



银纳米线蚀刻及其表面等离激元特性

王运佳, 易国斌, 罗洪盛, 王建超, 张铭海, 俎喜红

(广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006)

摘 要: 采用电子扫描显微镜(SEM)表征过氧化氢(H_2O_2)蚀刻的银纳米线表面形貌, 采用紫外-可见(UV-vis)吸收光谱、荧光光谱以及拉曼光谱研究蚀刻后银纳米线的表面等离激元特性。结果表明: H_2O_2 可有效蚀刻银纳米线表面形貌, 与未蚀刻的银纳米线相比, 蚀刻后的银纳米线平均直径减小, 表面形成纳米凹槽以及立方状的银纳米粒子, 银纳米线表面等离激元共振吸收峰强度增大, 并呈现宽化。由于蚀刻后的银纳米线光电耦合增强, 导致表面的电磁场强度增大, 对罗丹明 B(RB)探针分子的荧光辐射增强 16.8 倍, 对 RB 探针分子的拉曼散射信号增强约 6.2×10^5 倍。这对于纳米金属表面增强光谱具有积极的应用意义。

关键词: 银纳米线; 蚀刻; 表面等离激元; 电磁场; 表面增强光谱

文章编号: 1004-0609(2018)-03-0572-07

中图分类号: O436

文献标志码: A

金属纳米粒子的自由电子在外电场激发下产生集体震荡的电磁耦合现象, 称之为表面等离激元。表面等离激元由于共振而引发的奇特物理性质被广泛应用于太阳能电池、光波导、纳米蚀刻以及光谱增强等领域^[1-4]。然而, 对于单一的纳米金属结构, 其光电耦合效率往往较低, 场增强效应较弱。另外, 当金属纳米线作为波导时, 由于欧姆耗散作用, 其沿着金属与介质表面传播的距离依然局限于 $10 \mu m$ 数量级^[5]。因而, 如何提高纳米金属的光电耦合效率, 成为表面等离激元光子学的重要研究课题。

随着研究学者对表面等离激元认识的深入, 表面等离激元耦合成为实现提高光电耦合效率的有效手段。近年来, 有关纳米材料表面等离激元耦合的报道主要集中在构筑贵金属纳米阵列, 或者通过纳米贵金属粒子与贵金属纳米线, 纳米贵金属粒子与贵金属纳米膜之间的耦合而实现表面等离激元共振, 导致最大的光学吸收^[6-9]。有关研究报道了一种金属纳米粒子对-银膜结构, 结果表明, 利用纳米粒子对的局域表面等离激元耦合可以产生热点效应, 同时利用纳米粒子对阵列的周期性还可实现对银膜电介质界面表面等离激元(SPPs)模式的激发与调控, 另外通过调控银纳米粒子之间的距离实现了纳米粒子局域表面等离激元(LSP)与银膜 SPPs 的共振能量转移。与纳米粒子单阵列引起的共振吸收相比, 纳米粒子对阵列使得银膜结

构的 SPPs 共振吸收增强了约 4 倍^[10]。但是, 纳米粒子对阵列的构筑可控性较差, 并且难以准确调控纳米粒子的距离以实现表面等离激元耦合; 银膜的厚度与粗糙度也是影响表面等离激元耦合的重要因素, 一般而言, 银膜厚度处于纳米级, 其测量难度较大, 对仪器的要求苛刻。另外, 大量文献报道了纳米线阵列的表面等离激元特性, 通过调节纳米线的平均间距, 使光子能量在纳米线之间的缝隙得到高效捕获, 从而实现 SPPs-SPPs 耦合以及电磁场增强^[11-16]。然而, 在制备纳米线阵列的过程, 纳米线阵列的形貌受实验温度、溶剂用量、溶剂蒸发速率等因素影响较大, 因而所制备的纳米线阵列难以实现间距均一, 或容易导致纳米线团聚。类似地, 相关文献报道了一种“领结”式耦合结构, 即 2 个三角状纳米金属以顶点对顶点的方式排列, 顶点之间相距约 10 nm, 在光场作用下, 形成强烈的 LSP-LSP 表面等离激元耦合, 获得几百倍的电磁场增强^[17-18]。尽管通过构筑不同维度和形状的纳米天线, 并调节纳米天线的间距可以实现强烈的表面等离激元耦合, 但往往实验成本较高, 重复性较差, 操作难度较大, 使制备的阵列结构距离形貌, 尺寸均一且可调的目标存在较大差距。因而, 采用高效可行, 低廉实用的方法^[19-20]实现表面等离激元耦合, 具有十分重要的研究意义。

本文作者提出一种 H_2O_2 酸蚀刻剂对银纳米线表

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273048, 51203025); 广东省自然科学基金资助项目(S2012040007725)

