

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

大面积自组装金纳米颗粒超晶格薄膜的制备及光学特性研究

黄信, 史作盐, 宋明霞, 虞应, 刘绍鼎

引用本文:

黄信, 史作盐, 宋明霞, 等. 大面积自组装金纳米颗粒超晶格薄膜的制备及光学特性研究[J]. 光电工程, 2024, 51(6): 240048.

Huang X, Shi Z Y, Song M X, et al. Preparation and optical characterization of large-area self-assembled gold nanoparticle superlattice films[J]. *Opto-Electron Eng*, 2024, 51(6): 240048.

<https://doi.org/10.12086/oe.2024.240048>

收稿日期: 2024-03-03; 修改日期: 2024-04-01; 录用日期: 2024-04-02

相关论文

Control of light-matter interactions in two-dimensional materials with nanoparticle-on-mirror structures

Shasha Li, Yini Fang, Jianfang Wang

Opto-Electronic Science 2024, (): doi: 10.29026/oes.2024.240011

AuNRs@ZIF-8的制备及其表面增强拉曼散射光谱研究

袁阳涛, 米佳佳, 王曼, 罗媛媛, 段国韬, 石建平

光电工程 2023, 50(6): 230029 doi: 10.12086/oe.2023.230029

基于悬链线纳米粒子超构表面的线偏振光SPPs定向激发

韩莹莹, 陈盼盼, 王曼, 黄万霞, 石风华, 石建平

光电工程 2022, 49(10): 220105 doi: 10.12086/oe.2022.220105

更多相关论文见光电期刊集群网站 



光电工程
Opto-Electronic Engineering

<http://cn.oeejournal.org/oe>



 OE_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2024.240048

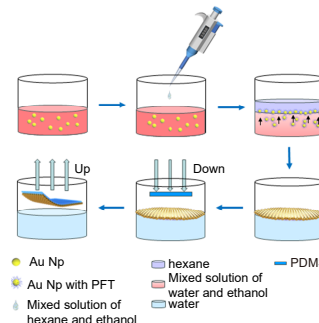
大面积自组装金纳米颗粒超晶格薄膜的制备及光学特性研究

黄 信¹, 史作盐¹, 宋明霞¹, 虞 应^{2*}, 刘绍鼎^{1*}¹太原理工大学新型传感器与智能控制教育部重点实验室,

山西 太原 030024;

²太原理工大学电子信息与光学工程学院, 山西 太原 030024

摘要: 自组装贵金属纳米颗粒超晶格等离激元与光场的耦合能够激发极化激元模式, 在增强光谱及传感等领域具有重要的应用前景。然而目前自组装方法制备超晶格薄膜层数较难控制, 同时样品尺寸较小, 限制了相关应用的发展。本文基于润湿增强的界面自组装方法可快速、大面积制备单层密排纳米颗粒薄膜的特性, 采用逐层堆叠方法制备了具有不同层数的大面积、均匀分布的金纳米颗粒超晶格薄膜样品。实验及计算透/反射光谱表明, 所制备超晶格样品能够有效激发极化激元模式, 同时高阶极化激元模式随着超晶格层数的增加也可被有效激发。此外, 通过调整纳米颗粒尺寸也可有效调制极化激元模式的共振峰位。这些研究为制备大面积高质量纳米颗粒超晶格薄膜提供了一种有效的方案, 有望用于高性能微纳光子器件的设计。

关键词: 金纳米颗粒; 纳米颗粒超晶格; 时域有限差分法; 极化激元模式**中图分类号:** O437**文献标志码:** A

黄信, 史作盐, 宋明霞, 等. 大面积自组装金纳米颗粒超晶格薄膜的制备及光学特性研究 [J]. 光电工程, 2024, 51(6): 240048
Huang X, Shi Z Y, Song M X, et al. Preparation and optical characterization of large-area self-assembled gold nanoparticle superlattice films[J]. *Opto-Electron Eng*, 2024, 51(6): 240048

Preparation and optical characterization of large-area self-assembled gold nanoparticle superlattice films

Huang Xin¹, Shi Zuoyan¹, Song Mingxia¹, Yu Ying^{2*}, Liu Shaoding^{1*}¹Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;²College of Electronic Information and Optical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract: Self-assembly of noble metal nanoparticles into superlattices can couple with plasmonic modes and light fields, holding significant promise in enhanced spectroscopy and sensing applications. However, controlling the number of layers in these self-assembled superlattice films is challenging, and small sample sizes limit their

收稿日期: 2024-03-03; 修回日期: 2024-04-01; 录用日期: 2024-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11804408); 山西省基础研究计划项目 (202203021221080)

*通信作者: 虞应, yuying@tyut.edu.cn; 刘绍鼎, liushaoding@tyut.edu.cn

版权所有©2024 中国科学院光电技术研究所

potential applications. In this study, based on a wetting-enhanced interfacial self-assembly method, we demonstrate the rapid and large-scale fabrication of monolayer densely packed nanoparticle films. Additionally, a layer-by-layer stacking method is employed to fabricate large-area, uniformly distributed gold nanoparticle superlattice films with different numbers of layers. Both experimental and computational transmission/reflection spectra indicate that the prepared superlattice samples effectively excite plasmonic modes, and higher-order plasmonic modes can also be efficiently excited with increasing superlattice layers. Moreover, adjusting the nanoparticle size enables effective modulation of the resonance peak positions of plasmonic modes. These findings provide an effective approach for the large-scale fabrication of high-quality nanoparticle superlattice films, holding promise for the design of high-performance micro/nano photonic devices.

