

基于半导体 TiO_2 的 表面增强拉曼散射研究

江 欣 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

基于半导体 TiO_2 的 表面增强拉曼散射研究

江 欣 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

基于半导体 TiO_2 的表面增强拉曼散射研究 / 江欣著
— 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社 ; 北京 : 北京大学出版社, 2017.3

ISBN 978-7-5686-0096-5

I. ①基… II. ①江… III. ①半导体材料—纳米材料—研究②拉曼散射—研究 IV. ① TN304 ② TB383
③ O436.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 062111 号

基于半导体 TiO_2 的表面增强拉曼散射研究

JIYU BANDAOTI TiO_2 DE BIAOMIAN ZENGQIANG LAMAN SANSHE YANJIU

江 欣 著

责任编辑 张永生 王选宇

出版发行 北京大学出版社 黑龙江大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720×1000 1/16

印 张 9.25

字 数 124 千

版 次 2017 年 3 月第 1 版

印 次 2017 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5686-0096-5

定 价 27.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

目前,表面增强拉曼散射(SERS)研究突破了活性基底只限于贵金属和过渡金属的局限性,SERS 活性基底已经拓展到了半导体纳米材料领域。但到目前为止,基于半导体的 SERS 研究仍处于初级阶段,基底形式的多元化及其增强机制还有待于进一步研究。开展基于半导体的进一步深层次 SERS 研究是非常必要的,其具有重要的理论和实际意义。这一研究不仅可以发展 SERS 理论和新颖的 SERS 活性基底,还可以拓宽拉曼光谱作为 SERS 技术的应用范围。

本书开展了几种基于半导体 TiO_2 的表面增强拉曼散射研究,取得了一些创新性成果。主要研究内容及成果如下:

1. 首次将传统的贵金属(Ag 和 Au)SERS 活性基底和新型的半导体(TiO_2)SERS 活性基底进行有机结合,构筑二者协调作用的高 SERS 活性基底,探讨贵金属和半导体之间的相互作用及其协同 SERS 增强效应。在三明治结构组装体($\text{TiO}_2/\text{MBA}/\text{Ag}(\text{Au})$ 和 $\text{Ag}(\text{Au})/\text{MBA}/\text{TiO}_2$)中,建议了贵金属和半导体协同贡献的电荷转移 SERS 增强机制模型。

2. 首次通过能级调控(金属掺杂)策略改进宽带隙半导体纳米材料(TiO_2)的 SERS 性能。适当的金属离子掺杂能在 TiO_2 的带隙中靠近导带底的位置形成丰富的金属掺杂能级,丰富的金属掺杂能级有利于 TiO_2 到吸附分子的电荷转移和半导体的 SERS 增强。掺杂离子的固有本性及其掺杂量对半导体的 SERS 增强有重要影响。

3. 通过溶胶-水热法在合成过程中加入硫酸得到了结晶度可控的锐钛矿相纳米 TiO_2 ;并且通过这种方法可以控制 TiO_2 纳米粒子的结

晶度和表面缺陷,进而改进 TiO_2 基底的 SERS 性能。4 - MBA 分子吸附在 0.14 mL - H_2SO_4 - TiO_2 纳米粒子表面上的 SERS 信号最强。通过我们建立的方法可以实现对 4 - MBA 分子的定性和定量检测,其检测限可以达到 10^{-6} mol/L,并且在 4 - MBA 分子浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mol/L 范围内有很好的线性关系。

4. 通过溶胶 - 水热法合成了锐钛矿相、金红石相以及二者混晶结构的 TiO_2 纳米粒子,并以其作为 SERS 活性基底对吸附在其表面的探针分子(4 - MBA)进行了 SERS 研究。结果显示,吸附在不同晶相结构 TiO_2 纳米粒子表面上的 4 - MBA 分子展现了不同程度的 SERS 增强;适当比例的锐钛矿相和金红石相混晶结构有利于 TiO_2 基底对吸附分子的 SERS 增强。混晶效应不仅能促进光生载流子的有效分离,而且可以在原有的 TiO_2 到吸附分子电荷转移基础上,提供额外的 TiO_2 到吸附分子电荷转移。

