

# 米花型银-氮化钛薄膜 SERS 基底的制备及罗丹明 6G 的检测研究

邱志刚<sup>1</sup>, 高建鑫<sup>1</sup>, 贾春荣<sup>1\*</sup>, 周昊<sup>1</sup>, 李金鑫<sup>1</sup>, 刘花菊<sup>1</sup>, 魏恒勇<sup>2</sup>

(1. 华北理工大学电气工程学院, 河北唐山 063210;  
2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北唐山 063210)

**摘要:** 罗丹明 6G 的痕量检测需要具有较高的灵敏度, 为提高 SERS 基底的增强因子从而提高检测灵敏度, 设计了米花型 SERS 基底, 采用有限元法对其拉曼增强效果进行仿真, 模拟不同中心球半径  $r$ 、米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  以及中心球与花瓣间距  $d$  条件下电场强度的变化, 得出最佳结构参数, 并计算其 SERS 增强因子。随后利用电化学沉积法制备该基底, 并探究电压值以及柠檬酸三钠和  $\text{AgNO}_3$  的浓度对比对基底结构和性能的影响, 从而制备出与理想物理模型形态最接近的米花型银/氮化钛薄膜基底。然后用其对罗丹明 6G(R6G) 进行痕量检测, 探究该基底的拉曼增强效果以及稳定性。实验结果表明, 当沉积电压为 2V, 柠檬酸三钠与  $\text{AgNO}_3$  浓度配比为 1:1 (2 mmol/L: 2 mmol/L) 时, 得到的米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底与理想化模型仿真形态最接近。经过计算得到该基底的增强因子可达  $10^{15}$ , 对罗丹明 6G 的检测限可达  $10^{-13}$  mol/L。实验结果证明设计的基底灵敏度高、稳定性强, 可对食品非法添加剂的痕量检测提供技术支撑。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 米花型结构; 氮化钛薄膜; 痕量检测; 罗丹明 6G

**中图分类号:** O657.37 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230367

## 0 引言

罗丹明 6G(R6G) 又称玫瑰红 6G, 是一种具有水溶性的荧光染料, 常被应用于光学、激光光学、染料等领域。其对人体的毒性非常大, 长期接触或使用罗丹明, 存在致癌的风险, 所以被列入非法添加剂中。但由于其价格低廉, 着色性好<sup>[1]</sup>, 常被不法商家用于纺织、医药、食品等方面, 因此需要对其进行痕量检测。目前检测罗丹明的方法主要有高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[3]</sup>等。但这些方法存在操作过程较繁琐, 成本较高等缺陷<sup>[4]</sup>。因此, 设计一种痕量检测 R6G 的新方法很有必要。

表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 能极大地增强粗糙金属 (金、银、铜) 表

面分子的拉曼信号, 从而提高检测的灵敏度。有学者用光子晶体光纤 (PCF)<sup>[5]</sup> 与 SERS 技术结合进行检测研究, 提升其信号增强因子及灵敏度。文中采用 SERS 技术检测 R6G, 可克服传统技术的局限性, 提高检测的性能。

研究发现, 纳米花<sup>[6]</sup> 状具有较大的比表面积和较高的“热点”密度, 该形状的 SERS 基底具有极大的研究价值。Huang 等人<sup>[7]</sup> 制备了类似六边形雪花状的金纳米颗粒, 对 R6G 进行检测, 检测限约为  $3 \times 10^{-9}$  mol/L, 对有机磷农药的检测限为  $1 \times 10^{-8}$  mol/L。

文中对米花状基底的性能以及 R6G 的最低检出限方面进行研究设计。首先采用有限元法对米花型基底进行仿真<sup>[8]</sup>, 然后利用电化学沉积法制备一种米花型银/氮化钛复合 SERS 基底并对 R6G 进行拉曼检测。

收稿日期: 2023-06-14; 修订日期: 2023-09-14

基金项目: 河北省食品药品监督管理局科技计划重点项目 (ZD2015016); 河北省教育厅科学技术研究项目 (ZD2021332); 华北理工大学培育基金项目 (SP201502)

作者简介: 邱志刚, 男, 教授, 博士, 主要从事光子晶体光纤传感方面的研究。

通讯作者: 贾春荣, 女, 教授, 硕士, 主要从事光纤传感方面的研究。

## 1 实验原理

### 1.1 SERS 原理

表面增强拉曼散射是 20 世纪中后期 Fleischmann 等人<sup>[9]</sup>在做粗糙银电极表面检测吡啶分子实验时发现拉曼信号会增强,将增强效果归根于增加表面积而增加的分子信号。而后做了很多重复实验,验证了表面积增大并不是信号增强的唯一原因。而粗糙银表面吡啶分子与普通拉曼光谱相比增强的强度可以提高  $10^5 \sim 10^6$  倍。因此,将这种在粗糙贵金属表面拉曼增强信号的现象定义为表面增强拉曼散射<sup>[10]</sup>。目前,SERS 的增强机理主要有两种:物理增强和化学增强。粗糙的金属表面被光照射时,如果恰巧光子的振动频率和金属表面自由电子的振动频率一致并且发生共振现象,这种共振现象会使金属表面的电磁场得到极大的增强,附着在金属表面物质的拉曼信号也会随之增强,此现象称为表面等离子共振 (SPR)。这种增强机理属于物理增强。化学增强的实质就是基底与被测物质之间发生化学反应,进而产生增强效应。在 SERS 的理论研究中发现物理增强机理和化学增强机理并不是独立存在的,研究人员根据两种机理各自不同的性质,结合实际情况,取长补短,去发挥它们各自的优势。1999 年,K.KNEIPP<sup>[11]</sup>综合考虑电磁增强和化学增强,推导得出 SERS 强度的计算式:

$$I_{\text{SERS}}(v_s) = N' I(v_L) |A(v_L)|^2 |A(v_S)|^2 \sigma_{\text{ads}}^R \quad (1)$$

