

Au 纳米耦合结构表面等离激元的 EELS 分析

张奚宁¹, 童利民², 蒲继雄¹

(1. 华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 浙江大学 光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 应用透射电子显微镜中电子能量损失谱仪(TEM-EELS),对电子束激发的单晶 Au 纳米线耦合结构及单晶/多晶纳米薄膜的表面等离激元(SPs)特征进行分析.结果表明:直径约为 10 nm 的两单晶 Au 纳米线平行耦合时,单根纳米线和耦合结构中均存在位于 2.4 eV 的 SPs 共振,耦合结构中 SPs 的纵模数增加;单晶及多晶 Au 纳米薄膜在 1.4 eV 附近存在 SPs 模式,相较于单晶薄膜,多晶 Au 纳米薄膜的 SPs 共振峰位出现明显红移.

关键词: 纳米结构; 耦合结构; Au; 电子能量损失谱; 表面等离激元

中图分类号: TB 333

文献标志码: A

表面等离激元(SPs)可将电磁能量束缚在金属-介质界面,对环境变化具有很强的敏感性,在生物化学传感,尤其是性能高、尺寸小的芯片式传感器中有广泛的应用前景^[1-3]. Powell 等^[4]进行电子能量损失谱(EELS)研究时,使用电子束轰击金属 Al 板,首次观察到平面金属的 SPs.随着 SPs 及纳米材料科学研究的不断深入,EELS 作为一种可深入揭示纳米结构 SPs 本质属性的工具得到广泛应用. Nelayah 等^[5]通过电子束激发三角形 Ag 纳米颗粒的 SPs,根据 EELS 谱线,对 Ag 纳米颗粒 SPs 进行成像研究. Cai 等^[6]在理论上证实电子束能在纳米结构中实现 SPs 的高效定点激发. Nicoletti 等^[7]采用电子束做激发源,研究单根 Ag 纳米棒的 SPs 特性.这些研究都从 EELS 入手,揭示了单个金属纳米颗粒或纳米棒中 SPs 模式的分布特性,为以单个金属纳米材料作为传感源的传感器应用提供了理论依据.然而,在实际的传感器制备中,金属纳米材料传感源多以包含多晶形式在内的复杂耦合结构存在.因此,深入研究纳米耦合结构的 SPs 模式特征,揭示利用纳米材料结构调制 SPs 模式的机制,可拓展基于 SPs 的生化传感器结构设计^[8].本文采用电子束轰击单晶 Au 纳米线、单晶/多晶 Au 纳米薄膜,检测其电子能量损失,从而得到 SPs 不同模式的损失谱峰位,研究不同纳米材料耦合结构对 SPs 模式的影响.

1 实验部分

1.1 单晶 Au 纳米线及多晶 Au 纳米薄膜的制备

用化学法制备出单晶 Au 纳米线及 Au 纳米薄片^[9].采用丙酮清洗其表面残留的有机物,稀释后的 Au 纳米线及纳米薄片溶液保持较高浓度,用带有薄碳膜微栅的 Cu 网捞取 Au 纳米线及纳米薄片.然后,选择 2 根 Au 纳米线平行耦合的结构进行分析.将载有薄碳膜微栅的 Cu 网,放置在 KYKY SBS-12 型真空溅射仪中制备纳米晶薄膜,Au 靶纯度为 99.99%,真空度为 4.67 Pa,电流为 10 mA,溅射时间为 20 s,在 Cu 网的微栅上可得到多晶 Au 纳米薄膜.

1.2 TEM 分析及 EELS 谱线的数据处理

在 JEOL-2010 型透射电子显微镜 TEM 和 Gatan 794 型能量损失谱仪上,对置于 Cu 网(带碳膜)的

收稿日期: 2015-11-02

通信作者: 张奚宁(1982-),女,讲师,博士,主要从事微纳光子学、微纳光纤及金属微纳结构中表面等离激元的研究.
E-mail: zhangxing1014@163.com.

