

适用于针尖增强拉曼技术的 Au 针尖的研制

王喜, 崔颜, 任斌

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用针尖增强拉曼光谱技术 (TERS) 研究了刻蚀电位对 Au 针尖刻蚀效果的影响, 初步探讨了刻蚀过程的机理. 通过监控刻蚀过程中的振荡电流-时间曲线并与扫描电镜得到的结果比较, 发现可以直接利用电流-时间曲线简单地判断刻蚀后针尖的可能形状, 而无需再借助扫描电镜进行表征. 这不但提高了实验效率, 而且还可以避免针尖在转移和电镜表征过程中可能引入的污染. 研究表明, 在体积比为 1:1 的发烟盐酸和无水乙醇的刻蚀液中, 于 2.2 V 的电压下, 结合电化学方法控制终点可以得到形状对称尖锐的针尖. 这种针尖不但适合于 TERS 研究, 而且可用作 SIM 针尖和微纳电极并用于其它针尖增强光学技术.

关键词 Au 针尖; 电化学刻蚀; 扫描隧道显微镜; 针尖增强光学

中图分类号 O646.6 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)03-0522-04

近年来, 结合扫描探针显微技术 (SPM) 和拉曼光谱技术的针尖增强拉曼光谱技术 (TERS) 发展迅速, 并在多个领域得到了应用^[1-5]. TERS 技术是通过 SPM 控制系统将一根曲率半径为几十纳米的 Ag 或 Au 针尖控制在离样品非常近的距离 (如 1 nm), 当合适波长的激光照射在针尖的最尖端处, 可在针尖和样品的间隙激发出局域化的表面等离子体共振, 使该区域内的电磁场得到极大的增强^[6,7]. 由于该技术利用 SPM 针尖使样品的信号得到增强, 因而又称为针尖增强拉曼光谱技术 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, TERS). 为了得到合适的增强和高的空间分辨率, 不但要求针尖具有尖锐的末端, 而且还需要具有优良的形状和光滑的表面 (以免针尖表面自身的 SERS 效应干扰 TERS 信号), 以得到特殊的光学性能^[4,8]. 纳米尺度的 Au 在可见光区可以产生较强的表面等离子体共振吸收, 使针尖末端的电磁场得到很大的增强, 而且 Au 具有良好的化学稳定性, 是一种理想的 TERS 针尖材料^[5,9]. 但由于 Au 针尖末端原子的移动性较强, 使成像过程不很稳定, 因此有关利用 Au 作为 SIM 针尖的研究还比较少^[10]. 以往报道所制得的几种 Au 的针尖表面比较粗糙, 且针尖尖端曲率半径较大^[11-15].

我们曾提出了利用发烟盐酸/无水乙醇溶液刻蚀 Au 针尖的制备方法, 获得了表面光滑、尖端尖锐的 Au 针尖, 但该制备方法无法很好地控制刻蚀的终点^[8]. 本文在以前工作的基础上, 从开展 TERS 研究所需的特殊针尖的要求出发, 通过系统实验研究, 摸索出可以仅通过跟踪电化学反应电流的变化获得高质量 Au 针尖的方法.

1 实验部分

制备 Au 针尖的材料是直径为 0.25 mm 的金丝 (纯度 99.999%, A Hrich 公司). 使用的试剂为发烟盐酸 (体积分数 $\geq 37\%$, Fluka 公司) 和无水乙醇 (A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司). 循环伏安实验中的辅助电极和参比电极分别为 Au 环电极和 Au 丝准参比电极, 文中所有的电位都是相对于 Au 丝, 刻蚀过程中辅助电极是 Au 环电极. 循环伏安实验和针尖刻蚀过程的恒电位控制和数据记录均利用 CHI 631A 电化学分析仪 (上海辰华公司). 针尖形状和表面形貌用 LEO 1530 扫描电镜 (德国 LEO 公司) 进行表征. 针尖刻蚀终点利用电化学反应的电流作为反馈控制.