式中:  $N'$  代表在 SERS 效应过程中产生的分子数目;  $A(v_L)$  和  $A(v_S)$  表示在电磁场增强的情况下,激发光和斯托克斯光频率下的场增强因子;  $\sigma_{\text{ads}}^R$  表示在化学增强的情况下,吸附分子的拉曼增强散射截面。

### 1.2 有限元法

有限元方法区别于其他方法的最大特点是将给定域划分为一组简单的子域,称为有限元<sup>[12]</sup>。任何允许计算解或其近似值的几何形状,或在子域的选定点(称为节点)的解的值之间提供必要的关系,都有资格成为一个有限元。该方法的其他特点包括在每个元素上寻求连续的,通常是多项式的,以节点值为单位的解的近似值,以及通过施加解的非线性连续性和元素间力的平衡来组装元素方程。下式为有限元的基本方程,被用于有限元分析子区域的计算。

$$\int_{\Omega} \left[ \frac{1}{\mu_r} (\nabla \times W_i) \cdot (\nabla \times E) - k_0^2 \varepsilon_r W_i \cdot E \right] d\Omega = \int_{\Gamma_D} \frac{1}{\mu_r} (\hat{n} \times W_i) \cdot (\nabla \times E) d\Gamma - \int_{\Gamma_N} \left[ \frac{jk_0}{\eta_r} (\hat{n} \times W_i) \cdot (\hat{n} \times E) + W_i \cdot K_N \right] d\Gamma - jk_0 Z_0 \int_{\Omega} W_i \cdot J_{\text{imp}} d\Omega \quad (2)$$

式中:  $\Omega$  代表求解区域;  $W_i$  代表加权函数;  $E$  为电场强度;  $\eta_r$  为归一化阻抗;  $J_{\text{imp}}$  为电流密度;  $K_N$  为边界  $\Gamma_N$  上的边界源;  $\mu_r = \mu/\mu_0$  为相对磁导率;  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  为相对介电常数;  $k_0^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0$  为自由空间中的波数;  $Z_0 = \omega^2 (\mu_0/\varepsilon_0)$  为本征阻抗。

### 1.3 电化学沉积法

电沉积是在水溶液、非水溶液或熔融盐体系中,将电流引入电极时,阳极发生氧化反应和阴极发生还原反应的过程,即体系中重金属离子在阴极处被还原成单质形态,并沉积在阴极表面<sup>[13]</sup>。

电化学沉积法这种化学方法克服了物理方法的极限性,具有容易操作、制备时间短和可控制沉积的形态大小结构等优势。

由于文中要制备的是银纳米颗粒,而金属银容易被还原,因此选用电化学沉积法来进行银纳米颗粒的制备。

## 2 实验部分

### 2.1 基底仿真

为了制备更高效的 SERS 基底,要研究基底结构、形状等对基底的性能、增强效果的影响<sup>[14]</sup>。在理想条件下,基于有限元法对基底的增强效果进行仿真<sup>[15]</sup>。选用米花型银纳米粒子,通过调节其中心球半径  $r$ 、米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  以及中心球与花瓣间距  $d$  等结构参数,得到 SERS 信号增强效应最好的最优参数<sup>[16]</sup>。

### 2.2 仪器和试剂

实验采用激光拉曼光谱仪 (DXR)、场发射扫描电子显微镜 (S-4800)。无水乙醇 (AR)、N,N-二甲基甲酰胺 (AR)、四氯化钛 (AR)、冰醋 (AR),罗丹明 6G(95%)、柠檬酸三钠 (AR)、硝酸银 (AR)、氨气 (99.99%)、氮气 (99.99%)。

### 2.3 SERS 基底制备

#### 2.3.1 还原氮化法制备 TiN 薄膜

取 10 mL  $\text{TiCl}_4$  和 110 mL 无水乙醇,混合得到四氯化钛乙醇溶液。取 6 mL 四氯化钛乙醇溶液依次加入 1 g PVP、2.5 mL N,N-二甲基甲酰胺和 10 mL 无水乙

醇,得到 TiO<sub>2</sub> 前驱体溶液。用台式匀胶机在石英基片上进行镀膜,转速设置为 3 500 rpm、时间设置为 20 s。镀膜结束后放置于 80 °C 环境中烘干 24 h,之后预烧至 600 °C,保温 30 min,得到 TiO<sub>2</sub> 薄膜。将薄膜放入管式炉中氮化,设置升温速率 5 °C/min,保温时间 2 h,直至温度达到 1 000 °C。期间通入 800 mL/min 和 400 mL/min 的 NH<sub>3</sub>,最终得到氮化钛薄膜<sup>[17]</sup>。

### 2.3.2 银纳米颗粒的制备

银纳米颗粒的制备,用柠檬酸钠作为还原剂,加热一定量的 AgNO<sub>3</sub> 溶液直至沸腾后再加入一定量的柠檬酸钠溶液,搅拌 1 h 后,形成银纳米颗粒。通过改变 AgNO<sub>3</sub> 与柠檬酸钠的配比,制得不同形态的银纳米颗粒。

### 2.3.3 米花型银/氮化钛 (TiN-Ag) 复合 SERS 基底制备

采用电化学沉积法,以 TiN 薄膜为工作电极,Pt 片为对电极,设定工作模式为恒电位模式,在电压为 1 V、2 V 和 3 V 条件下,分别加入沉积银,沉积时间 5 min,待沉积结束后取出,在空气中自然晾干,制得不同形态的米花型 TiN-Ag 复合结构的 SERS 基底,对比选择与理想型最接近的形态作为 SERS 基底<sup>[18]</sup>。

### 2.4 拉曼测试

取浓度为 10<sup>-3</sup>~10<sup>-13</sup> mol/L 的 R6G 标准品分别滴加到米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底上,直至晾干。用激光拉曼光谱仪对其进行拉曼光谱测试,获取光谱数据。光谱参数:波长 633 nm,积分时间 10 s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米化 SERS 基底仿真

