

基于等离子体腔表面增强拉曼效应的研究

张丰丰^{1,2}, 陈国庆^{1,2*}

1. 江南大学理学院, 江苏 无锡 214000

2. 江苏省轻工光电工程技术研究中心, 江苏 无锡 214000

摘要 金属离子水滴与液态聚二甲基硅氧烷(PDMS)自发形成的等离子体腔作为一种新型的表面增强拉曼(SERS)基底将等离子体纳米颗粒整合到光学装置中,提高了SERS检测的实用性与可靠性,然而,与其他基底相比,对其最佳生长条件的研究很少。在此,用禁用兽药孔雀石绿(MG)作为探测分子,检验不同生长条件下等离子体腔的特性,包括生长温度和金属离子浓度,以研究等离子体腔的最佳生长条件。金属离子水溶液滴加到互不相容的液态PDMS上时,在表面张力和重力的共同作用下自发形成带开口的球形腔体。同时金属离子扩散到未固化的PDMS中并与残留的Si-H基团反应,金属离子逐渐还原成金属纳米颗粒,并随着PDMS的固化过程在腔体表面逐渐累积,最终形成等离子体腔。其不但能作为角度反射器将入射光限制在腔体中,而且可作为纳米级光子源将吸收的光散射到腔体中,这两个功能共同作用可在基底原本增强作用的基础上进一步提高对MG的拉曼增强效果。较高的生长温度在加快金属离子生长的同时也会加速PDMS的固化,以至于提前结束金属纳米粒子的生长过程。离子浓度越高,形成的金属离子颗粒越大,然而颗粒直径过大,等离子体腔表面的热点数量反而会减少,MG的拉曼增强减弱,因而,必定存在最优化的等离子体腔制备条件使基底对MG的增强效果达到最佳。设置了15, 20, 25和30℃的生长温度以及0.05, 0.5, 5和50 μg·mL⁻¹的离子浓度,结果表明,在温度为25℃, 0.5 μg·mL⁻¹的生长条件下等离子体腔实现了对MG的最佳拉曼增强。对等离子体腔生长条件的优化,可为提高该类型基底的SERS增强效果,及可重复制备奠定基础。

关键词 表面增强拉曼散射; 等离子体腔; 聚二甲基硅氧烷; 孔雀石绿

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3109-06

引言

聚二甲基硅氧烷(PDMS)化学性质稳定,无毒,机械柔韧性优良,并且价格低廉,被广泛用于生物检测,光学器件等领域。同时,PDMS作为一种重要的表面增强拉曼(SERS)基底材料,其良好的可塑性和柔韧性使SERS传感器易于集成到不同形状和尺寸的表面^[1-2]。Kumar等^[3],制造带扣的PDMS银纳米棒阵列作为活性3D SERS基底。Singh等研究的一次性的柔性基板可以承受高达30%的拉伸应变^[4]。同时PDMS也适合制备大面积柔性活性基板,包括转移印刷技术^[1],阴影蒙版法^[5]。SERS作为一种有效的光学检测手段,将其基底整合到光学器件中,可提高其实用性。但相关研究很少。2016年,伯克利加州大学的研究者首次用PDMS与金

属离子溶液自发形成3D等离子体光学结构^[6],即等离子体腔。并对光学腔和等离子体纳米结构进行了初步讨论,测量了等离子体腔对碘化丙啶的荧光增强效果,与平板PDMS(表面无金属纳米颗粒)相比,实现了最大1000倍的荧光增强。该结果对各种光子和等离子体材料以及超材料和器件的发展产生巨大影响。近期,韩国首尔大学Jung A Kwon等在上述研究的基础上^[7],将表面等离子体腔运用到SERS和荧光共振能量转移(FRET)检测中,并对形成等离子体腔的金属离子种类,金属溶液体积,及金属溶液浓度进行调控优化。但其调控的金属离子溶液浓度范围窄,且未考虑温度对等离子体腔生长的影响。孔雀石绿(MG)常用于纺织和造纸工业中作为染料,抗真菌剂,抗寄生虫剂,生物杀灭剂,在人类食用时具有高毒性。同时,MG很容易被生物吸收并代谢为无色的孔雀绿色素(LMG),其具有致突变性,遗传毒性