收稿日期: 2016-12-21; **修订日期:** 2017-05-12

通信作者: 易国斌, 教授, 博士; 电话: 020-39337174; E-mail: ygb702@163.com

面形貌蚀刻的方法, 利用蚀刻后银纳米线表面产生的新形貌来诱导 LSP-LSP 以及 LSP-SPPs 耦合, 实现电磁场增强。应用 UV-vis 吸收光谱, 荧光光谱以及拉曼光谱研究蚀刻前后银纳米线的表面等离子激元特性, 并分析其电磁场增强的机理。

1 实验

1.1 实验材料

硝酸银(分析纯, 阿拉丁试剂公司生产), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯, 阿拉丁试剂厂公司生产), 柠檬酸钠(化学纯, 天津大茂试剂厂生产), 氯化铁(化学纯, 天津大茂试剂厂生产), 聚乙二醇(EG, 分析纯, 天津大茂试剂厂生产), 过氧化氢(化学纯, 天津大茂试剂厂生产), 无水乙醇(化学纯, 天津大茂试剂厂生产), 罗丹明 B(RB, 分析纯, 阿拉丁试剂公司生产)。

1.2 银纳米线的制备

首先采用氧化还原法, 通氮气作为保护气, 将硝酸银, PVP, EG 分别以 1.2:0.03:0.01 的摩尔比加入 0.05 mol/L 的 FeCl_3 溶液, 混合溶液在 160 °C 温度下进行反应, 反应过程中机械搅拌 3 h, 搅拌速度为 1000 r/min。反应结束后, 将样品室温冷却后进行离心处理, 离心速度控制在 8000 r/min, 离心时间为 5 min。离心结束后将上清液去掉, 并用无水乙醇清洗银纳米线表面附着的有机物, 反复清洗两次, 最后将得到的银纳米线样品分散于无水乙醇, 备用。

1.3 银纳米线的蚀刻

切割 8 mm×8 mm 的载玻片, 并将载玻片依次用乙醇和丙酮超声清洗 15 min, 经纯水洗净后, 通氮气吹干。然后采用旋涂的方法, 将 0.5 mL 0.5 mg/mL 的银纳米线转移到干净载玻片表面, 旋涂速度控制在 1500 r/min, 旋涂时间为 40 s, 转移后将载玻片置于真空干燥箱进行干燥, 干燥箱温度控制在 50 °C, 干燥时间为 0.5 h。然后取出载玻片, 取 1 mL 1.0% 的过氧化氢溶液滴涂在银纳米线表面, 利用旋转加快过氧化氢与银纳米线的反应, 旋转速度控制在 1000 r/min, 时间为 30 s, 室温风干后即得到表面蚀刻的银纳米线样品。

1.4 样品的测试与表征

常温下, 采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 工作电压 150 kV)观察银纳米线蚀刻前后的

表面形貌, 应用紫外-可见分光光度计(UV-2450, Japan, 波长扫描范围 300~800 nm)常温下测试银纳米线蚀刻前后的 UV-vis 吸收光谱; 固定探针分子罗丹明 B 的浓度为 1×10^{-5} mol/L, 以 2000 r/min 转速在蚀刻后的银纳米线基底上进行旋涂, 以荧光光谱仪(FluoroMax-4, 扫描范围 300~800 nm, 狭缝宽为 5 nm)470 nm 的激发波长作为激发光源(RB 探针分子的最大激发波长), 测试 RB 探针分子的荧光光谱; 应用拉曼光谱仪(LabRAM HR 800)的 633 nm 波长激光器作为激发光源, 进一步表征银纳米线蚀刻前后探针分子的拉曼光谱。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌

图 1(a)所示为银纳米线 SEM 的表面形貌, 从图 1(a)中可以观察, 制备的银纳米线表面光滑, 长径比均一, 银纳米线排列比较紧密, 部分银纳米线相互重叠。由于银纳米线以旋涂方式转移到玻璃基底上, 因而银纳米线之间易形成网状结构。当 H_2O_2 酸蚀刻剂滴

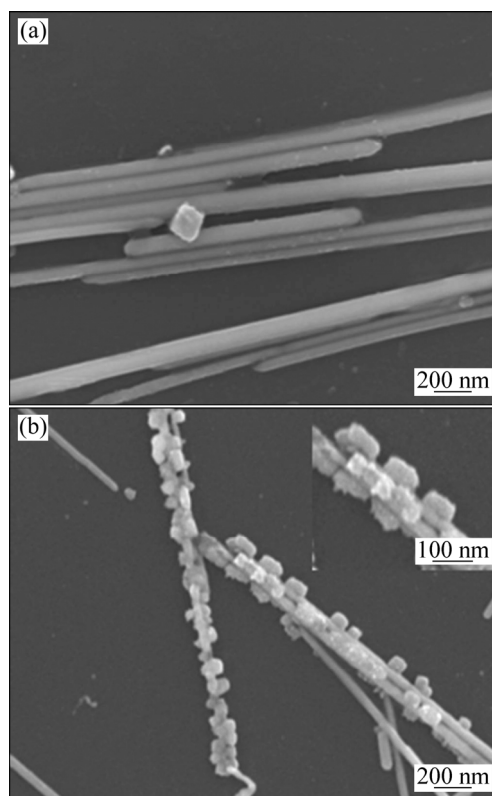


图1 光滑银纳米线和表面蚀刻后银纳米线的 SEM 像(H_2O_2 浓度 1.0%)

