

罗丹明 6G 在银纳米线阵列上的 SERS 光谱研究

孙献文, 王 蓓, 莫育俊

河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475001

摘要 制备出有序、均匀的活性衬底一直是表面增强拉曼散射(SERS)研究中的关键。阳极氧化法制备的多孔氧化铝膜的结构有序、均匀,为纳米金属 SERS 基底的制备提供了模板。以沉积了银的多孔氧化铝组装体为衬底,研究了罗丹明 6G(Rh6G)分子的表面增强拉曼散射光谱。结果表明,沉积了银的多孔氧化铝模板是很好的 SERS 衬底,Rh6G 分子在此衬底上的 SERS 谱强度与银纳米线在表面的显露高度有关,而其拉曼频移未受表面状态的影响,而 PO_4^{3-} 离子的存在使 SERS 强度得到很大提高。

关键词 多孔氧化铝; 银纳米线阵列; 表面增强拉曼散射光谱; 罗丹明 6G

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2401-04

引言

自从 1974 年 Fleischmann 研究组发现银电极上的表面增强拉曼散射(SERS)现象^[1]以来,众多的研究者一直致力于 SERS 的增强机理、增强衬底及应用等方面的研究工作。SERS 技术在研究分子振动光谱和化学分析方面已成为一种强有力的工具^[2-5]。由于 SERS 巨大的增强效应,使得拉曼光谱技术克服了灵敏度低的缺点,其检测灵敏度已达到单分子水平^[2,6]。SERS 不仅检测灵敏度高,而且分辨率很高。在 SERS 技术中,SERS 衬底至关重要。以往制作 SERS 衬底的方法,如电化学氧化还原^[1]和化学刻蚀^[7],虽然简易可行,但表面粗糙度的分布是随机的、很不均匀;化学沉积^[8]、真空蒸镀镀膜^[9]以及凝胶^[10]等技术某种程度上克服了表面粗糙度很不均匀的弱点,人们利用这些衬底开展了一些粗糙度对 SERS 效应影响和相关问题的研究,但其均匀性仍然不是很令人满意。利用激光束相干效应的光刻技术虽然能制备出很均匀的金属粒子阵^[11],但所需用的仪器设备相当昂贵,而不便于推广,而且在制作尺寸很小的金属粒子阵方面遇到困难,因为利用这种技术制作粒子阵列时,粒子的最小尺寸同所用的激光波长的一半是一个量级。人们一直在为寻找制作粗糙度均匀且尺寸可以在一个相当宽的范围内变化的简易方法而努力,因为若能做到这一点,无疑将对 SERS 的机理和应用研究将起很大的推动作用。由于铝表面阳极氧化会产生多孔氧化铝层^[12-14],其孔排列有序且均匀,并且通过改变氧化条件可以很好控制孔径的大小和间隔程度,这为制备不

同尺寸的纳米金属 SERS 基底提供了模板。这种方法成本低、易操作,很容易被广泛运用。人们已经利用这种模板制备了 TiO_2 纳米线^[14]、CdS 半导体纳米线^[15]及一些金属纳米线^[14]。也有向模板中沉积金属,制作出排列有序且尺寸均匀的纳米线阵列用作 SERS 衬底的报道^[16],但为数还较少,被检测的分子也只有吡啶等少数几种分子。已有的实验结果表明:SERS 来自两大类增强,即物理增强和化学增强。一般情况下,物理增强占主要地位,但某些情况下化学增强也起着重要的作用。由于衬底和吸附分子之间的搭配对化学增强效应的大小有重大影响,因此在同一衬底上不同分子的增强会有很大差别,并且人们还没有掌握其变化规律。根据以上这些考虑,本文利用多孔氧化铝为模板,制备了有序银纳米线阵列,并以此为衬底,研究了罗丹明 6G(Rh6G)的表面增强拉曼散射光谱,并对该分子在此衬底上的吸附状态做了探讨。

1 实验部分

用电化学阳极氧化法制备多孔氧化铝。实验所用铝箔纯度高于 99.99%,厚度 20 μm 。将铝箔剪成适当的大小,放入丙酮中约 12 h 以除油,再用三次蒸馏水冲洗干净,然后在自行设计的电解槽中进行阳极氧化,电解液为 0.3 mol \cdot L⁻¹ 草酸水溶液,溶液温度保持在 29 $^\circ\text{C}$,电压为 40 V,电解时间 40 min,所用对电极为铂丝,同时加磁搅拌,以便在铝箔的表面形成一层多孔氧化铝膜。

室温下,在所制备的多孔氧化铝膜中用交流电沉积银,

收稿日期: 2009-12-06, 修订日期: 2010-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274019)和河南省自然科学基金项目(0211010100)资助

