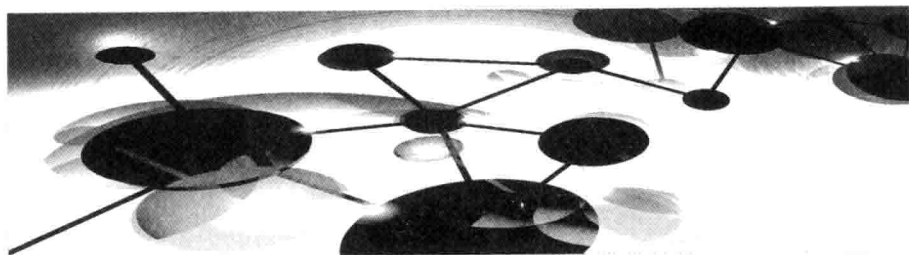


基于半导体涉及电荷转移的 SERS 及其增强机制研究

杨立滨◎著

SERS



基于半导体涉及电荷转移的 SERS 及其增强机制研究

杨立滨◎著

SERS

图书在版编目(CIP)数据

基于半导体涉及电荷转移的 SERS 及其增强机制研究 /
杨立滨著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2014. 7

ISBN 978 - 7 - 81129 - 727 - 0

I. ①基… II. ①杨… III. ①化合物半导体 - 研究
IV. ①TN304.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 093443 号

基于半导体涉及电荷转移的 SERS 及其增强机制研究

JIYU BANDAOTI SHEJI DIANHE ZHUANYI DE SERS JI QI ZENGQIANG JIZHI YANJIU

杨立滨 著

责任编辑 魏翕然
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 9
字 数 121 千
版 次 2014 年 7 月第 1 版
印 次 2014 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 727 - 0
定 价 30.00 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

基于半导体的表面增强拉曼散射(Surface - Enhanced Raman Scattering, SERS)研究具有重要的理论和实际意义。这一研究不仅解决了活性基底匮乏的问题,发展了新颖的 SERS 活性基底,而且也拓宽了拉曼光谱的应用范围,即作为一种 SERS 技术研究半导体材料表面的吸附行为。

本书开展了几种基于半导体的 SERS 及其增强机制的研究,并取得了一些创新性成果。主要研究内容及成果如下:

(1)采用层层自组装的方法构筑了 Au - ZnO - PATP 组装体,研究了组装体中 ZnO 对电荷转移诱导 SERS 的贡献。电荷转移机制既涉及 Au 纳米粒子到 PATP(对巯基苯胺, *p* - Aminothiophenol)分子的直接电荷转移,也涉及 ZnO 参与的间接电荷转移。

(2)成功地在 TiO₂纳米粒子上观测到了 SERS 现象,并首次提出 TiO₂到吸附分子的电荷转移的增强机制。并且在此研究基础上,进行了后续的研究(3)、(4)和(5)。

(3)利用 SERS 光谱研究了 4 - MBA(4 - 巯基苯甲酸, 4 - Mercapto-benzoic Acid)分子在 TiO₂表面上的吸附行为。重点考察不同 pH 值条件下 4 - MBA 分子在 TiO₂纳米粒子上的键合方式、饱和吸附量以及吸附稳定性等问题。

(4)为进一步提高 TiO₂作为 SERS 基底的增强效应,并进一步证实电荷转移机制的正确性和广泛性,进行了 Zn 掺杂 TiO₂纳米粒子作为 SERS 基底的研究,取得了较好的结果。结果显示,适当量的 Zn 掺杂能够显著地改善 TiO₂纳米粒子的 SERS 性能(活性和适用性)。

(5)将新型的 TiO_2 半导体基底与传统的 Ag 基底相结合,制备了不同量 Ag 沉积的 Ag - TiO_2 纳米复合体,并尝试将其作为 SERS 活性基底。在纳米复合体系中,我们提出了 Ag 和 TiO_2 协同贡献的电荷转移诱导的 SERS 增强机制。

本书得到了国家自然科学基金(批准号:21003063)、黑龙江省自然科学基金(批准号:B201309)、黑龙江省普通高等学校新世纪优秀人才培养计划(批准号:1253 - NCET - 023)等项目的资助,在此表示感谢。

