

蒸发过程对碳纳米管复合结构拉曼增强特性的影响

张晓蕾 张 洁 龚天诚 朱 永

重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 为了分析探针分子水溶液蒸发过程对三维基底的表面增强拉曼散射(SERS)特性的影响,利用磁控溅射和高温退火的方法制备了银纳米颗粒修饰垂直排列的碳纳米管阵列(Ag/CNTs)三维复合结构样品。采用time-course SERS mapping测试方法,分别以 $1\ \mu\text{mol/L}$ 罗丹明6G(R6G)和 $10^{-2}\ \mu\text{mol/L}$ 孔雀石绿(MG)作为探针分子,进行了相应的实验。研究表明:随着蒸发时间逐渐增加,探针分子的拉曼信号先增强后减弱。分析其主要原因:探针分子溶液在蒸发过程中,由于毛细力的作用,引起探针分子与三维结构之间“热点”的变化,从而带来电磁场增强特性的变化;此外,聚焦深度和浓度的变化也影响拉曼信号。

关键词 材料;表面增强拉曼散射;碳纳米管;银纳米颗粒;探针分子;蒸发过程

中图分类号 O433 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0410001

Effect of Evaporation Process on Surface-Enhanced Raman Scattering Properties of Carbon Nanotubes Composite Structure

Zhang Xiaolei Zhang Jie Gong Tiancheng Zhu Yong

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & System, Education of Ministry, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract In order to analyze the effect on surface enhanced Raman scattering (SERS) properties of three-dimensional (3D) substrate during evaporation process of the probe molecules solution, a 3D composite structure of silver nanoparticles modified vertically aligned carbon nanotubes array(Ag/CNTs) is produced by magnetron sputtering and thermal annealing processes. Relevant experiments use the time-course SERS mapping test method and select $1\ \mu\text{mol/L}$ Rhodamine 6G (R6G) and $10^{-2}\ \mu\text{mol/L}$ malachite green (MG) as probe molecules, respectively. The results indicate that, with the increase of evaporation time, the Raman signal of probe molecules enhance firstly and then decrease. It is this main reason that, during evaporation process of analyst molecule, the capillary forces make the hotspots between the probe molecule and three-dimensional structure change, and then lead the electromagnetic field enhancements to change; in addition, the depth of focus and concentration change also influence the Raman signal.

Key words materials; surface-enhanced Raman scattering (SERS); carbon nanotubes; silver nanoparticles; probe molecule; evaporation process

OCIS codes 300.6330; 290.5840; 290.5850; 160.6000

1 引 言

1974年,英国科学家 Fleischmann 首次发现了表面增强拉曼散射(SERS)现象^[1]。40多年以来,世界各国的科学工作者们致力于研究各种SERS基底,以期制备出具有高增强因子、高灵敏度等优点的SERS基底。

收稿日期: 2015-09-10; 收到修改稿日期: 2015-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(61376121)

作者简介: 张晓蕾(1988—),女,博士研究生,主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: 20120802009@cqu.edu.cn

导师简介: 张 洁(1980—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事光微纳器件及系统、表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn(通信联系人)

一般认为SERS源于电磁增强($10^6 \sim 10^8$)与化学增强(10^2)共同作用^[2],但电磁增强起主导作用,它是由粗糙的金属表面激发的局域表面等离子体共振引起的,导致电场强度增大,也就是所谓的“热点”增多;而化学增强主要表现为有机探针分子与纳米金属表面的相互作用。目前认为,SERS主要是由基底、探针分子和激励光源3部分共同作用的结果。从之前的报道来看,各种纳米材料或结构的基底得到广泛研究,如纳米球^[3]、纳米链^[4]、自组装纳米簇^[5]、纳米阵列^[6]等,不同的增强基底,得到了不同的SERS强度。同时,科研工作者们还利用不同的探针分子来分析SERS强度信号,例如罗丹明6G^[7-8]、孔雀石绿^[9]、结晶紫^[10]、4-巯基苯甲酸^[11]等有机分子,不同的待测物分子也可以得到不同的拉曼增强信号。此外,研究者们^[12-13]也详细分析了激励光源对SERS的影响,包括波长、偏振态、入射角度等相关参数。

