



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104099567 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201410356696. 1

B82Y 30/00 (2011. 01)

(22) 申请日 2014. 07. 24

B82Y 40/00 (2011. 01)

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号
2 号楼 1110 信箱

(72) 发明人 朱储红 孟国文 李中波

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51) Int. Cl.

G23C 14/18 (2006. 01)

G23C 28/02 (2006. 01)

G25D 3/46 (2006. 01)

G25D 5/48 (2006. 01)

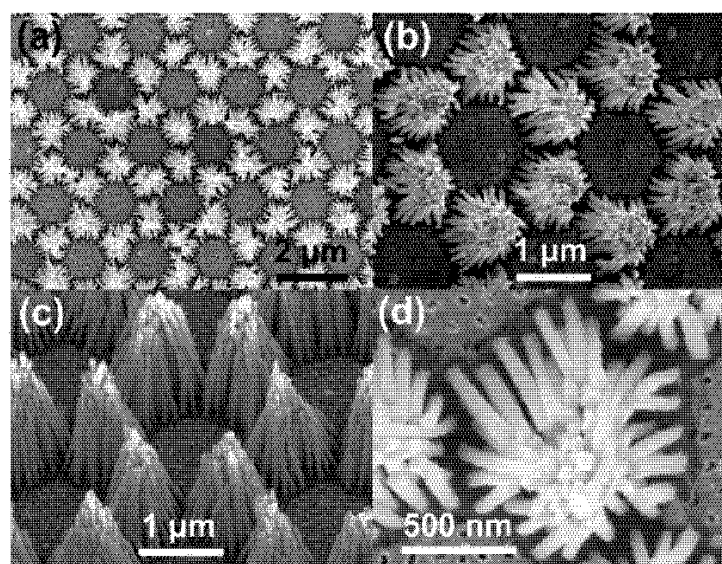
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

银纳米柱簇阵列及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种银纳米柱簇阵列及其制备方法和用途。阵列由覆于金膜上的银纳米柱簇阵列组成,其中,组成银纳米柱簇阵列的银纳米柱簇由顶端聚集的 20 根以上的柱直径为 55 ~ 75nm、柱长为 750 ~ 850nm、柱根中心距为 130 ~ 170nm 的银纳米柱构成。方法为先将单层晶体模板转移至通孔氧化铝模板表面后于其上溅射金膜,再将其置于银电解液中电沉积银纳米柱后去除其中的单层晶体模板,接着,先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面溅射金膜后溶解掉氧化铝模板,再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥,制得目的产物。它可作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或有机氯农药 2, 4-D 的含量。



1. 一种银纳米柱簇阵列,由金膜上的银纳米柱阵列组成,其特征在于:
所述金膜的厚度 $\geq 100\text{nm}$;
所述银纳米柱阵列为银纳米柱簇阵列,所述组成银纳米柱簇阵列的银纳米柱簇由顶端聚集的 20 根以上的银纳米柱构成;
所述构成银纳米柱簇的银纳米柱的柱直径为 $55 \sim 75\text{nm}$ 、柱长为 $750 \sim 850\text{nm}$ 、柱根中心间距为 $130 \sim 170\text{nm}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的银纳米柱簇阵列,其特征是银纳米柱簇呈六方有序排列。
3. 根据权利要求 1 所述的银纳米柱簇阵列,其特征是金膜的底面覆有厚度 $\geq 200\text{nm}$ 的铜膜。
4. 一种权利要求 1 所述银纳米柱簇阵列的制备方法,包括使用阳极氧化法获得通孔氧化铝模板,其特征在于主要步骤如下:
步骤 1,先将球直径为 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 $55 \sim 75\text{nm}$ 的通孔氧化铝模板的表面,得到复合模板,再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度 $\geq 50\text{nm}$ 的金膜,得到其一面覆有金膜的复合模板;
步骤 2,先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中,于电流密度为 $70 \sim 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积至少 10min ,得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板,再使用化学或物理的方法去除复合模板中的单层晶体模板,得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板;
步骤 3,先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面溅射厚度 $\geq 50\text{nm}$ 的金膜后,将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板,得到其上置有银纳米柱阵列的金膜,再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥,制得银纳米柱簇阵列。
5. 根据权利要求 4 所述的银纳米柱簇阵列的制备方法,其特征是单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板,或氧化硅微球模板。
6. 根据权利要求 4 所述的银纳米柱簇阵列的制备方法,其特征是银电解液为浓度为 $2 \sim 10\text{g/L}$ 的硝酸银、 $1 \sim 10\text{g/L}$ 的乙二胺四乙酸、 $5 \sim 30\text{g/L}$ 的亚硫酸钠和 $5 \sim 20\text{g/L}$ 的磷酸氢二钾的混合液。
7. 根据权利要求 5 所述的银纳米柱簇阵列的制备方法,其特征是去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉,物理方法为人工铲除。
8. 根据权利要求 4 所述的银纳米柱簇阵列的制备方法,其特征是于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板前,先于金膜的底面电沉积厚度 $\geq 200\text{nm}$ 的铜膜。
9. 一种权利要求 1 所述银纳米柱簇阵列的用途,其特征在于:
将银纳米柱簇阵列作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或有机氯农药 2,4-D 的含量。
10. 根据权利要求 9 所述的银纳米柱簇阵列的用途,其特征是激光拉曼光谱仪的激发波长为 514nm 或 632.8nm 、输出功率为 $0.01 \sim 10\text{mW}$ 、积分时间为 $0.1 \sim 100\text{s}$ 。

