

# 激光液相烧蚀法制备金核银壳纳米结构及其性能的研究

李双浩 赵 艳

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

**摘要** 采用波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光烧蚀制备纯净的金核银壳复合纳米结构,通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)以及电子能谱(EDS)对其形貌结构和成分进行了表征。实验发现,控制银壳的厚度能够调节该纳米结构的表面等离子共振吸收曲线峰位,采用 Mie 理论对金核银壳纳米结构在形成过程中的表面等离子共振吸收曲线进行了模拟,模拟结果与实验结果一致。探讨了激光烧蚀法制备金核银壳纳米结构的机制。此外,实验结果表明准分子激光烧蚀法制备的金核银壳纳米结构具有优异的表面增强拉曼光谱(SERS)活性,可用于物质痕量检测领域。

**关键词** 材料; 核壳结构; 激光液相烧蚀法; 表面等离子体共振

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0706001

## Fabrication and Properties of Au/Ag Core/Shell Nanostructures Prepared by Laser Ablation in Liquid Solutions

Li Shuanghao Zhao Yan

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** A new method of synthesis Au/Ag core/shell nanostructure with KrF excimer laser is studied. It is found that the Au/Ag core/shell nanostructures with spherical shell can be prepared by KrF excimer laser which is obviously confirmed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The surface plasma resonance (SPR) of this nanostructure can be tuned by controlling thickness of the Ag shell. Simulation based on Mie theory is in agreement with the result of the experiments. Moreover, it is indicated that the Au/Ag core/shell nanostructure has excellent activity in surface-enhanced Raman scattering (SERS). This Au/Ag core/shell nanostructure may be applied to high sensitive trace detection in the future.

**Key words** materials; core-shell nanostructure; laser ablation in liquid; surface plasmon resonance

**OCIS codes** 160.4236; 160.3380; 140.3380

## 1 引 言

核壳结构纳米材料是近年来发展起来的新型复合材料,以其优异的特殊性能而受到研究者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。核壳结构既有纳米复合材料的协同效应和性能可设计性,还具有许多独特的性质,如单分散性、壳核的可操作性、稳定性、自组装性等,在生物工

程、光催化以及表面增强拉曼等领域具有广阔的应用前景。

目前,合成核壳纳米结构主要有两种方法<sup>[1]</sup>:1)是自下向上的方法,主要是指化学合成法,其基本原理是采用化学手段将纳米结构成核长大。化学法合成纳米结构由于制造成本低,便于批量生产等优势

**收稿日期**: 2014-01-17; **收到修改稿日期**: 2014-02-16

**基金项目**: 北京市自然科学基金(1132014)、北京市教育委员会科技计划重点项目(KZ201210005004)、北京市教委科研计划面上项目(KM201210005021)

**作者简介**: 李双浩(1989—),男,硕士研究生,主要从事激光制备纳米材料方面的研究。

E-mail: lishuanghao@emails.bjut.edu.cn

**导师简介**: 赵 艳(1979—),女,博士,副研究员,主要从事激光制备/改性材料激光拉曼光谱学方面的研究。

E-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn(通信联系人)

成为了制造纳米结构的主要手段。但是化学法在制备过程中不可避免的要引入其他元素并可能产生一些中间产物;2) 是自上向下的方法,依靠高能粒子束作用于块状材料将纳米结构从块状材料上分离下来。激光液相烧蚀法<sup>[5]</sup>(PLAL)是一种绿色、快捷的合成纳米结构的方法,该方法采用高能脉冲激光烧蚀处于液体环境中的块状靶材直接制备出纳米结构,具有设备简单、制备快速、产物纯净等优势。

1993年,Henglein<sup>[6]</sup>和 Fojtik<sup>[7]</sup>等首次把激光法应用于纳米材料的制备,他们采用694 nm的红宝石激光器照射液相环境中金和镍薄膜,制备出金和镍的纳米颗粒。1993年,激光烧蚀法被广泛应用于单一贵金属如金、银、铜等纳米颗粒的制备<sup>[8-12]</sup>。2001年, Lee和 Kim等<sup>[13]</sup>利用激光烧蚀一定配比的金银合金靶材制备出了金银合金纳米颗粒,这个研究成果将激光烧蚀法制备纳米颗粒从单一成分发展到制备合金纳米颗粒。Zeng等<sup>[14]</sup>在2005年报道了一种采用激光液相烧蚀法制备Zn/ZnO核壳结构的方法,这种核壳结构在可见发光以及光催化方面有很好的性能。2010年, Niu等<sup>[15]</sup>用激光烧蚀法烧蚀处于不同液相环境的不同靶材制备出了核壳结构、纳米方、纳米空壳等多种不同的纳米结构。