设计了米花型银纳米颗粒作为信号增强基底,设计结构如图 1 所示。理想情况下,基于有限元法对基底进行仿真,其理论拉曼增强因子可表示为<sup>[4]</sup>:

$$G_{(r,w)} = \left| \frac{E_{(r,w)}}{E_{mc(w)}} \right|^4 \quad (3)$$

式中:  $E_{(r,w)}$  为增强后的电场强度;  $E_{mc(w)}$  为入射电场强度。

通过调节其结构参数 (中心球半径  $r$ 、米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  以及中心球与花瓣间距  $d$ ) 得到 SERS 信号增强效应最好的最优参数。

首先保持米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  与中心球半径  $r$  不变,探究中心球与花瓣间距  $d$  对 SERS 效应的影响。然后保持米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  与中心球与花瓣间距  $d$  不变,探究中心球半径  $r$  对 SERS 效应的影响。通

过计算得到对应的增强因子,如图 2(a)、2(b) 所示。

由图 2(a)、2(b) 可得,当花瓣间距  $d=0.14$  nm、中心球半径  $r=3$  nm 时,增强因子最高。

其次保持中心球半径  $r$ 、花瓣间距  $d$  不变,探究米花花瓣轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  对 SERS 效应的影响,通过计算分别

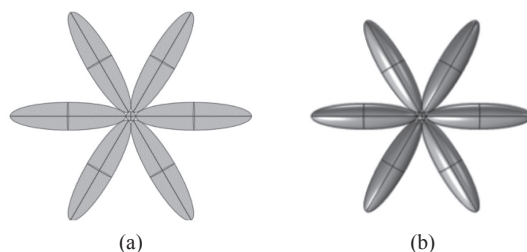


图 1 (a) 二维纳米花结构; (b) 三维纳米花结构

Fig.1 (a) Two-dimensional rice flower configuration; (b) Three-dimensional rice flower configuration

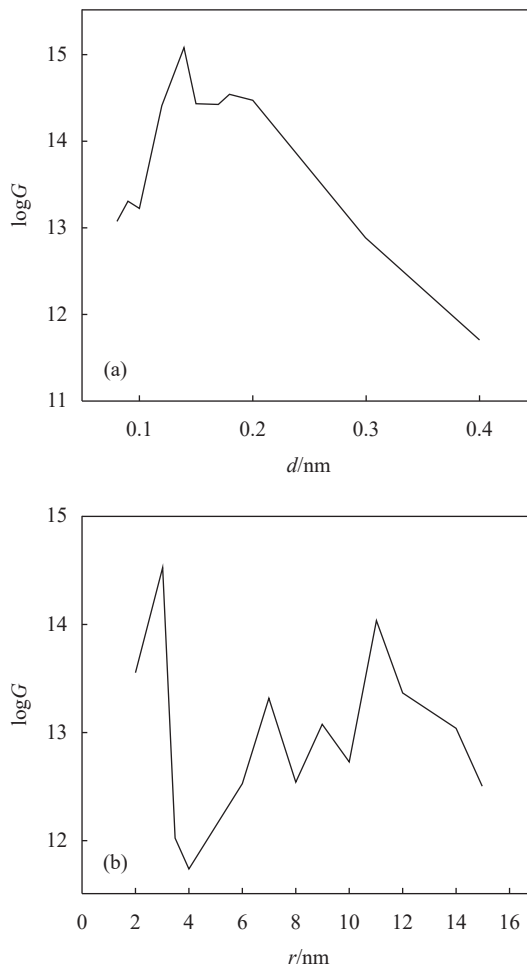


图 2 (a) 增强因子随间距  $d$  的变化; (b) 增强因子随中心球半径  $r$  的变化  
Fig.2 (a) Variation of the enhancement factor with the spacing  $d$ ; (b) Variation of the enhancement factor with the radius of the central sphere  $r$

得到随米花花瓣轴变化的增强因子。如图 3(a)、3(b)、3(c) 所示。

由图 3(a)、3(b)、3(c) 可得, 当米花花瓣轴长为

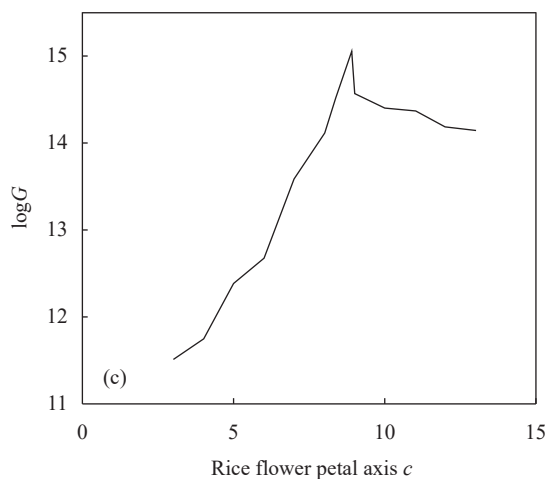
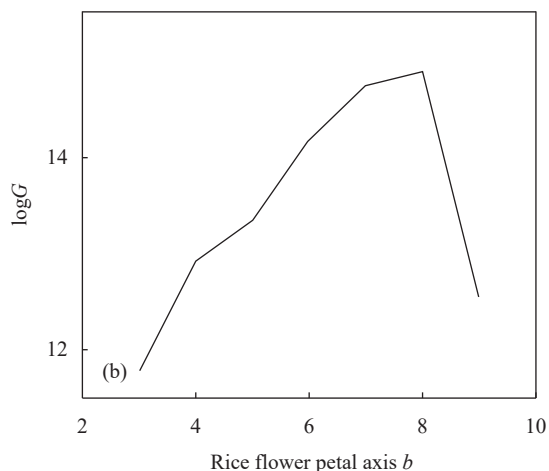
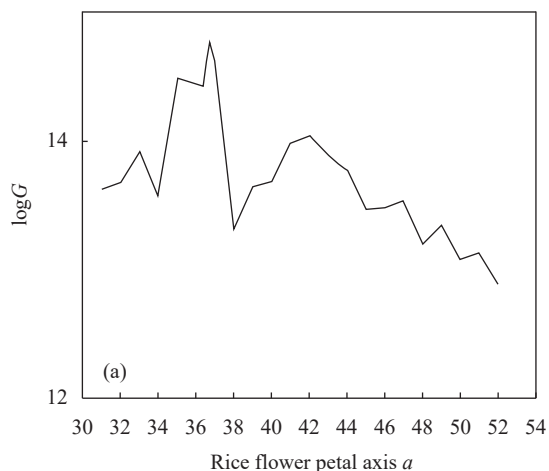