银纳米柱簇阵列及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种簇阵列及制备方法和用途,尤其是一种银纳米柱簇阵列及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱能够提供分子振动的指纹信息,甚至可以实现单分子探测,是最灵敏的分析技术之一。因此,SERS 技术在分析化学、生物化学、生物医药、环境监测和食品安全检测等领域有着广泛的应用。目前,对于实现 SERS 探测技术的应用而言,要解决的关键问题之一是制备高 SERS 活性、信号均匀性和可重复性好的基底。为此,人们做出了不懈的努力,如中国发明专利申请 CN 102776536A 于 2012 年 11 月 14 日公布的本申请人的一种巯基- β -环糊精修饰的银纳米棒阵列及其制备方法和用途。该申请中提及的银纳米棒的棒长为 150 ~ 600nm、棒直径为 60 ~ 90nm、棒间距为 10 ~ 40nm,其覆于厚度为 20 ~ 50 μ m 的金膜上;制备的过程为依次使用二次阳极氧化法获得通孔氧化铝模板、离子溅射法于通孔氧化铝模板的一面溅射金膜后将其置于银电解液中进行电沉积,以及再将其置于酸或强碱溶液中腐蚀掉氧化铝模板后,置于巯基- β -环糊精水溶液中浸泡至少 1h,制得产物;以用于快速检测痕量 PCB77 或 PCB101。这种产物虽具有较高的 SERS 活性,却因银纳米棒过长致使顶端不能保持原阵列的整齐划一而使其信号的均匀性和可重复性难尽人意,再加上银纳米棒间距过大而无法获得更高的 SERS 活性;此外,制备方法也不能解决上述之难题。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的欠缺之处,提供一种结构简单,SERS 信号的均匀性和可重复性好的银纳米柱簇阵列。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述银纳米柱簇阵列的制备方法。

[0005] 本发明要解决的又一个技术问题为提供一种上述银纳米柱簇阵列的用途。

[0006] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:银纳米柱簇阵列由金膜上的银纳米柱阵列组成,特别是,

[0007] 所述金膜的厚度 ≥ 100 nm;

[0008] 所述银纳米柱阵列为银纳米柱簇阵列,所述组成银纳米柱簇阵列的银纳米柱簇由顶端聚集的 20 根以上的银纳米柱构成;

[0009] 所述构成银纳米柱簇的银纳米柱的柱直径为 55 ~ 75nm、柱长为 750 ~ 850nm、柱根中心间距为 130 ~ 170nm。

[0010] 作为银纳米柱簇阵列的进一步改进:

[0011] 优选地,银纳米柱簇呈六方有序排列;利于进一步地提高 SERS 信号的均匀性和可重复性。

[0012] 优选地,金膜的底面覆有厚度 ≥ 200 nm 的铜膜;利于以较低的造价来增强整体的

牢固性。

[0013] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为:上述银纳米柱簇阵列的制备方法包括使用阳极氧化法获得通孔氧化铝模板,特别是主要步骤如下:

[0014] 步骤 1,先将球直径为 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 $55 \sim 75\text{nm}$ 的通孔氧化铝模板的表面,得到复合模板,再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度 $\geq 50\text{nm}$ 的金膜,得到其一面覆有金膜的复合模板;

[0015] 步骤 2,先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中,于电流密度为 $70 \sim 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积至少 10min ,得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板,再使用化学或物理的方法去除复合模板中的单层晶体模板,得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板;

[0016] 步骤 3,先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面溅射厚度 $\geq 50\text{nm}$ 的金膜后,将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板,得到其上置有银纳米柱阵列的金膜,再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥,制得银纳米柱簇阵列。

[0017] 作为银纳米柱簇阵列的制备方法的进一步改进:

[0018] 优选地,单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板,或氧化硅微球模板。

[0019] 优选地,银电解液为浓度为 $2 \sim 10\text{g}/\text{L}$ 的硝酸银 (AgNO_3)、 $1 \sim 10\text{g}/\text{L}$ 的乙二胺四乙酸、 $5 \sim 30\text{g}/\text{L}$ 的亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和 $5 \sim 20\text{g}/\text{L}$ 的磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 的混合液。

[0020] 优选地,去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉,物理方法为人工铲除。

[0021] 优选地,于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板前,先于金膜的底面电沉积厚度 $\geq 200\text{nm}$ 的铜膜。

[0022] 为解决本发明的又一个技术问题,所采用的又一个技术方案为:上述银纳米柱簇阵列的用途为:

[0023] 将银纳米柱簇阵列作为表面增强拉曼散射的活性基底,使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或有机氯农药 2,4-D 的含量。

[0024] 作为银纳米柱簇阵列的用途的进一步改进:

[0025] 优选地,激光拉曼光谱仪的激发波长为 514nm 或 632.8nm 、输出功率为 $0.01 \sim 10\text{mW}$ 、积分时间为 $0.1 \sim 100\text{s}$;不仅确保了测量的精确性,还易于目的产物检测多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或有机氯农药 2,4-D 性能的充分发挥。

[0026] 相对于现有技术的有益效果是:

[0027] 其一,对制得的目的产物使用扫描电镜进行表征,由其结果可知,目的产物为金膜上覆有银纳米柱簇阵列;其中,组成银纳米柱簇阵列的银纳米柱簇由顶端聚集的 20 根以上的银纳米柱构成,构成银纳米柱簇的银纳米柱的柱直径为 $55 \sim 75\text{nm}$ 、柱长为 $750 \sim 850\text{nm}$ 、柱根中心间距为 $130 \sim 170\text{nm}$,金膜的厚度 $\geq 100\text{nm}$ 。银纳米柱簇呈六方有序排列,金膜的底面覆有厚度 $\geq 200\text{nm}$ 的铜膜。这种由金膜和银纳米柱组装成的目的产物,由于 20 根以上的银纳米柱的顶端聚集,使其既具有了银纳米柱阵列的基因;又形成了银纳米柱簇,使其能够像镊子一样地将有机分子牢固地夹持在相邻的纳米柱之间,从而实现对有机分子的稳定捕获;还从整体上构筑了银纳米柱簇阵列。

[0028] 其二,将制得的目的产物作为 SERS 活性基底,经分别对对巯基苯甲酸、多氯联苯

PCB-3、有机磷农药甲基对硫磷和有机氯农药 2, 4-D 进行不同浓度下的多次多批量的测试, 当被测物对巯基苯甲酸的浓度低至 10^{-8} mol/L、多氯联苯 PCB-3 的浓度低至 10^{-6} mol/L、有机磷农药甲基对硫磷的浓度低至 10^{-10} mol/L、有机氯农药 2, 4-D 的浓度低至 10^{-10} mol/L 时, 仍能将其有效地检测出来, 且其检测的均匀性和重复性于目的产物上的多点 and 任一点都非常的好。

