

飞秒激光诱导金纳米球壳形貌变化

刘钟馨¹, 宋宏伟², 郑著宏²

(1. 海南大学 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室 硅锆钛资源综合开发与利用海南省重点实验室, 海南 海口 570228)

(2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘 要: 采用 800 nm 的飞秒 (10^{-15} s, fs, 下同) 激光对湿化学法制备的金纳米球壳水溶胶进行辐照, 研究辐照后金纳米球壳的形貌变化。结果表明, 原来直径为 20~50 nm 的准球壳形纳米金粒子辐照后变为管状结构, 其直径约为 10 nm, 长度为 100~200 nm。辐照后其吸收光谱在约 800 nm 处的吸收峰消失, 在约 450 nm 处出现了新的吸收峰。这种飞秒激光辐照下形貌变化的原因为: 在飞秒激光辐照下产生了静电场, 在电场力的作用下, 相互靠近的金纳米球壳彼此链接, 并沿着电场方向伸展, 形成了管状结构。

关键词: Au; 纳米球壳; 纳米管; 飞秒激光辐照

中图分类号: TG146.3⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2199-03

金属纳米颗粒 (Au、Ag、Pt、Pd) 已经广泛应用于催化、非线性光学、电子器件和生物医学等领域^[1~4]。金属纳米材料的基本物理性质与其尺寸、形貌和结构紧密相关, 近年来对于胶体体系中不同形貌和尺寸的金纳米材料的研究取得了很大进展。各种各样的方法被用来合成金属胶体纳米材料, 比如, 光化学法、模板法、电化学法、超声法等。光化学法是一种常见的制备金属纳米材料的方法。多种不同波长和脉宽的激光都被用来制备金属纳米材料。飞秒激光被用来合成纳米材料并发现了许多奇特的现象。同时激光在形成金属纳米粒子过程中的作用也引起了人们的关注。如邱建荣^[5]等人报道了在玻璃中通过飞秒激光辐照还原出金纳米粒子甚至形成三维的立体图案。S. Link^[6]等人报道了在 100 fs 和 7 ns 的激光脉冲辐照下, 金的纳米棒变成类球状材料的现象, 并提出了光热形变机制对这种现象进行了解释。Kamart^[7]等人在水溶液中用皮秒 (10^{-12} s, ps) 激光激发银纳米粒子发现银粒子的尺寸变小, 而最终的尺寸取决于激发波长。他们认为在光照过程中, 发生了电子喷射而导致光裂解, 使粒子变小。尽管对激光在制备纳米材料中的作用做了大量的研究, 但金属纳米颗粒与激光之间的相互作用仍没有定论。因此, 本实验研究采用湿化学法制备的金纳米球壳在 800 nm 的飞秒激光辐照下特殊的形变

现象——金的纳米球壳变成了纳米管状。

1 实 验

采用湿化学法制备金纳米球壳材料^[8]。在辐照之前样品经离心分离、去离子水清洗后重新超声分散于去离子水中。在实验中, 将 1 μ L 金纳米球壳水溶胶注入到直径为 3 mm 的玻璃导管中, 将激光聚焦到导管中心位置, 光斑大小为 50 μ m \times 50 μ m, 激光能量为 0.33 mJ/pulse。导管在辐照过程中始终保持旋转状态。在辐照过程中, 胶体的颜色从蓝色变为褐色。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 1 为金纳米球壳水溶胶经 800 nm 飞秒激光辐照前后的透射电镜照片。从图 1a 可见, 金纳米球壳为准球形, 直径 20~50 nm。由于电子衬度不同, 球形中心部位的颜色比边缘部位浅, 这说明中心部位为空心结构。从图中可以看见, 球壳表面有许多小孔, 如箭头所示。从图 1b, 1c 可见, 经飞秒激光辐照后球壳结构变成了管状, 直径约 10 nm, 管壁上同样可以观察到一些小孔。除了管状结构以外, 还有其它不规则的形貌存在 (图 2), 这主要是由于激光辐照不均匀造成的。