Fig. 1 SEM image of smooth Ag NWs (a) and AgNWs etched by H_2O_2 with 1.0% concentration (b)

涂于光滑银纳米线表面,两者将发生氧化还原反应而导致银纳米线表面形貌被蚀刻。其反应过程如式(1)所示:

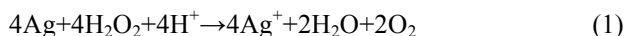


图 1(b)所示为蚀刻后的银纳米线表面形貌。从 SEM 像可以观察,在 H_2O_2 蚀刻剂作用下,银纳米线的表面变得粗糙,平均直径减小,其表面形成纳米凹槽以及立方状银纳米粒子,这说明 H_2O_2 酸蚀刻剂滴涂于银纳米线表面后与银纳米线之间接触比较充分,银纳米线表面形貌得到有效蚀刻。

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

当银纳米线表面的自由电子与光子相互作用并形成连续振动,即形成表面等离子激元共振,其在紫外可见区域形成吸收带或者吸收区,而且吸收带形状分布与银纳米线的表面结构密切相关^[21-22]。图 2 所示为蚀刻前后银纳米线的紫外-可见吸收光谱。结果表明,蚀刻前光滑银纳米线的表面等离子激元共振吸收峰在 350 nm 和 375 nm 附近,这是银纳米线的表面等离子激元横向模式,其中 350 nm 处可能由横向模式的四极共振引起。蚀刻后银纳米线的表面等离子激元吸收峰位置无明显移动,而表面等离子激元共振吸收峰强度增大,光谱谱线宽化。这说明银纳米线蚀刻后,其表面等离子激元频率不变,而银纳米线的表面自由电子振幅增大。

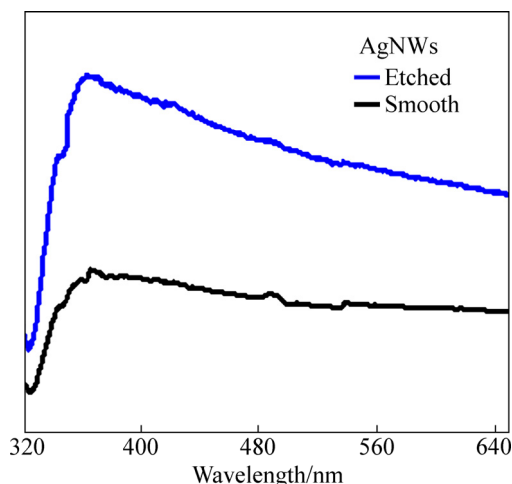


图 2 蚀刻前后银纳米线的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-vis spectrum of smooth AgNWs and etched AgNWs

2.3 荧光光谱分析

以罗丹明 B(RB)作为探针分子,进一步考察蚀刻后银纳米线对 RB 分子荧光光谱的影响。

图 3 所示为蚀刻前后银纳米线对 RB 探针分子的

荧光光谱,为便于比较与分析,实验中同时测试了 RB 分子的荧光光谱。结果表明,在发射波长 580 nm 处均出现罗丹明 B 的特征峰,银纳米线对 RB 探针分子的荧光辐射具有明显的增强作用。若定义荧光增强因子为 F_1 , 则:

$$F_1 = (I_E - I_B) / (I_G - I_B) \quad (2)$$

式中: I_E 和 I_G 分别为 RB 分子在银纳米线以及玻璃基底上的发射峰强度; I_B 为测试背景产生的荧光强度,在发射波长 580 nm 处 RB 分子在玻璃基底上的峰值强度 $I_G = 5 \times 10^5$,在光滑银纳米线以及蚀刻后银纳米线基底上的峰值强度 $I_E = 3.2 \times 10^6$ 和 8.4×10^6 ,测试背景荧光强度 $I_B = 5 \times 10^3$,将数值代入式(1)得光滑银纳米线和蚀刻后银纳米线的增强因子为 6.4 和 16.8。这说明银纳米线蚀刻后,对 RB 探针分子的荧光辐射增强效应更大。

