

# 用于蓝光(405 nm)激光直写的聚乙烯醇/银纳米复合材料薄膜的制备

宋 晶 耿永友

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 利用紫外光诱导还原金属前驱体硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ), 直接在聚乙烯醇(PVA)薄膜中生长银纳米颗粒, 成功制备出 PVA/Ag 纳米复合材料薄膜。利用紫外-可见吸收光谱分析了银离子浓度、紫外光辐照功率和辐照时间对薄膜光谱的影响趋势。通过优化硝酸银浓度、辐照条件来调节薄膜中银纳米颗粒的尺寸和空间分布密度, 成功地将此复合薄膜的等离子共振吸收峰位调节为 406 nm, 并用于蓝光(405 nm)激光直写光刻。扫描电子显微镜(SEM)观察表明, 该材料中纳米颗粒分布均匀, 粒径分布较窄; X 射线光电子谱(XPS)证实了合成的纳米颗粒为单质银; 原子力显微镜(AFM)分析显示薄膜光刻后获得了表面清晰、光滑、规整的图形。

**关键词** 薄膜; 激光直写; 纳米复合材料; 银纳米颗粒; 聚乙烯醇; 紫外光辐照

**中图分类号** V414.8 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0931003

## Preparation of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Silver (Ag) Nanocomposite Film Applied in Laser Direct Writing of Blue Ray (405 nm)

Song Jing Geng Yongyou

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** Polyvinyl alcohol (PVA)/Ag nanocomposite films are successfully prepared. Silver nanoparticles are generated directly in PVA matrix by reduction of metallic precursor silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) with UV-irradiation. UV-visible spectra of the films show effects of silver ion concentration, irradiation power and irradiation time on preparation of silver nanoparticles. Size and space distribution density of the Ag nanoparticles can be controlled by varying irradiation condition combined with adjusting concentration of  $\text{Ag}^+$  ion. So the surface plasmon resonance peak of the film can be shifted to 406 nm, matching very well with laser wavelength of 405 nm in optical recording system. Scanning electron microscope (SEM) images show narrow size distribution and uniform, intensive, and relatively independent dispersion of the obtained nanoparticles which is pure silver confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Atomic force microscope (AFM) scans reveal that laser direct write carries out successfully on the films.

**Key words** thin films; laser direct writing; nanocomposites; Ag nanoparticles; polyvinyl alcohol; UV irradiation

**OCIS codes** 160.4670; 140.3380; 310.6188; 310.6860; 310.3840

## 1 引 言

聚合物/金属银纳米复合材料结合了纳米金属粒子的特性和聚合物的加工性能, 为发展具有先进、新颖性能的纳米复合材料体系开创了新的道路<sup>[1]</sup>。银纳米复合材料具有独特的物理和化学性质, 其中包括可逆金属/绝缘体电子跃迁、非线性光学效应、光能转换效应、催化效应和抗菌性等<sup>[2,3]</sup>。然而在

激光直写材料领域的应用鲜有报道。

银纳米颗粒的等离子共振效应使得其紫外可见吸收光谱的峰位接近蓝光激光(405 nm)<sup>[4]</sup>; 聚乙烯醇(PVA)材料具有环保, 价廉易购, 水溶性、物理机械性能优异等特点<sup>[5]</sup>。PVA/Ag 纳米复合薄膜作为激光(405 nm)直写材料具有潜在的应用价值<sup>[6,7]</sup>。为了实现直写材料的吸光峰位与激光波长

**收稿日期**: 2012-03-14; **收到修改稿日期**: 2012-04-17

**基金项目**: 国家自然科学基金(61137002, 61178059)资助课题。

**作者简介**: 宋 晶(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属纳米材料方面的研究。E-mail: saintsj@163.com

**导师简介**: 耿永友(1968—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光存储材料与技术方面的研究。E-mail: yyoug@siom.ac.cn

(405 nm)高度重合,并保证较高的光敏感度和稳定的直写性能,要求 PVA 基体中的银纳米颗粒具备合适的尺寸,较窄的粒径范围,均匀密集的空间分布。因此完善 PVA/Ag 纳米复合薄膜的制备工艺是其中重要的一环。

本文采用“紫外光诱导原位固相还原法”成功制备出 PVA/Ag 纳米复合薄膜。通过改变紫外光的辐照功率和辐照时间,有效控制了银纳米颗粒的成核过程;与优化银离子浓度相结合,实现了对纳米颗粒尺寸、空间分布密度的调节。成功地将该材料的紫外可见光谱吸收峰位调节在 406 nm 处,与激光直写蓝光波长(405 nm)高度重合。经原子力显微镜(AFM)表征结果证实,PVA/Ag 纳米颗粒复合薄膜成功地被用于蓝光激光直写。

