

# 不同形貌银纳米结构的制备及其光学性质研究

张磊, 符秀丽\*

(北京邮电大学理学院, 北京 100876)

**摘要:** 以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为表面活性剂, 利用乙二醇还原体系合成了具有不同形貌的银纳米结构, 并详细分析了这些银纳米结构的形貌和结构特征。通过紫外-可见吸收光谱检测分析了不同形貌银纳米结构的光学性质; 并从实验和理论上详细研究了单根银纳米线的光波导特征。实验表明, 单根 Ag 纳米线是非常有效的波导腔, 入射光可通过存在于 Ag 纳米线表面的表面等离子体共振在纳米尺度上有效地输运到纳米线最末端而再发射。

**关键词:** 银纳米线、银纳米颗粒、光学性质、光波导

**中图分类号:** TM23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)

## 1 前言

纳米尺寸的金属材料由于小尺寸效应而表现出不同于块体材料的光学、电学和磁学性质而引起了科学工作者的极大兴趣, 其中贵金属金、银等的纳米颗粒和纳米结构更因其独特的光性质——表面等离子体共振 (SPR) 而能够产生非常特殊的光电性质, 例如局域场增强现象[1]、聚束效应[2]等等, 因此它们在表面拉曼增强[3]、传感器件[4]、纳米光子学[5]、左手材料[6]、亚波长光学[7]等领域表现出巨大的应用潜力。目前, 基于表面等离子体共振的金、银纳米结构体系的研究已成为国际上迅猛发展的热点[8-10]。然而, 金属纳米材料的性能和应用受其形貌影响较大, 因此可控制地合成各种形态的贵金属纳米结构显得十分重要。

多醇法是一种合成各种金属银纳米结构如纳米薄膜、纳米线、纳米棒等的有效方法[11,12]。由于银纳米线或特定形态的纳米颗粒都有一个成核和各向异性生长的过程, 所以该合成方法中, 添加反应物的方式对产物的形貌特征存在至关重要的影响。本工作在含有聚乙烯吡咯烷酮及硝酸银的乙二醇溶液中, 以直径约为 2~3 纳米的铂纳米颗粒为晶种, 通过精确控制反应原料的添加方式, 合成了具有不同形貌特征的银纳米结构; 并利用电子显微技术、紫外-可见吸收光谱技术对纳米结构的形貌特征、光学性质进行了系统表征, 研究了纳米结构形貌对光学性质的影响。此外, 我们还从实验和理论上详细研究了单根银纳米线的光波导特征。

## 2 试验

### 2.1 试剂

硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、高氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、乙二醇 (EG) 和无水乙醇等均作为市售分析纯化学试剂, 使用前未经进一步纯化。

### 2.2 银纳米结构的制备

预先配制 0.15mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、0.1M  $\text{AgNO}_3$ 、0.6M PVP 溶液各若干 (均以 EG 为溶剂)。银纳米结构的典型制备工艺如下: 首先将 10 ml EG 加入到圆底三颈瓶中, 并在 160-180 °C 下回流 1 小时, 然后快速加入 2 ml  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液; 5 分钟后, 将 6 ml  $\text{AgNO}_3$  溶液和 6 ml PVP 溶液分别逐滴加入到回流的 EG 中 (用时约 3-20 分钟); 继续反应 1 小时, 整个反应过程磁力搅拌器持续搅拌。反应结束后自然冷却至室温, 离心分离, 所得产物并用丙酮、乙醇充分洗涤。

### 2.3 表征

用扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4800)、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20 U-TWIN, USA)、紫外-可见分光光度计 (SPECORD 200) 以及 Olympus BX51 荧光显微镜系统对纳米结构的形貌特征、光学性质和光波导行为进行表征。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 银纳米结构的形貌特征

通过控制反应过程  $\text{AgNO}_3$  和 PVP 溶液的滴加速度和顺序, 可得到不同颜色的产物。刚开始往乙二醇中滴加  $\text{AgNO}_3$  和 PVP 时, 溶液皆由无色透明变成浅黄色 (见图 1A), 表明银纳米颗粒开始形成; 随着  $\text{AgNO}_3$  和 PVP 的逐渐加入, 并经过一段时间反应后, 浅黄色溶液最终变成绿色或乳白色胶状, 分别如图 1B 和 C 所示。以下讨论中, 三种不同颜色产物的编号分别以样

品A、B和C表示。

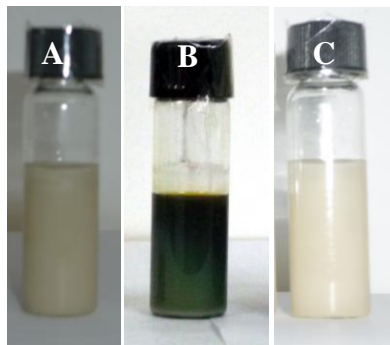


图1 所制备样品A、B和C的光学照片。

Fig.1 Optical images of the as-prepared Samples A, B and C.

