

模板法合成金属-分子-金属异质结及表面增强拉曼光谱研究

徐敏敏, 王梅, 姚建林*, 邹文君, 凌丽, 顾仁敖

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215123

摘要 采用交流电沉积技术在阳极氧化铝 (AAO) 模板中沉积不同的金属纳米线, 以对巯基苯 (1,4-BDT) 为耦联分子, 通过自组装在模板内组装金属纳米粒子, 由此构建金属纳米线-分子-金属纳米粒子的异质结。以异质结内的分子为探针, 采用表面增强拉曼光谱 (SERS) 研究了异质结的增强行为, 通过探针分子的 SERS 信号表达异质结的组成, 并以异质结作为模型研究其 SERS 机理。研究结果表明该方法可成功构建异质结, 同一取向的异质结的 SERS 信号较随机取向的 SERS 信号强。

关键词 模板; 异质结; 自组装; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1289-03

引言

按摩尔定律的统计, 硅片上元件数每 18 个月增加 1 倍。科学家预测传统的器件由于量子效应的影响, 将在 2020 年左右走到其发展极限。20 世纪 70 年代, 科学家们提出了分子器件的设想, 美国海军实验室的“分子器件之父”Carter 和法国的 Lehn 教授在这一领域做出了杰出贡献。但限于当时的条件, 将单个分子和电极相联十分困难。20 世纪末, 自组装技术在构筑分子器件方面引起越来越多科学家的注意^[1, 2], 它是解决有机功能分子与电极连接问题最有希望的技术之一。本文利用自组装技术, 在阳极氧化铝模板 (anodic aluminum oxide, AAO) 孔内进行自组装, 结果得到纳米线-分子-纳米粒子的异质结 (Junction) 结构, 利用高灵敏度表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术对异质结内的分子进行了相关研究^[3-8]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所用铝片为高纯铝 (99.999%), 硝酸银, 氯金酸, 对巯基苯 (1,4-BDT) 等试剂均为分析纯。实验用水为三次蒸馏水。所用仪器有 SEM (日立公司 S-4700), TEM (FEI 公司 Tecnai-G20), 共焦显微拉曼仪 (JOBIN YVON 公司)。

1.2 实验过程

将铝片经退火、除油、除氧化层、电化学抛光等一系列预处理后, 用 Masuda 等的两步阳极氧化法进行阳极氧化^[9]。

在不同温度、电压和电解液中可得到不同孔径的 AAO, 孔道深浅可通过氧化时间控制。交流电沉积时, 沉积时间一般为 5~20 min。将沉积有金属纳米线的 AAO 模板浸泡到 1,4-BDT 的乙醇溶液中, 使金属纳米线的顶端修饰巯基分子, 随后将有分子连接的纳米线浸泡到纳米粒子溶液中, 形成纳米线-分子-纳米粒子的简单分子器件模型。

2 结果和讨论

2.1 分子器件的电镜表征

图 1(a, b) 分别为组装的异质结的形貌图, 由图可见通过十分简单的步骤, 即可构建这种分子器件模型。但在组装的过程中发现, 异质结组装是否成功与 AAO 膜的厚度、孔径以及纳米粒子性质之间存在一定的协调关系。一般来说纳米粒子的尺寸大小要小于 AAO 模板的孔径, 并且由于小孔内的表面张力的存在可能导致与孔径接近的纳米粒子无法进入 AAO 模板的孔道。本实验中所用的金属纳米粒子是在水相中采用一步还原法制得的, 可通过调节柠檬酸钠的量有效地控制纳米粒子的粒径, 且 AAO 模板的孔径也是灵活可调的。除了在制作模板过程中各种影响孔径的因素 (如: 电压、电解液、温度等), 在模板制作完毕后, 还可以通过磷酸扩孔, 以增大孔径。此外 AAO 膜的厚度亦是成功构建分子器件的一个关键因素。

2.2 异质结的 SERS 研究

SERS 由于其可达单分子检测的灵敏度以及对金属表面性质的敏感性而使其可望成为纳米材料表面性质表征的重要

收稿日期: 2007-10-28, 修订日期: 2008-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20503019, 20573076) 和江苏省自然科学基金项目 (BK2005032) 资助

作者简介: 徐敏敏, 1983 年生, 苏州大学化学化工学院研究生 * 通讯联系人 e-mail: jlyao@suda.edu.cn

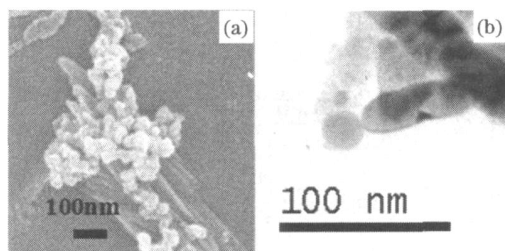


Fig. 1 Morphology of the metal molecules-metal junction

(a): SEM; (b) TEM images

工具之一^[4-6], 因此可利用 SERS 表征实验中组装的异质结, 由于异质结中的 1,4-BDT 既是连接金属的分子导线, 同样由于其较强的 SERS 信号以及简单的光谱特征而作为探针分子。表 1 为 1,4-BDT 的普通拉曼的主要谱峰的指认^[10, 11]。

