

文章编号: 1001-4322(2008)12-2011-06

# 光照法在玻璃基底上原位生长金纳米结构及其光谱性质\*

郭 斌<sup>1,2</sup>, 唐永建<sup>2</sup>, 罗江山<sup>2</sup>, 程建平<sup>1</sup>

(1. 清华大学 工程物理系, 北京 100084; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 以硅烷化后吸附粒径小于 10 nm 的金种子的玻璃片为基底, 聚乙烯吡咯烷酮为还原剂, 在荧光灯照射条件下还原氯金酸, 制备出表面具有金纳米粒子聚集结构的基底。用原子力显微镜、扫描电镜、X 射线衍射、吸收和荧光光谱研究了基底的性质。结果表明: 随着光照时间增加至 20 h, 金种子长大为平均粒径 140 nm 的不规则状多晶粒子, 且出现双层粒子堆叠。基底的吸收光谱上出现了由金粒子的表面等离子体激元偶极子耦合引发的强烈吸收峰, 随着粒子粒径增大, 耦合峰在 600~800 nm 波段内连续红移升高, 表明耦合程度不断增强。在 223 nm 紫外光的激发下, 基底的荧光光谱上在 405 nm 处出现发射峰, 是由金粒子表面激发电子和空穴的复合辐射造成的, 发光强度随着基底上粒子平均尺度增加而减弱。

**关键词:** 光照; 原位生长; 金纳米粒子; 玻璃基底; 表面等离子体共振; 偶极子耦合  
**中图分类号:** TG31 **文献标志码:** A

激光惯性约束聚变(ICF)的间接驱动点火方式要求使用的黑体腔靶具有激光吸收-X 射线转换效率高的特点<sup>[1]</sup>。目前通常采用多种金属元素混合的“鸡尾酒”结构黑体腔靶, 它能改善靶壁的 X 射线辐射损失和辐射均匀度, 但激光-X 射线转换效率并不理想<sup>[2]</sup>。近期 Rajeev 等发现, 表面具有椭球状铜纳米粒子微结构的铜靶在飞秒强激光辐照下在 10~200 keV 区间的硬 X 射线的光子总产率比抛光铜靶提高了约 13 倍<sup>[3]</sup>; Kulcsár 等和 Nishikawa 等分别在铝和金平面靶上制备出镍和金的 1 维纳米线阵列, 发现这类表面具有纳米结构的靶在皮秒或飞秒强激光辐照下产生的软 X 射线光子强度比相应的无纳米结构靶提高了数十倍<sup>[4-5]</sup>。表面具有金属纳米结构的平面靶对激光-X 射线转换效率的提升被认为是由于纳米粒子的局域场增强效应所致<sup>[6]</sup>, 这类靶的研制及性能研究有助于推动间接驱动 ICF 实验的进展。

目前在基底表面制备金属纳米结构通常采用直流溅射、真空蒸发沉积或电化学等方式<sup>[3,5,7]</sup>, 需要溅射设备、真空室或电化学仪器。本文报道了一种在平面基底上制备金纳米结构的新方法, 无需特殊设备, 室温下可以在玻璃基底上制备出密集的金纳米粒子阵列, 用扫描电镜、X 射线衍射仪、分光光度计和荧光光谱仪等分析了基底上粒子的形貌、晶型、吸收和发射性质。

## 1 实 验

### 1.1 试剂和仪器

HAuCl<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> 和柠檬酸钠均为分析纯, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 聚合相对分子质量约为 30 000)为化学纯, 以上试剂购自北京市化学试剂公司。3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)为化学纯, 购自湖北应城德帮化工新材料有限公司。水为去离子水。基底为普通玻璃载玻片, 切成 4 cm×1 cm 的长方形待用。光源为 27 W 家用荧光灯管台灯, 购自广东顺德欧雅仕照明公司。金种子形貌用 JEM-2010 透射电镜(TEM)观察; 基底表面的粒子用 SPI3800N 原子力显微镜(AFM)和 Leica Cambridge S440 扫描电镜(SEM)观察; 衍射谱用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)测试; 吸收光谱和荧光光谱分别用 Perkin Elmer 的 λ-12 型分光光度计和 LS 55 荧光-磷光光谱仪测试。

