

芯-壳结构复合纳米颗粒*

阚彩侠 蔡伟平¹⁾ 张立德

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘要 芯-壳结构复合纳米颗粒因其独特结构而具有许多奇异的性质,尤其体现在可人工设计和可控的光学性质上.根据不同的性质要求,通过改变组分和壳层与芯部的相对尺寸来实现光学性质在很宽波段范围内的可调特性.这一特性在光敏器件(如光开关、光过滤器)以及下一代的纳米光子学等很多领域有着广阔的应用前景,并在目前红外材料的改性上也会大显身手.文章介绍了几种芯-壳复合纳米颗粒的合成及其性质研究现状,并作相应的展望.

关键词 芯-壳结构复合颗粒,可控光学特性,共振吸收

CORE-SHELL STRUCTURE COMPOSITE NANOPARTICLES

KAN Cai-Xia CAI Wei-Ping ZHANG Li-De

(*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

Abstract Due to their unique structure, core-shell structure composite nanoparticles have many unusual properties especially controllable optical properties, which can be regulated in a broad spectral coverage through changing the structure, components or ratio of core and shell size. These optical properties can be extensively used in optical switches, optical filtration, next generation nano-photonics and improving the properties of infrared materials. This paper reviews current research on the synthesis properties of various types of core-shell nanoparticles. Future prospects are also presented.

Key words core-shell structure composite particles, controllable optical properties, resonance absorption

1 引言

1959年,著名理论物理学家、诺贝尔奖获得者费恩曼在美国物理学会年会上演讲时预言^[1]:如果有一天可以按照人们的意志安排一个个原子,那么会产生什么样的奇迹?我不怀疑,如果我们对物体微小规模的排列加以某种控制的话,我们就能使物体得到大量可能的物性”。伴随着一个个科学奇迹在纳米热潮的席卷中诞生,高性能器件也在物理、化学过程及性能变化的结合中产生,新兴纳米材料科学的发展逐步使得费恩曼的预言得以实现.

目前科学家们正致力于各种纳米组装体系的制备和各种纳米光电子器件的制造及应用.一方面是在材料制备上,通过对其尺寸的控制,关注它们是否会出现某些新特性;另一方面是把兴趣放在材料的

组分和形状上,通过物理或化学的方法在溶液中合成纳米复合材料,可能期望的物性很多便体现在通过组装而成的更为复杂的材料上.随着微电子技术向其物理极限进一步发展,借助于不断改进的测试手段,科研人员通过多种湿化学法方法在溶液中制备出尺寸可控的 Au, Ag, Cu, Pd, Pt 等金属纳米粒子以及 CdS, PbS, TiO₂ 等半导体纳米颗粒.湿化学法尽管是较好的分散手段,但在溶液中由于存在范德瓦尔斯力,纳米颗粒易于团聚,因此也难以实现单颗粒分散.目前实现单颗粒分散最成功的方法是在反应前驱液中加入稳定剂,使纳米颗粒在形成的同时表面包敷一层异质层,得到芯-壳结构复合纳米颗粒.

* 国家自然科学基金(批准号:10074065)资助项目
2000-06-11 收到初稿,2001-07-30 修回

1) 联系人, E-mail: WPCai@mail.issp.ac.cn

所谓芯-壳复合纳米颗粒是指纳米颗粒由芯部和壳层构成且芯部与壳层为不同物质,如图1所示。

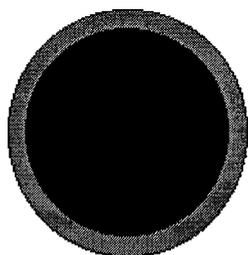


图1 芯-壳结构复合纳米颗粒示意图

实际上,金属纳米颗粒与空气相接触时,表面很容易发生物理吸附、化学吸附甚至化学反应,也会形成氧化物保护层而成为简单的芯-壳复合纳米颗粒。然而本文所讨论的芯-壳结构复合纳米颗粒是指按照需要由人工合成所得,是一种新型的团簇材料。金属、半导体氧化物等均可互相构成芯-壳结构复合纳米颗粒,如:金属芯-金属壳^[2-7]、半导体芯-金属壳^[8-14]、半导体芯-半导体壳^[15,16]、化合物芯-有机壳^[17-19]等;同样,也可形成多层芯-壳结构。这种复合颗粒因其独特结构而具有许多奇异的物化性质,尤其体现在人工设计和可控的光学性质上,即可根据不同的性质要求,设计特定的芯-壳结构复合纳米颗粒,通过改变壳层与芯部的尺寸比来实现性质可调特性。

