

doi: 10.3788/gzxb20124107.0874

机械抛光铜金属表面对罗丹明的荧光增强效应

董军^{1,2}, 赵久强¹, 李绪强¹, 陈佳¹, 郑海荣¹

(1 陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2 西安邮电大学 电子工程学院, 西安 710121)

摘要:应用激光光谱学方法,研究了铜表面 Rh6G 分子的荧光增强效应对金属衬底表面所形成的氧化层的依赖关系,探索了由于空气氧化而形成的氧化层在表面荧光增强效应中的重要意义和作用机理.实验采用罗丹明 6G 荧光探针分子,在 532 nm 连续光激发下,研究机械抛光铜金属衬底在经历不同氧化时间,对吸附其表面的 Rh6G 分子的荧光增强效果.研究表明,适当控制金属样品表面的氧化时间,金属铜表面对若丹明分子的荧光发射表现出猝灭和增强效应.金属氧化层起到了隔离荧光分子与金属表面的作用,减弱了由于激发态荧光分子向金属转移非辐射能量和在金属表面诱导反向偶极子而产生的荧光猝灭效应,从而提高了纯金属铜表面荧光增强辐射行为.因此在微纳金属衬底的荧光增强效应研究中,采用适当的实验手段,精确控制隔离层间距,是表面增强光谱获取的重要途径之一.

关键词:表面增强荧光;机械抛光铜衬底;金属氧化层;隔离层

中图分类号: O433.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)07-0874-4

0 引言

金属表面增强荧光 (Surface Enhanced Fluorescence, SEF) 是具有特定光学性质的金属表面对吸附于其上的荧光分子的荧光增强现象.此现象早在 20 世纪 70 年代就被 Drexhage 在贵金属表面发现^[1].随着纳米材料的发展和表面等离子体学研究的深入,研究发现,在粗糙金属表面,金属对荧光的影响机理包括荧光分子附近局域场的增强、辐射衰减速率的增加、辐射等离子体模型以及非辐射能量转移等,且与金属衬底的表面光学性质密切相关^[2-4].表面增强荧光与衬底表面的尺寸、形貌、分子与衬底之间的距离以及激发光的波长紧密等有关^[5-6].由于增强衬底表面形貌对荧光增强有至关重要的影响,所以很多工作都围绕制备合适的衬底展开,根据荧光增强的等离子体共振模型,荧光增强衬底多数选用的贵金属材质,例如金、银、铜等金属,并以此为基础制备各种形貌,以期得到最佳的荧光增强效果^[7-9].但样品制备及实验实施都不可能始终在真空环境中进行,因此空气氧化对金属衬底的影响就不能忽略,但迄今为止,还很少有相关文献报道^[10-11].

本文采用机械抛光金属表面的方法,选用表面

增强荧光的研究中所选的常规高纯铜金属衬底 (99.99%),经抛光处理后的金属衬底表面具有微纳尺寸分布.实验中采用罗丹明 6G (Rh6G) 荧光探针分子,在 532 nm 连续光激发下,研究机械抛光铜金属衬底 (Physically Polished Rough Copper Surface, PPRCS) 在经历不同氧化时间对吸附其表面的 Rh6G 分子的荧光增强效果.

1 实验装置

实验中衬底的制作采用机械抛光与物理吸附的方法.铜衬底的制作是选用高纯度铜块为原材料,依次用规格为 800、1 200、1 500、5 000 目的砂纸打磨,以除去表面杂质与氧化层并达到纳米级的表面结构,置入盐酸溶液中以防止被氧化.实验研究中所用的为浓度是 10^{-7} mol/L 的 Rh6G 水溶液.光谱测量时,利用三明治结构进行光谱采集,将配好的溶液滴于衬底上,并夹在两个透明载玻片之间.入射激光为 532 nm 连续激光,荧光信号的采集和记录系统采用美国 Princeton Instrument 公司生产的 SP2750 三光栅单色仪和 CCD (PIXIS; 100B) 光学摄谱系统.532 nm 限波滤波片用于过滤荧光收集过程中的杂散光.实验数据的处理和图示采用 Origin 软件.实验中以载玻片衬底作为参考衬底,衬底表面所产生

基金项目: 陕西师范大学大学生开放性实验基金 (No. 2010062) 资助

第一作者: 董军 (1981-), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向为增强荧光光谱技术. Email: dongjun@xupt.edu.cn

