

对称性降低的 SiO_2/Au 核壳结构 纳米粒子的制备及其表面等离子共振特性

张法玲^{1,3}, 刘 聪^{2,3}, 张平霞³

(1. 江苏大学物理系, 江苏 镇江 212013; 2. 沈阳工业大学物理系, 辽宁 沈阳 110023;

3. 哈尔滨工业大学应用物理系凝聚态物理研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:通过直流溅射镀膜的方法制备了 SiO_2/Au 核壳结构复合纳米粒子, 对其结构形貌以及表面等离子共振吸收特性进行了表征。所得到的金复合纳米粒子呈不完全包裹的帽状结构, 其等离子共振吸收峰会随着内核粒径及金壳层的厚度不同而在近红外光区产生数百纳米波长范围的移动。这种对称性降低的核壳结构复合粒子敏感的光学特性在近红外光等离子共振领域有应用价值。

关键词:溅射; 二氧化硅; 对称性降低; 核壳; 表面等离子共振

中图分类号: O614.123; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0050-04

Preparation of reduced symmetrical SiO_2/Au core-shell nanoparticles and their plasmonic properties

ZHANG Fa-ling^{1,3}, LIU Cong^{2,3}, ZHANG Ping-xia³

(1. Department of Physics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Department of Physics,

Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China; 3. Research Center for Condensed Matter

Science and Technology, Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The SiO_2/Au core-shell nanoparticles are fabricated by the physical metal vacuum sputtering method, then characterized. The composite particles are incompletely encapsulated and cap-shaped; their UV-visible absorption spectra show that the plasmonic absorption peaks can move in a long wavelength range as broad as several hundred nanometers while the diameter of the silica core and the thickness of the cap-shaped shell vary. With the plasmonic resonance property of near-infrared, such reduced symmetrical nanoparticles could be of some value in application.

Key words: sputtering; silicon dioxide; reduced symmetry; core-shell; surface plasma resonance

金属纳米材料的表面等离子共振特性是目前的研究热点之一, 其中以电解质为核、以金属为壳层的核壳结构纳米材料正引起人们的极大关注和广泛研究。通过设计和剪裁内核的直径与外壳层厚度的比值, 可以实现共振吸收峰可调谐的特性, 此类复合材料可被广泛应用于传感器、信息存储、生物医学、生物光子学、免疫化学等领域^[1-7]。金、银纳米粒子良好的稳定性、小尺寸效应、光学效应和特殊的生物亲和效应, 使其成为用作金属壳层的首选材料。目前, 此类核壳结构复合材料的合成大多都采用湿化学方法, 然而在很多情况下, 核表面的金壳层覆盖率较低或不均匀完整, 并且金属纳米粒子自身成核现象严重, 而采用真空镀膜的方法, 结合纳米尺度的掩膜技术制备对称性降低的核壳结构复合粒子有效地解决了这一问题^[8-11]。笔者采用直流溅射镀膜的方法,

在 SiO_2 纳米球上沉积金膜, 制备了 SiO_2/Au 核壳结构纳米粒子, 并就 SiO_2 微球粒径的大小和金壳层厚度对其光学吸收特性的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇 (EtOH)、氨水 (质量分数 25% 水溶液)、双氧水、浓硫酸、二氯甲烷, 所有试剂均为分析纯。溅射用的靶材为直径 56 mm 的高纯金靶 (99.99%), 实验用水为通过 Millibore 系统获得的高纯水, 其电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 制备过程

对称性降低的核壳结构纳米粒子制备的步骤为: 自组装 SiO_2 纳米粒子 → 溅射镀膜形成 SiO_2/Au 复合粒子 → 超声分离形成单个 SiO_2/Au 复合粒子。

SiO₂ 纳米粒子的制备参考 Stöber 方法^[12]:以 20 mL 水与 50 mL 无水乙醇混合液为溶剂,在磁力搅拌作用下与一定量的正硅酸乙酯(3 ~ 15 mL)混合均匀,然后逐滴加入约 10 mL 氨水,反应开始几分钟后,溶液中逐渐出现乳白色浑浊,表明 SiO₂ 纳米粒子开始形成, SiO₂ 纳米粒子的粒径可通过反应物的用量来控制。持续搅拌 12 h 并回流 1 h 后,将混合液离心洗涤 4 ~ 5 次以充分去除剩余反应物,最后将 SiO₂ 纳米粒子分散在 30 mL 无水乙醇中备用。