目前,国际上的研究大多集中在异质半导体芯-壳结构和无机化合物芯-有机壳结构复合颗粒上,近来也有化合物芯-金属壳复合纳米颗粒的研究报道。

本文侧重介绍几种芯-壳结构复合纳米颗粒的合成及其性质,并作相应的展望。

2 合成

2.1 金属芯-金属壳复合纳米颗粒

通常利用氢气还原法与辐射法相结合,采用两步法合成金属(主要是贵金属)芯-壳复合纳米颗粒。

首先将一种金属从其盐溶液中还原出原子态,聚集形成金属颗粒,然后用辐射法(如 γ 射线辐射)将另一种金属从其盐溶液中还原出来,由于先形成的金属颗粒具有极强的催化活性,使得后还原出来的金属原子并不形成纯的金属纳米颗粒,而是附在先形成的纳米颗粒的表面。如:A. Henglein等^[3]将浓

度为 1.0×10^{-4} mol/L的 K_2PtCl_4 溶液加入预制的粒径为20nm的Au的胶体溶液中(通过还原 $NaAuCl_4$ 溶液制得^[20]),在 H_2 气氛下,由于Au纳米颗粒的催化性,很快在其表面沉积厚度为12nm的异质Pt层($PtCl_4^{2-}$ 的还原速度比无Au颗粒快10多倍),从而形成高度分散的 $Au_{core}Pt_{shell}$ 纳米颗粒。同理,多步法也可合成多层金属芯-壳复合纳米颗粒。P. Mulvaney等^[21]将15mL浓度为1%的热柠檬酸钠溶液加入285mL浓度为 3×10^{-4} mol/L的 $KAuCl_4$ 溶液中,加热沸腾20min后,得到粒径为18nm的Au胶体溶液。然后将丙酮、异丙醇和聚乙烯硫酸盐先后加入Au胶体溶液中,几分钟后再加入 Pb^{2+} 溶液,利用 γ 射线辐射法,很快将 Pb^{2+} 还原出来形成Pb层(由于Au颗粒表面存在还原性基团)。再次利用 γ 射线辐射法将加入Au-Pb胶体溶液的 Cd^{2+} 还原出来,形成粒径分布较为均匀的三组分金属复合颗粒,即 $Au_{core}Pb_{shell}Cd_{outlayer}$ 。这种三组分分层的金属复合纳米颗粒还有 $Pd_{core}Au_{shell}Ag_{outlayer}$ ^[4], $Pt_{core}Au_{shell}Hg_{outlayer}$ ^[22], $Au_{core}Pt_{shell}Ag_{outlayer}$ ^[2]等。

此外,根据金属离子的还原顺序不同,可利用一步法将金属从其混合液中先后还原出来,形成芯-壳结构的纳米颗粒。如Remita等^[4-6,23]用电离辐射与超声辐射法将Au、Pt、Pd先后从 Au^{3+} 与 Pt^{2+} 以及 Pd^{2+} 与 Au^{3+} 的混合溶液中还原出来,形成 $Au_{core}Pt_{shell}$ 和 $Au_{core}Pd_{shell}$ 复合颗粒。

