

电场辅助溶解法实现玻璃表面 金纳米粒子的形貌控制*

邹志宇^{1)†} 刘晓芳¹⁾ 曾敏¹⁾ 杨白¹⁾ 于荣海^{1)‡} 姜鹤²⁾ 唐瑞鹤²⁾ 吴章奔²⁾

1) (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

2) (清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(2011年6月29日收到; 2011年10月12日收到修改稿)

贵金属纳米粒子由于其非常独特的光学特性和表面活性, 在光子学、催化和生物标识等方面都有非常重要的应用. 采用离子溅射和后续热处理相结合的方法在玻璃表面形成了尺寸大约为 60—80 nm 的单分散的球形金纳米粒子. 在适当的温度条件下, 采用步进式增加的强直流电场, 实现了金纳米粒子的电场辅助溶解过程. 在玻璃表面的不同颜色区域, 初始球形的金纳米粒子溶解成月蚀状形貌. 结合不同颜色区域内金纳米粒子的表面等离子体共振吸收性质和扫描电镜照片, 研究了实验条件对金纳米粒子性质的影响. 结合电场辅助溶解实验过程中的电流 - 电压特性, 分析了金纳米粒子在强直流电场辅助下溶解的物理过程: 金粒子中动出的电子向阳极的隧穿过程作为开始, 随后是金阳离子向玻璃基体中的传输过程和阴极提供的电子与带有正电荷的金粒子相结合的过程. 详细讨论了电场辅助溶解法实现金纳米粒子形貌控制的物理机制.

关键词: 金纳米粒子, 电场辅助溶解, 表面等离子体共振, 电流 - 电压特性

PACS: 42.70.-a, 78.67.Bf, 73.90.+f, 81.15.Cd

1 引言

光学集成电路技术在传统的电子学领域有非常重要的应用, 当以金属纳米粒子的吸收增强效应为基础发展起来的等离子体学出现之后, 这项技术得到了更为深远的发展^[1]. 金属纳米粒子的光吸收物理实质是在金属表面产生的相干电子振荡, 被称为表面等离子体. 近些年贵金属掺杂的复合材料由于其自身具有增强的三阶非线性磁化系数和表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, 简记为 SPR) 等十分独特的非线性光学性质^[2-4], 使得其在光学数据存储、光波导器件的制备等方面都有重要的应用. 同时, 贵金属纳米粒子由于其优良的表面活性, 在催化作用和生物标识等方面也有重

要的应用^[5,6]. 对于所有的这些应用, 贵金属掺杂的纳米复合材料的光学和表面性质都强烈地依赖于体系中金属纳米粒子的尺寸、形状、密度和空间分布^[7,8]. 因而如何控制贵金属纳米粒子与形貌相关的各种性质的问题就成为近些年科学研究工作的焦点.

在这个研究框架下, 基于前人在玻璃中诱导产生二阶非线性的极化技术中的启发, 发展了一种简单实用和低成本的方法, 即电场辅助溶解 (electric field assisted dissolution, 简记为 EFAD)^[9,10]. 这种方法表明, 在一个强直流电场和适度的温度共同作用下, 可以实现体系中金属纳米粒子的分裂和溶解. 迄今为止, 利用此方法已经成功实现了多种金属纳米粒子的 EFAD, 例如银^[11,12]、铜^[13]、金^[14,15]

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB934602)、国家自然科学基金 (批准号: 51171007, 51102006) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: YWF12LKG004) 资助的课题.

† E-mail: hit.gluon@yahoo.com.cn

‡ E-mail: rhyu@buaa.edu.cn

等, 并且制作了微米和纳米尺度下大面积的二维光子晶体结构^[16,17]. 然而由于之前的研究中金属纳米粒子多数被包含在玻璃基体中, 使得金属纳米粒子的 EFAD 现象很难被直接观察到, 并且详细的金属纳米颗粒溶解机制还在讨论中.