## 2 制备原理

此类复合材料的两种制备技术有在原位(in situ)和非原位(ex situ)。在 ex situ 技术中,聚合物单体的聚合和金属纳米颗粒的成核过程是分开进行的,然后利用机械混合的方法实现纳米材料复合。在 in situ 技术中,利用分解作用(光还原,辐射还原,热还原等)或化学还原金属前躯体的方法实现金属纳米颗粒在聚合物基体中的生成<sup>[8]</sup>。这种方法通常是在溶液中进行,形成的纳米颗粒尺寸分布较宽,颗粒分散不均匀,且纳米颗粒表面容易因表面活性剂或氧化层而钝化,很难实现聚合物与金属纳米颗粒混合的高度均一性<sup>[9]</sup>。化学还原剂残留在纳米结构表面,容易引起不必要的副反应,甚至可能使聚合物基体机械性能变差。

为解决上述问题,采用了一种合成聚合物/金属纳米复合材料的新方法。它是基于金属纳米颗粒在固相聚合物基体中的种晶生长。在这种合成策略

中,首先将金属前躯体溶解于聚合物溶液中,制备成干燥的聚合物/金属前躯体薄膜,然后采用光还原法生成金属纳米种晶,实现直接在聚合物骨架中生长纳米颗粒。这种合成策略制备出的纳米复合材料结构明确,即金属中心直接埋嵌于聚合物骨架中<sup>[1]</sup>,并且与基体的混合高度均一。原因是金属前躯体在聚合物基质中分布均匀,光源在目标材料表面辐照均匀,纳米颗粒同质成核<sup>[10]</sup>,保障了第二相在基体中具有较高的单分散性和均一性;同时聚合物高分子链的空间位阻效应和电荷吸附效应能够有效阻碍金属纳米颗粒的团聚,结块<sup>[11]</sup>。这种新方法为完善纳米颗粒装配工艺提供了新的思路。

本文采用标准紫外灯作为光源,较 Gamma 射线源更易获得,工艺成本低。紫外光还原法的优点还在于无附加化学污染,室温操作,工艺简便,重复性好,易于精确控制反应条件和反应区域<sup>[12]</sup>,有利于大规模商业化生产。

紫外光辐照样品后,在 PVA 基体中留下了大量的“种子晶核”;在后续的静置陈化阶段,以这些“种子晶核”为金属中心长大成银纳米颗粒<sup>[10]</sup>。基于奥斯瓦尔德熟化效应<sup>[13]</sup>,这种方法有利于粒径分布控制在相对较窄的范围。

## 3 实 验

### 3.1 实验试剂与仪器

采用的 PVA 为 PVA-124 型(中国医药集团上海化学试剂公司),醇解度达到 98%~99%,分子结构如图 1 所示;所用的硝酸银纯度为 99.8%(分析纯,中国上海试剂一厂),硝酸体积分数为 65%~68%(分析纯,中国上海化学试剂四厂),溶剂为去离子水。

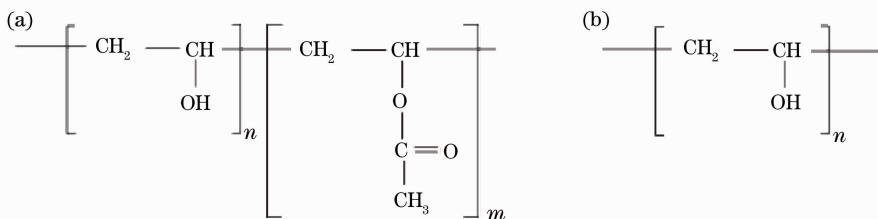


图 1 PVA 结构式。(a)为部分水解;(b)为完全水解

Fig. 1 Structural formula for PVA. (a) Partially hydrolyzed; (b) fully hydrolyzed

采用标准高压汞灯作为 PVA/Ag<sup>+</sup>薄膜的紫外辐照光源,利用 Zeiss Auriga 高分辨双束场发射扫描电子显微镜(SEM)系统测量薄膜中纳米颗粒的尺寸

形貌和空间分布,薄膜厚度由 D100 型 KLA-Tencor 超微力台阶仪测得, Lambda1050 紫外可见分光光度计测量紫外可见吸收光谱, K-ALPHA 型 XPS 光电

子能谱仪分析样品中银元素的化学态, Dimension 3100 原子力显微镜表征薄膜激光直写的性能。

### 3.2 PVA/Ag 纳米复合薄膜的制备方法

图 2 为 PVA/Ag 纳米复合材料制备过程示意图, 具体操作步骤如下:

#### 3.2.1 PVA/AgNO<sub>3</sub> 溶液的配制

将 PVA-124 粉末 8 g 溶于盛有 100 mL 去离子水中, 溶胀 10 h; 在磁力搅拌的条件下升温到 95 ℃, 冷凝管回流蒸发溶剂, 加热 5 h, 溶液成均匀透明粘稠状。冷却至室温, 利用注射器向其中注射

