

岛状银膜上吡啶表面增强喇曼散射(SERS)

凌德洪 曹志奇 冷永章

(苏州大学激光研究室)

提要: 本文的工作是对吡啶吸附于由化学淀积法在岛状光刻胶基片上制得的规则粗糙银膜表面上产生的表面增强喇曼散射效应的研究。我们考察了银膜上岛密度对增强效应的影响,分析了不同光照时间下获得的吡啶表面增强喇曼光谱的 1010 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 相对峰强变化、连续背景变化和两峰的相对频移。结果表明,岛状结构的银膜有利于产生增强效应;吡啶分子在光照的最初 20 分钟内在银表面上的吸附形式发生着变化。

Surface enhanced Raman scattering of pyridine on silver island film

Ling Dehong, Cao Zhiqi, Leng Yongzhang

(Suzhou University, Suzhou)

Abstract: This paper presents the study of SERS of pyridine on silver island film prepared by chemical deposition on island photoresist. We observed the influence of the separation of silver island on enhancement, and analysed the SERS spectra obtained at different times of laser illumination, including the changes of relative intensity and Raman shifts. The results show that the island structure of silver film is in favor of enhancement, and that the adsorbed form of pyridine on silver film is transformed during the first twenty minutes laser illumination.

一、引言

随着表面增强喇曼散射效应研究的深入,作为被吸附物的金属表面粗糙度的关键作用在理论和实验上都愈来愈得到了肯定,在光滑的金属表面上是得不到显著的增强效应的^[1~8]。在研究吡啶 SERS 效应的实验

中,大多只考察了 1010 cm^{-1} 处的散射峰变化情况,对其它波数处的散射峰没有重复仔细研究,一般认为是与 1010 cm^{-1} 峰的变化相同的。

本文采用化学淀积法在岛状光刻胶基片上淀积银层,形成具有规则粗糙结构的岛状银膜。我们首先研究银膜上的岛密度对

收稿日期:1986年5月16日。

SERS 效应的影响, 从而进一步说明银膜表面粗糙度的作用。然后, 我们对不同光照时间下在岛状银膜上所获得的吡啶 SERS 谱进行分析, 发现了 1010 cm^{-1} 散射峰与 1036 cm^{-1} 散射峰的强度的相对变化, 且同时伴有微小的位移。对此实验现象我们作了分析和解释。

二、实验

实验仪器为美国 Spex 公司的喇曼光谱仪(型号为 1403), 选用 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线, 入射到样品上的激光功率为 30 mW , 实验为 50° 背散射几何配置。仪器由前置单色仪分光, 滤去激光中等离子线。采用 RCA-31034 光电倍增管为光电转换元件, 所得信号由专用微机处理。

样品溶液为 $0.05\text{ M pyr} + 0.1\text{ M KCl}$ 混合液。我们拍摄了条形光栅和正交光栅两种, 槽密度为 1000 条/mm 、 2000 条/mm 、 2500 条/mm 、 3000 条/mm 、 4000 条/mm 、 5000 条/mm 。采用化学淀积法在上述具有岛状结构的光刻胶上淀积银层, 从而形成岛状银膜结构。银膜镀毕, 即用去离子水冲净、晾干, 放入样品池实验。室温为 20°C 。

由国产电子显微镜(TSM-1型)拍摄岛状结构照片。

三、实验结果及讨论

1. 银膜上的岛密度对 SERS 强度的影响

图 1 为两种形状(条状、岛状)的岛膜表面电镜照片。图 2 为吸附于上述岛膜结构下的吡啶 SERS 谱。图 3 是不同密度岛膜结构下的 SERS 谱中 1010 cm^{-1} 峰的强度曲线。其中图 3(a) 为具有条状结构的银膜上吡啶 SERS 谱强度曲线, 图 3(b) 为具有岛状结构银膜上吡啶 SERS 谱强度曲线。两曲线相比

