

铝基银纳米阵列制备及其紫外-可见-近红外光吸收特性

梁玲玲 赵艳 冯超

Fabrication and ultraviolet-visible-near infrared absorption properties of silver nano arrays based on aluminum

Liang Ling-Ling Zhao Yan Feng Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 065201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191522

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191522>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于双表面等离子激元吸收的纳米光刻

Nanolithography based on two-surface-plasmon-polariton-absorption

物理学报. 2017, 66(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.148101>

Al纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

基于磁激元效应的石墨烯-金属纳米结构近红外吸收研究

Near-infrared absorption of graphene-metal nanostructure based on magnetic polaritons

物理学报. 2018, 67(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180196>

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array

物理学报. 2018, 67(19): 197302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650>

介电常数近零模式与表面等离子激元模式耦合实现宽带光吸收

Broadband absorption caused by coupling of epsilon-near-zero mode with plasmon mode

物理学报. 2018, 67(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181106>

铝基银纳米阵列制备及其紫外-可见-近红外光吸收特性*

梁玲玲¹⁾³⁾⁴⁾ 赵艳¹⁾³⁾⁴⁾† 冯超^{2)‡}

1) (北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

2) (北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

3) (跨尺度激光成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124)

4) (北京市激光应用技术工程技术研究中心, 北京 100124)

(2019年11月2日收到; 2020年1月3日收到修改稿)

基于阳极氧化铝模板, 采用真空蒸镀技术, 制备了高度有序的周期性银纳米球阵列. 阵列几何结构参数调控实验发现, 通过控制蒸镀厚度, 可实现对阵列中银纳米球尺寸(直径)和间距的有效调控, 进而有效实现对紫外-可见-近红外各波段吸收峰位和峰宽的调制. 吸收光谱测试显示, 该纳米阵列在紫外、可见和近红外波段都具有明显的电磁波吸收特性. 时域有限差分理论模拟结合实验分析不同波段光吸收特性的物理机制, 紫外超窄强吸收为银、铝介电环境非对称诱发的法诺共振, 可见波段吸收源自于银纳米粒子局域表面等离子体共振, 近红外波段强吸收为银纳米球阵列表面晶格共振所激发.

关键词: 局域表面等离子体激元, 纳米阵列, 阳极氧化铝, 吸收峰位**PACS:** 52.40.-w, 81.05.Bx, 61.46.-w, 81.16.Rf**DOI:** 10.7498/aps.69.20191522

1 引言

贵金属纳米材料(Ag, Au等)具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应^[1], 展现出与宏观块材截然不同的理化特性, 在光电学、电子学、磁学、化学等领域表现出特殊的性能^[2]. 贵金属纳米阵列更是因周期性结构排布诱发的独特局域表面等离子激元共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)特性而备受关注, 例如纳米环、纳米圆盘阵列, 都被用来激发纳米结构中的强耦合, 在光谱上具体表现为特定波数位置的强烈光吸收^[3-5]. 目前, 基于LSPR的研究和应用已经广泛拓展至传感^[6,7]、催

化^[8,9]、检测^[10]、荧光成像^[11]、生物医学^[12,13]、太阳能电池^[14]、表面增强拉曼散射^[15]等众多领域.

目前, 国内外关于LSPR调制的研究大部分局限于单个光学波段紫外(ultraviolet, UV)/可见(visible, Vis)/近红外(near-infrared, NIR)或2个相邻波段(UV-Vis/Vis-NIR)范围内. Zhan等^[16]利用纳米压印和超薄氧化铝技术结合的方法制备Ag纳米颗粒阵列, 在UV-vis-NIR波段范围内获得3个共振峰, 探究纳米粒子高度对SPR特性影响. Ji等^[17]采用磁控溅射法在AAO模板上制备Ag纳米颗粒, 在UV-Vis波段范围内获得2个共振峰, 探究介电环境对LSPR吸收特性的影响. King等^[18]通过电子束蒸发法制备Al纳米团簇, 在UV-vis波段范围内获得2个共振峰, 探究纳米

* 国家自然科学基金(批准号: 51475014)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fengchaoholy@bjut.edu.cn

团簇几何结构及颗粒尺寸对光学特性影响. Zhan 等^[19]利用 AAO 模板和超薄氧化铝技术结合的方法获得图案化的纳米孔, 通过电子束蒸发法制备 Ag 纳米颗粒阵列, 在 UV-Vis 波段范围内获得 2 个共振峰, 探究退火温度对光学特性的影响. Minamimoto 等^[20]通过电子束光刻法在 ITO 衬底上制备 Au 晶格结构, 在 Vis 波段内测得 1 个共振峰, 探究不同参数对光学特性的影响. Zhang 等^[21]提出透明导电氧化物/半导体/金属纳米线阵列结构, 在 NIR 波段范围内测得 1 个共振峰, 探究阵列周期及纳米线半径对 LSPR 吸收参数的影响. González-Rubio 等^[22]通过种子生长法制备 Au 纳米棒胶体, 在 NIR 波段范围测得 1 个共振峰, 探究金纳米棒长径比对峰宽的影响. 对于在 UV-vis-NIR 三个波段均可实现 LSPR 激发和调制材料的研究却鲜有报道.

本文基于阳极氧化法制备铝基纳米碗阵列模板, 利用真空蒸镀技术将 Ag 纳米颗粒沉积于纳米碗阵列中, 从而制得铝基银纳米阵列结构. 基于此结构, 通过改变阵列颗粒尺寸、形貌、间距等几何参数, 实现铝基银纳米阵列 LSPR 吸收特性的调制研究. 结合时域有限差分 (finite-difference time-domain, FDTD) 理论模拟, 分析讨论铝基银纳米阵列的光吸收特性的物理机制及调制规律.

