

硅油两步脱水法可控制备纳米二氧化钛透镜

范 闻, 武利民

(复旦大学 材料科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要: 利用纳米粒子由下而上的组装来制备具有亚波长特征结构的新材料已成为操控并利用光的重要手段。本研究报道了一种新的纳米组装技术——即硅油两步脱水法, 该方法利用油水界面的流变性和限制效应, 实现了可批量、高重复性地将 15 nm 的二氧化钛(TiO_2)纳米粒子组装成具有高折射率、高透明度的光学材料, 并对其组装过程及机理进行了详细的分析。此外, 该方法还可实现 TiO_2 纳米粒子与其他纳米材料, 如金(Au)纳米粒子、Au 纳米棒、Au 纳米立方块或氧化石墨烯之间均匀的复合, 制备出 TiO_2/Au 或 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料。其中, TiO_2 纳米粒子的复合可使 Au 纳米粒子、Au 纳米棒或 Au 纳米立方块的表面等离子体吸收峰产生显著的红移, 表明该组装法为未来制备功能性复合光电器件提供了有效的途径。

关 键 词: 二氧化钛; 纳米粒子; 自组装; 纳米光学; 复合

中图分类号: TQ12 文献标识码: A

Controllable Preparation of Nano- TiO_2 Lens by Silicon Oil Two-step Dehydration Method

FAN Wen, WU Li-Min

(Department of Materials Science and State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Bottom-up assembly of nanoparticles into new materials with sub-wavelength features has become an important means to manipulate and utilize light. Here, we report a novel nano-assembly technology, named silicon oil two-step dehydration method. This method utilizes the rheological and confinement effects of the oil-water interface and enables the assembly of 15 nm titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles into macroscopic hemispherical optical lenses with high refractive index and high transparency. The TiO_2 lens can be large-scale produced with this method. Moreover, the assembly process and mechanism are analyzed in details. In addition, this method can also achieve uniform composites of TiO_2 nanoparticles with other nanomaterials, such as gold (Au) nanoparticles, Au nanorods, Au nanocubes or graphene oxide, enabling the preparation of TiO_2/Au or TiO_2 /graphene oxide composite devices. Among them, after the recombination of TiO_2 nanoparticles, the surface plasmon absorption peak of Au nanoparticles, Au nanorods or Au nanocubes have a significant red shift, indicating that this assembly method provides an effective way for the preparation of functional composite optoelectronic devices in the future.

Key words: titanium dioxide; nanoparticles; self-assembly; nano-optics; composition

常规的光学器件如透镜、光纤、光栅和反射镜等一般是由均匀的无机或有机材质组成的, 如硅酸

盐、石英、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯等, 这些光学器件通常遵守常规的几何光学定律。亚波长光

收稿日期: 2018-04-25; 收到修改稿日期: 2018-06-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0204600); 国家自然科学基金(51721002, 51673045)

National Key R&D Program of China (2017YFA0204600); National Natural Science Foundation of China (51721002, 51673045)

作者简介: 范 闻(1984-), 男, 博士. E-mail: 12110300010@fudan.edu.cn

通讯作者: 武利民, 教授. E-mail: lmw@fudan.edu.cn

学是在尺寸小于光波波长的结构下研究光的产生、控制及传播^[1]。巧妙地设计亚波长光学结构可以获得前所未有的物理性能以及传统光学器件无法实现的新功能,在许多领域都将具有重要的应用,如太阳能利用、光通讯、激光技术、显示技术、电磁波隐身、超分辨率光学显微成像以及光催化等^[2-9]。

目前,加工具有亚波长结构的光学器件的方法包括由上而下的微纳加工法和由下而上的纳米自组装法。通过微纳加工技术来制备亚波长结构材料(特别是可见光范围内的亚波长)仍存在许多问题,如需要专用设备、效率低、适用材料有限以及不易构建具有复杂空间结构的三维材料等^[10]。纳米粒子具有制备简便、成本较低、材料来源丰富以及可设计性好等优点。利用纳米粒子由下而上的组装来构筑具有亚波长特征结构的新材料已成为操控并利用光的重要手段^[11-12]。如利用高折射率的纳米粒子来组装光学器件可以赋予光学器件特殊的光学特性,如近场效应、亚波长局域效应和表面等离子体效应等,从而在纳米光学领域产生重要的应用^[13-18]。

