

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20720101150070

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

不同结构二维银纳米粒子阵列的制备

Fabrication of Two Dimensional Silver Nanoarrays with  
Different Structures

李昌伟

指导教师姓名: 朱贤方 教授/博导

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

## 摘要

由于贵金属纳米颗粒具有小尺寸效应、表面效应和表面场增强效应等特性,使其表现出不同于宏观材料的物理、化学等性能,因而在生物传感、医学、光电、催化等领域具有广泛的潜在应用前景。其中,银纳米颗粒作为一种重要的贵金属纳米粒子成为近几年表面局域等离子体共振光学传感领域的研究热点。但是,单个纳米粒子产生的表面等离子体共振信号非常微弱,在应用上通常采取多数粒子的整体效应,人们相应地提出了许多制备这种纳米粒子的技术,以及令这些纳米粒子按一定规则排列成二维纳米阵列的方法,如电子束光刻(electron-beam lithography, EBL)、影印石版术(photolithography)、纳米球刻蚀(nanosphere lithography, NSL)等。相比而言,纳米球刻蚀成本低,且可以大面积地制备纳米粒子阵列结构。

本文主要通过纳米球刻蚀技术制备二维三角形银纳米粒子阵列,并在此基础上对二维四角形银纳米粒子阵列的制备进行了研究。实验主要内容及相关结果如下:

(1) 聚苯乙烯纳米球的制备及组装。首先使用乳液聚合法制备聚苯乙烯纳米球,然后利用平面毛细组装技术制备出纳米球光刻所需要的聚苯乙烯纳米球掩模。在制备过程中,研究了引发剂、乳化剂、单体及分散媒介的用量对制备聚苯乙烯纳米球粒径大小的影响。

(2) 二维三角形银纳米粒子阵列的制备及表征。利用纳米球刻蚀法制备了二维六角密排三角形银纳米粒子阵列,通过改变聚苯乙烯纳米球的大小,蒸镀银膜厚度,不同的超声清洗溶液及超声时间,研究它们对阵列及其单元结构的影响。实验发现,当聚苯乙烯纳米球直径为 530nm 左右,蒸镀的银膜厚度约为 120nm,并且采用甲苯作为超声的溶液并超声 2-3 秒时,所形成的银纳米粒子阵列结构比较完善且面积较大,三角形粒子角部更加尖锐,更能满足传感器对信号检测的要求。同时,探究了不同基片镀膜后退火对二维三角形银纳米粒子阵列的影响。实验发现,当以硅片为基底时,退火后纳米单元的角部变的圆润,类似半球形,而以二氧化硅为基底时几乎没有变化。

(3) 二维四角形银纳米粒子阵列的制备及表征。利用纳米球刻蚀法制备二维四角形银纳米粒子阵列，通过改变聚苯乙烯纳米球的干燥温度，研究其对二维四角形银纳米粒子阵列的影响。实验发现，在干燥温度为 80℃时，所得到的二维四角形银纳米粒子阵列的面积是目前最大的。同时，探究了不同的物理沉积方法对二维四角形银纳米粒子阵列的影响。实验发现，磁控溅射法得到的四角形银纳米单元是整块的银颗粒，而电阻热蒸发法得到的四角形银纳米单元是由细碎的银颗粒组成。

**关键词：**纳米球刻蚀；纳米粒子阵列；沉积方法

## Abstract

Due to their small size effect, surface effect, and surface field enhancement effect, noble metal nanoparticles show a large number of unique physical and chemical properties that disappear in their bulk counterpart and thus have been widely applied in biological sensing, medicine, optoelectronics, catalyzing. As one of the most important noble metals, silver nanoparticles become a hot topic in the field of localized surface plasmon resonance (LSPR) optical sensing. However, as the LSPR signal of individual nanoparticle is very weak, the nanoparticles are usually assembled to gain collective effects in application. So far, there have been a lot of methods to construct these nanoparticles into 2-dimensional (2D) nanoarrays with desired patterns. The typical methods for such a construction include electron beam lithography (EBL), photolithography, nanosphere lithography (NSL), etc, among which NSL is the cheapest method and is capable to fabricate 2D nanoarrays with large enough area.

For this consideration, in the thesis we systematically studied the fabrication of triangular Ag nanoparticles with 2D array structure via NSL, afterward we concentrated on the fabrication of quadrangular Ag nanoparticles array. The detailed research topics and experimental results were listed as follows:

(1) The growth and assembly of the polystyrene nanospheres. An emulsion polymerization was employed to grow polystyrene (PS) nanospheres. Subsequently, a monolayer of PS nanospheres as the deposition mask for NSL was self-assembled on glass substrate by dip-coating technique. Some factors crucial to the PS nanosphere fabrication, such as the relationship between the diameter of PS nanospheres and the amount of initiator, emulsifier, monomer and dispersion media were investigated in detail.

