

Au 衬底的制作及 Co(II)TsPc/Au 的表面增强喇曼散射研究*

郑海荣** 陈元 朱恪 张建生 莫育俊

(中国科学院物理所, 北京 100080)

Manufacture of Au-substrate and study of SERS on Co(II)TsPc/Au system

Zheng Hairong, Chen Yuan, Zhu Ke, Zhang Jiansheng, Mo Yujun

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract A new method of manufacturing SERS active Au substrate is described and the SERS effect on Co(II)TsPc/Au interface is studied experimentally for the first time.

Key words SERS, SERS active, roughness, Co(II)TsPc

在表面增强喇曼散射(简称 SERS)活性最突出的三种衬底 Ag、Cu 及 Au 中,Ag 和 Cu 不仅由于增强效果好,更由于衬底制作的成本低廉,方法多样,而在 SERS 研究中被广泛使用。相比之下,尽管 Au 性能稳定,不易氧化,而且在红光激发下具有与 Ag 和 Cu 相媲美的增强效果^[1],但终因成本昂贵,制作方法单一等因素的存在,在很大程度上限制了对 Au 衬底的选用。

以 Ag 和 Cu 为衬底进行 SERS 的理论和应用研究有其优越之处^[1],但考虑到 Au 衬底的化学稳定性远优于 Ag 和 Cu,因此在 Ag 和 Cu 上进行大规模的 SERS 研究的同时,进一步开拓 Au 衬底上的 SERS 研究,对其理论和应用研究的深入和发展都具有重要的意义。为此,本文介绍一种成本低廉、操作过程简便的制作 SERS 活性 Au 衬底的新方法,并用这种方法制作的样品为衬底,对在电化学及痕量分析中重要作用的钛菁钴分子(Co(II)TsPc)的 SERS 效应进行了实验研究。

1 样品制备

实验样品的制备主要是衬底的制作和分子溶液的配制。本文所述实验中,Co(II)TsPc 溶液的配制参见文献[2]。具有 SERS 活性的 Au 衬底的制作方法如下:

首先,将粒度为 50 nm 的聚乙烯粉(或同样粒度的 Al₂O₃ 粉)与去离子蒸馏水(或乙醇与 BEF 胶配成的极稀胶液)按一定比例调配成悬浮液,滴在干净的光滑玻璃基片表面,同时用离

* 国家自然科学基金资助项目; ** 陕西师范大学物理系,西安 710062。

心泵使基片高速旋转(旋转速度及所需时间由悬浮液的浓度大小而定。如对 22 mg 的 Al_2O_3 粉与 30 ml 的乙醇、3 ml 的 BEF 胶配制成的悬浮液,离心泵的转速为 2500 s^{-1} 时,所需时间为 30 s),便可在基片表面均匀覆盖一层粒度为 50 nm 的聚乙烯(或 Al_2O_3)颗粒,从而形成一个粗糙度与所用粉末粒度相当的均匀粗糙基底。

其次,把表面已均匀粗糙的上述基底置于离子溅射器内,给其表面蒸镀 Au 膜。Au 膜厚度由溅射时间的长短来控制。本文实验中,所用溅射器为 JFC-1100 型离子溅射器。当工作室真空为 266 Pa,工作电压为 1000 V,工作电流为 5 mA 时,溅射所需时间为 20 min。

经过以上两个过程,便可获得具有 SERS 活性的 Au 衬底。

2 实验及结果

2.1 样品形貌的检测及测量结果

为了检验上述方法所得样品的均匀性、稳定性及 SERS 活性等各项性能指标,我们对所得样品的表面形貌进行了观测,并用实际测量对其 SERS 增强效果进行了研究。用扫描电镜对样品表面进行扫描观测的结果表明,镀 Au 后的衬底表面仍均匀粗糙,粗糙度约为 100 nm。用电子能谱仪进行探测并与标准厚度的 Au 膜进行比较,结果证明 Au 膜沿已粗糙的基底表面均匀覆盖,厚度约 30 nm。这样,在覆盖 Au 膜厚度只有 30 nm 的情况下,得到了表面粗糙度为 100 nm 的 Au 衬底。