Keywords: gold nanoparticles; nanoparticle superlattices; finite-difference time-domain method; polaritons mode

1 引言

近年来由贵金属纳米颗粒在三维空间中密集有序排列所形成的超晶格结构引起了人们的广泛关注^[1-3]。其中纳米颗粒之间由于具有很小的间隔,能够形成很大的等离激元耦合作用,从而有效增强对入射场能量的聚焦,在结构内部可形成很大的局域场增强^[4-6]。同时通过对纳米颗粒材料、形貌、尺寸以及超晶格晶体结构的调整,能够有效调制超晶格的光学响应^[7-9]。特别是不久前文献报道了在金纳米颗粒超晶格中,当颗粒之间间隔小于约 1/10 颗粒尺寸的情况下,超晶格等离激元与光场的超强耦合作用能够激发极化激元模式,并可达到深强耦合的区域,这为纳米尺度上增强光与物质的相互作用提供了一种重要的有效体系^[3,10-13]。基于超晶格对入射场能量的聚焦作用,以及上述丰富的光学响应,贵金属纳米颗粒超晶格在增强光谱及传感等领域已展现出重要的应用前景^[14-17]。

为了制备贵金属纳米颗粒超晶格,目前人们多采用自组装方法,这些方法具有操作简便、成本较低,且可以在不同尺度和形态(如二维或三维结构)上实现精细控制的优势。其中自组装制备过程中常涉及到几个关键步骤,包括纳米颗粒合成、表面功能化、溶剂选择和组装条件控制。采用不同的自组装方案,如溶剂蒸发^[18]、配体介导组装^[19-20]和模板导向组装^[21]等,可以诱导胶体溶液中纳米颗粒自组装成所需的结构。例如通过纳米颗粒上 DNA 分子的调整和设计^[22-23],即可方便地制备纳米颗粒聚集体有序结构,然而这种方法难以实现长程有序超晶格结构的制备。通过在纳米颗粒上包覆功能化聚合物分子(如聚苯乙烯分子),在溶剂缓慢蒸发过程中,纳米颗粒即可在液体/液体、液体/气体、液体/固体等界面处自组装形成长程有序

的超晶格结构,因此成为制备纳米颗粒超晶格薄膜的一种重要方法^[24]。然而这种方法所制备样品一般具有多层分布,较难控制样品层数分布,同时所制备的超晶格薄膜面积相对较小。故如何实现高质量、大面积制备可控层数的纳米颗粒超晶格,成为了推进相关应用领域的关键技术瓶颈。

最近, Song 等人^[25]提出了一种基于润湿增强的界面自组装单层密排纳米颗粒薄膜的方法,利用具有低介电常数的乙醇作为溶剂,克服动能势垒,从而降低金纳米颗粒表面电荷密度,使颗粒被吸引到低张力界面上,能够在数秒内在液体界面处形成大面积密排纳米颗粒单层薄膜。基于上述研究背景,本文提出了采用逐层堆叠法制备大面积、均匀分布的金纳米颗粒超晶格薄膜样品,并通过调控层数来实现不同的结构特性。值得注意的是,此界面自组装方法相比于其它自组装方法具有超快组装速度、显著的组装效率和超大组装面积的优势,且无需对纳米颗粒进行额外的功能化预处理^[18-24]。实验与计算所得的透/反射光谱数据表明,所制备的超晶格样品不仅能够有效激发极化激元模式,而且随着层数的增加,高阶极化激元模式也能得到显著激发。此外,本文还探索了纳米颗粒尺寸对极化激元模式共振峰位的调制作用,通过调整颗粒尺寸可以实现精确的峰位调控。这些研究结果为大面积制备高质量纳米颗粒超晶格薄膜提供了新的有效方法,对于开发高性能光电器件、高效催化剂、多功能生物传感器以及新型存储介质等具有重要意义。

2 实验

2.1 实验材料

十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC; 纯度: 99%)、

抗坏血酸 (L-AA; 纯度: 97%)、四氯金酸氢三水合物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 纯度: 99%)、硼氢化钠 (NaBH_4 ; 纯度: 99.99%) 和全氟癸硫醇 (1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol (PFT); 纯度: 97%)、正己烷 (hexane; 纯度: 99%)、无水乙醇 (ethyl alcohol; 纯度: 99.5%) 购自 Sigma-Aldrich。所有材料均直接使用, 无需进一步纯化。

2.2 样品制备

2.2.1 金纳米球的制备

研究基于 Zheng 等人^[26] 提出的种子生长方案, 以制备具有较好分散性和尺寸均匀性的金纳米颗粒 (AuNPs) 胶体溶液。首先进行金种子的合成, 将 50 μL 的 0.05 mol/L HAuCl_4 溶液加入到 5 mL 的 0.1 mol/L CTAC 溶液中, 在剧烈搅拌下注入 200 μL 新制备的 0.02 mol/L NaBH_4 (7.6 mg/10 mL) 溶液。静置 3 h 后, 将混合物在 100 mmol/L 的 CTAC 中稀释 10 倍。随后制备 10 nm 金球, 将 900 μL 种子溶液和 40 μL 0.1 mol/L 抗坏血酸加入到 10 mL 25 mmol/L CTAC 溶液中。在剧烈搅拌下注入 50 μL 的 0.05 mol/L HAuCl_4 溶液。随后将混合物在室温下静置 15 min。然后开始生长金纳米球, 将 1000 μL 的 10 nm 金球和 40 μL 的 0.1 mol/L 抗坏血酸加入到 10 mL 的 25 mmol/L CTAC 溶液中。值得注意的是, 通过精确控制 10 nm 金球的添加量能够调控最终所得纳米颗粒的尺寸, 且误差能够控制在 $\pm(1\sim2)$ nm。具体而言, 目标尺寸为 20 nm 则需添加 1000 μL /10 ml 的 10 nm 金球, 而对于 25 nm 和 30 nm 的添加量分别为 400 μL /10 ml 和 200 μL /10 ml。在剧烈搅拌下加入 50 μL 0.05 mol/L HAuCl_4 溶液, 将混合物在室温下静置 1 h。最后进行氧化刻蚀, 在快速搅拌下, 向 10 mL 生长的纳米颗粒中注入 10 μL 稀释的次氯酸钠溶液。5 min 后, 在搅拌下加入 1000 μL 0.05 mol/L HAuCl_4 溶液。将混合物在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下保持原状, 直到氧化完成。最后使用 1 mmol/L CTAC 溶液对金球溶液进行离心洗涤两次后存放, 以备后续使用。