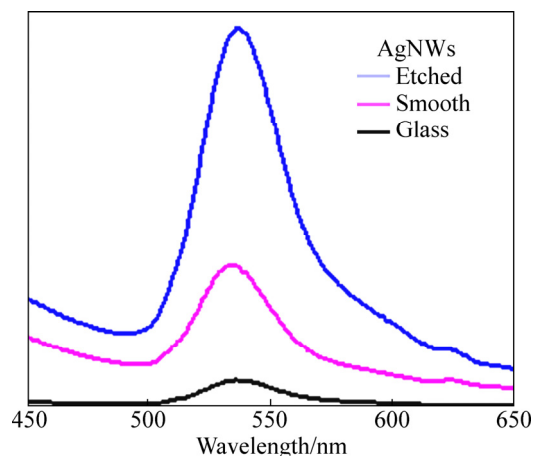


图 3 不同基底上 RB 分子的荧光发射光谱

Fig. 3 Fluorescent spectrum of RB on different substrates

2.4 拉曼光谱分析

当入射光子与探针分子碰撞时,分子的振动能量或转动能量与光子能量叠加形成拉曼光谱,一般而言,探针分子的拉曼信号很弱,当探针分子处于电磁场附近,其拉曼散射信号可以得到增强^[23-24]。图 4 所示为蚀刻前后银纳米线对 RB 探针分子的表面增强拉曼光谱(SERS)以及 RB 分子的普通拉曼光谱。拉曼光谱表明,玻璃基底上 RB 探针分子的拉曼散射信号很弱,难以观察其拉曼特征峰,而在银纳米线上的 RB 探针分子,拉曼信号明显增强,表面增强后的 RB 分子拉曼光谱可以观察到 C—N—C 的弯曲振动出现在 731 cm^{-1} 和 791 cm^{-1} 处,苯环平面的 C—H 面内弯曲振动出现在 1200 cm^{-1} 和 1279 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} 处的拉曼峰对应为 N-苯基的伸缩振动模式, 1507 cm^{-1} 和 1648 cm^{-1} 为 RB 分子中的 C—C 伸缩振动。若定义拉曼增

强因子为 F_2 , 则:

$$F_2 = \left(\frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{NR}}} \right) \left(\frac{C_{\text{NR}} V_{\text{NR}} S_{\text{SERS}}}{C_{\text{SERS}} V_{\text{SERS}} S_{\text{NR}}} \right) \quad (3)$$

式中: I_{SERS} 和 I_{NR} 分别为 RB 分子的 SERS 光谱和常规拉曼光谱中拉曼峰的强度; C_{SERS} 和 C_{NR} 分别为测试 SERS 和常规拉曼光谱时的 RB 分子浓度; V_{SERS} 和 V_{NR} 分别为测试 SERS 和常规拉曼光谱所用 RB 分子溶液的体积; S_{SERS} 和 S_{NR} 分别为测试 SERS 和常规拉曼光谱时基底上 RB 分子的面积。测试常规拉曼时, 10 μL 0.1 mol/L 的 RB 分子溶液滴加到玻璃基底上, 待风干后形成约 5 mm $\times$ 5 mm 的斑点, 则 $S_{\text{NR}}=25 \text{ mm}^2$, 另外 10 μL 1×10^{-5} mol/L 的 RB 分子溶液滴加到银纳米线基底上, RB 分子在基底上的覆盖面积约为 7 mm $\times$ 7 mm, 因而 $S_{\text{NR}}=49 \text{ mm}^2$ 。以 620 cm^{-1} 处拉曼特征峰为依据, 测得 $I_{\text{NR}}=1997$, 光滑银纳米线和蚀刻后的银纳米线峰强度分别为 $I_{\text{SERS}}=30907$ 和 $I_{\text{SERS}}=63405$, 将上述数值代入式(3)得到光滑银纳米线和蚀刻后银纳米线的增强因子分别为 3.1×10^5 和 6.2×10^5 , 这说明银纳米线蚀刻后, 表面增强拉曼效应更佳。

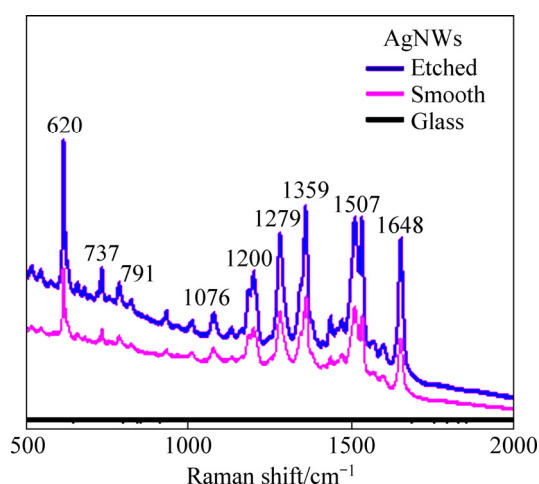


图4 不同基底上RB分子的拉曼散射光谱

Fig. 4 Raman scattering spectrum of RB on different substrates

2.5 表面电磁场分析与表面等离激元机理

由上述银纳米线蚀刻前后的紫外-可见吸收光谱, 以及探针分子的荧光光谱和拉曼光谱的增强效应表明, 银纳米线蚀刻后, 其表面等离基元耦合效应增强。银纳米线蚀刻前, 表面的自由电子与光子相互作用形成表面等离激元共振后, 在一定的平衡位置作谐振运动导致表面形成电磁场。对于一维银纳米线结构, 其表面存在大量自由电子, 当表面的自由电子被外电

