

Ag 纳米薄膜的等离激元对 RH6G 分子的荧光增强研究

高俊

常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500

摘要 利用磁控等离子体溅射团簇束流沉积法制备不同覆盖率的 Ag 团簇薄膜, 控制薄膜的组装结构以及与罗丹明 6G(RH6G)分子的间距, 研究薄膜的表面等离激元(SPP)对分子发光增强的作用。结果表明, 当分子与薄膜紧邻时, 将导致其荧光的淬灭, 当分子与薄膜之间有氮化硅介质阻隔层时可有效抑制荧光的淬灭。当在薄膜与分子间生长厚度为 15 nm 左右的介质阻隔层时, 使分子荧光增强约 450%。随着介质阻隔层厚度增加, 荧光增强强度按 e 指数衰减。

关键词 薄膜; Ag 团簇薄膜; 等离激元; 消光谱; 激光-荧光共聚焦拉曼光谱

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.061601

Investigation of Silver Nanoparticle Films in Plasmonics for Use as Fluorescence Enhancement of RH6G Molecules

Gao Jun

College of Physics & Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China

Abstract The silver clusters films of different coverage rates are generated with a magnetron plasma gas aggregation clusters source, the assembling of films and the space with RH6G molecules can be tuned. The effect of surface plasmon polaritons in the films for use as fluorescence enhancement of molecules is investigated. It shows that fluorescence quenching appears when the films contact closely to the molecules, the silicon nitride spacer is thick enough to avoid fluorescence quenching. When silicon nitride thickness is 15 nm, the fluorescence intensity of molecules is enhanced by 450%. Fluorescence intensity decreases exponentially when the thickness of the silicon nitride spacer increases further.

Key word thin films; silver clusters films; plasmon; extinction spectrum; laser fluorescence confocal Raman spectroscopy

OCIS codes 160.4330; 170.5660; 170.6280

1 引言

金属纳米团簇的表面等离激元(SPP)、局域等离激元(LSPs)调控以及近场增强是当前国内外热门的研究领域之一。以 Ag 纳米团簇作为基底研究 SPP 杂化、耦合机制以及表面增强拉曼(SERS)、表面增强荧光(SEF)光谱应用备受关注。在过去的十几年中, 人们围绕 SERS、SEF 研究了多种纳米团簇组装结构。而局域场的杂化以及增强光谱往往需要结构单元之间尽可能地近邻从而获得足够的近场耦合强度, 但是当前的微纳加工手段难以达到所需要的精度。因此, 如何制备具有较小面间距的纳米团簇薄膜是进一步研究局域场耦合机制及光谱增强机制所需解决的问题。本文利用磁控等离子体纳米团簇束流沉积的方法制备出团簇面间距和尺寸可独立调控的 Ag 纳米团簇薄膜, 通过准直束流掠角沉积的方法获得亚微米-微米级别尺寸梯度的带状梯度薄膜^[1], 以此改变团簇之间电磁近场耦合来实现对 Ag 团簇组装薄膜 SPP 共振的调控。在此基础上研究 Ag 团簇薄膜的近场耦合对罗丹明 6G(RH6G)分子发光增强的作用。

金属 SPP 对光发射会产生重要影响^[2]。当 Ag 团簇薄膜靠近分子发光体时, 其表面的近场可有效激励分子发光效率, 在一定条件下可以促使分子发光增强数倍。这在荧光显微学上有重要的潜在应用^[3-5]。由于金属 SPP 的局域性, 利用贵金属纳米团簇来激发局域分子的荧光可实现突破传统光学衍射极限的高空间分辨率^[6]。

收稿日期: 2014-12-23; 收到修改稿日期: 2015-01-19; 网络出版日期: 2015-05-22

基金项目: 江苏省高校科研产业推广计划(JH10-2)