本文采用离子溅射和后续热处理相结合的方法在玻璃表面形成了单分散的球形金纳米粒子. 在适当的温度条件下, 采用一个强的直流电场, 实现了金纳米粒子的 EFAD, 在阳极下方样品表面的不同区域形成了多种形貌的金纳米粒子. 样品不同处理区域内金纳米粒子的扫描电镜照片结果给出了 EFAD 现象的直观结果, 结合表面等离子体共振吸收性质, 研究了实验条件对金纳米粒子的形貌控制的影响. 并且依据实验过程中的电流 - 电压特性, 提出了金纳米粒子在强直流电场辅助下溶解的物理过程, 详细讨论了 EFAD 方法控制金纳米粒子形貌的物理机制.

2 实验装置及方法

玻璃基体是尺寸为 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的载玻片 (Said Brand, CAT. No.7101). 离子溅射仪 (SBC-12, KYKY) 的条件设置为金靶距离样品台 6 cm , 玻璃工作室压强为 5 Pa , 工作电流为 8 mA , 溅射时间为 15 s . 金离子溅射后的载玻片在空气气氛下 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min , 样品表面的颜色由金黄色变成粉红色.

自行设计的实验装置如图 1 所示. 其中: 1) 石英管的最高耐温为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 保证在电场辅助溶解实验中整个加热区域的稳定性; 2) 标准直流电源的输出电压范围为 DC $0\text{--}30000\text{ V}$, 内置的电流表最小显示为 $1\text{ }\mu\text{A}$; 3) 阳极材料为不锈钢材质, 尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 厚度为 1 mm , 在实验前使用砂纸进行打磨, 在一定程度上可以保证阳极的平整性; 4) 阴极采用同样的不锈钢材质, 为保证电场足够强和样品的稳定性, 在阴极上固定一根直径为 2 mm 的不锈钢杆, 杆的另一端直接挤压到样品的下表面; 5) 氮化硼载物平台的厚度为 8 mm , 它一方面可以有效地避免电场辅助溶解实验过程中的放电现象, 另一方面还可以起到固定样品的作用.

结合前人的研究成果^[9], 在样品的 EFAD 实验中采用步进式加压的工艺流程, 并同时记录

电流和电压随时间的演化过程. EFAD 实验的处理温度是 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 增加电压的工艺流程是 $200\text{ V-}20\text{ min}$, $400\text{ V-}20\text{ min}$, $500\text{ V-}20\text{ min}$, $600\text{ V-}30\text{ min}$, $700\text{ V-}70\text{ min}$, $800\text{ V-}90\text{ min}$, $900\text{ V-}100\text{ min}$, $1000\text{ V-}120\text{ min}$. 当回路中的电流衰减到小于 $1\text{ }\mu\text{A}$ 时, 电压再进一步增加. 为了避免样品的电击穿, 在保持恒定的直流电压过程中, 保证每一步回路中的电流都不超过 $120\text{ }\mu\text{A}$.

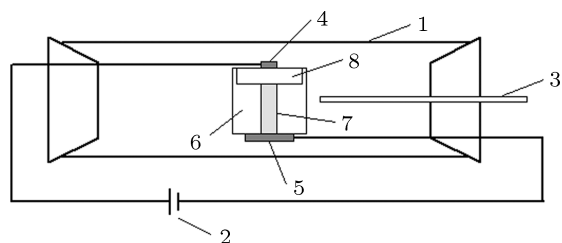


图 1 电场辅助溶解的实验装置示意图 1 石英管, 2 标准直流电源, 3 热电偶, 4 阳极, 5 不锈钢板, 6 氮化硼载物平台, 7 固定在阴极上的不锈钢棒, 8 样品

样品放置在一个由电脑控制的三维步进电机平台上. 使用波长分辨率为 1 nm 的紫外 - 可见光谱仪 (Ocean Optics Spectrasuite, Sun Microsystems Inc.) 测量样品的 SPR 吸收光谱. 入射光源为标准的白光光源. 扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 观察 EFAD 实验前后样品中金纳米粒子的形貌. 用标准的高压电源提供处理过程中的直流电场, 回路中的电流用标准的微安表进行测量.

