

多层金属纳米点阵的制备及其光学性质的研究*

周振婷 杨理 姚洁 叶燃 徐欢欢 叶永红†

(南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210046)

(2012年11月23日收到; 2013年6月3日收到修改稿)

采用纳米球刻蚀法结合热蒸发技术制备了银和氧化硅交替层叠的纳米颗粒阵列. 扫描隧道显微镜测量结果表明, 该纳米阵列呈锥形多层结构. 分光光度计测量样品表明, 该纳米阵列在近红外波段存在明显的透射谷, 该透射谷来源于金属纳米颗粒局域等离子激元的激发, 随着金属/介质层数的增多, 透射谷的位置向短波方向移动. 利用 HFSS 软件对该纳米阵列进行了仿真, 并分析了透射谷蓝移的原因.

关键词: 纳米球刻蚀技术, 金属/介质纳米颗粒, 表面等离子激元

PACS: 81.16.Nd, 81.07.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.62.188104

1 引言

随着微纳技术的发展, 金属纳米材料作为一种人工制备的具有多种电磁学性质的光学材料, 引起了科学界的广泛兴趣. 金属颗粒在入射光的照射下, 其表面的传导电子会随入射光场做受迫振动, 当金属颗粒中传导电子和入射光发生共振时, 金属表面的局域等离子波被激发^[1], 对入射光发生很强的吸收或散射, 产生一个明显的共振峰, 这就是局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 现象. 颗粒的几何形状和周围的介质对于 LSPR 的峰位影响很明显^[2-4]. 这一高灵敏性, 使得 LSPR 被广泛应用在纳米光学^[5]、生物化学传感^[6]、超快的光速开关^[7-9]、非线性光学^[10]等领域.

近年来, 科学家研究了不同形貌的 Ag, Cu 金属颗粒的光学特性, 如金属纳米球^[11]、纳米环^[12]、纳米棱镜^[13]等. 有一部分研究针对的是金属/介质交替层叠的多层纳米颗粒, 当堆迭层大小一致时, 理论和实验研究均表明, 纳米颗粒的共振峰位置随着金属/介质层数的增加而红移^[14]. 对于金属/介质层上下不一致的多层纳米颗粒, 目前已有的研究工作主要是针对其磁响应和负折射效应等^[15-17], 还

没有表面等离子激元共振峰位随层数增加而发生变化的研究.

本文结合纳米球刻蚀法 (nanosphere lithography, NSL) 和热蒸发镀膜的技术, 在玻璃衬底上制备了银和氧化硅交替层叠的周期排列的锥状三角纳米颗粒阵列. 实验表明, 透过率曲线在近红外波段有一个明显的透射谷, 该透射谷的位置随着金属/介质层数的增加发生蓝移. 我们采用 Ansoft HFSS (high frequency structure simulator) 商业软件对该结构进行了模拟仿真, 利用局域电场场强分布的情况对该实验现象进行了解释和讨论.

2 实验

样品的制备分为三步. 第一步, 二维胶体晶体模板的制备. 将玻璃片切割成 $2.5\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的基片, 对玻璃片做亲水性处理后将其浸入重铬酸钾溶液中保持 12 h, 再用去离子水反复冲洗后烘干备用. 将两块玻璃片相互接触组成夹角为 2° 楔形的三面开口的微腔, 选用直径为 960 nm, 体积分数为 10% 的聚苯乙烯微球悬浮液, 用注射器将配置好的溶液注入微腔^[18]. 将微腔的斜面向下放在恒温恒湿箱中, 直至样品干燥. 拆开微腔, 得到在玻璃基片上的大面积六角密堆排列的单层胶体晶体. 第二步,

* 教育部博士点基金 (批准号: 20093207110012) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yeyonghong@njsu.edu.cn

用热蒸发的方法在二维有序的胶体晶体模板表面交替沉积 20 nm 的银和 20 nm 的氧化硅. 最后一步, 通过超声的方法去除二维胶体晶体以及胶体晶体表面的金属/介质半球壳阵列, 在衬底上形成一种相互分离的三角形金属/介质纳米“岛”组成的有序阵列. 我们可以得到 1 到 3 层的非对称金属/介质多层纳米阵列, 即样品 A 是 Ag/SiO 层叠的点阵, 样品 B 是 (Ag/SiO)² 层叠的点阵, 样品 C 是 (Ag/SiO)³ 层叠的点阵.

