

不同金颗粒尺寸的 Au@SiO₂ 纳米粒子拉曼增强研究

杨晶亮 李若平 王立卫 韩俊鹤 黄明举

河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475004

摘要 制备壳厚为 2~3 nm, 核尺寸为 15、25、50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子代替 Au 纳米粒子, 用来研究电磁场耦合强度与粒子尺寸和间距之间的关系。实验结果表明处在硅衬底上核尺寸为 50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子增强效果更佳。为了进一步提高 Au@SiO₂ 纳米粒子的拉曼活性, 将核尺寸为 50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子置于光滑的金表面, 结果表明罗丹明 6G 的信号获得了更大的增强。利用时域有限差分法分别计算了不同粒径、间距和处在不同基底材料上的 Au 纳米粒子二聚体的表面增强拉曼散射(SERS)活性, 结果表明粒子尺寸越大, 间距越小, 处在金衬底上的 Au 纳米粒子二聚体电磁场耦合强度越高, 这与实验结果完全相符。另外, 粒子间的耦合方式从粒子间隙转移到粒子与衬底之间, 克服了粒子间距不可控的问题。这为获得灵敏度和稳定性更高的拉曼活性基底提供了新的思路。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; Au@SiO₂ 纳米粒子; 时域有限差分; 二聚体; 电磁场耦合

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0215001

Raman Enhancement Study on Au@SiO₂ Nanoparticles with Different Au Core Sizes

Yang Jingliang Li Ruoping Wang Liwei Han Junhe Huang Mingju

School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Abstract By synthesizing Au@SiO₂ nanoparticles with shell thickness of 2~3 nm and core size of 15, 25, 50 nm instead of Au nanoparticles, the relationship between electromagnetic coupling intensity and particle size and gap is studied. The results show that the Au@SiO₂ nanoparticles with core size 50 nm have much more enhancement. In order to further increase the surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity, the Au@SiO₂ nanoparticles are layered on the smooth gold surface, and then stronger SERS signal is obtained than that from Au@SiO₂ nanoparticles on the silicon surface. The dimensional finite different time domain method is used to simulate the SERS activity under different size, gap and substrate conditions. The results show that the bigger of the particles are and the narrower the gaps are, the higher the electromagnetic coupling intensity of the Au nanoparticles on the smooth gold surface is. It agrees well with our experiment data. In addition, the hot spot from the gap between nanoparticles is transferred to the gap between nanoparticle and substrate. This provides a convenient way to prepare the high sensitivity and stability Raman substrate.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; Au@SiO₂ nanoparticles; finite different time domain; dimer; electromagnetic coupling

OCIS codes 300.6450; 300.6490; 290.5860; 290.5880

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)自 20 世纪 70 年代被发现以来, 因其具有极高的灵敏度以及能够在原位和活体

收稿日期: 2015-09-27; 收到修改稿日期: 2015-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(61177004)

作者简介: 杨晶亮(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事表面等离子体增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: 664723643@qq.com

导师简介: 黄明举(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高密度全息存储方面的研究。

E-mail: hmingju@163.com(通信联系人)

条件下获得丰富的指纹信息而迅速发展成为表面分析领域的重要工具之一^[1-6]。SERS迄今为止已被广泛应用到化学、物理、材料以及生物科学领域^[7-10]。然而,SERS增强基底用于测试时存在的增强效果差、信号再现性差以及容易与探针分子发生相互作用而影响拉曼信号等缺点,阻碍了SERS的实际应用^[11]。因此需要借助理论计算作为指导,发展一种制备简便、均匀、稳定且具有极高拉曼活性的SERS基底的方法。

金纳米粒子由于具有极高的稳定性和SERS活性,被广泛地用作SERS基底材料^[12]。随着纳米科技的迅速发展,制备形状和尺寸均匀的金纳米粒子成为可能。然而,金纳米粒子与探针分子直接接触很容易干扰探针分子的拉曼信号,使信号失真^[13]。Li等^[14]报道了在直径为55 nm的金纳米粒子外包覆2~3 nm厚SiO₂的办法,不仅能够很好地阻碍金纳米粒子与探针分子的直接接触,同时对拉曼增强信号没有太大影响。另外,根据目前公认的理论,表面等离子体共振(SPR)引起的电磁场耦合增强是对表面拉曼增强起主要贡献作用的增强机理^[12-15]。然而,由于SPR效应是一个短程效应,仅发生在距离表面数十纳米的范围内,所以如何准确地预言和测试因共振耦合获得的SERS信号,以及获得更强的SERS信号成为了一大难点^[16]。因此制备出具有高SERS活性和再现性好的SERS基底对实际应用有十分重要的意义。