2.2.2 纳米颗粒单层薄膜的制备

采用 Song 等人^[25] 提出的基于润湿增强的界面自组装方法制备密排纳米颗粒单层薄膜, 其中自组装过程中引入了全氟癸硫醇 (PFT)。由于具有低表面自由能的全氟化分子能够有效调节 NPs 润湿性^[27], 并且 PFT 具有超疏水特性, 使 AuNPs 具有超高的接触角, 从而实现了极低的动力学吸附势垒, 能够在数秒内在

液体界面处形成大面积密排纳米颗粒单层薄膜。相较于 Song 等人的方法, 本文对制备过程进行了以下优化: 首先通过种子介导生长法获得形状规则且尺寸均匀的金纳米颗粒, 并运用离心筛选优化尺寸分布; 随后精细调控了颗粒浓度和溶剂用量等关键参数, 以匹配不同尺寸金纳米颗粒的理想生长条件 (见表 1); 最后使溶剂缓慢挥发, 能够有效增强金纳米颗粒的密集有序排列。

表 1 不同尺寸金纳米颗粒的溶剂使用量

Table 1 Solvent usage of gold nanoparticles of different sizes

金球尺寸 /nm	金球浓度 /(nmol/L)	金球体积 /mL	混合溶液 /mL	PFT /(mg/mL)
18	4	2.25	4.5	10
20	3.3	2.25	4.5	10
22	2.6	2.25	4.5	10
25	1.8	2.25	4.5	10
30	1.4	2.25	4.5	10

具体实验操作如下:

以尺寸为 20 nm 的金纳米颗粒为例。首先, 用 5 mmol/L 的 CTAC 水溶液对新鲜制备的金纳米颗粒进行离心纯化, 以使其尺寸分布更加均匀, 同时调整其颗粒浓度。接着, 将 10 mg/mL 的 PFT 溶解于 4.5 mL 的混合溶液中 (其中乙醇与正己烷的体积比为 2:1), 搅拌均匀后, 将 PFT 混合溶液注入 2.25 mL 的金纳米颗粒胶体溶液中, 然后快速摇匀约 10 s。关键在于控制溶剂的缓慢挥发, 这样便能有效地将其组装成密排纳米颗粒单层薄膜。

2.3 多层超晶格薄膜的制备

图 1(b) 中左下角插图给出了在直径 2.5 cm 的烧杯中制备的金纳米颗粒单层超晶格薄膜。需要指出, 这种基于润湿增强的界面自组装方法可以根据所选择的容器、样品用量等, 能够在数秒内在液体界面处自组装制备更大面积的高质量单层薄膜。使用场发射扫描电子显微镜 (ZEISS GeminiSEM 300) 对样品进行表征, 图 1(b) 及其右上角插图给出了所制备样品不同放大倍数的扫描电子显微镜图像, 可见此界面自组装方法制备的金纳米颗粒薄膜呈现出均匀、致密的六角排列, 表明所制备单层薄膜样品具有较好的质量。

鉴于单层纳米颗粒薄膜的性能与功能往往受限于其单维度结构固有的局限性, 因此本研究进一步拓展了多层结构的构建, 旨在实现对光与物质相互作用更为复杂精细的调谐。已有大量文献报道了多层贵金属

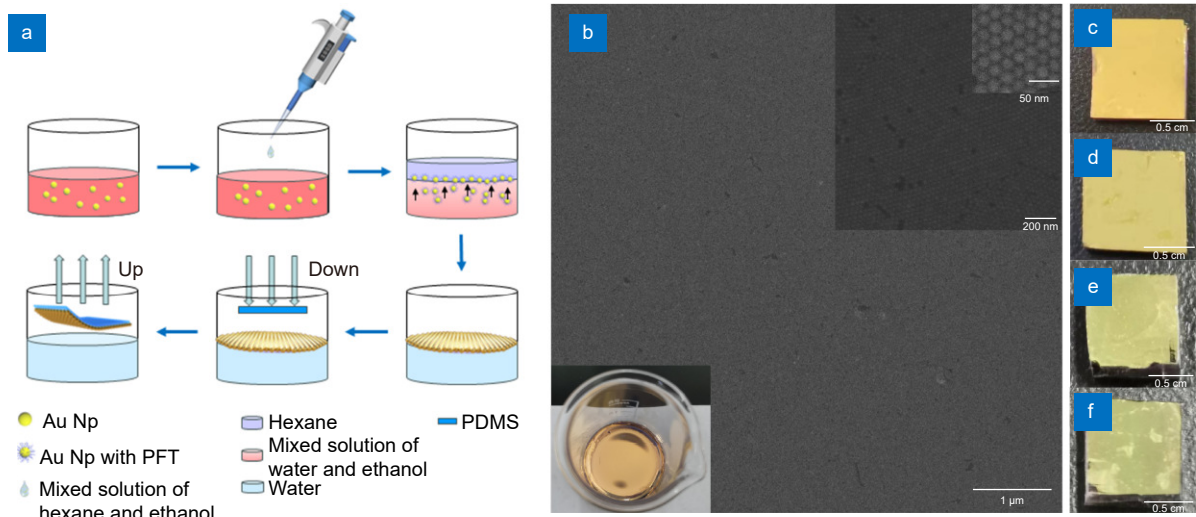


图 1 (a) 由 PFT 诱导的金 NPs 在水-正己烷界面上的自组装以及薄膜转移过程示意图; (b) 尺寸为 20 nm, 颗粒间间隔为 1~2 nm 的单层金纳米颗粒薄膜的扫描电镜图像, 比例尺分别为 1 μm 、200 nm 和 50 nm。烧杯中的单层金纳米颗粒薄膜图像 (插图); (c-f) 采用逐层堆叠方法转移至 PDMS 基底上的不同层数金纳米颗粒超晶格薄膜样品图像, 由 (c) 到 (f) 分别为一层到四层

