

银纳米粒子自组织二维有序阵列^{*}

何声太¹⁾ 姚建年²⁾ 汪裕萍³⁾ 江 鹏¹⁾ 时东霞¹⁾ 解思深¹⁾ 庞世瑾¹⁾ 高鸿钧^{1)†}

¹⁾中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心,北京真空物理开放实验室,北京 100080)

²⁾中国科学院化学研究所分子科学中心,北京 100101)

³⁾北京大学电子显微镜实验室,北京 100871)

(2000 年 10 月 16 日收到,2000 年 11 月 8 日收到修改稿)

采用液-液二相转移方法合成出颗粒直径为 $(4.18 \pm 0.5) \text{ nm}$ 的银纳米粒子溶胶,并用紫外-可见光谱对所制得的银纳米粒子溶胶的单分散性和稳定性进行了研究.结果表明,所得到的溶胶相为稳定的、粒径分布窄的单分散体系.红外光谱的分析结果表明,稳定剂 1-壬基硫醇包缚在银纳米粒子表面,并且,通过自组织方法获得了二维有序的银纳米粒子阵列.

关键词:银纳米粒子,液-液二相转移方法,自组织,二维有序阵列

PACC:6164,8115L,8270

1 引 言

金属和半导体等纳米粒子由于小尺寸效应而具有不同于相应块体材料的新的电学、磁学、光学和催化性能而成为近年来人们研究的热点^[1-12].相对于半导体纳米粒子,金属纳米粒子中的电子密度相对较高,因此,基于纳米金属粒子的单电子二极管或三极管等元件比基于半导体的相应元件的尺寸更小;并且在金属中较大的电子密度能使这种单电子元件更容易克服温度的影响而实现室温下操作.通过一定的物理和化学方法,可以将这些纳米颗粒在二维或三维方向上进行有序排列,从而设计出新的电子和光电等器件.将纳米粒子在二维或三维进行有序排列的方法有自组织^[13]、LB 膜^[14]和电沉积^[15]等.在用自组织方法排列纳米粒子时,由于包裹在粒子表面的有机分子的空间位阻作用(排斥力),粒子之间以及粒子与基底之间的相互作用(吸引力),溶剂挥发后,纳米粒子就能“自发地”进行有序排列;通常,如果粒子的尺寸足够小(小于 10 nm),粒径分布足够窄(一般地,粒子直径的标准偏差小于 10%),这种“自发”行为就会发生^[13].因此,纳米粒子的粒径分布范围(单分散性)和溶胶相的稳定性对于纳米粒子在二维或三维自组织有序排列至关重要.本

文采用液-液二相转移法(liquid-liquid two phase system)^[16]制备银纳米粒子溶胶,为了控制银纳米粒子的粒径分布和溶胶相的稳定性,用紫外-可见光谱对银粒子溶胶相的单分散性和稳定性进行了研究.实验结果表明,所制得溶胶相尺寸分布范围较窄和稳定性较好;另外,透射电子显微镜(TEM)观察显示该银溶胶相中的银纳米粒子能在二维方向进行自组织有序排列.

2 材料与方 法

本实验中所使用的 AgNO_3 来自 Acros 公司, NaBH_4 (99%) 来自 Aldrich 化学品公司, $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ 和 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ (95%) 从东京化成工业株式会社购买;溶剂 CHCl_3 为分析纯;所有水溶液均用纯水配制.

本实验中所使用的仪器有:UV-1601PC 型紫外-可见光谱仪(其中 Slit width 为 2.0 nm, Sampling interval 为 1.0 nm)JEM-200CX 型电子显微镜(加速电压为 200kV),FTS165 FT-IR 型红外光谱仪,分析天平,分液漏斗,磁力搅拌器等.

将所用的容器超声处理 1h,依次用自来水、蒸馏水和纯水冲洗后,放入 105℃ 的烘箱中烘干待用.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 69890223)资助的课题.

[†] 联系人, E-mail: hjgao@aphy. iphy. ac. cn

用分析天平分别称量 AgNO_3 , NaBH_4 , $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$, 并配制成所需浓度的溶液. 将浓度为 0.20 M, 体积为 20 mL 的相转移试剂 $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ 的 CHCl_3 溶液边搅拌边慢慢倒入浓度为 0.03 mol/L, 体积为 30 mL 的 AgNO_3 水溶液中并剧烈搅拌 1h, 用分液漏斗分离出溶有银离子的浅灰蓝色有机相; 然后滴入 20 mL 的 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$, 搅拌 15min 后, 此时溶液颜色为浅蓝灰色, 用分液漏斗逐滴加入新配制的浓度为 0.43 M, 体积为 24 mL 的还原剂 NaBH_4 水溶液, 随着 NaBH_4 水溶液的加入, 溶液变成深褐色, 搅拌 12h, 分离得到黄色的银纳米粒子溶胶.