本课题组^[14-17]采用金属纳米颗粒修饰碳纳米管薄膜/垂直排列碳纳米管阵列复合结构作为SERS基底。前期分别利用离子溅射金膜法和金溶胶法对碳纳米管薄膜/垂直排列的碳纳米管阵列进行修饰,并且对制备的样品进行了表征和拉曼测试,分析了基底结构对SERS的影响。在研究过程中发现增强拉曼信号在探针分子水溶液蒸发过程中存在明显差异。针对碳纳米管表面的疏水特性,在其表面滴加探针分子溶剂,研究探针分子在蒸发过程中,三维(3D)基底结构的SERS信号强度的变化,以便获得在拉曼测试过程中的最优信号,从而降低检测极限,提高增强因子。基于此,本文采用time-course SERS mapping测试方法,以罗丹明6G(R6G)和孔雀石绿(MG)作为探针分子,进行了实验研究,并对实验结果进行了详细分析。

2 样品制备

垂直有序碳纳米管阵列的制备以及三维复合结构组装的详细制备方法和流程参照文献[15]。先采用化学气相沉积(CVD)法生长有序碳纳米管阵列,这个过程需要有效控制碳纳米管的生长温度、沉积时间、碳氢含量等关键参数;再将银纳米颗粒有效沉积在碳纳米管阵列的表面和侧壁。三维复合结构组装方法为:1)采用磁控溅射镀膜的方法,通过设置不同的溅射时间,溅射一层不同厚度的银膜在碳纳米管阵列上;2)采用高温退火的方法,通过设置不同的退火温度和退火时间,将银膜变成形貌和粒径大小不同的银纳米颗粒,从上至下渗透到碳纳米管阵列的表面和外壁。制备好的样品的扫描电子显微镜(SEM)图及实物图如图1所示,样品各元素含量如表1所示。

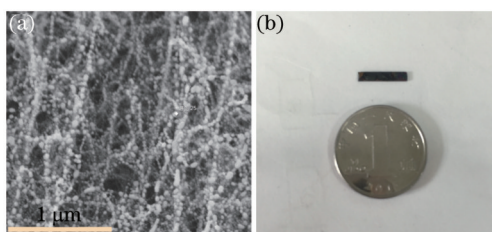


图1 样品图。(a) SEM图;(b)实物图

Fig.1 Photos of sample. (a) SEM photo; (b) physical map

表1 Ag/CNTs样品各元素含量

Table 1 Each element content of Ag/CNTs sample

| Element | Mass fraction /% | Relative standard deviation of mass /% | Atomicity percentage /% |
|---------|------------------|--|-------------------------|
| C | 80.28 | 0.15 | 93.64 |
| Si | 10.31 | 0.07 | 5.14 |
| Ag | 9.41 | 0.14 | 1.22 |

3 拉曼测试及实验结果

3.1 拉曼测试

经研究分析发现,表面增强拉曼散射效应是SERS基底、探针分子和激励光源3者共同作用的结果。采用time-course SERS mapping实验来研究探针分子水溶液在Ag/CNTs基底上随时间的蒸发过程对SERS信号的影响,其测试原理如图2所示。

实验参数如下:光源激光波长为 532 nm;光源激光功率为 50 mW,5%的滤光片,约为 2.5 mW;物镜放大倍数为 50 倍,数值孔径为 0.75;光斑直径约为 1 μm ;设置积分时间 2 s,收集拉曼光谱的时间间隔为 1 s,设置 30 个时间点。实验步骤如下:1) 将已制备好的样品放置在共聚焦拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon LabRAM HR Evolution)上聚焦,并设置好 time-course SERS mapping 的相应参数;2) 在聚焦好的样品上滴加 2 μL 物质的量浓度为 1 $\mu\text{mol/L}$ 的 R6G 水溶液作为探针分子;3) 进行拉曼测试。