场激发后, 自由电子会发生正弦周期振荡。可用如下运动方程来描述^[25]:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 \exp(i\omega t) \quad (4)$$

式中: m , e , x , γ 分别为电子的质量、电子电荷、电子的位置以及振荡阻尼系数; ω , t 和 E_0 分别为外电场的圆频率、时间和外磁场的振幅。当光滑银纳米线表面蚀刻后, 金属内部微观上的电子密度扰动引起整个系统自由电子运动改变, 对于一维结构的银纳米线, 其相邻电子之间存在协同作用, 导致电磁场叠加, 从而引起电子振幅增大。另外, 银纳米线蚀刻后, 其吸收光谱曲线的积分面积更大, 这主要由于蚀刻后的银纳米线, 表面形成大量“热点”以及纳米狭缝增强了银纳米线对光子的捕获能力, 导致光吸收效率提高。

为进一步研究银纳米线蚀刻后的表面等离激元特性, 采用 FDTD 对银纳米线蚀刻前后的电磁场衰减进行计算^[26]。设光滑银纳米线的平均直径为 150 nm, 蚀刻后银纳米线平均直径为 70 nm, 光的偏振角取 90°。图5所示为银纳米线蚀刻前后的电磁场衰减曲线, 曲线表明, 当银纳米线的表面电磁场强度达到最大时, 光滑银纳米线的表面自由电子与入射光子相互作用为 6 fs, 而蚀刻后的银纳米线与入射光子相互作用为 7.5 fs, 并且蚀刻后的银纳米线电磁场强度峰值更大。这说明蚀刻后的银纳米线表面电磁场形成叠加效应, 导致电子平均振幅增大。另外, 与光滑银纳米线相比, 蚀刻后的银纳米线表面电磁场衰减时间更长。这说明蚀刻后的银纳米线表面自由电子与光子的相互作用更强, 抑制光子能量向自由空间辐射, 延长了表面等离

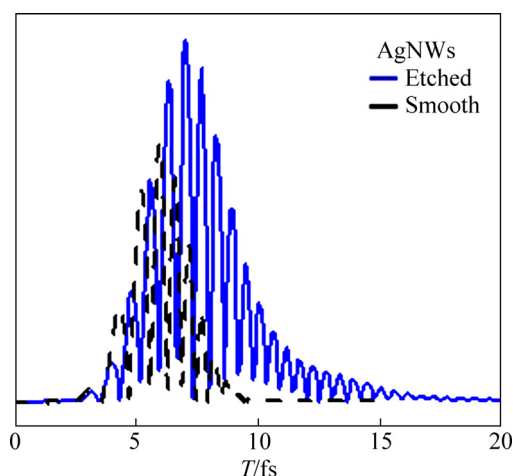


图5 蚀刻前后银纳米线的表面电磁场衰减对比

Fig. 5 Electromagnetic field decaying of smooth AgNWs and etched AgNWs

激元在介质表面的衰减时间, 导致表面等离激元在介质表面传播距离更长。

由于银纳米线蚀刻后, 其表面产生非均匀电磁场^[27]使自由电子受到洛伦兹力作用, 导致自由电子的运动范围扩大, 长程作用更明显, 因而蚀刻后的银纳米线表面自由电荷密度更大, 使银纳米线表面形成更强的电磁场^[28]。在电磁场作用下, 探针分子吸收光能后从基态跃迁到激发态, 处于激发态的分子通过辐射跃迁或非辐射跃迁返回基态, 辐射跃迁产生荧光。若荧光分子处于纳米金属附近时, 纳米金属表面的电磁场对探针分子的荧光辐射具有增强效应^[29]。银纳米线蚀刻前后对探针分子的荧光辐射增强差异表明, 在相同条件下, 蚀刻后的银纳米线对 RB 探针分子的场增强作用更显著, 作用区域更广; 另外, 与光滑银纳米线相比, 蚀刻后的银纳米线表面具有较多的纳米凹槽以及立方状银纳米粒子, 当相邻银纳米粒子的距离在 50 nm 以内, 其表面电磁场可形成叠加, 而较多的纳米凹槽大量增加银纳米线的“热点”, 为探针分子提供更多的电磁场作用位点, 因而强烈的表面电磁场使纳米凹槽附近的 RB 探针分子激发截面增大, 导致荧光辐射增强^[30]。

