

银岛膜中银颗粒间表面电磁波的耦合*

张 锦¹ 赵 江 何会新 张浩力¹ 力虎林¹ 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 智能材料研究中心, 北京 100871; ¹ 兰州大学化学系, 兰州 73000)

关键词: 表面增强红外光谱, 表面电磁波耦合, 银岛膜, LB 膜

自从 Hartstein 等人用衰减全反射技术 (ATR) 得到覆盖在银岛膜上的有机超薄膜的表面增强红外吸收光谱以来^[1], 对其增强机理及应用的研究一直是人们关注的热点. 人们不论是从实验上还是从理论上都通过种种努力来探索表面增强红外光谱的机理, 但仍然没有给出一个清晰的图象. 一般认为, 表面增强红外光谱的增强效果主要来源于两大因素: 电磁增强和化学增强^[2-6]. 在关于电磁增强机理的研究中, 人们根据当金属颗粒增大时其表面等离子激元的共振吸收发生红移进行理论计算推测金属颗粒间的电磁波的耦合在表面增强光谱中起着重要的作用^[5,7]. 但遗憾的是没有直接的实验证据. 本文通过对真空蒸镀的银岛膜进行快速热退火处理来改变粒子的大小及粒子间的距离, 即改变粒子间电磁波的耦合, 在这样的银岛膜基底上的偶氮分子的 LB 单层膜进行了表面增强红外光谱研究. 利用处于银颗粒之间的 COOH 和在银颗粒之上的 COO⁻ 的红外吸收的位置不同, 给出了银颗粒间的电磁波的耦合在表面增强红外光谱中所起重要作用的直接的实验证据.

1 实验部分

1.1 基底的制备和表征

将清洗好的氟化钙 (CaF₂) 基片和清洁的云母基片置于真空镀膜室中, 在 5.332×10^{-4} Pa 的真空度下, 在其上蒸镀薄的银膜, 膜厚用 MCK-2 型数字式薄膜厚度测控仪来控制. 将蒸镀好的银岛膜置于 KST-2 型快速热退火系统中, 在高纯氮气保护下进行退火. 制备好的银岛膜在退火前后的形貌变化及其光吸收特性分别用原子力显微镜 (AFM) (Nanoscope III, Digital Instruments (DI), 其工作模式为 Tapping Model) 和 Shimadzu UV-3100 紫外-可见吸收光谱仪来测量.

1.2 LB 膜的制备

LB 膜的制备采用 HBM-AP 商用拉膜机完成. 选用电阻率大于 17 M Ω ·cm 的超纯水作为亚相. 将浓度为 1.5 mol·L⁻¹ 的 4-Octyl-4'-(3-carboxy-trimethylene-oxy)-azobenzene (简称 ABD) 的氯仿溶液铺展在水面上, 在膜压为 20.0 mN·m⁻¹ 时, 采用垂直提拉法将水面上的 ABD 分子构成的 Langmuir 膜转移到镀有银岛膜的氟化钙基底上, 其转移比均为 1.

1.3 红外光谱

1997-07-19 收到初稿, 1997-11-20 收到修改稿. 联系人: 刘忠范. * 国家攀登计划资助项目

透射红外光谱是在装有液氮冷却的 MCT 检测器的 Perkin-Elmer System 2000 付立叶变换红外光谱仪上得到的, 系统的分辨率设为 4 cm^{-1} . 以没有沉积 LB 膜的银岛膜覆盖的氟化钙基片为背景. 每次测量均累加扫描 100 次以获得足够好的信噪比, 空气中水蒸气的平衡由高纯氮气的吹扫来实现.

2 结果与讨论

2.1 基底的制备及表征

为了获得不同大小和粒径分布的银岛膜, 我们采用快速热退火的办法对同一厚度的银岛膜在不同温度下退火. 然后使用原子力显微镜 (AFM) 对经过退火处理的银岛膜的形貌进行分析. 图 1 给出了银颗粒的高度与不同退火温度关系. 从图中可见, 随着退火温度的增加, 银颗粒在不断地增大. 从银岛膜的表面形貌图还可以看到, 在银颗粒长大的同时, 颗粒间的距离也在不断的增加, 在颗粒间留下了越来越大的空隙^[10].