复合颗粒芯壳直径之比可由溶液中离子的相对浓度控制^[2,3,22],以 $Au_{core}Pb_{shell}$ 颗粒为例,粒径 D 及壳层金属的原子层数 n_{Pb} 分别为

$$D = D_{core} \left(1 + \frac{[Pb]V_{Pb}}{[Au]V_{Au}} \right),$$

$$n_{Pb} = (D - D_{core})/2d,$$

其中 D_{core} 为芯部直径, $[Pb]$ 和 $[Au]$ 分别表示 Pb^{2+} 与 Au^{3+} 溶液的摩尔浓度, V_{Pb} 和 V_{Au} 分别表示Pb与Au的摩尔体积, d 为铅原子直径。因此,通过改变溶液的浓度可得到芯壳相对比例不同的复合纳米颗粒。

胶体溶液中的纳米颗粒在范德瓦尔斯力的作用下容易形成团聚体,通常在反应液中要加入一些稳定剂。稳定剂的选择非常重要,否则就起不到应有的作用,例如柠檬酸钠是制备金属纳米颗粒常用的稳定剂,但以柠檬酸钠作稳定剂制备Pd纳米颗粒时,即使不对溶液进行任何处理,胶体溶液也会很快由于团聚而出现黑色沉淀物。因此,要制备粒径小、分布均匀的纳米颗粒,就要探索新的制备工艺。

2.2 金属壳-无机化合物芯复合颗粒

这种复合颗粒的合成主要是采取自组装方法,在预制的电介质或半导体颗粒表面沉积金属小颗粒而形成壳层(如 Au, Ag 等)。金属小颗粒由于自身具有较大的比表面使得复合颗粒的比表面增大数百 cm^2/mL ^[24],通过添加金属小颗粒可以弥补材料的缺陷,修复微裂纹,从而使材料具有优异的力学性能,因此这种组装体系可以增大光信号强度。此特性被利用在表面增强拉曼谱、非线性光学器件及加大催化器件的反应速率等。另外,通过控制芯壳尺寸比例可实现从近紫外至红外波段甚至微波范围内的光吸收可调特性^[8-14]。

N. J. Halas 等人^[9,11]采用分子自组装和胶体还原法相结合,将粒径为 120nm 的 SiO_2 颗粒(氨水、乙醇、TEOS 混合振荡,这些反应物浓缩生成 SiO_2 颗粒^[25])浸在一种含氨基的有机硅烷溶液中,在颗粒表面形成一层分子结合剂,低温加热约 1 小时,溶液经过离心分离并分散在乙醇中。然后将 Au 的胶体溶液加入其中,依靠氨基的作用,使带电的 Au 颗粒(2—3nm)吸附在 SiO_2 颗粒的表面,由于金属颗粒间的静电排斥作用,Au 颗粒高度分散在 SiO_2 颗粒表面,并与溶液中具有氧化性的基团反应,很快形成完整的 Au 壳层而形成 $\text{SiO}_2\text{core Au}_{\text{shell}}$ 复合颗粒。另外,R. D. Averitt^[8], N. J. Halas^[12]和 H. S. Zhou^[13]用胶体法将 Na_2S 与 HAuCl_4 溶液按一定的比例混合生成 Au_2S ,同时 Au_2S 表面 Au-S 键中的 Au^+ 被 S^{2-} 还原,而形成 Au 壳层。

目前,液相合成金属壳-绝缘体或半导体芯复合颗粒的粒径一般较大(50—120nm),虽然壳层厚度是纳米量级,但体系已失去小颗粒或单个纳米颗粒所观察到的某些特性。另外, $\text{Au}_2\text{S}_{\text{core Au}_{\text{shell}}}$ 的形成机理仍存在争论^[8]。

2.3 异质半导体芯-壳复合颗粒

通常是在有机溶剂中,金属盐经过一系列的处理形成异质半导体芯-壳结构复合颗粒。如 B. Schreder^[7]等人以 $(\text{TMS})_2\text{Te}$ ($\text{TMS})_2\text{S}$, CdCl_2 和氯仿作为前驱体溶液,TBP 作为稳定剂,氩气为保护气体,通过多步法合成 $\text{CdTe}_{\text{core Cd}_{\text{shell}}}$ 复合纳米颗粒。这种异质半导体芯-壳复合颗粒还有 $\text{CdSe}_{\text{core ZnS}_{\text{shell}}}$, $\text{CdS}_{\text{core PbS}_{\text{shell}}}$, $\text{CdSe}_{\text{core CdS}_{\text{shell}}}$ 和 $\text{HgTe}_{\text{core CdS}_{\text{shell}}}$ 等。

