

# 超短激光脉冲作用下等离子激元“相变”特性研究

刘鹤元, 黄翠莺, 黄梅婷, 张新平\*

北京工业大学应用数理学院, 北京 100124

**摘要** 研究了金纳米颗粒在超短激光脉冲作用下发生的形貌变化,以及由此导致的局域化表面等离子激元共振光谱的变化,即“相变”效应。利用化学合成的金纳米颗粒胶体制备由随机分布的金纳米颗粒阵列构成的薄膜。将飞秒激光脉冲作用于薄膜表面,监测激光作用前后样品的显微结构图像和消光光谱的变化。实验结果表明:金纳米颗粒在激光脉冲作用下发生微区熔融、团聚等物理过程,导致金纳米颗粒形貌发生变化和等离子激元共振光谱红移。

**关键词** 激光光学; 超短激光脉冲; 等离子激元; 相变; 金纳米颗粒; 消光光谱; 显微图像

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.121402

## Phase Transition of Plasmons Induced by Ultrashort Laser Pulses

Liu Heyuan, Huang Cuiying, Huang Meiting, Zhang Xinping\*

College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

**Abstract** This study investigates the morphological modification of gold nanoparticles using ultrashort laser pulses and subsequent changes in the resonance spectra of localized surface plasmon polaritons (LSPPs) known as phase transition. A thin film comprising a random array of gold nanoparticles is prepared using chemically synthesized colloidal gold nanoparticles. When the femtosecond laser pulse is irradiated on the film surface, changes are observed in the microscopic image and the extinction spectrum before and after laser irradiation. The measurement results show that the femtosecond laser pulses induce the melting and aggregation of the gold nanoparticles in some microscopic areas, leading to a morphological change of the gold nanoparticles and a red-shift in the plasmonic resonance spectra.

**Key words** laser optics; ultrashort laser pulses; plasmons; phase transition; gold nanoparticles; extinction spectrum; microscopic image

**OCIS codes** 140.7090; 240.6680; 160.4236; 110.0180

## 1 引言

随着脉冲技术的发展,激光脉冲宽度不断缩短,已达到飞秒甚至阿秒量级<sup>[1]</sup>。超短激光脉冲具有脉冲宽度窄、峰值功率高及能量集中等特性,在时间分辨光谱测量技术<sup>[2-3]</sup>、非线性光学效应<sup>[4]</sup>及激光微纳加工<sup>[5-8]</sup>等领域具有广泛的应用前景。

局域化表面等离子激元共振(LSPR)是指金属纳米结构中的自由电子在光波电场作用下发生的一种集体性振荡现象,也称等离子共振。金属纳米结构特有的局域化表面等离子激元特性使其在物理、生物及能源等方面都得到了广泛的应用,例如亚波长成

像技术<sup>[9]</sup>、等离子激元生物传感器技术<sup>[10-11]</sup>及薄膜太阳能电池器件<sup>[12-13]</sup>等。等离子激元本质上可看作是一种响应速度极快的准粒子<sup>[14]</sup>,通常需要采用超短脉冲时间分辨光谱学才能解析其中的物理学过程。近年来,采用飞秒激光脉冲对金属纳米结构进行的抽运-探测实验已经成为研究等离子激元的超快动力学过程的重要手段。例如,利用钛蓝宝石飞秒激光抽运-探测技术获得了不同包覆介质下金纳米颗粒的瞬态吸收光谱,研究了金纳米颗粒的超快动力学行为<sup>[15]</sup>。利用飞秒激光脉冲抽运-探测技术分别研究了金纳米棒及金属/氧化物纳米结构超快表面等离子激元热电子动力学过程<sup>[16-17]</sup>。在上述实验过程中,

收稿日期: 2018-05-04; 修回日期: 2018-06-04; 录用日期: 2018-06-11

基金项目: 北京工业大学第十八届星火基金(XH-2017-06-01)

