

Ag/SiO₂ 复合薄膜的紫外光还原制备及其光学性能

孙小飞 魏长平* 李启源 许 洁
(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 采用溶胶凝胶法(sol-gel)制备不同 Ag 掺杂量的 Ag/SiO₂ 复合薄膜,通过紫外辐射技术对薄膜进行了还原处理,采用 XRD、SEM、IR、UV-Vis、Raman 和荧光光谱(PL)等技术对薄膜样品结构进行了表征和光学性能测试。XRD 结果表明,复合薄膜样品中的 Ag 纳米粒子呈面心立方相,利用谢乐公式计算出金属银的平均晶粒尺寸约为 10.2 nm;SEM 结果显示,所得 Ag/SiO₂ 复合薄膜均匀性良好,薄膜中绝大部分纳米颗粒尺寸较小,薄膜约厚 1 μm;UV-Vis 结果表明,随着 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$ 的增加,Ag 纳米粒子在 420 nm 附近的表面等离子共振吸收峰逐渐增强,并伴有一定的红移;PL 谱表明,由于 Ag 纳米粒子的表面等离子共振,薄膜样品在 442 nm 处发出强光,并且随着 Ag 浓度增大,发光强度略有降低,出现蓝移;从 Raman 光谱可以看出由于 Ag 纳米颗粒表面局域电磁场增强造成的表面增强的拉曼散射(SERS)。

关键词: Ag/SiO₂; 复合薄膜; 紫外辐射; 光学性能

中图分类号: O614.122; O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1895-05

Ag/SiO₂ Composite Thin Films: Preparation by UV Radiation Deoxidation and Optical Properties

SUN Xiao-Fei WEI Chang-Ping* LI Qi-Yuan XU Jie

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022)

Abstract: Ag/SiO₂ composite thin films were prepared by sol-gel method and UV radiation deoxydation, and were characterized by XRD, SEM, IR, UV-Vis, PL and Raman spectroscopy. The results of XRD indicate that the sample exhibits a typical face-centered cubic(fcc) silver phase. The results of SEM show that the composite thin films are very homogeneous and the size of Ag and SiO₂ is small. The thickness of the films is about 1 μm. The results of the optical absorption spectra show that the intensity of the absorption peaks at 420 nm is increasing with the molar ratio of Ag/Si, and the absorption peaks have some red shift. The PL spectra show that the luminescent intensity at 442 nm is very strong and decreases a little with the increase of $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$. And some blue shift appears. The results of Raman spectra indicate that the surface enhanced Raman scattering(SERS) appears due to the enhancement of the surface region electromagnetic field of Ag nanoparticles.

Key words: Ag/SiO₂; composite thin films; UV radiation; optical properties

复合薄膜是一类具有广泛应用前景的薄膜材料,由于其具有许多独特的性能越来越受到人们的重视。通过复合赋予基体所不具备的性能,获得传统薄膜所没有的功能^[1-3]。对于金属纳米粒子而言,其基于表面等离子体共振(SPR)的光学性能是金属纳

米粒子应用于光学成像、光学传输、检测等方面的基础^[4-10]。银纳米材料在开发新型纳米材料、提供纳米传感器的基础构件和构造纳米电子器件的应用,分别依赖于银纳米材料独特的化学性能、光学性能和电学性能。曾有人^[11]把 Ag 离子注入到非晶 SiO₂ 中,

收稿日期:2008-07-08。收修改稿日期:2008-09-08。

吉林省教育厅项目(No.2005-10)资助。

*通讯联系人。E-mail: changpingwei@yahoo.com.cn

第一作者:孙小飞,男,27岁,博士研究生;研究方向:复合薄膜材料的制备及其光学性能。

研究了注入剂量不同的样品中形成的纳米颗粒的大小、形状、分布对共振吸收的峰形、峰位和峰强的影响;还有文献^[12]利用 Stöber reaction 法制备了 Ag/SiO₂ 纳米颗粒,对其在光开关和光探测等器件的制作进行了深入的理论分析和研究;也有人^[13]通过最优化参数来控制外层 SiO₂ 包层的厚度制备出了具有核壳结构的 SiO₂/Ag/SiO₂,发现具有核壳结构的 Ag/SiO₂ 在光学、电磁领域有很好的应用前景。

