金纳米颗粒在石英基片上的表面等离子激元效应研究

王素杰,罗飞*,刘大博,田野,滕乐金 (北京航空材料研究院,北京 100095)

摘 要:采用磁控溅射法制备了金纳米颗粒,分别用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD) 和紫外可见分光光度仪(UV-Vis)对其形貌、结构和光谱响应进行性能表征,研究其表面等离子激元效应。结果表明,直接在石英基片上溅射制备的金纳米颗粒并未产生表面等离子激元效应;在石英基片上组装单层排列均匀的 SiO₂ 微球后,溅射制备的金纳米颗粒结构产生了明显的表面等离子激元效应;溅射功率和时长对这一效应影响明显,40 W 功率溅射 2~3 min 所得样品吸收峰较强。

关键词: 金属材料; 金纳米颗粒; 磁控溅射; SiO₂ 微球; 表面等离子激元效应 中图分类号: TG146.3⁺1, TB383 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)02-0049-05

Surface Plasmon Polariton Effect of Gold Nanoparticles on the Quartz Substrates

WANG Sujie, LUO Fei^{*}, LIU Dabo, TIAN Ye, TENG Lejin (Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095, China)

Abstract: Au nanoparticles were prepared by the magnetron sputtering technique. To evaluate their surface plasmon polariton effect, the morphology and structure as well as spectral response characteristic were measured on the scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), and UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis). The results showed that Au nanoparticles prepared by magnetron sputtering directly on the quartz substrate did not produce any surface plasmon polariton effect. However, obvious effect was detected after the quartz substrates were pre-deposited with evenly aligned silica monolayer microspheres. The sputtering power and time apparently affected the effect, and a strong absorption peak developed when sputtering was carried out at a power of 40 W for 2~3min.

Key words: metal materials; Au nanoparticle; magnetron sputtering; SiO₂ microspheres; surface plasmons polariton effect

纳米颗粒因其小尺寸效应而具有不同于块体材料的光、电、磁等性能,而且贵金属纳米颗粒和纳米结构因其独特的光学性能—表面等离子激元效应而产生的光电性能,如局域场增强现象^[1]、聚束效应^[2]等,因此可以在表面拉曼增强^[3]、传感器、纳米光子学、亚光学波长等领域具有巨大的应用潜力。

近年来,纳米光子学作为新兴学科,其重要意义和在信号传输领域的广泛应用已经初见端倪。等离子体光学作为纳米光子学的代表,在生物、医药、物理和化学领域有着重要价值^[4],等离子体光学的研究对象是金属纳米结构所激发的等离子共振效

应。表面等离子激元效应是指当入射光照射到电介质与金属的界面处,能量合适时就会引发入射光和金属表面自由电子共振耦合的一种物理现象^[5]。表面等离子激元效应会对电介质的光学、电学等性能产生影响^[6]。

目前研究工作中常用纳米金属颗粒主要有金、银、铝和铜。金和铜的自由电子密度相对比较弱^[7],其表面等离子激元共振峰一般会出现在可见光波段。研究表明,对于同一种金属颗粒,其周围环境、颗粒形状、颗粒尺寸都会影响其表面等离子激元峰的位置^[12]。金属纳米粒子的制备方法对其颗粒形

收稿日期: 2017-08-14

第一作者: 王素杰, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 纳米材料。E-mail: 13070185897@163.com

^{*}通讯作者:罗飞,女,博士,高级工程师,研究方向:稀贵金属材料。E-mail: luofei621@163.com

貌、尺寸、性能有较大的影响^[8-9],主要方法有纳米 球刻蚀法、磁控溅射法、电子束蒸发法、液相化学 还原法、水(溶剂)热法等。

本文采用磁控溅射法,直接在石英基片上,以 及组装了单层的排列均匀的二氧化硅微球的石英基 片上溅射一层金纳米颗粒,研究金纳米颗粒的表面 等离子激元效应。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

二氧化硅微球单分散性好、稳定性高、粒径大小可控、光学透明性好,主要通过 Stöber 法制备。 金纳米颗粒主要通过在石英基片磁控溅射制备。

主要试剂包括正硅酸四乙酯(TEOS)、无水乙醇 (C_2H_5OH) 、氨水 $(NH_3:H_2O)$ 、硫酸 (H_2SO_4) 、30%过氧化氢 (H_2O_2) 和乙二醇甲醚 $(HOC_2H_4OCH_3)$ 等均为分析纯。实验中使用的水为去离子水。