取所配的溶胶, 将其稀释, 用 UV-1601PC 型紫外-可见光谱仪检测其紫外-可见吸收光谱. 将银纳米粒子溶胶用微量取样器滴在覆盖有一层碳膜的透射电子显微镜铜网上, 待有机溶剂挥发后, 用 TEM 观察银纳米粒子自组织结构形貌.

3 结果与讨论

图 1 为 $[\text{Ag}] = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的表面包裹有 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 的银纳米粒子溶胶的吸收光谱图. 我们知道, 银纳米胶体粒子的紫外-可见光谱的最大吸收波长为 390 nm, 而本实验中银溶胶的最大吸收波长为 436 nm, 这种最大吸收波长的红移是 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 吸附到银粒子表面的结果. 另外, 银纳米粒子的紫外-可见吸收谱上也能体现它粒径分布^[17]. 在图 1 中, 表面吸附有 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 的银溶胶的最大吸收峰较窄, 其半高宽为 $(80 \pm 1) \text{ nm}$; 峰形非常对称, 说明溶胶中银纳米粒子的粒径分布范围较窄, 所制得的溶胶

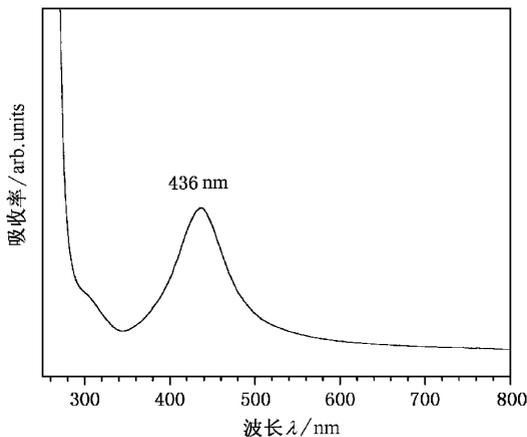


图 1 1-壬基硫醇表面修饰的银纳米粒子溶胶的紫外-可见吸收光谱图

相基本为粒径均一的单颗粒分散相. 表明用二相液-液相转移方法得到的银纳米溶胶基本为粒径均一的单颗粒分散相. 这将有利于银纳米粒子的自组织有序排列.

图 2 分别为将 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 滴到溴化钾压片上 (a) 和银纳米粒子的溴化钾压片 (b) 的红外吸收光谱. 可以看出, 图 2 (b) 中也有图 2 (a) 的 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 的特征吸收峰, 至于吸收峰的强度在图 2 (a) 和图 2 (b) 中有较大的变化, 这是由于硫醇分子在银纳米粒子表面致密排列形成空间阻隔作用, 这种空间阻隔作用限制了硫醇分子的运动的结果^[13, 18]. 显然, 这种限制作用对于分子的横向振动模式的影响比分子的纵向振动模式的影响大. 所以, 图 2 中横向振动模式吸收峰 (如摇摆, 弯曲振动等) 的强度变化较之纵向振动模式吸收峰 (如伸缩振动等) 的强度变化大. 如端甲基的平面摇摆振动 $\rho_{\text{CH}_3} = 1025 \text{ cm}^{-1}$, 亚甲基的非平面摇摆振动 $\omega_{\text{CH}_2} = 1270 \text{ cm}^{-1}$ 和弯曲振动 $\delta_{\text{CH}_2} = 1455 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰强度变化较之端甲基的非对称平面伸缩振动 ($\nu_{\text{as}(\text{CH}_3)} = 2955 \text{ cm}^{-1}$) 和对称伸缩振动 ($\nu_{\text{s}(\text{CH}_3)} = 2871 \text{ cm}^{-1}$) 以及亚甲基的对称和非对称伸缩振动 ($\nu_{\text{s}(\text{CH}_2)} = 2855 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}(\text{CH}_2)} = 2928 \text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰强度变化大得多. 图 2 中 C—S 键的伸缩振动 ($\nu_{\text{C-S}} = 718 \text{ cm}^{-1}$) 和 S—H 键的伸缩振动 ($\nu_{\text{S-H}} = 2347 \text{ cm}^{-1}$) 强度的剧烈变化 (在图 2 (b) 中这两个吸收峰几乎消失) 要归因于它们较之其它键更接近于银纳米粒子表面, 这样与银粒子之间形成一定程度的化学键合, 从而减少了 S—H 等键的振动数目. 这些都是 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ 包裹到银纳米粒子上的

