

# 光诱导金纳米颗粒光栅及表面等离子激元的激发

谭信辉 蔡 卫 冀志超 刘国栋 孟 涛 李 威 张心正

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

**摘要** 光化学还原方法可以合成金属纳米颗粒并同时实现纳米颗粒形貌和尺寸的控制,是贵金属纳米颗粒合成领域的研究热点之一。提出了一种制备大面积表面金属光栅的方法,利用光化学还原方法合成了金纳米颗粒,并通过双光束干涉的方法在玻璃基底上沉积生成金纳米颗粒光栅,制备出具有一定耦合效率的表面等离子激元(SPP)耦合光栅。金纳米颗粒光栅结构的周期和表面起伏可以通过诱导光参数的改变得以调节。经 400 °C 下半个小时的退火处理后,光栅结构变得更加光滑,其表面等离子激元激发角更接近理论值。

**关键词** 光学器件; 光栅; 金纳米颗粒; 表面等离子激元; 光化学还原

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.1202011

## Light-Induced Gold Nanoparticle Grating and Excitation of Surface Plasmon Polaritons

Tan Xinhui Cai Wei Ji Zhichao Liu Guodong Meng Tao Li Wei Zhang Xinzheng

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

**Abstract** Metallic nanoparticles can be synthesized by photochemical reduction method with controllable shape and size, hence the photochemical reduction method has become one of the hot topics in the area of metallic nanoparticle synthesis. A method for fabricating large area metallic grating is provided. Gold nanoparticles are synthesized via photochemical reduction method. Nanoparticle gratings are deposited on the glass substrate under illumination of two coherent beams. Surface plasmon polaritons (SPP) are excited by the grating efficiently. The period and the surface features of metal-gratings can be controlled by adjusting the introduced light beams. After half hour annealing treatment under 400 °C, the grating become smoother and the excitation angle of SPPs gets closer to the theoretical value.

**Key words** optical devices; gratings; gold nanoparticles; surface plasmon polaritons; photochemical reduction

**OCIS codes** 230.4000; 240.6680; 350.2770; 350.5130

## 1 引 言

贵金属纳米颗粒具有分子或者体金属材料所不具备的特殊光学性质<sup>[1]</sup>。由于表面等离子共振的存在,导致贵金属纳米颗粒在可见和近红外区域存在独特的吸收带,这一光学特性决定了贵金属纳米颗粒可以应用在电子学、光子学、光化学催化、生物传感器、表面增强拉曼散射(SERS)等领域<sup>[2-6]</sup>。因此贵金属纳米粒子的可控合成已经成为当前科学研究的一个热点。由纳米大小的金属颗粒镶嵌在介质载体中形

成的金属纳米团簇复合薄膜,由于微细金属颗粒的表面等离子体共振和局域场增强效应,使得这种薄膜表现出奇异的线性和非线性光学效应<sup>[7-9]</sup>。

目前,合成金属纳米颗粒的方法有很多种,例如蒸发<sup>[10]</sup>、固定<sup>[11]</sup>、填涂<sup>[12]</sup>和光化学还原等,利用这些方法制备的纳米颗粒的尺寸和形貌都依赖于具体的技术或者实验条件。其中光化学还原反应制备金属纳米颗粒是目前纳米科学中一个令人关注的课题,通过光化学还原方法可以很容易地对贵金属纳

收稿日期: 2014-05-26; 收到修改稿日期: 2014-07-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2010CB934101, 2013CB328702)、国家自然科学基金(11374006, 11304162)、弱光非线性光子学科学与技术创新引智基地(B07013)、国家国际科技合作专项(2011DFA52870)

作者简介: 谭信辉(1984—),男,博士研究生,主要从事表面等离子激元方面的研究。E-mail: tanxh.nk@gmail.com

导师简介: 张心正(1973—),男,教授,博士生导师,主要从事介观光子学、超快光子学方面的研究。

E-mail: zxz@nankai.edu.cn(通信联系人)