收稿日期: 2006-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20473067, 20673086 和 90206039), 教育部博士学科点基金 (批准号: 20040384010), 新世纪人才支持计划项目 (批准号: NCET-05-0564) 和霍英东青年教师基金 (批准号: 101015) 资助.

联系人简介: 任斌 (1970 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光谱电化学研究. E-mail: bren@xmu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 金丝在发烟盐酸和无水乙醇混合溶液中的循环伏安特性

为了寻找合适的刻蚀电位, 研究了 Au 丝在刻蚀液中的循环伏安特性. 我们的研究^[8]发现, 在体积比为 1:1 的发烟盐酸和无水乙醇的混合溶液中刻蚀可以得到较好的针尖 (本文的研究均采用该溶液). 图 1 为 Au 丝在体积比为 1:1 的发烟盐酸和无水乙醇的混合溶液中的循环伏安曲线. 从图 1 可以看出, 电位大于 0.5 V 时, 阳极电流随着电位的正移而增大. 通过改变扫描范围, 并比较氧化和还原过程所涉及的电量发现, 氧化过程的电量值远大于还原过程的电量, 而且随着扫速减小, 还原反应的电量减小幅度远大于氧化反应的减小幅度, 由此可以判断阳极过程生成了可溶性的氯化物, 而且涉及多层的表面原子. 当电位继续正移至约 1.6 V 时, 电流反而降低, 表明电极表面发生了钝化. 电位进一步升高, 电流几乎随着电位的升高而线性增加, 偶尔可以观察到电流突然增大的脉冲.

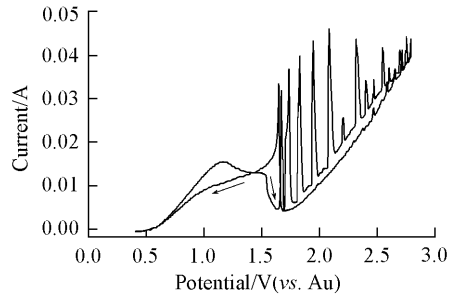


Fig 1 Cyclic voltammogram of a Au wire immersed in a fuming HCl and ethanol (volume ratio is 1:1) solution

Scan rate: 500 mV/s

从 3.0 V 负向扫过程中, 可以观察到明显的周期性的电流脉冲, 对应着电极表面上发生的电流振荡现象. 类似的振荡现象在对水溶液体系的研究^[6]中也曾经观测到, 产生振荡的主要原因是微溶性的 AuCl₃ 的产生和溶解, 溶解生成的 AuCl₂ 在溶液中可以发生歧化反应生成 Au 和可溶性的 AuCl₄⁻, 同时金丝被腐蚀. 实验中也发现当电位高于 1.6 V 时, 在针尖的下方可以观察到明显的金黄色溶液下降, 对应于 AuCl₄⁻ 的特征, 表明 Au 丝发生了明显的腐蚀. 同时在金丝周围观察到均匀的气泡, 表明在 Au 丝刻蚀的同时, 伴随生成 O₂ 气或 Cl₂ 气. 此外, 脉冲电流越大, 表明金被氧化的电量越大, 因此刻蚀的速度越快. 需要指出的是, 虽然在电位正于 1.6 V 的条件下, Au 丝可以发生腐蚀, 但是腐蚀的速度和所获得的 Au 针尖的表面形貌并不理想, 因而需要系统地研究刻蚀条件对所制得的针尖质量的影响.