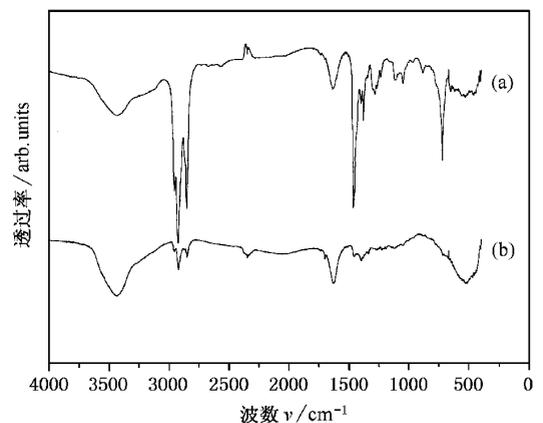


图 2 1-壬基硫醇 (a) 和包裹在银纳米粒子表面的 1-壬基硫醇 (b) 的红外吸收光谱

明显特征.如前所述,正是由于这种包裹在粒子表面的有机单分子层所形成的空间位阻作用、粒子之间静电作用力以及粒子与基底之间作用力的共同作用,使纳米粒子形成二维自组织结构.

图 3 为表征银纳米粒子溶胶稳定性的紫外-可见光谱图.从图 3 中可以得到,溶胶相在 1、2、3 周时的光谱在吸收峰位置、形状和对称性没有明显变化;第 4 周时的光谱谱峰红移、展宽,表明银粒子开始团聚.因此,所制得的银纳米粒子溶胶稳定性较好,能稳定 3 周.

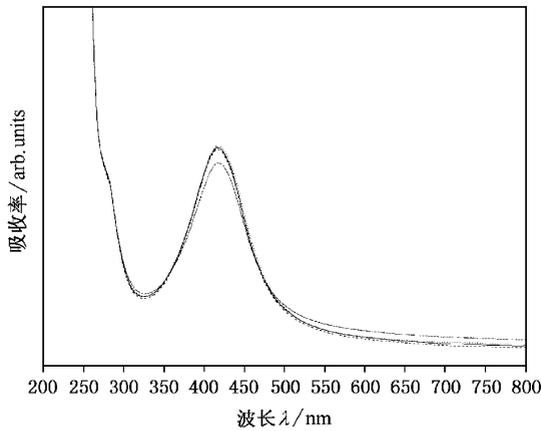


图 3 不同时间银纳米粒子溶胶的紫外-可见光谱图(.....) 7d (----) 14d (——) 21d (— · — · —) 28d

图 4 为 $[Ag] = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的银溶胶的自组织 TEM 图和粒径分布图(400 个银粒子);(b) 图为 (a) 图选区的放大相;(c) 图为 (b) 图的傅里叶转换图.从图 4 中可以看出,银纳米粒子以六角密堆方式在二维方向有序排列,粒子形状基本为球形(多面体).银纳米粒子的直径为 $(4.18 \pm 0.5) \text{ nm}$, 粒子间距为 $(1.51 \pm 0.2) \text{ nm}$, 粒子直径标准偏差为 0.23 左右(400 个银粒子),粒径分布范围较窄.这与前面紫外-可见光谱的结果一致.

4 结 论

通过液-液二相转移方法,得到了稳定的单分散

的银纳米粒子溶胶,该溶胶能自组织形成有序的二维纳米阵列;由于硫醇分子在银纳米粒子表面致密排列所形成的阻隔作用,硫醇敷着到银纳米粒上后,其红外吸收光谱有较大的变化.在此基础上,我们将进一步控制粒子尺寸分布范围,研究金属银纳米粒子的表面增强 Raman 散射效应、室温单电子现象等,进而研究器件的特性.