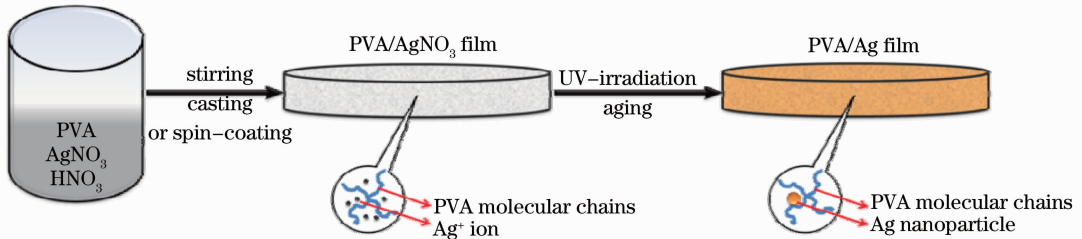


图 2 PVA/Ag 纳米颗粒制备过程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of preparation process of PVA/Ag nanocomposites

#### 3.2.2 PVA/AgNO<sub>3</sub> 薄膜的制备

旋涂法制膜。利用胶头滴管将薄膜预制液滴涂到直径为 30 mm 的玻璃基片上, 令液滴均匀覆盖整个基片, 控制旋涂机旋转速度, 使膜均匀、平整、干燥。经台阶仪测试, 膜厚在 285 nm 附近。

#### 3.2.3 紫外光辐照及陈化

将涂膜的基片固定在紫外光辐照平台上, 设定

0.1 mol/L 的硝酸银水溶液调节银离子浓度, 磁力搅拌 2 h。

PVA 的醇羟基有弱还原性<sup>[1]</sup>; 嵌在聚合物中的硝酸银在自然条件下易发生分解作用。据文献[14]报道, 酸性环境可以有效抑制金属前躯体银离子自发性地还原成银原子。为减小材料自身和周围环境对实验的干扰, 向溶液中滴加稀硝酸将 pH 值调为 3。溶液移至棕色小口试剂瓶中备用(下文称为薄膜预制液)。

紫外灯辐照功率及时间进行辐照。紫外灯辐照功率变化范围 1~2.5 kW。紫外灯辐照时间变化范围 1~15 min。所得样品置于干燥橱中静置陈化一周。

### 3.3 激光直写

本文所用激光直写系统性能及光刻所设置的参数如表 1 所示, 激光光斑在膜面上的轨迹为中心开始的螺旋曲线。

表 1 激光直写平台参数

Table 1 Parameters of laser-direct-writing platform

Numerical aperture /nm	Wavelength of laser /nm	Diameter of focal spot /nm	Power of laser /mW	Radius velocity /( $\mu\text{m/s}$ )	Angular velocity /( $\text{rad/ms}$ )
0.9	405	549	2.14	10	21.61

## 4 结果与讨论

### 4.1 前躯体银离子浓度及陈化时间对薄膜吸收光谱的影响

图 3 为一定辐照条件下(紫外光辐照功率为 2 kW, 辐照时间为 5 min), 薄膜吸收光谱随预制液中银离子浓度的变化。纯 PVA 薄膜中没有银的特征吸收峰; 随着银离子浓度的增加, PVA/Ag 复合薄膜的吸收强度增大, 吸收峰位保持不变, 位于 418 nm。对于银纳米颗粒的等离子共振吸收带, 减小纳米颗粒尺寸会引起等离子共振吸收峰位的蓝移, 增加纳米颗粒数量将导致吸收强度增大, 收窄粒径分布可使谱线窄化锐化<sup>[1,15~17]</sup>。可见在紫外光诱导阶段, 在

一定范围内提高银离子的浓度, 可使晶核形成的数量增多; 颗粒平均尺寸受银离子浓度的影响较小。

紫外光辐照使薄膜内产生了大量的自由基<sup>[4]</sup>。银离子被这些自由基还原成原子, 进而成核长大, 成为银纳米颗粒。增大银离子的浓度可以提高其被自由基还原的概率<sup>[12]</sup>, 从而增大了银原子的浓度。根据经典成核理论<sup>[10,13]</sup>, 在一定局域范围内, 增大银原子浓度可以提高成核的概率, 增加成核数量。然而固相环境较溶液而言限定了离子迁移的速率, 加上 PVA 高分子链的空间位阻效应和电荷吸附效应, 造成扩散过程是一个慢过程, 即生长由扩散控制, 晶核相对同步生长。同时, 成核速率相对较快而生长速率相对较慢, 使得成核阶段和生长阶段分开,