紫外辐射与较常用的还原剂制备金属纳米颗粒相比,紫外辐射具有效率高、条件缓和等优点,可以得到较小尺寸的贵金属纳米颗粒,在复合体系中可以得到均匀性很高的复合材料。本工作利用 sol-gel 法和旋涂技术,通过紫外辐射和热处理得到了不同 Ag 含量的高均匀性的 Ag/SiO₂ 纳米复合薄膜,采用 XRD、SEM、Raman 光谱和 UV-Vis 等技术对其进行表征,考察了条件对薄膜样品的光学性能的影响。

1 实验部分

将 10 mL 正硅酸乙酯(TEOS,AR)滴加到 10 mL 的无水乙醇(AR)中,用 5 mL 的注射器滴加入 5 mL 的蒸馏水,搅拌后,滴加 3 滴 HNO₃(5 mol·L⁻¹)做催化剂,磁力搅拌 60 min 得溶液 A。将适量无水乙醇和适量蒸馏水混合,加入一定质量的硝酸银(A.R.),滴加一定量的硝酸,搅拌至完全溶解,得溶液 B。将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中,随后滴加适量的聚乙二醇(PEG600),磁力搅拌 2 h,形成均匀清澈的无色透明溶胶,避光静置 2 h。溶胶中各物质的物质的量的比为 $n_{\text{TEOS}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{AgNO}_3} : n_{\text{HNO}_3} : n_{\text{PEG600}} = 1:6:4:x(0.01, 0.02, 0.05, 0.08):0.005:0.01$ 。利用旋涂技术在普通载玻璃片(25×25 mm)上制备了一定厚度的薄膜样品,随后将得到的薄膜样品放在紫外灯下照射 1 h,再在不同温度下热处理 1 h,得到不同掺杂量的 Ag/SiO₂($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)复合薄膜样品。

样品的 X 射线衍射分析(XRD)采用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪(Ragiku, Japan),Cu 靶,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA, $\lambda=0.15406$ nm,采用石墨单色器,阶宽 0.01°,扫描范围为 10°~70°,扫描速率(2 θ) 4°·min⁻¹,并用连续扫描方式收集数据,闪烁计数器记录 X-射线强度;采用扫描电子显微镜(JP Hitachi)观察材料的组织形貌,加速电压为 3.0 kV;采用 Cary-SE 型紫外-近红外光谱仪(AMRAY-1000B)进行复合体系的光吸收研究,光波范围为 300~800 nm,获得吸收参量;样品的拉曼光谱测量采用英国

Renishaw 公司生产的 RM-1000 激光共聚焦拉曼光谱仪(Confocal Raman Microspectroscopy)。所用的 Ar⁺ 激光功率为 20 mW,激发波长为 514.5 nm,扫描范围为 100~2 000 cm⁻¹;在 RF-5301PC 型荧光光度计(Shimadzu, Japan)上测定样品的光致发光谱,光源为 Xe 灯,狭缝宽度为 10 nm;紫外灯型号为 MXD02-Y30X1,功率为 30 W,波长为 365 nm。

2 结果与讨论

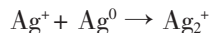
紫外光辐照刚涂的含 Ag⁺的薄膜时,其中的水被辐射激发产生各种初级自由基,如下式所示:



Ag⁺被生成的自由基还原:



Ag⁰迅速与 Ag⁺结合:



然后发生的是 Ag⁰、Ag⁺和 Ag₂⁺离子的聚集反应,形成团簇,团簇与团簇形成更大的团簇。这里反应比较复杂,离子忽略不记,总式可写为:



当聚集到一个较大的值才稳定下来,显示出金属特性。由于实验过程中,Ag⁺是分散在正硅酸乙酯中,并且利用 PEG600 做分散剂,所以紫外辐射的时间较长(1 h),最后得到的薄膜呈黄色,并且颜色分布非常均匀。