收稿日期: 2018-09-15, 修订日期: 2019-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(61378037, 61178032), 科技部重大仪器专项基金项目(2011YQ0301240904)资助

作者简介: 张丰丰, 1993年生, 江南大学理学院硕士研究生 e-mail: jim.zhanglw@foxmail.com

* 通讯联系人 e-mail: jun_chengq@foxmail.com

和致癌性,从而造成严重的健康风险^[6]。许多国家禁止将 MG 运用于水产品,或 MG 的使用浓度控制在 $1\sim 2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的安全水平^[8]。因而对 MG 的痕量检测和监测有很高的需求。本文将用孔雀石绿作为探测分子,用于检验不同生长条件下等离子体腔的特性,以研究等离子体腔的最佳生长条件,为实现提高该类型基底的 SERS 增强效果,及可重复制备奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂

PDMS 由购自美国 Dow Corning 的市售 Sylgard-184 制备,硝酸银及孔雀石绿均由国药集团化学试剂有限公司提供,为分析纯。后期操作未进行提纯,直接使用。

1.2 等离子体腔制备及测试

按 Inhee Choi 等的方法进行基底的制备^[6],并进行优化改进。称取适量 Sylgard-184 的 A 和 B 两部分试剂,并按 10:1 的质量比例进行混合。将上述混合物在烧杯中剧烈搅拌约 20 min,再经超声震荡 10 min,然后置于真空中去除混合物中的气泡。此后,将制备好的 PDMS 浇铸到固定在培养皿(直径 35 mm,高度 17 mm)中。

制备浓度分别为 0.05, 0.5, 5 和 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硝酸银溶液,用移液枪吸取 $50\ \mu\text{L}$ 溶液缓慢地滴加到制备完成的液态 PDMS 上表面,如图 1(a)所示。由于水的表面张力高于液态 PDMS 的表面张力(γ_{water} 约为 $72.8\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, γ_{liqPDMS} 约为 $22\sim 25\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$),硝酸银溶液滴入液态 PDMS 的瞬间即形成一个硝酸银溶液球体。

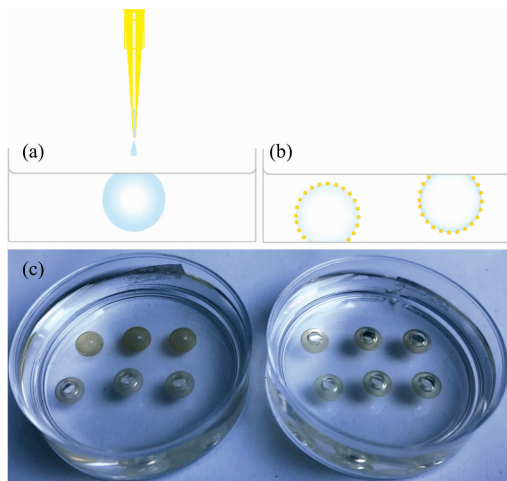


图 1 等离子体腔制备示意图及实际样品
(a): 等离子体腔制备; (b): 固化后等离子体腔;
(c): 制备完成实际样品图

Fig. 1 Schematic diagram of plasma chamber preparation and actual sample

(a): Plasma chamber preparation;
(b): Plasma chamber after curing;
(c): Preparation of actual sample

如图 1(b)所示,其中 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液会在 PDMS 底

部形成腔体,并在腔体与培养皿底部接触处自发形成一个开口。其余三种浓度则在上表面形成腔体,并在顶端产生开口。该开口便于溶液注入,清洗及测量时激光的导入。最后将培养皿放在 15, 20, 25 和 $30\ ^\circ\text{C}$ 环境下固化 72 h。