2 实验

2.1 Ag 纳米球阵列的制备

周期性纳米球阵列结构的前期准备工作为阳

极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 纳米碗阵列制备, 如图 1(a)—(c) 所示. 将清洁的高纯铝片 (纯度 99.99%) 在马弗炉中 400—600 °C 的温度下退火 4—6 h; 退火后将铝片在丙酮溶液中超声清洗 5 min; 清洗后, 高纯铝片作为阳极, 铂片作为阴极, 置于冰水浴环境的抛光液 (高氯酸:乙醇体积比 = 1:4) 中, 在 18 V 的直流稳恒电压下进行电化学抛光 2—3 min, 如图 1(a) 所示; 将电化学抛光后的高纯铝片作为阳极, 铂片作为阴极, 置于 0.4 mol/L 草酸溶液中, 在 40 V 直流稳恒电压下进行一次阳极氧化 2—3 h (整个氧化过程需在配有磁力搅拌的冰水浴环境中进行), 得到 AAO 纳米管阵列, 如图 1(b) 所示; 在纳米管阵列生长过程中, 可通过电解液、氧化电压、氧化时间等参数来控制铝基纳米碗尺寸及有序性. 在 60—70 °C 的水浴环境中对一次阳极氧化后的 AAO 纳米管阵列进行去氧化层处理 (去氧化层腐蚀液为铬酸 1.8 wt.%、磷酸 6 wt.% 混合溶液). 图 1(c) 为洗涤和干燥后孔心距为 100—105 nm 的 AAO 纳米碗阵列模板.

利用真空蒸镀技术将 Ag 沉积在 AAO 纳米碗阵列中, 进而制得 Ag 纳米球阵列. 实验装置如图 2 所示, 由 LN-1004A 型多源金属气相沉积系统和 STM-2XM 膜厚仪构成. 实验过程中, 可通过膜厚仪检测镀银厚度, 实现对银纳米球阵列尺寸和间距的有效调控 (图 1(d)—(e)). 利用玻璃、硅、高纯铝代替 AAO 纳米碗阵列, 制备普通 Ag 层作为对照, 与银纳米阵列制备过程实验参数严格保持一致.

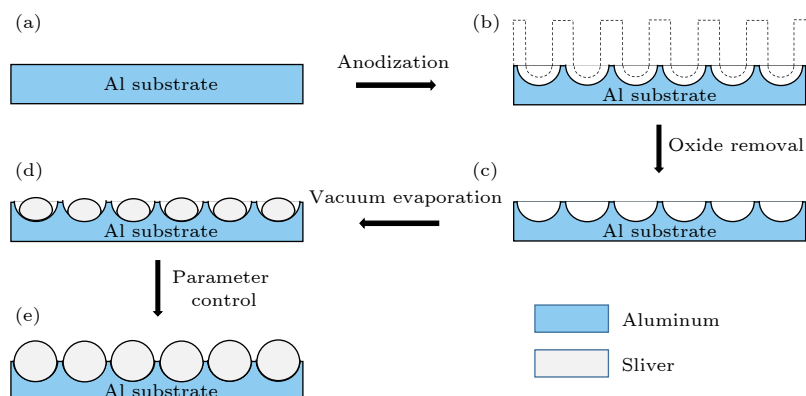


图 1 AAO 纳米碗阵列和 Ag 纳米球阵列制备过程示意图 (a) 高纯铝片; (b) AAO 纳米管阵列; (c) AAO 纳米碗阵列; (d) Ag 纳米颗粒; (e) Ag 纳米球阵列

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation procedure for fabricating patterned aluminum templates and Ag nanosphere arrays: (a) Purity aluminum; (b) AAO nanotube arrays after the first anodization; (c) AAO nanobowl arrays after the removal of the porous alumina layer; (d) Ag nanoparticles; (e) Ag nanosphere arrays.

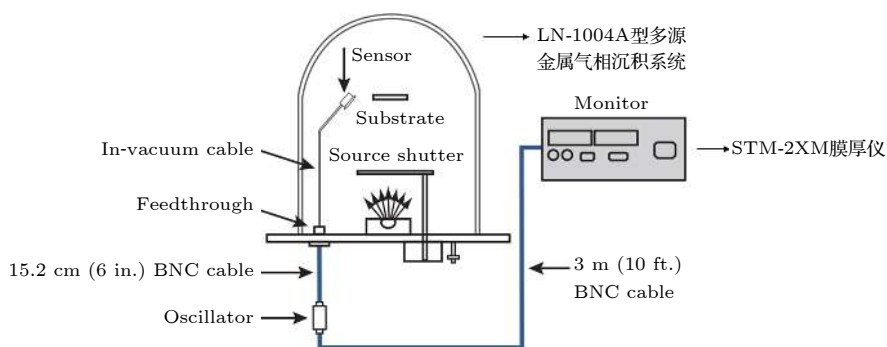


图 2 真空蒸镀实验仪器示意图

Fig. 2. Schematic diagram of vacuum evaporation apparatus.

2.2 表征

通过场发射扫描电子显微镜 (SEM-美国 FEI 公司的 FEI QUANTA FEG 650) 观察阵列形貌, 紫外-可见-近红外分光光度计 (岛津 UV-3600) 测试一系列不同几何参数的纳米球阵列及对照样品的吸收光谱, 测试期间, 实验条件设置严格保持一致.

2.3 模型建立与仿真

本文采用的仿真软件是 Lumerical 公司开发的 FDTD Solutions, 它是一种用于数值求解 Maxwell 方程的模拟计算方法. 模型建立如图 3 所示, 从 FDTD Solutions 软件材料数据库中选择 Al 作为衬底, 衬底上放置 Ag 并设置为球形, Ag 和 Al 介电常数取自 Palik^[23]. 定义任意相邻纳米球的球心距为 100 nm, 网格区域划分为 1 nm, 网格划分精度为 5. 选用的光源是波长范围为 300—1300 nm 的平面波, 入射光从 z 轴反方向垂直射入, 覆盖整个模拟空间区域. 反射谱监视器放在光源上方, 透射谱监视器放在纳米碗下表面处. x 轴和 y 轴方向选用的是周期性边界条件, 在 z 轴方向选用的是完全匹配层 (perfectly matched layers, PML) 条件. 在 x - y - z 轴选取一个 $100 \text{ nm} \times 173.205 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 的仿真区域作为最小单元, 同纳米球中心重合, 其中心坐标为 $(0, 0, 0)$. z 轴的仿真区域覆盖整个监视器、光源、几何结构所构成的范围 (吸收光谱被定义为 $A = 1 - R - T$, 其中 R 和 T 分别对应铝基纳米阵列的反射率和透射率). 对应实验测得数据, 在不同模型中, 分别设定纳米球直径为 74, 78, 83, 86, 88, 90, 92 和 94 nm 模拟吸收光谱.

