

利用聚碳酸酯模板制备的金纳米棒的表面增强 Raman 散射效应研究*

叶通¹⁾²⁾ 高云³⁾ 尹彦^{2)†}

1) (湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430086)

2) (中国科学院物理研究所, 光物理重点实验室, 北京 100190)

3) (湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430086)

(2013年1月24日收到; 2013年2月27日收到修改稿)

采用聚碳酸酯模板和电化学沉积法制备基于金纳米棒的 Raman 场增强衬底, 制备的金纳米棒直径大约 36 nm, 长约 1 μm , 测试结果显示其共振吸收峰的位置约为 540 nm. 比较了谐振和非谐振条件下的场增强情况, 并确定了场增益系数, 结果显示谐振激光激发下的增益比非谐振情况下提高了 7.36 倍. 本研究相对于前人的工作取得了如下进展: 一是讨论了谐振模式与非谐振模式下的金纳米棒的场增益系数, 利用谐振波长的激光激发金纳米棒, 进一步提高了场增益; 二是消除了聚碳酸酯模板分子的荧光背底, 使其在表面增强 Raman 散射方面的应用进一步变得可行.

关键词: 金纳米棒, 表面增强 Raman 散射, 聚碳酸酯模板

PACS: 78.55.-m, 33.20.Fb, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.62.127801

1 引言

Raman 光谱学方法是一种非常有效的、无损的测定物质结构信息的光散射方法^[1]. 除了一般性的 Raman 光谱测量手段外, 研究人员还会使用共振 Raman 或者表面增强 Raman 散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 的手段来进一步增强 Raman 信号的强度. 所谓共振 Raman, 即利用光与物质电子结构的共振来增加 Raman 散射截面, 它对于测量单体的微观物质体系具有非常大的应用价值. 例如, 单一纳米碳管的 Raman 光谱一般都是共振 Raman^[2-4], 若无共振条件, 单一纳米碳管的 Raman 光谱信号一般很微弱, 不足以探测. 而表面增强 Raman 散射, 则是使用特殊的衬底来增强待测样品的 Raman 光谱信号的一种方法.

1974 年 Fleischman 等^[5] 首先在粗糙银表面观察到了啁啾的经过场增强的 Raman 谱, 但是当时他们只是简单认为被测分子信号的增强是由于分

子密度过大的结果. 直到 1977 年 SERS 现象才被两个课题组独立地发现^[6,7], 此后报道 SERS 的文章就层出不穷. 随着研究的不断深入, SERS 领域已经从最初的粗糙银表面发展到了现在的纳米结构场增益介质, 增益系数也大幅提高, 目前已经达到 10^{10} — 10^{11} ^[8,9], 这意味着 SERS 能够检测单个分子. 现在对于 SERS 现象的解释主要有两种, 一种是电磁增强, 另一种是化学增强, 一般认为电磁增强起主要作用, 化学增强只有一到两个数量级的增幅^[10]. 电磁增强依赖于场增益介质的纳米结构, 与纳米结构的局域表面激元有关^[11], 而化学增强则依赖于被测分子的吸附电子态的改变, 与分子和金属表面之间的相互作用有关^[12].

现在 SERS 技术已经应用得非常广泛, 制备 SERS 增益介质的方法也很多, 主要有: 1) 刻蚀法, 包括聚焦离子束刻蚀^[13] 和电子束刻蚀^[14], 这种方法制备条件苛刻, 成本高昂, 而且制备的衬底偏小, 一般只有几十微米量级, 不适合大规模生产; 2) 晶

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号:11004231)、中国科学院物理研究所人才启动项目和中国教育部留学回国人才科研启动基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yan.yin@aphy.iphy.ac.cn

种法^[15-17], 这种方法制备的纳米棒或纳米颗粒只适合测试液体样品, 而且其浓度不好控制, 实际应用会不太方便; 3) 模板法, 主要有纳米球模板^[18]、胶体晶体模板^[19]、阳极氧化铝模板^[20,21]、多孔硅模板^[22], 纳米球模板和胶体晶体模板需要一个自组装的步骤, 这限制了检测区域的大小, 阳极氧化铝模板和多孔硅模板均为硬质模板, 有希望制备大面积的 SERS 衬底。