固化完成后用去离子水冲洗并用氮气吹干,重复 3 次,注意切勿将腔体完全吹干,以防产生的纳米银氧化进而影响增强效果。测量时先在腔体中注入 $10^{-6}\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的孔雀石绿溶液,静止 10 min,再冲洗并吹干,使用 inVia 共聚焦拉曼光谱仪检测不同生长条件下的等离子体腔吸附孔雀石绿而产生的 SERS 光谱。其中共聚焦拉曼光谱仪参数设置如下:激光光源 532 nm,功率 0.25 mW,物镜 50 倍长焦,曝光时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 等离子体腔的形态与拉曼增强效果

先前的文献已报道过 PDMS 固化剂中的 Si-H 基团充当还原剂,将溶解在水中的银离子逐渐还原成腔体表面处的银纳米颗粒^[9]。也就是说,银离子扩散到未固化的液体 PDMS 中并与残留的 Si-H 基团反应,导致金属纳米颗粒的形成。因此,当液体 PDMS 固化时,银离子自然地还原成纳米颗粒,并在腔体内表面自发形成银纳米颗粒层。另外,通过控制溶液的体积,可将腔体的直径在几十微米到几毫米之间调节。考虑到腔体开口应便于样品的装载,注入,腔体内部冲洗干燥及测量时激光的传递与导入,将注入的硝酸银溶液体积确定在 $50\ \mu\text{L}$,制造并表征了直径为 4 mm 的等离子体腔。同时为保证在 15, 20, 25 和 $30\ ^\circ\text{C}$ 环境下 PDMS 均能实现完全固化,我们将固化时间确定为 72 h。

图 1(c)为常温条件,在 4 种不同浓度硝酸银生长条件下形成的等离子体腔。该图显示制备的等离子体腔的颜色与透明度均和硝酸银浓度有明显且强烈的依赖关系。 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硝酸银生成的等离子体腔体呈现明显的黄色,而浓度最低的等离子体腔呈现灰白色,透明度较高。在形态方面,所有空腔都是球形,0.05, 0.5 和 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硝酸银溶液形成的腔体在顶部有一个开口, $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液会在腔体与培养皿底部接触处自发地形成一个开口。

在硝酸银浓度为 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 常温生长条件下检测等离子体腔基底对 MG 的增强效果。由于球形等离子体腔的光学性质,共聚焦拉曼光谱仪的激光聚焦高度会对样品增强效果有较大的影响,如图 2 所示我们测量了激光在腔体内部不同高度情况下对样品 MG 的增强效果。由图可知,当激光聚焦在腔体底部时对样品地增强效果最好,这与文献^[8]相佐证。等离子体腔作为角反射器,在腔中累积入射光并在腔底部附近积累达到最大化,同时作为纳米级光子源将吸收的光散射到等离子体腔中。

如图 3 所示,基底的拉曼光谱主要是噪声,而在与 MG 结合后产生了强拉曼信号,表明等离子体腔产生了显著的拉曼增强。这种显著的拉曼增强可归因于多种效应的共同作用,一方面等离子体腔结构对激光的限制和聚焦,另一方面腔体表面的银纳米颗粒对光的有效反射和近场增强作用。

SERS 峰与孔雀石绿晶体的拉曼光谱峰有很好的对应关系,孔雀石绿所有的特征峰均被增强。图 3 显示了在 530, 800, 917, 1 180, 1 220, 1 292, 1 366, 1 396, 1 491, 1 594 和 1 616 cm^{-1} 处的 MG-等离子体复合物的 11 个主要拉曼峰,其提供了关于 MG 分子内特定化学官能团的振动模式的信息。530 和 917 cm^{-1} 处的峰归因于芳环振动,800 cm^{-1} 的谱带被指定为芳环上 C—H 的面外振动。1 180 cm^{-1} 处的峰为芳环上 C—H 的面内振动峰。C—H 弯曲振动在 1 220 cm^{-1} 处产生拉曼峰。1 292 cm^{-1} 由芳环 C—C 的拉伸振动引起。1 366, 1 396 cm^{-1} 是芳环上 N—C 拉伸振动峰。1 491, 1 594 和 1 616 cm^{-1} 归属于芳环伸缩振动峰^[10]。