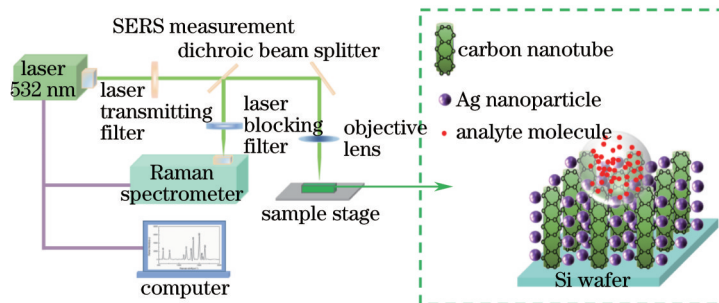


图 2 Time-course SERS mapping 测试的原理图

Fig.2 Schematic experiment setup of time-course SERS mapping

3.2 R6G 分子作为探针分子的实验

对 R6G 进行 time-course SERS mapping 实验,结果如图 3 所示。

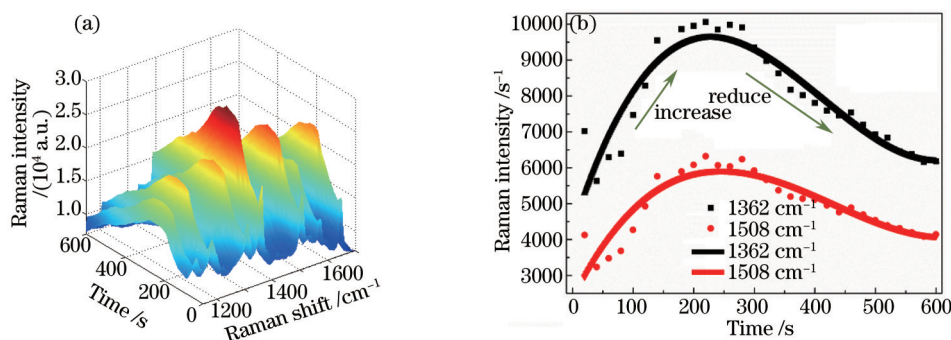


图 3 R6G 作为探针分子的实验结果。(a) R6G 的 time-course SERS mapping 图;(b) 在特征峰 1362 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处拉曼强度随时间变化

Fig.3 Results of experiment using R6G as probe molecules. (a) Time-course SERS mapping of R6G; (b) corresponding time evolution diagrams of the intensity at the 1362 cm^{-1} and 1508 cm^{-1} peaks

图 3(a)是探针分子 R6G 在 Ag/CNTs 基底上拉曼信号随蒸发时间变化的强度分布图。图 3(b)是拉曼位移在 1362 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处的强度与探针分子蒸发时间的关系图。在探针溶剂蒸发的过程中,根据拉曼信号强度的变化,分为 3 个阶段:即信号强度增强,达到最大值,信号强度下降。探针溶剂蒸发原理如图 4 所示。

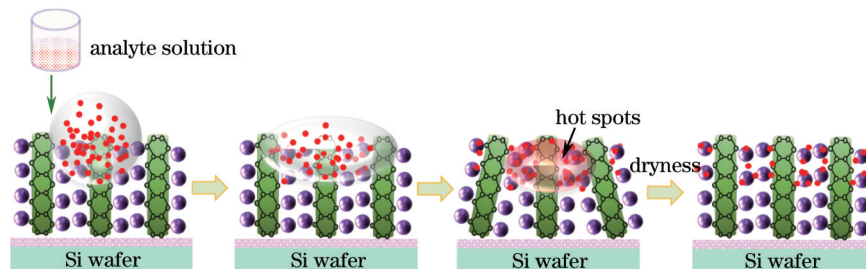


图 4 探针溶剂蒸发的原理示意图

Fig.4 Schematic diagram of the probe solvent in the evaporation process

探针溶剂蒸发过程中($0 < t < 200\text{ s}$),拉曼信号强度先逐渐增强。在最初的 50 s,就可以测出拉曼信号,拉曼位移在 1362 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处,强度分别为 $6000\sim 7000\text{ s}^{-1}$ 和 $3000\sim 4000\text{ s}^{-1}$ 。说明在初始阶段,有探针分子吸附在 Ag/CNTs 基底上,同时碳纳米管阵列表面上银纳米颗粒产生的局域电场增强也对其有贡献。由于滴加了液体溶剂,所以样品的聚焦平面相比于没滴加液体之前要上升,随着液体的蒸发,聚焦平面也是变化

