

二维金纳米阵列制备及其光学响应

白正元^{1,2}, 张 龙¹, 王康鹏^{1,3}

- (1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 爱尔兰都柏林三一学院 物理系, 都柏林 爱尔兰)

摘 要: 有序贵金属纳米结构由于其本身所特有的光学响应及灵活调控能力, 在微纳光电子材料与器件研究领域得到了广泛应用。在众多相关研究中, 如何实现金(Au)纳米周期结构的大面积快速制备是人们关心的重要问题之一。采用纳米球自组装刻蚀方法, 在大孔周期结构模板内部成功制备了新型二维 Au 纳米阵列, 并有效避免了杂散 Au 纳米颗粒的产生。通过进一步的工艺优化和参量控制, 实现了 Au 纳米颗粒尺寸的灵活调控, 并探讨了其结构形成的物理机理。光学测试研究结果揭示了二维 Au 纳米阵列的表面等离子体吸收与散射响应, 并证明其在近红外飞秒脉冲激励下具有显著的双光子吸收(饱和)效应。该研究结果在太阳能电池, 光开关及材料微纳制备等领域具有潜在应用。

关键词: 纳米结构制备; 金纳米阵列; 自组装; 非线性光学吸收

中图分类号: O488 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0534001

Fabrication and optical responses of 2D Au nano array

Bai Zhengyuan^{1,2}, Zhang Long¹, Wang Kangpeng^{1,3}

- (1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin, Ireland)

Abstract: Ordered noble metal nanostructured arrays have attracted much attention due to their unique optical properties and flexible tuning abilities, which have shown promising applications in variety of micro/nano optoelectronic devices. Among the numerous research works, fast fabrication of Au periodic nanostructures in large area is still one of the most popular issues. In this work, nanosphere self-assembling lithography techniques was employed for the fabrication of novel 2D Au nanostructure arrays with controlled Au particle sizes based on the monolayer periodic macroporous template. Moreover, the physical mechanism of the Au nanostructure formation was discussed in detail. The optical properties were investigated and the results clearly revealed the surface plasmon scattering and absorption properties of the Au nano array. Moreover, it was demonstrated with a remarkable two-photon absorption saturation effect for the 1 030 nm femtosecond pulses. The results imply the great potential of the Au nano arrays in many applications such as solar cell, optical switch and nano fabrication areas.

Key words: nanostructure fabrication; Au nano array; self-assembling; nonlinear optical absorption

收稿日期: 2016-09-05; 修订日期: 2016-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(61405224); 上海市自然科学基金(14ZR1445000)

作者简介: 白正元(1989-), 男, 博士生, 主要从事微纳光学材料结构设计与制备方面的研究。Email: zybai@siom.ac.cn

导师简介: 张龙(1974-), 男, 研究员, 博士, 主要从事红外材料方面的研究。Email: lzhang@siom.ac.cn

王康鹏(1988-), 男, 研究员, 博士, 主要从事纳米材料非线性光学方面的研究。Email: wangkangpeng@msn.com

0 引言

随着纳米科学与技术的飞速发展,有序贵金属纳米阵列结构由于其本身所具有的独特光学性质,得到了越来越广泛的关注,相关研究成果已在表面增强拉曼散射(SERS)主动衬底^[1]、太阳能电池^[2]、新型微纳光电子器件^[3]及超材料吸波器^[4]等领域得到广泛应用。在众多的贵金属材料中,金(Au)由于其优异的物理性质而在金属纳米结构阵列的制备和光学性质研究中获得了普遍应用。金属纳米结构的光学性质主要取决于金属本身的局域表面等离子体谐振(LSPR)特性,并直接依赖于其纳米结构的尺寸、形貌以及周围环境的影响^[5-6]。因此,金属纳米结构阵列相关研究的主要问题之一就是如何实现各种特定形貌和尺寸纳米结构的高效制备及灵活调控,并有效降低成本。