3 结果与讨论

图 1(a) 是胶体晶体掩模板的扫描电镜图, 图 1(b), (c) 和 (d) 是样品 A、B 和 C 的电镜图, 三角形的纳米颗粒清晰可见. 图 1(d) 中圈出来的部分可以比较清楚地看出颗粒是具有一定高度的上小下大的三维结构. 由于金属/介质是沿着聚苯乙烯小球边缘的空隙沉积在基板上, 故而剩余在玻璃基板上的三角形点阵的边缘呈现沿球表面的弧形向上的形态.

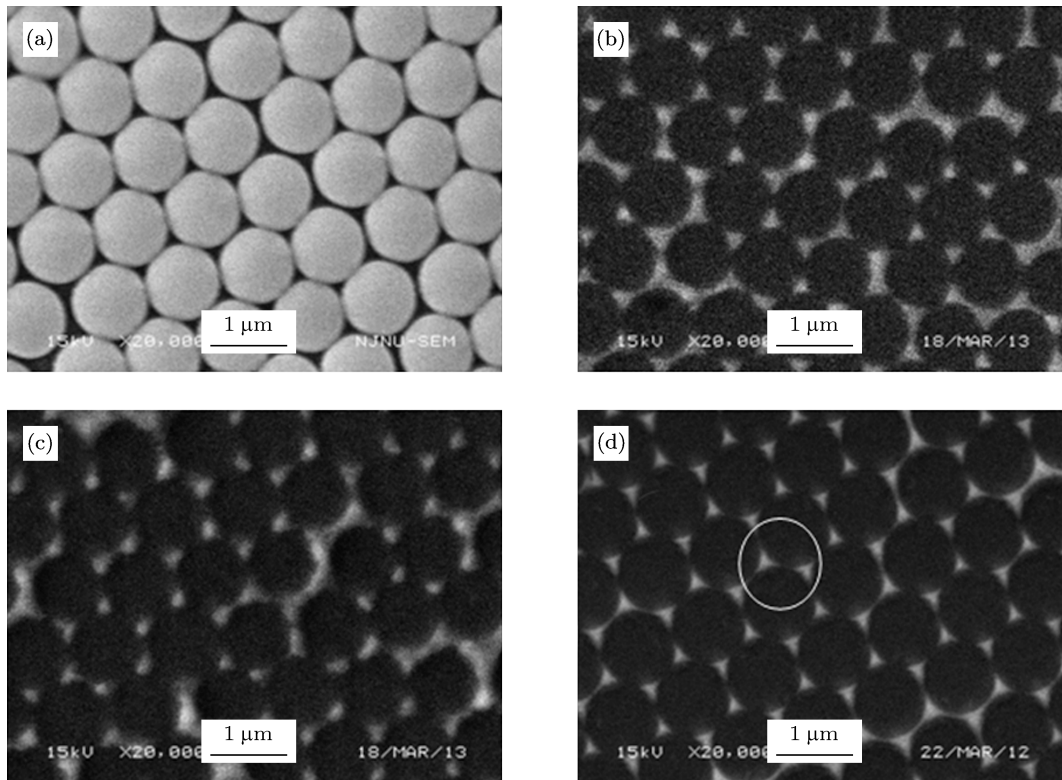


图 1 (a) NSL 制备的掩模板的电镜图; (b), (c), (d) 分别是样品 A, B 和 C 的电镜图

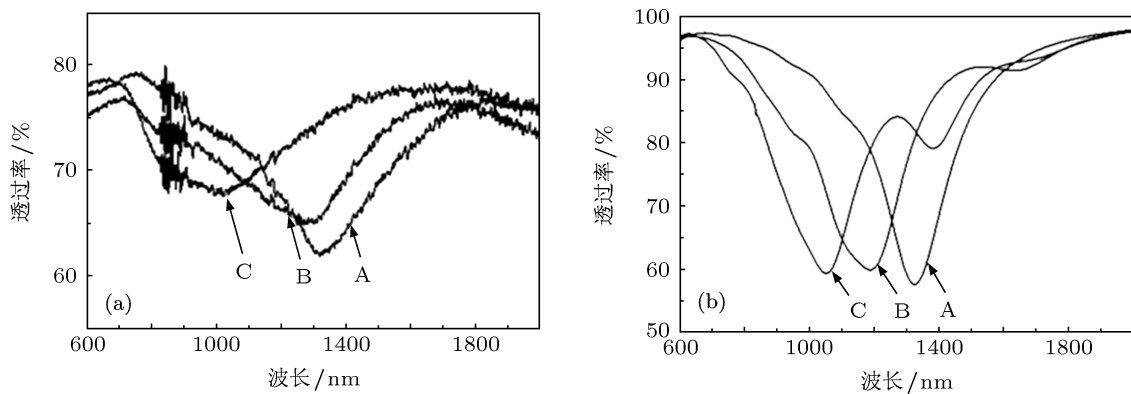


图 2 样品 A, B 和 C 的透过率 (a) 样品的实验值; (b) 样品的模拟值

我们利用 SHIMADZU UV-3600 紫外可见分光光度计测量样品的透过率. 图 2(a) 是样品 A, B 和 C 的透过率光谱曲线. 从图 2(a) 中可以看到, 样品 A, B 和 C 的 LSPR 共振峰的峰位分别位于 1320, 1276 和 1004 nm. 我们发现, 随着金属/介质层数的增多, 透射谷的位置发生明显的蓝移. 透过率曲线在 850 nm 左右有微小震荡, 是在测量过程中光度计换探测器导致的. 已有文献中研究的金属/介质层叠的结构均为上下大小一致的对称结构, 共振峰位随着金属/介质层的增多而红移^[14]. 我们制备了上下层大小不同的锥状结构, 其透射谷的位置随着金属/介质层的增多而发生蓝移. 为了研究蓝移的原因, 我们采用商业软件 Ansoft HFSS 软件对样品进行了数值模拟, 并通过局部的电场分布分析了该现象产生的原因.

4 HFSS 模拟计算及讨论