收到初稿日期: 2008-11-20; 收到修改稿日期: 2009-09-02

基金项目: 海南省自然科学基金 (807021); 海南省教育厅高等学校科研项目 (Hj200707); 海南省重点学科建设项目子项目 (xkxm0822-04)

作者简介: 刘钟馨, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228, 电话: 0898-66279226, E-mail: lzhongxin1031@yahoo.com.cn

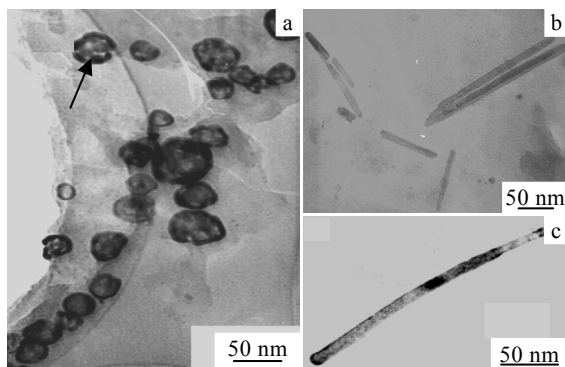


图 1 飞秒激光诱导水溶胶中金的纳米球壳形变为纳米管的 TEM 照片

Fig.1 Femtosecond laser-induced shape change of colloidal gold from nanoshells to nanotubes: (a) TEM image of the original hollow Au nanoshells, (b) TEM image of corresponding solution after exposure to the femtosecond laser (0.33 mJ/pulse) for 10 min, and (c) a single Au nanotube

2.2 吸收光谱

图 3 为飞秒激光辐照前后 Au 纳米球壳水溶胶的吸收光谱。辐照之前, Au 纳米球壳水溶胶的吸收峰位于约 800 nm^[8]。辐照之后, 约 800 nm 处的吸收减弱, 而在约 450 nm 处出现了吸收峰, 并且随着辐照时间的延长而增强。这种吸收峰的位置变化, 与文献报道^[9]的金纳米管的吸收峰位置并不一致。从实验结果分析, 这是由于激光辐照不均, 引起材料形貌不均, 而吸收峰反映的是水溶胶体系的一种综合性结果。飞秒激光辐照后纳米管状材料的发现令人兴奋, 同时也提出了一个问题: 如何改善和有效控制激光辐照的均匀性, 获得形貌更加统一的纳米材料。

2.3 机制分析

形成金纳米管的过程, 如图 4 所示。形变过程可

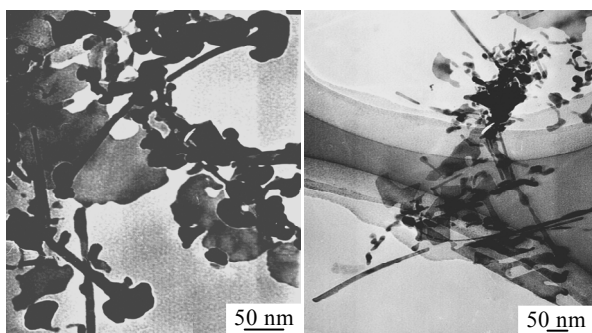


图 2 金的纳米球壳经飞秒激光辐照后形成的不规则形貌的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of anomalous shapes of colloidal gold nanoshell induced by femtosecond laser

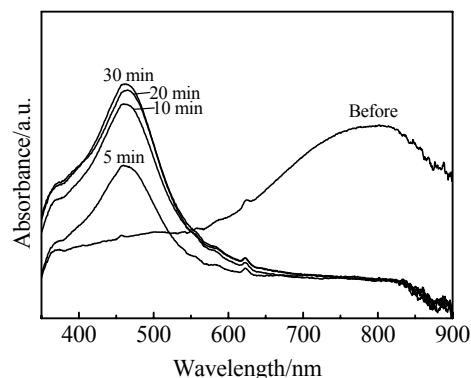


图 3 800 nm 飞秒激光辐照前后金纳米球壳的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of colloidal gold nanoshell before and after irradiated by 800 nm femtosecond laser

