

贵金属纳米颗粒复合薄膜光学特性理论研究

张素伟 张波萍* 李 顺 朱立峰 张雨桥
(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用经典 Mie 理论模拟计算了 Ag、Au 和 Cu 系纳米颗粒复合薄膜的吸收光谱。所有复合薄膜的吸收光谱均在可见光范围内出现表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)吸收峰。Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强与金属介电常数实部(ϵ_{ml})和虚部(ϵ_{m2})及介质折射率(refractive index, n_s)之间存在强相关性, 相比于 ϵ_{ml} 和 ϵ_{m2} , n_s 的增大主导 SPR 吸收峰向长波方向移动且强度增强。通过改变金属和介质种类可以调节 Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强, 从而调节其光吸收特性。根据 n_s 可以推测出金属纳米颗粒复合薄膜在可见光范围内的 SPR 吸收峰峰位。理论模拟吸收光谱与前人实验结果吻合, SPR 吸收峰峰位的理论值与文献实验值接近。

关键词: Mie 理论; 金属纳米颗粒复合薄膜; 表面等离子共振; 介质折射率

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)11-2135-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.280

Theoretical Study of the Optical Properties of Noble Metal Nano-Particles Dispersed Composite Films

ZHANG Su-Wei ZHANG Bo-Ping* LI Shun ZHU Li-Feng ZHANG Yu-Qiao

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The optical absorption spectra of the nano-composite films dispersed by Ag, Au and Cu nano-particles were simulated by the classical Mie theory. It was found that the optical absorption spectra exhibit surface plasmon resonance (SPR) absorption peaks in visible region. The positions and intensities of the SPR absorption peaks are strongly affected by the real part (ϵ_{ml}) and imaginary part (ϵ_{m2}) of dielectric constant of metal and refractive index (n_s) of dielectric. The SPR absorption position in visible region of the composite film is strongly dependent on n_s rather than ϵ_{ml} and ϵ_{m2} . The simulated optical absorption spectra of the composite films dispersed by Ag, Au and Cu by Mie theory in this study are in good agreement with the reported experiment results, especially showing a close SPR peak positions to each other.

Key words: Mie theory; nano-composite film; surface plasmon resonance; refractive index

0 引言

金属纳米颗粒复合薄膜,是由金属纳米颗粒镶嵌在固体介质载体中形成的一种复合材料。该类复合薄膜材料具有较强的非线性光学增强效应^[1],在特定波长范围内出现表面等离子共振(surface

plasmon resonance, SPR)和量子尺寸效应,并表现出奇异的线性或非线性光学效应^[2],在材料科学、信息科学及光催化等领域具有潜在的应用价值^[3]。

近年来,金属纳米颗粒复合薄膜的研究发展迅速,主要集中在贵金属 Ag、Au、Cu 等纳米颗粒复合薄膜的制备及由 SPR 引起的光学吸收特性方面^[3-5]。

收稿日期:2015-04-03。收修改稿日期:2015-09-06。

国家自然科学基金(No.51472026,51272023)和高等学校博士学科点专项科研基金(No.20130006110006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:bpzhang@ustb.edu.cn, Tel: +86-10-62334195; 会员登记号: E491114462S。

此类复合薄膜的非线性光吸收性能不仅取决于金属的种类、浓度、微观结构(颗粒大小、形状和分布),还与分散介质有关。分散介质的折射率(n_s)影响复合薄膜出现 SPR 吸收峰的峰位和峰强,改变介质种类即可调节复合薄膜的光吸收特性。目前所报道的介质材料主要有 SiO_2 ^[4,6]、 TiO_2 ^[7]、 Al_2O_3 ^[8]、 Bi_2O_3 ^[9-10]、 NiO ^[11]、 Co_3O_4 ^[11-12]和 ZnO ^[13]等。利用经典 Mie 理论能方便地计算金属纳米颗粒复合薄膜的非线性光吸收图谱^[3,14-16],但目前大量研究集中在金属含量对复合薄膜非线性光吸收性能的影响,有关金属和介质的种类对光吸收特性的影响鲜有报道。本研究基于经典 Mie 理论模拟了 Ag、Au 和 Cu 系纳米颗粒复合薄膜的吸收光谱,研究了金属和介质的种类与复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强的关联性。

1 Mie 理论

1908 年, Mie^[14-16]从经典电磁理论出发,讨论了金属纳米颗粒分散于固体介质或悬浮于液体介质中的光吸收特性。设一个半径为 R 的球形金属纳米颗粒被折射率为 n_s 的固体介质包裹,当一束平面电磁波入射到球形金属纳米颗粒上时,光的散射界面和消光界面可通过球极坐标系解 Maxwell 方程(利用场在颗粒表面的边界条件)得到,边界条件假定电子密度在颗粒表面有一个不连续的变化。Mie 将入射的平面波展开为球面波之和,严格求解了球形颗粒对光的散射,得到复合体系的吸收界面表达式:

$$\sigma = \frac{9\omega}{c} \varepsilon_s^{3/2} V \frac{\varepsilon_{m2}}{(\varepsilon_{m1} + 2\varepsilon_s)^2 + \varepsilon_{m2}^2} \quad (1)$$

式中, ε_s 是固体介质的介电常数, ε_m 是金属颗粒的介电常数, V 是金属填充体积分数, c 是真空中光速, ω 是角速度。其中 $\varepsilon_m = \varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2}$, 可以通过其折射率(n_m)和消光系数(κ_m)计算得到, 即

$$\varepsilon_{m1} = n_m^2 - \kappa_m^2 \quad (2)$$

$$\varepsilon_{m2} = 2n_m\kappa_m \quad (3)$$

所以

$$\varepsilon_m = (n_m + i\kappa_m)^2 = n_m^2 - \kappa_m^2 + i2n_m\kappa_m \quad (4)$$

