

有序金纳米颗粒阵列的制备及光吸收特性研究*

李烧 朱亚彬[†] 狄月 刘冬雪 李冰 钟韦

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2013年4月19日收到; 2013年6月29日收到修改稿)

采用纳米球刻蚀技术中漂移法在玻璃基片上制备较大面积不同直径的聚苯乙烯小球掩模板, 采用磁控溅射技术在掩模板上沉积不同厚度的金薄膜, 去除聚苯乙烯小球后, 通过扫描电子显微镜观察到周期排列的三角状金纳米颗粒点阵. 通过紫外-可见分光光度计测试所制备样品的吸收特性, 发现表面等离子体共振峰随粒径增大发生红移, 随金纳米颗粒高度增加发生蓝移. 基于 Mie 理论, 利用 Matlab 软件编程对不同粒径的金阵列光吸收特性进行理论模拟, 并与实验结果进行对比.

关键词: 纳米球刻蚀, 金纳米颗粒阵列, 表面等离子体共振

PACS: 81.07.-b, 02.60.-x

DOI: 10.7498/aps.62.198101

1 引言

1902年 R. W. Wood 在光学实验中首次发现了表面等离子体共振现象, 其原理是金 (Au) 或银薄膜表面存在大量的自由电子, 当光照射到金属表面时, 电子受光波作用发生集体共振, 当其与入射光波的频率相等时, 就会发生表面等离子体振荡效应, 从而产生强烈的吸收峰, 即表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 现象^[1]. 连续的金属薄膜电子浓度很高, 所以等离子波的振荡频率很大, 为 10 THz 左右, 不容易观察到. 但是随着纳米技术的飞速发展, 采用聚焦离子束刻蚀 (focused beam ion, FBI)、电子束刻蚀 (electron beam lithography, EBL) 技术和纳米球刻蚀技术 (nanosphere lithography, NSL) 制备出周期排列的金或银纳米结构, 这些不连续的金属颗粒中的自由电子数与金属薄膜相比大大减少, 其振荡频率也随之大幅度降低; 同时, 共振波长增强的电场通过金属/介质界面迅速衰减, 因此称为局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 现象. LSPR 现象已被广泛应用到生物化学传感器, 光电子集成器件等多个领域^[2], LSPR 光谱峰位对颗粒的形状、大小、分

布及周围环境的变化非常敏感. 尽管国内外有很多关于 LSPR 研究成果的报道, 进一步降低制备金属纳米结构工艺费用仍是研究热点之一, 因此本文中我们将利用 NSL 技术结合磁控溅射技术, 系统研究周期排列金颗粒的粒径和厚度对 LSPR 光谱峰的影响.

纳米球刻蚀技术最早由美国的 H. W. Deckman 和 J. H. Dunsmuir 首次将自组装聚苯乙烯 (polystyrene spheres, PS) 纳米球单层膜用于薄膜材料的制备工艺中作为刻蚀和沉积的掩模板, 并命名为 Natural Lithography. 其后, Hultheen 和 Van Duyn 发展了 Deckman 的工作, 并提出很多开创性的改进, 将他们的的方法称为纳米球刻蚀技术. 它是利用尺寸均一的纳米球自组装成单层或双层的密堆积结构作为掩模板结合蒸镀或溅射技术制备周期排列的纳米点阵的方法, 具有成本低, 工艺简单和能够制备大面积微结构的优点, 受到物理、化学和材料学等领域研究尺寸相关材料的科研人员的广泛关注^[3]. NSL 技术中又发展出滴定法, 电泳法, 提拉法和漂移法等^[4], 其中漂移法与其他方法比较, 具有掩模板成型度好, 成型面积大等特点, 我们采用漂移法制备单层纳米胶体球掩模板.