图2为三个样品的SEM和TEM形貌图,表明通过上述方法,可以制备出不同形貌的银纳米结构。

样品A主要由银纳米颗粒和纳米短棒组成(图2a);从其TEM插图中还可明显看到,纳米颗粒的形态多样,具有截角的三棱柱结构、立方盒子以及无规则多面体等形貌,颗粒尺寸分布在100-150 nm区间。

图2b为样品B的高放大倍数的SEM形貌图像。从图中可看出,样品B主要由大小均匀的纳米颗粒组成,且单个颗粒呈现出较为完整的正二十面体结构,尺寸约为100 nm。由立体几何可知,正二十面体由20个完全相同的等腰四面体组成,该四面体由3个等腰三角形和1个正三角形组成(如图2b中插图所示);因此,在SEM形貌图上,正二十面体总有一个平面躺在衬底上,从上往下观察时一般能看到另一个与底面平行的面,其三个顶点显得比较亮。另一方面,对于立方结构的晶体来说,正四面体晶粒的表面就是晶体学上的{111}面。这说明合成的Ag纳米颗粒以一个[111]晶面躺在衬底上,[111]面具有明显的择优取向性。

样品C的典型SEM照片(见图2c)表明,样品具有线状形貌,这些纳米结构的平均直径约为100 nm,长几微米到几十微米;其TEM分析结果也证明了这一点(见图2d)。此外,图2d的插图给出了单个银纳米线端头的TEM形貌图;从图中可清晰地看到一个平行于纳米线长轴的孪晶面,如图中箭头所示。而在对单个纳米线的选区电子衍射(SAED)分析中,我们保持电子束垂直于纳米线的任何一个表面。从图2d的插图中SAED图案可以看出,衍射图案由两套单晶斑点组成;经晶体衍射的公式计算,这两套斑点分别对应于 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 1-1-2 \rangle$ 方向的,其中主要的衍射斑点的指标化示于图中。其余斑点应来源于两个晶向互补区域的双衍射。此结果和前人报道的多重孪晶纳米棒的结构类似[13,14]。