本课题组前期采用一种纳米固流体法,将折射率为2.55的15 nm锐钛矿TiO₂纳米粒子组装成尺寸为数微米至十几微米的固体浸没透镜。在常规光学显微镜下实现了45 nm的超分辨率光学显微成像,大大突破了光学显微镜的极限分辨率200 nm^[6]。但该方法主要适用于制备尺寸小于20 μm的透镜,而难以制备更大尺寸的透镜。另外,在高折射率的TiO₂纳米材料中通常会存在大量的粒子间团聚,产生尺寸大于可见光波长的气泡等结构缺陷,造成强烈的散射损耗,从而给制备较大尺寸、高透明度的TiO₂光学器件带来挑战。

为此,本研究开发了一种新的纳米自组装法—硅油两步脱水法,将15 nm锐钛矿TiO₂纳米粒子组装成粒子间紧密堆积、尺寸为数毫米的半球形透镜。利用该方法,还可实现TiO₂纳米粒子与其他水溶性纳米材料的均匀复合,如Au纳米粒子、Au纳米棒、Au纳米立方块或氧化石墨烯等,制备出TiO₂/Au或TiO₂/氧化石墨烯复合器件。此外,研究还对TiO₂/Au复合器件的吸收光谱特性进行了表征。

1 实验方法

1.1 原料及其纯化

锐钛矿型的TiO₂纳米粒子水分散液(平均粒径:15 nm; δ 电位: +27 mV; 固含量: 15wt%)购于杭州万景新材料有限公司。为了除去TiO₂水分散液中可能存在的不可逆团聚体,水分散液使用前进行离心

分离并回收上清液:取35 mL 15 nm TiO₂水分散液装入50 mL离心管中,10℃下35000 g离心20 min (GL-21M 高速冷冻离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司),收集上清液(10.6wt%)备用。

表面氨基修饰的Au纳米粒子水分散液(5 nm, > 0.75 A₅₂₀ units/mL)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。Au纳米棒水分散液(长度: 82 nm; 直径: 23 nm, 浓度 0.1 mg/mL)购于南京东纳生物科技有限公司。Au纳米立方块水分散液(边长 30 nm, 浓度 0.1 mg/mL)为实验室自制。氧化石墨烯水分散液(片径 50~200 nm, 0.5 mg/mL)购于南京先丰纳米材料科技有限公司。粘度为50 mm²/s的硅油购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 硅油两步脱水法制备TiO₂透镜

采用硅油两步脱水法制备TiO₂透镜,步骤如下:(1)在一水平容器(如塑料培养皿)中盛满硅油,并置于无风烘箱中,再将一定体积(如0.5 mL)含有15 nm TiO₂纳米粒子的水分散液滴加到硅油中,并用烘箱在80℃加热12 h;(2)将培养皿中的硅油倒出,并将培养皿置于30℃室温下继续干燥1~2 d,即可制备出固态的TiO₂透镜。

1.3 TiO₂/Au 或 TiO₂/氧化石墨烯复合器件的制备

将4 mL TiO₂纳米粒子水分散液分别与1 mL 5 nm Au纳米粒子水分散液、1 mL Au纳米棒水分散液、1 mL Au纳米立方块水分散液或1 mL氧化石墨烯水分散液混合均匀后,通过上述硅油两步脱水法制备出TiO₂/Au或TiO₂/氧化石墨烯复合器件。

1.4 测试表征

样品喷金后,使用扫描电子显微镜(SEM, 型号XL30, Philips, Netherlands)观察TiO₂透镜中纳米粒子的堆积形貌。使用美国BioTek公司生产的Cytation3型多功能微孔板检测仪测量样品的吸收光谱。TiO₂/Au复合器件中,Au纳米粒子、Au纳米棒和Au纳米立方块的质量分数分别约为0.00137%、0.0236%和0.0236%。