2008年, Han等<sup>[16]</sup>采用1064 nm的Nd:YAG脉冲激光制备银核金壳的纳米结构,并用Mie理论模拟证明了核壳结构的存。2012年, Chen等<sup>[17]</sup>采用1064 nm的Nd:YAG激光制备了金核银壳的纳米结构,通过表面等离子体杂化理论解释了实验中等离共振吸收曲线的变化其结果与Mie理论模拟结果一致。2013年, Zamiri等<sup>[18]</sup>利用532 nm的Nd:YAG激光辅助合成了氧化锌/贵金属的核壳纳米结构,这种纳米结构在半导体发光,光催化等领域有巨大的应用前景。

从国内外的文献调研可以看出,通常激光液相烧蚀法采用1064 nm或532 nm的Nd:YAG脉冲激光<sup>[19-21]</sup>,使用248 nm准分子激光制备核壳结构的方法还很少见,此外,关于激光烧蚀法制备核壳纳米结构的形成机制及其表面增强拉曼光谱(SERS)活性的表征鲜有报道。

本文采用波长为248 nm的KrF准分子激光烧蚀制备金核银壳的纳米结构,并采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)与分光光度计对其进行表征,采用Mie理论对不同外壳厚度的核壳复合结构的等离共振吸收进行了模拟,对激光烧蚀法制备核壳结构的机制进行了分析,并验证了该纳米结构的表

面增强拉曼活性。

## 2 实验方法

将Au靶(纯度99.99%)和Ag靶(纯度99.99%)用30%的稀硝酸去除氧化层后进行机械抛光并先后在无水乙醇和去离子水中超声清洗15 min。将清洗过的Au靶放置于装有10 ml去离子水的烧杯底部。采用波长为248 nm的KrF准分子激光(单脉冲能量400 mJ,脉冲宽度20 ns,重复频率10 Hz)经反射后聚焦在Au靶表面对Au靶烧蚀40 min。取出少量烧蚀得到的Au胶体并标记样品I。

取出Au靶,将Ag靶放置于制备好的Au胶体中,采用相同的激光参数(波长248 nm,单脉冲能量400 mJ,脉冲宽度20 ns,重复频率10 Hz)进行烧蚀5 min,10 min,15 min,20 min,30 min后取出少量样品分别标记为样品II,样品III,样品IV,样品V,样品VI。

采用紫外可见近红外分光光度计(Shimadzu UV-3600)对样品I-VI进行光吸收测试,采用HRTEM(JEOL JEM-2010)对样品III进行透射电子显微镜的测试。采用拉曼光谱仪(B&WTEK MiniRam)测试该纳米结构对 $10^{-6}$  mol/L的结晶紫(CV)溶液的拉曼增强效果。

## 3 实验结果及分析

图1是样品III的透射电镜图像。从图1可以看出,纳米结构的直径在20~30 nm左右,且可以看出明显的核壳结构,壳层厚度约3~4 nm;图1(d)是该样品的能量色散谱(EDS),从该图可以看出纳米结构只含有金银两种元素(Cu和C来自铜网碳支持膜),且金的含量高于银可以推断改纳米结构纯度很高且为金核银壳结构。

图2(a)是样品I-VI的光吸收曲线,曲线I是激光烧蚀金靶40 min制备的纯金胶体的吸收曲线,其吸收峰位于519 nm;曲线II-VI分别是在金胶体中烧蚀银靶5 min,10 min,15 min,20 min,30 min后的光吸收曲线。从图中明显看出在金胶体中烧蚀银靶的前10 min光吸收峰位置发生小范围的蓝移,从519 nm移动至505 nm左右;在10~20 min时光吸收峰产生大范围的蓝移,从505 nm蓝移至390 nm;在20 min之后,光吸收峰没有继续蓝移而是产生小范围的红移从390 nm移动至400 nm。这种光吸收

