

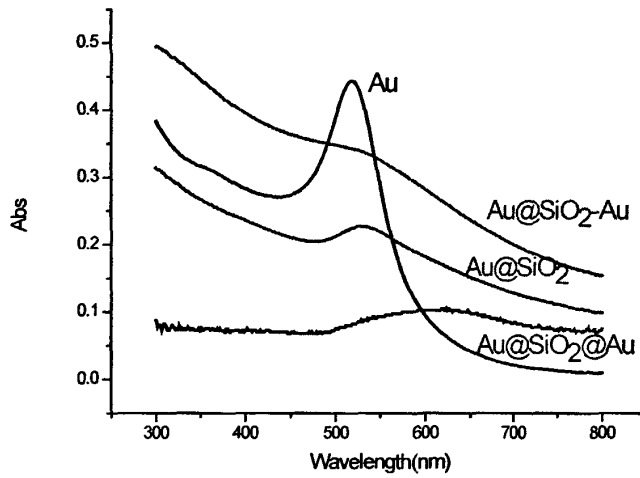


图 3-20 Au@SiO₂@Au 三层结构不同生长阶段的 UV-vis 光谱图

图 3-21 为 15nmAuNPs 通过两步法形成 Au@SiO₂ 后, 吸附小 Au(图 a、b) 及形成 Au@SiO₂@Au 三层结构的 TEM 表征结果, 图 d、e 和 c、f 分别为不同 Au@SiO₂ 和 K-Au 比例得到的结果, d、e 中被吸附的小 Au 颗粒长大, 同时可以清楚的看到 SiO₂ 层中的 Au 核。加大 K-Au 溶液的量, 就得到图 c、f 的结果, 金壳层完全包裹了 Au@SiO₂ 结构, 这时因为 Au 在 TEM 下透光性不强, 所以无法观察到内部的 Au 核结构。图 3-22 为 50nm AuNPs 通过两步法形成 Au@SiO₂ 后吸附小 Au(图 a、b) 及形成 Au@SiO₂@Au 三层结构的 TEM 表征结果, 除了所使用 Au 核的大小不同, 其它结果同图 3-21 一致。