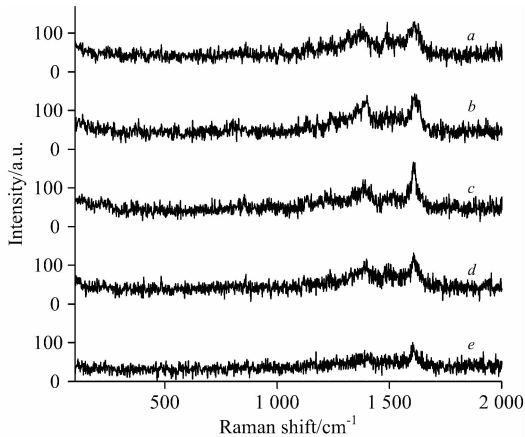
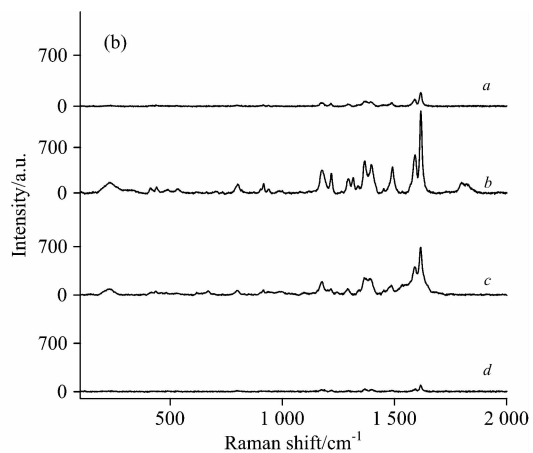
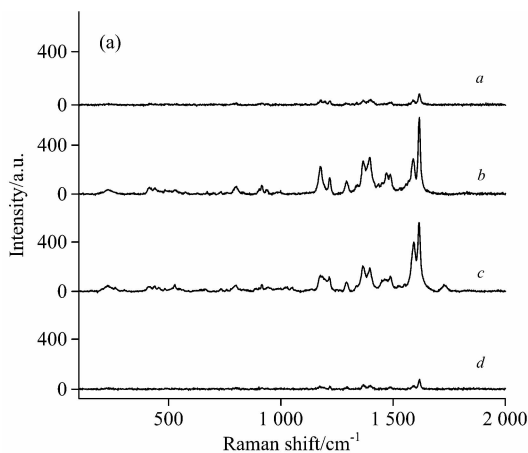


图 2 激光聚焦在等离子体腔不同深度时 MG 的 SERS 图 (a): 腔底面以下 0.8 μm 处; (b): 腔底面以下 0.4 μm 处; (c): 腔底面处; (d): 腔底面以上 0.4 μm 处; (e): 腔底面以上 0.8 μm 处

Fig. 2 SERS diagram of MG when the laser is focused at different depths of the plasma chamber

(a): 0.8 μm below the bottom; (b): 0.4 μm below the bottom; (c): at the bottom; (d): 0.4 μm above the bottom; (e): 0.8 μm above the bottom

为了研究等离子体腔的 SERS 增强特性,通过控制 15~30 $^{\circ}\text{C}$ 的不同生长温度来制备具有不同表面形貌的等离子体



腔。图 4 显示了 4 种银离子浓度下不同生长温度的等离子体腔对 MG 拉曼增强的谱线图。图中谱线均为随机选取 10 个点测量并取均值且去除基线。如图 4(a) 所示(银离子浓度为 0.05 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),随着等离子体腔生长温度从 15 增加到 30 $^{\circ}\text{C}$,MG 的特征峰(1 616 cm^{-1})的强度先增后减,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值。在银离子浓度为 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的生长条件下亦出现相同现象。这可归因于腔表面上金属纳米颗粒直径的增加。30 $^{\circ}\text{C}$ 生长条件下形成的腔中拉曼信号减弱,这主要是由于腔体表面上银纳米颗粒的尺寸过大,同时数量增多,腔体表面上热点的数量减少。同样地,在 5 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下均观察到弱拉曼信号,同时最佳生长温度向低温端移动,分别为 20 和 15 $^{\circ}\text{C}$ 。这些结果表明,可优化等离子体腔生长温度以通过近场增强使拉曼信号最大化^[11-12]。