3 结果和讨论

图 2 为金溅射和后续热处理后的样品的 SPR 吸收光谱和 SEM 照片. 图 2(a) 中, 金溅射后的样品没有显现出金纳米粒子特有的 SPR 吸收峰, 热处理之后的样品显现出峰位在 561.05 nm 的吸收带, 这个结果和前人给出的内含在玻璃基体中的金纳米团簇的表面等离子体共振特征峰是一致的^[18]. 前人的研究表明, 部分嵌入的金纳米粒子的特征峰相对于全部包裹在玻璃基体中的金纳米粒子的特征峰之间只是有少量的蓝移^[19], 说明图 2(a) 中的曲线 1#能够反映金纳米粒子的产生. 图 2(b) 中, 金纳米粒子的尺寸大约为 10 nm , 这一尺寸的金纳米粒子的 SPR 吸收峰的位置在 520 nm 左右^[18], 在图 2(a) 中的曲线 0#中没有出现这个特征峰, 这一现象产生的原因是较高浓度的金会引起光学介电

反常的消失, 从而引起表面等离子体共振峰的消失^[20]. 图 2(a) 的曲线 0# 正是反映了由于金纳米粒子的高浓度引起的表面等离子体共振峰消失的现象. 在空气气氛下 650 °C 热处理 30 min 后, 由于玻璃的软化、金纳米粒子的表面迁移和融化等原因^[21,22], 在玻璃表面形成部分嵌入的单分散的球形金纳米粒子. 如图 2(c) 所示, 球形金纳米粒子的直径大约为 60—80 nm.

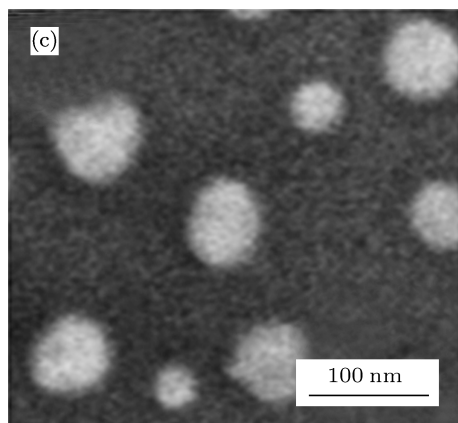
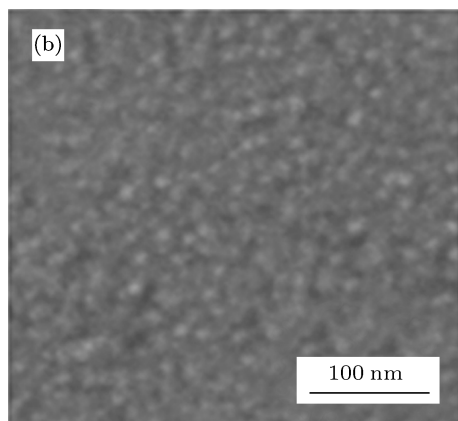
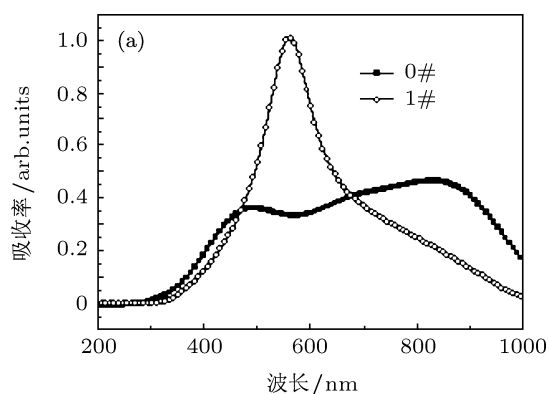