另外, 由于蚀刻前的银纳米线表面光滑不利于附着 RB 探针分子, 因而 SERS 活性作用点位较少, 蚀刻后的银纳米线其长轴表面存在较多的纳米凹槽以及银纳米粒子, 其 SERS 活性点位相对更多, 有利于附着更多的探针分子, 并且对于附着在纳米凹槽的探针分子具有更强的电磁场增强效应, 从而大大提高拉曼信号峰的检测灵敏度; 另外, 蚀刻后的银纳米线由于表面积增大, 一定程度上造成探针分子拉曼信号的增强。

综上所述, 银纳米线表面蚀刻后, 其表面等离激元耦合强度增大。

图 6(a)所示为入射光与光滑银纳米线形成表面等离激元耦合的示意图。入射光子部分以辐射形式将能量传输到自由空间, 这部分能量完全损耗; 另一部分光子则以非辐射形式与银纳米线表面的自由电子相互作用, 并产生强耦合形成表面等离激元(SPPs), 以电磁波形式沿着银纳米线表面传播, 在传播过程中, 由于欧姆耗散导致能量逐渐衰减。因而, 越靠近银纳米线两端, 电磁场强度振幅越小, 但在银纳米线端点处会有较强的光发射。

图 6(b)所示为入射光与蚀刻后的银纳米线形成表面等离激元耦合的示意图。银纳米线表面蚀刻后, 由于平均直径减小, 更多光子能量以非辐射形式进入银纳米线表面, 增强银纳米线表面自由电子与光子之间

的相互作用, 减少光子能量向自由空间辐射^[31]; 蚀刻后的银纳米线表面形成的立方状银纳米粒子, 由于相距较近, 因而可形成局域表面等离激元耦合(LSPs-LSPs), 有利于对光子能量的吸收; 立方状银纳米粒子与银纳米线接触处由于电磁场叠加效应, 形成 LSPs-SPPs 表面等离激元耦合, 进一步增大体系对光子的捕获。另外, 蚀刻后的银纳米线由于表面起伏较大, 可看作多个不同周期光栅的叠加, 由于光栅的衍射以及干涉, 使入射光波矢的水平分量发生周期性平移, 导致表面等离激元传播过程形成相位延迟^[32], 一定程度上补偿光子动量, 可增强表面等离激元与介质之间的耦合。

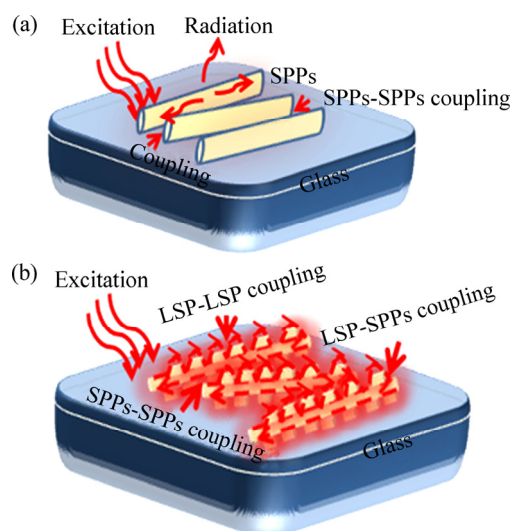


图 6 入射光与银纳米线耦合示意图

Fig. 6 Illustration for coupling of AgNWs and incident: (a) Smooth AgNWs; (b) Etched AgNWs

3 结论

- 1) 采用 H_2O_2 酸蚀刻剂成功蚀刻银纳米线表面形貌。
- 2) 紫外-可见吸收光谱, 荧光光谱以及拉曼光谱表明, 蚀刻后的银纳米线表面等离激元耦合增强, 表面电磁场峰值强度增大, 对 RB 探针分子荧光辐射增强 16.8 倍, 对 RB 分子的拉曼光谱信号增强约 6.2×10^5 倍, 表面等离激元耦合导致的场增强效应对探针分子的表面增强光谱具有重要意义。

