

氨气还原氮化法制备 Au-TiN 复合薄膜及其 SERS 效应研究

陈 颖^{1,2} 魏颖娜² 徐 静³ 吴振刚² 魏恒勇^{2*} 吴明明² 董占亮²
刘燕梅² 王瑞生² 曹吉林¹

(1.河北工业大学化工学院,天津市 200120;2.华北理工大学,唐山 063009;
3.北京商贸学校,北京 100162)

摘 要 以氯金酸为金源,四氯化钛为钛源,采用溶胶-凝胶得到镀膜前驱体溶液,再结合氨气还原氮化法制备 Au-TiN 复合薄膜,利用 XRD、FE-SEM、UV-VIS-NIR、RAMAN 测试表征薄膜结构、光学性能及 SERS 效应。结果表明,在 Au-TiN 复合薄膜中的 TiN 为面心立方晶型,Au 为面心立方晶型。随 Au 含量的增加,Au 颗粒平均粒径由 50nm 增加到 100nm,且在复合薄膜中分布均匀。UV-VIS-NIR 分析显示,随 Au 含量的增加,薄膜在可见光区的吸收峰出现了蓝移,并且峰形变宽。利用 R6G 作为探针分子研究了 Au-TiN 复合薄膜的 SERS 效应,结果表明,Au-TiN 复合薄膜具有显著的拉曼增强效应,当 Au 含量为 6mol% 时,复合薄膜的拉曼增强效应最佳,检测极限可达 10^{-5} M,增强因子为 0.55×10^3 ,且放置 2 个月后 SERS 能力仅降低 28%。

关键词 Au-TiN,复合薄膜,表面增强拉曼光谱

Study on preparation of Au-TiN composite film via ammonia reduction nitridation process and its SERS effect

Chen Ying^{1,2} Wei Yingna² Xu Jing³ Wu Zhengang² Wei Hengyong² Wu Mingming²
Dong Zhanliang² Liu Yanmei² Wang Ruisheng² Cao Jilin¹

(1.College of Chemical Engineering,Hebei University of Technology,Tianjin 200120;
2.North China University of Science and Technology,Tangshan 063009;
3.Beijing Business School,Beijing 100162)

Abstract Chlorauric acid and titanium tetrachloride were used as raw materials, the precursor solution was prepared by sol-gel method and the Au-TiN composite films were prepared by ammonia reduction nitriding process. The structure, optical properties and SERS effect were characterized by XRD, FE-SEM, UV-VIS-NIR and RAMAN tests. The results showed that TiN was the face centered cubic crystal and Au was the face centered cubic crystal in the Au-TiN composite films. With the increase of Au content, the size of Au particles increased from the average 50nm to the average 100nm. Meanwhile, the optical absorption peaks of the films in the visible region showed blue shift and the peak became broad. The SERS of TiN film was studied using R6G as a probe molecule. The results showed that the Au-TiN films had significant SERS effect. When the Au content was 6mol%, the raman enhancement effect of the films was the best, the detection limit was up to 10^{-5} M, the enhancement factor was 0.55×10^3 , and the raman enhancement effect decreased only 28% after 2 months.

Key words Au-TiN, composite film, SERS

表面增强拉曼光谱(SERS)具有灵敏度高、分辨率高等优点,已广泛应用于化学、物理、材料和生物科学领域^[1-3]。贵金属 Au、Ag 等纳米材料会产生等离子体共振效应,引起局域电场增强,并具有化学

增强效应,是常见的 SERS 基体^[4]。然而,贵金属纳米材料在实际应用中存在成本高、易氧化失活等缺陷^[5]。因此,制备活性高、稳定性高、生产成本低廉的 SERS 基底材料已成为重要研究方向。TiN 薄膜

基金项目:国家自然科学基金(51272066)

作者简介:陈颖(1984-),女,硕士,讲师,主要研究方向为拉曼光谱分析。

联系人:魏恒勇(1981-),男,教授,主要研究方向为氮化物材料的合成及表征。

具有与 Au 类似的光学特性,也可以产生表面等离子体共振效应,且具有硬度高、熔点高、耐磨性优异、化学稳定性高等优点,可作为 SERS 候选材料^[6-9]。与此同时,通过复合材料基底能够克服半导体材料增强效应相对较弱问题,同时解决纳米金属材料稳定性差及成本高的缺陷^[10-11]。例如,Ban 等^[12]采用溅射法制备 TiN-Ag 双壳空心纳米球,利用 Ag 和 TiN 之间电荷转移及协同作用,得到了较高活性的 SERS 基体。