### 3.2 银纳米结构的光学性质

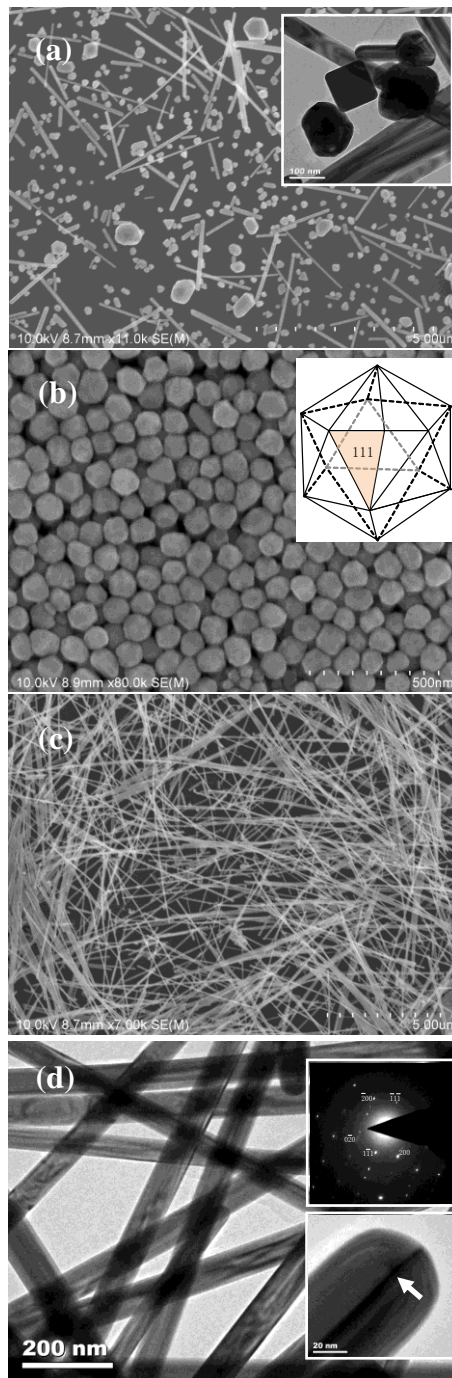


图2 所制备样品A、B和C的SEM和TEM照片。

Fig. 2 Typical SEM and TEM images of Samples A, B and C

众所周知,不同形貌和尺寸的金属纳米颗粒中表面等离子共振激发的模式不同,因而在紫外-可见吸收光谱中由SPR引起的吸收峰峰位也不同。图3给出了颜色分别为浅黄色、绿色和乳白色的三个样品A、B和C的紫外-可见吸收光谱。从这一系列图谱可看出,三个样品在420 nm附近都有一个较强的主吸收峰;并在351 nm处表现出相同的较弱的肩峰,该峰类似于块体或薄膜状金属Ag的等离子共振吸收峰。根据文献[15]报道,420 nm左右的峰为小尺寸银纳米颗粒的面

外二偶极矩吸收峰；这一现象说明，上述三个样品中都含有Ag纳米颗粒，但是样品B在420 nm处的峰相较于其他两个样品都更尖锐，半高宽小，说明该样品中纳米颗粒的浓度最高，且形貌尺寸均一；此外，通过比较三个样品的面外二偶极矩吸收峰还发现，样品B和C的吸收峰位置相对于样品A而言都发生了轻微的蓝移，表明样品A中纳米颗粒的尺寸最大，样品C中的尺寸最小。至于样品A在570 nm左右的宽峰则是样品中的棒状银纳米结构的纵向等离子体共振吸收，该峰半高宽很宽并伴有拖尾现象，说明有大量的、长短粗细不等的银纳米棒同时存在[16]。当纳米棒的尺寸随着反应进行，全部变成纳米线结构后，该宽峰最终消失，而在375 nm处表现出一个新的、横向等离子体共振吸收峰，该峰属于纳米线径向的面外四偶极矩共振[15]，如样品C的吸收光谱所示。通过这些光学信息得出的结论和三个样品的SEM形貌十分吻合。

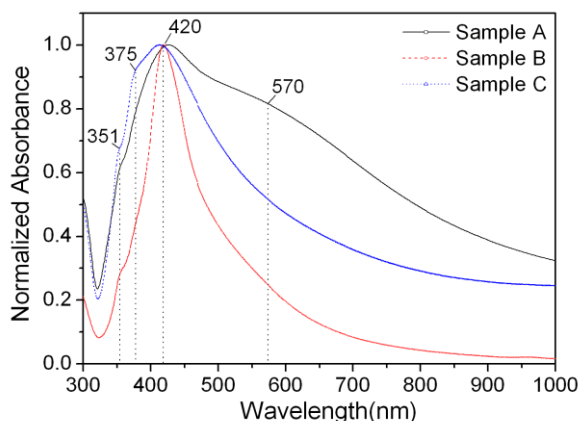


图 3 样品 A、B 和 C 的紫外-可见吸收图谱。

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of Samples A, B and C.

### 3.3 银纳米线的光波导特性

随着器件尺寸的减小，小型化功能型光子学集成回路需要通过亚波长的结构局域并传输光场。实验中，我们使用半导体激光器的632 nm线作为入射光源，通过物镜聚焦到单根或两根交叉排列的纳米线的一端，由倒置显微镜物镜及其连接的CCD观察到了Ag纳米线的光波导现象，其结果如图4a和b所示。从图4a中纳米线的明场形貌像以及光学图像可以看出，当激光光源聚焦在长度约10 μm、直径约150 nm的Ag纳米线的一端时，纳米线的另一端部有很强光出射（见图中圆圈标注）。这一结果表明所制备Ag纳米线是非常有效的波导管，入射光信号可以非常有效地在纳米尺度上输运到纳米线的最末端而再发射。此外，我们还发现光在相互交叉排列的不同Ag纳米线之间也可以进行传输，如图4b所示。图中除了在两根纳米线交叉的位置有部份光泄露之外，两根纳米线的末端