的,但在初始时刻,测试的聚焦平面在 $+z$ [图 5(a)]的位置,从聚焦深度与强度的关系图[图 5(b)]来看,可以认为聚焦深度对初始时刻的拉曼增强信号几乎没有影响。在 50~200 s 时间段,随着蒸发时间的增加,信号强度呈现上升趋势,分析其原因主要是:1) 由于毛细力的作用,相邻碳纳米管之间会逐渐倾斜^[18-19],“热点”增多,同时越来越多的探针分子沿竖直方向渗入到银纳米颗粒修饰的碳纳米管上;2) 随着溶剂的蒸发,液滴高度下降,基底和探针分子能够相互自由运动,银颗粒之间相互靠近,获得更多的有效“热点”,拉曼信号增强;3) 随着 R6G 的蒸发,液滴高度下降,测试的聚焦平面逐渐靠近 $z=0$ 的聚焦平面,拉曼强度增大。所以,在拉曼信号增强的阶段,由“热点”和聚焦深度变化共同影响拉曼强度。

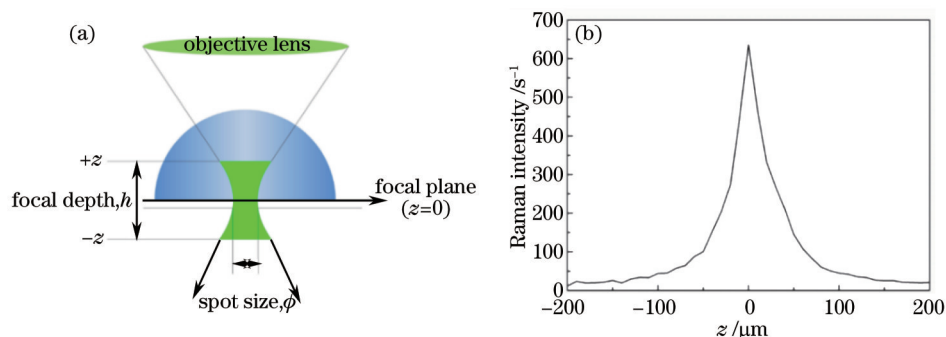


图 5 (a) 聚焦示意图; (b) Ag/CNTs 在拉曼位移为 1362 cm^{-1} 处谱带积分强度随共焦深度变化的曲线图

Fig.5 (a) Schematic section view of focussing; (b) Raman intensity–depth profile of integrated intensity of 1362 cm^{-1} band for Ag/CNTs

探针溶剂继续蒸发 ($t \approx 230\text{ s}$), SERS 信号达到最大值,在拉曼位移 1362 cm^{-1} 和 1508 cm^{-1} 处,强度分别约为 10000 s^{-1} 和 6000 s^{-1} [图 3(b)],此时,在碳纳米管之间产生的毛细力更强,形成的“热点”最多,所以拉曼信号达到最强。

探针溶剂继续蒸发 ($t > 230\text{ s}$),拉曼信号强度再逐渐减弱。分析其主要原因:1) 毛细力逐渐衰退,碳纳米管阵列顶端之间的间隙增加,碳纳米管阵列逐渐恢复到自由站立的状态,“热点”减弱,不同碳纳米管侧壁的银纳米颗粒间耦合效应部分消失,使拉曼信号强度急剧下降;2) 随着溶剂继续蒸发,测试的聚焦平面会越来越靠近 $z=0$ 的平面,当探针溶剂完全蒸发,聚焦平面会位于 $z=0$ 的平面。由图 5(b)可以看出,拉曼强度是逐渐增大的。所以,综合上述分析,认为在拉曼信号下降的阶段,“热点”的急剧减弱占主导因素。当蒸发时间在 600 s 时,信号更弱,但是仍然存在拉曼信号,主要是因为碳纳米管恢复到自由站立状态,仍存在一定数量的探针分子。