Fig. 1 (a) Schematic illustration of the self-assembly and film transfer process of gold nanoparticles (NPs) induced by PFT at the water-n-hexane interface; (b) Scanning electron microscope (SEM) images of a monolayer gold nanoparticle film with a particle size of 20 nm and interparticle spacing of 1-2 nm. Scale bars are 1 μm , 200 nm, and 50 nm, respectively. Inset: Image of a monolayer gold nanoparticle film in a beaker; (c-f) Images of gold nanoparticle superlattice films with different numbers of layers transferred onto a PDMS substrate using a layer-by-layer stacking method. Images from (c) to (f) represent one layer to four layers, respectively

纳米颗粒超晶格中等离激元与光场的耦合能够激发极化激元模式, 在增强光谱及传感等新型光子器件中具有重要的应用前景^[14-17], 如何高质量、大面积制备特定层数纳米颗粒超晶格是实现这些应用的关键。通过增大纳米颗粒用量, 采用上述自组装方法可以实现多余纳米颗粒在单层薄膜上的进一步堆叠, 但其有序排列度相对单层薄膜很差, 因此这种自组装方法并不适合多层超晶格薄膜的制备^[25]。采用传统的溶剂慢速蒸发自组装方法 (如包覆聚苯乙烯分子的金纳米颗粒甲苯溶液)^[24], 尽管可以制备出高质量的多层超晶格薄膜, 但其所制备样品一般具有多层分布, 较难控制所制备样品层数分布, 同时所制备超晶格薄膜面积相对较小。为了可控制备大面积所需层数的超晶格薄膜, 如图 1(a) 所示, 本文采用了逐层堆叠印刷的方法。应当注意的是, 需要确保在堆叠过程中基片与薄膜能够达到理想的平面接触状态, 这有助于提高薄膜的整体均匀性、降低缺陷率。图 1(c-f) 给出了在边长约 1 cm PDMS 片上制备的一层到四层金纳米颗粒超晶格薄膜图像, 可见所制备超晶格薄膜具有较好的均匀性。通过增大自组装容器及基片尺寸, 可以制备更大面积的纳米颗粒超晶格, 且对于不同材质的基片, 如玻璃、

硅片等同样适用。

3 结果与讨论

为了验证所制备超晶格样品的质量能否有效激发极化激元模式, 采用自主搭建的显微透反射谱集成光学系统对样品进行了测量, 其中主体显微镜的型号为 BX53(Olympus), 光谱仪型号为 PI-HRS300 (Princeton Instruments), 检测 CCD 相机为 ProEM HS:1024BX3, 系统采用白光光源进行测试。图 2 中红色实线给出了实验测量所得的由 20 nm 金纳米颗粒所构成的不同层数超晶格薄膜的反/透射光谱; 为了对比, 黑色实线给出了采用 FDTD Lumerical 仿真软件对所设计的超晶格薄膜进行数值计算所得的反/透射光谱。其中纳米颗粒之间间隔设置为 1 nm, Mesh 设置为 2 nm, 光源设置为 Plane Wave。超晶格的四周边界条件设置为 Periodic, 而上下边界采用完美匹配层 PML。从图 2 可见计算光谱与实验光谱能够较好地匹配。对于单层纳米颗粒薄膜, 实验和计算光谱都表明在约 600 nm 处出现了一个共振, 这是由各个纳米颗粒之间同相耦合所形成的偶极等离激元共振模式, 故光谱具有较大的辐射展宽。当超晶格薄膜增大到两层, 实验测试所

