

# 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构

王俊俏 张心正 孙立萍 齐继伟 谭信辉 张学智 蔡卫 李威 孙骞 孔勇发 许京军\*

(南开大学泰达应用物理学院弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

**摘要** 利用可见激光诱导化学沉积方法在玻璃基底上制备纳米银薄膜和微结构。玻璃样品池中装满柠檬酸钠和硝酸银的混合透明溶液, 当一束可见连续激光正入射样品池一段时间后, 在辐照区域的玻璃内壁上便可以形成一层光亮的银膜。银膜沉积的速度受到激光功率密度、激光波长、辐照时间以及混合溶液的浓度等条件的影响。利用 X 射线衍射、原子力显微镜和拉曼光谱仪等手段对制备的薄膜的成分、表面形貌和拉曼活性等性质进行了表征和分析。利用此方法制备的银膜具有良好的表面增强拉曼散射活性。同时, 利用双光束干涉的方法在玻璃基底上诱导出不同周期的银纳米颗粒光栅。

**关键词** 激光技术; 银纳米颗粒薄膜; 表面增强拉曼散射; 银纳米颗粒光栅

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0107001

## Laser-Induced Deposition of Silver Nanoparticles Films and Microstructures onto Glass Substrates

Wang Junqiao Zhang Xinzheng Sun Liping Qi Jiwei Tan Xinhui Zhang Xuezhi  
Cai Wei Li Wei Sun Qian Kong Yongfa Xu Jingjun

(The Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, China)

**Abstract** A simple method to deposit silver thin films and microstructures onto glass substrates by visible laser irradiation has been investigated. Under laser irradiation on a glass sample cell filled with a mixed solution of sodium citrate and silver nitrate, a bright silver thin film can be produced on the surface of the glass in contact with the solution at the irradiated region. The growth rate of silver films is influenced by laser power density, laser wavelength, irradiation time, reactant concentration, etc. X-ray diffraction, atomic force microscopy and Raman spectrometer are used to investigate the characteristics, surface morphology and Raman activity of silver films. The prepared silver films exhibit excellent surface-enhanced Raman scattering activity. Furthermore, the silver relief gratings with period from several micrometers to several hundred nanometers are achieved on the surface of the glass by two-beam interference method.

**Key words** laser technique; silver nanoparticles film; surface-enhanced Raman scattering; silver nanoparticles gratings

**OCIS codes** 140.3450; 310.0310; 240.6695; 230.1950

## 1 引言

贵金属纳米颗粒和薄膜具有特殊的光学、磁学、

机械和化学等性质, 在过去几十年中吸引了大量研究者的注意。这些纳米金属颗粒和颗粒薄膜的独特

收稿日期: 2010-05-11; 收到修改稿日期: 2010-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(10874093)、国家 973 计划(2007CB307002, 2010CB934101)和弱光非线性光子学科学与技术创新引智基地(B07013)资助课题。

作者简介: 王俊俏(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事光子学微结构以及光折变非线性光子学等方面的研究。

E-mail: nkjq@yahoo. cn

导师简介: 孙骞(1971—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事微纳结构弱光非线性光子学等方面的研究。

E-mail: qiansun@nankai. edu. cn

\* 通信联系人。E-mail: jjxu@nankai. edu. cn

性质可以应用在许多科学领域,例如,表面增强拉曼散射(SERS)<sup>[1]</sup>、表面等离子体共振传感器<sup>[2,3]</sup>、光催化<sup>[4]</sup>等。目前有许多化学和物理方法用来制备纳米颗粒薄膜,最常见的方法包括:化学气相沉积<sup>[5]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>、电镀<sup>[7]</sup>、蒸镀<sup>[8]</sup>、溅射<sup>[9]</sup>和激光烧蚀<sup>[10]</sup>等。用这些方法制备的纳米颗粒的尺寸和薄膜形状都依赖于具体的技术或者实验条件。

激光诱导沉积贵金属膜的研究是目前纳米科学研究中一个令人关注的课题。H. Cui 等<sup>[10]</sup>利用脉冲激光在玻璃基底上成功沉积具有较高拉曼活性的纳米银颗粒膜,不过银膜面积较小,表面质量较差;Erik J. Bjerneld 等<sup>[11]</sup>利用物镜把激光聚焦在盖玻片和银种子溶液界面处,在光照区域会形成微米大小的银点,银点大小随着辐照时间的增加而增大;贾少杰等<sup>[12]</sup>利用激光聚焦在光纤与空气接触的端面并经过光纤传导到光纤和溶液接触的界面上,在激光照射下,在光纤端面沉积了银纳米膜。