图 2 (a) SPR 吸收光谱 0# 和 1# 分别对应着金溅射后和热处理后的样品; (b) 和 (c) 分别是对应的 SEM 照片

图 3 为 EFAD 实验后的样品的光学照片和不同区域的扫描电镜照片. 图 3(a) 中, EFAD 实验处理后, 阳极下方的样品的光学照片呈现出不同颜色

的区域, 说明在 EFAD 实验后样品的不同区域的金纳米粒子的形貌有所变化. 九个箭头指示的图是样品表面不同颜色区域的 SEM 照片 (如图 3(b)—(j) 所示). 样品不同区域的扫描电镜照片可以分为三类: 第一类是图 3(a) 中的 1 区域, 即金纳米粒子未发生溶解区域, 在这个区域的金纳米粒子的尺寸大约为 60—80 nm (图 3(b)), 它的尺寸和没有进行 EFAD 实验的样品表面的金纳米粒子尺寸近似相同; 第二类是图 3(a) 中的 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 区域, 为金纳米粒子部分溶解区域, 在 EFAD 实验过程中, 阳极下方的区域内各处的局域场分布具有不均匀性, 这种不均匀性导致不同区域的 EFAD 效应具有差异性, 从而使得各处的金纳米粒子具有不同的形貌 (图 3(c)—(i)); 第三类是图 3(a) 中的 9 区域, 是金纳米粒子完全溶解区域, 图 3(j) 显示出纳米孔结构, 这种孔结构是由该区域的初始球形金纳米粒子的完全溶解产生的. 这三类扫描电镜照片给出了金纳米粒子的电场辅助溶解现象的直观描述和不同的阶段. 同时阳极下方的样品表面的金纳米粒子在 EFAD 作用下产生的不同形貌还来源于阳极表面不可避免的粗糙度和阳极与玻璃表面的不均匀接触.

图 4 为 EFAD 实验后样品表面不同区域的光学性质. 图 4(a) 详细给出了样品表面不同区域的 SPR 吸收光谱. 曲线 1 是如图 3(b) 所示的未发生溶解区域内的吸收光谱, 曲线 2 到 8 分别是如图 3(c) 到 3(i) 所示的部分溶解区的吸收光谱, 曲线 9 是如图 3(j) 所示的完全溶解区的吸收光谱. 九条吸收光谱的吸收峰峰位分别是 1, 561.05 nm; 2, 559.25 nm; 3, 557.45 nm; 4, 553.33 nm; 5, 545.86 nm; 6, 548.69 nm; 7, 553.59 nm; 8, 556.42 nm 和 9, 581.86 nm, 它们的比较在图 4(b) 中给出. 从这九条谱线的吸收峰峰位可以看出: 部分溶解区相对于未溶解区分别有大约为 2, 4, 8, 15, 12, 7 和 5 nm 的蓝移, 完全溶解区相对于部分溶解区有大约 25 nm 的红移. 九条谱线的吸收峰强度分别为 1, 1.008; 2, 0.979; 3, 0.936; 4, 0.888; 5, 0.743; 6, 0.714; 7, 0.655; 8, 0.542 和 9, 0.464, 它们的比较在图 4(c) 中给出. 从这九条谱线的吸收峰强度可以看出, 八个溶解区相对于未溶解区在吸收率上都有一定程度的下降.

