

Ag-Au 合金/SiO₂ 复合薄膜的制备与表征^{*}

孙小飞 魏长平[†] 李启源

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(2008 年 9 月 17 日收到, 2008 年 12 月 30 日收到修改稿)

以 AgNO₃, HAuCl₄ 和正硅酸乙酯为主要原料, 利用溶胶-凝胶法和旋涂技术, 通过热处理和紫外光辐射还原得到了不同 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$ (1:0, 2:1, 1:2, 0:1) 的 Ag-Au 合金/SiO₂ 复合薄膜. 从扫描电子显微镜和 X 射线衍射谱的结果可以看出得到的薄膜均匀性好, 复合薄膜中合金颗粒的尺寸为 10 nm 左右. 利用紫外-可见分光光谱仪研究了复合薄膜的光吸收性能, 结果表明, 随着 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$ 的降低, 吸收峰的位置也由最初的 Ag 纳米粒子的等离子共振吸收峰 430 nm 附近, 逐渐红移到 Au 纳米粒子的等离子共振吸收峰 605 和 880 nm 附近. 从光吸收谱可以看出, $n_{\text{Ag}}:n_{\text{Au}} = 2:1$ 和 1:2 的两个样品分别在 515, 730 nm 附近和 550, 730 nm 附近出现表面等离子共振吸收峰. 这表明 Au-Ag 合金固溶体的形成.

关键词: Ag-Au 合金/SiO₂, 紫外辐射, 光吸收性能

PACC: 7840K, 8250F, 8270G

1. 引言

金属纳米颗粒复合材料是一种新型的非线性光学功能材料, 具有不同于块体材料的光学特性, 如光学非线性(包括等离子激元共振)、光吸收、光致发光等^[1-5]. 由于具有这些性质, 纳米复合材料在光开关、光波导器件、光滤波器等方面有着非常广阔的应用前景, 尤其是 Au, Ag 和 Cu 等金属纳米颗粒复合材料已引起国内外广泛的研究兴趣^[6-13]. 近年来, 这类材料的制备及其性能的研究已成为材料科学和物理学领域的重要研究课题. 开展此类研究有利于开发具有优良光开关、光运算和光传输特性的非线性光学材料, 用光子型为主的光电混合器件代替电子器件, 以满足未来高度信息社会对高速传输、处理和运行大容量信息的要求. 目前获得具有优良性能的光学薄膜材料的制备方法有多种, 如溶胶-凝胶法、离子交换与还原法、射频溅射法、离子注入法和照相刻蚀法等, 这些方法各有优点与不足. 本工作利用溶胶-凝胶法和旋涂技术, 通过紫外光辐射还原和热处理得到了高均匀性的 Ag-Au 合金/SiO₂ 纳米复合薄膜, 并利用扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射

(XRD)和紫外-可见光谱等手段对其进行了表征和分析, 对薄膜样品的光吸收性能进行了深入讨论.

2. 实 验

将 10 mL 的分析纯正硅酸乙酯(TEOS)滴加到 10 mL 的无水乙醇中, 用 5 mL 的注射器滴加入 5 mL 的蒸馏水(三次蒸馏), 搅拌后, 滴加 3 滴 HNO₃ (5 mol/L)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, 加入一定质量的分析纯硝酸银, 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, 形成均匀清澈的含 Ag⁺ 无色透明溶胶, 避光静置 2 h. 溶胶中 TEOS, C₂H₅OH, H₂O, AgNO₃, HNO₃, PEG600 的摩尔比为 1:6:4: x (0.02, 0.05, 0.08):0.005:0.01. 同样的方法得到含 Au 离子的溶胶, 溶胶中 TEOS, C₂H₅OH, H₂O, Au³⁺, HNO₃, PEG600 的摩尔比为 1:6:4: x (0.02, 0.05, 0.08):0.005:0.01. 利用旋涂技术在普通载玻璃片(25 mm × 25 mm)上交替旋涂得到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, 然后在 300 °C 热处理 1 h, 得到不同

^{*} 吉林省教育厅科技计划 批准号 2005-10 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangpingwei@yahoo.com.cn

$n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$ (1:0, 2:1, 1:2, 0:1) 的 Ag-Au 合金/SiO₂ 复合薄膜.