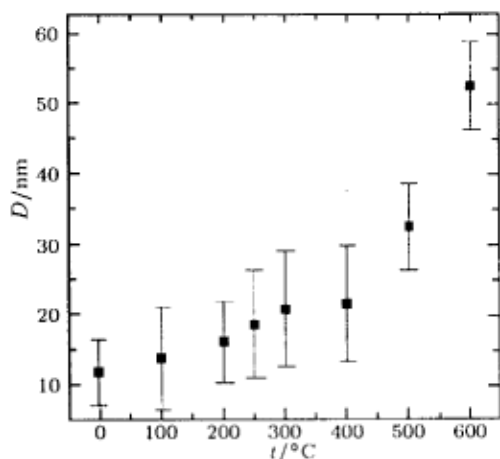


图 1 银颗粒的高度随退火温度的变化关系

Fig.1 The average height of the silver particles versus the annealing temperature

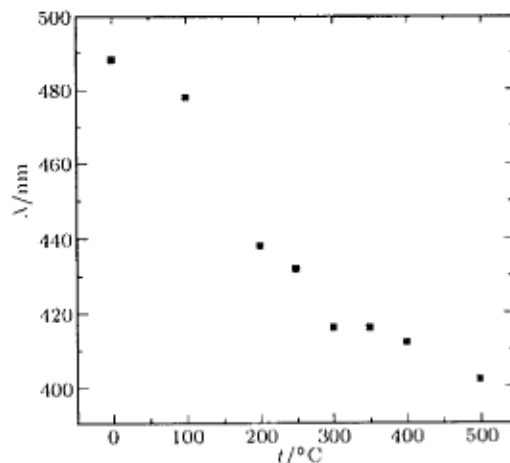


图 2 紫外 - 可见吸收的峰位与温度的变化关系

Fig.2 The peak position of surface plasma resonance absorption of silver island films versus the annealing temperature

紫外 - 可见吸收光谱是研究金属岛膜的光吸收特征的有力手段. 图 2 所示为银岛膜吸收光谱中等离子体共振吸收峰的峰位与退火温度的关系. 我们发现随着退火温度的增加, 其表面等离子激元的共振吸收发生蓝移. 而 AFM 的结果表明, 随着退火温度的增加, 其粒子是逐渐增大的, 这与以前人们关于吸收峰位与粒径大小的研究报导不一致^[8]. 我们知道影响银岛膜对外界光响应的因素有两个: 即银粒子的大小和银粒子之间电磁波的耦合^[8]. 根据 Mie 理论^[9], 当金属粒子间的距离减小或粒子发生聚集时, 金属岛膜的表面等离子激元的共振吸收峰将发生红移. 这主要是由于不同粒子上的表面等离子体激元所导致的表面电磁波发生互相耦合造成的. 另外当银粒子的大小远远小于外界入射光的波长时 ($< \lambda/10$), 银粒子的尺寸大小将对吸收峰的位置不产生影响. 所以在这里影响银岛膜对外界光吸收的因素只有银粒子之间的距离. 因此, 上述吸收峰的蓝移表明, 对银岛膜的退火导致了银颗粒之间距离的增加, 从而使得颗粒之间电磁波的耦合也降低了.

我们正是在具有这种性质的银岛膜上构造了 ABD 分子的单层 LB 膜作为模型分子来探测这种银岛膜对 ABD 红外光谱的增强效果.

2.2 ABD LB 膜在银岛膜上的增强红外光谱

图 3 为沉积在未经退火和在不同温度下退火处理的银岛膜上的 ABD 单层 LB 膜的红外吸收光谱图. 该图表明, 覆盖在不同退火温度下所得银岛膜上的 LB 单层膜的红外吸收光谱都被不同程度地增强了^[10]. 在谱图中我们关注的是分子中羧基的吸收情况. 我们知道, 当羧基与银接触时, 将发生化学反应, 形成羧基负离子 COO^- 而与 Ag^+ 达到化学吸附. 这一点可以在谱图中位于 1390 cm^{-1} 处的吸收峰 ($\nu_s(\text{COO}^-)$) 得到证实. 值得注意的是, 在这些谱图中, 仍然部分地保留着羧基的特征 (位于 1710 cm^{-1} 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$). 这是由于在银膜中, 颗粒间存在着许多的空隙, 处于这些空隙中的分子将不与银接触而仍然保持着羧基的特征. 以上的实验事实说明, 在这些银膜上沉积的 LB 膜中, 出现了羧基与羧基负离子并存的情况. 更为重要的是, 由于红外光谱对这两种基团的识别性, 使得我们能够区分处于银颗粒之间和银颗粒之上的分子的吸收情况, 而且能够对处于这两种环境的分子所经历的红外吸收的增强进行直接的比较.