5. 首次将半导体 TiO_2 纳米粒子作为活性基底开展药物分子(环丙沙星)的 SERS 检测研究。探讨 TiO_2 基底的煅烧温度(粒子尺寸)、吸附时间、溶液的 pH 值等因素对 TiO_2 与药物分子之间的相互作用及其 SERS 增强行为的影响。药物分子在 TiO_2 纳米粒子上的显著 SERS 增强效应归属于 TiO_2 到吸附分子的电荷转移贡献,这种 TiO_2 到吸附分子的电荷转移也使得吸附分子对 TiO_2 的光学振动模式产生了 SERS 增强效应。

本书得到了国家自然科学基金(批准号:21473078)、黑龙江省自然科学基金(批准号:B201418)等项目的资助,在此表示感谢。

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 表面增强拉曼光谱简介	1
1.2 半导体纳米材料简介	19
1.3 本书的研究思路和内容	25
参考文献	26
第 2 章 贵金属耦合对纳米 TiO_2 SERS 性能的 影响	38
2.1 内容简介	38
2.2 实验部分	40
2.3 结果与讨论	44
2.4 本章小结	52
参考文献	53
第 3 章 过渡金属离子掺杂改进半导体 TiO_2 的 SERS 性能——能级调控策略	59
3.1 内容简介	59
3.2 实验部分	61
3.3 结果与讨论	64
3.4 本章小结	82
参考文献	82

第 4 章 结晶度可控的锐钛矿 TiO_2 SERS 活性 基底	86
4.1 内容简介	86
4.2 实验部分	87
4.3 结果与讨论	88
4.4 本章小结	103
参考文献	103
第 5 章 不同晶相结构 TiO_2 纳米粒子作为 SERS 基底 及其增强机制的研究	106
5.1 内容简介	106
5.2 实验部分	107
5.3 结果与讨论	109
5.4 本章小结	117
参考文献	118
第 6 章 TiO_2 纳米粒子上环丙沙星药物分子的 SERS 检测研究	121
6.1 内容简介	121
6.2 实验部分	122
6.3 结果与讨论	125
6.4 本章小结	137
参考文献	137
作者简介	141

第1章 绪 论

表面增强拉曼散射 (Surface - Enhanced Raman Scattering, SERS) 效应的产生需要借助于具有 SERS 活性的基底, 只有当分子等物种吸附或非常接近于具有某种纳米结构的表面时才能产生 SERS 效应 (即表面吸附分子的拉曼信号与其体相分子相比具有显著增强的现象)。SERS 自从 1974 年被发现以来, 就以其高的灵敏度和分辨率在光谱学及材料领域引起广泛的关注, 具有广阔的应用前景。近年来, 随着纳米技术的不断发展, SERS 技术已经被广泛地应用于表面吸附、电化学和催化反应、化学和生物传感器、生物医学检测及痕量分析检测等领域。

1.1 表面增强拉曼光谱简介

1.1.1 拉曼散射及拉曼光谱

光散射现象普遍存在于自然界中, 它是光与物质相互作用后产生的一种光学现象 (如图 1.1 所示)。当一束光照射到某种物质上时, 其中一部分会被物质透过、反射或者吸收, 而另一部分光则被物质散射到四面八方。在散射光中, 大部分只是改变了传播的方向, 而散射光的频率 (或波长) 并没有发生改变, 这种频率不变的光散射称为瑞利 (Rayleigh) 散射, 瑞利散射是入射光子与散射中心发生弹性碰撞的结