目 录

第 1 章 表面增强拉曼散射与半导体纳米材料	1
1.1 表面增强拉曼散射简介	1
1.2 半导体纳米材料简介	17
1.3 本书的研究思路和内容	23
参考文献	25
第 2 章 Au - ZnO - PATP 组装体中 ZnO 对电荷转移 诱导 SERS 效应的贡献	35
2.1 概述	35
2.2 实验部分	36
2.3 结果与讨论	40
2.4 本章小结	49
参考文献	50
第 3 章 TiO ₂ 纳米粒子作为 SERS 活性基底及其增强 机制研究	55
3.1 概述	55
3.2 实验部分	56
3.3 结果与讨论	59
3.4 本章小结	73
参考文献	74

第4章 用SERS光谱研究4-MBA分子在	
TiO ₂ 纳米粒子上的吸附行为·····	78
4.1 概述·····	78
4.2 实验部分·····	81
4.3 结果与讨论·····	83
4.4 本章小结·····	92
参考文献·····	93
第5章 Zn的掺杂对TiO ₂ 纳米粒子SERS性能的影响···	96
5.1 概述·····	96
5.2 实验部分·····	98
5.3 结果与讨论·····	100
5.4 本章小结·····	111
参考文献·····	112
第6章 Ag-TiO ₂ 纳米复合体上电荷转移诱导的	
SERS效应·····	115
6.1 概述·····	115
6.2 实验部分·····	116
6.3 结果与讨论·····	119
6.4 本章小结·····	128
参考文献·····	130
作者简介·····	133

第 1 章 表面增强拉曼散射 与半导体纳米材料

表面增强拉曼散射(SERS)效应是当分子等物种吸附在或非常靠近具有某种纳米结构的材料表面时,其拉曼信号强度比体相分子显著增强的现象。20 世纪 70 年代中期,这一效应的发现有效地解决了拉曼光谱在表面科学和痕量分析中灵敏度低的问题。并且,纳米技术的不断发展也为 SERS 技术的发展注入了新的活力。例如,某些纳米结构体系的 SERS 信号可以放大至百万亿倍,因此 SERS 技术有望成为分析科学中单分子检测的重要工具。^[1-3]近年来,SERS 技术被广泛地应用于表面吸附^[4]、电化学和催化反应^[4-5]、化学和生物传感器^[6]、生物医学检测^[7-9]及痕量分析检测^[10]等领域中。

1.1 表面增强拉曼散射简介

1.1.1 拉曼散射

光的散射是自然界中较为常见的现象,是光与物质作用后的一种现象。当一束光照射到某种介质上时,其中一部分光被介质吸收、透过或者反射,另一部分光则被介质散射到四面八方。在介质对入射光子的散射过程中,大部分散射光只改变了传播方向,而其波长(或频

率)并没有发生改变,这种波长(或频率)不变的光散射现象称为瑞利散射,瑞利散射是入射光子与散射中心之间发生弹性碰撞的结果;还有极少一部分的散射光(占总散射光的 $1/10^{10} \sim 1/10^6$)不仅改变了传播方向,而且同时也改变了波长(或频率),这种波长(或频率)发生变化的光散射现象称为拉曼散射(如图 1-1 所示)。拉曼散射属于非弹性散射,是 1928 年印度的物理学家拉曼(C. V. Raman)在研究苯、甲苯、水以及其他液体的光散射时发现的。这种散射效应曾在 1923 ~ 1927 年间被许多物理学家预言过,后来被以发现者拉曼的名字命名为拉曼散射效应。基于拉曼散射的发现,拉曼先生还获得了 1930 年的诺贝尔物理学奖。

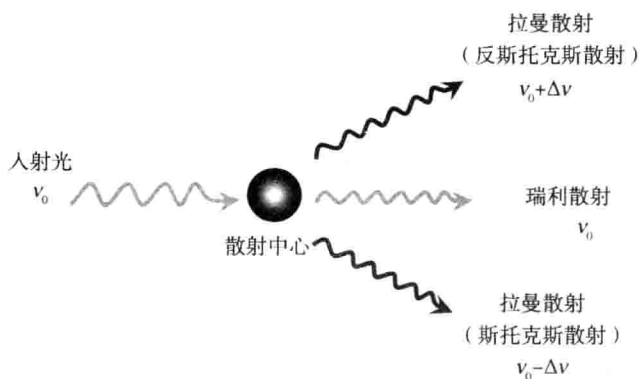


图 1-1 拉曼散射与瑞利散射

图 1-2 是拉曼散射和瑞利散射的能级图。如图所示,处于基态 E_0 或者振动激发态 E_1 的分子在入射光 $h\nu_0$ 的照射下首先被激发而跃迁到一个虚态(Virtual State),此能级位于第一电子激发态和基态之间,因为这个受激虚态是不稳定的,所以受激分子随即辐射出一个光子而跃迁回到振动激发态 E_1 (或者基态 E_0),此过程中辐射光子失去(或得到)的能量与分子得到(或失去)的能量是相等的。入射光子和散射光子的能量差反映了分子振动能级的变化。不同的化学键或基团有不同的振动能级,所以与之相对应的人射光子和散射光子的能量

