

银修饰开放纳米腔复合结构的增强拉曼特性

吕振寅, 孙宁, 王宁*, 张洁

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 为了进一步提升传统金属纳米结构表面增强拉曼散射(SERS)衬底的检测灵敏度和均匀性,提出了银修饰开放纳米腔多孔阳极氧化铝模板(AAO)复合结构的SERS新衬底,利用AgNPs(Ag nanoparticles)表面的局域表面等离子共振效应、银纳米粒子之间的热点效应,以及AAO结构的开放纳米腔的腔增强效应,实现了高灵敏度分子检测。采用液-液界面自组装方法将AgNPs修饰到AAO腔体中;利用FDTD(finite difference time domain)仿真软件对结构的电磁场分布特性进行了研究;开展了系统的拉曼测试实验,实验结果表明:相较于传统SiO₂-AgNPs衬底,AAO-AgNPs的拉曼光谱强度提高了4.7倍;以R6G(rhodamine 6G)为探针分子,AAO-AgNPs衬底的最大分析增强因子约为 2.38×10^{10} ,检测极限可达 10^{-16} mol/L;此外,实验验证了该复合结构的多分子检测功能。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼散射; 银纳米颗粒; 阳极氧化铝模板; 复合结构

中图分类号 TN26 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231069

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)是指在入射光波激励下,吸附在具有粗糙表面的金属纳米结构上的待测分子的拉曼光谱强度得到极大增强的现象。SERS技术能够根据分析物的独特指纹特征进行快速无损分析^[1],具有高特异性和高空间分辨率,达到了单分子水平灵敏度^[2-3],并广泛应用于生物、化学、生命科学等领域^[4-8]。拉曼光谱的微弱信号可以在SERS衬底上得到极大的增强^[9],因此,制备一个良好的SERS衬底尤为重要。这些SERS衬底根据其几何尺寸可分为一维、二维和三维衬底^[10]。其中一维和二维衬底中可用SERS热点的最大数量限制在单个笛卡儿平面中^[11]。在三维SERS平台中,激光共聚焦体积是一个三维空间,这意味着在相同的三维激光共聚焦区域内,三维衬底具有更高的有效利用率^[12];良好的腔结构具备优异的拉曼增强性能^[13]。2016年,Yao等^[14]利用聚苯乙烯球(PS)制备了碗状的纳米孔阵列,证明了拉曼增强主要来源于纳米颗粒和孔之间的耦合。

许多研究者已经证明多孔阳极氧化铝模板(AAO)是一种优秀的SERS衬底^[15-17]。2008年,Ko等^[18]发现具有激发倏逝电场的垂直氧化铝孔阵列的光波导效应,可以在Au纳米结构的热点效应基础上,提供额外的增强。2009年,Nielsen等^[19]制备了Au-AAO衬底,实现了检测极限为 10^{-9} mol/L的R6G

(rhodamine 6G)分子检测。2011年,Terekhov等^[20]证明银沉积到AAO表面后可形成适合等离激元传播的纳米结构阵列;2020年,Wang等^[21]通过模板牺牲法并利用AAO制备了类火山结构,证明了腔结构对拉曼增强的贡献。2022年,Xiang等^[22]利用磁控溅射制备了Au-AAO衬底,用于DNA分子检测,增强因子为 4.87×10^6 。然而,基于AAO的SERS衬底仍然存在制备工艺复杂、依赖大型设备等问题。

本文主要采用液-液界面自组装技术^[23],制备了形貌和尺寸可控的单层银纳米颗粒(AgNPs),并通过将其组装到AAO上,实现了一种新型柔性的开放纳米腔辅助的SERS衬底,在该衬底上进行了超低浓度的R6G分子检测和多分子检测实验。

2 实验

2.1 实验材料与设备

材料:V形AAO模板(纳米孔径440~460 nm,纳米孔深800~1000 nm,深圳拓扑精膜科技有限公司);抗坏血酸(AA, C₆H₈O₆, 纯度 $\geq 99.7\%$);硝酸银(AgNO₃, 纯度 $\geq 99.8\%$);氯化钠(NaCl, 纯度 $\geq 99.5\%$);聚乙烯吡咯烷酮[PVP, (C₆H₉NO)_n(下标n为聚合度),GR];氢氧化钠(NaOH, 纯度 $\geq 96\%$);正己烷(C₆H₁₄, 纯度 $\geq 99.5\%$);(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS, C₆H₁₆O₃SSi, 纯度 $\geq 95\%$);乙醇(C₂H₆O, 纯度 $\geq 99.7\%$);去离子水。

收稿日期: 2023-05-30; 修回日期: 2023-07-03; 录用日期: 2023-08-30; 网络首发日期: 2023-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(62175023)

通信作者: *ningw@cqu.edu.cn

设备:国华 78-2 双向磁力搅拌器(搅拌速度 0~1400 r/min,常州国华电器有限公司),高精度电子天平(精度 1 mg),舒美 KQ-100DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),天力 TL80-1 型医用离心机(定时范围 0~60 min,转速范围 0~4000 r/min),环境扫描电子显微镜[SEM,赛默飞世尔科技(中国)有限公司 Quattro S,测试电压 20 kV,工作距离 10 mm]。

2.2 银纳米颗粒制备

首先,在 40 mL 去离子水中依次加入质量为 170 mg 的 PVP 和质量为 170 mg 的 AgNO₃ 固体,并用磁力搅拌器持续搅拌。待固体完全溶解后,在混合溶液中加入体积为 400 μL、浓度为 5 mol/L 的 NaCl 溶液,黑暗条件下,室温搅拌 15 min,得到 AgCl 胶体溶液。随后,依次将体积为 2.8 mL、浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液和体积为 2.5 mL 的 AgCl 胶体溶液加入体积为 20 mL、浓度为 50 mmol/L 的 AA 溶液中,黑暗条件下,室温搅拌 2 h。为了去除残留有机物(特别是 PVP),配制的溶液以 4000 r/min 的转速离心 45 min,超声分散 30 min,至少循环 4 次,得到的 AgNPs 胶体在 4 °C 下保存。