图 1(a)是经过紫外辐射 1 h 和 300 °C 热处理 1 h 的 Ag/SiO₂ 薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的 SEM(20 000×)图像,可以看出,sol-gel 法和旋涂技术制备的薄膜样品的均匀性非常好,绝大部分纳米颗粒的尺寸都在 10~20 nm 之间,有部分纳米粒子的尺寸在 50 nm 左右,有少量的颗粒尺寸达到了 100 nm 甚至 100 nm 以上。图 1(b)是 Ag/SiO₂ 薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的断面图像,从图中可以看出薄膜厚度大约是 1 μm。

图 2 为经过紫外辐射 1 h 和 300 °C 热处理 1 h 的薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的 X 射线衍射图。在 23.2°附近的宽峰,归属于非晶 SiO₂。从图 2 中可以看出,在 38.1°处的最强的衍射峰,与 X 射线标准图比较发现,归属于 Ag 的 (111) 晶面,在 44.4°、64.6°和 77.6°处呈现出的衍射峰,它们分别对应于金属银的(200)、(220)和(311)晶面。由此可以看出,Ag 纳米颗粒呈面心立方相,并且均匀地分散于非晶 SiO₂ 中。也就是说,由于紫外辐射的作用,使得分散于非

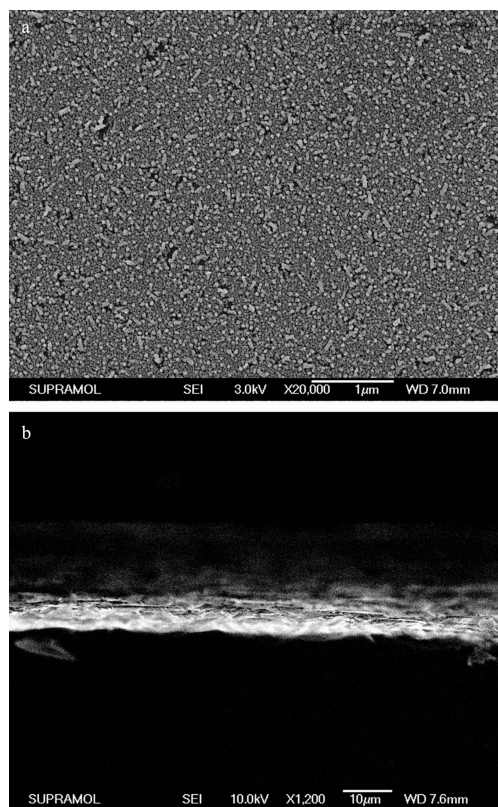


图 1 薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的 SEM(20 000 $\times$)图像(a) 断面 SEM 图像(b)

Fig.1 SEM images (a)20 000 $\times$ and (b)cross-section of sample($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)

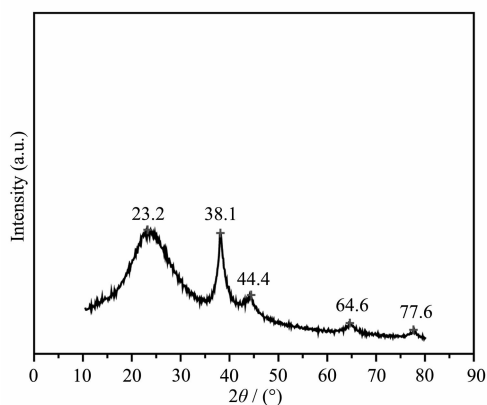


图 2 薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD of the sample($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)

晶 SiO₂ 中的 Ag 纳米颗粒结晶程度较好。根据谢乐公式计算出了制备的 Ag/SiO₂ 纳米复合薄膜样品中金属银的平均晶粒尺寸约为 10.2 nm, 如果扣除应力和衍射仪等因素, 实际纳米金属颗粒的晶粒尺寸应更大。

图 3 为 300 ℃热处理 1 h 得到的纯 SiO₂ 薄膜、未经处理的 Ag/SiO₂($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)薄膜样品和经过紫