主要制备设备包括磁控溅射镀膜机(北京仪器厂公司 DM400型)、匀胶机(中国科学院微电子研究院 KW-4A型)。

1.2 制备和表征

用磁控溅射镀膜机在石英基片上直接溅射一层 金纳米颗粒,磁控溅射金的工艺参数为靶材功率 40

W,工作真空度为 0.83 Pa, 氩气流量是 20 mL/min, 溅射时间分别为 1、2、3 和 4 min。

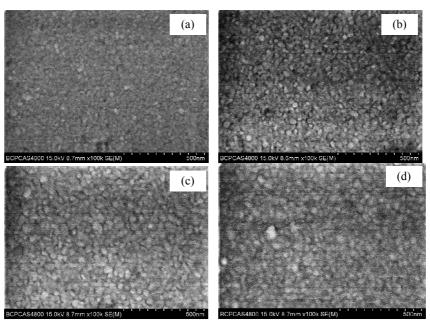
采用 Stöber 法制备分散性较好的 SiO₂ 微球^[14]: 以醇作溶剂,通过正硅酸乙酯在氨水催化下水解缩聚和一定的后处理得到了 SiO₂ 微球。将 SiO₂ 微球分散在乙二醇甲醚溶液中,在匀胶机上采用旋涂法在石英基片上组装出排列均匀的单层的 SiO₂ 微球。在此基片上采用磁控溅射法溅射一层金纳米颗粒。

采用扫描电子显微镜日本 Hitachi 公司 S-4800型 SEM)、X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司 D8 Advance型 XRD)和紫外可见分光光度仪(北京北分瑞利分析仪器(集团)公司 UV1601型 UV-Vis)用于样品表征分析。

2 结果与讨论

2.1 直接溅射的金纳米颗粒

在石英基片上直接溅射一层金纳米颗粒,得到的样品表面呈现为金黄色,致密均匀,随着磁控溅射时间的增加,样品表面的金黄色逐渐加深。将不同溅射时间制备的金纳米颗粒用扫描电镜观察形貌、用紫外可见分光光度仪测定其吸收光谱,结果如图 1 和 2 所示。



(a). 1 min; (b). 2 min; (c). 3 min; (d). 4 min

图 1 不同溅射时间的金纳米颗粒扫描电镜图

Fig.1 The SEM images of the Au nanoparticles by magnetron sputtering with different sputtering time

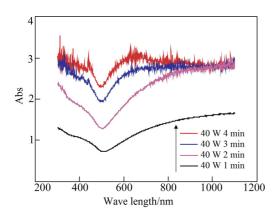


图 2 沉积在石英表面的金纳米颗粒的紫外可见吸收光谱

Fig.2 The UV-Vis spectrum of Au nanoparticles directly sputtered on the quartz substrates

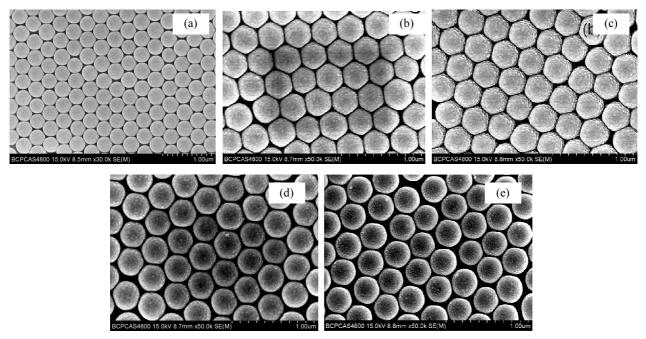
图 1(a)中金纳米颗粒分布较为均匀,并且存在部分大颗粒,可能是由于靶材中的大颗粒直接沉积到基片上导致了大颗粒的出现。图 2(b)、(c)中金纳米颗粒尺寸分布比较均匀。图 2(d)中纳米颗粒分布已不是很均匀。表明随着磁控溅射时间的增加,金纳米颗粒逐渐增大,粒子的尺寸分布范围也随之变宽,同时随着磁控溅射时间的增加,石英基片表面覆盖率逐渐提高。