收稿日期: 2011-12-19; **修回日期:** 2012-03-23

的荧光增强的增强因子按照式(1)计算

$$\text{增强因子} = \frac{(\text{金属衬底上荧光光谱峰值强度} - \text{背景光强度})}{(\text{玻璃衬底上荧光光谱峰值强度} - \text{背景光强度})} \quad (1)$$

2 样品表征及光谱分析

2.1 样品形貌及光谱表征

实验中利用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 对制备好的铜样品表面进行形貌表征。

图 1 为经机械抛光方法制备的铜金属衬底在经历不同氧化时间的典型原子力表征图, 由于原子力显微区域具有随机性, 因此上图可以反映样品表面的整体形貌。铜表面形成的氧化层没有改变铜衬底的原有形貌, 氧化层的形成只是使得铜金属衬底纵向高度发生了整体提高, 在经历了 15 h 后, 高度约改变了 11 nm 左右, 如图 1(b)。

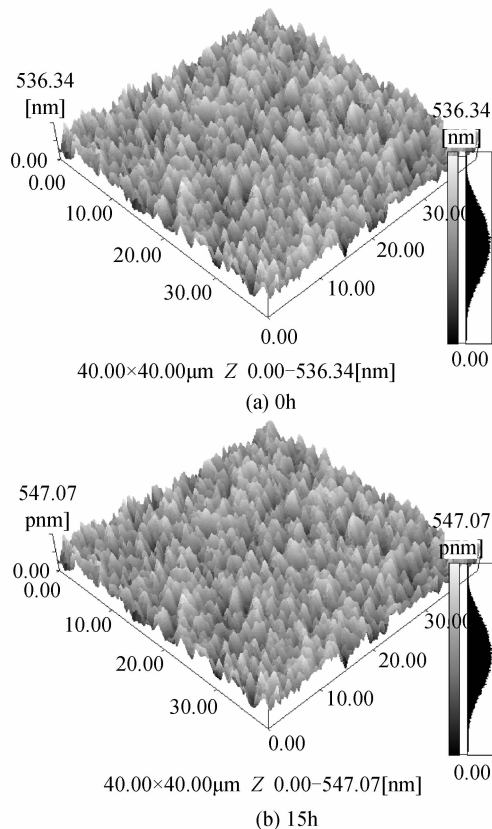


图 1 自然氧化时间 0 h 和 15 h 时机械抛光铜金属表面形貌
Fig. 1 AFM images of rough metal surface before 0 h and after 15 h oxidation time

2.2 光谱表征

选取浓度为 10^{-7} m/L 的 Rh6G 分子作为荧光探针, 用 532 nm 连续激光激发样品表面, 观测位于铜/氧化层衬底表面处的 Rh6G 分子的荧光辐射行为。

3 结果与分析

根据原子力形貌表征图可知(图 1), 经过机械抛光的铜衬底表面为三维微纳结构体系, 在经过自然氧化 15 h 之后(图 1(b)), 形貌没有改变, 只是平均尺寸变高, 表明样品表面形成了一层厚度随氧化时间变化的金属氧化物, 而氧化层的形成没有破坏样品整体形貌。

图 2 为 Rh6G 分子沉积在经过不同氧化时间后的铜衬底表面在 532 nm 激光激发下的荧光光谱图。根据光谱表征结果可知, 机械抛光铜金属衬底在未经氧化处理表现出荧光猝灭效应, 随着氧化时间延长, 荧光强度逐渐增强, 说明氧化层的形成对荧光辐射有积极的贡献作用, 且在氧化的开始阶段, 即氧化时间约为 15 h 之前, 荧光强度变化明显; 当氧化时间延至 80 h 后, 样品的荧光辐射强度变化缓慢, 如图 3; 这说明在经历 18 h 后, 铜表面的氧化层已经基本稳定形成, 所以厚度变化不明显。但实验观察到铜衬底表面在经历更长的氧化时间后, 荧光辐射强度反而下降的光谱现象, 据推测, 可能由于铜衬底

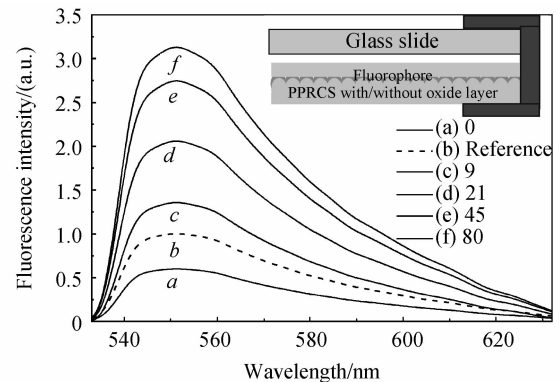


图 2 机械抛光铜衬底表面经历不同氧化时间的荧光光谱
Fig. 2 The fluorescence spectra from PPRCS substrate with different oxidation time