\* E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn

高功率的飞秒激光脉冲要长时间作用在金属纳米结构上,因此,其所产生的瞬态热效应不可忽略<sup>[18-19]</sup>。Link等<sup>[20]</sup>研究报道了能量密度达到 $0.01\text{ J/cm}^2$ 的飞秒激光脉冲作用在金纳米棒上时,金纳米棒会完全融化,并且飞秒激光脉冲使金纳米棒融化的阈值比纳秒激光脉冲的低两个数量级。因此,飞秒激光脉冲作用在纳米结构时,热效应积累极可能导致纳米结构物质的熔化,并对其尺寸、厚度及分布间隔产生影响,进而改变等离激元纳米结构的光谱特性,即引发等离激元“相变”。这种“相变”特性可能导致等离激元瞬态光谱学数据“失真”,影响实验结果,但这一“相变”特性目前尚未得到足够的重视和具体研究。本研究将飞秒激光脉冲作用于金纳米结构的表面,利用飞秒激光脉冲与金纳米颗粒相互作用时所产生的瞬态热效应来研究激光作用前后金纳米颗粒形貌以及等离激元纳米结构光谱性质<sup>[21]</sup>的改变。通过扫描电子显微镜(SEM)成像<sup>[22]</sup>和稳态光谱探测实验,获得此类“相变”的基本特征。

## 2 实验测试系统

### 2.1 飞秒脉冲激光器

实验采用掺钛蓝宝石脉冲激光放大器系统作为激发光源,激光器以钛蓝宝石作为激光工作物质。波长为 $532\text{ nm}$ 的绿色激光抽运掺钛蓝宝石锁模激光振荡器,产生中心波长为 $800\text{ nm}$ ,脉冲宽度约为 $130\text{ fs}$ ,重复频率为 $76\text{ MHz}$ ,平均功率为 $1\text{ W}$ 的激光脉冲,将其作为种子光脉冲注入激光放大器。经过展宽、放大及压缩等一系列过程后,可获得中心波长为 $800\text{ nm}$ ,脉宽为 $150\text{ fs}$ ,重复频率为 $1\text{ kHz}$ ,单脉冲能量为 $1\text{ mJ}$ 的飞秒激光脉冲。利用掺钛蓝宝石激光放大器输出的飞秒脉冲作为激发光源研究等离激元纳米结构的“相变”特性。

### 2.2 “相变”激发和光谱测试光路

图1为实验中激发相变过程和测试光谱学响应特性的光学系统示意图。该系统由激发光路和探测光路构成。激发光路中的飞秒抽运光经过快门、衰减器,然后被反射到金纳米颗粒溶胶薄膜样品表面。对抽运光曝光时间进行控制,即可激发不同程度的“相变”过程,产生不同形貌尺寸的金纳米颗粒,进而产生不同的共振光谱。将功率计置于样品后方,用于检测抽运光功率。

探测光路中,准直后的白光光源经衰减器和小孔光阑后被透镜聚焦。调节白光光源、光阑和透镜在光路中的相对位置,使聚焦的探测光光斑位于样

品表面的飞秒抽运光斑中心位置。确保探测光斑的直径小于抽运光斑的直径,以准确检测样品“相变”激发区域的光谱特性。通过样品后的透射光再被透镜聚焦进光纤光谱仪(USB4000,探测范围为 $346\sim 1038\text{ nm}$ ),用于测试飞秒激光脉冲作用前后样品的透射光谱。飞秒抽运光辐照样品,同时探测光路工作,实时记录飞秒激光作用下不同时间的透射光谱。利用 $E(\lambda) = -\ln[I(\lambda)/I_0(\lambda)]$ 计算消光光谱,进而获得等离激元共振光谱的变化,提取等离激元“相变”信息,其中, $E(\lambda)$ 代表消光光谱, $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$ 分别代表通过样品后的光谱和入射到样品时的白光光源的光谱。

