

金纳米棒的飞秒激光组装研究*

张然¹⁾ 肖鑫泽¹⁾ 吕超¹⁾ 骆杨²⁾ 徐颖^{1)†}

1)(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130012)

2)(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(2013年7月16日收到; 2013年9月29日收到修改稿)

金属纳米粒子对于研究表面等离子体共振具有重要的意义, 其自组装形成的功能组装体能够展现出更加优异的整体协同性能. 本文通过飞秒激光加工对金纳米棒直接进行组装, 不引入其它的修饰剂, 过程简单、快速(约1 min), 不仅保留了金纳米棒表面等离子特性, 且可以实现金纳米棒的任意精细图案化. 将组装的微纳结构用于微流控芯片表面增强拉曼散射探测, 可以得到很好的增强效果, 为等离子体器件的制备提供了新的方法.

关键词: 飞秒激光加工, 金纳米棒组装, 图案化, 表面增强拉曼散射

PACS: 42.62.-b, 52.38.-r, 61.46.Km, 78.30.-j **DOI:** 10.7498/aps.63.014206

1 引言

作为一种优异的贵金属纳米材料, 金纳米棒具有独特的表面等离子体共振特性^[1-7]、良好的稳定性、特有的各向异性和生物相容性^[8]等特点, 因而广泛应用于光学、光电、光热、光化学、以及分子生物学等诸多领域. 而金棒经过组装以后, 组装体所具备的性质是单独金纳米棒相互之间光学、电学性质的耦合, 因而将会表现出比单独金纳米棒更加优异的整体协同性质^[9,10].

目前常用的自组装方法通常是通过范德华力、氢键、静电力、表面张力、生物分子的识别作用等作为驱动力实现金纳米棒的组装^[10,11]. 但是这些方法一般都需要对金棒进行表面修饰或处理, 工艺步骤比较繁杂, 且组装体的整体形状及位置均不可控, 限制了其广泛应用. Masui等^[12]提出了将金棒掺在光刻胶中进行飞秒激光加工组装, 但是组装体中金棒被光刻胶包裹, 金棒之间的相互耦合受到严重限制.

本文利用飞秒激光加工^[13-15]直接对金纳米棒进行组装, 与传统的自组装方法相比, 不需对金棒进行其他的化学或静电修饰, 无需寻找合适的修饰分子, 也不需引入光刻胶辅助聚合, 因此不会影响金棒之间的等离子耦合. 采用波长为800 nm的飞秒激光加工, 是因为加工使用的前驱液在这个波长的线性吸收几乎可以忽略不计, 而在其双光子吸收的等价波长400 nm, 具有比较显著的吸收. 这样可以使入射激光无损耗穿透溶液表层, 聚焦于待组装的衬底表面区域, 通过双光子吸收等非线性过程, 对粒子产生较强的光镊力作用和光吸收; 而在光通过的路径, 无显著的类似效应, 从而减少加工过程的非焦点位置沉积可能造成的污染, 实现组装的三维分辨率. 且飞秒激光以点扫描的形式组装, 通过VB程序控制激光焦点的路径, 可实现任意形状图案的组装^[16,17]. 利用组装体中金棒之间的等离子体耦合, 应用于微流控芯片^[18,19]表面增强拉曼检测^[20-22], 为等离子体器件的制备提供了新的制备工艺.

* 国家自然科学基金(批准号: 60978048, 61378053)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuying1969@hotmail.com

2 实验部分

2.1 仪器设备

飞秒振荡器 (Spectra Physics 3941-M1S), 场发射扫描电子显微镜 SEM (JEOL JSM-6700F), 紫外分光光度计 (Shimadzu UV-2550), 模块式三级拉曼光谱仪系统 (JY-T64000), 透射电镜 (JEOL-2100F).

2.2 金纳米棒的合成

金纳米棒的合成采用种子生长法^[3], 将 7.52 mL, 0.13 mol/L 的十六烷基溴化铵 (CTAB) 与 1 mL, 1 mmol/L 的氯金酸 (HAuCl_4) 混合得到褐黄色溶液, 再加入 0.48 mL, 0.01 mmol/L 硼氢化钠 (NaBH_4), 室温下搅拌 2 h 形成球形金纳米种子, 用于后续金纳米棒的合成.