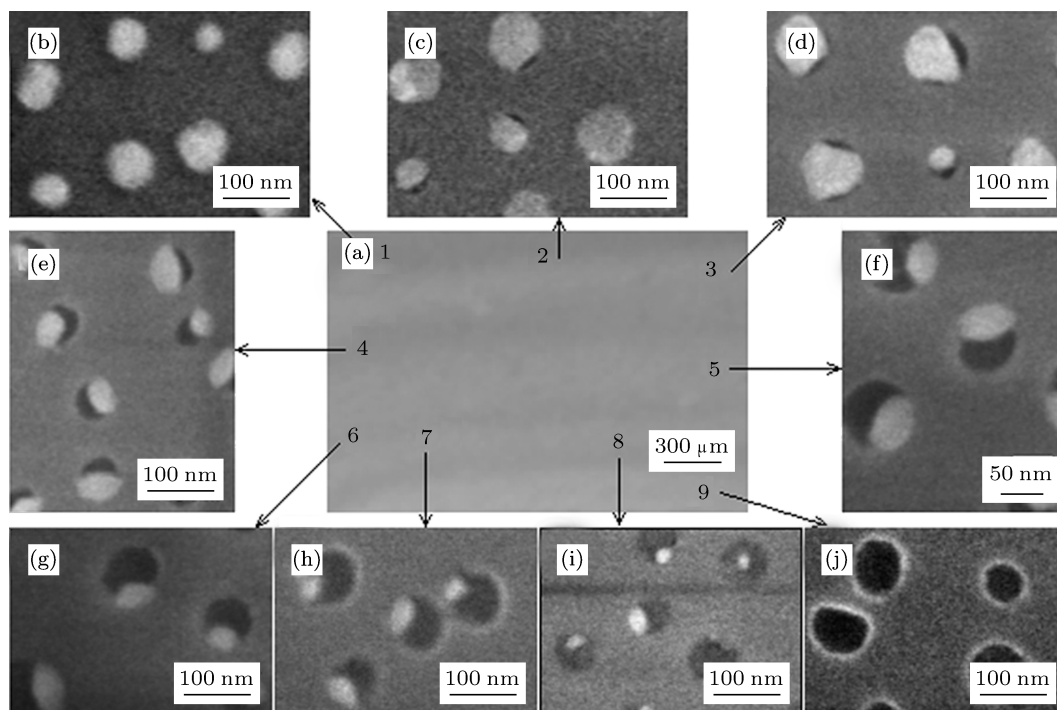


图3 EFAD实验后样品的光学照片和SEM照片 (a) 光学照片, 数字1到9标注了样品表面的不同颜色区域; (b)到(j)对应区域的SEM照片

前人的研究指出, 纳米粒子的 SPR 吸收峰会随粒子尺寸的减小而发生蓝移的现象^[18], 同时根据电子极化的经典理论^[23], 我们知道当金纳米粒子的聚集密度降低时吸收峰的强度也会随之下降. 在我们的实验中, 金纳米粒子的 SPR 吸收峰的蓝移表明, 在 EFAD 实验过程后金纳米粒子的原始尺寸变小. 金纳米粒子尺寸的减小表现为初始球形的金纳米粒子在处理之后变成各种类似月蚀的形状, 有的甚至完全溶解. 溶解区吸收峰峰位不同程度的移动, 实际上是 EFAD 实验中阳极下方区域的局域场分布差别所引起的溶解效应差别. 溶解效应较强的溶解区的吸收峰峰位没有进一步的蓝移现象以及完全溶解区内金纳米粒子的 SPR 吸收峰消失现象, 都是由于纳米孔的存在. 根据前人的工作, 我们可知在玻璃表面由于纳米孔的存在, 可以在 600 nm 附近产生特有的米氏散射峰^[24], 这种米氏散射峰的存在一定程度上削弱了吸收峰峰位的蓝移效果, 甚至引起了金纳米粒子的 SPR 吸收峰的消失. 我们测得的吸收光谱的信息和这一结果是一致的. 金纳米粒子的 SPR 吸收峰强度的下降表明金纳米粒子的初始密度在 SPR 实验后降低了, 这一结论

与扫描电镜照片的结果是一致的.

图 5 为 EFAD 过程中的电流 - 电压特性. 图 5(a) 中, 电压采用的是步进式增加的方式, 具体的流程在实验部分已经给出; 电流是与电压同步测量的, 在时间上与电压一致, 它随时间的演化曲线由图 5(b) 给出. 对照图 5 我们可以看到, 在电压低于 200 V 时, 探测到的电流低于 3 μA ; 当电压大于 200 V 之后, 测量的电流呈现出一个清晰的衰减过程, 并且伴随着一个新的高电压, 电流都有一个快速的上升过程, 随后又伴随着一个新的衰减过程. 在一个稳定的电压下, 电流逐渐衰减的过程表明所测量的电路系统中的电阻在逐渐增加. 通过这个逐渐变化的电学系统, 我们认为在这个稳定的电压下金纳米粒子始终处于溶解状态, 并且它们的溶解在缓慢地消失.