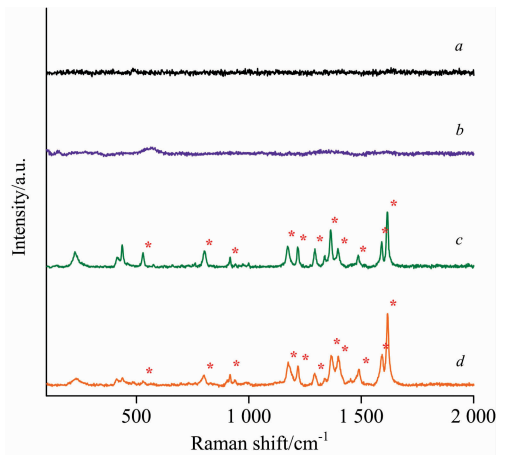


图 3 MG 的 SERS 对比图

(a): 等离子体腔底部拉曼谱图; (b): $10^{-6} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ MG 溶液拉曼谱图; (c): MG 晶体拉曼谱图; (d): MG 的 SERS 图

Fig. 3 MG SERS comparison chart

(a): Raman spectrum at the bottom of the plasma chamber; (b): Raman spectrum of $10^{-6} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ MG solution; (c): Raman spectrum of the MG crystal; (d): SERS diagram of the MG

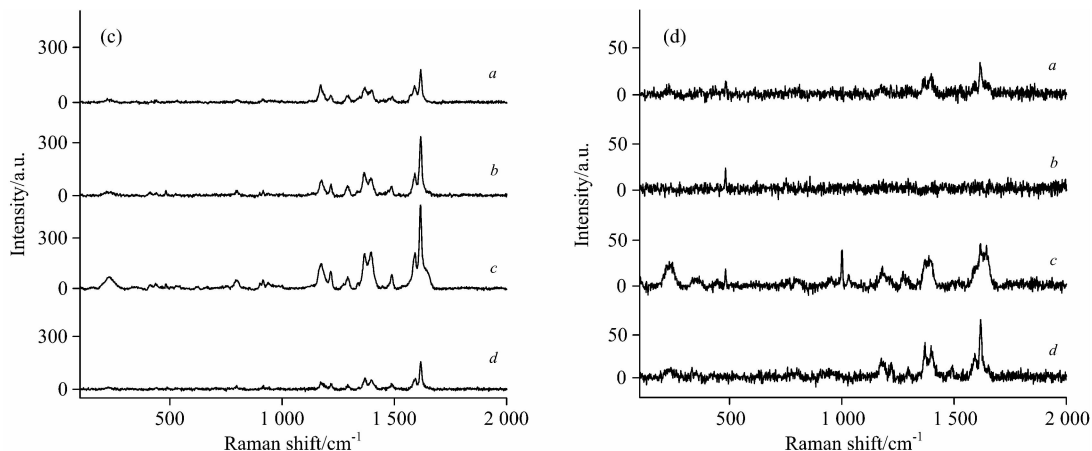


图 4 不同温度对等离子体腔 SERS 性能影响

a: 30 °C; *b*: 25 °C; *c*: 20 °C; *d*: 15 °C

(a): 硝酸银浓度为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (b): 硝酸银浓度为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

(c): 硝酸银浓度为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (d): 硝酸银浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fig. 4 Effect of different temperatures on the SERS performance of plasma chamber

a: 30 °C; *b*: 25 °C; *c*: 20 °C; *d*: 15 °C

(a): Silver nitrate concentration is $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (b): Silver nitrate concentration is $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

(c): Silver nitrate concentration is $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (d): Silver nitrate concentration is $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