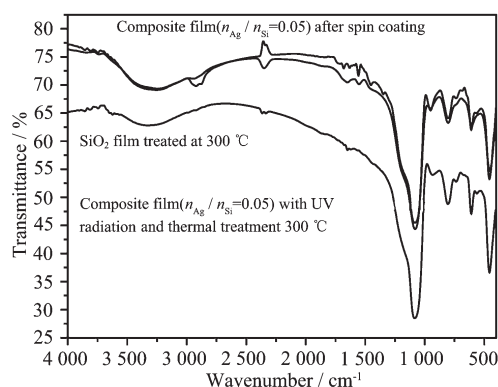


图 3 薄膜样品的 IR 谱图

Fig.3 IR spectra of the samples

外辐射 1 h 和 300 ℃热处理 1 h 的薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的红外光谱。从图中可以看出,纯 SiO₂ 薄膜和紫外辐射 1 h 和 300 ℃热处理 1 h 的薄膜样品的红外光谱基本相同,在 1 080 cm⁻¹ 附近一个极强的宽吸收峰对应 Si-O-Si 对称伸缩振动峰,在波数为 810 和 460 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于 Si-O-Si 键的弯曲振动;3 300 cm⁻¹ 附近的宽峰归属于吸附水分子和表面羟基的不对称伸缩振动吸收。未经处理的薄膜样品的红外谱图中多出 3 个峰,2 920 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于 C-H 的伸缩振动,1 365 和 1 465 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于 C-H 的面内弯曲振动。说明薄膜样品经过 300 ℃热处理 1 h 后,有机成分被去除,可以得到质量高的 Ag/SiO₂ 复合薄膜。

图 4 为经过紫外辐射 1 h 和 300 ℃热处理 1 h 得到的不同掺杂量的 Ag/SiO₂($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)纳米复合薄膜样品的紫外-可见吸收谱。图 4 中(a)为紫外辐射 1 h 后,再分别经过 200、300 和 400 ℃热处理得到的 Ag/SiO₂ 复合薄膜样品($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}=0.05$)的紫外-可见吸收谱。从图 4(a)可以看出,200 ℃热处理得到的薄膜样品的吸收峰最弱,300 ℃热处理得到的 Ag/SiO₂ 纳米复合薄膜样品在 420 nm 附近的吸收最强,相对于 200 ℃热处理得到的薄膜样品出现一定的红移,400 ℃热处理得到的 Ag/SiO₂ 纳米复合薄膜样品的吸收峰强度与 300 ℃热处理得到的薄膜样品相比有所降低,这是由于部分 Ag 纳米粒子被氧化。表明在空气气氛下 300 ℃的热处理温度为最佳温度。从图 4 中可以看出,随着 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$ 的增加,Ag 纳米粒子在 420 nm 附近的吸收逐渐增强,并且出现一定的红移,见图 4(b)。

由于金属纳米粒子的表面等离子体共振而使得此类复合材料在某一特定波长范围内存在着明显的

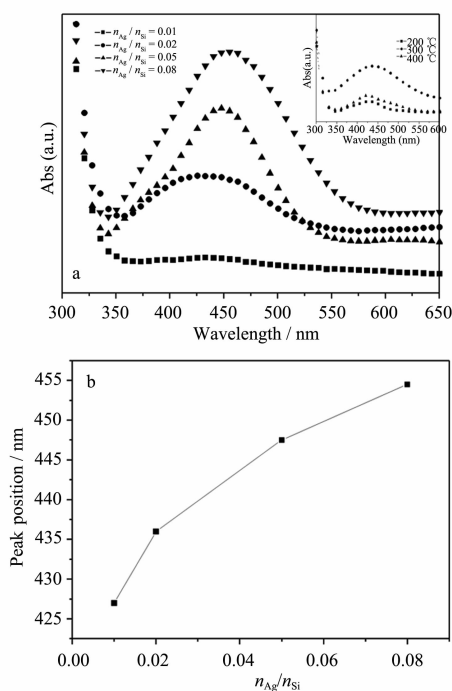


图 4 薄膜样品的 UV 谱图(a)和红移曲线(b)