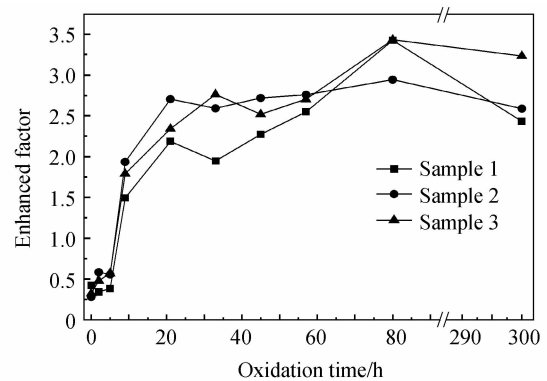


图 3 荧光增强因子与氧化时间之间关系图
Fig. 3 The enhancement factor (EF) from PPRCS substrate vs. oxidation time

受到空气中的水分等因素影响,使得表面形貌发生变化,从而影响表面附近的 Rh6G 分子的辐射行为.

根据表面等离激元共振机理,对上述现象进行分析.在未经氧化的金属表面,荧光分子吸附有金属表面,在外激发光场的诱导下,荧光分子与金属之间所发生的无辐射能量转移,所以表现出猝灭效应.而氧化形成的金属氧化层在荧光光谱检测中充当隔离层,将荧光分子和金属表面分离开来,可以有效地调节二者之间距离.机械抛光金属表面衬底可近似认为是半椭圆球形金属颗粒置于金属表面上(图 1),假定荧光分子距离金属衬底表面的距离为 d ,根据式(2),能够解释相应实验现象^[12].

$$Y_{\text{app}} = \left| 1 + \frac{1 - \epsilon(\omega_{\text{ex}}) \xi_0 Q_1'(\xi_1)}{\epsilon(\omega_{\text{ex}}) + \epsilon_1 Q_1(\xi_0)} \right|^2 \times \left| 1 + \frac{1 - \epsilon(\omega_{f_1}) \xi_0 Q_1'(\xi_1)}{\epsilon(\omega_{f_1}) + \epsilon_1 Q_1(\xi_0)} \right|^2 \left(\frac{\Gamma^{(f)}}{\Gamma} \right)^2 \quad (2)$$

式中 ω_{ex} 为激发光频率; ω_{f_1} 为荧光发射频率, $\Gamma^{(f)}$ 为辐射衰减速率.

图 4 是根据式(2)所得的数值仿真图.由图 4 可知,荧光增强效应强烈依赖与荧光分子与金属表面之间的距离,适当改变二者距离,可以有效地调制荧光辐射强度.实验中所制备的金属衬底表面所形成的氧化层的厚度随着氧化时间发生变化,可以有效地改变荧光分子与金属表面的距离.

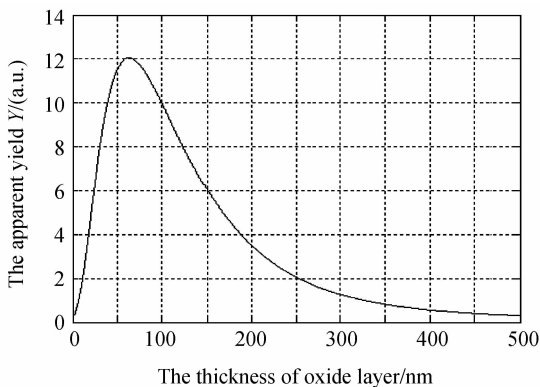


图 4 根据式(2)计算得到的电磁增强因子与隔离层厚度之间的关系式,其中椭球尺寸 $a=200$ nm, $b=130$ nm

Fig. 4 The dependence of the apparent yield to the thickness of the oxidation layer at PPNCs through numerical calculation of Eq. 2. The spheroid dimensions are $a=200$ nm and $b=130$ nm

分析可知,金属表面荧光增强效应对间距有很强的依赖性,在有隔离层存在时,必定提高金属铜表面对荧光的增强.在本实验中,由于对吸附厚度无法有效控制,只能对机械抛光铜衬底表面经自然氧化形成的金属氧化层对荧光增强效应的影响进行定性描述.