峰随时间先蓝移后红移的现象是由于银纳米结构包覆在金纳米结构的表面形成了金核银壳结构导致

的。为了验证此推论,采用 Mie 理论对核壳纳米结构的等离共振吸收峰进行模拟。

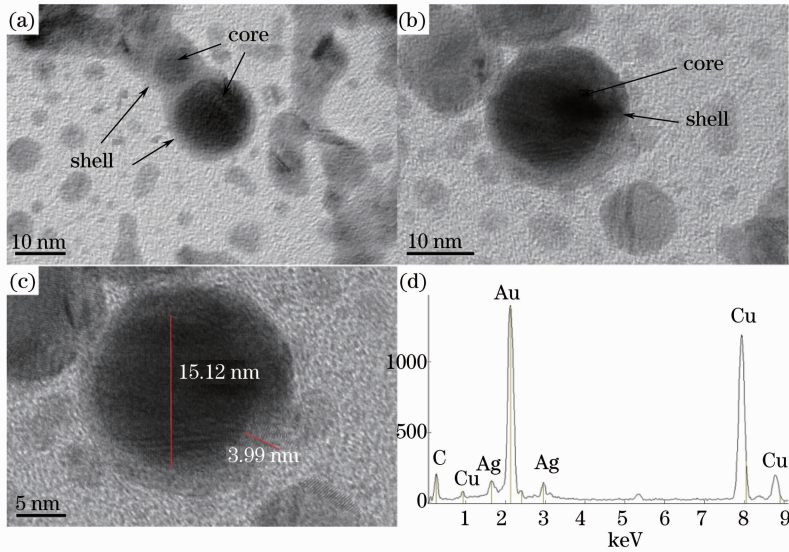


图 1 (a, b, c) 金核银壳纳米结构的高分辨透射电镜图片图像; (d) 核壳结构的电子能谱

Fig. 1 (a, b, c) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of nanostructure; (d) energy dispersive spectroscopy (EDS) of the nanostructure

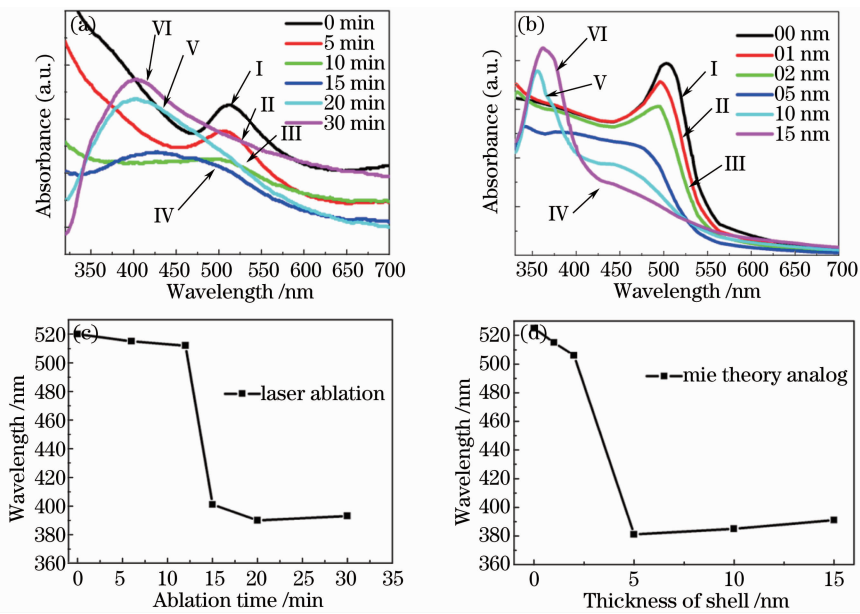


图 2 (a) 激光烧蚀法不同时间段的光吸收变化曲线; (b) Mie 理论模拟不同银壳厚度的金核银壳结构光吸收变化曲线;

(c) 实验中吸收峰位置随时间变化; (d) Mie 理论模拟的吸收峰位置随壳层厚度变化

Fig. 2 (a) Absorption spectrum of sample (I-VI); (b) simulation result of surface plasma resonance absorption of the core/shell model; (c) curve peak center versus ablation time in experiment; (d) curve peak center versus thickness of the Ag shell in simulation based on Mie theory