米颗粒的尺寸和形貌进行调控,以实现特定的用途。Cui 等<sup>[13]</sup>使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薄膜;王俊俏等<sup>[14]</sup>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,得到了具有良好表面增强拉曼散射活性的银膜和周期不同的颗粒光栅;Niidome 等<sup>[15]</sup>利用激光照射溶液的方法成功地在玻璃基底表面生长金纳米颗粒(AuNP),并对影响金纳米颗粒形貌和尺寸的因素进行了探究;Liu 等<sup>[16]</sup>用光纤照射反应溶液在光纤端口形成金纳米薄膜,作为探测表面拉曼散射增强活性的探针,具有很高的灵敏度;Kaneko 等<sup>[17]</sup>利用双光子效应,使用两光束诱导光化学还原反应,在聚合物母体上生成金纳米颗粒光栅,但该光栅中金纳米颗粒比较分散,并且分布在聚合物母体中,不利于表面等离子激元(SPP)的激发。

本文利用两束可见连续激光相干于基底表面,通过光化学还原反应,在基底激光干涉区域沉积生成大面积的金纳米颗粒光栅,制备出具有一定耦合效率的表面等离子激元耦合器件。和以往的工作<sup>[18-20]</sup>相比,此方法操作简单,不需要繁琐的工艺流程,不需要预先镀膜,通过激光照射能够在基底上直接生成表面等离子激元激发所需的结构。在实验

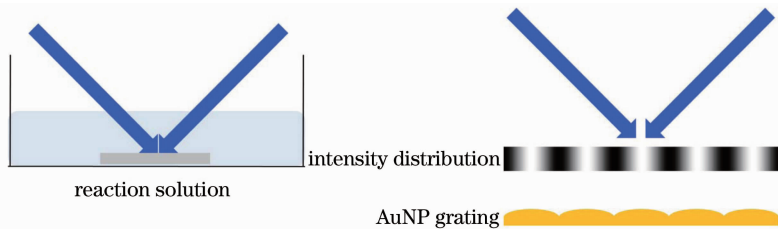


图1 光化学还原实验原理图

Fig. 1 Principle for the photochemical reduction

在激光照射下,反应液中发生光化学还原反应,生成金纳米颗粒<sup>[21]</sup>。经过亲水处理后的基底表面存在大量的羟基,有利于金原子的吸附成核,生成金纳米颗粒<sup>[22]</sup>。随着辐照时间的增加,在基底表面上沉积了和干涉条纹周期一致的金纳米颗粒光栅。

### 3 实验结果与分析

在实验中,488 nm 的 p 偏振激光被消偏分光棱镜分成两束,在空气中以  $21^\circ$  左右的夹角入射到反应溶液,在基底上表面相交发生干涉,形成了明暗相间的干涉条纹,周期为  $1.33 \mu\text{m}$ 。反应溶液在激光的辐照下发生光化学还原反应。经过一段时间后,金纳米颗粒在基底光强较强的地方沉积,形成了与光强分布周期相同的金纳米颗粒光栅。图 2 是实验

中,通过改变两束光的光强比可以在一定程度上实现对光栅起伏的控制,而调节两束光的夹角可以实现对光栅周期的控制。另外对样品进行退火处理,光栅的性能能够得到进一步的提高。

## 2 实验配置

实验原理图如图 1 所示,氩离子激光器(INNOVA 90,相干公司)用来产生波长为 488 nm 的高质量连续激光,激光器发出的线偏振激光经消偏振分束镜分为两束,在基底表面相交并发生干涉,产生光强周期分布的干涉条纹。实验中使用的基底为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的干净载波片,将基底置于由氯金酸  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, Alfa Aesar 公司, M. W. 58000)、去离子水和乙二醇混合而成的反应液中。其中氯金酸的浓度为  $0.5 \text{ mmol/L}$ 、PVP 的浓度为  $3 \mu\text{mol/L}$ ,水和乙二醇的体积比为 5:3。在实验前,清洗后的玻璃基底放入 Piranha 溶液[体积比  $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=7:3$ ,  $80^\circ\text{C}$  下浸泡 30 min]进行了亲水处理。

