

## 铜和金纳米线阵列上 $\text{SCN}^-$ 的表面增强拉曼光谱

姚建林<sup>a</sup>, 潘谷平<sup>b</sup>, 薛宽宏<sup>b\*</sup>, 谢泳<sup>a</sup>, 汤傲<sup>a</sup>,  
任斌<sup>a</sup>, 孙冬梅<sup>b</sup>, 毛秉伟<sup>a</sup>, 田中群<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系 厦门 361005)

(<sup>b</sup> 南京师范大学化学系 南京 210097)

纳米材料的制备和性质研究已成为化学和物理等领域中的热点<sup>[1~4]</sup>. 例如, 一些纳米尺度的金属表现出极高的催化活性; 一些低维的半导体纳米点(零维)、线(一维)、面(二维)材料被认为在半导体信息工业中将占有举足轻重的地位. 最近有关金属和半导体纳米线的研究正在兴起, 其特殊的电学和光学性质引起了广泛兴趣, 并有可能制备成为各类尺寸极小的纳米电极<sup>[2]</sup>. 迄今已有多种技术用于研究和表征金属以及半导体纳米线的特殊性质<sup>[2,5~9]</sup>, 其中紫外可见吸收光谱和荧光光谱是广泛使用的表征纳米线光学性质的技术<sup>[2,5,6]</sup>. 吸收光谱研究表明吸收频带与纳米线的直径和长径比有关, 例如最大吸收峰的频率随长径比的降低而红移, 随直径的降低而蓝移<sup>[2,5]</sup>. 其吸收峰的宽度则可以反映纳米线的尺寸<sup>[7]</sup>, 这为研究纳米线的光学性质和尺寸的关系提供了有效的方法. 拉曼光谱亦被作为研究纳米线的工具, 如 Moskovits 等人通过研究半导体纳米线(CdS)的共振拉曼光谱特征频带和激发线波长的关系, 测定了不同直径的 CdS 纳米线的禁带能量<sup>[8]</sup>. Lee 等人报道了沉积在银上的 CdS 纳米线的表面增强拉曼光谱(SERS), 他们同时也观察到在波长为 488 nm 的激光激发下 CdS 纳米线的共振拉曼光谱<sup>[9]</sup>. 应当指出, 所有的拉曼光谱对于纳米线体系的研究皆局限于那些可以提供光子模和声子模的半导体纳米材料, 由于金属本身仅具有一些位于极低波数区( $2 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ )的声子振动模<sup>[10]</sup>, 因而难于应用拉曼光谱检测. 本工作的主要目的是探索采用分子探针方法和 SERS 技术研究金属纳米线的电子性质, 因为巨大的表面增强因子使得 SERS 技术具有极高的表面灵敏度, 金属基底电子性质的微小变化可以通过吸附探针分子的光谱特征的变化来反映(如频率、强度、峰形等). 由于纳米材料具有一些不同于大块本体金属的性质, 因此通过比较探针分子吸附在不同尺度的金属纳米线以及本体金属表面的 SERS 光谱差别可得到一些有关金属纳米线的特殊性质的信息. 以往对于大块金属表面的研究表明,  $\text{CO}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  等具有三键的分子的分子光谱对表面性质以及周围环境的变化十分敏感(主要是三键的伸缩振动频率的变化), 因此经常被作为研究表面性质的探针分子.

本文 1999-08-10 收到 国家自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人: 田中群, 薛宽宏

我们迄今为止未见有关应用拉曼光谱技术来表征金属纳米线的特殊性质的报道. 本文主要采用 SERS 结合原子力显微镜 (AFM) 技术研究铜和金纳米线阵列的 SERS 强度与纳米线长度的关系, 初步探讨了金属纳米线阵列表面产生 SERS 效应的可能机理, 选用  $\text{SCN}^-$  作为合适的探针分子, 并研究其 SERS 光谱与金属纳米线直径的相互关联.

## 1 实验部分

金属纳米线阵列通过多孔氧化铝模板制得. 具体的制备方法参见文献<sup>[11]</sup>, 通过控制铝氧化的电位来制备不同直径的氧化铝纳米微孔. 利用交流沉积方法在氧化铝纳米孔中沉积所要研究的金属, 然后用酸或碱溶解除去部分氧化铝层即可以得到直立于表面的金属纳米线阵列. 氧化铝层部分溶解后, 再加入适当浓度的探针分子溶液, 记录其表面拉曼光谱随溶解时间的变化. 拉曼光谱的测量在 LabRam I 型共聚焦显微拉曼仪 (Dilor, France) 上进行. 有关仪器和测试的详细描述参见文献<sup>[12]</sup>. 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光, 到达样品表面的功率约 12 mW. AFM 图象的记录在 Nanoscope IIIa (Digital Instruments) 扫描探针显微镜上进行, 采集方式为轻敲模式. 除具体说明外, 所有的 SERS 光谱均在氧化铝层溶解持续约 20 min 后测得, 此时所溶出的纳米线还未倒塌, 因此可以保证探针分子吸附在直立的纳米线表面.

