

玻璃基底上三角纳米银的原位生长与 光谱特性研究

易早^{1,2}, 牛高¹, 韩尚君¹, 李恺¹, 罗江山¹, 陈善俊¹, 易有根², 唐永建^{1,*}

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

2. 中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以经硅烷化后的玻璃片为基底, 吸附三角形银纳米种子, 采用柠檬酸钠为还原剂, 在室温下还原硝酸银, 制备出基底表面具有三角形银纳米粒子聚集结构的材料。应用透射电镜、扫描电镜、X射线衍射仪、吸收和荧光光谱对产物的结构和性质进行表征。结果表明:随着生长液体积的增加, 基片上三角形银纳米盘的平均粒径长大约为 300 nm, 且基底上出现了双层粒子堆叠; 基底上纳米粒子的吸收光谱中出现了由银粒子的表面等离子体激元偶极子耦合引发的强烈吸收峰, 耦合峰在 600~800 nm 波段内移动; 在 215 nm 紫外光的激发下, 基底上纳米粒子的荧光光谱在 400 nm 处出现发射峰, 荧光光谱的发光强度随着基底上粒子平均尺度增加而减弱。

关键词:三角形银纳米盘; 种子法; 玻璃基底; 表面等离子体共振; 荧光

中图分类号: TG146.32; TF123.73 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2010)11-1366-05

In-situ Growth of Triangular Silver Nanoplate Structure on Glass Substrates and Their Spectral Properties

YI Zao^{1,2}, NIU Gao¹, HAN Shang-jun¹, LI Kai¹, LUO Jiang-shan¹,
CHEN Shan-jun¹, YI You-gen², TANG Yong-jian^{1,*}

(1. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;

2. College of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Triangular silver nanoplates on the surface of glass substrate were synthesized by small triangular silver nanoplate seeds with the assistance of trisodium citrate dihydrate. The substrates were characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, absorption and fluorescence spectroscopy, respectively. The results show that the triangular silver nanoplate of the substrates finally grows up to 300 nm with the volume increasing of growth solution, and some of nanoparticles stack forms bilayer. A new broad band appears in the absorption spectra

收稿日期: 2009-10-13; 修回日期: 2009-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10804101); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB815102); 等离子体物理国防科技重点实验室基金资助项目(9140C6805020806)

作者简介: 易早(1984—), 男, 湖南长沙人, 硕士研究生, 从事金属纳米材料合成和性质研究

* 通信作者: 唐永建, 男, 研究员, 博士生导师, 从事 ICF 靶材料研究, Email: myyz1984@yahoo.cn

of the substrates due to the interparticle dipole-dipole coupling of surface plasmon resonance response of the triangular silver nanoplate particles, which red shifts in 600-800 nm as the particles grow up, indicating the intensification of the coupling. The substrates have an emission band centered at 400 nm in their fluorescence spectra under excitation at 215 nm, the fluorescence intensity shrunk as the average size of the triangular silver nanoplate particles increases.

Key words: triangular silver nanoplate; seed-mediated method; glass substrate; surface plasmon resonance; fluorescence

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^[1]。近期,Rajeev 等^[2]发现,表面具有椭球状铜纳米粒子微结构的铜靶,在 fs 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;Kulcsar 等^[3]在铝平面靶上制备出镍的一维纳米线阵列,发现这类表面具有纳米结构的靶在 ps 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。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。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。所以,制备出表面具有金属纳米结构的平面靶具有重要意义。

目前,在固体基底表面直接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^[4-6],需使用溅射设备、真空室或电化学仪器。本文借鉴文献^[7-8]的工作,采用三角形银纳米粒子为种子,在玻璃基底上制备银纳米结构。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器为 JEOL JEM-1230 透射电子显微镜;XD-98 型 X 射线衍射仪,UV-3802 型紫外-可见分光光度计;LeicaCambridgeS440 扫描电镜(SEM);LS55 荧光-磷光光谱仪。

试剂为硝酸银,柠檬酸钠,聚乙烯吡咯烷酮,双氧水,硼氢化钠,3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS),十二烷基磺酸钠。基底为普通玻璃载玻片(切成 4 cm×1 cm 的长方形待用)。