将 77.25 mL, 0.2 mol/L CTAB, 60 mL, 1 mmol/L HAuCl_4 和 0.9 mL, 0.01 mol/L 硝酸银 (AgNO_3) 混合, 然后加入 9.6 mL, 0.01 mmol/L 抗坏血酸维生素 C (AA), 持续搅拌, 溶液由黄色变为无色. 再加入 2.25 mL 种子溶液促进金棒的生长, 溶液变为紫红色, 离心去除 CTAB 得到理想纯度的金棒金棒溶液.

2.3 飞秒激光组装金纳米棒

将合成的金纳米棒溶液滴于干净的盖玻片上, 置于飞秒激光加工系统中, 飞秒激光的脉冲波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 由 100 \times 油浸物镜 (数值孔径 $\text{NA} = 1.4$)^[13,14,23-26] 紧聚焦于盖玻片与溶液的界面处. 在激光聚焦区域, 金纳米棒受光场力的作用^[16] 沉积并聚集 (图 1 (a)). 调整加工功率, 通过 VB 设计程序控制激光光点的扫描路径, 控制激光加工的功率, 组装成任意形状的金纳米棒微纳结构, 组装完成后将剩余的溶液用去离子水冲洗即可, 组装过程简单快速, 约为 1 min.

将加工的金纳米棒微纳结构应用于微流控芯片表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 传感器^[27-29] (图 1 (b) 所示). 将金纳米棒微纳结构用聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 芯片进行封装, 以罗丹明 6G (R6G) 为探针分子, 633 nm 激光为激发线, 进

行 SERS 探测.

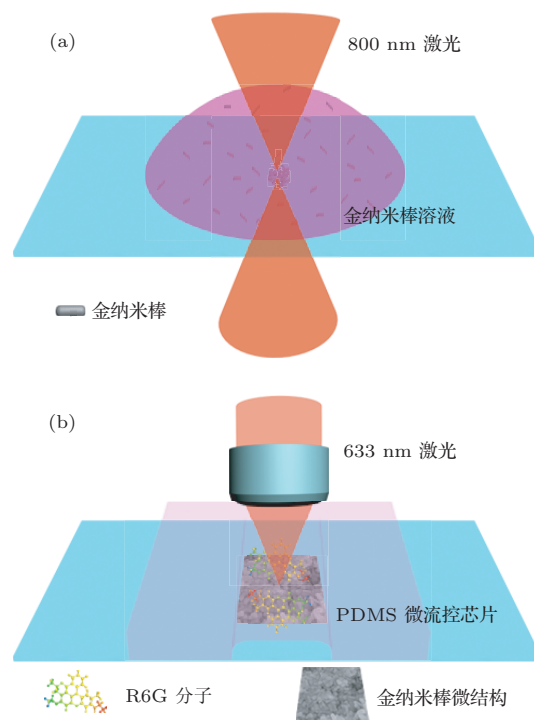


图 1 (a) 飞秒激光组装金纳米棒示意图; (b) 金纳米棒微纳结构的微流控芯片 SERS 探测示意图

3 结果与讨论

利用种子生长法制备的金纳米棒的透射电镜 (TEM) 图片以及紫外可见吸收光谱如图 2 所示. 本研究所用金纳米棒的尺寸为长 60 nm, 宽 25 nm, 横向共振吸收峰在 517 nm, 纵向共振吸收峰在 631 nm, 通过改变表面活性剂的比例还可以实现对金纳米棒尺寸的调制, 从而实现对金纳米棒溶液共振吸收峰位的调制.

将合成的金纳米棒进行飞秒激光加工组装, 通过 Visual Basic 程序控制激光光点的扫描路径, 在激光作用区域, 光梯度力驱动金纳米棒从液相当中脱离, 沉积在预先设计好的基片位置上^[16]. 激光作用于金棒上产生等离子体振荡, 振荡产生的能量以热作用的形式释放, 金纳米棒的表面在热作用下发生轻微的熔化, 熔融部分使金棒之间相互组装在一起. 等离子体作用会随着激光功率的增加而增强振荡, 因此通过控制激光的功率可以控制热的释放, 进而控制金棒的熔化的程度, 调节组装金棒的间隙及形态. 图 3 所示为不同加工功率下金棒组装形态的 SEM 图片, 可以看出在激光功率为 40 mW 时, 金棒产生的等离子体振荡作用很强, 热作用的释放使得金棒发生很大程度的熔合, 趋于融为一体, 随

着加工功率的减小, 等离子体振荡逐渐减弱, 约为 25 mW 时, 金棒的融合现象得到缓解, 在加工功率为 10 mW 时, 等离子体的振荡释放的热量得到很好

的控制, 金棒只发生很少熔化, 尺寸及形貌的变化不明显, 棒与棒之间紧密堆积, 实现对金棒组装形态的控制.