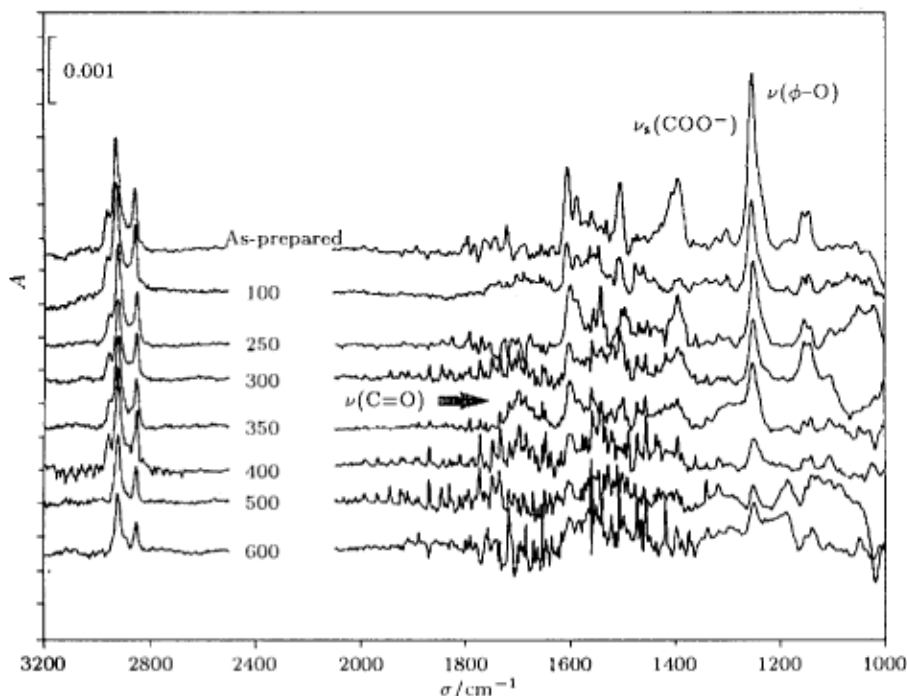


图 3 ABD LB 膜在不同银岛膜上的透射红外光谱图
Fig.3 The infrared spectra of ABD LB monolayers
on different silver island coated with CaF_2

图 4(A) 和 (B) 所示为 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 振动模式在不同基底上的吸收强度, 可以看出, 随着退火温度的不断升高, $\nu_s(\text{COO}^-)$ 的强度逐渐降低, 而 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的吸收强度则经历了一个先升高后降低的过程. 可见, 银岛膜中银颗粒的大小及分布的改变在很大程度上影响了红外吸收增强效果.

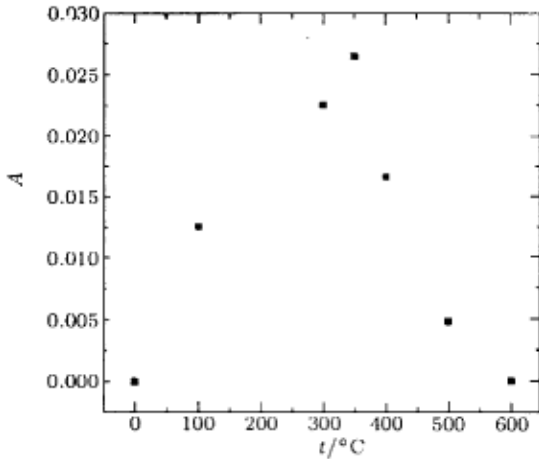


图 4(A) COOH 中 C=O 的伸缩振动吸收强度与退火温度的关系

Fig.4(A) The variation of the absorbance intensity of ν (C=O) with the annealing temperature

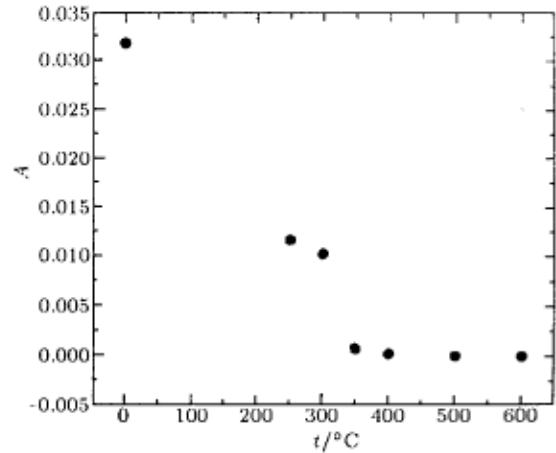


图 4(B) COO⁻ 的红外吸收强度与退火温度的变化关系

Fig.4(B) The variation of the absorbance of ν (COO⁻) with the annealing temperature