本文采用的是软质的聚碳酸酯模板 (polycarbonate membrane, PCM), 这种模板价格低廉, 在制备纳米棒方面已经应用得非常广泛, 如电化学传感器^[23]和场发射阵列^[24,25]等, 但是目前将它应用于 SERS 的报道却很少. Batista 等^[26]利用 PCM 制备了不同直径的金纳米棒, 然后以它们为衬底测试了四硫基嘧啶的 SERS 谱, 并且还与其他方法制备的纳米结构做了比较, 显示了用 PCM 制备的金纳米棒在 SERS 方面的优越性. Gamby 等^[27]利用激光和等离子体刻蚀技术将带金纳米棒的 PCM 制成了 SERS 微沟道器件, 并用此器件测试了异烟酸的 SERS 谱. 不过他们都只是简单地测试了纳米棒的 SERS 效应, 而没有深入讨论激发光波长与纳米棒的增益系数之间的关系, 下面本文将就此问题展开讨论。

2 金纳米棒的制备

我们采用的聚碳酸酯模板是利用径迹刻蚀方法^[28]制备的, 即将重的带电粒子垂直入射到聚碳酸酯薄膜上, 这些高速运动的粒子会穿过薄膜, 并在薄膜内蚀刻出一系列的孔洞, 用 NaOH 溶液处理后, 孔洞将扩大, 这样即可制成不同孔径的 PCM 模板. 取一片模板制作背电极, 采用磁控溅射法在 PCM 的一面先镀上 20 nm 的铬, 再镀上 500 nm 的金 (结果如图 1(a) 所示). 镀铬是因为铬的原子量小, 容易与 PCM 结合, 用作过渡层, 而且铬可以很快地被酸腐蚀, 方便后续的处理; 镀金是因为金比较结实, 能够保护铬不在后面的超声清洗步骤中脱落。

然后用电化学沉积法^[29]在 PCM 的孔洞里生长金纳米棒, 将 PCM 镀有背电极的一面紧贴于一块铜板上, 用胶带将 PCM 的边缘封住, 中间露出, 接着将此模板放入去离子水中超声 2 min, 以便将孔洞里面的空气排出, 最后将它放入含金离子的溶液里, 开始电化学沉积. 沉积后的结果如图 1(b) 所示。

为表征纳米棒的形貌, 必须将 PCM 去除, 将电化学沉积后的 PCM 用导电胶粘贴在一块铜片上, 放入二氯甲烷中浸泡 15 min 后取出, 然后依次用二氯甲烷、丙酮、酒精漂洗两到三次, 确保 PCM 完全去除, 结果如图 1(c) 所示. 此类样品可以用来作为反射式 SERS 衬底。

为测试纳米棒的透射光谱, 必须将背电极去掉. 将电镀后的 PCM 放入盐酸中, 盐酸会首先腐蚀 PCM 边缘的铬, 然后沿着边缘慢慢向中间腐蚀. 5 min 后取出, 用沾有盐酸的棉签轻轻剥离背电极, 如果铬被腐蚀了, 背电极会很容易剥离, 如果不好剥离就继续放入盐酸中浸泡, 如此反复, 直至背电极完全去除. 最后的样品如图 1(d) 所示. 实际的样品呈粉红色, 半透明. 此类样品经过模板去薄后, 可以作为透明 SERS 衬底使用。