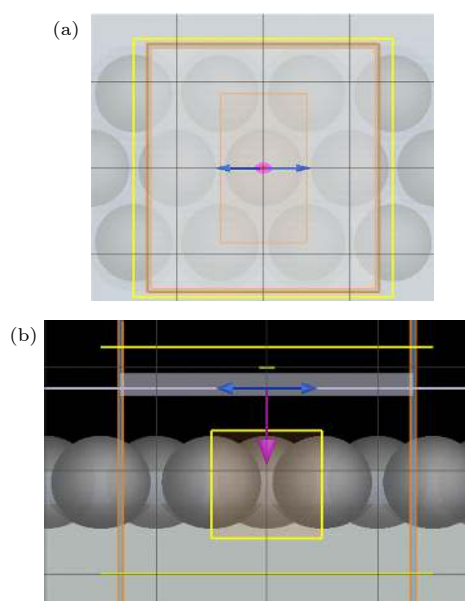


图 3 FDTD Solutions 仿真模型 (a) x - y 视图; (b) x - z 视图
Fig. 3. View of simulation model in FDTD Solution (a) x - y ; (b) x - z .

3 结果与讨论

如图 4(a) 是去氧化层的 AAO 纳米碗阵列 SEM 图 (对应示意 图 1(c)). 从图 4(a) 可看出, 纳米碗呈初基六方点阵结构周期性排布, 其孔心距约为 100 nm, 壁厚约为 10 nm. 图 4(b) 是铝基 Ag 纳米球周期性阵列 SEM 图 (对应示意 图 1(e)). SEM 图表明, 基于纳米碗模板, 利用真空蒸镀技术制备纳米球阵列是一种比较有效的技术手段, 阵列大面积高度有序, 纳米颗粒均匀分布且单分散性良好, 两个 Ag 纳米颗粒球心距也为 100 nm, 有效实现了 Ag 纳米粒子的阵列化周期性排布.

图 4(b) 中 Ag 纳米球的形成过程: 在真空蒸镀过程中, Ag 气态粒子以基本无碰撞的直线运动到

每一个纳米碗中心孔内,一部分粒子被反射,另一部分吸附在表面并发生扩散,沉积原子之间产生二维碰撞,形成团簇,有的可能在表面发生短暂停留后又蒸发,粒子团簇不断地与扩散粒子相碰撞,或吸附或放出,以此反复,当聚集的粒子数超过某一临界值时变为稳定的核,从而逐渐长大形成 Ag 纳米球^[24].

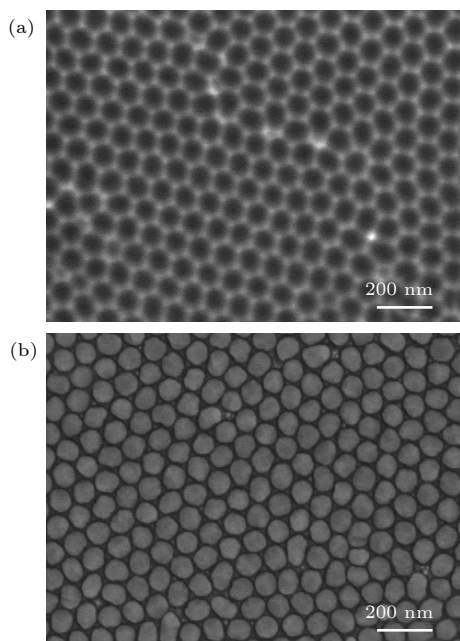


图 4 (a) AAO 纳米碗阵列 SEM 图; (b) Ag 纳米球周期性阵列 SEM 图

Fig. 4. SEM images of the (a) AAO nanobowl arrays and (b) periodic arrays of Ag nanospheres.

贵金属纳米阵列结构的光学特性对颗粒尺寸、形貌、间距、材料及周围介电环境等因素十分敏感^[16,25,26]. 本文通过控制银的蒸镀厚度有效调控纳米球阵列的颗粒直径,图 5(a)—(j) 所示为一系列不同尺寸 Ag 纳米球阵列的 SEM 图. 利用 Image J 软件对银纳米粒子的直径进行测量,对 105 个数据统计分析,并进行高斯拟合求得平均值及误差范围,图 5(i)—(x) 为粒径分布直方图,直方图间接反映了周期性阵列中银纳米粒子尺寸的均匀程度. 图 5(a) 和图 5(b) 表明,纳米颗粒类似 AAO 模板六角晶胞的形状,据报道,这种表面微观结构由电化学动力学导致^[27],由对应粒径直方图图 5(i) 和图 5(ii) 可知粒子平均直径分别为 73.5 和 78.2 nm. 如图 5(c)—(f) 所示,随着镀银厚度的增加,粒子大小也逐渐增大,并且粒径分布区间越来越相对集中,说明周期性阵列粒子均一化程度逐渐变高,阵

列结构趋于高度有序化,平均粒径从 83.2 nm 增加至 90.1 nm,如图 5(iii)—(vi) 所示. 图 5(g)—(j) 表明,当 Ag 纳米粒子直径达到 91.3 nm 时,阵列局部开始出现颗粒粘连,周期性阵列结构遭到破坏,图 5(vii)—(x) 可看出粒径分布区间跨度变大. 当颗粒直径大于 94.2 nm (镀银厚度 > 16.7 nm) 时,如图 5(k)—(n) 所示,阵列中的 Ag 纳米粒子大面积粘连,周期性阵列结构完全被破坏.