本文利用连续可见激光诱导化学反应的方法,无需聚焦,可在玻璃基底上激光束辐照区域制备出大面积的纳米银颗粒薄膜。利用二波耦合成功地在样品表面构造出不同周期的银光栅微结构薄膜,其最小周期约为 850 nm。另外利用原子力显微镜(AFM)对银颗粒薄膜和光栅结构的表面形貌进行了表征,还使用若丹明 6G 作为分子探针制备的纳米银薄膜的拉曼特性进行了研究,结果表明利用该方法制备的银膜具有较高的拉曼增强因子。

## 2 实验及讨论

厚度约为 1 mm 的载玻片在无水乙醇和二次去离子水中各超声清洗 1 h。样品池是用清洁后的载玻片自制成的方形容容器。分别称取 140 mg 柠檬酸钠和 140 mg 硝酸银放在 500 mL 的二次去离子水中并高速搅拌 1 h,形成的混合透明溶液需要在黑暗中保存以备。

波长为 488 nm,最大输出功率为 550 mW 的氩离子激光器出射的激光垂直入射到装有混合溶液的样品池表面,激光光斑的大小可以通过小孔调节。随着激光的辐照,混合溶液逐渐变为浅紫色,并且在样品池内壁的光照区形成一层光亮的薄膜。为了确定这层薄膜的成分,对薄膜进行了 X 射线衍射(XRD)测试。图 1 为所制备薄膜的典型 XRD 图谱,从图中可以看到在  $2\theta = 38.12^\circ, 44.26^\circ, 64.46^\circ$  和  $77.44^\circ$  处共存在 4 个衍射峰,分别对应着面心立方银的(111),(200),(220)和(311)晶面的衍射。

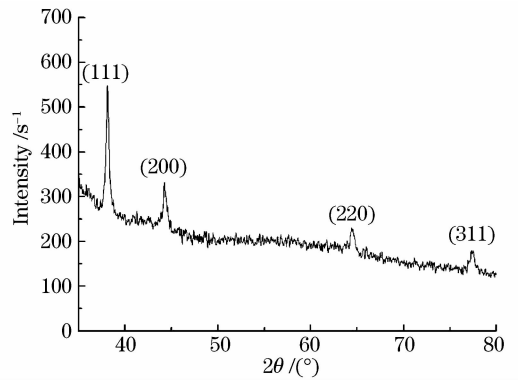


图 1 沉积在玻璃上的银膜的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD spectra of the thin silver film deposited on slide glass

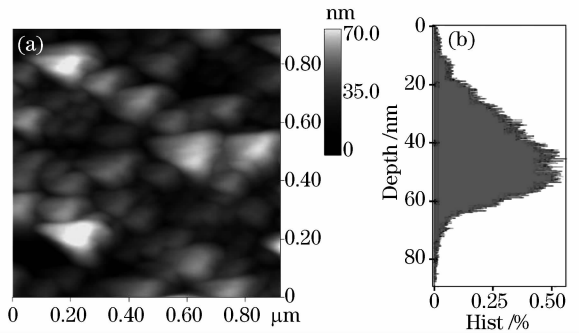
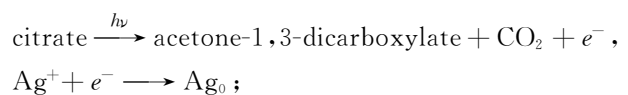


图 2 辐照区域沉积银膜的 AFM 形貌图(a)和银膜的表面高度分布图(b)

Fig. 2 AFM image of the morphology of deposited silver films in irradiated region (a) and histograms of surface depth of silver film (b)

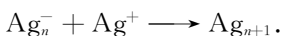
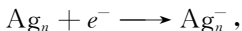
利用 AFM 对银膜的表面形貌进行了表征。图 2 是激光功率密度为  $11 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ,辐照时间为 30 min 条件下制备的银膜的表面形貌,图 2(a)为银膜的 AFM 图,图 2(b)为与图 2(a)相对应的银膜的高度分布图。从图中可以看到,银膜由三角形的纳米颗粒构成,纳米银颗粒平均高度为 46 nm,平均直径为 150 nm。

参考其他研究者的工作,将激光诱导银纳米颗粒薄膜的形成过程分为 3 个步骤:第一步,由于玻璃本身材料的性质决定了其表面含有大量羧基基团,而这些羧基基团很容易带上负电荷,这就使得溶液中的银离子可以通过静电吸引作用被玻璃表面吸附<sup>[13]</sup>;第二步,柠檬酸根在激光辐照的条件下会产生电子,而界面的银离子在得到电子后被还原为银原子<sup>[14,15]</sup>:



第三步,界面的银原子与其周围的银离子聚集形成

类似二聚体的结构,而这些银的二聚体与柠檬酸根结合形成小的银团簇<sup>[12]</sup>。银团簇是电子的富集中心,由柠檬酸根光照分解释放出的电子会吸附在银团簇的表面,形成反应的活性中心,使得银团簇周围游离的银离子能够被还原并沉积在团簇表面,使其不断长大,最终生成不同尺寸的银纳米颗粒<sup>[16]</sup>:



银膜在玻璃基底上的沉积受到很多因素影响,最主要的因素包括:入射激光的波长、入射激光的功

率密度、辐照的时间等。除了488 nm蓝色激光作为光源外,也尝试了514 nm和532 nm的激光,随着激光波长的红移,相同条件下银膜的形成速度变慢。这是由于随着激光波长的增大,光子能量减小,光化学反应减速。图3(a)和(b)分别讨论了激光功率密度和入射时间对成膜的影响,随着激光功率密度的增大,光诱导化学反应的速度明显增快。在同一激光功率密度的条件下,银膜的厚度随着辐照时间的累积而逐渐增加。

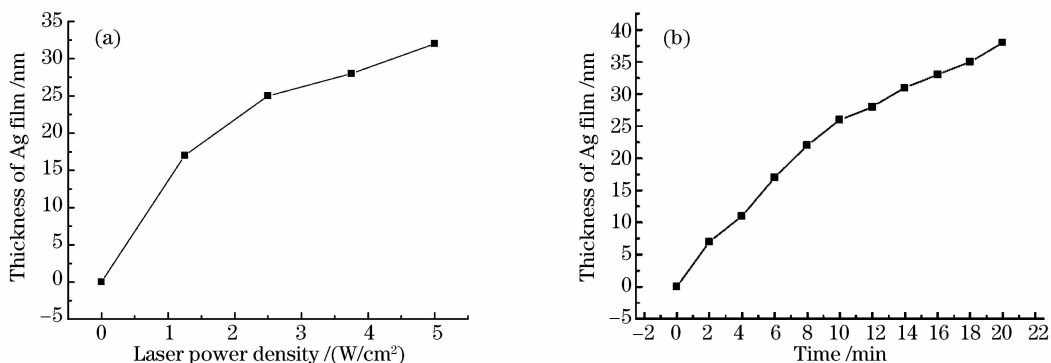


图3 (a) 辐照时间为6 min时,银膜厚度随着激光功率密度的变化,  
(b) 入射激光功率密度为1.25 W/cm<sup>2</sup>时,不同辐照时间下的银膜厚度

Fig. 3 (a) Thickness of Ag films versus different laser power densities (irradiation time remains 6 min),  
(b) thickness of Ag films versus different irradiation time (laser power density remains 1.25 W/cm<sup>2</sup>)

表面粗糙的纳米金属颗粒膜是一种很好的SERS基底,用若丹明6G作为分子探针研究了制备出来的纳米银颗粒膜的SERS活性。若丹明6G浓度为10<sup>-5</sup> mol/L,拉曼光谱仪激发光波长为514.5 nm,功率为10 mW。

图4是用若丹明6G作为探针分子在制备好的银膜上获得的拉曼光谱图。尖锐的拉曼峰分别出现在611,772,1311,1362,1509,1573和1650 cm<sup>-1</sup>处,

这与以前的实验和理论相一致<sup>[17~19]</sup>。在611 cm<sup>-1</sup>处荧光信号强度为2706 s<sup>-1</sup>,而相应的拉曼峰的强度为7430 s<sup>-1</sup>,拉曼信号的强度是荧光信号强度的1.75倍。由于若丹明6G在激发波长为514.5 nm条件下的荧光截面为2.5 × 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup><sup>[10,18]</sup>,因此拉曼信号散射截面大约为4.38 × 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>。众所周知,传统拉曼散射截面的量级为10<sup>-30</sup> cm<sup>2</sup>,而在514.5 nm激发波长下,由于表面等离子体共振导致的若丹明6G的拉曼散射增强大约为10<sup>4</sup><sup>[10,20]</sup>。所以可以估计此方法制备的银膜的拉曼散射增强因子大约为10<sup>10</sup><sup>[10]</sup>。

多面体具有多个面和顶点,因此,与同样大小的球形颗粒相比,具有独特的散射特性和更高的散射效率<sup>[21]</sup>。E. Hao等<sup>[22]</sup>在理论上计算了银纳米颗粒和阵列结构由于表面等离子体共振而产生的巨电磁场,一对顶角相距为1 nm的截角的四面体银颗粒由于电磁场机制导致的拉曼散射增强因子大概为10<sup>11</sup>。当这些颗粒排成一维阵列,在这些颗粒表面将导致明显高的电磁场(|E|<sup>2</sup> = 10<sup>7</sup>),相对应的拉曼散射的增强因子达到10<sup>14</sup><sup>[23]</sup>。对本文实验来讲,制备的纳米银膜是由四面体型的纳米银颗粒构成的,