本实验利用溶胶-凝胶法与氨气还原氮化相结合法制备了 Au-TiN 复合薄膜,并对复合薄膜的结构、光学性能及 SERS 效应进行了研究表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水四氯化钛(分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量为 130×10^4)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、石英基片(纯度 99.99%)、罗丹明 6G(R6G),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯金酸四水合物(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市兴复精细化工研究所;氮气(纯度为 99.999%)、氨气(纯度为 99.999%),购于唐山氧气供销公司。

X 射线衍射仪(XRD,D/MAX2500PC 型),日本理学公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,S-4800 型),日本日立公司;能谱仪(EDS,Noran 7 型),日本日立公司;紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 750 S 型),美国 PerkinElmer;激光拉曼光谱仪(DXR 型),美国热电公司。

1.2 Au-TiN 薄膜的制备

1.2.1 制备前驱体溶液

量取 110mL 无水乙醇放入广口瓶内,移取 10mL 四氯化钛加入其中,得到四氯化钛乙醇溶液;取 6mL 上述溶液加入烧杯,依次加入 1g PVP、10mL 无水乙醇、2.5mL DMF 及一定量的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (按 Au 离子与 Ti 离子的摩尔百分比分别为 0%、2%、4%、6%和 8%),溶解后制得前驱体溶液,待用。

1.2.2 制备 Au-TiN 薄膜

将上述制备的前驱体溶液使用匀胶仪在石英玻璃片上旋涂镀膜,转速为 3500r/min,时间为 20s;然后在 80℃下烘干 24h 引发凝胶化反应,再经 600℃预烧保温 30min 后得到复合 TiO_2 薄膜;该复合

TiO_2 薄膜在 800mL/min 的 NH_3 条件下,升温至 900℃还原氮化反应 2h,升温速率为 5℃/min,还原氮化反应 2h,随炉冷却后得到 Au-TiN 复合薄膜。

1.3 Au-TiN 复合薄膜性能测试与表征

使用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪进行晶相分析;使用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对薄膜的表面形貌进行分析,Noran7 型能谱仪进行元素成分分析;采用 Lambda 750 S 型紫外-可见-近红外分光光度计测试薄膜的透过率及反射率,拉曼增强性能采用 DXR 型激光拉曼光谱仪测定,测试条件为激发波长为 532nm,功率为 3mW。

2 结果与讨论

2.1 Au-TiN 复合薄膜显微结构分析

图 1 为所制备的 Au 元素含量分别为 0%(摩尔百分数,下同)、2%、4%、6%和 8%的 Au-TiN 复合薄膜的 XRD 谱图。由图可见,TiN 面心立方结构晶体(111)、(200)、(220)晶面的特征衍射峰在各个图谱中均有显示,这表明采用氨气还原氮化法在石英基片上能够制备出 TiN 薄膜;随 Au 含量的增加,XRD 谱图中在 $2\theta = 38^\circ$ 出现明显的面心立方结构 Au(111)晶面的特征衍射峰,且衍射强度呈增强趋势,表明复合薄膜中 Au 是以面心立方型 Au 单质形式存在的。Ti 的原子半径为 0.146nm,与之相比,Au 的原子半径相对较大,为 0.179nm。因此,单质 Au 较难固溶到 TiN 晶体内,故其以单质 Au 形式存在复合薄膜中。

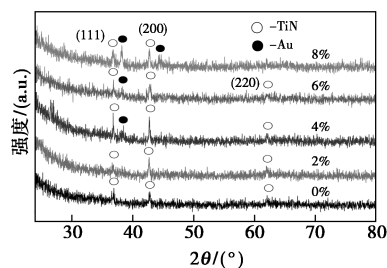


图1 不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜的 XRD 谱图

图 2 是不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜表面的 FE-SEM 图,由图可见,随 Au 含量的增加,复合薄膜中出现了大量嵌入颗粒,且随 Au 含量增加颗粒数量增多,呈“岛”状均匀分布于 TiN 薄膜的“海”结构中。经 EDS 分析(图 3),不规则亮点为 Au 颗粒。随着 Au 含量增加,颗粒尺寸增大,平均粒径由 50nm 增加到 100nm。Au 纳米颗粒粒径变化,可引起等离共振吸收峰的偏移,进而影响 SERS 效应^[13]。