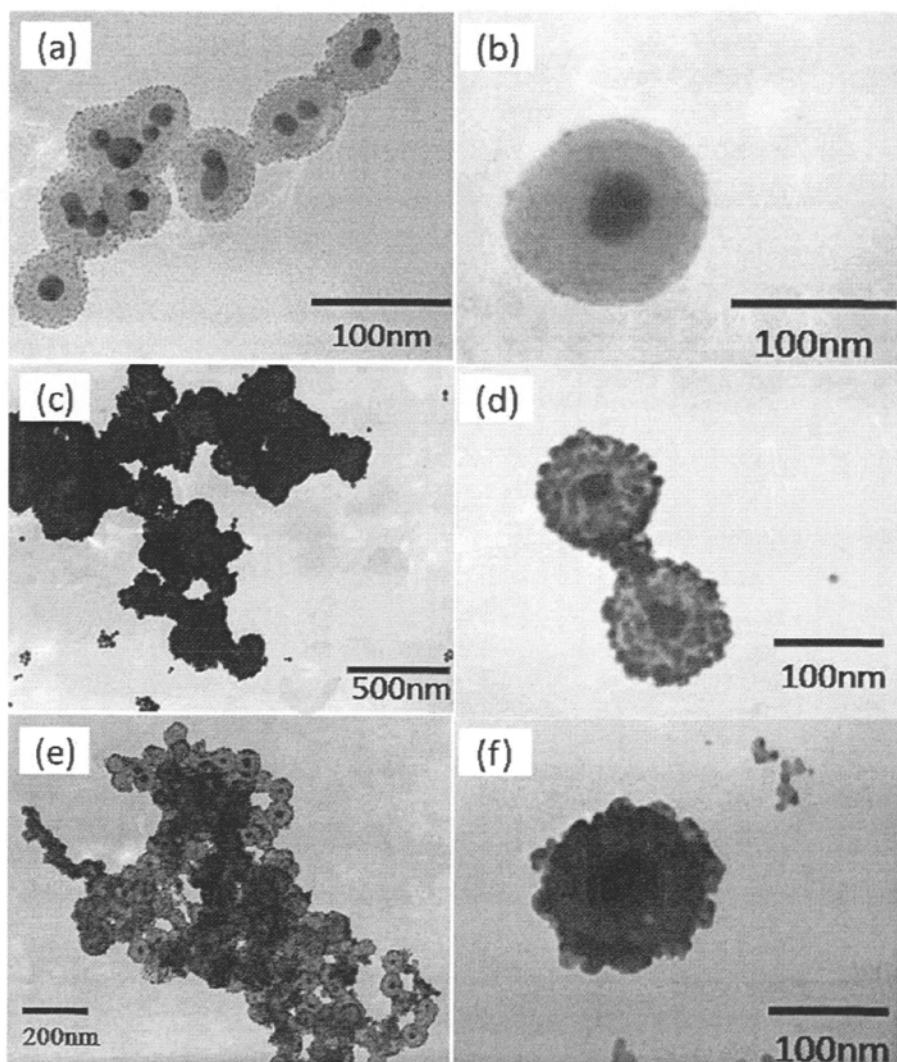


图 3-21 15nmAuNPs 通过两步法形成 Au@SiO_2 后吸附小 Au 及形成 $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$ 三层结构的 TEM 表征结果

3.3.3 结论

通过先将 SiO_2 纳米粒子进行硅烷化修饰，然后吸附小金纳米粒子，再加入用碳酸钾处理过的氯金酸溶液和还原剂，使吸附在表面的小金纳米粒子长大，直至形成金壳层的方法，可以得到 $\text{SiO}_2\text{@Au}$ 结构。我们通过实验证明了硅烷化及加热回流步骤的必要性，比较并选择了较合适的硅烷化试剂 APTES；优选了合成小金纳米粒子采取 THPC 还原法，还原剂采用甲醛。将这些优选的条件，用于上一节中合成的 Au@SiO_2 核壳复合粒子，就可以得到 $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$ 三层核壳

结构, 并且可以通过调节 Au@SiO_2 和 K-Au 溶液的用量, 来改变外层金的覆盖度及壳层厚度。预计通过循环利用以上方法, 可以形成多层结构, 并且这种方法每一层的 Au 和 SiO_2 的厚度可以通过较简单的方法来分别控制, 以适应不同的应用需要。

