

AgIn 合金量子点复合玻璃的制备及光学性质研究

尹德武^{1,2}, 刘振², 杨昕宇², 张希艳¹, 向卫东²

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 温州大学 化学与材料工程学院, 温州 325035)

摘要: 采用溶胶-凝胶法结合气氛控制的技术制备了 AgIn 合金量子点掺杂钠硼硅基(NBS)玻璃。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)以及选区电子衍射(SAED)对 AgIn 合金量子点在玻璃中的形貌和微结构进行了表征, 并利用荧光光谱仪对该玻璃的荧光性质进行了研究。结果表明, 在 600℃ 热处理下钠硼硅玻璃中形成了尺寸分布在 5 nm 左右的均一的 AgIn 六方晶系量子点, 而且分布在玻璃中的 AgIn 量子点在 435 nm 附近存在一个荧光峰, 表明 AgIn 量子点掺杂 NBS 玻璃可以作为激光源、非线性介质和光子设备的候选玻璃。

关键词: AgIn 合金量子点; 溶胶-凝胶法; 荧光; 钠硼硅玻璃

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Optical Properties of AgIn Alloy Quantum Dots Doped Glass

YIN De-Wu^{1,2}, LIU Zhen², YANG Xin-Yu², ZHANG Xi-Yan¹, XIANG Wei-Dong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Indium-silver alloy quantum dots doped sodium borosilicate (NBS) glass was prepared by Sol-Gel method with controlled atmosphere technology. The morphology and microstructure of AgIn alloy quantum dots in the glass were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and electron diffraction (SAED). The fluorescent properties of the glass by fluorescence spectrometer were studied. The results showed that indium-silver alloy quantum dots with an average grain size of 5 nm were finely dispersed in the sodium borosilicate glass after heat-treated at 600℃. Indium-silver alloy quantum dots in the glass exhibited a fluorescence peak at around 435 nm which nominated AgIn quantum dots doped NBS glass as the candidate glass for laser sources, nonlinear media and photonic applications.

Key words: indium-silver alloy quantum dots; Sol-Gel method; fluorescence; sodium borosilicate glass

纳米级金属颗粒或量子点具有许多不同于金属材料独特物理化学性质, 使其在许多领域具有重要的应用价值, 成为近年来各国学者的关注焦点。在相关研究报道中, 贵金属^[1]或单量子点玻璃^[2], 作为非均质玻璃的重要组成部分之一, 在光学领域中成为重要的研究热点。

二元合金纳米颗粒因其纳米尺寸效应, 在电学^[3]、催化^[4]和光学^[5]等领域有广阔的应用前景。与单金属纳米颗粒相比, 双金属纳米颗粒复合玻璃的等离子共振吸收波长可通过改变颗粒组成和尺寸等进行调节, 因此, 可以利用表面等离子体共振局域场增强效应, 使材料三阶非线性光学效应进一步增

收稿日期: 2014-01-06; 收到修改稿日期: 2014-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(51202166); 浙江省自然科学基金(Y4100233)

National Natural Science Foundation of China (51202166); Zhejiang Province Natural Science Foundation of China(Y4100233)

作者简介: 尹德武(1977-), 男, 博士研究生. E-mail: dewuyin@wzu.edu.cn

通讯作者: 张希艳, 教授. E-mail: xiylzhang@126.com; 杨昕宇, 副教授. E-mail: yangxinyu13@126.com

强。另外, 二元合金纳米颗粒比单金属表现出更好的催化性能, 在催化领域中非常重要。目前有报道的合金包括 Ag-Au 合金, 已经和一些金属如 Pd、Pt 作用于各种催化反应。二元合金组合的结构主要取决于制备条件和两种成分的相溶性。Au-Pd 和 Au-Pt 组合可以形成核-壳结构^[6-7], 而 Au-Ag 组合^[8-9]无论形成核-壳结构还是形成合金结构均取决于制备条件。

