

# 片状三角形银纳米颗粒的自组织行为与光学特性\*

吴青松<sup>1)</sup> 赵岩<sup>2)</sup> 张彩碚<sup>1)†</sup> 李峰<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (东北大学理学院, 沈阳 110004)

<sup>2)</sup> (中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

(2004 年 6 月 8 日收到, 2004 年 7 月 2 日收到修改稿)

用化学方法制备了一种规则的片状三角形银纳米颗粒, 边长为  $100 \pm 10\text{nm}$ , 厚度约为  $30\text{nm}$ . 紫外-可见光谱分析表明了三角形银纳米颗粒形貌的完整性. 颗粒表面修饰的有机分子, 使三角形银纳米颗粒在碳膜上自组织形成二维单层膜, 在硅片上形成高取向银膜, 该银膜对吡啶分子具有很强的表面增强拉曼散射效应, 增强因子可达  $10^8$ .

关键词: 银纳米颗粒, 三角形自组织, 有序阵列, 表面增强拉曼散射

PACC: 8120G, 8115H, 3320F

## 1. 引言

金属纳米颗粒因其具有不同于同种块体材料独特的电学、光学、磁学、催化等物理化学特性而成为近年来人们研究的热点之一<sup>[1-7]</sup>. 这些特性不仅取决于纳米颗粒的尺寸和形貌, 而且其优劣性能在一定程度上还取决于纳米颗粒组合的有序程度<sup>[8-10]</sup>. 因此控制制备一定尺寸和单一形貌的纳米金属颗粒, 并使之有序排列, 一直是纳米领域研究工作的重点. 将纳米颗粒在二维或三维进行有序排列的方法有自组织<sup>[11]</sup>、LB 膜<sup>[12]</sup>和电沉积<sup>[13]</sup>等. 其中研究最多的就是用自组织方法达到纳米颗粒的有序排列, 即利用包裹在纳米颗粒表面的有机分子之间的空间位阻作用、颗粒之间和颗粒与基体之间的相互吸引作用, 使纳米颗粒“自发地”在基体上进行有序排列. 这种自组织行为要求纳米颗粒尺寸均匀、形貌单一. 就银纳米颗粒而言, 当球形银纳米颗粒的尺寸足够小, 粒径分布足够窄, 这种自组织行为就会发生<sup>[14, 15]</sup>. 另外, 一定轴比的银纳米棒和圆形银片在有机分子的作用下也可自组织成有序结构<sup>[16-18]</sup>.

本文采用化学方法合成了规则的片状三角形银纳米颗粒, 并在修饰其表面的有机分子作用下, 在碳膜上自发形成二维有序单层膜, 实现了片状三角形

银纳米颗粒的有序排布. 片状三角形银纳米颗粒在硅片上形成了高取向银膜, 该银膜对吡啶分子具有很强的表面增强拉曼散射效应.

## 2. 实验材料与方法

实验所用硝酸银、柠檬酸钠、硼氢化钠和聚氧乙烯十二烷基醚 (Brij35) 均为分析纯.

将  $100\text{mL}$  的硝酸银 ( $10^{-3}\text{mol/L}$ ) 和柠檬酸钠 ( $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ ) 的混合溶液和  $100\text{mL}$  含  $0.2\text{g}$  Brij35 的溶液在强烈搅拌条件下进行混合, 注入  $0.2\text{mL}$  浓度为  $0.01\text{mol/L}$  的硼氢化钠溶液, 得到了浅黄色溶液, 搅拌  $5\text{min}$  后, 初始溶液配置完毕. 装有初始溶液的烧杯放置到密封避光的水浴锅中, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下加热反应, 直至溶液变成蓝色后, 取出冷却并离心浓缩, 得到蓝色的沉淀物.