## 2 结果与讨论

图 1 为氧化铝膜部分溶解后直立于表面的铜纳米线的形貌. 当部分氧化铝层被溶解后 (室温下溶解, 时间约 20 min), 表面变得较为有序, 且清晰可见相互平行的纳米线阵列. 应当指出的是, 由于 AFM 针尖具有的锥形结构所限制, 不能垂直地深入到较长的、相互紧密排列的纳米线阵列的底部, 因此本实验中的 AFM 图象所给出的纳米线的形状和高度皆有一定的变形和误差.

AFM 的研究表明, 随氧化铝层溶解的进行, 金属纳米线露出的长度逐渐变长, 一定时间后 (约 70 min), 逐渐坍塌而倒卧在表面, 因此在溶解过程中表面形貌不断发生变化. 若加入十分敏感的探针分子后, 研究其 SERS 光谱在现场溶解过程中的变化, 便可能得到一些金属纳米线性质或结构变化的信息. 图 2 为吸附在铜纳米线 (直径约为 50 nm) 上的  $\text{SCN}^-$  随溶解时间而变化的 SERS 光谱. 从图可见, 在溶解的初始阶段 (< 5 min), 由于

金属纳米线被氧化铝层所包裹在内 (这是由该模板合成法的特点所决定, 沉积的金属纳米线的长度不可能大于氧化铝纳米孔的深度), 几乎检测不到  $\text{SCN}^-$  的 SERS 信号. 随溶解时间延长,  $\text{SCN}^-$  中 C—N 伸缩振动 ( $\nu_{\text{CN}}$ ) 谱峰的 SERS 信号逐渐增强, 达最大强度值时的强度约为起始阶段的 30 倍左右, 之后其强度又缓慢地降低. 根据 AFM 研究的结果可知, 此时金属纳米线并

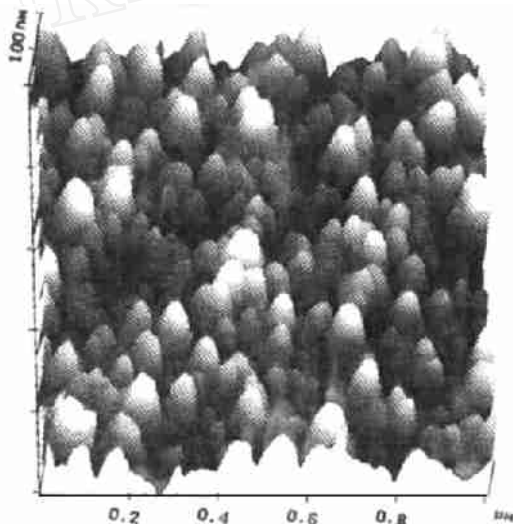


图 1 氧化铝膜部分溶解后铜纳米线阵列的原子力显微镜图象

Fig. 1 AFM image of the Cu nanowire array after the aluminum oxide film was partially dissolved by 4 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$

未倒塌.随着纳米线逐渐露出,激光照射的表面积不断增加,即光照范围内吸附于纳米线的分子数增加.若吸附分子的拉曼信号强度的变化仅仅是由于吸附表面积的增加所致,则在纳米线直立于表面的整个阶段中,SERS谱峰的强度应随溶解时间增加而增加.但实验结果并未与此吻合,表明其强度的变化更可能和复杂的SERS增强机理有关.以往有关SERS增强机理的理论计算和实验研究表明,SERS效应主要由电磁场增强和化学增强所致<sup>[13,14]</sup>.化学增强机理主要来源于分子与基底的成键作用以及相互之间的光驱电荷转移.本实验中由于所用的  $\text{SCN}^-$  的浓度可以保证其在铜表面上达到满单层吸附,因此可假设其化学作用即化学增强的影响在溶解过程中不变.电磁场增强机理则主要起因于表面等离子体的激发而极大地增强了表面电磁场,激发表面等离子体的难易程度直接决定了表面拉曼散射效应的强弱,该现象和基底材料及表面的性质密切相关,而与吸附的分