图 3 (a) 增强因子随米花花瓣轴  $a$  的变化; (b) 增强因子随米花花瓣轴  $b$  的变化; (c) 增强因子随米花花瓣轴  $c$  的变化

Fig.3 (a) Variation of enhancement factor with rice flower petal axis  $a$ ; (b) Variation of enhancement factor with rice flower petal axis  $b$ ; (c) Variation of enhancement factor with rice flower petal axis  $c$

$a=36.8$  nm、 $b=8.9$  nm、 $c=9.6$  nm 时, 增强因子最高。

综上可得, 纳米颗粒最优参数为  $d=0.14$  nm、 $r=3$  nm、 $a=36.8$  nm、 $b=8.9$  nm、 $c=9.6$  nm。通过模拟仿真计算得到纳米颗粒电场分布图见图 4。由公式 (3) 计算, 得到增强因子可以达到 15 个数量级, 说明设计的纳米花颗粒具有良好的 SERS 信号增强效果。

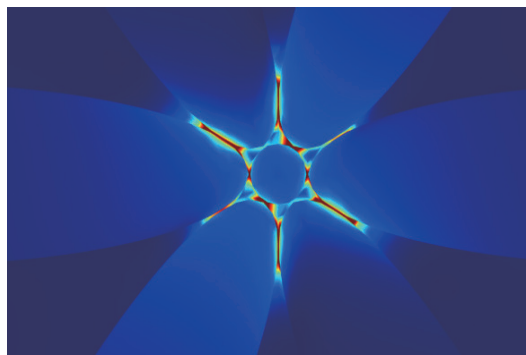


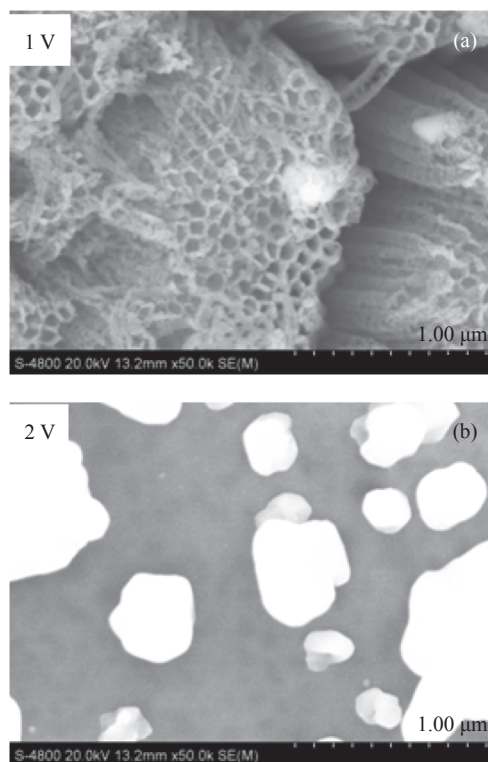
图 4 米花型银纳米颗粒电场分布图

Fig.4 Electric field distribution of rice flower type silver nanoparticles

### 3.2 TiN-Ag 的表征及电压对结构的影响

为探究电压对米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底结构的影响, 保持沉积时间与沉积液浓度不变, 调节沉积电压分别为 1 V、2 V 和 3 V, 制得三种不同结构的基底。

图 5(a)~5(c) 分别是电压为 1 V、2 V 和 3 V 条件下 TiN-Ag 复合 SERS 基底的 SEM 图。





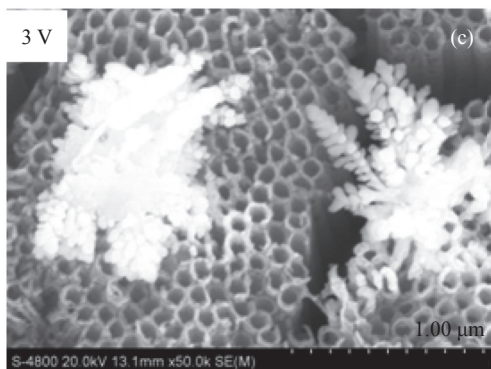


图 5 基底 SEM 图。(a) 1 V; (b) 2 V; (c) 3 V

Fig.5 SEM image of the substrate. (a) 1 V; (b) 2 V; (c) 3 V

如图 5(c) 所示, 当电压为 3 V 时, 银纳米颗粒团聚成一簇一簇地附着在 TiN 表面, 团聚粒径较大约为

1 μm。如图 5(b) 所示, 当沉积电压为 2 V 时, 银纳米粒子聚集花状成层状均匀分布, 粒径平均 80 nm, 而电压减小为 1 V 时, 如图 5(a) 所示, TiN 表面的银颗粒明显降低了立体感, 呈现片状, 粒径约为 30 nm。当电压为 2 V 时, TiN 表面的银颗粒形状与理想型最接近。因此, 在制作 TiN-Ag 复合 SERS 基底的过程中, 沉积电压选择 2 V。

