

全息干版银膜的制备、表征及其 SERS 活性的研究

黄云霞¹, 方靖淮², 孙真荣¹, 杨晓华^{1*}

1. 华东师范大学物理系, 上海 200062

2. 南通大学物理系, 江苏 南通 226007

摘要 报道了一种新的制备 SERS 基底的方法。通过对全息干版进行曝光、显影和定影, 获得了具有良好稳定性的固体银膜。用紫外-可见光谱测量其表面等离子体共振吸收, 发现其吸收谱线在 420 nm 处存在银粒子的特征吸收峰, 且吸收峰具有较窄的半峰宽, 这表明采用该方法制备的银膜表面分布着大小均一的银粒子。用扫描电子显微镜对其表面粒子形貌进行表征, 发现银粒子分布均匀且平均粒径为 100 nm 左右。同时以结晶紫为探针分子测量了该银膜的表面增强拉曼光谱, 结果表明该银膜具有良好的表面增强拉曼散射活性。采用这种方法制备的银膜稳定性好且易于保存, 在常温下空气中放置数月, 仍能保持原有的表面增强拉曼散射活性。

主题词 全息干版; 表面增强拉曼散射; 结晶紫; 紫外-可见光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-2009-03

引言

某些分子被吸附到几种金属(如金、银或铜)的粗糙表面时, 其拉曼光谱强度会比常规拉曼光谱增加 $10^4 \sim 10^7$ 倍, 这种不寻常的拉曼散射增强现象被称为表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering)效应, 简称为 SERS^[1, 2]。表面增强拉曼光谱具有极高的灵敏度, 可以检测到吸附在金属表面的单分子层和亚单分子层的分子, 并提供丰富的分子结构信息^[3-5]。然而, 尽管有如此高的灵敏度, 表面增强拉曼光谱作为一种表面分析工具却不够完善, 其关键在于缺乏稳定的、可被广泛使用和推广的, 并且具有良好的表面增强拉曼散射活性的 SERS 基底。因而, 在表面增强拉曼光谱的发展过程中, 新型的 SERS 基底的研究一直都是表面增强拉曼光谱领域研究的热点之一^[6-8]。

我们通过对商用全息干版进行曝光、显影和定影, 制备了一种新型的、具有良好表面增强拉曼散射活性的全息干版银膜。该银膜具有成本低廉、使用方便、制备简单的特点, 同时这种方法制备的银膜具有很强的可重复性, 该基底稳定性好并且易于保存, 在常温下空气中放置数月, 仍能保持原有的表面增强拉曼散射活性。

1 实验部分

1.1 材料与药品

全息干版为天津感光材料公司的 GS-I 型全息干版, 厚度为 1.5 mm。D-72 型显影粉和酸性定影粉(手工配制药水)由上海冠龙照相器材公司提供。结晶紫为分析纯, 实验所用水为二次去离子蒸馏水。

1.2 全息干版银膜的制备

将全息干版裁成 $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小片, 曝光 0.5 s 后放入显影池显影 3 min, 用清水漂洗干净, 放入定影池定影 3 min, 然后取出用流动的水漂洗 5 min, 晾干以备使用。

1.3 仪器与测量

全息干版采用江苏常州生产的红梅牌 FD-1 型放大机进行曝光; 紫外-可见光谱用上海光谱仪器有限公司的 756PC 型紫外-可见分光光度计测定; SEM 图像用日本 JEOL 公司的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜测定; 拉曼光谱用法国 Dilor 公司的共焦显微拉曼系统测定, 激发波长为 632.8 nm, 输出功率为 10 mW, 积分时间为 1 s。测定紫外-可见光谱和拉曼光谱前, 须将制备好的全息干版银膜浸入 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫溶液中 1 min, 然后取出晾干。

2 结果与分析

2.1 全息干版银膜制备机理

GS-I 型全息干版是国产的卤化银乳胶全息干版, 感光乳胶层的厚度约为 $10 \mu\text{m}$ 。全息干版银膜的制备经过了曝光、显影、定影 3 个过程。在曝光过程中, 乳胶层中的卤化

收稿日期: 2004-11-25, 修订日期: 2005-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(10204007), 上海市重点学科和上海市科学技术委员会光科技(036105019)资助项目

作者简介: 黄云霞, 女, 1981 年生, 华东师范大学物理系硕士研究生 * 通讯联系人

银颗粒吸收了一定波长的光子,然后将能量传给自由电子。自由电子在运动过程中被银离子俘获,从而还原出一定量的银原子。此时,这种析出的金属银以微粒的形式存在,散布在乳胶中,形成一种潜像。因为只有少量的银粒子存在且银粒子不稳定,所以这时的全息干版并不具有 SERS 活性。