在采用 HFSS 对三个样品的透过率曲线进行数值模拟的时候, 模型尺寸依据样品电镜图测量尺寸和微球的大小. 如电镜图所示, 三角形纳米颗粒围绕黑色圆形呈“领结”^[19]状排列的周期性阵列, 图中黑色圆形部分的直径大小和纳米球的直径一致, 单个三角颗粒的大小由颗粒的中垂线长度 a 和高度 b 决定. 球径大小为 960 nm, 计算得三角阵列横截面的中垂线长度约为 317 nm. 从电镜图还可以看出颗粒沿微球周边排列, 且随着金属/介质层的增多颗粒顶端面积不断减小, 所以金属/介质层的几何参数采用图 3 所示的锥状颗粒结构. 模型计算点阵的一个周期, 采用垂直于 y 轴的一对电场边界和垂直于 x 轴的一对磁场边界来拟合连续周期边界条件, 入射光沿 z 轴负方向垂直样品入射. 模型中银的材料参数采用 Drude 模型进行拟合, $\epsilon_{Ag} = 1 - \omega_p / [\omega(\omega + i\omega_x)]$, 其中 $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}$ Hz 是 Ag 的体等离子振荡频率, $\omega_x = 8.5 \times 10^{13}$ Hz 是共振频率. 氧化硅的折射率采用 1.46, 点阵周围均设为空气.

样品 A, B 和 C 透过率的模拟值如图 2(b) 所示, 每个样品都有一个明显的透射谷, 样品 A, B 和 C 的共振峰位分别为 1322, 1185 和 1050 nm, 且随着金属/介质层的增加, 共振峰位发生蓝移. 比较图 2(a) 和 (b) 中不同层数的金属/介质点阵的透过率曲线的实验值和仿真值, 两者的峰位及其移动方向基本符合. 仿真结果和实验结果的差别主要来源于实

际颗粒表面不平整和样品周期性没有达到仿真模型中的那么完美. 从电镜照片可以看出, 在有些地方, 纳米颗粒存在粘连的现象, 大小也不完全一致, 这会导致整体的透射率下降而且透射谷变宽. 此外, 为了验证模型的正确性, 我们还用该软件模拟了上下层大小一致的金属/介质纳米颗粒阵列, 得到透射谷随层数增多而红移的结论, 这与已报道的结果是符合的.