根据 Maxwell 电磁波理论^[17], 光在固体介质中的传播速度应为:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_s\mu}} \quad (5)$$

其中 μ 为固体介质的导磁率, 由于 $n_s = \frac{c}{v}$, 代入式(5)可得: $n_s = \sqrt{\varepsilon_s\mu}$

在无机材料电介质中, $\mu=1$, 故有 $n_s = \sqrt{\varepsilon_s}$, 即

$$\varepsilon_s = n_s^2 \quad (6)$$

又有

$$\omega = 2\pi f \quad (7)$$

$$c = \lambda f \quad (8)$$

其中 λ 是波长, f 是频率。

把式(6~8)代入式(1), 得到复合薄膜体系的总吸收系数表达式^[3]:

$$\alpha = \frac{18\pi}{\lambda} n_s^3 V \frac{\varepsilon_{m2}}{(\varepsilon_{m1} + 2n_s^2)^2 + \varepsilon_{m2}^2} \quad (9)$$

由式(9)可以看出, 当满足 $\varepsilon_{m1} + 2n_s^2 = 0$ 时,

$$\alpha = \frac{18\pi}{\lambda} n_s^3 V \frac{1}{\varepsilon_{m2}} \quad (10)$$

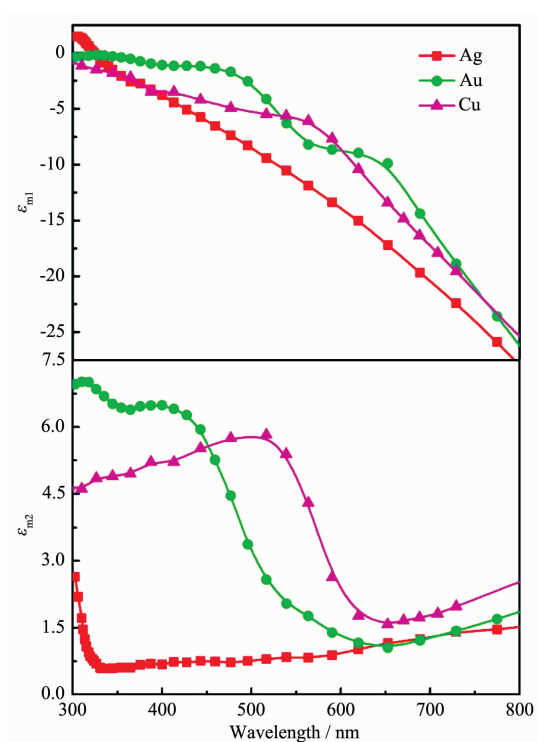
此时 α 达到最大, 出现 SPR 吸收峰, 即出现金属纳米颗粒的 SPR 现象。蒋昌忠^[18]和 Johnson 等^[19]的研究结果表明, 在 SPR 吸收频率附近, ε_{m2} 较 ε_{m1} 的变化小, 式(9)得到的共振频率由 $\varepsilon_{m1} + 2n_s^2$ 决定, 所以 SPR 吸收峰峰位由 ε_{m1} 和 n_s 决定。由式(10)可知, 当 SPR 吸收峰峰位和金属纳米颗粒 V 固定时, ε_{m2} 和 n_s 影响吸收峰峰强。 ε_{m1} 、 ε_{m2} 和 n_s 会分别随金属和介质种类的改变而变化, 因此, 金属和介质的种类会影响复合薄膜 SPR 吸收峰的峰位和峰强。

2 理论计算和分析

根据文献报道^[11,20-22], 金属纳米颗粒分散于固体介质中的 V 可高达 60%。本研究从经典 Mie 理论使用条件出发, 把 V 取值为 50%, 并假设金属纳米颗粒为分散均匀且无团聚现象的球形颗粒。将金属的折射率 n_m 和消光系数 κ_m 带入式(2)和(3), 计算出 Ag、Au 和 Cu 的介电常数实部 ε_{m1} 和虚部 ε_{m2} , 图 1 表示 ε_{m1} 和 ε_{m2} 的计算结果与波长的关系。图 2 表示各种分散介质的 n_s 与波长的关系^[23]。将 Ag、Au 和 Cu 的 ε_{m1} 和 ε_{m2} 以及介质的 n_s 代入式(9), 并可计算得到复合薄膜的理论吸收光谱。

图 3(a)表示 Ag 系复合薄膜的 $\varepsilon_{m1} + 2n_s^2$ 随波长的变化关系。由式(9)可知, 当 $\varepsilon_{m1} + 2n_s^2 = 0$ 时 α 达到最大, 吸收光谱出现 SPR 吸收峰。随 n_s 由 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 TiO_2 和 Cu_2O 增大的顺序, Ag 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位向长波方向移动。

图 3(b)和(c)分别表示 Ag 系复合薄膜的 n_s^3/ε_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\varepsilon_{m2})$ 随波长的变化图。当式(10)中的 V 固定时, α 的大小取决于 $n_s^3/(\lambda\varepsilon_{m2})$ 的变化。由于 $\varepsilon_{m1} + 2n_s^2 =$

图 1 金属介电常数的 ϵ_{m1} 和 ϵ_{m2} Fig.1 Dielectric constant ϵ_{m1} and ϵ_{m2} of metals