* 中央高校基本科研业务费专项基金 (批准号: 2009JBM098) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2113050) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: ybzhu@bjtu.edu.cn

目前已有许多理论解释金纳米颗粒光学特性. 1908年, Mie 在研究稀薄的溶胶粒子系统与光的相互作用问题时提出著名的 Mie 理论, 适用于各向同性的球形粒子对光的吸收和散射的 Maxwell 方程组严格数学解析解^[5]. 1912年, Gans 发展了 Mie 理论, 研究椭球形的纳米粒子对光的吸收、散射和消光问题^[6]. 离散偶极子近似 (discrete dipole approximation, DDA) 是由 Purcell 和 Pennypacker 于 1973 年计算天体尘埃的散射时提出的, 已被广泛应用于小颗粒光学特性计算^[7]. 近年来, 随着计算机技术的发展, 更多求解 Maxwell 方程组的方法在研究各种形状的纳米粒子光学特性中得以应用, 如时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD)^[8] 和有限元方法 (finite element method, FEM)^[9] 等. 由于 Mie 理论是唯一能对 Maxwell 方程组严格求出解析解的方法, 因此是检验其他各类新发展的数值处理方法是否合理的重要标准.

虽然有文献报道采用纳米球刻蚀技术制备金纳米颗粒阵列并研究其光学特性, 但是所用的 PS 小球直径一般为 300—500 nm, PS 小球的直径越小越难制成大面积均匀周期排列的纳米球掩模板. 所制备的掩模板有序周期排列的区域相对较小, 所以, 测试其光学吸收特性通常采用微区光学测试系统. 本文采用 117, 500 和 1000 nm 三种直径的 PS

小球在普通玻璃基片上制备较大面积的纳米球掩模板, 并利用磁控溅射技术沉积 Au 薄膜. 采用普通 UV-3900 紫外—可见光光度计研究 PS 小球粒径和 Au 薄膜厚度对 SPR 峰的影响, 基于 Mie 理论采用 Matlab 软件对不同粒径的金纳米颗粒进行模拟计算. 特别是采用 117 nm 的 PS 小球制备出均匀的掩模板, 并研究在其上沉积不同厚度的 Au 薄膜的光吸收特性, 目前文献中鲜有报道.

2 实验

将普通玻璃 (基片和引流片) 在浓度 10% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 浸泡 24 h, 然后用去离子水反复超声清洗. 在装有去离子水的培养皿边缘以 45° 角放置引流片, 分别将体积比为 1:1 的无水乙醇和浓度 10%, 粒径为 117, 500 和 1000 nm 的 PS 小球悬浮液 (天津倍思乐公司) 缓慢滴到引流片上, 见图 1. 待水面稳定, 可见一层 PS 小球形成的薄膜, 在薄膜边缘位置滴入 2% SDS 表面活性剂, 薄膜迅速集中收缩, 等待水面平静, 将清洗后的玻璃基片置于成片的 PS 膜底部, 垂直提出并水平放置在干燥无尘处自然阴干, 即可获得排布均匀的较大面积纳米球掩模板.

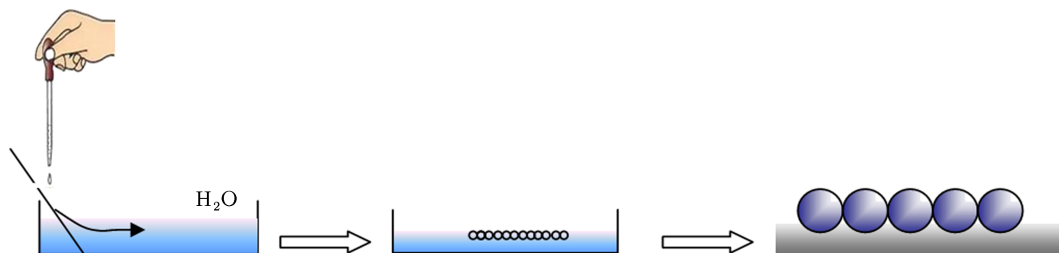


图1 漂移法成膜

将掩模板放入磁控溅射仪器 (magnetron sputtering, JPGW-400) 的真空腔中, 采用高纯度 Au (99.99%) 为靶材, 本底真空小于 5×10^{-3} Pa, 溅射时氩气气压保持在 1 Pa, 基片温度为室温, 溅射功率为 90 W, 溅射时间 40—300 s. 在粒径 117, 500 和 1000 nm 掩模板上生长 Au 薄膜后, 放入四氢呋喃 (THF) 溶液中超声清洗 15 min, 溶解 PS 纳米球, 基片上仅留下二维有序 Au 纳米颗粒阵列.