基金项目: 国家青年科学基金资助项目(61505056); 华侨大学高层次人才科研启动项目(12BS220)

单晶 Au 纳米线、单晶/多晶 Au 纳米薄膜进行 TEM 形貌观察及 EELS 测试. 激发损失谱时, 选取远离 Cu 网的纳米线及纳米薄膜进行激发, 以减小 Cu 网的影响. 在相同实验参数下, 轰击无样品 Cu 网上覆有碳膜的位置, 得到的 EELS 谱线记为背景, 用于损失谱的背景扣除.

TEM 加速电压为 200 kV, 电子束直径视激发区大小选择不同尺寸, 激发单晶 Au 纳米线的电子束直径约为 20 nm, 激发单晶及多晶 Au 纳米薄膜的直径约为 200 nm. 电子能量损失谱仪的通道宽度为 $0.05\text{ eV} \cdot \text{ch}^{-1}$. EELS 谱经过矫正零能量损失峰, 扣除背景, 最大值归一化后, 选取 1~5 eV 能量损失区间的谱线进行分析. 采用高斯曲线拟合的方法, 确定该能区的损失峰峰位^[10].

2 结果与分析

2.1 单晶 Au 纳米线耦合结构

2 根 Au 纳米线成平行耦合的 TEM 像及电子束轰击该结构不同位置所得到的 EELS 谱, 如图 1 所示. 图 1 中: E 为能量损失; I 为强度; TEM 图中圆环为电子束激发位置. 由图 1 中的 TEM 图像可知: 在耦合结构中, 较长的 Au 纳米线直径约为 10 nm, 较短的直径约为 16 nm, 两者长度相差约 100 nm.

由图 1(a)可知: 当电子束激发点位于较长的单根 Au 纳米线(圆环位置)时, 损失谱可分解为 2 个高斯曲线, 中心分别位于 1.54, 2.35 eV. 其中, 2.35 eV 的损失峰由 Au 纳米线中 SPs 的稳定振荡造成, 是 SPs 共振峰^[11]. 根据 Polman 等的研究可知, 在电子束激发下, Au 纳米线中的 SPs 会形成沿纳米线轴向方向的振荡, 从而得到不同的谐振模式, 即不同的纵模^[12-13]. 因此, 位于 1.54 eV 的损失峰源于单根 Au 纳米线 SPs 的纵模. 由图 1(b)可知: 当电子束的激发位置选择在 2 根 Au 纳米线耦合的位置时, EELS 谱线位于 2.32 eV 的损失峰为 SPs 共振峰^[11]. 此外, EELS 谱线的主峰可分解为 2 个损失峰, 中心分别位于 1.41, 1.72 eV. 由此可知, 同单根 Au 纳米线相比, 2 根纳米线耦合处的 EELS 谱线更为复杂. 由 Polman 等的研究可知, Au 纳米线中 SPs 的纵模数与纳米线的长度和直径有关^[12]. 实验中的耦合双纳米线结构, 其直径约为 26 nm, 明显大于单根 Au 纳米线. 因此, 其沿轴向方向的 SPs 纵模数增多, 在 EELS 谱线中出现中心分别位于 1.41, 1.72 eV 的损失峰.