0 时 α 达到最大, 对于不同的介质其 SPR 吸收峰对应的波长为图 3(b)和(c)中黑色圆点标记值。由此可见, α 取得最大值时, SPR 吸收峰峰位随 n_s 由 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 TiO_2 和 Cu_2O 增大的顺序而逐渐向长波方向移动, 该波长处对应的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值也表现出增大趋势。 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值的变化趋势相同, 表明相比于 λ 和 ϵ_{m2} 值的变化, n_s 的增大主导 SPR 吸收峰强度的增强。

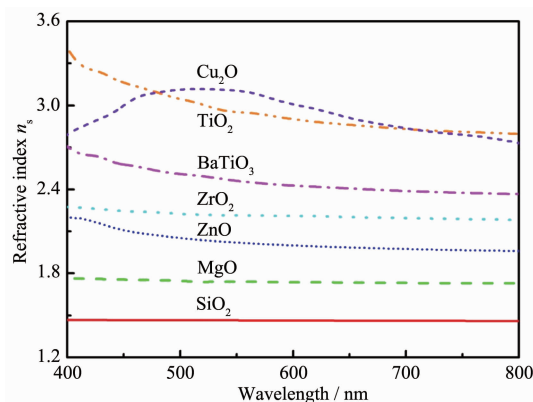
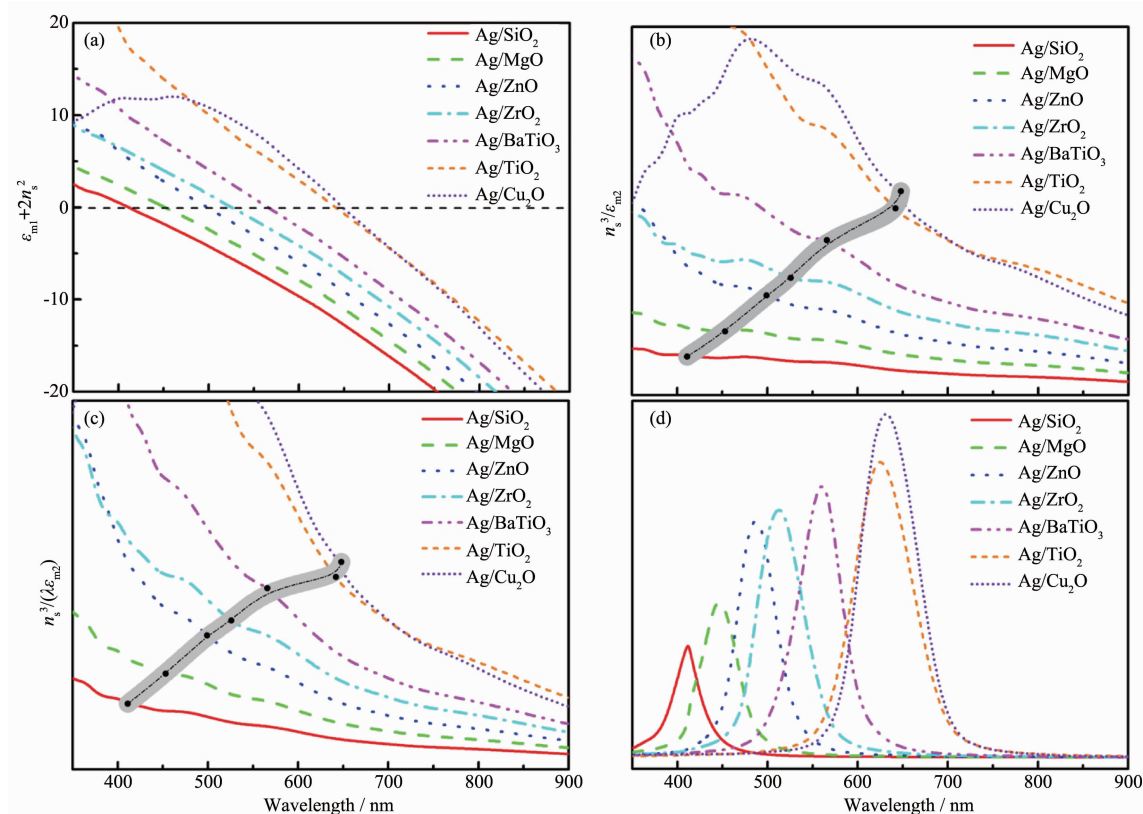
图 2 介质的折射率 n_s Fig.2 n_s of varies dielectrics图 3 Ag 系复合薄膜: (a) $\epsilon_{m1}+2n_s^2$ 、(b) n_s^3/ϵ_{m2} 和 (c) $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 与波长的关系, (d) 理论模拟吸收光谱Fig.3 Composite films dispersed by Ag: Relationship between (a) $\epsilon_{m1}+2n_s^2$, (b) n_s^3/ϵ_{m2} and (c) $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ and wavelength, and (d) Simulated optical absorption spectra

图 3(d)是 Mie 理论模拟吸收光谱。所有复合薄膜均在可见光范围内出现 SPR 吸收峰,Ag/SiO₂、Ag/MgO、Ag/ZnO、Ag/ZrO₂、Ag/BaTiO₃、Ag/TiO₂ 和 Ag/Cu₂O 复合薄膜的 SPR 吸收峰分别位于 411、453、499、526、566、642 和 648 nm 左右,随 n_s 的增大,SPR 吸收峰总体向长波方向移动且强度逐渐增强,这与图 3(a)、(b)和(c)的结果一致。

