

## 退火法制备石墨烯-银纳米粒子及其增强拉曼实验

尹增鹤, 朱永\*, 张精, 张晓蕾, 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** 针对目前 SERS 基底上金属颗粒制备过程中存在的分布不均匀、易氧化和稳定性差等缺点, 通过热蒸镀和高温退火获得分布均匀的 SERS 基底; 同时结合石墨烯优良的光学性能、化学惰性、荧光猝灭以及本身的 SERS 增强等优点, 制备了稳定的石墨烯-银纳米颗粒(GE/AgNPs)复合结构 SERS 基底。通过 GE/AgNPs 复合结构的拉曼光谱稳定性试验证明了石墨烯在 GE/AgNPs 结构中起到隔绝银纳米颗粒与空气直接接触及催化氧化银脱氧的作用, 有利于 SERS 基底的时间稳定性。(1) 石墨烯、Ag 纳米颗粒及其复合结构的制备。首先采用热蒸镀和高温退火的方法使 Ag 纳米颗粒均匀地沉积在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上, 再采用化学气相沉积法在 Cu 箔上制备少层石墨烯, 并用湿法转移法将石墨烯转移到目标基底上, 并实验研究了以不同的退火顺序对 GE/AgNPs 基底造成的影响。(2) 石墨烯、Ag 纳米颗粒及其复合基底的表征。分别采用光学显微镜、扫描电子显微镜和拉曼光谱进行表征, 得到转移后的纯石墨烯较完整地覆盖在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上面, 表面比较平整, 但在少数地方仍然存在褶皱和杂质; SEM 表征结果表明对于不同制备流程的 GE/AgNPs 复合结构上的 Ag 纳米颗粒基本呈球形。基本符合 Ostwald 熟化理论, 通过对退火温度和控制时间的控制能获得平均粒径在 40~60 nm 的银颗粒, 且分布较均匀。此外, 在不同退火顺序中, 石墨烯的加入对银纳米颗粒的扩散形成扩散势垒, 从而出现较大的不规则的颗粒。(3) 基底稳定性试验和仿真分析。通过基底本身的 Raman mapping 测试, 分析了石墨烯拉曼特征峰峰值和半高宽的变化, 得知基底对石墨烯本身的拉曼增强效果主要来源于银纳米颗粒间的电磁场增强。同时采用浓度为 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的罗丹明 6G (R6G) 水溶液作为探针分子, 对转移了石墨烯的 GE/AgNPs 复合基底和未转移石墨烯的 Ag 纳米颗粒基底进行了 SERS 稳定性实验。结果表明 GE/AgNPs 复合基底在 1~33 d 内衰减较缓慢, 30 d 后仍能探测到拉曼信号约为原来信号的 35.1%~40.6%; 而纯 Ag 基底上随着 Ag 纳米颗粒在空气中迅速氧化, 基底的 SERS 性能显著下降, 在 30 d 后只有原来信号的 5.9%~11.3%。此外, 通过实验得到覆盖了石墨烯之后的增强因子约为 6.05×10<sup>5</sup>。最后采用时域有限差分算法(FDTD)计算了复合结构的电磁场分布和理论增强因子, 其理论增强因子可以达到 5.7×10<sup>5</sup>。实验和仿真结果的差异, 主要是源于石墨烯的化学增强作用。

**关键词** 表面增强拉曼散射; 石墨烯; 银纳米颗粒; 高温退火

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0477-08

## 引言

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS), 自 1974 年被英国科学家 Fleischmann<sup>[1]</sup> 发现以来, 经过 40 多年的研究, 已经发展成一种高效的单分子检测和物质分析技术<sup>[2-3]</sup>。目前, 有两种增强机理被普遍接受, 一种是基于表面等离子体共振的电磁场增强, 另一种是化学增强。其中以金属纳米颗粒间的局域表面等离子体共振(local-

ized surface plasmon resonance, LSPR)的电磁场增强起主要作用, 一般电磁增强因子可达到 10<sup>5</sup>~10<sup>10</sup>量级。相比于电磁增强, 化学增强就要弱的多, 一般增强因子在 10<sup>2</sup> 左右。