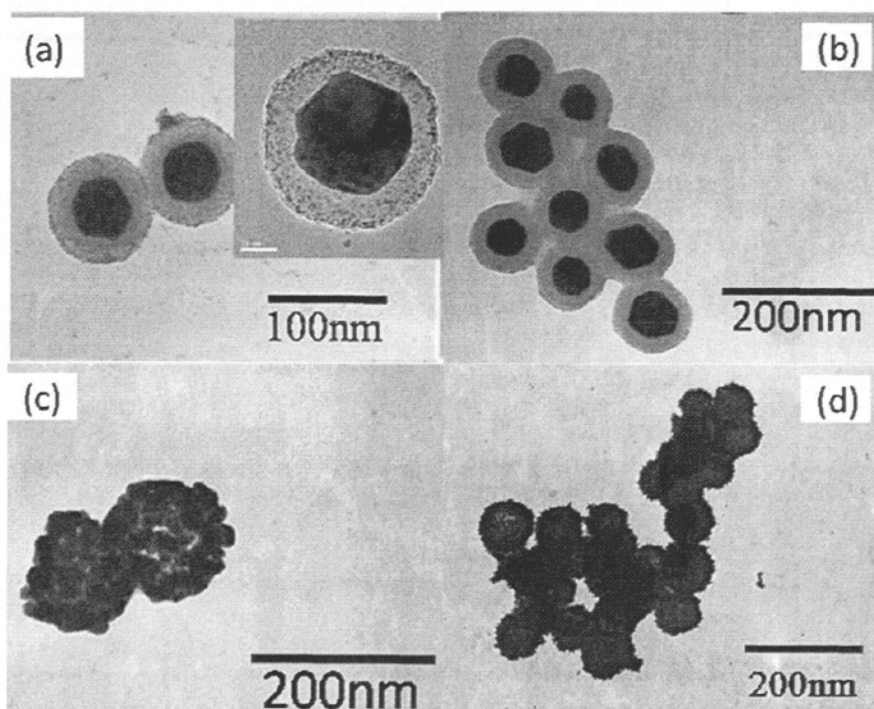


图 3-22 50nmAuNPs 通过两步法形成 Au@SiO_2 后吸附小 Au 及形成 $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$ 三层结构的 TEM 表征结果(a 中插入为其对应的 HRTEM 照片, 标尺为 20nm)

第四章 Au@SiO₂@Au 纳米粒子的表面增强拉曼散射表征

4.1 引言

人们将能够产生表面增强拉曼散射的基底，叫做 SERS 活性基底 (SERS-active substrates)。表面增强拉曼散射的产生及效果受基底材料的性质、结构及表面形貌的影响，在表面增强拉曼散射的研究中，一般分为基底材料和吸附分析两部分。一般情况下，SERS 只发生在特定的金属表面，并且对金属有一定要求，如粗糙化、尺度，并且 SERS 的机理研究与基底结构密切相关。随着表面增强拉曼散射(SERS)技术的发展，如何通过简单的方法得到方便、耐用、重复性好且价格低廉的 SERS 活性基底已经成为重要研究课题，引起越来越多的兴趣。纳米材料制备的发展，更为 SERS 提供了形状丰富、可控性强的各种衬底。目前制备 SERS 基底的常用制备方法可分为以下几种：

1. 电化学活化法

电化学活化法是使金属基体表面粗糙化的一种常用方法，它是通过电极电位的改变，经历反复的氧化还原反应 (Oxidation-reduction cycles, 简称 ORC) 使得电极粗糙化，以达到电极的活化。每一个 ORC 循环由两个过程组成，即首先将电极表面的金属氧化，形成氧化膜，然后将氧化膜还原成金属沉积在电极表面，这样通过多次氧化还原达到电极粗糙化的目的。Fleischmann 就是在通过电化学活化法对银电极进行粗糙化处理时，观察到了电化学反应过程中银电极上吸附吡啶的 SERS 现象^[2]。电化学活化过程中有许多因素对 SERS 有很大影响，如电极保持在氧化电位下的时间，电解液的组成，被测样品在电极活化过程前或后加入电解液中，活化过程中有无激光照射等。

在 SERS 实验中，电化学活化法制备活性基底还适用于除银外的多种金属，如金、铜、铂等^[203-208]，并且简单易行，因此现在仍然被广泛应用。但是其存在如下缺点，如得到的基底粗糙度不易控制，稳定性、重复性较差，表面形貌不规则，不便于理论和数值的分析。

2. 化学腐蚀法

Lee 和 Xue 等将用细砂磨光后的银片放入一定浓度的 HNO₃ (或 H₂O₂、NH₄OH) 溶液中腐蚀一定时间，得到具有一定粗糙度的活性银表面^[209, 210]。田中群等将镍在硝酸中进行化学腐蚀，首次得到活性镍表面^[211]。

3. 胶体法

胶体粒子可以视作粗糙化单元, Creighton 最早发现了银和金胶体粒子上吸附的分子出现 SERS 效应^[212]。金、银溶胶的制备简单, 对其光学性质的研究比较方便, 因此对胶体系统中的 SERS 研究也引起了人们的广泛关注^[213, 214]。

早期出现的是对纯的金、银、铜的溶胶的研究, 后来 Natan 等制备了银包裹的金溶胶 (Ag-Clad Au colloidal particles), 并对其聚集行为、光学性质及 SERS 性质进行了研究^[215](图 4-1)。除了通常采用的液溶胶外, 人们对气溶胶也进行了研究, 观察到显著的 SERS 效应。利用胶体系统有很大的缺点, 即胶体的稳定性较差, 很容易聚沉, 在激光照射作用下, 随着测量的进行, SERS 谱图变化较快, 这给理论研究和应用都带来不便; 而如果没有适当的聚集, 单独的胶体颗粒的 SERS 增强较小, 难以观察到 SERS 光谱。