2.2 电位对针尖刻蚀效果的影响

图 2 为在改变刻蚀电位 (2.1 ~ 3.0 V) 条件下的电流-时间曲线图 (由于在电位低于 2.1 V 的条件

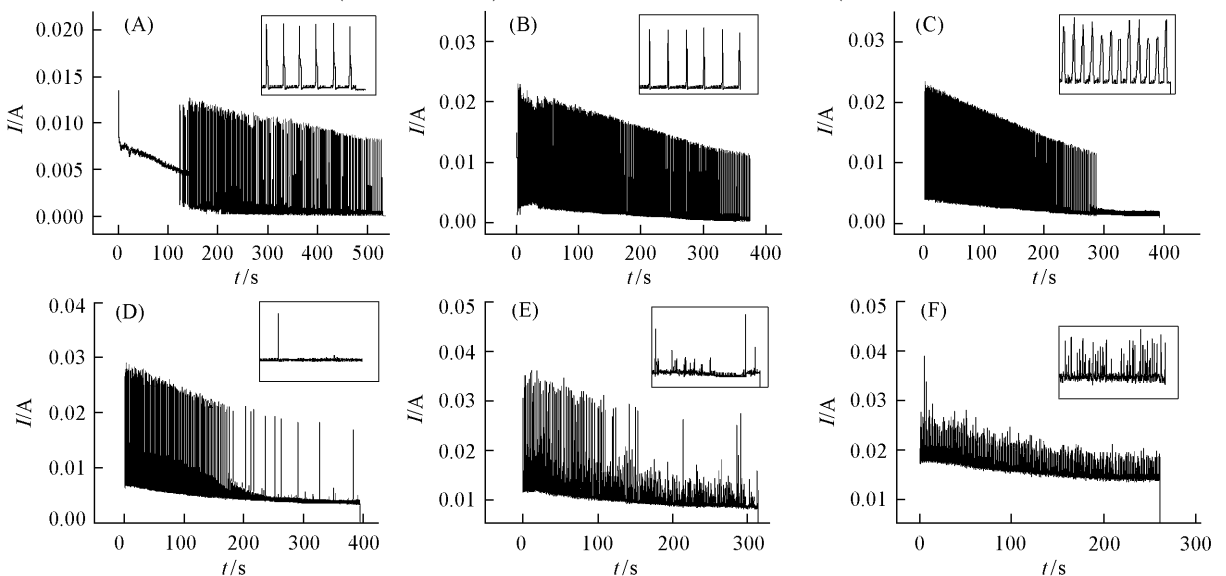


Fig 2 *I-t* curves obtained during the etching process of Au wires

Potential/V: (A) 2.1 (B) 2.2 (C) 2.4 (D) 2.6 (E) 2.8 (F) 3.0. The insets are the corresponding *I-t* curves obtained at the last 15 s of the etching process except 1.5 s in (C).

下需要较长的时间刻蚀针尖, 而且得到的针尖的形貌较差, 在此未列出, 图 2 插图分别为相应的刻蚀后期的电流-时间曲线. 从图 2 可以看出, 电位为 2.1 V 时, 在刻蚀初期, 刻蚀电流随着刻蚀的进行而降低. 在 100 s 左右开始出现持续而稳定的振荡现象直至针尖刻蚀完毕; 电位升至 2.2 V 时, 在整个刻蚀过程中均伴随着持续稳定而具有周期性的电流振荡现象, 刻蚀过程需要约 6 min. 当刻蚀电位进一步升至 2.4 V 时, 在刻蚀的初期振荡过程均匀而稳定; 但是在针尖刻蚀过程的后期, 电流振荡的幅度降低 (使反应的电流降低), 因此刻蚀所需要的时间延长. 随着刻蚀电位的进一步升高, 刻蚀过程中电流振荡持续的时间越来越短, 而且周期变得很不规则.

图 3 为刻蚀所得到的金针尖的 SEM 图像. 由图 3 可以看出, 在刻蚀电位为 2.1 和 2.2 V 时, 所得到的针尖表面光滑, 形状对称, 尖锐, 针尖最末端的曲率半径分别约为 10 和 16 nm. 当刻蚀电位为 2.4 V 时制得的针尖尖端比较细长. 电位越高, 刻蚀得到的针尖越为细长, 而且针尖末端的曲率半径通常都在 10~30 nm 的范围内. 刻蚀过程中针尖形状的形成, 是由于在三相界面刻蚀速度快, 而溶液又不断地挥发所致. 图 3(A) 和 (B) 中的针尖可以作为 SIM 和 TERS 研究的理想针尖. 而图 3(D), (E) 和 (F) 中细长的针尖, 对 TERS 也可能得到很好的增强, 但是可能会导致 SIM 在扫描时不稳定. 但这种针尖却很适合作为微纳电极, 可以很容易地得到尺寸小于 200 nm 的纳电极.

