^E &= \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im}(a^E), \\ Q_{\text{ext}}^M &= \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im}(a^M), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 a^E 与 a^M 是颗粒中极化电荷的电极化率和磁极化率, R 为颗粒的半径. 消光效率就可由 (2) 式得到并分为电场产生的部分 (Q_{ext}^E) 和磁场产生的部分 (Q_{ext}^M).

对于无限大矩形周期阵列, (2) 式需要改写为^[22]:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ext}} &= \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im} \left(\frac{a^E}{1 - a^E k_d^2 G_{11}} + \frac{a^M}{1 - a^M k_d^2 G_{22}} \right) \\ &= Q_{\text{ext}}^E + Q_{\text{ext}}^M, \\ Q_{\text{ext}}^E &= \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im} \left(\frac{a^E}{1 - a^E k_d^2 G_{11}} \right), \\ Q_{\text{ext}}^M &= \frac{k_d}{\pi R^2} \text{Im} \left(\frac{a^M}{1 - a^M k_d^2 G_{22}} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式中 G_{11} 与 G_{22} 分别是对格林张量函数的两个对角元求和得到的结果:

$$\begin{aligned} G_{11} &= \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{\sin^2 \theta}{|r_{l0}|} + \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)(1 - ik_d |r_{l0}|)}{k_d^2 |r_{l0}|^3} \right] \\ &\quad \times \frac{e^{ik_d |r_{l0}|}}{4\pi}, \end{aligned}$$

$$G_{22} = \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{\cos^2 \theta}{|r_{l0}|} + \frac{(3 \sin^2 \theta - 1)(1 - ik_d|r_{l0}|)}{k_d^2|r_{l0}|^3} \right] \times \frac{e^{ik_d|r_{l0}|}}{4\pi}, \quad (4)$$

其中 $r_{lj} \equiv r_l - r_j$, θ 是每个颗粒相对于中心颗粒的位矢 r_{l0} 与水平方向 y 轴的夹角。

从 (2) 式可知, 在单个颗粒中, 电多极子产生的消光效率由电极化率 a^E 决定, 磁多极子产生的消光效率由磁极化率 a^M 决定; 而在周期阵列中, 由 (3) 式可知, 考虑到颗粒间相互作用的影响, 需要用 Green 函数对极化率进行修正. 从 (4) 式可知, 消光效率除了与电磁极化率有关, 还与阵列的排列方式有关. 电极化率 a^E 与磁极化率 a^M 由球型颗粒的散射强度系数 a_n 与 b_n 决定, 当颗粒尺寸小于入射波长时, a_n 与 b_n 可以由 Mie 理论直接得到 [14]:

$$a^E = i \frac{2\pi}{k_d^3} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)a_n, \quad (5)$$

$$a^M = i \frac{2\pi}{k_d^3} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)b_n,$$

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mX)\Psi_n'(X) - \Psi_n(X)\Psi_n'(mX)}{m\Psi_n(mX)\xi_n'(X) - \xi_n(X)\Psi_n'(mX)}, \quad (6)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mX)\Psi_n'(X) - m\Psi_n(X)\Psi_n'(mX)}{\Psi_n(mX)\xi_n'(X) - m\xi_n(X)\Psi_n'(mX)},$$

其中: Ψ_n 与 ξ_n 由 n 阶球贝塞尔函数决定, $X = k_d R$, $m = \tilde{n}_p/\tilde{n}_d$ 为颗粒与环境介质的复折射率之比. 散射强度系数 a_n 与电多极子振荡有关, a_1 代表电偶极子的散射系数, a_2 代表电四极子的散射系数, 更高阶项的散射系数对应更高级次的电多极子; 同理, 散射强度系数 b_n 与磁多极子振荡有关, b_1 代表磁偶极子的散射系数, b_2 代表磁四极子的散射系数 [14]. 本文在研究中发现, 散射系数考虑到四极子振荡时已经足够, 更高级次的多极子对消光效率的贡献可以忽略.

对纳米颗粒与光相互作用后的电场分布, 采用了 DDA 方法 [16], 通过快速傅里叶变换计算颗粒附近的电场, 并分析多极子的分布情况.