1.2 制备

三角形银种子的制备方法参考本实验室以

前的工作^[9]。

1) 基底处理

将玻璃基片依次用洗衣粉水、乙醇、丙酮超声清洗 30 min,经去离子水洗净后,N₂吹干,置于由质量分数为 98%的浓硫酸和 30%的双氧水以 7:3 的体积比配制而成的 Piranha 洗液中,于 85 °C 煮沸 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、去离子水充分冲洗(超声 30 s),热风吹干。将经过硅烷化的基片浸在三角形银溶胶中约 2 h,取出,充分水洗后吹干。

2) 基片上原位生长三角形银纳米结构

反应过程中生长溶液的浓度配制如下:0.01 mol/L AgNO₃ 为 50 mL,1.5 mmol/L 柠檬酸钠溶液为 50 mL,0.01 mol/L 十二烷基磺酸钠为 5 mL 和 300 mL 去离子水。将上述生长溶液分为 3 份:1) 体积为 40 mL;2) 体积为 80 mL;3) 体积为 120 mL。之后,将吸附有种子的玻璃基片浸没于上述 3 种体积不同的溶液中,静止、避光反应 24 h。生长结束后取出,用去离子水充分洗净,干燥,放入真空室保存。

1.3 样品表征

用紫外-可见分光光度计测定样品的紫外吸收光谱;用透射电子显微镜、扫描电镜表征其形貌;用 X 射线衍射仪测试样品的物相;用 LS55 荧光-磷光光谱仪测量样品的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 示出银种子透射图和吸附有种子的玻璃基片浸入 3 种生长液后的扫描图。通过双还原法获得的银三角形边长的平均长度为(35±8) nm(图 1a)。图 1a 中的插图显示了部分纳

米盘的堆积,其厚度约为5.3 nm。图 1b 所示为在第 1 种溶液里反应后得到的产物的形貌,纳米盘的边长增加到 200~240 nm,且能看到一部分小的球状粒子。当生长液体积增加时,基片上的银纳米盘变得非常紧密,其平均边长达到 300 nm,且可看到一些形貌不规则粒子覆盖在第 1 层上(图 1c)。从图 1d 可看出,有更多的形貌不规则纳米粒子覆盖在第 1 层上,且这些粒子排列得更加紧密。

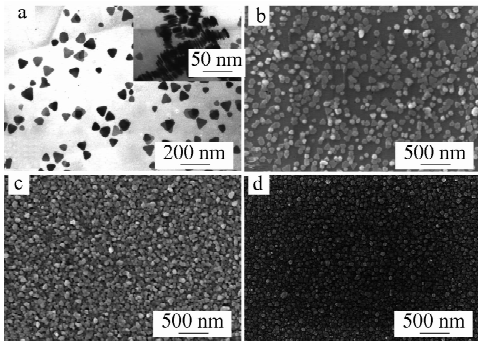


图 1 银种子透射图(a)和吸附有银种子的玻璃基片浸入 3 种生长液后的扫描图(b、c、d)

Fig. 1 TEM images of triangular Ag nanoplate seeds (a) and SEM images of products on substrates (b, c, d) after immersion with different volumes of solution for 24 h

b—40 mL; c—80 mL; d—120 mL

2.2 晶型分析

图 2 所示为:经原位生长后所得纳米粒子的 X 射线衍射(XRD)图谱。谱线 a~d 对应的产物分别是:a 为三角形银纳米盘种子;b 为在第 1 种溶液中生长 24 h 后的产物;c 为在第 2 种溶液中生长 24 h 后的产物;d 为在第 3 种溶液中生长 24 h 后的产物。纳米银在 2θ 为 38.00° 、 44.26° 、 64.40° 、 77.32° 处分别有 1 个明显的衍射峰。衍射峰位与 JCPDS 卡 04-0783 上的数据一致,分别对应于立方晶系银的 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 和 $\{311\}$ 晶面,说明产品为立方晶系纯相单质银。从图 2 还可看出, $\{111\}$ 与 $\{200\}$ 晶面的衍射强度比值远大于通常情况下的对应值(在衍射数据库中可查到该比值约为 4,而此处为 12)。强烈的 $\{111\}$ 衍射强度表明产物外表面具有高比例的 $\{111\}$ 晶面,因此倾向于以平行于衬底的方式排列,导致出现了相