2 结果与讨论

2.1 组装过程和机理分析

图1为硅油两步脱水法制备TiO₂透镜的示意图和相应的实物照片。由于硅油-水互不相溶,且水的密度略大于硅油的密度,TiO₂纳米粒子水分散液加入硅油中后,会在硅油/水界面张力的作用下悬浮成半球形液滴,如图1(a)和(b)所示。在自组装过程中,

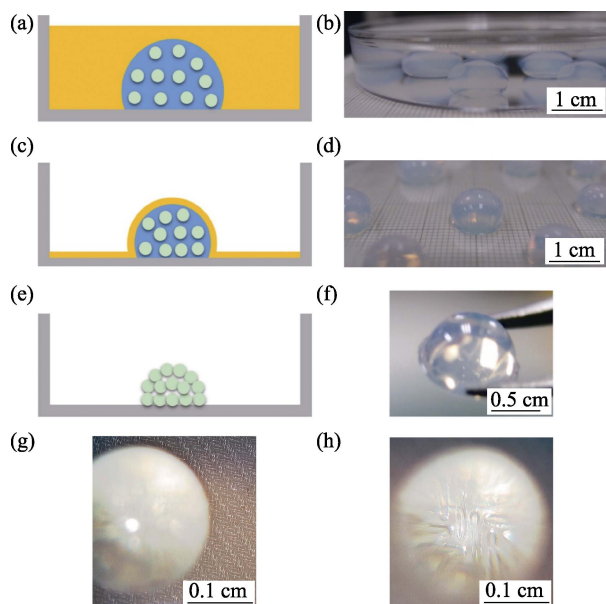


图 1 通过硅油两步脱水法将 15 nm TiO_2 纳米粒子组装成半球形透镜的示意图(a)、(c)、(e)和相应的实物照片(b)、(d)、(f), 光学显微镜对滤网布表面的成像图(g), 光学显微镜下 TiO_2 透镜聚焦放大的成像图(h)

Fig. 1 Schematic diagrams of the assembly of 15 nm TiO_2 nanoparticles into a hemispherical lens by silicone oil two-step dehydration method (a, c, e) and corresponding photographs (b, d, f), optical microscopy image focused on the surface of a filter cloth(g), and optical microscopy image focused on the magnified image produced by a TiO_2 lens (h)

主要利用硅油高沸点(不易挥发)和低表面张力的特性来实现 TiO_2 纳米粒子液滴的两步脱水: (1)在 80°C 脱水过程中, 半球形液滴在热硅油中会蒸发掉部分水分, 半球形液滴的体积不断缩小, 从而使得纳米粒子间的距离逐渐缩小。当纳米粒子间彼此靠近达到某一临界值时, 带正电荷的 TiO_2 纳米粒子间会产生强烈的静电排斥作用, 使得在有限的空间内纳米粒子间的相互位移受到很大的限制, 即产生阻塞相变^[19], 因而半球形液滴会发生从流体态到凝胶态的相转变。通过这一步骤, 可以将所需制备光学器件的大致形貌固定下来的。将培养皿中的硅油倒出后, 半球形液滴能保持类似于果冻的半固体形态, 如图 1(c)和(d)所示。(2)在 30°C 脱水过程中, 半球形液滴表面残留的薄层硅油可以起到保护层的作用, 使得纳米粒子间隙中的水分逐渐挥发, 最终在粒子间毛细管引力和范德华力的作用下形成紧密堆积的结构^[20], 如图 1(e)所示。透镜表面残留的硅油可进一步通过吸水纸或有机溶剂(如正己烷)漂洗来去除。所制备 TiO_2 透镜在可见光下具有高度透明性, 如图 1(f)所示。为了验证 TiO_2 透镜的成像性能, 将一个宽度为 2 mm 的透镜放置于尼龙滤网布表面, 图 1(g)为在配备 70 倍物镜的光学显微镜(Hirox 7700 数码显微镜)