利用高倍偏光光学显微镜 (LEICA DMRX) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, Hitachi, S4800) 观测了 1000 nm PS 小球掩膜

板和 Au 纳米颗粒阵列的表面形貌, 并使用 UV-3900 紫外—可见光光度计, 扫描波长范围为 300—800 nm, 对所有金阵列样品的光吸收特性进行测试.

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

漂移法制作掩模板时, 掩模板的均匀性取决于 PS 小球粒径、混合液中溶液体积比、基片改性等因素. 图 2 是粒径为 1000 nm 的 PS 小球掩模板的

表面形貌, 图 2(a) 是高倍偏光显微镜的图片, PS 小球掩模板尺寸在 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 范围内都均匀密排. 在图 2(b) SEM 图片中可清晰观察到均匀的 PS 小球间隙, Au 膜将透过这些三角形的间隙, 沉积到玻璃基片上.

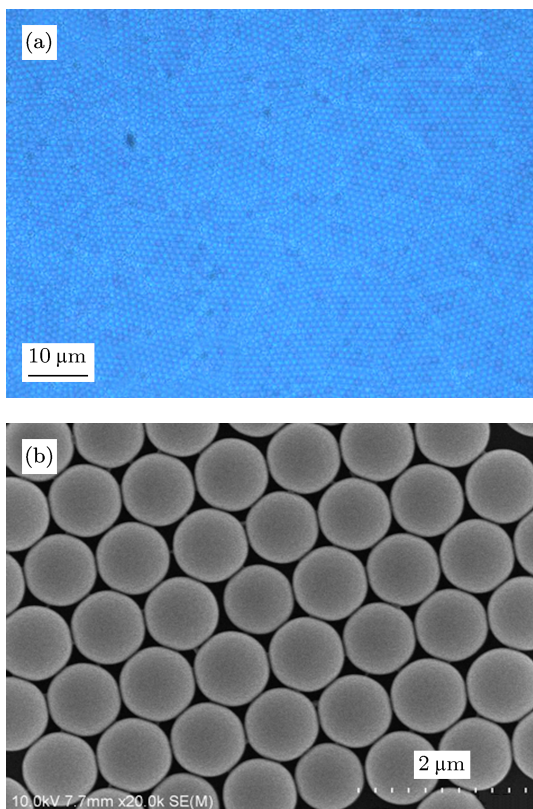


图 2 纳米球掩模板 (a) 纳米掩模板高倍光学显微镜放大 1000 倍图; (b) 排列完成后 PS 小球 SEM 图

图 3 为沉积 Au 膜并去除掩模板后的 Au 纳米颗粒阵列的 SEM 图. 从图中可以看出, 在纳米金阵列表面较平整, 呈六角点状排列, 三角状棱台 Au 颗粒大小均匀规则. 对 Au 纳米颗粒阵列进行简单几何计算, Au 纳米颗粒中垂线长度 a 与纳米球颗粒粒径有如下关系:

$$a = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D = 0.233D, \quad (1)$$

其中 D 为 PS 小球的直径. 本实验中 117, 500 和 1000 nm 掩模板所制备的 Au 纳米颗粒粒径分别为 27.3, 116.5, 233.0 nm.

图 3(a) 为对粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的 PS 球掩模板溅射得到的金阵列, 面积约 $20\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m}$, 插图是纳米点阵 X 射线能量色散谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 测试图, 谱线中可见清晰的 Au 的峰. 另外, Si 峰为玻璃基片的成份谱, In 峰是由于真

空腔中生长过 ITO 造成的. 图 3(b) 是放大 5.0 万倍, 面积约 $6\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ SEM 图, 可观察到更清晰的三角形 Au 颗粒, 粒径为 233.0 nm.

