

帽状铝纳米粒子的制备及表面等离子共振特性

张华利¹ 肖桂娜¹ 满石清^{*,1,2} 刘应亮² 孟建新²

(¹暨南大学物理系, ²暨南大学纳米化学研究所, 广州 510632)

关键词: SiO₂ 微球; 帽状铝纳米粒子; 表面等离子共振

中图分类号: O614.3; O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)02-0361-04

Synthesis and Surface Plasmonic Resonance of Aluminium Nanocaps

ZHANG Hua-Li¹ XIAO Gui-Na¹ MAN Shi-Qing^{*,1,2} LIU Ying-Liang² MENG Jian-Xin²

(¹Department of Physics, ²Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: The aluminium encapsulated silica composite nanoparticles were fabricated by physical metal vacuum evaporation method. The composite particles were characterized and investigated by scanning electron microscopy (SEM) and UV-Visible absorption spectroscopy. SEM showed that the composite particles were incompletely encapsulated and cap-shaped; UV-Visible absorption spectroscopy showed that their plasmonic absorption peaks could be moved in a long wavelength from visible to near-infrared while the diameter of the silica core and the thickness of the cap-shaped shell varied. The tunable resonance of aluminium nanocaps could rival with the counterpart of some noble metals such as gold and silver.

Key words: SiO₂ micro spheres; aluminium nanocaps; surface plasmon resonance

金属纳米材料具有许多独特的物理和化学性质,其中一个重要的光学性质就是表面等离子共振,然而在大多数情况下,金属纳米粒子表面等离子共振所产生的吸收峰被限制在相对狭小的范围内,很难进行调谐。近年来,以电介质为核金属为壳的核壳结构复合纳米材料成功地解决了这一问题,通过设计和剪裁内核的直径与外壳层厚度的比值,可以实现光学性质可调的特性^[1-5]。此类复合材料可被广泛应用于光催化、传感器、光信息存储、生物光子学、生物医学等领域^[6-11]。美国莱斯大学及德州的研究人员利用这类核壳结构纳米材料成功地实现了对体外乳腺癌肿瘤的杀灭实验^[12]。在这种类型的材料中,对称性降低的即不完全包裹的纳米粒子如杯状^[13]、帽状^[13,14]、半球壳状^[15]、月牙状^[16]等核壳结构复合粒子由

于其自身特殊的几何结构而对光的响应更为敏感, Halas 研究小组^[13]采用湿化学还原方法结合纳米尺度的掩膜技术制备出了金壳层的杯状及帽状纳米复合粒子,通过对其光学性能的详细研究发现,在一定偏振条件下,其表面等离子共振所产生的消光系数对光的入射角度有很强的依赖关系。金、银等纳米粒子具有良好的化学稳定性、特殊的光学效应和生物相容性,目前核壳结构纳米材料的研究主要集中在这类贵金属材料范围内,但贵金属材料其昂贵的价格在一定程度上限制了商业化的推广,因此探索与研究普通有色金属如铜、铝、镍等的核壳结构复合纳米粒子的光学性质显得更具现实意义。

本工作采用金属真空热蒸发镀膜的方法在 SiO₂ 纳米微球上沉积铝膜,制备了帽状 SiO₂/Al 核壳结

收稿日期:2006-10-08。收修改稿日期:2006-12-08。

国家自然科学基金(No.60477015),广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)及广东省科技计划项目(No.2004B33101002)资助。

*通讯联系人。E-mail: tsqman@jnu.edu.cn

第一作者:张华利,男,24岁,硕士研究生;研究方向:金属纳米材料。

构复合纳米粒子,采用 TEM、SEM、UV-Vis 吸收光谱等测试手段对其结构形貌以及等离子共振吸收特性进行了表征和研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,汕头市光华化学厂;无水乙醇(EtOH),分析纯,广州化学试剂厂;氨水(25%水溶液),分析纯,广州化学试剂厂;双氧水,分析纯,广州化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,广州化学试剂厂;所用铝源为电极用高纯铝丝;所用的水均为通过 Millipore 系统制得的高纯水,其电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 样品的制备

SiO_2 纳米粒子的制备采用 Stöber 方法^[17]:20 mL 水与 50 mL 无水乙醇为溶剂在磁力搅拌作用下与 5 mL 正硅酸乙酯混合均匀,然后逐滴加入一定量的氨水,反应开始几分钟后,溶液中逐渐出现乳白色,表明 SiO_2 纳米粒子开始形成, SiO_2 纳米粒子的大小可通过反应物的用量来控制。持续搅拌 12 h 后,将混合液离心洗涤 4~5 次充分去除剩余反应物,最后将 SiO_2 纳米粒子分散在 50 mL 无水乙醇中备用。