3 计算结果与讨论

为了分析偶极子与四极子共振的频率与颗粒尺寸的关系, 改变颗粒半径, 计算银纳米颗粒的消光效率. 如图 2(a) 所示. 从图中可以看出, 当颗粒

的半径小于 50 nm 时, 在可见光范围内, 只有一个消光峰, 且该峰的位置随着半径的增大发生红移;

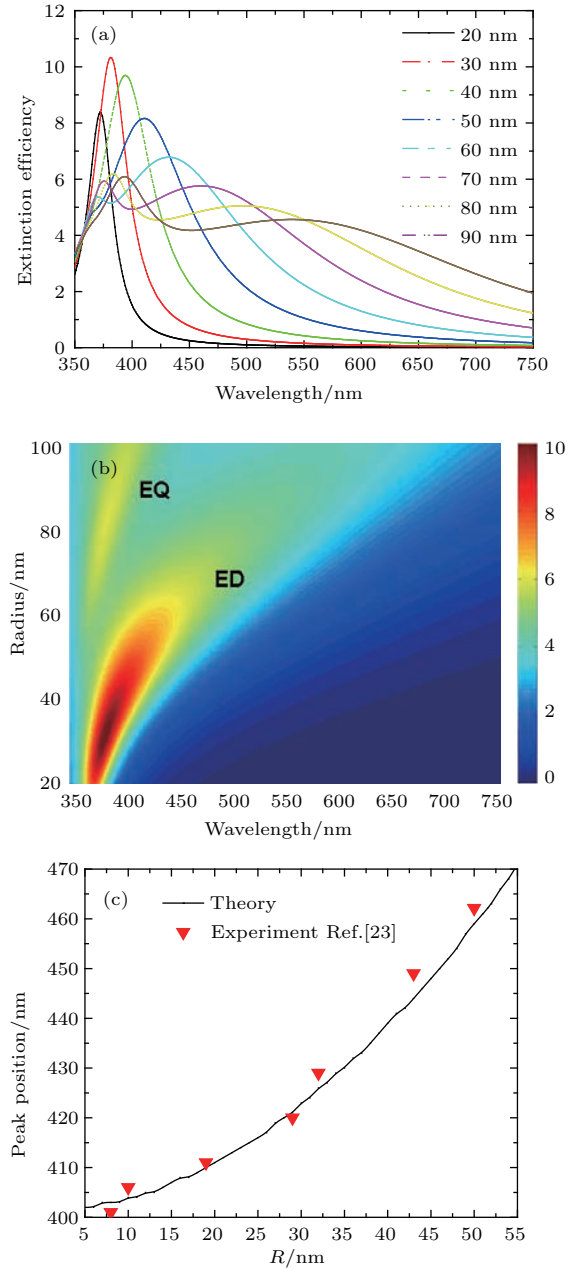


图 2 (网刊彩色)(a) 不同半径的单个纳米球的消光效率在可见光波段的变化图; (b) 半径从 20 nm 至 100 nm 的消光效率谱随颗粒半径的连续变化图, 消光峰分别由电偶极子 (ED) 和电四极子 (EQ) 组成; (c) 不同尺寸 Ag 纳米颗粒的偶极共振消光峰位与实验结果的比较

Fig. 2. (color online) (a) The extinction spectra of single nanoparticle in visible waveband at 8 specific radiuses; (b) the extinction spectra of single nanoparticle with radius from 20 nm to 100 nm. The electric dipole (ED) and quadrupole (EQ) contribute to the total efficiency; (c) comparison of the theoretical and experimental results of the dipole resonance extinction peaks position of Ag nanoparticles with different sizes.

当颗粒半径大于 50 nm 时, 消光峰分裂为两个, 在短波长处出现了第二个峰, 两个峰的位置随着半径的增大也在红移, 大尺寸下在短波长处出现新的消光峰现象与 Paramelle 等^[11]的实验结果相符. 为了进一步分析半径的改变对于消光效率的影响, 计算了消光效率随波长和半径连续变化的关系, 如图 2(b) 所示. 当颗粒半径小于 50 nm 时, 只有一个消光峰, 该峰由电偶极子共振产生(用 ED 表示), 电四极子的贡献很弱; 当半径大于 50 nm 后, 出现了新的消光峰, 长波长的消光峰由电偶极子共振产生, 强度随半径的增大逐渐下降并且展宽; 短波长则由电四极子(用 EQ 表示)共振产生, 随着半径的增大, 电四极子的消光峰逐渐增强. 从图 2(b) 中可以看出纳米颗粒的尺寸决定了消光效率的峰位和峰值大小. 图 2(c) 给出了计算结果与文献报道的实验结果的对比^[23], 实验中 Ag 颗粒是悬浮在水溶液中的, 利用紫外-可见光谱仪测量了消光系数. 在理论计算时 Ag 颗粒放置在折射率为 $\tilde{n}_d = 1.33$ 的环境中, 从图 2(c) 中可以看出, 实验测量的消光峰位置与本文计算由电偶极子共振产生的峰位相符.