2.4 无机芯-有机壳结构复合纳米颗粒

聚合物包敷无机化合物复合纳米颗粒的形成主要通过有机物在无机颗粒表面的吸附和聚合。如

O. Palechik^[26]等用一步法合成无机芯-有机硅聚合物壳复合颗粒,R. Partch 等在一定条件下将聚合物吡咯包敷在 Fe_2O_3 和 CeO_2 颗粒表面而形成复合颗粒^[17-19],这里不再赘述。

3 性质

这种复合体系虽然有许多光、电、磁等特性,但由于自身条件的限定,如浓度、存在状态等,目前对此体系的研究主要局限在光学性质上,即通过改变复合颗粒芯-壳之间的相对尺寸和组分来实现光学性质的人工控制。

3.1 光学性质的组分调制

研究发现金属芯-金属壳复合纳米颗粒的光学吸收谱在特定的波段存在强的共振吸收,其共振吸收处的波长、峰形及强度可以通过改变各组分的相对比例进行调节。图 2 为 $\text{Au}_{\text{core Pt}_{\text{shell}}}$ 复合颗粒的吸收谱图,它清楚地表明了这一点。

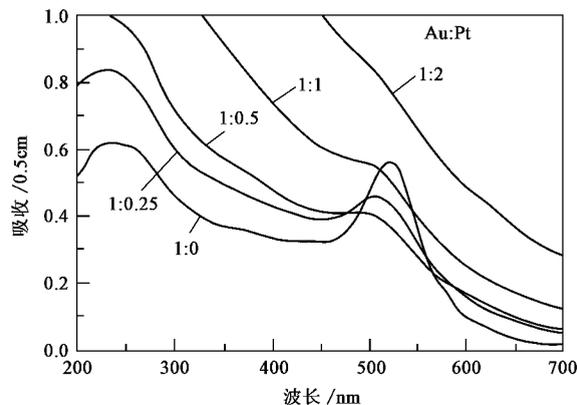


图 2 Au 颗粒沉积不同厚度 Pt 层的吸收谱^[3]
(曲线标明 AuPt 摩尔浓度之比)

当 Pt 沉积在 Au 颗粒表面形成 $\text{Au}_{\text{core Pt}_{\text{shell}}}$ 复合颗粒时,随 Pt 层的增厚,Au 颗粒的等离子体振荡吸收峰明显减弱并向短波方向移动(壳层相对厚度越大,移动越大),最后只在紫外波段出现强吸收。随着 Pt 壳层进一步的增加,吸收迅速增强,且 Au 颗粒的吸收峰也很快消失,而 $\text{Au}_{\text{core Hg}_{\text{shell}}}$ ^[22] 复合颗粒随着 Hg 壳层的增加,Au 的等离子体吸收峰强度减弱,仅出现微小的蓝移,只在 300—400nm 范围内形成一个宽的吸收带,且随 Hg 的增加不出现移动。