迄今为止,人们已经提出了各种各样的微纳加工方法来实现各种金属纳米阵列的制备及其结构和尺寸的操控,其中最具有代表性的方法主要有刻蚀法和模板法^[7]。对于刻蚀法(如光刻法^[8]、电子束刻蚀法^[9]等)而言,该方法虽然精度更高,但是始终存在加工效率低,成本较大且不利于样品的大尺寸制备等问题,严重制约了其在微纳金属结构及器件制备中的应用。在最近的十余年中,以自组装技术为基础的纳米球模板法以其简单高效且低成本的优势得到了人们的大量关注。该方法通常又被称为纳米球自组装刻蚀技术^[10],通过将纳米球自组装刻蚀方法与其他加工手段相结合,科研人员设计并制备出了多种新型的 Au 纳米阵列结构并展现出许多优异的光学性能。Li 等^[11]采用该方法制备出了一系列二维有序 Au 纳米阵列结构,如 Au 纳米颗粒阵列、纳米环阵列和纳米碗阵列等;Yan 等^[12]将 Au 薄膜直接沉积在聚苯乙烯(PS)胶体纳米球单层模板上,通过氧等离子体刻蚀有效控制 PS 胶体纳米球相互间的空隙,实现了其光学响应的灵活调控;Wang 等^[13]采用清洁电沉积方法在 PS 胶体纳米模板上成功制备了金纳米棒状双曲结构阵列,实现了更加高效的 SERS 应用。然而,如何进一步改进制备工艺,实现各种金属纳米结构更加低成本、大尺寸的灵活制备,并深入研究其光学性能及应用,仍然值得人们不断去探索。

文中以纳米球自组装刻蚀方法为基础,提出了一种灵活的 Au 纳米阵列结构制备方案。通过严格的参数控制和工艺优化,实现了均匀二维 Au 纳米阵列的制备和 Au 纳米颗粒尺寸调控,并有效避免了杂散 Au 颗粒的产生。深入研究了 Au 纳米阵列结构的形成机理及其吸收和散射光学响应,并搭建飞秒激光功率扫描测试系统对该结构的非线性光学性质进行了测试,揭示了其在近红外波段显著的双光子吸收响应。

1 实验方法

1.1 实验试剂

实验中采用质量比为 2.5 wt% 的单分散 PS 胶体纳米球溶液作为模板制备的原料,PS 直径为 600 nm (上海辉质生物科技);样品基底采用石英玻璃片,其尺寸为 50 mm×30 mm×1 mm,使用前依次在去离子水、丙酮(99%)、酒精(99.5%)、去离子水中分别超声清洗 30 min 以去除表面污渍,并用氮气烘干保存。正硅酸四乙酯(TEOS)混合溶液配制所采用的试剂为 TEOS(99.5%),无水乙醇(99.9%)和 0.1 M 盐酸(HCL)溶液。

1.2 制备方法

Au 纳米阵列结构的制备流程如图 1 所示,其过

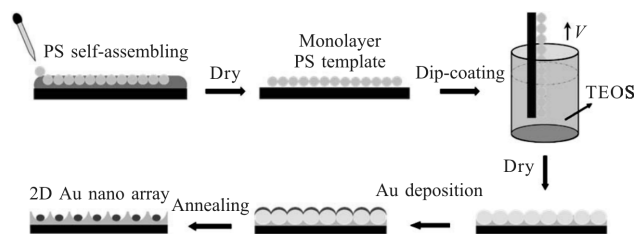


图 1 Au 二维纳米阵列的制备方法示意图

Fig.1 Scheme of the 2D Au nano array fabrication process

程可主要分为以下几步:

(1) “气液界面自组合法”制备 PS 胶体纳米球模板^[14]

首先将 PS 胶体球溶液与无水乙醇按体积比 1:2 的比例均匀混合并超声 30 min 备用;将石英玻璃基底水平放置后,用移液枪吸取 600 μL 的去离子水并从基底一端滴在石英玻璃上,去离子水将在基底上迅速铺展开来,最终形成一层厚度均匀的水膜;随后使用移液枪吸取 100 μL 的 PS 混合溶液,同样从石英玻璃基底的一端缓慢滴下,一段时间后,PS 胶体

纳米球将均匀漂浮于水面形成紧密排列的单层胶体纳米球晶体；最后待样品完全干燥后，将基片放入 100℃烘箱中加热处理 10 min，使 PS 胶体纳米球软化从而与基底形成更紧密接触，最终得到所需的大面积单层胶体纳米球阵列模板。