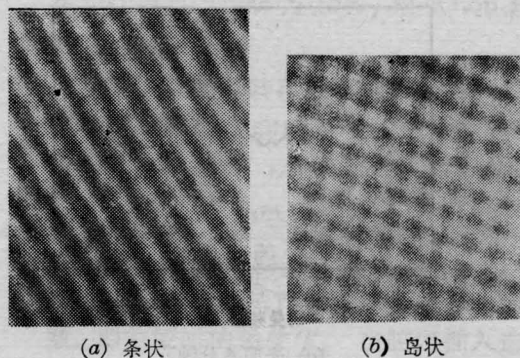


图 1 岛膜表面结构电镜照片

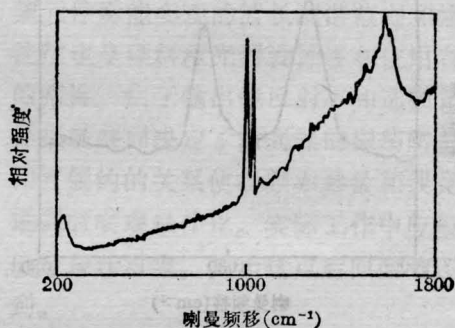


图 2 吸附于岛状银膜上的吡啶 SERS 谱

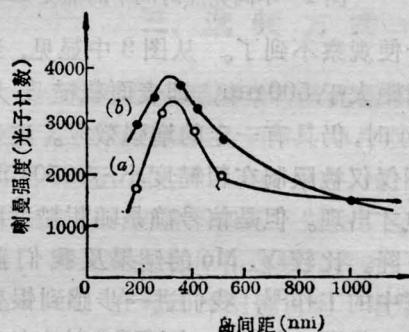


图 3 不同密度岛膜结构银层上的吡啶 SERS 谱 1010 cm^{-1} 峰强曲线
(a) 条状银膜; (b) 岛状银膜

较可知, 后者的强度比前者强度来得大。这就表明了岛状结构有利于场的增强。

从图 3 中我们看到, 最大增强信号出现在 300 nm 左右, 即表面粗糙度为 150 nm 左右, 与 Y. Mo^[3] 的实验结果(100 nm 左右)基本相符。他们在实验中是通过温度变化来达到改变银表面粗糙度的。他们指出当表面粗糙度大于 150 nm 时, 银表面颗粒便开始相互连结; 当粗糙度大于 $200\sim 250\text{ nm}$ 时, 增