在表面增强红外光谱现象中, 要激发起表面等离子振荡而产生局域化的表面电磁波, 入射的红外探测光必须被银岛膜吸收. 银岛膜对入射红外光的吸收越多, 所产生的表面电磁场就越大, 由此而产生的表面增强效应也越强^[5]. 对于银岛膜而言, 它对外界光辐射的吸收决定于银颗粒的分布, 也就是说, 随着退火温度的上升, 银颗粒尺寸增大的同时, 银颗粒间的距离也在增加, 因而导致了不同银颗粒之间的表面电磁波耦合的降低, 最终使得银岛膜的表面等离子共振吸收峰向短波长方向移动, 这样就会导致在红外波段银岛膜对探测光的吸收的减小, 从而造成了红外吸收增强效果的降低. 这一点很好地说明了前面所述的 ν_s (COO⁻) 强度的变化规律. 当然, 我们也应该考虑到另外一个因素. 当银颗粒逐渐增大时, 银岛的表面积也在逐渐降低, 这样在银岛上的 COO⁻ 也在逐渐较少. 我们通过理论计算说明它的降低远小于增强效果的降低. 而羧基中羰基的伸缩振动吸收强度 (ν (C=O)) 的变化规律可以更好地对不同银颗粒之间的电磁波的耦合进行说明. 银颗粒间表面电磁波的耦合, 必然会导致一个处于颗粒之间的很强的电磁场, 而羧基所在之处正位于银颗粒之间, 因此, 羧基的红外吸收增强效应将直接反映出银颗粒之间的电磁波的强弱. 如前所述, 退火处理使得银膜中银颗粒的尺寸变大, 同时也增加了颗粒间的距离, 所以, 这就使得在银岛膜上覆盖的 LB 膜中羧基的数量增加, 在光谱中则反映为 ν (C=O) 吸收强度的上升. 然而, 随着银颗粒间距离的进一步增大, 银颗粒间的电磁波耦合进一步减小, 使得其间的电磁场越来越弱, 红外吸收增强效应也逐步下降, 这就导致了 ν (C=O) 吸收强度随退火温度上升而减小的过程. 正是上述两个因素互相竞争的结果导致了 ν (C=O) 的吸收强度先升高后降低的规律. 以上实验结果就给出了一个直接的实验证据, 即银颗粒间的电磁波的耦合在表面增强红外光谱中起着非常重要的作用.

致谢: 感谢国家科学与技术委员会、国家教育委员会、国家自然科学基金委员会、中国博士后基金会的资助. 感谢中国科学院半导体所马智训博士在实验中所提供的帮助.

参 考 文 献

- 1 Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45:201
- 2 Devlin J P, Consani K. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85:2597
- 3 Dote J L, Mowery R L. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:1571
- 4 Osawa M, Akata K. *Surface Sci. Lett.*, 1992, 262:L118
- 5 Osawa M, Ikeda M. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:9914
- 6 Osawa M, Akata K, Yoshii K, Nishikawa Y. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47:1497
- 7 Garcia-Vidal F J, Pendry J B. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77:1163
- 8 Alvarez M M, Khoury J T, Schaaff T G, Shafiqullin M N, Vezmar I, Whetten R L, *J. Phys. Chem.*, 1997, 101:3706
- 9 Moskovits M. *Rev. Modern Phys.*, 1985, 57:783
- 10 Zhang J, Zhao J, He H X, Zhang H L, Li H L, Liu Z F. *Langmuir*, submitted, 1997

Mutual Coupling of Surface Electromagnetic Wave Between Silver Particles: Studies on the Mechanism of the Surface Enhanced Infrared Spectroscopy

Zhang Jin¹ Zhao Jiang He Huixin Zhang Haoli¹ Li Hulin¹ Liu Zhongfan

(Center for Intelligent Materials Research (CIMR), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China, ¹Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract Mutual coupling of surface electromagnetic wave between different silver particles on silver island substrates is realized experimentally and its effect on surface enhanced infrared spectroscopy is studied. Silver island substrates of different size and distribution of silver particles have been prepared by the vacuum evaporation and rapid thermal annealing, and characterized by atomic force microscopy (AFM) and UV-visible spectroscopy. The surface enhanced infrared spectra of 4-Octyl-4'-(3-carboxy-trimethylene-oxy)-azobenzene (referred as ABD) LB monolayer are studied on such silver island films. The results elucidates the important role of the coupling of surface electromagnetic wave between silver particles in surface enhanced infrared spectroscopy.

Keywords: Surface enhanced infrared spectroscopy, Coupling of surface electromagnetic wave, Silver island films, LB monolayer