取一部分蓝色沉淀物用去离子水分散后, 滴加到碳膜覆盖的铜网上, 待溶剂挥发后, 用透射电子显微镜 (TEM) (Philips EM420,  $100\text{kV}$ ) 观察银纳米颗粒的自组织形貌. 取少量蓝色沉淀物加去离子水稀释后应用紫外-可见光谱仪 (UV-1800) 检测其紫外-可见吸收光谱. 将蓝色沉淀物用水分散后, 滴加到硅片上成膜, 用 x 射线衍射仪 (D/Max-2500PC,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ) 和激光拉曼光谱仪 (Labram HR-800)

\* 国家自然科学基金 (批准号 50202014) 和国家高技术研究发展计划 (批准号 2002AA 325070) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zcbzhang4616@yahoo.com.cn

对其分别进行组成、结构分析和拉曼特性检测。

### 3. 结果与讨论

图 1 为所得样品的 TEM 图。图 1(a) 为其形貌图, 表明样品 95% 以上的颗粒为规则的三角形形貌。图 1(b) 为图 1(a) 的局部放大图, 通过对单个三角形产物的选区电子衍射谱图(图 1(c)) 分析可知, 这些三角形产物为面心立方结构的银纳米颗粒, 且三角形面为  $\{111\}$  面。统计测量表明, 三角形银纳米颗粒的边长约为  $100 \pm 10 \text{ nm}$ , 其尺寸分布如图 2 所示。图 1(a) 内插图中颗粒的互相重叠, 以及少数条状外形(即三角形银片的侧面投影)的颗粒(内插图中箭头所指), 说明这些三角形银纳米颗粒为片状结构, 厚度约为  $30 \text{ nm}$ 。由于银纳米颗粒的片状结构产生了块体银纳米颗粒衍射图谱中不出现的  $1/3\{422\}$  衍射斑点<sup>[19, 20]</sup>。从形貌图中可以看到, 这些片状三角形银纳米颗粒在二维方向自组织排列, 形成具有一定平移对称性的有序单层膜。同时还可看出, 这些三角形银纳米颗粒的尺寸并不是很均匀, 这可能与它们是由强弱两种还原剂还原硝酸银, 在不同反应阶段产生的晶核长大而成有关。

图 3 为所得样品溶液的吸收光谱图, 在  $334, 510, 745 \text{ nm}$  处分别有三个明显的特征吸收峰, 分别对应于片状三角形银纳米颗粒的面外四极、面内四极、面内双极共振<sup>[20]</sup>。根据 Schat 的理论计算<sup>[21]</sup>, 边长为  $100 \text{ nm}$  的片状三角形银纳米颗粒, 其面内双极共振吸收峰在  $770 \text{ nm}$  处, 该吸收峰对银纳米颗粒三角形貌的完整性非常敏感, 通常随着三角形截顶程度的增加而发生蓝移。本实验中所获得的紫外-可见光谱数据, 与理论计算相当接近, 说明本实验所获得的三角形银纳米颗粒具有高度的完整性, 这一点也可以从图 1 TEM 照片看出。另外, 在光谱曲线上  $400 \text{ nm}$  的峰肩主要是由于溶液中少量球形银纳米颗粒的表面等离子体共振引起<sup>[20]</sup>。综合电子显微镜观察结果和吸收光谱, 可见三角形银纳米颗粒是由球形银纳米颗粒在表面活性剂 Brij35 分子的作用下转化而来的。

片状三角形银纳米颗粒在碳膜上的自组织行为与 Brij35 有机分子有直接关系。通过分析其分子结构, 由组成基团的尺度估算出这些直链状的 Brij35 分子长度约为  $9-10 \text{ nm}$ , 而在图 1(b) 中所观察到三角形银纳米颗粒间的平均间距正好约为  $20 \text{ nm}$ , 说明