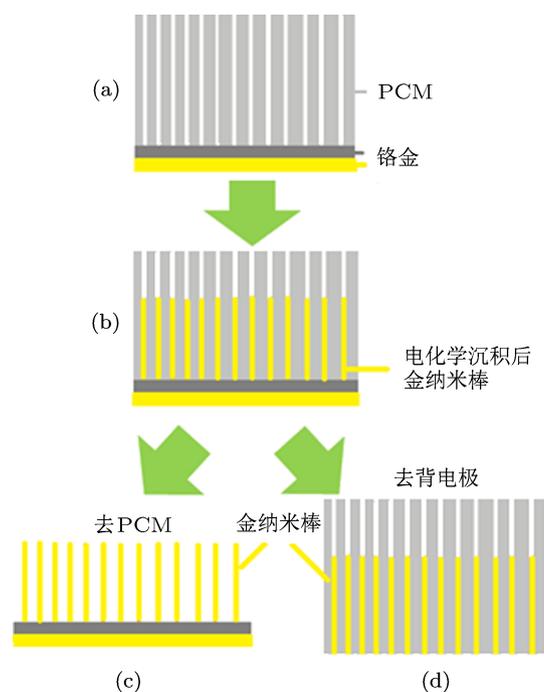


图 1 金纳米棒制备过程示意图

3 表征与测试

3.1 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征

测得的纳米棒的 SEM 形貌如图 2 所示, 可以看到纳米棒在失去模板的支持后仍然能够保持站立状态. 图中显示纳米棒的直径约为 50 nm, 但考虑失真等因素, 实际纳米棒的直径约为 36 nm^[30], 长约 1 μm , 纳米棒之间的平均间距约 404 nm。

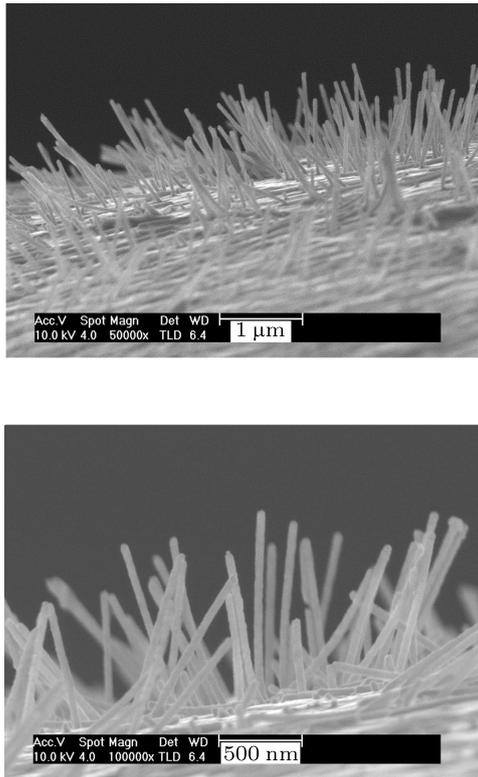


图2 金纳米棒的SEM图

3.2 透射光谱

我们测试使用的是内嵌有金纳米棒的PCM(如图1(d)所示),并用一个空白的PCM作为对照.测试的光源为汞灯,光线垂直于PCM入射,测得的透射光谱如图3(a)所示,谱线1为空白PCM的透射光谱,谱线2为带金纳米棒的PCM的透射光谱;图3(b)为扣除背底后金纳米棒的透射光谱,可以看到在540 nm处有一个较大的吸收峰,这个吸收峰说明金纳米棒可以和540 nm的光波发生谐振.后面还有一些起伏的波纹,这是由于PCM薄膜干涉引起的.

3.3 SERS

将内嵌有金纳米棒的PCM(如图1(d)所示)作为样品来测试聚碳酸酯的SERS谱,并取一片空白的PCM作为无增益情况下的对照.我们使用了一套Renishaw in Via Raman显微镜系统来对样品进行测试,测试时分别将波长为514 nm和633 nm的激光聚焦于样品表面,功率约为2 mW.聚焦用的物镜为50倍长焦透镜,数值孔径为0.5,激光聚焦于PCM有金针的一面上,获得的Raman谱如图4所

示.图4(a)为633 nm激光激发下的Raman谱,其中曲线I为空白PCM的谱线,II为带金纳米棒PCM的谱线.从图中可以看到空白PCM的荧光背底很高,而且Raman峰也不明显;带金纳米棒后,荧光背底大为降低,且每个Raman峰都略有增强.这说明在633 nm激光激发下,金纳米棒能够增强PCM分子的Raman信号.曲线II的荧光背底之所以大为降低,是因为聚碳酸酯分子的荧光信号受到抑制^[31].图4(b)为514 nm激光激发下的Raman谱,其中I为空白PCM的谱线,II为带金纳米棒PCM的谱线.从图中可以看出,空白PCM的Raman峰很微弱,而带金纳米棒PCM的Raman峰则非常明显,峰强得到显著增强.说明在514 nm激光激发下,金纳米棒能够大幅增强PCM分子的Raman信号.