嵌入在干凝胶和溶胶-凝胶二氧化硅玻璃的过渡金属离子配合物在可见光谱区域表现出强烈的发光带, 在溶胶-凝胶法制得 SiO₂ 玻璃中掺杂发光的金属离子引起了科学家的兴趣^[10-14]。Jimenez 等^[15]利用光吸收和光致发光(PL)研究了掺杂银的铝磷酸盐玻璃系统在热处理前后的光学性能。未热处理的玻璃在 420 nm 附近出现了的宽带发射峰, 并且具有荧光衰减双指数特性; 热处理后玻璃的 PL 表明热淬灭温度对宽带发射峰影响较大, 在 275 nm 处有最大发射峰, 正好与银离子的吸收峰相匹配。关于 AgIn 二元合金研究报道不多, Dobrovolskai 等^[16]利用电化学法获得 AgIn 合金镀层, 热处理条件不同及富银或富铟条件会生成不同的物相, 在 500℃ 以下热处理, 富铟条件会得到 In₄Ag₉ 物相; 而在 500℃ 以上热处理, 富银条件会得到 Ag₃In 和 Ag₄In 的物相。这为 AgIn 量子点的制备提供的一定基础。Stenzel 等^[17]通过溅射法在非晶硅薄膜中生成了 AgIn 纳米簇, 并研究了其光学性能, 发现该金属团簇等离子共振位置与硅膜厚度有关。目前还没有制备含 AgIn 合金量子点玻璃及其荧光性能的相关研究报道, 本工作利用溶胶-凝胶法结合气氛控制方式合成了 AgIn 合金纳米颗粒钠硼硅基玻璃, 并通过 XRD、XPS、TEM 和荧光光谱仪对该玻璃的微结构以及光学性质进行系统性的分析。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 [TEOS, 分析纯]、硼酸(分析纯)、金属钠(化学纯)、无水乙醇(分析纯)、乙二醇甲醚(分析纯)、硝酸银 [纯度 99.99%]、硝酸铟 [纯度 99.99%]、硝酸(分析纯)。

利用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司, $\lambda=0.15408$ nm, 工作电压: 40 kV, 工作电流: 20 mA, 扫描速率: 0.02°/s, 扫描范围: 10°~70°)对玻璃样品中掺杂的 AgIn 合金纳米颗粒结构进行物相分析; 利用 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司, 200 kV)对玻璃样品中掺杂的 AgIn 合金纳米颗粒的形貌、尺寸分布和晶型结构进行分析; 利用 FluoroMax-4 荧光光谱仪(HORIBA

Jobin Yvon 公司)对玻璃样品的荧光性质进行分析。

1.2 实验过程

在强力搅拌下, 将正硅酸乙酯(TEOS)逐滴滴入由无水乙醇(EtOH)、水(H₂O)和硝酸(HNO₃)组成的混合溶液中进行充分水解, 直至溶液呈现无色透明。将 H₃BO₃ 溶解在乙二醇甲醚中形成含 B 的前驱体溶液; Na 与无水乙醇反应生成含 Na 的前驱体溶液。将所形成的含 B 和 Na 的前驱体溶液按顺序分别在搅拌下滴入已充分水解的 TEOS 混合溶液中, 在室温下将上述混合溶液连续搅拌 1 h, 获得钠硼硅玻璃溶胶。将 AgNO₃ 和 In(NO₃)₃ 按 1:1 摩尔比溶解在乙醇溶液中形成含有 Ag⁺和 In³⁺的前驱体溶液, 并将其慢慢滴入钠硼硅玻璃溶胶中, 在室温下搅拌 0.5 h, 即获得含有 Ag⁺和 In³⁺的钠硼硅玻璃溶胶。将溶胶装入容器中, 在 110℃ 密封干燥 30 d, 得到块状的干凝胶。将此干凝胶在氧气气氛下升温至 400℃, 保证干凝胶中的有机物充分燃烧及 AgNO₃ 和 In(NO₃)₃ 有效分解, 然后, 在此温度下通入氮气排掉 O₂, 再通入足够的 H₂ 气体, 即得到 AgIn 合金复合玻璃。将此合金复合玻璃分别在 550℃ 和 600℃ 下进行致密化处理, 最终获得含 AgIn 纳米颗粒钠硼硅玻璃。将制备的玻璃进行切割和抛光处理, 用于进行各种微结构及光学性质的测试。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射分析

