

文章编号: 0253-2239(2003)02-0129-03

Au/Au₂S 复合纳米球壳微粒的发光特性*

席 聪¹ 刁佳杰² 陈光德² 邱复生²

(¹ 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)
(² 西安交通大学理学院, 西安 710049)

摘要: 观测了金纳米球壳微粒(纳米级 Au₂S 介质外包裹一层纳米级厚的金壳)的荧光光谱,与块状 Au₂S 的荧光峰相比,金纳米球壳的荧光峰蓝移到蓝绿区域。蓝移的主要原因是核-壳纳米复合结构中的表面态和量子尺寸效应。

关键词: 纳米科学; 金纳米球壳微粒; 光致发光; 蓝移; 核-壳复合结构

中图分类号: TN815 文献标识码: A

1 引 言

纳米科学已成为当今科学研究的热点之一,很多相关研究已揭示出纳米技术的美好未来,其中金属-半导体纳米粒子在光学和半导体器件领域显示出巨大的应用前景,并大大促进了这些领域研究活动的发展^[1,2],与固体金属粒子相关的基础光学属性的研究目前也有了重大的进展^[3]。最近金属复合纳米球壳型纳米微粒的光学属性的研究倍受关注,这种纳米球壳微粒由纳米级的核和一层薄的金属外壳构成。金纳米球壳便是其中的一种,其结构如图 1 所示。

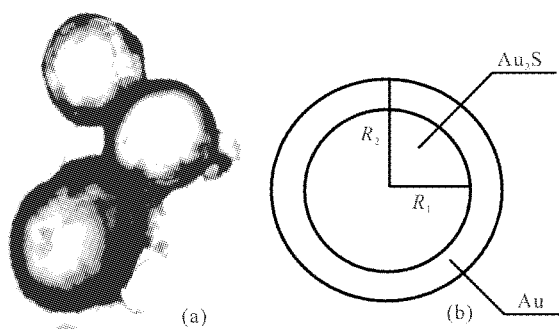


Fig. 1 The structure of the gold-coated Au₂S nanoshell. (a) It is the TEM electron diffraction micrograph of the nanoshell sample. (b) It is the ideal nanoshell geometry. R_1 and R_2 are the radii of the core and whole particle

图 1(a)所示的是用 JEM-200CX 型透射电镜所拍摄的金纳米球壳微粒图片,从图中我们可以很清楚地看到,该粒子的结构为一个介质核外包一层薄的金壳。图 1(b)是金纳米球壳微粒的理想结构图。由于其特殊结构,金纳米球壳显示出与其他纳米微粒不同的性质,包括复合金纳米球壳微粒的线性光学特性、红外消光特性、超快电动力学特性以及独特的空腔吸收^[4~10]。

金纳米球壳微粒是一种可由几何结构调变光学特性的纳米微粒^[11]。这种金纳米球壳微粒的等离子吸收决定于壳厚度与核半径的比值,在制备过程中,可以观测到它的吸收波长先红移后蓝移的现象。这种由几何尺寸调变的等离子谐振对周围环境非常敏感,可以用来制成光敏探测器^[4]。并且金纳米球壳微粒具有由它的几何结构决定的表面拉曼散射,这种位于红外的可调拉曼散射可以制成拉曼散射增强器^[6]。它的特殊结构所致的几何可调特性在将来会有很大的应用前景。

本文报道金纳米球壳微粒光致发光谱由核-壳结构引起的蓝移现象。块状 Au₂S 的发光限在橙-红光范围^[12],而实验中观测到金纳米球壳微粒的发光限在紫-蓝光范围。其原因在于这种独特的核-壳复合结构,金壳中的金原子影响了 Au₂S 中一价金的外层电子排布,从而使禁带加宽,发光谱蓝移。

2 实 验

将 HAuCl₄ 和 Na₂S 两种水溶液混合,就可以得到金纳米球壳微粒。实验将黄色透明的 HAuCl₄ 溶液和无色透明的 Na₂S 溶液混合(在实验中,所有

* 国家自然科学基金(19874049)资助课题。

E-mail: diaojiajie@sohu.com

收稿日期: 2002-01-29; 收到修改稿日期: 2002-03-22

玻璃器皿都用铬酸清洗并用去离子水漂净),其初始的反应方程如下式表示^[4]:



反应过程中,Au 和 S 形成了晶核并且长大,生成固体金纳米微粒和 Au/Au₂S 复合纳米球壳微粒,溶液的颜色变成棕黑色。经过一夜后,混合溶液将会形成黑色团絮。其间要注意,反应最好使用放置一两天的 Na₂S 溶液,这样可以减弱 HS⁻ 的活性,减少其对反应的影响。典型的反应条件为:2 mmol/L 的 HAuCl₄ 水溶液和 1 mmol/L 的 Na₂S 水溶液按体积比从 1:1.2 到 1:1.6 混合,将会生成半径为 20 nm 左右的核和厚度约 2 nm 的金壳^[4]。