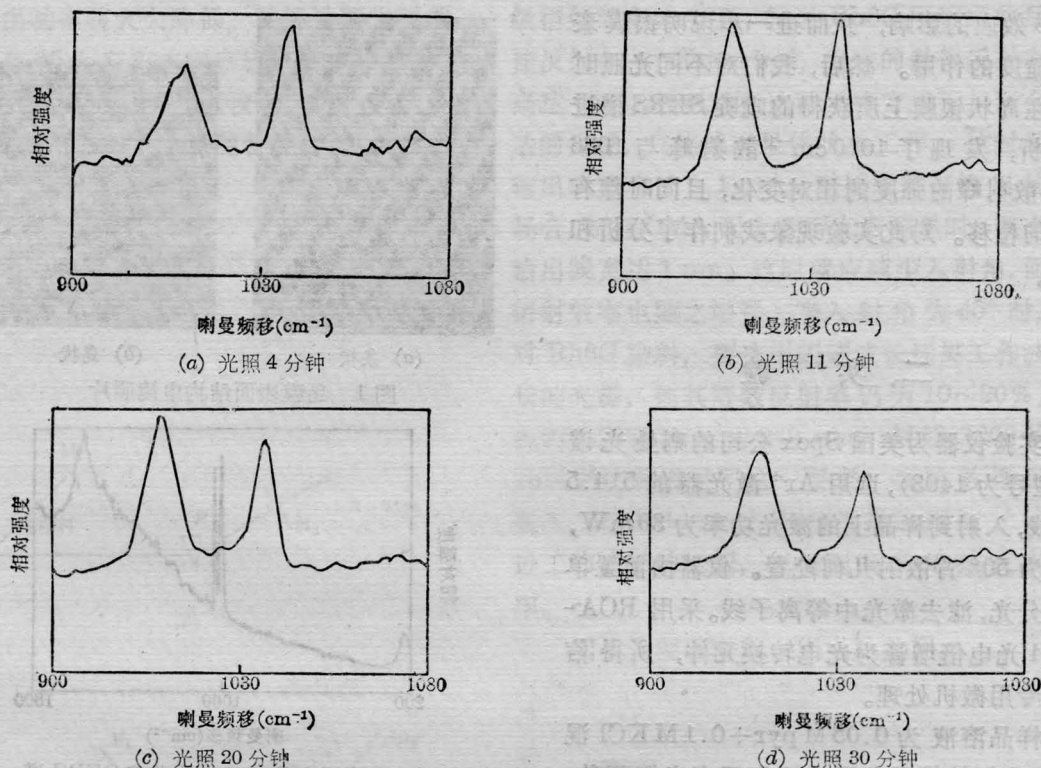


图 4 不同光照时间下的吡啶 SERS 谱(银膜以岛状光刻胶为基, 岛间距 400 nm)

强信号便观察不到了。从图 3 中显见, 当相邻岛间距大于 500 nm, 即表面粗糙度大于 250 nm 时, 仍具有一定的增强效应。这表明信号不仅仅被限制在粗糙度小于 250 nm 的范围内才出现。但是信号确是随粗糙度的增加而下降。比较 Y. Mo 的结果及我们前一篇文章中的工作^[9], 我们进一步感到银表面形成独立的颗粒状分布对 SERS 效应的重要作用。在亚微观区(5~500 nm), 只要银表面存在独立的颗粒, 根据颗粒的大小和分布便会产生不同强度的 SERS 效应。

2. 光照时间对 SERS 谱的影响

在实验中我们注意到随光照时间增加, 吸附于岛状银膜上的吡啶 SERS 谱明显地发生着变化。图 4 便为不同时刻记录下的 SERS 谱, 银膜上相邻岛间距为 400 nm。(a)、(b)、(c)、(d) 分别为光照 4、11、20、30 分钟后记录的。下面就上述谱图中的峰强相对变化及连续背景情况、峰位频移等方面作一些讨

论。

(1) 1010 cm^{-1} 峰与 1036 cm^{-1} 峰的相对强度变化

从图 4 中显见, 随光照时间的增加, 两散射峰的相对强度都发生了变化。在最初的几分钟内, 1036 cm^{-1} 峰强上升得比较快, 1010 cm^{-1} 峰则较慢, 强度之比 I_{1010}/I_{1036} 小于 1; 经过一段时间光照, 1010 cm^{-1} 峰强上升速率大于 1036 cm^{-1} 峰强上升速率, 达到 I_{1010}/I_{1036} 等于 1, 最后 I_{1010}/I_{1036} 大于 1。当光照时间足够长时, 两峰强度下降, 但 1010 cm^{-1} 峰强度下降速率慢于 1036 cm^{-1} 峰强下降速率, 强度比仍保持为 I_{1010}/I_{1036} 大于 1。一般在光照 15~20 分钟后峰值达到最大。

