

帽状锑纳米粒子的制备及表面等离子共振特性的研究

满石清^{*,1,2} 雷新宪¹ 肖桂娜¹

(¹暨南大学物理系,²暨南大学纳米化学研究所,广州 510632)

摘要:采用热蒸发法在 SiO₂ 自组装单层膜上制备了帽状锑纳米粒子,通过扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射仪(XRD)和紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计对帽状复合纳米粒子的表面形貌、结构以及表面等离子共振特性进行了研究和表征。结果表明,制备的复合纳米粒子呈帽状,表面等离子共振峰具有明显的可调谐性,当二氧化硅粒径增大或锑帽层厚度增加时,等离子共振吸收峰位置红移。

关键词:帽状锑纳米粒子;复合纳米粒子;表面等离子共振

中图分类号:O614.123;O613.72 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2008)07-1128-04

Synthesis and Surface Plasmonic Resonance of Stibium Nanocaps

MAN Shi-Qing^{*,1,2} LEI Xin-Xian¹ XIAO Gui-Na¹

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

Abstract: Cap-shaped Sb nanoparticles were prepared by evaporating Sb on the self-assembled monolayer arrays of SiO₂ nanoparticles. The surface morphologies, structure and surface plasmonic resonance of composite nanoparticles were characterized using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis-NIR spectroscopy. The results show that the composite nanoparticles are cap-shaped and the plasmonic absorption peaks are moved to near-infrared region with increasing SiO₂ diameter and Sb cap thickness.

Key words: cap-shaped Sb nanoparticles; composite nanoparticles; surface plasmonic resonance

金属纳米粒子具有独特的化学、热学、光学和电磁学性质,在许多领域有着广阔的应用前景。由于在表面增强拉曼光谱(SERS)中的重要应用,金属纳米粒子的表面等离子共振特性倍受人们的关注。金属纳米粒子的表面等离子共振特性强烈依赖于纳米粒子的结构,金属纳米球、纳米壳、纳米棒以及纳米帽等各种结构的复合纳米粒子被广泛研究^[1]。人们在对核壳结构纳米粒子的光学性质研究中发现通过对纳米粒子核壳比例的剪裁,其光学性质在较大范围内具有可调性^[2]。核壳结构复合纳米材料在癌症治疗、生物检测等方面已经显示了明显优越性和潜在的重要应用价值。Hisch 等^[3,4]利用核壳结构纳米材料

成功进行了体外乳腺肿瘤细胞的杀灭实验和血样的快速分析;Aslan 等^[5]采用左旋糖苷包覆金纳米颗粒和硼酸保护的银纳米颗粒作为葡萄糖的传感平台,为糖尿病血糖检测提供了新的方法。金属帽状复合纳米粒子是一种对称性降低的核壳结构,其对光的响应更为敏感。目前对帽状复合纳米材料的研究主要集中在金、银等贵金属范围内^[6],但贵金属价格昂贵,在一定程度上限制了它的应用。因此探索一种价格便宜、光学可调谐性好、性质稳定的金属帽状复合纳米材料具有重要的现实意义。

本工作以自组装二氧化硅单层膜为模板,采用热蒸发镀膜技术在模板上沉积锑膜,制备帽状 SiO₂/

收稿日期:2008-03-14。收修改稿日期:2008-05-01。

国家自然科学基金(No.60477015)广东省自然科学基金(No.06025180),广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)和广州市科技计划项目(No.2007Z3-D2051)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:tsqman@jnu.edu.cn

第一作者:满石清,男,43岁,博士,教授;研究方向:纳米材料。

Sb 复合纳米粒子。通过 TEM、SEM 和 AFM 对其表面形貌进行了表征,用 XRD、UV-Vis-NIR 分光光度计分别研究锑纳米帽的结构和光学特性。

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,天津市化学试剂一厂;氨水(NH_4OH),25%的水溶液,广州化学试剂厂;双氧水(H_2O_2),30%的水溶液,广州化学试剂厂;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,广州化学试剂厂;锑(Sb),高纯试剂,汕头市光华化学厂;高纯水,实验室 Millipore 系统自制,其电阻率为 $18.20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 样品的制备