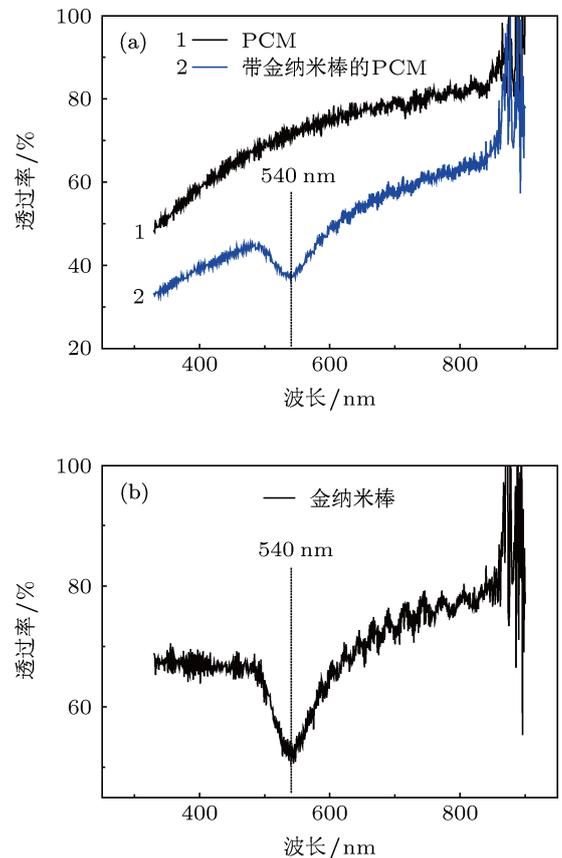


图3 (a)PCM的透射光谱(曲线1)和带金纳米棒的PCM的透射光谱(曲线2);(b)金纳米棒的透射光谱

比较图4(a)和图4(b),我们发现514 nm激光激发下的SERS效果比633 nm条件下的明显好很多.下面我们做一个定量的比较,从图4(a)和图4(b)中选取3个最强的峰,分别用1,2,3标记(如图中所示),算出它们的强度,也就是每个Raman峰的积分面积,如表1和表2.

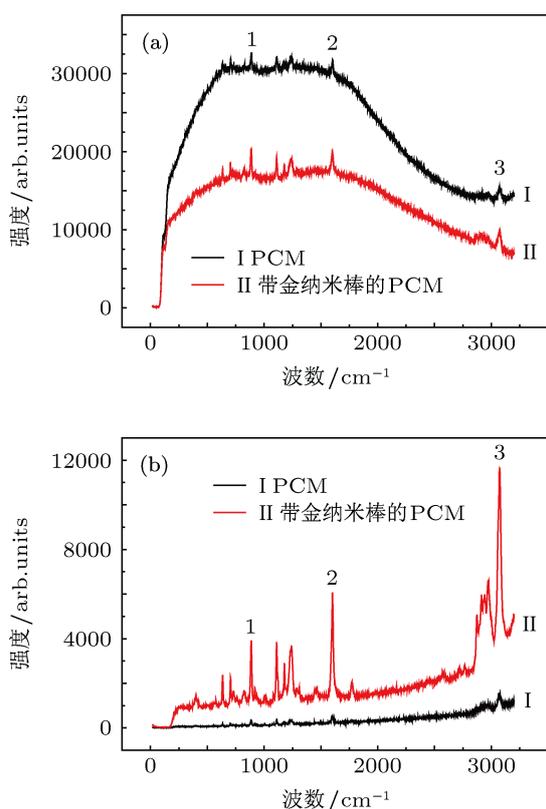


图4 (a) 633 nm 激光激发下 PCM 分子的 SERS 图谱; (b) 514 nm 激光激发下 PCM 分子的 SERS 图谱; 两幅图中, 曲线 I 均为 PCM 分子的图谱, 曲线 II 均为带金纳米棒的 PCM 的图谱