[0029] 其三, 制备方法简单、科学、高效; 在最后一步干燥的过程中, 巧妙地利用了毛细管力的作用, 使相邻银纳米柱的顶端相互靠拢, 从而获得了银纳米柱簇阵列。其不仅制得了结构简单, SERS 信号的均匀性和可重复性好的目的产物——银纳米柱簇阵列, 还使其具有了与激光拉曼光谱仪配合后, 具备了对环境有毒污染物多氯联苯 PCB-3、有机磷农药甲基对硫磷和有机氯农药 2, 4-D 的含量进行快速痕量检测的功能, 从而使目的产物极易于广泛地用于环境、化学、生物等领域的快速检测。

附图说明

[0030] 图 1 是对制备方法制得的目的产物使用扫描电镜 (SEM) 进行表征的结果之一。SEM 图像显示出了目的产物的形貌和尺寸。

[0031] 图 2 是分别对含有不同浓度对巯基苯甲酸或多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或 / 和有机氯农药 2, 4-D 的目的产物使用激光拉曼光谱仪进行表征的结果之一。其中, 图 2a 为含有浓度为 10^{-8} mol/L 对巯基苯甲酸的目的产物上 100 个随机选取位置的拉曼光谱谱线图; 图 2b 为图 2a 所示 100 个拉曼光谱谱线在 1585cm^{-1} 处特征峰的强度分布图; 图 2c 为含有浓度为 10^{-6} mol/L 多氯联苯 PCB-3 的目的产物的拉曼光谱谱线图; 图 2d 为含有不同浓度有机磷农药甲基对硫磷的目的产物的拉曼光谱谱线图, 其中的曲线 I 的浓度为 5×10^{-7} mol/L、曲线 II 的浓度为 5×10^{-8} mol/L、曲线 III 的浓度为 5×10^{-9} mol/L、曲线 IV 的浓度为 5×10^{-10} mol/L; 图 2e 为含有不同浓度有机氯农药 2, 4-D 的目的产物的拉曼光谱谱线图, 其中的曲线 I 的浓度为 10^{-6} mol/L、曲线 II 的浓度为 10^{-8} mol/L、曲线 III 的浓度为 10^{-10} mol/L; 图 2f 为含有不同浓度有机磷农药甲基对硫磷和 / 或有机氯农药 2, 4-D 的目的产物的拉曼光谱谱线图, 其中的曲线 I 为含有浓度为 3×10^{-7} mol/L 的有机磷农药甲基对硫磷和浓度为 10^{-6} mol/L 的有机氯农药 2, 4-D 的目的产物的拉曼光谱谱线图, 曲线 II 为含有浓度为 10^{-6} mol/L 的有机氯农药 2, 4-D 的目的产物的拉曼光谱谱线图, 曲线 III 为含有浓度为 5×10^{-7} mol/L 的有机磷农药甲基对硫磷的目的产物的拉曼光谱谱线图。图 2 证实了将目的产物作为 SERS 活性基底, 可检测出其上附着的痕量对巯基苯甲酸、多氯联苯 PCB-3、有机磷农药甲基对硫磷、有机氯农药 2, 4-D。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0033] 首先从市场购得或用常规方法制得:

[0034] 球直径为 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的单层晶体模板; 孔直径为 $55 \sim 75\text{nm}$ 的通孔氧化铝模板; 作为银电解液的浓度为 $2 \sim 10\text{g/L}$ 的硝酸银、 $1 \sim 10\text{g/L}$ 的乙二胺四乙酸、 $5 \sim 30\text{g/L}$ 的亚硫酸钠和 $5 \sim 20\text{g/L}$ 的磷酸氢二钾的混合液。

[0035] 接着,

[0036] 实施例 1

[0037] 制备的具体步骤为：

[0038] 步骤 1, 先将球直径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 55nm 的通孔氧化铝模板的表面；其中, 单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板（或氧化硅微球模板）, 得到复合模板。再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度为 50nm 的金膜, 得到其一面覆有金膜的复合模板。

[0039] 步骤 2, 先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中, 于电流密度为 $70\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积 15min , 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板。再使用化学（或物理）的方法去除复合模板中的单层晶体模板；其中, 去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉（物理方法为人工铲除氧化硅微球模板）, 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板。