本文制备了壳厚为2~3 nm,核尺寸分别为15、25、50 nm的Au@SiO₂纳米粒子,分别将其铺撒在硅衬底和金衬底上,从实验中寻找具有更高SERS活性的增强基底结构。利用三维有限时域差分法(FDTD)模拟其电磁场耦合增强机理,讨论了不同粒径大小和间距与耦合强度之间的关系以及在不同衬底材料上的耦合方式。

2 实验

2.1 核尺寸对表面增强拉曼信号的影响

实验中较难控制Au纳米粒子之间的距离,另外,Au纳米粒子与探针分子直接接触时,它们之间的相互作用容易干扰拉曼信号^[17]。因此,用氨丙基三甲氧基硅烷修饰的办法制备了壳厚为2~3 nm,核尺寸分别为15、25、50 nm的Au@SiO₂纳米粒子代替Au纳米粒子用于拉曼测试^[18]。为了防止制备核壳过程中存在杂质占据核壳结构的活性位干扰拉曼信号,分别用超纯水和乙醇超声离心三次,用于进一步的实验测试。透射电子显微镜(TEM)图像如图1所示,可以看出所有Au@SiO₂纳米粒子的分散性和粒子间距都较好,能够很好地用于研究粒子大小对拉曼增强性能的影响。

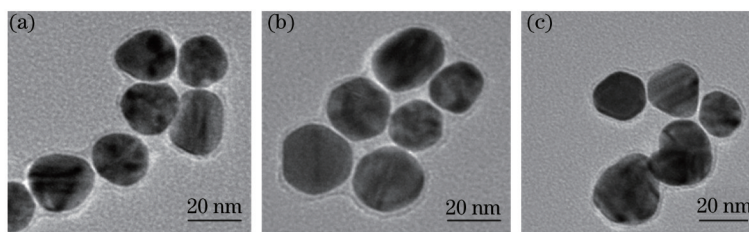


图1 不同核尺寸Au@SiO₂纳米粒子的透射图。(a) 15 nm; (b) 25 nm; (c) 50 nm

Fig.1 TEM images of Au@SiO₂ nanoparticles with different core sizes. (a) 15 nm; (b) 25 nm; (c) 50 nm

为了探究粒径大小对拉曼增强的影响,先将硅衬底进行亲水性处理,再将Au@SiO₂纳米粒子自组装在硅衬底上获得单层密排,待样品干燥后将其浸泡在浓度为10⁻⁶ mol/L的罗丹明6G溶液中1 h,其扫描电子显微镜(SEM)图像如图2(a)所示,Au@SiO₂纳米粒子单层密排分布在硅衬底上,SiO₂的保护保证了Au纳米粒子间的距离。另外,这样的结合方式使得罗丹明6G分子均匀地分布于Au@SiO₂纳米粒子表面,有利于研究间距相同时粒径大小对拉曼增强的影响。其SERS光谱图如图2(b)所示,核尺寸为50 nm的Au@SiO₂纳米粒子的拉曼信号更强。为了探究增强原因,在第3节结合FDTD理论计算进行了分析。

2.2 衬底材料对拉曼增强性能的影响

进行测试时一般都有衬底材料存在,通常将玻璃或者单晶硅作为衬底材料用于拉曼测试。为了探究衬底材料对拉曼增强性能的影响,将光滑的金(SG)衬底和单晶硅(MS)衬底(测试所用单晶硅和金购自北京汇德信科技有限公司,表面粗糙度均在3 nm以下)先放入浓硫酸中浸泡15 min,然后取出用清水冲洗并干燥,再分别置于浓度为10⁻⁶ mol/L的罗丹明6G溶液中浸泡1 h后取出并干燥。