图 4(a)表示 Au 系复合薄膜的 $\epsilon_{m1}+2n_s^2$ 随波长的变化关系。由式(9)可知,当 $\epsilon_{m1}+2n_s^2=0$ 时 α 达到最大,吸收光谱出现 SPR 吸收峰。与 Ag 系复合薄膜的结果类似,Au 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位随 n_s 同样由 SiO₂、MgO、ZnO、ZrO₂、BaTiO₃、TiO₂ 增大的顺序向长波方向移动,但 Au/TiO₂ 和 Au/Cu₂O 复合薄膜的峰位相同。

图 4(b)和(c)表示 Au 系复合薄膜的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 随波长的变化图。当式(10)中的 V 固定时, α 的大小取决于 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 的变化。由于 $\epsilon_{m1}+2n_s^2=0$ 时 α 达到最大,不同介质其 SPR 吸收峰对应的波长为图 4(b)和(c)中黑色圆点标记值。由此可见, α 取得最大值时,Au 系复合薄膜的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值,均随

n_s 由 SiO₂、MgO、ZnO、ZrO₂、BaTiO₃ 和 TiO₂ 增大的顺序而逐渐增大,但 Au/TiO₂ 的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值分别和 Au/Cu₂O 的相等。SPR 吸收峰峰值也表现出与 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值相同的变化趋势。该结果表明相比于 λ 和 ϵ_{m2} 值的变化, n_s 的增大主导 SPR 吸收峰强度的增强,与 Ag 系复合薄膜的结果类似。

图 4(d)是 Mie 理论模拟吸收光谱。Au/SiO₂、Au/MgO、Au/ZnO、Au/ZrO₂ 和 Au/BaTiO₃ 复合薄膜的 SPR 吸收峰分别位于 518、537、568、642 和 664 nm 左右,且 SPR 吸收峰强度逐渐增强;Au/TiO₂ 和 Au/Cu₂O 复合薄膜均在 703 nm 左右出现 SPR 吸收峰位,且强度接近,这与图 4(a)、(b)和(c)中的结果相吻合。

图 5(a)表示 Cu 系复合薄膜的 $\epsilon_{m1}+2n_s^2$ 随波长的变化图。由式(9)可知,当 $\epsilon_{m1}+2n_s^2=0$ 时,Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位随 n_s 由 SiO₂、MgO、ZnO、ZrO₂、BaTiO₃、TiO₂ 和 Cu₂O 增大的顺序向长波方向移动,其中,Cu/TiO₂ 和 Cu/Cu₂O 复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位接近。

图 5(b)和(c)表示 Cu 系复合薄膜的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 随波长的变化图。由式(10)可知,当式(10)中的 V 固定时, α 的大小取决于 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 的变化。由于 $\epsilon_{m1}+2n_s^2=0$ 时 α 达到最大,不同介质其 SPR 吸收峰对应的波长为图 5(b)和(c)中黑色圆点标记值。由此可见, α 取得最大值时,Cu 系复合薄膜的 n_s^3/ϵ_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 值,均随