图 6(a) 为不同粒径 Ag 纳米球阵列 UV-vis-NIR 吸收光谱. 从图 6(a) 可以看出,不同阵列在 UV-vis-NIR 波段均表现出明显的电磁波吸收特性,颗粒尺寸对于不同波段变化机制有所不同. 图 6(b) 为不同衬底制备 Ag 复合结构 UV-vis-NIR 吸收光谱,对照组实验参数与银纳米阵列制备参数严格保持一致. Ag-AAO (黑色) 曲线为粒径 $D = 90.1$ nm 的银纳米球阵列. 从图 6(b) 可以看出,在 UV 波段内,衬底为退火铝片和 AAO 模板的银复合结构吸收峰均为 $\lambda = 302$ nm,而硅衬底银复合结构吸收峰为 $\lambda = 255$ nm,玻璃衬底银复合结构吸收峰为 $\lambda = 313$ nm,这四种结构均出现与洛伦兹线型迥异的非对称光谱线型. 对比不同衬底,硅和玻璃为衬底时,共振吸收峰强度较弱,而当铝为衬底时,吸收峰明显增强,这是由于银与衬底相互作用时产生感应电荷的大小与衬底的介电常数有关^[28]. 吸收光谱中四种结构在约 370 nm 处的吸收峰为 Ag 的特征峰,这归因于 Ag 的带间跃迁. 在 Vis 和 NIR 波段内,相比衬底为硅和玻璃时,AAO 模板制备的银纳米球阵列出现 2 个特有的吸收峰,475 nm 处的吸收峰相对较弱,1002 nm 处的吸收峰强而窄,这可能与阵列结构的 LSPR 及周期性有关,结合 FDTD 理论模拟,下面将分段讨论阵列光学特性受尺寸调控的变化规律及不同波段共振峰的物理机制.

图 7(a) 为 UV-Vis 波段不同粒径 Ag 纳米球阵列实验测得吸收光谱. Fano 共振现象的产生源于原子系统中一个离散的激发态能级和一个连续的激发态能级相互叠加,两个激发态之间发生量子干涉,在特定的光频段出现零吸收现象,从而使原子系统的光谱呈非对称线型. 在等离激元纳米结构中, Fano 共振的激发需要构造出一个提供宽谱的超辐射模式 (明模) 和一个提供窄谱的亚辐射模式 (暗模)^[29,30]. 紫外波段范围内: 约 300 nm 处的非对称线形是由于衬底引入导致结构对称性破坏,铝与

