

一步法制备银/石墨烯/银复合结构及其拉曼增强特性

邢豪健, 朱永*, 张洁

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 采用真空蒸镀法与湿法转移法制备出银/石墨烯/银(AG/GE/AG)三层结构,再通过一次高温退火,获得可重复利用的 AG/GE/AG 复合结构基底。利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件计算了电场分布和理论增强因子。拉曼测试实验表明:对基底进行拉曼 mapping 测试,石墨烯 D、G 和二维峰的相对标准偏差(RSD)值分别为 26.0%、17.8%和 23.6%,说明基底均匀性较好。对罗丹明 6G(R6G)和结晶紫(CV)的检测极限低至 10^{-7} mol/L。以浓度为 10^{-5} mol/L 的 R6G 作为探针分子,硼氢化钠溶液作为清洗剂,研究了 AG/GE/AG 基底的重复性实验。以 613 cm^{-1} 和 773 cm^{-1} 处拉曼峰为例,清洗后,拉曼强度分别维持在 71.08%和 71.60%。

关键词 表面光学;表面增强拉曼散射;一步法;石墨烯

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2124001

Raman Enhanced Properties of Silver/Graphene/Silver Composite Structure Prepared by One-Step Method

Xing Haojian, Zhu Yong*, Zhang Jie

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract The three-layer structure of silver/graphene/silver (AG/GE/AG) was prepared by vacuum evaporation method and wet transfer method, and then through a high temperature annealing, a reusable AG/GE/AG composite structure substrate was obtained. The electric field distribution and theoretical enhancement factor were calculated using COMSOL Multiphysics simulation software. The Raman measurements show that the relative standard deviation (RSD) values of the D, G, and two-dimensional peaks of graphene are 26.0%, 17.8%, and 23.6%, respectively, indicating its good uniformity. The detection limits for rhodamine 6G (R6G) and crystal violet (CV) are as low as 10^{-7} mol/L. Using R6G with a concentration of 10^{-5} mol/L as the probe molecule and sodium borohydride solution as the cleaning agent, the repeatability experiment of AG/GE/AG substrate was studied. Taking Raman peaks at 613 cm^{-1} and 773 cm^{-1} as examples, the Raman intensity was maintained at 71.08% and 71.60%, respectively.

Key words optics at surfaces; surface-enhanced Raman scattering; one-step; graphene

OCIS codes 240.6695; 290.5860; 300.6170; 300.6450

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)是自 1928 年印度科学家 Raman 发现拉曼散射以来又一重大发现^[1-2],可以有效放大拉曼散射光。SERS 是指入射光照射到粗糙的金属纳米结构外表面时,对拉曼散射光产生极大增强的现象。由于其具有高灵敏度、高选择性等优点,已经成为生命医疗、食品安全、药物科学等众多领域的有力检测手段^[3-6]。随着人们对纳米

尺度加工的不断探索,SERS 基底制备技术得到了极大地提高,如电子束光刻^[7]、纳米压印光刻^[8-9]和模板技术^[10-11]等。

石墨烯由于其优异的化学增强作用以及良好的抗氧化性^[12-13],被广泛应用于复合结构基底研究^[14-16]。Zhao 等^[17]在金纳米颗粒(AuNPs)和银纳米孔(AgNH)阵列之间引入单层石墨烯制备出一种新颖的 3D AuNPs-石墨烯-AgNH 复合结构基底。充分利用石墨烯的机械柔韧性和生物相容性的优

收稿日期: 2020-05-25; 修回日期: 2020-06-22; 录用日期: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(61875024)、重庆市杰出青年基金(cstc2019jcyjqqX0018)、重庆大学人才计划(ccqu2018CDHBI1A07)

* E-mail: yongzhu@cqu.edu.cn

点,对罗丹明 6G (R6G) 分子的检测极限为 10^{-13} mol/L,并且具有良好的重现性和稳定性。Zhan 等^[18]通过使用石墨烯作为两层金纳米粒子之间的间隔物来创建亚纳米间隙,从而制备出 Au/石墨烯/Au 复合结构基底。充分提升增强电磁场与石墨烯的耦合效果,实现对石墨烯达 300 倍以上的显著增强。重庆大学 Quan 等^[19]采用“两步法”制备出银/石墨烯/银 (AG/GE/AG) 复合结构基底。第一步,在硅衬底上蒸镀一层银膜,进行高温退火;第二步,转移一层石墨烯至退火后的样品上,再蒸镀一层银膜,进行二次高温退火。实验增强因子达 2.7×10^9 。然而,该方案需要经过两次高温退火,工艺较为繁琐。在此,本文提出仅经过一次高温退火(“一步法”)制备出 AG/GE/AG 复合结构基底,减少了制备时间,简化了制备工艺。