SiO_2 微球自组装膜的制备:将载玻片放入体积比为 7:3 的浓硫酸和双氧水的混合液中浸泡 3 h 提高其亲水性,再先后用高纯水和无水乙醇超声清洗,然后放入干燥箱 120°C 烘烤 2 h。将 SiO_2 溶胶稀释到一定浓度,把载玻片垂直浸入 SiO_2 溶胶中,以适当的速度缓慢提拉,为避免载玻片上 SiO_2 微球的大面积重叠,再用高纯水轻轻冲洗其表面。

帽状结构 SiO_2/Al 复合粒子的制备:把附有 SiO_2 纳米微球的玻片放入 OMEI 型有机/金属热蒸发真空镀膜机内的基片架上,将高纯铝丝(事先经过处理除去氧化层)放入蒸发用的钨舟内,薄膜厚度检测设备(INFICON XTM/2 Deposition Monitor)进行在线膜厚检测,真空度抽到 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时开始镀膜,镀膜速率控制在 $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。

1.3 样品表征

将 SiO_2 溶胶用乙醇稀释并超声后,滴于覆有碳膜的铜网上,用 PHILIPS TECNAI-10 型透射电镜观测其形貌;用 BT-2003 型激光粒度分布仪检测其粒度分布情况;用 JSM-6330F 型热场发射扫描电镜观测铝包裹 SiO_2 复合纳米粒子的结构和形貌;样品从镀膜机取出后,为防止表层进一步氧化,用 UV1800

型紫外可见吸收光谱仪立即进行 UV-Vis 吸收光谱测试。

2 结果与讨论

图 1 为用 Stöber 方法制备的 SiO_2 纳米微球的透射电镜照片, SiO_2 单分散性良好,粒径分布范围较窄,不均匀度小于 10%,表面较平整光滑,平均粒径约为 200 nm,与激光粒度分布仪检测到的粒度分布情况基本一致。

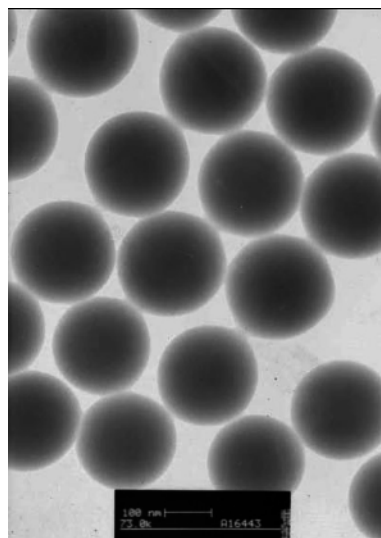
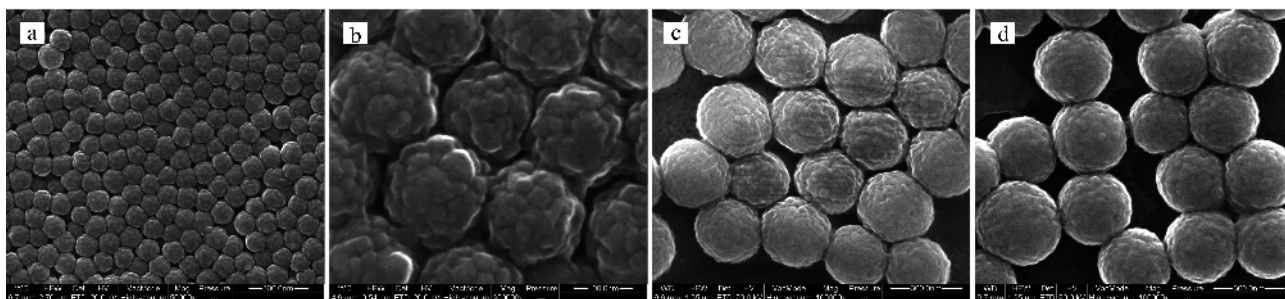


图 1 裸 SiO_2 纳米微球的透射电镜照片,平均粒径约为 200 nm

Fig.1 TEM photograph of bare SiO_2 micro spheres with mean diameter of about 200 nm

图 2 为载玻片上 SiO_2/Al 复合纳米粒子的扫描电镜照片。图 2(a)、(b)分别为粒径 200 nm,壳层厚度 30 nm 的复合粒子的低倍及高倍电镜照片,从(a)中可看到复合粒子表面整体较为平整,近似呈密排结构,沉积在二氧化硅微球上的铝膜形成统一取向的半球壳阵列结构。从放大的电镜照片(b)中也可以清楚地看到二氧化硅表面的铝壳较粗糙,有一些十几个纳米大小的岛状结构存在。