(2) 垂直提拉法制备二氧化硅(SiO₂)单层阵列模板

首先将 TEOS 溶液, 0.1 M 的 HCL 溶液和无水乙醇按照质量比为 1:1:1.5 的比例混合，并搅拌 1 h 备用, 确保 TEOS 充分预水解; 随后, 将 PS 胶体纳米球模板样品垂直插入 TEOS 混合液中静置一段时间, 待 TEOS 混合溶液充分浸入模板缝隙中后, 将样品垂直向上匀速缓慢地拉出, 待其完全离开混合溶液后, 将样品水平放置并自然干燥, 可得到用于 Au 纳米阵列结构制备的 SiO₂ 单层周期模板。

(3) 二维 Au 纳米阵列结构的制备

首先, 采用磁控溅射方法, 在所制备的 SiO₂ 单层周期模板上表面沉积一层厚度均匀的 Au 薄膜, 并通过控制沉积时间, 精确地控制所镀膜厚; 然后将镀膜后的样品放入电阻炉中在 600 ℃下保温 120 min (升温速度 5 ℃/min), 随后自然冷却至室温取出, 得到所制备的二维 Au 纳米阵列样品。

2 结果与讨论

图2(a)、(b)分别为 SiO₂ 单层周期模板高温退火前后的样品 SEM 图像, 可以观察到干燥固化后的 TEOS 充分地包裹在 PS 胶体纳米球单层模板底部, 并在高温退火后, 转变为均匀周期排布的 SiO₂ 单层六角密排大孔阵列。该单层周期结构模板的成功制备, 为二维 Au 纳米结构阵列的制备奠定了基础。

所制备的二维 Au 纳米阵列样品的 SEM 测试结果如图 2(c)所示, 制备过程中所沉积的 Au 薄膜厚度为 20 nm。从图中结果可以看出, Au 薄膜在 600 ℃高温退火后在基底上形成了有序的周期结构排列。从放大图像中可以更加清晰地看出, 在所制备的 SiO₂ 大孔周期模板上, 形成了六角有序排列的二维 Au 纳米阵列结构: 即在每个 SiO₂ 大孔内部“嵌入”着一个 Au 纳米颗粒, 且在模板上其他地方无 Au 纳米颗粒附着。该结果说明所采用的制备方法成功实现了均匀排布的二维 Au 纳米阵列的制备。对于该阵列结构形成的物理机理分析讨论如下。