(2) The fabrication of the 2D triangular Ag nanoparticle array. Triangular Ag nanoparticles with 2D array structure were fabricated via NSL. The effects of the PS

nanosphere size, the thickness of the deposited silver film, the kind of ultrasound solution and the duration of ultrasound on the structure of the 2D triangular Ag nanoparticle array were systematically investigated. It was found that when the diameter of the PS nanospheres was about 530nm, the thickness of the silver film was about 120 nm, the toluene was used as the ultrasound solution, and the ultrasonic duration was 2-3 seconds, the tips of the acquired triangle nanoparticles were much sharper, and the area of the nanoparticle array was much larger than the other cases. Meanwhile, different substrates induce different structural change on the array units during annealing. When silicon as the substrate, the triangular units became obtuse after annealing, but when silica as the substrate, the triangular units were almost unchanged.

(3) The fabrication of the 2D quadrangular Ag nanoparticle array. Quadrangular Ag nanoparticles with 2D array structure were fabricated via NSL. The effects of the drying temperature on the structure of the 2D Ag nanoparticle array were systematically investigated. It was found that when the drying temperature was 80°C, the area of the 2D quadrangular Ag nanoparticle array was the largest in the current reports. Meanwhile, different deposition methods of the thin film produced different shapes of array units via the nanosphere lithography. Magnetron sputtering deposition induced a solid quadrangular unit, while thermal evaporation deposition resulted in a quadrangular unit with lots of finely isolated nanoparticles.

**Keywords:** Nanosphere lithography; Nanoparticle array; Deposition method

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.1.1 金属纳米颗粒的性质.....	1
1.1.2 金属纳米颗粒的应用.....	5
1.2 纳米阵列材料和二维银纳米阵列的制备方法.....	7
1.2.1 纳米阵列材料的制备方法.....	7
1.2.2 二维银纳米粒子阵列的制备方法.....	8
1.3 本论文的工作内容及研究意义.....	13
参 考 文 献.....	15
<b>第二章 聚苯乙烯纳米球的制备及其自组装</b> .....	22
2.1 引言.....	22
2.2 试剂及仪器.....	23
2.2.1 试剂.....	23
2.2.2 仪器.....	23
2.3 聚苯乙烯纳米球的制备与表征.....	24
2.3.1 PS 球的制备过程.....	24
2.3.2 PS 球的聚合机理.....	25
2.3.3 PS 纳米球的表征.....	27
2.3.4 制备工艺参数对 PS 纳米球的影响.....	28
2.4 聚苯乙烯纳米球的自组装.....	30
2.5 本章小结.....	32
参 考 文 献.....	33
<b>第三章 纳米球刻蚀制备二维三角形银纳米粒子阵列</b> .....	35



3.1 引言	35
3.2 试剂及仪器	35
3.2.1 试剂	35
3.2.2 仪器	36
3.2.3 基片处理	38
3.3 聚苯乙烯纳米球的尺寸对制备二维三角形银纳米粒子阵列结构的影响	39
3.3.1 实验过程	39
3.3.2 结果与讨论	40
3.4 银膜厚度对制备二维三角形银纳米粒子阵列结构的影响	44
3.4.1 实验过程	44
3.4.2 结果与讨论	46
3.5 不同清洗溶液及超声时间对制备二维三角形银纳米粒子阵列结构的影响	48
3.5.1 实验过程	48
3.5.2 结果与讨论	48
3.6 不同基片对制备二维三角形银纳米粒子阵列结构的影响	51
3.6.1 实验过程	51
3.6.2 结果与讨论	51
3.7 本章小结	53
参 考 文 献	54
<b>第四章 二维四角形银纳米粒子阵列的制备及物理沉积工艺的影响</b>	<b>56</b>
4.1 引言	56
4.2 实验	57
4.2.1 试剂及仪器	57
4.2.2 实验过程	58
4.3 聚苯乙烯纳米球排列的扫描电镜图像	60
4.4 不同物理沉积方法对二维四角形银纳米粒子阵列的影响	61
4.5 磁控溅射中二维三角形银纳米粒子阵列和四角形银纳米粒子阵列的对比	62