为了进一步分析电偶极子与电四极子在不同半径下对消光峰的影响, 特地分析 $R = 40$ nm 和 $R = 80$ nm 两种情况下的消光效率, 图 3(a) 给出了半径为 40 nm 的单个银纳米球在可见光波段的消光谱, 在 391 nm 处出现一个消光峰. 通过(6)式可以分别计算得到电偶极子, 磁偶极子, 电四极子和磁四极子对消光效率的贡献, 从图 3(a) 中可以清晰地看到, 消光效率主要由电偶极子(绿线)产生, 电四极子(蓝线)对消光效率的贡献非常小. 磁偶极子与磁四极子产生的消光效率比电偶极子小两到三个数量级, 在可见光波段可以忽略. 因此当半径小于 50 nm 时, 单个银纳米球在可见光波段的消光效率可以看作是由电偶极子振荡产生. 图 3(c) 给出了半径为 80 nm 的单个银纳米球在可见光波段的消光谱, 在 385 和 500 nm 处各出现一个消光峰, 500 nm 处的共振峰是由电偶极子产生的, 385 nm 处的共振峰由电四极子产生. 根据(6)式, 消光峰的位置只与纳米颗粒的形状和折射率有关.

为了分析纳米颗粒和光的相互作用后的电场分布, 本文计算了颗粒周围的电场强度分布, 半径为 40 nm 的电场分布如图 3(c) 所示. 在可见光范围内, 银的折射率实部小于 1, 虚部大于 1, 存在自由电荷, 表现出金属性. 在光电场的作用下, 颗粒

内部自由电荷立刻逆电场线运动, 在颗粒表面形成电偶极子, 电四极子甚至更高级次的多极子, 使得银表面电场远强于颗粒内部. 但是光场是快速振荡的, 银颗粒内电子达到彻底削弱外部电场需要时间, 这使得颗粒内部的电场不可能为零, 没有办法实现对外部快速振荡的光电场完全屏蔽. 纳米颗粒形成的电偶极子在光场的振荡下随之振荡, 颗粒的尺寸决定了偶极子存在固有频率, 在波长等于 391 nm 处, 电偶极子在入射光电场下发生共振, 产生消光峰. 由于电荷主要集中在颗粒表面, 使得颗粒表面电场很强, 内部电场很小, 在内部产生的环形电流^[24,25]可以忽略, 所以磁偶极子(MD)以及磁四极子(MQ)产生的消光效率在总的消光谱中比重非常小, 可以忽略不计. 随着颗粒尺寸的增大, 为了有效地削弱颗粒的内部电场, 电荷的分布不再只集中于颗粒的两极, 而是分布在四级. 半径为 80 nm 在 385 nm 波长处的电场分布如图 3(d) 所示, 入射光入射时破坏了球对称性, 使得电四极子的分布不是球对称的. 半径为 80 nm 在 500 nm 波长处的电场分布如图 3(e) 所示, 显然, 电偶极子的场强比电四极子的场强小, 产生的消光峰强度自然小于电四极子产生的.

为了研究颗粒间相互作用而引起的消光效率的变化, 特地将颗粒放在无限大二维平面的周期性阵列中, 研究阵列的消光效率以及单个颗粒与周期之间的关系. 纳米颗粒的排列方式将影响其光学性质, 图 4(a) 和图 4(b) 分别给出了半径为 40 和 80 nm 的银纳米球一维纳米线阵和二维纳米面阵列时的消光谱曲线, 周期 P 均为 500 nm, 周围介质为空气. 半径为 40 nm 时, 在 391 nm 处出现一个峰, 这是单个颗粒的电偶极子共振形成的, 二维结构颗粒的电场强度如图 4(c) 所示, 颗粒两端确实形成很强的电偶极子. 与单个纳米球相比, 一维结构和二维结构出现了一个非常尖锐的峰. 纳米链的消光峰的峰值出现在 501 nm 处, 两维阵列的消光峰出现在 505 nm 处. 半径为 80 nm 时, 在 385 nm 处出现消光峰, 这是单个颗粒的电四极子共振形成的, 二维结构颗粒的电场强度如图 4(d) 所示. 同时一维和二维结构分别在 527 和 539 nm 处出现额外的消光峰. 这个因周期结构而出现额外的消光峰是由于 Wood-Rayleigh 反常衍射造成的, 与颗粒间的间距

和排列方式有关^[4,26,27], 峰位 λ 与周期关系大致为

$$P(1 \pm \sin \theta) \approx n\lambda, \quad (7)$$

θ 为入射光与法线的夹角, n 为级次. 所以在周期等于波长处会出现一个峰. 但是(7)式忽略了颗粒的尺寸, 在颗粒半径较大和周期较小时, 颗粒的电偶极子振荡会影响反常衍射, 使消光峰波长偏大, 同

时反常衍射也会影响电偶极子振荡, 使电偶极子产生的共振峰位偏小. 从图4(a)和图4(b)中可以看出, 半径为80 nm反常散射产生的峰较40 nm更宽, 原因是80 nm的单个颗粒在500 nm处存在一个很宽的消光峰, 该峰与反常散射相互叠加导致消光峰变宽.