2.3 AAO-AgNPs 复合结构制备

通过界面自组合法制备 AAO-AgNPs 复合结构。图 1(a) 显示了 AAO-AgNPs 复合结构的典型制备工艺。首先,将体积为 5 mL 的 AgNPs 胶体加入培养皿中,然后加入体积为 5 mL 的正己烷,形成油水界面。在正己烷层液中加入体积为 500 μL、浓度为 0.1 mmol/L 的 MPTMS, MPTMS 的存在对形成致密堆积的单分子层起着重要作用。缓慢地(滴加溶液速率 0.5 mL/min)向 AgNPs 胶体中加入乙醇,胶体中的 AgNPs 逐渐被吸附在油水界面上。当正己烷蒸发后,在溶液上层可以看到一层由 AgNPs 组成的反射镜。最后,将 AAO 完全浸泡在 AgNPs 胶体中,然后将其垂直拉出,在 AAO 上形成大面积覆盖的 AgNPs,得到 AAO-AgNPs 复合结构。如图 1(b) 所示,大规模的准六方纳米多孔阵列表现出优异的均匀性和周期性,孔径约为 450 nm。如图 1(c)、(d) 所示,Ag 颗粒集中分布在 AAO 模板的孔内。如图 1(e) 所示,随机统计 100 个 Ag 颗粒,平均粒径(\bar{D})为 35.65 nm。如图 1(f) 所示,随机统计 50 个 Ag 颗粒的间隙,平均间隙(A_g)为 1.14 nm。

2.4 拉曼表征

使用共聚焦拉曼光谱仪系统(Horiba Jobin Yvon LabRAM HR Evolution)对样品进行分析,激光波长为 532 nm,激光功率为 0.5 mW,光斑直径为 1 μm。物镜为 ×50 长焦物镜,数值孔径为 0.75,光谱分辨率为 1 cm⁻¹,积分时间为 10 s。以 R6G 为探针分子,称取 50.4 mg R6G 粉末溶解在 10 mL 去离子水中,逐渐稀释,得到浓度为 10⁻¹²~10⁻⁸ mol/L 的 R6G 溶液。测试时,使用移液枪将 R6G 溶液滴在样品表面,自然干燥,

然后对样品进行分析。

3 结果与分析

3.1 SERS 灵敏度

在本实验中,以浓度为 10⁻¹²~10⁻⁸ mol/L 的 R6G 作为探针分子,采用 AAO-AgNPs 作为 SERS 衬底进行了拉曼测试。如图 2(a) 所示,R6G 分子的主要拉曼特征峰分别位于 611、772、1363、1650 cm⁻¹ 处。随着 R6G 浓度的增加,拉曼光谱强度也相应增大。值得注意的是,即使在 R6G 浓度为 10⁻¹⁶ mol/L 时,仍然可以检测到典型的拉曼特征峰,如图 2(b) 所示。因此,AAO-AgNPs 作为 SERS 衬底的检测极限可以达到 10⁻¹⁶ mol/L。

为了进一步说明 AAO-AgNPs 复合结构的增强效果,在同样的实验条件下,将单层 AgNPs 组装在二氧化硅衬底上作为参考衬底,并对浓度为 10⁻⁸ mol/L 的 R6G 分子进行了拉曼测试。如图 2(c) 所示,AAO-AgNPs 相较于 SiO₂-AgNPs 表现出更好的拉曼增强效果,平均拉曼光谱强度是其 4.7 倍。AAO-AgNPs 的拉曼增强效果可以归因于:1) AAO 模板的多孔结构可以吸附更多的 AgNPs(如 SEM 图所示,AAO 腔体中存在多层 AgNPs 沉积),从而带来更多的热点;2) AAO 模板的腔体结构具有腔增强效应,有利于增大拉曼光谱强度。

图 2(d) 展示了 AAO-AgNPs 作为 SERS 衬底,不同浓度下 R6G 分子在 611 cm⁻¹ 处的拉曼光谱强度,拟合得到的结果为 $y=556.92x^2-1454.65x+1556.69$ 。

由于 SERS 的不均匀性,整个衬底上所吸附分子的所有取向上的平均单分子增强因子可以表示为

$$E_{\text{FSS}} = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{Surf}}}{I_{\text{RS}}/N_{\text{Vol}}}, \quad (1)$$

式中: I_{SERS} 和 I_{RS} 分别是 SERS 和非 SERS 情况下的拉曼光谱强度; N_{Surf} 和 N_{Vol} 分别为衬底上的探针分子数量和位于激发体积中的探针分子数量。这里一般认为,衬底上的探针分子数量不超过单层,因为 SERS 具有距离依赖性,任何额外的吸附层都将产生影响。 E_{FSS} 存在浓度依赖性,适用于 SERS 用作分子浓度测量的情况。因此,使用分析增强因子 A_{EF} :

$$A_{\text{EF}} = \frac{I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/c_{\text{RS}}}, \quad (2)$$

式中: c_{SERS} 和 I_{SERS} 分别表示 AAO-AgNPs 复合结构上 R6G 分子的浓度和拉曼光谱强度; c_{RS} 和 I_{RS} 分别表示 SiO₂/Si 衬底上 R6G 分子的浓度和拉曼光谱强度。以拉曼特征峰 611 cm⁻¹ 为研究对象,在 SiO₂/Si 衬底上测得 10⁻² mol/L 的 R6G 的相对拉曼光谱强度为 215 a. u.; 在 AAO-AgNPs 上测得 10⁻⁸ mol/L 至 10⁻¹² mol/L 的 R6G 相对拉曼光谱强度分别为 8400 a. u.、4201 a. u.、2382 a. u.、1085 a. u.、512 a. u., 计算得到增强因子 A_{EF} 分别为 3.91×10^7 、 1.95×10^8 、