2.3 生长离子浓度 SERS 性能影响

图 5 显示了在 20 °C 生长条件下, 不同浓度银离子形成的腔体放大 100 倍详细的表面形貌, 光学图像表明不同浓度银离子生长条件下的腔体均具有粗糙的表面, 同时随着浓度增加, 表面颗粒逐渐变大, 同时间距不断变小, 当浓度为 50

$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 腔体表面被银层完全包裹, 间隙几乎消失。理论计算证明, 银纳米粒子的增大和粒子间间距的减小均有利于形成较强的局域化的电磁场^[13]。因而, 一定存在最优化的等离子体腔制备条件使基底对 MG 的拉曼增强最优。

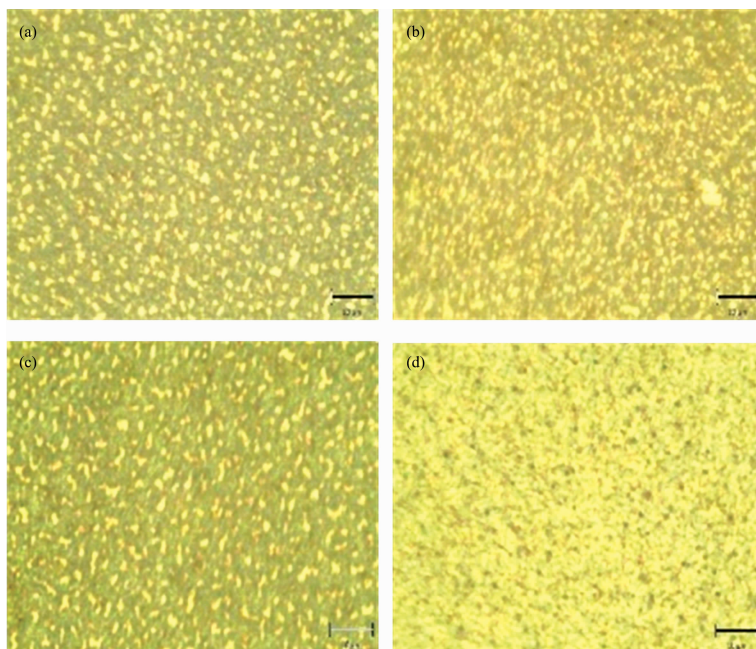


图 5 等离子体腔的光学特性

硝酸银浓度: (a) $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (b) $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (c) $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (d) $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 比例尺为 $10 \mu\text{m}$

Fig. 5 Optical properties of the plasma chamber

Silver nitrate concentration: (a) $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (b) $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (c) $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; (d) $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; Scale bars are $10 \mu\text{m}$

我们测试了 4 种不同银离子浓度生长条件下的 SERS 图,如图 6(a—d)各表示一种温度,由图可知即使在银离子浓度低至 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的生长条件下,等离子腔体也对 MG 的拉曼光谱产生了较大的增强作用。同时同种温度下,离子浓度这一生长条件对拉曼增强效果有较大的影响,在 20, 25 和 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的生长条件下, $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的银离子浓度生长条件为最佳,对 MG 的增强效果优于其他三种离子浓

度。在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下,最佳的银离子浓度生长条件为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,这主要是由温度与浓度的共同作用,低温条件下银纳米颗粒的自组装过程较缓慢,颗粒较小,高离子浓度能加快这一过程同时增大粒子直径,同时粒子密度过高,直径过大也会造成热点的减少,故拉曼增强效果未在 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的情况下达到最佳。