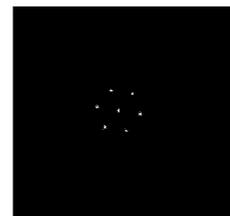
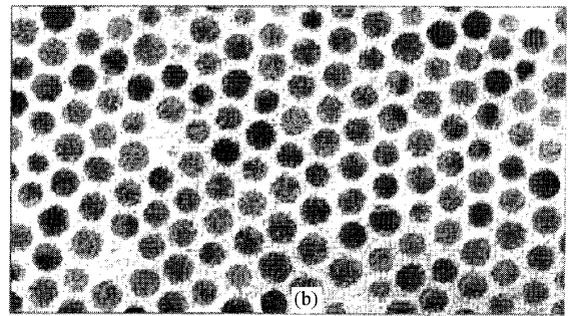
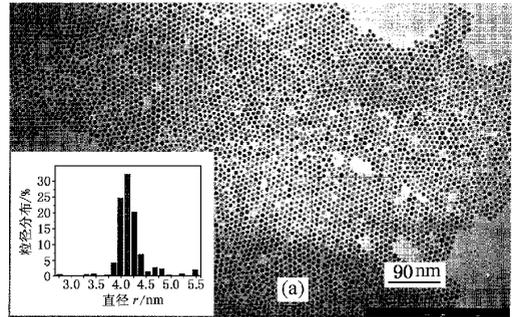


图 4 (a)为银纳米粒子二维有序排列的 TEM 图及其粒径分布图 (b)为(a)图中选区放大图 (c)为(b)图的傅里叶转换图

[1] E. Hanamura, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 1273.
 [2] R. L. Wetten, J. T. Khoury, M. M. Alvares, S. Murth, I. Vezmar, Z. L. Wang, C. C. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.*, **8**(1996), 428.
 [3] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Adsorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons: New York, 1983).
 [4] N. Aihara, K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir*, **14**(1998),

- 4945.
- [5] M. P. Plieni, A. Taleb, C. J. Petit, *Dispersion Sci. Technol.*, **19**(2&3)(1998), 185.
- [6] R. B. Bright, M. D. Musick, M. J. Natan, *Langmuir*, **14**(1998), 5695.
- [7] Z. Zhang, R. C. Petel, R. Kothari, C. P. Johnson, S. E. Friberg, P. A. Aikens, *J. Phys. Chem.*, **B104**(2000), 1176.
- [8] W. Wang, S. Efrima, O. Regev, *Langmuir*, **14**(1998), 602.
- [9] L. M. Liz-Marzan, I. Lado-Tourino, *Langmuir*, **12**(1996), 3585.
- [10] P. Matejka, B. Vlckova, J. Vohidal, P. Pancoska, V. Baumrunk, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 1361.
- [11] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.*, **94**(1994), 857.
- [12] M. Mostafavi, J. L. Marignier, J. Amblard, J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**(1989), 605.
- [13] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, **B102**(1998), 8379.
- [14] M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993), 6334.
- [15] W. Wang, X. Chen, S. Efrima, *J. Phys. Chem.*, **B103**(1999), 7238.
- [16] M. Brust, D. Walker, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman, *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801.
- [17] J. A. Creighton, D. G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(1991), 3881.
- [18] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-assembly* (Academic Press: Boston, 1991).

SELF-ASSEMBLED TWO-DIMENSIONAL ORDERED ARRAY OF SILVER NANOPARTICLES*

HE SHENG-TAI^{a)} YAO JIAN-NIAN^{b)} WANG YU-PING^{c)} JIANG PENG^{a)}

SHI DONG-XIA^{a)} XIE SI-SHEN^{a)} PANG SHI-JIN^{a)} GAO HONG-JUN^{a)}

^{a)} Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Institute of Physics & Center
for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

^{b)} Institute of Chemistry & Center for Molecular Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

^{c)} Laboratory of Electron Microscopy, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 16 October 2000; revised manuscript received 8 November 2000)

ABSTRACT

The silver nanoparticles of (4.18 ± 0.5) nm in diameter were prepared using two-phase liquid-liquid method. The size distribution and the stability of the silver nanoparticles were studied by the UV-vis spectrum. The results showed that the silver colloid solution was stable and monodispersed. The IR spectra indicated that the nanoparticles were capped by 1-nonanethiol. Two-dimensional ordered structure of the nanoparticles was formed by self-assembly technique.

Keywords: silver nanoparticle, liquid-liquid two phase system, self assembly technique, two-dimensional ordered array

PACC: 6164, 8115L, 8270