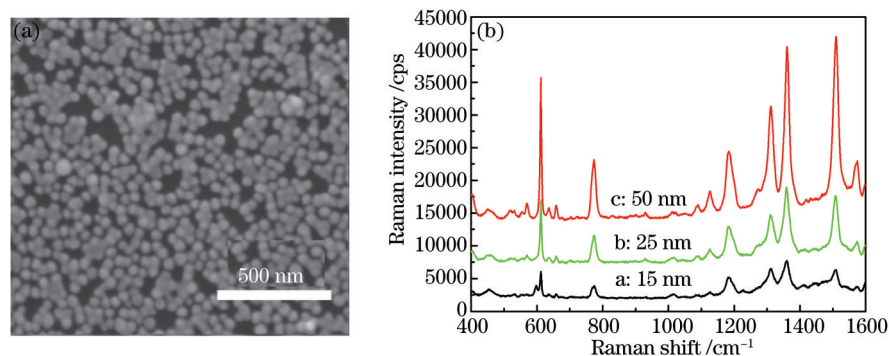


图2 不同核尺寸 Au@SiO₂ 纳米粒子在硅衬底上的 SEM 图像和 SERS 光谱图

Fig.2 SEM image of Au@SiO₂ nanoparticles with different core sizes on silicon base and corresponding SERS spectra of Rh6G molecule

将 5 mL 环己烷加入 10 mL 核尺寸为 50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子中混合后,再加入 4 mL 乙醇。此时 Au@SiO₂ 纳米粒子在环己烷与水之间,将上层的环己烷去掉即得单层致密的 Au@SiO₂ 纳米粒子膜,再将其移至衬底上即得单层密排的 Au@SiO₂ 纳米粒子结构,其 SEM 图像如图 3(a)、3(b)所示, Au@SiO₂ 纳米粒子单层密排分布在硅和金衬底上。另外,为了验证金衬底上 Au@SiO₂ 纳米粒子的间距对拉曼增强的影响,采用 8 倍浓缩滴加的方式将 Au@SiO₂ 纳米粒子置于 SG 衬底上,其 SEM 图像如图 3(c)所示,由于粒子间的静电斥力,粒子间距明显大于单层密排的 Au@SiO₂ 纳米粒子。采用 632.8 nm 激光,并以罗丹明 6G 作为探针分子进行拉曼测试,对应的拉曼光谱如图 3(d)所示,对比曲线 a、b、c 可知,以金为衬底的 Au@SiO₂ 纳米粒子的拉曼增强效果比处在硅衬底上的拉曼增强效果好,其中单层密排 Au@SiO₂ 纳米粒子在 SG 上的 SERS 增强效果最佳。而将 SG 直接置于浓度为 10⁻⁶ mol/L 的罗丹明 6G 溶液中浸泡 1 h,取出并干燥后进行拉曼测试,拉曼信号完全消失,认为纳米粒子与 SG 间必然存在着某种相互作用,为了验证这一猜想并探究其中的原因,结合 FDTD 法作进一步的分析和模拟。

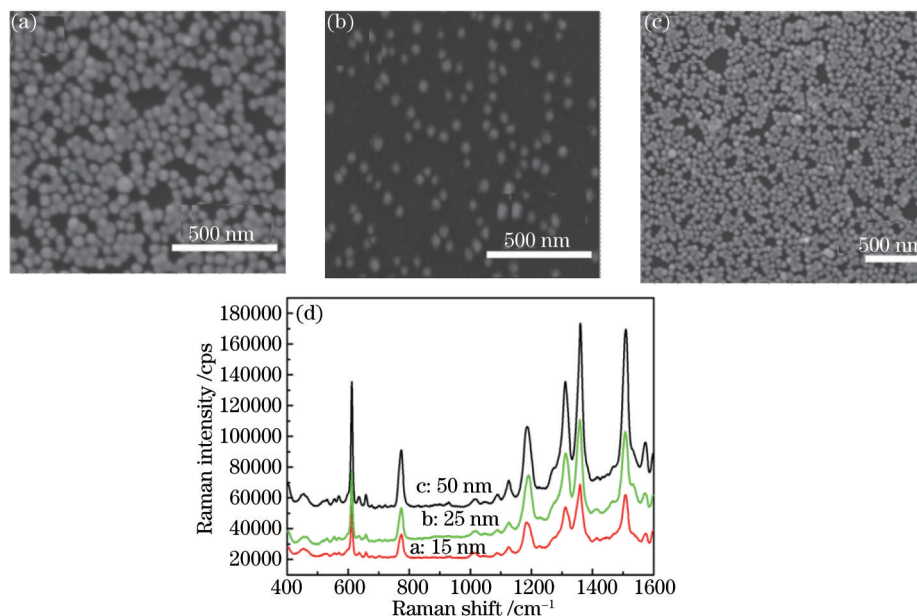


图3 (a) 硅衬底、(b) 金衬底和(c) 非聚合金衬底上 Au@SiO₂ 纳米粒子的 SEM 图像及(d) 相应的罗丹明 6G 分子拉曼增强信号

Fig.3 SEM images of Au@SiO₂ nanoparticles on the (a) silicon, (b) gold, and (c) nonaggregate gold base and (d) corresponding SERS spectra of Rh6G