了解在确定电压下电流随时间衰减的循环周期中的细节对于深入研究溶解过程的机理是十分必要的. 我们从图 5(b) 中提取出回路电压为 800 V 情况下回路电流随时间的演化曲线, 如图 6 所示. 在金掺杂的硅酸盐玻璃的电场辅助溶解过程中, 电子导电对电流的改变起到非常重要的作用^[25]. 在每一个固定电压下, 初始电流的陡升表明从金粒子

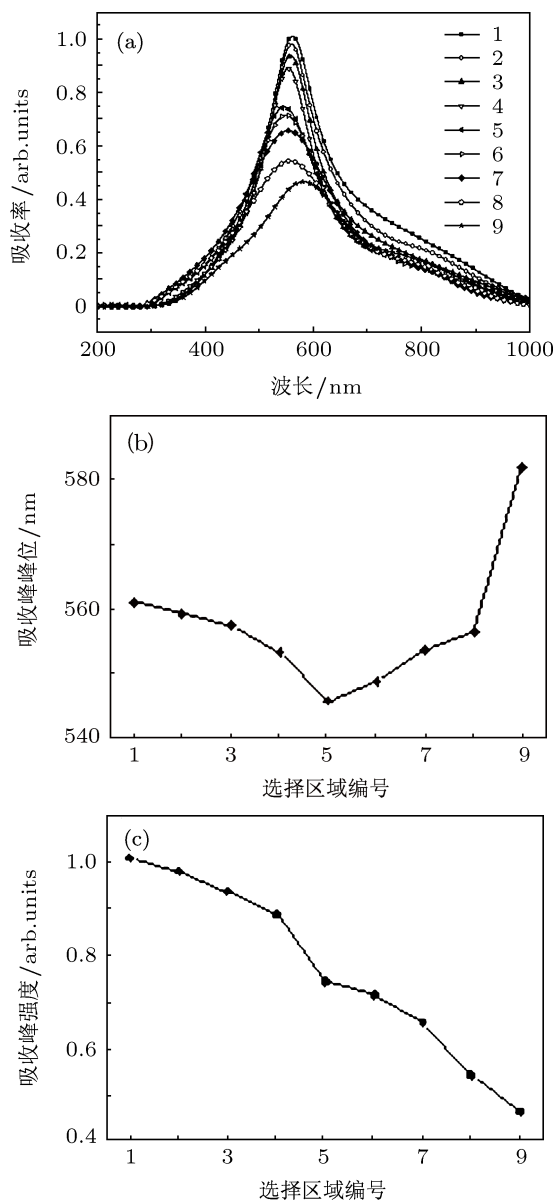


图4 EFAD处理后样品表面九个不同区域的光学性质 (a) SPR吸收光谱1到9对应着图3(a)中对应的区域; (b)和(c)分别是不同区域SPR吸收峰位和强度的比较曲线

中动出的电子导电的开始, 它归因于自由电子向阳极隧穿导电的增强. 在稳定电压下衰减的电流代表着在金纳米粒子溶解过程中电子的导电、金离子团簇的逐出和金离子向玻璃基体内部的传输过程, 并且带正电的金离子团簇与来自于阴极的自由电子相互结合也使得金的阳离子发生缓慢的损耗过程, 导致电流的缓慢衰减. 在每一个增加电压和保持电压的过程中都可以观察到相同的电流随时间演化的循环过程 (电流一个峰状的增加和一个随后发生的长时间的衰减过程的总和). 这样一个电流衰减过程的重复出现表明了在一个设置的较高电压下, 金纳米粒子的溶解过程会重新产生. 由于只

有非常小的金离子团簇才可以通过玻璃基体进行传输, 而后停留在基体中一个确定的位置上, 所以每一次电压的增加和保持过程实际上是引起了十分小的金离子团簇的重新逐出, 从而使剩余的金纳米粒子变得更小. 随着每一步升压和稳压过程的进行, 金纳米粒子会产生不同程度的溶解, 最终实现完全溶解. 这种不同程度的电场辅助溶解效应可以有效地控制玻璃表面上金纳米粒子的形貌.