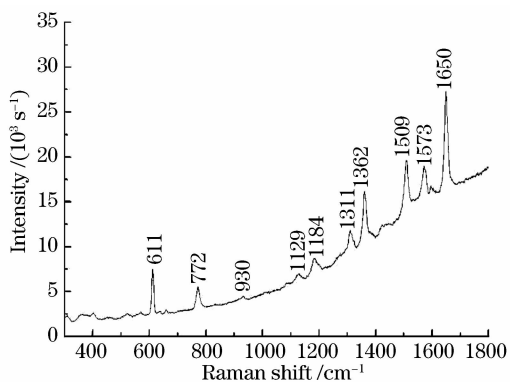


图4 吸附在银膜表面若丹明6G的拉曼光谱

Fig. 4 SERS spectra of the rhodamine 6G molecules absorbed on prepared Ag films

存在大量的顶点和尖角,这将导致在用激光激发的时候,在银颗粒表面会产生比较高局域电磁场,从而展现较高的拉曼活性。

光栅是最基本和重要的光子学微结构,可以用在很多领域,例如:分光器、滤波器、光谱仪和偏振转换器等。传统的加工方法主要有电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀和脉冲激光加工等,而这些都是需要高能和精密的仪器来控制。利用激光诱导的方法,可以很方便地在基底上获得银光栅,并且可以通过调节两入射光的夹角来改变光栅间距。

利用双光束干涉的方法,在玻璃基底上制备出表面微结构,在干涉条纹的亮区将有银颗粒沉积,银光栅周期可以通过两光束的夹角进行调节。图5(a)是平均周期为850 nm的银颗粒光栅的 AFM 三维图,图5(b)是沿着光栅垂直方向的横截面图,光栅的平均高度为70 nm。从银光栅截面图可知金属线的高度有一定的起伏,从实验结果看该起伏有一定的随机性,在百纳米量级,所以和大尺寸(微米以上)的扰动关系不大,推测应该是银颗粒之间的团聚、溶液中银粒子的吸附和残留、激光小尺度相位扰动等因素造成的,这些因素都会对银颗粒光栅的质量造成一定的影响,可以通过在混合溶液中添加表

面活性剂、对银膜表面后期清洗处理和稳定激光器相位等手段,进一步改善银颗粒光栅的形成质量。测量了银颗粒光栅的衍射效率,当波长为532 nm的激光正入射时,其一级衍射光的衍射效率约为2.4%。

### 3 结 论

利用简单的连续可见激光诱导化学反应的方法在玻璃基底上成功沉积了银纳米颗粒薄膜,这些纳米颗粒具有四面体的形状,银膜的沉积速度可以通过控制入射激光功率密度、波长和辐照时间等因素进行控制。这种方法制备的银纳米颗粒薄膜具有较高的拉曼活性,拉曼散射增强因子可以达到 $10^{10}$ ,并且在相同的实验条件下 SERS 基底具有较好的重复性。同时,利用双光束干涉的方法,在玻璃基底上成功的制备了光学微结构,光栅的周期可以通过入射光的夹角进行灵活控制。

### 参 考 文 献

- Liu Renming, Zi Xingfa, Wu Yanchun *et al.*. Studies and preparation of surface enhanced Raman scattering substrate of two-dimensional silver nanofilms [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10):2657~2661  
刘仁明, 自兴发, 武延春 等. 二维纳米结构银膜表面增强拉曼散射基底的制备与研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10):2657~2661
- Liying Wang, Ying Sun, Jian Wang *et al.*. Sensitivity enhancement of SPR biosensor with silver mirror reaction on the Ag/Au film [J]. *Talanta*, 2009, **78**(1):265~269
- Wang Ye, Bu Fengquan, Gu Yuejiao *et al.*. Preparation of localized surface plasmon resonance sensing film with gold colloid by electrostatic assembly [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2008, **29**(8):1539~1543  
王 烨, 卜凤泉, 谷玥娇 等. 静电组装金纳米粒子制备局域表面等离子体共振传感膜[J]. *高等学校化学学报*, 2008, **29**(8):1539~1543
- Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl *et al.*. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(5):1676~1680
- Heather M. Yates, Lucy A. Brook, David W. Sheel. Photoactive thin silver films by atmospheric pressure CVD [J]. *Int. J. Photoenergy*, 2008, **2008**:870392
- Hyung-Jun Jeon, Sung-Chul Yi, Seong-Geun Oh. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method [J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(27):4921~4928
- S. Strehle, S. Menzel, J. W. Bartha *et al.*. Electroplating of Cu (Ag) thin films for interconnect applications [J]. *Microelectron. Eng.*, 2010, **87**(2):180~186
- Zhu Pei, Zhu Jianqiang. Influences of the substrate stress on element surface figure in vacuum evaporating deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2):476~479  
祝 沛, 朱健强. 真空蒸镀过程基底应力对元件面形的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2):476~479
- Song Qiuming, Huang Feng, Li Ming *et al.*. Graded refractive-index SiO<sub>x</sub> infrared rugate filter prepared by reactive magnetron