作者简介: 高俊(1964—), 男, 学士, 讲师, 主要从事纳米材料电磁学、光学性质等方面的研究。E-mail: jungao@cstg.cn

2 实 验

2.1 不同覆盖率的 Ag 团簇薄膜、带状梯度薄膜衬底的制备

利用超高真空多功能团簇束流系统(UHV-CBS),采用低能中性团簇束流沉积法制备不同覆盖率的 Ag 团簇薄膜。实验通过磁控等离子体溅射,获得高密度的 Ag 原子气,在液氮冷却的冷凝腔中,原子气在缓冲气体中膨胀并冷却,导致形核的发生并生长成为团簇。团簇的生长基本完成于冷凝腔,通过差分系统进入高真空腔后终止生长。为了精确获得团簇覆盖率与所组装成薄膜的表面等离子激元共振之间的关系,需要对束流进行非常仔细地调节以获得高度稳定的 Ag 团簇束流。经过优化参数,选择溅射气体和缓冲气体流量分别为 55 ml/min 和 90 ml/min,溅射功率为 50 W 进行稳定沉积。实验中只需要控制沉积时间就能调控衬底表面的纳米团簇覆盖率。高真空沉积室中,样品座可大幅度垂直直线运动并且可以 360° 自由旋转,通过步进旋转样品座,在阴影区内沉积制备 Ag 团簇带状梯度薄膜。图 1 所示是梯度沉积方案的示意图。

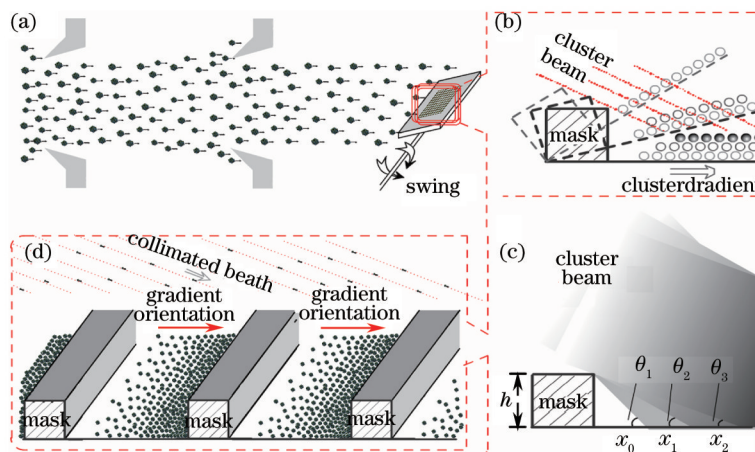


图 1 旋转式阴影沉积示意图。(a) 准直束流系统; (b),(c) 通过旋转衬底形成的阴影; (d) 形成周期性梯度示意图

Fig.1 Schematic diagrams of deposition through shadow on the swinging. (a) A collimated cluster beam; (b),(c) formation through shadow on the swinging substrate; (d) formation of periodic gradient

2.2 带状梯度 Ag 团簇薄膜吸附 RH6G 分子

RH6G 分子具有很好的荧光和拉曼活性,因而选择该分子进行实验。实验利用分子直接吸附于制备好的团簇带状梯度薄膜表面进行,具体方法是首先制备带状梯度 Ag 团簇薄膜,并把薄膜浸没于 10^{-3} mol/L 的 RH6G 甲醇溶液中,然后垂直取出。

2.3 Ag 纳米团簇带状梯度薄膜表面可控生长氮化硅介质层

利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在 Ag 团簇带状梯度薄膜表面可控生长氮化硅介质层,通过控制生长时间来控制介质层的厚度从而研究等离子激元对分子荧光的增强效果。具体方法是在方华膜修饰的石英表面沉积制备 Ag 纳米团簇带状梯度薄膜,为了对比 Ag 纳米团簇薄膜对 RH6G 发光增强的影响,沉积以后利用微小尖端轻划薄膜从而剥除部分 Ag 薄膜,使薄膜上分为有 Ag 纳米团簇和没有团簇两个区域,如图 8(a)所示。然后在整个薄膜上化学气相沉积不同厚度的氮化硅介质层。再将 100 μ M 的 RH6G 溶液通过浸没法在薄膜表面均匀涂覆。

对于所沉积团簇薄膜的形貌采用透射电子显微镜(TEM)进行表征。用于 TEM 测量的样品采用表面涂覆方华膜和无定形碳膜为衬底的铜网。对制备好的团簇尺寸在数纳米到二三十纳米的薄膜进行在线紫外-可见消光光谱测量。带状梯度团簇薄膜进行激光-荧光共聚焦拉曼光谱测量。