采用 D/max-r B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, Cu 靶, 靶电压为 40 kV, 靶电流为 100 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 采用石墨单色器, 阶宽为 0.01° , 扫描范围为 10° — 70° , 扫描速率 $(2\theta) 4^\circ \text{min}^{-1}$, 并用连续扫描方式收集数据. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的组织形貌, 加速电压为 3.0 kV; 用美国产 P-15 型台阶仪测试薄膜的厚度. 使用日本产 JEM-2000EX II 型透射电子显微镜 (TEM) 观察薄膜的显微结构. 在 Thermo Nicolet 公司生产的 Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪上测定样品的红外光谱, KBr 压片. 采用 Cary-SE 型紫外-近红外光谱仪进行复合体系的光吸收研究, 获得吸收参量, 光波范围为 300—1100 nm, 紫外灯型号为 MXD02-Y30X1, 功率为 30 W, 波长为 365 nm.

3. 结果及讨论

小颗粒对光具有吸收和散射作用, 纳米尺寸的金属粒子具有独特的光学性质, 尤其是 Au, Ag 两种贵金属纳米颗粒在可见光范围内呈现出特征光学吸收峰, 即表面等离子体共振吸收峰. 图 1 为所制备的 Ag/SiO₂ 和 Au/SiO₂ 纳米复合薄膜 (n_{Ag} 与 n_{Si} , n_{Au} 与 n_{Si} 摩尔比 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$, $n_{\text{Au}}/n_{\text{Si}} = 0.02, 0.05, 0.08$) 的光学吸收谱. 从图 1 可以看出, Ag/SiO₂ 复合薄膜在 430 nm 附近出现的吸收峰归属于 Ag 纳米粒子的等离子共振吸收, 吸收峰值波长与其相应的特征峰值波长符合. Au/SiO₂ 复合薄膜对应的 Au 纳米粒子的等离子共振吸收峰分别出现在可见光区的 605 nm 附近和近红外区的 880 nm 附近.

图 2 是 Ag-Au 合金/SiO₂ ($n_{\text{Ag}}:n_{\text{Au}} = 1:0, 2:1, 1:2, 0:1$ ($n_{\text{Ag}} + n_{\text{Au}}$): $n_{\text{Si}} = 0.05$) 复合薄膜样品的光吸收谱, 吸收峰的位置也由最初的 Ag 纳米粒子的共振吸收峰 430 nm 附近逐渐红移到金纳米粒子的等离子共振吸收峰 605 和 880 nm 附近. 当 Ag 和 Au 两种金属纳米粒子或其溶胶物理混合时, 在紫外-可见吸收谱中会出现 Ag 和 Au 各自的吸收峰. 合金纳米粒子的紫外-可见光谱吸收一般表现为单个吸收峰, 且吸收峰的位置会随成分不同而变化^[14]. 从吸收谱中可以看出, $n_{\text{Ag}}:n_{\text{Au}} = 2:1, 1:2$ 的两个样品分别在 515, 730 nm 附近和 550, 730 nm 附近出现的表面等离子共振吸收峰. 这表明 Au-Ag 合金固溶体的形成. Au-Ag 合金固溶体的形成是通过紫外光引发