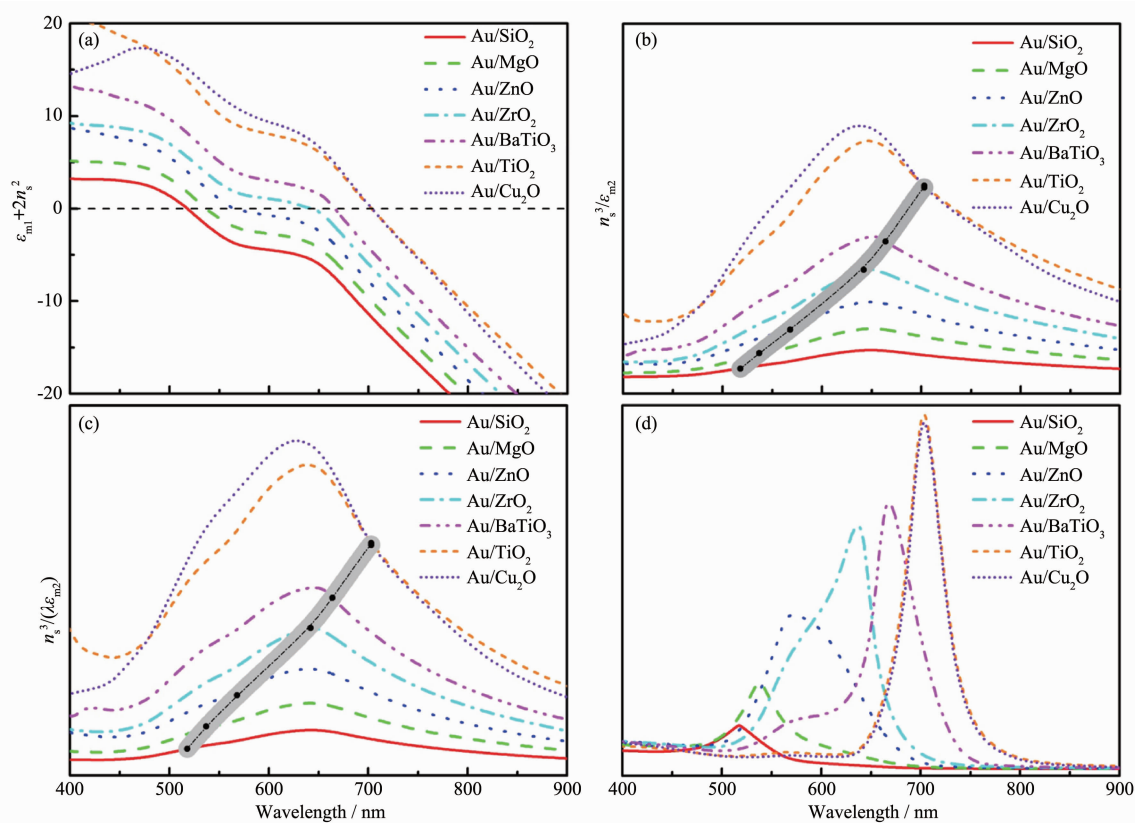


图 4 Au 系复合薄膜: (a) $\epsilon_{m1}+2n_s^2$ 、(b) n_s^3/ϵ_{m2} 和 (c) $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ 与波长的关系, (d) 理论模拟吸收光谱

Fig.4 Composite films dispersed by Au: Relationship between (a) $\epsilon_{m1}+2n_s^2$, (b) n_s^3/ϵ_{m2} and (c) $n_s^3/(\lambda\epsilon_{m2})$ and wavelength, and (d) Simulated optical absorption spectra

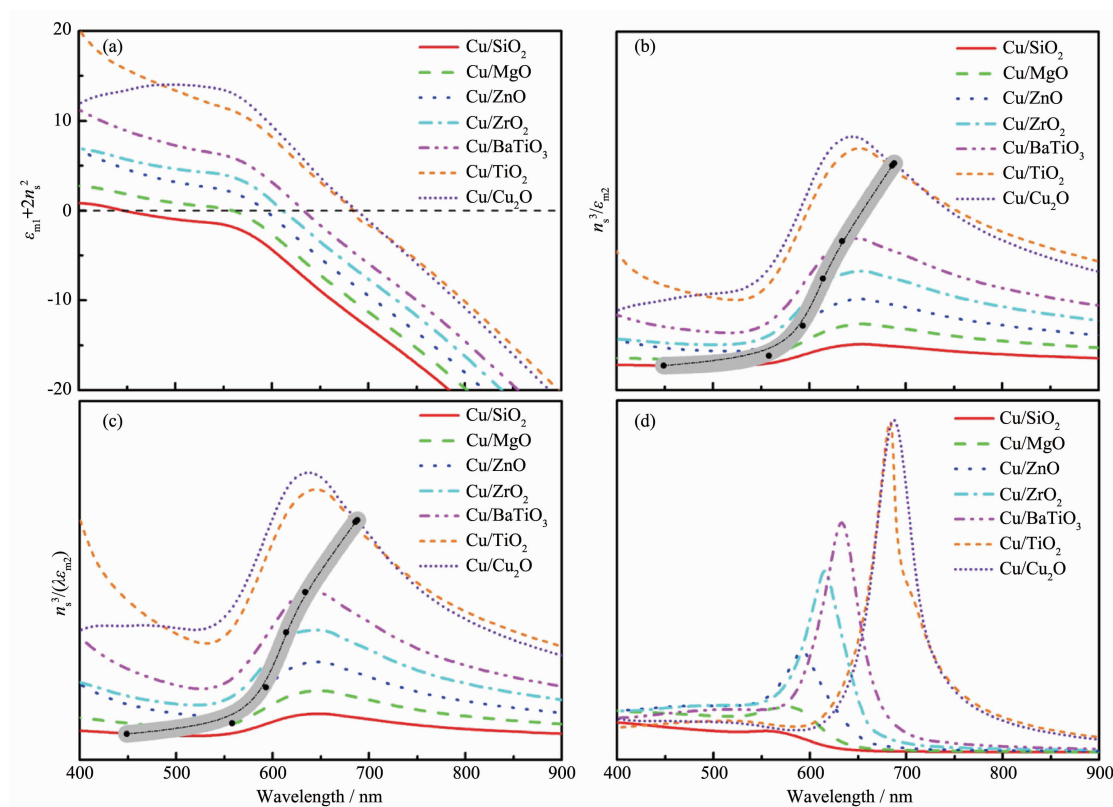


图 5 Cu 系复合薄膜:(a) $\varepsilon_m + 2n_s^2$ 、(b) n_s^3/ε_{m2} 和 (c) $n_s^3/(\lambda \varepsilon_{m2})$ 与波长的关系, (d) 理论模拟吸收光谱

Fig.5 Composite films dispersed by Cu: Relationship between (a) $\varepsilon_m + 2n_s^2$, (b) n_s^3/ε_{m2} and (c) $n_s^3/(\lambda \varepsilon_{m2})$ and wavelength, and (d) Simulated optical absorption spectra