除此之外,随着探针溶剂的蒸发,探针分子的浓度增大^[20],基底周围介质的折射率增大,局域表面等离子体共振峰红移,从而也影响拉曼强度。综合上述分析,认为整个蒸发过程拉曼强度的变化主要是由“热点”引起的。

从上述实验结果和分析发现,随着蒸发时间的不断增加,基底结构的 SERS 信号呈现出先增强再逐渐减弱的趋势。由于在本实验中,没有充分考虑待测物分子完全干燥时间,设置的时间点数较少,在探针分子溶液并没有完全蒸发干燥,就已完成实验测试,所以,可推测,随着样品上探针分子溶液继续蒸发, SERS 信号还会继续减弱,直至没有增强信号。

3.3 MG 作为探针分子的实验

为了验证上述推测和实验结果的一致性,还采用物质的量浓度为 $10^{-2}\text{ }\mu\text{mol/L}$ 孔雀石绿作为探针分子,测试步骤和滴加的探针分子水溶液体积同 R6G 一致,其他 time-course SERS mapping 参数设置不变,只改变时间点数(45 个时间点),得到的实验结果如图 6 所示。

由图 6 仍然可以得出,随着蒸发时间的不断增加,基底结构的 SERS 信号呈现出先增强后逐渐减弱的趋势,只是随着时间的继续增加, SERS 信号继续减弱,直到探针分子完全蒸发,几乎测不到拉曼增强信号,分析其主要原因:由于毛细力完全消失,碳纳米管完全恢复到自由站立状态,“热点”很少;又由于碳纳米管的吸光性很强,很弱的探针分子增强信号就淹没在碳纳米管本身的拉曼信号里。所以,探针溶液完全干燥后测到很弱的拉曼信号,甚至测不到其拉曼增强信号。

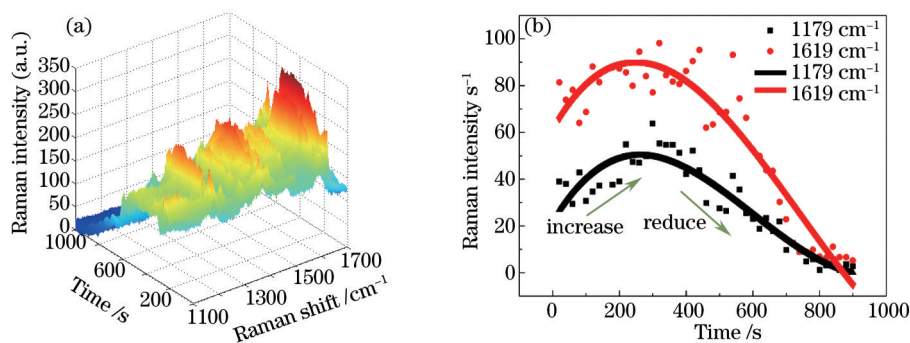


图6 MG作为探针分子的实验结果。(a) MG的time-course SERS mapping图;(b)在特征峰 1179 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} 处拉曼强度随时间变化

Fig.6 Experimental results using MG as probe molecules. (a)Time-course SERS mapping of MG; (b) corresponding time evolution of the intensity at the 1179 cm^{-1} and 1619 cm^{-1} peaks

4 结 论

采用time-course SERS mapping的测试方法,以银纳米颗粒修饰垂直排列碳纳米管阵列作为SERS基底结构,测试并分析了探针溶液的蒸发过程对该基底拉曼增强信号的影响。结果表明:随着蒸发时间的增加,SERS信号呈现先增强后减弱的趋势,在某一时间点(对于Ag/CNTs来说在230 s左右),SERS信号达到最强,这一实验结果为SERS研究的拉曼测试过程提供了较优参数。同时,分析认为探针溶液蒸发过程中,“热点”的变化是影响整个蒸发过程中SERS信号的主要原因。除此之外,聚焦深度的变化、浓度的变化也会影响拉曼强度。后续需要设计一系列实验验证“热点”对SERS信号的影响,并且定量分析探针分子、“热点”与SERS信号的关系。