果;而作为非弹性碰撞的结果,另一部分极少的散射光(占总散射光的 $10^{-10} \sim 10^{-6}$)不仅改变了传播的方向,而且也改变了光的频率(或波长),这种频率发生变化的光散射称为拉曼(Raman)散射。这种光散射效应曾在 1923 ~ 1927 年间被许多物理学家所预言过,而在 1928 年,印度的物理学家 Raman C. V. (拉曼)在研究苯、甲苯、水以及其他液体的光散射时发现了这种非弹性光散射效应,后来就以发现者的名字称之为拉曼散射效应。基于拉曼散射的发现,拉曼先生获得了 1930 年的诺贝尔物理学奖。

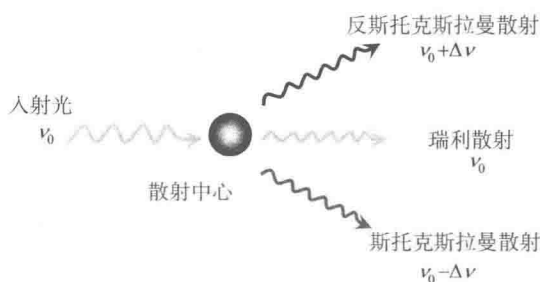


图 1.1 瑞利散射和拉曼散射

图 1.2 为瑞利散射和拉曼散射的能级图。如图所示,处于基态 E_0 或者是振动激发态 E_1 的分子在入射光 $h\nu_0$ 的照射下首先被激发跃迁到一个虚态(Virtual state),此虚态能级位于基态和第一电子激发态之间。由于这个受激虚态是不稳定的,因此受激分子会辐射出光子而跃迁回原来的能级,这种辐射即为瑞利散射;如果受激分子辐射出光子而跃迁回振动激发态 E_1 (或者是基态 E_0),则这种辐射为拉曼散射,这时辐射光子失去(或者得到)的能量与分子得到(或者失去)的能量是相等的,散射光和入射光的能量差($\Delta\nu$)反映了分子振动能级的变化。不同分子的基团或化学键有不同的振动能级,与之相对应的振动能级的变化是具有特征性的,所以散射光和入射光的能量差($\Delta\nu$)也是具有特征性的。因此根据光子频率的变化($\Delta\nu$),就可以判断出待测物中所含有的化学键或者基团,以此为基础发展起来的光谱技术称为拉

曼光谱。物质(分子)散射光与入射光的频率差 $\Delta\nu$ (即拉曼散射频率位移)与所选用的入射光(即激发光源)的频率无关。拉曼光谱的谱线一般较窄,并且在瑞利散射谱线的两侧对称出现,那些频率较少(波长变长)的散射($\nu_0 - |\Delta\nu|$)称为斯托克斯散射(即斯托克斯线),那些频率增加(波长变短)的散射($\nu_0 + |\Delta\nu|$)称为反斯托克斯散射(即反斯托克斯线),斯托克斯线和反斯托克斯线具有数值相同的正负频率差。