图 6 为 SERS 信号基底 XRD 图。由图 6 可知, 当衍射角为 36.9° 和 42.9° 时, 分别出现了具有 NaCl 型面心立方结构 TiN(111)、(210) 晶面的衍射峰<sup>[19]</sup>。当沉积电压为 1 V 时, 衍射角为 38.2°、64.6° 及 77.4° 分别对应银纳米粒子的 (111)、(220) 和 (311) 晶面, 这表明单质 Ag 和 TiN 两种物相共存, 银纳米颗粒已沉积在 TiN 纳米阵列上。

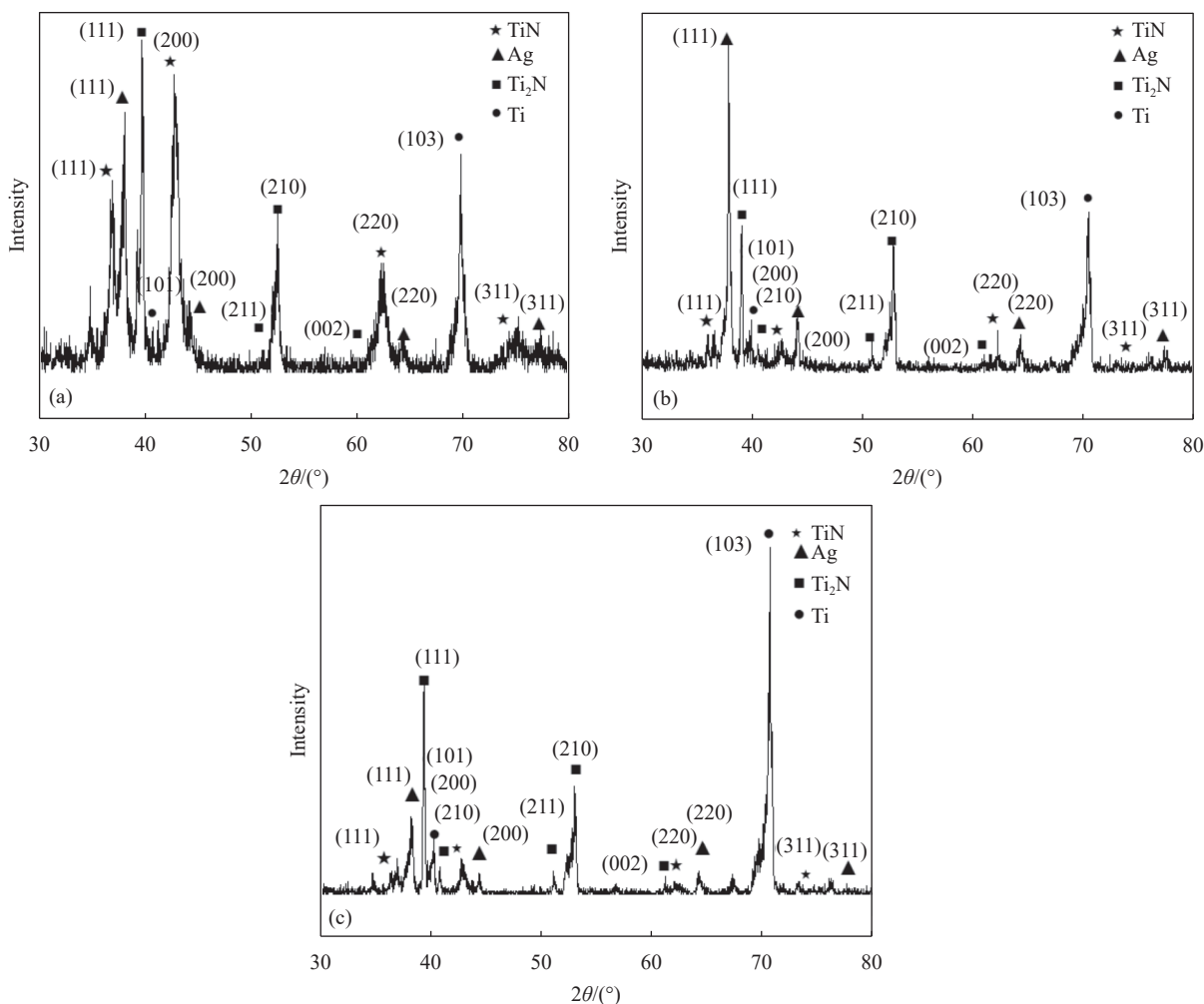


图 6 XRD 图

Fig.6 XRD map

### 3.3 柠檬酸三钠与 $\text{AgNO}_3$ 浓度的比值对 TiN-Ag 基底结构的影响

保持沉积时间与电压 2 V 不变, 分别配制  $\text{AgNO}_3$  : 柠檬酸三钠浓度比为 1 : 1 (1 mmol/L : 1 mmol/L,

2 mmol/L : 2 mmol/L)、1 : 2 (1 mmol/L : 2 mmol/L, 0.5 mmol/L : 1 mmol/L) 以及 1 : 4 (0.5 mmol/L : 2 mmol/L) 沉积液, 得到不同形态的银/氮化钛复合 SERS 基底, 对其进行 SEM 测试, 结果如图 7 所示。