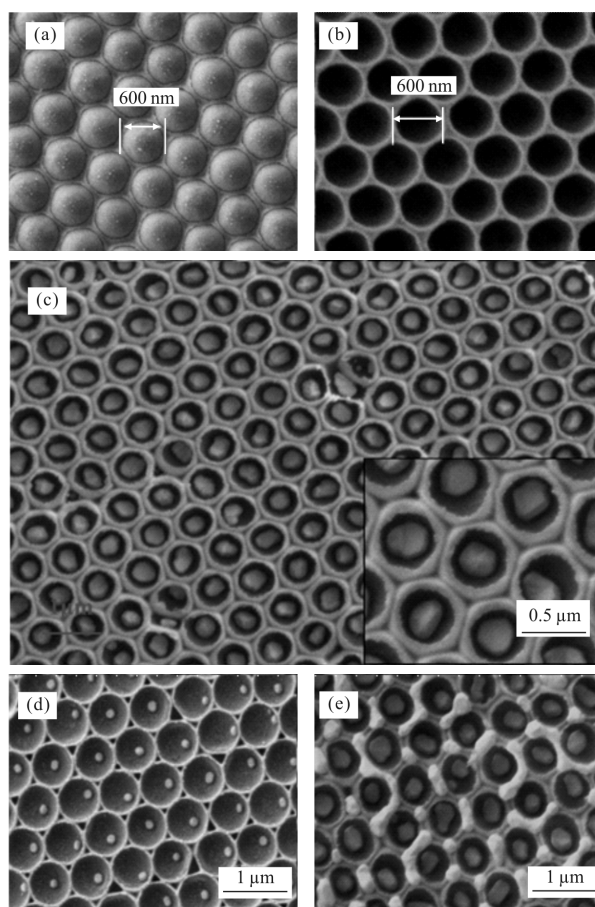


图 2 所制备的样品 SEM 图像

Fig.2 SEM images of fabricated samples

在 SiO₂ 单层周期模板制备过程中, 由于 TEOS 在提拉干燥过程中仅保留于 PS 胶体纳米球阵列下方空隙中并与基底紧密附着, 因而所沉积的 Au 薄膜将主要附着于 PS 胶体纳米球上半表面。根据金属薄膜的高温去湿理论^[15], 金属的去湿过程主要由表面张力最小化驱动, 可由经典的成核和生长原理解释: 首先, 金属薄膜的去湿过程起始于薄膜中空隙的形成, 该空隙可产生于局域表面张力较大的区域; 随后, 空隙在高温环境下逐渐生长扩大, 进而导致连续的金属薄膜破裂分解为液滴状或岛状的离散部分。因此, 所制备的样品在加热过程中, 上方 Au 薄膜内部空隙不断扩大并使 Au 薄膜在吸附力、表面张力等共同作用下沿 PS 纳米球边界应力最大处破裂, 进而分解成各自独立附着在 PS 纳米球上方的岛状 Au 薄膜。进一步, PS 胶体纳米球将在 300~500 ℃逐渐受热分解并挥发, 而 Au 薄膜的熔点高于 500 ℃, 则此时附着于 PS 胶体纳米球上表面的 Au 薄膜将

随着 PS 胶体纳米球的受热分解而逐渐收缩塌陷并完全落入 SiO₂ 大孔内部。最终在高温环境下, SiO₂ 大孔内的 Au 薄膜进一步受热缩聚形成 Au 纳米颗粒, 从而实现了理想的二维 Au 纳米阵列结构的制备。

所提出的制备方法同样具备灵活的结构尺寸调节特性。通过改变镀膜沉积时间, 还制备了不同 Au 薄膜厚度的样品, 并在同样条件下进行高温退火处理。首先, 当 Au 薄膜的沉积厚度减小为 10 nm 时, 如图 2(d) 所示, 同样得到了理想的二维 Au 纳米阵列结构, 且 Au 纳米颗粒的尺寸相应减小。该结果说明在相同的结构周期下, 可通过有效控制 Au 薄膜的沉积厚度, 在一定范围内实现不同 Au 纳米颗粒尺寸大小的二维 Au 纳米阵列制备。然而, 当 Au 薄膜的沉积厚度增大为 30 nm 时, 如图 2(e) 中所示的结果, 所沉积的 Au 薄膜由于过量而导致部分 Au 无法进入大孔内部而在大孔间孔壁上方形成了尺寸不同的 Au 纳米颗粒, 从而导致整体阵列结构被破坏。该结果反应了在 600 nm 模板周期尺寸下的 Au 纳米结构制备的物理限制, 但可以预期, 通过进一步增大模板的周期大小和 Au 沉积厚度, 便可制备出更大颗粒尺寸的 Au 纳米阵列结构。

3 光学响应研究

采用 UV/Vis/NIR 光谱仪 (LAMBDA™ 1050) 对所制备的二维 Au 纳米阵列的光学性质进行了研究, 根据图 3 中实线所示的消光谱结果, 所制备的 Au 纳

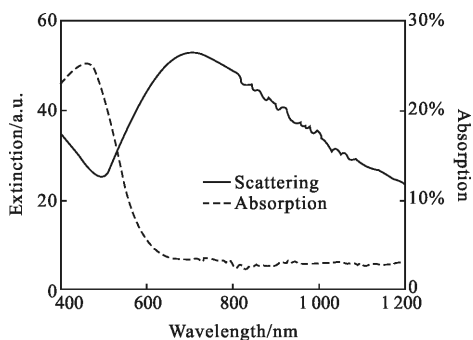


图 3 Au 二维纳米结构阵列的消光与吸收谱线

Fig.3 Extinction and absorption spectra of the 2D Au nano structure arrays

米阵列结构在 700 nm 处具有明显的宽带谐振峰, 该谐振来源于 Au 纳米颗粒自身较强的 LSPR 效应。此外, 考虑到阵列中的 Au 纳米颗粒尺寸较大, 因而存

在较强的光散射, 使用 150-mm 积分球对该样品的绝对吸收强度进行了进一步测试, 由图 3 中虚线可知, 二维 Au 纳米阵列在 600 nm 以下波长范围内具有较明显的吸收, 500 nm 中心峰值处吸收强度约为 25%。该结果进一步证明了 700 nm 处的宽带谐振主要来源于 Au 纳米颗粒的表面等离子体谐振散射。