作者简介: 孙献文,女,1976年生,河南大学物理与电子学院讲师 e-mail: sunxianwen@henu.edu.cn

制备氧化铝/银纳米线组装体。电解液为 ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3 + 16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), 交流电频率为 50 Hz , 沉积时间 15 min , 所用对电极也为铂丝, 同时加磁搅拌。

将氧化铝/银纳米线组装体在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液中浸泡, 逐层溶去氧化铝, 然后在不同溶解阶段测量样品 Rh6G 在银纳米线阵列上的表面增强拉曼散射光谱。所用衬底面积约为 0.22 cm^2 , 取浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Rh6G 乙醇溶液约 $2.5 \mu\text{L}$, 均匀滴在该衬底上, 计算知 Rh6G 的厚度约 3 个单分子层^[17]。实验中所用的 Rh6G 为光谱纯, 其他试剂均为分析纯。

拉曼光谱测量在英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 拉曼光谱仪上完成, 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光, 到达样品表面的功率约 5 mW , 谱仪的分辨率设为 3 cm^{-1} 。银纳米线阵列表面型貌在日本精工公司生产的 SPA400 原子力显微镜 (atomic force microscopy) 中观察。

2 结果与讨论

我们用阳极氧化法制备多孔氧化铝, 一般认为阳极氧化形成多孔氧化铝结构是电场支持下的溶解过程^[13, 14]。在氧化过程中, 首先在金属铝表面形成一层致密的氧化铝阻挡层。由于氧化层生成的过程中同时伴随着氧化层在酸性介质中的溶解, 这样便形成最初的孔核; 孔核的形成将使原来均匀分布的电场集中于孔底部, 孔底部的阻挡层溶解速率和阻挡层/铝界面处氧化铝的生长速率增大, 最后形成多孔结构。多孔氧化铝膜的孔径大小多分布在 $10 \sim 250 \text{ nm}$, 孔密度 $10^{12} \sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 之间, 膜的厚度可以超过 $100 \mu\text{m}$, 且均匀性非常好。文献[13]给出了多孔氧化铝的结构。

选择 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液逐层溶去氧化铝/银纳米线组装体中的氧化铝膜。图 1 为部分氧化铝层被溶解后的表面形貌, 此时银纳米线露出氧化铝的包裹而直立于表面, 表面变得更为有序。从图中清晰可见排列着相互平行的纳米线阵列。AFM 研究表明, 随着氧化铝层溶解的进行, 金属纳米线露出的长度逐渐变长, 一定时间后, 逐渐坍塌而倒卧在表面。图 2 为组装体放在 NaOH 水溶液中充分浸泡, 完全溶去包裹层后, 释放出来的银纳米线的 TEM 照片。粒径分析表明单根银纳米线的直径尺寸大多分布在 $60 \sim 70 \text{ nm}$ 之间。

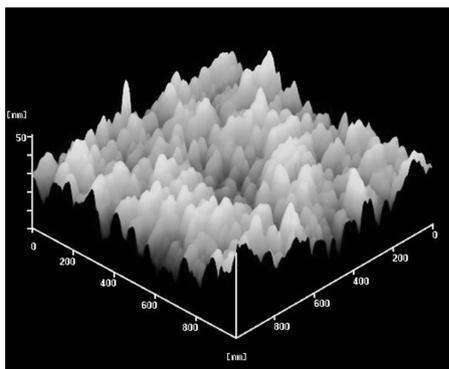


Fig. 1 AFM image of the Ag nanowire array after the aluminium oxide film was partially dissolved

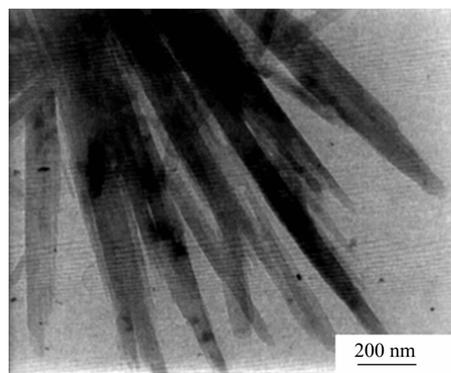


Fig. 2 TEM image of the Ag nanowire

由于在氧化铝层溶解过程中组装体表面形貌不断发生变化, 而 SERS 强度与表面粗糙度密不可分, 因此吸附在此表面的分子的 SERS 信号的强度必将随着发生变化。图 3 为 Rh6G 随溶解时间而变化的 SERS 光谱。

以多孔氧化铝/银纳米线组装体为衬底, 发现改变沉积银的时间, 很难检测到样品 Rh6G 分子的 SERS 信号 (图 3a)。当该组装体在 NaOH 水溶液中溶解不同时间时, 检测到的 SERS 信号的强度发生明显的变化。如图 3 所示, 随着衬底溶解时间的增长, SERS 信号的强度经历了先逐渐增强后逐渐减弱这样一个过程。

