

# 银纳米颗粒的物理可控生长技术

翟超, 唐军, 温焕飞, 薛晨阳, 刘俊, 丁宇凯, 曹卫达

(中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室和电子测试技术重点实验室, 山西太原 030051)

**摘要:**目前纳米颗粒的合成方法基本都无法实现纳米颗粒的高纯度可控生长, 制约着纳米颗粒的应用发展需求。我们课题组采用全新技术, 利用物理合成法——气相凝聚法, 通过调节气相凝聚工艺中的工艺参数, 制备了粒径可控、密度可控、可重复性的银纳米颗粒, 实现了物理方法对纳米颗粒生长的可控制, 且该方法简单、有效、可重复操作。接着采用龙胆紫生物大分子作为探针, 进一步研究了粒径、密度不同的银纳米颗粒薄膜的表面增强拉曼散射 (SERS) 和表面增强荧光 (SEF) 效应, 结合理论, 验证了该物理方法对纳米颗粒的可控生长, 同时进行了纳米颗粒薄膜在生化传感方面的高灵敏检测应用探索。

**关键词:**物理气相凝聚; 可控制备; 银纳米颗粒; 表面增强拉曼散射; 表面增强荧光; 生化传感  
**中图分类号:** O657.37 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1841(2014)-0103-04

## Controlled Growth of Ag Nanoparticles by Physics Means

ZHAI Chao, TANG Jun, WEN Huan-fei, XUE Chen-yang, LIU Jun, DING Yu-kai, CAO Wei-da

(Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education and Science and Technology on Electronic Test & Measurement laboratory, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The high purity nanoparticles are barely controlled grown by the current means. It is as the stumbling block in the development processes of nanotechnology. In our experiment, physical vapor phase condensation, as a new way, has been used to control the size and density of nanoparticles in the process of growth. Using this means, the silver nanoparticle has been prepared to be the preconceived size and density with the designing technological parameter. And it has been verified by the AFM and SEM technologies. It is a simple, effective, repeatability method. Meanwhile, the gentian violet biomacromolecule, as the probe, has been absorbed on the different size and density of silver nanoparticles film, and get the phenomena of surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced fluorescence. It not only indicates the nanoparticles are controlled grown by the physics method, but also means the nanoparticles have been applied as the high sensitivity elements in the field of biological and chemical sensing.

**Key words:** inert gas condensation; controlled growth; Ag nanoparticle; SERS; SEF; biochemical sensing

### 0 引言

纳米颗粒独特的催化、电学、磁性及光学特性, 在许多领域都体现了十分重要的应用价值<sup>[1]</sup>, 因此实现纳米颗粒的可控合成制备已经成为了国内外研究的热点之一。近些年来, 特别是最近几年, 有关纳米颗粒制备技术的研究取得了较大的进展, 目前纳米颗粒的制备方法可划分为化学方法和物理方法, 化学方法是以金属的化合物为原料, 利用还原反应生成金属纳米微粒, 在形成过程中控制纳米颗粒的生长, 使其维持在纳米尺度<sup>[2-4]</sup>; 物理法即将块体金属用机械方法将其分散为纳米级金属颗粒<sup>[5-6]</sup>。但两种生长方式都无法实现金属纳米颗粒的可控生长, 且制备过程复杂、杂质多, 严重制约着纳米颗粒的广泛应用。

贵金属银作为一种多功能金属材料, 由于其具有良好的光学、电学、磁学特性, 已被广泛地应用于催化、电子及光学等领域。已有研究表明银纳米颗粒具有极高的等离子共振特性, 这使得银在生化传感应用中成为了备受欢迎的纳米材料之一, 然而, 纳米颗粒可控制备生长技术贫乏, 国内外课题组都在不断的探索着银纳米颗粒的可控合成方法<sup>[7-8]</sup>。

