

纳米银掺杂的液晶/聚合物全息光栅中的 表面等离子体共振

王康妮 郑继红 桂坤 张梦华 郭彩虹 韦晓鹏

上海理工大学光电信息与计算机工程学院 教育部光学仪器与系统工程研究中心,
上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093

摘要 报道了纳米银颗粒的局域表面等离子体共振能显著提高全息聚合物分散液晶(H-PDLC)光栅的衍射效率。着重分析了球形纳米银颗粒在PDLC中的表面等离子体共振特性,根据Mie理论,模拟计算了球形纳米银颗粒在PDLC材料中的消光光谱并得出了相应的表面等离子体共振峰值,且该值与用光谱仪测得的材料吸收峰值相近。同时,根据准静态近似理论,模拟了球形纳米银颗粒在特定波长的光照射下的球内外电场分布。证明了球形纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中发生表面等离子体共振,当用与共振峰值相近的激光对材料进行曝光时,可以增强液晶与聚合物的相分离过程,所制备的光栅样品结构更加整齐平滑,从而提高了光栅的衍射效率。

关键词 材料;表面等离子体共振;纳米银;聚合物分散液晶;全息光栅

中图分类号 O438.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.021603

Surface Plasmon Resonance of Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal Grating Doped with Nano-Ag

Wang Kangni Zheng Jihong Gui Kun Zhang Menghua Guo Caihong Wei Xiaopeng

Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Engineering Research Center of Optical Instrument and System,
Ministry of Education, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science
and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract The effect of localized surface plasmon resonance of Ag nanoparticles on the diffraction efficiency of holographic polymer dispersed liquid crystal grating (H-PDLC) is reported. The surface plasmon resonance characteristic of spherical Ag nanoparticles within the PDLC material is analyzed. According to Mie theory, the extinction spectra of spherical Ag nanoparticles surrounded by PDLC material are simulated and then the resonance wavelength is found in the extinction spectra, which is very similar to the resonance wavelength value measured by spectrometer. In addition, the electric field distribution inside and outside the spherical Ag nanoparticles is simulated according to quasi-static approximation method. It is testified that Ag nanoparticles exhibit surface plasmon resonance in the PDLC material during holographic recording process, thus the phase separation between liquid crystal and polymer is significantly improved and the grating structure is much smoother than the sample without Ag nanoparticles, which greatly increases the diffraction efficiency of H-PDLC grating.

Key words materials; surface plasmon resonance; nano-Ag; polymer dispersed liquid crystal; holographic grating

OCIS codes 160.4236; 160.3710; 240.6680; 090.7330

收稿日期: 2013-08-05; 收到修改稿日期: 2013-09-25; 网络出版日期: 2014-01-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(60801041)、上海市研究生创新基金(JWCXSL1202)、上海市人才发展基金(2012026)、上海市教育委员会科研创新项目(14ZZ138)

作者简介: 王康妮(1991—),女,硕士研究生,主要从事聚合物分散液晶(PDLC)材料及其应用等方面的研究。

E-mail: yishuihetian@126.com

导师简介: 郑继红(1975—),女,博士,教授,主要从事PDLC材料及电光器件,信息光学等方面的研究。

E-mail: jihongzheng@sina.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网www.opticsjournal.net

1 引言

贵金属纳米粒子,如纳米金、银颗粒等,具有不同于体材料的表面等离子体共振(SPR)性质,可应用于纳米光子学器件制作、表面增强拉曼散射研究、表面增强荧光、生物传感器等领域^[1-5]。近年来纳米尺度的银颗粒由于其独特的光电性质和表面等离子共振性质而备受青睐,在物理、化学和生物等许多领域都得到广泛应用^[6]。表面等离子体共振就是表面等离子激元集体振荡现象,金属纳米颗粒和入射光波相互作用时,将发生表面等离子体共振,自由电子的集体振荡和电磁场耦合形成表面等离子体激元。大量的理论和实验研究结果表明,该共振性质与纳米颗粒的几何和物理性质有关,如尺寸、形状以及所处的环境等^[7-8],影响因素多而复杂。