参 考 文 献

- 1 M Fleischmann, P J Hendra, A J Mcquillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- 2 H X Xu, E J Bjerneld, M Käll, *et al.*. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering[J]. Physical Review Letters, 1999, 83(21): 4357-4360.
- 3 H Liu, D Lin, Y Sun, *et al.*. Cetylpyridinium chloride activated trinitrotoluene explosive lights up robust and ultrahigh surface-enhanced resonance Raman scattering in a silver sol[J]. Chemistry, 2013, 19(27): 8789-8796.
- 4 S J Barrow, A M Funston, D E Gómez, *et al.*. Surface plasmon resonances in strongly coupled gold nanosphere chains from monomer to hexamer[J]. Nano Letter, 2011, 11(10): 4180-4187.
- 5 J A Fan, C Wu, K Bao, *et al.*. Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters[J]. Science, 2010, 328(5982): 1135-1138.
- 6 M P Cecchini, V A Turek, P Jack, *et al.*. Self-assembled nanoparticle arrays for multiphase trace analyte detection[J]. Nature Materials, 2013, 12(2): 165-171.
- 7 X M Zhao, B H Zhang, K L Ai, *et al.*. Monitoring catalytic degradation of dye molecules on silver-coated ZnO nanowire arrays by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(31): 5547-5553.
- 8 P Hildebrandt, M Stockburger. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver[J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, 88(24): 5935-5944.
- 9 L L He, N J Kim, H Li, *et al.*. Use of a fractal-like gold nanostructure in surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of selected food contaminants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9843-9847.
- 10 T Watanabe, B Pettinger. Surface-enhanced Raman scattering from crystal violet adsorbed on a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1982, 89(6): 501-507.
- 11 J Kneipp, H Kneipp, B Witting, *et al.*. One- and two-photon excited optical pH probing for cells using surface-enhanced Raman and hyper-Raman nanosensors[J]. Nano Letter, 2007, 7(9): 2819-2823.
- 12 P Dawson, J A Duenas, M G Boyle, *et al.*. Combined antenna and localized plasmon resonance in Raman scattering from random arrays of silver-coated, vertically aligned multiwalled carbon nanotubes[J]. Nano Letter, 2011, 11(2): 365-371.

- 13 Ramon A Álvarez-Puebla. Effects of the excitation wavelength on the SERS spectrum[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(7): 857-866.
- 14 J Zhang, T Fan, X L Zhang, *et al.*. Three-dimensional multi-walled carbon nanotube arrays coated by gold-sol as a surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. Applied Optics, 2014, 53(6): 1159-1165.
- 15 J Zhang, X L Zhang, C H Lai, *et al.*. Silver-decorated aligned CNT arrays as SERS substrates by high temperature annealing[J]. Optics Express, 2014, 22(18): 21157-21166.
- 16 Zhang Xiaolei, Zhang Jie, Fan Tuo, *et al.*. Three-dimensional vertically aligned CNTs coated by Ag nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(9): 2444-2448.
张晓蕾, 张 洁, 范 拓, 等. 银纳米粒子修饰三维碳纳米管阵列 SERS 实验[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(9): 2444-2448.
- 17 Zhang Xiaolei, Zhang Jie, Ren Wenjie, *et al.*. SERS enhancement factor analysis and experiment of carbon nanotube arrays coated by Ag nanoparticles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1567-1571.
张晓蕾, 张 洁, 任文杰, 等. 银纳米粒子/碳纳米管阵列 SERS 基底增强因子分析和实验[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1567-1571.
- 18 H L Liu, Y D Sun, Z Jin, *et al.*. Capillarity-constructed reversible hot spots for molecular trapping inside silver nanorod arrays light up ultrahigh SERS enhancement[J]. Chemical Science, 2013, 4(9): 3490-3496.
- 19 M S Schmidt, J Hübner, A Boisen. Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Advanced Materials, 2012, 24(10): OP11-OP18.
- 20 H H Zhang, F Zhou, M Liu, *et al.*. Spherical nanoparticle arrays with tunable nanogaps and their hydrophobicity enhanced rapid SERS detection by localized concentration of droplet evaporation[J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(9): 4871-4877.

栏目编辑: 张浩佳