### 1.2 制备

制备金种子: 将浓度均为 0.5 mmol/L 的 HAuCl<sub>4</sub> 和柠檬酸钠水溶液各 10 mL 在冰水浴中混合, 剧烈搅拌

\* 收稿日期: 2008-03-17; 修订日期: 2008-09-05

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助课题(2007B08007)

作者简介: 郭 斌(1982—), 男, 博士研究生, 从事金属纳米材料制备和性质的研究; talinzhuyoya@163.com。

通信作者: 唐永建, 男, 研究员。

下快速加入 0.1 mol/L 的  $\text{NaBH}_4$  水溶液 0.6 mL, 溶液立刻变为棕红色, 即生成了金种子。持续搅拌 3 h 以上, 使多余的  $\text{NaBH}_4$  分解。

基底处理: 将载玻片依次用洗衣粉水、乙醇、丙酮超声清洗 30 min, 氮气吹干后于 85 °C 的 Piranha 溶液(由质量分数为 98% 的浓硫酸和 30% 的双氧水以 7 : 3 的体积比配制而成)中煮洗 2 h, 取出充分水洗后吹干。将基底浸没于体积分数为 2% 的 APS 的乙醇溶液中 24 h, 取出后依次用乙醇、水充分冲洗, 吹干后将基底浸没于金种子水溶胶中 2 h, 取出充分水洗后吹干。基底由初始的无色透明变为略显粉红色, 表明已吸附了金种子。

在基底上原位生长金纳米结构: 向 30 mL 浓度为 0.5 mmol/L 的  $\text{HAuCl}_4$  水溶液中加入 2 mmol/L 的 PVP 水溶液 0.5 mL (PVP 浓度按聚合相对分子质量计算), 将该浅黄色混合溶液置于台灯下 5 cm 处, 向溶液中浸入一片吸附了金种子的基底, 开灯光照 20 h, 整个光照阶段用水浴维持反应体系的温度在 19~22 °C 范围内, 溶液随着光照进行由浅黄逐渐变为无色。光照结束后将基底取出用大量水冲洗表面后吹干, 基底在白光下呈闪耀的金色, 对着白光看呈透明的蓝紫色, 表明基底表面已经生成金纳米粒子。

## 2 结果与讨论

图 1(a) 是将金种子溶胶滴在铜栅上自然干燥后观测拍摄的 TEM 照片, 种子呈类球形, 粒径在 3~10 nm 之间。种子因表面吸附柠檬酸根而带负电, 经硅烷化后的玻璃基底表面的氨基带正电, 静电引力使种子被吸附在基底上; 若改用分子两端均带有氨基或巯基的物质代替硅烷做偶联剂, 本文实验方法可以推广至金属基底。图 1(b) 是吸附种子后基底的 AFM 照片, 其中种子的粒径在 10~20 nm 之间, 大于图 1(a) 中粒子的尺度, 这是由于 AFM 针尖的退卷积效应对纳米粒子的粒径有放大作用, 且放大倍数并非确定值<sup>[8]</sup>。从图 1(b) 中可以看出静电吸附后种子较为均匀地排布在基底上, 为后续生长提供了晶种基质。

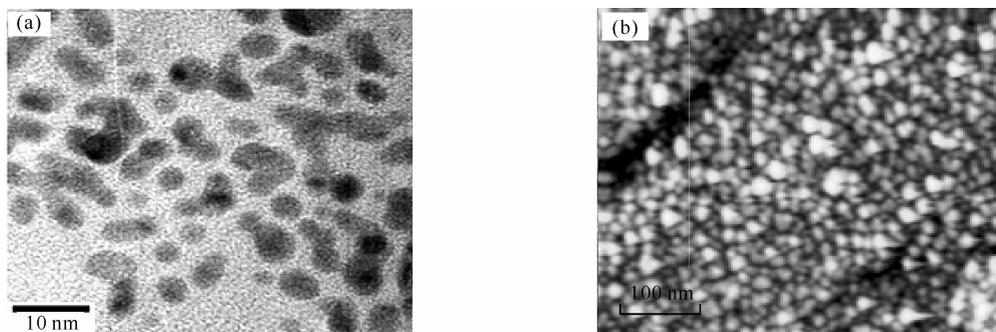


Fig. 1 TEM image of gold seeds (a) and AFM image of glass substrate adsorbed with gold seeds (b)