图 1 给出了玻璃样品 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 随着热处理温度的升高, 所得产物的衍射峰逐渐变窄、变尖锐, 说明产物的结晶性提高, 主要衍射峰的位置与六方晶系的 InAg₃ 晶相的 X 射线粉末衍射标准卡片(JCPDS-29-0677)一致, 在 2 θ 为 35.0°、37.6°和 39.9°的位置有三个较强的衍射峰, 分别对应

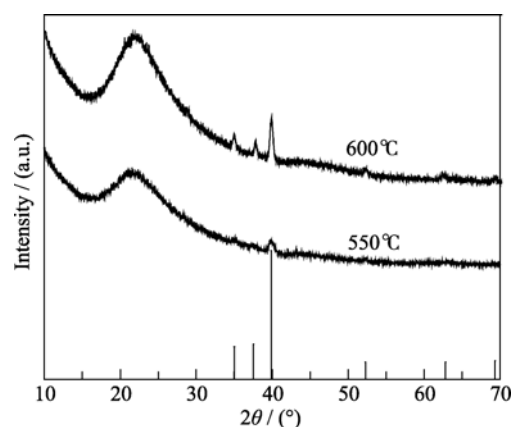


图 1 不同处理温度下获得的玻璃的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-obtained glass after heat-treatment at different temperatures

着(100)、(002)和(101)晶面,表明在玻璃中生成了纯 AgIn 晶相,没有生成其他不纯的晶相。

2.2 X 射线光电子能谱分析

图 2 为经过不同气氛处理后形成的玻璃中 Ag 和 In 的分谱图。通过图谱可以看出 $\text{Ag}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ 的峰分别是 374.0 和 367.9 eV, $\text{In}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{In}3\text{d}_{5/2}$ 的峰分别是 452.9 和 445.3 eV, 这与金属 Ag3d 态和 In3d 态特征的 XPS 图谱相一致。因此通

过 XRD 和 XPS 的测定的结果表明所合成的样品是纯相 AgIn 六方晶系结构。

2.3 透射电子显微镜分析

图 3 为在 600℃ 热处理温度下所获得玻璃的透射电镜分析结果。图 3(a)为玻璃样品的形貌照片,从图中可以看到许多圆形的纳米颗粒镶嵌在玻璃中,大部分颗粒的尺寸约 5~6 nm, 分散性很好。为了确定这些颗粒的元素组成及微结构,借助 EDX、

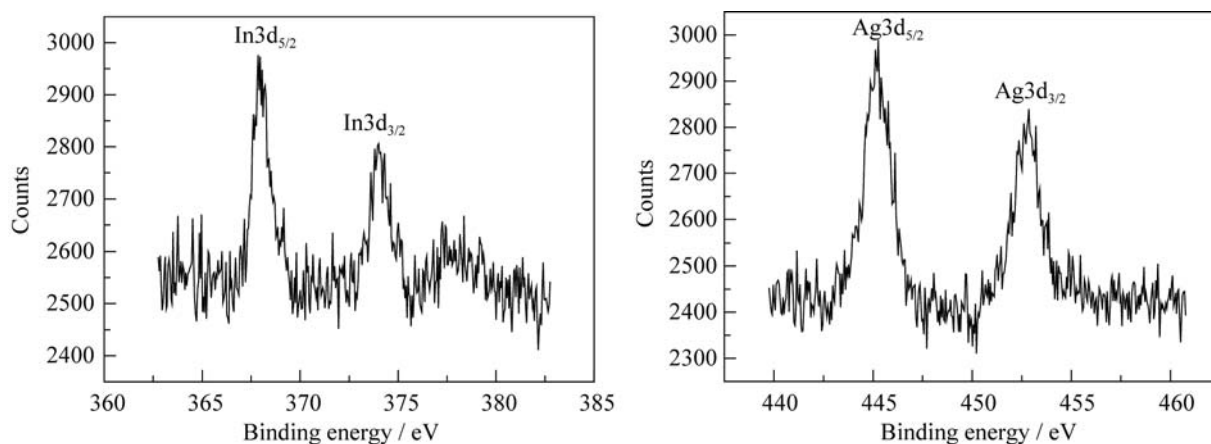


图 2 经过 $\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2$ 气氛处理后, AgIn 合金玻璃的 Ag3d 核和 In3d 核的 XPS 能谱图