基于电磁场增强机理, SERS 基底的制备在增强效果中起到至关重要的作用。前期研究主要是基于金(Au)、银(Ag)、铜(Cu)等贵金属材料 SERS 基底的制备<sup>[4]</sup>。但在 Ag 基底中, 存在易氧化, 不稳定等问题。因此, 开展了具有保护层的壳核结构基底的研究。前期所用的壳核材料主要有高分子聚合物、无定型碳、硅以及二氧化硅等<sup>[5]</sup>。近年来兴起

收稿日期: 2018-01-17, 修订日期: 2018-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(61875024), 重庆市自然科学基金重点项目(cstc2015 jcyjBX 0034)资助

作者简介: 尹增鹤, 1993 年生, 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硕士研究生 e-mail: 342738740@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: yongzhu@cqu.edu.cn

的石墨烯因其优良的光学性能、化学惰性、荧光猝灭效果以及其本身具有的 SERS 效应<sup>[6-7]</sup>, 使其成为壳核结构的最佳选材。Huh 等<sup>[8]</sup>发现石墨烯本身具有拉曼增强效应(graphene-enhanced Raman scattering, GERS), 在 SiO<sub>2</sub>/Si 上的石墨烯对探针分子(R6G)的化学增强因子达到 10<sup>4</sup>。此外, 石墨烯的荧光猝灭和分子富集作用在 SERS 增强中也起到了重要作用<sup>[6]</sup>。Yonhua Tzeng 课题组<sup>[7]</sup>报道了石墨烯与银纳米颗粒间的强电磁场耦合, 并保护纳米颗粒免受分析物的影响, 为 SERS 基底提供化学惰性和生物相容性的碳表面。同时, Zhang 课题<sup>[9]</sup>组报道了石墨烯与金属纳米粒子结合能够获得稳定的高重现性的 SERS 基底。

基于此, 我们课题组开展了石墨烯与金属纳米颗粒复合基底的制备与研究<sup>[10-12]</sup>, 但在 Ag 溶胶的沉积过程中, 存在

部分团聚和分布不均匀等问题。因此, 在前期工作的基础上, 采用热蒸镀和退火的方法来获得均匀分布的 Ag 纳米颗粒, 并通过复合石墨烯来缓解 Ag 纳米颗粒的氧化速率, 得到稳定均匀 SERS 基底。

## 1 结构和制备方法

基于石墨烯的化学惰性和银纳米颗粒的高电磁增强特性, 设计了三种不同的实验步骤制备的石墨烯-银纳米颗粒复合结构(GE/AgNPs)。采用真空热蒸镀和高温退火的方法制备 GE/AgNPs 复合结构 SERS 基底, 其制备流程如图 1 所示(先退火再转移石墨烯(样品 1)、先转移石墨烯再退火(样品 2)、先退火再转移石墨烯再进行二次退火(样品 3))。