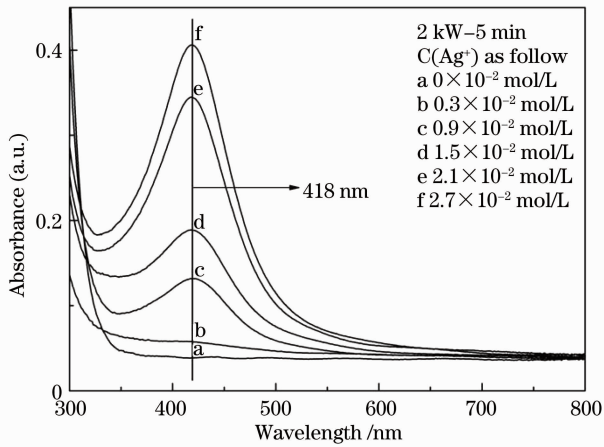


图 3 纯 PVA 与含有不同  $\text{Ag}^+$  浓度的 PVA/Ag 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of pure PVA and PVA/Ag nanocomposites with different  $\text{Ag}^+$  concentrations

有利于获得较窄的粒径分布。

银纳米颗粒在薄膜中分布密集,有利于材料对直写激光具有较高的光敏感度,易于实现精细化的光刻图形,因此在一定范围内银离子浓度的选择倾向于高浓度。然而过高的银离子浓度会使颗粒在陈化阶段生长过大,导致峰位红移,偏离激光直写的蓝光波长 405 nm。在本文实验条件下,  $2.1 \times 10^{-2}$  mol/L 样品的吸收峰在陈化一周达到稳定状态后已红移至 415 nm 处,越过了直写激光波长 405 nm (如图 4 所示),因此银离子浓度的选择应低于这一浓度。银离子浓度确定为  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L。

图 4 表明,在本文实验条件下所制样品,其等离子共振吸收峰在陈化阶段存在红移。静置 2 周所得

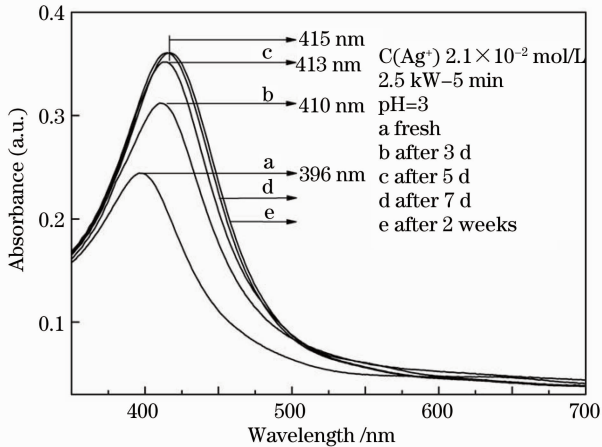


图 4 陈化不同时间的 PVA/Ag 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-visible absorption spectra of PVA/Ag nanocomposites with different aging times

谱线与静置 1 周的基本一致,等离子共振吸收峰未发生明显的漂移;可知陈化 1 周后样品性能已经达到相对稳定状态。将陈化时间设置为 1 周的工艺可靠,所得复合材料性能稳定。

#### 4.2 辐照时间对薄膜吸收光谱的影响

图 5 为预制液银离子浓度  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L 的薄膜样品在 2.5 kW 紫外光辐照功率下,其吸收光谱与辐照时间的关系。随着紫外光辐照时间的增加,吸收强度不断增大,吸收峰位置保持一致,位于 396 nm。随着辐照时间的延长,晶核数量积累增加,空间分布密度增大。慢扩散过程导致晶核生长相对同步,粒度分布相对较窄。

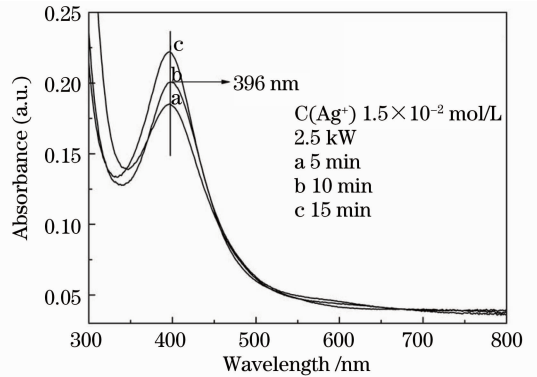


图 5 辐照不同时间的 PVA/Ag 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-visible absorption spectra of PVA/Ag nanocomposites with different irradiation times

#### 4.3 辐照功率对薄膜吸收光谱的影响

图 6 为预制液银离子浓度  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L 的薄膜样品,固定紫外光辐照 5 min 后吸收光谱与辐