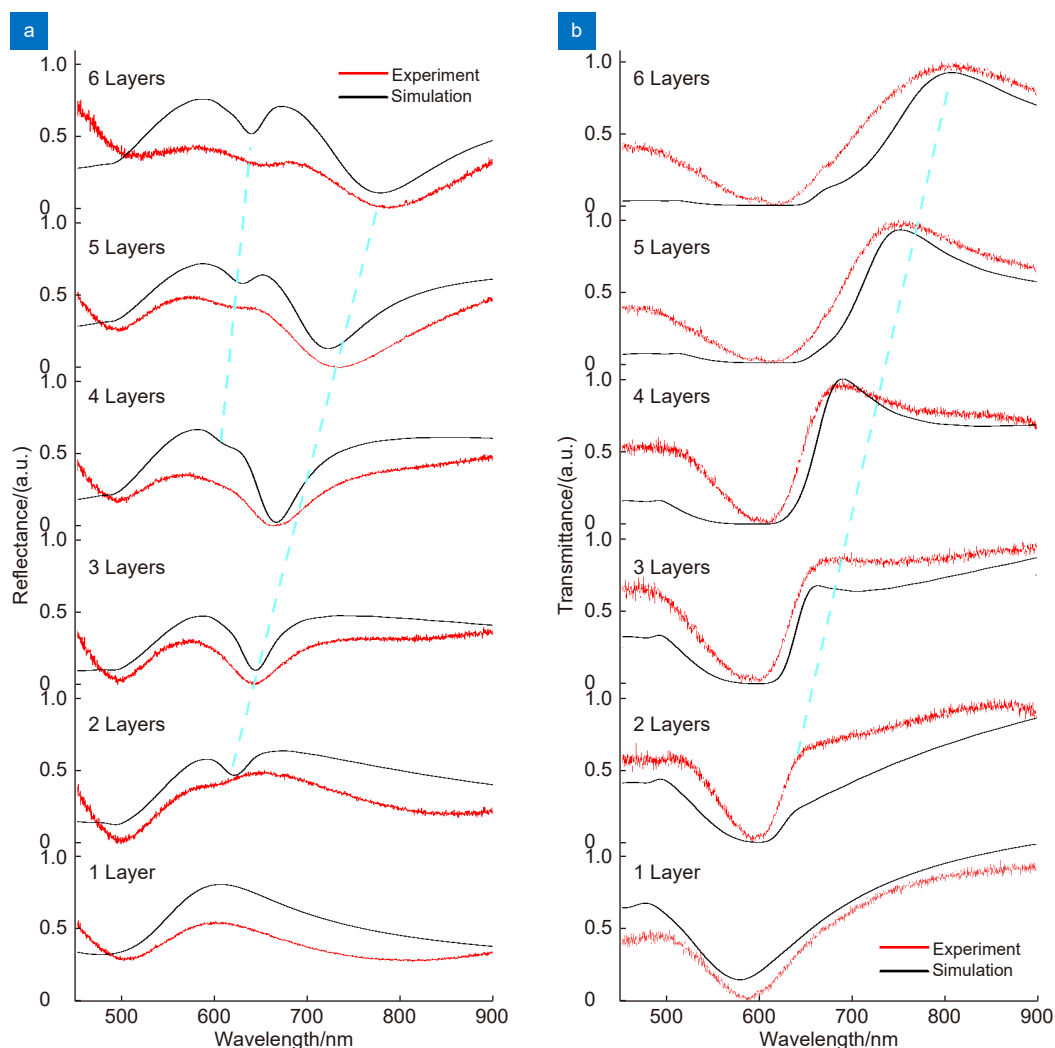


图 2 尺寸为 20 nm 的金纳米颗粒薄膜, 从一层到六层的反射光谱 (a) 和透射光谱 (b), 黑色实线表示仿真模拟结果, 红色线条表示实验测量结果

Fig. 2 Reflectance spectra (a) and transmission spectra (b) of gold nanoparticle films with a size of 20 nm, from one to six layers, with the solid black line indicating the simulation results and the red line indicating the experimental measurements

得反射谱中 600 nm 附近出现了一个较弱的反射谷, 对应波长透射谱中出现了一个共振峰, 对应计算光谱中这一现象更加明显。同时随着超晶格薄膜层数的增加, 实验测试及计算光谱中这一共振模式调制深度逐渐增加, 同时红移至长波波段。这些结果与已有文献中报道的慢速蒸发制备超晶格薄膜的光学响应匹配, 其中这一共振可归结于等离激元与光场的耦合所形成的最低阶极化激元模式^[24]。此外, 当超晶格薄膜增大到四层时, 计算所得反射谱中除了上述共振, 在 585 nm 附近同时出现了一个新的共振模式。由于实验测量过程中可能存在的不确定性和噪声源, 如背景散射、检测系统的分辨率限制以及样品制备过程中的微小偏差, 在此情况下实验测试光谱中这一现象并不明显,

但随着超晶格薄膜层数的增加, 也可观察到这一共振模式调制深度逐渐增加并红移。依照已有文献, 在传统方法制备超晶格薄膜中具有类似的现象, 其中这一短波波段出现的共振可归因于高阶极化激元模式的激发^[12]。

为了更好地展示超晶格薄膜极化激元模式的激发特性, 采用 FDTD Lumerical 仿真软件对所设计的超晶格薄膜在 x - z 平面上进行电场仿真。Mesh 设置为 0.5 nm, 光源设置为 Plane Wave。超晶格的 x 和 y 方向的边界条件设置为 Anti-Symmetric 和 Symmetric, 而 z 方向边界采用完美匹配层 PML。图 3 给出了不同层超晶格薄膜在 x - z 平面上的各共振峰位处的电场增强因子的分布。如图 3(a) 所示, 对于单层纳米颗粒

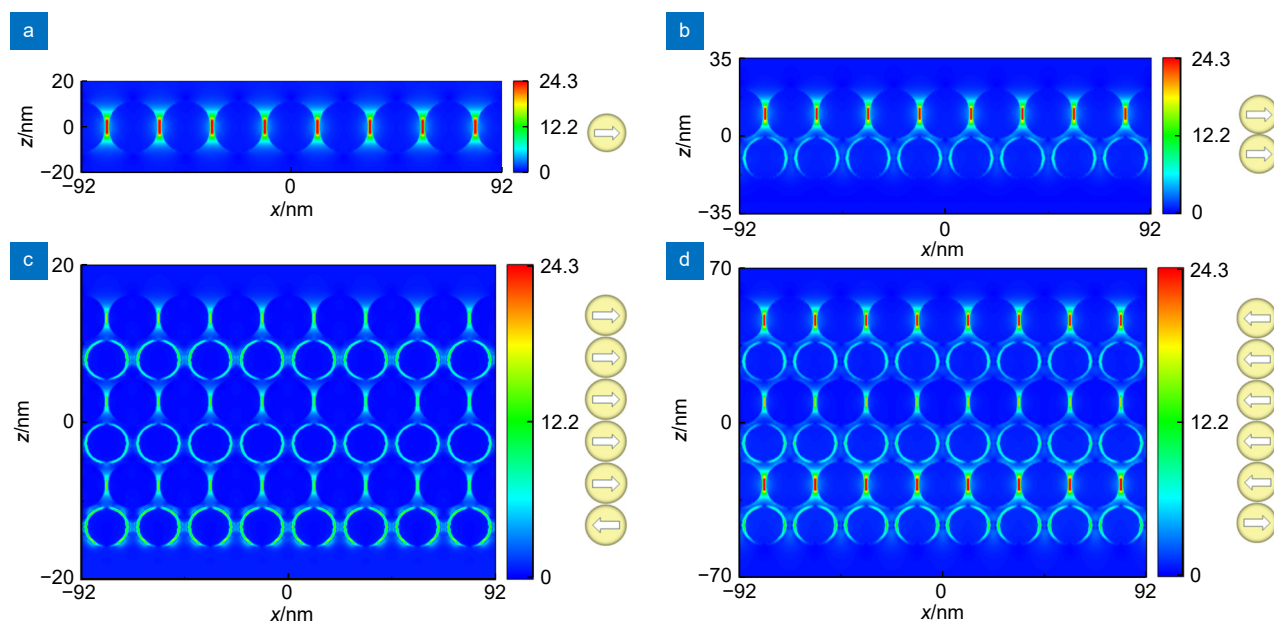


图3 直径为20 nm, 颗粒间间隔为1 nm的金纳米颗粒薄膜近场分布图: (a) 单层; (b) 双层; (c) 六层 ($\lambda=638$ nm); (d) 六层 ($\lambda=778$ nm)。在旁边展示了通过纳米颗粒内部的电流分布分配等离子体模式,