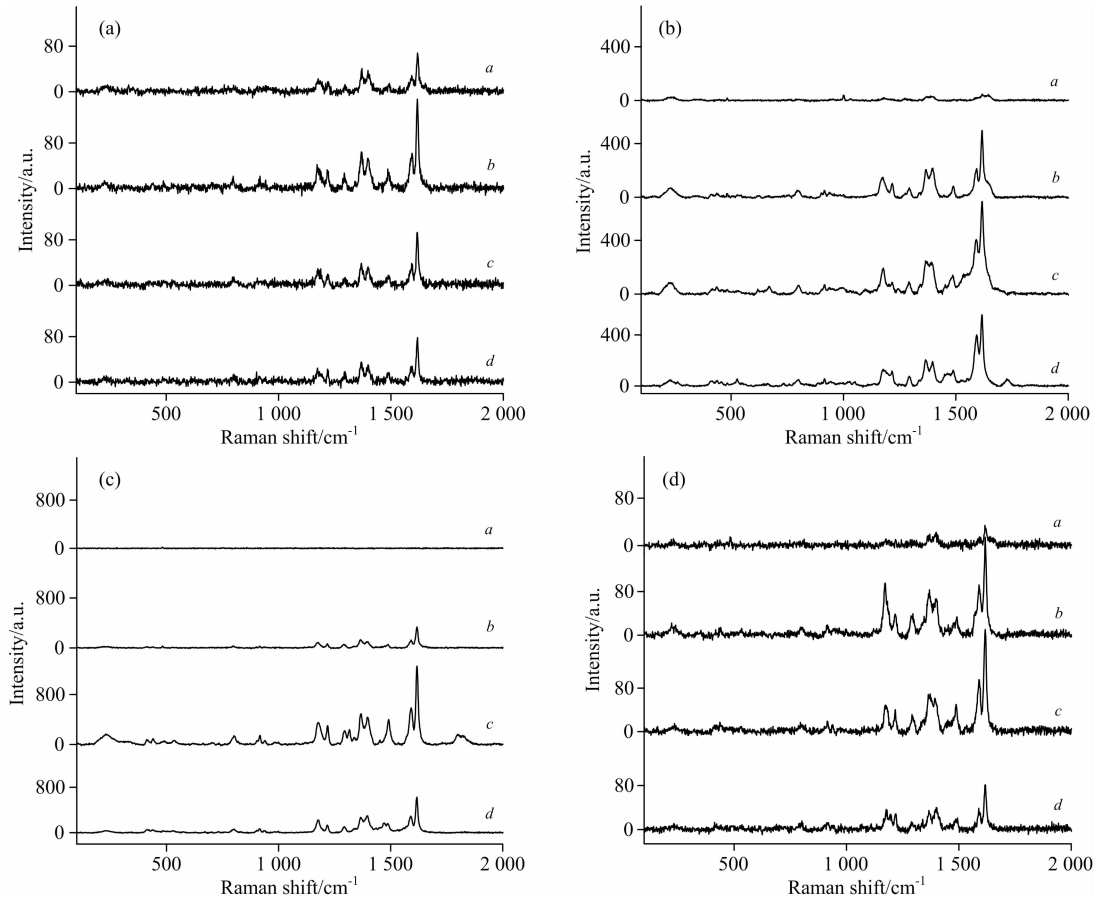


图 6 不同离子浓度对等离子腔体 SERS 性能影响

$a: 50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; b: 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; c: 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; d: 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
(a): $15 \text{ }^\circ\text{C}$; (b): $20 \text{ }^\circ\text{C}$; (c): $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (d): $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 6 Effect of different ion concentrations on the SERS performance of plasma chamber

$a: 50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; b: 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; c: 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}; d: 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
(a): $15 \text{ }^\circ\text{C}$; (b): $20 \text{ }^\circ\text{C}$; (c): $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (d): $30 \text{ }^\circ\text{C}$

3 结 论

制备了一种尺寸可控, 廉价, 光学透明的等离子腔体用于水体污染物孔雀石绿的 SERS 检测。通过调节银离子溶液的浓度和生长温度, 优化等离子腔体以实现 MG 的最佳拉曼增强。当生长温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 离子浓度为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 等离子腔体基底对 MG 的拉曼增强效果最佳。同时由于用自