2 制备和表征

采用“一步法”制备 AG/GE/AG 基底可分为四个步骤,如图 1 所示。1)利用真空蒸镀法在清洗干

净的硅片上蒸镀一层稍厚的银膜(15 nm);2)通过湿法转移法将单层石墨烯转移至银膜上;3)再次利用真空蒸镀法在石墨烯上蒸镀一层稍薄的银膜(5 nm);4)将上述制备好的样品置于真空管式炉中,通过高温退火法,即可制备出 AG/GE/AG 基底。退火参数:退火温度为 600 °C;退火时间为 60 min;通入气体 Ar(流速为 120 mL/min)和 H₂(流速为 30 mL/min)。由于石墨烯与银膜的膨胀系数存在差异,在高温的作用下,下层银膜会收缩为银纳米岛,石墨烯会对该层银纳米岛的上半部分进行包裹,上层银膜会收缩为银纳米颗粒粘连在石墨烯的上表面。

AG/GE/AG 基底的扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及 X 射线能谱分析(EDS)表征分别如图 2(a)~(d)所示。可清晰分辨直径较大的银纳米岛以及周边的小型银纳米颗粒。通过 EDS 表征可以看出,石墨烯分布于银纳米岛的外表面。可以通过调整蒸镀的银膜厚度来改变退火后的银纳米结构直径。

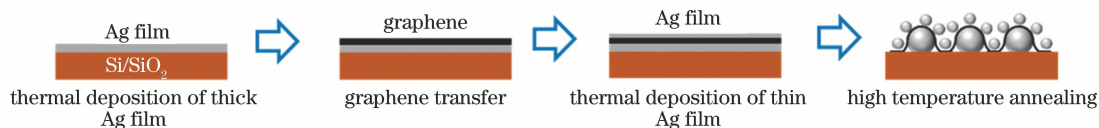


图 1 AG/GE/AG 基底制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of AG/GE/AG substrate

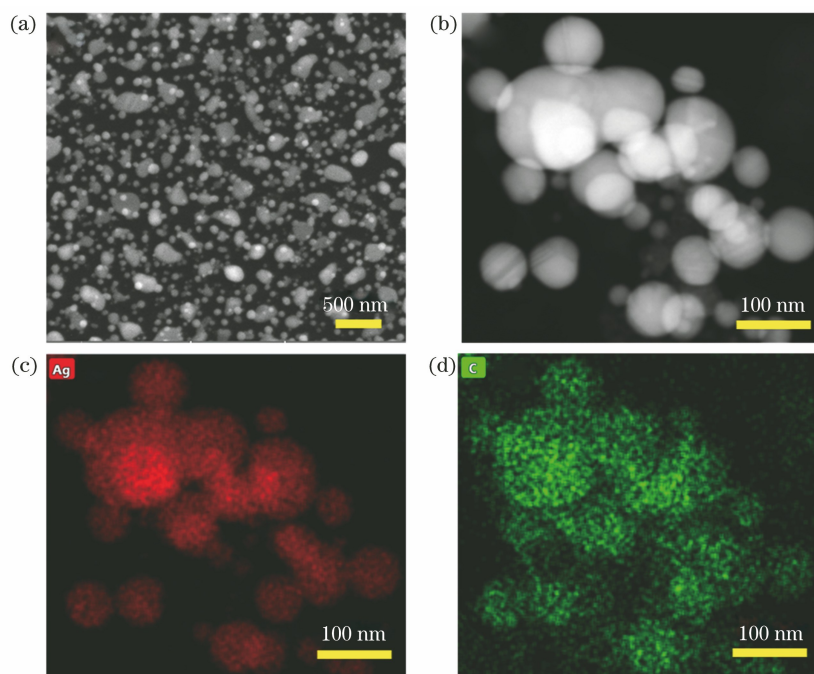


图 2 AG/GE/AG 基底形貌表征图。(a) SEM 表征;(b) TEM 表征;(c)(d) Ag 和 C 元素的 EDS 表征

Fig. 2 Morphology characterization graphs of AG/GE/AG substrate. (a) SEM characterization; (b) TEM characterization; (c)(d) EDS characterization of Ag and C