每层颗粒中的偶极矩由白色箭头指示

Fig. 3 Near-field distribution of a thin film of gold nanoparticles with a diameter of 20 nm and an interparticle spacing of 1 nm in (a) a single layer, (b) a bilayer, (c) a six-layer ($\lambda = 638$ nm), and (d) a six-layer ($\lambda = 778$ nm). The plasma pattern of current distribution through the interior of the nanoparticles is demonstrated next to it, and the dipole moments in the particles of each layer are indicated by the white arrows

薄膜, 由于颗粒间的等离激元耦合作用, 在间隔处可以形成很强的局域场增强, 并且颗粒之间具有同相的耦合, 故这一共振模式可归因于纳米颗粒薄膜中所形成集体偶极共振。对于双层纳米颗粒超晶格薄膜(图3(b)), 在上下两层纳米颗粒间隔处皆可形成增强的局域场, 同时如右边示意图所示其具有相反的振荡相位, 故这种低阶极化激元模式具有相对更小的辐射损耗, 在反射光谱中可以看到与偶极共振模式相比, 其光谱展宽更小。当纳米颗粒超晶格增大到六层, 在相同低阶极化激元模式共振峰位处同样可以观察到这种反相的等离激元耦合作用(图3(c))。此外, 对于高阶极化激元模式(图3(d)), 由于相位延迟效应, 其近场分布呈现出更加复杂的近场耦合特性。

文献中研究结果表明, 极化激元模式的激发取决于超晶格中纳米颗粒之间的距离、层数、颗粒形状、直径和晶格类型^[10,28]。因此, 为了验证本文采用的逐层堆叠方法所制备的超晶格薄膜可以实现对极化激元模式的调制作用, 研究中制备了由尺寸约20、25和30 nm的金纳米颗粒所构成的超晶格薄膜样品。图4(a)展示了测试所得这些不同尺寸、不同层数超晶格薄膜样品的反射光谱, 计算所得对应反射光谱如

图4(b)所示。实验和计算结果都表明, 随着纳米颗粒尺寸的增大, 单层样品的局域共振模式、多层样品的极化激元模式都出现了红移。此外, 如二层超晶格薄膜光谱所示, 相应极化激元模式调制深度也会随着颗粒尺寸的增大而逐渐增强, 故通过纳米颗粒尺寸的调整可用于超晶格薄膜光学响应的调制。综上可见, 采用逐层堆叠方法能够快速、大面积制备高质量的特定层数的超晶格薄膜, 基于所制备样品可以实现极化激元模式的有效激发, 通过纳米颗粒结构参数的调整也可实现对极化激元模式的有效调制。

4 结 论

本文利用基于润湿增强的界面自组装方法, 实现了单层密排纳米颗粒薄膜的快速、大面积制备。在此基础上, 通过逐层堆叠技术, 成功构建了具有不同层数的大面积、均匀分布的金纳米颗粒超晶格薄膜样品。实验和计算透/反射光谱数据证实, 所制备的超晶格样品不仅能够高效激发极化激元模式, 而且随着层数的增加, 高阶极化激元模式也能得到有效激发。此外, 基于这种逐层堆叠方法所制备超晶格薄膜样品, 通过调整纳米颗粒的尺寸, 可以精确调控极化激元模式的