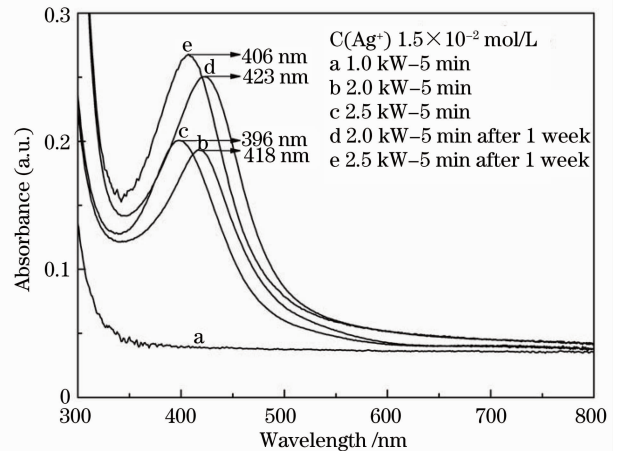


图 6 不同辐照功率的 PVA/Ag 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-visible absorption spectra of PVA/Ag nanocomposites with different irradiation powers

照功率的关系。对比图 6 中谱线 a, b, c, 可以发现辐照功率的影响趋势: 1 kW 并未出现明显的吸收峰; 随着紫外灯辐照功率从 2 kW 提高到 2.5 kW, 吸收峰位由 418 nm 蓝移到 396 nm, 吸收强度有所增大。增大辐照功率可以快速产生更多的自由基, 这样可以提高还原出的银原子的浓度, 进而导致形核速率加快<sup>[18]</sup>, 形核数量增多, 最终密集了晶核的空间分布; 受辐照功率增大的影响, 基体的高分子链交联化程度提高<sup>[1,19]</sup>, 这样就进一步抑制了离子迁移速率, 压缩了成核空间, 减小了晶核尺寸。由于晶核生长会使吸收峰位红移, 要求成核阶段所测的吸收峰位需要小于激光直写蓝光波长(405 nm), 因此辐照功率定为 2.5 kW。

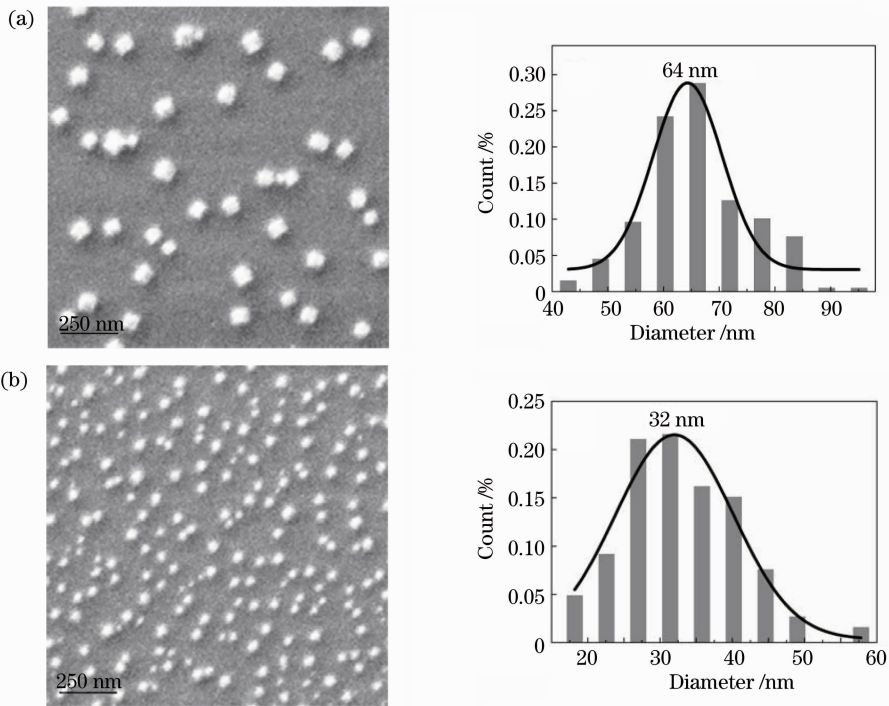


图 7 不同辐照功率下 PVA/Ag 纳米复合材料的 SEM 图像及带有高斯拟合的银纳米颗粒粒径分布直方图。(a) 2 kW; (b) 2.5 kW

Fig. 7 SEM images of PVA/Ag nanocomposites with different irradiation conditions and histograms of silver nanoparticle size distribution with Gaussian fitting. (a) 2 kW; (b) 2.5 kW

为检验 PVA/Ag 纳米复合薄膜的均匀性, 上述紫外-可见吸收光谱受到同一样品上不同位置点的检验。测试结果以图 8 为例进行说明, 谱线在峰位、峰形和峰强上基本保持一致。吸收强度的样本标准差的平均值利用 EXCEL 函数 (STDEV 函数, AVERAGE 函数) 计算得到, 值为 0.001。这说明薄膜的光学性能均匀, 银纳米颗粒均匀分布在 PVA 基体中。