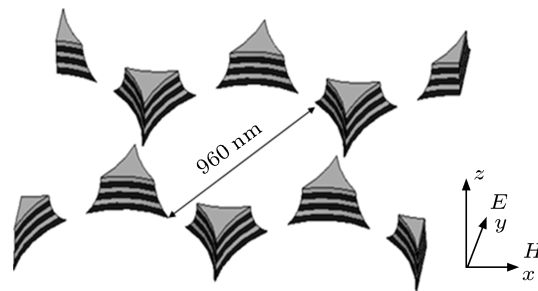


图 3 模拟计算的结构图

为了分析透射谷随层数增加而蓝移的原因, 对模拟结果中的电场强度的分布情况进行了研究. 图 4 是样品 A, B 和 C 在各自透射谷位置处的电场图, 图 4(a), (b) 和 (c) 分别是样品 A, B 和 C 在 x - y 平面内三角纳米颗粒阵列顶端银层的电场分布图, 图 4(d), (e) 和 (f) 分别是样品 A, B 和 C 的三角侧边电场分布图. 当金属纳米颗粒发生 LSPR 共振时, 金属表面局域电场会大大增强^[20]. 图 4(a), (b), (c) 显示, 发生共振时, 三角形的三个尖端电场强度比其他边界的电场强度高很多, 这种现象和以往文献中三角纳米颗粒的结果是一致的^[21]. 当考虑一层到三层金属/介质纳米颗粒时, 图 4(d), (e), (f) 表明, 电场增强被局域在纳米颗粒最上面的银层, 在三角锥状阵列的其他金属/介质交界面的电场都非常弱, 甚至没有电场分布. 仿真结果表明金属/介质层增多时, 电场增强的主要是顶层金属层, 随着层数的增多, 起主要作用的顶层金属层的面积减小, 故而共振峰位蓝移.

为了确定下层金属层对顶层金属层的影响, 通过数值计算来观察介质层厚度变化对共振峰位的影响. 对样品 B 的结构 (二层金属/介质纳米颗粒), 在前面的仿真基础上, 保持金属层厚度 20nm 不变, 将介质层的厚度依次取 10, 20, 30 和 40 nm, 得到介质层不同厚度的三角纳米阵列的透过率曲线如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 当金属层厚度保持 20 nm 不

变, 介质层的厚度设为 10, 20, 30 和 40 nm 时, 点阵共振峰位分别为 1192, 1189, 1161 和 1135 nm. 可以得到这样的规律: 随着中间介质层厚度的增加, 三角纳米点阵的共振峰位发生蓝移. 介质层厚度增

加后, 下层对顶层的作用更弱且顶层的面积减小, LSPR 峰位发生蓝移. 对比对称结构, 介质层变厚时金属层之间耦合作用减弱, 共振峰位发生红移.

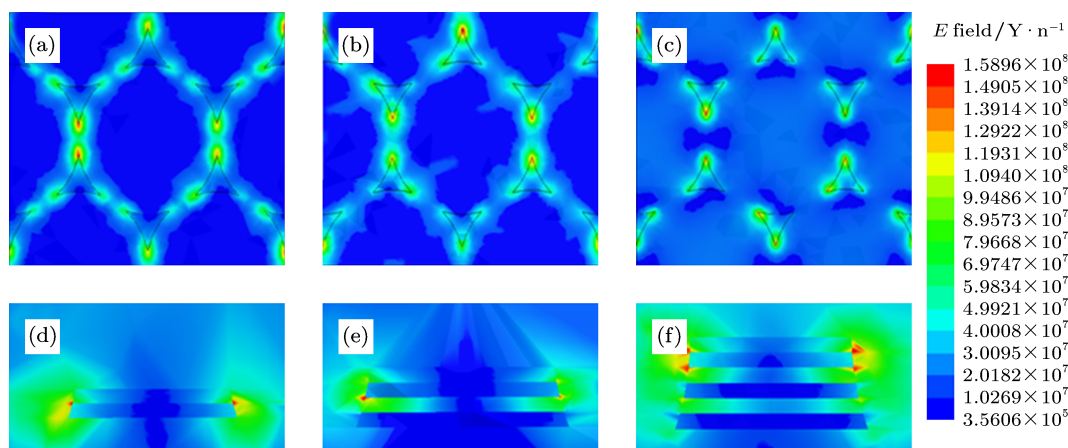


图 4 (a), (b), (c) 是样品 A, B 和 C 共振峰位波长处的 x - y 平面的三角纳米颗粒阵列顶端银层的电场分布图; (d), (e), (f) 是样品 A, B 和 C 共振峰位波长处三角侧边电场分布图

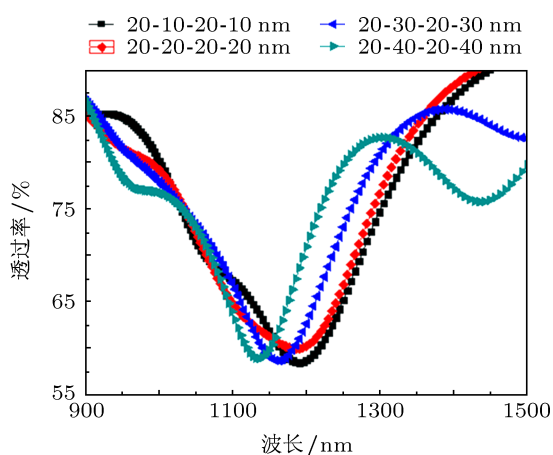


图 5 介质层厚度为 10, 20, 30 和 40 nm 时的透过率曲线

5 结论

本文利用纳米球刻蚀和热蒸发的方法制备了不同层数的银和氧化硅交替层叠的三角纳米颗粒阵列. 采用扫描电镜观测其表面形貌, 可以看出纳米颗粒呈以球径为 960 nm 周期性有序排列的锥状三角阵列. 样品的透过率曲线测量表明, 该非对称多层纳米阵列的透过率有一个非常明显的透射谷. 随着金属/介质层的增加, 透射谷的位置蓝移. 利用仿真软件 HFSS 理论计算了不同层数的样品和介质层厚度变化的 $(\text{Ag}/\text{SiO})^2$ 纳米阵列的透过率曲线, 并结合电场强度的分布, 解释了蓝移现象产生的原因.