4.6 本章小结.....	64
参 考 文 献.....	65
第五章 总结与展望.....	67
致 谢.....	68

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
1.1.1 Properties of metal nanoparticles .....	1
1.1.2 Applications of metal nanoparticles.....	5
<b>1.2 Fabrication of nanoparticles and 2D Ag nanoarrays</b> .....	7
1.2.1 Fabrication of nanoparticles .....	7
1.2.2 Fabrication of 2D Ag nanoarrays .....	8
<b>1.3 Contents and significance of our study</b> .....	13
<b>References</b> .....	15
<b>Chapter 2 Fabrication of monodisperse polystyrene nanosphere</b> .....	22
<b>2.1 Introduction</b> .....	22
<b>2.2 Reagent and equipments</b> .....	23
2.2.1 Reagent .....	23
2.2.2 Equipments.....	23
<b>2.3 Synthesis and characterization of polystyrene nanosphere</b> .....	24
2.3.1 Synthesis process of polystyrene nanosphere .....	24
2.3.2 Synthesis mechanism of polystyrene nanosphere.....	25
2.3.3 Characterization of polystyrene nanosphere .....	27
2.3.4 Influence of processing parameter on synthesis of polystyrene nanosphere.....	28
<b>2.4 Self assembly of polystyrene nanosphere</b> .....	30
<b>2.5 Summary</b> .....	32
<b>References</b> .....	33
<b>Chapter 3 Fabrication of 2D triangular Ag nanoarrays by</b>	

<b>nanosphere lithography</b> .....	35
<b>3.1 Introduction</b> .....	35
<b>3.2 Reagent and equipments</b> .....	35
3.2.1 Reagent .....	35
3.2.2 Equipments .....	36
3.2.3 Experimental .....	38
<b>3.3 Influence of size of polystyrene nanosphere</b> .....	39
3.3.1 Experimental .....	39
3.3.2 Results and discussion .....	40
<b>3.4 Influence of thickness of silver film</b> .....	44
3.4.1 Experimental .....	44
3.4.2 Results and discussion .....	46
<b>3.5 Influence of ultrasound of time and reagent</b> .....	48
3.5.1 Experimental .....	48
3.5.2 Results and discussion .....	48
<b>3.6 Influence of different substrates during annealing</b> .....	51
3.6.1 Experimental .....	51
3.6.2 Results and discussion .....	51
<b>3.7 Summary</b> .....	53
<b>References</b> .....	54

<b>Chapter 4 The fabrication of the 2D quadrangular Ag nanoparticle array and influence of different deposition methods</b> .....	56
<b>4.1 Introduction</b> .....	56
<b>4.2 Experimental</b> .....	57
4.2.1 Reagent and equipments .....	57
4.2.2 Experimental .....	58
<b>4.3 SEM of polystyrene nanosphere</b> .....	60
<b>4.4 Influence of deposition method</b> .....	61
<b>4.5 Effect of different shapes processing on 2D quadrangular Ag</b>	

<b>nanoparticle arrays</b> .....	62
<b>4.6 Summary</b> .....	64
<b>References</b> .....	65
<b>Chapter 5 Summary and prospect</b> .....	67
<b>Acknowledgements</b> .....	68

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

“纳米材料”的名称出现在 20 世纪 80 年代，它是指三维空间中至少有一维处于 1 nm-100 nm 或由它们作为基体单元超微粒，经压制、烧结或溅射等方法重新组成的凝聚态固体<sup>[1]</sup>。纳米材料，作为纳米技术的基础，按维数可分为三类：(1) 零维，如纳米尺度颗粒、原子团簇等；(2) 一维，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；(3) 二维，如超薄膜、多层膜、超晶格等。按照形态一般分为四类：(1) 纳米颗粒型材料；(2) 纳米固体材料；(3) 颗粒膜材料；(4) 纳米磁性液体材料<sup>[2]</sup>。

由于具有特殊的光、电、磁、催化等性质，金属纳米材料逐渐成为当今纳米科学研究的一个重要领域<sup>[3-10]</sup>。由此兴起的纳米电子学、纳米物理学、纳米化学、纳米生物学等新兴领域已经成为十分活跃的前沿研究方向<sup>[11-15]</sup>。与此同时，纳米技术已经在社会生产中的各个领域得到广泛的应用，如化工、生物技术、信息工程、结构材料、环境保护、医药、电子科学等<sup>[16-21]</sup>。

在金属纳米粒子中，贵金属纳米粒子由于具有良好的物理化学性能，在诸多领域都具有非常重要的作用。一方面，它们是研究光、电、磁以及其它纳米材料特有属性的典型体系；另一方面，它们被广泛应用于感光、催化、生物标识、光子学、光电子学、信息存储、表面增强拉曼散射、表面等离子共振等诸多领域<sup>[22-25]</sup>。因此，金、银等贵金属纳米微粒的尺寸、形状和结构控制以及其相应的物理性质的研究一直是材料科学以及相关领域的前沿热点。相对于金纳米粒子而言，银纳米粒子对光，电，磁等的敏感性更高，并且产生的反应信号更清晰，越来越成为研究关注的重点。