物理气相凝聚法是在真空条件下, 利用辉光放电将氙气电离并形成等离子体, 氙离子轰击靶材表面得到靶材超微粒子,

在气体流量的凝聚作用下合成纳米颗粒<sup>[9-11]</sup>。在合成过程中, 可以通过调节电源功率、气体流量及积聚腔位置, 实现不同尺寸、不同形貌纳米颗粒的制备<sup>[12-14]</sup>。此种方法由于是纯物理过程, 零污染、成本低、可重复操作, 提供了一种全新的纳米颗粒可控生长的技术途径。

采用物理气相凝聚法, 结合全新的工艺技术, 以硅片为沉积衬底, 通过控制工艺参数生长出了预想尺寸、密度的银纳米颗粒, 采用原子力显微镜和扫描电镜进行了颗粒密度和尺寸测试表征, 随后用龙胆紫生物大分子作为探针, 不仅进行了颗粒粒径和密度可控变化的验证, 而且初步实现了该银纳米颗粒的高灵敏度生化传感应用探索。

### 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

实验中银靶的厚度为 3 mm, 尺寸为 2inch, 纯度为 99.99%, 基底材料为硼掺杂的 p 型单抛的 (111) 晶向硅片, 厚度为 0.5 mm。在溅射之前先对硅片基底进行清洗, 依次将其放入超声清洗机中清洗, 具体为丙酮中清洗 20 min, 无水乙醇中清洗 20 min, 二次去离子水中清洗 15 min, 之后放入真空干燥箱中干燥并备用。将清洗后的硅片固定到样品载物台上, 准备溅射。

#### 1.2 银纳米颗粒的制备

实验中, 利用 Qprep400 - BASE 纳米团簇沉积系统进行纳米颗粒的制备, 首先利用机械泵和涡轮分子泵对系统抽真空, 当真空度达到  $1 \times 10^{-6}$  torr 后维持 5min 以上, 待溅射腔内的杂

基金项目: 国家自然科学基金项目(91123016); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51105345); 山西省青年科技研究基金项目(2011021016); 山西省留学基金项目(2011068)

收稿日期: 2013-06-14 收修改稿日期: 2013-10-31

质抽净后,在超净状态下进行银纳米颗粒的合成实验。在合成的过程中,溅射腔内基压维持在  $3.1 \times 10^{-4}$  torr 左右,分别调节 3 个主要参数,通过四级滤质器的筛选后,实现不同尺寸银纳米颗粒的制备,实验中,通过控制时间(5 min、10 min、20 min、30 min)、纳米团簇源位置、磁控电源以及气体流量 4 个参数,生长了平均粒径为 4.4 nm、5.2 nm、5.7 nm、6.7 nm 的银纳米颗粒,在整个实验过程中需要冷却循环水对银靶材进行降温作用,以便保证银靶材在长时间下持续工作。

1.3 试剂与测试

配制浓度为  $10^{-5}$  mol/L 的龙胆紫溶液,其中龙胆紫晶体质量为 0.04 mg,去离子水体积为 10 ml。将已沉积有银纳米颗粒的硅片基底浸泡于溶液中,浸泡 2 小时后,取出样品,利用移液器分别滴 2  $\mu$ L 的龙胆紫溶液于样品表面,并自然晾干。

实验中采用原子力显微镜 (AFM) 对所合成不同尺寸银纳米颗粒的表面形貌进行表征,并用 Imager 软件 和 Origin 软件对测试结果进行分析,通过分析银纳米颗粒的表面形貌,计算分析纳米颗粒的粒径尺寸,采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析银纳米颗粒薄膜的密度分布情况。利用 Renishaw 激光拉曼光谱仪对已用龙胆紫修饰过的银纳米颗粒薄膜表面拉曼光谱测试,其中激光光源为氩离子激光,激光波长为 514.5 nm,功率为 5 mW,曝光时间为 60 s,光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,光学显微镜采用 50X 物镜,测得的数据用 Origin 软件处理。