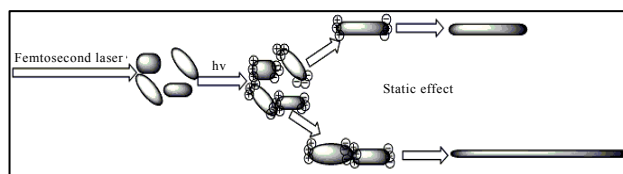


图 4 飞秒激光辐照金纳米球壳形变为纳米管的过程示意图

Fig.4 Change process sketch from nanoshells to nanotubes

以用静电效应的两种可能的作用方式来解释。当激光辐照到 Au 纳米球壳时, 一部分激光能量被 Au 纳米球壳吸收, 使表面的电子受到激发形成了电子和 Au^{3+} 。电子聚集在球壳的一端而正电荷就聚集在相对应的另一端, 在一个纳米球壳上就形成了一个电偶极。单个的纳米球壳在静电力的作用下被沿着电场方向拉伸, 结果使直径变小, 长度变大, 形成了管状结构; 另一方面, 相互比较靠近的球壳会受到周围带异种电荷的球壳的吸引而彼此正极和负极相互链接, 在静电场的作用下逐渐被拉伸形成较长的管状结构

3 结 论

1) 在 800 nm 飞秒激光辐照下, 直径为 20~50 nm 的准球壳形纳米金粒子变为管状结构, 其直径约为 10 nm, 长度为 100~200 nm。吸收峰由约 800 nm 变为约 450 nm。

2) 这种形貌变化现象的原因为飞秒激光辐照下产生了静电场, 在电场力的作用下, 相互靠近的金纳米球壳彼此链接, 并沿着电场方向伸展, 形成了管状结构。

参考文献 References

[1] Cao Y W, Jin R, Mirkin C A. *J Am Chem Soc*[J], 2001, 123:

- 7961
- [2] Maillard M, Giorgio S, Pileni M. *Adv Mater*[J], 2002, 14: 1084
- [3] Huang Lanping(黄兰萍), Chen Kanghua(陈康华), Li Jinglei (李晶隽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 480
- [4] Liu Changjiu(刘长久), Wang Huijing(王慧景), Wu Huabin (吴华斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1545
- [5] Qiu J, Shirai M, Nakaya T *et al. Appl Phys Lett*[J], 2001, 81: 3040
- [6] Link S, Burda C, Nikoobakht B *et al. J Phys Chem B*[J], 2000, 104: 6152
- [7] Kamart P V, Flumiani M, Hartland G V. *J Phys Chem B*[J], 1998, 102: 3123
- [8] Liu Z, Song H, Yu L *et al. Appl Phys Lett*[J], 2005, 86: 113 109
- [9] Sun Y, Xia Y. *J Am Chem Soc*[J], 2004, 126, 3892

Femtosecond Laser-Induced Shape Change from Gold Nanoshell to Nanotube

Liu Zhongxin¹, Song Hongwei², Zheng Zhuhong²

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Application Technology of Hainan Superior Resources Chemical Materials, Hainan Provincial Key Laboratory of Research on Utilization of Si-Zr-Ti Resources, Hainan University, Haikou 570228, China)

(2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

Abstract: Colloidal gold nanoshells prepared by wet chemical method were irradiated using 800 nm femtosecond laser and their shape change was investigated. Results show that the gold nanoparticles of quasi-sphere-shells with 20~50 nm diameter changed to tube structure of 100~200 nm length and 10 nm diameter after femtosecond laser exposure. In the adsorption spectra, the absorption peak of the gold nanoshell at about 800 nm disappeared and a new absorption peak appeared at about 450 nm. The shape change can be attributed to the electrostatic field from the femtosecond laser exposure. With the force of the electrostatic field, nearby gold nanoshells linked each other, and extended along the electrostatic field direction to form tube structure.

Key words: Au; nanoshell; nanotube; femtosecond laser exposure

Biography: Liu Zhongxin, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, P. R. China, Te: 0086-898-66279226, E-mail: lzhongxin1031@yahoo.com.cn