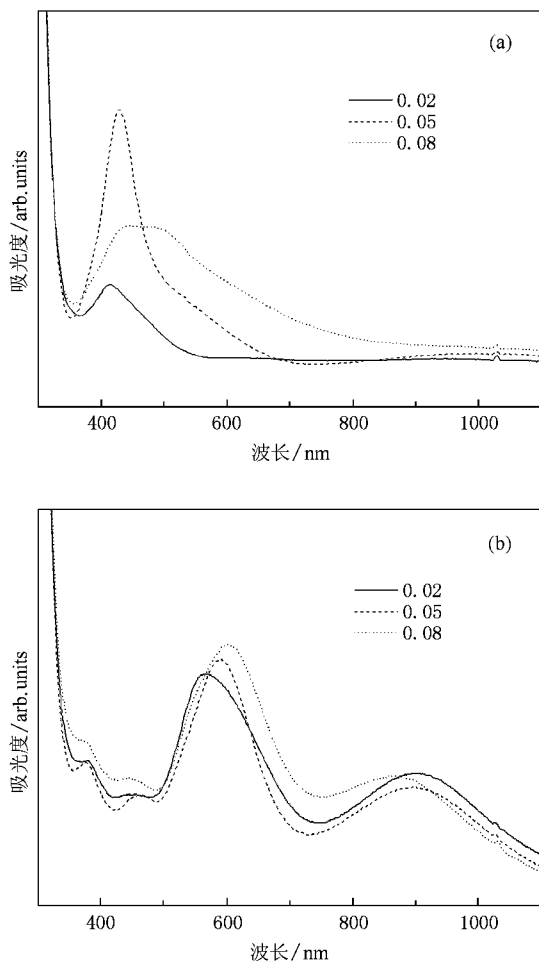


图 1 纳米复合薄膜 ($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Si}}$, $n_{\text{Au}}/n_{\text{Si}} = 0.02, 0.05, 0.08$) 的光学吸收谱 (a) Ag/SiO₂ (b) Au/SiO₂

还原贵金属 (M) 离子: Ag^+ 和 Au^{3+} , 生成 Ag^0 和 Au^0 , 然后发生的是 M^0, M^{n+} 的聚集反应, 形成晶核, 晶核与晶核形成更大的晶核. 当聚集到一个较大的值才稳定下来, 显示出金属特性, 同时也就形成了 Ag-Au 合金. Hume-Rothery 规则指出, 形成固溶体与原子尺寸、化学亲和力和电子浓度三个因素有关. 对于原子尺寸因素, 原子半径不同的两种金属形成固溶体时晶格要发生畸变, 两种原子的尺寸相差越大, 则对形成固溶体越不利. 如果两种金属原子半径差超过 15%, 则很难形成固溶体, Au 的原子半径为 0.1442 nm, Ag 的原子半径为 0.1444 nm, 很显然, 两者之差远远小于 15%, 很容易形成固溶体. 化学亲和力因素由两种元素的电负性大小来标志, 如果组成合金的两种元素的电负性相差较大, 则固溶度就越大. Au 的电负性为 2.4, Ag 的电负性为 1.9, 因此易于形成合金.