从图 2 中可以看到,在紫外可见光范围内,随着波长的增加,直接在石英基片上磁控溅射的金纳米颗粒的吸收度先降低后升高,而且随着厚度的增加,其吸收率也相应的增加。这主要是金薄膜对光的吸收引起的。

金纳米颗粒在 580 nm 附近会出现一个表面等 离子激元峰,但是图 2 中并未出现该吸收峰,说明 直接沉积在石英表面的金纳米颗粒没有产生等离子 激元效应。这是因为等离子激元效应产生在金属和 电介质的交界处,由电子密度的起伏和电磁波的振 荡耦合所致。而直接在石英基片上磁控溅射金纳米 颗粒,石英基片没有起到电介质的作用,没有电子 密度的起伏,故未出现表面等离子激元峰。

2.2 在单层 SiO₂ 微球上的金纳米颗粒

一般金纳米颗粒厚度在 200 nm 以下才能产生等离子激元效应。在组装了排列均匀的单层二氧化硅微球的石英基片上,用不同的溅射功率、不同溅射时间制备得到系列样品。所有样品均为金黄色,随着溅射时间增加,黄色逐渐加深,样品表面致密均匀。图 3 为溅射功率为 40 W 的条件下,经不同时间溅射所得样品与单层 SiO₂ 微球的形貌对比。



(a). 单层 SiO₂ 微球(Single SiO₂ micro spheres layer); (b). 1 min; (c). 2 min; (d). 3 min; (e). 4 min

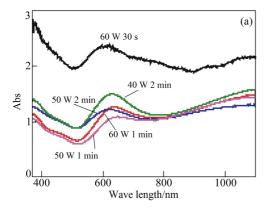
图 3 单层 SiO₂ 微球石英基片上 40 W 溅射不同时间所得金纳米颗粒的扫描电镜图像

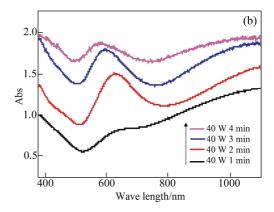
Fig.3 The SEM images of the Au nano-particles on the single-silica microspheres on the quartz substrates with different sputtered time of 40 W

图 3(a)显示,在石英基片表面旋涂 SiO₂微球后, SiO₂微球是单层的,而且基本是密排结构。图 3(b)~(e)中 SiO₂微球上的小突起即为金纳米颗粒。对比可见,随着溅射时间的增加,SiO₂微球上的金纳米颗粒越多。金纳米颗粒在微球表面产生了凹凸起伏,

正是这些凹凸不平的结构使得金纳米颗粒的表面等离子激元效应能够发生。

考察了不同溅射功率、不同溅射时间所得样品的紫外可见吸收光谱,如图 4 所示。





(a). 不同濺射功率和时间(Different sputtering power and time); (b). 40 W 功率不同溅射时间(Different sputtering time with power of 40 W)

图 4 不同溅射参数下制备的样品的紫外可见光吸收光谱

Fig.4 The UV-Vis spectrum of samples with different sputtering parameters

图 4(a)为不同溅射时间、不同溅射功率下溅射金纳米颗粒的紫外可见光吸收谱。由图 4(a)可见,在 600 nm 附近均出现了金纳米颗粒的表面等离子激元峰。溅射功率在 50 和 60 W 时,其表面等离子激元峰高略低,在溅射功率 40 W 时,其表面等离子激元峰比较明显。

固定溅射功率为 40 W,随着溅射时间的增加,由图 4(b)可见,样品的吸收率也随之增加。在溅射时间为 1 min 时虽然出现了表面等离子峰,但是不明显,这是由于溅射时间太短,金纳米颗粒在 SiO₂ 微球表面并未形成连续的岛状结构;溅射时间增加至 2 和 3 min 时,出现了明显的等离子激元峰;但当溅射时间进一步延长至 4 min 时,等离子激元峰却有所减弱,这是由于溅射时间太长,纳米金颗粒沉积太厚,趋向于薄膜,使得等离子激元效应减弱。

进一步考察了单层 SiO_2 微球石英基片上溅射 金纳米颗粒的 X 射线衍射特征,结果如图 5 所示。 从图 5 中可以清晰地看到金纳米颗粒晶面为(111)、(220)、(222)、(220)相对应的衍射峰。在 2θ =30°时出现一个较宽的衍射峰。 SiO_2 微球晶化程度不高,不会出现尖锐的衍射峰,而且 2θ =30°时金没有衍射峰,所以这个衍射峰是 SiO_2 的衍射峰。