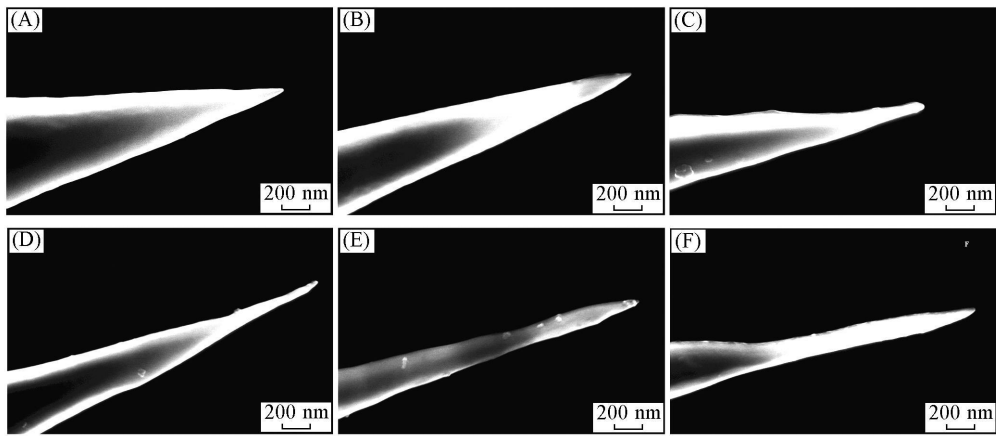


Fig 3 SEM images of gold tip

Potential/V: (A) 2.1; (B) 2.2 (C) 2.4 (D) 2.6 (E) 2.8 (F) 3.0

在重复性实验中发现, 在 2.2 V 的刻蚀电位下, 所获得的针尖末端的曲率半径一般都在 10~30 nm 的范围内. 如果将图 2 插图中的刻蚀后期的电流-时间曲线与图 3 对照, 可以发现一个有趣的现象. 图 3 中形状最为理想的 (A) 和 (B) 恰好对应图 2 中的插图. 这表明可通过简单地观察针尖刻蚀过程中的电流-时间曲线, 便能判断所获得针尖的质量, 而无需再借助 SEM 来观察针尖的表面形貌, 这不但可以保证用于实验的针尖的质量, 而且可以有效地提高实验的效率.

2.3 刻蚀得到的针尖用于 SIM 成像验证

将刻蚀得到的针尖应用于高序热解石墨 (HOPG) 的 SIM 成像中, 从图 4 中可以很清晰地观察到 HOPG 的台阶面, 这表明刻蚀所得到的 Au 针尖可以达到纳米级的分辨率. 但必须指出的是, 由于 Au 表面原子固有的高移动性, 利用 Au 针尖极难获得原子分辨的图像. 而纳米级的分辨率已足够适用于常规 SIM 与 TERS 等 SIM 联用技术的研究. 这种尖端尖锐、表面光滑的针尖在 TERS 研究中不但能产生强的 TERS 增强, 而且能有效地消除针尖 SERS 信号的干扰和避免碳物种的污染.

综上所述, 成功并可重复地制备了尖端尖锐 (10~30 nm), 表面光滑的 SIM 金针尖. 通过改变

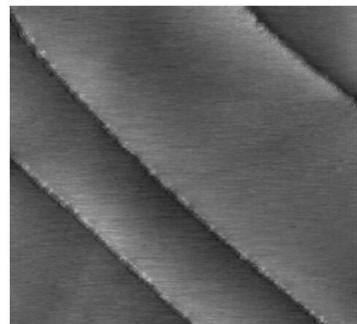


Fig 4 SIM image of an HOPG surface with a scan area of 200 nm × 200 nm

刻蚀电位, 得到金针尖刻蚀的最优条件范围. 电化学和 SEM 研究结果表明, 利用刻蚀过程中的电流-时间曲线可以初步判断针尖的质量, 而无需借助扫描电镜进行表征. 通过控制不同的刻蚀条件, 可以制得适用于 STM 成像、微纳电极制作和针尖增强拉曼光谱等研究的探针.

