

碱石灰玻璃表面长方形银纳米颗粒的 制备与表征^①

阙彩红 满石清^②

(暨南大学电子工程系 光电信息与传感技术广东普通高校重点实验室 广州市黄埔大道西 601 号 510632)

摘要 采用离子交换结合热处理的方法在碱石灰玻璃表面制备了银纳米颗粒。通过紫外-可见分光光度计、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对样品进行了表征。结果表明:热处理时,银离子在玻璃表面成核并生长成近似长方形的纳米颗粒。吸收光谱在 416nm 附近出现明显的银纳米颗粒表面等离子体共振吸收特征峰。

关键词 离子交换; 热处理; 长方形银纳米颗粒; 表面等离子体共振

中图分类号: TB333; O657.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2010)03-0859-04

1 引言

随着信息科学的迅猛发展,人们对信息处理速度提出了更高的要求。研究发现,金属纳米颗粒-玻璃复合材料具有极大的三阶非线性、超快的响应时间使之在光存储、光计算机、全光开关等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。因此,金属纳米颗粒-玻璃复合材料成为当前的研究热点之一。

金属纳米颗粒-玻璃复合材料的光学非线性不仅和纳米颗粒的体积因子、尺寸大小和分布有关,而且还与金属和玻璃基质的介电函数有关^[4,5]。通过控制工艺参数,能有效控制纳米颗粒的尺寸、分布、体积因子等因素,从而实现对其性质进行调制的目的。

目前,金属纳米颗粒-玻璃复合材料的制备方法有很多,如:脉冲激光沉积法^[6]、离子交换法^[7]、溶胶凝胶法^[8]、离子注入法^[9]和熔融法^[10]。其中离子交换法由于成本低廉,操作简单,特别适合制备碱石灰银纳米颗粒-玻璃复合材料。采用这种方法制备的纳米颗粒绝大多数为球形,但本文采用离子交换结合热处理的方法,在碱石灰玻璃表面制备了长方形的银纳米颗粒。通过扫描电子显微镜观察、吸收光谱及 X 射线衍射图谱分析,研究了银离子在玻璃表面的生长情况以及不同热处理温度对银纳米颗粒的大小、形态、分布的影响。

2 实验部分

2.1 实验试剂及设备

AgNO₃(分析纯); NaNO₃(分析纯)。实验用水为实验室超纯水机制备的去离子水。

SJJ-10 快速升温管式电炉(洛阳神佳窑业有限公司); SJG-13-60×200 快速升温管式电炉(洛阳神佳窑业有限公司); KQ-2200B 超声波清洗器(江苏昆山超声仪器厂); 9140M BE 数显不锈钢鼓

① 国家自然科学基金(No. 60477015); 广东省自然科学基金(No. 9151063201000018); 广东省自然科学基金团队项目(No. 05200555)资助项目

② 联系人, 电话: (020) 85220231; 传真: (020) 85220231; E-mail: tsqman@jnu.edu.cn

作者简介: 阙彩红(1984—), 女, 浙江省丽水市人, 在读硕士, 主要从事光电子材料与器件研究工作。

风干燥箱(上海博迅公司);FA2104N 电子天平(上海天平仪器总厂);Simplicity-185 超纯水机(法国 Millipore 公司)。

2.2 实验过程

将厚度为2mm的碱石灰玻璃载玻片切成 20×20 mm尺寸,用酒精,去离子水超声清洗后备用。将含 NaN_3 , KNO_3 和 AgNO_3 的混合物放在快速升温炉中加热到 250°C ,熔化后,继续保持0.5h,使3种物质混合均匀。然后,将清洗干净的载玻片浸入熔化的混合物中,进行离子交换,交换10min后取出样品,用去离子水洗掉残余的混合物。为了探究热处理温度对纳米颗粒的影响,将离子交换后的样品在空气中热处理1h,处理温度分别为 350 , 450 , 550°C 。

在室温下,用Shimadzu UV-2550分光光度计(日本岛津公司)在 $900-200\text{nm}$ 的波长范围内测得样品的吸收光谱。用Philip XL-30扫描电子显微镜(SEM,荷兰飞利浦公司)观察了银纳米颗粒的形貌。用MSAL XD-2型X射线衍射仪[布莱格科技(北京)有限公司]分析银纳米颗粒的结构,辐射源为Ni单色化的Cu靶,波长 $\lambda = 0.154178\text{nm}$,工作电压为 36kV ,电流为 20mA ,衍射角 2θ 变化范围为 $0-80^\circ$ 。