3 FDTD 理论计算

3.1 二聚体的粒径大小和间距对 SERS 增强性能的影响

FDTD 是目前研究由等离子体共振效应引起的粒子相互作用过程的主要数据处理方法之一,已经在很多领域表现出重要的作用。同时,FDTD 已经被很好地引入 SERS 的电磁场耦合效应中用于模拟和实验计算^[19-23]。

为了验证实验中的粒子尺寸和粒子间的电磁场耦合对SERS增强性能的影响,用FDTD模拟了在波长为633 nm的激光作用下,球体直径为50 nm,间距分别为2、4、10 nm以及间距为4 nm,球体直径分别为15、25、50 nm的Au纳米粒子二聚体结构的电磁场耦合增强情况。结果如图4所示,电磁场耦合仅发生在二聚体的缝隙间,当粒径相同($d=50$ nm)时,粒子间距越小,电磁场耦合强度越大。当粒子间距相同($l=4$ nm)时,粒径越大,电磁场耦合越大。这与实验结果完全一致,但实验上的增强强度与理论强度相比有较大差别,主要是因为耦合体之间的“热点区”相对于整个二聚体结构仍然十分微小,假设所有的分子都均匀并单层地分布于球体表面,即使这样也只有极少部分的分子处在“热点区”,而大量的分子只能处在相对耦合强度较弱的地方(冷场区)。对比发现,当一个分子处在电磁场强度相对值为 10^8 的“热点区”时,需要处在“冷场区” 10^6 个强度为 10^2 的分子才能有与之相等的电磁场强度。这使得SERS增强效果的主要贡献仍然来自于处在“热点区”的分子(即大约2%的分子处在“热点区”,却贡献了98%以上的SERS信号)。然而,SERS信号是所有分子贡献信号的平均值,只有平均增强因子才能真实地反映基底的增强能力。所以如何获得更高的电磁场耦合强度以及更多的“热点区”成为提高拉曼信号强度的关键。