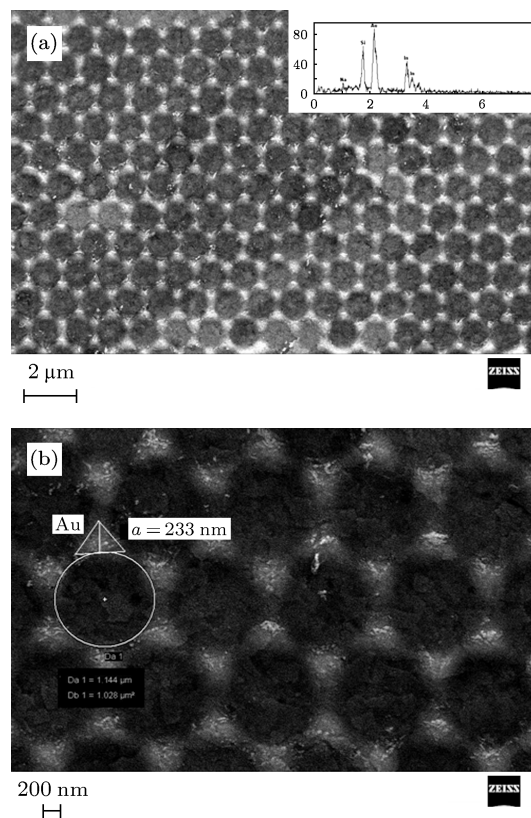


图 3 (a) 约 $20\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m}$ 金纳米阵列 1.5 万倍 SEM 图 (插图是金纳米颗粒的 EDX 成分图谱); (b) 约 $6\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ 金阵列纳米阵列 5.0 万倍 SEM 图

3.2 光吸收特性

3.2.1 金纳米颗粒高度对光吸收特性的影响

图 4 是在直径为 117 nm PS 小球掩模板上, 分别沉积 40, 120 和 300 s 的 Au 膜后得到的 Au 纳米颗粒阵列的光吸收特性. 在波长 500 nm 处所有光吸收曲线都存在吸收谷, 其位置不随 Au 膜厚度不同而改变, 这是 Au 薄膜特有的光吸收特性. Au 三角形棱台的高度约为 10 nm, 30 nm 和 75 nm, 随着高度的增加, 可观察到 SPR 峰有蓝移趋势, 这个结果与文献中的纳米结构光学吸收特性的规律一致^[10,11]. 图 4 的插图中是厚度为 75 nm 纯 Au 膜的光吸收特性, 观察不到明显 SPR 峰.

3.2.2 金纳米颗粒粒径的影响

图 5 是用 117, 500 和 1000 nm 粒径的 PS 小球制备的 Au 纳米颗粒阵列的光吸收谱, 薄膜沉积的时间为 120 s. 在波长 500 nm 处同样存在吸收谷, 其位置不随粒径的不同而改变, 这再次说明这

是 Au 膜所特有的波长选择性吸收谷. 胶体球直径为 117 nm 时, 得到 Au 阵列的 SPR 吸收峰位置为 601 nm; 胶体球的直径为 500 nm 时, SPR 峰位置为 647 nm; 胶体球直径为 1000 nm 时, SPR 峰位置为 661 nm. 可见随粒径增大, SPR 峰发生红移.

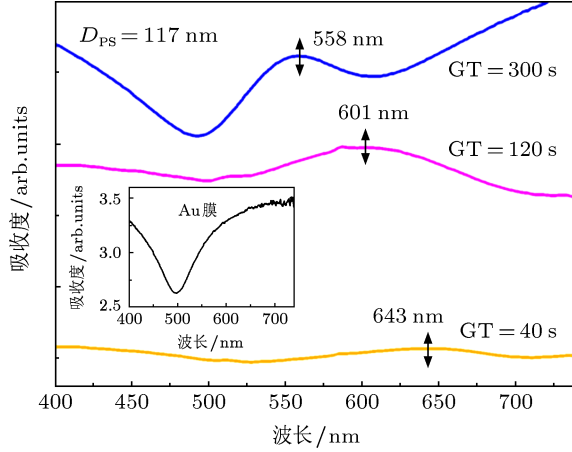


图 4 沉积不同时间的 Au 纳米颗粒阵列光吸收光谱 (PS 小球直径为 117 nm, 插图为纯 Au 膜的光吸收谱)