表1 633 nm 激光激发下的 Raman 峰强度

强度 (积分面积)	1st 峰	2nd 峰	3rd 峰
PCM	24894.8	35871	38764.5
带金纳米棒的 PCM	50869	55547	77402.3
增益	2.043	1.549	1.997
平均增益	1.86		

表2 514 nm 激光激发下的 Raman 峰强度

强度 (积分面积)	1st 峰	2nd 峰	3rd 峰
PCM	3200.4	6512.7	19195.6
带金纳米棒的 PCM	40010.4	96687.7	263573.4
增益	12.5	14.85	13.73
平均增益	13.69		

计算得出 633 nm 激光激发下的有效增益只有 1.86, 而 514 nm 下的有效增益是 13.69, 提高了 7.36 倍. 514 nm 下的增益之所以比 633 nm 下的增益大, 是因为金纳米棒的共振吸收峰的位置约为 540 nm, 相比之下, 514 nm 更接近于纳米棒吸收峰的位置, 所以更容易与纳米棒发生谐振, 故场增益更大. 这

一结果和核壳结构金纳米球类似^[32], 说明用谐振波长的激光激发 SERS 衬底会得到更好的场增益效果.

4 分析与讨论

以上实验获得的有效增益数值实际上是很小范围 (约 10^4 nm^2) 的近场增强信号与很大范围 (约 10^5 nm^2) 的光斑区域的普通远场信号的比值. 因为我们测得纳米棒的密度约为 $6.12 \mu\text{m}^{-2}$, 而所用目镜的数值孔径为 0.5, 就 514 nm 激光来说, 聚焦光斑的直径为 $\frac{\lambda}{2N.A.} = 514 \text{ nm}$, 光斑的面积为 $0.207 \mu\text{m}^2$, 这样可以估算出光斑内的纳米棒数目约为 1.27 根, 所以在光斑照射的区域内基本就只有一根纳米棒, 如图 5 所示.

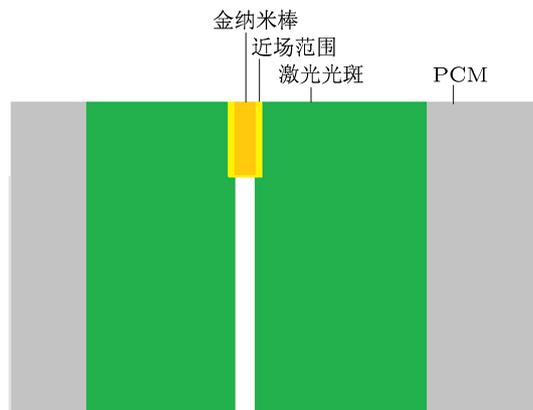


图5 金纳米棒的近场和远场范围示意图

按照一般性的定义, 纳米棒的近场范围为

$$\frac{\lambda}{2\pi n} \approx 51.2 \text{ nm},$$

其中 $n = 1.6$, 为 PCM 的折射率. 按照场增益系数公式^[32-34]:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}} \times \frac{N_{\text{bulk}}}{N_{\text{surf}}},$$

其中 I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别为场增强的 SERS 谱强度和 无场增强 (普通条件下) 的 Raman 谱强度, N_{bulk} 和 N_{surf} 分别为激光照射区域的体分子数和纳米棒表面吸附的分子数. 考虑到纳米棒近场范围内的 PCM 分子也会受到 SERS 增强, 所以本实验的平均场增益系数应修正为

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}} \times \frac{V_{\text{bulk}}}{V_{\text{near-field}}},$$

其中 V_{bulk} 和 $V_{\text{near-field}}$ 分别代表激光照射范围和近场范围的 PCM 体积. 已知纳米棒长度约 $1 \mu\text{m}$, PCM

厚约 6 μm , 根据这些参数可以求出近场范围内的平均增益系数约为 465.6. 因为场增益系数是随距离呈指数衰减的, 再加上表面吸附分子的化学增强作用, 所以纳米棒表面的场增益肯定远高于这一数值. 如果按照其他文献的计算方法, 只考虑吸附于纳米棒表面的 PCM 分子的场增益, 根据 PCM 的密度 ($1.2 \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3$) 和分子量 (254.3 g/mol), 可以求出 EF 约为 8.8×10^6 , 这个数值与文献报道的结果相近 [32].