图 3 是 Ag-Au 合金/SiO₂ 薄膜样品 ($n_{\text{Ag}}:n_{\text{Au}} =$

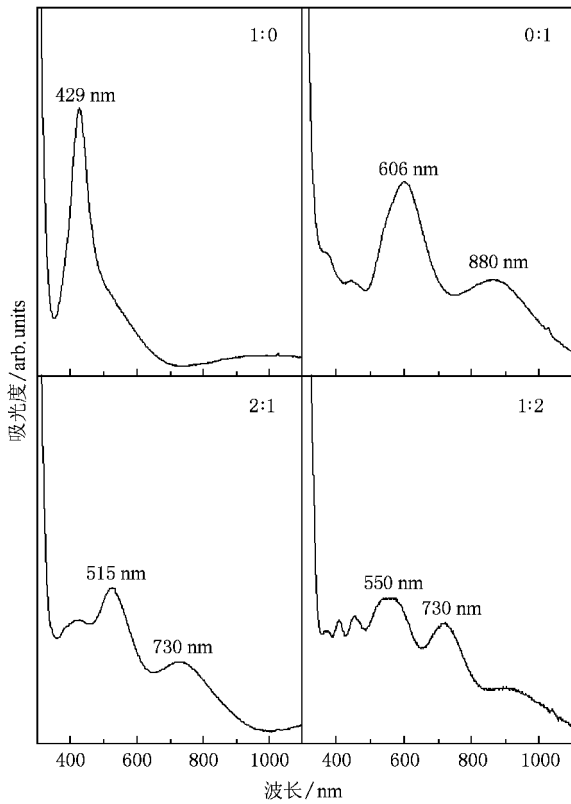


图 2 Ag-Au 合金/SiO₂($n_{Ag}:n_{Au} = 1:0, 2:1, 1:2, 0:1$ ($n_{Ag} + n_{Au} : n_{Si} = 0.05$))薄膜样品的光吸收谱

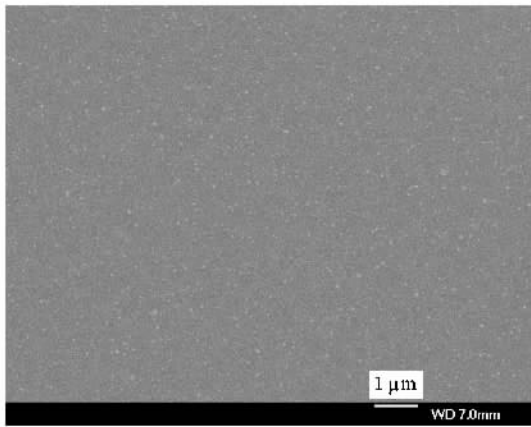


图 3 Ag-Au 合金/SiO₂ 薄膜样品($n_{Ag}:n_{Au} = 2:1$)的 SEM 图像

2:1)的 SEM 图像.从图 3 可以看出,溶胶-凝胶法和旋涂技术制备的薄膜样品均匀性良好、结构致密,薄膜组织中的部分颗粒尺寸达到了 100 nm 左右.图 4 是该样品的 TEM 像,从其中的选区电子衍射花样可以看出,合金粒子呈多晶相.将 Ag-Au 合金/SiO₂ 薄膜样品($n_{Ag}:n_{Au} = 2:1$)通过处理形成台阶,由台阶仪完成厚度测试,台阶仪的测量误差为 ± 10 nm.在

台阶上各取 3 个点测得薄膜的平均厚度为 985 nm.

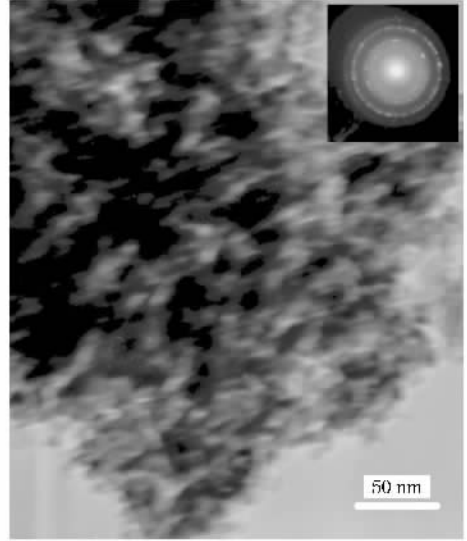


图 4 Ag-Au 合金/SiO₂ 薄膜样品($n_{Ag}:n_{Au} = 2:1$)的 TEM 像

由于 Ag 和 Au 结构上非常相似,晶格常数接近,因而它们的 XRD 谱的峰位几乎相同.图 5 为 Ag-Au 合金/SiO₂复合薄膜样品($n_{Ag}:n_{Au} = 2:1$)的 XRD 谱.从图 5 可以看出,23.1°附近的衍射包归属于非晶 SiO₂.与 X 射线标准谱比较发现,在 38.0°附近的衍射峰归属于 Ag 和 Au 的(111)晶面,复合薄膜样品在 44.0°,64.4°和 77.5°处呈现出的衍射峰,它们分别对应于金属 Ag 和 Au 的(200),(220)和(311)晶面.由此可以看出,合金纳米粒子呈现出的是面心立方相的多晶结构,并且均匀地分散于非晶 SiO₂中.根据谢乐公式, $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ (其中 k 为常数, $k = 0.89$, λ 是 X 射线波长, $\lambda = 0.15406$ nm, β 是衍射峰的半高宽, 2θ 是衍射角),计算得到 Ag-Au 合金/SiO₂