基于全息聚合物分散液晶(H-PDLC)材料制作的H-PDLC全息布拉格光栅由于显著的衍射特性电场可调性质,被广泛应用于各种光学器件的制作^[9-10]。在不加电场的情况下,当某种波长的光以一定角度入射时,由于光栅的衍射作用,衍射光方向偏离原入射方向;在外加电场的作用下,液晶微滴的指向矢方向逐渐统一沿电场方向,此时,入射光逐渐感受到均匀的折射率分布,随着电场的不断加大,透射光逐渐增强,衍射光逐渐减弱,最终入射光直接穿透,衍射消失,实现了全息光栅的衍射受电场调控特性。理想状态下,H-PDLC光栅中的聚合物和液晶相分离彻底,即聚合物区没有液晶分子,而液晶区也没有聚合物单体,而且液晶区液晶分子的排列取向一致。

将少量纳米银颗粒掺杂于聚合物分散液晶材料中,制成全息光栅,不但可以提高光栅的衍射效率,还可以降低驱动电压^[11]。本文从纳米银颗粒的局域表面等离子体共振角度分析该纳米金属掺杂型H-PDLC光栅的衍射效率提高的原因,实验测得的SPR峰值与理论模拟结果近似相等,模拟的纳米银颗粒表面电磁场增强图证明当选择与纳米银颗粒的SPR峰值相近的激光用作光栅制备的曝光光源时,能够借助银纳米颗粒的表面电磁场增强特性提高光栅的两相分离,进而提高光栅的衍射效率。

2 纳米银掺杂的H-PDLC全息光栅衍射效率测量

实验配制了纳米银掺杂的PDLC材料,材料中各成分含量分别为光引发剂(RB,质量分数为0.15%)、协引发剂(NPG,质量分数为0.4%)、交联剂(NVP,质量分数为9.94%)、表面活性剂(S-271,质量分数为9.94%)、纳米银颗粒(颗粒直径为50 nm,质量分数为0、0.025%和0.05%)、丙烯酸单体(EB8301,质量分数为44.71%)和向列液晶(99.9%TEB50+0.1%CB15的混合液晶,质量分数为34.76%)。将混合物在避光的条件下用超声乳化仪混合均匀加热,静置24~48 h后,用于制作液晶盒。

将静止后的混合材料滴入两片镀有氧化铟锡(ITO)膜的玻璃片之间,制成液晶盒。将制备好的液晶盒放在全息干涉光路中曝光,曝光光路如图1所示,激光器发出的激光经过扩束镜扩束以及分光棱镜分光,两束激光分别经反射镜反射,入射到待曝光的液晶盒上。激光波长为532 nm,环境温度为25℃~30℃,通过控制曝光时间(80~120 s)及曝光功率(22 mW/cm²),制得纳米银掺杂的H-PDLC全息光栅。

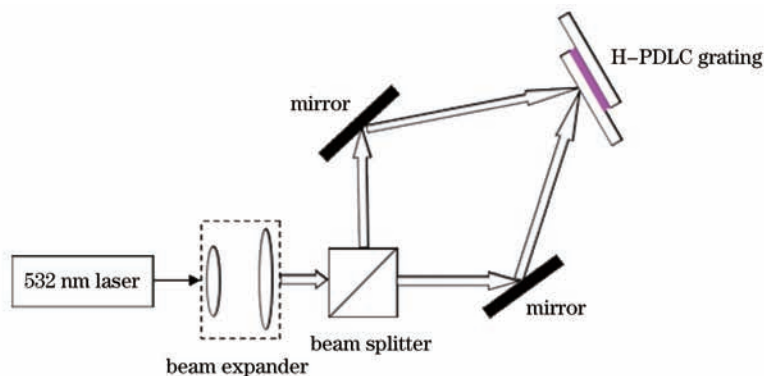


图1 H-PDLC光栅制备光路

Fig.1 Fabrication setup of H-PDLC gratings

为了研究纳米银掺杂的H-PDLC光栅的衍射效率,He-Ne激光器发出的632 nm激光入射到光栅样品上发生衍射,由于出现的-1级衍射光和+2级衍射光光强很微弱可以忽略,探测器接收到+1级衍射光和0级

透射光,并由光功率计分别记录+1级衍射光功率和0级透射光功率。一级衍射效率计算公式为

$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 I_0 和 I_1 分别是光栅的0级透射光功率和+1级衍射光功率。在实验环境温度、材料温度、曝光时间等条件一致的情况下,测量所制备的掺杂和未掺杂光栅样品的衍射效率,结果表明纳米银掺杂浓度(质量分数)为0.05%时,H-PDLC光栅衍射效率可以达到95%以上,而未掺杂纳米银的光栅样品的衍射效率仅为50%左右。光栅的原子力显微镜(AFM)图如图2所示。图2(a)和(b)分别为不掺杂纳米银光栅和掺杂浓度为0.05%的光栅,其中图2(a)光栅的沟槽深度为37.506 nm,而图2(b)光栅的沟槽深度为50.365 nm,可见掺杂纳米银可以有效提高光栅的两相分离,提高H-PDLC光栅的衍射效率。