本文介绍的金纳米棒衬底具有很大的应用潜力, 因为这种方法制备的 SERS 衬底具有很多优点: 1) 成本低廉; 2) 制备容易, 可批量生产; 3) 衬底面积大; 4) 性质很稳定, 能够长期保存; 5) 使用起来简单方便; 6) 纳米棒之间的间距合适, 可以和被测分子充分接触. 与 Batista 和 Gamby 的工作相比, 本文取得了如下进展: 1) 使用了共振条件激发, 显著提高了 SERS 增益; 2) 对于透明的 SERS 衬底来说, 我们

的工作去除了荧光衬底, 使该应用的前景进一步变得可行.

5 总结

本文利用电化学沉积法在 PCM 模板里生长出了直径约 36 nm, 长约 1 μm 的金纳米棒, 并对它们进行了透射光谱的测试, 获得其吸收峰的位置约为 540 nm. 研究了谐振和非谐振模式下的金纳米棒的 SERS 增益, 结果表明, 金纳米棒在谐振波长激光的激发下, 场增益会得到显著提高. 同时, 还计算并讨论了金纳米棒的场增益系数. 使用该方法制备的金纳米棒可以用来作为反射式的或者透明的 SERS 衬底, 我们正在展开进一步的应用验证方面的工作.

特别感谢中国科学院物理研究所的徐红星老师为我们提供了 Raman 测试设备, 感谢李志远老师和甘霖老师为我们提供磁控溅射仪, 感谢汪力老师提供各种支持和帮助.