Fig.2 Ag3d and In3d core XPS spectra of AgIn glass sample after treatment in $\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2$ atmosphere

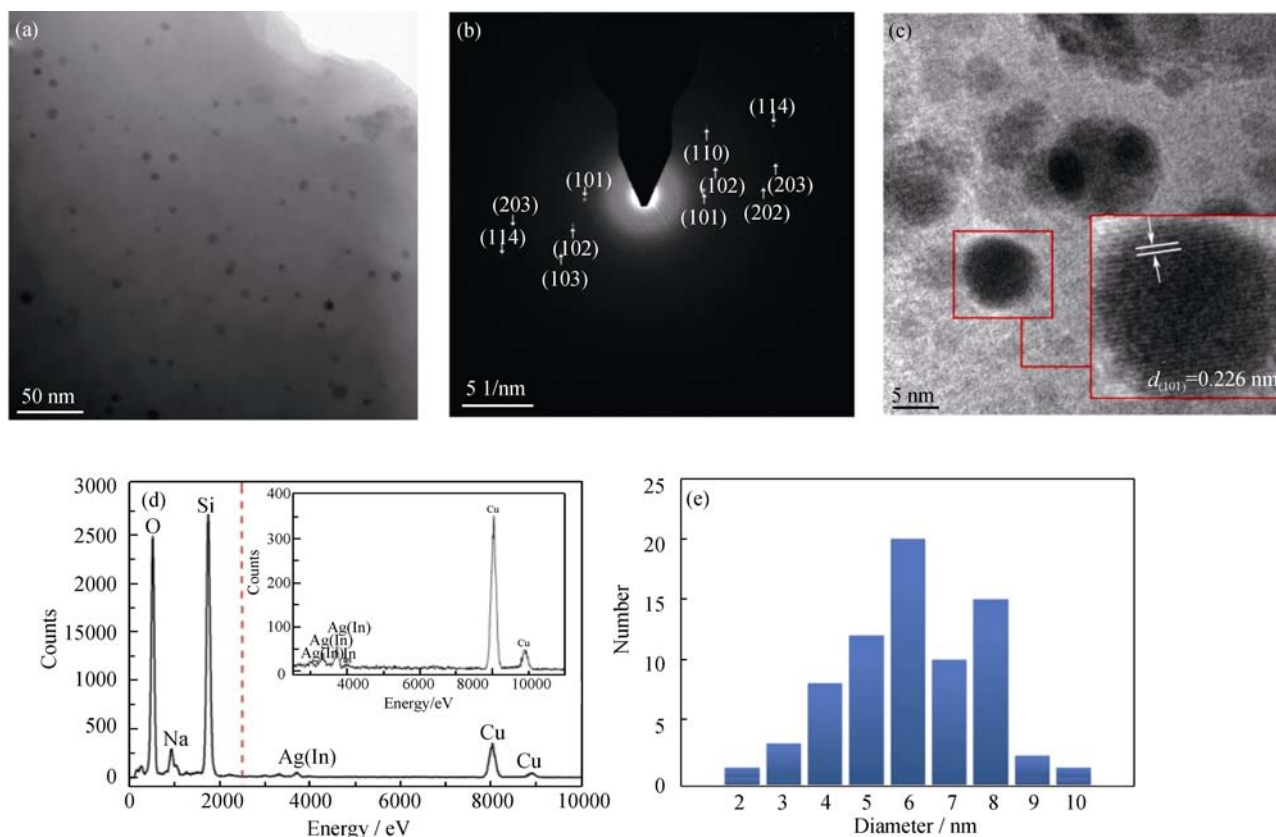


图 3 AgIn 玻璃的(a)TEM 照片、(b)电子选区衍射、(c) HRTEM 照片、(d) EDX 分析和(e)样品尺寸分布图

Fig.3 TEM image (a), SAED pattern (b), HRTEM image (c), EDX analyses (d) and size distribution (e) of AgIn glass sample