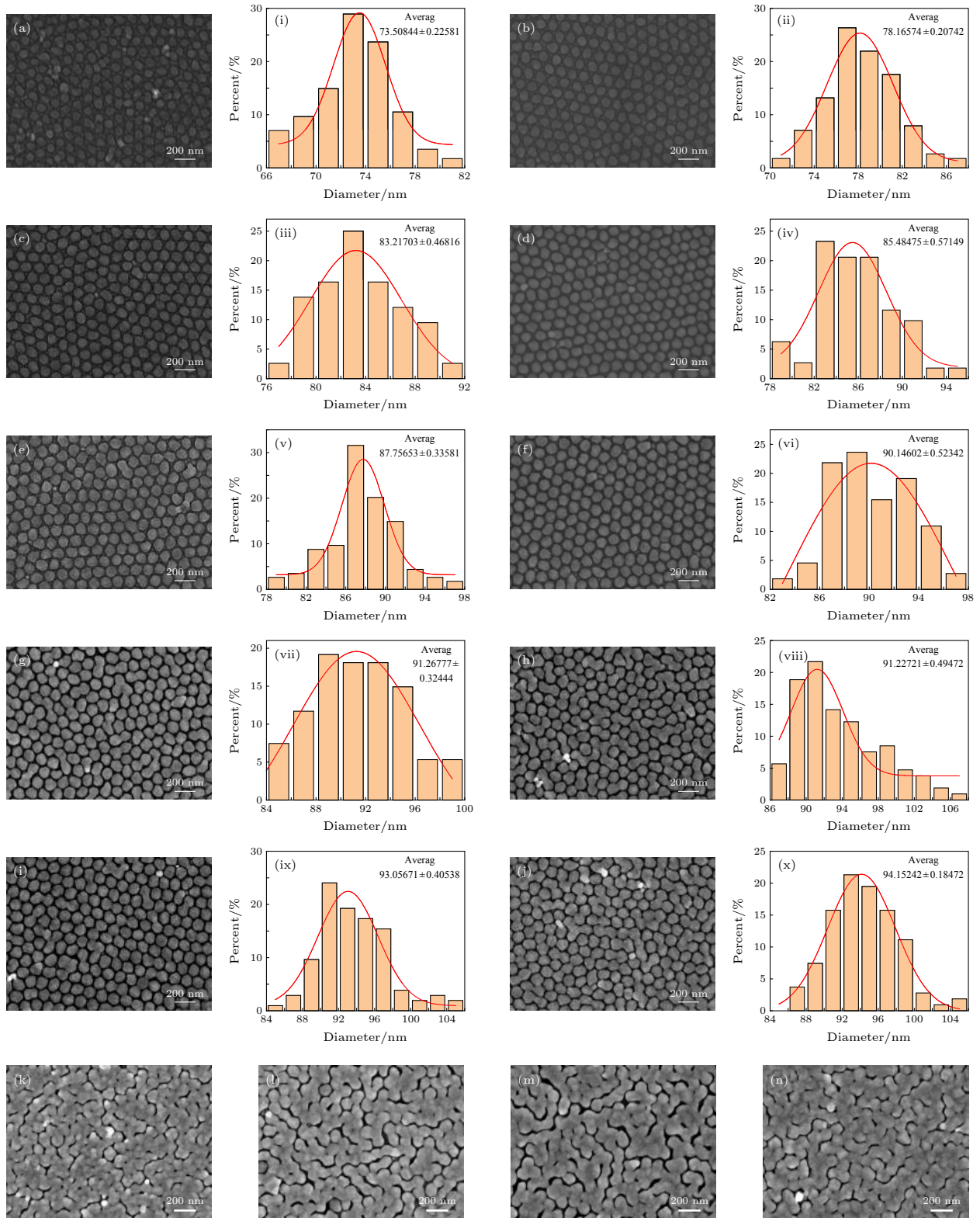


图 5 不同粒径 (D) Ag 纳米球周期性阵列/不同厚度 (T) Ag 膜的 SEM 图 (a)—(n) 及相应的粒径分布直方图 (i)—(x) (a) $D = 73.5$ nm; (b) $D = 78.2$ nm; (c) $D = 83.2$ nm; (d) $D = 85.5$ nm; (e) $D = 87.7$ nm; (f) $D = 90.1$ nm; (g) $D = 91.3$ nm; (h) $D = 91.7$ nm; (i) $D = 93.1$ nm; (j) $D = 94.2$ nm; (k) $T = 17.5$; (l) $T = 18.2$ nm; (m) $T = 19.0$ nm; (n) $T = 19.7$ nm

Fig. 5. (a)–(n) SEM images of Ag nanosphere arrays/Ag film and (i)–(x) their related size distribution histograms: (a) $D = 73.5$ nm; (b) $D = 78.2$ nm; (c) $D = 83.2$ nm; (d) $D = 85.5$ nm; (e) $D = 87.7$ nm; (f) $D = 90.1$ nm; (g) $D = 91.3$ nm; (h) $D = 91.7$ nm; (i) $D = 93.1$ nm; (j) $D = 94.2$ nm; (k) $T = 17.5$ nm; (l) $T = 18.2$ nm; (m) $T = 19.0$ nm; (n) $T = 19.7$ nm.

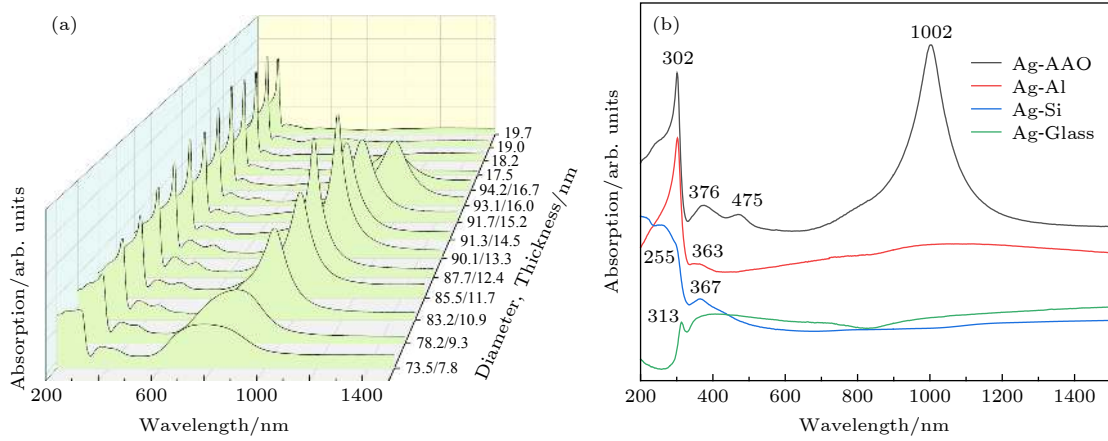


图 6 (a) 沉积在 AAO 纳米碗上不同粒径 Ag 纳米球阵列 UV-vis-NIR 实验所得吸收光谱; (b) 不同衬底制备的银复合结构的吸收光谱

Fig. 6. Experimental UV-vis-NIR absorption spectra of (a) Ag nanosphere arrays deposited on AAO-nanobowl with different sizes; (b) silver composite structure fabricated on different substrates.

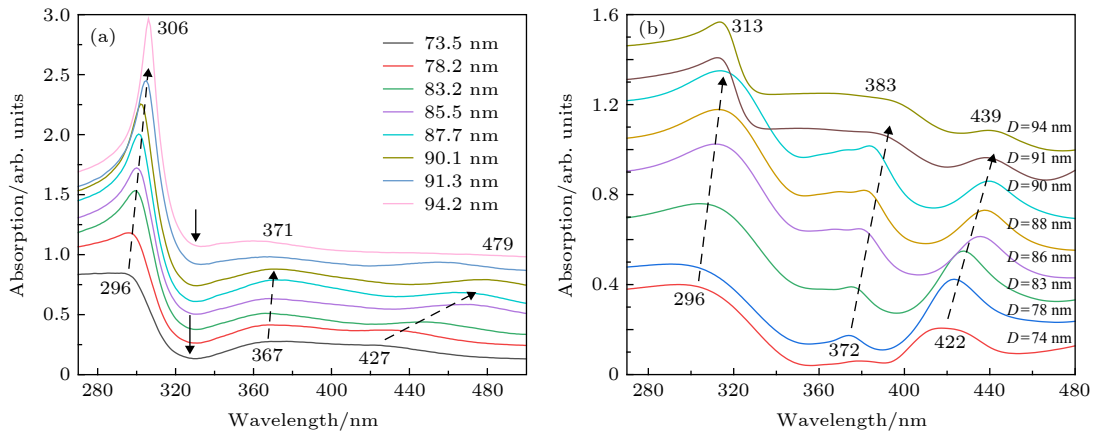


图 7 (a) UV-Vis 波段不同粒径 Ag 纳米球阵列实验所得吸收光谱和 (b) FDTD 模拟吸收光谱

Fig. 7. UV-Vis absorption spectra of Ag nanosphere arrays with different sizes: (a) Experimental results; (b) FDTD simulation results.