- [1] Wu G Z, Ma S G 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 733
- [2] Yin Y, Vamivakas A N, Walsh A G, Cronin S B, Ünlü M S, Goldberg B B, Swan A K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 037404
- [3] Yin Y, Walsh A G, Vamivakas A N, Cronin S B, Prober D E, Goldberg B B 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075428
- [4] Yin Y, Walsh A G, Vamivakas A N, Cronin S B, Stolyarov A, Tinkham M, Bacsa W, Ünlü M S, Goldberg B B, Swan A K 2006 *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **12** 1083
- [5] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [6] Jeanmaire D L, van Duyne R P 1977 *J. Electroanal. Chem.* **84** 1
- [7] Albrecht M G, Creighton J A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 5215
- [8] Blackie E J, Le Ru E C, Etchegoin P G 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 14466
- [9] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, Etchegoin P G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13794
- [10] Kambhampati P, Child C M, Foster M C, Champion A 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 5013
- [11] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, van Duyne R R 2008 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1** 601
- [12] Champion A, Ivanecy III J E, Child C M, Foster M 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 11807
- [13] Brolo A G, Arctander E, Gordon R, Leatham B, Kavanagh K L 2004 *Nano Lett.* **4** 2015
- [14] Le Ru E C, Etchegoin P G, Grand J, Fe'lidj N, Aubard J, Le'vi G, Hohenau A, Krenn J R 2008 *Curr. Appl. Phys.* **8** 467
- [15] Saute B, Premasiri R, Ziegler L, Narayanan R 2012 *Analyst* **137** 5082
- [16] Zhang Q, Moran C H, Xia X H, Rycenga M, Li N X, Xia Y N 2012 *Langmuir* **28** 9047
- [17] Zhang K, Liu J B, Hu X N, Xiang Y J, Feng L L, He W W, Hou S, Guo Y T, Ji Y L, Zhou W Y, Xie S S, Wu X C 2011 *Physics* **40** 9 (in Chinese) [张珂, 刘建波, 胡晓娜, 向彦娟, 冯莉莉, 何伟伟, 侯帅, 郭玉婷, 纪英露, 周维亚, 解思深, 吴晓春 2011 物理 **40** 9]
- [18] Willets K A, Van Duyne R P 2007 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **58** 267
- [19] Kuncicky D M, Prevo B G, Velev O D 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 1207
- [20] Huang Z L, Meng G W, Huang Q, Chen B, Zhu C H, Zhang Z 2012 *J. Raman Spectrosc.* DOI 10.1002/jrs.4184
- [21] Alexander K D, Skinner K, Zhang S P, Wei H, Lopez R 2010 *Nano Lett.* **10** 4488
- [22] Fukami K, Chourou M L, Miyagawa R, Noval Á M, Sakka T, Miguel M S, Raúl J M P, Ogata Y H 2011 *Materials* **4** 791
- [23] Pereira F C, Bergamo E P, Zanon M V B, Moretto L M, Ugo P 2006 *Quim. Nova.* **29** 1054
- [24] Azariana A, Zada A I, Dolati A, Mahdavia S M 2009 *Thin Solid Films* **517** 1736
- [25] Dangwal A, Pandey C S, Müller G, Karim S, Cornelius T W, Trautmann C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 063115
- [26] Batista E A, Santos D P D, Andrade G F S, Sant'Ana A C, Brolo A G, Temperini M L A 2009 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 3233
- [27] Gamby J, Rudolf A, Abid M, Girault H H, Tribollet C D B 2009 *Lab. Chip.* **9** 1806
- [28] Apel P 2001 *Radiat. Meas.* **34** 559
- [29] Schönenberger C, van der Zande B M I, Fokkink L G J, Henny M, Schmid C, Krüger M, Bachtold A, Huber R, Birk H, Staufner U 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 5497
- [30] Chlebny I, Doudin B, Ansermet J Ph 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 637
- [31] Zhao Y, Jiang Y J, Fang Y 2006 *Chem. Phys.* **323** 169
- [32] Khurana P, Thatai S, Wang P J, Lihitkar P, Zhang L S, Fang Y, Kulkarni S K 2012 *Plasmonics* DOI 10.1007/s11468-012-9374-0
- [33] Wang P J, Fang Y 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 134702
- [34] Tiwari N, Liu M Y, Kulkarni S K, Fang Y 2011 *J. Nanophoton.* **5** 053513

Surface-enhanced Raman scattering effects of gold nanorods prepared by polycarbonate membranes*

Ye Tong¹⁾²⁾ Gao Yun³⁾ Yin Yan^{2)†}

1) (Faculty Of Physics and Electronics, Hubei University, Wuhan 430086, China)

2) (Key Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

3) (Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430086, China)

(Received 24 January 2013; revised manuscript received 27 February 2013)

Abstract

Using a polycarbonate membrane (PCM) as a template, and combining with the electrochemical deposition method, we prepare gold nanorods each with about 36 nm in diameter and 1 μm in length. We measure transmission spectra, and find that the resonant absorption peak is at around 540 nm. Subsequently, the enhancement effects of the nanorods are investigated with 514 nm and 633 nm laser excitations. Comparing the spectra under resonant condition with those under non-resonant condition, we conclude that the field enhancement effect under the resonant excitation is more prominent than under the non-resonant excitation. The enhancement factor under the resonant excitation is increased to 7 times of the factor under the non-resonant excitation. Comparing with similar researches, we achieve the following two improvements: 1) with a resonant excitation, we significantly increase the enhancement factor of gold nanorods; 2) we eliminate the fluorescence of PCM molecules, thus make the template method more feasible for transparent surface-enhanced Raman scattering substrate applications.

Keywords: gold nanorods, surface-enhanced Raman scattering, polycarbonate membrane

PACS: 78.55.-m, 33.20.Fb, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.62.127801

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004231), the Startup Fund from Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, and the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China.

† Corresponding author. E-mail: yan.yin@aphy.iphy.ac.cn