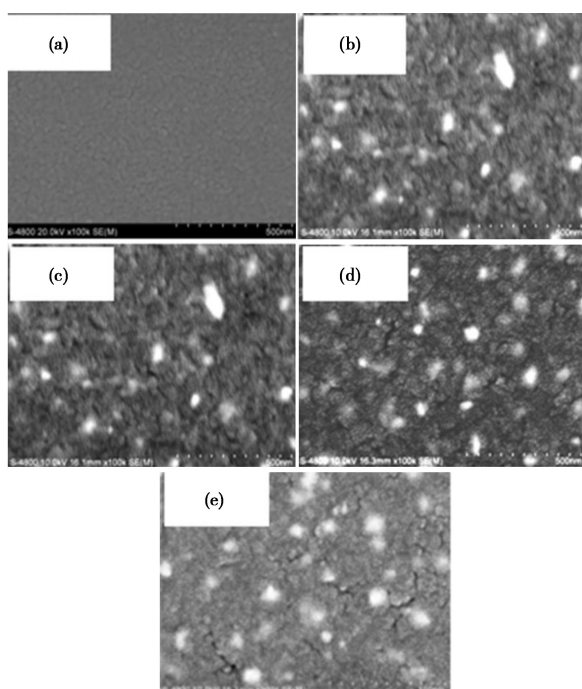


图 2 不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜的 FE-SEM 图
[(a)0%;(b)2%;(c)4%;(d)6%;(e)8%]

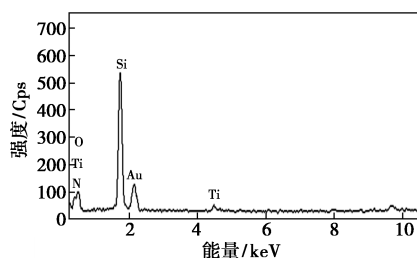


图 3 Au-TiN 复合薄膜(Au 含量为 6%)FE-SEM 图中
不规则亮点的 EDS 谱图

2.2 Au-TiN 复合薄膜紫外-可见近红外吸收光谱分析

图 4 为不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜的紫外-可见近红外吸收谱图,由图可见,Au-TiN 复合薄膜在可见光区的等离子共振吸收峰出现了蓝移,并且峰形变宽,这可能与 Au 粒子的等离子共振吸收峰较 TiN 偏向低波长有关。等离子共振吸收峰的宽化有利于扩展薄膜吸收可见光的波长范围,进而促进复合薄膜表面等离子效应,且复合薄膜吸收峰更靠近所使用的激光激发波长 532nm,能与之产生更

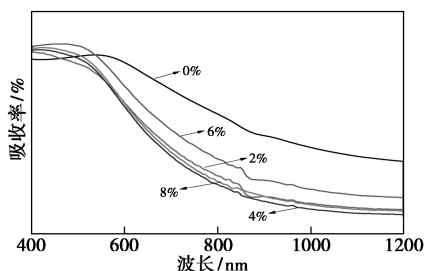


图 4 不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜的
紫外-可见近红外吸收谱图

好的共振效应,从而提高薄膜的 SERS 活性^[14]。

2.3 Au-TiN 复合薄膜的 SERS 活性测试

为了检测 Au-TiN 复合薄膜的 SERS 活性,以 R6G 分子作为探针分子,将制备的不同 Au 元素含量的 Au-TiN 复合薄膜分别浸在 R6G 水溶液中 5min,浓度为 10^{-3} mol/L,干燥后对其进行 SERS 表征,图 5 为其拉曼测试谱图。由图可见,以不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜为基底,R6G 都可以产生明显的信号。其中位于 772cm^{-1} 的拉曼峰对应 C—H 面外变形振动, 620cm^{-1} 处属于 C—C—C 面内变形振动峰, 1187cm^{-1} 的拉曼峰对应于氧杂蒽环的 C—H 和 N—H 弯曲振动, 1310cm^{-1} 的拉曼峰对应于 C=C 伸缩振动,位于 1360cm^{-1} 和 1545cm^{-1} 的拉曼峰对应于氧杂蒽环的 C—C 伸缩振动^[15]。