差也是具有特征性的。因此根据光子的频率变化($\Delta\nu$),就可以判断出待测物种中所含有的基团或者化学键,以此为基础发展起来的光谱被称为拉曼光谱。拉曼散射效应普遍存在于一切分子当中(无论是液体、固体还是气体),而且每种物质都有自己的特征拉曼谱峰,因此拉曼光谱可以用来进行物质的定性表征。物质(分子)的拉曼散射频率位移(即入射光与散射光频率之差 $\Delta\nu$)与所选用的激发光源的频率无关。拉曼光谱的谱线一般较窄,并且在瑞利谱线的两侧成对出现(斯托克斯线和反斯托克斯线),即具有数值相同的正负频率差。那些波长变长的散射($\nu_0 - |\Delta\nu|$)称为斯托克斯散射,而波长变短的散射($\nu_0 + |\Delta\nu|$)称为反斯托克斯散射。

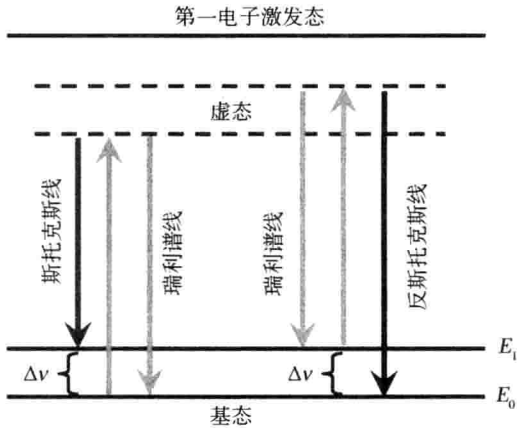


图 1-2 拉曼散射和瑞利散射的能级图

拉曼光谱的优点是:(1)可以提供分子的结构信息;(2)可以根据样品的不同特点选择不同的激发光波长;(3)不受溶剂水的影响。但是拉曼光谱也存在着一个很大的弱点,那就是拉曼散射的强度太低(通常只有瑞利散射的 $1/10^6 \sim 1/10^3$),对于材料表面吸附分子的性质和结构的研究来说,其灵敏度和空间分辨率还远不能满足实际要求。这主要是由于材料表面的吸附分子通常以单分子层(或亚单分子层)

的形式存在,而且拉曼散射属于二次光子过程,分子的拉曼散射截面一般很小(大约为 10^{-30} cm^{-2}),因此拉曼光谱的应用范围很窄,它在发现之初仅被作为红外光谱的补充手段用于鉴别有机化合物的结构、构象以及官能团等,而在表面科学中的实际应用价值微乎其微。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应用迅速崛起。

1.1.2 表面增强拉曼散射

1974年,Fleischmann^[11]研究小组在用电化学方法粗糙化的 Ag 电极表面上得到了吡啶分子高强度的拉曼光谱,并将拉曼信号增强的原因归结为由粗糙电极的表面积增加所引起的表面吸附分子数量的增加。1977年,Creighton^[12]和 Van Duyne^[13]两个研究小组各自独立地研究了相同体系,认为 5~6 个数量级的拉曼信号增强不能简单地归因于 Ag 电极表面粗糙化后吸附分子数量的增加和共振的增强效应,而应归因于一种与粗糙电极表面相关的表面增强效应。这一令人惊奇的发现公布后,引起了化学和物理学家们的极大兴趣,人们把这一现象命名为表面增强拉曼散射,即 SERS。只有当分子等物种吸附在或非常接近于具有某种纳米结构的材料表面时才能产生 SERS 效应,因此 SERS 效应的产生需要借助于具有 SERS 活性的基底。