3 实验结果与分析

3.1 Ag 团簇薄膜的形貌与光谱表征

为了研究衬底载膜对 Ag 团簇薄膜 SPP 共振响应的影响,采用两种常用的衬底载膜-方华膜和无定形碳膜分别沉积不同时间的 Ag 团簇。图 2 是团簇沉积在方华膜和无定形碳膜上的形貌。由图 2 第一行可见,由于方华膜对沉积团簇有较强的作用(成键或范德瓦尔斯力等),团簇趋向于形成紧密排列的均一密集结构。图 2 第

一行中对应的插图是对沉积的团簇薄膜中的Ag团簇进行粒径分布的统计。结果表明,随着沉积时间的增加,团簇薄膜中颗粒尺寸有微小的增加。由于SPP在一定间距内会产生强烈耦合,所以这种密集的Ag团簇提供了大量的耦合LSPs,因而此时的团簇薄膜更倾向于反映Ag纳米团簇的集体SPP共振响应。由图2第二行可见,沉积于无定形碳膜上的Ag团簇尺寸发生明显的变化,并且当团簇尺寸变大时还出现结构非规则的团簇。随着团簇沉积量的增加,尺寸分布也出现变化,团簇尺寸向大尺寸和小尺寸两个极端方向分化。

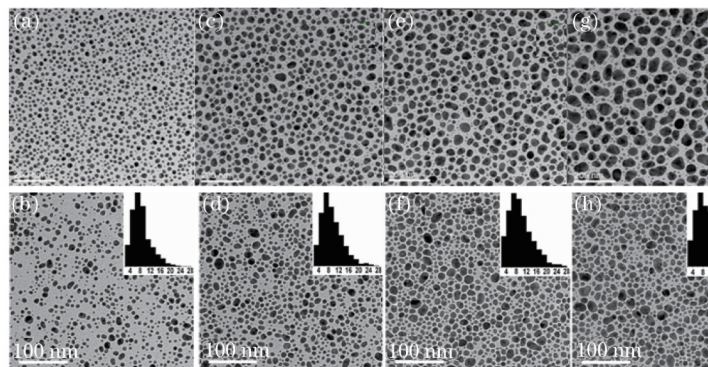


图2 沉积不同时间的Ag团簇在无定形碳膜(a、c、e、g)和方华膜(b、d、f、h)上的TEM形貌

Fig.2 TEM images of silver clusters on the amorphous carbon film (a、c、e、g) and the formvar film (b、d、f、h) with different deposition time

消光光谱可以明显地表征其SPP共振现象。光谱中吸收峰的位置和宽度都表征了SPP共振的性质^[7],图3是在方华膜上不同沉积时间的团簇薄膜的原位消光曲线。由图3可见,团簇薄膜的SPP共振峰随着沉积量的增加发生了连续的红移,从396 nm移到576 nm,约180 nm的红移。并且随着沉积量的增加,Ag薄膜的SPP共振峰呈现一定的展宽。图4是沉积于无定形碳膜上的不同沉积时间的Ag团簇薄膜的原位消光曲线,由图4可见,团簇薄膜的SPP共振峰位稍有红移,从360 nm变化到375 nm,约15 nm的红移。通常认为这部分红移来源于电磁相位延迟效应^[8],与薄膜中团簇的粒径密切相关。

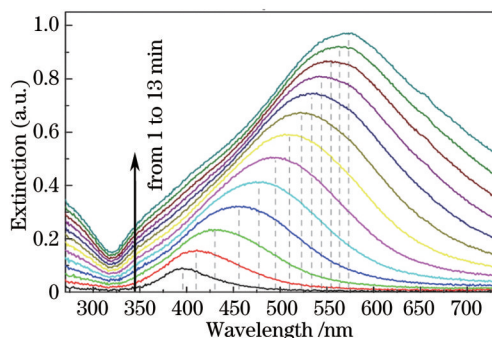


图3 沉积在方华膜上Ag团簇薄膜的原位消光光谱

Fig.3 Extinction cross sections acquired *in situ* from the silver clusters films deposited on formvar film