在实验中,主要采用体积比为 1:1.4 的典型反应,为了与典型反应对比,还改变了溶液浓度以及混合体积比。测量用的仪器为上海 970CRT 型荧光光度计,激发波长为 330 nm。图 2 显示了典型反应在 10 min、30 min、反应结束(60 min)时以及混合溶液放置一夜以后,滤去沉淀后的光致发光谱。

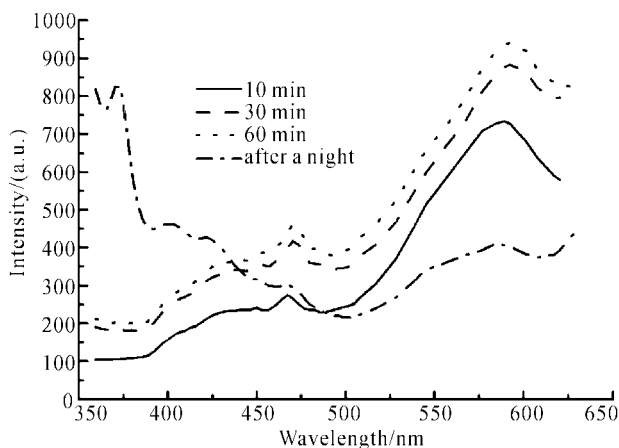


Fig. 2 Photoluminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) of the typical reaction solution with 2 mmol/L HAuCl₄ was mixed with 1 mmol/L Na₂S at a volume ratio 1:1.4. At 10 min, 30 min, the end of the reaction (after 60 min), and after one night

在图 2 中,590 nm 附近的峰是块状 Au₂S 的发光限(橙-红光范围),而 470 nm 附近的峰则是 Au/Au₂S 复合纳米球壳微粒的发光限(紫-蓝光范围)。从图中可以看到,滤去沉淀后的澄清溶液的光致发光谱在 470 nm 和 590 nm 附近的发光限基本消失,这是因为块状 Au₂S 和金纳米球壳微粒形成了沉淀。改变激发光的波长,以观察各个峰的性质。图 3 给出了典型反应对于 310 nm 和 330 nm 激发光的光致发光谱。

从图 3 可以看到在 470 nm 和 590 nm 附近的发光限基本不变,可见,在 470 nm 和 590 nm 附近的发光限确为荧光。

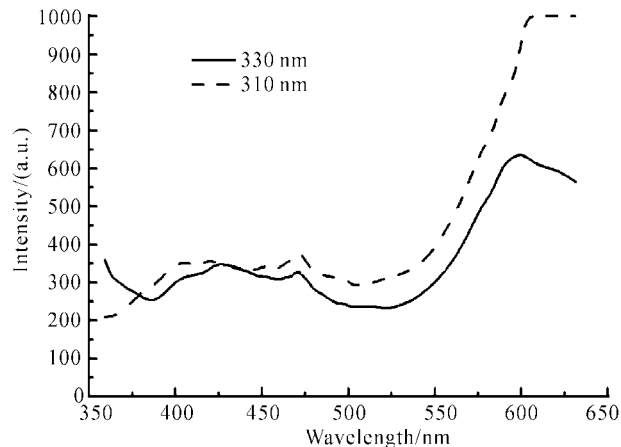


Fig. 3 Photoluminescence spectra of the typical reaction solution with two different exciting wavelengths ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}, 330 \text{ nm}$)

为了与典型反应对比,改变了溶液浓度以及混合体积比。溶液 A 为 1 mmol/L HAuCl₄ 水溶液和 1 mmol/L Na₂S 水溶液以体积比 1:1.4 混合;溶液 B 为典型反应;溶液 C 为 2 mmol/L HAuCl₄ 水溶液和 1 mmol/L Na₂S 水溶液以体积比 1:2 混合。图 4 显示了三种溶液的光致发光谱(激发波长为 330 nm)。

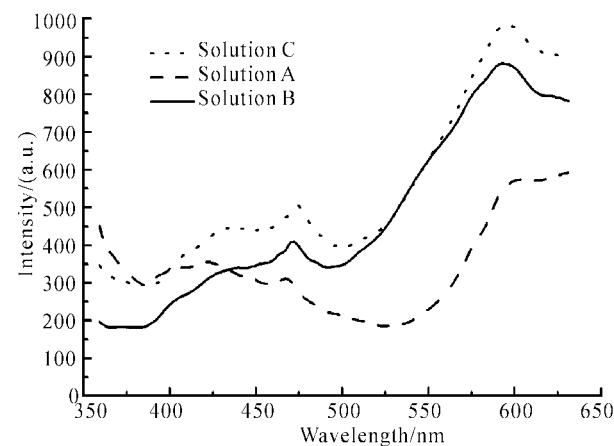


Fig. 4 Photoluminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) of different reaction solutions. A: 1 mmol/L HAuCl₄ was mixed with 1 mmol/L Na₂S at a volume ratio 1:1.4; B: typical reaction solution; C: 2 mmol/L HAuCl₄ was mixed with 1 mmol/L Na₂S at a volume ratio 1:2