下, 直接对透镜旁边滤网布表面的成像, 图 1(h)为通过 TiO_2 透镜进一步聚焦成像的效果, 可见该 TiO_2 透镜能将物体表面的细节放大 2.8 倍, 通过放大作用, 能够更清晰地看清物体表面的细节信息。

实验将 TiO_2 透镜从 2 m 的高度跌落到水泥地面上, 透镜仍能保持完整的形态而不碎裂, 表明其具有较好的机械强度。此外, 通过硅油两步脱水法还可利用不同形状的模具来制备特定宏观形貌的 TiO_2 透明光学器件。另外, 将 TiO_2 透镜在 150°C 的烘箱中加热 24 h 后发现透镜会变得微黄, 并且容易碎裂。这可能是由于 TiO_2 纳米粒子在较高温度下会完全脱去粒子表面的吸附水, 使得粒子间进一步收缩造成的。

图 2 为制备的 TiO_2 透镜中纳米粒子堆积形貌的 SEM 照片, 可见 TiO_2 纳米粒子堆积得十分致密, 没有形成孔洞及裂纹。正是 TiO_2 纳米粒子间紧密堆积的结构, 赋予了 TiO_2 透镜以高透明度和高机械强度。此外, 亚波长尺寸紧密堆积的结构也为 TiO_2 透镜在低损耗的光学传输等方面应用提供了良好的条件。在 TiO_2 微透镜用于超分辨率光学成像的研究中发现, 由 15 nm TiO_2 纳米粒子紧密堆积组装的微透镜的折射率约为 1.95^[6]。因此, 可以推断本研究制备的透镜的折射率也接近这一数值。通过调节实验参数, 如 TiO_2 纳米粒子水分散液的浓度、半球形液滴的体积、容器底面的亲疏水性等, 可以对透镜的尺寸、高宽比(透镜曲率)等形貌实现调控, 制备得到尺寸在数微米至厘米级的透镜, 如可以将 TiO_2 纳米粒子水分散液用喷头喷洒于硅油中, 这样数十微米的半球形液滴干燥后可制备成尺寸在数微米至十几微米的 TiO_2 透镜, 这些微透镜在超分辨率光学成像等领域具有潜在的应用。

2.2 TiO_2/Au 复合器件的制备

图 3 为 15 nm TiO_2 纳米粒子与 5 nm Au 纳米粒子混合所制备的复合透镜的照片。有趣的是, Au 纳

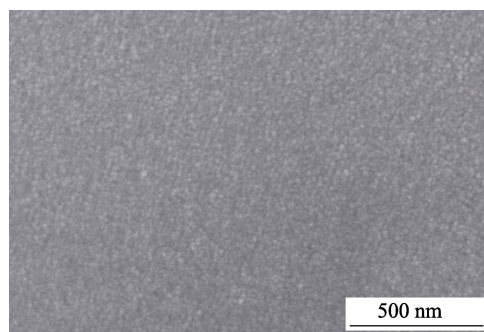


图 2 TiO_2 透镜中纳米粒子堆积形貌的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of the stacking morphology of nanoparticles in TiO_2 lens

米粒子的水分散液原本呈现红色(图 3(a)), Au 纳米粒子与 TiO_2 纳米粒子水分散液的混合液也呈现粉红色(图 3(b)), 但制备得到的完全干燥后的 TiO_2/Au 复合透镜却呈现出明亮的绿色(图 3(c)), 并且也具有较好的透明度(图 3(c)插图所示)。从透镜表面和断面均匀的颜色分布可以初步判断, TiO_2 纳米粒子与 Au 纳米粒子之间混合均匀。