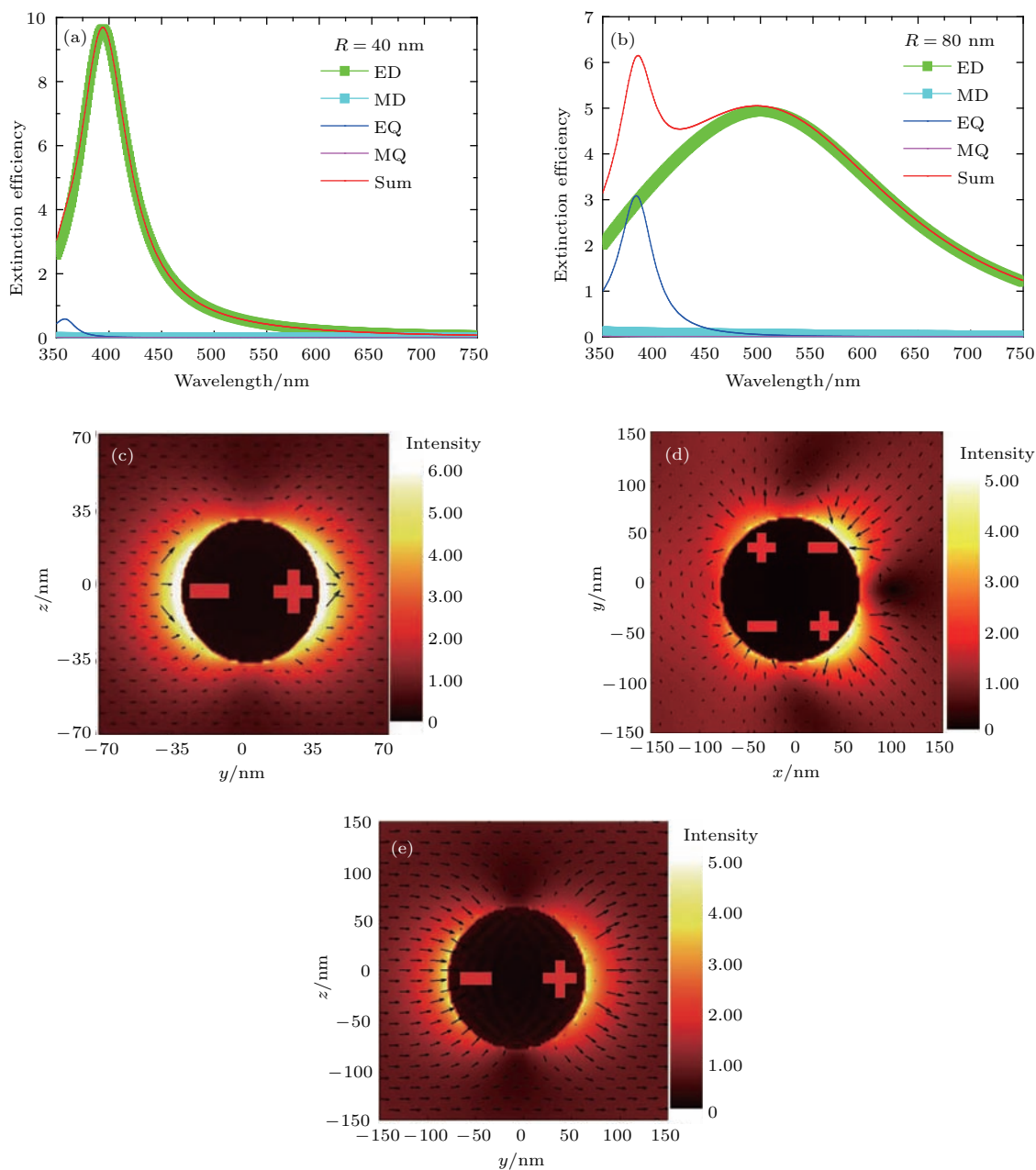


图3 (网刊彩色) (a) 半径40 nm的消光效率; (b) 半径80 nm的消光效率; (c) 半径40 nm的电偶极子共振峰处($\lambda = 391$ nm)的电场分布; (d) 半径80 nm的电四极子共振峰处($\lambda = 385$ nm)的电场分布; (e) 半径80 nm的电偶极子共振峰处($\lambda = 500$ nm)的电场分布

Fig. 3. (color online) (a) The extinction spectra with $R = 40$ nm; (b) the extinction spectra with $R = 80$ nm; (c) the electric field at the resonance of ED ($\lambda = 391$ nm) with $R = 40$ nm; (d) the electric field at the resonance of EQ ($\lambda = 385$ nm) with $R = 80$ nm; (e) the electric field at the resonance of ED ($\lambda = 500$ nm) with $R = 80$ nm.