金属银纳米球相互作用产生键合与反键合的等离激元杂化模式, 相互干涉产生 Fano 共振^[31–33]. Fano 共振中暗模式是通过与连续体的耦合而激发的.

$$\sigma_a(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega^2 - \omega_a^2}{2W_a\omega_a} + q\right)^2 + b}{\left(\frac{\omega^2 - \omega_a^2}{2W_a\omega_a}\right)^2 + 1}, \quad (1)$$

其中 b 源于固有损耗的阻尼; q 为 Fano 共振的不对称参数; ω_a , W_a 分别为暗模式的共振频率及半高宽. 亮模式的共振强度遵循频率 ω 的对称洛伦兹线形函数:

$$\sigma_s(\omega) = \frac{a^2}{\left(\frac{\omega^2 - \omega_s^2}{2W_s\omega_s}\right)^2 + 1}, \quad (2)$$

其中 a 为共振振幅; ω_s , W_s 分别为亮模式的共振频率及半高宽. 整个共振散射截面为不对称共振 (SR) σ_s 与对称共振 (AR) σ_a 的乘积^[34,35]:

$$\sigma_t(\omega) = \sigma_s(\omega) \sigma_a(\omega). \quad (3)$$

本文采用 (3) 式对颗粒尺寸为 90.1 nm 的实验数据进行拟合, 在 Origin 软件中进行自定义函数, 定义 7 个参量 a , b , q , W_a , ω_a , W_s , ω_s , 将方程导入后进行拟合, 结果如图 8(a) 所示, 可以看出拟合结果和实验数据一致. 当粒子直径从 73.5 nm 增加到 94.2 nm 时, 共振峰从 296 nm 红移至 306 nm, 红移的大小取决于颗粒与衬底的接触面积^[36], 且吸收峰的低谷会逐渐变深且峰宽变窄.

Vis 波段范围内: 一般来说, 随着粒子尺寸的增大, 颗粒相互靠近, 粒子内部场发生相位延迟, 由于纳米团簇中相邻纳米颗粒之间的近场耦合,

在单粒子的 LSPR 能量处可以激发产生更高更强的等离子体模^[37]. 利用 FDTD Solution 软件计算了直径为 90 nm, 间距为 10 nm 的 Ag 纳米球阵列在 437 nm 激发波长下, $x-y$ 平面 ($z = 0$) 的极化电场分布, 如图 8(b) 所示, 其中电场的模 $|E|$ 用入射平面波电场的模 $|E_0|$ 作归一化. 在共振波长下, 极化电场被局域在相邻 Ag 纳米球缝隙之间, 说明存在强烈的耦合作用, 证实了 427 nm 处出现的吸收峰为银纳米球阵列的 LSPR 激发引起的多极模式. 随着颗粒尺寸增大时, 共振峰位红移至 479 nm, 峰强开始逐渐增加. 发生红移的原因是: 纳米球表面极化电子增加, 从而使得颗粒之间吸引力增大, 加剧了表面电荷耦合作用^[38,39]. 当粒子直径大于 90.1 nm 后开始减弱, 阵列结构无法形成时, 该共振峰消失 (图 6(a)). 图 7(b) 为 UV-Vis 波段 FDTD

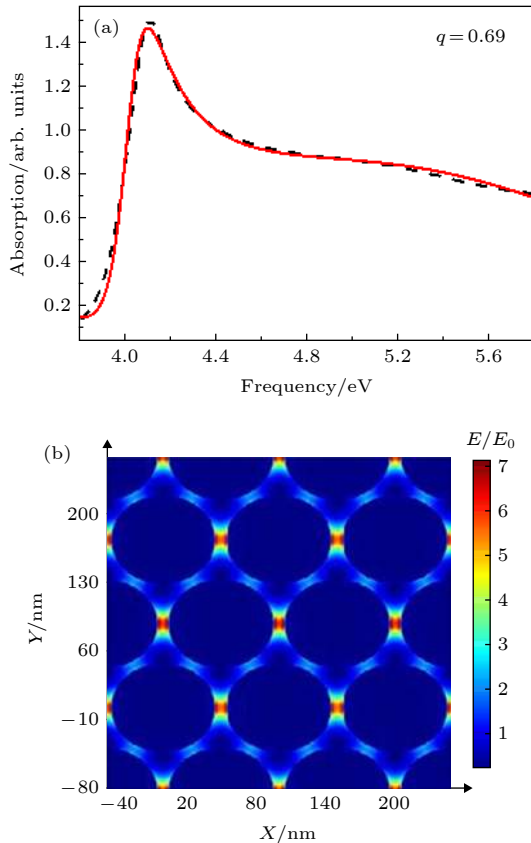


图 8 (a) 紫外波段 Ag 纳米颗粒实验测得吸收光谱 (黑色虚线), 以及根据 (3) 式拟合得到的吸收光谱 (红色); (b) Ag 纳米球阵列在 437 nm 波长下 $x-y$ 平面 ($z = 0$) 的极化电场分布

Fig. 8. (a) UV absorption spectra of Ag nanosphere arrays (black dashed line is experimental results; red line corresponds to σ_t obtained by fitting the Eq. (3)); (b) polarized field distributions on the $x-y$ plane ($z = 0$) of the Ag nanosphere array excited 437 nm.

理论模拟吸收光谱, 可以看出, UV-Vis 波段出现的吸收峰与实验结果具有相一致的 LSPR 激发及调制规律. 因为多级模式对纳米结构的均匀性分布, 排序很敏感, 而计算中假设了粒子是完美的球体, 与实验制备的 Ag 纳米球阵列存在一定偏差, 所以计算结果与实验结果不完全重叠是合理的.