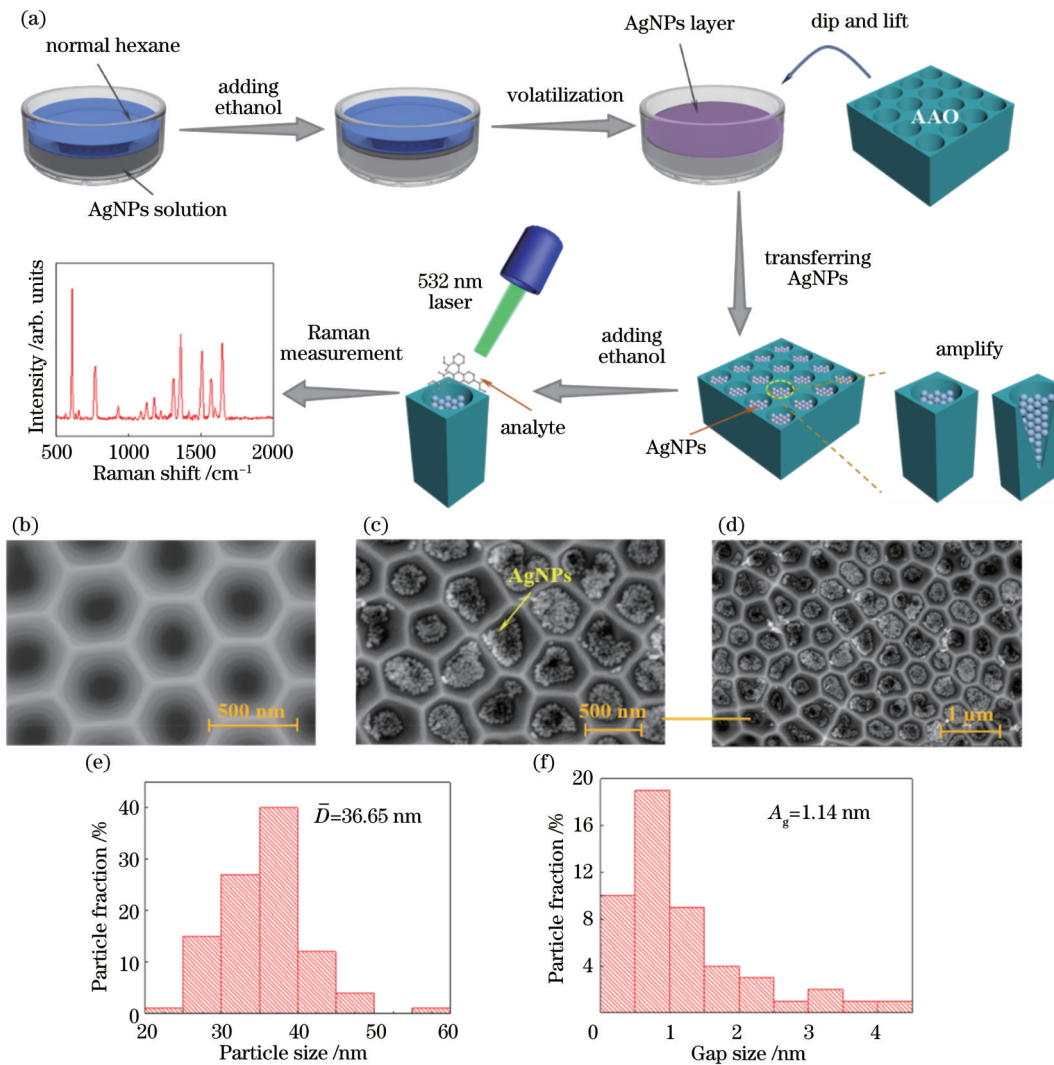


图 1 复合结构制备示意图及扫描电子显微镜图。(a)制备 AAO-AgNPs 复合结构示意图;(b)AAO 模板扫描电子显微镜图;(c)(d)AAO-AgNPs 复合结构扫描电子显微镜图;(e)银纳米颗粒粒径分布图;(f)间隙统计

Fig. 1 Schematic diagram and SEM images of fabricating composite structure. (a) Schematic diagram of fabricating AAO-AgNPs composite structure; (b) SEM image of AAO mask; (c) (d) SEM images of AAO-AgNPs composite structure; (e) size distribution of Ag nanoparticles; (f) statistical results of gap size

1.11×10^9 、 5.05×10^9 、 2.38×10^{10} 。

3.2 SERS 均匀性和稳定性

为了评估样品的均匀性,在 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 区域内采用 $1 \mu\text{m}$ 的步长对样品进行了拉曼 mapping 测试,积分时间为 3 s, 10^{-8} mol/L 的 R6G 作为分析分子,其他测试参数与上述 Raman 实验相同,结果如图 3(a) 所示。 611 cm^{-1} 特征峰处强度在 7500~9200 counts 之间波动。进一步计算了各组数据的相对标准偏差 (R_{SD}) 以量化衬底的均匀性, R_{SD} 的计算公式为

$$R_{\text{SD}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: n 为样本数据的个数; x_i 为第 i 个样本数据; \bar{x} 为 n 个样本数据的平均值。图 3(b) 为通过对 25 组数据整条光谱的所有数据点进行计算得到的结果, R_{SD} 值在

611 cm^{-1} 处为 6.46%, 772 cm^{-1} 处为 12.45%, 1363 cm^{-1} 处为 13.10%, 表明样品具有良好的均匀性。