由于完整的异质结被包裹在 AAO 模板中, 因此测量时采用两种不同的途径, 一种是将 AAO 模板部分溶解后直接检测 SERS 信号, 另一种是通过溶解模板现场观察 SERS 信号的变化。图 2(a, b, c) 分别为组装之前的连接有 1,4-BDT 的镍纳米线、组装之后的镍纳米线-1,4-BDT 银纳米粒子的异质结 SERS 光谱及 1,4-BDT 的普通拉曼谱图。由图 2a 可见, 修饰在镍纳米线表面的 BDT 的 SERS 信号较弱, 由于镍本身的增强效应并不很强, 因此选择镍作为底端金属可避免其 SERS 信号的干扰。当自组装银纳米粒子以后, 信号有明显提高 (如图 2b 所示), 与 BDT 的固体拉曼谱峰相比, 指认为与 SH 相关的振动峰 (如 2556 cm^{-1}) 消失, 说明 SH 键已经不存在, 取而代之的是 Ni-S 和 Ag-S 键, 同时, 位于 1576 cm^{-1} 的环伸缩振动位移至 1565 cm^{-1} , CH 面内变形 (1188 cm^{-1}) 位移至 1181 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} 的环呼吸振动位移至 1086 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} 的环呼吸振动位移至 1066 cm^{-1} , 环变形振动从 741 cm^{-1} 位移至 734 cm^{-1} 。这些峰的位移说明, 由于 SH 的断裂以及 S-Ni 和 S-Ag 键的生成导致了苯环, CH 及 CS 的电子云发生了变化。由此说明银纳米粒子已经被组装到镍纳米线的表面, 并且由于银具有较大的增强效应以及两种金属之间的相互作用而导致 BDT 的 SERS 信号明显增强。

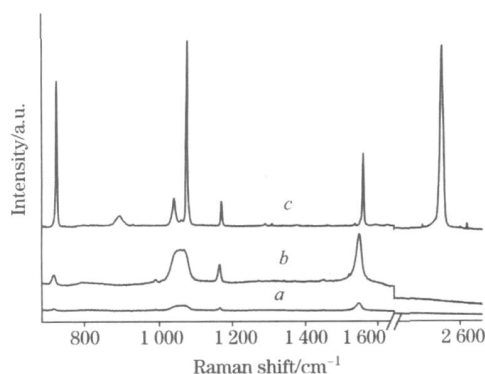


Fig. 2 SERS of Ni nanowires modified with 1,4-BDT (a), SERS of Ni nanowire-1,4-BDT-Ag nanoparticle junction (b) and Normal Raman spectrum of 1,4-BDT (c)

为了验证图 2b 中的 SERS 信号的来源是异质结, 而非来自于可能直接吸附在 AAO 表面的银纳米粒子的增强效应, 将空白 AAO 模板直接浸泡在 BDT 溶液中, 清洗后浸泡在银溶胶中, 清洗后测量 SERS 光谱 [如图 3(b) 所示], 结果并没有检测到修饰分子的 SERS 信号, 由此可排除 SERS 信号来源于直接吸附在 AAO 模板表面纳米粒子的可能, 所检测到的 SERS 信号 (如图 3(a) 所示) 来自于成功组装在模板内部的镍纳米线-1,4-BDT 银纳米粒子异质结结构。

Table 1 Normal Raman spectra of 1,4-BDT

Assignments	Bands(cm^{-1})
SH 伸缩振动	2556
环伸缩振动 8a(Ag)	1576
CH 变形振动 3(B3g)	1307
CH 面内变形 9a(Ag)	1188
CS 伸缩振动 1(Ag)	1095
环呼吸振动 1(Ag)	1059
SH 变形振动	913
环变形振动 7a(Ag)	741
环变形振动 6b(B3g)	632

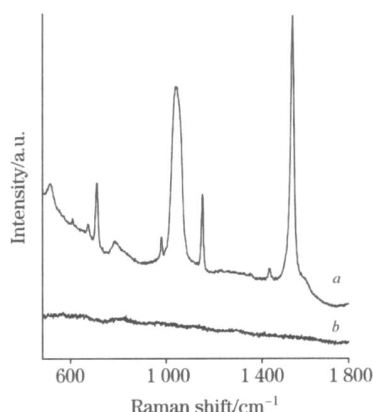


Fig. 3 SERS of Ninanowire-1,4-BDT-Ag nanoparticle junction b and SERS of AAO template which was immersed into the solution of 1,4-BDT a and followed with the immersion into Ag nanoparticles b