HRTEM 和 SAED 分别对镶嵌在玻璃中纳米颗粒的元素组成和晶体结构进行了表征。图 3 (b) 显示出一些亮的衍射斑点, 测量这些亮的衍射斑点与原点的间距发现, 它们来源于 AgIn 所属六方晶系的 (JCPDS-29-0677) 中的 (110)、(102)、(101)、(100) 和 (202) 等特征晶面的衍射。图 3(c) 给出了纳米颗粒的 HRTEM 的分析结果, 红色方框区域按等比例局部放大, 测得晶面间距 $d=0.226$ nm, 对应 AgIn 所属六方晶系的 (101) 晶面 (JCPDS-29-0677) 间距。图 3(d) 为玻璃样品的 EDX 谱图, 从图中看出 Ag、In 元素以及基玻璃含有的 Na、Si、O 元素都出现在图谱中。图 3(e) 为分布在玻璃基质中的量子点的尺寸分布, 可以看出, 量子点颗粒大小在 2~10 nm 之间, 且以 5~6 nm 之间分布较多。上述 XRD、TEM、EDX 和 HRTEM 分析结果表明, 在钠硼硅基玻璃中形成了具有规则几何形状的 AgIn 量子点。

2.4 荧光光谱分析

图 4 为纯的未掺杂 AgIn 量子点的钠硼硅(NBS) 基玻璃和掺杂不同浓度 AgIn 的 NBS 基玻璃荧光强度的对比图。从图 4 中可以看到纯的 NBS 玻璃基本上没有荧光, 而掺 AgIn 的玻璃荧光强度明显增大, 在 350~450 nm 有一个较宽的荧光峰, 最高峰所对应的波长约为 435 nm (激发峰的最高值在 265 nm), 随着 Ag 和 In 掺杂浓度的增加, 荧光的发射峰强度有所增强。随着量子点浓度继续增高, 量子荧光强度变低, 这是由于发射光被相邻量子点吸收的几率增大, 荧光强度被抑制^[18]。

3 结论

利用溶胶-凝胶法结合气氛控制制备了 AgIn 合金量子点掺杂钠硼硅玻璃。通过对该玻璃的微结构

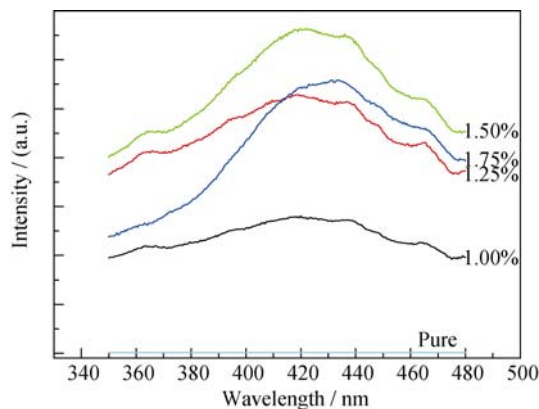


图 4 掺杂 AgIn 玻璃和纯 NBS 玻璃的荧光发射光谱图

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of the glass doped with AgIn quantum dots and pure NBS glass

表征发现, 在钠硼硅玻璃中形成了六方晶系的 AgIn 量子点, 且该纳米晶具有良好的分散性, 尺寸分布多集中在 10 nm 以下。荧光光谱分析表明 AgIn 合金复合玻璃在 350~450 nm 发射波长内表现出较强的荧光性能。

参考文献:

- [1] DMITRI V LOUZGUINE, HIDEKI KATO, AKIHISA INOUE. Investigation of mechanical properties and devitrification of Cu-based bulk glass formers alloyed with noble metals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003(4): 327–331.
- [2] YANG XINYU, XIANG WEIDONG, ZHANG XIYAN, *et al.* Study on the third-order optical nonlinear absorption properties of Bi₂O₃ nanocrystals glass. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(3): 317–322.
- [3] GUERREIRO P T, TEN S, BORRELLI N F, *et al.* PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr:forsterite laser. *Applied Physics Letters*, 1997(71): 1595–1597.
- [4] NABRAJ BHATTARAI, GILBERTO CASILLAS, SUBARNA KHANAL, *et al.* Origin and shape evolution of core-shell nanoparticles in Au-Pd: from few atoms to high Miller index facets. *J. Nanopart Res.*, 2013(15): 1660–1671.
- [5] SHI S, JF W, LANG J P, *et al.* New nonlinear optical chromophore: synthesis, structures, and optical limiting effect of transition-metal clusters (n-Bu₄N)₃[WM₃Br₄S₄](M=Cu and Ag). *J. Phys. Chem.*, 1994(98): 3570–3572.
- [6] LI YUAN, QI WEIHONG, HUANG BAIYUN, *et al.* Size- and composition-dependent structural stability of core-shell and alloy Pd-Pt and Au-Ag nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2013(117): 15394–15401.
- [7] CUI XIU, WU SHENGAN, JUNGWIRTH SCOTT, *et al.* The deposition of Au-Pt core-shell nanoparticles on reduced graphene oxide and their catalytic activity. *Nanotechnology*, 2013(24): 295402–295411.
- [8] HAUG J, KRUTH H, DUBIEL M, *et al.* ASAXS study on the formation of core-shell Ag/Au nanoparticles in glass. *Nanotechnology*, 2009(20): 505705–505712.
- [9] DONG PEIPEI, WU YITING, GUO WENYING, *et al.* Plasmonic biosensor based on triangular Au/Ag and Au/Ag/Au core/shell nanoprisms onto indium tin oxide glass. *Plasmonics*, 2013(8): 1577–1583.
- [10] MASAYUKI NOGAMI, YOSHIHIRO ABE. High-temperature persistent spectral hole burning of Eu³⁺-doped SiO₂ glass prepared by the Sol-Gel process. *Applied Physics Letters*, 1997(71): 3465–3467.
- [11] LIAO H B, XIAO R F, FU J S, *et al.* Large third-order optical nonlinearity in Au:SiO₂ composite films near the percolation

- threshold. *Applied Physics Letters*, 1997(**70**): 1–3.
- [12] SOLEDAD G ASPROMONTE, MARTÍN D MIZRAHI, FLORENCIA A, *et al.* Study of the nature and location of silver in Ag-exchanged mordenite catalysts. characterization by spectroscopic techniques. *J. Phys. Chem. C*, 2013(**117**): 25433 – 25442.
- [13] MAHESH K GANGISHETTY, KEE EUN LEE, ROBERT W J SCOTT. Plasmonic enhancement of dye sensitized solar cells in the red-to-near-infrared region using triangular core-shell Ag@SiO₂ nanoparticles. *Appl. Mater. Interfaces*, 2013(**5**): 11044–11051.
- [14] BAI ZHENHUA, CHEN RUI, SI PENG, *et al.* Fluorescent pH sensor based on Ag@SiO₂ core-shell nanoparticle. *Appl. Mater. Interfaces*, 2013(**5**): 5856–5860.
- [15] JIMENEZ J A, LYSENKO S, ZHANG G, *et al.* Optical properties of silver-doped aluminophosphate glasses. *J. Mater. Sci.*, 2007(**42**): 1856–1863.
- [16] DOBROVOLSKA T, BECK G, KRASTEV I. Phase composition of electrodeposited silver-indium alloys. *J. Solid State Electrochem.*, 2008(**12**): 1461–1467.
- [17] STENZEL O, STENDAL A, RÖDER M, *et al.* Tuning of the plasmon absorption frequency of silver and indium nanoclusters via thin amorphous silicon films. *Pure Appl. Opt.*, 1997(**6**): 577–588.
- [18] CHENG CHENG, PENG XUEFENG, YAN JINHUA. Study on photo-luminescence spectra of a (CdSe/ZnS) quantum-dot doped fiber in low doped concentrations. *Acta Photon. Sin.* 2009, **38**(7): 1751–1756.