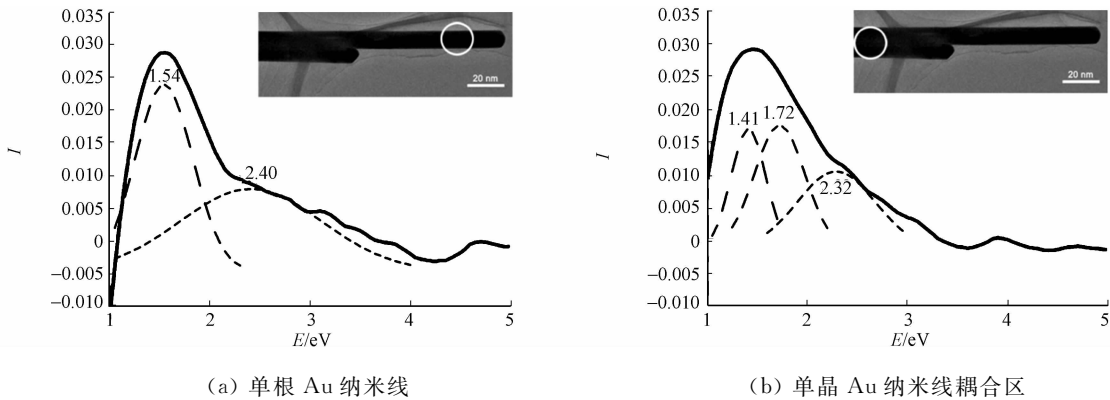


图 1 单根 Au 纳米线和单晶 Au 纳米线耦合部分的 TEM 像及其 EELS 谱

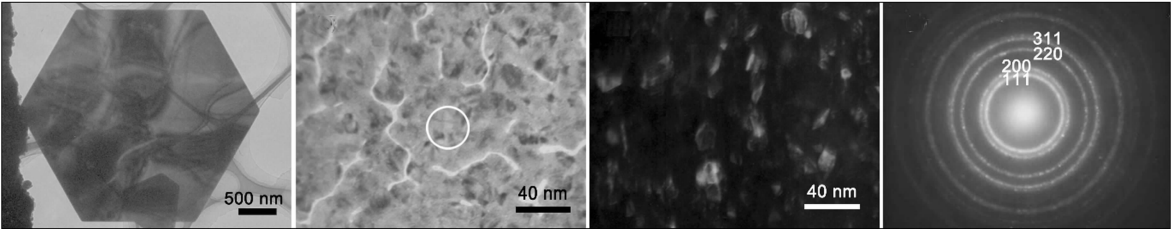
Fig. 1 TEM images and EELS of single Au nanowire and the coupled nanowires

2.2 单晶及多晶 Au 纳米薄膜

单晶和多晶的 Au 纳米薄膜的 TEM 像, 如图 2 所示.

由图 2(a)可知: 单晶 Au 纳米薄片呈正六边形, 面积约为 $13.5\text{ }\mu\text{m}^2$. 采用基于损失谱强度的对数比方法^[14], 可计算出该薄片的厚度约为 36 nm. 因该薄片的面积远远大于其厚度, 且电子束激发点位于薄片中心, 故可将该正六边形 Au 薄片视为单晶 Au 纳米薄膜. 由图 2(b)可知: 多晶 Au 纳米薄膜的 TEM 明场像的线条是溅射中形成的裂缝. 由图 2(c)可知: 亮区为细小 Au 单晶体, 其尺寸在 5~15 nm 之间, 单晶体尺寸不规则, 位向随机分布, 表明多晶体由细小单晶体构成. 由图 2(d)可知: 多晶 Au 纳米薄膜的选区衍射花样为一系列同心环, 是典型的多晶体特征. 通过花样标定确定, 多晶薄膜为面心立方结构.

电子束激发点位于图 2(a), (b) 中圆环位置时, 得到的单晶 Au 纳米薄片和多晶 Au 纳米薄膜的 EELS 谱, 如图 3 所示. 由图 3(a)可知: 单晶 Au 纳米薄膜的 EELS 曲线可分解为 2 个损失峰, 中心分别