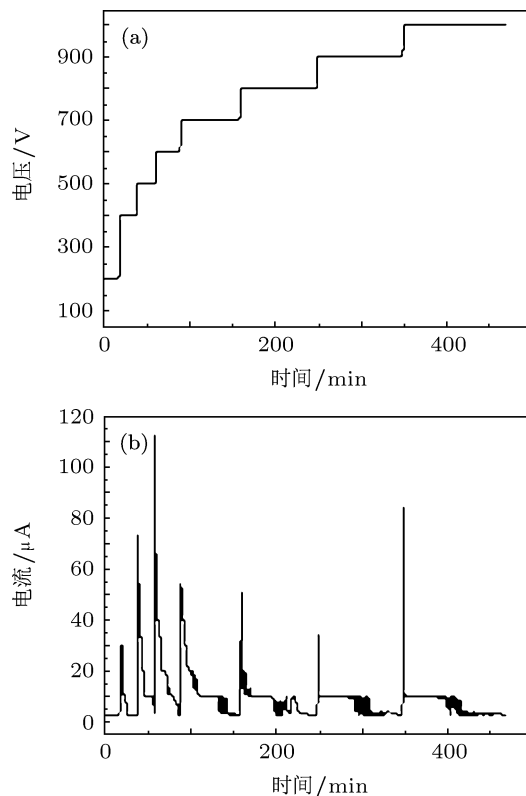


图5 EFAD实验过程中的电流-电压特性 (a) $V-t$ 曲线; (b) $I-t$ 曲线

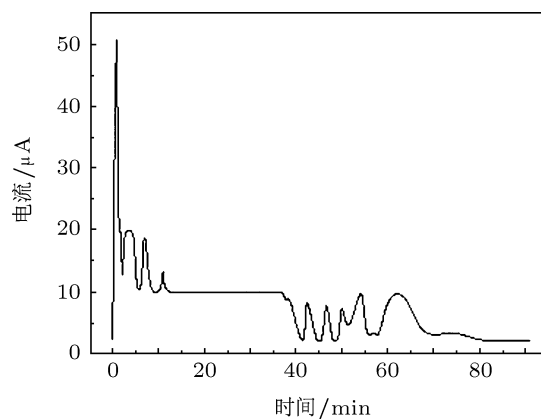


图6 EFAD实验过程中在确定电压800 V时电流随时间的演化

4 结论

在适当的温度和强直流电场条件下,可以实现玻璃表面上单分散球形金纳米粒子的 EFAD 过程,从而在样品的不同区域形成多种形貌的金纳米粒子. 依据实验结果,研究了实验条件对金纳米粒子的形貌控制的影响,并详细讨论了 EFAD 方法控制金纳米粒子形貌的物理机制. 对阳极电场分布的进

一步研究,将有利于进一步优化 EFAD 方法的处理工艺,实现更加优良的控制效果. 这种 EFAD 方法不但可以通过控制金属纳米粒子的形貌和分布,实现贵金属掺杂玻璃的光学性能的有效调制,而且对于以贵金属掺杂玻璃为基础的光学数据存储和光子晶体等三维结构的制作,以及使用贵金属纳米颗粒作为催化剂的半导体纳米材料的多形貌制备都具有非常重要的作用.

