

化学淀积银膜上的吡啶表面增强喇曼 散射效应——银膜结构的影响

曹志奇 凌德洪 冷永章
(苏州大学物理系)

提 要

本文考察了由化学淀积法制得的不同厚度银膜上吸附的吡啶产生的 SERS 效应。结果表明金属银膜的几何结构对增强效应产生极大影响,且增强效应不仅取决于银颗粒的大小,而且还与它们的间隔有关。我们借用了 Wirgin 提出的波导共振理论对实验现象作了定性解释,计算结果与实验结果基本相符。
关键词: 表面喇曼散射,表面粗糙度。

一、引 言

表面增强喇曼散射(英文简称 SERS)是目前光散射研究领域比较活跃的一个分支。人们以极大兴趣探讨它的产生的机理。

Mo^[1] 等对银镜表面的粗糙度对吡啶 SERS 效应的影响作了较为详细的分析,他们在实验中的银膜样品厚度选择在几百 Å 到 1500 Å 之间,不同的表面粗糙度是通过不同退火温度而得到的。

本文通过在 K₂ 光学玻璃上淀积不同厚度的银膜以改变银膜结构,实验结果进一步说明了粗糙银膜对 SERS 效应的影响。

二、实 验

实验仪器为 1403 型喇曼光谱仪,选用 Ar⁺ 激光器的 5145 Å 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,滤去激光中的等离子谱线。扫描单色仪为三单色仪,由 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。

实验样品为 0.05 M 吡啶 + 0.1 M 氯化钾混合溶液。采用化学淀积法在 K₂ 光学平板玻璃上制的银膜。银膜厚度由淀积时滴入的银离子量决定。银膜镀膜即用去离子水冲净,晾干,然后放入样品池进行实验。室温保持为 20°C。

由 DX-3 A 型电子显微镜拍摄银膜表面形貌照片,并测量银膜厚度。

三、实验结果

图1为吡啶吸附于银膜表面的SERS谱图。其中 204 cm^{-1} 、 238 cm^{-1} 、 1010 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 、 1215 cm^{-1} 、 1594 cm^{-1} 处的散射峰分别为Ag—N键振动、Ag—Cl键振动、吡啶全对称“呼吸”振动、吡啶三角形环“呼吸”振动、吡啶O—H面内变形振动和吡啶环伸缩振动所引起。在其它实验条件不变的情况下,我们以 1010 cm^{-1} 处的散射峰为例,观察其峰强随银膜厚度的变化。实验结果如图2所示。

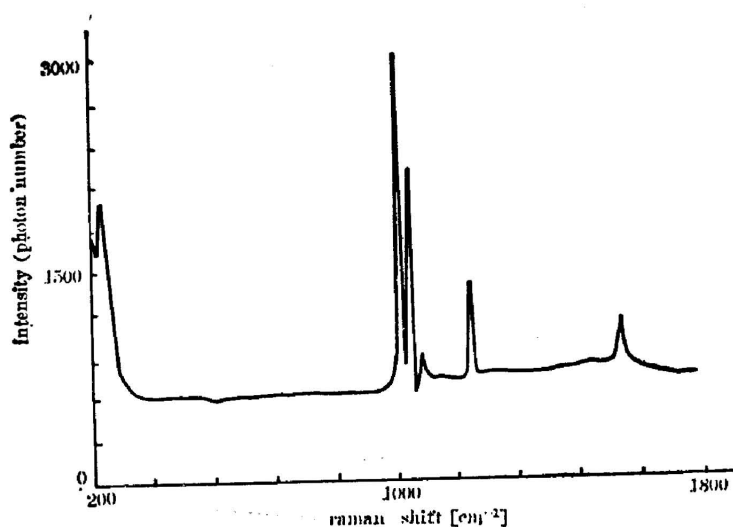


Fig. 1 A SERS spectrum of pyridine adsorbed on a silver film

从图2中可见,当银膜厚度大于 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 时,增强信号便逐渐减小,膜厚大于 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 时,信号强度减小趋势缓慢。当膜厚小于 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 时,信号强度上升很快。在实验中我们发现当膜厚小到一定值时,增强信号便会急剧减小。因此对应于SERS效应,存在着最佳银膜厚度。由于小于 2000 \AA 的膜厚没有能够精确测定,最佳厚度估计为 $1000\sim 2000\text{ \AA}$ 之间。