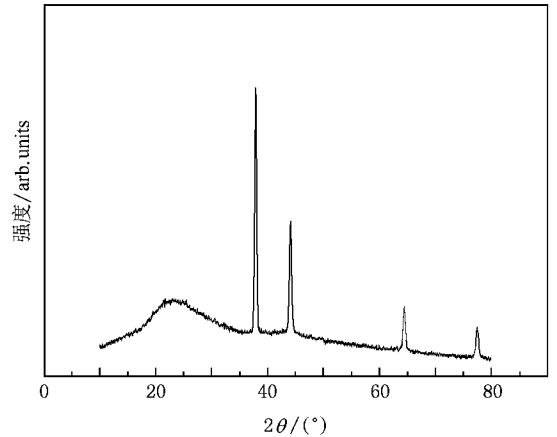


图 5 Ag-Au 合金/SiO₂ 薄膜样品($n_{Ag}:n_{Au} = 2:1$)的 XRD 谱

复合薄膜体系中合金的平均晶粒尺寸经过 300 °C 热处理后约为 10 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。

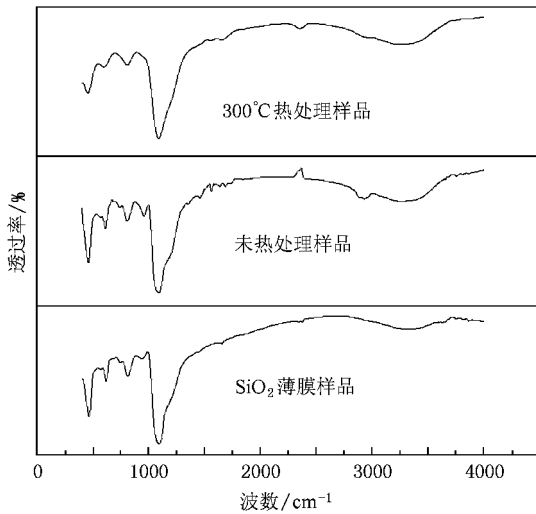


图 6 薄膜样品的红外光谱

图 6 为 300 °C 热处理 1 h 得到的纯 SiO₂ 薄膜、未经热处理的 Ag-Au/SiO₂ 薄膜样品 ($n_{\text{Ag}} : n_{\text{Au}} = 2 : 1$) 和经过紫外光还原 1 h 和 300 °C 热处理 1 h 的合金复合薄膜样品的红外光谱。从图 6 可以看出, 紫外光

辐射 1 h 并经 300 °C 热处理 1 h 的薄膜样品与纯 SiO₂ 薄膜的红外光谱基本相同。在 810、460 cm⁻¹ 附近和 1080 cm⁻¹ 附近的峰分别对应 Si—O—Si 键的弯曲振动和对称伸缩振动。而在未经热处理的薄膜样品的红外谱图中, 1365 和 1465 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于 C—H 的面内弯曲振动, 2920 cm⁻¹ 附近的振动峰对应于 C—H 的伸缩振动。薄膜样品经过 300 °C 热处理 1 h 后, C—H 的面内弯曲振动峰和伸缩振动峰消失, 表明薄膜中的有机成分已经被去除。