图 4 为 5 nm Au 纳米粒子的水分散液、 TiO_2/Au 复合透镜和纯 TiO_2 透镜的吸收光谱图, 插图为 5 nm

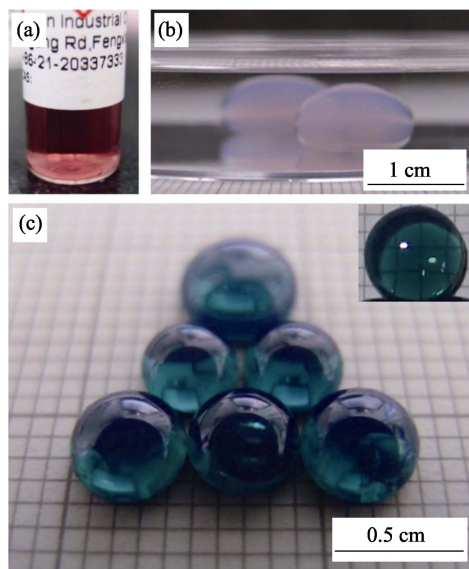


图 3 5 nm Au 纳米粒子的水分散液的照片(a), 5 nm Au 纳米粒子和 15 nm TiO_2 纳米粒子的混合液滴悬浮于硅油中的照片(b), 所制备的 TiO_2/Au 复合透镜的照片(c)

Fig. 3 Photograph of an aqueous dispersion of 5 nm Au nanoparticles (a), mixed droplets of 5 nm Au nanoparticles and 15 nm TiO_2 nanoparticles suspended in silicone oil (b), and assembled TiO_2/Au composite lenses (c)

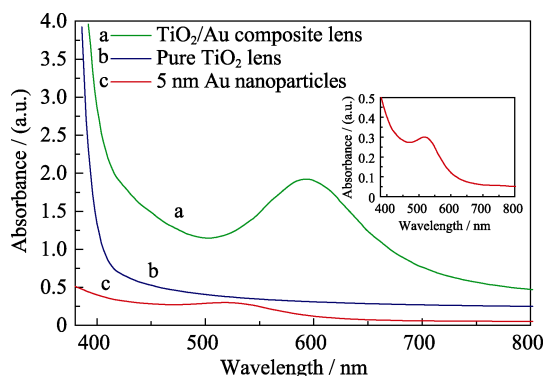


图 4 5 nm Au 纳米粒子的水分散液、纯 TiO_2 透镜和 TiO_2/Au 复合透镜的吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of an aqueous dispersion of 5 nm Au nanoparticles, a pure TiO_2 lens and a TiO_2/Au composite lens with inset showing the single absorption spectrum of an aqueous dispersion of 5 nm Au nanoparticles

Au 纳米粒子水分散液单独的吸收光谱图。由图 4 可见, 5 nm Au 纳米粒子水分散液的吸收峰在 520 nm, 纯 TiO_2 透镜在 450 nm 以上无吸收峰, 而 TiO_2/Au 复合透镜的吸收峰在 592 nm。

将 TiO_2/Au 复合透镜中 Au 纳米粒子的复合量提高或降低时, 复合透镜吸收峰的位置不变, 但吸收峰的强度会相应地增强或降低, 同时复合透镜的颜色会相应地变深或变浅。

通常, 在光照作用下, 贵金属纳米粒子表面的自由电子发生极化, 在纳米粒子内产生偶极子, 这些偶极子随着电磁场的变化而集体振荡, 从而在特定的波长下产生强烈的表面等离子体共振吸收, 其特点在于当金属材料中传导电子的整体振动频率与入射光子的频率相同时, 二者之间的相互作用使金属材料对特定能量的光子产生强吸收作用^[21]。小粒径的 Au 纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰主要位于短波长的蓝光和绿光谱区域, 而长波长的红光可以有效的透过。因此, 小粒径 Au 纳米粒子的分散液或干燥后的聚集体大多呈现红色。本实验结果表明, 在 TiO_2/Au 复合透镜中, TiO_2 纳米粒子作为背景电介质可使 Au 纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰发生显著的红移, 更深入的光学机理有待进一步的研究。