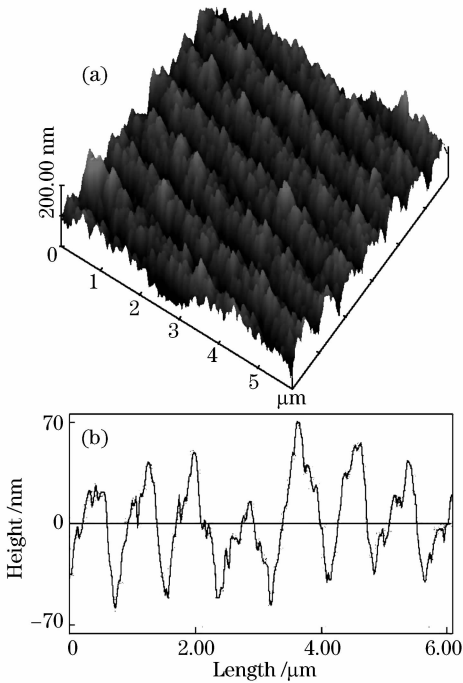


图5 制备的银表面褶皱光栅。(a) 三维立体形貌图, (b) 光栅的横截面图

Fig. 5 AFM images of the fabricated silver surface relief grating. (a) 3D image, (b) section analysis of the relief grating

- sputtering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8):2144~2149
- 宋秋明, 黄烽, 李明等. 反应磁控溅射制备 SiO<sub>x</sub> 渐变折射率红外梳状滤光片[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8):2144~2149
- 10 H. Cui, P. Liu, G. W. Yang. Noble metal nanoparticle patterning deposition using pulsed-laser deposition in liquid for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(15):153124
- 11 Erik J. Bjerneld, K. V. G. K. Murty, Juris Prikulis *et al.*. Laser-induced growth of Ag nanoparticles from aqueous solutions [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2002, **3**(1):116~119
- 12 Jia Shaojie, Xu Shuping, Zheng Xianliang *et al.*. Preparation of SERS optical fiber sensor via laser-induced deposition of Ag film on the surface of fiber tip [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2006, **27**(3):523~526
- 贾少杰, 徐抒平, 郑先亮等. 激光诱导沉积银膜制备光纤 SERS 传感器[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(3):523~526
- 13 Deborah Lau, Scott Furman. Fabrication of nanoparticle microarrays patterned using direct write laser photoreduction [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(5):2159~2161
- 14 Mathieu Maillard, Pinray Huang, Louis Brus. Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag<sup>+</sup>] [J]. *Nano Lett.*, 2003, **3**(11):1611~1615
- 15 Huiying Jia, Jianbo Zeng, Jing An *et al.*. Directly synthesis of triangular and hexagonal silver nanoplates on surface [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(15):5004~5009
- 16 Zhou Ji. Silver Nanomaterials Controllable Synthesis and Applications for Surface Enhanced Spectroscopy [D]. Changchun: Jilin University, 2009. 48
- 周吉. 银纳米材料可控合成及其在表面增强光谱中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009. 48
- 17 Peter Hildebrandt, Manfred Stockburger. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver [J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24):5935~5944
- 18 Hiroyuki Watanabe, Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye *et al.*. DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(11):5012~5020
- 19 Julien Guthmuller, Benoît Champagne. Resonance Raman scattering of rhodamine 6G as calculated by time-dependent density functional theory: vibronic and solvent effects [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**(14):3215~3223
- 20 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp *et al.*. Population pumping of excited vibrational states by spontaneous surface-enhanced Raman scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(14):2444~2447
- 21 Andrea Tao, Prasert Sinsermsuksakul, Peidong Yang. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(28):4597~4601
- 22 E. Hao, G. C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimmers [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(1):357~366
- 23 Shengli Zou, George C. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**(1-3):62~67