2 实验结果与讨论

纳米颗粒合成的主要原理是:将磁控溅射靶材放在真空腔内的靶材底座上,在阳极(真空腔)与阴极靶(被沉积的材料)之间加上足够大的直流电压,形成具有一定强度的静电场 E,然后再向真空腔内充入氩气,在静电场 E 的作用下,氩气被电离并且产生高能的氩离子  $\text{Ar}^+$  和二次电子  $e^-$ ,此时高能量  $\text{Ar}^+$  在电场 E 的作用下加速飞向靶材,并以高能量轰击靶材表面,靶材原子与氩离子发生碰撞并获得能量从而脱离靶材,如图 1 (a) 所示;脱离靶材的原子进入集聚腔后,在冷却水的凝聚作用下,不同的靶材原子积聚到一起,从而形成纳米颗粒,如图 1 (b) 所示;通过直流电源、氩气流量及纳米团簇位移的调节,可以实现不同尺寸已合成纳米颗粒的可控制备。如图 2 中 (a)、(b)、(c)、(d) 所示,将不同尺寸银纳米颗粒沉积到硅片基底

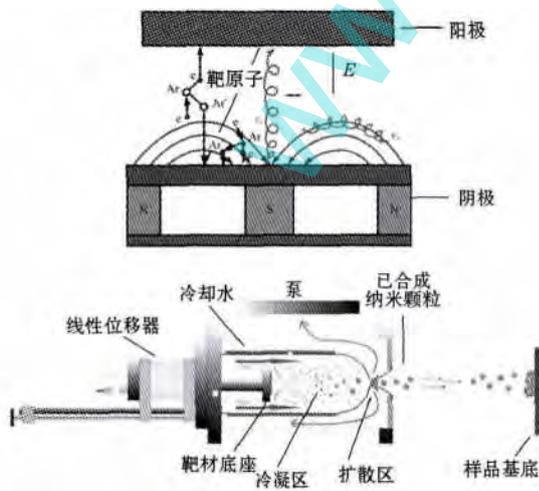


图 1 纳米颗粒合成原理图

上,用原子力显微镜 (AFM) 观察并分析后得到平均直径分别为  $4.4 \pm 2.24 \text{ nm}$ 、 $5.2 \pm 2.35 \text{ nm}$ 、 $5.7 \pm 2.25 \text{ nm}$ 、 $6.7 \pm 2.25 \text{ nm}$  的银纳米颗粒,图 3 为不同粒径纳米颗粒的标准偏差拟合图,不难看出纳米颗粒分散性好,且尺寸分布均匀。