3 理论数值分析

为了研究 AG/GE/AG 基底的拉曼增强机制,采用 COMSOL 软件仿真模拟了该基底的电场分布 $|E|$,如图 3 所示。图 3(a)为 AG/GE/AG 基底的理想模型,右上角插图为黄色虚线区域内的放大图。根据 SEM 表征结果进行参数设置,下层较大的银颗粒和上层较小的银颗粒分别设置为 180 nm 和 50 nm,

石墨烯厚度为 0.4 nm,位于上下两层银颗粒之间,激励波长为 532 nm,入射光沿 $-Z$ 方向传播, Y 轴方向偏振,入射电场 $E_0 = 1 \text{ V/m}$ 。在较大和较小纳米颗粒之间取得最大电场强度 $E_{\max} = 228 \text{ V/m}$,计算得到增强因子为 2.70×10^9 。图 3(b)为根据左下角红色虚线框内 TEM 图抽象出的模型仿真结果。在右侧较大和较小纳米颗粒之间取得最大电场强度 $E_{\max} = 167 \text{ V/m}$,计算得到增强因子为 7.78×10^8 。

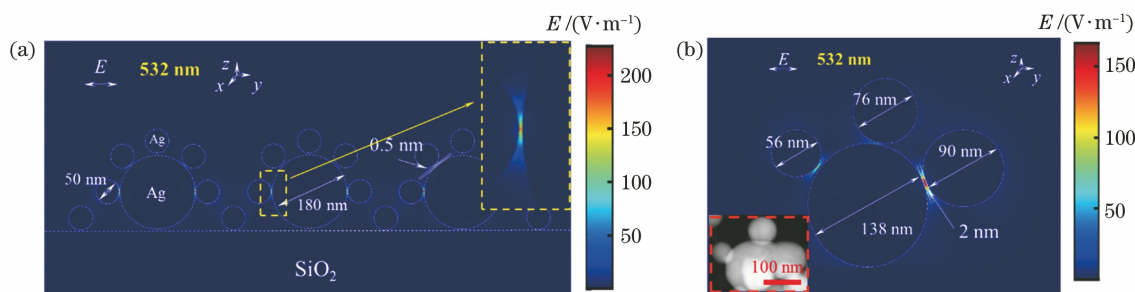


图 3 AG/GE/AG 基底 COMSOL 仿真图。(a)理想模型;(b)根据 TEM 图抽象的模型

Fig. 3 COMSOL simulation diagrams of AG/GE/AG substrate. (a) Ideal model; (b) abstract model based on TEM image

4 实验研究

4.1 基底本身拉曼实验

为了研究 Ag 对 GE 拉曼信号的增强作用,首先对纯 GE 和 AG/GE/AG 基底进行拉曼测试(激励光波长为 532 nm,积分时间为 2 s,激光功率为 5 mW)。如图 4(a)所示,AG/GE/AG 基底存在三个拉曼峰,分别为石墨烯的 D (1344 cm^{-1})、G (1600 cm^{-1})和二维(2D) (2677 cm^{-1})峰。在 SERS 增强作用下,基底对 GE 的增强倍数达 67.5 倍(2D 峰)。由于 SERS 基底热点的不均匀,探针分子在基底上吸附分布时,不同位置处的分子受到的局域电场增强是不一样的,从而导致同样浓度的探针分子在测试过程中表现出拉曼增强的绝对强度不一致。为了避免这种随机性,采用 Raman mapping 的测试方式(扫描步进和区域分别设置为 $2 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 6 \mu\text{m}^2$),如图 4(b)~(d)所示。石墨烯 D、G 和 2D 峰的相对标准偏差(RSD)值分别为 26.0%、17.8% 和 23.6%。

4.2 探针分子测试实验

采用罗丹明 6G 和结晶紫(CV)两种分子作为探针分子进行拉曼测试。图 5 所示分别为浓度为 10^{-2} mol/L (非 SERS) 和 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ (SERS) 的 R6G 溶液,以及浓度为 10^{-3} mol/L (非 SERS) 和 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ (SERS) 的结晶紫溶液的拉曼信号。测试步骤:将待测分子溶液滴于硅片