子的种类无关.有关纳米线光学性质的可见吸收光谱研究表明等离子体的频率与纳米线的直径以及长径比有关<sup>[2,5]</sup>,并且表面等离子体共振频率与金属纳米线的颜色直接相关.我们在研究中发现,随溶解时间的增加,铜纳米线的颜色由浅变深.因此我们有理由推断,当纳米线直立在表面达到一定的高度时(具有合适的长径比),实验所采用的激发线频率最适于激发铜纳米线的表面等离子体,因而出现了  $\text{SCN}^-$  的谱峰强度随溶解时间变化的现象,并在一定的溶解时间达到最强,然后缓慢降低.应当指出,电磁场增强并非仅仅来源于表面等离子体共振.我们在研究过渡金属表面的吡啶吸附时,亦发现了同样的SERS谱峰强度随氧化铝的溶解时间变化的现象.有关过渡金属电极表面的SERS理论计算以及实验研究表明,过渡金属本身的性质决定了在可见光范围内很难激发表面等离子体振荡,因此这种强度的变化与表面等离子体共振无关,而可能与其它增强机理有关.金属椭球模型的经典理论计算揭示,在椭球尖端的电场强度最大,且随其长径比增加而增强(在一定的范围内),拉曼信号相应地可达最大增强,该效应称为光棒效应(lightning rod effect)<sup>[15]</sup>.在本实验中,铜纳米线逐渐地露出表面(从AFM的研究亦可看出),即它的长径比在不断地增加,表面尖端的电场强度可能不断地增强,因此表面吸附的  $\text{SCN}^-$  的特征谱峰的SERS信号不断增强.在这两种效应的共同作用下,等离子体共振所产生的表面电场以及光棒效应产生的纳米线尖端电场的协同作用可能在纳米线达到合适的长径比时变为最强,并使吸附分子的拉曼谱峰强度达到最大值,当线长过度时则导致信号下降.

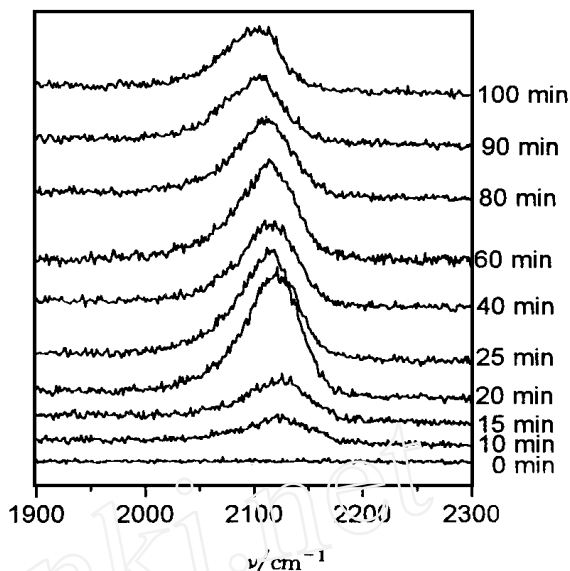


图2 铜纳米线阵列表面的  $\text{SCN}^-$  随氧化铝膜溶解时间而变化的SERS光谱

Fig. 2 Dissolution time dependent SERS spectra of  $\text{SCN}^-$  adsorbed on the Cu nanowire array. The solution was 0.01 M NaSCN and 4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$

露出的纳米线最终由于失去了氧化铝包裹层的支撑以及其本身的重力作用,纳米线会逐渐坍塌倒卧在表面而形成疏松的金属岛状.此时上述椭球模型不再适用,而且由于表面形貌变化致使表面等离子体激发变得相对不利,相应的拉曼信号也明显降低,这说明了这种呈疏松岛状的金属表面的增强效应较金属纳米线阵列表面为弱.