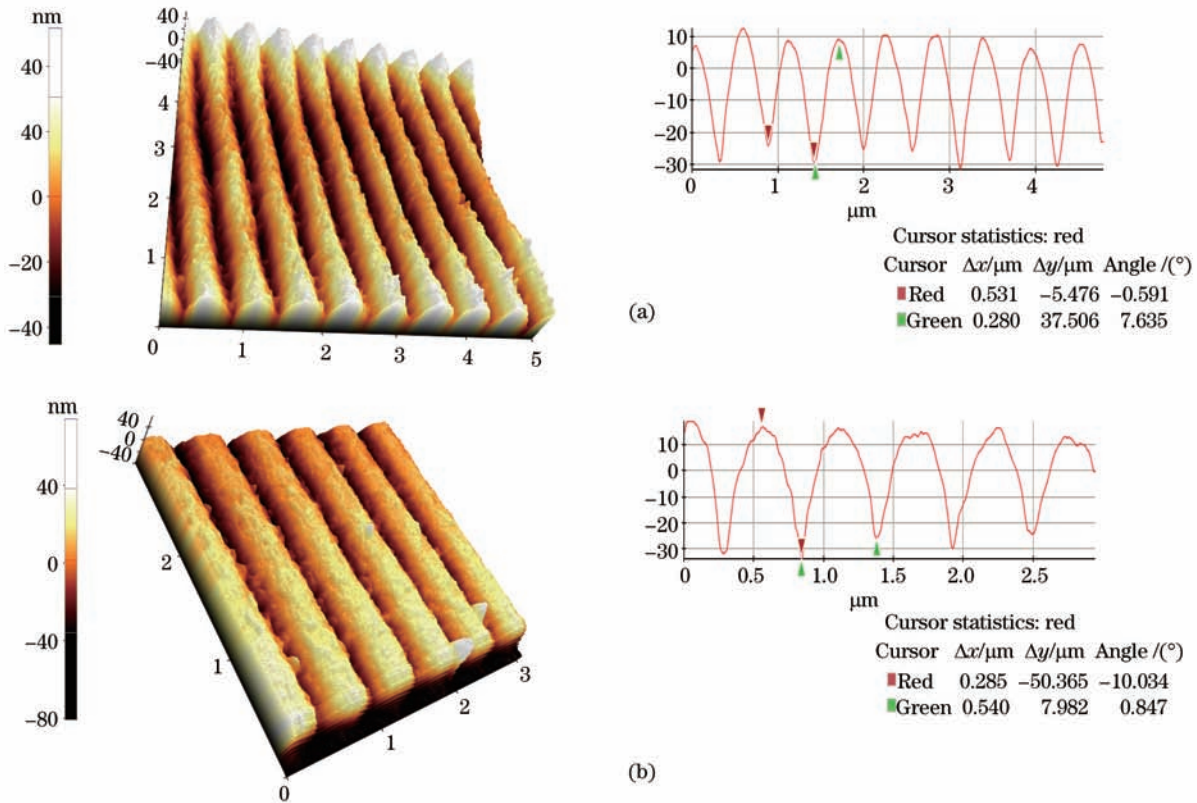


图2 光栅样品的AFM图。(a)无纳米银光栅;(b)含0.05%纳米银光栅

Fig.2 AFM images of grating samples. (a) Without Ag nanoparticles; (b) with 0.05% Ag nanoparticles

3 纳米银颗粒的局域表面等离子体共振特性分析

纳米金属颗粒表面存在大量的自由电子,形成自由电子气团,在电磁场的作用下发生集体振荡。当用一定波长的光照射纳米颗粒时,若该入射光与纳米金属颗粒表面自由电子气团的振动发生共振,就会产生强烈的表面等离子体共振吸收特性^[1]。而这种共振特性产生的结果,一是纳米颗粒对某一波长的光进行选择吸收,使得入射前后光谱发生变化;二是在纳米颗粒表面发生共振时,颗粒表面的某些区域电磁场增强。