(非 SERS)/基底(SERS)上,自然晾干后置于光谱仪下检测。如图 5(a)所示,在 613 cm^{-1} 和 773 cm^{-1} 处可以明显看出 R6G 分子的拉曼峰。如图 5(b)所示,在 $803, 914, 1178 \text{ cm}^{-1}$ 处可以明显看出 CV 分子的拉曼峰。采用下式计算实验增强值,

$$F_E = (I_{\text{SERS}}/I_{\text{Normal}}) \times (V_{\text{Normal}}/V_{\text{SERS}}) \times (C_{\text{Normal}}/C_{\text{SERS}}), \quad (1)$$

式中: V_{Normal} 和 V_{SERS} 分别是探针分子溶液的体积; I_{SERS} 和 I_{Normal} 分别是 SERS 和非 SERS 的拉曼峰强度; C_{Normal} 和 C_{SERS} 分别是 SERS 和非 SERS 测量时的待测分子浓度。采用浓度为 10^{-2} mol/L (非 SERS) 和 10^{-7} mol/L (SERS) 的 R6G 分子拉曼频移在 613 cm^{-1} 处的实验数据,计算得出 F_E 值为 8.70×10^4 。采用浓度为 10^{-3} mol/L (非 SERS) 和 10^{-7} mol/L (SERS) 的 CV 分子拉曼频移在 914 cm^{-1} 处的实验数据,计算得出 F_E 值为 9.02×10^3 。

4.3 重复性测试实验

提高 SERS 基底的重复利用性仍是目前亟待解决的难题。本文采用 Ansar 等^[20]介绍的硼氢化钠(NaBH_4)对 SERS 基底表面分子解吸附作用,实现对同一基底上 R6G (10^{-5} mol/L) 探针分子的重复检测。检测步骤:1)对 SERS 基底进行拉曼检测;2)滴加浓度为 10^{-5} mol/L 的 R6G 溶液于该基底上进行 SERS 检测;3)对基底进行清洗,再对该基底进行检测;4)再次滴加浓度为 10^{-5} mol/L 的 R6G 溶液于该基底上进行 SERS 检测。清洗过程:1)将滴

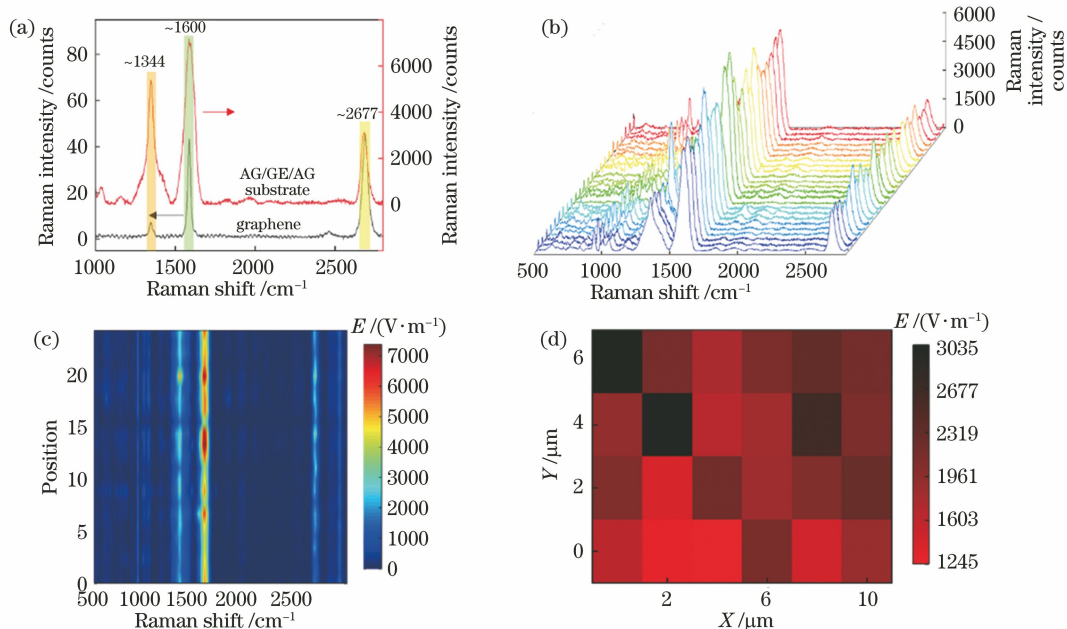


图 4 AG/GE/AG 基底拉曼表征结果。(a) 石墨烯和 AG/GE/AG 基底的拉曼光谱; (b)(c) AG/GE/AG 基底拉曼 mapping 测试图; (d) AG/GE/AG 基底的 2D 峰强度热点图