这三种溶液 590 nm 附近的发光限几乎一样,而在 470 nm 附近的发光限略有不同,分别为:468.4 nm、470.3 nm 和 472.6 nm。这主要是由于

生成的金纳米球壳微粒大小不同引起的,由于浓度并不大,所以尺度大小变化也不大^[4]。可见,微粒尺度对蓝移有一定的影响。

3 讨 论

块状 Au₂S 的发光限应在橙-红光范围^[12],而试验中观测到金纳米球壳微粒的发光限在紫-蓝光范围。对于金纳米球壳微粒中 Au₂S 的光致发光限蓝移,主要是由它的核-壳复合结构引起的。金壳层与 Au₂S 核形成了紧密接触,金原子的布洛赫(Bloch)波扩展到了 Au₂S 中。影响了 Au(I) 的外层电子排布,电子云发生了交叠,降低了 Au₂S 禁带底,从而使禁带加宽,发光限蓝移。这种核-壳复合结构形成了新的表面态,这是蓝移的主要原因。同时,微粒尺寸对蓝移也有一定影响。金壳层限制了 Au₂S 微粒的生长,将 Au₂S 微粒控制在 10 nm 左右的尺度范围内,量子尺寸效应也起了一定作用。对于这种由核-壳结构引起光致发光谱的变化,以前也有过类似的报道^[13]。

报道了金纳米球壳微粒的荧光特性,它特有的核-壳复合结构是导致其荧光蓝移的主要原因。进一步的理论和实验分析将在今后的论文中报道。

参 考 文 献

- 1 Collier C P, Saykally R J, Shiang J J *et al.*. Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition. *Science*, 1997, **277** (5334): 1978~1981
- 2 Landin L, Milloer M S, Pistol M E *et al.*. Optical studies of individual InAs quantum dots in GaAs: few-particle

- effects. *Science*, 1998, **280**(5361):262~264
- 3 Klar T, Permer M, Grosse S *et al.*. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(19):4249~4252
- 4 Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Linear optical properties of gold nanoshells. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(10):1824~1832
- 5 Oldenburg S J, Westcott S L, Averitt R D *et al.*. Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using nanoshell substrates. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(10): 4729~4735
- 6 Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Ultrafast electron dynamics in gold nanoshells. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **58** (16):R10203~R10206
- 7 Oldenburg S J, Hale G D, Jackson J B *et al.*. Light scattering from dipole and quadrupole nanoshell. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(19):2897~2899
- 8 Diao J J, Chen G D. Electromagnetic cavity resonant absorption of the gold nanoshell. *J. Phys. (D): Appl. Phys.*, 2001, **34**(14):L79~L82
- 9 Diao J J, Chen G D. Optical properties of metal-coated nanoparticles. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2001, **30**(5):550~554
- 10 Song Yan, Xi Cong, Chen Guangde *et al.*. Au/Au₂S nanoshell cavity resonance and parameters discussion. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(1):1392~1395 (in Chinese)
- 11 Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(1):11~17
- 12 Kunkely H, Vogler A. Photoredox reaction of chloromercurioferrocene induced by metal-to-metal charge transfer excitation. *J. Photochem. Photobiol (A)*, 1997, **105**(2~3):7~11
- 13 Li J F, Yao L Z, Ye C H *et al.*. Photoluminescence enhancement of ZnO nanocrystallites with BN capsules. *J. Cryst. Growth*, 2001, **223**(4):535~538

Luminescence Properties of Au/Au₂S Nanoshell

Xi Cong¹ Diao Jiajie² Chen Guangde² Qiu Fusheng²

(¹ School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)
(² School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(Received 29 January 2002; revised 22 March 2002)

Abstract: The photoluminescence of Au₂S/Au nanoshell (a nanometer-scale Au₂S core coated by a thin Au shell) is observed. A photoluminescence peak of Au coated Au₂S is observed near the blue-green region. Comparing to the photoluminescence region of bulk Au₂S which is near the orange-red region, the blue-shift photoluminescence of the Au₂S/Au nanoshell mainly attributes to the core/shell nanostructure.

Key words: nanoscience; gold nanoshell; photoluminescence; blueshift; the core-shell nanostructure