Mie理论是较为常见的用于分析金属纳米颗粒的表面等离子体共振特性的理论,是由Mie^[12]于1908年提出的,可用于研究纳米颗粒的光吸收和散射问题。利用Mie理论可以分析球形金属颗粒在不同的介质环境中的消光现象,得出等离子体共振消光光谱,确定其消光峰的位置。当复介电常数为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$ 的球形纳米金属颗粒被置于介电常数为 ε_m 的介质中时,球形纳米颗粒的消光截面可表示为

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}, \quad (2)$$

式中 a 为球形纳米颗粒的半径, λ 为入射光波波长, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别为纳米金属介电常数的实部和虚部。

纳米金属的介电常数可以按照 Drude 模型来计算^[13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{exp}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{\text{bulk}}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3)$$

式中 ε_{exp} 为金属的介电常数, ω 为光子频率, γ_{bulk} 为金属弛豫频率, 本文取 $3.22 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ^[14], $\gamma = \gamma_{\text{bulk}} + Av_f/a$, v_f 是金属的费米速度, 本文取 $1.39 \times 10^6 \text{ m/s}$, $\omega_p = (Ne^2/\varepsilon_0 m)^{1/2}$ 为自由电子等离子体频率, N 为自由电子的密度, e 为电子电荷, m 为电子的有效质量, ε_0 为真空介电常数, 经计算, 银纳米颗粒的自由电子等离子体频率 ω_p 为 $1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。由(3)式计算得出的纳米银颗粒介电常数的实部和虚部如图3所示, 其中蓝色曲线代表介电常数的实部, 红色曲线代表虚部。

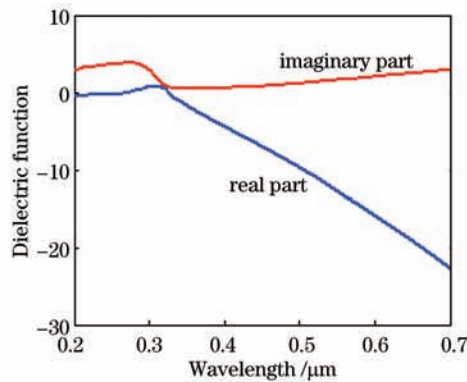


图3 纳米银颗粒介电常数的实部与虚部

Fig.3 Real and imaginary parts of dielectric function of Ag nanoparticles

根据 Mie 理论中光与纳米颗粒相互作用得到的消光谱的计算(2)式, 模拟计算了纳米银在聚合物分散液晶材料(PDLC)中的消光谱, 如图4所示, 可以看出在 521 nm 波长附近纳米银的消光谱中存在一个明显的吸收峰, 推断纳米银颗粒在 521 nm 波长附近在 PDLC 材料中发生了表面等离子体共振, 该波长值为纳米银颗粒的表面等离子体共振峰位。

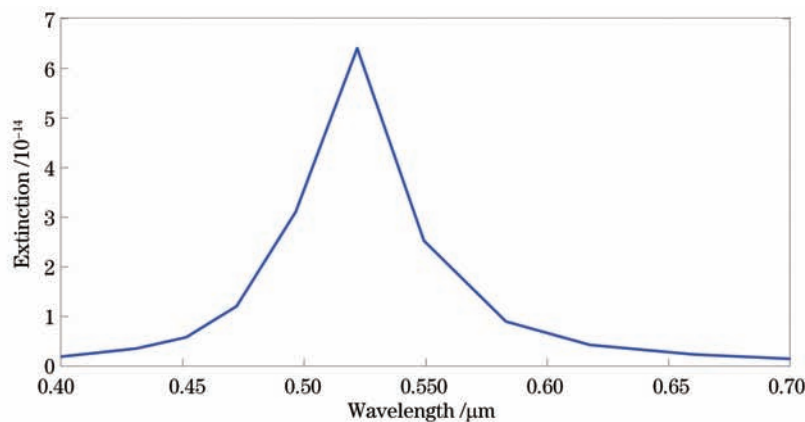


图4 理论模拟的纳米银掺杂的聚合物分散液晶材料的消光谱

Fig.4 Simulated extinction spectra of Ag nanoparticles within the PDLC material

为了找出与理论模拟相契合的共振峰位, 实验中使用 Ocean Optics USB4000 光谱仪测量了纳米银掺杂浓度分别为 0、0.025% 和 0.05% 的 PDLC 混合型材料的吸收光谱, 如图5所示, 图中红色、蓝色和绿色三条曲线分别表示纳米银的掺杂含量为 0、0.025% 和 0.05%。在 525 nm 波长附近, 掺杂纳米银的两条吸收光谱曲线中均表现出一个明显的吸收峰值, 而不掺杂纳米银的红色光谱中在 525 nm 波长附近显然没有吸收峰, 因此可以判断实验测量结果与理论模拟的 521 nm 近似契合。同时由于材料中含有孟加拉红材料, 其吸收峰位于 560 nm 左右, 因此实验测量的三条光谱中在 560 nm 波长附近均存在一个明显的峰值。因此, 实验结果证明在 525 nm 附近, 纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中发生表面等离子体共振。