SiO_2 纳米粒子的制备采用 Stöber 方法^[7]:将 40 mL 无水乙醇与 4 mL 氨水在磁力搅拌下混合均匀,逐滴加入 1.7 mL TEOS,反应数分钟后,溶液呈现乳白色,表明 SiO_2 纳米粒子正在生成。持续搅拌 12 h 后,将混合液放入高速离心机内离心,除去剩余反应物,并用无水乙醇冲洗,超声分散,重复 4~5 次,最后将其分散在一定量的 EtOH 储存备用。实验过程通过控制反应物配比调整 SiO_2 纳米粒子粒径的大小。

SiO_2 纳米粒子自组装膜的制备^[8]:将 $2 \times 2 \text{ cm}$ 的石英片放入体积比 7:3 的浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 的混合液中浸泡 3 h,提高石英片的亲水性,再依次浸入盛有超纯水和无水乙醇的烧杯中,超声清洗 30 min,再将石英片移入干燥箱中,在 100°C 下干燥 3 h 后备用。将 1~2 滴 10wt% 的 SiO_2 溶胶滴在干净的普通载玻片上,等溶胶在玻片上分散成膜后,再将其慢慢浸入盛有超纯水的烧杯中,在水的表面形成一层 SiO_2 膜,将备用的石英片放入水中轻轻提拉,将膜转移到石英片上,风干后备用。

帽状 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的制备:将附有 SiO_2 自组装膜的石英片固定在 OMEI 型有机/金属热蒸发镀膜机内,再将放有高纯 Sb 颗粒的钨舟固定在蒸发镀膜机的支架上,然后抽真空,当真空度达到 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时,开始蒸发镀膜,调节电流的大小,使热蒸发速率稳定在 $0.01 \sim 0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,打开样品台挡板,旋转样品台,膜厚由薄膜厚度检测设备在线监测。

1.3 仪器与表征

采用 PHILIPS TECNAI 10 型透射电镜表征 SiO_2 纳米粒子的粒径分布和单分散性情况;用

PHILIPS XL-30ESEM 型扫描电镜表征 SiO_2 自组装膜的表面形貌,加速电压为 20 kV;帽状 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的表面形貌通过 Autoprobe CP 型原子力显微镜进行表征;用 MSAL XD-2 型 X 射线衍射仪分析锑纳米帽的结构,工作电压 40 kV,电流 20 mA,辐射源为铜靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;用美国 Varian 公司的 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测试锑纳米帽的光学特性。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 Stöber 方法制备的 SiO_2 纳米粒子的透射电镜照片,由图可知, SiO_2 纳米粒子呈规则球形,而且单分散性较好,表面光滑,粒径分布范围窄,不均匀度小于 6%,其平均粒径为 220 nm。

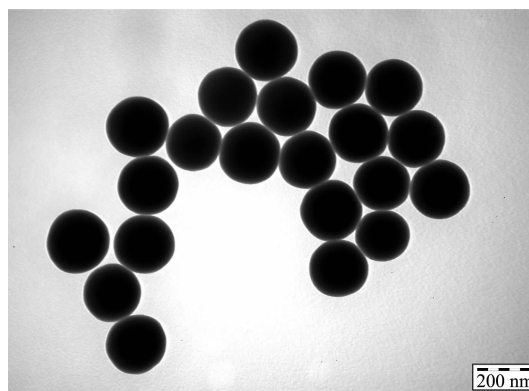


图 1 SiO_2 纳米粒子的透射电镜照片

Fig.1 TEM photograph of SiO_2 nanoparticles with average diameter of 220 nm

图 2 为附着在石英片上的 SiO_2 自组装单层膜的扫描电镜照片, SiO_2 纳米粒子粒径约为 220 nm。由图可见, SiO_2 纳米粒子呈紧密的单层排列,局部不

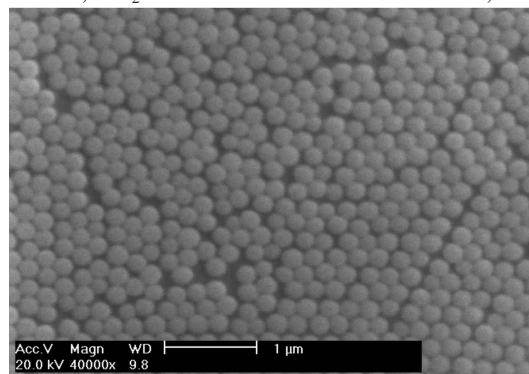
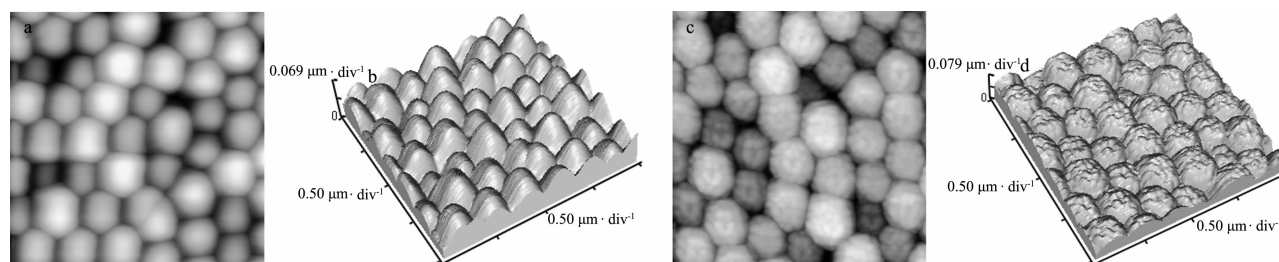