在过去的众多研究中已经证明了 Au 纳米颗粒其相比于块体材料具有更强的非线性光学响应^[16]。在文中, 采用飞秒激光功率扫描测试系统(fs-I-scan)进一步研究了所制备的二维 Au 纳米阵列的近红外非线性光学响应, 其基本测试原理如图 4 所示。测试采用脉宽 340 fs 的光纤锁模激光器作为激发光源, 其中心波长为 1 030 nm, 重复频率为 1 kHz。实验装置中采用焦距为 10 cm 的透镜对激光光束进行汇聚, 并使用显微物镜(50×, N.A.=0.85)收集样品后出射的光信号。图 5 中实验结果显示, 随着激光光强 I₀ 的逐渐增加, 样品的归一化透过率逐渐减小, 并且在

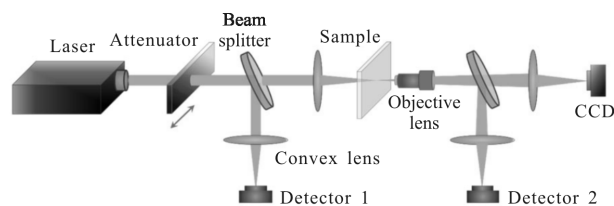


图 4 非线性光学响应测试装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of the test system for the nonlinear optical response

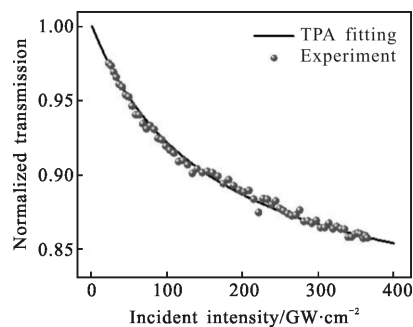


图 5 二维 Au 纳米阵列的双光子吸收(饱和)响应实验与拟合结果

Fig.5 Experiment and fitting results of the TPA saturation effect of the 2D Au nano array

I₀ 达到一定强度后逐渐趋于稳定。这表明二维 Au 纳米阵列呈现出典型的双光子吸收(Two-Photon Absorption, TPA)响应, 即在 1 030 nm 飞秒激光脉冲的激励下 Au 纳米颗粒表面自由电子可同时吸收两个

光子,并在光强达到 226 GW/cm² 后逐渐趋于饱和。

根据非线性光学原理,光束在穿过光学媒介传输过程中由于 TPA 效应所导致的光强衰减可以表示为^[16]:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha_0 I(z) - \beta(I) I^2(z) \quad (1)$$

式中: α_0 为材料的线性吸收系数,可由 $T_0 = e^{-\alpha_0 \cdot L}$ 得到 (T_0 为线性传输系数; $T_0 = 1 - A - S$; L 为样品厚度); $\beta(I)$ 为 TPA 系数; z 为光束在样品中的传输距离。 β 随光强 I_0 的变化可表示为^[17]:

$$\beta(I_0) = \frac{\beta_0}{1 + (I_0/I_{s,TPA})^2} \quad (2)$$

式中: β_0 为非饱和 TPA 系数; $I_{s,TPA}$ 为 TPA 诱导的样品饱和光强。在实验测试中,没有在石英玻璃基底和 SiO₂ 大孔阵列模板中观察到任何明显的非线性光学响应信号。因此,可认为所制备的二维 Au 纳米结构的 TPA 效应仅仅来自于 Au 纳米颗粒对光的非线性吸收。根据公式(1)、(2),可以获得与实验数据十分吻合的 TPA 数值拟合结果,如图 5 中的实线所示。拟合结果计算得到的 TPA 系数 β_0 为 $(4.54 \pm 0.16) \times 10^2$ cm/GW,双光子饱和光强 $I_{s,TPA}$ 为 226 GW/cm²。该研究结果证实了二维 Au 纳米阵列在近红外波段具有显著的双光子吸收(饱和)响应,表明了其在高速光开关应用中的潜力。

4 结 论

文中以胶体纳米球自组装刻蚀方法为基础,提出了一种灵活的 Au 纳米阵列结构制备方案。基于单层周期结构模板的制备,通过严格的参数控制和工艺优化,实现了均匀二维 Au 纳米阵列的灵活制备和 Au 纳米颗粒尺寸调控,并有效避免了杂散 Au 颗粒的产生。根据金属薄膜去湿理论,深入探讨了 Au 纳米结构形成的物理机理。光学测试结果证明该二维 Au 纳米阵列在 700 nm 处具有较强的表面等离子体谐振散射,且在 600 nm 以下波长范围内具有较明显的线性吸收,500 nm 中心峰值处吸收强度约为 25%。采用自行搭建的飞秒激光功率扫描测试系统研究了 Au 二维纳米阵列的非线性光学响应,测试结果证明了所制备的二维 Au 纳米阵列在近红外飞秒脉冲激励下具有显著的双光子吸收(饱和)效应,其 TPA 系数 β_0 为 $(4.54 \pm 0.16) \times 10^2$ cm/GW,并在光强达