Fig. 4 Raman characterization results of AG/GE/AG substrates. (a) Raman spectrum of graphene and AG/GE/AG substrate; (b)(c) Raman mapping test chart of AG/GE/AG substrate; (d) heat map of 2D peak intensity of AG/GE/AG substrate

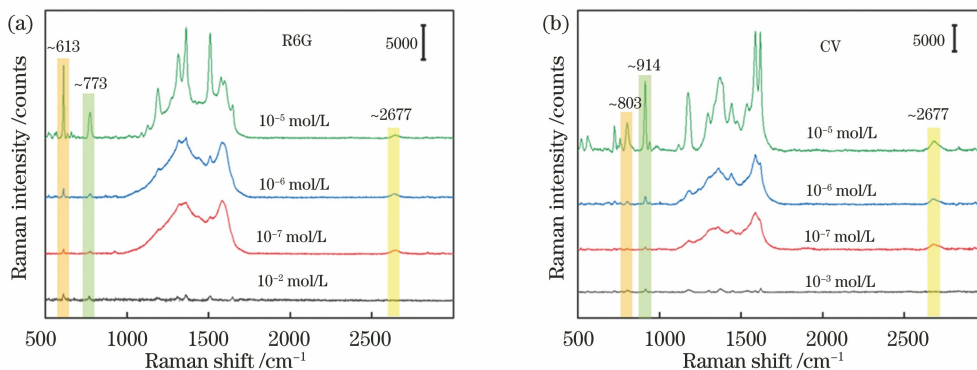


图 5 罗丹明 6G 和结晶紫分子测试拉曼图。(a) 罗丹明 6G; (b) 结晶紫

Fig. 5 Raman diagrams of Rhodamine 6G and crystal violet molecules. (a) Rhodamine 6G; (b) crystal violet

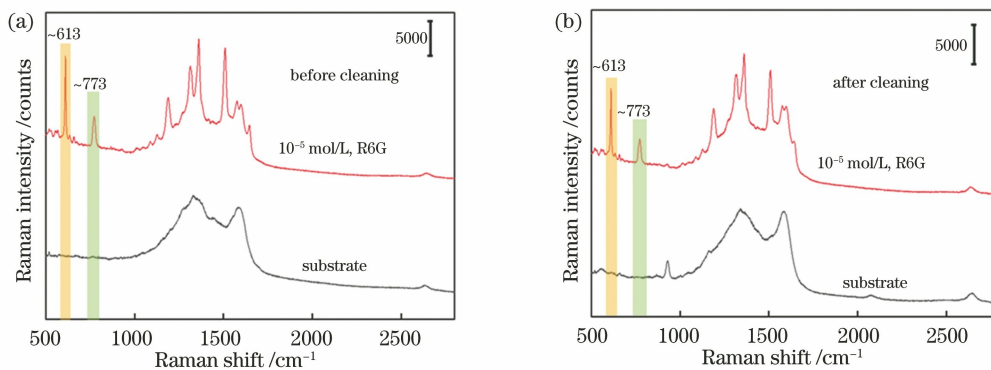


图 6 重复性测试结果。(a) 未清洗的拉曼信号; (b) 清洗后的拉曼信号

Fig. 6 Results of repeatability test. (a) Raman signal before cleaning; (b) Raman signal after cleaning

有 R6G 分子的基底浸泡在 0.01 mol/L 的硼氢化钠溶液中 10 min(解吸附);2)再浸泡在去离子水中 10 min(去除多余的 NaBH_4 与 R6G);3)取出基底自然晾干后,进行下一步检测。图 6(a)为步骤 1 和 2 中基底本身拉曼光谱与 R6G 的测试结果。步骤 3 和 4 的测试结果如图 6(b)所示,可以看出,清洗后基底上已无 R6G 分子的拉曼信号,说明清洗干净;此时,再滴加同一浓度的 R6G 分子,仍可获得明显的 R6G 拉曼信号。但是与清洗前相比,R6G 的 SERS 信号有所减小,以 613 cm^{-1} 和 773 cm^{-1} 为例,拉曼强度分别维持 71.08%和 71.60%。初步说明:清洗的过程减弱了 R6G 分子在基底表面的吸附方式、吸附能力、键键结合力,影响了石墨烯的电子掺杂,从而导致了 SERS 信号的降低。