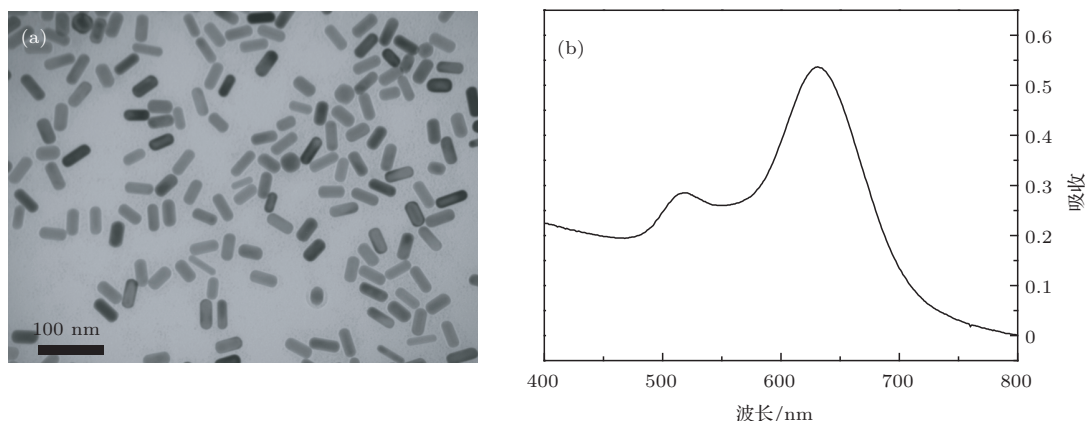


图2 (a) 种子生长法合成金纳米棒的 TEM 图片; (b) 金纳米棒溶液的紫外可见吸收光谱

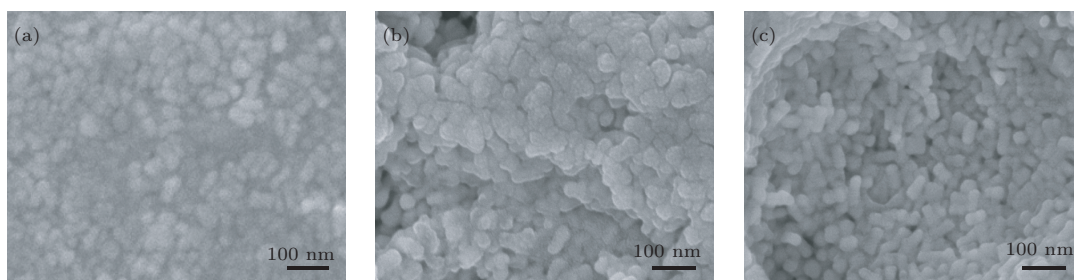


图3 不同加工功率下微结构的金棒形貌 (a) 40 mW; (b) 25 mW; (c) 10 mW

相对于传统的自组装方法, 飞秒激光组装是以点扫描的形式进行, 不仅可以通过压电平台实现三维精准定位, 而且可以通过 Visual Basic 程序控制激光扫描路径, 加工过程中非焦点位置不会产生沉积可能造成的污染, 可以一次成型实现任意形状的加工, 可设计性强, 不需要使用掩模版. 图 4 为飞秒激光加工组装金纳米棒的图形.

将组装的金纳米棒微纳结构应用于微流控芯片 SERS 探测, 用 PDMS 芯片将组装有金棒结构的基片封装, 溶液经过金棒结构后实时探测溶液中探针分子的信号. 图 5 为在金棒衬底上以 633 nm 激光为激发线, 测得的 10^{-6} mol/L 的 R6G 探针分子的拉曼光谱, 在谱图中可以清楚的观察到 1650, 1576, 1511, 1365, 1313, 1181, 1129, 774, 613 cm^{-1} 等特征峰位. 其中 1365, 1511 和 1650 cm^{-1} 对应芳香环的 C—C 伸缩振动, 1576 cm^{-1} 对应 C=O 伸缩振动, 1313 cm^{-1} 对应 N—H 面内伸缩振动, 1129, 1181 cm^{-1} 对应 C—H 面内伸缩振动, 774 cm^{-1} 对应 C—H 面外伸缩振动, 613 cm^{-1} 对应 C—C—C

环面内变形振动. 表明金棒微纳结构作为 SERS 基底具有非常高的灵敏度.