同时,由于银纳米粒子在空气中容易氧化,其局域表面等离子共振效应减弱,影响其拉曼增强效果。为了评估 SERS 样品的时间稳定性,将样品常温保存,分别在保存 24、72、120、168 h 后,对样品进行拉曼测试,选择 10^{-8} mol/L 的 R6G 作为分析分子,结果如图 3(c)、(d) 所示。与原始样品的测试数据相比,探针分子的拉曼光谱强度没有明显变化,表明样品在 168 h 后仍然对 10^{-8} mol/L 的 R6G 具有很好的拉曼增强效果。这里需要说明的是:针对不同浓度的不同探针分子,同一种 SERS 基底样品的时间稳定性可能略有不同,需要系统的实验验证。

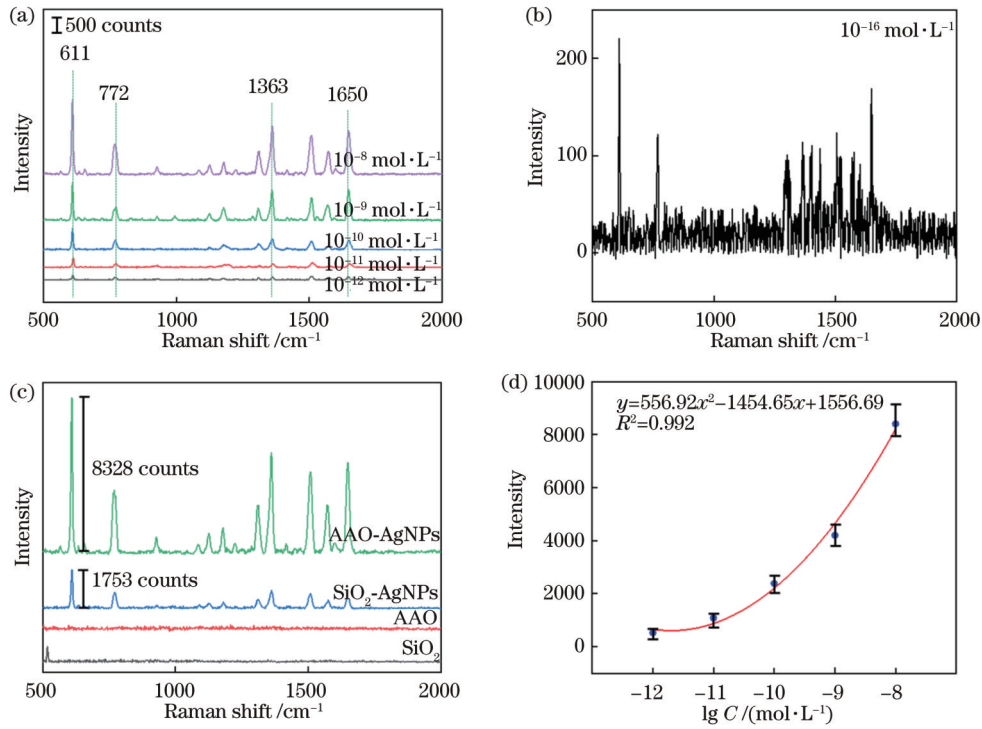


图 2 SERS 灵敏度测试结果。(a) 不同浓度的 R6G 分子在 AAO-AgNPs 复合结构上的 SERS 光谱; (b) 10^{-16} mol/L 浓度的 R6G 分子在 AAO-AgNPs 复合结构上的 SERS 光谱; (c) R6G 分子在不同衬底上的 SERS 光谱; (d) 611 cm^{-1} 处 $\lg C$ (C 为 R6G 浓度) 与拉曼光谱强度的关系散点图

Fig. 2 SERS sensitivity test results. (a) SERS spectrum of R6G molecules with different concentrations on AAO-AgNPs composite structure; (b) SERS spectrum of 10^{-16} mol/L R6G molecular on AAO-AgNPs composite structure; (c) SERS spectrum of R6G molecules on different composite structures; (d) scatter diagram of relationship between Raman spectral intensity and $\lg C$ (C is R6G concentration) at 611 cm^{-1}