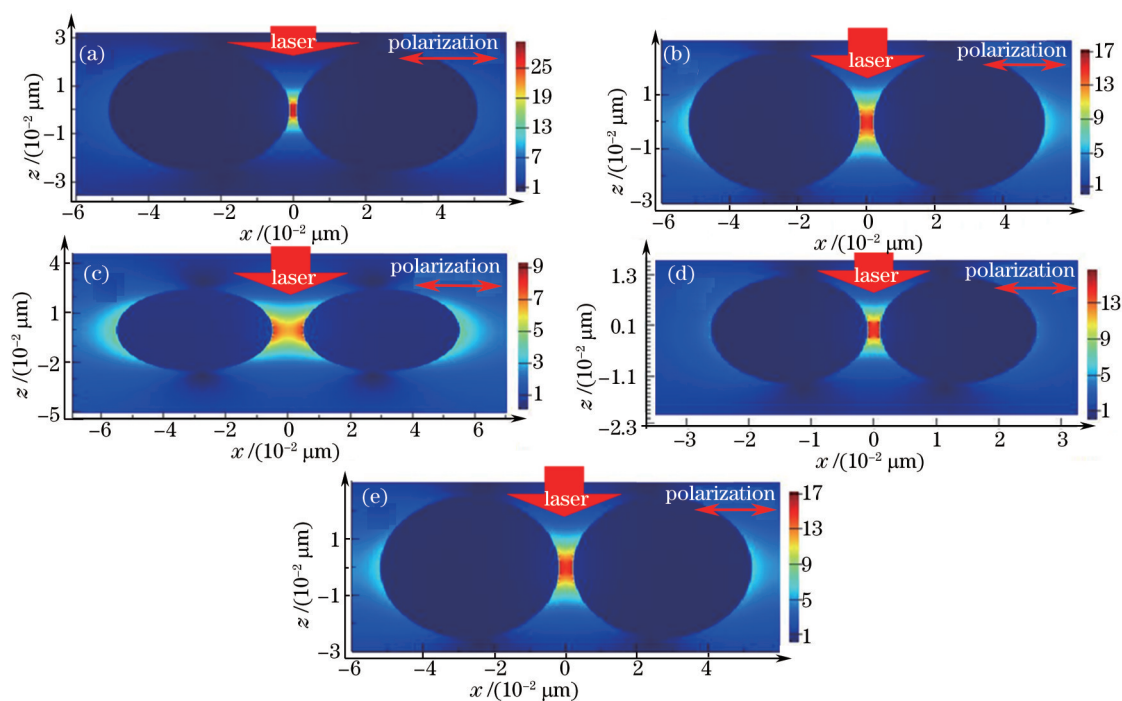


图4 633 nm激光激发下相同粒径、不同间距和相同间距、不同粒径的Au纳米粒子二聚体结构的电磁场耦合强度。

(a) $d=50$ nm, $l=2$ nm; (b) $d=50$ nm, $l=4$ nm; (c) $d=50$ nm, $l=8$ nm; (d) $d=25$ nm, $l=4$ nm; (e) $d=50$ nm, $l=4$ nm

Fig.4 Electromagnetic coupling intensity of Au@SiO₂ nanoparticles with same particle size, different gaps and same gap, different particle sizes under 633 nm laser excitation. (a) $d=50$ nm, $l=2$ nm; (b) $d=50$ nm, $l=4$ nm;

(c) $d=50$ nm, $l=8$ nm; (d) $d=25$ nm, $l=4$ nm; (e) $d=50$ nm, $l=4$ nm

3.2 衬底材料对二聚体耦合方式的影响

实验中为了获得更强的拉曼增强信号,将核尺寸为50 nm的Au@SiO₂纳米粒子分别置于MS和SG上进行拉曼测试,结果发现处在SG上的Au@SiO₂纳米粒子的SERS增强效果更佳。为了分析其中的原因,设计了粒子间距为4 nm,底部间距为2 nm的结构,如图5(a)和图5(b)所示,将金纳米粒子二聚体分别置于MS和SG表面,用FDTD模拟各自的电磁场耦合方式。由图5(a)可以看出,处在MS上的二聚体结构的耦合方式和电磁场耦合强度没有变化,二聚体的耦合仍然发生在两个粒子间的狭缝区。而与MS相比,SG的存在改变了二聚体之间的耦合方式,如图5(b)所示,粒子间的耦合方式转变成粒子与金衬底之间的耦合,在激光的激发下,对单个Au纳米粒子而言,其表面的自由电子将沿着激光的偏振方向形成偶极子振荡。当另一个Au纳米粒子靠近时,因为静电感应而在两个Au纳米粒子间感应出相反的电荷,形成新的偶极子振荡。由于Au纳米粒子间的距离较近,在竞争关系下,大量的电荷将在Au纳米粒子间聚集,形成极强的电磁场耦合。当金衬底靠近时,由于金衬底表

面分布着大量的自由电子,在激光的诱导下自由电子发生振荡,在 Au 纳米粒子底部感应出相应的正电荷。这时,Au 纳米粒子间隙和粒子底部与金衬底间隙形成新的竞争关系。由于金衬底表面的自由电子数量比粒子表面大得多,在 Au 纳米粒子底部将感应出更多的正电荷。此时 Au 纳米粒子底部感应出的正电荷和金衬底表面被束缚的负电荷间将产生新的振动模式,耦合强度比 Au 纳米粒子间的耦合更强。

此外,为了验证金衬底上的粒子间距对耦合的影响,分别设计并计算了粒子间距为 4 nm、底部间隙为 2 nm,和粒子间距为 15 nm、底部间隙为 2 nm 的 Au 纳米粒子二聚体结构,以及单个粒子体系。金衬底存在时,在金衬底与粒子间出现了新的耦合。同时,如图 5(b)~(d)所示,这种新的耦合方式与粒子间距无关。与处在硅衬底表面的二聚体相比不仅增加了“热点区”,同时还增大了电磁场耦合强度。另外,从图 5(d)可以看出单个金纳米粒子与金衬底之间也会发生耦合,虽然与处在硅衬底上的二聚体相比耦合强度略有下降,但其耦合范围和“热点区”范围明显增大,具有更高的平均增强因子,这与实验结果完全吻合。只要控制制备 Au@SiO₂ 纳米粒子的 SiO₂ 层厚度就可以很好地控制金纳米粒子与金衬底之间的距离,这为制备更加灵敏和科学的拉曼增强衬底提供了依据。