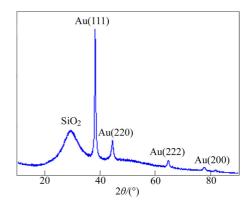


图 5 在单层 SiO₂ 微球的石英基片上溅射(40 W, 2 min) 金纳米颗粒样品的 XRD 图谱

Fig.5 The XRD pattern of the sample of Au nano-particles sputtered (40 W, 2 min) on the single-SiO₂ microspheres assembled on the quartz substrates

3 结论

在石英基片上直接磁控溅射金纳米颗粒,金在 基片表面以薄膜状态存在,不会出现表面等离子激 元效应,观察不到相应的紫外可见吸收峰。

在石英基片上组装单层的 SiO_2 微球后, 溅射的 金以纳米颗粒形式存在于凹凸不平的 SiO_2 微球结

构表面,可以产生表面等离子激元效应。溅射功率和溅射时间对这一效应有明显的影响。溅射功率为40 W,溅射时间为2~3 min 时,紫外可见光吸收光谱图的表面等离子激元吸收峰较强。

参考文献:

- [1] EBBESEN T W, LEZEC H J, GHAEMI H F. et al. Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays[J]. Nature, 1998, 391(6): 667-671.
- [2] CAGLAYAN H, BULU I, OZBAY E. Highly directional enhanced radiation from sources embedded inside threedimensional photonic crystals[J]. Optics express, 2005, 13(19): 1666-1676.
- [3] VOLKOV V S, BOZHEVOLNYI S I, LEOSEON K, et a1. Experimental studies of surface plasmon polariton band gap effect[J]. J Microscopy, 2003, 210: 324-329.
- [4] 林叔亚. 金属纳米颗粒表面光学性质[D]. 天津: 南开大学, 2010.
 LIN S Y. Metal nanoparticles surface optical properties
 [D]. Tianjin: Nankai University, 2010.
- [5] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface

- plasmon subwavelength optics[J]. Nature, 2010, 424(6950): 824-830.
- [6] WILLETS K A, DUYNE R P V. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. Annual review of physical chemistry, 2007, 58(1): 267-297.
- [7] 周冰. 表面等离激元增加薄膜光吸收及发光效率研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010. ZHOU B. The study of photo-absorption and luminous efficiency of films were increased by the surface plasmon polariton[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [8] 张静, 姚伟峰, 张博, 等. 贵金属纳米材料形貌控制合成的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 48-53.

 ZHANG J, YAO W F, ZHANG B, et al. The research progress in the synthesis of precious metal nanometer materials[J]. Material review, 2013, 27(9): 48-53.
- [9] 聂鲁美, 张俊计, 陈积世, 等. 单分散二氧化硅微球的制备及反应机理[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 75-78.

 NIE L M, ZHANG J J, CHEN J S, et al. Preparation and reaction mechanism of single dispersed silica microspheres[J]. Journal of ceramics, 2010, 31(1): 75-78.

【上接第 48 页】

- [13] MA P C, ZHENG Q B, EDITH M, et al. Behavior of load transfer in functionalized carbon nanotube/epoxy nanocomposites[J]. Polymer, 2012, 53: 6081-6088.
- [14] CHA S I, KIM K T, ARSHAD S N, et al. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing[J]. Advanced materials, 2005, 17: 1377-1381.
- [15] TANG Y X, YANG X M, WANG R R, et al. Enhancement of the mechanical properties of grapheme-copper composites with grapheme-nickel hybrids[J]. Materials science & engineering A, 2014, 599(2): 247-254.
- [16] CHOI H J, KWON G B, LEE G Y, et al. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites[J]. Scripta materialia, 2008, 59(3): 360-363.
- [17] DAOUSH W M, LIM B K, MO C B, et al. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process[J]. Materials science and engineering A, 2009, 513(11): 247-253.
- [18] LIU L, BAO R, YI J H, et al. Fabrication of CNT/Cu composites with enhanced strength and ductility by SP combined with optimized SPS method[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 747: 91-99.