参 考 文 献

- [1] Stockle R. M., Suh Y. D., Deckert V., *et al.* Chem. Phys. Lett [J], 2000 **318**: 131—136
- [2] Hayazawa N., Inouye Y., Sekkat Z., *et al.* Opt. Commun [J], 2000, **183**: 333—336
- [3] Sun W. X., Shen Z. X.. Ultramicroscopy [J], 2003 **94**: 237—244
- [4] Hartschuh A., Sanchez E. J., Xie X. S., *et al.* Phys. Rev. Lett [J], 2003 **90**: 095503-1-4
- [5] Ren B., Picardi G., Pettinger B., *et al.* Angew. Chem. Int. Ed [J], 2005, **44**: 139—142
- [6] Micic M., Klymyshyn N., Suh Y. D., *et al.* J. Phys. Chem. B [J], 2003, **107**: 1574—1584
- [7] Dammig A. L., Festy F., Richards D.. J. Chem. Phys [J], 2005, **122**: 184716-1-7
- [8] Ren B., Picardi G., Pettinger B.. Rev. Sci. Instrum. [J], 2004, **75**: 837—841
- [9] Pettinger B., Ren B., Picardi G., *et al.* Phys. Rev. Lett [J], 2004 **92**: 096101-1-4
- [10] Olson J. A., Buhmann P.. Anal. Chem. [J], 2003 **75**: 1089—1093
- [11] Nam A. J., Teren A., Lusby T. A., *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B [J], 1995 **13**: 1556—1559
- [12] Ito T., Buehmann P., Umazawa Y.. Anal. Chem. [J], 1998 **70**: 255—259
- [13] Baykul M. C.. Mater. Sci. Eng. B [J], 2000 **74**: 229—233
- [14] L'Aboulle L., Houbion Y., Giles J. M.. J. Vac. Sci. Technol. B [J], 1995 **13**: 1325—1331
- [15] Fujita D., Jiang Q. D., Dong Z. C., *et al.* Nanotechnology [J], 1997, **8**: A10—A14
- [16] Mao B. W., Ren B., Cai X. W., *et al.* J. Electroanal. Chem. [J], 1995, **394**: 155—160

Fabrication of Au Tips for Tip-enhanced Raman Spectroscopy

WANG Xi, CUI Yan, REN Bin*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Tip-enhanced Raman spectroscopy is a newly developed technique that can provide a very high sensitivity and spatial resolution. It requires tips with a very sharp apex and smooth surface free of any contamination to provide the necessary enhancement effect. Au tips with a smooth surface and a radius ranging from 10—30 nm were fabricated by electrochemical etching of Au wires at a constant potential in a mixture of fuming HCl and absolute ethanol with a volume ratio of 1:1. The ending point was monitored by a feedback control with a preset etching current smaller than the base current. The influence of the etching voltage on the sharpness and surface structure of the tips were systematically investigated and it was found that Au tips with a high quality could be obtained at an etching voltage of 2.2 V *versus* Au wire. By comparing the current-time curves of the etching process and the SEM images of each individual tip, we found that the current-time curves recorded during the etching process could be effectively used to evaluate the possible quality of tips. A curve with a good periodicity at the ending point of etching process results in a tip with a good shape and sharp apex. As a consequence, it is not necessary to use SEM to characterize the tips in the future preparation of tips, which will not only improve the efficiency during the experiments but also avoid to a large extent any possible contamination. The quality of the tip was demonstrated by getting STM image of the terrace on a HOPG surface. The obtained Au tip can also be used as micro (nano-) electrodes and the electromagnetic field enhancer in tip-enhanced spectroscopy.

Keywords Au tip; Electrochemical etching; STM; Tip-enhanced spectroscopy

(Ed: S. D.)