图 1 金种子的 TEM 照片(a)和吸附种子的基底的 AFM 照片(b)

实验中若不加 PVP, 光照 20 h 后基底未出现金色, 测试基底的吸收光谱, 与光照前的光谱重合, 未出现更为显著的金粒子表面等离子体共振 (SPR) 吸收峰, 溶液也仍呈浅黄色, 表明 PVP 在体系中起着还原剂的作用。Washio 等证明<sup>[9]</sup>, 商用 PVP 分子链的末端在聚合过程中带上了羟基, 是它们在与贵金属盐的反应中充当着温和还原剂。Kan 等认为<sup>[10-11]</sup>, 在金属盐溶液中, PVP 分子中吡咯烷酮环上的 N 和 O 原子遇到金属离子时能形成配位键, 从而降低金属离子的氧化还原电势, 使其更易被还原。

实验中若将加入了 PVP 的反应体系置于黑暗处(温度 20 °C), 2 d 后基底的粉红色变深, 但未出现金色, 测试基底的吸收光谱, 金种子的 SPR 峰比光照前略有升高和红移, 表明有金原子沉积到金种子上使其长大, 但是生长速率缓慢, 这与已报道的 PVP 对  $\text{AuCl}_4^-$  络离子的还原速率极慢相符<sup>[10]</sup>。因此台灯光照可能通过引发中间产物的方式促进了金属盐与还原基团之间的电子转移, 加速了反应的发生<sup>[12]</sup>。

图 2 是光照 2 h 和 20 h 后基底的 SEM 照片。光照 2 h 后(图 2(a)), 基底表面的粒子为类球状, 平均粒径 60 nm, 排列较为紧密。光照 20 h 后(图 2(b)), 粒子排列更为紧密, 高倍照片(图 2(c))显示粒子主要为椭球状和多面体等不规则形状, 平均粒径增至 140 nm, 且有部分粒子叠置在底层粒子之上, 形成了二层粒子堆叠。

图 3 为光照 20 h 的基底的 XRD 谱。4 个尖峰均为面心立方结构金的特征散射峰。将(111)峰的数据代入 Scherrer 公式<sup>[13]</sup>, 算出组成金粒子的晶粒平均尺寸为 42.7 nm, 远小于图 2(c) 中观测到的粒子粒径, 表明粒子是多晶结构<sup>[14]</sup>。谱中(200)与(111)峰的强度比为 0.016, (220)与(111)峰的强度比为 0.005, 均远小于标准值 0.52 和 0.33(取自 JCPDS 04-0784), 表明金粒子主要为(111)晶面取向<sup>[15]</sup>。这是由于以柠檬酸钠为包覆剂

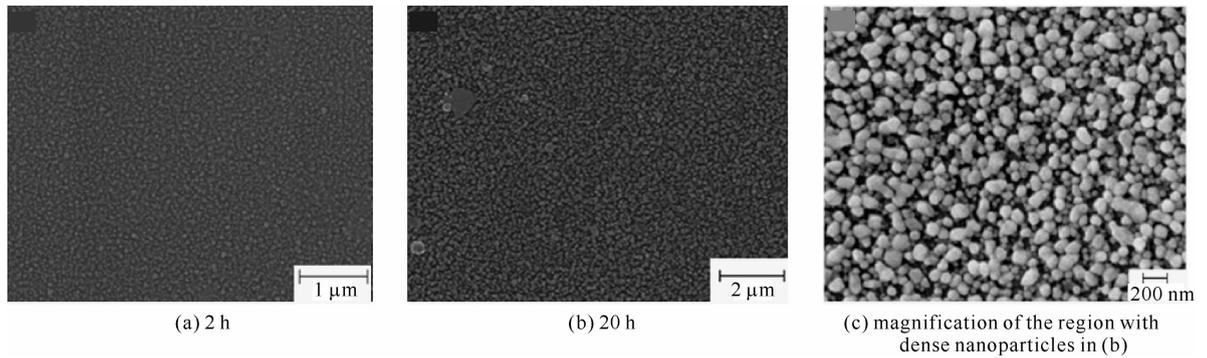
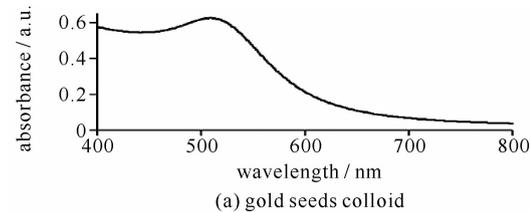