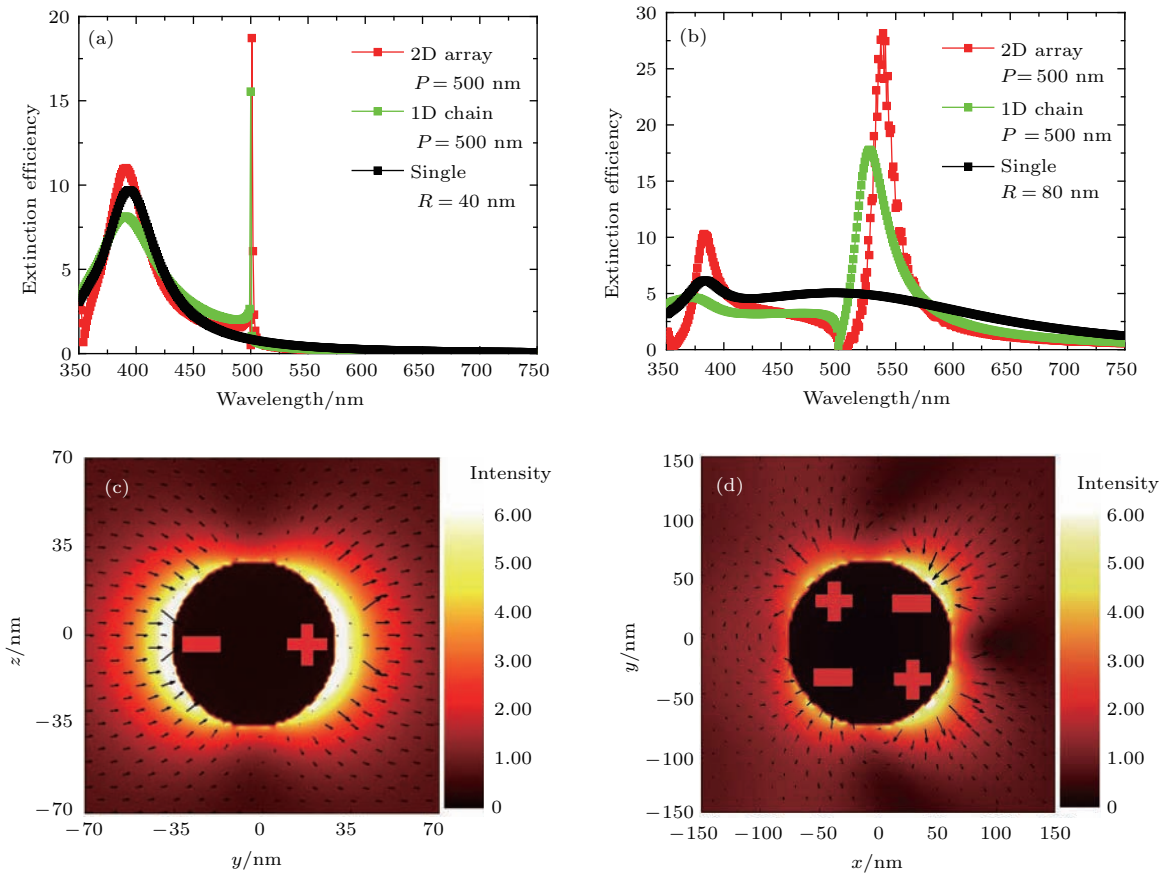


图4 (网刊彩色) (a), (b) 纳米颗粒、链和正方形阵列的消光效率, 纳米链排列方向与电场偏振方向垂直, 周期 $P = 500$ nm, 阵列周期 $P = 500$ nm, (a) $R = 40$ nm, (b) $R = 80$ nm, (c), (d) 周期为 500 nm 的阵列在共振峰处的电场强度, (c) $R = 40$ nm, $\lambda = 391$ nm, (d) $R = 80$ nm, $\lambda = 383$ nm

Fig. 4. (color online) (a), (b) The extinction spectra of nanoparticle, nanochain whose orientation is perpendicular to the electric polarization ($P = 500$ nm) and square nanoarray ($P = 500$ nm); (a) $R = 40$ nm; (b) $R = 80$ nm; (c), (d) the electric field at the resonance peaks ($P = 500$ nm), (c) $R = 40$ nm, $\lambda = 391$ nm, (d) $R = 80$ nm, $\lambda = 383$ nm.