图 2 SiO_2 纳米粒子自组装膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photograph of a self-assembled array of SiO_2 nanoparticles

均匀,主要是由于 SiO_2 纳米粒子的粒径存在着一定的分布范围。

图 3(a)、(b)为 SiO_2 自组装单层膜的原子力显微镜二维和三维照片。由(a)、(b)可见, SiO_2 纳米粒子表面光滑,呈紧密的单层排列,与图 2 的分析结果相一致。图 3(c)、(d)为帽状 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的原子力显微镜二维和三维照片。图 3(c)、(d)可以看出,在



(a) 2D height image of SiO_2 nanoparticles; (b) 3D height image of SiO_2 nanoparticles;
(c) 2D height image of SiO_2/Sb composite nanoparticles; (d) 3D height image of SiO_2/Sb composite nanoparticles

图 3 SiO_2 纳米粒子和 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的原子力显微镜照片

Fig.3 AFM images of SiO_2 nanoparticles and SiO_2/Sb composite nanoparticles

图 3 SiO_2 纳米粒子和 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的原子力显微镜照片:(a) SiO_2 纳米粒子的二维高分辨图像;(b) SiO_2 纳米粒子的三维高分辨图像;(c) SiO_2/Sb 复合纳米粒子的二维高分辨图像;(d) SiO_2/Sb 复合纳米粒子的三维高分辨图像。

2.2 结构分析

图 4 为 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的 XRD 图,图中 2θ 为 25° 、 29° 、 40.8° 处的衍射峰分别归属于锑(101)、(012)、(104)晶面的特征衍射,表明 SiO_2/Sb 复合纳米粒子中锑以晶态形式存在,锑的存在形式可能对表面等离子共振特性有一定的影响。其中 XRD 图中 25° 附近宽的凸起部分,由 SiO_2 自组装单层膜衍射引起的。

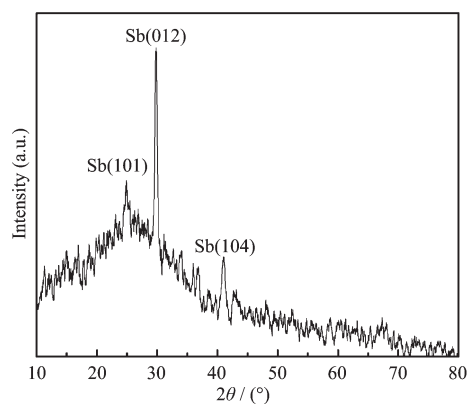


图 4 帽状 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of SiO_2/Sb composite nanoparticles

SiO_2 自组装单层膜上沉积 40 nm 锑膜后,表面基本平整,形成不完全包裹的帽状结构。将(c)、(d)与(a)、(b)对照,可清楚地看到 SiO_2 表面的锑纳米帽较为粗糙,其粗糙程度与沉积速率有关^[9]。帽层厚度可由(b)、(d)对照求得,约为 40 nm,与薄膜厚度检测设备在线监测的结果相一致。

2.3 吸收光谱

图 5 为帽层 30 nm 不同内核粒径的 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图。内核粒径为 220 nm 时,形成的帽状复合粒子吸收峰位于 423 nm,内核粒径为 300 nm 时,帽状复合纳米粒子的吸收峰有 2 个,而且强度不等,分别位于 319 nm 和 543 nm。内核粒径为 500 nm 时,帽状复合纳米粒子的吸收峰位于 760 nm。由此表明,在壳层厚度一定的条件下,内核粒径的大小对 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的光学特性影响显著,内核粒径增大表面等离子共振吸收峰位置红移,这主要是由于较大