金属纳米颗粒的粒径对吸收峰位置的影响很小,但是当颗粒表面被化学修饰时,由于颗粒化学环境的变化使得其等离子体吸收带的形状及位置发生

变化^[20, 27, 28]。以 $Au_{core}Pt_{shell}$ 为例, 当 Pt 在 Au 颗粒表面形成单原子层时, 可以忽略介电常数的变化对 Au 颗粒共振吸收峰位置的影响, 而应该主要考虑颗粒表面双电层以及表面吸附 Pt 原子与 Au 颗粒表面原子相互作用的影响^[5]。一方面, 由于两金属的电子浓度不同, Au 颗粒表面电子浓度的增加 ($Au: 5.9 \times 10^{22}/cm^3$, $Pt: 6.7 \times 10^{22}/cm^3$) 使得吸收向短波方向移动^[9]; 另一方面, 根据原子的电负性不同, 原子之间可作为电子受主和电子施主。当 Pt (电负性 2.29) 和 Au (电负性 2.54) 结合时, 吸附的 Pt 原子作为电子施主, 在 Au 颗粒表面形成 Pt-Au 结, 使得 Au 颗粒表面有效电子浓度增加, 引起等离子吸收峰的蓝移。另外, 由于壳层电子浓度的增加及颗粒散射等因素的影响, 在短波范围产生较强的吸收。随着壳层厚度的增加, 芯-壳复合颗粒光吸收曲线的变化由壳层相对厚度和组分的性质等多方面的因素共同决定。

3.2 光学性质的壳层厚度调制

对于金属壳-无机化合物芯复合纳米颗粒, 由于金属壳层中的电子的自由程受壳层厚度的限制, 从而使其光学性质随壳层厚度变化而变化。图 3 是作者根据散射理论和电子自由程效应计算出的 $SiO_2_{core}Au_{shell}$ 复合颗粒的光吸收谱。由图 3 可看出, 随着壳层厚度的变化, 吸收峰可在很大范围内移动, 且壳层越薄红移量越大。这与我们的实验结果及近来所报道的实验结果是一致的^[10, 29]。而如果把 SiO_2 颗粒作为壳, 改变 Au 颗粒的尺寸, 吸收峰最大移动量不超过 $20nm$ ^[9]。

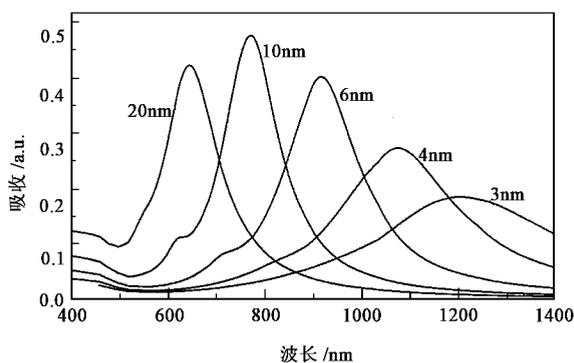


图 3 $SiO_2_{core}Au_{shell}$ 复合颗粒不同壳层厚度的理论吸收谱 (复合颗粒粒径为 $120nm$)

3.3 异质半导体芯-壳复合颗粒性质

异质半导体纳米芯-壳结构纳米半导体微晶材料具有不同于体相材料的新奇光物理和光化学特性。如 $CdTe_{core}CdS_{shell}$ 复合颗粒可用于控制量子产额,

提高表面的钝化, 而且当复合体系置入器件中时可使器件在一些过处理中不受损坏; 而 $HgTe_{core}CdS_{shell}$ ^[16] 等具有强的发光特性和较强的热敏性。

4 展望

由于芯-壳复合纳米颗粒这一领域的研究工作才刚刚兴起, 许多问题仍需不断地探讨。例如: 芯-壳复合颗粒的合成工艺尚不成熟, 颗粒易团聚且粒径较大; 性能表征手段仅限于对其光吸收谱的研究, 而且还没有形成统一的理论; 颗粒形成的机制需要进一步的探讨。然而芯-壳复合纳米颗粒独特的结构使其出现许多奇异的物理、化学特性, 它在光开关、光过滤、光截止器及下一代的纳米光子学等很多领域有着广阔的应用前景。例如 Au 作电介质或半导体颗粒的壳层时, 当较小的 Au 颗粒 ($2-3nm$) 附在大粒径的载体上时, 大大增加了载体的比表面积, 因此可用于增强 SERS 分析仪器及非线性光学的光信号, 促进电化学和催化剂反应速率, 在可见光至远红外乃至微米波段出现可控的强吸收特性, 在通信、医疗、宇航、遥控等领域显示其潜在的应用价值; 在克服目前的红外材料存在的热稳定性、毒性、耐光照性等问题上也会大显身手。从学术观点看, 芯-壳复合颗粒在胶体和界面科学也已引起极大的兴趣, 这一体系的研究将会开辟新的研究领域, 拓宽纳米材料学科^[30, 31]。相信在不久的将来, 这一领域将成为新的研究热点。