[0040] 步骤 3, 先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面依次溅射厚度为 50nm 的金膜和电沉积厚度为 200nm 的铜膜后, 将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板, 得到其上置有银纳米柱阵列的金膜。再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥, 制得近似于图 1 所示的银纳米柱簇阵列。

[0041] 实施例 2

[0042] 制备的具体步骤为：

[0043] 步骤 1, 先将球直径为 $1.8\ \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 60nm 的通孔氧化铝模板的表面；其中, 单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板（或氧化硅微球模板）, 得到复合模板。再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度为 53nm 的金膜, 得到其一面覆有金膜的复合模板。

[0044] 步骤 2, 先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中, 于电流密度为 $130\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积 14min , 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板。再使用化学（或物理）的方法去除复合模板中的单层晶体模板；其中, 去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉（物理方法为人工铲除氧化硅微球模板）, 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板。

[0045] 步骤 3, 先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面依次溅射厚度为 53nm 的金膜和电沉积厚度为 230nm 的铜膜后, 将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板, 得到其上置有银纳米柱阵列的金膜。再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥, 制得近似于图 1 所示的银纳米柱簇阵列。

[0046] 实施例 3

[0047] 制备的具体步骤为：

[0048] 步骤 1, 先将球直径为 $2\ \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 65nm 的通孔氧化铝模板的表面；其中, 单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板（或氧化硅微球模板）, 得到复合模板。再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度为 55nm 的金膜, 得到其一面覆有金膜的复合模板。

[0049] 步骤 2, 先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中, 于电流密度为 $190\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积 13min , 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板。再使用化学（或物理）的方法去除复合模板中的单层晶体模板；其中, 去除复合模板中的单层晶

体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉（物理方法为人工铲除氧化硅微球模板），得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板。

[0050] 步骤 3, 先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面依次溅射厚度为 55nm 的金膜和电沉积厚度为 250nm 的铜膜后, 将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板, 得到其上置有银纳米柱阵列的金膜。再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥, 制得如图 1 所示的银纳米柱簇阵列。

[0051] 实施例 4

[0052] 制备的具体步骤为：

[0053] 步骤 1, 先将球直径为 $2.3\ \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 70nm 的通孔氧化铝模板的表面；其中, 单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板（或氧化硅微球模板），得到复合模板。再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度为 58nm 的金膜, 得到其一面覆有金膜的复合模板。

[0054] 步骤 2, 先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中, 于电流密度为 $250\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积 11min, 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板。再使用化学（或物理）的方法去除复合模板中的单层晶体模板；其中, 去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉（物理方法为人工铲除氧化硅微球模板），得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板。

[0055] 步骤 3, 先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面依次溅射厚度为 58nm 的金膜和电沉积厚度为 280nm 的铜膜后, 将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板, 得到其上置有银纳米柱阵列的金膜。再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥, 制得近似于图 1 所示的银纳米柱簇阵列。

[0056] 实施例 5

[0057] 制备的具体步骤为：

[0058] 步骤 1, 先将球直径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的单层晶体模板转移至孔直径为 75nm 的通孔氧化铝模板的表面；其中, 单层晶体模板为聚苯乙烯胶体球模板（或氧化硅微球模板），得到复合模板。再于复合模板的带有单层晶体模板的一面溅射厚度为 60nm 的金膜, 得到其一面覆有金膜的复合模板。

[0059] 步骤 2, 先将其一面覆有金膜的复合模板置于银电解液中, 于电流密度为 $300\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒电流下电沉积 10min, 得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的复合模板。再使用化学（或物理）的方法去除复合模板中的单层晶体模板；其中, 去除复合模板中的单层晶体模板的化学方法为使用二氯甲烷溶液将聚苯乙烯胶体球模板溶解掉（物理方法为人工铲除氧化硅微球模板），得到其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板。

[0060] 步骤 3, 先于其一面覆有金膜、孔中置有银纳米柱的氧化铝模板的金膜的一面依次溅射厚度为 60nm 的金膜和电沉积厚度为 300nm 的铜膜后, 将其置于碱或酸溶液中溶解掉氧化铝模板, 得到其上置有银纳米柱阵列的金膜。再将其上置有银纳米柱阵列的金膜干燥, 制得近似于图 1 所示的银纳米柱簇阵列。