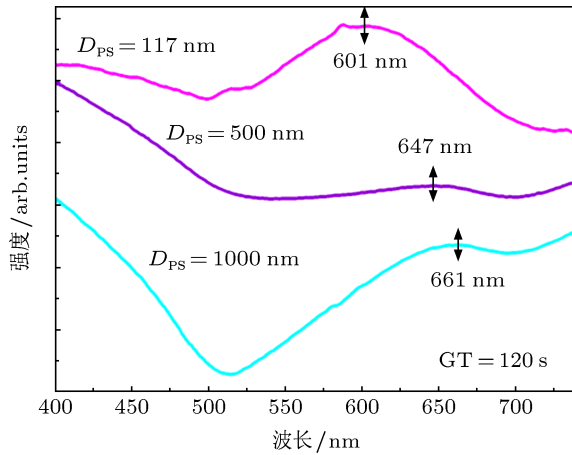


图 5 用不同粒径的胶体小球沉积 120 s 的 Au 纳米阵列吸收光谱

4 理论计算

Maxwell 方程组及其边界条件是解决光与物质相互作用的基本方程, 也是研究金属纳米颗粒光学性质的基本手段. Maxwell 方程组的严格数学解析解, 可由 Mie 光散射理论给出. 当一束光强度为 I_0 的光束照射到同性的球形粒子上时, 其散射 (消光、吸收) 系数与入射光强成正比, 其关系式为

$$Q_i = E_i / I_0 \cdot \pi a^2, \quad (2)$$

式中 i 代表散射 ($i = \text{sca}$)、消光 ($i = \text{ext}$)、吸收 ($i = \text{abs}$).

考虑边界条件, 在球形坐标系中, Mie 理论的精确解给出光与粒子作用的散射系数、吸收系数及消光系数分别为^[5,12]

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (3)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (4)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}, \quad (5)$$

其中, 若近似认为金阵列与周围环境磁导率相同, 则 a_n 和 b_n 表示为

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}, \quad (6)$$

$$b_n = \frac{j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}, \quad (7)$$

式中 k 为波矢, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$; a 为粒子半径; $x = ka$; $j_n(x)$ 和 $h_n^{(1)}(x)$ 分别为球 Bessel 和 Hankel 函数; m 为粒子相对环境的复折射率, 实数部分表示存在散射, 虚数部分表示存在吸收, $m^2 = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_0}$, ϵ_r 为金纳米颗粒介电常数, ϵ_0 为环境介电常数, 此处取为空气的介电常数 1.

在测量光谱范围内, Au 的介电常数参考了 Drude-Lorentz 自由电子模型^[13] 求得

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + iT_D\omega} + \frac{\epsilon_L \omega_0^2}{\omega_0^2 - iT_L\omega - \omega^2}, \quad (8)$$

其中, ω_p 为 Drude 项的等离子体频率, ω_0 是 Lorentz 项的极子共振频率, ϵ_L 是 Lorentz 项的权重系数, T_D 和 T_L 是阻尼系数, 波长范围是 300—800 nm, $\epsilon_{\infty} = 7.0765$, $\epsilon_L = 2.3231$, $\omega_p = 9.1522$ eV, $\omega_0 = 3.0501$ eV, $T_D = 9.2848 \times 10^{-9}$ eV 和 $T_L = 1.2197$ eV^[14].

将实验数据及各系数代入上式, 利用 Matlab 软件求解, 计算结果表明当 $\text{Re}[\epsilon_r(\omega)]$ 与 $-2\epsilon_0$ 匹配时, 消光度最大. 这与 SPR 产生条件的理论计算一致^[15].

对不同粒径 Au 阵列进行模拟, 得到结果如图 6 所示. 对于同一高度不同粒径的 Au 阵列而言, 随着粒径增大, 吸收峰发生红移. 但理论模拟吸收峰位置与实验结果有部分偏差, 这是由于 Mie 理论^[5,16] 研究的是适用于球形颗粒, 粒径增大时同时使得 Au 颗粒的高度和横向尺寸增加, 而实验中在