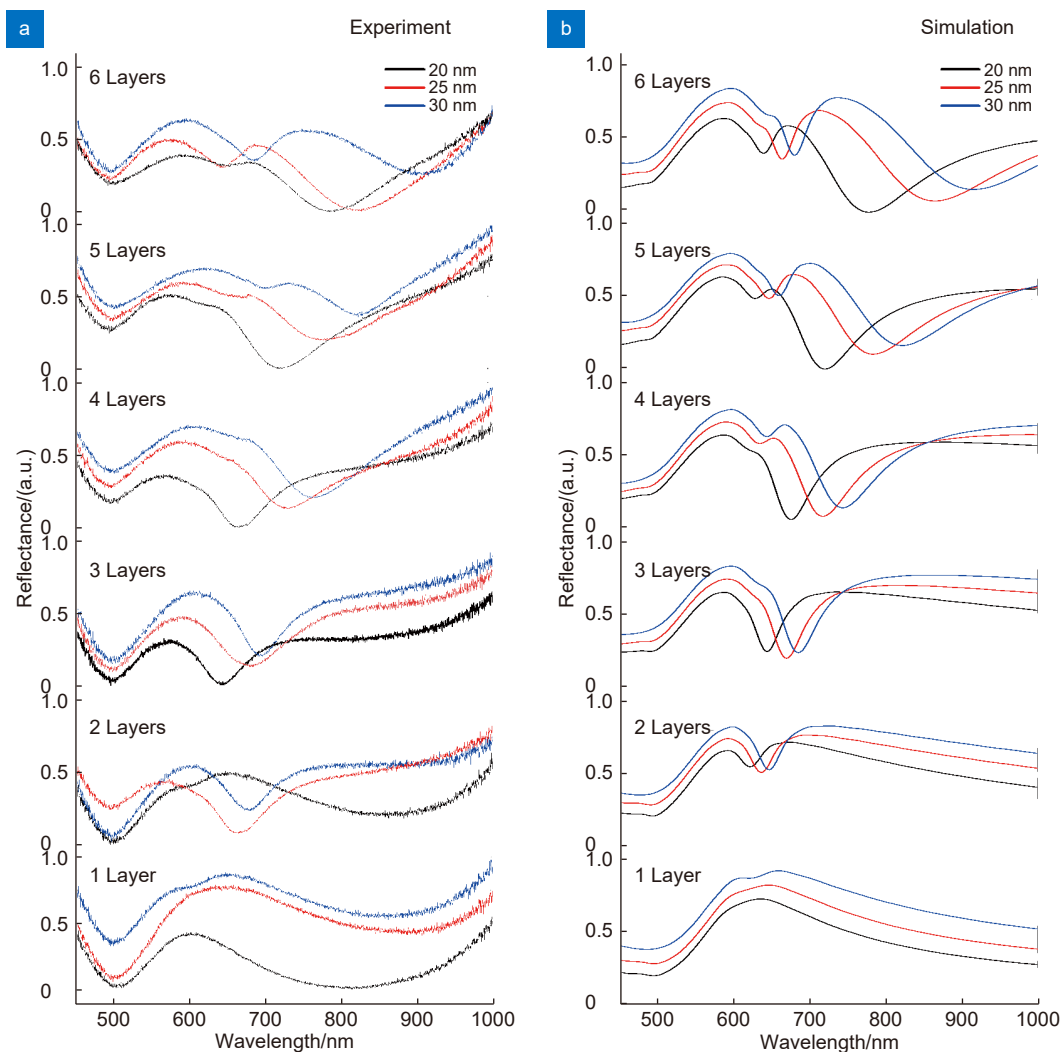


图 4 不同直径的 (20 nm (黑色曲线)、25 nm (红色曲线)、30 nm (蓝色曲线)) 金纳米颗粒超晶格薄膜不同层数的反射光谱。

(a) 实验测量结果; (b) 数值计算结果

Fig. 4 Reflectance spectra of gold nanoparticle superlattice films with different numbers of layers and diameters (20 nm - black curve, 25 nm - red curve, 30 nm - blue curve). (a) Experimental measurement results; (b) Numerical simulation results

共振峰位。这些研究结果为制备大面积高质量纳米颗粒超晶格薄膜提供了切实可行的方案, 为高性能微纳光子器件的设计提供了有力支持。

利益冲突: 所有作者声明无利益冲突

参考文献

- [1] García-Lojo D, Núñez-Sánchez S, Gómez-Graña S, et al. Plasmonic supercrystals[J]. *Acc Chem Res*, 2019, **52**(7): 1855–1864.
- [2] Ross M B, Mirkin C A, Schatz G C. Optical properties of one-, two-, and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures[J]. *J. Phys Chem C*, 2016, **120**(2): 816–830.
- [3] Mueller N S, Okamura Y, Vieira B G M, et al. Deep strong light-matter coupling in plasmonic nanoparticle crystals[J]. *Nature*, 2020, **583**(7818): 780–784.
- [4] Solís D M, Taboada J M, Obelleiro F, et al. Toward ultimate nanoplasmonics modeling[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(8): 7559–7570.
- [5] Blanco-Formoso M, Pazos-Perez N, Alvarez-Puebla R A. Fabrication of plasmonic supercrystals and their SERS enhancing properties[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(40): 25485–25492.
- [6] Palmer S J, Xiao X F, Pazos-Perez N, et al. Extraordinarily transparent compact metallic metamaterials[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 2118.
- [7] Sun S H, Murray C B, Weller D, et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices[J]. *Science*, 2000, **287**(5460): 1989–1992.
- [8] Shevchenko E V, Ringler M, Schwemer A, et al. Self-assembled binary superlattices of CdSe and Au nanocrystals and their fluorescence properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(11): 3274–3275.
- [9] Bigioni T P, Lin X M, Nguyen T T, et al. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers[J]. *Nature*

- Materials*, 2006, **5**(4): 265–270.
- [10] Vieira B G M, Mueller N S, Barros E B, et al. Plasmonic properties of close-packed metallic nanoparticle mono- and bilayers[J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(29): 17951–17960.
- [11] Mueller N S, Vieira B G M, Höing D, et al. Direct optical excitation of dark plasmons for hot electron generation[J]. *Faraday Discuss*, 2019, **214**(214): 159–173.
- [12] Mueller N S, Vieira B G M, Schulz F, et al. Dark interlayer plasmons in colloidal gold nanoparticle bi- and few-layers[J]. *ACS Photonics*, 2018, **5**(10): 3962–3969.
- [13] Tong J C, Suo F, Ma J H Z, et al. Surface plasmon enhanced infrared photodetection[J]. *Opto-Electron Adv*, 2019, **2**(1): 180026.
- [14] Chiu C Y, Chen C K, Chang C W, et al. Surfactant-directed fabrication of supercrystals from the assembly of polyhedral Au-Pd core-shell nanocrystals and their electrical and optical properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(6): 2265–2275.
- [15] Gómez-Graña S, Le Beulze A. Hierarchical self-assembly of a bulk metamaterial enables isotropic magnetic permeability at optical frequencies[J]. *Mater Horiz*, 2016, **3**(6): 596–601.
- [16] Alvarez-Puebla R A, Agarwal A, Manna P, et al. Gold nanorods 3D-supercrystals as surface enhanced Raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, **108**(20): 8157–8161.
- [17] Alba M, Pazos-Perez N, Vaz B, et al. Macroscale plasmonic substrates for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(25): 6459–6463.
- [18] Yi C L, Liu H, Zhang S Y, et al. Self-limiting directional nanoparticle bonding governed by reaction stoichiometry[J]. *Science*, 2020, **369**(6509): 1369–1374.
- [19] Chakraborty I N, Roy P, Rao A, et al. The unconventional role of surface ligands in dictating the light harvesting properties of quantum dots[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(12): 7422–7457.
- [20] Roy P, Devatha G, Roy S, et al. Electrostatically driven resonance energy transfer in an all-quantum dot based donor-acceptor system[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, **11**(13): 5354–5360.
- [21] Bai P, Yang S, Bao W, et al. Diversifying nanoparticle assemblies in supramolecule nanocomposites via cylindrical confinement[J]. *Nano Lett*, 2017, **17**(11): 6847–6854.
- [22] Macfarlane R J, Lee B, Jones M R, et al. Nanoparticle superlattice engineering with DNA[J]. *Science*, 2011, **334**(6053): 204–208.
- [23] Auyeung E, Li T I N G, Senesi A J, et al. DNA-mediated nanoparticle crystallization into Wulff polyhedra[J]. *Nature*, 2014, **505**(7481): 73–77.
- [24] Schulz F, Pavelka O, Lehmkuhler F, et al. Structural order in plasmonic superlattices[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 3821.
- [25] Song L P, Xu B B, Cheng Q, et al. Instant interfacial self-assembly for homogeneous nanoparticle monolayer enabled conformal “lift-on” thin film technology[J]. *Sci Adv*, 2021, **7**(52): eabk2852.
- [26] Zheng Y Q, Zhong X L, Li Z Y, et al. Successive, seed-mediated growth for the synthesis of single-crystal gold nanospheres with uniform diameters controlled in the range of 5–150 nm[J]. *Part Part Syst Char*, 2014, **31**(2): 266–273.
- [27] Sun Q, Aguila B, Perman J A, et al. Integrating superwettability within covalent organic frameworks for functional coating[J]. *Chem*, 2018, **4**(7): 1726–1739.
- [28] Han Y Y, Chen P P, Wang M, et al. SPPs directional excitation of linearly polarized light based on catenary nanoparticle metasurface[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(10): 220105.
- 韩莹莹, 陈盼盼, 王曼, 等. 基于悬链线纳米粒子超构表面的线偏振光SPPs定向激发[J]. *光电工程*, 2022, **49**(10): 220105.