[0061] 银纳米柱簇阵列的用途为,

[0062] 将银纳米柱簇阵列作为表面增强拉曼散射的活性基底, 使用激光拉曼光谱仪测量其上附着的多氯联苯 PCB-3 或有机磷农药甲基对硫磷或有机氯农药 2, 4-D 的含量, 得

到如图 2 所示的结果 ;其中,激光拉曼光谱仪的激发波长为 514nm 或 632.8nm、输出功率为 0.01 ~ 10mW、积分时间为 0.1 ~ 100s。

[0063] 显然,本领域的技术人员可以对本发明的银纳米柱簇阵列及其制备方法和用途进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

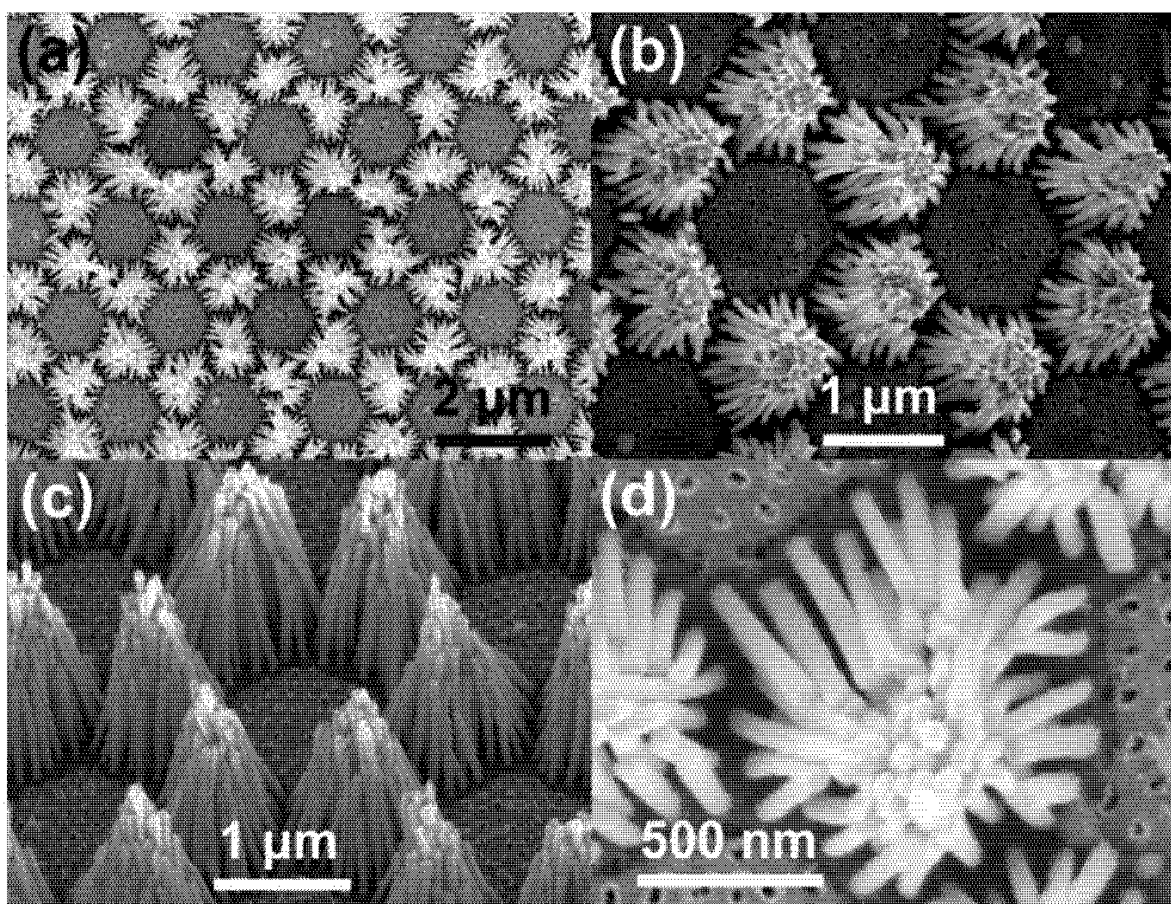


图 1

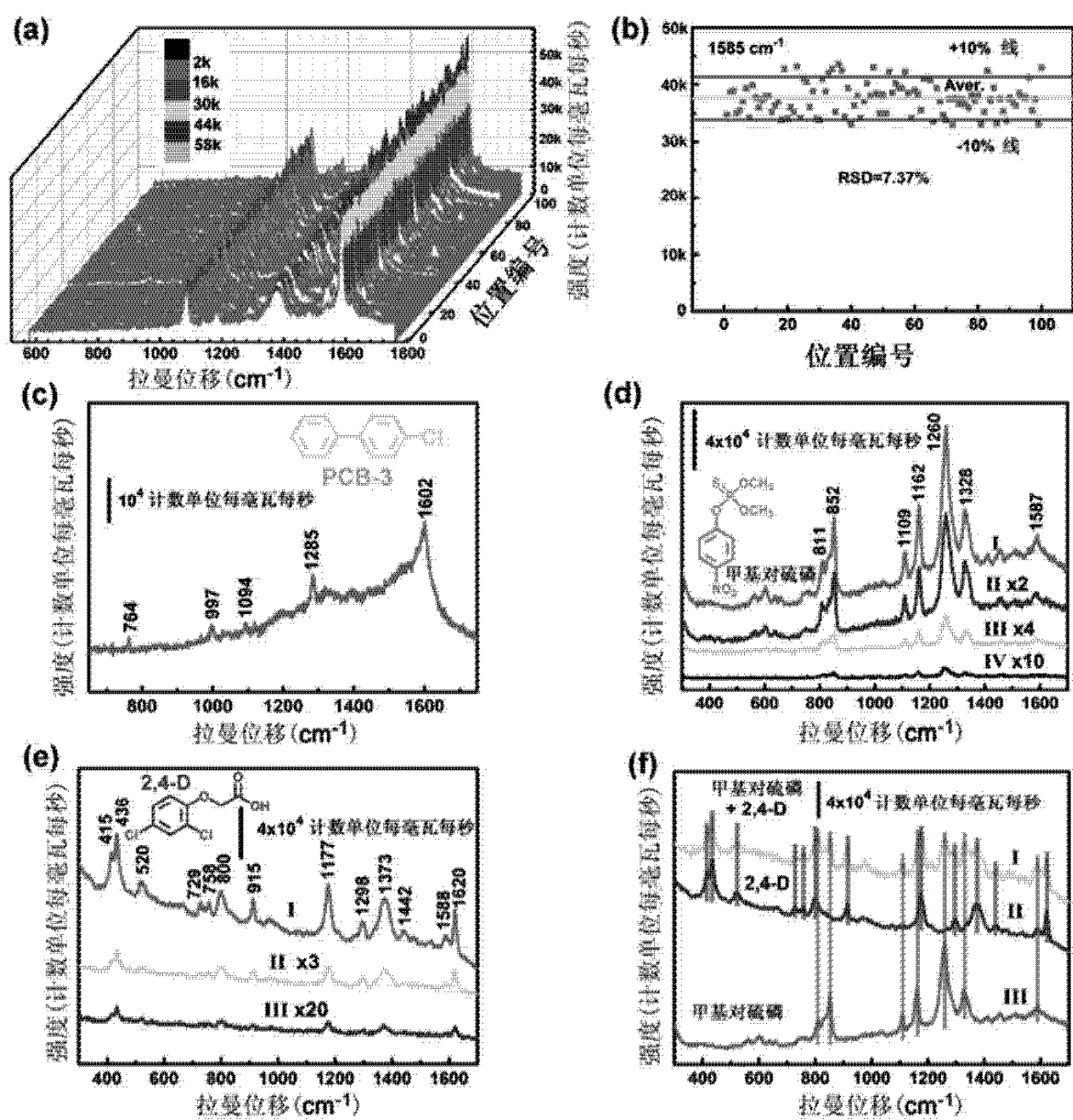


图 2