#### 1.1.1 金属纳米颗粒的性质

金属纳米材料的性质与其颗粒尺寸的关系极为密切。当晶粒尺寸减小时，晶界相的相对体积将增加，其占整个晶体的体积比例增大，这时，晶界相对晶体整体性能的影响作用就非常显著。此外，由于界面原子排列的无序状态，界面原子键合的不饱和性能都将引起材料物理、化学等性能上的变化。研究证实，当材料

晶粒尺寸小到纳米尺度时，表现出许多同一般材料截然不同的性能，如高硬度、高强度和陶瓷超塑性以及特殊的光学、电学、磁学、比热、力学、烧结、扩散、催化等性能。而这些特性主要是由其表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等引起的。

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的纳米材料性质上的变化<sup>[26]</sup>。研究表明，固体表面原子与内部原子所处的环境不同，前者的周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，从而具有不饱和性质，容易与其他原子结合而稳定下来<sup>[27]</sup>。当粒子直径逐渐接近原子直径时，表面原子占总原子的百分数急剧增加，其作用就显得异常明显，从而具有很大的化学活性，并且纳米粒子表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。当物质体积减小时，会出现物质本身的性质不变，仅与其体积大小密切相关的电子自由程、磁体的磁区等性质发生变化和物质本身的性质也变化两种情形。在后种情况下，物质的性质由原来的无数个原子或分子组成的集合体属性变为有限个原子或分子结合的属性。如大块金属中，电子的细能级形成连续的能带，而金属纳米粒子中，电子的数量有限，不能形成连续的能带，因而转化成各自分立的能级。一般来说，半径小于 10 nm 的金属纳米粒子，在低温下就能观察到这种能级分立的现象，即所谓体积效应<sup>[28,29]</sup>。

量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象<sup>[30]</sup>。采用一电子模型求得金属超微粒子的能级间距  $\sigma=4E_F/3N$ ，其中为  $E_F$  费米能级， $N$  为微粒中的总原子数。显然，当  $N \rightarrow \infty$  时， $\sigma \rightarrow 0$ ，即对大粒子或宏观物体，能级间距几乎为 0；而对于纳米微粒，由于  $N$  为有限值， $\sigma$  就有一定的值，即能级间发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就导致了纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观都有显著的不同。

宏观量子隧道效应<sup>[31]</sup>是指当微观粒子具有穿越势垒的能力时，表现出来的效应称为隧道效应。人们发现一些宏观量，例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。量子隧道效应是未来微电子器件的基础，它确定了现存微电子器件进一步微型化的极限。

由于纳米粒子有极高的表面能和扩散率，粒子间能充分接近，从而范德华力

得以充分发挥,使得纳米粒子之间、纳米粒子与其它粒子之间的相互作用异常激烈,这种作用提供了一系列特殊的吸附、催化、烧结、螯合等性能。

近年来,随着纳米科技的兴起,金属纳米粒子以其独特的光学和电学性质、良好的稳定性、小尺寸和表面效应以及独特的生物亲和性,使其在医药、卫生分析以及生化免疫等领域显示了潜在的价值,引起广大科技工作者的兴趣<sup>[32,33]</sup>。

### 1.1.1.1 金属纳米粒子的光学性质

金属纳米粒子独特的表面效应是其具有优良的光学、电学性能以及与其他材料复合时表现出来的独特性能的关键。金属纳米微粒的粒径、形状以及排列情况与其紫外-可见吸收光谱、表面增强拉曼散射光谱、共振散射光谱以及荧光光谱之间有强烈的依赖关系。常用的金属纳米粒子包括如金、银、铂等贵金属以及纳米合金材料和金属球壳等纳米粒子,金属氧化物以及金属硫化物等半导体纳米粒子,稀土化合物以及稀土掺杂的各种纳米粒子等。

当金属纳米粒子处于一个外电场中时,粒子中的自由电子会随着电场的振荡而连续摇摆振动,如图 1 所示<sup>[34]</sup>。电子云的振荡频率由四个因素决定:电子云密度;有效电子质量;电荷分布的形状;电荷分布的尺寸。电子总的振荡称为粒子的偶极子共振。当粒子较大时,等离子体的较高的模式也可激发,如四极子模式:一半电子云与外加场平行运动,另一半则反平行运动。对银等金属来说,等离子体频率还受到其它电子的影响,如 d 轨道电子。在某个特定频率下,金属粒子内的表面等离子共振会激发,周围的电场被极大地增强,其增强因子一般可以达到  $10^6$ 。根据这种原理,一些光谱技术得到了发展和应用,如:表面增强拉曼光谱,表面增强荧光光谱,非线性散射技术和时间分辨技术等。这些技术都对纳米粒子本身或周围的电磁场比较敏感,因此提供了研究纳米粒子光学性质的重要方法。金属粒子内的表面等离子共振可以通过控制粒子的尺寸,形状和所处的环境介质进行调节。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库