中制备的样品 I 的扫描电子显微镜(SEM)表征图像。其中两束光光强分别为  $I_1 = 132 \text{ mW}$ ,  $I_2 = 94 \text{ mW}$ ,调制度  $m = 2 \sqrt{I_1 I_2} / (I_1 + I_2) = 0.986$ ,辐照时间 30 min。图 2(a)为光栅整体形貌,图 2(b)图为金纳米颗粒的高分辨率图片。

SEM 扫描结果表明,经过两束相干激光辐照一段时间后,在基底上形成了与两束激光干涉条纹周期相同的一维金纳米颗粒光栅。金纳米颗粒形状接近球形,直径大小在 100 nm 左右,如图 2(b)所示。在光化学反应中,乙二醇作为还原剂,PVP 作为表面修饰剂。通过改变 PVP 和氯金酸的比例,可以实现对金纳米颗粒大小和形貌的控制。在其他条件一致的情况下,PVP 的平均分子量越小,PVP 和氯金酸的比例越高,反应生成金纳米颗粒越小,越接近球形<sup>[23-24]</sup>。

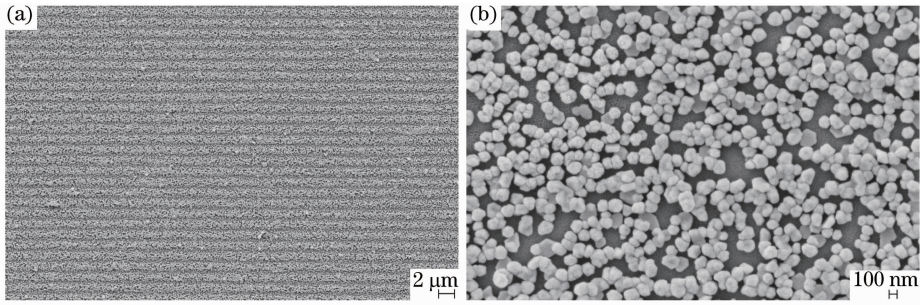


图2 样品 I 的 SEM 结果。(a) 光栅形貌表征；(b) 金纳米颗粒

Fig. 2 SEM images of sample I. (a) Surface features of the grating; (b) Au nanoparticles

制备了不同光调制度下的金纳米颗粒光栅样品，同一调制度的金纳米颗粒光栅样品为 5 个。并用波长为 671 nm 的半导体激光对样品性能进行了研究，正入射测得 +1 级透射光衍射效率如图 3 所示。可以得到如下结论：在保持最大光强和辐照时间相同的条件下，随着调制度的增加，光强的明暗对比增强，相应的光栅起伏增加，因此衍射效率也随之提高。

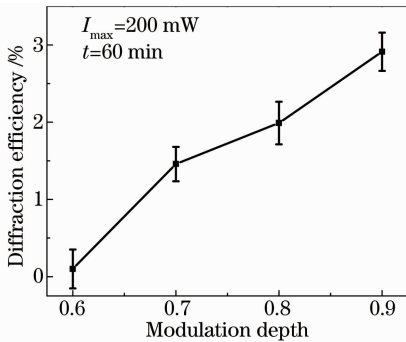


图3 +1 级透射光衍射效率随调制度的变化

Fig. 3 +1 diffraction efficiencies of transmitted light for various modulation depths

根据光学干涉原理知识，可知干涉光在玻璃基底上的光强分布为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \quad (2)$$