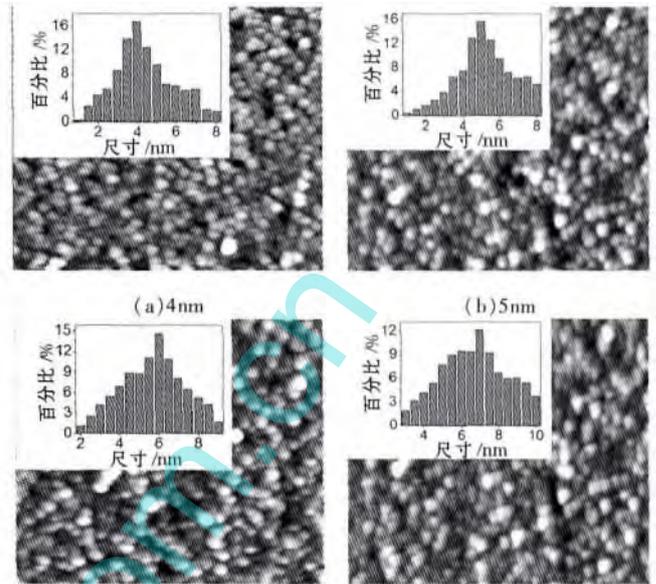


图 2 银纳米颗粒的 AFM 测试结果

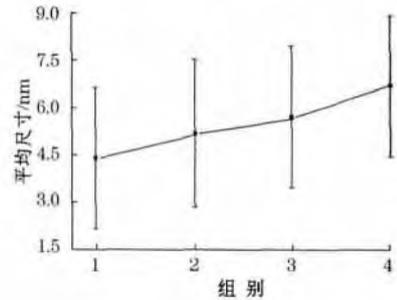


图 3 纳米颗粒粒径分布拟合曲线

同时,我们采用该物理方法,固定其他参数,进行了单一参数变量下的纳米颗粒粒径生长实验,详细的研究分析了该方法下纳米颗粒粒径的变化规律,经过 AFM 表征测试得到,纳米颗粒的粒径与电源功率和纳米团簇位移成正比,但随着氩气流量的逐渐增加,已合成纳米颗粒粒径呈现先增加后减小趋势,经过以上对工艺参数和纳米颗粒粒径大小的对应关系分析,初步形成了利用物理气相凝聚法生长不同粒径纳米颗粒的基本理论。结合该理论实现对可控粒径的银纳米颗粒的生长,且多次重复实验结果一致,因此,采用物理气相凝聚法首先实现了粒径可控的纳米颗粒生长。

之后,将相同制备条件不同时间下的银纳米颗粒薄膜沉积到硅片基底上,用扫描电子显微镜 (SEM) 对其表面进行表征并分析,如图 4 所示,可以看出,通过溅射时间及其主要参数的控制,可以实现不同密度分布的银纳米颗粒薄膜制备,其中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为溅射 5 min、10 min、20 min、30 min 时所对应的银纳米颗粒薄膜分布图,其表面密度分布统计如图 5 所示。由上图分析可知成功制备了平均直径分别为  $(6.4 \pm 1.9) \text{ nm}$ 、 $(6.7 \pm 2.3) \text{ nm}$ 、 $(6.1 \pm 2.3) \text{ nm}$ 、 $(6.6 \pm 2.5) \text{ nm}$  的银纳米颗粒,且银纳米颗粒薄膜表面分布均匀,一致性好。

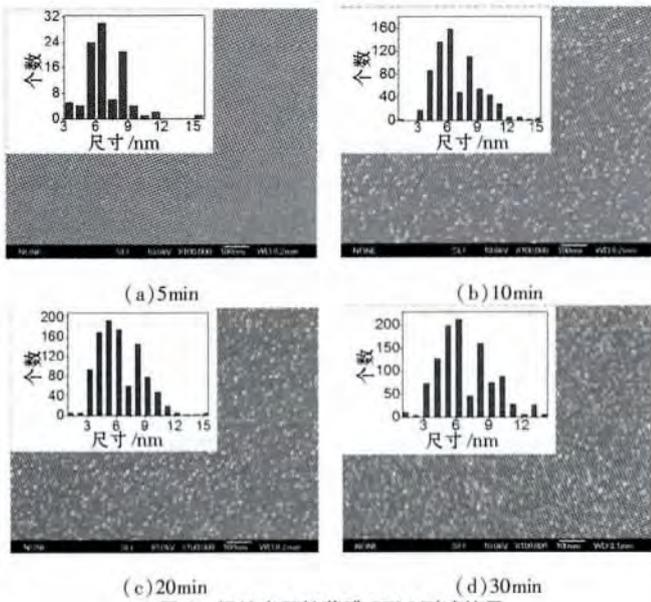


图 4 银纳米颗粒薄膜 SEM 测试结果

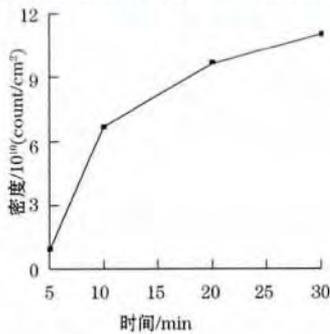


图 5 银纳米颗粒密度统计曲线

通过分析工艺参数和纳米颗粒密度的对应关系,也初步形成了气相凝聚法生长不同密度分布的纳米颗粒的基本理论,来实现对可控密度的银纳米颗粒的生长,且多次重复实验结果一致,采用物理气相凝聚法我们成功的实现了纳米颗粒的密度可控生长。

实验中通过表面形貌观察和统计分析证实了物理气相凝聚法实现了对纳米颗粒粒径和密度的可控制备,为了更进一步的证实纳米颗粒粒径和密度的变化规律,从采用拉曼光谱,从分子结构的振动光谱对纳米颗粒进行了定性认证。