为了清楚地看出消光谱与阵列周期的关系, 选择半径为 40 和 80 nm 的颗粒以矩形阵列排布. 如图 5(a) 所示, 半径为 40 nm, 与入射光电场偏振平行方向上的周期 P_y 为 300 nm, 改变与入射光电场偏振垂直方向上的周期 P_z , 计算不同 P_z 下的消光谱. 由图 5(a) 可以看出在计算的波长范围内有两个明显的消光峰, 峰 1 是颗粒位于周期结构中由反常衍射产生的, 峰位置在 P_z 较大处几乎与 P_z 相等, 但在 P_z 较小处大于 P_z . 峰 2 在 411 nm 附近, 是由电偶极子共振产生的. P_z 较小时峰位置略小于 391 nm, 随着周期 P_z 增大, 峰位置逐渐向 391 nm 靠近. 半径为 80 nm 时的消光峰如图 5(b) 所示, 峰 2 由电四极子共振产生. 从图 5(a) 和图 5(b) 中可知, 当 P_z 较小时, 电多极子共振与反常衍射产生的消光峰位置相距较近, 反常衍射与电偶极子共振会

相互影响, 使峰 2 偏离原位, 半径越大, 偏离越明显. P_y 等于 400 nm 时, 半径为 40 和 80 nm 的消光谱如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 颗粒间距增大, 相互影响减弱, 峰 2 的偏移程度减小.

保持垂直于电场偏振方向上的周期不变, 计算不同 P_y 下的消光谱. P_z 等于 300 nm 时, 半径为 40 和 80 nm 的消光谱如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 反常衍射与电偶极子共振产生的消光峰重叠, 但峰位置不随 P_y 改变, 说明周期性阵列是各项异性的, 反常衍射产生的消光峰位置由垂直于电场偏振方向的周期决定. P_z 等于 400 nm 时, 半径为 40 nm 的消光谱如图 5(g) 所示, 峰 1 由反常衍射产生, 峰 2 由电偶极子共振产生并在 P_z 较小时出现很小的蓝移. 半径为 80 nm 的消光谱如图 5(h) 所示, 电四极子在 P_z 较小处的蓝移更明显.