组装的方法生成的三维等离子球体腔可以发挥两种光学功能, 它不但能作为角度反射器将入射光限制在腔体中, 而且可作为纳米级光子源将吸收的光散射到腔体中, 这两个功能共同作用可在基底原本增强作用的基础上进一步提高对 MG 的拉曼增强效果。我们的研究为确定该种新型的 SERS 基底(等离子腔体)的最佳生长条件, 提高该类型基底的 SERS 增强效果, 及可重复制备奠定了基础。

References

- [1] Kumar P, Khosla R, Soni M, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 246: 477.
- [2] Soni M, Arora T, Khosla R, et al. *IEEE Sens. J.*, 2016, 16(6): 1524.
- [3] Kumar S, Lodhi D K, Goel P, et al. *Chem. Commun.*, 2015, 51(62): 12411.
- [4] Singh J P, Chu H, Abell J, et al. *Nanoscale*, 2012, 4(11): 3410.
- [5] Lee C H, Hankus M E, Tian L, et al. *Anal. Chem.*, 2011, 83(23): 8953.
- [6] Choi I, Shin Y, Song J, et al. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7639.
- [7] Kwon J A, Jin C M, Shin Y, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2018, 10(15): 13226.
- [8] Zhang Y, Lai K, Zhou J, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 2012, 43(9): 1208.
- [9] Dong J X, Xu C, Wang H, et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2014, 62(34): 8752.
- [10] Chen X, Nguyen T H D, Gu L, et al. *J. Food Sci.*, 2017, 82(7): 1640.
- [11] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(1): 21.
- [12] Large N, Urban A, Shen X, et al. *Nano Lett.*, 2013, 13(9): 4399.
- [13] Liu H, Zhang X, Zhai T, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(10): 5099.

Research on Surface Enhanced Raman Effect Based on Plasma Cavity

ZHANG Feng-feng^{1,2}, CHEN Guo-qing^{1,2*}

1. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214000, China

2. Jiangsu Light Industry Optoelectronic Engineering Technology Research Center, Wuxi 214000, China

Abstract The plasma cavity formed by metal ion droplets and liquid polydimethylsiloxane (PDMS) as a novel surface-enhanced Raman (SERS) substrate integrates plasmonic nanoparticles into optical devices, improving SERS detection, practicality and reliability, however, there are few studies on their optimal growth conditions compared to other substrates. Here, we used the banned veterinary drug Malachite Green (MG) as a probe molecule to examine the characteristics of the plasma chamber under different growth conditions, including growth temperature and metal ion concentration, to study the optimal growth conditions of the plasma chamber. When the aqueous metal ion solution is dropped onto the mutually incompatible liquid PDMS, a spherical cavity with an opening is spontaneously formed by the combination of surface tension and gravity. At the same time, the metal ions diffuse into the uncured PDMS and react with the residual Si-H groups. The metal ions are gradually reduced to metal nanoparticles, and gradually accumulate on the surface of the cavity as the PDMS solidifies, eventually forming a plasma chamber. It can not only be used as an angle reflector to confine the incident light in the cavity, but also can be used as a nano-scale photon source to scatter the absorbed light into the cavity. These two functions work together to further enhance the Raman enhancement of MG based on the original enhancement of the substrate. The higher growth temperature accelerates the growth of the PDMS while accelerating the growth of the metal ions, so that the growth process of the metal nanoparticles is terminated prematurely. The higher the ion concentration, the larger the metal ion particles formed. However, the particle diameter is too large, the number of hot spots on the surface of the plasma chamber will decrease, and the Raman enhancement of MG will be weakened. Therefore, there must be optimized plasma chamber preparation conditions to maximize the enhancement of the substrate to MG. We set the growth temperature of 15, 20, 25, 30 °C and the ion concentration of 0.05, 0.5, 5, 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The results show that the plasma chamber achieves the best Raman enhancement of MG at a temperature of 25 °C and 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ growth conditions. The optimization of plasma chamber growth conditions can lay a foundation for improving the SERS enhancement effect of this type of substrate and repeatable preparation.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Plasma chamber; Polydimethylsiloxane; Malachite green

(Received Sep. 15, 2018; accepted Feb. 11, 2019)

* Corresponding author