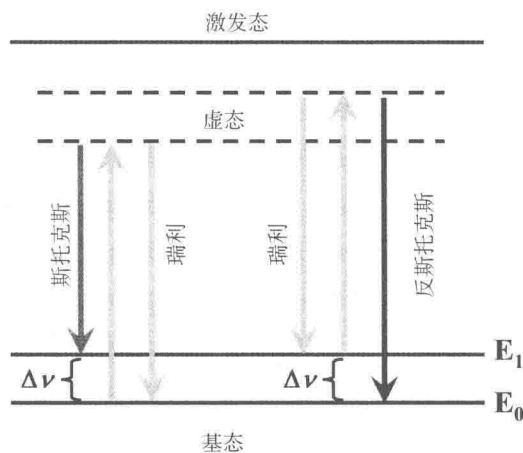


图 1.2 瑞利散射和拉曼散射的能级图

无论是液体、固体或者是气体分子,都普遍存在拉曼散射效应,并且每种物质都有自己特征的拉曼位移(谱峰),因此拉曼光谱可以用来进行物质的定性检测及表征。拉曼光谱的优点是:(1)可以提供分子的振动结构指纹信息;(2)可以根据待测样品的特点选择不同的激发光波长;(3)不受样品中溶剂水的影响。但是拉曼光谱也存在着一个致命的弱点,那就是拉曼散射通常只有瑞利散射的 $10^{-6} \sim 10^{-3}$,拉曼散射光的强度较低。对于研究材料表面结构和吸附分子的性质来说,拉曼光谱的空间分辨率和灵敏度还远不能满足实际需要。这主要是由于材料表面的吸附分子通常是单分子层(或亚单分子层)的,并且拉曼散射属于二次光子过程,通常分子的拉曼散射截面很小(大约为

$10^{-30}/\text{cm}^2$),因此拉曼光谱的应用范围较窄。拉曼光谱在发现之初,只被作为红外光谱的补充手段用于鉴别有机化合物的官能团、构象以及结构等,而在表面科学中的实际应用却微乎其微。但共振拉曼光谱、表面增强拉曼光谱等技术的出现成功地克服了上述缺点,使得拉曼光谱在表面科学中的地位迅速崛起。

1.1.2 表面增强拉曼散射

1974年,Fleischmann等人在进行电化学光谱实验时发现了吸附在电化学粗糙Ag电极表面上单分子层吡啶分子的高强度拉曼光谱。他们将单分子层吡啶分子的拉曼信号增强归属于电化学粗糙过程导致的Ag电极表面积增加的结果,认为信号是来源于吡啶分子的普通拉曼光谱。1977年, Van Duyne和Creighton两个课题小组先后各自独立地对相同的体系进行了研究,从Ag电极表面积增加和共振增强效应的角度都无法解释吡啶分子 $10^5 \sim 10^6$ 数量级的拉曼信号增强,他们认为如此大的拉曼信号增强不能简单地归结为Ag电极表面积的增加和共振增强效应,而是一种与电极粗糙表面相关的表面增强效应。这一惊人的发现报道以后,引起了物理和化学专家们的广泛关注,并把这一现象命名为表面增强拉曼散射。

SERS的发现在拉曼光谱和表面科学等领域引起了人们的极大兴趣和广泛关注。随后,科研人员在许多其他粗糙材料表面(如真空蒸镀法制备的金属岛膜、化学方法合成的贵金属溶胶等)上也观测到了吸附分子的SERS现象。SERS光谱能够有选择性地识别金属表面上的吸附分子,获取其高强度的拉曼信号,可以有效地避免相同物种的干扰;而且,SERS以非破坏性的光子为激发源,其分辨率和灵敏度较高,能检测到金属表面上单层吸附分子和亚单层吸附分子,能够给出表面吸附分子的结构振动信息,因此它被认为是一种很好的表面分析技术。

1.1.3 SERS 的增强机理

自从1974年SERS被发现以来,关于SERS增强机制的研究一直是人们关注的热点之一。分子感生偶极矩 $P = \alpha \cdot E$, 其中 E 为入射电场强度, α 为分子的极化率张量。分子拉曼散射光的强度与分子的感生偶极矩 P 的平方成正比,由此可见,分子拉曼散射光的强度增加应该来源于作用在分子上的电场强度的增强或者是分子极化率张量的增加。据此,人们提出了许多增强的理论模型,但到目前为止,关于SERS增强机制的本质认识仍未达成共识。现在人们普遍认可接受的增强机理有两个:电磁场增强(Electromagnetic enhancement)和化学增强(Chemical enhancement)。然而,对于某一个特定的体系,很难严格地定量区分两种增强机制的贡献,表面增强过程及其影响因素很复杂,一般认为吸附分子会同时受到这两种增强机制的共同作用。