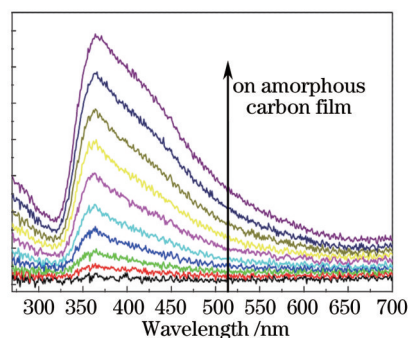


图4 沉积在无定形碳膜上Ag团簇薄膜的原位消光光谱

Fig.4 Extinction cross sections acquired *in situ* from the silver clusters deposited on amorphous carbon film

对比方华膜和碳膜两种衬底,可以排除方华膜上团簇尺寸的微小改变对SPP共振峰位的影响。对比两种衬底上团簇形状的改变,也基本可以排除几何构型改变的影响(团簇薄膜中并没有出现高长径比的颗粒)。所以,在方华膜上的Ag团簇薄膜产生的巨大SPP共振红移是团簇之间近场耦合的结果,是团簇薄膜的特性。比较方华膜和碳膜两种衬底所产生的SPP共振现象,可以看出利用方华膜衬底来进行实验SPP共振现象更明显,所以只用方华膜来进行实验。

随着沉积量的增加,新沉积的团簇可能钉扎在原团簇之间的空隙中也可能通过表面徙动引发团簇之间的碰撞颈接融合。对于方华膜来说,Ag团簇在其表面较难徙动,因而沉积量的增加更大地提高了薄膜中的团簇数密度。随着数密度增加,薄膜中近邻的团簇数量也相应地增加,因而增大了团簇之间的近场耦合。图5(a)给出图4中对应峰位与沉积量(以沉积时间计)之间的关系。由图5(a)可见,SPP共振峰随着沉积量的增加而迅速红移,在沉积4 min以后其红移的速度变得迟缓。光谱的这个性质对应着薄膜中Ag团簇的组织

形态,在很低覆盖度时,团簇孤立分散到方华膜的表面,SPP共振消光曲线中更大成分是孤立团簇的共振吸收,随着沉积量的增加,新沉积的Ag团簇填充在方华膜上的团簇间隙从而产生大量的近场耦合,因此SPP共振消光谱产生显著红移;随着沉积量的进一步增加,团簇数密度进一步加大,意味着团簇的间距进一步缩小,共振峰随着耦合强度进一步红移,但相对变得迟缓。当然,这里所做的分析必须是建立在稳定沉积的基础上。为检验沉积率的稳定程度,通过对Ag光学透射窗口322 nm处的消光值(反射损耗)对沉积量作曲线,如图5(b)所示。由图5(b)可见,消光值随沉积量成线性变化。对于此波长,由于处于Ag的透射窗口,因而对入射光的损耗与SPP消光无关,只与介质反射、散射相关。对于单层团簇薄膜,反射和散射与团簇的数密度成线性关系,因而图5(b)所测得的线性曲线进一步证明了束流的稳定性,也辅证了图5(a)中SPP共振红移是团簇薄膜自身的特性。

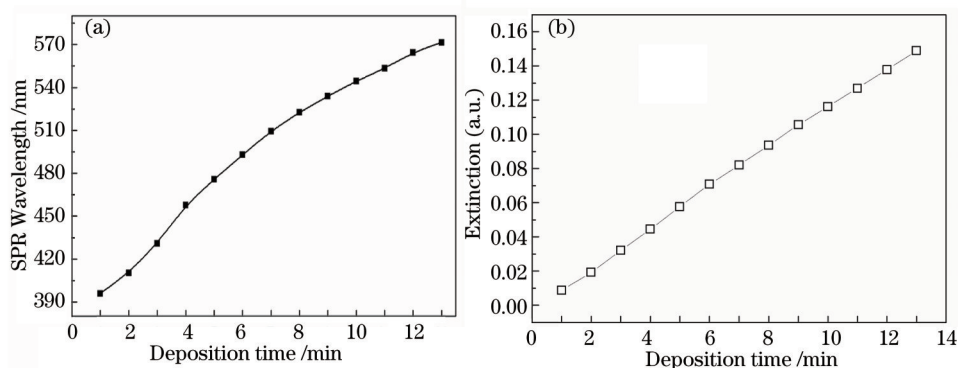


图5 (a) 团簇薄膜等离激元共振峰和沉积时间之间的对应关系; (b) 消光谱中322 nm透射窗口处消光值与沉积量的对应关系
Fig.5 (a) Evolution of the surface plasmon resonance peak wavelength as a function of deposition time; (b) Extinction coefficients measured at the transmission window of clusters films near the wavelength of 322 nm showing a linear dependence on the deposition time