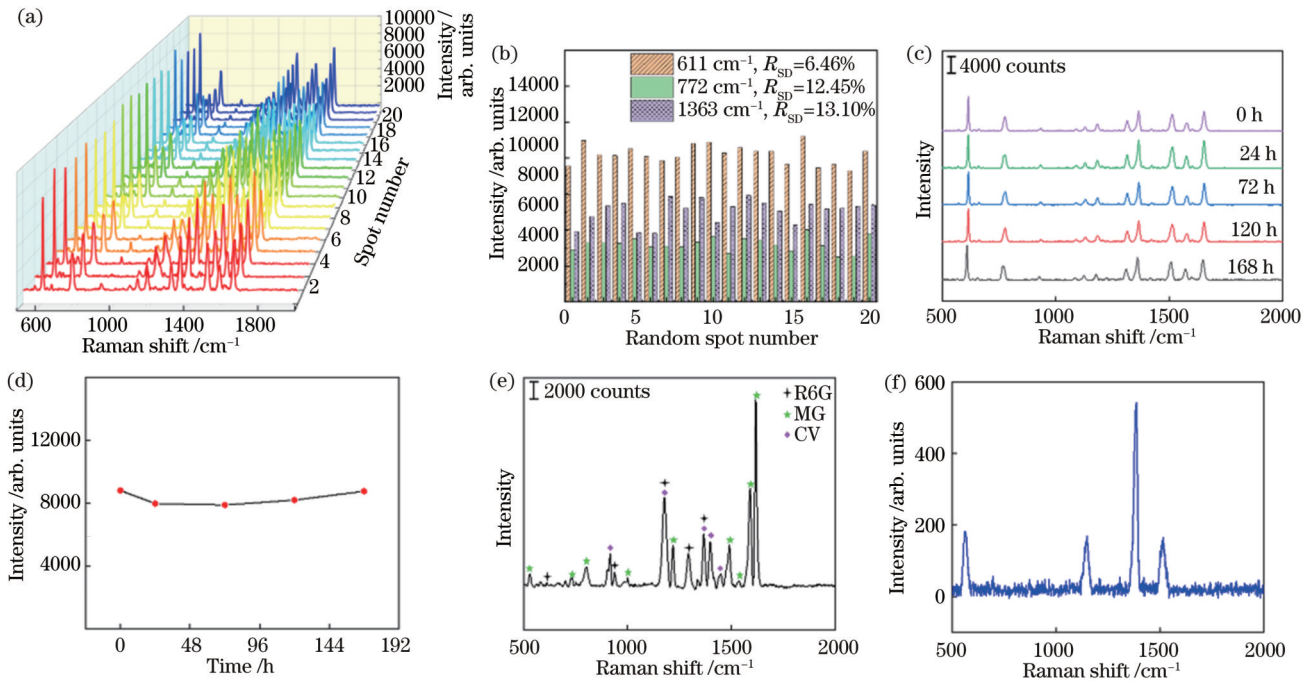


图 3 样品均匀性、稳定性测试及实际分子检测结果。(a) AAO-AgNPs 复合结构拉曼 mapping 图; (b) 特征峰的强度分布; (c) 时间稳定性测试; (d) 611 cm^{-1} 处强度与时间关系的散点图; (e) 多分子检测结果; (f) 10^{-8} mol/L 福美双检测得到的 R_{SD}

Fig. 3 Results of sample uniformity, stability test, and actual molecular detection. (a) Plot of Raman mapping for AAO-AgNPs composite structure; (b) intensity distribution of peaks; (c) time stability test; (d) scatter diagram of relationship between intensity and time at 611 cm^{-1} ; (e) multi-molecule detection result; (f) R_{SD} obtained by 10^{-8} mol/L thiram detection

3.3 实际分子检测

为了进一步探索 AAO-AgNPs 对其他探针分子的检测能力,对含有 10^{-8} mol/L R6G、 10^{-6} mol/L CV (crystal violet) 和 10^{-4} mol/L MG (malachite green) 的混合溶液以及 10^{-8} mol/L 福美双溶液(二硫化四甲基秋兰姆)进行了检测。图 3(e) 显示了不同探针分子的独特拉曼峰 (R6G: 610 cm^{-1} , CV: 916 cm^{-1} , MG: $797, 1216\text{ cm}^{-1}$) 都可以在混合溶液被检测到,表明 AAO-AgNPs 能够实现多分子检测,并具有较高的灵敏度。此外,在溶液中,不同探针分子之间存在相互影响,导致部分拉曼峰强度减弱(对于 R6G, 其 610 cm^{-1} 、 772 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 处拉曼峰减弱),同时还会出现特征峰的融合(R6G 的 1182 cm^{-1} 处拉曼峰, CV 的 1188 cm^{-1} 处拉曼峰和 MG 的 1170 cm^{-1} 处拉曼峰融合, CV 的 1621 cm^{-1} 处拉曼峰和 MG 的 1616 cm^{-1} 处拉曼峰融

合),从而形成更大的拉曼位移范围。图 3(f) 显示了福美双溶液相应的拉曼特征峰 ($561, 1149, 1385, 1516\text{ cm}^{-1}$)。

3.4 仿真分析

采用时域有限差分(FDTD)方法对 AAO-AgNPs 复合结构进行电磁场仿真计算。FDTD 方法是基于麦克斯韦方程组,在时间和空间上进行差分运算的数值计算方法,它交替计算空间内的电场和磁场,并利用时域更新来模拟电磁场的变化。这种方法在模拟电磁现象中具有广泛应用。

为了研究 AAO-AgNPs 复合结构的表面拉曼散射电磁增强机理,建立了相应的仿真模型,如图 4 所示。基于 SEM 的表征结果,设置了 AgNPs 的间隙为 1 nm , 粒径分别为 $30, 34, 36, 40\text{ nm}$; 入射光源采用 Total-field scattered-field, 波长为 532 nm , 入射方式为 z 方向