5 结 论

本文采用“一步法”制备了一种可重复使用的银/石墨烯/银复合结构基底,进行了结构仿真分析和实验测试。实验结果表明:对罗丹明 6G 和结晶紫的检测极限均达到 10^{-7} mol/L ,实验增强值达 8.70×10^4 (R6G),实现了对浓度为 10^{-5} mol/L R6G 溶液的重复性测试,以 613 cm^{-1} 和 773 cm^{-1} 为例,拉曼强度分别维持在 71.08%和 71.60%。AG/GE/AG 基底在食品安全、生命科学等领域具有新的发展前景。同时,可以通过改进基底制备工艺,进一步提升基底性能。

参 考 文 献

- [1] Raman C V, Krishnan K S. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501-502.
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [3] Wang P, Liang O, Zhang W, et al. Ultra-sensitive graphene-plasmonic hybrid platform for label-free detection[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4918-4924.
- [4] Dong Z H, Liu Y, Qin Y Y, et al. Fabrication of fiber SERS probes by laser-induced self-assembly method in a meniscus and its applications in trace detection of pesticide residues[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(8): 0804009.
董子豪, 刘晔, 秦琰琰, 等. 激光诱导液面自组装法制备光纤 SERS 探针及其农药残留检测应用[J]. *中国激光*, 2018, 45(8): 0804009.
- [5] Xing H J, Yin Z H, Zhang J, et al. Quantitative analysis of surface-enhanced Raman scattering based on internal standard method [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(3): 030002.
邢豪健, 尹增鹤, 张洁, 等. 基于内标法的表面增强拉曼散射定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(3): 030002.
- [6] Gwo S, Wang C Y, Chen H Y, et al. Plasmonic metasurfaces for nonlinear optics and quantitative SERS[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(8): 1371-1384.
- [7] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(1): 21-36.
- [8] Ryu Y, Kang G, Lee C, et al. Porous metallic nanocone arrays for high-density SERS hot spots via solvent-assisted nanoimprint lithography of block copolymer[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(93): 76085-76091.
- [9] Radha B, Lim S H, Saifullah M S M, et al. Metal hierarchical patterning by direct nanoimprint lithography[J]. *Scientific Reports*, 3(1): 1078.
- [10] Zhao X Y, Wen J H, Zhang M N, et al. Design of hybrid nanostructural arrays to manipulate SERS-active substrates by nanosphere lithography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7710-7716.
- [11] Ho C C, Zhao K, Lee T Y. Quasi-3D gold nanoring cavity arrays with high-density hot-spots for SERS applications via nanosphere lithography [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8606-8611.
- [12] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [13] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [14] Gong T C, Zhang J, Zhu Y, et al. Optical properties and surface-enhanced Raman scattering of hybrid structures with Ag nanoparticles and graphene [J]. *Carbon*, 2016, 102: 245-254.
- [15] Zhang J, Yin Z H, Gong T C, et al. Graphene/Ag nanoholes composites for quantitative surface-enhanced Raman scattering [J]. *Optics Express*, 2018, 26(17): 22432-22439.
- [16] Ling X, Xie L, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 553-561.
- [17] Zhao Y, Yang D, Li X Y, et al. Toward highly sensitive surface-enhanced Raman scattering: the design of a 3D hybrid system with monolayer graphene sandwiched between silver nanohole arrays and gold nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3):

- 1087-1096.
- [18] Zhan Z Y, Liu L H, Wang W, et al. Ultrahigh surface-enhanced Raman scattering of graphene from Au/graphene/Au sandwiched structures with subnanometer gap[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(12): 2021-2027.
- [19] Quan J M, Zhang J, Li J Y, et al. Three-dimensional AgNPs-graphene-AgNPs sandwiched hybrid nanostructures with sub-nanometer gaps for ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2019, 147: 105-111.
- [20] Ansar S M, Ameer F S, Hu W F, et al. Removal of molecular adsorbates on gold nanoparticles using sodium borohydride in water [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1226-1229.