拉曼光谱测量技术是一种非接触、无损伤的测量手段,拉曼光谱在物理、化学、生物、医学等各个行业展现了重要的应用价值。但是建立在分子自发拉曼效应基础上的普通拉曼散射则存在着一个很大的弱点,那就是它的散射强度极低,通常只有瑞利散射的  $10^{-3} \sim 10^{-6}$ ,因此对于研究有些物质,特别是需要定性研究表面物质的成分时,其灵敏度显得尤其重要,这也使得其应用受到很大限制,而表面增强拉曼光谱的出现正好弥补了普通拉曼光谱的缺点。利用表面增强拉曼效应可以快速并准确地测得被测物质的光谱信号,从而确定物质成分,其灵敏度得到了很大的提高。实验中正是利用了表面增强拉曼效应,将银纳米颗粒与龙胆紫生物大分子结合,并测试其结合后的拉曼光谱。荧光光谱同拉曼光谱类似,同样具有表面增强荧光效应。测试结果如图 6 所示。

图 6 (a) 为龙胆紫生物大分子在不同溅射时间硅片基底上的表面增强拉曼散射(SERS)光谱图,其中选取点  $1174 \text{ cm}^{-1}$  对

拉曼强度进行定量分析,如图 6 (b) 所示,发现随着溅射时间的增加,拉曼光谱不断增强。样品的表面增强荧光光谱测试如图 6 (c) 所示,取点  $686 \text{ nm}$  分析其强度变化,随着溅射时间的变化,强度变化曲线如图 6 (d) 所示,可看出其强度的变化类似于拉曼光谱的,即随着时间的不断增加,强度不断增大。结合以上分析可得,银纳米颗粒的密度大小直接影响着荧光、拉曼光谱的强弱,当纳米薄膜表面颗粒密度增大时,荧光、拉曼光谱也随着增强,这就进一步的从分子结构的振动光谱方面证实了纳米颗粒的粒径和密度的变化规律,同时从粒径和密度与拉曼、荧光增强的对应规律,证实了采用物理气相凝聚法对纳米颗粒的可控生长。

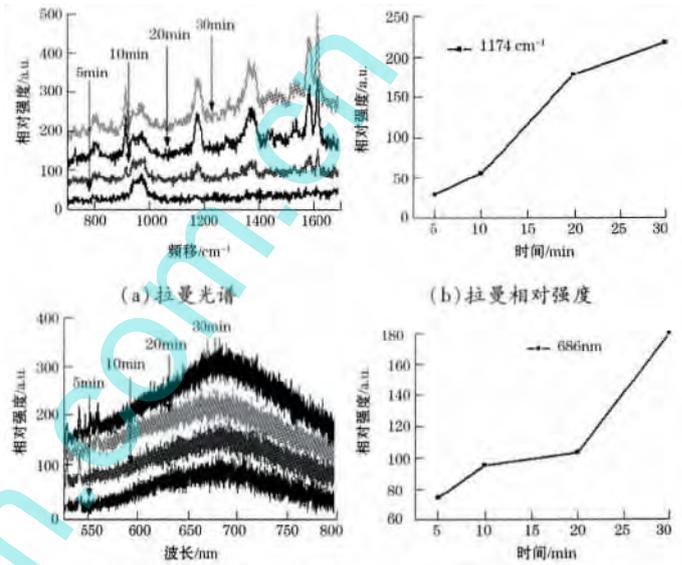


图 6 拉曼和荧光光谱变化曲线

同时,利用物理气相凝聚法生长的纳米颗粒对生物大分子材料的拉曼和荧光光谱进行了增强,实验中我们对  $10 \mu\text{m}$  的龙胆紫大分子进行了检测,拉曼增强效果明显,如图 6 (a) 所示,基本实现了物理气相凝聚法制备纳米颗粒对生化传感的高灵敏检测特性,是一种新型的简单、有效、低成本、可重复的纳米颗粒制备工艺方法。

### 3 结论

通过有效控制物理气相凝聚法中的工艺参数,生长了粒径可控、密度可控且可重复性的银纳米颗粒,提出了一种制备方法简单、成本低、可重复性强、零污染的纳米颗粒的可控制备,利用该物理方法可解决一些半导体、电介质纳米颗粒生长的难点。同时,制备的纳米颗粒初步实现了在生化传感中高灵敏度检测,也为低成本、高灵敏生化传感检测技术提供了新的加工工艺。