1908 年, Mie<sup>[22]</sup> 在研究金属纳米粒子散射时给出了平面波作用于均匀球介质的 Maxwell 方程组的解析解, 通常称这种颗粒直径大于波长 0.03 倍的散射为 Mie 散射。通过 Mie 理论可以计算出纳米结构对于入射光散射场的精确分布, 并可以计算出

该粒子的散射截面, 吸收截面等。

图 2 (b) 是采用 Mie 理论计算的核直径为 20 nm, 壳厚度分别为 1 nm、2 nm、5 nm、10 nm、15 nm 的金核银壳纳米结构的等离共振吸收曲线。为了更明显的比较纳米结构吸收峰位置的变化, 对

实验和 Mie 理论模拟的等离共振吸收曲线吸收峰位置进行了分析[图 2(c)和图 2(d)]。从图中可以看出金纳米粒子在没有外壳包覆时,吸收峰位于 521 nm,与实验中的金纳米结构的吸收峰接近[图 2(a)曲线 I];当金纳米结构外层包覆的银壳厚度从 0 nm 增加到 2 nm 时,等离共振吸收峰从 521 nm 蓝移至 500 nm 左右;当壳层厚度的继续增大至 5 nm,吸收峰继续蓝移且产生了一个较宽的峰,且分别在 400 nm 和 500 nm 左右有微弱的肩峰出现;当壳层厚度大于 5 nm 时吸收峰位于 400 nm 附近,此时,纳米结构已经体现了银纳米结构的特性。通过分析 Mie 理论模拟的曲线可以发现,随着壳层厚度的增大,Mie 理论模拟的光吸收峰曲线也出现了吸收峰先蓝移后红移的现象,这与实验中光吸收峰随时间先蓝移后红移的现象变化一致。

导致光吸收发生变化的原因主要有两个:一个是纳米结构本身介电常数以及折射率等因素。当光作用于纳米材料时会与被散射和吸收,散射场的分布主要决定于纳米材料本身介电常数和折射率等光电性质,而纳米结构对光的吸收也是由这些参数决定的。在实验中,由于银纳米壳层的存在使原本金纳米结构的介电常数等电学性质发生变化,改变了

整个纳米结构对不同波长入射光的散射和吸收,从而导致了等离共振吸收峰的蓝移;

另一个引起吸收峰位移的因素是纳米粒子的粒径,当粒径变小时,其吸收峰会蓝移,反之吸收峰红移,这主要是由于纳米结构的量子尺寸效应造成的。当银纳米壳层厚度不断增大时,纳米结构中银的作用占主导地位,对外主要显示出银的性质,这时纳米结构壳层厚度的增大表现为纳米结构整体粒径的增大,而使吸收峰红移。综上所述,纳米粒子在制备过程中银壳是逐渐包覆在纳米粒子表面的,通过控制制备的时间就可以控制纳米结构壳层厚度,同时调控纳米粒子的表面等离共振吸收峰位。

值得指出的是,金银合金纳米结构也会使等离共振吸收峰移动,但实验中产生的不是合金结构。因为合金是一种均匀结构,其等离共振吸收曲线为一个尖锐的单峰<sup>[13]</sup>;而在实验中出现了一个很宽的吸收带,在 Mie 理论的模拟中同样出现了这种形状的吸收曲线,这是由于核壳结构中核壳之间相互作用使得制备过程中产生了一个“中间过程”,而合金的纳米结构制备过程中没有这一过程。