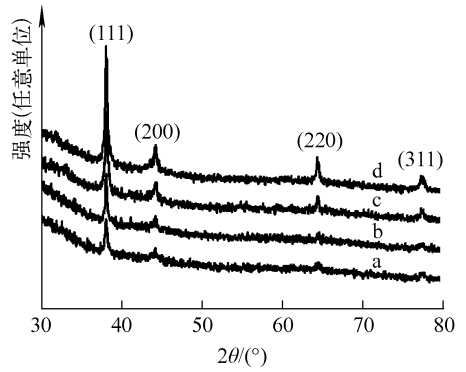


图 2 玻璃基底上银纳米粒子的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of silver nanoparticles on glass substrate

对于其它晶面大幅增强了的衍射强度。从产物的 XRD 分析可知,产物多为纳米盘,且底面为 $\{111\}$ 晶面。在样品中未观察到 Ag_2O 的衍射峰。4 条谱线的峰位和峰形基本一致,根据 Scherrer 公式,有:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

式中: D 为晶粒粒径; K 为 Scherrer 常数, $K = 0.89$; λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; β 为衍射线的半高宽,rad; θ 为布拉格衍射角,度。

由此式计算出样品的平均晶粒尺寸分别为 3.85 nm (a)、3.84 nm (b)、3.85 nm (c)、3.86 nm (d),3 种生长液中的产物的晶粒尺寸基本一致。该曲线衍射峰相当尖锐,表明产品结晶性能良好^[10]。

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

金属纳米粒子在紫外可见区有吸附带或吸附区,这是由价带电子与电磁场的相互作用产生的连续振动,即表面等离子体共振而产生的。这是小粒子尺寸效应的表现,吸收峰的位置和形状与粒子大小、形状和团聚状态有关^[11]。图 3 示出基片上的粒子经不同体积的反应液生长后的紫外吸收光谱图。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影响。图 3 中的 a 曲线揭示了银种子的 3 个峰:330 nm 处的弱峰;470 nm 处的肩峰;608 nm 处的强峰,它们依次来自于银纳米盘的面外偶极峰、面内四极峰、面内偶极峰^[12]。当反应溶液

的体积增加时,基片上纳米盘的面积增加,面外偶极峰从而红移。由于反应液体积的变化,紫外吸收峰双峰增强,且从 634 nm 移至 800 nm,这是由于随着反应液的增加,纳米盘面积增大,粒子间的间隙缩小,排布变得紧密,甚至出现了第 2 层粒子叠置生长于第 1 层之上的现象,从而形成了局域的高密度粒子聚集体,促进了粒子间的偶极子耦合不断加剧,这可从前述 SEM 照片中得到验证。

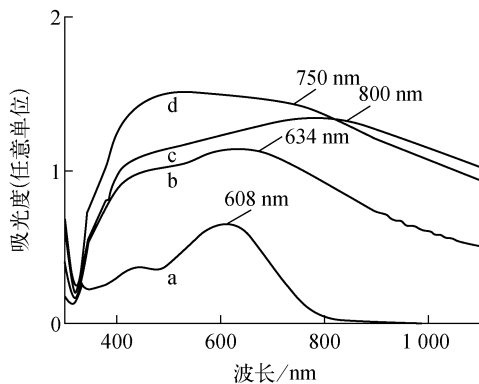


图 3 产物的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-V absorption spectra of products

2.4 光致发光光谱分析

图 4 为在 215 nm 激光激发下的荧光发射光谱图。3 种产物 b、c、d 的图谱中出现了 3 个发光峰,它们分别位于 350~400 nm、480~530 nm、720~780 nm 之间(图中接近 430 nm 和 645 nm 处的峰分别是激发光的 1/2 和 1/3 分频散射峰)。由图 3 的紫外-可见光谱图可知,体系在 330 nm 附近有一源于自由电子气集体激发产生的表面等离子激元振荡吸收峰。由于荧光测量使用远离该吸收峰的波长(215 nm)激发,因此,观察到的荧光不是由粒子表面等离子激元辐射弛豫所产生,而是由电子-空穴带间复合所致^[13]。215 nm 的激发光使纳米银粒子 d 或 sp 能带上的电子跃迁产生空穴,费米能级上的电子与该空穴的辐射复合发射荧光。从图 4 看,主要存在 3 种形式的带间复合,分别对应于谱图的 3 个发射峰。且粒子粒径越大,电子-空穴复合概率越高,则体系的荧光发射强度越强。纳米贵金属粒子的荧光现象与粒子的粒径密切相关,粒子粒径较小(<5 nm),入射光可与粒子的表面等离子激元发