以上现象表明激光辐照银膜有利于在膜上形成银与吡啶的特殊络合物, 且对其振动模有影响。通常我们是在表面分子吸附趋于稳定的情况下获得吡啶 SERS 谱的,

1010 cm^{-1} 峰强大于 1036 cm^{-1} 峰强。H. Yamada^[10] 指出, 从吸附各种金属的吡啶产生的 SERS 峰可以说明吡啶是通过 N 原子的孤对电子而化学吸附产生的。且进一步明确: 存在少量氧时, 吡啶容易发生通过 N 原子和表面结合。他们所得到的谱都是 1010 cm^{-1} 峰强大于 1036 cm^{-1} 峰强。J. E. Demuth^[11] 用高分辨电子能量损失光谱和真空紫外发射光谱研究了粗糙银电极表面吸附分子的吸附性质, 得出吡啶分子为弱化学吸附于银电极表面, 当电极表面吸附分子数密度发生变化时, 以 π 键吸附的吡啶分子经历压缩相变过程, 以更弱的 N 孤对电子吸附于电极表面。根据以上两人的实验推出的结论可知, 由于在我们的实验中最初几分钟里银表面上吸附的吡啶分子数密度变化最大, 从而使众多的以 π 键(平躺形式)吸附于银表面的吡啶分子转变为以 N 孤对电子(竖直形式)吸附于银表面。对照谱图中两峰的相对变化情况, 我们可以认为: 吡啶通过 N 原子而化学吸附于银表面时, 1010 cm^{-1} 峰强大于 1036 cm^{-1} 峰强, 而吡啶以 π 键化学吸附于银表面时, 1036 cm^{-1} 峰强则大于 1010 cm^{-1} 峰强。

因此, 我们的实验现象可以这样解释: 最初吡啶分子以平躺和竖直两种形式吸附于银表面, 且以平躺吸附形式为多数。随光照时间的增加, 银表面上吸附分子增多, 以竖直形式吸附的分子渐渐占了多数。由于化学吸附具有既不易吸附又不易退吸附的特性, 达到平衡较慢, 所以我们在实验中能够观察到 SERS 光谱强度随时间的明显变化。

对于图 4(d) 出现的峰值下降, 我们认为这是由于银表面上吡啶分子吸附量的下降而引起的。如前所述, 吡啶分子吸附形式从平躺到竖直的转变使银表面上吸附量增加, 是使 SERS 峰上升的一个原因。峰值的下降就很可能是在银膜表面上发生的温度效应导致分子吸附量的下降。根据化学吸附理论,

化学吸附本身会放出大量的热 ($40 \sim 4000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[12], 当系统温度上升时会导致吸附量的下降。另外, 我们在实验中观察到对光照时间较长的银膜由于其折射系数为复量, 吸收辐射激光的热能较多, 最后会出现银膜脱落基体的现象。在样品溶液中时间过长也会使银膜脱落, 这些都是使信号下降的因素。

下面我们再讨论一下上述谱图中连续背景的变化情况。在 SERS 光谱中, 总是同时出现连续增强背景。从图 4 中可以看到: 随信号的上升, 连续背景强度也上升。但慢于信号上升速率。当信号强度达到最大值时, 连续背景强度也同时达到最大值; 当信号开始下降, 连续背景也有下降的趋势, 但下降速率大大慢于信号下降速率。在实验中发现, 以岛膜为基的银层产生的连续背景比平板光学玻璃为基的银层产生的连续背景强度大, 在最大值时约为 4 倍。这就表明连续背景的产生确实与吸附分子有关, 银表面有规则的粗糙结构有利于连续背景的增强。

根据以上实验结果, 我们认为连续背景的产生可能包括下面两方面的因素: 一是由吸附分子-金属耦合系统所产生的连续背景。在入射光的激发下, 吸附分子-金属耦合系统中的金属表面电子便跃迁到分子的激发态, 使吸附分子处于具有较高能量的中间虚能态, 随即发出喇曼散射光, 返回到分子基态的振动能级。连续背景的产生便是在上述发射喇曼散射光的过程中金属表面上被激发的电子与金属原子发生多次非弹性碰撞后与金属中空穴发生辐射性复合后产生的; 二是, 根据前面的讨论^[9], 金属表面存在的粗糙结构使入射到其上的光场发生“局域”增强。在场增强的区域中, 吸附分子不仅其喇曼信号获得了增强, 而且如前所述的金属中电子-空穴对的辐射性复合过程也得到了增强, 从而表现出连续背景强度上升。显见, 由于连续背景的产生是与整个吸附分子-金属耦合系统

的能量变化分不开的,因此当金属表面分子吸附量减少时,连续背景强度必然会下降。

(2) 1010 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 散射峰的相对频移

纵观我们所得到的实验谱图,我们发现同一样品,不同时刻记录下来的散射峰峰位稍有不同, 1010 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 峰的间距有微小变化。上述谱图中也能体现这一现象。