如图 9(a) 所示, 近红外波段范围内, 沉积颗粒直径为 73.5 nm 时, 约 782 nm 处清晰检测到共振峰. 据报道, 在金属纳米颗粒 (晶格结构) 光栅中, 由于光学远场的相互作用, 来自一个粒子的散射光被邻近的纳米颗粒吸收, 从而激发等离子体, 导致从辐射到消失的转变. 通过抑制辐射损耗, 晶格结构中的强耦合纳米粒子表现出窄线宽的表面晶格共振模式, 这种现象通常在瑞利异常附近观测到^[20,40]. 随着颗粒直径逐渐增加至 90.1 nm, 阵列有序性逐渐提高, 共振峰位发生红移, 峰值增大并达到最强, 且伴随峰宽变窄. 此后, 颗粒直径继续增加至 94.2 nm 时, 峰位继续红移至 1107 nm 处,

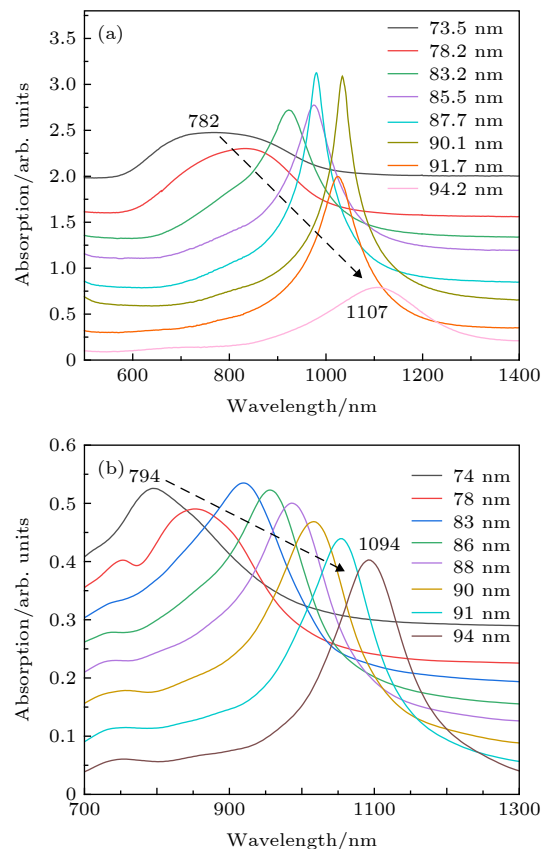


图 9 (a) NIR 波段不同粒径 Ag 纳米球阵列实验所得吸收光谱和 (b) FDTD 理论模拟吸收光谱

Fig. 9. NIR absorption spectra of Ag nanosphere arrays with different sizes: (a) Experimental results; (b) FDTD simulation results.

但峰值强度开始被抑制且峰宽逐渐展宽,这是由于 Ag 纳米颗粒直径达到 91.3 nm 之后开始发生粘连,阵列周期性减弱且粒子均一化程度降低所导致(如图 5(g)—(j) 所示). 当颗粒尺寸大于 94.2 nm 时,镀银厚度为 17.5—19.7 nm 时,周期性阵列结构无法形成(如图 5(k)—(n) 所示),共振峰消失. 计算散射截面获得的表面等离子体共振峰随颗粒尺寸变大,从 794 nm 红移至 1094 nm,与实验吸收光谱峰值及调制规律相似,证明实验的准确性,如图 9(b) 所示. 由于模拟模型趋于理想状态并不会发生颗粒粘连,所以没有出现峰值减弱的现象.

4 结 论

综上所述,基于 AAO 模板,采用真空蒸镀的方式,制备了高度有序的铝基 Ag 纳米球阵列. 通过对阵列中颗粒尺寸的规律调控,实现在 UV-vis-NIR 三波段对于 LSPR 吸收特性的有效调制. 通过测试表征发现,该纳米阵列在 UV-vis-NIR 波段都具有明显的电磁波吸收特性. Ag 纳米球阵列在紫外波段 296—306 nm 范围内出现的超窄强吸收峰,为银、铝介电环境非对称诱发的 Fano 共振,随颗粒尺寸的增加,伴随着共振峰红移和峰宽变窄效应;可见波段 427—479 nm 吸收峰源自于银纳米粒子局域表面等离子体共振,颗粒尺寸增大,共振峰发生红移,峰强先增加后减小;近红外波段 782—1107 nm 的强吸收为银纳米球阵列表面晶格共振所激发,颗粒尺寸增加时,共振峰发生红移且峰宽逐渐变窄,后因阵列均一化程度降低导致加宽,峰强先增加后减弱. 通过 FDTD 理论模拟表明,理论与实验结果调制规律一致. 研究成果可望用于吸收峰位和峰宽连续可调谐技术相关应用中.

参考文献

- [1] Wang S Q, Xu L P, Wen Y Q, Du H W, Wang S T, Zhang X J 2013 *Nanoscale* **5** 4284
- [2] Shipway A N, Katz E, Willner I 2000 *ChemPhysChem* **1** 18
- [3] Prakash J, Harris R A, Swart H C 2016 *Int. Rev. Phys. Chem.* **35** 353
- [4] Fuku K, Hayashi R, Takakura S, Kamegawa T, Mori K, Yamashita H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 7446
- [5] Yan B, Yang X X, Fang J Y, Huang Y D, Qin H, Qin S Q 2015 *Chin. Phys. B* **24** 15203
- [6] Zhang Z, Liu Q, Qi Z M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 060703 (in Chinese) [张喆, 柳倩, 祁志美 2013 物理学报 **62** 060703]