表面形貌的探测结果肯定了样品的表面特征。对其表面 SERS 活性的确认,只有通过对其上发生的 SERS 效应进行测量后才能得出结论。为此,我们以上述样品为吸附衬底,在 0.05 M 吡啶/0.1 M 氯化钾溶液中测量了 Au 表面上吡啶分子的 SERS 效应。所得结果如图 1 所示。测量所用激发光波长为 632.8 nm,投射于样品处功率为 35 mW。将图 1 的结果与同样条件下测得的吡啶分子的标准喇曼谱相比,求得所用 Au 衬底的 SERS 增强因子在 10^5 数量级^[3]。多次检测和反复试验的结果都证明了用上述方法制得的 Au 衬底表面具有良好的均匀性、稳定性和重复性。

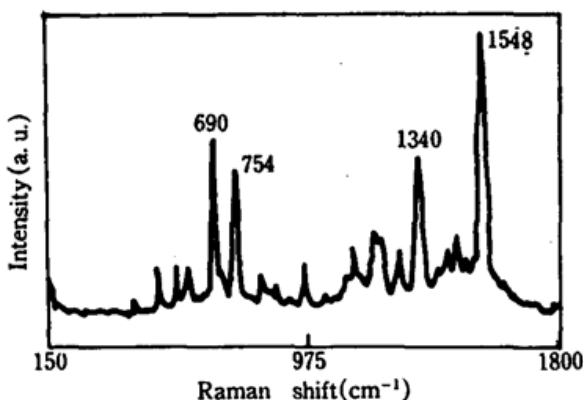


Fig. 1 SERS spectrum of pyridine in 0.05 M pyr. / 0.1 M KCl / Au system ($E_f \sim 10^5$)

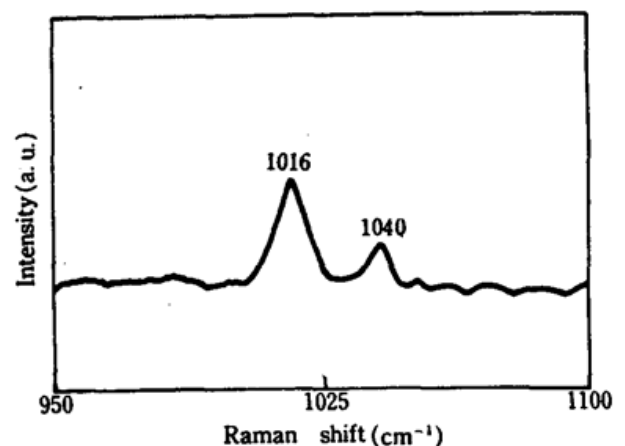


Fig. 2 SERS spectrum of Co(II)TsPc for near monolayer adsorption Au-surface

2.2 Co(II)TsPc/Au 的 SERS 效应

在电化学分析中,Co(II)TsPc 分子的应用远大于其它过渡金属的钛菁化合物。图 2 为在近单层分子吸附的条件下,在 Au 表面上得到的 Co(II)TsPc 分子的 SERS 谱。实验所用激发光源及功率与 2.1 中所用相同。信号接收和处理系统由 Spex-1403 型双光栅单色仪和数字处理设

备(Spex DATAMATE)等构成。外光路为 45°背散射装置。

由于 Co(II)TsPc 分子的共振峰位于 650 nm 处,波长为 632.8 nm 的激发光恰好落在其共振吸收区内。因此,以 632.8 nm 的光激发所得到的谱 2 应是表面增强和喇曼共振两种效应共同作用的结果,即图 2 为表面增强共振喇曼散射谱(简记为 SERRS)。从图 2 所示结果看出,Co(II)TsPc 分子的四个特征峰 690 cm^{-1} , 754 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} 及 1548 cm^{-1} 均显示出良好的增强效果。而这四个特征峰在 Co(II)TsPc 分子的分析检测中有着重要的作用^[4]。

参 考 文 献

- 1 R. K. Chang, T. E. Furtk ed. , Surface Enhanced Raman Scattering, Plenum Press, New York, 1982
- 2 J. H. Weber, D. H. Bush, *Ing. Chem.* , 4, 469(1985)
- 3 Y. Mo(莫育俊) *et al.* , *Surface Science* , 113, L452(1983)
- 4 Z. L. Chen *et al.* , *Proceeding of XIth International Conference on Raman Spectroscopy*, 1990, USA, 254

(收稿日期: 1992 年 3 月 24 日; 收到修改稿日期: 1992 年 6 月 16 日)