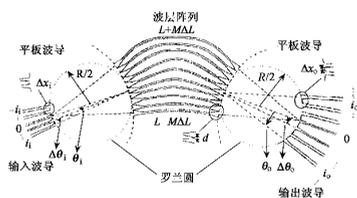
参 考 文 献

- [1] Feynman R P. *Engineering and Science*, 1960, 2: 22
- [2] Hodak J H, Henglein A, Hartland G V. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 5053
- [3] Henglein A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 2201
- [4] Henglein A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6683
- [5] Okitsu R, Murakami M, Tanabe S *et al.* *Chemistry Letters*, 2000, 1336
- [6] Mizukoshi Y, Okitsu K, Maeda Y *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 7033
- [7] Hodak J H, Henglein A, Glersig M *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 11708
- [8] Averitt R D, Sarkar D, Halas N J. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 4217
- [9] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288: 243
- [10] Westcott S L, Oldenburg S J, Lee T R *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 300: 651
- [11] Westcott S L, Oldenburg S J, Lee T R *et al.* *Langmuir*, 1998, 14: 5396

- [12] Averitt R D , Westcott S L , Halas N J . Phys. Rev. B ,1998 ,58 : 203
- [13] Zhou H S , Honam I . Phys. Rev. B ,1994 ,50 :12053
- [14] Oldenburg S J , Jackson J B , Westcott S L *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1999 ,75 :2897
- [15] Chreder B S , Schmidt T , Ptatschek V *et al.* J. Phys. Chem. B , 2000 ,104 :1677
- [16] Harrison M T , Kershaw S V , Rogach A L *et al.* Adv. Mater. , 2000 ,12 :123
- [17] Dorothee , Szabo V , Vollath D. Adv. Mater. ,1999 ,11 :1313
- [18] Partch R , Gangolli S G , Matijevic E *et al.* J. Colloid Interface Sci. ,1991 ,144 :27
- [19] Huang C L , Matijevic E. J. Mater. Res. ,1995 ,10 :1327
- [20] Hodak J H , Henglein A , Hartland G V. J. Chem. Phys. ,2000 , 112 :5942
- [21] Mulvaney P , Giersig M , Henglein A. J. Phys. Chem. ,1992 ,95 : 10417
- [22] Henglein A , Giersig M. J. Phys. Chem. B.2000 ,104 :5056
- [23] Remita S , Mostafai M , Delcourt M O. Radiat Phys. Chem. ,1996 , 47 :275
- [24] Oldenburg S J , Averitt R D , Westcott S L *et al.* J. Chem. Phys. , 1999 ,111 :4729
- [25] Stöber W , Fink A , Bohn E. J. Colloid Interface Sci. ,1968 ,26 :62
- [26] Palchik O , Kataby G , Matali Y *et al.* Adv. Mater. ,1999 ,11 :1289
- [27] Creighton J A , Eadon D G. Chem. Soc. Faraday Trans. ,1991 ,87 : 881
- [28] Hodak J H , Henglein A , Hartland G V. J. Chem. Phys. ,1999 , 111 :8613
- [29] Oldenburg S J , Hale G D , Jackson J B *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 ,75 :1063
- [30] Shen Y Z , Friend C S , Yan J *et al.* J. Phys. Chem. B 2000 ,104 : 7577
- [31] Caruso F. Adv. Mater. 2001 ,13 :11

· 信息服务 ·

美国伦斯勒理工学院招生信息



Troy ,New York ,U.S.A.

March 2002

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph.D. in Department of Physics ,Applied Physics and Astronomy

Areas of research :Astronomy ,Elementary Particles Physics ,Origins of Life ,THz Imaging ,THz Electronics ,Nano-Particles Physics .

Teaching and research assistantships and fellowships are available.

Application <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email :gradphysics@rpi.edu