1.1.3.1 电磁场增强机理

电磁场增强机理主要考虑的是吸附分子的跃迁矩与入射光在基底表面引起的局域表面等离子体共振所产生的电场之间的相互作用。表面等离子体共振模型是一种已被广大SERS研究者所接受的电磁场增强物理模型。金属材料表面自由活动的电子可以被形象地看作是电子气(即等离子体),等离子体会自发地集体振荡,我们称其为等离子体振荡。不同的金属材料会有不同的等离子体振荡频率,它能够被电子或者被光波激发,当入射光波的频率与表面等离子体振荡的频率相等或者接近时,就会产生共振,即表面等离子体共振。

金属的表面等离子体共振能够极大地提高金属表面局域电场的强度,使入射光和拉曼散射光的电场强度都得到增强,类似于天线的放大作用。由于分子的拉曼散射光强度与分子所处的电场强度的四次方(E^4)成正比,所以基底表面局域电场的较小增加就会导致吸附分子拉曼散射光强度很大的增强。研究表明,除了入射光子的能量以外,表面等离子体共振导致金属表面局域电场增强的影响因素主要有

金属纳米粒子的组成、粒子尺寸、形貌(形状)、局域环境、聚集状态等(如图 1.3 所示)。需要指出的是,表面等离子体共振所产生的电场增强的作用范围在 $10 \sim 100 \text{ \AA}$ 之间,属于长程增强效应。随着吸附分子离开基底表面距离的增加,表面等离子体共振所产生的电场强度会呈指数降低。在可见光激发下,并不是所有的金属都能产生表面等离子体共振,贵金属金、银、铜以及碱金属等能够产生表面等离子体共振。

除了上述的表面等离子体共振增强模型以外,电磁场增强机理还有镜像场增强模型、避雷针增强模型和天线共振模型等。目前,电磁增强机制的研究相对比较深入和透彻,能解释很多金属基底上观测到的 SERS 现象。但电磁场增强机理对于相同实验条件下金属基底上不同吸附分子拉曼信号存在的增强差异却无法加以解释。

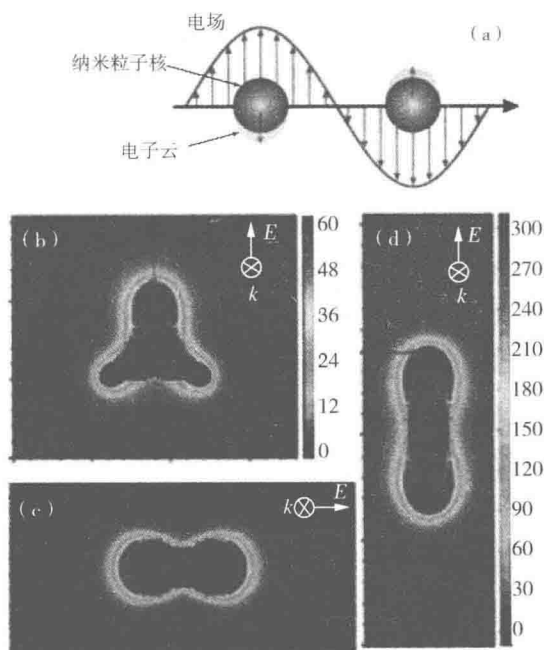


图 1.3 球形纳米粒子表面等离子体共振激发示意图(a);700 nm 三角形银纳米粒子(b)、520 nm 球形银纳米粒子二聚体(c)和 695 nm 椭圆形银纳米粒子(d)的电磁场增强理论模型

1.1.3.2 化学增强机理

尽管 SERS 的电磁场增强机理得到了人们的广泛认可,能够解释很多 SERS 现象,然而也有一些实验证据表明,还存在很多其他的因素可以导致吸附分子的拉曼信号增强。例如:

(1)在施加电场的拉曼光谱测试中,电势对分子的拉曼散射增强具有一定的影响。当改变电位而固定激发光频率(波长)或改变激发光频率(波长)而固定电位时,就能观测到明显的共振增强现象。