Fig. 2 SEM images of substrate for different irradiated time

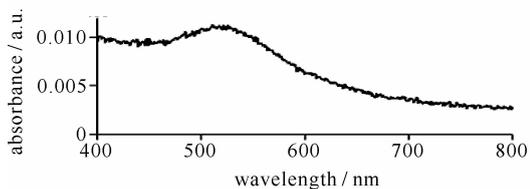
图 2 光照不同时间后基底的 SEM 照片

制备的金种子大部分是五重对称孪晶十面体, 10 个表面均为(111)晶面<sup>[16]</sup>, 在光照还原的温和条件下, 新还原出的原子缓和地沉积到种子表面, 使种子逐渐长大, 反应结束时粒子仍保留了大量的(111)晶面作为主晶面, 因此导致其它衍射峰与(111)峰的强度比偏低。

图 4(a)~(c) 分别是种子水溶胶、吸附种子后的基底、光照不同时间后的基底的吸收光谱。金属纳米粒子的表面等离子体共振吸收是由粒子表面导带电子受外光电场驱动发生集体振荡所致, 吸收峰位受粒子形貌、尺度、周围介质的介电常数、粒子表面偶联分子的性质、粒子间的聚集程度等因素的影响<sup>[17]</sup>。种子水溶胶在 508 nm 具有吸收单峰(图 4(a)), 这是类球形金纳米粒子的 SPR 吸收峰<sup>[12]</sup>。种子吸附到基底上后单峰红移至 520 nm(图 4(b)), 由于基底上的粒子数远少于溶胶中, 因此吸光度值极低。峰位红移有两方面的原因: 吸附到基底上的种子伴随溶液的蒸发会发生熟化过程, 导致粒径略微增大<sup>[16]</sup>; 种子与氨基偶联后, APS 对种子的表面修饰使粒子表面电荷分布及其周围电介质环境发生了改变<sup>[18]</sup>。



(a) gold seeds colloid



(b) substrate adsorbed with gold seeds

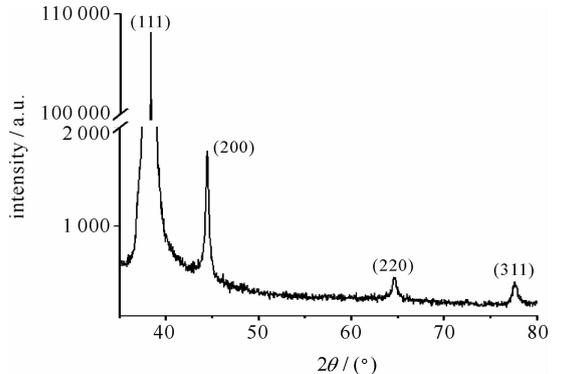
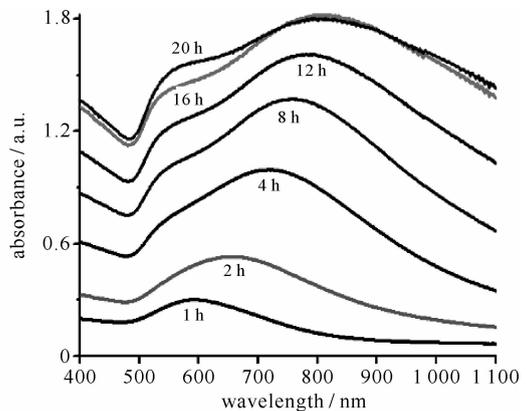