Fig.4 UV spectra (a) and red shift curve (b) of the samples

光吸收。用 Mie 理论和 Maxwell-Gamett 有效介质理论能够较好地解释此现象, 吸收峰的位置由金属粒子的介电常数、基质的介电常数及金属粒子在基质中的体积分数所决定。基于 Mie 和 M-G 的有效介质理论的总吸收系数表达式^[14]为:

$$\alpha = \frac{18\pi f \varepsilon_d^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_{m2}}{(2\varepsilon_d + \varepsilon_{m1})^2 + \varepsilon_{m2}^2}$$

式中 α 为吸收系数, λ 为入射波长, f 为单位体积内金属粒子的数量, 即填充因子, ε_d 为介质的介电常数, ε_{m1} 和 ε_{m2} 分别为金属粒子介电常数的实部和虚部。根据 Mie 和 M-G 理论, 复合膜吸收峰的形状和位置由银粒子的介电常数和介质的介电常数所决定。Ag/SiO₂ 复合薄膜的吸收带红移的原因可归结为两点: 一是随着 n_{Ag}/n_{Si} 的增大, 薄膜的致密化, 基质介电常数的增加; 二是银粒子粒径的增大, Ag/Si 比越大, 银粒子越大。在 $n_{Ag}/n_{Si}=0.01, 0.02$ 时复合薄膜的吸收带明显宽化, 这主要是由于银粒子的粒径远小于银的平均电子自由程(27 nm), 此时应考虑纳米粒子的尺寸效应, 从而使吸收带展宽。在 $n_{Ag}/n_{Si}=0.08$ 时, 吸收带半高宽的增加主要是由银粒子的粒径增加引起的。

图 5 是 300 °C 热处理的纯 SiO₂ 薄膜、 n_{Ag}/n_{Si} 分别为 0.05 和 0.08 薄膜样品的 PL 谱, 在 320 nm 波

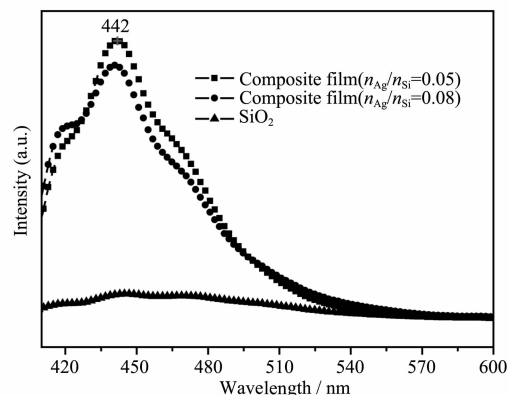
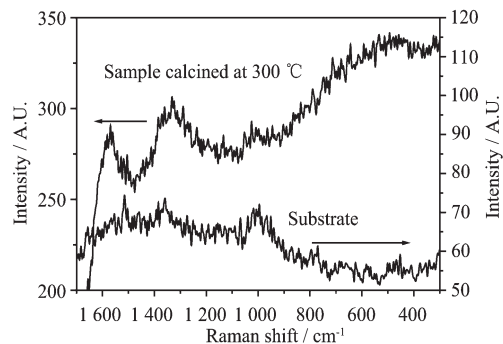


图 5 薄膜样品的 PL 谱

Fig.5 PL spectra of the samples

长的紫外光激发下, 复合薄膜样品在 442 nm 波长处发出很强的光, n_{Ag}/n_{Si} 为 0.05 的薄膜样品的发光强度是纯 SiO₂ 薄膜样品的 10 倍, 而 n_{Ag}/n_{Si} 为 0.08 的薄膜样品的发光强度相对于 n_{Ag}/n_{Si} 为 0.05 的薄膜样品的发光强度有所降低, 并且出现蓝移。在氧化物基质中均匀分散纳米尺寸的超细金属粒子, 粒子的稳定性增强且易控制, 其光学性质也会受到影响。由于 Ag 微小粒子的表面等离子体共振加强了离子周围的电磁场, 从而导致荧光增强。发光强度和能量与粒子的形状及尺寸等因素有关, 发光强度随着纳米银粒子平均直径的减小而增大, 表明银粒子的可见光发射与量子限域效应有关。当纳米银晶粒的粒度变大时, 量子限域效应明显减弱, 发光强度降低。