式中  $\delta = [2k \sin(\alpha/2)]x$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\alpha$  为两束光在空气中的夹角。由此可知，干涉条纹周期  $\Lambda = \lambda/[2\sin(\alpha/2)]$ 。金原子在激光光场梯度力作用下，会向光强较强的区域聚集<sup>[16]</sup>。同时，由于扩散作用，金原子会从浓度高的区域向浓度低的区域迁移。在调制度不同时，保持干涉条纹的最大光强  $I_{\max}$  不变，则相应位置的光化学还原速率相同。在同样的照射时间下，由于光镊作用和扩散作用近似平衡，不同调制度的光栅样品峰值厚度基本相同；而光强最弱处由于调制度不同，光强也不相同，样品光强最弱处的厚度也不相同。因此在一定的光照时间下，保持干涉条纹的最大光强  $I_{\max}$  不变，通过改变两束光

的调制度，能够实现对光栅表面起伏的调控。

在调制度小于 1 的情况下，干涉区域光强最小的地方光强不为零。控制激光的照射时间，可以在光栅下面形成具有一定厚度的金膜，得到有一定金膜厚度的金纳米颗粒光栅，这正是表面等离子激元有效耦合所必须的结构。

经过多次的实验，结合实验室的条件，把两束写入光光强分别定为  $I_1 = 29.7 \text{ mW}$ ,  $I_2 = 75.6 \text{ mW}$ ，其光调制度为 0.90，辐照时间控制在  $t = 90 \text{ min}$ ，制备出具有较高的表面等离子激元耦合效率的样品 II。图 4 方点所示为 671 nm p 偏振激光入射测量样品 II 的反射率随入射角度的变化趋势。从图 4 中可以看到，反射光强在  $34^\circ$  附近取得最小值，耦合效率比较可观。鉴于表面等离子激元激发时要满足相位匹配原理，因此光栅周期  $\Lambda$ 、表面等离子激元波矢  $k_{\text{spp}}$  和激发角  $\theta_{\text{spp}}$  满足  $k \sin \theta_{\text{spp}} + 2\pi/\Lambda = k_{\text{spp}}$ ，其中  $k_{\text{spp}} = \sqrt{\epsilon_{\text{Au}}/(1 + \epsilon_{\text{Au}})}\omega/c$ ,  $\omega$  为激发光角频率， $c$  为真空光速。利用金在 671 nm 的介电常数  $\epsilon_{\text{Au}} = -14.4 + 1.02i$ <sup>[25]</sup> 计算可得  $\theta_{\text{spp}} \approx 32.1^\circ$ ，发现实验值比理论值偏大。同时，由于金纳米颗粒的存在，在光激发过程中，不仅激发了表面等离子激元，还激发了局域等离子激元。受到局域等离子激元特性（不需要波矢匹配）的影响，反射率曲线与理论值相比半峰

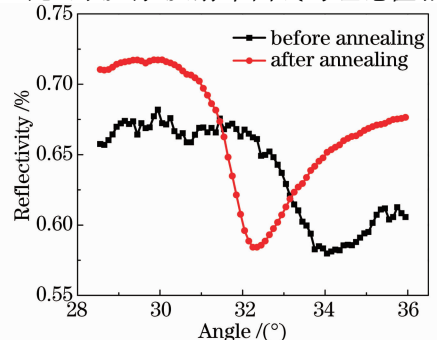


图4 样品 II 反射率随入射角度的变化

Fig. 4 Reflectivity versus angle of incident for sample II



全宽变大,耦合效率变低<sup>[26]</sup>。

对该样品在 400 °C 下进行了半个小时的退火处理<sup>[20]</sup>,在相同条件下测量反射率随入射角度的变化趋势,如图 4 中圆点所示。对比退火前后,可以发现退火后,样品在 30°入射角下的反射率由 67.2% 提高到 71.7%,反射率最小值对应的入射角即表面等离子激元角由 34.1°变为 32.3°,更接近于理论值,实现了表面等离子激元的有效激发。