Fig. 3 XRD pattern of the substrate irradiated for 20 h

图 3 光照 20 h 后基底的 XRD 谱



(c) substrates for different irradiated time

Fig. 4 Absorption spectra

图 4 吸收光谱

光照后的基底均在 500~600 nm 区间有一个和缓的肩峰(图 4(c)), 这是基底上不规则状金粒子的 SPR 吸收峰, 随着光照时间增加, 粒子尺度变大, 该峰缓慢红移。各基底均在更长波长处出现一个强而宽的吸收峰(光照 1 h 和 2 h 的谱中该峰与金粒子的 SPR 峰较接近, 因此不明显)。将光照 20 h 的基底浸入少量水中超声震荡 90 s, 基底上的部分粒子震落于水中形成均匀的浅紫红色溶胶, 测得该溶胶的吸收光谱仅在 550 nm 附近有一个吸收单峰, 在可见至近红外区无其它峰, 这就排除了基底吸收谱中强而宽的吸收峰源自金粒子面内偶极或更高次 SPR 吸收的可能<sup>[17]</sup>。文献<sup>[19-21]</sup>也分别在溶液相的金纳米粒子链状聚集体、3 维网状聚集体以及玻璃基底薄膜的吸收光谱上观察到 600 nm 至近红外区出现了明显的新吸收峰。前期研究表明, 该峰是由近

邻金粒子的表面电子在入射光电场的共振驱动下形成的电偶极子之间发生耦合导致的,峰位和强度受粒子周围电介质环境、粒子尺度和排列模式等因素影响,粒子尺度增加、间距减小将导致该峰红移并增强<sup>[22-23]</sup>。图 4 (c)中耦合峰的强度高于粒子的 SPR 吸收峰,导致后者被掩盖为肩峰,表明近邻金粒子间的偶极子相互作用后对光电场的响应,比单个粒子的表面电子对光电场的共振响应更加强烈。随着光照时间增加,耦合峰不断升高和红移(从光照 1 h 后的 592 nm 红移至光照 16 h 后的 812 nm),是由于粒子随着光照进行不断长大,粒子间的间隙缩小,排布更为紧密,甚至有第二层粒子叠置生长于第一层之上,形成了局域的高密度粒子聚集体,促进粒子间的偶极子耦合不断加剧,这也可从前述 SEM 照片中得到验证。

光照 16 h 和 20 h 的吸收峰强度非常接近,表明 16 h 后体系中的金盐前驱体基本上被还原完。20 h 时不规则状金粒子的 SPR 吸收峰比 16 h 时略微红移升高,我们认为这是由于:前驱体被还原完后,溶液已不能再向基底上的粒子提供新的沉积原子;此时由于粒子的吸收光谱在可见至近红外光区的较宽波段与荧光灯管的发射波段重合,基底上的金粒子将通过表面等离子体共振吸收收入射光能量并转换为热能,基底上局域温度升高,相互接触的粒子间将发生 Ostwald 熟化<sup>[24]</sup>,小粒子上的原子以溶液为媒介向大粒子转移,导致大粒子比例升高,粒子的平均粒径变大,因此 500~600 nm 处的肩峰红移升高。

用荧光光谱仪对光照 2 h 后的基底进行了 3 维荧光光谱测试,如图 5 所示。发现其对 223 nm 的紫外光最敏感,在该波长激发下在 405 nm 附近具有发光峰,这与朱键等的报道相似<sup>[25]</sup>。金纳米粒子的光致发光机制通常有两种解释:(1)粒子通过单光子或多光子吸收,将其外层电子由 d 带激发跃迁至费米能级之上的 sp 带,即发生  $5d^{10}6s^1 \rightarrow 5d^9 6s^1 p^1$  跃迁,在 d 带产生一个空穴;激发电子与 d 带空穴分别与声子发生散射,通过非辐射弛豫损耗部分能量,电子到达费米能级以下,发生带间跃迁与空穴复合,同时辐射出能量低于吸收光子总能量的新光子;由于金的 5d 带具有一系列接近的子能级,因此发出的新光子可能具有紫外至可见光区的不同波长<sup>[26-27]</sup>; (2)粒子的表面电子在接近 SPR 吸收波长的入射光激发下发生等离子体激元共振,吸收光子能量,随后弛豫辐射发出光子<sup>[28]</sup>。本实验中基底的 SPR 吸收波段位于 500 nm 至近红外区,荧光激发和发射波长均远离此区域,因此光致发光应由第一种机制造成。根据文献报道<sup>[29-30]</sup>,位于 400 nm 附近的金粒子发光峰应归属为电子与位于费米能级以下第二 d 带的空穴之间的复合辐射。