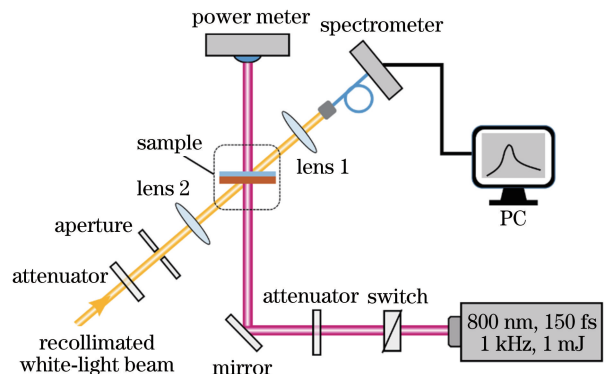


图1 制备及测试实验装置示意图

Fig. 1 Schematic setup for the fabrication and spectroscopic measurement

## 3 初始样品的制备

### 3.1 金纳米颗粒的合成

实验过程中采用“一锅法”<sup>[23]</sup>合成金纳米颗粒:分别量取 $1.5\text{ g}$ 四辛基溴化铵和 $80\text{ mL}$ 甲苯,依次倒入双口瓶,用搅拌器搅拌,直至四辛基溴化铵完全溶于甲苯;然后依次将 $0.32\text{ g}$ 氯金酸、 $0.36\text{ g}$ 己硫醇以及用 $20\text{ mL}$ 去离子水溶解的 $0.28\text{ g}$ 硼氢化钠水溶液倒入双口瓶,此时,瓶中液体迅速变为黑色;充分搅拌该混合液体, $4\text{ h}$ 后生成表面包覆硫的配合物的金纳米颗粒。

将上述混合液体倒入分液漏斗中,静置使其明显分层,得到上层黑色液体和下层清液。舍弃下层清液。加入 $80\text{ mL}$ 去离子水溶解水溶性杂质,排去分层后的去离子水。重复上述操作 $3\sim 4$ 次以彻底清洗黑色液体。将清洗后的黑色液体置于旋转蒸发器中蒸馏。蒸馏后加入甲醇,通过超声、离心处理进一步去除剩余杂质。将所得产物进行干燥,即可得到粉末状的金纳米颗粒。实验合成的金纳米

颗粒尺寸范围为 5~10 nm, 表面包覆有一层硫的配合物, 便于在后续的制备过程中均匀分散到胶体溶液中。

### 3.2 金纳米颗粒胶体薄膜的制备

采用旋涂法<sup>[24]</sup>制备以 ITO 玻璃为基底的金纳米颗粒胶体薄膜: 取干燥后的金纳米颗粒溶解于二甲苯中, 制备成质量浓度分别为 40, 70, 100 mg/mL 的金纳米颗粒胶体溶液。用孔径为 0.22  $\mu\text{m}$  的过滤头滤除胶体溶液中较大的颗粒, 再将过滤后的胶体溶液超声 10 min 以使颗粒很好地分散于二甲苯中, 获得均匀分散的胶体溶液。

在 ITO 玻璃上旋涂金纳米颗粒胶体溶液, 采用 2000 r/min 转速旋涂 30 s。至此, 不同质量浓度的金纳米颗粒胶体薄膜样品制备完成。

## 4 结果与讨论

### 4.1 显微结构和表面形貌的“相变”特性

图 2(a) 为飞秒激光脉冲作用前金纳米颗粒胶体薄膜样品的 SEM 图像 (质量浓度为 100 mg/mL)。图 2(b)、2(c)、2(d) 分别对应采用质量浓度为 40, 70, 100 mg/mL 的金纳米颗粒胶体溶液所制备样品在飞秒激光作用后的显微图像。实验中, 飞秒激光的平均功率密度为 7.162  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 峰值功率密度为 48  $\text{GW}/\text{cm}^2$ , 辐照作用时间为 16 min。

图 2(a) 中, 由于此时金纳米颗粒过小且包覆有

一层不导电的含硫有机配合物, 在扫描电镜下尚无法观察到金纳米颗粒。在图 2(b)、2(c)、2(d) 中均可以清晰地看到飞秒激光作用后随机分布的金纳米颗粒。对比等离激元纳米结构的 SEM 图像可以发现: 飞秒激光脉冲作用前后, 薄膜样品表面金纳米颗粒的大小、形貌及间距发生了明显改变。飞秒激光脉冲与金纳米颗粒胶体薄膜相互作用所产生的瞬态热效应使得金纳米颗粒表面的含硫有机配合物升华而被去除; 同时经过熔融、团聚等一系列过程, 金纳米颗粒的尺寸显著增大。图 2 表明, 不同于普通加热板或加热炉的作用结果, 飞秒激光作用后金纳米颗粒大小不一、形状不规则, 但边缘清晰, 在样品表面随机分布。这种不规则性有利于局域场热点的形成, 进而有利于纳米颗粒结构在表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱测试中的应用。