4. 结 论

利用溶胶-凝胶法和旋涂技术, 通过热处理和紫外光还原得到了不同 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$ (1:0, 2:1, 1:2, 0:1) 的 Ag-Au 合金与 SiO₂ 复合薄膜。结果表明, 随着 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$ 的降低, 吸收峰的位置也由最初的 Ag 纳米粒子的等离子共振吸收峰 430 nm 附近, 逐渐红移到 Au 纳米粒子的等离子共振吸收峰 605 和 880 nm 附近。从吸收谱可以看出, $n_{\text{Ag}} : n_{\text{Au}} = 2 : 1, 1 : 2$ 的两个样品分别在 515、730 nm 附近和 550、730 nm 附近存在表面等离子共振吸收峰。这表明 Au-Ag 合金固体的形成。

- [1] Chou K S ,Lai Y S 2004 *Mater . Chem . Phys .* **83** 82
- [2] Kobayashi Y ,Katakami H ,Mine E 2005 *J . Colloid Interf . Sci .* **283** 392
- [3] Chou K S ,Huang K C ,Lee H H 2005 *Nanotechnology* **16** 779
- [4] Zhang Y ,Zhang B P ,Jiao L S 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 2078 (in Chinese) [张 芸、张波萍、焦力实 2006 物理学报 **55** 2078]
- [5] Naseri N ,Azimirad R ,Akhavan O 2007 *J . Phys . D* **40** 2089
- [6] Li J ,Kun Q ,Jiang Z Q 2007 *J . Mol . Catal . A* **274** 95
- [7] Jeong H R ,Dong S C ,Bong G C 2007 *Mater . Chem . Phys .* **101** 486
- [8] Chou K S ,Chen C C 2007 *Micropor . Mesopor . Mat .* **98** 208
- [9] Ferullo R M ,Garda G R ,Belelli P G 2006 *J . Mol . Struct .* **769** 217
- [10] Xu B S ,Niu M ,Wei L Q 2007 *J . Photoch . Photobio . A* **188** 98
- [11] Liu X F ,Jiang C Z ,Ren F 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 4633 (in Chinese) [刘向绯、蒋昌忠、任 峰 2005 物理学报 **54** 4633]
- [12] Chen D ,Li L L ,Liu J S 2007 *J . Colloid Interf . Sci .* **308** 351
- [13] Zhu M W ,Qian G D ,Wang Z Y 2006 *Mater . Chem . Phys .* **100** 333
- [14] Liu Z X ,Song H W ,Yu L X 2005 *Sci . China B* **48** 431



Preparation and characterization of Ag-Au alloys/SiO₂ composite thin films^{*}

Sun Xiao-Fei Wei Chang-Ping[†] Li Qi-Yuan

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

(Received 17 September 2008 ; revised manuscript received 30 December 2008)

Abstract

Ag-Au alloys/SiO₂ composite thin films ($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}} = 1:0, 2:1, 1:2, 0:1$) were prepared with AgNO₃, HAuCl₄ and tetraethyl orthosilicate by means of sol-gel method and deoxidized using ultraviolet radiation. The results of scanning electron microscope and X-ray diffraction indicate that the composite thin films are very homogeneous and the size of the nanoparticles is about 10 nm. The results of the optical absorption spectra show that, with the increasing of $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Au}}$, the absorption peaks close to 430 nm, which belongs to the surface plasmon resonance absorption peak of Ag nanoparticles, are red-shifted to the vicinity of 605 and 880 nm, which belong to the surface plasmon resonance absorption peaks of Au nanoparticles. The surface plasma resonance absorption peaks around 515 and 730, 550 and 730 nm, belong to the samples ($n_{\text{Ag}}:n_{\text{Au}} = 2:1, 1:2$), respectively, showing the formation of Ag-Au alloys dispersed in the SiO₂.

Keywords : Ag-Au alloys/SiO₂, ultraviolet radiation, optical absorption properties

PACC : 7840K, 8250F, 8270G

^{*} Project supported by the Foundation of Education Department of Jilin Province, China (Grant No. 2005-10).

[†] Corresponding author. E-mail: changpingwei@yahoo.com.cn