SiO₂ 自组装膜的制备:为使石英片具有良好的亲水性,先将其放入体积比为 7:3 的浓硫酸和双氧水的混合液中浸泡 3 h,再先后用去离子水和无水乙醇超声清洗,然后放入干燥箱 150℃ 烘烤 1 h。将石英片放在旋涂机上,滴 30 ~ 50 μL SiO₂ 溶胶于其上,以 500 r/min 的速度旋转 6 s,然后以 3 600 r/min 的速度旋转 20 ~ 30 s,以使 SiO₂ 纳米粒子在石英片上较为整齐地排布。

SiO₂/Au 复合粒子阵列的制备:采用 JED-400 型磁控溅射/电子束蒸发镀膜机(北京中科科仪技术

发展有限公司),把覆 SiO₂ 纳米粒子的石英片放在镀膜机的基片架上,靶距为 70 mm,薄膜厚度检测设备(INFICON XTM/2 Deposition Monitor)进行在线膜厚检测,当本底真空度抽到 3×10^{-3} Pa 后通入工作气体(氩气),工作压强达到 1 Pa 左右开始直流溅射镀膜,镀膜速度控制在 0.05 nm/s 左右,镀膜厚度分别控制为 20 ~ 50 nm。

单分散 SiO₂/Au 复合粒子的制备:把镀膜后的石英片放在二氯甲烷超声 1 ~ 2 min 即可得到单个 SiO₂/Au 复合纳米粒子。

1.3 样品的表征

将 SiO₂ 溶胶用乙醇稀释并超声处理后,用 BT-2003 型激光粒度分布仪检测其粒度分布的均匀情况;用 PHILIPS TECNAL-10 型透射电镜及 JSM-6330F 型热场发射扫描电镜观测二氧化硅及其金包裹的复合纳米粒子的结构和形貌;用 MSAL XD-2 型 X 射线粉末衍射仪对复合粒子进行 X 射线衍射(XRD)分析;用 Cary-5000 型紫外可见近红外吸收光谱仪进行吸收光谱测试。

(上接第 49 页)

中 PP 的玻璃化转变峰的强度变小,说明处理后芳纶浆粕纤维与基体之间的界面粘合得到改善,PP 分子链段的运动受约束,使得应力能够很好的从基体向纤维转移^[10];加入 5% MPP 后,复合材料 E 中 PP 的玻璃化转变峰值最低。

3 结语

氧等离子体处理后改变了 PPTA-pulp 纤维的表面形态,提高了纤维与基体的界面粘合,复合材料的拉伸、弯曲强度和弯曲模量明显增强。经氧等离子体处理 5 min 和 5% 质量分数 MPP 混合使用后,力学性能进一步提高。由于界面结合太强,材料冲击性能有所降低。芳纶浆粕纤维的添加提高了复合材料的储存模量和 PP 的玻璃化转变峰温度,复合材料中 PP 的玻璃化转变峰峰值变小,其中氧等离子体处理和 5% MPP 组合使用的复合材料的储存模量和 PP 的玻璃化转变峰温度最高,而转变峰峰值最低。

参考文献

- [1] 尤秀兰,傅群.芳纶浆粕纤维的结构性能与应用[J].产业用纺织品,2001(8):27-29.
- [2] 李锦春,尤松,尤秀兰.聚丙烯浆粕增强无石棉橡胶密封板的

研制[J].特种橡胶制品,2006(5):33-34.