当胶体溶液质量浓度为 40 mg/mL 时 [图 2(b)], 金纳米颗粒的粒径较小, 平均粒径约为 50 nm。当胶体溶液的质量浓度增至 70 mg/mL 时 [图 2(c)], 平均粒径增大到 100 nm 左右。而当胶体溶液质量浓度进一步增加到 100 mg/mL 时 [图 2(d)], 金纳米颗粒也继续增大, 平均粒径约为 125 nm。由此可见, 随着胶体溶液质量浓度的增加, 形成的金纳米颗粒粒径有较显著增大。图 2 清晰地显示了飞秒激光脉冲作用下金纳米颗粒显微结构的“相变”特性。

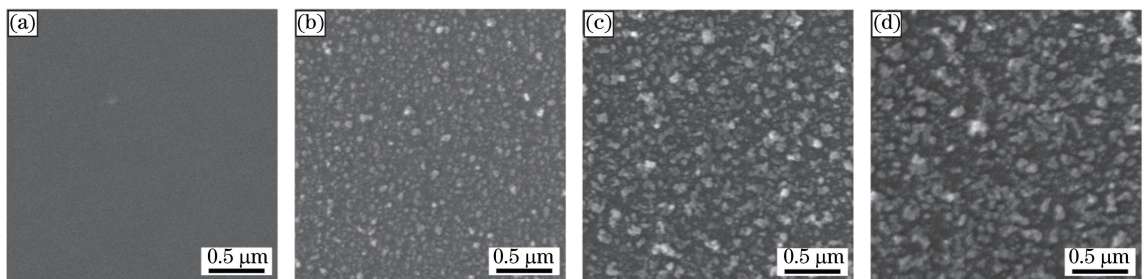


图 2 金纳米颗粒显微结构的“相变”特性。(a) 飞秒激光脉冲辐照前, 金纳米颗粒胶体 (100 mg/mL) 薄膜的 SEM 图像; 激光脉冲辐照 16 min 后, 不同质量浓度金纳米颗粒溶液所制备样品的 SEM 图像: (b) 40 mg/mL, (c) 70 mg/mL, (d) 100 mg/mL

Fig. 2 "Phase transition" characteristics of the microstructure of gold nanoparticles. (a) SEM image of the spin-coated sample with a colloidal concentration of 100 mg/mL before irradiated by laser pulses; SEM images of samples prepared by different concentrations of gold nanoparticle solution irradiated by laser pulses for 16 min, (b) 40 mg/mL, (c) 70 mg/mL, and (d) 100 mg/mL.

### 4.2 等离激元共振光谱“相变”

图 3(a) 为利用质量浓度为 100 mg/mL 的金纳米颗粒胶体溶液制备的薄膜样品在飞秒激光脉冲作用下的消光光谱。飞秒激光脉冲作用前, 等离激元共振峰位于 550 nm, 随着作用时间的延长, 等离激

元共振峰逐渐红移且消光光谱强度有所增强。激光作用 16 min 后, 共振峰位于 700 nm, 光谱不再红移, 此时等离激元“相变”已达到饱和。同时, 960 nm 附近出现一个新的消光峰, 如图 3(a) 中的倒三角所示。