- [1] Willets K A, van Duyne R P 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 267
- [2] Jensen T R, Malinsky M D, Haynes C L, van Duyne R P, Haglund Jr R F, Yang L, Magruder III R H, Wittig J E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 10549
- [3] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 386 (in Chinese) [王凯, 杨光, 龙华, 李玉华, 戴能利, 陆培祥 2008 物理学报 **57** 386]
- [4] Fukumi K, Chayahara A, Kadono K, Sakaguchi T, Horino Y, Miya M, Fujii K, Hayakawa J, Satou M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3075
- [5] Huang W, Qian W, E-I Sayed M A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18881
- [6] Haes A J, Hall W P, Chang L, Klein W L, van Duyne R P 2004 *Nano Lett.* **4** 1029
- [7] Feldstein M J, Keating C D, Liau Y H, Natan M J, Scherer N F 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 6638
- [8] Jensen Fukumi K, Chayahara A, Kadono K, Sakaguchi T, Horino Y, Miya M, Fujii K, Hayakawa J, Satou M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3075
- [9] Haglund Jr R F, Yang L, Magruder III R H, Wittig J E, Becker K, Zuhr R A 1993 *Opt. Lett.* **18** 373
- [10] Wang W, Wang Y, Sun Y 2007 *Appl. Sur. Sci.* **253** 4673
- [11] Chien W Y, Skzopek T 2008 *Opt. Express* **16** 1820
- [12] Aizpurua J, Hanarp P, Sutherland D S, Käll M, Garnett W B, García de Abajo F J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 057401
- [13] Jin R C, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G 2001 *Science* **294** 1901
- [14] Su K H, Wei Q H, Zhang X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 063118
- [15] Jeyaram Y, Jha S K, Agio M, Löffler J F, Ekinici Y 2010 *Opt. Lett.* **35** 10
- [16] Ma W Y, Yao J, Yang H, Liu J Y 2010 *Nanotechnology and Precision*

- Engineering* **8** 240
- [17] Yang X Y, Yao J, Junsuk Rho, Yin X B, Zhang X 2012 *Nature Photon.* **6** 450
- [18] Sun J, Tang C J, Zhan P, Han Z L, Cao Z S, Wang Z L 2010 *Langmuir* **26** 7859
- [19] Iwami K, Ono T, Esashi M 2006 *J. Microelectromech. Syst.* **15** 1201-8
- [20] Huang Q, Zhang X D, Wang S, Cao L R, Sun J D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2731 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 王烁, 曹丽冉, 孙建东, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 2731]
- [21] Ma W Y, Yang H, Hilton J P, Lin Q, Liu J Y, Huang L X, Yao J 2010 *Opt. Express* **18** 843

Fabrication of multilayer metal-dielectric nanoparticles and their optical properties*

Zhou Zhen-Ting Yang Li Yao Jie Ye Ran Xu Huan-Huan Ye Yong-Hong[†]

(School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(Received 23 November 2012; revised manuscript received 3 June 2013)

Abstract

We use nanosphere lithography and thermal evaporation techniques to fabricate multilayer metal-dielectric cone nanoparticle arrays. Scanning electron microscope measurements reveal that the ordered nanoparticles are of triangular shapes. Optical transmittance measurements show that there is a transmittance dip for each sample, and the transmittance dip is caused by the localized surface plasmon resonance of the metal/dielectric particles. With the increase of the number of the metal/dielectric layers of a sample, the position of the transmittance dip of the sample shows a blue-shift. Moreover, the transmittance spectrum and the electric field distribution of the metal/dielectric nanoparticles are simulated by HFSS, and the electric field distribution is used to explain the blue-shift phenomenon.

Keywords: nanosphere lithography, metal dielectric nanoparticles, surface plasmon resonance

PACS: 81.16.Nd, 81.07.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.62.188104

* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20093207110012).

[†] Corresponding author. E-mail: yeyonghong@njnu.edu.cn