M. Fleischmann^[13]等在研究银电极吸附吡啶的 SERS 光谱时也曾注意到散射峰随外加电压的变化而产生微小频移的情况。他们的解释是由于水分子和吡啶分子在电双层上随电位变化而发生重排而导致的。

显然,这种解释不适于我们的实验,因为我们没有使吸附层上的分子发生变化。基于上面两峰相对强度的分析,我们仍可认为是吡啶分子吸附形式的变化而引起两峰相对频移的。竖直吸附形式与平躺吸附形式分子与银表面的相互作用力有着微小差别。平躺吸附分子与银表面的作用力较竖直吸附分子要均匀些,强些。因此平躺吸附形式占优势时的两峰峰位与竖直吸附形式占优势时的峰位就会不同。分析所有实验谱图,我们发现在吸附趋于稳定情况下的两喇曼散射峰频移为 1010 cm^{-1} 、 1037 cm^{-1} ;而在吸附尚未达到稳定时,所得两峰频移波数分布较开,分别为 $1007\sim 1011\text{ cm}^{-1}$ 、 $1036\sim 1038\text{ cm}^{-1}$ 。这就

表明在非稳定情况下两种吸附形式共存于银膜表面,并且发生着由平躺吸附形式到竖直吸附形式的吸附结构上的转变。

本文中制作光栅的工作是在孙青同志的协助下完成的。喇曼谱的测试工作是在上海科技大学物理系王荫庭副教授、李郁、马光老师的支持和帮助下进行的。苏州半导体总厂的陶志昌工程师、黄平师傅为我们拍摄了岛膜结构电镜照片。特致谢意。

参 考 文 献

- [1] R. P. Van Duynes in "Chemical and Biological Applications of Lasers", 5, ed. by G. B. Moor (Academic Press, 1977) Chapter 4.
- [2] H. Wood *et al.*; *Solid State Commun.*, 1980, **35**, 263.
- [3] J. A. Creighton *et al.*; *J. Chem. Soc. Faraday II*, 1979, **75**, 790.
- [4] E. Burstein, C. Y. Chen in "Surface Enhanced Raman Scattering" eds by R. K. Chang, T. E. Furtak (Plenum, New York, 1982).
- [5] J. Gersten *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 3023.
- [6] S. L. McCall *et al.*; *Phys. Lett.*, 1980, **77A**, 381.
- [7] Moskovits; *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 4159.
- [8] Y. Mo *et al.*; *Surf. Sci.*, 1983, **133**, L452.
- [9] 待发表。
- [10] H. Yamada *et al.*; *Surf. Sci.*, 1983, **134**, 71.
- [11] J. E. Demuth *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, 201.
- [12] 天津大学物理化学教研室编;《物理化学》,下册,人民教育出版社, p. 243.
- [13] 同[4], p. 275.

高重复频率及无水冷却钹玻璃激光器

由于钹玻璃导热性差,钹玻璃激光器工作时产生的热量将沉积在钹玻璃棒内,扩散缓慢。因此钹玻璃激光器一般只能在单次或低重复频率脉冲工作,并需用循环水冷却,否则将出现“热炸”,产生永久性破裂。

为提高脉冲重复频率及在无循环水冷却条件下工作,我们用 $\phi 4 \times 60\text{ mm}$ 的磷酸盐钹玻璃棒(钹浓度为 3.5%)进行实验研究,并得到了以下结果:

1. 在有循环水冷却的情况下,脉冲重复频率已达 42 次/s,可承受的光泵输入功率为 300 W,激光

输出为 2.1 W,效率 7%,可长时间运转。根据我们的器件运转情况,估计重复频率还可以提高。

2. 在无循环水冷却时,重复频率为 6 次/min。单个脉冲激光输出能量为 12.7 mJ,效率 3.5%,可长时间运转。

这些结果表明,钹玻璃激光器的重复频率是可以提高的,不用循环水冷却也是行的。这将进一步扩展钹玻璃激光器的应用。

(中国科学院上海光机所 陈泽兴 张梅珍
张军昌 1987年1月21日收稿)