图 5 为长径比为 3.6 的 Au 纳米棒(图 5(a))和边长为 30 nm 的 Au 纳米立方块(图 5(c))的水分散液的吸收光谱图, 以及它们分别与 5 nm TiO_2 纳米粒子水分散液混合后制备的复合透镜的吸收光谱图(图 5(b)和(d), 插图为复合透镜的照片)。Au 纳米棒或 Au 纳米立方块的水分散液均为偏红的颜色, 复合 TiO_2 纳米粒子后, Au 纳米棒的吸收峰从 516 nm 红移至 540 nm, 复合透镜呈红色; 而 Au 纳米立方块的吸收峰从 537 nm 红移至 590 nm, 复合透镜呈蓝色。

含有贵金属纳米粒子的复合玻璃最早发现于 1600 年前的古罗马莱克格斯杯(Lycurgus cup)^[22-23]。目前, 这种复合玻璃由于其中贵金属纳米粒子的表面等离子体共振效应而使其具有超强的三阶非线性磁化系数和超快非线性响应性质, 被广泛地用于光子学领域的各个方面, 如光学数据存储、光波导、光学传感器和全光转换开关等^[24-25]。上述研究表明, 硅油两步脱水法提供了一种制备贵金属纳米粒子掺杂复合玻璃的有效途径, 并且 TiO_2 纳米粒子的复合可有效调控不同形貌的 Au 纳米材料表面等离子体特性。

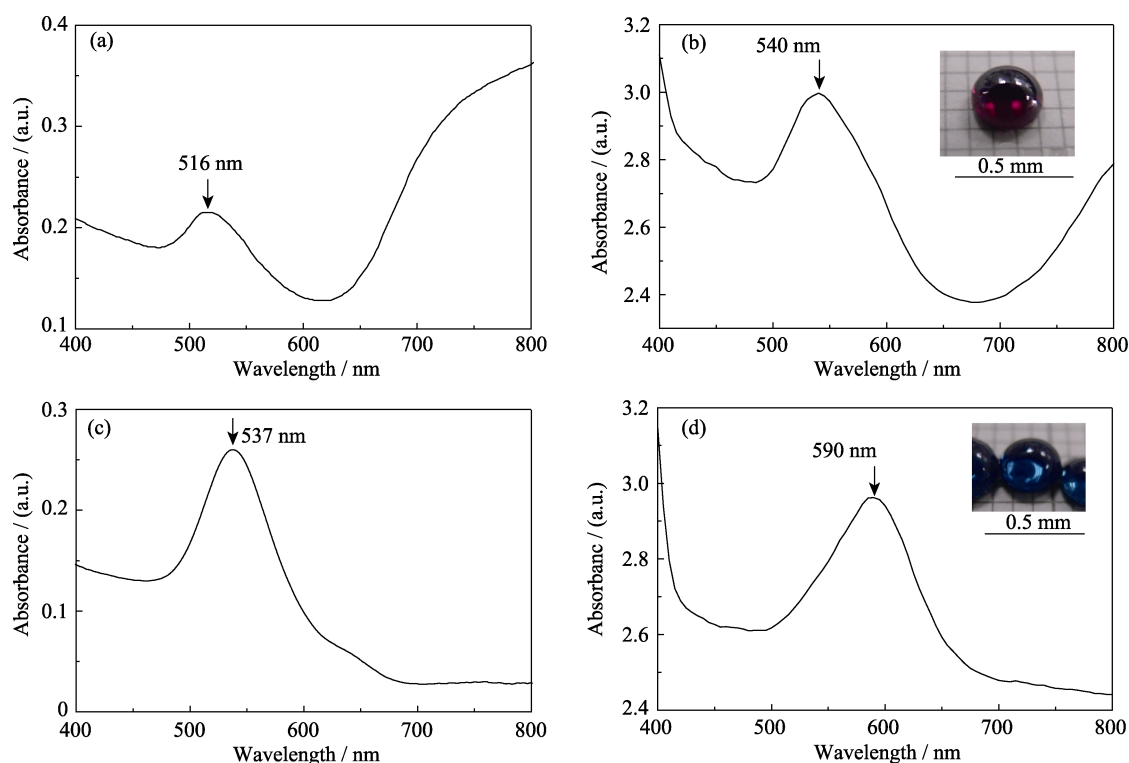


图 5 长径比为 3.6 的 Au 纳米棒的水分散液(a), TiO_2/Au 纳米棒复合透镜(b), 边长为 30 nm 的 Au 纳米立方块的水分散液(c)和 TiO_2/Au 纳米立方块复合透镜(d)的吸收光谱图