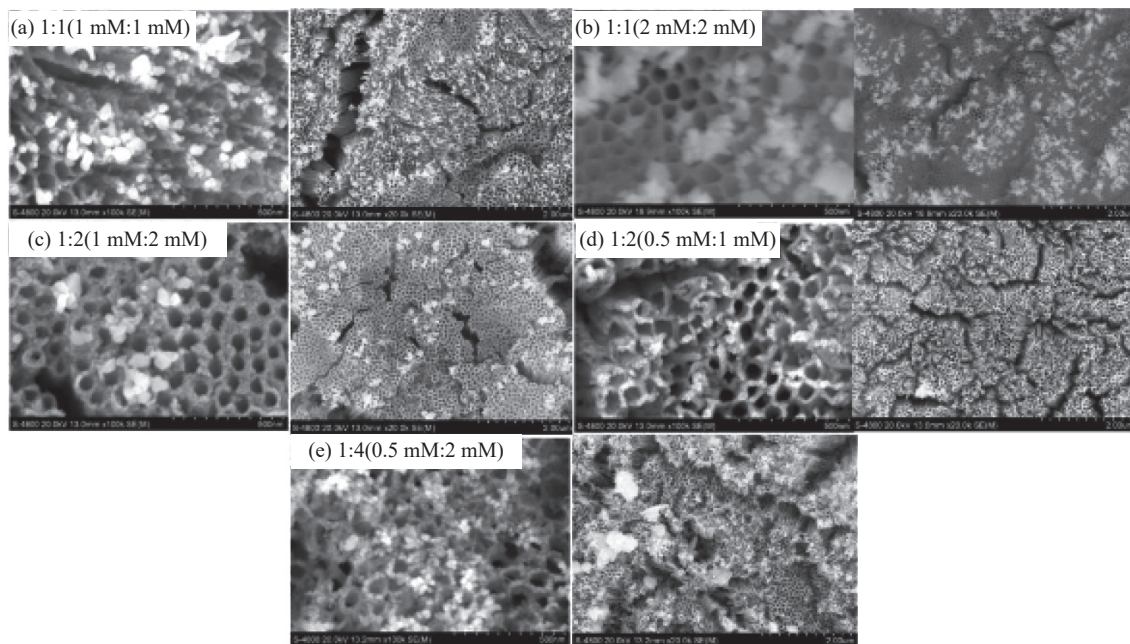


图 7 不同  $\text{AgNO}_3$  与柠檬酸三钠浓度比值制备 TiN-Ag 复合基底的 SEM 图

Fig.7 SEM images of TiN-Ag composite substrates prepared by different concentration ratios of  $\text{AgNO}_3$  to trisodium citrate

当  $\text{AgNO}_3$  : 柠檬酸三钠浓度比为 1 : 1 (1 mmol/L : 1 mmol/L, 2 mmol/L : 2 mmol/L) 时, 银纳米颗粒呈球状且粒径较小, 均匀分布在 TiN 表面。等比例增加  $\text{AgNO}_3$  与柠檬酸三钠浓度 (2 mmol/L : 2 mmol/L), 银纳米颗粒数量明显增多, 分布较小浓度更加均匀。当  $\text{AgNO}_3$  : 柠檬酸三钠浓度比为 1 : 2 (1 mmol/L : 2 mmol/L, 0.5 mmol/L : 1 mmol/L) 时, 纳米银颗粒数量减少, 团簇粒径可达 250 nm, 形状不一。当  $\text{AgNO}_3$  : 柠檬酸三钠浓度比为 1 : 4 (0.5 mmol/L : 2 mmol/L) 时, 银纳米粒子部分团簇现象明显, 其粒径约可达 1.5  $\mu\text{m}$ , 且分布较不均匀, 故选择  $\text{AgNO}_3$  和柠檬酸三钠浓度均为 2 mmol/L 时, 制作 TiN-Ag 复合 SERS 基底。

通过探究沉积电压以及柠檬酸三钠与硝酸银浓度比值得出, 当沉积电压为 2 V, 柠檬酸三钠与硝酸银浓度比值为 1 : 1 (2 mmol/L : 2 mmol/L) 时制得的 TiN-Ag 复合 SERS 基底的结构为米花状纳米颗粒, 跟

物理仿真模型形态最接近。SERS 基底形貌 SEM 测试结果如图 8 所示。因此, 选用此条件下制得的基底进行拉曼检测。

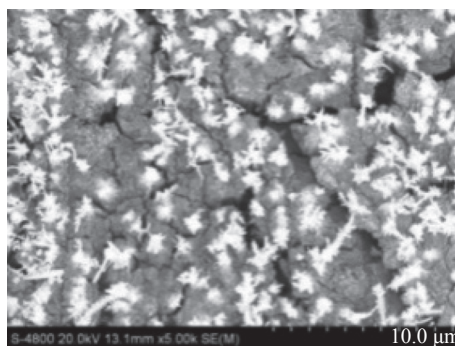


图 8 米花型基底 SEM 图

Fig.8 SEM image of rice flower type substrate

### 3.4 基底增强性考察

为了探究米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底的增强效果, 选择 R6G 作为拉曼探针分子, 把制备的米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底分别在浓度为  $10^{-9} \sim 10^{-13}$  mol/L

的 R6G 溶液中浸泡 5 min, 浸泡后取出晾干, 用激光拉曼光谱对其进行拉曼检测, 得到拉曼信号图谱如图 9 所示。通过对得到的 SERS 信号图谱进行分析处理。

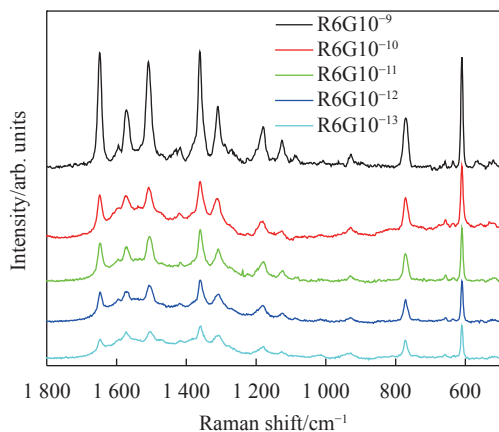


图 9 不同浓度 R6G 吸附在米花型 TiN-Ag 基底上的 SERS 图谱

Fig.9 SERS patterns of different concentrations of R6G adsorbed on rice flower type TiN-Ag substrates