我们同时用电镜对不同厚度的银膜样品作形貌观察,所摄照片如图3、4所示。其中,图3是通过扫描电镜观察到的银膜表面形貌,图4是通过透射电镜观察到的银膜结构情况。

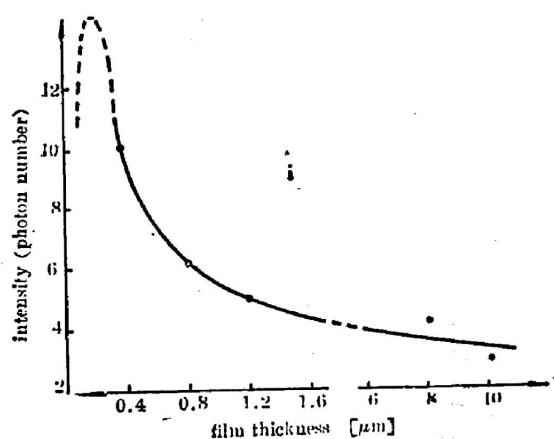


Fig. 2 Intensity of 1010 cm^{-1} mode vs. silver film thickness

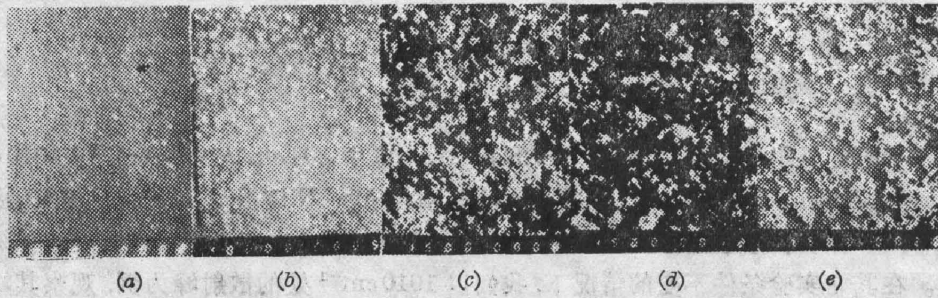


Fig. 3 SEM photographs of silver films with different thickness

(a) No. 2: thickness $\approx 0.3 \mu\text{m}$; (b) No. 5: thickness $\approx 0.4 \mu\text{m}$; (c) No. 8: thickness $\approx 1.0 \mu\text{m}$;
(d) No. 12: thickness $\approx 3.0 \mu\text{m}$; (e) No. 20: thickness $\approx 10 \mu\text{m}$

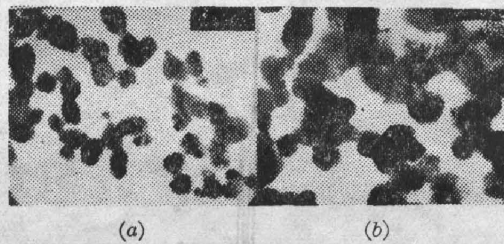


Fig. 4 TEM photographs of silver films with different thickness

(a) No. 8: thickness $\approx 1.0 \mu\text{m}$; (b) No. 25: thickness $\approx 12 \mu\text{m}$

四、讨 论

从电镜照片中可以看到,膜厚的变化的确伴随了银膜表面结构的变化。图3中随着银膜的由薄到厚,表面凸起的银颗粒则由小变大,由疏变密。图4则反映了银膜的内层结构。在膜较薄时,膜内层银颗粒分散较小($< 500 \text{ \AA}$);在膜较厚时,内层颗粒则互相联结起来,颗粒较大($> 1000 \text{ \AA}$)。图3、图4相结合便反映了整个银膜的结构。