SERS 效应的发现轰动了表面科学领域,引起了人们的广泛关注。随后人们在其他的粗糙表面(如用化学方法制备的金属溶胶、真空蒸镀的金属岛膜等)上也观察到了 SERS 现象。基于 SERS 效应的 SERS 技术能够有效地避免相同物种的干扰,有选择性地获取金属表面上吸附分子高强度的拉曼信号。并且,SERS 技术以非破坏性的光子为探针,选择性好、灵敏度高,能检测吸附在金属表面的单分子层和亚单分子层中的分子,又能给出表面吸附分子的结构信息,因此被认为是一种很好的表面研究技术。另外,以 SERS 技术为基础,人们又发现和发展的其他的表面增强光学技术,如表面增强荧光(SEF)技术、表面增

强二次谐波(SESHG)技术和表面增强红外(SEIR)技术等。

1.1.3 SERS 的增强机制

自从 SERS 效应被发现以来,关于其增强机制的研究一直受到人们的广泛关注。拉曼散射强度与分子的感生电偶极矩 \mathbf{P} 的平方成正比,其中

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}$$

\mathbf{E} 为电场强度, α 为分子的极化率张量。由此可知,拉曼散射强度的增加应该来源于分子极化率的增加或者作用在分子上的电场强度的增加。据此,人们提出了许多增强机制,但迄今为止,关于 SERS 的本质仍未达成共识。现在人们普遍接受的增强机制有两个:电磁场增强(Electromagnetic Enhancement) 机制和化学增强(Chemical Enhancement) 机制。^[14-18]

1.1.3.1 电磁场增强机制

(1) 表面等离子体共振模型

电磁场增强机制主要考虑的是金属表面局域电场的增强对吸附分子拉曼散射的贡献。表面等离子体共振模型是一种被广泛接受的电磁场增强模型。^[15, 19]金属导体表面自由活动的电子可以被看作等离子体,当入射激光的频率与表面等离子体振荡的频率接近时就会发生共振。表面等离子体共振能够极大地提高局域电场的强度,使入射光和拉曼散射光的电场都得到放大。由于拉曼散射强度与分子所处的光电场强度的平方(E^2)成正比,所以局域电场的较小增加就会导致拉曼散射强度很大程度的增加。

常用的计算模型是孤立的小球模型和椭球模型两种,下面以小球模型为例加以说明。

由于入射光的能量很高(1 ~ 4 eV),此时金属不能再被当作良导体来看待,而应被看作介电常数随入射光频率的变化而改变的电介

质,即

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\omega)$$

正是由于金属的这种性质,人们可以选择适当频率的光激发出表面等离子体共振。若金属小球处于介电常数为 ε_0 的均匀介质中,且其半径远小于入射光的波长,则可将小球看作一个处于均匀电场中的介质球,这样就可以用经典的电磁理论进行处理。^[20-22]把分子看作经典的电偶极子,放在距金属球 r' 的位置。用频率为 ω_0 的平面波激发,则该分子在拉曼频率 ω 处辐射,其偶极距为:

$$\mathbf{P}'(r', \omega) = \alpha' \mathbf{E}_p(r', \omega_0)$$

其中 α' 为分子的极化率, \mathbf{E}_p 包括入射光电场强度 \mathbf{E}_i 和散射光电场强度 \mathbf{E}_{LM} :

$$\mathbf{E}_p(r', \omega_0) = \mathbf{E}_i(r', \omega_0) + \mathbf{E}_{LM}(r', \omega_0)$$

散射光电场强度可由 Lorentz - Mie 理论求出。在观察点 r 处,和拉曼散射有关的电场强度为:

$$\mathbf{E}_R(r, \omega) = \mathbf{E}_{dip}(r, \omega) + \mathbf{E}_{SC}(r, \omega)$$

上式中, \mathbf{E}_{dip} 是没有小球存在的情况下由于振荡偶极矩 \mathbf{P} 而应存在的电场强度, \mathbf{E}_{SC} 是小球反射的电场强度。总之,上述四个电场强度可以用矢量球谐函数的线性组合表示。和 \mathbf{E}_p 有关的系数值直接由 Lorentz - Mie 理论求出,将 \mathbf{E}_{dip} 带入 \mathbf{P} 和一个已知的矢量球谐函数中,通过对比系数,就可以得到用 \mathbf{E}_p 表达的 \mathbf{E}_{dip} 的系数。则拉曼散射的强度为:

$$I_R = \lim_{kr \rightarrow \infty} \left| \frac{\mathbf{E}_R(r, \omega) \exp(ikr)}{r} \right|^2$$