由图 9 可以看出, R6G 的特征峰在  $628\text{ cm}^{-1}$ 、 $780\text{ cm}^{-1}$ 、 $1180\text{ cm}^{-1}$ 、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 、 $1505\text{ cm}^{-1}$ 、 $1577\text{ cm}^{-1}$  和  $1650\text{ cm}^{-1}$  处较为明显, 与参考文献 [20] 中报道的 R6G 特征峰相符。其中,  $628\text{ cm}^{-1}$ 、 $780\text{ cm}^{-1}$  和  $1180\text{ cm}^{-1}$  处的峰为 R6G 氧杂蒽环的面内、面外弯曲和 C-C 键的拉伸振动峰;  $1360\text{ cm}^{-1}$ 、 $1505\text{ cm}^{-1}$ 、 $1577\text{ cm}^{-1}$  和  $1650\text{ cm}^{-1}$  处的峰为 R6G 苯环上 C-C 键的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>。由于 SERS 基底的特征峰在  $628\text{ cm}^{-1}$  和  $780\text{ cm}^{-1}$  处存在干扰, 因此选择  $1180\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  范围的特征峰对 R6G 进行分析, 以  $1650\text{ cm}^{-1}$  处为例, 该 SERS 基底在浓度为  $10^{-13}\text{ mol/L}$  时仍能观察到 R6G 的峰值, 证明米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底对 R6G 的检出限能达到  $10^{-13}\text{ mol/L}$ 。

通过与最新的报道进行对比, 文中研究具有较大的优势, 对比结果如表 1 所示。

表 1 SERS 基底性能比较

Tab.1 SERS substrate performance comparison

SERS method	SERS probe	LOD/mol·L <sup>-1</sup>	Ref.
Au/Ag NPs	R6G	$10^{-7}$	[22]
Ag NPs	R6G	$10^{-8}$	[23]
Au NPs	R6G	$10^{-9}$	[14]
Au FBG/Au NPs	R6G	$10^{-9}$	[24]
Rice flower Ag-TiN	R6G	$10^{-13}$	This work

### 3.5 稳定性能测试

为了验证米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底性能, 将基底放置三天后, 再把基底用  $10^{-3}$  的 R6G 浸泡 5 min, 晾干后对其进行拉曼信号测试, 得到拉曼信号图谱, 如图 10 所示。

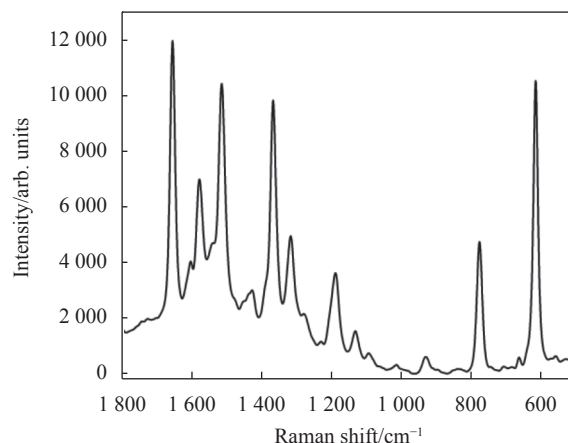


图 10 拉曼信号图谱

Fig.10 Raman signal mapping

由图 10 可知, R6G 特征峰处依然还有很强烈的信号, 说明米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底具有稳定性。

## 4 结论

文中通过有限元法仿真对比得到米花型结构基底在不同中心球半径、米花花瓣轴以及中心球与花瓣间距条件下的场强变化, 得到米花型银/氮化钛薄膜基底的增强因子为  $10^{15}$ 。制备米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底, 利用电化学沉积法, 通过对比实验, 当沉积电压为 2 V, 柠檬酸三钠与  $\text{AgNO}_3$  浓度配比为 1 : 1 ( $2\text{ mmol/L} : 2\text{ mmol/L}$ ) 时, 得到的米花型 TiN-Ag 复合 SERS 基底与仿真模型形态最接近, 且稳定性强, 对 R6G 的最低检测浓度为  $10^{-13}\text{ mol/L}$ 。

### 参考文献:

[1] Wu Zhengshuang, Lin Xianhuo, Liang Chiqiong, et al. Determination of Rhodamine B and Rhodamine 6G in hotpot food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Condiment*, 2018, 43(4): 182-186. (in Chinese)

[2] Wu Yanfeng, Sun Shengmin, Li Ning, et al. Rapid determination of Rhodamine B in plastics by high performance liquid