对于图 3 的结果可作以下分析: 在用交流电向多孔氧化铝中沉积银时, 银从纳米孔底部开始堆积, 随着沉积时间的增长, 银纳米线的长度不会超出孔洞的长, 即银纳米线被完全包裹在氧化铝基质中, 所以未在 NaOH 溶液中处理的衬底不会出现 SERS 信号; 当沉积过银的氧化铝模板在 NaOH 溶液中浸泡一定时间后, 随着氧化铝的溶解, 银纳米线逐渐露出氧化铝的包裹, 这时开始出现 Rh6G 的 SERS 信号 (图 3b); 随着溶解时间的增加, 其对应的 SERS 信号强度开始时随之增强, 当增强达到一定值后 (图 3c), 却又逐渐减小 (图 3d 和 e)。这种现象是由于在溶解的开始阶段, 银纳米线始终直立表面, 随着溶解时间的增加, 银纳米线露出表面的长度越来越大, 随之与样品 Rh6G 接触的银纳米线的面积逐渐

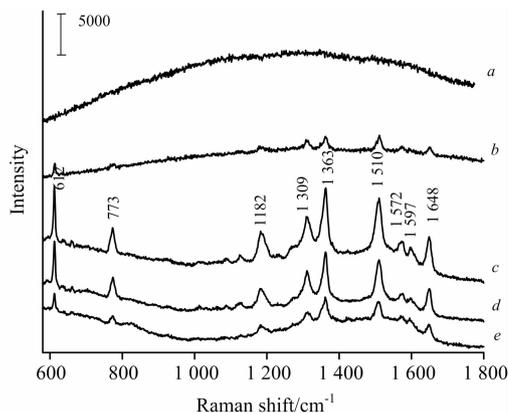


Fig. 3 SERS spectra of Rh6G adsorbed on Ag nanowire array. The time for dissolving alumina in the solution of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

a: 0 min; b: 2 min; c: 3 min; d: 4 min; e: 5 min

增大,光照范围内吸附于银纳米线的分子数增加,所以其 SERS 信号逐渐增强;然后,随着氧化铝的进一步溶解,直立在表面的银纳米线因重力作用不能够直立于表面而倒塌,原来有序、均匀的阵列变得杂乱无章,致使表面粗糙度发生很大变化。所以与此表面对应的 Rh6G 的 SERS 信号亦随之减弱。

图 3 中,明显可见 612 cm^{-1} 处 C—C—C, 773 cm^{-1} 处 CH 面外变形及分别位于 1363 , 1510 , 1572 和 1648 cm^{-1} 处的 C—C 环伸缩等拉曼特征振动^[18]。可以看出随溶解时间的增加,各个谱线对应的峰位并未发生改变,其相对强度也没发生变化。这说明银纳米线显露出表面的多少和它的存在状态不影响 Rh6G 分子的拉曼频移。

实验中对沉积了银的氧化铝进行处理时,用的是 NaOH 碱性水溶液。由于氧化铝具有酸碱两性,它既能溶解于碱性溶液也能溶解于酸性溶液,在其他条件都不变的情况下,还用 H_3PO_4 水溶液处理沉积了银的氧化铝膜,并以此为衬底检测了 Rh6G 分子的 SERS 光谱,其检测条件与实验部分所述完全相同。

图 4 中选用的是增强最佳的两个谱,曲线 *a* 表示用 H_3PO_4 溶解氧化铝;曲线 *b* 表示用 NaOH 溶解氧化铝。结果表明,对沉积了银的氧化铝模板作不同的处理,Rh6G 分子的 SERS 频移基本没发生变化,每个谱上各个峰的相对强度也不变,但是 *a* 谱比 *b* 谱的增强效果好的多,如位于 612 cm^{-1} 处的 C—C—C 键振动,*a* 谱的强度约为 *b* 谱强度的 5 倍。这种结果可能是由于 PO_4^{3-} 离子的存在起到了类似 Cl^- 的作用^[19],即 PO_4^{3-} 活化了银表面的一些活性位。所以 Rh6G 与银纳米线的相互作用被进一步加强,结果表现为用 H_3PO_4 处理的表面其增强效应更加明显。