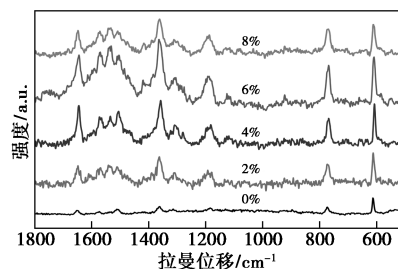


图 5 不同含量 Au-TiN 复合薄膜上 R6G 的拉曼谱图

为方便比较各曲线峰值,分别选取了谱图中在拉曼位移为 620cm^{-1} 、 782cm^{-1} 和 1656cm^{-1} 处的 3 个峰的峰值做图,结果如图 6 所示。

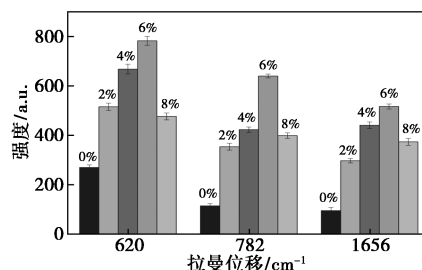


图 6 不同 Au 含量 Au-TiN 复合薄膜的振动峰强度对比

由图可见,当 Au 含量为 6% 时,Au-TiN 复合薄膜上的 R6G 信号最强,随后,随着 Au 含量的增加信号减弱。目前 SERS 机理的解释主要有物理电磁场增强理论,即金属表面局域电场的增强,以及化学理论、电荷转移增强理论^[16]。综合以上理论,本实验所制备的 Au-TiN 复合薄膜的拉曼增强效应主要是来源于 Au 纳米颗粒与 TiN 薄膜的 SERS 协同作用^[12,17],产生大量的局域场增强,从而使 SERS 活性增强;另一方面,Au 的拉曼增强效应与粒径尺寸也是相关的,当 Au 添加量为 6% 时,Au-TiN 复合薄膜吸收峰最靠近所使用的波长 532nm,能与之产生更好的共振效应;Au 添加量继续增大,复合薄

膜中 Au 颗粒的粒径尺寸加大,等离子体共振吸收峰偏移,导致其拉曼增强效果略有下降。

为了检测 Au-TiN 复合薄膜的 SERS 活性极限,将 Au 含量为 6% 的复合薄膜分别浸在浓度为 1×10^{-3} M、 1×10^{-4} M、 1×10^{-5} M、 1×10^{-6} M、 1×10^{-7} M 的 R6G 水溶液中 5min,晾干后进行 SERS 活性测试,结果见图 7。由图可见,随 R6G 溶液浓度降低,拉曼特征峰逐渐减弱,在拉曼位移 620cm^{-1} 处,浓度在 1×10^{-5} M~ 1×10^{-3} M 之间的拉曼特征峰均可检测到。当溶液的浓度为 1×10^{-6} M 时, R6G 分子的拉曼特征峰消失。由此, Au-TiN 复合薄膜的检测极限为 1×10^{-5} M,经计算增强因子为 0.55×10^3 。

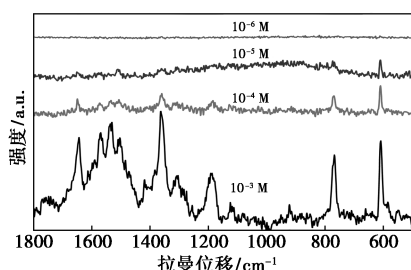


图7 Au-TiN 复合薄膜的 SERS 检测极限谱图

对 Au-TiN 复合薄膜作为 SERS 基底的稳定性进行测试,分别选用新鲜制备的 Au 含量 6% 的 Au-TiN 复合薄膜和放置 2 个月以后的样品,浸在浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 R6G 水溶液中,5min 后取出晾干,然后进行拉曼活性测试,结果如图 8 所示。由图可见,以 620cm^{-1} 处的信号峰强度为基准,放置 2 个月以后的 Au-TiN 薄膜基底的拉曼增强活性仅降低了 28%,证明所制备的 Au-TiN 薄膜具有较好的稳定性。