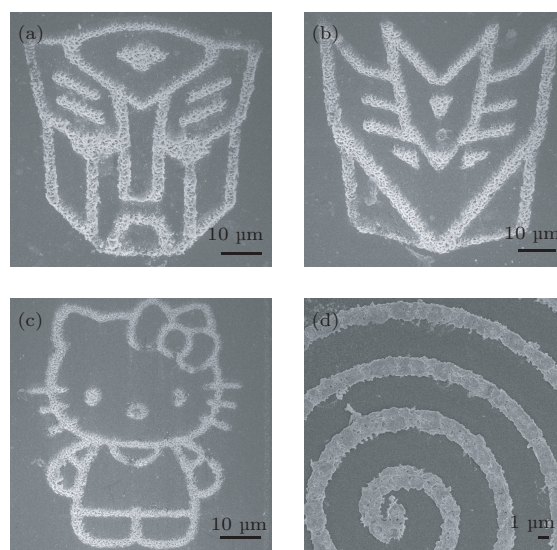


图4 飞秒激光组装金纳米棒图案化 (a) 变形金刚汽车人标志; (b) 变形金刚霸天虎标志; (c) Hello Kitty 图案; (d) 线圈图案

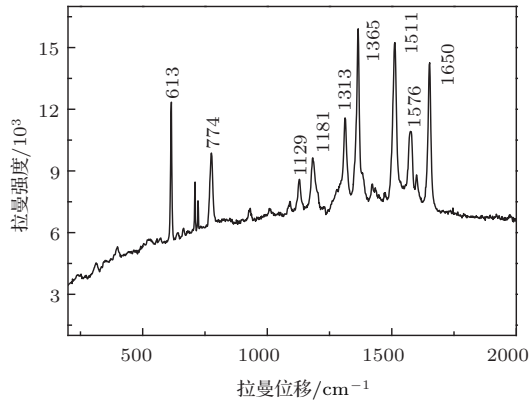


图5 在金棒衬底上以633 nm激光为激发线,测得的 10^{-6} mol/L的R6G探针分子的拉曼光谱

4 结 论

本研究提出了利用飞秒激光加工直接对金纳米棒进行组装,与传统的自组装工艺相比可以实现金棒之间更紧密的堆积,且组装过程中无需寻找合适的修饰分子,步骤简单,完成组装约需1 min. 由于无需掺入光刻胶辅助聚合,金棒之间可以实现更好的耦合. 采用飞秒激光加工,更好的提高了加工的分辨率,通过摸索加工条件,可以控制金棒的熔合程度,在加工功率为10 mW时,金棒等离子体振荡释放的热量较少,金棒较少熔化且紧密堆积. 利用飞秒激光加工的三维精准定位和程序控制,实现了位置和形状的可设计组装,弥补了传统自组装可控性差的不足. 将金棒组装结构应用于微流控芯片拉曼探测,以 10^{-6} mol/L的R6G为探针分子,633 nm激光为激发线,得到了很好的增强效.

感谢吉林大学电子科学与工程学院孙洪波教授的讨论.