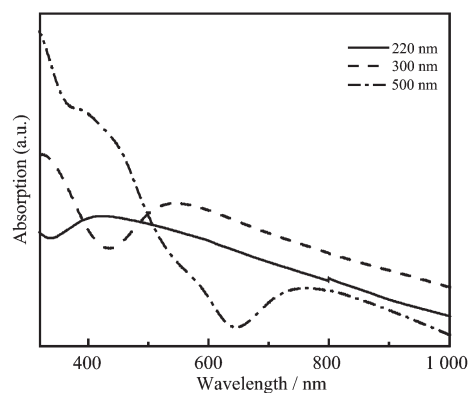


图 5 帽层 30 nm 不同内核粒径的 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis-NIR absorption spectra of antimony nanocaps with different sizes of silica diameter and the same cap thickness of 30 nm

粒子的电磁延迟效应引起的^[10-12]。

图 6 是不同帽层 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图,其中模板 SiO_2 纳米粒子粒径约为 300 nm。由图可见,等离子共振吸收峰的强度随帽层厚度的增加逐渐增强,当帽层厚度为 40 和 30 nm 时,出现 2 个吸收峰,其峰值分别位于 331、553 和 326、542 nm,这是由于锑壳层的四极子共振和偶极子共振引起的^[13]。当帽层厚度为 20、15、10 nm 时,出现一个吸收峰,峰值分别位于 473、442、435 nm,这主要是由于锑壳层的四极子共振引起的^[1]。当帽层厚度在 10 nm 以下时,等离子共振吸收峰难以观测到,可能是帽层一定厚度的锑被氧化。锑帽层厚度增加,等离子共振吸收峰位置红移,当帽层厚度在 40 nm 以上时,等离子共振吸收峰位置不发生移动,可能是由于锑帽层厚度增大,复合纳米粒子的帽状结构逐渐变为平面结构引起的。

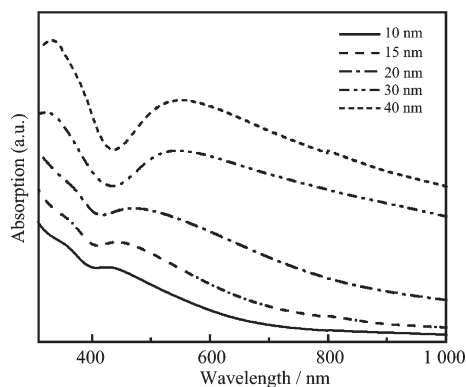


图 6 不同帽层 SiO_2/Sb 复合纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图,其中模板 SiO_2 纳米粒子粒径约为 300 nm

Fig.6 UV-Vis-NIR absorption spectra of antimony nanocaps with different cap thickness and the same SiO_2 diameter of 300 nm

3 结 论

采用化学合成和蒸发镀膜技术相结合的方法,制备了帽状 SiO_2/Sb 复合纳米粒子,研究了复合纳米粒子的结构、表面形貌和表面等离子共振特性。结果表明,帽状复合纳米粒子中锑以晶粒形式存在,其表面等离子共振峰特性具有明显的可调谐性,可以通过控制内核粒径和锑帽层厚度的相对比例调谐等离子共振峰位置。

参考文献:

- [1] Charnay C, Lee A, Man S Q, et al. *Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:7327~7333
- [2] Lius M, Liz-Marzán. *Langmuir*, **2006**,**22**:32~41
- [3] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, et al. *PNAS*, **2003**, **100**(23):13549~13554
- [4] Hirsch L R, Jackson J B, Lee A, et al. *J. Anal. Chem.*, **2003**, **75**:2377~2381
- [5] Aslan K, Zhang J, Lakowicz J R, et al. *J. Fluorescence*, **2004**, **14**:391~340
- [6] Xiao G N, Man S Q. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**447**:305~309
- [7] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, **26**:62~69
- [8] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. *Nano Lett.*, **2004**,**4**:423~426
- [9] Litorja M, Haynes A J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:6907~6915
- [10] Jain P K, Lee K S, El-Sayed I H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:7238~7248
- [11] Link S, El-Sayed M A. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**,**19**:409~453
- [12] Doremus R. *J. Chem. Phys.*, **1964**,**40**:2389~2396
- [13] Wang H, Glenn P G, Felicia T, et al. *J. Phys. Chem.*, **2005**, **109**:11083~11087