作者简介



黄信 (1998-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 主要从事微纳非线性光学的研究。
E-mail: huangxin1318@link.tyut.edu.cn



【通信作者】虞应 (1987-), 男, 湖南株洲人, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要从事低维材料体系界面动力学过程的观测与调控、低维材料体系非线性光学及其光电特性的表征等方面的研究。
E-mail: yuying@tyut.edu.cn



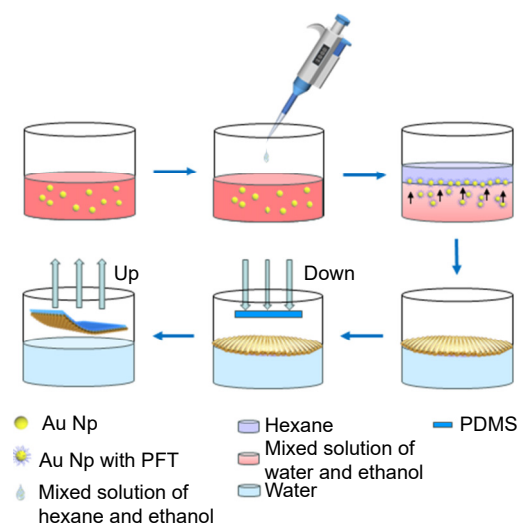
【通信作者】刘绍鼎 (1982-), 男, 湖北襄阳人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事微纳非线性光学、表面等离子体光子学、微纳光子器件方面的研究。
E-mail: liushaoding@tyut.edu.cn



扫描二维码, 获取PDF全文

Preparation and optical characterization of large-area self-assembled gold nanoparticle superlattice films

Huang Xin¹, Shi Zuoyan¹, Song Mingxia¹, Yu Ying^{2*}, Liu Shaoding^{1*}



Schematic illustration of the self-assembly and film transfer process of gold nanoparticles (NPs) induced by PFT at the water-hexane interface

Overview: With the deepening development of nanotechnology, scientific research has increasingly focused on the unique photoelectric response properties of self-assembled noble metal nanoparticle superlattice structures. These structures effectively confine and enhance light fields, giving rise to a variety of plasmonic modes with significant implications for applications in spectroscopy enhancement, biosensing, and the development of nanophotonic devices. However, current self-assembly techniques face challenges in fabricating large-area, multilayer, and evenly distributed nanoparticle superlattice films, which limits their practical advancement. This study addresses this issue by introducing an innovative wetting-enhanced interfacial self-assembly method. This technique ensures rapid and uniform deposition over a large area while forming single-layer nanoparticle films. By employing a layer-by-layer stacking approach, the researchers successfully prepared a series of gold nanoparticle superlattice films with varying numbers of layers. Experimental measurements and theoretical computations of transmission/reflection spectra confirm that these films can effectively excite plasmonic modes. Furthermore, as the number of superlattice layers increases, higher-order plasmonic modes are also efficiently excited. Additionally, precise tuning of the gold nanoparticle size enables accurate control over the resonance peak positions of plasmonic modes. In summary, this study presents a novel approach for large-scale fabrication of high-quality multilayer gold nanoparticle superlattice films and reveals the critical role of nanoparticle size and superlattice layer count in governing plasmonic behavior. This research paves the way for the design and construction of advanced micro- and nanophotonic devices that leverage surface plasmon effects, thereby opening up new avenues in the field.

Huang X, Shi Z Y, Song M X, et al. Preparation and optical characterization of large-area self-assembled gold nanoparticle superlattice films[J]. *Opto-Electron Eng*, 2024, 51(6): 240048; DOI: [10.12086/oee.2024.240048](https://doi.org/10.12086/oee.2024.240048)

Foundation item: Project supported by National Natural Science Foundation of China (11804408), and Basic Research Programme of Shanxi Province(202203021221080)

¹Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; ²College of Electronic Information and Optical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

* E-mail: yuying@tyut.edu.cn; liushaoding@tyut.edu.cn