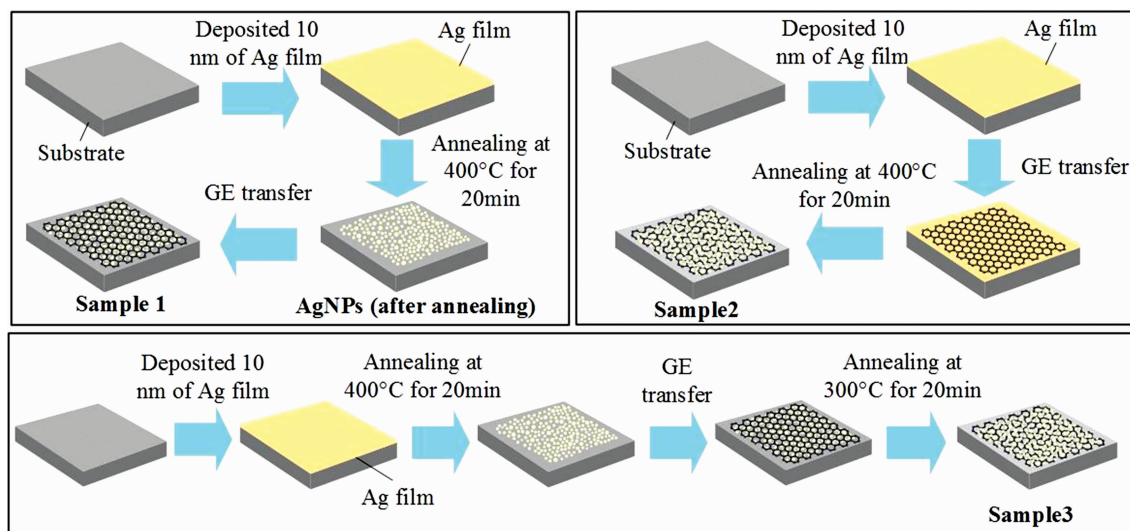


图 1 复合结构 SERS 基底制备流程示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesis of hybrid structures SERS substrates

采用化学气相沉积法制备少层石墨烯, 以 CH<sub>4</sub>(纯度 ≥ 99.99%)作为碳源, 以 Cu 作为催化剂, 采用贝意克 BTF-1200 C 开启式真空管式炉生长石墨烯, 其具体制备流程是: (1)将干净平整的 Cu 箔放置在石英管加热区, 抽真空至 0.5 Pa, 分别通入 200 sccm H<sub>2</sub> 和 500 sccm Ar; (2)待恢复常压后, 以 20 °C · min<sup>-1</sup> 的速度升至 1 000 °C, 并保持 30 min; (3)保持其他参数不变, 通入 1~5 sccm(可变化的)CH<sub>4</sub>, 生长 5 min; (4)关闭 CH<sub>4</sub>, 继续通入 H<sub>2</sub> 和 Ar, 待管式炉冷却至室温后关闭气体; (5)缓慢打开排气阀, 将石墨烯取出, 以备后续转移。

Ag 纳米颗粒的制备<sup>[13]</sup>: 采用热蒸镀和高温退火的方法制备粒径可控的 Ag 纳米颗粒, 其具体制备流程是: (1)将清洗干净的 SiO<sub>2</sub>/Si 片放入 QX-300 超高真空有机/无机热蒸发镀膜系统中, 并抽至真空状态, 使整个系统处于低于 1.5 × 10<sup>-5</sup> Pa 的低压状态; (2)在真空条件下以 0.1 Å · s<sup>-1</sup> 的速率蒸镀 15 nm 厚的 Ag 膜在 SiO<sub>2</sub>/Si 片上; (3)将镀膜后的基片取出并切成 5 mm × 5 mm 大小, 然后放入管式炉中, 抽至 ~0.5 Pa 的真空状态; (4)然后持续通入 20 sccm 的 H<sub>2</sub> 和 40 sccm 的 Ar, 待管内恢复常压后, 以 20 °C · min<sup>-1</sup> 的速度升

至 400 °C, 并保持 20 min; (5)程序结束后, 待整个系统冷却至室温, 关闭气体, 将样品取出, 用作石墨烯转移的目标基底。(石墨烯转移后的 2 次退火, 重复步骤(3), (4)和(5)即可)

石墨烯的转移: 采用常用的湿法转移石墨烯, 具体流程如下: (1)配制 4% 的 PMMA 的有机溶液; (2)将生长在 Cu 箔上的石墨烯放置在匀胶机的转台上, 并设定好转速(第一阶段 30 s, 1 000 r · min<sup>-1</sup>; 第二阶段 60 s, 4 000 r · min<sup>-1</sup>), 滴加配制好的 PMMA 溶液, 使其均匀成膜, 在 80 °C 的真空箱里固化 5 min; (3)将没有旋涂 PMMA 的一面朝下放置于 FeCl<sub>3</sub> 溶液中, 待 Cu 箔完全腐蚀后, 将其捞起并放入去离子水中清洗 2~3 次; (4)用目标基底将其捞起, 使其平整的铺在目标基底表面, 在真空干燥箱中 100 °C 条件下烘烤 30 min; (5)将上述基底放入丙酮中浸泡 2 h 后取出并放入去离子水中清洗, 最后用氮气枪吹干后待用。