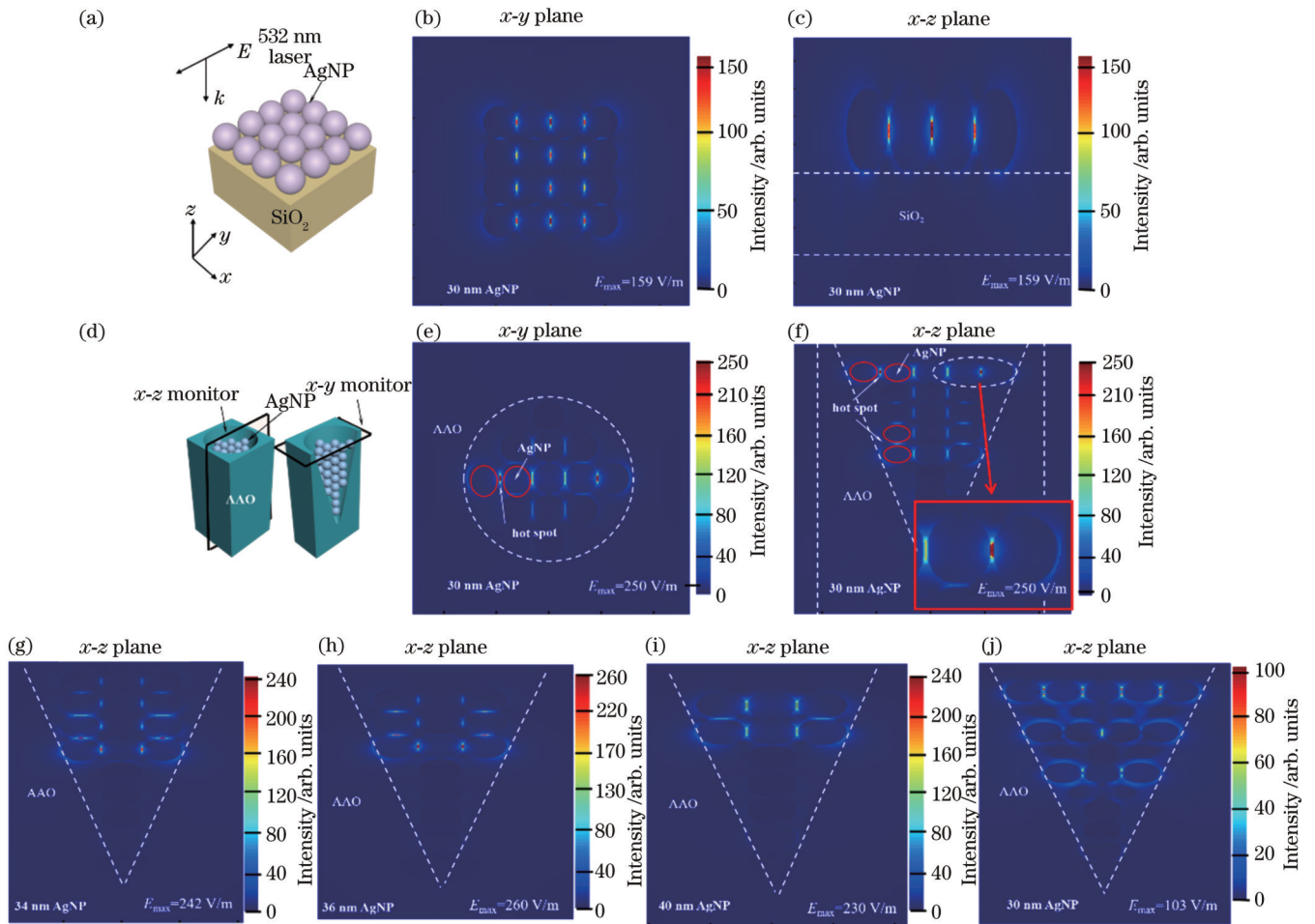


图 4 FDTD 电场仿真结果。(a) SiO_2 -AgNPs 仿真模型; (b) SiO_2 -AgNPs $x-y$ 平面电场强度分布; (c) SiO_2 -AgNPs $x-z$ 平面电场强度分布; (d) AAO-AgNPs 仿真模型; (e) AAO-AgNPs $x-y$ 平面电场强度分布 (30 nm AgNP); (f) 30 nm AgNP 、(g) 34 nm AgNP 、(h) 36 nm AgNP 、(i) 40 nm AgNP 对应的 AAO-AgNPs $x-z$ 平面电场强度分布; (j) 银聚集分布时 $x-z$ 平面电场强度分布

Fig. 4 Results of FDTD electric field simulation. (a) SiO_2 -AgNPs simulation model; (b) $x-y$ plane electric field intensity distribution of SiO_2 -AgNPs; (c) $x-z$ plane electric field intensity distribution of SiO_2 -AgNPs; (d) AAO-AgNPs simulation model; (e) electric field intensity distribution of AAO-AgNPs at $x-y$ plane (30 nm AgNP); electric field intensity distributions of AAO-AgNPs at $x-z$ plane for (f) 30 nm AgNP , (g) 34 nm AgNP , (h) 36 nm AgNP , and (i) 40 nm AgNP ; (j) electric field intensity distribution at $x-z$ plane for silver aggregation distribution

反向偏振, 偏振方向为 y 方向; 边界条件采用 periodic, 网格精度为 0.8 nm, 监视器采用 Frequency-domain field and power。为了进行对比, 建立了 $\text{SiO}_2\text{-AgNPs}$ 的仿真模型, 如图 4(a) 所示。图 4(b) 和图 4(c) 展示了 $x\text{-}y$ 平面和 $x\text{-}z$ 平面上的电场分布, 其中最大电场强度为 159 V/m。AAO-AgNPs 的仿真模型如图 4(d) 所示, $x\text{-}y$ 平面的电场分布如图 4(e) 所示, 最大电场强度为 250 V/m。不同粒径的仿真结果如图 4(f)、(g)、(h)、(i) 所示, 最大电场强度至少可以达到 230 V/m, 但不同粒径情况下的最大电场强度并非呈线性变化, 这是由于粒径不同, 热点所处纳米孔中的高度不同, 强度会随之发生一定的改变。如图 4(j) 所示, 当银纳米颗粒的间距很小 (0~0.5 nm) 时, 最大电场强度大幅减小, 仅为 103 V/m。

为了量化电磁场增强的贡献, 计算理论上的电磁场最大增强因子 E_{FEM} :

$$E_{\text{FEM}} = E_1(\omega_0)E_2(\omega_R) =$$

$$\frac{|E_{\text{loc}}(\omega_0)|^2 |E_{\text{loc}}(\omega_R)|^2}{|E_0(\omega_0)|^2 |E_0(\omega_R)|^2} \approx \frac{|E_{\text{loc}}(\omega_R)|^4}{|E_0(\omega_R)|^4}, \quad (4)$$