图 6 中谱线 d, e 表明, 样品静置陈化 1 周后, 吸收峰位红移, 吸收强度增大, 晶核经历了生长过程。辐照功率为 2 kW 和 2.5 kW 所制备的样品的等离子共振吸收峰位置分别在 423 nm 和 406 nm。这说明改变辐照功率可以调节银纳米颗粒的尺寸, 且大功率有利于获得小尺寸的银纳米颗粒。SEM 图像验证了此结论(如图 7 所示), 图 7(a), (b) 分别对应辐照功率 2 kW 和 2.5 kW 所制备的样品, 银纳米颗粒的平均粒径相应为 64 nm 和 32 nm; 高斯拟合的粒径分布曲线半高宽分别为 15 nm 和 19 nm。两者的颗粒形状均介于类球形和立方体之间, 颗粒间基本分散独立; 与辐照功率 2 kW 制备的银纳米颗粒相比, 2.5 kW 制备的颗粒平均尺寸小, 空间分布更密集。

由此蓝光直写材料的制备工艺确定为辐照功率 2.5 kW, 辐照时间 5 min, 银离子浓度  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L, pH 值为 3, 旋涂法制膜, 薄膜(称样品 1<sup>#</sup>)厚度 285 nm 附近。

对样品 1<sup>#</sup> 进行了 X 射线光电子谱(XPS)分析(如图 9 所示), 银元素 3d<sub>5/2</sub> 的峰值 368.3 eV, 根据 XPS HDBK 数据手册及文献[20]分析可知, 样品中银元素化学态为单质银。

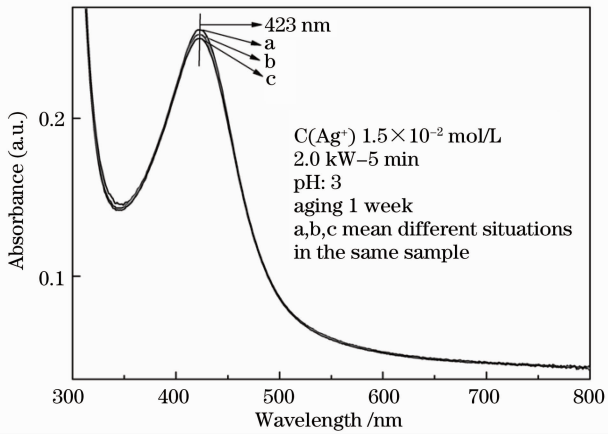


图 8 同一样品不同位置的 PVA/Ag 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 8 UV-visible absorption spectra of PVA/Ag nanocomposites with different positions for the same sample

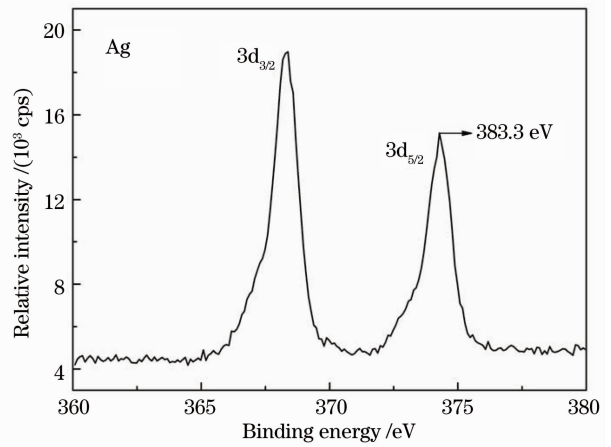


图 9 PVA/Ag 纳米复合材料表面的 XPS 分析谱图 (样品 1#)

Fig. 9 XPS image of PVA/Ag nanocomposites surface (sample 1#)

4.4 PVA/Ag 纳米复合薄膜的激光直写性能表征

样品 1# 激光直写前膜面平整 (如图 10 所示),

表面粗糙度 (轮廓算术平均偏差) 为 0.711 nm。激光直写后原子力显微镜扫描图 (如图 11 所示) 及其截面图 (如图 12 所示) 清晰地显示, 受激光作用后样品