图 6 分别是衬底以及经过紫外辐射 1 h 和 300 °C 热处理 1 h 的薄膜样品 ($n_{Ag}/n_{Si}=0.05$) 的 Raman 光谱。其中左侧纵坐标显示的薄膜样品的 Raman 光谱强度, 右侧纵坐标显示的是衬底 Raman 光谱强度。图中显示, 衬底的 Raman 谱在 506, 1029, 1325 和 1579 cm⁻¹ 出现了 4 个谱峰, 其中 506, 1029 cm⁻¹

图 6 衬底和薄膜样品($n_{Ag}/n_{Si}=0.05$)的 Raman 光谱Fig.6 Raman spectra of the sample($n_{Ag}/n_{Si}=0.05$) and the substrate

个位置的谱峰属于 Si-O-Si 的伸缩振动特征峰。薄膜样品的 Raman 谱在 506, 1029, 1325 和 1579 cm⁻¹ 处对应的谱峰峰强很大, 是衬底峰强度的 5 倍左右, 这是由于 Ag 纳米颗粒均匀分布于 SiO₂ 中, 并且部分 Ag 纳米颗粒附着在 SiO₂ 表面, Ag 微小粒子的表面等离子体共振加强了离子周围的电磁场, 造成表面增强拉曼散射, 使得 Si-O-Si 的伸缩振动特征峰峰强增大。

3 结 论

通过紫外辐射和热处理得到不同 Ag 含量的高均匀性的 Ag/SiO₂ 复合薄膜, 薄膜组织中的大部分纳米颗粒尺寸较小。随着 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$ 的增加, Ag 纳米粒子在 420 nm 附近的吸收逐渐增强, 并出现一定的红移。由于 Ag 纳米粒子的表面等离子共振, 薄膜样品在 442 nm 处发出强光, 并随着 Ag 浓度增大, 发光强度略有降低, 出现蓝移。Raman 光谱表明, 由于 Ag 纳米颗粒表面局域电磁场增强造成的表面增强拉曼散射, 使样品峰强是衬底的 5 倍。

参考文献:

- [1] Chou K S, Lai Y S. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **83**:82~87
- [2] Kobayashi Y, Katakami H, Mine E, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **283**:392~395
- [3] Chou K S, Huang K C, Lee H H. *Nanotechnology*, **2005**, **16**: 779~785
- [4] GUO Li-Jun(郭立俊), XING Qian(邢 前), LIU Xiu-Lian(刘秀莲), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis(Guangpu-xue Yu Guangpu Fenxi)*, **2005**, **25**(5):726~729
- [5] Naseri N, Azimirad R, Akhavan O, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2007**, **40**:2089~2093
- [6] Li J, Kun Q, Jiang Z Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, **304**:1~5
- [7] Jeong H R, Dong S C, Bong G C, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **101**:486~491
- [8] Chou K S, Chen C C. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, **98**:208~213
- [9] Ferullo R M, Garda G R, Belelli P G, et al. *J. Mol. Struct. Theochem.*, **2006**, **769**:217~223
- [10] Xu B S, Niu M, Wei L Q. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, **188**:98~105
- [11] LIU Xiang-Fei(刘向绯), JIANG Chang-Zhong(蒋昌忠), REN Feng(任 峰), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(10):4633
- [12] Chen D, Li L L, Liu J S et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **308**:351~355
- [13] Zhu M W, Qian G D, Wang Z Y, et al. *Mate. Chem. Phys.*, **2006**, **100**:333~336
- [14] Born M, Wolf E. *Principles of Optics*, 6th Ed., Oxford: Pergamon Press, **1980**.633