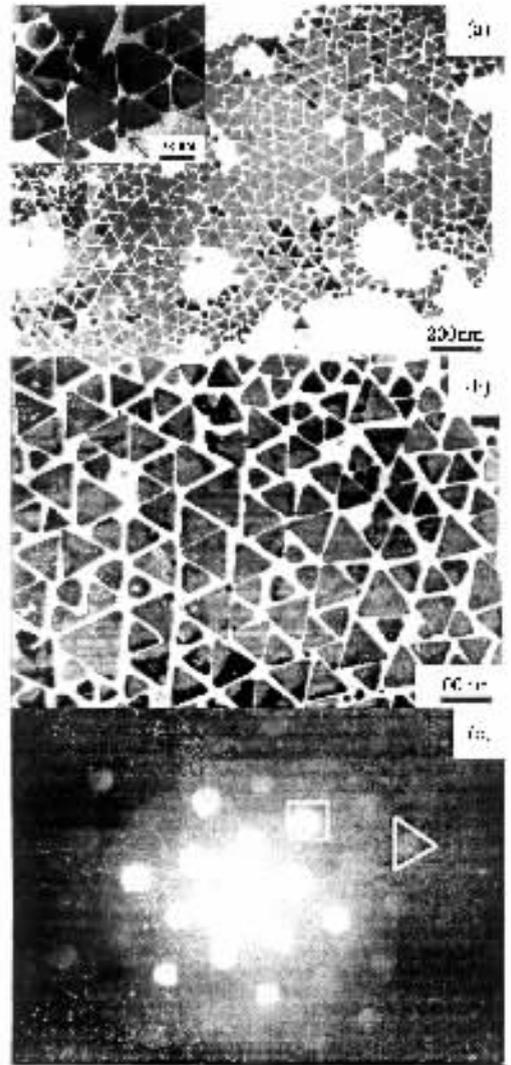


图 1 自组织三角形银纳米的 TEM 图 (a) 为其形貌图 (b) 为图 1(a) 的局部放大图 (c) 为单个三角形银纳米颗粒的电子衍射图, 其中方形圈住的为  $\{220\}$  衍射斑点, 三角形圈住的为  $\{422\}$  衍射斑点, 圆形圈住的为通常处于消光的  $1/3\{422\}$  斑点

在每个片状三角形银纳米颗粒的边缘吸附了单层的 Brij35 分子, 加上片状三角形银纳米颗粒自身的优点——完整的三角形貌、平整的表面、光滑的边缘, 从而在溶剂蒸发过程中, 在 Brij35 分子之间相互的斥力与三角形银纳米颗粒之间, 以及它们与碳膜基体之间相互吸引力的共同作用下, 片状三角形银纳米颗粒自组织排列形成有序单层膜。

图 4(a) 为三角形银纳米颗粒在硅片上成膜后所得到的扫描电子显微镜图。图 4(b) 为 x 射线衍射谱图。从图 4(a) 可以看出, 片状三角形银纳米颗粒在硅片上未形成有序的单层银膜。图 4(b) 中银膜的  $I_{(111)}/I_{(200)} = 15:1$  和  $I_{(111)}/I_{(220)} = 150:11$ , 比标准值

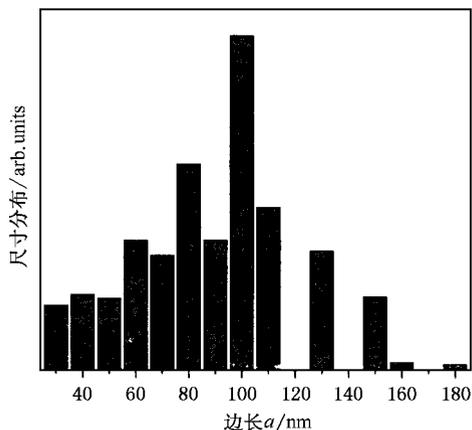


图 2 图 1(a)中颗粒的尺寸分布图

高出了数倍.由此表明,片状三角形银纳米颗粒在硅片上形成的非单层膜在 111 方向上具有较高的取向性.这与银纳米颗粒本身以{111}面为三角形面的片状结构有关.

以上片状三角形银纳米颗粒在碳膜上易形成自

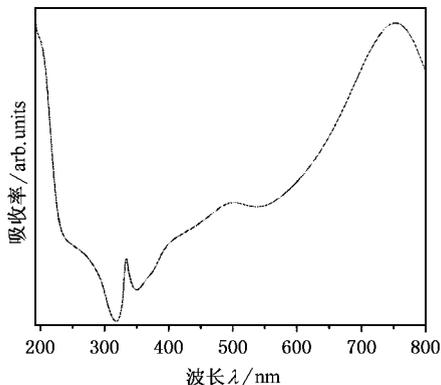
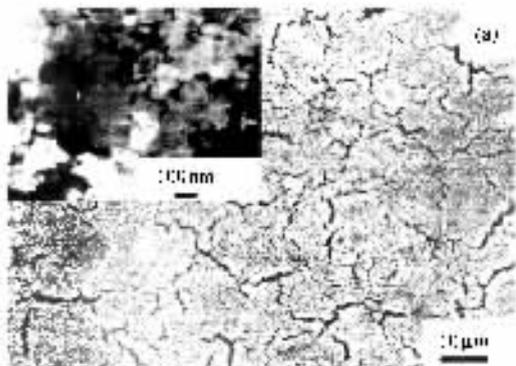


图 3 三角形银纳米颗粒溶液的紫外-可见吸收光谱图

组织单层膜,而在硅片基体上只能形成高取向银膜的对比结果,说明片状三角形银纳米颗粒的自组织行为,主要是由于银纳米颗粒在合成过程中表面修饰了单层 Brij35 分子,加上自身形貌的特殊性和合适的基体等多种因素共同作用下的结果.