(2)在相同的实验条件下,电磁场增强机理对于基底上不同的吸附分子应该是无选择性的,即对不同吸附分子的 SERS 增强应该具有相同的贡献。然而, N_2 和 CO 分子虽然具有几乎相同的拉曼散射截面,但在相同实验条件下 SERS 增强因子却相差 200 倍之多,这一实验结果无法通过电磁场增强机理加以解释。

(3)研究表明,很多分子的 SERS 增强与其在基底表面上的化学吸附是密切相关的。例如,对于吡啶分子而言,当浓度较低时,其主要通过物理吸附方式与基底结合;当浓度大到一定程度时,吡啶分子就可以通过其 N 原子上的孤对电子以化学吸附的方式与基底结合,这时才能观测到吡啶分子的 SERS 增强现象。

(4)在基底上,并不是所有的吸附位点都具有 SERS 增强效应,在基底表面上只有那些被称为活性点的吸附位点对吸附分子才能产生较强的 SERS 增强效应。

针对以上这些情况,电磁场增强机理无法给予阐释,可见一定还有其他的增强机理在起作用,即化学增强机理。

化学增强机理主要考虑的是吸附分子与基底之间的化学相互作用。分子和基底之间发生化学吸附(或形成新的化学键)是产生化学增强的必要前提条件,产生化学增强的可能原因主要有:基底和吸附分子之间的光诱导电荷转移、基底和分子间形成的新的表面配合物的极化率的增加、基底和分子间形成的新的表面配合物在激发光照射下具有共振性质。其中,基底和吸附分子之间的光诱导电荷转移 (Charge Transfer, CT) 增强模型是一种被广泛接受的化学增强模型。

一般认为光诱导电荷转移过程有两种情况,一种是从基底到吸附分子的电荷转移,另一种是从吸附分子到基底的电荷转移。以金属基底为例(如图 1.4 所示),当分子通过化学吸附方式键合到金属基底表面时,便与金属基底表面形成了一种特殊的表面配合物。通过选择适当频率的激发光,可以将金属基底费米能级(E_F)上的电子激发跃至吸附分子的最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)上或者是将吸附分子的最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)上的电子激发跃迁至金属基底表面。这种光诱导 CT 过程可以有效地提升分子处于激发态的布居数,进而有效地提升吸附分子拉曼信号的强度。

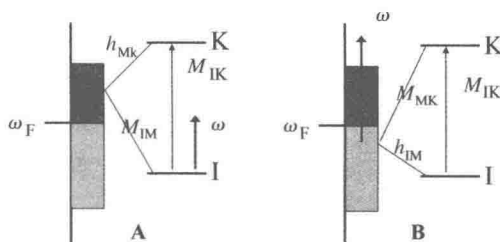


图 1.4 金属到分子(A)及分子到金属(B)的电荷转移示意图

以金属基底到吸附分子的光诱导电荷转移过程为例,其主要包括以下四个过程:

(1) 在激发光的照射下,金属费米能级(E_F)附近的电子首先被激发到比 E_F 更高的能级上,而在 E_F 以下的能级上产生空穴,即在金属一侧形成电子-空穴对(电子处于金属 E_F 以上的电子轨道上,而空穴则处在金属 E_F 以下的轨道上)。

(2) 吸收了激发光子能量的电子跃迁到吸附分子的 LUMO 能级。完成这一过程需要吸附分子和金属基底之间存在化学吸附作用,并且与基底表面吸附原子等活性中心形成表面配合物。

(3) 跃迁至吸附分子 LUMO 能级上的电子再次跃迁回至金属。在这一过程中,吸附分子的某些振动能级发生了变化(即吸附分子处于

某一振动激发态)。

(4)跃迁返回至金属的电子与空穴复合,辐射出的一个拉曼散射光子。

以上的 CT 过程是金属到吸附分子的电荷转移跃迁,而实际上也存在吸附分子到金属的光诱导电荷转移跃迁。通过以上的电荷转移过程可以发现,化学增强机理是建立在分子与基底之间存在化学吸附的基础上,电荷转移只在基底表面和有化学吸附的分子之间产生。与电磁场增强机理的长程效应不同,化学增强机理的作用范围主要局限于基底表面的第一层吸附分子上,具有短程增强效应。但是值得提及的是,在一些特殊的研究体系中,由于基底和探针分子之间存在着其他的修饰层,并且该修饰层可以作为电荷转移的传输通道,因此基底对第二层探针分子也会产生电荷转移的增强效应。另外,通过以上的电荷转移过程也可以发现,对于某些特定的体系通过改变激发光源能量(或频率)的办法可以实现有效的光诱导电荷转移,这通常被称为激发光调谐效应。