消光光谱强度的不断增强和峰值的逐渐红移,表明金纳米颗粒在光脉冲作用下不断变大。飞秒激光脉冲与金纳米颗粒发生瞬态作用所产生的热效应使小的金纳米颗粒熔融、团聚,尺寸显著增大,从而引起等离子体共振光谱红移。局域表面等离子体共振理论<sup>[25-28]</sup>表明:金属纳米颗粒尺寸越大,其中自由电子集体振荡的周期越长,对应的振动频率越低,等离子体共振峰红移越明显。因此,与飞秒激光脉冲作用后金纳米颗粒显微结构和形貌的“相变”相对应,等离子体消光光谱也发生了显著的“相变”。实际上,上述两种物理特性的变化统归于光致等离子体“相变”。图 3(b)为飞秒激光作用 16 min 后不同质量浓度金纳米颗粒“相变”饱和状态下的消光光谱。当质量浓度为 40, 70, 100 mg/mL 时,对应的等离子体共振峰分别位于 670, 680, 700 nm 附近,同时在 960 nm

附近均出现一个新的消光峰。对应于图 2(b)~2(c),随着金纳米颗粒质量浓度的增大,形成的金颗粒平均直径增大而使等离子体共振峰发生红移。

激光与胶体薄膜作用的时间越长,越多的金纳米颗粒会发生熔融、团聚,形成更多的大颗粒;同时,颗粒间距也越来越小。这样,金纳米颗粒之间的作用更明显,从而形成“界面态”等离子体。此类等离子体是由间隙很小的金纳米颗粒之间发生的电子隧穿效应<sup>[29]</sup>引起的。但是,电子隧穿效应的发生通常要求间距小于 2 nm。对于间距更大的界面态等离子体,新的局域场的形成主要是由局域化等离子体引起周围结构中电子分布的调制导致的。颗粒较大时,所允许的间隙也会略有增加。因此,当质量浓度为 100 mg/mL [图 3(b)] 时,金纳米颗粒之间发生的电子隧穿效应最明显。

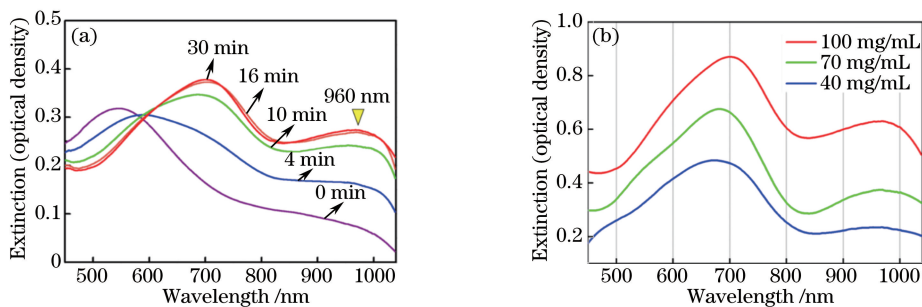


图 3 消光光谱。(a)金纳米颗粒在飞秒激光脉冲作用下不同时刻的消光光谱;

(b)质量浓度分别为 40, 70, 100 mg/mL 的金纳米颗粒在飞秒激光辐照 16 min 后的消光光谱

Fig. 3 Extinction spectra. (a) Extinction spectra of the gold nanoparticles at different irradiation time with femtosecond laser pulses; (b) extinction spectra of the gold nanoparticles with colloidal concentrations of 40, 70, and 100 mg/mL, respectively, irradiated by laser pulses for 16 min

#### 4.3 界面等离子体的激发和局域场增强效应

为了更准确地理解界面态等离子体的物理学特征,选取图 3(a)中作用时间为 30 min 的金纳米颗粒结构的消光光谱(红色)进行解析。采用三峰高斯函数对消光光谱图进行拟合,如图 4 所示,其中方块表示测量结果,红色实线为拟合结果,黑色实线、虚线、点划线分别为峰值位于 630, 730, 960 nm 处拟合光谱的三种光谱成分。从图中可以看到,拟合曲线与测量结果具有很好的 consistency。

图 2(d)中的 SEM 图像表明,金纳米颗粒的最大直径小于 150 nm。而根据以往的研究结果<sup>[30]</sup>,此时的等离子体共振光谱峰值均小于 650 nm。因此,图 4 中峰值波长位于 730 nm 和 960 nm 处的消光光谱均对应界面态等离子体的响应特性。这类等离子体的形成只有在结构间距非常小(通常小于 10 nm)的情况下才能观察到。