曝光后的全息干版还需经过显影和定影两个过程。在显影过程中,显影液将乳胶浸湿并且和卤化银晶体发生反应,使含有上述析出银的地方成为还原中心,在显影液的催化作用下,大量的卤化银被还原成为金属银。在定影过程中,定影液中的卤化银溶剂(如硫代硫酸钠)可以溶解掉乳化层中未曝光部分的卤化银和曝光部分残留的卤化银,从而全息干版上只留下曝光部分经显影以后生成的银粒子,成为了具有良好稳定性的全息干版银粒子膜。

2.2 紫外-可见光谱

银纳米粒子的表面等离子共振产生了光吸收,其吸收峰的位置和半宽度与粒子的粒径大小和分布有关,较窄的半峰宽对应于大小较为均一的粒子分布^[9],图 1 中的 *a* 为全息干版银膜的紫外-可见吸收光谱,从图中可以看出,该银膜的吸收光谱的最大吸收峰位于 420 nm 处,属于典型的银纳米粒子等离子体共振吸收峰^[10],这说明全息干版上的卤化银颗粒经过曝光、显影和定影 3 个过程,已经被还原成为具有一定尺寸的银粒子。另外,与通常制备的银溶胶相比,该吸收光谱具有较窄的半峰宽,说明采用这种方法制备的银膜上的银粒子尺寸分布较为均匀。*b* 为结晶紫水溶液的紫外-可见光谱,由谱线可以看出,结晶紫在 590 nm 处有最大吸收峰,在 550 nm 处还有 1 个肩峰,它们分别对应于结晶紫单体的特征吸收峰和二聚体的特征吸收峰^[11]。图 1 中, *c* 为全息干版银膜在结晶紫水溶液中浸泡 1 min 后所测得的紫外-可见吸收光谱,该谱线除了在 420 nm 处仍然存在银粒子的特征吸收峰外,在长波方向还出现了结晶紫的特征吸收峰。与结晶紫水溶液的吸收光谱相比,其最大吸收峰和肩峰相对强度发生改变,属于二聚体的肩峰相对于最大吸收峰,有了明显的增强,这种现象表明,对于吸附在全息干版银膜上的结晶紫分子而言,二聚体相对于单体的数量显著高于相应的水溶液中的结晶紫分子。

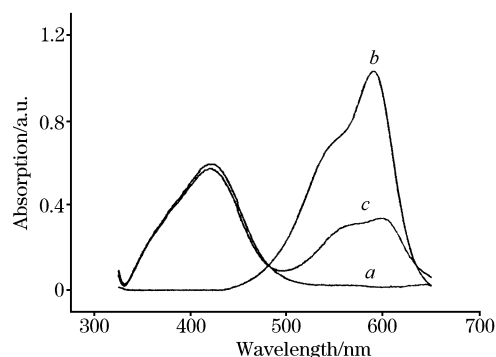


Fig. 1 Absorption spectra of holographic plate silver film *a*, holographic plate silver film after absorption of crystal violet *c* and crystal violet in aqueous solution *b*

2.3 SEM 图像

图 2 是全息干版银膜放大 2 万倍的扫描电子显微镜图像。由图中可以看出,全息干版在曝光后出现了银粒子层,粒子形状以球形为主,粒子分布较为均匀,只出现少数的团簇现象,粒径大小在 100 nm 左右。另外,从同一基底上选择不同点测量,其粒子分布状况基本一致,这说明用这种方法制备的银膜形貌能在较大范围内表现出均一性。

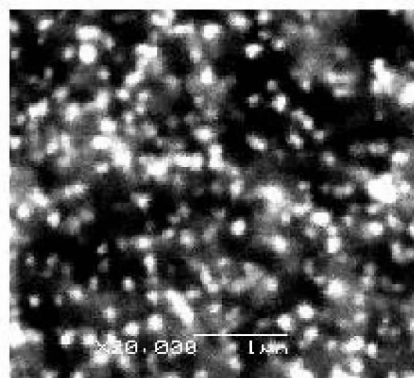


Fig. 2 SEM image of holographic plate silver film

2.4 表面增强拉曼光谱

我们以结晶紫为探针分子,测量了结晶紫吸附在全息干版银膜上的表面增强拉曼光谱。将制备好的全息干版银膜浸入 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫溶液中,1 min 后取出,待晾干后测量。图 3 中 *a* 为结晶紫在全息干版银膜上的 SERS 光谱, *b* 为结晶紫在柠檬酸钠还原法制备的银溶胶上的 SERS 谱,结晶紫的最终浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。谱线 *a* 中,位于 525, 558, 607, 913 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的放射状芳香环骨架振动,而 660, 723, 765, 802, 979, 1 174 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的 C—H 键振动,1 295, 1 448, 1 478, 1 537, 1 586, 1 620 cm^{-1} 的谱峰则对应于结晶紫芳香环的振动^[12],与银溶胶中结晶紫的 SERS 相比,谱峰位置基本不变,而谱线强度显著增强。