我们在实验中还惊奇地发现,金属纳米线的直径显著影响表面吸附物种的 SERS 谱峰频率.图 3 为  $\text{SCN}^-$  吸附在不同直径的铜和金纳米线上的 SERS 光谱.由图可见,在所研究的直径范围内,  $\text{CN}$  均随纳米线直径增加而明显蓝移.电化学体系中  $\text{SCN}^-$  吸附在电极表面的 SERS 研究结果表明,其谱峰频率和电极电位密切相关(如图 4a 所示),随电位正移,铜纳米线的电子反馈至  $\text{C}-\text{N}$  的能力减弱而导致  $\text{CN}$  蓝移.而在本研究中,由于制备直接和导电基底铝相连的纳米线非常困难,该模板合成法的特点决定了在金属纳米线与基底铝之间存在一层不导电的致密的氧化铝阻挡层,因此所有 SERS 光谱的测量都只能在纳米线相互绝缘状态,即开路电位下进行的.所以  $\text{CN}$  随纳米线直径变化的有趣的现象可能是由于其它因素所致,如金属纳米线本身电子结构可能存在微小的差别.图 4b 为  $\text{CN}$  与金属纳米线直径的关系,随金属纳米线直径从 15 nm 增加到 50 nm,  $\text{CN}$  蓝移了约  $20\text{ cm}^{-1}$ ,这相当于常规铜电极上改变所施加的电位为 200 mV 时同一谱峰的位移.当纳米线的直径超过 50 nm 时,  $\text{SCN}^-$  的频率基本不随直径的变化而变化,并且此时  $\text{CN}$  接近于开路电位下(约 -0.3 V)  $\text{SCN}^-$  吸附在大块的铜电极表面的谱峰频率(如图 4a),这说明当金属纳米线的直径超过 50 nm 时,其性质与大块的本体金属相似.因此可以推断在一定尺度范围内,金属纳米线的电子结构和光学性质存在一定的差别,有关造成这一特殊现象的本质的实验以及理论计算的进一步研究将另文讨论.

总之,借助于尺寸分布均一的纳米线阵列作为研究模型,有助于深入研究复杂的 SERS 机理;同时,具有极高表面检测灵敏度的 SERS 可望成为表征金属纳米线特殊性质的有力工具,随着有关模板合成法的进一步完善,可以设想根据 SERS 结果指导制备出合乎要求的高度有序的金属纳米线阵列. SERS 技术和金属纳米线制备技术两者之间将相互促进、共同发展,并有望为制备金属纳米电极(阵列)作出贡献.

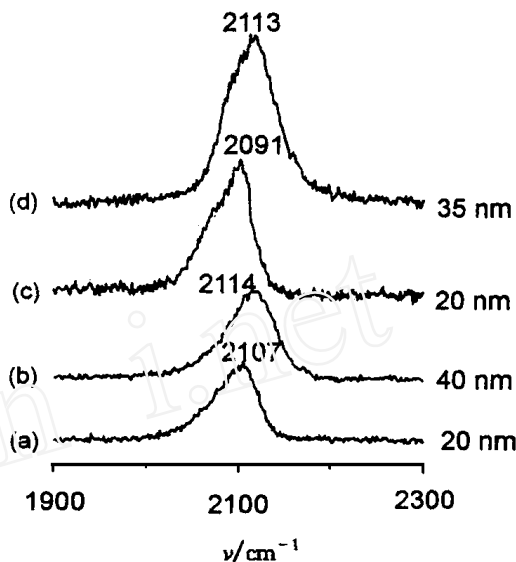


图 3 吸附于不同直径的铜(a,b)和金(c,d)纳米线表面的  $\text{SCN}^-$  的 SERS 光谱

Fig. 3 Diameter dependent SERS spectra of  $\text{SCN}^-$  adsorbed on the Cu (a, b) and Au (c, d) nanowire array