图 2(c)、(d)均为粒径 300 nm,铝壳层厚度约 20 nm 的复合粒子电镜照片,照片中显示形成的复合粒子呈不完全包裹的帽状结构,(d)为从一定的倾斜角度拍摄的照片,光滑的二氧化硅微球与较为粗糙的铝壳区别明显,在没有二氧化硅微球的空白区域形成了一些铝的平面膜。此外在一些二氧化硅微球重叠的区域,由于彼此之间的掩膜作用,形成的复合粒子出现各种形状和取向,这些情况极有可能会影响其表面等离子共振特性。



(a)~(b): Nearly close packed SiO_2/Al composite particles with 200 nm core diameter and 30 nm shell thickness on glass slide with lower and higher magnification, respectively

(c)~(d): SiO_2/Al composite particles with core diameter of 300 nm and shell thickness of 20 nm. There are some gaps between the composite particles, among which the planar films could be seen. The distinct difference between rough shell and bare core could also be seen from a small inclination in micrograph (d)

图 2 SiO_2/Al 帽状纳米复合粒子的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of SiO_2/Al cap-shaped composite particles

图 3 是不同壳层厚度的帽状 SiO_2/Al 复合纳米粒子的吸收光谱图。图 3(a)为粒径约为 200 nm 的 SiO_2 微球形成的复合粒子的吸收光谱图, 其中在 550 nm 到 800 nm 之间出现的等离子共振吸收峰主要是由于铝壳层的四极子共振引起的^[13]。随着壳层

厚度的减小,共振吸收峰的位置发生明显的红移,壳层厚度为 40、30、20、12 nm 的复合粒子的吸收峰分别位于 590、640、710、740 nm。图 3(b)是粒径为 300 nm 的 SiO_2 微球沉积不同厚度的铝壳层时的吸收光谱图,在可见光与近红外光区出现 2 个强弱不同的吸收峰,可能分别是由金属壳层的四极子共振和偶极子共振所引起^[18],随着铝壳厚度的减小,2 个吸收峰均有不同程度的红移现象。在可见光区,壳层厚度为 30、20、12 nm 的复合粒子的吸收峰分别出现在 470、500、560 nm。近红外区的吸收峰呈现更为明显的移动趋势,其中壳层厚度为 30 nm 的复合粒子吸收峰位于 1025 nm,由于仪器检测范围的限制,无法得到其它 2 个吸收峰的确切位置。

核壳结构复合纳米粒子的光学性质随着壳层厚度的变化而变化,是由于金属中电子运动的自由程受到壳层厚度的限制所导致的^[19]。根据 Mie 散射理论的计算,在 SiO_2 微球粒径一定的情况下,金属壳层的厚度越薄,其等离子共振吸收峰红移量越大^[20]。在实验中发现,当铝壳层厚度在 10 nm 以下时,其等离子共振特性很难观察到,可能复合材料表面一定厚度的铝壳层被氧化。

对于 200 nm 的 SiO_2 微球形成的复合粒子,我们得到的吸收曲线与 Liu 等^[21]模拟计算得到的曲线基本吻合,只有在 900~1100 nm 波段范围与模拟结果存在一些偏差,这可能是由于理论模型与制备的复合粒子的实际形貌不尽相同的缘故。纳米 SiO_2 微球粒径存在一定的分布范围,彼此之间不可避免地存在一些缺陷、裂缝,甚至较大的空白区域,在这些存在缺陷的地方镀膜的时候会形成一些铝的平面膜,如图 2(c)、(d)中的电镜照片所示,也可能对铝纳

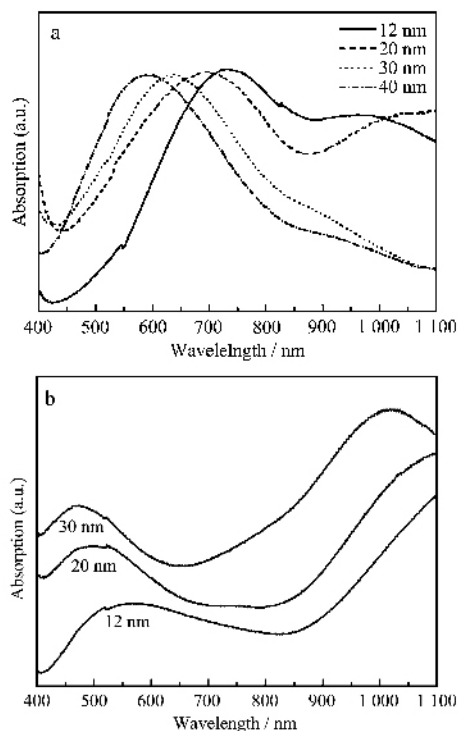


图 3 不同壳层厚度的复合粒子的吸收光谱图,其中模板 SiO_2 微球的粒径为(a)200 nm (b) 300 nm

Fig.3 Absorption spectra of aluminium nanocaps (a) with the same SiO_2 template diameter of 200 nm but different shell thickness varying from 12 nm to 40 nm; (b) with the same SiO_2 template diameter of 300 nm but different shell thickness varying from 12 nm to 30 nm