3.2 带状梯度Ag团簇薄膜

图6是以步进方式旋转衬底获得的沉积在方华膜上的带状梯度Ag团簇薄膜及对应的消光谱。通过精确控制旋转角度的步距可以控制薄膜中带状的数目以及每个带状的跨度。每个带中团簇组装的区别可以是团簇数密度的差异也可以是团簇尺寸的等级差异。

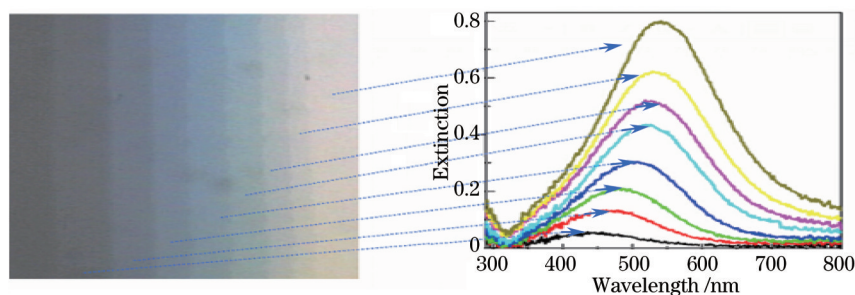


图6 以步进方式转动获得的带状梯度薄膜及对应的消光谱

Fig.6 Gradient films of strip shape is obtained with rotary stepping mode and the corresponding extinction spectra

带状梯度薄膜中不同条带具有不同的反射率从而呈现出阶梯分布。如图7所示,分别监测RH6G分子的荧光峰和拉曼峰,拉曼和荧光强度在空间呈现截然相反分布,在拉曼信号增强的区域荧光呈现显著的减弱,在沉积量最大的条带中减弱也最大。由此可知,团簇薄膜结构导致分子发生强烈的荧光淬灭和激子-激子淬灭^[9],并且其淬灭的程度与SPP局域场的强度相关。对于拉曼散射过程,分子应该尽量贴紧团簇薄膜从而获得最大的电磁增强;而对于荧光过程,一方面应该尽量靠近团簇薄膜从而获得尽可能大的局域电磁场增强并因而获得更快的激子辐射速率,另一方面分子又需要远离薄膜以避免非辐射能量复合——荧光淬灭。这种差异导致SPP增强荧光的过程更为复杂。