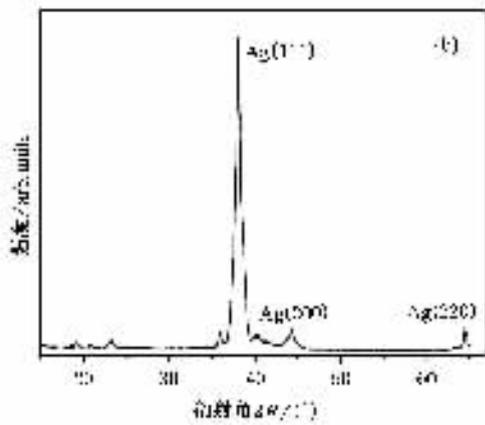


图 4 片状三角形银纳米颗粒在硅片上成膜后的扫描电子显微镜图(a)内插图为其局部放大图和 x 射线衍射谱图(b)

纳米银是一种可产生表面共振的典型金属,能对多种物质的拉曼散射效应起到不同程度的增强作用<sup>[22-26]</sup>,可望用于单分子检测.为了考察三角形银纳米颗粒的表面增强拉曼散射效应,引进吡啶作为探测分子.图 5 曲线 a—c 示出相同扫描积分时间下,不同浓度的吡啶溶液,在无银膜基体时得到的拉曼位移曲线,其中曲线 a 为纯吡啶(12mol/L),曲线 b 和 c 分别为 4 和 0.5mol/L 吡啶溶液的拉曼位移曲线.由曲线 a 可知,吡啶分别在 990 和 1030 cm<sup>-1</sup> 位置具有两个特征峰,分别对应其“环呼吸”和“三角环呼吸”振动<sup>[27]</sup>,它们随着吡啶浓度的降低向高波数有所移动:990cm<sup>-1</sup> 移到 1000cm<sup>-1</sup> (曲线 b)和 1003

cm<sup>-1</sup> (曲线 c)位置,1030 cm<sup>-1</sup> 移到 1033cm<sup>-1</sup> (曲线 b)和 1035cm<sup>-1</sup> (曲线 c)位置.三者在同一振动峰处的强度之比  $I_a/I_b \approx 3$ ,  $I_a/I_c \approx 24$ ,这和它们的浓度比值一致,说明吡啶分子的拉曼振动峰强度与其浓度成正比.

图 5 曲线 d 是 10<sup>-8</sup> mol/L 吡啶溶液在三角形银纳米颗粒形成的高取向银膜基体上的拉曼位移曲线.虽然同样浓度吡啶溶液的拉曼振动峰无法用实验测得,但根据以上得到的吡啶分子拉曼振动峰强度与其浓度成正比这一实验结论,可以推得 10<sup>-8</sup> mol/L 吡啶溶液在高取向银膜增强下的拉曼振动峰

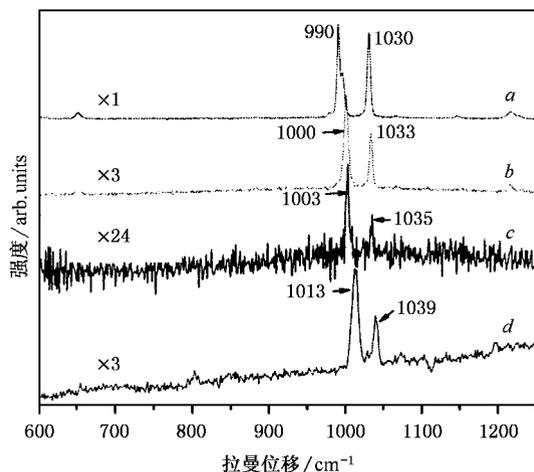


图5 不同浓度的吡啶溶液在不同基底上的拉曼曲线。曲线 *a* 为纯吡啶 (12 mol/L), 曲线 *b* 和 *c* 为吡啶溶液 (4 和 0.5 mol/L) 的拉曼位移曲线, 曲线 *d* 为  $10^{-8}$  mol/L 的吡啶溶液在高取向银膜基底上的拉曼曲线。