米复合粒子的吸收光谱产生一定影响。

图4是粒径不同的 SiO_2 微球,沉积30 nm厚度的铝壳层时的吸收光谱。粒径为100 nm和200 nm SiO_2 微球形成的复合粒子,吸收峰分别位于550和640 nm;250 nm内核粒径的复合粒子分别在730和960 nm出现2个强度基本相等的吸收峰;300 nm内核粒径的复合粒子产生2个强度不等的吸收峰,分别位于470和1025 nm。在金属壳层厚度一定的情况下,复合粒子的吸收光谱对电介质核粒径大小的响应表现得更为敏感,随着微球粒径的增大,表面等离子共振峰发生从可见到近红外方向的移动。

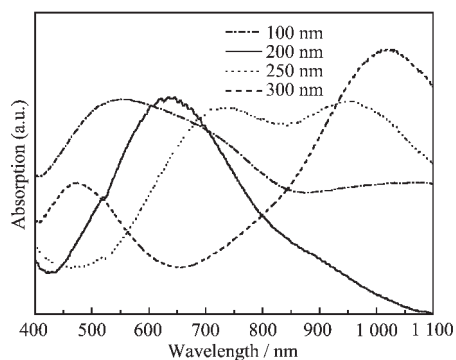


图4 不同 SiO_2 微球粒径的复合粒子的吸收光谱图,其中铝壳层厚度均为30 nm

Fig.4 Absorption spectra of aluminium nanocaps with the same shell thickness of 30 nm but different silica diameter varying from 100 to 300 nm

3 结 论

以 SiO_2 纳米微球为模板,采用物理蒸发镀膜的方法,制备了金属铝包裹 SiO_2 的帽状复合纳米粒子,并研究了其表面等离子共振特性。 SiO_2/Al 复合纳米粒子的等离子共振峰随内核微球粒径及金属铝壳厚度的不同而在可见近红外光区发生移动,帽状铝纳米粒子这种可调谐的等离子共振特性可与金、银等贵金属的核壳结构复合粒子相媲美,将会在生物医学及光电子器件等方面有广泛应用。

参考文献:

- [1] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**288**:243~247
- [2] Oldenburg S J, Westcott S L, Averitt R D, et al. *J. Chem. Phys.*, **1999**,**111**:4729~4735
- [3] Jang Z J, Liu C Y. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:12411~1735
- [4] HU Yong-Hong(胡永红), RONG Jian-Hua(容建华), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21** (11):1672~1676
- [5] HU Yong-Hong(胡永红), RONG Jian-Hua(容建华), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2005**,**63**(24):2189~2193
- [6] Oldenburg S J, Jackson J B, Westcott S L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**:2897~2899
- [7] Gittins D I, Susha A S, Wannemacher R. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**:508~512
- [8] Caruso F, Spasova M, Salgueiro-Macera V. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:1090~1094
- [9] Graf C, Van Blaaderen A. *Langmuir*, **2002**,**18**:524~534
- [10] Mayer A B R, Grebner W, Wannemacher R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:7278~7285
- [11] Weissleder R. *Nature Biotechnol.*, **2001**,**19**:316~317
- [12] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, et al. *PNAS*, **2003**, **100**(23):13549~13554
- [13] Charnay C, Lee A, Man S Q, et al. *Phys. Chem. B*, **2003**,**107**: 7327~7333
- [14] Liu J, Maarouf A I, Wiecek L, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**: 1276~1281
- [15] Love J C, Gates B D, Wolfe D B, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**: 891~894
- [16] Lu Y, Liu G L, Mehia Y X, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:119~124
- [17] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, **26**:62~69
- [18] Wang H, Glenn P G, Felicia T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:11083~11087
- [19] Graf C, Van Blaaderen A. *Langmuir*, **2002**,**18**:524~534
- [20] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**288**:243~247
- [21] Liu J, Cankurtaran B, McCredie G, et al. *Nanotechnology*, **2005**,**16**:3023~3028