增强因子的定义为:

$$G = \frac{I_R}{I_R^0}$$

上式中, I_R^0 是没有金属小球的情况下的拉曼散射强度,在此情况下, $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_i$, \mathbf{E}_R 和 \mathbf{E}_{dip} 相同。如果小球的大小接近于激发光的波长,增强程度就会变小。增强程度的大小也与激发光频率有很大的关系。当小球较小时,其等离子体共振主要是由偶极等离子引起的。随着小

球的变大,激发峰变宽,这主要是由多级等离子体引起的。多级等离子体不辐射,而是以热能的形式消耗。因此在小球限制的条件下增强可由下式表示:

$$G = \left| \mathbf{i} + \frac{a^3 g_0 [3n(\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}) - \mathbf{i}]}{r'} + \frac{a^3}{r'^3 g} \left[\left(\frac{a^3 g_0}{r'^3} - 1 \right) \mathbf{i} + \left(\frac{a^3 g_0}{r'^3} + 1 \right) 3n(\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}) \right] \right|^2$$

上式中, \mathbf{i} 为入射光场在 r' 处的极化方向的单位矢量, 即

$$\mathbf{E}_i(r', \omega_0) = \mathbf{E}_0 \mathbf{i}$$

$$n = \frac{r'}{r'}$$

而

$$g = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_0}$$

$$g_0 = \frac{\varepsilon_1(\omega_0) - \varepsilon_0}{\varepsilon_1(\omega_0) + 2\varepsilon_0}$$

若点偶极子处在距金属小球表面 H 的地方 ($r' = a + H$), 则增强因子和距离的关系如下^[22-25]:

$$G \propto \left(\frac{a}{a + H} \right)^{12}$$

若分子恰好处在金属小球的表面 ($r' = a$), 且入射场和散射场的极化方向垂直于散射面, 其他方向上的分量和为 0, 则有:

$$G = 5 |1 + 2g_0 + 2g + 4gg_0|^2$$

若上式满足 $\text{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_0} \right] = -2$ (即激发出局域表面等离子体的条件), 则 G 有最大值, 在此条件下 gg_0 起主要作用, G 简化为

$$G = 80 |gg_0|^2$$

如果吸附的不是一个分子, 而是整个单分子层, 则每个分子发出的拉曼光应当取平均值^[25], 有:

$$G = |1 + 2g_0 + 2g + 4gg_0|^2 \quad G \propto \left(\frac{a}{a + H} \right)^{10}$$

我们课题组也利用经典的电磁理论进行了相应的理论计算。^[26-27] 当小球半径远小于入射光波长时, 小球可被看作处于均匀的

电场当中,由边界电势条件和电位移矢量的法向分量在小球的边界连续求得在 $r = a$ 处的电场强度及增强因子,分别为:

$$\mathbf{E}_e = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \mathbf{E}_0$$

$$G = \left| \frac{\mathbf{E}_e}{\mathbf{E}_0} \right|^2 = \frac{9(\operatorname{Re}\varepsilon_1^2 + \operatorname{Im}\varepsilon_1^2)}{(\operatorname{Re}\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0)^2 + \operatorname{Im}\varepsilon_1^2}$$

当 $\operatorname{Re}(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0) = 0$ 、 $\operatorname{Im}\varepsilon_1$ 很小时, G 值将变得很大,这种效应就是表面等离子体共振。根据实验所得到的 Au、Ag、Cu 三种金属的复折射率,得出了这三种金属在某一光频段的介电函数的经验公式,将其带入增强因子 G 的表达式,就得到了三种金属在介质环境为空气或真空(即 $\varepsilon_0 = 1$)的条件下,用不同能量的光激发时的增强情况,计算结果如图 1-3 所示。由图可以看出: Au、Ag、Cu 的等离子体共振能量分别为 2.3 eV、3.5 eV 和 2.1 eV,这就解释了为什么 Ag 在可见光区就有较高的增强能力,而 Au 和 Cu 在红外区才能有较高的增强能力。实验结果和介电函数经验公式表明:在整个光频段,Ag 的介电函数实部变化较大,并且一直是负值;而虚部变化很小,基本维持在 0.3 左右。因此对 Ag 来说,很容易选择波长合适的激发光来达到较大程度的增强。在 $r = a$ 处,入射光的能量为 3.5 eV 时,Ag 的增强因子为 500。若考虑到拉曼散射场强度也被金属小球放大,则在拉曼位移很小的情况下,增强因子近似为 G^2 ,整个增强因子应为 $10^4 \sim 10^6$ 。