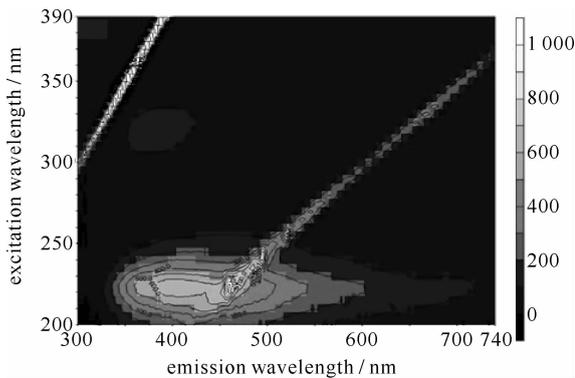


Fig. 5 3D excitation emission matrix fluorescence spectrum of substrate irradiated for 2 h

图 5 光照 2 h 的基底的 3 维荧光光谱

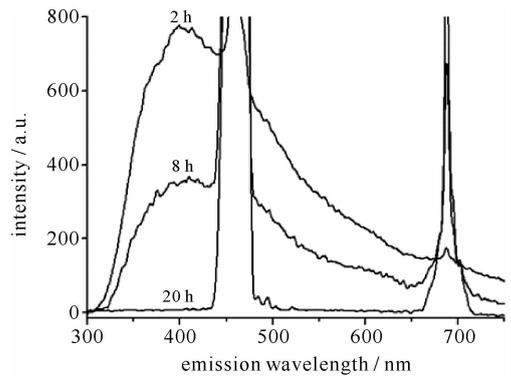


Fig. 6 Fluorescence emission spectra of substrates for different irradiated time

图 6 光照不同时间的基底的荧光发射光谱

图 6 是台灯光照不同时间的基底在 223 nm 激发下的发射光谱。光照 2 h 和 8 h 的样品均在 405 nm 附近有发光峰,但强度依次减弱,20 h 的样品已探测不到发光峰(图中接近 450 nm 和 700 nm 处的峰分别是激发光的 1/2 和 1/3 分频散射峰)。前期研究表明<sup>[30-31]</sup>,尺度小于 30 nm 的金粒子的光致发光效率较高,随着尺度变大,粒子发光效率将逐渐减弱。我们认为本实验所探测到的光致发光来自基底表面尺度相对较小的粒子以及吸附在大颗粒表面的尺度更小的团簇,随光照时间增加,粒子尺度整体变大,这使得发光效率高的小尺度粒子的比例减少,因此发光峰逐渐减弱至无。

### 3 结 论

将经 APS 硅烷化后吸附了尺度小于 10 nm 的金种子的玻璃基底置于 PVP 和  $\text{HAuCl}_4$  的混合溶液中,在荧光灯照射下室温反应,PVP 为还原剂,种子不断长大,得到表面组装了金纳米粒子聚集体的基底。光照 20 h 后粒子平均尺度增大至 140 nm,呈椭球状或不规则多面体状,且出现双层粒子堆叠。粒子为主要沿(111)晶面

取向的面心立方多晶。基底的吸收光谱上除了不规则金粒子的 SPR 吸收峰外,还由于近邻粒子间的偶极子耦合作用而出现新的强而宽的峰,该峰随粒子尺度增加在 600~800 nm 波段内连续红移升高,表明偶极子耦合程度不断增强。基底金粒子在 223 nm 的紫外光激发下,荧光光谱上在 405 nm 处出现发光峰,随台灯光照时间增加,粒子平均粒径增大,发光峰逐渐减弱。