3 结果和讨论

3.1 形貌分析

图1是分别经(a) 350°C 、(b) 450°C 、(c) 550°C 热处理1h后样品的扫描电镜照片。从图1(a)可见, 350°C 热处理后,较小颗粒形状近似正方形,较大的颗粒形状近似长方形,较小的颗粒围绕在较大颗粒周围。当热处理温度达到 450°C 时,除个别颗粒呈不规则形状外,其余颗粒均呈长方形,小颗粒围绕大颗粒分布的现象不明显。当热处理温度进一步升高到 550°C 时,纳米颗粒进一步长大,未观察到小颗粒围绕大颗粒分布的现象。那些较大的颗粒主要是原来较大的纳米颗粒吸收较小颗粒形成的,少数可能是原来相邻的较大颗粒长大后合成了一个较大颗粒。随着热处理温度的升高,颗粒尺寸和颗粒间距明显增大。统计得出,较大长方形纳米颗粒的长由 417nm 递增至 $2.05\mu\text{m}$,宽由 312nm 递增至 $1.32\mu\text{m}$ 。

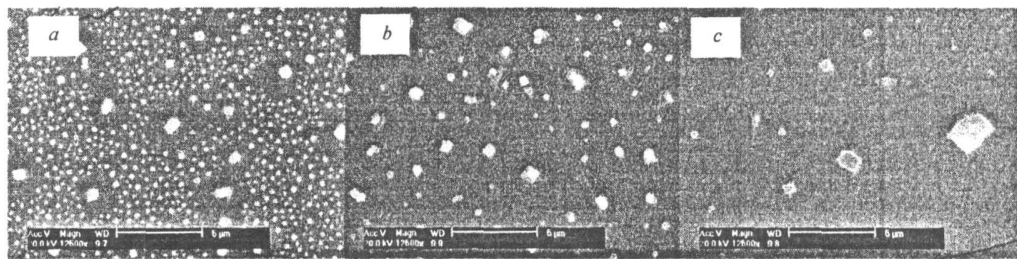


图1 离子交换样品经不同温度热处理1h后扫描电镜照片
a— 350°C ; b— 450°C ; c— 550°C 。

3.2 表面等离子共振特性分析

图2显示了离子交换样品及离子交换后分别经 350 、 450°C 和 550°C 热处理1h后,各样品的紫外-可见吸收光谱。由于离子交换阶段形成的银纳米颗粒直径小于 1nm ^[11],大部分的银仍然以银离子的形式存在,因此,离子交换后,未观察到明显的吸收峰。经过 350°C 和 450°C 热处理1h后,观察到的吸收峰较宽,强度较低。当热处理上升到 550°C 时,在 416nm 附近出现明显的银纳米颗粒表面等离子体共振吸收特征峰。结合扫描电镜观察分析,在 350°C 和 450°C 热处理后,所得纳米颗粒的尺寸分

布较宽,因此吸收峰较宽。银纳米颗粒的表面等离子共振吸收随着热处理温度的升高而增强,这是由于提高热处理温度,有利于银纳米颗粒的形成,使银纳米颗粒的体积分数增大,并且原来较大的颗粒吸收周围较小颗粒或原来相邻的较大颗粒长大后合成了一个更大的颗粒,导致吸收峰增强。此外,纳米颗粒的形状、分布、表面电荷密度、介电常数都可能对表面等离子共振吸收产生影响^[4,5]。

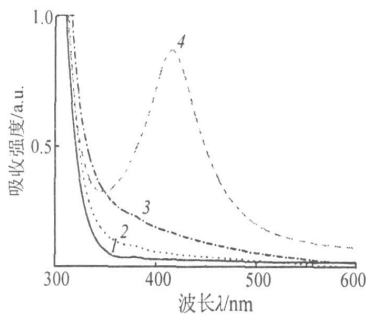


图 2 离子交换样品及离子交换样品经不同温度在空气中热处理 1h 后的紫外-可见吸收光谱

1—未退火;2—350℃退火 1h;

3—450℃退火 1h;4—550℃退火 1h。

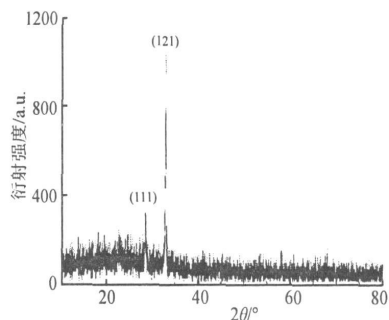


图 3 离子交换样品在 350℃热处理 12h 后的 X 射线衍射图

3.3 结构分析

图 3 为 $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换样品在空气中于 350℃热处理 12h 后的 X 射线衍射图。XRD 谱图表明,此条件下所制备的纳米颗粒为 Ag_3O_4 ,特征衍射峰出现在 2θ 为 28.55°和 32.99°处,分别对应于单斜晶系(PCPDFWIN, 84-1261)的(111)和(121)晶面,并沿(121)面择优取向。