参考文献

- [1] Gao B R, Wang H Y, Hao Y W, Fu L M, Fang H H, Jiang Y, Wang L, Chen Q D, Xia H, Pan L Y, Ma Y G, Sun H B 2009 *J. Phys. Chem. B* **114** 128
- [2] Hao Y W, Wang H Y, Jiang Y, Chen Q D, Ueno K, Wang W Q, Misawa H, Sun H B 2011 *Angew. Chem.* **123** 7970
- [3] Jiang Y, Wang H Y, Xie L P, Gao B R, Wang L, Zhang X L, Chen Q D, Yang H, Song H W, Sun H B 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2913
- [4] Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski J J 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e28
- [5] Ding K, Ning C Z 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e20
- [6] Su Y H, Ke Y F, Cai S L, Yao Q Y 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e14
- [7] Zhang Z, Liu Q, Qi Z M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 060703 (in Chinese) [张喆, 柳倩, 祁志美 2013 物理学报 **62** 060703]
- [8] Kuo W S, Chang C N, Chang Y T, Yang M H, Chien Y H, Chen S J, Yeh C S 2010 *Angew. Chem.* **122** 2771
- [9] Ye T, Gao Y, Yin Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127801 (in Chinese) [叶通, 高云, 尹彦 2013 物理学报 **62** 127801]
- [10] Zhou X, Wang Y, Zhong L B, Shi Y F, Zhang Q Q 2011 *Scientia Sinica Chimica* **41** 956
- [11] Xia A G, Yang B, Jin J S, Zhang Y W, Tang F, Ye G X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 302 (in Chinese) [夏阿根, 杨波, 金进生, 张亦文, 汤凡, 叶高翔 2005 物理学报 **54** 302]
- [12] Masui K, Shoji S, Asaba K, Rodgers T C, Jin F, Duan X M, Kawata S 2011 *Opt. Express* **19** 22786
- [13] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, Takada K 2001 *Nature* **412** 697
- [14] Kawata S, Sun H B 2003 *Appl. Surf. Sci.* **208–209** 153
- [15] Xiong W, Zhou Y S, He X N, Gao Y, Mahjouri-Samani M, Jiang L, Baldacchini T, Lu Y F 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e6
- [16] Xu B B, Zhang R, Wang H, Liu X Q, Wang L, Ma Z C, Chen Q D, Xiao X Z, Han B, Sun H B 2012 *Nanoscale* **4** 6955
- [17] Ma Z, Liu Q, Yang H, Runyan R B, Eisenberg C A, Xu M, Borg T K, Markwald R, Wang Y, Gao B Z 2013 *Light Sci. Appl.* **2** e68
- [18] Tian Y, Zhang Y L, Ku J F, He Y, Xu B B, Chen Q D, Xia H, Sun H B 2010 *Lab. Chip.* **10** 2902
- [19] Taylor R A, Otonicar T, Rosengarten G 2012 *Light Sci. Appl.* **1** e34
- [20] Zhang L, Dong W F, Tang Z Y, Song J F, Xia H, Sun H B 2010 *Opt. Lett.* **35** 3297
- [21] Zhang R, Xu B B, Liu X Q, Zhang Y L, Xu Y, Chen Q D, Sun H B 2012 *Chem. Commun.* **48** 5913
- [22] Huang Q, Zhao Y, Zhang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157801 (in Chinese) [黄茜, 熊绍珍, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 **61** 157801]
- [23] Xia H, Wang J, Tian Y, Chen Q D, Du X B, Zhang Y L, He Y, Sun H B 2010 *Adv. Mater.* **22** 3204
- [24] Wang J, Xia H, Xu B B, Niu L G, Wu D, Chen Q D, Sun H B 2009 *Opt. Lett.* **34** 581
- [25] Zhang Y L, Chen Q D, Xia H, Sun H B 2010 *Nano Today* **5** 435
- [26] Wu D, Chen Q D, Niu L G, Wang J N, Wang J, Wang R, Xia H, Sun H B 2009 *Lab. Chip.* **9** 2391
- [27] Xu B B, Ma Z C, Wang L, Zhang R, Niu L G, Yang Z, Zhang Y L, Zheng W H, Zhao B, Xu Y, Chen Q D, Xia H, Sun H B 2011 *Lab. Chip.* **11** 3347
- [28] Xu B B, Zhang R, Liu X Q, Wang H, Zhang Y L, Jiang H B, Wang L, Ma Z C, Ku J F, Xiao F S, Sun H B 2012 *Chem. Commun.* **48** 1680
- [29] Xu B B, Ma Z C, Wang H, Liu X Q, Zhang Y L, Zhang X L, Zhang R, Jiang H B, Sun H B 2011 *Electrophoresis* **32** 3378

Assembling of gold nanorods by femtosecond laser fabrication*

Zhang Ran¹⁾ Xiao Xin-Ze¹⁾ Lü Chao¹⁾ Luo Yang²⁾ Xu Ying^{1)†}

1) (*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

(Received 16 July 2013; revised manuscript received 29 September 2013)

Abstract

Metal nanoparticle is of great importance for the study of surface plasmon resonance, and its functional assembly can show more excellent overall collaborative performance. We propose an efficient assembly of gold nanoparticles (GNP) through femtosecond laser fabrication without introducing additional modifier, which can not only retains the particle's surface plasma resonance characteristic, but also realizes the assembling pattern of arbitrary subtle shape. We apply the assembly in microfluidic chip for surface-enhanced Raman scattering detection and achieve a very good enhancement. It provides a new approach for the preparation of plasma devices.

Keywords: femtosecond laser fabrication, assembling of gold nanorod, patterns, surface-enhanced Raman scattering

PACS: 42.62.-b, 52.38.-r, 61.46.Km, 78.30.-j

DOI: [10.7498/aps.63.014206](https://doi.org/10.7498/aps.63.014206)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978048, 61378053).

† Corresponding author. E-mail: xuying1969@hotmail.com