式中: $E_1(\omega_0)$ 表示表面等离子共振引起的等离子体纳米颗粒周围产生的电磁增强; $E_2(\omega_R)$ 表示在金属基底上能够引起拉曼散射的那部分原子或者分子的振动引起的增强; $E_0(\omega_0)$ 和 $E_0(\omega_R)$ 分别表示入射光频率为 ω_0 和拉曼散射光频率为 ω_R 时初始的电场强度; $E_{\text{loc}}(\omega_0)$ 和 $E_{\text{loc}}(\omega_R)$ 分别表示由纳米颗粒局域表面等离子体共振引起的入射光频率 ω_0 和拉曼散射光频率 ω_R 对应的增强的电场强度。由于入射光频率 ω_0 和拉曼散射光频率 ω_R 近似相等, 因此总的局域电场增强近似等于 $E_{\text{loc}}(\omega_R)$ 的 4 次方。在式 (4) 中, $E_0(\omega_0)$ 为仿真的入射电场强度, 即 $E_0(\omega_R) = E_0(\omega_0) = 1$ V/m, $E_{\text{loc}}(\omega_R)$ 为仿真中输出的增强的电场强度 E_{out} , 因此式 (4) 可以改写为

$$E_{\text{FEM}} = |E_{\text{out}}|^4. \quad (5)$$

根据式 (5), 相同粒径下, AAO-AgNPs 复合结构的最大电磁增强因子 $E_{\text{FEM}} \approx 3.91 \times 10^9$, $\text{SiO}_2\text{-AgNPs}$ 复合结构的最大电磁增强因子 $E_{\text{FEM}} \approx 6.39 \times 10^8$ 。

实验和仿真分析结果表明, AAO-AgNPs 复合结构的 SERS 性能优于 $\text{SiO}_2\text{-AgNPs}$ 复合结构, 其理论电磁增强因子是 $\text{SiO}_2\text{-AgNPs}$ 复合结构的 6.1 倍左右, 而实验拉曼光谱强度提高了 4.7 倍。实验和理论分析的增强效果存在一定差异, 主要有以下原因: 1) 理论模型中的银纳米粒子被假设均匀分布在衬底上, 其尺寸由 SEM 的统计平均结果得出, 实际情况中, 不同的粒径对拉曼增强做出贡献, 而实验样品中不可避免地存在银纳米粒子的聚集和非单层分布情况。2) 理论模型中的银纳米粒子为球形, 但实际中并非完美的球形, 理论模型中的 AAO 为圆锥形纳米孔, 但实际中存在差异。受 FDTD 软件的限制, 当网格精度过高、仿真模型过

大时, 软件计算量过大会导致较大的计算误差, 故对模型进行了等比例缩小, 这也是存在差异的一个主要原因。3) 化学增强的作用在理论计算中没有体现, 通常化学增强因子在 $10 \sim 10^2$ 数量级。

4 结 论

本研究对 AAO-AgNPs 复合结构进行了制备、数值分析、表征和测试, 研究结果表明该结构在 R6G 分子检测方面具有极低的检测极限 (10^{-16} mol/L), 相对标准偏差为 6.46%, 最大分析增强因子约为 2.38×10^{10} 。该结构还展示了良好的多分子检测能力。AAO 模板具有价格低廉、高灵敏度、高重复性和多分子检测的特点, 在 SERS 传感器领域具有潜在应用价值。未来的研究方向可以考虑结合多种类型的 AAO 模板, 开展多种形态的金属纳米结构和 AAO 模板与光纤的结合, 以适应长距离和灵活的 SERS 技术应用领域的需求。

参 考 文 献

- [1] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [2] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [3] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [4] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, et al. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(10): 2957-2976.
- [5] 辛坤, 史晓凤, 张旭, 等. 基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用[J]. *光学学报*, 2020, 40(19): 1930001. Xin K, Shi X F, Zhang X, et al. Aggregation of gold nanoparticles based on photothermal effect and its application in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(19): 1930001.
- [6] Nisticò R, Rivolo P, Novara C, et al. New branched flower-like Ag nanostructures for SERS analysis[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 578: 123600.
- [7] Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, et al. SERS: materials, applications, and the future[J]. *Materials Today*, 2012, 15(1/2): 16-25.
- [8] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering[J]. *Nature*, 2013, 498(7452): 82-86.
- [9] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 442-453.
- [10] Long L, Ju W B, Yang H Y, et al. Dimensional design for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *ACS Materials Au*, 2022, 2(5): 552-575.
- [11] Jung K, Hahn J, In S, et al. Hotspot-engineered 3D multipetal flower assemblies for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(34): 5924-5929.
- [12] Liu H L, Yang Z L, Meng L Y, et al. Three-dimensional and time-ordered surface-enhanced Raman scattering hotspot matrix[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5332-5341.

- [13] Wang Z K, Yu Z N, Wang N, et al. Raman enhancement mechanism and experiments of cavity-enhanced AgNP decorated tapered fiber sensor[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(17): 4300-4303.
- [14] Yao M, Zhou F, Shi J P, et al. Nanoparticle coupling effect allows enhanced localized field on Au bowl-like pore arrays[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(36): 29958-29962.
- [15] Das G, Patra N, Gopalakrishnan A, et al. Surface enhanced Raman scattering substrate based on gold-coated anodic porous alumina template[J]. *Microelectronic Engineering*, 2012, 97: 383-386.
- [16] Malek K, Brzózka A, Rygula A, et al. SERS imaging of silver coated nanostructured Al and Al₂O₃ substrates. The effect of nanostructure[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(4): 281-291.
- [17] Luo S C, Sivashanmugan K, Liao J D, et al. Nanofabricated SERS-active substrates for single-molecule to virus detection *in vitro*: a review[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 61: 232-240.
- [18] Ko H, Tsukruk V V. Nanoparticle-decorated nanocanals for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Small*, 2008, 4(11): 1980-1984.
- [19] Nielsen P, Hassing S, Albrektsen O, et al. Fabrication of large-area self-organizing gold nanostructures with sub-10 nm gaps on a porous Al₂O₃ template for application as a SERS-substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14165-14171.
- [20] Terekhov S N, Mojzes P, Kachan S M, et al. A comparative study of surface-enhanced Raman scattering from silver-coated anodic aluminum oxide and porous silicon[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(1): 12-20.
- [21] Wang Z K, Sun N, Zhu Y, et al. AgNPs decorated volcano-like Ag arrays for ultra-sensitive Raman detection[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(12): 3393-3402.
- [22] Xiang S T, Wang X L, Pang Y Q, et al. Porous Au/AAO: a simple and feasible SERS substrate for dynamic monitoring and mechanism analysis of DNA oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154842.
- [23] Wang Z K, Sha H Y, Yang K, et al. Self-assembled monolayer silver nanoparticles: Fano resonance and SERS application[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 157: 108771.