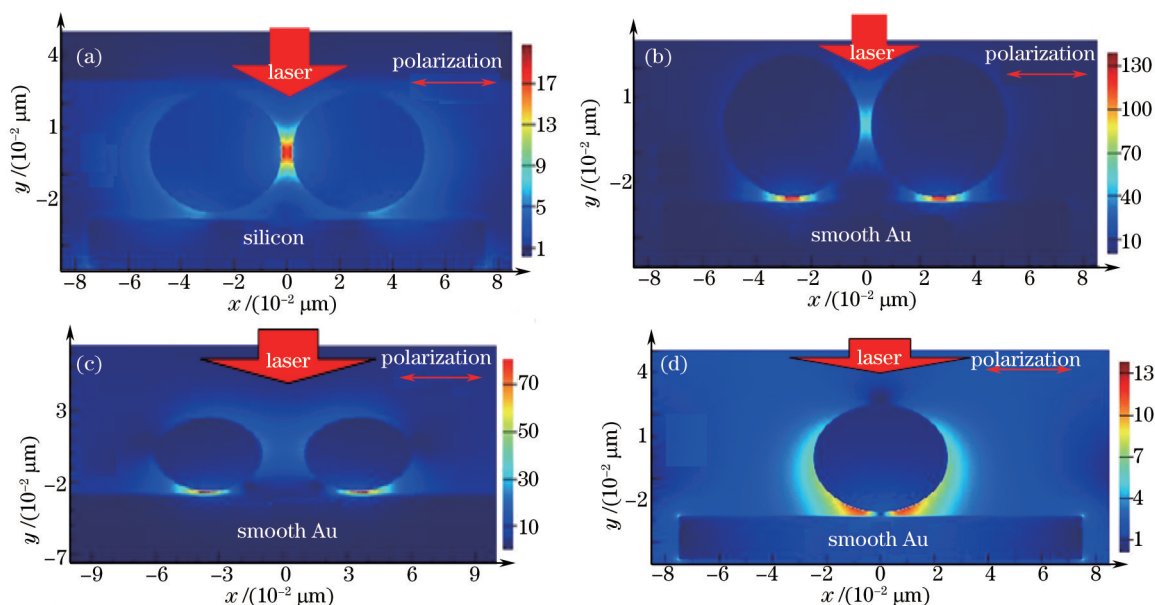


图 5 633 nm 激光激发下不同衬底上金纳米粒子二聚体的电磁场分布以及单粒子体系的耦合方式
Fig.5 Electromagnetic field distribution of Au@SiO₂ nanoparticles on different substrates and single particle coupling mode under 633 nm laser excitation

4 结 论

制备了壳厚为 2~3 nm,核尺寸分别为 15、25、50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子,代替 Au 纳米粒子,分析 Au@SiO₂ 纳米粒子核大小对罗丹明 6G 的拉曼增强的影响。结果表明,核尺寸为 50 nm 的 Au@SiO₂ 纳米粒子对罗丹明 6G 的拉曼增强效果更佳,并用 FDTD 模拟了电磁场耦合机理,这与实验结果高度吻合。另外,为了进一步探究衬底材料对 Au@SiO₂ 纳米粒子增强性能的影响,将 Au@SiO₂ 纳米粒子分别置于 SG 表面和 MS 表面,以罗丹明 6G 为探针分子进行拉曼测试。结果发现,处于 SG 上的 Au@SiO₂ 纳米粒子的增强效果更佳,而用相同的方法测试在光滑的金表面上罗丹明 6G 分子的拉曼信号时,拉曼信号并没有得到增强,为了了解其中的原因,设计了将二聚体置于 MS 和 SG 上的结构。结果发现,在 SG 上的二聚体耦合方式从粒子间的耦合转移到粒子与衬底之间的耦合,这不仅增大了耦合区域,同时还增加了耦合强度,且耦合强度不再依赖于粒子间的距离。实验很好地验证了这一结论,同时,这种新的耦合方式使得实验中通过制备不同壳厚的 Au@SiO₂ 纳米粒子即可很好地控制与衬底之间的距离,克服了金纳米粒子间距不可控的难题,为获得灵敏度和稳定性更高的拉曼活性基底提供了新的思路。