强度约为无银膜基体情况下的  $10^8$  倍, 从而可知, 三角形银纳米颗粒形成的高取向银膜对该浓度吡啶的增强作用约为  $10^8$  倍, 远远高于其他同类实验结果<sup>[27]</sup>。

## 4. 结 论

通过有机分子参与的氧化还原过程得到的规则片状三角形纳米银颗粒, 在吸附其表面的 Brij35 分子作用下, 可在碳膜基体上自组织形成二维有序单层膜, 在硅片基体上形成高取向银膜, 该银膜具有很强的表面增强拉曼散射效应。

- [1] Adams D *et al* 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 6668
- [2] Kamat P V 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7729
- [3] Cox A J, Louderback J G and Bloomfield L A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 923
- [4] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
- [5] Health J R 1995 *Science* **270** 1315
- [6] Bradley J S 1994 in *Cluster and Colloids* ed G Schmid (New York: VCH) chap 6
- [7] Murray C B, Kagan C R and Bawendi M G 1995 *Science* **270** 1335
- [8] Sun S H, Murray C B, Weller D, Folks L and Moser A 2000 *Science* **287** 1989
- [9] Felidj N, Aubard J, Levi G, Krenn J R, Salerno M, Schider G, Lamprecht B, Leitner A and Aussenegg F R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 75417
- [10] Gupta R, Dyer M J and Weimer W A 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5264
- [11] Korgel B A, Fulla S, Connolly S and Fitzmaurice D 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8379
- [12] Giersig M and Mulvaney P 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 6334
- [13] Wang W, Chen X and Efrima S 1993 *J. Phys. Chem. B* **103** 7238
- [14] He S T, Yao J N, Wang Y P, Jiang P, Shi D X, Xie S S, Pang S J and Gao H J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 765 [in Chinese] 何声太、姚建年、汪裕萍、江 鹏、时东霞、解思深、庞世谨、高鸿钧 2001 物理学报 **50** 765
- [15] He S T, Yao J N, Jiang P, Shi D X, Zhang H X, Xie S S, Pang S J and Gao H J 2001 *Langmuir* **17** 1571
- [16] Jana N R, Gearheart L and Murphy C J 2001 *Chem. Commun.* **7** 617
- [17] Jana N R 2003 *Chem. Commun.* **15** 1950
- [18] Chen S H, Fan Z Y and Carroll D L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10777
- [19] Sun Y G and Xia Y N 2003 *Adv. Mater.* **15** 695
- [20] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C and Zheng J G 2001 *Science* **294** 1901
- [21] Kelly K L, Comonado E, Zhao L L and Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [22] Pettinger B and Wetzel H 1980 *Chem. Phys. Lett.* **78** 398
- [23] Fleischmann M and Hill I R 1983 *J. Electron. Chem.* **146** 353
- [24] Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, Bright R M, Davis J A, Guthrie A P, Hommer M B, Jackson M A, Smith P C, Walter D G and Natan M J 1995 *Science* **267** 1629
- [25] Nie S and Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [26] Li W H, Li X Y and Yu N T 1999 *Chem. Phys. Lett.* **305** 303
- [27] Yamada H, Nagata H, Toba K and Nakao Y 1987 *Surf. Sci.* **182** 269

# Self-assembling behavior and optical properties of triangular silver nanoplates<sup>\*</sup>

Wu Qing-Song<sup>1)</sup> Zhao Yan<sup>2)</sup> Zhang Cai-Bei<sup>1)</sup>† Li Feng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

<sup>2)</sup> Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

( Received 8 June 2004 ; revised manuscript received 2 July 2004 )

## Abstract

Triangular silver nanoplates with its border size of  $100 \pm 10\text{nm}$  and thickness of  $30\text{nm}$  were synthesized by a chemical method. These triangular silver nanoplates were characterized by TEM, UV-Vis spectroscopy and x-rays diffraction analysis. Results obtained showed that these triangular silver nanoplates are perfect with sharp corners and self-assembled into two-dimensional ordered monolayer on the carbon-covered copper grid due to the adsorption of organic molecules in between these silver nanoplates. The well-aligned silver film on Si (100) substrate showed strong surface-enhanced Raman scattering for pyridine molecules.

**Keywords :** triangular silver nanoplates, self-assemble, ordered array, surface-enhanced Raman scattering

**PACC :** 8120G, 8115H, 3320F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50202014 ), and the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2002AA 325070 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : cbzhang4616@yahoo.com.cn