- [3] 李锦春,陈志刚,尤松,等.填充聚丙烯复合浆粕的摩擦/密封复合材料[J].化工学报,2007,58(6):1598-1602.
- [4] Sheu G S. Surface properties and interfacial adhesion studies of aramid fibers modified by gas plasmas[J]. Composites Science and Technology, 1992, 52(7):489-4971.
- [5] Brown J, Mathys Z. Plasma surface modification of advanced organic fibers[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32:2599-2604.
- [6] Birodavid A, Pleizier G, Yves D. Application of the microbond technique: IV. Improved fiber-matrix adhesion by RF plasma treatment of organic fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(5):883-894.
- [7] 边俊峰,栗付平.等离子体改性芳纶织物与氟橡胶的粘接[C]//第四届先进材料技术研讨会.北京,1997:274-276.
- [8] The Ministry of Commerce and Industry of the State of Israel(Jerusalem, IL). Method of improving the sorption capacity of polymers: US, 4066387[P]. 1978-01-03.
- [9] Mukherjee M, Das C K. Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber[J]. Materials Science Engineering, 2006, 15:206-214.
- [10] Sunan S, Taweechai A. Kevlar reinforcement of polyolefine-based thermoplastic elastomer. Polymer[J]. Polymer, 1999, 40(23):6437-6442.
- [11] Frances A. Fiber containing particulate elastomeric composition: US, 4514541[P]. 1985-04-30.
- [12] Mukherjee M, Das C K. Fluorinated and oxyfluorinated short Kevlar fiber reinforced ethylene propylene polymer[J]. Polymer Composite, 2006, 10:205-212. ■

2 结果与讨论

Stöber 方法^[12]制备的 SiO_2 纳米粒子具有良好的分散性,大小较为均匀,表面平整光滑,平均直径约为 200 nm,不均匀度小于 10%。图 1(a)为石英片上裸 SiO_2 纳米粒子的 SEM 照片,尽管有一些裂缝和堆积存在,但由于粒度分布均匀, SiO_2 纳米粒子表现出良好的自组装排列,出现大面积的六角密排结构。图 1(b)为粒径 200 nm、壳层厚度 50 nm 的 SiO_2/Au 复合粒子,沉积在二氧化硅微球上的金膜形成统一取向的半球壳阵列结构,二氧化硅表面的金壳层较粗糙,有一些十几个纳米大小的岛状结构的晶粒存在。图 1(c)、(d)可以清楚地看到,纳米金壳层并不是完全包裹的,而是呈半包裹的帽状结构,这与用湿化学方法合成的完全包裹的以及半包裹的杯状核壳结构复合粒子明显不同。采用物理镀膜的方法制备核壳结构复合粒子快速、简单、可行,但壳层厚度一般不能太厚,原因是在金壳层较厚的情况下会形成平面膜,不易超声分离得到单分散的复合粒子。

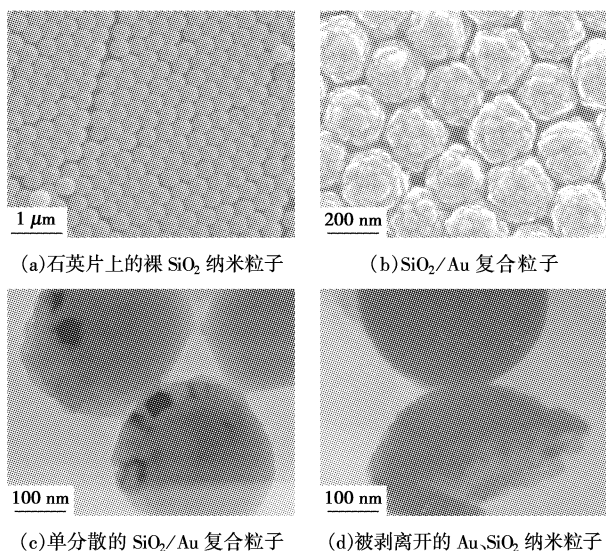


图 1 复合粒子的 SEM 和 TEM 图片

金壳层厚度为 50 nm 的 SiO_2/Au 复合粒子的 XRD 图显示, SiO_2/Au 复合粒子的 2θ 值和 Au 的标准 2θ 值相一致,表明 Au 以单质而不是氧化物的形式存在。 SiO_2/Au 复合粒子的三强峰分别对应标准 Au 的(111)、(200)、(220)面,同时样品的衍射峰很尖,说明所包覆的 Au 壳层具有面心立方(FCC)结构,且晶型很好。由谢乐公式得晶粒的平均直径为 13.9 nm,计算晶格常数 $a \approx 0.411$ nm。