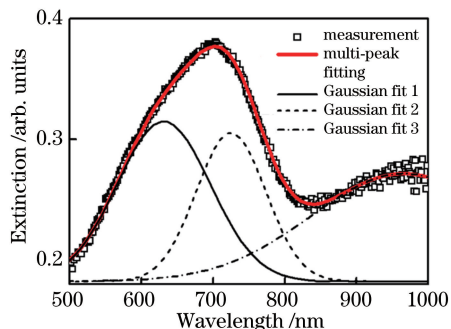


图 4 “相变”后金纳米颗粒消光光谱的三峰高斯函数拟合  
Fig. 4 Multi-peak fitting for the extinction spectra of the gold nanoparticles after phase transition using three-peak Gaussian function

## 5 结 论

研究了在飞秒激光脉冲作用下金纳米颗粒薄膜

形貌和等离子共振光谱的变化,统称为光致等离子元“相变”。本实验利用飞秒激光与金纳米颗粒胶体薄膜相互作用过程中所产生的瞬态热效应,实现了具备随机结构的大面积金纳米颗粒的制备,获得了可见光谱区较强的局域化表面等离子元。该制备方法具有如下优势:1)普通加热板或热炉的加热方法是基于金属颗粒长时间熔化的平均效应,在加热过程中颗粒温度缓慢上升,难以控制颗粒大小,并且在颗粒表面张力的作用下颗粒收缩、间距增大,形成的颗粒多为圆形或椭圆形等规则结构。而飞秒激光与金属纳米薄膜相互作用时,极短的脉冲宽度使颗粒瞬间加热,颗粒来不及冷却收缩,因而颗粒间间距减小,最终形成了形状不规则、分布不均匀的金纳米颗粒,而这种结构有利于局域场热点的形成。2)光谱学测试同时发现了近红外光谱区的共振特征,表明界面处的等离子元被激发。“界面态”等离子元的形成有利于金纳米颗粒间隙处产生等离子元局域场增强效应,从而为SERS光谱的研究及相应的传感器技术的提升提供很好的实验技术支持。3)利用等离子元局域场增强和散射增强效应,可将此类金属纳米结构应用于光伏器件、发光器件以及光电检测器件中。4)可以通过改变飞秒激光脉冲的平均功率和作用时间获得不同等离子元响应特性的纳米结构。这种利用光致等离子元“相变”特性制备金纳米颗粒随机结构的方法,可以避免使用加热板或马弗炉等加热设备进行热处理的局限性;而且可将金纳米颗粒随机结构制备在光纤端面或者柔性衬底上,这种方法在光电子及传感领域有很大的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Paul P M, Toma E S, Breger P, *et al.* Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation[J]. *Science*, 2001, 292(5522): 1689-1692.
- [2] Albert O, Roger S, Glinec Y, *et al.* Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers[J]. *Applied Physics A*, 2003, 76(3): 319-323.
- [3] Fu J, Guo X Q, Zhao T Z, *et al.* Spectral time evolution behavior of laser induced steel target plasma[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0311001.  
付杰, 郭喜庆, 赵天卓, 等. 激光诱导钢靶等离子体时间分辨光谱特性研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0311001.
- [4] Rayner D M, Naumov A, Corkum P B. Ultrashort pulse non-linear optical absorption in transparent media[J]. *Optics Express*, 2005, 13(9): 3208-3217.
- [5] Ahmmed K, Grambow C, Kietzig A M. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micromachining[J]. *Micromachines*, 2014, 5(4): 1219-1253.
- [6] Korte F, Egbert A, Nolte S, *et al.* Nanostructuring with femtosecond laser pulses[C]//Proceedings of Conference on Lasers and Electro-Optics, May 7-11, 2000, San Francisco, California, USA, New York: IEEE, 2000: 37.
- [7] Jing C R, Wang Z H, Cheng Y. Three-dimensional micro- and nano-machining based on spatiotemporal focusing technique of femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(4): 040005.  
井晨睿, 王朝晖, 程亚. 基于飞秒激光时空聚焦技术的三维微纳加工[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(4): 040005.
- [8] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, *et al.* Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 091406.  
杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091406.
- [9] Zhang B B, Khurgin J B. Eigen mode approach to the sub-wavelength imaging with surface plasmon polaritons[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(26): 263102.
- [10] Scarano S, Mascini M, Turner A P F, *et al.* Surface plasmon resonance imaging for affinity-based biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(5): 957-966.
- [11] Ermini M L, Mariani S, Scarano S, *et al.* Bioanalytical approaches for the detection of single nucleotide polymorphisms by surface plasmon resonance biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 61: 28-37.
- [12] Parvathy Devi B, Wu K C, Pei Z. Gold nanomesh induced surface plasmon for photocurrent enhancement in a polymer solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(8): 2102-2106.
- [13] Pillai S, Disney C E, Yang Y, *et al.* The effect of ageing on the scattering properties of silver nanoparticles for a plasmonic solar cell[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(15): 153102.
- [14] Mendonça J T, Bingham R, Shukla P K. Quasi-particle view of plasma turbulence[J]. *Physica Scripta*, 2004