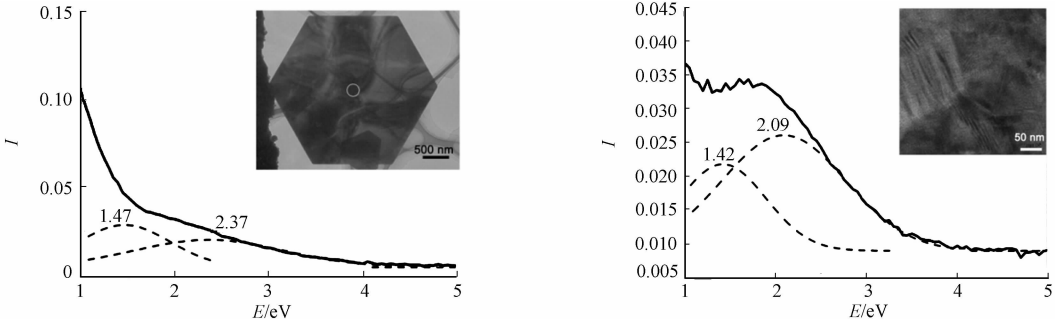


(a) 单晶 Au 纳米 (b) 多晶 Au 纳米明场像 (c) 多晶 Au 纳米暗场像 (d) 多晶 Au 纳米衍射花样

图 2 单晶 Au 纳米薄片和多晶 Au 纳米薄膜的 TEM 像

Fig. 2 TEM image of the monocrystal and polycrystal Au nanofilm

为 1.47, 2.36 eV. 其中, 2.36 eV 的损失峰由 SPs 共振造成^[11]; 中心为 1.47 eV 的损失峰与 Schaffer 等^[15]对截断的等边三角形单晶 Au 纳米薄片 SPs 的 EELS 谱分析一致, 说明该峰位为单晶 Au 纳米薄膜中由 SPs 引起的损失峰. 因此, 由电子束激发单晶 Au 纳米薄膜时, SPs 形成的损失峰位于 1.4, 2.4 eV 附近.



(a) 单晶 Au 纳米薄片

(b) 多晶 Au 纳米薄膜

图 3 单晶 Au 纳米薄片和多晶 Au 纳米薄膜的 EELS 谱

Fig. 3 EELS of the monocrystal and polycrystal Au nanofilms

由图 3(b)中嵌入的电子束激发区 TEM 高分辨像可知: 电子束激发点包含 3~4 个单晶体, 每个单晶晶粒尺寸约为 50 nm. 对图 3(b)谱线进行拟合, 谱线可分解为 2 个损失峰, 中心分别位于 1.42, 2.09 eV. 位于 1.42 eV 的损失峰与单晶 Au 纳米薄膜(图 3(a))接近, 由纳米薄膜中 SPs 形成的电子振荡造成^[15]; 而另一中心位于 2.09 eV 的损失峰, 与单晶 Au 纳米薄膜中的损失峰位(图 3(a))相比, 存在明显差异. Schaffer 等^[16-17]的研究指出, 因 Au 纳米颗粒单晶尺寸、位向不同, 可形成不同的 SPs 模式. 杨修春等^[11]在系统评述贵金属纳米颗粒的 SPs 共振与颗粒形状、尺寸及薄膜厚度的相关性时指出, 当纳米颗粒增大时, SPs 的共振峰位在吸收光谱中出现红移.

本实验中, 电子束的激发点包含多个单晶晶粒, 且晶粒形状、尺寸各不相同, 因而电子振荡受到晶粒形状的影响, 在各单晶晶粒间形成一种复杂的耦合形式, 使最终形成的 SPs 共振峰位向低能方向移动到 2.09 eV. 这种红移现象与郝聪霞等^[18]对 Au 纳米颗粒的消光光谱研究结果一致.

3 结束语

通过分析电子束激发下的单晶 Au 纳米线和单晶/多晶纳米薄膜 EELS 谱, 发现平行耦合的双纳米线在耦合区的 SPs 纵模数增加, 多晶 Au 纳米薄膜的 SPs 共振峰位较单晶薄膜的出现明显红移. 该研究为揭示利用纳米材料结构调制 SPs 模式的机制, 拓展基于 SPs 的传感应用提供了依据.

参考文献:

[1] SVEDENDAHL M, CHEN Si, DMITRIEV A, et al. Refractometric sensing using propagating versus localized surface plasmons: A direct comparison[J]. Nano Letter, 2009, 9(12): 4428-4433.

[2] WAN Ruiyuan, LIU Fang, HUANG Yidong. Ultrathin layer sensing based on hybrid coupler with short-range surface plasmon polariton and dielectric waveguide[J]. Optical Letter, 2010, 35(2): 244-246.