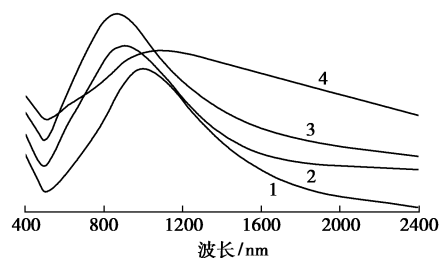
金的实心球体纳米粒子的等离子共振峰一般位于 530 nm 左右,即使粒径增大到 99 nm,其共振峰也仅仅位于 600 nm 左右^[13],很难进行有效的调谐。

以电介质为核、以金属为壳的核壳结构纳米复合粒子,由于金属中电子运动的自由度受到壳层厚度的限制,从而使其光学性质会随着壳层厚度的变化而变化。图 2(a)为粒径 200 nm 的微球当沉积不同厚度的金壳层时的吸收谱,可以看出复合粒子的共振峰已经调谐到近红外光区,并且随着沉积厚度的增加,其吸收峰在发生明显的蓝移,这与依据 Mie 散射理论计算的结果一致,壳层厚度为 25、35、50 nm 的复合粒子的吸收峰分别位于 990、920、830 nm 左右。复合粒子超声分散在溶液中以后检测到其共振峰红移并展宽,例如壳层厚度为 50 nm 的复合粒子的共振峰红移到了 1 100 nm 左右。导致这种变化的原因,笔者分析主要有以下几点:

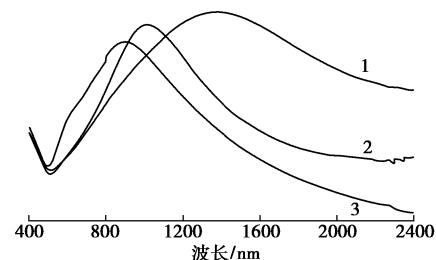
(1)基片上的复合粒子呈统一取向的帽状结构,而溶液中这种对称性降低的复合粒子具有各种不同的取向,各自对应不尽相同的共振光谱图。

(2)金属纳米粒子的表面等离子共振特性受到所处介质环境的影响显著,相关研究表明^[14-15],随着介质折射率的增大,金属纳米粒子的共振峰逐渐红移并展宽。

(3)分散在溶液中的复合粒子比较容易团聚,形成二聚体、多聚体等。



不同沉积厚度/nm: 1—25; 2—35; 3—50; 4—60
(a)沉积不同厚度的金壳层时的 200 nm 粒径微球



SiO_2 粒径/nm: 1—300; 2—200; 3—120
(b)壳层厚度 20 nm 时不同 SiO_2 粒径的复合粒子

图 2 SiO_2/Au 复合粒子的吸收光谱图

此外,在壳层厚度固定的情况下,笔者还对内核直径的大小对复合粒子吸收特性的影响进行了测试。图 2(b)为壳层厚度均为 20 nm 但 SiO_2 粒径不同时复合粒子的吸收谱,内核粒径为 120、200、300 nm 的复合粒子的吸收峰分别位于 890、1 020、1 400

nm附近。在金属壳层厚度一定的情况下,复合粒子的吸收光谱对电介质核粒径大小的响应表现得更为敏感,随着微球粒径的增大,表面等离子共振峰在近红外光区发生大于500 nm的红移。

这种对称性降低的SiO₂/Au核壳结构纳米粒子成功地实现了表面等离子共振峰在近红外光区的调谐,显示出其在生物医学及生物显像等领域所具有潜力。例如,波长800~1200 nm的近红外光能够透过人体组织而不被吸收,而经过剪裁和设计的金纳米壳层可以吸收,美国Rice大学的研究人员就是利用这一特性成功实现了对体外乳腺肿瘤细胞的杀灭实验,且不伤及周围正常的组织细胞^[16]。这是目前国际生物技术领域中最前沿的研究课题,这种新技术的突破有望成为继手术治疗、化疗和放疗后治疗癌症疾病最有效的方法。