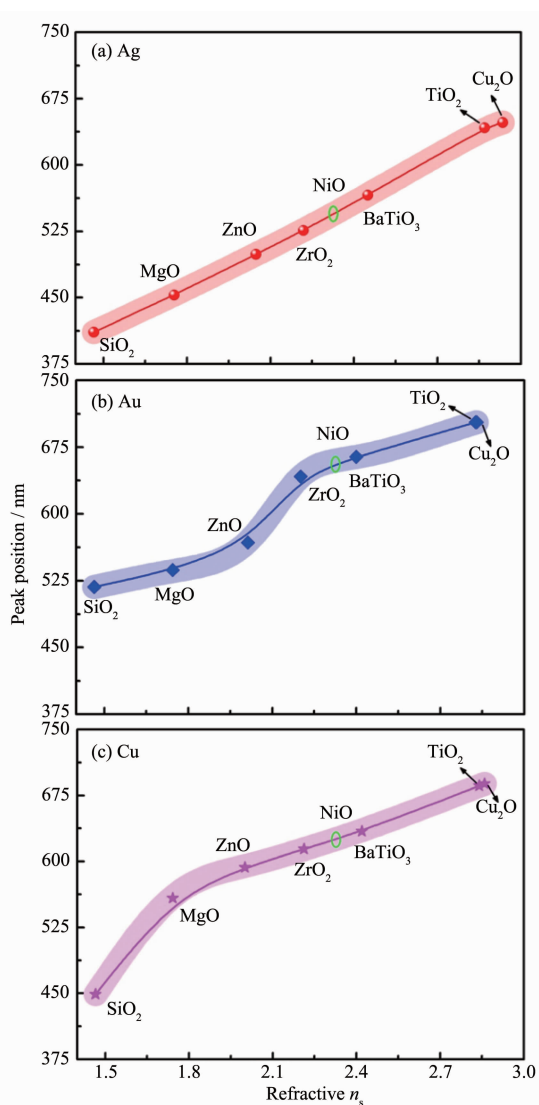
($\lambda \varepsilon_{m2}$)随波长的变化图。与 Ag、Au 系复合薄膜类似, α 取得最大值时, Cu 系复合薄膜的 n_s^3/ε_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda \varepsilon_{m2})$ 值, 均随 n_s 由 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 TiO_2 和 Cu_2O 增大的顺序而逐渐增大, 其中, Cu/TiO_2 的 n_s^3/ε_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda \varepsilon_{m2})$ 值分别和 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 的接近。SPR 吸收峰峰值也表现出与 n_s^3/ε_{m2} 和 $n_s^3/(\lambda \varepsilon_{m2})$ 值相同的变化趋势。该结果表明相比于 λ 和 ε_{m2} 值的变化, n_s 的增大主导 SPR 吸收峰强度的增强。

图 5(d)是 Mie 理论模拟吸收光谱。Cu/SiO₂、Cu/MgO、Cu/ZnO、Cu/ZrO₂、Cu/BaTiO₃、Cu/TiO₂ 和 Cu/Cu₂O 复合薄膜分别在 563、590、593、614、634 nm、686 和 688 nm 左右出现 SPR 吸收峰, 且强度逐渐增强, 其中 Cu/TiO₂ 的 SPR 吸收峰峰位和强度均与 Cu/Cu₂O 的接近, 这也与图 5(a)、(b)和(c)中的结果一致。

由式(6)可知, ε_s 与 n_s^2 成正比, 而 Yang 等^[24]的报道称, ε_s 的增大会使复合薄膜的 SPR 吸收峰向长波方向移动。因此, 复合薄膜的 SPR 吸收峰会随 n_s 的增大而向长波方向移动。又由式(9)和(10)可知, 当金属纳米颗粒的含量一定时, 复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强分别受 ε_{m1} 和 n_s 、 ε_{m2} 和 n_s 的协同作用。

从图 3~5 可知, 当金属的种类和含量一定时, n_s 的增大主导 SPR 吸收峰峰位向长波方向移动且强度增强。Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰表现出以上变化规律的原因是由于 ε_{m1} 、 ε_{m2} 和 n_s 的不同, 导致不同体系复合薄膜表现出不同的非线性光学性能, 这最终归结于金属和介质的电子和几何结构^[25]。因此, 通过改变金属和介质种类可以调节 Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强, 从而调节其光吸收特性。

图 6(a)、(b)和(c)分别是 Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜 SPR 吸收峰峰位与 n_s 的关系。从该图可根据 n_s 推测出任意介质与 Ag、Au 和 Cu 复合时, 复合薄膜在可见光范围内的 SPR 吸收峰峰位。这里以介质 NiO 为例进行说明。根据 Powell^[26]的报道, 把 NiO 在 400~800 nm 波长范围内的 n_s 取值为 2.3~2.35。按照该 n_s 值内推 Ag/NiO、Au/NiO 和 Cu/NiO 复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位分别在 535~555、646~666 和 615~635 nm 范围内, 也就是图 6(a)、(b)和(c)中椭圆与实线连线的交汇处。而理论模拟得到 Ag/NiO、Au/NiO 和 Cu/NiO 复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位在 540、653

图 6 理论 SPR 吸收峰位与 n_s 的关系Fig.6 Relationship between SPR absorption peak position and refractive index n_s

和 622 nm 左右,均在推测范围内,证明理论模拟的可靠性。

3 Mie 理论模拟吸收光谱与实验吸收光谱的对比

图 7 为 $\text{Ag}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 、 $\text{Au}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 和 $\text{Cu}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 复合薄膜的 Mie 理论模拟吸收光谱 (曲线 a、c、e) 和实验吸收光谱 (曲线 b^[27]、d^[4]、f^[28])。从图中可以看出,理论模拟和实验吸收光谱的变化趋势大致相同。 $\text{Ag}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 复合薄膜的理论模拟和实验吸收光谱均在 413 nm 出现了 SPR 吸收峰,且峰强相近。 $\text{Au}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 复合薄膜的理论模拟和实验吸收光谱分别在 516 和 550 nm 出现了 SPR 吸收峰,而实验较理

论模拟的峰强略大,且明显地向长波方向移动。 $\text{Cu}_{0.1}/(\text{SiO}_2)_{0.9}$ 复合薄膜的理论模拟吸收光谱分别在 388 和 563 nm 出现了 SPR 吸收峰,但实验的只在 563 nm 出现了 SPR 吸收峰,且实验比理论模拟的峰强略大。