4 结论

金属氧化层起到了隔离荧光分子与金属表面的作用,减弱了由于激发态荧光分子向金属转移非辐射能量和在金属表面诱导反向偶极子而产生的荧光猝灭效应,并为金属表面增强荧光提供了空间变化,从而提高了纯金属铜表面荧光增强效应.同时,荧光增强效应是作用机理的综合效果.因此在研究微纳金属衬底表面的荧光增强效应中,采用适当的实验手段,引入可以精确控制间距的隔离层使得荧光得到最大增强,是表面增强光谱获取的重要途径之一,希望本文所得实验结论为更好的研究隔离层在表面增强荧光光谱中的贡献能起到抛砖引玉的效果.

参考文献

- [1] DREXHAGE K H. Interaction of light with monomolecular dye layers[J]. *Progress in Optics*, 1974, **12**: 163-232.
- [2] XU Lian-min, ZHANG Zheng-long, CAI Xiao-yan, *et al.* Physical mechanisms of fluorescence enhancement at metal surface[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, **30**(3): 373-378.
徐良敏,张正龙,蔡晓燕.金属表面荧光增强的物理机制[J]. *发光学报*, 2009, **30**(3): 373-378.
- [3] MOSKOVITS M. Surface-enhanced spectroscopy[J]. *Review of Modern Physics*, 1985, **57**: 783-826.
- [4] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications [J]. *Analytical Biochemistry*, 2001, **298**(1): 1-24.
- [5] ZHANG Zheng-long, ZHENG Hai-rong, XU Liang-min, *et al.* Fluorescence enhancement of mechanically polished metallic surfaces to Acridine orange in a sandwiched configuration [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomia*, 2010, **40**(3): 1799-1803.
张正龙,郑海荣,徐良敏.夹层构型机械抛光金属衬底表面的吖啶橙荧光增强效应[J]. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2010, **40**(3): 1799-1803.
- [6] DONG J, ZHENG H R, YAN X Q, *et al.* Fabrication of flower-like silver nanostructure on the Al substrate for surface enhanced fluorescence [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(5): 051112.
- [7] WANG Yue-hui, WANG Ting, ZHOU Ji. Effects of silver nanoparticles on spectroscopy properties of Rhodamine B and electrolyte effect [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 209-216.
王悦辉,王婷,周济.纳米银粒子对表面吸附罗丹明 B 的光谱学性质的影响及电解质效应研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 209-216.
- [8] FORT E, GRESILLON S. Surface enhanced fluorescence [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**(013001): 1-31.
- [9] XIA Zheng-rong, LI Rong-qing. Fluorescence enhancement of CdTe nanocrystals induced by Ag/TiO₂ core-shell nanoparticles [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(2): 166-169.
夏峥嵘,李荣青.银/二氧化钛核壳纳米颗粒对碲化镉纳米晶的荧光增强研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(2): 166-169.
- [10] CAI Xiao-yan, XU Liang-min, ZHANG Zheng-long, *et al.* Fluorescence enhancement of Rh6G on mechanically polished metallic substrates [J]. *Journal of Shaanxi Normal University*, 2009, **37**(2): 25-28.

- 蔡晓燕,徐良敏,张正龙. 机械抛光金属衬底表面对 Rh6G 的荧光增强效应[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),2009,37(2):25-28.
- [11] ZHANG Yan-ke, BAI Ying, ZHANG Ling, *et al.* Study of SERS-active Au substrate prepared by immersion planting [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35(8): 1167-1170.
- 张燕珂;白莹;张玲,等. 浸镀法制备 SERS 活性金衬底研究 [J]. 光子学报 2006, 35(8):1167-1170.
- [12] WOKAUN, LUTZ H P, KING A P, *et al.* Energy transfer in surface enhanced luminescence[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(1): 509-514.

Influence of Formative Native Oxide Layer on Mechanical Polished Cu Surface on Fluorescence Spectrum

DONG Jun^{1,2}, ZHAO Jiu-qiang¹, LI Xu-qiang¹, Chen Jia¹, ZHENG Hai-rong

(1 School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(2 School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract: The enhanced fluorescence effect of Rh6G molecules deposited on physically polished copper surface was studied. The result shows that the formation of oxidation film on the metal surface plays an important role in the fluorescence emission. The quench and enhanced surface fluorescence effect from the physically polished rough copper surface with/without oxide layer were experimentally observed. The formative oxidation film was helpful to decrease the efficiency of the no-radiative energy transfer from the fluorophore to the metal surface, and enhanced fluorescence intensity will be obtained with the properly controlling of the spacer layer between the molecules and metal surface. The experimental observation was analyzed with the local field of surface enhanced fluorescence.

Key words: Surface enhanced fluorescence; Physically polished Copper surface; Metal oxide layer; Spacer