- 1 Fleischman M, Hendra P J, McQuilla A J. Raman-spectra of pyridine absorbed at a silver electrode[J]. Chem Phys Lett, 1974, 26(2): 163-166.
- 2 Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(37): 9463-9483.
- 3 Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective[J]. J Raman Spectrosc, 2005, 36(6-7): 485-496.
- 4 Cao Kaifa, Huang Jian, Hu Shunxing. Investigation of stimulated Raman scattering characteristics in D₂, H₂ and D₂/H₂ mixtures [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(3): 0319001.
曹开法, 黄 见, 胡顺星. H₂、D₂及H₂/D₂混合气体受激拉曼特性研究[J]. 光学学报, 2015, 35(3): 0319001.
- 5 Zhang F, Zhang Q H, Wang B, *et al.*. Steady-state Raman gain in visible and near-infrared waveband of SrWO₄ and BaWO₄ crystals[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(12): 121902.
- 6 Hu X W, Yu Z X, Gao B L, *et al.*. Equilibrium between NO₃⁻ and NO₂⁻ in KNO₃-NaNO₂ melts: A Raman spectra study[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(9): 093001.
- 7 Li J F, Ding S Y, Yang Z L, *et al.*. Extraordinary enhancement of Raman scattering from pyridine on single crystal Au and Pt electrodes by shell-isolated Au nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(40): 15922-15925.
- 8 Yu N N, Dong Z Y, Wang J D, *et al.*. Impact of spontaneous Raman scattering on quantum channel wavelength-multiplexed with classical channel in time domain[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(10): 102703.
- 9 Zhou Y L, Sui Z, Geng Y C, *et al.*. Using fence pulses to suppress stimulated Raman scattering effect in laser-plasma interaction[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(9): 092902.
- 10 Li J F, Tian X D, Li S B, *et al.*. Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nat Protoc, 2013, 8(1): 52-65.
- 11 Schlucker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(19): 4756-4795.
- 12 Li C Y, Dong J C, Jin X, *et al.*. *In situ* monitoring of electrooxidation processes at gold single crystal surfaces using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(24): 7648-7651.
- 13 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.
- 14 Li J F, Zhang Y J, Rudnev A V, *et al.*. Electrochemical shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy: Correlating structural information and adsorption processes of pyridine at the Au (hkl) single crystal/solution interface[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(6): 2400-2408.
- 15 Lassiter J B, Sobhani H, Fan J A, *et al.*. Fano resonances in plasmonic nanoclusters: Geometrical and chemical tenability [J]. Nano Lett, 2010, 10(8): 3184-3189.
- 16 Huang Qian, Cao Liran, Sun Jian, *et al.*. Research of surface enhanced Raman scattering caused by surface plasmon of Ag nano-structures[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(3): 1980-1986.
黄 茜, 曹丽冉, 孙 建, 等. 纳米Ag材料表面等离子体激元引起的表面增强拉曼散射光谱研究[J]. 物理学报, 2009, 58(3): 1980-1986.
- 17 Liu Yu, Xu Shuping, Tang Bin, *et al.*. Study on the relationship of surface plasmon and resonance surface-enhanced Raman scattering[J]. The Journal of Light Scattering, 2010, 22(1): 29-33.
刘 钰, 徐抒平, 唐 彬, 等. 表面等离子体共振与表面增强拉曼散射相关性研究[J]. 光散射学报, 2010, 22(1): 29-33.
- 18 Li J F, Tian X D, Li S B, *et al.*. Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nat Protoc, 2013, 8(1): 52-65.
- 19 Wang X, Li M, Meng L, *et al.*. Probing the location of hot spots by surface-enhanced Raman spectroscopy: Toward uniform substrates[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 528-536.
- 20 Quyen T T B, Su W N, Chen K J, *et al.*. Au@SiO₂ core/shell nanoparticle assemblage used for highly sensitive SERS-based determination of glucose and uric acid[J]. J Raman Spectrosc, 2013, 44(12): 1671-1677.
- 21 Sugawa K, Akiyama T, Tanoue Y, *et al.*. Particle size dependence of the surface-enhanced Raman scattering properties of densely arranged two-dimensional assemblies of Au (core)-Ag (shell) nanospheres[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(33): 21182-21189.
- 22 Huang Y F, Li C Y, Broadwell I, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy of pyridine on smooth silver electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(28): 10652-10657.
- 23 Tian X D, Liu B J, Li J F, *et al.*. SHINERS and plasmonic properties of Au core SiO₂ shell nanoparticles with optimal core size and shell thickness[J]. J Raman Spectrosc, 2013, 44(7): 994-998.