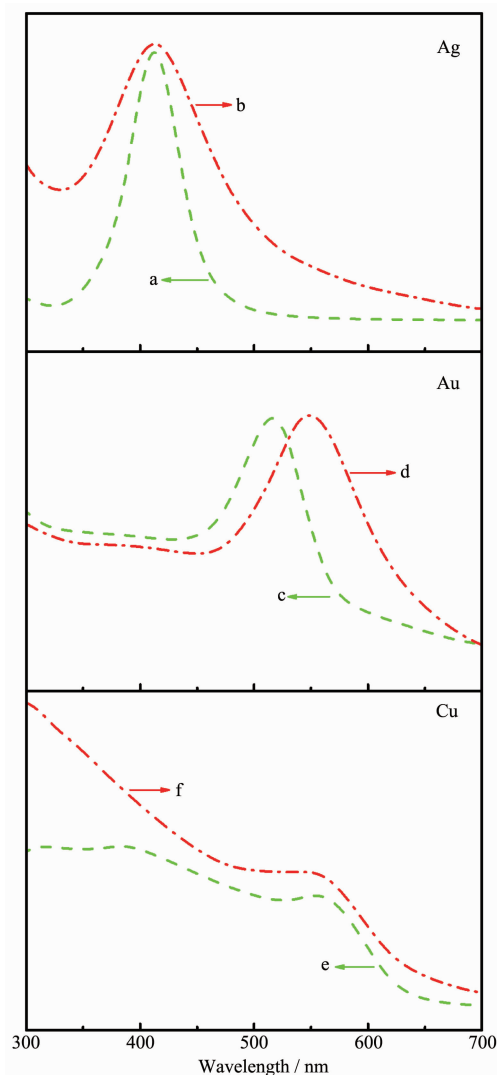
图 7 $\text{Ag}_{0.1}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Au}_{0.1}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Cu}_{0.1}/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的理论吸收光谱 (曲线 a、c、e) 和实验吸收光谱 (曲线 b、d、f)Fig.7 Simulated optical absorption spectra of the $\text{Ag}_{0.1}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.1}/\text{SiO}_2$ and $\text{Cu}_{0.1}/\text{SiO}_2$ composite films (a, c, e) and the experimental results (b, d, f)

图 8 对比各种 Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位的理论值与文献实验值。所有复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位理论值与文献实验值基本相符。文献实验值较理论值之间存在不同程度的偏移,这可能是因为实际制备的复合薄膜中金属纳米颗粒大小和分散度等微观结构不均匀,而理论模拟中却

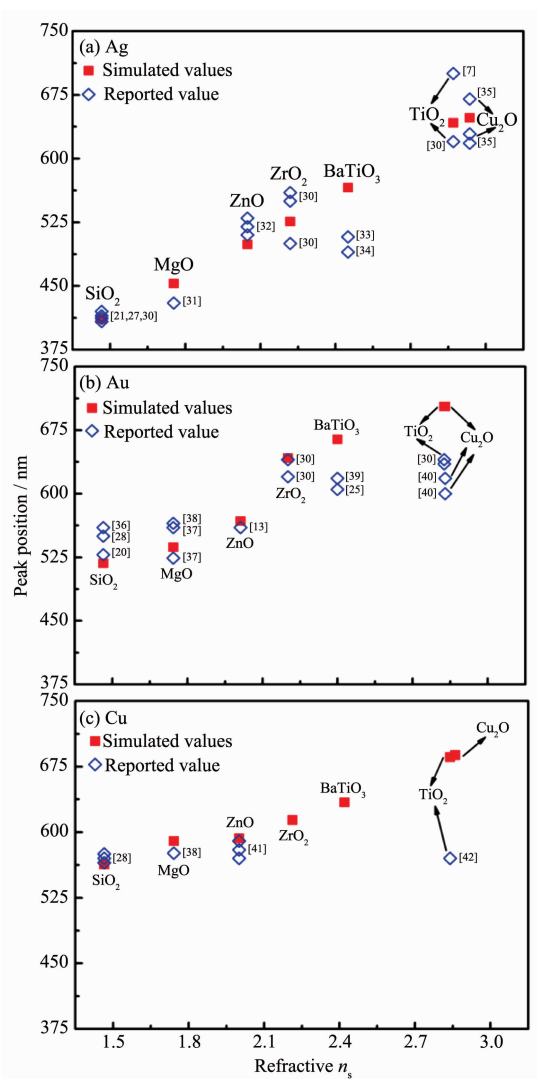


图 8 Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰峰位理论值与文献实验值

Fig.8 Theoretical and reported SPR peak positions of the composite films dispersed by Ag, Au and Cu

假设金属纳米颗粒分散均匀且无团聚现象,也未考虑颗粒尺寸、颗粒间相互作用和电荷转移^[24,29]等因素的影响,相关影响机理还有待进一步研究。

4 结 论

本文采用经典 Mie 理论模拟了 Ag、Au 和 Cu 系纳米颗粒复合薄膜的吸收光谱。研究结果表明,所有复合薄膜的吸收光谱均在可见光范围内存在 SPR 吸收峰。Ag、Au 和 Cu 系复合薄膜的 SPR 吸收峰均随 n_s 的增大,总体向长波方向移动,吸收峰强度呈增大的趋势。相比于 ε_{m1} 和 ε_{m2} , n_s 的增大主导 SPR 吸收峰向长波方向移动且强度增强。通过改变金属和介质种类可以调节 Ag、Au 和 Cu 系复合薄