通过上面的分析,可以得出核壳纳米结构的产生机制主要分以下两步,如图 3 所示。

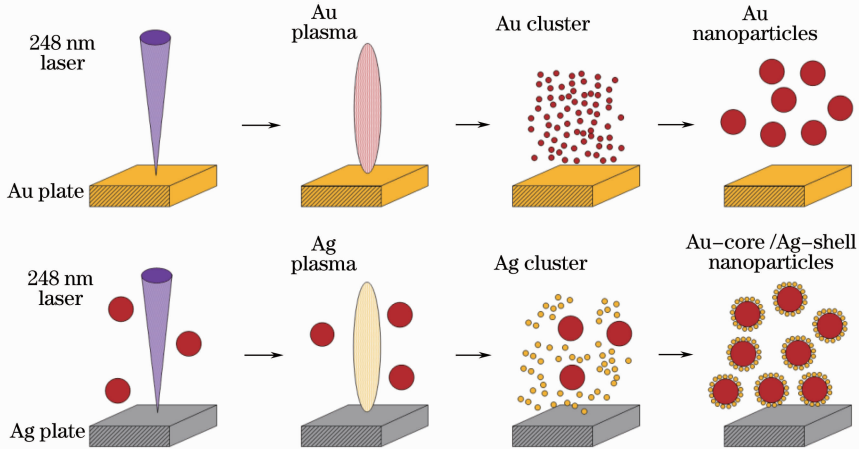


图 3 激光液相烧蚀法制备金核银壳纳米结构的合成机理

Fig. 3 Mechanism of the synthesis of the Au/Ag core/shell nanostructure

1) 激光通过反射和聚焦照射处于去离子水中金靶的表面;被烧蚀区域吸收了激光的能量迅速升温至沸点以上,并产生金的等离子体;等离子体继续吸收能量并继续升温;当激光脉冲结束以后,金的等离子体在水中迅速冷却,分散成微小的金的小液滴;这些金的小液滴不断团聚形成了最终的金纳米颗粒。

2) 银靶被置于第一步已经制备好的金纳米溶胶中,激光照射在银靶表面会作用生成银的等离子

体;激光脉冲结束后,银等离子体会同样分散成小液滴;由于金银的晶格结构相同且晶格常数非常接近(银的晶格常数为  $4.0862 \text{ \AA}$ ,金的晶格常数为  $4.0783 \text{ \AA}$ ),这些小液滴会团聚在已经形成的金纳米颗粒上从而形成核壳纳米结构。

图 4 是实验制备的金核银壳纳米结构对  $10^{-6} \text{ mol/L}$  结晶紫溶液的拉曼增强效果,从图 4(a)中可以看出,在没有加入该胶体时,由于极低的浓度,几

乎测量不到结晶紫溶液的拉曼信号。在加入了激光烧蚀法制备的金核银壳胶体之后,结晶紫溶液的拉曼信号得到极大增强[图 4(b)],这说明激光烧蚀法制备的金核银壳纳米结构具有很强的表面增强拉曼活性,将来可能用于某些物质的痕量检测<sup>[23]</sup>。

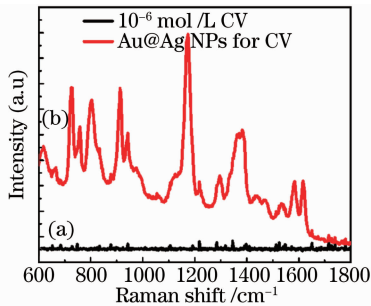


图 4 金核银壳纳米结构对结晶紫溶液的表面增强拉曼曲线。(a)  $10^{-6}$  mol/L 纯结晶紫的拉曼信号(b)采用金核银壳纳米结构增强后的  $10^{-6}$  mol/L 结晶紫的拉曼信号

Fig. 4 Raman of (a) crystal violet at a concentration of  $10^{-6}$  mol/L and surface-enhanced Raman scattering (SERS) of crystal violet at a concentration of  $10^{-6}$  mol/L with (b) Au/Ag core/shell colloid

## 4 结 论

采用 248 nm 的 KrF 准分子激光烧蚀制备了金核银壳的纳米结构,HRTEM 显示内核尺寸为 20~40 nm,外壳厚度约 3 nm。采用紫外可见分光光度计表征了制备过程中此核壳结构等离子共振峰的变化,其与利用 Mie 理论模拟结果一致,证明了实验制备的纳米结构是金银核壳结构,而不是金银合金结构,且控制银壳厚度能够调节该纳米结构的表面等离子共振峰位。结合实验与理论分析了激光烧蚀法制备金壳银壳纳米结构的形成机制。拉曼测试的实验结果表明准分子激光烧蚀法制备的金核银壳纳米结构具有很强的表面增强拉曼光谱活性,可用于物质痕量检测领域。

## 参 考 文 献

- 1 G C Rajib, P Santanu. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. Chem Rev, 2012, 112(4): 2373-2433.
- 2 Long Jiangyou, Huang Ting, Ye Xiaohui, *et al.*. Effects of low power CO<sub>2</sub> laser irradiation on structure of multilayer graphene [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(12): 1206001.  
龙江游, 黄婷, 叶晓慧, 等. 低功率 CO<sub>2</sub> 激光辐照对多层石墨烯结构的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(12): 1206001.
- 3 Li Bo. Impact of pulse energy density and irradiation time on organic dye nanoparticles preparation by laser ablation [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0206001.