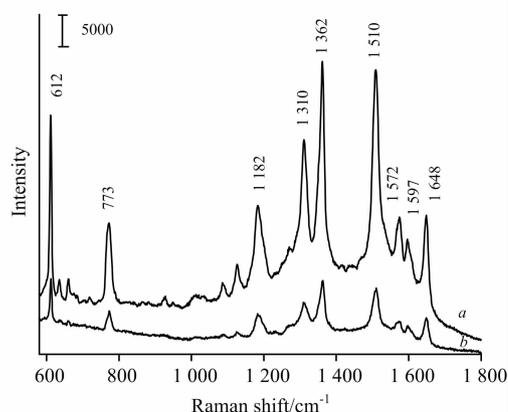


Fig. 4 SERS spectra of Rh6G adsorbed on Ag nanowire array dissolving alumina in the solution

a: H_3PO_4 ; *b*: NaOH

通过对图 3 与图 4 的分析,发现随衬底溶解时间的增加及处理过程的不同,各个谱线对应的拉曼频移均没有发生变化。这表明罗丹明 6G 分子的吸附状态不受银纳米线露出表面的多少和它的存在状态的影响,而 PO_4^{3-} 离子的存在使 SERS 强度得到较大的提高。

3 结 语

在多孔氧化铝模板中沉积的银纳米线阵列用作 SERS 衬底时,对吸附的 Rh6G 分子能产生很好的增强效应,说明模板法合成的金属纳米线阵列是一种很好的活性衬底。由于该方法合成的纳米线的尺寸可控、表面粗糙度均匀、稳定性好,给增强因子的计算、增强机理的研究带来很大的方便。作进一步的研究将是一件很有意义的工作。

参 考 文 献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan. Chem. Phys. Lett., 1974, 26: 163.
- [2] Pettinger B, Bao X, Wilcock I C, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 1561.
- [3] Mo Y J, Mattei G, Pagannone M, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 2591.
- [4] Li Guifeng, Li Hong, Mo Yujun, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 330: 249.
- [5] LI Te-xin, MO Yu-jun, LIU Jing-qing, et al (李特新, 莫育俊, 刘竟青, 等). Science Bulletin (科学通报), 1992, 37: 1370.
- [6] Nie S M, Emory S R. Science, 1997, 275: 1102.
- [7] Mattei G, Quagliano L G, Pagannone M. Europhys Lett., 1990, 11(4): 373.
- [8] Mo Y J, Moerke I, Wachter P. Surface Science, 1983, 133: 452.
- [9] Dilella D P, Gohin A, Lipson P H, et al. J. Chem. Phys., 1980, 76: 4282.
- [10] Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, et al. Science, 1995, 267: 1629.
- [11] Liao P F, Bergman J G, Chemla D S, et al. Chem. Phys. Lett., 1981, 82: 355.
- [12] Thompson G E, Furneaux R C, Wood G C, et al. Nature, 1978, 272: 433.
- [13] Jessensky O, Muller F, Gosele U. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 1173.
- [14] Zhang X Y, Zhang L D, Chen W, et al. Chem. Mater., 2001, 13: 2511.
- [15] Jung Sang Suh, Jin Seung Lee. Chem. Phys. Lett., 1977, 281: 384.
- [16] Tian Zhongqun, Ren Bin, Wu Deyin. J. Phys. Chem., 2002, 106: 9463.
- [17] Mo Y J, Lei J, Li X Y, et al. Solid State Commun., 1988, 66: 127.
- [18] Peter Hildebrandt, Manfred Stockburger. J. Phys. Chem., 1984, 88: 5935.

Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Rh6G Adsorbed on Ag Nanowire Arrays

SUN Xian-wen, WANG Bei, MO Yu-jun

School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475001, China

Abstract The degree of order and uniform of substrates is the key to surface-enhanced Raman scattering study. The structure of porous alumina template by anodic oxidation method is ordered and uniform and the template could be used as the substrate of SERS. Nanowire arrays of Ag were fabricated from the template of porous alumina. The authors observed the SERS signals of the Rh6G adsorbed on the Ag nanowire arrays. The results revealed that the SERS intensity depended on the length of the wires that emerged on the surface that was controlled by the etching time, but the frequency was not affected by the surface condition; the results also revealed that PO_4^{3-} can increase the intensity of SERS signals.

Keywords Porous alumina; Arrays of Ag nanowires; SERS; Rh6G

(Received Dec. 6, 2009; accepted Mar. 8, 2010)

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析试验室》技术期刊

国内统一刊号: CN11-2017/TF

国际标准刊号: ISSN 1000-0720

国际 CODEN 码: FENSE4

邮发代号: 82-431

国外代号: M848

广告经营许可证: 京西工商广字第 0441 号

《分析试验室》是中文核心期刊,月刊,大 16 开,128 页,国内外公开发行。

《分析试验室》1982 年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线;已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库等国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。

2011 年《分析试验室》每期定价 18 元,全年 12 期,216 元。

全国各地邮局征订,邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址:北京新街口外大街 2 号 邮编:100088

电话:010-82013328 e-mail: analysislab@263.net; ana-info@263.net