都分别观察到了较强的出射光斑（见图中圆圈标注）。根据文献[10]报道，Ag纳米线导光主要是通过存在于金属纳米结构表面的表面等离子激元实现的。表面等离子激元是金属表面自由电子随入射光子同频率集体振荡产生的一种表面束缚的电磁波，它是存在于金属纳米结构表面的一种非辐射局域模式。因此，光也可以通过存在于不同纳米线表面的局域模式之间的耦合作用而实现传输过程（如图4b）。这在纳米尺度上通过表面等离子激元实现光传输、控制奠定了基础。

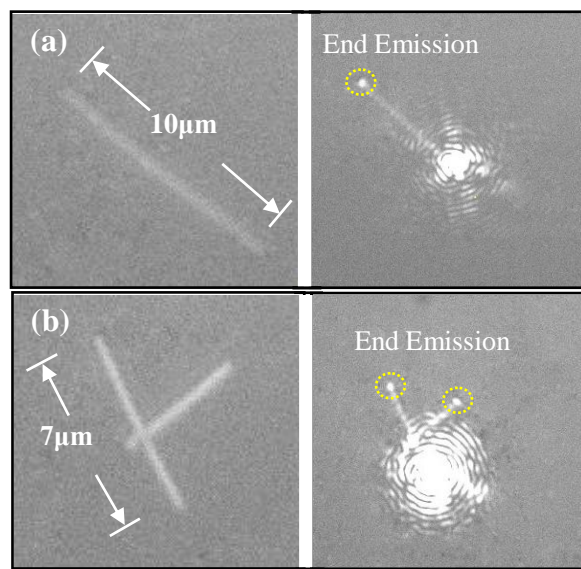


图4 单根或两根交叉Ag纳米线的光波导。

Fig. 4 Waveguiding properties of single Ag nanowire and two crossed-Ag nanowires.

为了研究Ag纳米线光波导的内在行为特征，我们利用有限时域差分(FDTD)方法对图4a中Ag纳米线的光波导行为进行了仿真，模型如图5a所示。仿真过程中，一个中心波长为632 nm的高斯光源被用作输入光源以激发表面等离子激元，所划分格点的最小尺寸为4 nm。仿真中设定的其它参数与实验测量的实际过程保持一致，包括Ag纳米线的长度、直径以及纳米线所处的介质环境（纳米线平躺在玻璃衬底上）等。图5b是Ag纳米线出射光端面沿xy平面的电场分布图，从图中可清晰地看出，出射光强在与SiO<sub>2</sub>衬底近邻的纳米线表面最强，而在纳米线内部最弱，这一仿真结果与金属纳米结构中表面等离子激元辅助传输光的机理完全吻合，这是因为表面等离子激元在传播过程中被束缚在金属和介质界面，并且其场分布在相邻的金属和介质中迅速衰减[10]。图5c是入射光在纳米线长度方向上沿着yz平面的电磁场分布情况，图中清晰可见的光强损耗主要是由于金属Ag的电阻导致的欧姆热损耗；而光强最大值表现出的周期性振荡行为，则可归属于Fabry-Pérot共振现象[17]。

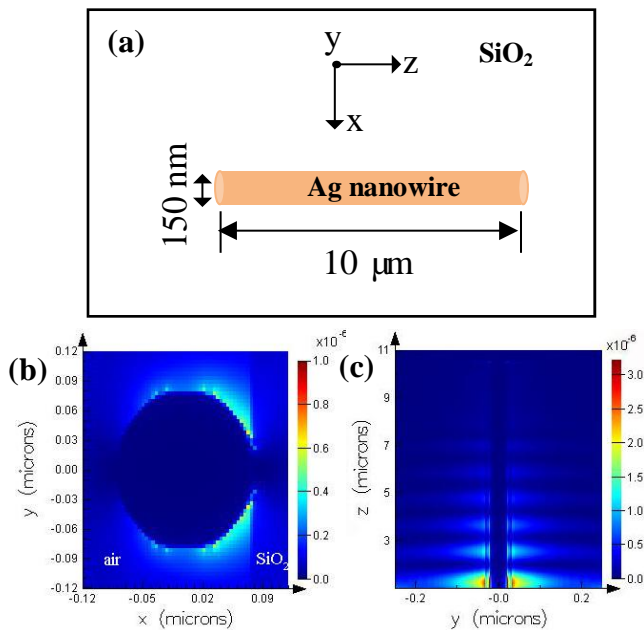


图 5 单根Ag纳米线光波导行为的FDTD仿真结果。

Fig. 5 FDTD-Simulations of the waveguiding properties of a single Ag nanowire.