Fig. 5 Absorption spectra of (a) an aqueous dispersion of Au nanorods with an aspect ratio of 3.6, (b) a TiO_2/Au nanorods composite lens, (c) an aqueous dispersion of Au nanocubes with a side length of 30 nm, and (d) a TiO_2/Au nanocubes composite lens. Insets in (b, d) displaying photographs of the corresponding composite lenses, respectively

2.3 TiO_2 /氧化石墨烯复合器件的制备

图 6 为制备的 TiO_2 /氧化石墨烯复合器件的照片, 可见复合器件具有光滑的表面(图 6(a)), 且复合器件的断面照片显示 TiO_2 纳米粒子与氧化石墨烯混合得十分均匀且致密, 没有分层现象产生(图 6(b))。后续进一步通过加热还原, 有望获得 TiO_2 /石墨烯的复合材料。实验还制备了 TiO_2 纳米粒子均匀混合碳纳米管的复合器件, 表明该组装法具有较好的普适性。

此外, 通过硅油两步脱水法, 还可将其他带电荷的纳米粒子, 如二氧化硅(SiO_2)纳米粒子、二氧化锆(ZrO_2)纳米粒子或三氧化铝(Al_2O_3)纳米粒子组装成透明的光学器件, 并可通过两种或多种纳米材料间

的均匀混合来制备复合器件。

3 结论

研究开发了一种硅油两步脱水法, 将高折射率的 15 nm TiO_2 纳米粒子组装成尺寸为数微米至数毫米的半球形透镜。由于所用 TiO_2 纳米粒子的尺寸远小于可见光波长, 且组装后 TiO_2 纳米粒子在透镜中堆积得十分均匀且致密, 所以制备的 TiO_2 透镜在可见光下具有高度的透明性, 并且具有较好的机械强度。

利用该方法还可实现 TiO_2 纳米粒子与其他水溶性纳米材料(如 Au 纳米粒子、Au 纳米棒、Au 纳米立方块或氧化石墨烯等)之间均匀的混合, 制备 TiO_2/Au 或 TiO_2 /氧化石墨烯复合器件。 TiO_2 的引入可以使 Au 纳米材料的表面等离子体吸收峰发生显著的红移。

综上, 硅油两步脱水法具有操作简便、制备成本低和重复性好的优点, 并且不需要添加粘合剂和表面活性剂等, 避免了它们对所制备器件光电性能的影响。该方法制备的 TiO_2 透镜在光学成像和纳米光子学等方面具有潜在的应用。此外, 该方法提供了一种制备纳米复合材料的有效途径, 未来在制备

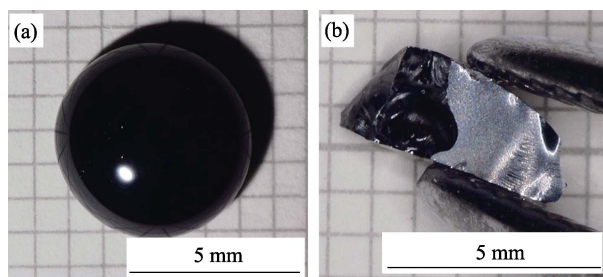


图 6 TiO_2 /氧化石墨烯复合器件(a)和复合器件断面(b)的照片
Fig. 6 Photographs of (a) a TiO_2 /graphene oxide composite device and (b) the cross-section of the composite device

功能性纳米光电器件等方面具有较好的应用价值。

参考文献:

- [1] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 2003, **424**(6950): 824–830.
- [2] KHORASANINEJAD M, CHEN W T, DEVLIN R C, *et al.* Metalenses at visible wavelengths: diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging. *Science*, 2016, **352**(6290): 1190–1194.
- [3] ZHANG N, HAN C, XU Y J, *et al.* Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. *Nature Photonics*, 2016, **10**(7): 473–482.
- [4] GONZÁLEZ-TUDELA A, HUNG C L, CHANG D E, *et al.* Subwavelength vacuum lattices and atom–atom interactions in two-dimensional photonic crystals. *Nature Photonics*, 2015, **9**(5): 320–325.
- [5] ROGER T, VEZZOLI S, BOLDUC E, *et al.* Coherent perfect absorption in deeply subwavelength films in the single-photon regime. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7031–1–5.
- [6] FAN W, YAN B, WANG Z, *et al.* Three-dimensional all-dielectric metamaterial solid immersion lens for subwavelength imaging at visible frequencies. *Science Advances*, 2016, **2**(8): e1600901–1–9.
- [7] NAQSHBANDI M, CANNING J, GIBSON B C, *et al.* Room temperature self-assembly of mixed nanoparticles into photonic structures. *Nature Communications*, 2012, **3**: 1188–1–7.
- [8] HUANG M C Y, ZHOU Y, CHANG-HASNAIN C J. A surface-emitting laser incorporating a high-index-contrast subwavelength grating. *Nature Photonics*, 2007, **1**(2): 119–122.
- [9] ZHOU L, TAN Y, WANG J, *et al.* 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination. *Nature Photonics*, 2016, **10**(6): 393–398.
- [10] GALISTEO-LÓPEZ J F, IBISATE M, SAPIENZA R, *et al.* Self-assembled photonic structures. *Advanced Materials*, 2011, **23**(1): 30–69.
- [11] VON FREYMAN G, KITAEV V, LOTSCH B V, *et al.* Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(7): 2528–2554.
- [12] XU L, MA W, WANG L, *et al.* Nanoparticle assemblies: dimensional transformation of nanomaterials and scalability. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(7): 3114–3126.
- [13] LIU Y, ZHANG X. Metamaterials: a new frontier of science and technology. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(5): 2494–2507.
- [14] SOUKOULIS C M, WEGENER M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials. *Nature Photonics*, 2011, **5**(9): 523–530.
- [15] CHOI M, LEE S H, KIM Y, *et al.* A terahertz metamaterial with unnaturally high refractive index. *Nature*, 2011, **470**(7334): 369–373.
- [16] KUZNETSOV A I, MIROSHNICHENKO A E, FU Y H, *et al.* Magnetic light. *Scientific Reports*, 2012, **2**: 492–1–6.
- [17] FU Y H, KUZNETSOV A I, MIROSHNICHENKO A E, *et al.* Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1527–1–6.
- [18] JAHANI S, JACOB Z. All-dielectric metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**(1): 23–26.
- [19] LIU A J, NAGEL S R. Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more. *Nature*, 1998, **396**(6706): 21–22.
- [20] FAN W, CHEN M, YANG S, *et al.* Centrifugation-assisted assembly of colloidal silica into crack-free and transferrable films with tunable crystalline structures. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12100–1–10.
- [21] YANG X, LIU H, LI L, *et al.* Review on influence factors of surface plasmon resonance for noble metal nanoparticles. *Journal of Functional Materials*, 2010, **2**(41): 341–349.
- [22] LEONHARDT U. Optical metamaterials: invisibility cup. *Nature Photonics*, 2007, **1**(4): 207–208.
- [23] FREESTONE I, MEEKS N, SAX M, *et al.* The Lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 2007, **40**(4): 270–277.
- [24] 邹志宇. 贵金属纳米粒子复合玻璃的制备及光电性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2009.
- [25] ZHANG N, HAN C, XU Y J, *et al.* Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. *Nature Photonics*, 2016, **10**(7): 473–482.