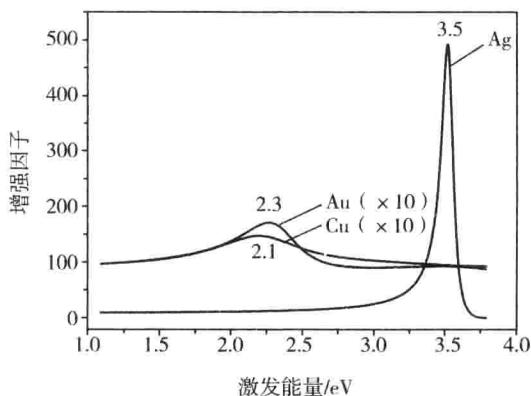


图 1-3 增强因子与激发能量的关系^[26]

值得指出的是,表面等离子体共振所产生的电场强度随吸附分子与表面距离的增加而呈指数降低,其作用范围为 $10 \sim 100 \text{ \AA}$,因此该模型体现的是长程效应。并不是所有的金属在可见光激发下都能产生表面等离子体共振,能产生表面等离子体共振的金属主要有贵金属 Au、Ag、Cu 以及碱金属等。并且实验表明,纳米粒子的形状、大小、组成、聚集状态、局域环境等因素对电磁场增强程度均有影响,这些特征决定了金属纳米粒子中自由电子的共振频率。

(2) 平滑表面的镜像场模型

在电磁场增强机制中,平滑表面的镜像场模型是较早提出的物理模型。平滑表面的镜像场模型认为金属表面吸附分子(点偶极子)拉曼信号的增强是入射光电场和分子电偶极矩在金属表面形成的镜像光电场(共轭电偶极矩)对分子诱导偶极矩共同作用的结果。入射光电场和镜像光电场在分子内诱导的瞬间偶极矩可表示为:

$$\mathbf{P} = \alpha(\mathbf{E} + \mathbf{E}_{\text{im}})$$

其中, \mathbf{E} 和 \mathbf{E}_{im} 分别为入射光电场和镜像光电场的强度, α 为分子在 z 方向上的极化率分量。其中 \mathbf{E}_{im} 可表示为:

$$\mathbf{E}_{\text{im}} = \frac{\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} \mathbf{P}}{4r^3}$$

式中 ε 和 ε_0 分别是金属和介质的介电常数, r 是点偶极子与金属表面的距离。将 E_{im} 带入 P 的表达式可得到:

$$P = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha(\varepsilon - \varepsilon_0)}{4r^3(\varepsilon + \varepsilon_0)}} E = \alpha_{\text{eff}} E$$

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha(\varepsilon - \varepsilon_0)}{4r^3(\varepsilon + \varepsilon_0)}}$$

当 $\frac{\text{Re}\left[\frac{\alpha(\varepsilon - \varepsilon_0)}{(\varepsilon + \varepsilon_0)}\right]}{4r^3} = 1$ 时, 上式存在一个极点, 使得 P 达到最大

值。只有当 r 非常小时, $\frac{\text{Re}\left[\frac{\alpha(\varepsilon - \varepsilon_0)}{(\varepsilon + \varepsilon_0)}\right]}{4r^3}$ 才接近于 1, 这时 α_{eff} 值很大。

King 等^[28] 计算表明: 当点偶极子与金属表面的距离 $r \leq 0.165 \text{ nm}$ 时, Ag 表面的镜像场增强因子可达 10^6 ; 而当 $r = 0.2 \text{ nm}$ 时, 增强因子则跌至 10^2 左右。可见, 镜像场增强效应的作用距离是很短的。大多数观点认为, 它对 SERS 效应的贡献很小。^[29]

除了上述两种模型以外, 电磁场增强机制还有天线共振模型和避雷针模型等。目前, 电磁场增强机制研究得相对比较透彻, 也能解释很多 SERS 现象。但电磁场增强机制无法解释在相同实验条件下金属基底上不同吸附分子拉曼信号增强程度之间存在的差异。

1.1.3.2 化学增强机制

尽管电磁场增强机制能够解释很多 SERS 现象, 并且得到了人们的广泛认可, 但是也有一些实验证据表明, 一定还存在其他的因素导致拉曼信号增强。如:

(1) 电化学测试中电势对 SERS 效应存在影响。当固定电位而改变激发光波长或固定激发光波长而改变电位时, 就能观察到较宽的共振增强现象。^[12-13]

(2) 电磁场增强机制对于所有吸附于特定表面上的分子应该是无