Enhanced Raman Properties of Silver-Modified Open Nanocavity Composite Structures

Lü Zhenyin, Sun Ning, Wang Ning*, Zhang Jie

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

Abstract

Objective Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is the significant enhancement of Raman spectral intensity of the target molecules adsorbed on metal nanostructures with rough surfaces under the excitation of incident light waves. SERS enables rapid and non-destructive analysis based on the unique fingerprint features of analytes, achieving high specificity and spatial resolution at the single-molecule level. It has been widely applied to various fields such as biology, chemistry, and life sciences. In a three-dimensional SERS platform, the laser confocal volume is three-dimensional space, meaning that within the same three-dimensional laser confocal area, the three-dimensional substrate has higher effective utilization. Many researchers have demonstrated that the porous anodic aluminum oxide (AAO) template is an excellent SERS substrate. However, AAO-based SERS substrates still face challenges such as complex preparation processes and reliance on large-scale equipment. We primarily utilize the liquid-liquid interface self-assembly technique to prepare morphology and size-controllable monolayer Ag nanoparticles (AgNPs) and assemble them onto AAO, creating a novel flexible and open nanocavity-assisted SERS substrate. On this substrate, we conduct experiments for detecting R6G molecules at ultralow concentrations and multiple molecules simultaneously.

Methods First, in 40 mL deionized water, 170 mg of polyvinyl pyrrolidone (PVP) and 170 mg of AgNO₃ solid are added sequentially, and the mixture is continuously stirred using a magnetic stirrer. After completely dissolving the solids, 400 μL 5 mol/L NaCl solution is added to the mixed solution, and the stirring is continued at room temperature in the dark for 15 min to produce an AgCl colloid solution. Next, 2.8 mL 0.5 mol/L NaOH solution and 2.5 mL AgCl colloid solution are added sequentially to 20 mL 50 mmol/L L-ascorbic acid (AA) solution. The mixture is stirred at room temperature in the dark for two hours. The prepared solution is centrifuged at 4000 r/min for 45 min and sonicated for 30 min to remove residual organic substances, especially PVP, and this process is repeated at least four times. The resulting AgNPs colloid is stored at 4 °C. Subsequently, 5 mL AgNPs colloid is added to a petri dish, and then 5 mL n-hexane is added to form an oil-water interface. 500 μL 0.1 mmol/L (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) is added to the n-hexane layer, and the presence of MPTMS plays a crucial role in forming dense packing and a monolayer. Ethanol is slowly (0.5 mL/min) added to the AgNPs colloid, making AgNPs in the colloid gradually adsorb onto the oil-water interface. After the n-hexane evaporates, a layer composed of AgNPs can be observed on the upper surface of the

solution. Finally, the AAO is fully immersed in the AgNPs colloid and then pulled out vertically, which leads to a large-area coverage of AgNPs on the AAO and creates an AAO-AgNPs composite structure.

Results and Discussions SEM analysis of the substrate [Figs. 1(c) and (d)] shows that Ag particles are concentrated inside the AAO template pores. Random statistical analysis of 100 Ag particles reveals an average particle size of 35.65 nm [Fig. 1(e)]. The average gap between 50 randomly selected Ag particles is measured to be 1.14 nm [Fig. 1(f)], and the SERS performance of the prepared samples using rhodamine 6G (R6G) is evaluated as the analyte molecule. The main Raman characteristic peaks of R6G are located at 611, 772, 1363, and 1650 cm^{-1} [Fig. 2(a)]. With the increasing R6G concentration, the Raman spectral intensity also rises accordingly. The maximum enhancement factor (AEF) is calculated to be 2.38×10^{10} . Importantly, even at an R6G concentration of 10^{-16} mol/L, typical Raman characteristic peaks can still be detected [Fig. 2(b)]. Thus, the detection limit of AAO-AgNPs as an SERS substrate reaches 10^{-16} mol/L. Additionally, the relative standard deviation (RSD) of each dataset is calculated to quantify the substrate's uniformity, yielding RSD values of 6.46% at 611 cm^{-1} and indicating good sample uniformity. Furthermore, Raman tests are conducted on samples stored at room temperature after 24, 72, 120, and 168 h by employing 10^{-8} mol/L R6G as the analyte molecule [Figs. 3(c) and (d)] to assess the time stability of the samples. The Raman spectral intensity shows no significant changes compared to the original sample, indicating good time stability. Additionally, mixed solutions containing 10^{-8} mol/L R6G, 10^{-6} mol/L CV (crystal violet), 10^{-4} mol/L MG (malachite green), and 10^{-8} mol/L thiram solution are also tested, which shows that the substrate possesses good capability for practical molecular detection [Figs. 3(e) and (f)].

Conclusions We conduct preparation, numerical analysis, characterization, and testing of the AAO-AgNPs composite structure, yielding significant findings. The structure demonstrates an extremely low detection limit (10^{-16} mol/L) and an RSD of 6.46% in R6G molecule detection, with a maximum analytical enhancement factor of approximately 2.38×10^{10} . Furthermore, the structure exhibits excellent multi-molecule detection ability. The AAO template features low cost, high sensitivity, high reproducibility, and multi-molecule detection, becoming a promising candidate for applications in SERS sensors. Future research can combine various types of AAO templates, and investigate different forms of metal nanostructures integrated with AAO templates and optical fibers to meet the demands of long-distance and flexible SERS technology applications.

Key words surface optics; surface-enhanced Raman scattering; Ag nanoparticles; anodic aluminum oxide template; composite structures