## 4 小结

通过使用聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂, 利用乙二醇还原体系, 成功合成了具有不同形貌特征的 Ag 纳米结构。紫外-可见吸收光谱分析结果表明纳米结构的吸收峰受其形貌影响很大, 表现出明显的不同。单根 Ag 纳米线是非常有效的波导腔, 入射光可通过存在于 Ag 纳米线表面的表面等离子激元辅助在纳米尺度上有效地输运到纳米线最末端而再发射。

### 参考文献 References

- [1] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, *Nature*, 1998, 391: 667.
- [2] Caglayan H, Bulu I, Ozbay E. Beaming of light and enhanced transmission via surface modes of photonic crystals, *Optics Express*, 2005, 13: 1666.
- [3] Zhan P, Wang Z L, Dong H et al. The anomalous infrared transmission of gold films on two-dimensional colloidal crystals. *Advanced Materials*, 2006, 18 (12): 1612.
- [4] Brolo A G, Gordon R, Leathem B, et al. Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films. *Langmuir*, 2004, 20 (12): 4813.
- [5] Chang D E, Sørensen A S, Hemmer P R et al. Quantum optics with surface plasmons. *Physical Review Letters*, 2006, 97 (5): 053002.
- [6] Shalaev V, Optical negative-index metamaterials, *Nature Photonics*, 2007, 1 (1) : 41.
- [7] Pendry J, Schurig D, Smith D. Controlling electromagnetic fields, *Science*, 2006, 312 (5781) : 1780.
- [8] Ozbay E, Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions, *Science* 2006, 311: 189.
- [9] Lal S, Link S and Halas N J, Nano-optics from sensing to waveguiding, *Nature Photonics*, 2007, 1: 641.
- [10] Wang Z L (王振林), A review on research progress in surface plasmon(表面等离子激元研究新进展), *Progress in Physics (物理学进展)*, 2009, 29: 287.
- [11] Sun Y G, Xia Y N. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process, *Advanced Materials*, 2002, 14: 833.
- [12] Im S H, Lee Y T, Wiley B et al. Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 2154.
- [13] Johnson C J, Dujardin E, Davis S A et al. Growth and Form of Gold Nanorods Prepared by Seed-Mediated, Surfactant-Directed Synthesis, *Journal of Materials chemistry*, 2002, 12: 1765.
- [14] Lisiecki I, Filankembo A, Sack-Kongehl H et al. Structural investigations of copper nanorods by high-resolution TEM *Physical Review B*, 2000, 61: 4968.
- [15] Sun Y G, Gates B, Mayers B et al. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing, *Nano Letters*, 2002, 2: 165-168.
- [16] Dickson R M, Lyon L A. Unidirectional Plasmon Propagation in Metallic Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 6095.
- [17] Dorfmueller J, Vogelgesang R, Weitz R T et al. Fabry-Perot Resonances in One-Dimensional Plasmonic Nanostructures, *Nano Letters*, 2009, 9: 2372-2377.

## Fabrication and Optical Properties of Ag Nanostructures with Various Morphologies

Zhang Lei, Fu Xiu-li\*

(School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

**Abstract:** In this paper, the well-known ethylene glycol reduction method with polyvinylpyrrolidone (PVP) as surfactant was used to prepare Ag nanostructures with various morphologies. The structure and optical properties of the as-prepared Ag nanostructures were investigated in detail; and the waveguiding properties of a single Ag nanowire were studied experimentally and theoretically. The results indicate that Ag nanowires are an effective waveguiding cavity, and the light can propagate through the nanowire from one end to another end with the assistance of surface plasmon resonance.

**Key words:** Ag nanowires, Ag nanoparticles, Optical properties, Waveguide

---

**Corresponding author:** Fu Xiuli, Ph. D., School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, P. R. China, Tel: +86-10-62282452, E-mail: [xiulifu@bupt.edu.cn](mailto:xiulifu@bupt.edu.cn)