膜的 SPR 吸收峰峰位和峰强,从而调节其光吸收特性。根据 n_s 可以推测出金属纳米颗粒复合薄膜在可见光范围内的 SPR 吸收峰峰位。经典 Mie 理论模拟吸收光谱与前人实验吸收光谱一致,SPR 吸收峰峰位的理论值与文献实验值基本吻合。

参考文献:

- [1] ZHAO Cui-Hua(赵翠华), ZHANG Bo-Ping(张波萍), CHEN Can(陈灿), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2009**,**38**(2):647-649
- [2] Wang W T, Yang G, Chen Z H, et al. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**(12):7242-7245
- [3] YAN Li-Ping(严丽平), ZHANG Bo-Ping(张波萍), WANG Shi-Jing(王士京), et al. *Acta Metall. Sin.*(金属学报), **2011**, **47**(2):203-208
- [4] Zhao C H, Zhang B P, Shang P P. *Chin. Phys. B*, **2009**,**18** (12):5539-5543
- [5] Yang P F, Cu Y, Gong Q H. *Chin. Phys. B*, **2008**,**17**(10): 3880-3893
- [6] Gangopadhyay P, Kesavamoorthy R, Nair K G M, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**88**(9):4975-4979
- [7] Okumu J, Dahmen C, Sprafke A N, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**,**97**:094305(6 pages)
- [8] Celep G, Cottancin E, Lermé J, et al. *Phys. Rev. B*, **2004**,**70**: 165409(10 pages)
- [9] Yu B L, Zhu C S, Gan F X. *J. Appl. Phys.*, **1997**,**82**(9):4532-4537
- [10] Zhou P, You G J, Li YG, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83** (19):3876-3878
- [11] Wang S J, Zhang B P. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2013**,**463**:585-592
- [12] Wang S J, Zhang B P, Zhao C H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**:3358-3362
- [13] Li Y, Zhang B P, Zhao J X. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**586**(15): 663-668
- [14] YAN Li-Ping(严丽平), ZHANG Bo-Ping(张波萍), ZHAO Cui-Hua(赵翠华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(6):1105-1110
- [15] Kreibitz U, Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, **1995**:30
- [16] Feldheim D L. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: John Wiley & Sons Inc, **1983**:130
- [17] Maxwell Garnett J C. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, **1904**,**203**:385-420
- [18] JIANG Chang-Zhong(蒋昌忠), SONG Liang(宋亮), REN Feng(任峰), et al. *J. Wuhan Univ. Technol.*(武汉大学学报),

- 2004,50**(1):043-046
- [19]Johnson P B, Christy R W. *Phys. Rev. B*, **1972,6**(12):4370-4379
- [20]Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T. *J. App. Phys.*, **1996,79**(3):1244-1249
- [21]Babapour A, Akhavan O, Moshfegh A Z, et al. *Thin Solid Films*, **2006,515**:771-774
- [22]Liao H B, Wen W J, Wong G K L. *J. Appl. Phys.*, **2003,93**(8):4485-4488
- [23]Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. San Diego: Academic Press, **1985**:735
- [24]Yang Y, Shi J L, Huang W M, et al. *Mater. Lett.*, **2002,56**:1048-1052
- [25]Bredas J L, Adant C, Tackx P, et al. *Chem. Rev.*, **1994,94**:243-278
- [26]Powell R J, Spicer W E. *Phys. Rev. B*, **1970,2**(6):2182-2193
- [27]Li Y, Zhang B P, Zhao C H, et al. *J. Mater. Res.*, **2012,27**(24):3141-3146
- [28]Zhao C H, Zhang B P, Wang S J, et al. *Mater. Des.*, **2011,32**:947-950
- [29]Zhao C H, Zhang B P, Wang S J, et al. *Int. J. Min. Met. Mater.*, **2011,18**(1):115-120
- [30]Epifani M, Giannini C, Tapfer L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000,83**(10):2385-2393
- [31]Qian Y, Ila D, Zimmerman R L, et al. *Nucl. Instrum. Methods B*, **1997,127**(128):524-527
- [32]Ko Y H, Yu J S. *Phys. Status Solidi A*, **2011,208**(12):2778-2782
- [33]Liu J W, Sun Y, Li Z H. *CrystEngComm*, **2012,14**:1473-1478
- [34]Yang G, Wang W T, Zhou Y L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002,81**(21):3969-3971
- [35]Li J T, Cushing S K, Bright J, et al. *ACS Catal.*, **2013,3**:47-51
- [36]ZHANG Yun(张芸), ZHANG Bo-Ping(张波萍), JIAO Li-Shi(焦力实), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2006,55**(7):3737-3735
- [37]Ueda A, Mu R, Tung Y S, et al. *Nucl. Instrum. Methods B*, **1998,141**:261-267
- [38]Zimmerman R L, Ila D, Williams E K. *Nucl. Instrum. Methods B*, **1998,141**:308-311
- [39]WANG Wei-Tian(王伟田), YANG Guang(杨光), CHEN Zheng-Hao(陈正豪), et al. *Chin. Phys.*(中国物理学), **2002,11**(12):1324-1327
- [40]Zhang L, Blom D A, Wang H. *Chem. Mater.*, **2011,23**:4587-4598
- [41]Fu M, Li Y L, Wu S W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011,258**:1587-1591
- [42]Guo M L, Du J L. *Physica B*, **2012,407**:1003-1007