当纳米银在 PDLC 材料中发生表面等离子体共振时, 纳米银颗粒表面会产生强烈的电磁场增强现象。

因此,根据准静态近似理论,模拟了球形纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中纳米球内外的电磁场分布,如图6所示,可以看出纳米银球表面电磁场得到强烈的增强,如图中深红色区域所示,进一步证明了纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中发生了表面等离子体共振。

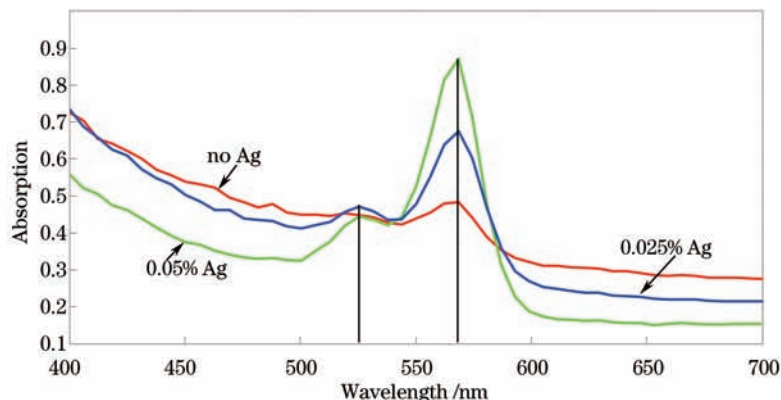


图5 光谱仪测量的掺杂不同浓度纳米银的聚合物分散液晶材料的吸收光谱

Fig.5 Measured absorption spectra of Ag nanoparticles in the PDLC material with different doping concentrations

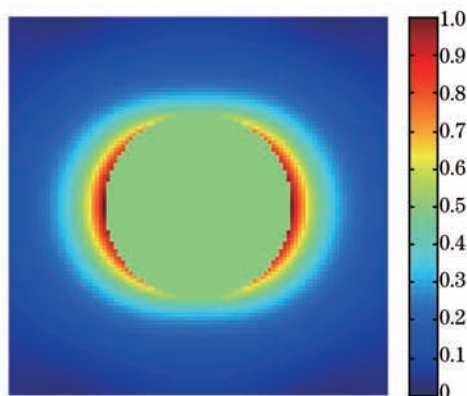


图6 纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中的电场增强图, $\lambda = 525 \text{ nm}$

Fig.6 Electric field distribution inside and outside the Ag nanoparticles within the PDLC material, $\lambda = 525 \text{ nm}$

4 纳米银掺杂提高H-PDLC光栅衍射效率的机理分析

从纳米银颗粒在聚合物分散液晶材料中表面等离子体共振特性的分析可知,当外界入射光波长为525 nm左右时,光波的振动与纳米银颗粒表面自由电子气团振动发生共振,此时球形纳米银颗粒表面发生局域表面等离子体共振,颗粒周围电磁场被强烈增强。而在光栅制备过程中,干涉光路曝光的激光波长为532 nm,位于525 nm附近,基本满足发生表面等离子体共振的条件。

光栅衍射效率提高的原因在于,当用与表面等离子体共振峰值一致或近似的光照射时(在本文中,波长为532 nm,而理论模拟以及光谱仪测量的结果证明了纳米银在PDLC材料中发生表面等离子体共振的波长位于525 nm左右),纳米银颗粒在PDLC材料中产生表面等离子体共振,颗粒的近场区域产生强烈的电磁场增强,可以增强光与物质相互作用的强度,改善液晶和预聚物的相分离过程,使得相分离作用更加彻底,提高了富液晶区与富聚合物区折射率差值,进而提高了折射率调制幅度。因此,掺杂纳米银的H-PDLC光栅结构较未掺杂的光栅样品更加整齐平滑,从而增加了光栅的衍射效率。