- [7] Offermans P, Schaafsma M C, Rodriguez S R K, Zhang Y C, Crego-Calama M, Brongersma S H, Rivas J G 2015 *ACS Nano* **5** 5151
- [8] Ren K, Yin P, Zhou Y, Cao X, Dong C, Cui L, Liu H, Du X 2017 *Small* **13** 1700867
- [9] Mi Y, Wen L Y, Xu R, Wang Z J, Cao D W, Fang Y G, Lei Y 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501496
- [10] Ye S, Wang X, Hou Y D, Zhang Z Y, Du J L 2014 *Acta Phys. Sin.* **65** 087802 (in Chinese) [叶松, 王向贤, 侯宜栋, 张志友, 杜惊雷 2014 物理学报 **65** 087802]
- [11] Zhang J, Dong L, Yu S H 2015 *Sci. Bull.* **60** 785
- [12] Khan Y, Li A R, Chang L, Li L D 2018 *Sens. Actuator, B* **255** 1298
- [13] Xiong B, Zhou R, Hao J R, Jia Y H, He Y, Yeung E S 2013 *Nat. Commun.* **4** 1708
- [14] Jung H Y, Yeo I S, Kim T U, Ki H C, Gu H B 2018 *Appl. Surf. Sci.* **432** 266
- [15] Wu K, Li T, Schmidt M S, Rindzevicius T, Boisen A, Ndoni S 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704818
- [16] Zhan Z B, Xu R, Mi Y, Zhao H P, Lei Y 2015 *ACS Nano* **9** 4583
- [17] Ji N, Ruan W D, Li Z S, Wang C X, Yang Z, Zhao B 2013 *J. Raman Spectrosc.* **44** 1
- [18] King N S, Liu L F, Yang X, Cerjan B, Everitt H O, Nordlander P, Halas N J 2015 *ACS Nano* **9** 10628
- [19] Zhan Z B, Xu R, Zheng X Z, Fu Q, Wu M H, Lei Y 2016 *Nanotechnol.* **27** 445301
- [20] Minamimoto H, Oikawa S, Hayashi T, Shibasaki A, Li X W, Murakoshi K 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14162
- [21] Zhang C, Wu K, Ling B, Li X F 2016 *J. Photonics Energy* **6** 042502
- [22] González-Rubio G, Díaz-Núñez P, Rivera A, Prada A, Tardajos G, González-Izquierdo J, Bañares L, Llombart P, Macdowell L G, Palafox M A, Liz-Marzán L M, Peña-Rodríguez O, Guerrero-Martínez A 2017 *Science* **358** 640
- [23] Wang L C, Liu Z Q, Yi X Y, Zhang Y Y, Li H J, Li G M, Wang G H 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 1685
- [24] Gromov D G, Pavlova L M, Savitsky A I, Trifonov A Y 2015 *Appl. Phys. A* **118** 1297
- [25] Liu Z H, Ye J 2016 *Nanoscale* **8** 17665
- [26] Marimuthu A, Zhang J W, Linic S 2013 *Science* **339** 1590
- [27] Ji N, Ruan W D, Wang C X, Lu C, Zhao B 2009 *Langmuir* **25** 11869
- [28] Zhang S P, Bao K, Halas N J, Xu H X, Nordlander P 2011 *Nano Lett.* **11** 1657
- [29] Qu W, Li J 2017 *New Technol. New Process* **5** 15 (in Chinese) [屈炜, 李静 2017 新技术新工艺 **5** 15]
- [30] Zhan Y H, Lei D Y, Li X F, Maier S A 2014 *Nanoscale* **6** 4705
- [31] Zhang J, Mu K J, Wang J X, Fan C Z, Liang E J 2017 *J. Light Scatt.* **29** 1007 (in Chinese) [张佳, 牧凯军, 王俊俏, 范春珍, 梁二军 2017 光散射学报 **29** 1007]
- [32] Knight M W, Wu Y P, Lassiter J B, Nordlander P, Halas N J 2009 *Nano Lett.* **9** 2188
- [33] Wu Y P, Nordlander P 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 7302
- [34] Benjamin G, Olivier Martin J F 2011 *ACS Nano* **5** 8999
- [35] Wang M S, Krasnok A, Zhang T Y, Scarabelli L, Liu H, Wu Z L, Luis M, Marzán L, Terrones M, Alù A, Zheng Y B 2018 *Adv. Mater.* **3** 1705779
- [36] Sherry L J, Chang S H, Schatz G C, Van Duyne R P, Wiley B J, Xia Y 2005 *Nano Lett.* **5** 2034
- [37] Yin J, Zhang Y S, Xu B B, Li S P, Kang J Y, Fang Y Y, Wu Z H, Li J 2014 *Nanoscale* **6** 3934

- [38] Catchpole K R, Polman A 2008 *Opt. Express* **16** 21793
[39] Huang X Q, Yao R H 2018 *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.* **38** 791 (in Chinese) [黄昕乾, 姚若河 2018 *真空科学与技术学报* **38** 791]
[40] Cristiano M, Christoph H, Luis G P J, Judith L, Agustín M, Luis M, Liz M 2018 *ACS Nano* **12** 8531

Fabrication and ultraviolet-visible-near infrared absorption properties of silver nano arrays based on aluminum*

Liang Ling-Ling¹⁾³⁾⁴⁾ Zhao Yan¹⁾³⁾⁴⁾† Feng Chao^{2)‡}

1) (*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*Institute of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

3) (*Key Laboratory of Trans-scale Laser Manufacturing Technology, Ministry of Education, Beijing 100124, China*)

4) (*Beijing Engineering Research Center of Laser Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 2 November 2019; revised manuscript received 3 January 2020)

Abstract

In this paper, the highly ordered periodic silver nanosphere arrays are fabricated by vacuum evaporation based on anodic aluminum oxide (AAO) template. The diameter and spacing of silver nanosphere in the arrays are adjusted just by controlling the thickness of evaporation. Furthermore, this can effectively modulate the absorption peaks and bandwidths in ultraviolet-visible-near-infrared regions. The measurement results of absorption spectra show that the nano-arrays have obvious electromagnetic wave absorption characteristics in the ultraviolet, visible and near-infrared bands. The finite-difference time-domain theoretical simulation combined with experiments is used to analyze the physical mechanism of light absorption characteristics in different wavebands. The ultraviolet strong absorption is due to the Fano resonance induced by asymmetric dielectric environment of silver and aluminum; the visible absorption originates from local surface plasmon resonance of silver nanoparticles; the near-infrared strong absorption is attributed to the surface lattice resonance of silver nanosphere arrays.

Keywords: localized surface plasmon, nano arrays, anodic aluminum oxide, absorption peak-position

PACS: 52.40.-w, 81.05.Bx, 61.46.-w, 81.16.Rf

DOI: 10.7498/aps.69.20191522

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51475014).

† Corresponding author. E-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fengchaoholy@bjut.edu.cn