### 参考文献:

- [1] PUNTES V F, KRISHNAN K M, ALIVISATOS A P. Synthesis Of Colloidal Cobalt Nanoparticles With Controlled Size And Shapes. Topics in Catalysis. 2002, 19(2): 145 - 148.
- [2] WANG T C, RUBNER M F, COHEN R E. Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites. Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size, Langmuir, 2002, 18(8): 3370 - 3375.
- [3] SCOTT R W J, WILSON O M, CROOKS R M. Synthesis, Characterization, and Applications of Dendrimer - Encapsulated Nanoparticles,

- Phys. Chem. B 2005 ,109(2) :692 - 704.
- [4] WILSON O M ,SCOTT R W J ,GARCIA-MARTINEZ J C ,et al. Synthesis ,Characterization and Structure - Selective Extraction of 1 - 3 - nm Diameter AuAg Dendrimer - Encapsulated Bimetallic Nanoparticles. Am. Chem. Soc. 2005 ,127(3) :1015 - 1024.
- [5] PALMER R E ,PRATONTEP S ,BOYEN H G. Nanostructured surfaces from size-selected clusters. Nature Materials 2 2003 :443 - 448.
- [6] REINHARD D ,HALL B D ,UGARTE D ,et al. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation , Phys. Rev. B 55 ,1997 :7868 - 7881.
- [7] DIANA F S ,LEE S H ,PETROFF P M ,et al. Fabrication of hcp - Co Nanocrystals via Rapid Pyrolysis in Inverse PS - b - PVP Micelles and Thermal Annealing ,Nano Letters 2003 3 (7) :891 - 895.
- [8] ZHU H T ,ZHANG C Y ,YIN Y S. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation ,Cryst. Growth 2004 270(3 - 4) :722 - 728.
- [9] GOLDBY I M ,VON ISSNDRORFF B ,KUIPERS L ,et al. Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters ,Rev. Sci. Instrum ,1997 68(9) :3327 - 3334.
- [10] YAMAMURO S ,SUMIYAMA K ,SUZUKI K. Monodispersed Cr cluster formation by plasma-gas-condensation. Appl. Phys ,1999 85(1) :483 - 489.
- [11] HIHARA T ,SUMIYAMA K. Formation and size control of a Ni cluster by plasma gas condensation. Appl. Phys ,1998 84(9) :5270 - 5276.
- [12] PÉREA-TIJERINA E ,PINILLA M G ,MEJÍA-ROSALES S ,et al. Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation. Faraday Discuss. 2008 138 :353 - 362
- [13] GRACIA-PINILLA ,FERRER D ,MEJÍA - ROSALES S ,PÉREA - TIJERINA E. Size - Selected Ag Nanoparticles with Five - Fold Symmetry [J] ,Nanoscale Research Letters 2009 4(8) :896 - 902.
- [14] GRACIA - PINILLA M ,MARTINEA E ,VIDAURRI SILVA G ,et al. Deposition of Size - Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation. Nanoscale Res Lett. 2010 5(1) :180 - 188.
- 作者简介:翟超(1987—) 硕士研究生 ,微纳制造及测试。  
E-mail :zhaichao\_413@163.com

(上接第84页)

达点的温度,以给定的PID参数带入PID控制函数中作计算,得出的PID函数结果记为 $rou_t$ 。根据 $rou_t$ 值的正负与大小的不同,驱动电流做出相应的改变。驱动函数 $actuator(fp32\ rou_t, fp32\ cur\_mint8 * flag)$ ,对PID过程算出的结果进行数据处理,其中 $flag$ 存储当前加热还是降温。

PID参数的选择也是一个关键,需要根据理论和经验,反复做实验方能得出一个合适的值。PID的参数也可根据动态特性变化重新整定<sup>[5]</sup>。由于实际控制效果已经基本满足需要,未进行此部分处理。