包裹在 AAO 模板内的异质结与溶解后分散的异质结的 SERS 信号存在一定差别, 为此我们现场 SERS 研究了其 SERS 光谱随溶解时间的变化。将包含有自组装异质结的 AAO 模板用 5% 的磷酸溶解并同时记录 SERS 光谱, 图 4 给出了 1,4-BDT 的 1565 cm^{-1} 谱峰强度随溶解时间变化的曲线。由图可见, 从 0 min 到约 200 min, 信号逐渐增强, 之后强度维持约 25 min, 这主要由于磷酸与模板的多孔氧化铝反应, 导致膜不断变薄, 异质结逐渐从模板内露出来而致, 信号不断增强并在某一瞬间信号达到最强。在 225 ~ 228 min 之间信号急剧下降, 最后信号又基本保持不变, 说明此时间段内氧化铝的孔壁正在坍塌, 大量异质结分散到溶液中, 一方面由于在拉曼散射信号采集的范围内, 异质结数量上大大减少, 从而信号下降, 另一方面由于包裹在 AAO 模板内的

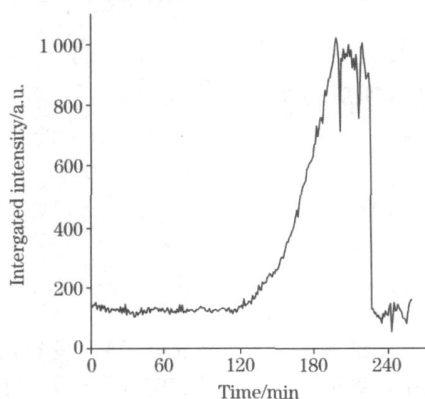


Fig. 4 Intensity dissolution time profile of the SERS band at 1565 cm^{-1} of 1,4-BDT molecule in the junction

异质结呈相同的垂直取向, 而溶液中的异质结则呈随机分布, 受电磁场增强特点的影响, 这很大程度上也会导致 SERS 信号的急剧下降。

3 结 论

经两步氧化法制得的 AAO 模板中沉积镍纳米线, 通过 1,4-BDT 分子的自组装, 连接纳米粒子, SEM 和 TEM 的结果显示, 该方法能构建金属纳米线-分子-金属纳米粒子的简单分子器件 (异质结), 以 1,4-BDT 分子为探针进行了 SERS 研究。实验表明, 该方法可成功组装分布在 AAO 模板内的异质结结构, 有望用于作为构建简单分子器件的基础, 同时 SERS 光谱可发展成为表征异质结内分子的结构与性质的方法。

参 考 文 献

- [1] Sikes H D, Smalley J F, Dudek S P, et al. *Science*, 2001, 291: 1519.
- [2] Nitzan A, Ratner M A. *Science*, 2003, 300: 1384.
- [3] Feischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26: 163.
- [4] Jaiswal A, Tavakoli K G, Zou S. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 120.
- [5] Tian Z Q, Yang Z L, Ren B, et al. *Faraday Discussions*, 2006, 132: 159.
- [6] Nie S M, Emory S R. *Science*, 1997, 275: 1102.
- [7] LUO Zhi-xun, FANG Yan (骆智训, 方 炎). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(2): 358.
- [8] YANG Zhi-lin, WU De-yin, REN Bin, et al (杨志林, 吴德印, 任 斌, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(6): 682.
- [9] Masuda H, Fukuda K. *Science*, 1995, 268: 1466.
- [10] Seong H C, Han H S, Jang D J, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 10594.
- [11] Joo S W, Han S W, Kim K J. *Colloid and Interface Sci.*, 2001, 240: 391.

Template Preparation of Metal-Molecule-Metal Junction and Its SERS Investigation

XU Min-min, WANG Mei, YAO Jian-lin*, ZOU Wen-jun, LING Li, GU Ren-ao

Department of Chemistry, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract In the present paper, the authors reported the assembly and SERS studies of a simple device unit of a metal nanowire-molecule-metal nanoparticles junction in an anodic aluminum oxide (AAO) template. The AAO template was fabricated by two-step electrochemical oxidation. Metals were filled into the pores by AC deposition. Then the AAO template with metal nanowires was immersed into the solution of 1,4-benzenedithiol (1,4-BDT), which was followed by the immersion into silver nanoparticles with appropriate diameter. 1,4-BDT served as the probe molecule for SERS detection as well as the molecule for linking the metal nanowires and metal nanoparticles. The simple junction of metal-molecule-metal embedded in AAO template was built successfully. The SERS effect of the junction was investigated through the dissolution of AAO template to expose the junctions in the same orientation (standing on the substrate vertically). The giant enhancement from the former junction might be attributed to the coupling effect in the junction. The authors' preliminary results revealed that SERS might be a characteristic tool for the junction and the construction on the junction will be beneficial to the investigation of the complex SERS mechanism.

Keywords Template; Junction; Self-assembly; Surface enhanced Raman scattering

* Corresponding author

(Received Oct 28, 2007; accepted Feb 2, 2008)