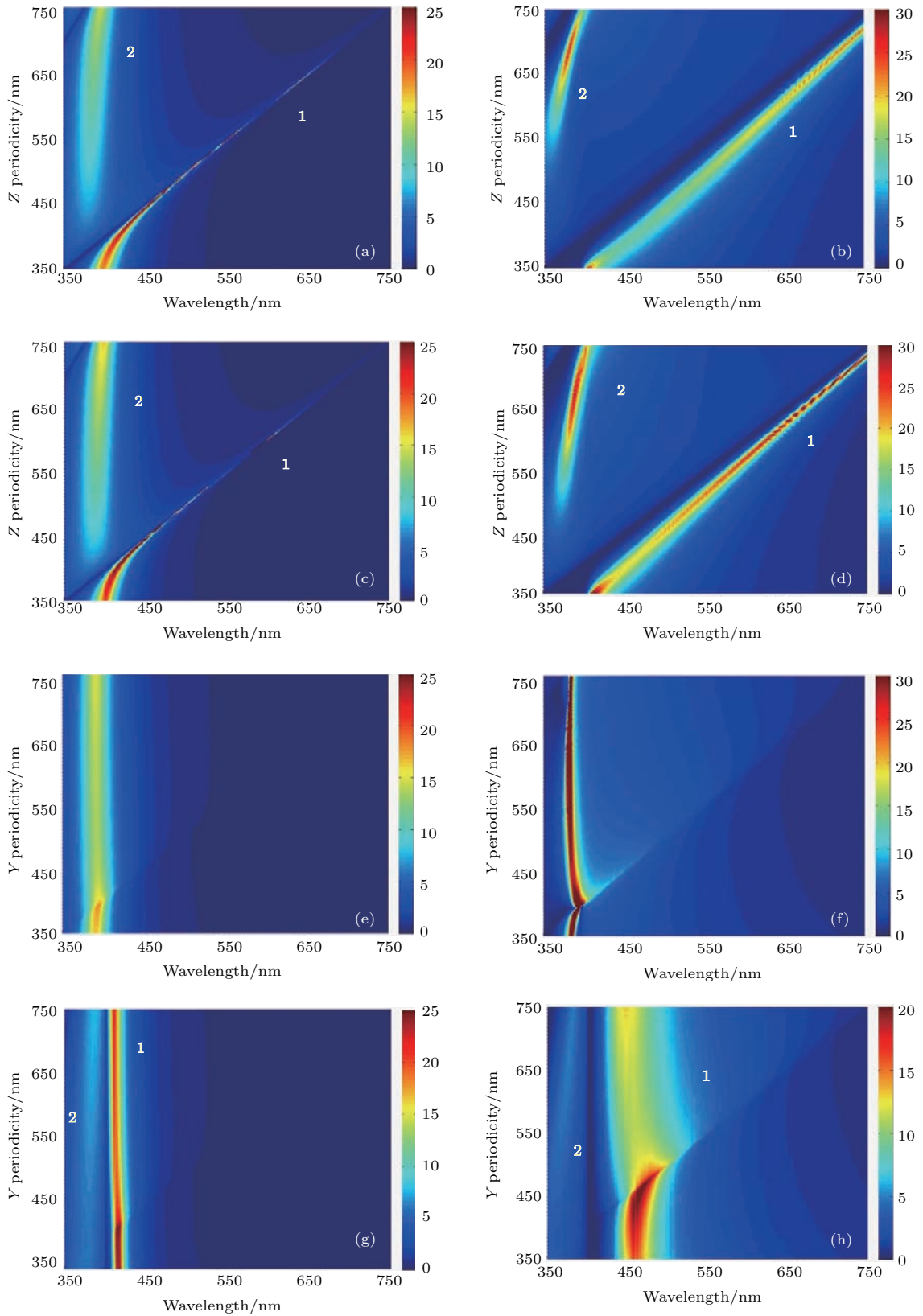


图5 (网刊彩色) 纳米阵列的消光效率谱随周期的变化 (a), (c), (e), (g) $R = 40$ nm; (b), (d), (f), (h) $R = 80$ nm; (a), (b) $P_y = 300$ nm; (c), (d) $P_y = 400$ nm; (e), (f) $P_z = 300$ nm; (g), (h) $P_z = 400$ nm

Fig. 5. (color online) The extinction spectra of nanoarray with the periodicity. (a), (c), (e), (g) $R = 40$ nm; (b), (d), (f), (h) $R = 80$ nm. (a), (b) $P_y = 300$ nm; (c), (d) $P_y = 400$ nm; (e), (f) $P_z = 300$ nm; (g), (h) $P_z = 400$ nm.

4 结 论

本文利用Mie理论和多极子共振理论,研究了单个银纳米颗粒的消光效率与电磁多极子共振之间的关系,分析了颗粒内部及颗粒周围形成的电偶极子、电四极子的电场分布. 对于半径小于50 nm的颗粒,电荷在平行于入射光偏振方向的两极聚集形成电偶极子,颗粒周围的电场分布符合电偶极子电场的特征,由于电荷主要集中在颗粒表面,在内部无法出现环流形成磁偶极子和磁四极子. 电偶极子在银纳米颗粒中随着外加的光电场而振荡,并在特定的波长处达到共振,产生共振吸收峰. 对于半径大于50 nm的颗粒,除了电偶极子产生的共振消光峰,还在短波长处出现电四极子共振产生的共振消光峰. 每种极子振荡存在一个固有频率,该频率与纳米颗粒的尺寸有关,半径越大,电偶极子与电四极子产生的消光峰均红移. 理论计算的由电偶极子共振产生的消光峰位置与实验结果相符.

在无限大的二维银纳米颗粒矩形阵列中,观察到由单个颗粒产生的消光峰和周期结构中Wood-Rayleigh反常衍射造成的消光峰. 对于反常衍射产生的消光峰,其峰位与垂直于电场偏振方向的周期有关,周期 P_z 大时,峰位等于 P_z ,周期 P_z 较小时,由于颗粒间相互的作用,影响了反常衍射,导致峰位大于 P_z . 同时单个颗粒产生的消光峰会受到反常衍射的影响而发生蓝移,周期越小,蓝移程度越明显. 控制纳米颗粒的尺寸、形状以及阵列的周期、排列方式,可以调节其电偶极子和四极子的共振位置. 本文的结果对设计具有特定光学性能的纳米结构具有重要的实际意义,能够极大地拓展纳米材料的应用范围.