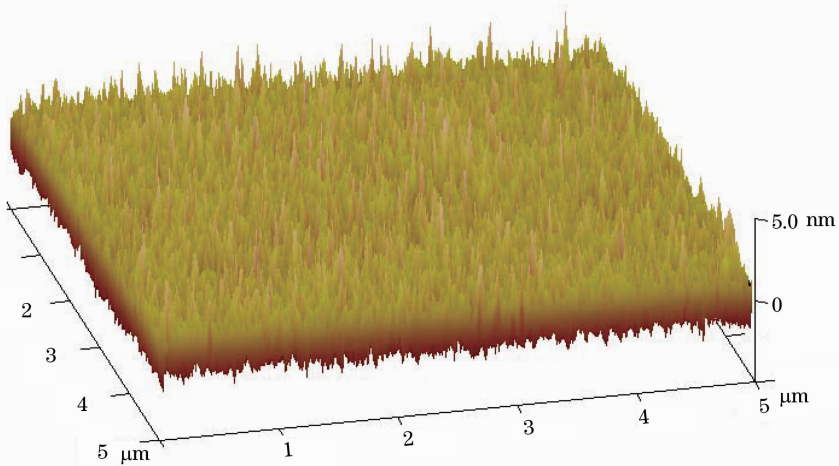


图 10 样品 1# 激光直写前的原子力扫描图

Fig. 10 AFM image of sample 1# before laser direct writing

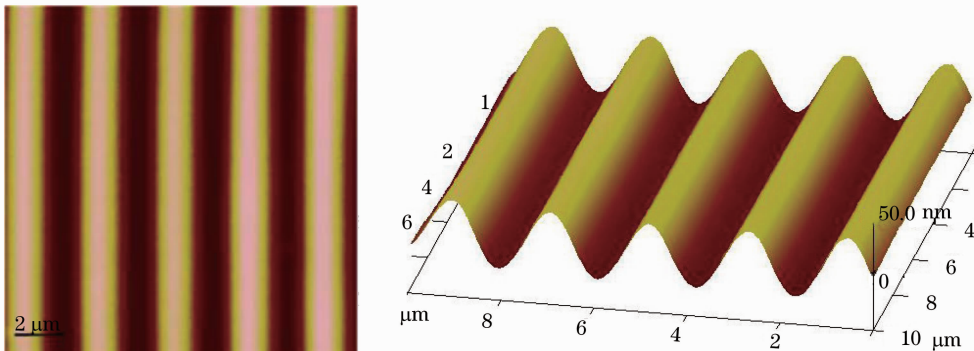


图 11 样品 1# 激光直写后的原子力显微镜扫描图 (λ = 405 nm)

Fig. 11 AFM image of sample 1# after laser direct writing (λ = 405 nm)

1<sup>#</sup>膜面留下了清晰、光滑、规整的直线轨迹。轨迹重复性好,半高宽不到光斑直径的2倍(具体参数如表2所示)。优化激光直写参数,可进一步缩窄轨迹宽度,实现光刻图形精细化。银纳米粒子基于等离子共振效应吸收激光,将光能转换成热能,使基体材料受热分解气化,形成规整、表面光滑、清晰的凹槽。

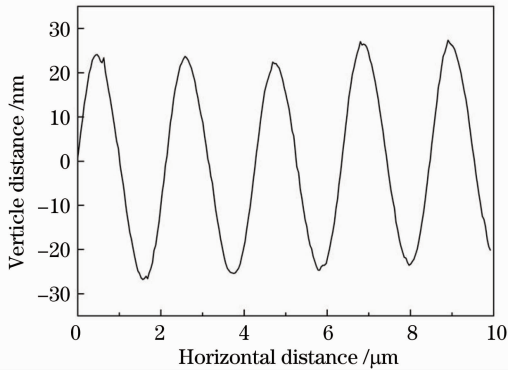


图12 样品1<sup>#</sup>激光直写后原子力显微镜扫描截面图  
( $\lambda=405\text{ nm}$ )

Fig. 12 AFM section image of sample 1<sup>#</sup> after laser direct writing ( $\lambda=405\text{ nm}$ )

表2 样品1<sup>#</sup>激光直写后的原子力显微镜扫描截面图参数  
Table 2 AFM section image parameters of sample 1<sup>#</sup> after laser direct writing

Type	$T/\mu\text{m}$	FWHM/ $\mu\text{m}$	Depth/nm
Average	2.157	1.079	49.478

## 5 结 论

采用新方法成功地制备出PVA/Ag纳米复合薄膜材料。这种方法是紫外光诱导还原金属前驱体硝酸银,直接在以PVA为基体的固相薄膜中生长银纳米颗粒。结合银离子浓度的优化,改变紫外光辐照条件可以有效调节银纳米颗粒的尺寸和空间分布密度。银纳米颗粒在基体中具有高单分散性和均一性。该薄膜材料成分均匀,膜面平整。PVA/Ag纳米复合薄膜首次作为激光直写材料得到成功应用,在蓝光存储、光刻领域具有潜在的实际应用价值<sup>[21,22]</sup>。通过优化激光直写系统参数,可进一步窄化输写轨迹,实现光刻图形精细化<sup>[23-25]</sup>。