根据所得的实验结果,完全可以认为增强效应与银膜厚度的关系实质上就是与银膜结构的关系。只有在适当的膜厚情况下,银膜表面上形成了适当大小和分布的银颗粒,便能得到显著的增强效应。在化学淀积银膜的情况下,膜厚为前面提及的最佳膜厚($1000 \sim 2000 \text{ \AA}$)时,增强效应为最强。这就进一步证实了表面增强效应对金属表面结构的依赖性。

SERS效应与金属膜厚的关系在文献中的报道极少,且在仅有的几篇文献中都没有对这一现象作较深入仔细的分析。例如, Hayashi^[2]等测定了不同厚度的银膜蒸镀在玻璃平面上然后再复盖一层固定厚度的CuPc(即Copper phthalocyanine)后所产生的SERS谱,得出无论复盖层CuPc的厚度为多少,最大增强效应总出现在膜厚为 50 \AA 附近的结论。他们认为在此厚度,银膜已形成岛状结构。又如, Ritchie和Chen^[3]在考察若丹明6G单分子层的SERS效应时,在若丹明6G上又蒸镀了一层银膜,通过观察 1650 cm^{-1} 处的喇曼峰强,他们得出银膜厚度约为 40 \AA 时,喇曼信号强度最大。我们上述实验中得出的最佳厚度比文献中的结果大约两个数量级。这个差异可能是由于银膜样品制备的方法不同而导致的。这是因为化学淀积银膜与真空蒸镀银膜在结晶的结构上、物理性质上都不同。对

于真空镀银,当膜厚约为 150 \AA 时,银颗粒便开始由原来分立状相互连结^[3],它对应于产生明显 SERS 效的膜厚范围为 $20 \text{ \AA} \sim 150 \text{ \AA}$ 之间。从图 3 中,我们看到化学沉积银膜厚度约为 $1.0 \mu\text{m}$ 时,原来分立的银颗粒便开始连结起来,此时的 SERS 信号强度降得较低。化学沉积法制得的银膜表面颗粒比真空蒸镀制的银膜的表面颗粒粗大得多,前者在最佳膜厚情况下得到的增强信号强度比后者低约一个数量级。综上所述,我们可以认为,显著的 SERS 信号的获得不仅取决于银膜表面颗粒的大小,而且还取决于两颗粒间的距离,即由银颗粒的分布决定。

五、理论解释

SERS 效应的起因很多,大致可分为物理作用和化学作用两大类,分别是金属的表面结构和吸附分子与金属的相互作用所导致。在本文的实验中我们仅对物理方面的因素作了讨论。

SERS 理论的多种模型中,对银层表面颗粒所产生影响的理论解释还不完善。Wirgin^[4] 基于在不同退火温度 ($18 \sim 129 \text{ K}$) 下,由于银膜表面粗糙结构的变化,吸附在其上的吡啶分子产生的 SERS 信号强弱随之明显变化的实验事实,把金属表面的粗糙结构简化成矩形光栅结构,并采用波导共振理论对 SERS 效应予以解释。在我们的实验中,如前所述,观察到了银膜表面粗糙度随膜厚而不同,由此也导致了 SERS 信号强弱变化的实验现象。另外通过电镜观察可知,银表面颗粒尺寸满足文献 [4] 中提出的条件。因此本文可以借用这个理论模型进行估算,从而对实验现象作粗略定性的说明。

由文献 [4] 经数值计算,可以得到沟槽中的光场理论增强与沟槽深度的关系曲线如图 5 所示。其中 e 、 d 、 h 分别表示光栅沟槽宽度、光栅常数及沟槽深度。

从图 5 可以得出两个结论: 1. 增强效应的强弱依赖于 e 、 d 的取值,且并不随之单调变化。2. 对应于最大场增强的沟槽深度随 e 、 d 值的增大而增大。第一个结论与我们实验中得出的增强效应取决于银颗粒的大小、间距相符。根据图 4,可将本文中的银膜厚度取为玻