到 226 GW/cm² 后逐渐趋于饱和。该研究结果在太阳能电池,光开关及新型微纳光电子器件等领域具有重要的潜在应用。

参 考 文 献 :

- [1] Cataldo S, Zhao J, Neubrech F, et al. Hole-mask colloidal nanolithography for large-area low-cost metamaterials and antenna-assisted surface-enhanced infrared absorption substrates[J]. *ACS Nano*, 2011, 6: 979-985.
- [2] Tseng P C, Tsai M A, Yu P, et al. Antireflection and light trapping of subwavelength surface structures formed by colloidal lithography on thin film solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, 20: 135-142.
- [3] Ren M, Jia B, Ou J Y, et al. Nanostructured plasmonic medium for terahertz bandwidth all-optical switching [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 5540-5544.
- [4] Li W, Valentine J. Metamaterial perfect absorber based hot electron photodetection [J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 3510-3514.
- [5] Li Xiu, Xu Yanfang, Xin Zhiqing, et al. Enhanced ultraviolet emission due to surface plasmon resonance in ZnO/Ag [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(6): 0621005. (in Chinese)
李修,徐艳芳,辛智青,等.表面等离子体共振增强 ZnO/Ag 薄膜发光特性研究 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(6): 0621005.
- [6] Wang Yingwei, Wang Fei, Fu Liping, et al. Self-assembled Au nanoparticles arrays by porous anodic alumina oxide and optical properties[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(11): 3047-3052. (in Chinese)
王迎威,王飞,符力平,等.介孔氧化铝组装金纳米颗粒阵列及其光学性质 [J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(11): 3047-3052.
- [7] Li Y, Duan G, Liu G, et al. Physical processes-aided periodic micro/nanostructured arrays by colloidal template technique: fabrication and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 3614-3627.
- [8] Revzin A, Russell R J, Yadavalli V K, et al. Fabrication of Poly (ethylene glycol) hydrogel microstructures using photolithography[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 5440-5447.
- [9] Haynes C L, Van Duyne R P. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics [J]. *Journal of Physical Chemistry B*,

- 2001, 105: 5599–5611.
- [10] Ye Xin, Ni Ruifang, Huang Jin, et al. Sub-wavelength nanoporous silica anti-reflection coating fabricated by dip coating method [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(5): 1233–1239. (in Chinese)
- 叶鑫, 倪锐芳, 黄进, 等. 自组装法制备的亚波长多孔二氧化硅薄膜[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(5): 1233–1239.
- [11] Li Y, Cai W, Duan G. Ordered micro/nanostructured arrays based on the monolayer colloidal crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 20: 615–624.
- [12] Yan W G, Qi J W, Li Z B, et al. Fabrication and optical properties of Au-coated polystyrene nanosphere arrays with controlled gaps[J]. *Plasmonics*, 2014, 9: 565–571.
- [13] Wang J, Duan G, Liu G, et al. Gold quasi rod-shaped nanoparticle-built hierarchically micro/nanostructured pore array via clean electrodeposition on a colloidal monolayer and its structurally enhanced SERS performance [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 8816–8821.
- [14] Dai Z, Li Y, Duan G, et al. Phase diagram, design of monolayer binary colloidal crystals, and their fabrication based on ethanol-assisted self-assembly at the air/water interface[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 6706–6716.
- [15] Danielson D T, Sparacin D K, Michel J, et al. Surface-energy-driven dewetting theory of silicon-on-insulator agglomeration [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 083507.
- [16] Philip R, Chantharasupawong P, Qian H, et al. Evolution of nonlinear optical properties: from gold atomic clusters to plasmonic nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2012, 12: 4661–4667.
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26: 760–769.
- [18] Schroeder R, Ullrich B. Absorption and subsequent emission saturation of two-photon excited materials: theory and experiment[J]. *Optics Letters*, 2002, 27: 1285–1287.