### 2.3 多任务程序设计

系统要同时发生4组不同的温度信号,要对红外温度传感器、压力传感器、室温传感器等信号进行采集,要控制多路开关量、模拟量输出,若采用单片机的前后台系统,很难满足需求,因此在系统中加入了嵌入式操作系统 $\mu C/OS-II$ 。 $\mu C/OS-II$ 是一个完整的、可移植、固化、裁剪的占先式实时多任务内核,其轻量化、实时可控的特点是采用此操作系统的主因。

在系统中至少存在着以下几个必要任务:

(1) 压力传感器监测任务,采用每隔 $1/4\ s$ 轮询监测的方式,对4个压力传感器的数值进行比较,根据差值判断出是哪个珀尔贴被触摸,以及触摸的力的大小,然后发送信号量给对应珀尔贴温度信号发生任务,执行温度信号发生过程。

(2) 串口数据接收处理任务,采用每隔 $1\ s$ 轮询监测的方式,对串口发来的数据进行监测,可根据自定义的命令进行响应,也可接收温度控制数据组。根据不同的命令做不同的处理,与温度信号发生任务的通信仍然是通过信号量。

(3) 温度信号发生任务组,由4个单独的任务组成,每个任务完成其对应珀尔贴表面发生温度信号的控制过程。平时这些任务处于挂起等待信号量的状态,当收到其他任务发来的信号量时才开始动作。

### 3 实验研究

如果把每次得到的PID控制结果参数 $rou_t$ 记录在一个数组中,则可在外部温度湿度等环境因素不改变的情况,直接依据此组参数输出控制,由此即能在珀尔贴表面发生之前带反馈控制条件下的温度曲线。在实际实验中,将输出结果用红外温

度传感器进行采集后观察,与假设是一致的,这是因为在初始条件一样的情况下,PID每次控制的结果和最终的输出都是近乎精准的。这也验证了表面温度信号曲线发生的可重复性。因此在装置的温度信号发生原理上,实际上是分了两个过程的:一个是学习,是对目标控制曲线的初次、带反馈的实现过程;一个是复现,是在初始环境不变情况下,利用初次得到的控制参数,重复多次复现同一曲线的过程。

在实际实验过程中,先设定好程序,将4个珀尔贴发生的表面温度曲线分别设计为快速升温、快速降温、缓慢升温、缓慢降温,组织了若干名年龄、性别不同的学生进行逐个用手指触摸此装置的试验,得出了几点实验结果:(1)不同人对温度变化的敏感程度不一样;(2)人手指对室温下的降温比较敏感,对升温不是很敏感;(3)人手指能够感觉到差别较大的升降温速率的不同。

### 4 结论与展望

实验证明,该装置在表面温度控制的精确性和实时性方面的提升是明显的。具备了以上功能的多源温度信号发生器,通过RS-232串口连接电脑后,可很容易的编写人机界面交互软件,画出限定温度及变化率范围内的任意温度波形曲线,然后由该装置实现立即式的温度曲线信号发生。

参考文献:

- [1] YAMAMOTO A ,GROS B ,HASHIMOTO H ,et al. Control of thermal tactile display based on prediction of contact temperature. SProceedings of the 2004 IEEE International Conference on Robotic&Automation ,New Orleans 2004 :1536 - 1541.
- [2] 吴剑进,李建清,吴剑锋,等. 表面温度信号快速发生装置硬件设计. 传感器与微系统 2011(1) :104 - 106.
- [3] 王恒海,陈照章,徐晓斌,等. 基于LabVIEW的温度测控系统设计. 仪表技术与传感器 2007(4) :26 - 28.
- [4] Melexis Semiconductor. IR sensor thermometer MLX90614 Datasheet. <http://www.melexis.com/Assets/IR-sensor-thermometer-MLX90614-Datasheet-5152.aspx>. 2008.
- [5] 雷聚超. 一种新的自适应PID控制算法. 工业仪表与自动化装置, 2002(5) :23 - 25.

作者简介:王丰华(1977—),博士研究生,研究方向为测控技术与智能系统。E-mail:ljq@seu.edu.cn