参考文献

- [1] Akerman M E, Chan W C W, Laakkonen P, Bhatia S N, Ruoslahti E 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99** 12617
- [2] Santra S, Zhang P, Wang K M, Tapeç R, Tan W H 2001 *Anal. Chem.* **73** 4988
- [3] Meng L J, Zhang K W, Zhong J X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1009 (in Chinese) [孟利军, 张凯旺, 钟建新 2007 物理学报 **56** 1009]
- [4] Wang Z Y, Zhang R J, Wang S Y, Lu M, Chen X, Zheng Y X, Chen L Y, Ye Z, Wang C Z, Ho K M 2015 *Sci. Rep.* **5** 7810
- [5] Yerci S, Li R, Dal Negro L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 081109
- [6] McMahon J M, Schatz G C, Gray S K 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 5415
- [7] Liu Y H, Zi W, Liu S Z, Yan B J 2015 *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **140** 180
- [8] Kim U J, Yoo S, Park Y, Shin M, Kim J, Jeong H, Baik C W, Roh Y G, Lee J, Im K, Son H, Hwang S, Lee C W, Park S 2015 *Acs Photonics* **2** 506
- [9] Cottancin E, Celep G, Lerme J, Pellarin M, Huntzinger J R, Vialle J L, Broyer M 2006 *Theor. Chem. Acc.* **116** 514
- [10] Huang W Y, Qian W, El-Sayed M A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18881
- [11] Paramelle D, Sadovoy A, Gorelik S, Free P, Hobley J, Fernig D G 2014 *Analyst* **139** 4855
- [12] Chen F Y, Johnston R L 2009 *Plasmonics* **4** 147
- [13] Lazzari R, Jupille J, Cavallotti R, Simonsen I 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7032
- [14] Bohren C F, Huffman D R 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (New York: Wiley) pp99–101
- [15] Draine B T, Flatau P J 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 1491
- [16] Flatau P J, Draine B T 2012 *Opt. Express* **20** 1247
- [17] Lerme J, Bonnet C, Broyer M, Cottancin E, Marhaba S, Pellarin M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245406
- [18] Li S Q, Qi W H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117802 (in Chinese) [李思祺, 齐卫宏 2014 物理学报 **63** 117802]
- [19] Yin C, Xu T, Chen B Y, Han Q B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 164202 (in Chinese) [殷澄, 许田, 陈秉岩, 韩庆邦 2015 物理学报 **64** 164202]
- [20] Almpanis E, Papanikolaou N 2016 *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* **33** 99
- [21] Evlyukhin A B, Reinhardt C, Seidel A, Luk'yanchuk B S, Chichkov B N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045404
- [22] Auguie B, Barnes W L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 143902
- [23] Agnihotri S, Mukherji S, Mukherji S 2014 *Rsc Adv.* **4** 3974
- [24] Fedotov V A, Rogacheva A V, Savinov V, Tsai D P, Zheludev N I 2013 *Sci. Rep.* **3** 2967
- [25] Miroshnichenko A E, Evlyukhin A B, Yu Y F, Bakker R M, Chipouline A, Kuznetsov A I, Luk'yanchuk B, Chichkov B N, Kivshar Y S 2015 *Nat. Commun.* **6** 8069
- [26] Rayleigh L 1907 *Philos. Mag.* **14** 60
- [27] Hessel A, Oliner A A 1965 *Appl. Opt.* **4** 1275

Theoretical study on the optical response features of silver nanoparticles and arrays*

Jiang Zhi-Yu¹⁾ Wang Zi-Yi¹⁾ Wang Jin-Jin¹⁾ Zhang Rong-Jun¹⁾ Zheng Yu-Xiang¹⁾
Chen Liang-Yao¹⁾ Wang Song-You^{1)2)†}

1) (*Shanghai Engineering Research Center of Ultra-Precision Optical Manufacturing, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Key Laboratory for Information Science of Electromagnetic Waves (MoE), Shanghai 200433, China*)

(Received 4 March 2016; revised manuscript received 26 July 2016)

Abstract

The optical properties of nanoparticles and their array are closely related to their surface plasmon resonance of the particle and periodic structure parameters. In this paper, optical response features of single Ag nanosphere and periodical two-dimensional structure arrays are theoretically studied. The Mie theories and the multipole resonance theory are employed in the simulation. For Ag spheres each with a radius of less than 40 nm, one extinction peak can be observed and attributed to electric dipole resonance. When the radius of Ag sphere is more than 40 nm, apart from the peak contributed by the electric dipole, there is a peak of extinction at short wavelength, caused by resonance of the electric quadrupole. Generally, the frequency of multipole resonance decreases with increasing particle radius. The simulated results are in accord with the experimental data. For an infinite two-dimensional Ag-nanosphere arrays, two resonance peaks come from the dipole resonance of single particle and the Wood-Rayleigh anomalous diffraction. The frequency of multipole resonance can be controlled by tuning the size and the periodicity distribution of arrays. This paper provides a significant method to design advanced nanostructures with particular optical properties.

Keywords: Ag-nanoparticle, periodical arrays, extinction efficiency, multipole resonance

PACS: 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.65.207802

* Project supported by Fudan's Undergraduate Research Opportunities Program, China (Grant No. 15058) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374055).

† Corresponding author. E-mail: songyouwang@fudan.edu.cn