- chromatography [J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(7): 92-95. (in Chinese)
- [3] Bai Xudong, Sun Xiaojuan, Gu Yan. Determination of Rhodamine B residues in feed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Brand & Standardization*, 2020(5): 68-70+73. (in Chinese)
- [4] K Kneipp, Y Wang, H Kneipp, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering(SERS) [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [5] Fu Guangwei, Li Qifeng, Li Yunpu, et al. Temperature insensitive curvature sensor of photonic crystal fiber based on core-offset splicing and waist-enlarged fiber taper [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(11): 1106007. (in Chinese)
- [6] Zhang Dongjie, Zhang Congyun, Lu Ya, et al. Large-scale nanosheet-assembled flower-like Ag nanostructures and their applications as Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) substrates [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(3): 2191-2195.
- [7] Huang Dandan, Zhao Jingchen, Wang Minglin, et al. Snowflake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues [J]. *Food Control*, 2020, 108: 106835.
- [8] Bing Pibin, Di Zhigang, Li Zhongyang, et al. Effects of metallic nanofilms on the properties of PCF sensor with large size microfluidic channels [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(5): 1291-1295. (in Chinese)
- [9] Fleischmann M, Hendra P J, Mc Quillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163-166.
- [10] Shen Zhengdong, Kong Xianming, Yu Qian, et al. Research progress of thin layer chromatography and surface enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(2): 388-394. (in Chinese)
- [11] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, et al. ChemInform abstract: Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(10): 2957-2976.
- [12] Núñez M, López I, Baiges J, et al. An embedded approach for the solution of the full potential equation with finite elements [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2022, 388: 114244.
- [13] Ye Jinghong, Wu Qingchuan, Zong Zhiqiang, et al. Progress in removal of heavy metal ions by electrochemical method [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(6): 830-838. (in Chinese)
- [14] Zhou Yixuan, Yang Jing, Xu Taoran, et al. Fabrication of nanosphere SERS substrates based on mixed electron beam resists [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(15): 1524002. (in Chinese)
- [15] Yan Dexian, Li Jiusheng, Wang Yi. High sensitivity terahertz refractive index sensor based on sunflower-shaped circular photonic crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(20): 283-288. (in Chinese)
- [16] Di Zhigang, Zhou Hao, Jia Chunrong, et al. Ag@Au optimal design of core-shell SERS substrate [J]. *Laser Journal*, 2022, 43(6): 41-45. (in Chinese)
- [17] Liu Yanmei, Pei Yuan, Li Bo, et al. Preparation of Gold/Silver/Titanium nitride Surface-Enhanced Raman substrate and its effect on nicotinic acid quantitative detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(7): 2092-2098. (in Chinese)
- [18] Chang Mengyu, Liu Pengcheng, Sun Zekun, et al. Study on preparation of Ag/PPy films of surface enhanced Raman scattering by using ion self-assembled method [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2020, 39(4): 23-25, 34. (in Chinese)
- [19] Jiang Yanling, Han Xu, Jin Yanying, et al. Research on the testing method of X-ray diffraction instrument in thin film structure analysis [J]. *Equipment Manufacturing Technology*, 2022(5): 13-16. (in Chinese)
- [20] Fu Xinghu, Wang Zhenxing, Li Jiakuan, et al. Preparation and performance comparison of Nano-Silver sol and Micro-Cavity fiber SERS substrates [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(2): 470-477. (in Chinese)
- [21] Zhao Lei, Deng Cheng, Xue Sha, et al. Multifunctional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag NPs intercalated GO composite membrane for SERS detection and photocatalytic degradation of paraoxon-ethyl [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126223.
- [22] Yu Chunrong, Qin Dong, Zhang Mingyue, et al. Fabrication and performance of Au/AgNPs SERS substrate [J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(S1): 485-489, 493. (in Chinese)
- [23] Deng Junpeng, Wang Guofu, Qin Zhenle, et al. An easy and low-cost fabrication of AgNPs with high performance in SERS [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2437(1): 012052.
- [24] Wu Chunfang, Zhang Yan, Pan Hao, et al. Design, preparation and properties of gold grating/nanoparticles SERS substrate [J/OL].[2023-07-17]. <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/31.1252.04.20230629.0921.036.html>.



## Study on SERS substrate preparation of rice flower type silver/titanium nitride thin films and detection of Rhodamine 6G

Di Zhigang<sup>1</sup>, Gao Jianxin<sup>1</sup>, Jia Chunrong<sup>1\*</sup>, Zhou Hao<sup>1</sup>, Li Jinxin<sup>1</sup>, Liu Huaju<sup>1</sup>, Wei Hengyong<sup>2</sup>

(1. College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

### Abstract:

**Objective** Rhodamine 6G (R6G), also known as Rose Red 6G, is a fluorescent dye with water solubility and is often used in optics, laser optics, dyes and other fields. It is very toxic to humans, and there is a risk of cancer from long-term exposure or use of rhodamine, so it is included in illegal additives. However, due to its low price and good coloring properties, it is often used by unscrupulous businessmen in textiles, medicine, food, etc. The current methods for detecting rhodamine are mainly high performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. However, the operation process is tedious and the cost is high. Therefore, it is necessary to design a new method for the rapid detection of rhodamine 6G.

**Methods** The performance of the substrate and the minimum detection limit of rhodamine 6G were investigated. The finite element method was used to simulate the milky substrate, and a milky silver/titanium nitride composite SERS substrate was designed and Raman detected for rhodamine 6G using electrochemical deposition method.

**Results and Discussions** In order to obtain the SERS enhancement effect of silver nanosubstrates with different morphological rice flower type structures and thus optimize the SERS substrate design, the electric field intensity simulation experiments were performed by the finite element method to simulate the changes of field intensity under different central sphere radius  $r$ , rice flower petal axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and central sphere and petal spacing  $d$ . The SERS enhancement factor was calculated. Subsequently, the substrates were prepared by electrochemical deposition and the effects of voltage value and the concentration ratios of trisodium citrate and  $\text{AgNO}_3$  on the substrate structure and properties were investigated, so as to prepare the rice flower type silver/titanium nitride thin film substrate with the closest morphology to the idealized physical model. It was then used for trace detection of rhodamine 6G (R6G) to investigate the Raman enhancement effect of this substrate as well as its stability. The experimental results show that the obtained rice flower type TiN-Ag composite SERS substrate is closest to the idealized model simulation morphology when the deposition voltage is 2 V and the concentration ratio of trisodium citrate to  $\text{AgNO}_3$  is 1 : 1. The optimal enhancement factor of this substrate was calculated to be  $10^{15}$ , and the detection limit of rhodamine 6G was up to  $10^{-13}$  mol/L.

**Conclusions** Based on the finite element method simulation, the field strength of the rice flower structure substrate was compared under the conditions of different radius of the central sphere, rice flower petal axis and spacing between the central sphere and petal, and the best enhancement factor of the rice flower silver/titanium nitride thin film substrate was obtained as  $10^{15}$ . The rice flower TiN-Ag composite SERS substrate was obtained with the closest morphology to the rationalization model simulation and the lowest detection concentration of rhodamine 6G of  $10^{-13}$  mol/L by comparative experiments when the deposition voltage was 2 V and the concentration ratio of  $\text{AgNO}_3$  was 1 : 1.

**Key words:** surface-enhanced Raman spectroscopy; rice flower structure; titanium nitride film; trace detection; Rhodamine 6G

**Funding projects:** Key Project of Science and Technology Plan of Hebei Food and Drug Administration (ZD2015016); Science and Technology Research Project of Hebei Provincial Department of Education (ZD2021332); North China University of Technology Cultivation Fund (SP201502)