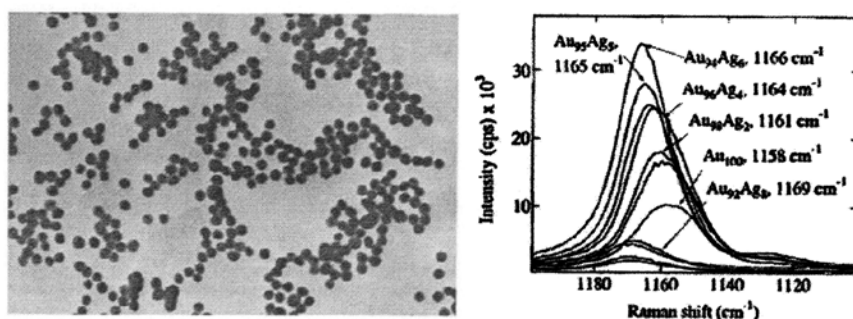


图 4-1 溶胶法合成的 Au-Ag 合金及其 SERS 光谱^[215]

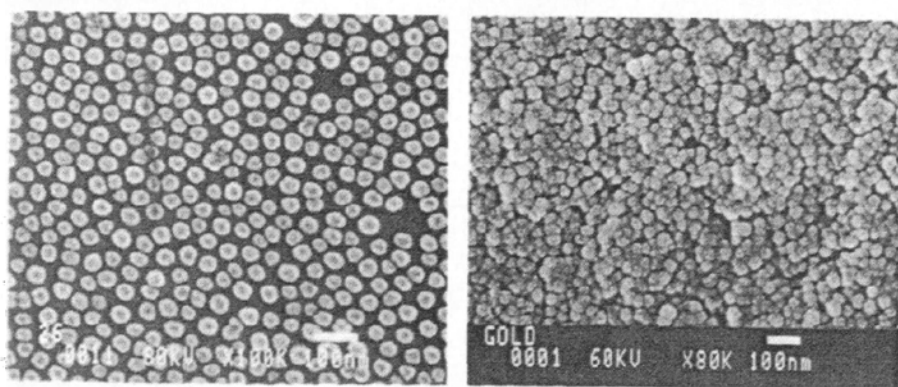


图 4-2 Au 纳米粒子自组装的亚单层膜^[217]

4. 纳米粒子组装法

Natan 小组和 Cotton 小组发现将金和银溶胶纳米粒子组装至固定基底表面, 形成金或银纳米粒子亚单层膜(图 4-2), 具有良好的 SERS 活性^[216, 217]。利用纳米粒子组装的方法制备 SERS 活性基底, 具有可控性好、重复性好、稳定性好、制备简单、成本低、几何形状不受限制等优点, 可以得到 100nm 以下的粒子粗糙度, 但从表面形貌看, 很难达到完全组装及分布均匀。

5. 真空蒸镀法及离子溅射法

通过适当控制蒸镀条件, 可以产生具有 SERS 活性的表面。真空蒸镀易于与其它真空和表面分析手段结合, 因此这一方法在 SERS 机理研究中被广泛应用, 尤其广泛用于表面物理分析。传统的真空蒸镀法多用于银, 但 Mirkin 等报道了真空蒸镀的金膜的 SERS 效应^[218]。

离子溅射法与真空蒸镀法类似, 都是基于超高真空技术(Ultra high vacuum, 简称 UHV)。Maya 等对此方法进行了研究^[219], 发现 SERS 活性与表面粗糙度有关, 与膜的厚度无关。该方法主要受到其制备的 SERS 活性基底稳定性较差的限制。