4 结论

本文采用离子交换结合热处理的方法,在玻璃表面制备了长方形银纳米颗粒。通过单步离子交换法形成较大的银纳米颗粒较难,而热处理可促使银离子成核生长。热处理后的样品,观察到明显的银纳米颗粒的等离子体共振吸收峰。通过扫描电子显微镜观察,银纳米颗粒呈长方形,随着热处理温度的升高,银纳米颗粒尺寸和颗粒间隙明显增大,形状更趋于规整的长方形。XRD 图谱显示此条件下所制备的纳米颗粒为单斜晶系的 Ag_3O_4 。

参考文献

- [1] Zhao S L, Xue S Q, Wang B L *et al.* $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ Codoped Phosphate Glass Planar Waveguides by $\text{Ag}^+ - \text{Li}^+$ Ion Exchange[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(4): 818—821.
- [2] Cotter D, Manning R J, Blow K J *et al.* Nonlinear Optics for High-Speed Digital Information Processing[J]. *Science*, 1999, **286**(5444): 1523—1528.
- [3] Cattaruzza E. Quantum-Dot Composite Silicate Glasses Obtained by Ion Implantation[J]. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2000, **169**(1—4): 141—155.
- [4] 陈海波, 蒋昌忠, 石瑛等. Ag 、 Cu 离子先后注入 SiO_2 玻璃后形成的米题粒的光学性质研究[J]. *功能材料*, 2003, **34**(6): 714—718.
- [5] 任峰, 陈海波, 蒋昌忠等. 还原气氛退火对 Ag - Cu 纳米颗粒光学吸收的影响[J]. *武汉大学学报*, 2003, **49**(5): 609—612.
- [6] Ballesteros J M, Serna R, Solis J *et al.* Pulsed Laser Deposition of $\text{Cu} : \text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocrystal Thin Films with High Third-Order Optical Susceptibility[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(17): 2445—2447.

- [7] Gangopadhyay P, Magudapthy P, Kesavamoorthy R *et al.* Growth of Silver Nanoclusters Embedded in Soda Glass Matrix[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **388**(4—6): 416—421.
- [8] Balamurugan A, Balossier G, Laurent-Maquin D *et al.* An in Vitro Biological and Anti-Bacterial Study on a Sol-Gel Derived Silver-Incorporated Bioglass System[J]. *Dent. Mater.*, 2008, **24**(10): 1343—1351.
- [9] Kluth P, Hoy B, Johannessen B *et al.* Formation and Characterization of Nanoparticles Formed by Sequential Ion Implantation of Au and Co Into SiO₂[J]. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2007, **257**(1—2): 80—84.
- [10] Jimenez J A, Lysenko S, Zhang G *et al.* Optical Characterization of Ag Nanoparticles Embedded in Aluminophosphate Glass [J]. *J. Electron. Mater.*, 2007, **36**(7): 812—820.
- [11] Manikandan D, Mohan S, Nair K G M. Absorption and Luminescence of Silver Nanocomposite Soda-Lime Glass Formed by Ag⁺-Na⁺ Ion-Exchange[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**(9—10): 1545—1550.

Preparation and Characterization of Rectangular Silver Nanoparticles on Soda-Lime Glass Surface

QUE Cai-Hong MAN Shi-Qing

(Department of Electronic Engineering, Key Laboratory of Optoelectronic Information and Sensing Technologies of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangdong, 510632, P. R. China)

Abstract Ag nanoparticles embedded in soda lime silicate glass were synthesized by an ion exchange and subsequent thermal treatment method. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer and UV-Vis spectrophotometer. The results indicate that during the thermal treatment the Ag ions nucleate and grow into nanoparticles with a nearly rectangle shape on the glass surface. The significant surface plasma resonance absorption peaks around 416 nm of silver nanoparticles were observed.

Key words Ion Exchange; Thermal Treatment; Rectangular Silver Nanoparticles; Surface Plasma Resonance

招聘启事

本刊招聘“沉潜专注 甘于寂寞”的编辑 2 名

因工作需要,本刊招聘编辑 2 名,条件如下:

1. 大学化学或物理学本科(包括同等学力)毕业,成绩良好;
2. 身体健康,不吸烟,对人诚实、守信、和善;
3. 工作认真负责,任劳任怨,勤奋节俭,热爱科学,沉潜专注,甘于寂寞;
4. 不限户口,性别,年龄,民族,党派,信仰等。

提供在北京市住宿,工资从优(面议),上 5 险。有意者,请将本人简历以及希望的工资报酬等要求发至《光谱实验室》编辑部电子邮箱: gpsy@263.net。

《光谱实验室》编辑部