3 结语

采用Stöber方法制备了单分散性良好且粒度分布均一的SiO₂纳米粒子,并以此为模板,通过直流溅射镀膜然后超声分离的方法,得到了对称性降低的即不完全包裹的SiO₂/Au核壳结构复合粒子。通过对其表面等离子共振吸收特性的研究发现,在SiO₂纳米粒子粒径和金壳层厚度分别保持不变时,其等离子共振吸收峰会随壳层厚度的增加而发生蓝移,随内核微球的粒径的增大而发生红移。这种光学可调的特性为其在生物医学、传感器、光电子器件等方面实现广泛应用奠定了理论基础。

参考文献

- [1] Caruso F, Spasova M, Salgueiro-Macera V. Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(14): 1090-1094.
- [2] Weissleder R. A clearer vision for in vivo imaging[J]. *Nature Biotechnology*, 2001, 19: 316-317.
- [3] Gittins D I, Susha A S, Wannemacher R. Dense nanoparticulate thin

- films via gold nanoparticle self-assembly[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(7): 508-512.
- [4] Graf C, Van Blaaderen A. Metallodielectric colloidal core-shell particles for photonic applications[J]. *Langmuir*, 2002, 18(2): 524-534.
- [5] Jackson J B, Westcott S L, Hirsch L R, *et al.* Controlling the surface enhanced Raman effect via the nanoshell geometry[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(2): 257-259.
- [6] Kalele S A, Ashtaputre S S, Hebalkar N Y, *et al.* Optical detection of antibody using silica-silver core-shell particles[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 404(1/2/3): 136-141.
- [7] Park M K, Deng S, Advincula R C. Sustained release control via photo-cross-linking of polyelectrolyte layer-by-layer hollow capsules[J]. *Langmuir*, 2005, 21(12): 5272-5277.
- [8] Liu J, Cankurtaran B, Mc Credie G, *et al.* Investigation of the optical properties of hollow aluminium 'nano-caps'[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 3023-3028.
- [9] Liu J, Maarooof A I, Wieczorik L, *et al.* Fabrication of hollow metal 'nanocaps' and their red-shifted optical absorption spectra[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(10): 1276-1281.
- [10] Liu J, Cankurtaran B, Wieczorik L, *et al.* Anisotropic optical properties of semitransparent coatings of gold nanocaps[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(11): 1457-1461.
- [11] 张华利,肖桂娜,满石清,等.帽状铝纳米粒子的制备及表面等离子共振特性[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(2): 361-364.
- [12] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26: 62-69.
- [13] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410-8426.
- [14] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(16): 3073-3077.
- [15] Tam F, Moran C, Halas N J. Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17290-17294.
- [16] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(23): 13549-13554. ■

浙江丰利入选中国科技名牌500强

日前,在第2届中国品牌节上,由国内权威的品牌研究机构——中国品牌研究院评选的首届“中国科技名牌500强”名单揭晓。国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司榜上有名。据悉,这是我国粉体设备制造业中唯一入选企业。

近年来,浙江丰利以品牌战略为中心,全方位、立体化打造成套超微粉体设备品牌,内强管理注重品质,外拓市场打造品牌,在品牌建设方面取得了可喜的成绩,现已成为闻名海内外的超微粉体设备生产基地。该公司自主创新引领开发的多种超微粉体设备被认定为国家重点新产品、国家火炬项目、国家专利产品和浙江名牌产品,代表着我国粉体

设备的发展水平。目前,该公司总投资2亿元,在杭州国家高新技术产业开发区建设的“杭州丰利粉体工程有限公司”将成为我国的大型粉体材料研发中心、测试中心、试验中心、工程中心和产品展示中心。为充分发挥丰利品牌效应,正着力组建涵盖粉体工程(粉体设备及技术)和绿色环保科技产业(废塑料、废电器等资源化综合回收处理)两大领域的大型集团,鼎力打造粉体工程及绿色环保装备旗舰品牌。

浙江丰利在这次从全国31个省级科技名牌评比中脱颖而出,荣登“中国科技500强”榜单,又一次证实了浙江丰利在技术创新和品牌建设方面的卓越成就。(吴宏富)