为了更好理解退火处理对样品的影响,使用与样品 II 相同的实验条件制备了样品 III。图 5 是样品 III 退火前后的 SEM 表征图像。由图 5(a)可以

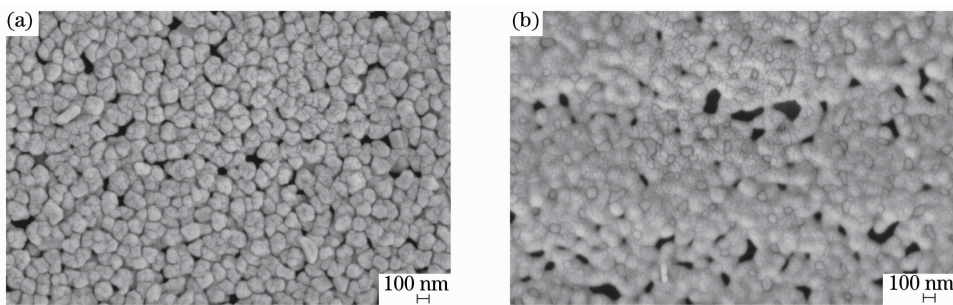


图 5 样品 III 的 SEM 结果。(a) 退火前;(b) 退火后

Fig. 5 SEM images of the sample III. (a) Before annealing; (b) after annealing

## 4 结 论

利用双光束干涉的方法在玻璃基底表面发生干涉,形成光强的周期性分布,诱导溶液发生光化学还原反应,在玻璃基底上沉积形成金纳米颗粒光栅,制备出具有一定耦合效率的表面等离子激元耦合器件。为大面积表面等离子激元耦合器件的制备提供了一种新颖简单的方法。在保持干涉光强最大值不变的前提下,改变两束光的调制度,可以一定程度上改变光栅的结构参数。在实验中通过进一步的退火处理,样品的反射率变得更高,表面等离子激元激发角更接近于理论值。

### 参 考 文 献

- 1 Schmidt G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state[J]. Chem Rev, 1992, 92(8): 1709-1727.
- 2 Xia Y N, Xiong Y J, Lim B, *et al.*. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 48(1): 60-103.
- 3 Kamat P V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(32): 7729-7744.
- 4 Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chem Rev, 2004, 104(1): 293-346.
- 5 Tao A R, Habas S, Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals[J]. Small, 2008, 4(3): 310-325.

看到,光化学还原反应沉积的金纳米颗粒,是由金原子团簇形成的,金纳米颗粒本身存在更小尺寸的晶粒,并且晶粒之间存在间隙,这样就导致实验得到的金纳米颗粒的有效介电常数大于在体材料状态下金的介电常数,从而导致未退火的样品反射率低,且表面等离子激元激发角变大。对金纳米颗粒光栅的退火处理可以消除残余应力,消除颗粒内部存在的缺陷,使金晶粒细化。由图 5(b) 可以看到,金纳米颗粒表面变得更光滑,形成更大尺寸的金颗粒,使得金颗粒的有效介电常数更接近在体材料状态的介电常数,最终更接近理论激发角。