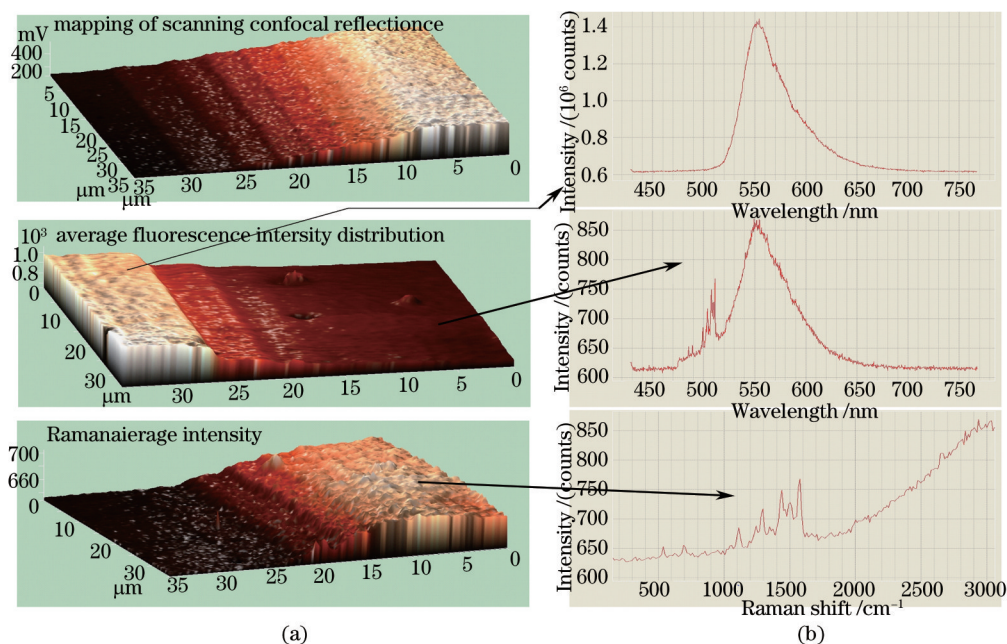


图7 带状梯度薄膜对RH6G分子发光的作用。(a)薄膜的激光共聚焦反射图、平均荧光强度分布和拉曼平均强度分布图；(b)强度分布图中的光谱曲线

Fig.7 Effect of gradient films for used as fluorescence increase of RH6G molecules. (a) (Mapping of laser scanning confocal reflectance) the average fluorescence intensity distribution and mapping of Raman average intensity; (b) corresponding spectral curves of intensity

3.3 Ag团簇薄膜表面可控生长氮化硅介质层

图8(b)和(c)分别是利用473 nm波长激光器获得的团簇薄膜的共聚焦激光反射成像和发光强度成像。由图可见,得益于团簇薄膜的SPP特性,在沉积团簇的区域其反射、散射强度有明显增加。而对于RH6G分子的荧光,在有Ag团簇区域和无团簇的区域其发光峰位、峰形基本吻合,强度则有显著差异。通过扣除电耦合器件探测器的暗噪声,从强度成像图中得出图中直线区域的荧光强度分布曲线,由图可见,划除Ag团簇薄膜的区域荧光强度约为55,而有Ag团簇薄膜的区域荧光强度约为245,SPP使RH6G分子发光增强约450%。

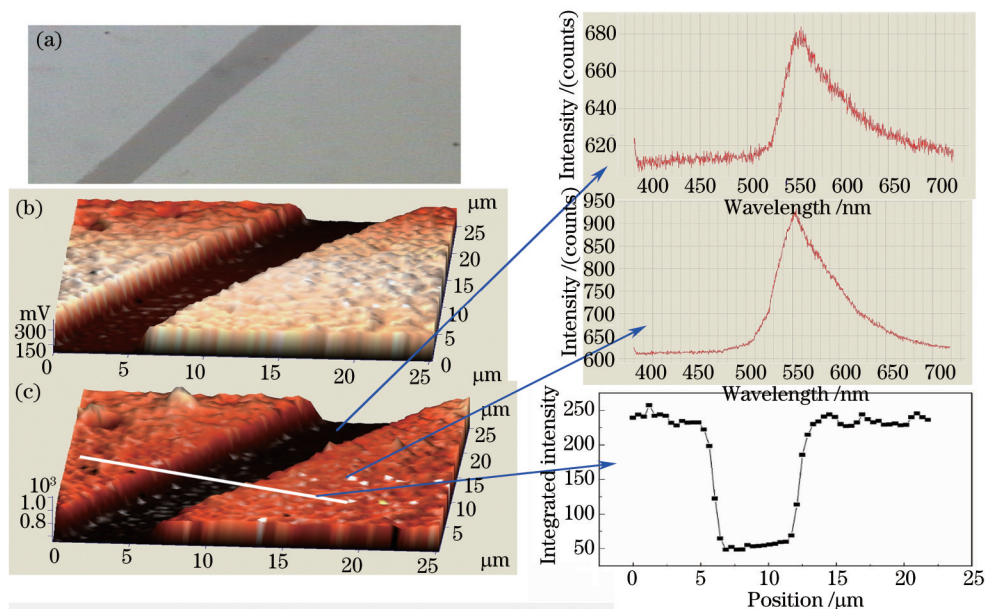


图8 (a) Ag团簇薄膜的光学显微图(暗色线条区域为划除Ag薄膜的区域); (b) 473 nm激光共聚焦反射强度图; (c) RH6G分子荧光强度分布图; (d) 相应位置的光谱曲线和强度分布曲线