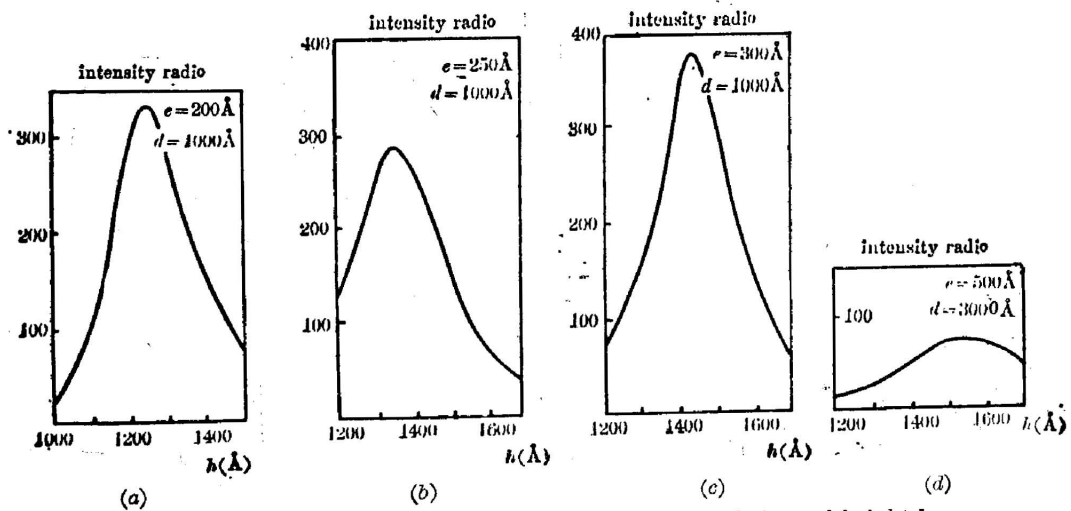


Fig. 5 Computed field enhancement as a function of channel height h

片表面银颗粒的平均高度,且正比于银颗粒的大小。因此它是与上述近似模型中的槽深 h 相对应的。这样,第二个结论也是与实验中得出的化学淀积银膜的最佳厚度大于真空镀膜的最佳厚度的结果一致的。

下面我们对图 4 中的两种银膜结构产生的场增强作理论估算。通过电镜测量,8 μ 银膜的两岛间沟槽估计为 $e \approx 300 \text{ \AA}$, 两岛间距估计为 $d \approx 1000 \text{ \AA}$, 计算曲线如图 5(c)。同样,25 μ 银膜的 $e \approx 500 \text{ \AA}$, $d \approx 3000 \text{ \AA}$, 计算曲线如图 5(d)。两曲线相比可知 8 μ 银膜的理论场增强比 25 μ 银膜理论场增强大约三倍,这与前面的测量结果(图 2),即两强度相差两倍,是基本相符的。

如前所述,SERS 效应是多种效应的集合,在此我们仅讨论了其中的一个基本因素——银膜结构的影响。如果在此基础上进一步考虑银颗粒随机性,以及其它各因素的影响,就能较全面地说明众多的实验现象。

本文的实验工作是在上海科学技术大学完成的。在此,我们向热情给予帮助的物理系王荫庭副教授,李郁、马光同志以及化学系电镜室的同志们表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Y. Mo *et al.*; *Surf. Sci.*, 1983, **133**, No. 1 (Oct), L452~L458.
- [2] S. Hayashi *et al.*; *Surf. Sci.*, 1984, **137**, No. 2/3 (Feb), 442~462.
- [3] R. K. Chang & E. Furtak; *«Surface Enhanced Raman Scattering»*, (Plenum, New York, 1982), 361~378.
- [4] A. Wirgin *et al.*; *Opt. Commun.*, 1984, **48**, No. 6, 416~420.

Studies of SERS effect of pyridine—The influence of silver film thickness

CAO ZHIQI, LENG YONGZANG AND LING DEHONG

(Suzhou University)

(Received 11 May 1986; revised 25 August 1986)

Abstract

In this paper, the SERS effect of pyridine on silver films with different thickness prepared by chemical deposition is studied. The experimental results show that geometry of metal surface plays an important role in SERS. The enhancement depends on not only the size and the separation of particles of silver surface, but also the ratio of the two. Finally, the waveguide resonance theory is used to explain the experimental phenomena. Our experimental results are in agreement with the zeroth order approximation calculation.

Key Words: surface Raman scattering; surface roughness.