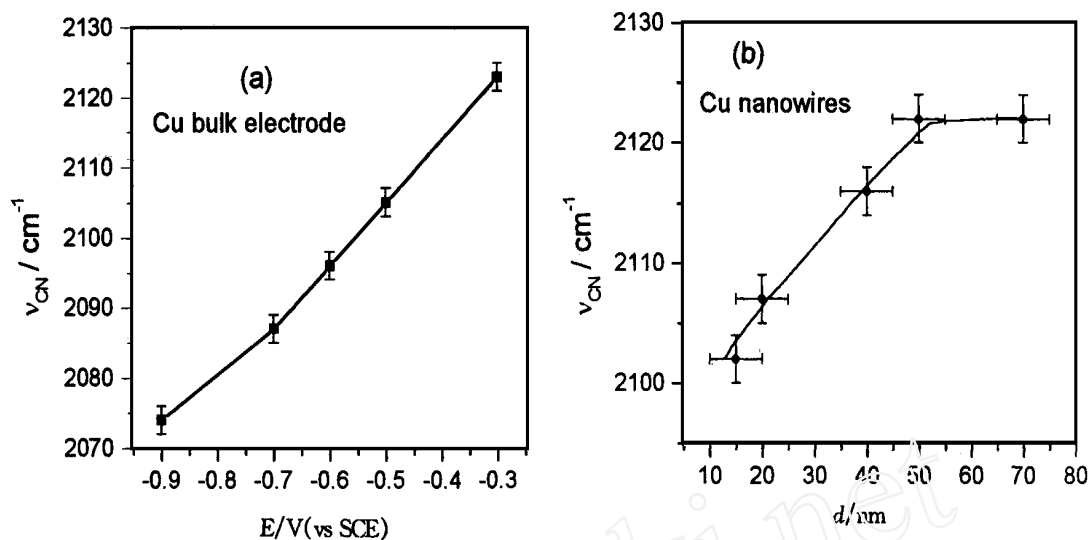


图 4 铜电极表面电极电位对  $\text{SCN}^-$  吸附频率的影响(a)以及铜纳米线直径对  $\text{SCN}^-$  吸附频率的影响(b)

Fig. 4 The frequency-potential profile of  $\text{SCN}^-$  adsorbed at a Cu bulk electrode (a) and the frequency-diameter profile of  $\text{SCN}^-$  adsorbed at the Cu nanowire array (b)

## Surface Enhanced Raman Spectroscopic study of $\text{SCN}^-$ adsorbed at the Copper and Gold Nanowire Arrays

Yao Jianlin<sup>a</sup>, Pan Guoping<sup>b</sup>, Xue Kuanhong<sup>b\*</sup>, Xie Yong<sup>a</sup>,  
Tang Jing<sup>a</sup>, Ren Bin<sup>a</sup>, Sun Dongmei<sup>b</sup>, Mao Bingwei<sup>a</sup>, Tian Zhongqun<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Dept. of Chem.,  
Xiamen Univ., Xiamen 361005)

(<sup>b</sup> Dept. of Chem., Nanjing Normal Univ., Nanjing 210097)

**Abstract** Two-dimensional arrays of Cu and Au nanowires have been fabricated by template synthesis method, using the anodic aluminum oxidation films as the template. The morphology of the nanowire array was monitored by atomic force microscope (AFM) in the dissolution processes of the alumina film. Based on the probe molecule strategy, the spectral feature of  $\text{SCN}^-$  adsorbed at the Cu and Au nanowires with different diameters has been investigated by surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). The results reveal that the intensity of the SERS

bands depends on the length of the exposed nanowires. The C—N stretching vibration frequency ( $\nu_{\text{CN}}$ ) of  $\text{SCN}^-$  up-shifted significantly with the increase of the diameter of the nanowires in the range of 15 nm to 50 nm. This interesting phenomenon is briefly discussed.

**Key words** Nanowires, SERS, AFM,  $\text{SCN}^-$ , Cu

## References

- 1 Preston C K and Moskovits M. Optical characterization of anodic aluminum oxide films containing electrochemically deposited metal particles. 1. Gold in phosphoric acid anodic aluminum oxide films. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 8 495
- 2 Hulteen J C and Martin C R, in *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Fendler J H (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, 1998, Chapter 10
- 3 Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103: 3 529
- 4 Li B B, Yu D P, Zhang S L. Raman spectral study of silicon nanowires. *Phys. Rev. B* 1999, 59: 1 645
- 5 Foss C A, Gabor J, Hornyak L et al. Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 2 963
- 6 Al-Rawashdeh, Sandrock M L, Seudling C J et al. Visible region polarization spectroscopic studies of template-synthesized gold nanoparticles oriented in polyethylene. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102: 361
- 7 Preston C K and Moskovits M. New technique for the determination of metal particle size in supported metal catalysis. *J. Phys. Chem.* 1988, 92: 2 957
- 8 Routkevitch D, Haslett T L, Ryan L, et al. Synthesis and resonance Raman spectroscopy of CdS nano-wire arrays. *Chem. Phys.*, 1996, 210: 343
- 9 Suh J S and Lee J S. Surface enhanced Raman scattering for CdS nanowires deposited in anodic aluminum oxide nanotemplate. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 281: 384
- 10 Weitz D A, Gramila T J, Genack A Z, et al. Anomalous low-frequency Raman Scattering from rough metal surface and the origin of surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45: 355
- 11 Shingubara S, Okino O, Sayama Y, et al. Ordered two-dimensional array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum. *Jpn. J. App. Phys.*, 1997, 36: 7 791
- 12 Tian Z Q, Gao J S, Li X Q, et al. Can Raman spectroscopy become a general technique for surface science and electrochemistry. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29: 703
- 13 Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, 57: 783
- 14 Otto A, Mrozek I, Grabhorn H, et al. Surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Condens. Matter*, 1992, 4: 1 143
- 15 Gersten J I, The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(10): 5 779