Fig.8 (a) Microscopic image of films (the dark line area is deleted silver films); (b) mapping of laser scanning confocal reflectance from 473 nm; (c) image in fluorescence increase of RH6G molecules; (d) spectrum curve and the intensity distribution curve

由于薄膜的表面为相同厚度的氮化硅介质,因而RH6G分子可以均匀地分布于表面,这从荧光成像的均匀度上也可以看出,因此可以说荧光强度的增强完全源于团簇薄膜SPP局域电磁场增强的贡献。另外,为了考察介质层厚度的影响,通过掩模在同一薄膜上划区域分别生长了4种厚度的氮化硅介质层,同样均匀涂覆RH6G分子,图9为介质层厚度与荧光强度的对应关系。由图可见,随着氮化硅厚度的增加荧光强度减弱,其趋势呈指数形式。对实验数据进行e指数拟合可得介质层厚度与荧光强度的关系近似为 $I = Ae^{-x/21.8} + B$ 。

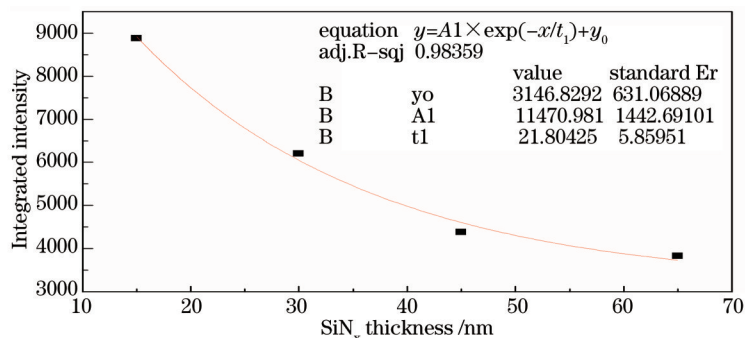


图9 Ag团簇薄膜上氮化硅介质层厚度与荧光强度的关系。黑点为实验数据,曲线为指数拟合曲线

Fig.9 Relationship between the thick of silicon nitride spacer in films and the fluorescence. Black point is the experimental data, curve is fitted exponentially

4 结 论

利用制成的Ag团簇带状梯度薄膜吸附RH6G分子来测量Ag团簇的SPP对分子的发光强度的影响,发现发光淬灭程度与团簇数密度(沉积量)成正比,即分子发光淬灭程度与SPP强度成正比。通过等离子体增强化学气相沉积法在Ag团簇薄膜上定量生长不同厚度氮化硅介质层,研究了Ag团簇与荧光分子的间距对荧光增强和淬灭的影响。结果表明,15 nm左右厚氮化硅介质足以有效抑制荧光淬灭,并可使分子发光增强450%,并且随着介质层厚度的增加,发光增强呈指数衰减 $I = Ae^{-x/21.8} + B$ 。

参 考 文 献

- Han M, Xu C H, Zhu D, *et al.*. Controllable synthesis of two-dimensional metal nanoparticle arrays with oriented size and number density gradients[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(19): 2979.
- Pelton M, Aizpurua J, Bryant G, *et al.*. Metal-nanoparticle plasmonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2008, 2(3): 136-159.
- Lakowicz J R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications[J]. *Anal Biochem*, 2001, 298(1): 1-24.
- Lakowicz J R. Radiative decay engineering 3. Surface plasmon-coupled directional emission[J]. *Anal Biochem*, 2004, 324(2): 153-169.
- Lakowicz J R. Radiative decay engineering 5: Metal-enhanced fluorescence and plasmon emission[J]. *Anal Biochem*, 2005, 337(2): 171-194.
- Frey H G, Witt S, Felderer K, *et al.*. High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93 (20) : 200801.
- Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.*. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *Chem B*, 2003, 107(3): 668.
- Huh C, Lee K S, Kang E J, *et al.*. Improved light-output and electrical performance of InGaN-based, light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface[J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(11): 9383-9385.

栏目编辑: 张浩佳