生有效耦合而发射较强的荧光。尺寸较大的粒子,其表面结构发生变化,使上述耦合效率降低而不发射荧光^[14]。b~d 3 种产物对应的图谱反映出处于激发态的纳米银粒子非辐射弛豫所造成的粒子能量损失不同,而能量损失的机制取决于粒子的表面环境。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。随着生长液体积增加,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,发光峰因此逐渐减弱。

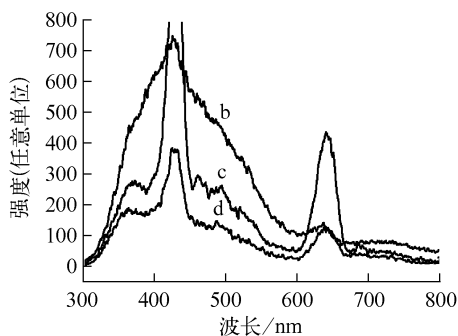


图 4 荧光发射光谱图

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of products

3 结论

通过柠檬酸钠还原银离子,以硅烷化后吸附三角形纳米银种子的玻璃片为基底,在室温下制备出表面具有三角形银纳米粒子聚集结构的基底。随着生长液体积的增加,将吸附在基片上平均长度为(35±8) nm 的银三角形种子还原长大为平均粒径约为 200 nm,且出现双层粒子堆叠。通过改变生长液体积,基片上纳米粒子的耦合峰在 600~800 nm 波段内移动。在 215 nm 紫外光的激发下,由于银粒子表面激发电子与空穴的复合辐射相互作用,基底上纳米粒子的荧光光谱上在 400 nm 处出现发射峰,基底上纳米粒子的荧光光谱的发光强度随着基底上粒子平均尺度增加而减弱。

参考文献:

- [1] 韦建军. 自旋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.
- [2] 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): 115002-115006.
- [3] KULCSAR G, ALMAWLAWI D, BUDINK 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): 5 149-5 152.
- [4] 贾嘉. 溅射法制备纳米薄膜材料及进展[J]. *半导体技术*, 2004, 29(7): 70273.
- JIA Jia. Sputtering technology of nano thin films [J]. *Semiconductor Technology*, 2004, 29(7): 70273(in Chinese).
- [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] LIU Guangqiang, CAI Weiping, LIANG Changhao. Trapeziform Ag nanosheet arrays induced by electrochemical deposition on Au-coated substrate [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(8): 2 748-2 752.
- [7] KADIR A, JOSEPH R L, CHRIS D G. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: Application to metal-enhanced fluorescence [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(13): 6 247-6 251.
- [8] JIA Huiying, ZENG Jianbo, AN Jing, et al. Preparation of triangular and hexagonal silver nanoplates on the surface of quartz substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5 004-5 009.
- [9] 郭斌, 唐永建, 罗江山, 等. 双还原剂法制备的三角形银纳米盘的吸收和发射光谱研究 [J]. *贵金属*, 2008, 29(2): 5-10.
- GUO Bin, TANG Yongjian, LUO Jiangshan, et al. Study on absorption and emission spectroscopy of triangular silver nanoplates prepared by dual-reduction method [J]. *Precious Metals*, 2008, 29(2): 5-10(in Chinese).
- [10] 易早, 唐永建, 易有根, 等. 中空 Ag 纳米球壳的制备及性能表征 [J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(9): 1 354-1 359.
- YI Zao, TANG Yongjian, YI Yougen, et al. Preparation of hollow silver microspheres and their characterization [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, 21(9): 1 354-1 359(in Chinese).
- [11] SUN Yugang, XIA Younan. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(6): 3 892-3 901.
- [12] 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(3): 668-677.
- [13] 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(6): 517-523.
- [14] WILCOXON J P, MARTIN J E, PARSAPOUR F, et al. Photoluminescence from nanosize gold clusters [J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(17): 9 137-9 143.