- [1] Engheta N 2007 *Science* **317** 1698
- [2] Qu S L, Zhao C J, Gao Y C, Song Y L, Liu S T, Qiu J R, Zhu C S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 139 (in Chinese) [曲士良, 赵崇军, 高亚臣, 宋瑛林, 刘树田, 邱建荣, 朱从善 2005 物理学报 **54** 139]
- [3] Yuan H, Ma W H, Chen C C, Zhao J C, Liu J W, Zhu H Y, Gao X P 2007 *Chem. Mater.* **19** 1592
- [4] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Guo L J, Qian S X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华, 王芳芳, 张琨, 马国宏, 郭立俊, 钱士雄 2007 物理学报 **56** 4024]
- [5] Shang C, Liu Z P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9938
- [6] Nguyen D T, Kim D J, Kim K S 2011 *Micron* **42** 207
- [7] Schmitt-Rink S, Miller D A B, Chemla D S 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8113
- [8] Hao P, Wu Y H, Zhang P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6532 (in Chinese) [郝鹏, 吴一辉, 张平 2010 物理学报 **59** 6532]
- [9] Deparis O, Kazansky P G, Abdolvand A, Podipensky A, Seifert G, Graener H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 872
- [10] Podipensky A, Abdolvand A, Seifert G, Deparis O, Kazansky P G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17699
- [11] Deparis O, Kazansky P G, Podlipensky A, Abdolvand A, Seifert G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 044318
- [12] Janicki V, Sancho-Parramon J, Peiró F, Arbiol J 2010 *Appl. Phys. B* **98** 93
- [13] Lipovskii A A, Melehin V G, Petrikov V D 2006 *Tech. Phys. Lett.* **32** 275
- [14] Baresna M, Kazansky P G, Deparis O, Carvalho I C S, Takahashi S, Zayats A 2010 *Adv. Mater.* **22** 4368
- [15] Zou Z Y, Chen X J, Wang Q, Qu S L, Wang X Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 113113
- [16] Abdolvand A, Podipensky A, Matthias S, Syrowatka F, Gösele U, Seifert G, Graener H 2005 *Adv. Mater.* **17** 2983
- [17] Lipovskii A A, Kuittinen M, Karvinen P, Leinonen K, Melehin V G, Zhurikhina V V, Svirko Y P 2008 *Nanotechnology* **19** 415304
- [18] Link S, El-Sayed M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8410
- [19] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [20] Sheng P 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 60
- [21] Raffi M, Akhter J I, Hasan M M 2006 *Chem. Phys.* **99** 405
- [22] Plech A, Cerna R, Kotaidis V, Hudert F, Bartels A, Dekorsy T 2007 *Nano Lett.* **7** 1026
- [23] Oonishi T, Sato S, Yao H, Kimura K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114314
- [24] Sancho-Parramon J, Abdolvand A, Podipensky A, Seifert G, Graener H, Syrowatka F 2006 *Appl. Opt.* **45** 8874
- [25] Snow A W, Wohltjen H 1998 *Chem. Mater.* **10** 947

Morphology control of gold nanoparticles on glass surface realized by electric field assisted dissolution method*

Zou Zhi-Yu^{1)†} Liu Xiao-Fang¹⁾ Zeng Min¹⁾ Yang Bai¹⁾ Yu Rong-Hai^{1)‡}
Jiang He²⁾ Tang Rui-He²⁾ Wu Zhang-Ben²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 29 June 2011; revised manuscript received 12 October 2011)

Abstract

Noble metal nanoparticles have potential applications in photonics, catalysis, and bio-labeling, owing to their much unique optical properties and surface activities. Monodisperse spherical Au nanoparticles with sizes in a range of about 60–80 nm are formed on the glass surfaces via ion sputtering and follow-up heat treatment. At an appropriate temperature, the electric field assisted dissolution process of Au nanoparticles is realized by the strong direct current electric field in step-like feature. In the different color areas of glass surface, it can be found that the original spherical Au nanoparticles are dissolved into the particles with the shape of a lunar eclipse. From surface plasmon resonance absorption properties and scattering electron microscopy images of Au nanoparticles in the different color areas, the influence of experimental condition on property of gold nanoparticle is demonstrated. From the current-voltage characteristics in electric field assisted dissolution experimental process, the physical process of Au nanoparticle dissolution under strong direct current electric field is analysed: the tunneling process of ejected electrons from Au particles to the anode starts, then followed by transfer process of Au cations to the glass matrix and the combination process of electrons from cathode with a positive charge Au particles. The physical mechanism of morphology control of Au nanoparticles realized by electric field assisted dissolution method is discussed in detail.

Keywords: Au nanoparticles, electric field assisted dissolution, surface plasmon resonance, current-voltage characteristics

PACS: 42.70–a, 78.67Bf, 73.90+f, 81.15Cd

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB934602), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171007, 51102006), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. YWF12LKG004).

† E-mail: hit.gluon@yahoo.com.cn

‡ E-mail: rhyu@buaa.edu.cn