REFERENCES

- [1] ZENG X P, ZHOU B P, GAO Y B, WANG C, LI S B, YEUNG C

- Y, WEN W J. Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(49): 495601–495607.
- [2] WU Ya-ling, LUAN Qiu-ping, CHANG Shou-jinn, JIAO Zhi-yong, WENG Wen-yin, LIN Yo-hong, HSU Cheng-liang. Highly sensitive β -Ga₂O₃ nanowire nanowires isopropyl alcohol sensor[J]. *Sensor Journal*, 2014, 14(2): 411–415.
- [3] CHOU L W, FILLER M A. Engineering multimodal localized surface plasmon resonance in silicon nanowires[J]. *Angewandte Chemie International*, 2013, 52(31): 8079–8083.
- [4] BEN X, PARK H S. Strain engineering enhancement of surface plasmon polariton propagation lengths for gold nanowires[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 10(12): 041909–041915.
- [5] LANDREMAN P E, BRONGERSMA M L. Deep-subwavelength semiconductor nanowire surface plasmon polariton couplers[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(1): 429–434.
- [6] 张永元, 罗李娜, 张中月. 十字结构银纳米线的表面等离激元分束特性[J]. *物理学报*, 2015, 64(9): 097303.
- ZHANG Yong-yuan, LUO Li-na, ZHANG Zhong-yue. Surface Plasmon polariton splitting properties of silver cross nanowires[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(9): 097303.
- [7] 陈旭成, 赵爱武, 高倩, 甘自保, 陶文玉. 波纹状银纳米线的制备及其 SERS 性能的研究[J]. *化学学报*, 2014, 72: 467–472.
- CHEN Xu-cheng, ZHAO Ai-wu, GAO Qian, GAN Zi-bao, TAO Wen-yu. Fabrication of silver nanowires with corrugated-surface and its SERS performance[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 467–472.
- [8] GAO Yan-pin, ZHANG Rui-feng, CHENG Jui-ching, LIAW Jiunn-Woei, MA Cuiman. Optical properties of plasmonic dimer, trimer, tetramer and pentamer assemblies of gold nanoboxes[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2013, 125: 23–32.
- [9] GARTIA M R, LU M, LIN L. Surface plasmon coupled whispering gallery mode for guided and free-space electromagnetic waves[J]. *Plasmonics*, 2013, 8: 361–368.
- [10] RANJAN M, FACAKO S. Anisotropic surface enhanced Raman scattering in nanoparticle and nanowire arrays[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(48): 831–842.
- [11] THEMISTOKIS P H, SIDIROPOULOS R R. Ultrafast plasmonic nanowire lasers near the surface plasmon frequency[J]. *Nature Phys*, 2014, 10(5): 870–876.
- [12] FAN Peng-yu, COLOMBO C, HUANG K C Y, KROGSTROP P, NYGARD J, MORRAL A F I, BROGERSMA M L. An electrically-driven GaAs nanowire surface Plasmon source[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(9): 4943–4947.
- [13] LANDREMAN P E, BRONGERSMA M L. Deep-subwavelength semiconductor nanowire surface plasmon polariton couplers[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 429–434.
- [14] ZHANG Xi-ning, MA Zhe, LUO Rui, GU Ying, MENG Chao, WU Xiao-qin, GONG Qi-huang, TONG Li-min. Single-nanowire surface plasmon grating[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(23): 1780–1792.
- [15] 胡亚平, 龙飞, 莫淑一, 邹正光. Cu₂O/ZnO 异质结构纳米线阵列的光电化学性能[J]. *人工晶体学报*, 2015(8): 2138–2143.
- HU Ya-ping, LONG Fei, MO Shu-yi, ZHOU Zheng-guang. Photoelectrochemical performance of Cu₂O/ZnO hetero-nanowire array[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2015(8): 2138–2143.
- [16] 刘开贤, 蔺吉虹, 史建华, 田少华. GaAs 纳米线阵列太阳能电池的设计与优化[J]. *光子学报*, 2016(4): 82–87.
- LIU Kai-xian, LIN Ji-hong, SHI Jian-hua, TIAN Shao-hua. Design and optimization of GaAs nanowire array solar cells[J]. *Acta Photonic Sinica*, 2016(4): 82–87.
- [17] CHEN G Y, LAMBERT N, CHOU C H, TIAN Shao-hua. Surface Plasmon in a metal nanowire coupled to colloidal quantum dots scattering properties and quantum entanglement[J]. *Physical Review B*, 2014, 84(84): 53–61.
- [18] LI Qiang, WEI Hong, XU Hong-xing. Quantum yield of single surface plasmon generated by a quantum dot coupled with a silver nanowire[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(12): 8181–8187.
- [19] 樊莉红, 陈福义, 刘婧, 张金生. 单晶硅基体上紫外光诱导生长铜微纳米粒子薄膜[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(1): 197–203.
- FAN Li-hong, CHEN Fu-yi, LIU Jing, ZHANG Jin-sheng. UV photoinduced grown of copper micro-nanoparticles film on single-crystalline silicon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1): 197–203.
- [20] 周文龙, 张铭, 宋雪梅, 严辉. 大面积纳米金刚石薄膜的制备及场发射性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2844–2848.
- ZHOU Wen-long, ZHANG Ming, SONG Xue-mei, YAN Hui. Preparation and field emission properties of large nanocrystalline diamond films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2844–2848.
- [21] ZHANG Lei-lei, YANG Hao-dong, DONG Zhe-jun, LIU Li-Wu. Phase retardation difference measuring method of reflected mirror in ring laser gyroscope[J]. *Journal of Applied Optics*, 2012.
- [22] SHAO Lei, FANG Cai-hong, CHEN Huan-jun, MAN Yat-Cho, WANG Jian-fang, LIN Hai-qing. Distinct plasmonic manifestation on gold nanorods induced by the spatial perturbation of small gold nanosphere[J]. *Nano Lett*, 2012, 18(12): 1424–1430.
- [23] WONG C L, DINISH U S, SCHMIDT M S, OLIVO M. Non-labelling multiplex surface enhanced Raman scattering(SERS) detection of volatile organic compounds(VOCs)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 844: 54–60.