5 结 论

光谱仪测量混合材料的吸收光谱以及用Mie理论模拟的纳米银颗粒在PDLC材料中的消光谱均证明,纳米银颗粒在525 nm波长附近的激光照射下,在聚合物分散液晶材料中发生表面等离子体共振。根据准静态近似理论模拟的球形颗粒内外电磁场分布证明,共振现象使得颗粒周围电磁场得到强烈增强,从而改善

了光栅制备过程中液晶和预聚物的两相分离程度,光栅结构更加平整,有效提升了光栅的衍射效率,当纳米银的掺杂浓度为0.05%时,光栅衍射效率可以达到95%以上。

参考文献

- 1 Li Zhiyuan, Li Jiafang. Recent progress in engineering and application of surface plasmon resonance in metal nanostructures [J]. Chinese Science Bulletin 2011, 56(32): 2631–2661.
李志远,李家方. 金属纳米结构表面等离子体共振的调控和利用[J]. 科学通报, 2011, 56(32): 2631–2661.
- 2 Kadir Aslan, Michael J R Previte, Yongxia Zhang, *et al.*. Metal-enhanced fluorescence from nanoparticulate zinc films [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(47): 18368–18375.
- 3 Ma Wenying, Luo Ji, Xu Chengxin, *et al.*. Influence of metal nanostructures on spectral response and sensitivities of refractive index [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(12): 1228001.
马文英,罗吉,许诚昕,等. 金属纳米结构对光谱响应及折射率灵敏度的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(12): 1228001.
- 4 Huang Caijin, Chen Cheng, Wang Shunwen. An introduction to performance of optical nano-antennas [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(6): 060005.
黄彩进,陈成,王顺文. 纳米光学天线性能研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(6): 060005.
- 5 Zheng Long, Zhang Xia, Shi Lei, *et al.*. Surface plasmon resonance sensors based on Au-metalized nanolayer in microstructured optical fibers [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(1): 012401.
郑龙,张霞,施雷,等. 基于金纳米层的微结构光纤表面等离子体共振传感器[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(1): 012401.
- 6 Huang Qian, Xiong Shaozhen, Zhao Ying, *et al.*. Nonlinear phenomenon of surface enhanced raman scattering caused by surface plasmon [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(15): 157801.
黄茜,熊绍珍,赵颖,等. 表面等离子体激元非线性表面增强拉曼散射效应[J]. 物理学报, 2012, 61(15): 157801.
- 7 Yang Xiuchun, Liu Huixin, Li Lingling, *et al.*. Review on influence factors of surface plasmon resonance for noble metal nanoparticles [J]. J Functional Materials, 2010, 41(2): 341–345.
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): 341–345.
- 8 Li Lingling, Yang Huixin, Huang Min, *et al.*. Studies on surface plasmon resonance of noble metallic nanoparticles [J]. J Functional Materials and Devices, 2011, 17(1): 114–119.
李玲玲,杨修春,黄敏,等. 贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振研究[J]. 功能材料与器件学报, 2011, 17(1): 114–119.
- 9 Ruan Shengping, Ma Ji, Liu Yonggang, *et al.*. Preparation of novel polymer dispersed liquid crystal grating [J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24(3): 369–372.
阮圣平,马骥,刘永刚,等. 新型聚合物分散液晶相位光栅的制备[J]. 光学学报, 2004, 24(3): 369–372.
- 10 Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Cai Mingrong, *et al.*. Fabrication of electrical-controlled polymer dispersed liquid crystal switchable-focus holographic lens [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(6): 1107–1110.
郑继红,钟阳万,蔡明荣,等. 电控聚合物分散液晶变焦全息透镜制作[J]. 光学学报, 2007, 27(6): 1107–1110.
- 11 Zhang Menghua, Zheng Jihong, Tang Pingyu, *et al.*. High efficiency nano-silver-doped holographic polymer dispersed liquid crystal grating [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(1): 0105002.
张梦华,郑继红,唐平玉,等. 纳米银掺杂的高效率全息聚合物分散液晶光栅制备[J]. 光学学报, 2013, 33(1): 0105002.
- 12 Mie G. Beitrage zur optik truber medien speziel kolloidaler metallosungen [J]. Ann Phys, 1908, 25(4): 377–445.
- 13 S L Westcott, J B Jackson, C Radloff, *et al.*. Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells [J]. Phys Rev B, 2002, 66(15): 155431–155435.
- 14 Yanling Liu, Feng Song, Jun Zhang, *et al.*. Tunable local surface plasmon resonance in liquid-crystal-coated Ag nanoparticles [J]. Phys Lett A, 2013, 377(16): 1199–1204.