- 李博. 脉冲能量密度和照射时间对激光消融制备有机染料纳米颗粒的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0206001.
- 4 Song Jing, Geng Yongyou. Preparation of polyvinyl alcohol (PVA)/silver (Ag) nanocomposite film applied in laser direct writing of blue ray (405 nm)[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(9): 0931003.  
宋晶, 耿永友. 用于蓝光(405 nm)激光直写的聚乙烯醇/银纳米复合材料薄膜的制备[J]. 光学学报, 2012, 32(9): 0931003.
- 5 Zeng H B, Du X W, Singh S C, *et al.*. Nanomaterials via laser ablation/Irradiation in liquid: a review[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(7): 1333-1353.
- 6 Henglein A, Holzwarth A, Janata E. Chemistry of colloidal silver-reactions of lead atoms and small lead aggregates with Ag-N[J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1993, 97(11): 1429-1434.
- 7 Fojtik A, Giersig M, Henglein A. Formation of nanometer-size silicon particles in a laser-induced plasma in SiH<sub>4</sub> [J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1993, 97(11): 1493-1496.
- 8 Mafune F, Kohno J, Takeda Y, *et al.*. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(39): 9111-9117.
- 9 Yeh M S, Yang Y S, Lee Y P, *et al.*. Formation and characteristics of Cu colloids from CuO powder by laser irradiation in 2-propanol[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(33): 6851-6857.
- 10 Jeon J S, Yeh C S. Studies of silver nanoparticles by laser ablation method[J]. J Chin Chem Soc Taip, 1998, 45(6): 721-726.
- 11 Prochazka M, Mojzes P, Stepanek J, *et al.*. Probing applications of laser ablated Ag colloids in SERS spectroscopy: improvement of ablation procedure and SERS spectral testing[J]. Anal Chem, 1997, 69(24): 5103-5108.
- 12 Neddersen J, Chumanov G, Cotton T M. Laser-ablation of metals-a new method for preparing sers active colloids[J]. Appl Spectrosc, 1993, 47(12): 1959-1964.
- 13 Lee I, Han S W, Kim K. Production of Au-Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys[J]. Chem Commun, 2001, (18): 1782-1783.
- 14 Zeng H B, Cai W P, Li Y, *et al.*. Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(39): 18260-18266.
- 15 Niu K Y, Yang J, Kulinich S A, *et al.*. Morphology control of nanostructures via surface reaction of metal nanodroplets[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(28): 9814-9819.
- 16 Han H F, Fang Y, Li Z P, *et al.*. Tunable surface plasma resonance frequency in Ag core/Au shell nanoparticles system prepared by laser ablation[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(2): 0231162.
- 17 Chen Y R, Wu H H, Li Z P, *et al.*. The study of surface plasmon in Au/Ag core/shell compound nanoparticles [J]. Plasmonics, 2012, 7(3): 509-513.
- 18 Zamiri R, Zakaria A, Jorfi R, *et al.*. Laser assisted fabrication of ZnO/Ag and ZnO/Au core/shell nanocomposites[J]. Appl Phys A Mater, 2013, 111(2): 487-493.
- 19 Nichols W T, Sasaki T, Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms[J]. J Appl Phys, 2006, 100(11): 114911.
- 20 Nichols W T, Sasaki T, Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions[J]. J Appl Phys. 2006, 100(11): 114912.
- 21 Nichols W T, Sasaki T, Koshizaki N. Laser ablation of a platinum target in water. III. Laser-induced reactions[J]. J Appl Phys, 2006, 100(11): 114913.
- 22 Mie G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions[J]. Ann Phys-Berlin, 1908, 25(3): 377-445.
- 23 Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.