- [3] LIN Kaiqun, LU Yanghua, CHEN Junxue, et al. Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity[J]. Optical Express, 2008, 16(23): 18599-18604.
- [4] POWELL C J, SWAN J B. Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity[J]. Physics Review, 1959, 115(23): 869-875.
- [5] NELAYAH J, KOCIAK M, STEPHAN O, et al. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle[J]. Nature Physics, 2007, 3(5): 348-353.
- [6] CAI Wei, SAINIDOU R, XU Jingjun, et al. Efficient generation of propagating plasmons by electron beams[J]. Nano Letter, 2009, 9(3): 1176-1181.
- [7] NICOLETTI O, WUBS M, MORTENSEN N A, et al. Surface plasmon modes of a single silver nanorod: An electron energy loss study [J]. Optical Express, 2011, 19(16): 15371-15379.
- [8] ANKER J N, HALL W P, LYANDRES O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. Nature Material, 2008, 7(6): 442-453.
- [9] HUANG Yingzhou, WANG Wenzhong, LIANG Hongyan, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of Au nanobelts and nanowires [J]. Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2010, 10(11): 7515-7518.
- [10] BOSMAN M, KEAST V J, WATANABE M, et al. Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam[J]. Nanotechnology, 2007, 18(16): 165505.
- [11] 杨修春, 刘会欣, 李玲玲, 等. 影响贵金属纳米颗粒表面等离子体共振因素评述[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 341-342.
- [12] VESSEUR E J R, DE WAELE R, KUTTGE M, et al. Direct observation of plasmonic modes in Au nanowires using high-resolution cathodoluminescence spectroscopy[J]. Nano Letter, 2007, 7(11): 2843-2846.
- [13] KUTTGE M, VESSEUR E J R, POLMAN A. Fabry-PEROT resonators for surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence[J]. Applied Physics Letter, 2009, 94(9): 183104.
- [14] EGERTON R F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM[J]. Report on Progress in Physics, 2009, 72(4): 016502.
- [15] SCHAFFER B, GROGGE W, KOTHLEITNER G, et al. Comparison of EFTEM and STEM EELS plasmon imaging of gold nanoparticles in a monochromated TEM[J]. Ultramicroscopy, 2010, 110(8): 1087-1093.
- [16] SCHAFFER B, HOHENESTER U, TRUGLER A, et al. High-resolution surface plasmon imaging of gold nanoparticles by energy-filtered transmission electron microscopy[J]. Physics Review B, 2009, 79(4): 041401(R).
- [17] SCHAFFER B, RIEGLER K, KOTHLEITNER G, et al. Monochromated, spatially resolved electron energy-loss spectroscopic measurements of gold nanoparticles in the plasmon range[J]. Micron, 2009, 40(2): 269-273.
- [18] 郝聪霞, 郭霞, 关宝璐, 等. Au 纳米颗粒的形状和尺寸对表面等离子体的影响[J]. 半导体光电, 2012, 33(4): 515-519.

Study on Surface Plasmons in Au Nano Couple Structures by Electron Energy-Loss Spectroscopy

ZHANG Xining¹, TONG Limin², PU Jixiong¹

(1. College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: We demonstrate the characteristics of surface plasmons (SPs) of the Au monocrystal nanowires couple structure and monocrystal/polycrystal Au nanofilms in a transmission electron microscope (TEM) with electron energy-loss spectroscopy (EELS). We found that the plasmonic resonant modes, which are 2.4 eV in EELS, can be found both in a single 10-nm-diameter nanowire and tow coupled nanowires. In the parallel-coupling nanowires, more longitudinal modes are observed than that in single nanowire. In monocrystal and polycrystal Au nanofilms, the plasmonic modes at 1.4 eV are observed, while SPs resonance peak is red-shifted in polycrystalline Au nanofilm.

Keywords: nano structure; couple structure; Au; electron energy-loss spectroscopy; surface plasmon modes