- 6 Liu Yu, Zhang Haitao, Xu Shuping, *et al.*. Study on the effect of refractive index and metal film thickness on surface plasmon resonance field enhanced surface-enhanced raman scattering[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1207001.
- 刘 钰, 张海涛, 徐抒平, 等. 折射率和金属膜厚度对表面等离子体共振场增强表面增强拉曼散射的影响研究[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1207001.
- 7 Zhang Haosu, Zhu Jun, Zhu Zhendong, *et al.*. Bottom-emitting surface-plasmon-enhanced GaN-LED based on the sinusoidal nano-gratings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(4): 042302.
- 张洪酥, 朱 钧, 朱振东, 等. 基于正弦微纳光栅的反射式表面等离子激元增强型 GaN-LED[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(4): 042302.
- 8 Chen Yuanhao, Liu Guiqiang, Huang Kuan, *et al.*. Investigation of optical transparent properties of sub-wavelength complex structure of a metal ellipsoid periodic array and a metal film[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(7): 071602.
- 陈元浩, 刘桂强, 黄 宽, 等. 亚波长金属椭球周期阵列金属薄膜复合结构的光透明特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(7): 071602.
- 9 Jiang Yongxiang, Liu Binghong, Zhu Xiaosong, *et al.*. Study of silver coated hollow-core fiber surface plasmon resonance sensor [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0223004.
- 蒋永翔, 刘炳红, 朱晓松, 等. 镀银空心光纤表面等离子体共振传感器的研究[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0223004.
- 10 Viets C, Hill W. Comparison of fibre-optic SERS sensors with differently prepared tips[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 51(1): 92-99.
- 11 Bello J M, Vo-Dinh T. Surface-enhanced Raman scattering fiber-optic sensor[J]. Appl Spectrosc, 1990, 44(1): 63-69.
- 12 Liu Y C, Yang K H, Yang S J. Sono-electrochemical synthesis of spike-like gold-silver alloy nanoparticles from bulk substrates and

- the application on surface-enhanced Raman scattering[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 572(2): 290–294.
- 13 Cui H, Liu P, Yang G W. Noble metal nanoparticle patterning deposition using pulsed-laser deposition in liquid for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(15): 153124.
- 14 Wang Junqiao, Zhang Xinzhen, Sun Liping, *et al.*. Laser-induced deposition of silver nanoparticles films and microstructures onto glass substrates[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0107001.  
王俊俏, 张心正, 孙立萍, 等. 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0107001.
- 15 Niidome Y, Hori A, Takahashi H, *et al.*. Laser-induced deposition of gold nanoparticles onto glass substrates in cyclohexane[J]. *Nano Lett*, 2001, 1(7): 365–369.
- 16 Liu T, Xiao X S, Yang C X. Surfactantless photochemical deposition of gold nanoparticles on an optical fiber core for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4623–4626.
- 17 Kaneko K, Sun H, Duan X, *et al.*. Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(7): 1426–1428.
- 18 Lertvachirapaiboon C, Yamazaki R, Pienpinijtham P, *et al.*. Solution-based fabrication of gold grating film for use as a surface plasmon resonance sensor chip[J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 173: 316–321.
- 19 Ryba P, Lis S, Macherzynski W. Excitation of surface plasmon polaritons on sinusoidally corrugated metal-dielectric interface fabricated using interference lithography[C]. *SPIE*, 2012, 8425: 842526.
- 20 Zhang X P, Liu H M, Pang Z G. Annealing process in the refurbishment of the plasmonic photonic structures fabricated using colloidal gold nanoparticles[J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 273–279.
- 21 Eustis S, Hsu H Y, Mostafa A El-Sayed. Gold nanoparticle formation from photochemical reduction of Au<sup>3+</sup> by continuous excitation in colloidal solutions. A proposed molecular mechanism [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(11): 4811–4815.
- 22 Deborah L, Scott F. Fabrication of nanoparticle micro-arrays patterned using direct write laser photoreduction [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2159–2161.
- 23 Lee J H, Kamada K, Enomoto N, *et al.*. Polyhedral gold nanoplate: high fraction synthesis of two-dimensional nanoparticles through rapid heating process[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(8): 2638–2645.
- 24 Li C C, Cai W P, Cao B Q, *et al.*. Mass synthesis of large, single-crystal Au nanosheets based on a polyol process[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(1): 83–90.
- 25 Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Phys Rev B*, 1972, 6(12): 4370–4379.
- 26 L A Lyon, M D Musick, N J Natan, *et al.*. Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance immunosensing [J]. *Anal Chem*, 1998, 70(24): 5177–5183.

栏目编辑:史敏