## 参考文献:

- [1] 韦建军. 自悬浮定向流法制备金属与合金纳米微粒及其结构物性的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003;10-39. (Wei J J. Preparation and the research of metal and alloy nanoparticles by flow-levitation method. Chengdu: Sichuan University, 2003;10-39)
- [2] Jones O S, Marinak M M, Amendt P A, et al. Symmetry tuning of NIF ignition targets[R]. Monterey CA: Lawrence Livermore National Laboratory, 2003.
- [3] Rajeev P P, Taneja P, Ayyub P, et al. Metal nanoplasmas as bright sources of hard X-ray pulses[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(11): 115002.
- [4] Kulcsár G, AlMawlawi D, Budnik F W, et al. Intense picosecond X-ray pulses from laser plasmas by use of nanostructured “velvet” targets[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **84**(22):5149-5152.
- [5] Nishikawa T, Nakano H, Oguri K, et al. Nanocylinder-array structure greatly increases the soft X-ray intensity generated from femtosecond-laser-produced plasma[J]. *Appl Phys B*, 2001, **73**:185-188.
- [6] Rajeev P P, Ayyub P, Bagchi S, et al. Nanostructures, local fields, and enhanced absorption in intense light-matter interaction[J]. *Opt Lett*, 2004, **29**(22):2662-2664.
- [7] 李喜波,唐晓红,吴卫东,等. 磁控溅射法制备金团簇纳米颗粒及性能表征[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(6):1023-1026. (Li X B, Tang X H, Wu W D, et al. Preparation and characterization of gold nanoparticles by magnetron sputtering technique. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(6):1023-1026)
- [8] Grabar K C, Allison K J, Baker B E, et al. Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, **12**:2353-2361.
- [9] Washio I, Xiong Y, Yin Y, et al. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): a new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**:1745-1749.
- [10] Kan C, Cai W, Li C, et al. Optical studies of polyvinylpyrrolidone reduction effect on free and complex metal ions[J]. *J Mater Res*, 2005, **20**(2):320-324.
- [11] Jiang P, Li S Y, Xie S S, et al. Machinable long PVP-stabilized silver nanowires[J]. *Chem Eur J*, 2004, **10**:4817-4821.
- [12] 吴泓橙,董守安,董颖男,等. 金纳米粒子的阳光光化学合成和晶种媒介生长[J]. 高等学校化学学报, 2007, **28**(1):10-15. (Wu H C, Dong S A, Dong Y N, et al. Photochemical synthesis and the seeding-mediated growth of gold nanoparticles under the sunlight radiation. *Chem J Chin Univ*, 2007, **28**(1):10-15)
- [13] 韦建军,李朝阳,唐永建,等. 自悬浮定向流法制备纳米铜微粒及其结构表征[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(4):359-362. (Wei J J, Li C Y, Tang Y J, et al. Preparation and structure of nanocopper particles by flow-levitation method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(4):359-362)
- [14] 梁海春,容敏智,章明秋,等. 微乳液法制备纳米银粒子的结构及其荧光现象研究[J]. 物理学报, 2002, **51**(1):49-54. (Liang H C, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Studies on silver nanoparticles synthesized by microemulsion and their fluorescence. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(1):49-54)
- [15] 王纯荣,方云,冯杰文. 以 SDS-PEG 团簇为软模板在温和条件下合成金纳米环[J]. 化学学报, 2007, **65**(12):1177-1180. (Wang C R, Fang Y, Feng J W. Synthesis of Au nanorings using SDS-PEG cluster as the soft template under mild conditions. *Acta Chim Sinica*, 2007, **65**(12):1177-1180)
- [16] Liu M, Guyot-Sionnest P. Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**:22192-22200.
- [17] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**:668-677.
- [18] 庄严,郑军伟,周全法. 金纳米粒子对染料分子光学性质的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, **36**(3):431-434. (Zhuang Y, Zheng J W, Zhou Q F. The influence of gold nanoparticles on the optical properties of dye molecules. *Rare Metal Mat Eng*, 2007, **36**(3):431-434)
- [19] Yang Y, Matsubara S, Nogami M, et al. One-dimensional self-assembly of gold nanoparticles for tunable surface plasmon resonance properties[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**:2821-2827.
- [20] 尹洪宗,陈明星,李文友,等. 金纳米粒子-胱氨酸三维网状结构的形成及其光谱特性研究[J]. 化学学报, 2006, **64**(7):617-622. (Yin H Z, Chen L X, Li W Y, et al. Preparation and spectrometric characteristics of three dimension net structure made of gold nanoparticle and cystine. *Acta Chim Sinica*, 2006, **64**(7):617-622)
- [21] Rashid M H, Bhattacharjee R R, Mandal T K. Organic ligand-mediated synthesis of shape-tunable gold nanoparticles: an application of