- (T113): 13-14.
- [15] Chen X Y, Wang J D, Yu A C. Effect of surrounding media on ultrafast plasmon dynamics of gold nanoparticles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(11): 2184-2190.  
陈晓宇, 王经东, 于安池. 金纳米颗粒在不同包裹介质中的超快等离子体动力学[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(11): 2184-2190.
- [16] Park S, Pelton M, Liu M Z, *et al.* Ultrafast resonant dynamics of surface plasmons in gold nanorods[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(1): 116-123.
- [17] Harutyunyan H, Martinson A B F, Rosenmann D, *et al.* Anomalous ultrafast dynamics of hot plasmonic electrons in nanostructures with hot spots[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(9): 770-774.
- [18] Takami A, Kurita H, Koda S. Laser-induced size reduction of noble metal particles [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(8): 1226-1232.
- [19] Yan Y, Li L. Molecular dynamics simulation of femtosecond laser irradiating gold foils [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(8): 0814001.  
闫焱, 李凌. 飞秒激光照射金箔的分子动力学模拟[J]. *光学学报*, 2016, 36(8): 0814001.
- [20] Link S, Burda C, Nikoobakht B, *et al.* Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(26): 6152-6163.
- [21] Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles [J]. *Langmuir*, 1996, 12(3): 788-800.
- [22] Everhart T E, Hayes T L. The scanning electron microscope[J]. *Scientific American*, 1972, 226(1): 54-69.
- [23] Kim K S, Choi S, Cha J H, *et al.* Facile one-pot synthesis of gold nanoparticles using alcohol ionic liquids[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 1315-1317.
- [24] Leu C, Chen S, Liu F. Spin-coating-derived gold-nanoparticle memory [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(10): 3142-3147.
- [25] Tong L M, Xu H X. Surface plasmons: mechanisms, applications and perspectives [J]. *Physics*, 2012, 41(9): 582-588.  
童廉明, 徐红星. 表面等离子激元——机理、应用与展望[J]. *物理*, 2012, 41(9): 582-588.
- [26] Wang Z L. New development of surface plasmons [J]. *Advances in Physics*, 2009, 29(3): 287-324.  
王振林. 表面等离子激元研究新进展[J]. *物理学进展*, 2009, 29(3): 287-324.
- [27] Jensen T, Kelly L, Lazarides A, *et al.* Electrodynamic of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters[J]. *Journal of Cluster Science*, 1999, 10(2): 295-317.
- [28] Ma S B, Liu Q, Qian X C, *et al.* Controllability study of surface plasmon resonance spectra of aluminium nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0931001.  
马守宝, 刘琼, 钱晓晨, 等. 铝纳米颗粒表面等离子体共振峰可控性研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0931001.
- [29] Duan H G, Fernández-Domínguez A I, Bosman M, *et al.* Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1683-1689.
- [30] Zhang X P, Liu H M, Feng S F. Solution-processible fabrication of large-area patterned and unpatterned gold nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(42): 425303.