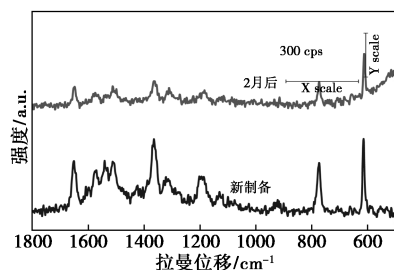


图8 放置不同时间的 Au-TiN 薄膜上 R6G 的拉曼谱图

3 结论

采用溶胶-凝胶法与氨气还原氮化相结合制备 Au-TiN 复合薄膜,以 R6G 作为探针分子研究了拉曼增强效应,结果显示 Au-TiN 复合薄膜具有显著的拉曼增强效应,在 532nm 激发下,能够得到较强的 SERS 信号,检测极限可达 10^{-5} M,增强因子为 0.55×10^3 ,且具有良好的稳定性。该复合薄膜能够

克服纳米金属材料稳定性差、成本高,以及半导体材料增强效应较弱的缺点,具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Rodríguez-Fernández D, Langer J, Henriksen-Lacey M, et al. Hybrid Au-SiO₂ core-satellite colloids as switchable SERS tags[J]. Chem Materials, 2015, 27(7): 2540-2545.
- [2] Liu N, Gong M Z, Zhang P, et al. Silver-embedded zeolite crystals as substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 3162-3168.
- [3] 汤俊琪,田超,曾崇毅,等.碱性银胶的表面增强拉曼效应及对牛奶中三聚氰胺的检测[J].光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 709-713.
- [4] 李晓坤,张友林,孔祥贵. Ag 纳米粒子聚集体的 SiO 包覆及其 SERS 效应[J].发光学报, 2014, 35(7): 853-857.
- [5] 丁倩倩. Au 基复合纳米催化剂的性能及其 SERS 原位监测催化过程的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [6] Zhao J H, Lin J, Wei H Y, et al. Surface enhanced Raman scattering substrates based on titanium nitride nanorods[J]. Optical Materials, 2015, 47: 219-224.
- [7] Lorite I, Serrano A, Schwartzberg A, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy by titanium nitride non-continuous thin films[J]. Thin Solid Films, 2013, 531: 144-146.
- [8] Chang C, Shih S G, Chen P H, et al. Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 232-237.
- [9] 陈颖,魏恒勇,董占亮,等.氨气还原氮化法制备 TiN 薄膜及其 SERS 效应研究[J].功能材料, 2016, 47(2): 2197-2200.
- [10] 薛向欣,张晶,赵翠梅,等.贵金属/半导体复合 SERS 基底的研究进展[J].吉林师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 97-100.
- [11] Scherger J D, Evans E A, Dura J A, et al. Extending nanoscale spectroscopy with titanium nitride probes[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47(11): 1332-1336.
- [12] Ban R, Yu Y, Zhang M, et al. Synergetic SERS enhancement in metal-like/metal double shell structure for sensitive and stable application[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(15): 13564.
- [13] 蒋思文,李霞,张月皎,等.不同粒径、超均匀球形金纳米粒子合成及其表面增强拉曼散射效应研究[J].光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 99-103.
- [14] 陈雷,薛向欣,刘洋,等.二氧化硅-金核壳材料的制备与 SERS 研究[J].吉林师范大学学报(自然科学版), 2015, 36(4): 29-33.
- [15] Cheng C W, Yan B, Wong S M, et al. Fabrication and SERS performance of silver-nanoparticle-decorated Si/ZnO nanotrees in ordered arrays[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 1824-1828.
- [16] 季兴宏,浦绍瑞,付双钦,等. Ag/双晶 TiO₂ 作为表面增强拉曼散射基底的性能研究[J].涂料工业, 2014, 44(3): 14-18.
- [17] 李君,程秀兰,吕朋雨,等.基于负载金纳米颗粒的 TiO₂ 纳米线的 SERS 基底[J].功能材料与器件学报, 2014, 20(1): 1-6.

收稿日期: 2018-09-04

修稿日期: 2019-11-13