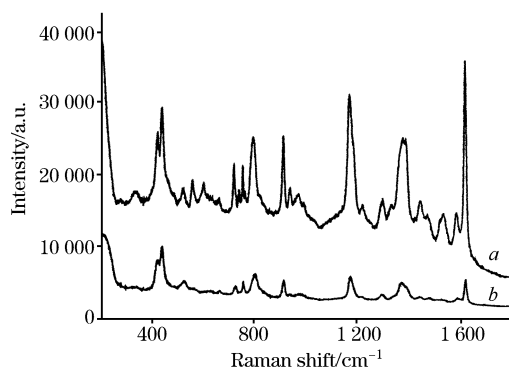


Fig. 3 SERS spectra of crystal violet on holographic plate silver film *a* and in silver colloid *b*

通常,银溶胶放置一段时间以后,会由于聚集作用而产生沉淀,从而降低甚至失去拉曼活性。而采用这种全息干版曝光、显影、定影方式制备的银膜可以在空气中长时间保

存, 不需要经过任何特殊的处理。经测量表明, 2 个月后, 该银膜仍能保持原有的表面增强拉曼散射活性。

3 结 论

我们采用对全息干版曝光、显影和定影的方法制备了具

有 SERS 活性的全息干版银膜。该银膜不但具有成本低廉、制备简单的特点, 而且制备过程易控, 制备技术成熟。采用这种方法制备的银膜重复性好、稳定且易于长时间保存, 可以方便的进行样品的 SERS 测量, 具有很强的实际应用前景。

参 考 文 献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mc Quillan A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26: 163.
- [2] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 84: 1.
- [3] William E D, Shuming N. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 311.
- [4] Pagannone M, Fornari B, Mattei G. *Spectrochimica Acta*, 1987, 43A, 5: 621.
- [5] SONG Yuan-yuan, XU Zhen-hua, ZHANG Xu, WU Jin-guang(宋苑苑, 许振华, 张 煦, 吴瑾光). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(2): 165.
- [6] LI Xiao-ling, XU Wei-qing, ZHANG Jun-hu, et al(李小灵, 徐蔚青, 张俊虎, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24: 2092.
- [7] Gliemann H, Nickel U, Schneider S. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29: 1041.
- [8] Prashant V K, Mark F, Amy D. *Colloids and Surfaces A*, 2002, 202: 269.
- [9] He S T, Yao J N, Jiang P, et al. *Langmuir.*, 2001, 17: 1571.
- [10] Mie G. *Ann. Phys.*, 1908, 25: 377.
- [11] Rainer H, Giulio A, Umberto C, et al. *Langmuir.*, 1997, 13: 7252.
- [12] CHEN Jian, ZHANG Wei-hong, ZHANG Zhuo-liang, et al(陈 建, 张卫红, 张卓良, 等). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报·自然科学版)*, 1995, 34: 114.

A Holographic Plate Silver Film-Preparation, Morphology and SERS Activity

HUANG Yun-xia¹, FANG Jing-huai², SUN Zhen-rong¹, YANG Xiao-hua^{1*}

1. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

2. Department of Physics, Nantong University, Nantong 226007, China

Abstract A new method for preparing SERS-active substrate was reported. After being exposed, developed and fixed, the commercially available holographic plate can be used to generate attractive SERS-active silver surface. The obtained silver film was characterized by UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscope (SEM) observation. The absorption spectrum locates at around 420 nm with a narrow half-width due to the surface plasmon resonance, which implies that there are silver particles on the prepared substrate with uniform sizes. And the silver particles distribute uniformly anywhere on the holographic plate with a diameter of about 100 nm by SEM observation. Furthermore, the measurements of the SERS spectrum of crystal violet indicate that such substrate has the features of satisfactory reproducibility, long term stability and high SERS activity. The prepared silver film keeps high SERS activity even if it was stored for several months in the air at room temperature.

Keywords Holographic plate; SERS; Crystal violet; UV-Vis spectroscopy

(Received Nov. 25, 2004; accepted Apr. 10, 2005)

* Corresponding author