## 参 考 文 献

1 H. Eisa Wael, K. Abdel-Moneam Yasser, Shaaban Yasser *et al.*. Gamma-irradiation assisted seeded growth of Ag nanoparticles within PVA matrix[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128**(1-2): 109~113  
2 Yao Suwei, Liu Hengquan, Zhang Weiguo *et al.*. In-situ

preparation of silver nanoparticles and single crystal in linear chitosan films[J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2003, **19**(5): 464~468  
姚素薇,刘恒权,张卫国等.在线性壳聚糖膜内原位还原制备纳米粒子及银单晶体[J]. *物理化学学报*, 2003, **19**(5): 464~468  
3 Srivastava Rohit, K. Tiwari Dilip, P. K. Dutta. 4-(Ethoxycarbonyl) phenyl-1-amino-oxobutanoic acid-chitosan complex as a new matrix for silver nanocomposite film: preparation, characterization and antibacterial activity[J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2011, **49**(5): 863~870  
4 Kaushik Mallik, Madhuri Mandal, Narayan Pradhan *et al.*. Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of "core-shell" type structures[J]. *Nano Lett.*, 2001, **1**(6): 319~322  
5 K. A. M. Abd El-Kader, S. F. Abdel Hamied. Preparation of poly(vinyl alcohol) films with promisin physical properties in comparison with commercial polyethylene film[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**(5): 1219~1226  
6 Si Wu, Jing Shen, Jintang Huang *et al.*. Ag nanoparticle/azopolymer nanocomposites: in situ synthesis, microstructure, rewritable optically induced birefringence and optical recording[J]. *Polymer*, 2010, **51**(6): 1395~1403  
7 Matt Henry, Paul M. Harrison, Jozef Wendland. Laser direct write of active thin-films on glass for industrial flat[J]. *J. Laser Micro/Nanoengineering*, 2007, **2**(1): 49~56  
8 Eksik Osman, Tasdelen M. Atilla, Erciyes A. Tuncer *et al.*. In situ synthesis of oil-based polymer/silver nanocomposites by photoinduced electron transfer and free radical polymerization processes[J]. *Compos. Interface.*, 2010, **17**(4): 357~369  
9 Kevin M. Coakley, Michael D. McGehee. Conjugated polymer photovoltaic cells[J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(23): 4533~4542  
10 Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon *et al.*. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**(25): 4630~4660  
11 Weitai Wu, Yusong Wang, Lei Shi *et al.*. Fabrication of silver/cross-linked poly(vinyl alcohol) cable-like nanostructures under gamma-ray irradiation[J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**(12): 3017~3022  
12 M. K. Temgire, S. S. Joshi. Optical and structural studies of silver nanoparticles[J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2004, **71**(5): 1039~1044  
13 Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, Charles J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles[J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**: 3893~3946  
14 Yaqiong Qin, Xiaohui Ji, Jing Jing *et al.*. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engng. Aspects*, 2010, **372**(1-3): 172~176  
15 J. Alan Creighton, Desmond G. Eadont. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements[J]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**(24): 3881~3891  
16 Ganesh Suyal. Bimetallic colloids of silver and copper in thin films: sol-gel synthesis and characterization Ganesh Suyal[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **426**(1-2): 53~61  
17 Masafumi Harada, Yasuhiro Inada, Masaharu Nomura. In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, **337**(2): 427~438  
18 Caixia Kan, Changshun Wang, Jiejun Zhu. Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel[J]. *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**(4): 858~865  
19 Yusheng Liu, Shimou Chen, Lei Zhong *et al.*. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation[J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, **78**(4): 251~255

- 20 Audra I. Lukman, Bin Gong, Christopher E. Marjo *et al.*. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using Medicago sativa seed exudates [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **353**(2): 433~444
- 21 Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Design of the multilayer structure for blue laser phase change optical disk [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1513~1517  
刘 波, 阮 昊, 干福熹. 蓝光相变光盘的多层膜结构设计[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1513~1517
- 22 Zhao Chengqiang, Xu Wendong, Hong Xiaogao *et al.*. Probe inducing surface plasmon resonance nanolithographic system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 473~477  
赵成强, 徐文东, 洪小刚 等. 探针诱导表面等离子体共振纳米光刻系统[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 473~477
- 23 Du Jinglei, Huang Qizhong, Yao Jun *et al.*. Optical proximity correction in laser direct writing[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(7): 953~957  
杜惊雷, 黄奇忠, 姚 军 等. 激光直写邻近效应的校正[J]. *光学学报*, 1999, **19**(7): 953~957
- 24 Aihuan Dun, Jingsong Wei, Fuxi Gan. Laser direct writing pattern structures on AgInSbTe phase change thin film[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(8): 082101
- 25 Zhu Daqing, Jin Xi. Study on CO<sub>2</sub> laser direct writing polyimide waveguide[J]. *Laser Technology*, 2010, **34**(5): 686~689  
朱大庆, 金 曦. CO<sub>2</sub> 激光直写制作聚酰亚胺多模波导技术的研究[J]. *激光技术*, 2010, **34**(5): 686~689

栏目编辑: 韩 峰