6. 微刻法

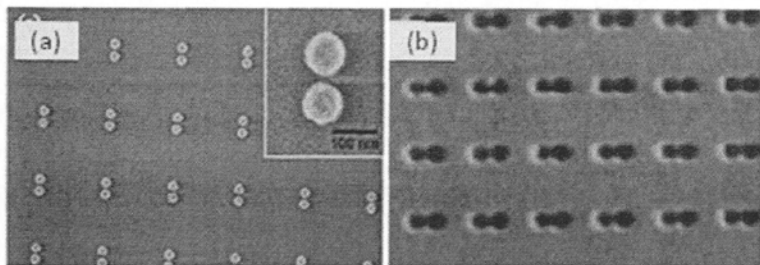


图 4-3 (a)电子束刻蚀(EBL)及(b)聚焦离子束刻蚀(FIB)得到的 SERS 衬底^[221]

Liao 等利用微电子工艺中的微刻技术(Microlithographic techniques)制得了大小均匀、线度为 100nm 的各种形状的孤立银粒子规则排列的 SERS 活性衬底^[220]。具体制作方法如下: 首先在硅基底上利用光刻的方法制备高 500nm、直径 100nm 规则排列的 SiO₂ 柱子, 这些柱子呈 320nm 线度的正方晶格状, 然后沿一定的方向蒸镀金属银, 结果在 SiO₂ 柱顶形成了椭球状的、彼此分离的金属银颗粒, 对利用这种方法制备的活性基底进行 SERS 研究, 发现 SERS 强度与粒子形

状及介质介电常数的关系与 SERS 电磁理论符合得较好。为了克服光刻尺寸的限制, 科学家们又发展了电子束刻蚀(图 4-3a)和聚集离子束刻蚀的方法(4-3b), 这两种技术精度高, 可制备有序的纳米点阵结构, 但这两种技术所用设备昂贵, 且加工速度慢, 效率低。

7. 沉积法

Cotton 组用常规吐伦试剂把银涂在冷却的玻璃板上得到 SERS 活性的银衬底^[222], 这种化学沉积的制作方法较简单, 重复性也较好。Duynne 和 Bartlett 组利用 PS 纳米球作为模板进行沉积, 得到了如图 4-4 所示的 SERS 活性衬底。

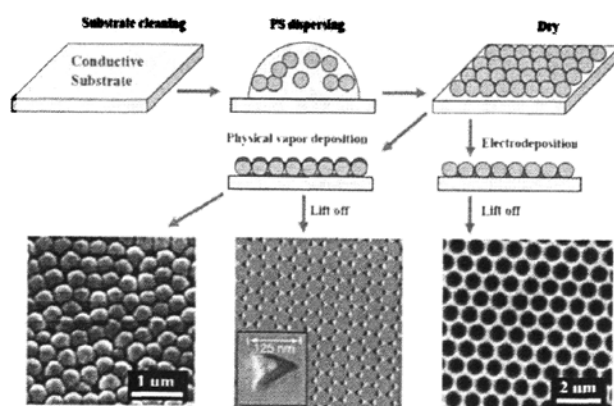


图 4-4 纳米球刻蚀方法流程示意图及得到的 SERS 衬底结构^[223,224]

电化学诱导沉积法也可用来制备 SERS 活性基底。金属电沉积过程是在金属电解过程中, 金属离子在电流的作用下在阴极还原并沉积为金属的过程。一般诱导电沉积是利用已有的模板结构, 经电沉积后, 形成需要的 SERS 活性基底结构。利用阳极氧化铝多孔模板可以制备金属材料及半导体的纳米线, 其直径可以在 15 nm 至 100 nm 以上, 长度可在几十纳米至微米量级。利用这种模板的优点是得到的纳米线或者纳米棒成阵列状分布, 并且比较规则, 便于定量分析及机理分析。

金纳米材料作为三种主要的衬底材料之一, 虽然增强效果不如 Ag, 但相比其它两种材料, 稳定性更好。对各种形貌尺寸的 Au 纳米粒子作为 SERS 活性衬底已有广泛报道。此外, 对 SERS 机理的研究和大量实验结果表明, SERS 基底