- their thin film as refractive index sensors[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**:9684-9693.
- [22] Xu X, Stevens M, Cortie M B. In situ precipitation of gold nanoparticles onto glass for potential architectural applications[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**:2259-2266.
- [23] Liu Z, Wang H, Li H. Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(15):1823-1825.
- [24] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing[J]. *Nano Lett*, 2002, **2**(2):165-168.
- [25] 朱键,王永昌. 金纳米颗粒的紫外、蓝紫光波段光致荧光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(2):235-238. (Zhu J, Wang Y C. Ultraviolet and blue-violet photoluminescence of gold nanoparticles. *Spectrosc Spect Anal*, 2005, **25**(2):235-238)
- [26] 王宇光,杜凯,张林,等. 水溶性金单层包覆团簇的制备与光学性能分析[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(8):1383-1386. (Wang Y G, Du K, Zhang L, et al. Preparation and photic properties of water-soluble Au monolayer protected clusters. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(8):1383-1386)
- [27] Apell P, Monreal R, Lundqvist S. Photoluminescence of noble metals[J]. *Phys Scr*, 1988, **38**:174-179.
- [28] Mohamed M B, Volkov V, Link S, et al. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **317**:517-523.
- [29] Boyd G T, Yu Z H, Shen Y R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces[J]. *Phys Rev B*, 1986, **33**(12):7923-7936.
- [30] Zhu G, Gavrilenko V I, Noginov M A. Emission of Au nanoparticles with and without rhodamine 6G dye[J]. *J Chem Phys*, 2007, **127**:104503.
- [31] Wilcoxon J P, Martin J E, Parsapour F, et al. Photoluminescence from nanosize gold clusters[J]. *J Chem Phys*, 1998, **108**(21):9137-9143.

## In-situ growth of gold nanostructure on glass substrates by light irradiation and their spectral properties

GUO Bin<sup>1,2</sup>, TANG Yong-jian<sup>2</sup>, LUO Jiang-shan<sup>2</sup>, CHENG Jian-ping<sup>1</sup>

(1. *Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*

2. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** Substrates with gold nanoparticles aggregates adsorbed on their surfaces were prepared after irradiation of silanized glass substrates attached with gold seeds smaller than 10 nm by a fluorescent lamp, with poly (vinylpyrrolidone) as reductant and H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> as precursor. The substrates were characterized by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, absorption and fluorescence spectroscopy. The results showed that the multi-crystalline gold nanoparticles which finally grew up to 140 nm after 20-hour irradiation took on irregular shape, and some of them stacked to form bilayer structure. A new broad band appeared in the absorption spectra of the substrates due to the interparticle dipole-dipole coupling of surface plasmon resonance response of the gold particles, which redshifted within 600~800 nm as the particles grew up, indicating the intensification of the coupling. The substrates had an emission band centered at 405 nm in their fluorescence spectra under excitation at 223 nm, which was ascribed to radioactive recombination of the excited surface electrons with cavities in the gold particles. The fluorescence intensity shrunk as the average size of the gold particles increased.

**Key words:** light irradiation; in-situ growth; gold nanoparticle; glass substrate; surface plasmon resonance; dipole-dipole coupling