1.1.4 SERS 的应用及其发展

1.1.4.1 SERS 技术的应用

SERS 作为一种表面光谱技术,与其他方法相比具有以下三个方面的明显优势:(1)高选择性。在极其复杂的体系当中,表面选择定则使 SERS 仅仅增强那些特定的分子或基团,进而得到目标物质简单明了的光谱结构信息。(2)高灵敏度。SERS 技术的增强因子可以使其增强效果达到 $10^{14} \sim 10^{15}$ 倍,乃至可以实现单分子检测。(3)无损探测。SERS 方法的探测条件比较温和,可做定点研究。液体、气体或者是固体的待测样品均可以进行 SERS 检测,而且不受溶剂水的影响。

近年来,在表面科学、生物医学检测、化学和生物传感器以及痕量检测分析等研究领域中,SERS 技术已经得到了广泛的应用和发展。

(1) 表面科学

SERS 技术具有高灵敏度和高分辨率的特点,使它在探测分子在材料表面的吸附和取向行为等方面成为一种非常有效的方法。SERS 技术能够提取分子在材料表面的详细信息,这些表面信息的有效探测对于深入理解材料的表界面性质和优化材料的性能具有重要的实际意义。

Michota 等人通过 SERS 光谱考察了对巯基苯甲酸(4 - MBA)在 Ag 和 Au 基底上的吸附和取向行为。结果显示,4 - MBA 分子在金属基底表面的键合位和取向强烈地依赖于改性溶液的浓度和 pH 值,低浓度和高 pH 值的溶液导致 4 - MBA 分子在金属基底表面呈现一种更为平躺方式的吸附取向(或构型),这时 4 - MBA 分子同时通过 S 原子和 COO^- 基团键合到金属基底表面,羧基基团与金属基底表面之间的相互作用易于导致 4 - MBA 分子发生脱羧反应生成苯硫酚分子;然而高浓度和低 pH 值的溶液会使 COO^- 基团质子化,导致 4 - MBA 分子在金属基底表面呈现更为垂直式的吸附取向(或构型),这时 4 - MBA 分子只通过 S 原子键合到金属基底表面,降低溶液的 pH 值可以有效地防止 4 - MBA 分子在金属基底表面发生脱羧反应。Yang 等首次通过 SERS 方法研究了 4 - MBA 分子在锐钛矿相 TiO_2 纳米粒子上的吸附行为和电荷转移行为。吸附溶液的 pH 值对 4 - MBA 分子在半导体 TiO_2 纳米粒子表面上的键合方式具有重要影响,中性或碱性的溶液会使 4 - MBA 分子同时通过羧基基团和 S 原子键合到 TiO_2 纳米粒子表面,而酸性溶液则会使 4 - MBA 分子只通过 S 原子与 TiO_2 纳米粒子发生相互作用,4 - MBA 分子在 TiO_2 表面上的键合方式直接影响到了 TiO_2 和吸附分子之间的电荷转移行为和 SERS 增强能力。依赖温度的 SERS 实验显示,即使在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下,4 - MBA 分子在 TiO_2 表面上仍具有较高的吸附稳定性。

金属/半导体复合材料在催化、光催化、太阳能电池、传感器等领域均有重要的应用。揭示金属/半导体复合材料的表界面特性及其电荷转移行为对优化半导体纳米材料的光物理和光化学性能都极为重