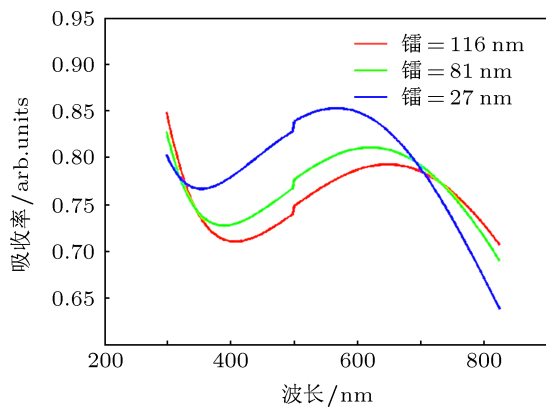


图6 Matlab 模拟 Au 纳米阵列吸光谱

确定厚度的情况下增大粒径, 因此造成模拟结果与实验结果存在偏差, 这是传统 Mie 理论的局限

性. 但模拟图仍可反映出共振峰随粒径增大而红移的现象, 粒径越大, 共振越不明显, 共振峰宽化也越严重.

5 结论

本次实验中, 我们利用漂移法, 排列出不同粒径的均匀周期密排掩模板, 并采用磁控溅射技术沉积金薄膜, 得到不同粒径的周期性排列的三角形棱台金颗粒阵列. 通过测试其光吸收特性, 观察到 SPR 峰随粒径增大发生红移, 随 Au 纳米颗粒高度增加发生蓝移, 这与由理论公式计算结果和文献报道的结果一致.

- [1] Stern E A, Ferrell R A 1960 *Phys. Rev.* **120** 130
- [2] Zhang S X, Gao S Y, Yang S X, Zhang H 2008 *Chemical Bulletin* **8** 601 (in Chinese) [张树霞, 高书燕, 杨恕霞, 张洪 2008 化学通报 **8** 601]
- [3] Haynes C L, Van Duyne R P 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 5599
- [4] Zhong Z Y, Liu S, Zhao W D, Li M J, Zhang H W 2005 *J. Funct. Mater.* **36** 1312 (in Chinese) [钟智勇, 刘爽, 赵文多, 李敏姬, 张怀武 2005 功能材料 **36** 1312]
- [5] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [6] Gans R 1915 *Physik* **47** 270
- [7] Purcell E M, Pennypacker G R 1973 *Astrophys. J* **186** 705
- [8] Novotny L, Pohl D W, Hecht B 1995 *Opt. Lett.* **20** 970
- [9] Kottmann J P, Martin O J F, Smith E R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 1
- [10] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王凯, 杨光, 龙华, 李玉华, 戴能利, 陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]
- [11] Gao T R, Chen Z Y, Peng Y, Li F S 2002 *Chin. Phys.* **11** 1307
- [12] Zhao J, Anatoliy, Pinchuk. O 2008 *American Chemical Society* **41** 12
- [13] Lucarelli A, Lupi S, Calvani P, Maselli P <http://arXiv:cond-mat/0106402v2> [2013-2-4]
- [14] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **12** 4370
- [15] Galina N, Raman K 2006 *Opt. Lett.* **14** 2118
- [16] Christian Mätzler 2002 *Ph.D. Dissertation* (Bern: University of Bern.)

Fabrication of ordered Au nanoparticles array and its optical absorption properties*

Li Rao Zhu Ya-Bin[†] Di Yue Liu Dong-Xue Li Bing Zhong Wei

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 19 April 2013; revised manuscript received 29 June 2013)

Abstract

Three kinds of polystyrene spheres with different sizes were fabricated on glasses by drifting method of nanosphere lithography. Au thin films with various thicknesses were prepared by magnetron sputtering under controlled deposition time. Triangle-shaped Au nanoparticles array in three different heights after removing the PS template were observed using scanning electron microscopy. The absorption characteristics of all samples were measured by ultraviolet-visible spectrophotometer. Surface plasmon resonance peak was seen to shift to the longer wavelength with increasing diameter of Au nanoparticles. And the surface plasmon resonance peak was shifted to the shorter wavelength with increasing height of Au nanoparticles. Based on Mie theory, we simulated the extinction properties, which vary with the diameter of Au nanoparticles, using Matlab software. The conclusion is in accordance with our experimental results.

Keywords: nanosphere lithography, Au nanoparticles array, plasmon resonance

PACS: 81.07.-b, 02.60.-x

DOI: 10.7498/aps.62.198101

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2009JBM098), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2113050).

[†] Corresponding author. E-mail: ybzhu@bjtu.edu.cn