- [24] GOH MS, LEE Y H, PEDIREDDY S, PHANG I Y, WENG W T, JOEL M R T, XING Y L. A Chemical route to increase hot spots on silver nanowires for surface-enhanced Raman spectroscopy application[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surface & Colloids*, 2015, 28(40): 1444 1–9.
- [25] CAO Jie, SUN Tong, GRATTAN K T V. Gold nanorod based localized surface plasmon resonance biosensors: A review[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2014, 195(5): 332–351.
- [26] 梅 菲, 杨治杰, 许 磊, 徐进霞, 陈志强. 基于 FDTD 三角形银纳米颗粒阵列等离子共振吸收特性的模拟[J]. *华北水利水电学院学报*, 2012, 33(3): 121–124.
- MEI Fei, YANG Zhiu-jie, XU Lei, XU Jin-xia, CHEN Zhi-qiang. Simulation on Plasmon resonance absorption properties of triangular Ag nanoparticle array based on FDTD method[J]. *Journal of North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power*, 2012, 33(3): 121–124.
- [27] KHAN A D, KHAN S D, KHAN R K. Generation of multiple Fano resonance in plasmonic split nanoring dimer[J]. *Plasmonics*, 2014, 9(2): 1091–1102.
- [28] DERRIEN T, ITINA TE, TORRES R, SARMET T, SERRIS M. Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silica[J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(24): 083104–083109.
- [29] ZHOU Z, HUANG H, CHEN Y, LIU F, HUANG C Z. A distance-dependent metal-enhanced fluorescence sensing platform based on molecular beacon design[J]. *Biosensors & Bioelectronic*, 2014, 52(4): 367–373.
- [30] LEWANDOWSKA M, KRAJINK B E, KOWALSKA D, TWANDOWSKA M, CZECHOWSKI N. Imaging of fluorescence enhancement in photosynthetic complexes coupled to silver nanowires[J]. *Applied Physics Letter*, 2013, 102(102): 083703–083705.
- [31] YI Jun, ZHANG Jian-bo, CHEN Yan, CHEN shan-jun, LUO Jiang-shan, TANG Yong-jian, WU Wei-dong, YI You-gen. Triangle Au-Ag framework nanostructures prepared by multi-stage replacement and their spectral properties[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 2049–2055.
- [32] LIU Tian-ran, ZHOU Zhang-kai, JIN Chong-jun, WANG Xue-hua. Tuning triangular prism dimer into Fano resonance for plasmonic sensor[J]. *Plasmonics*, 2013, 8(2): 885–890.

Etching of silver nanowires and its surface-plasmon

WANG Yun-jia, YI Guo-bin, LUO Hong-sheng, WANG Jian-chao, ZHANG Ming-hai, ZU Xi-hong

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using H_2O_2 acid, the surface of silver nanowires (AgNWs) was etched after being prepared by chemical method, and the morphologies of smooth AgNWs and etched AgNWs were both characterized by scanning electron microscopy (SEM). Employing UV-vis spectrum, Fluorescent spectrum and Raman spectrum, the surface plasmons of smooth AgNWs and etched AgNWs were both analyzed. The SEM results show that the mean diameters of AgNWs are significantly reduced after being etched, and more nanogaps and nanocubes form on the surfaces of AgNWs that are etched. The UV-vis spectrum shows that the surface-plasmon resonance (SPR) peak of AgNWs is broaden after the nanowires are etched, which result is due to the stronger coupling of surface plasmon, and Fluorescent spectrum and Raman spectrum of RB are both enhanced since the stronger electromagnetic field effect around etched AgNWs. These results may be significant for the application of surface enhanced spectrum.

Key words: silver nanowire; etching; surface plasmon; electromagnetic field; surface enhanced spectrum

Foundation item: Projects(51273048, 51203025) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(S2012040007725) supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province, China

Received date: 2016-12-21; **Accepted date:** 2017-05-12

Corresponding author: YI Guo-bin; Tel: +86-20-39337174; E-mail: ygb702@163.com

(编辑 王 超)