## 2 性能表征和分析

### 2.1 仪器设备

光学显微镜: 日本 Olympus 公司的 BAXFM 型开放式光

学显微镜。扫描电子显微镜(SEM):日本电子株式会社(JEOL)的JSM-7800F型场发射扫描电子显微镜。拉曼光谱仪:日本 Horiba 公司的 JobinYvon LabRAM HR Evolution 型激光共聚焦拉曼光谱仪。拉曼光谱仪激发光波长为  $\lambda=532\text{ nm}$ , 激光功率为  $50\text{ mW}$ , 功率衰减片为  $10\%$ , 积分时间为  $2\text{ s}$ , 显微物镜倍数为  $100\times$ , 显微物镜数值孔径  $\text{NA}=0.9$ , 工作距离  $\text{WD}=0.21\text{ mm}$ 。

## 2.2 性能表征

### 2.2.1 石墨烯样品表征

分别采用光学显微镜、扫描电子显微镜和拉曼光谱对制备的纯石墨烯进行表征,结果如图 2 所示。图 2(a)和(b)分别是转移到硅片上的石墨烯样品的光学显微图和 SEM 图,

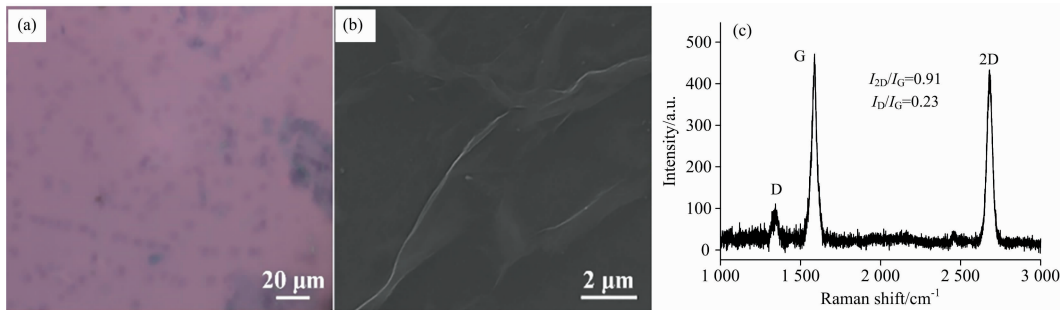


图 2 石墨烯(a)光学显微图, (b) SEM 图, (c)拉曼光谱图

Fig. 2 (a) Optical microscope image, (b) SEM image, (c) Raman spectra of graphene

### 2.2.2 石墨烯-银纳米粒子复合结构表征

分别采用光学显微镜和扫描电子显微镜对 GE/AgNPs 复合结构进行表征,其结果如图 3 所示。对于不同制备流程的 GE/AgNPs 复合结构上的 Ag 纳米颗粒基本呈球形。Ostwald 熟化理论表明,在不同退火温度下基底表面自由能或扩散系数不同,这就决定了 Ag 纳米颗粒的形状大小和分布密度<sup>[13]</sup>。为了更进一步分析不同制备流程对复合结构基底上 Ag 纳米颗粒的粒径分布影响,采用 Nano Measurer 1.2 软件

统计并计算了 Ag 纳米颗粒的粒径分布情况,具体数据如表 1 所示。样品 1、样品 2 和样品 3 的平均粒径大约分别为  $44.11$ 、 $43.26$  和  $61.15\text{ nm}$ 。数据表明,样品 2 中出现了更多不规则的,粒径较大纳米颗粒,样品 1 较为均匀。这是因为在退火过程中,石墨烯的扩散势垒会阻碍银纳米颗粒的成型<sup>[15]</sup>,从而出现较大的不规则银纳米颗粒,且周围留下较小的颗粒。但两者平均粒径相差不大,这是由退火温度和时间控制的。同理,样品 3 通过再次退火,会出现更大粒径和间

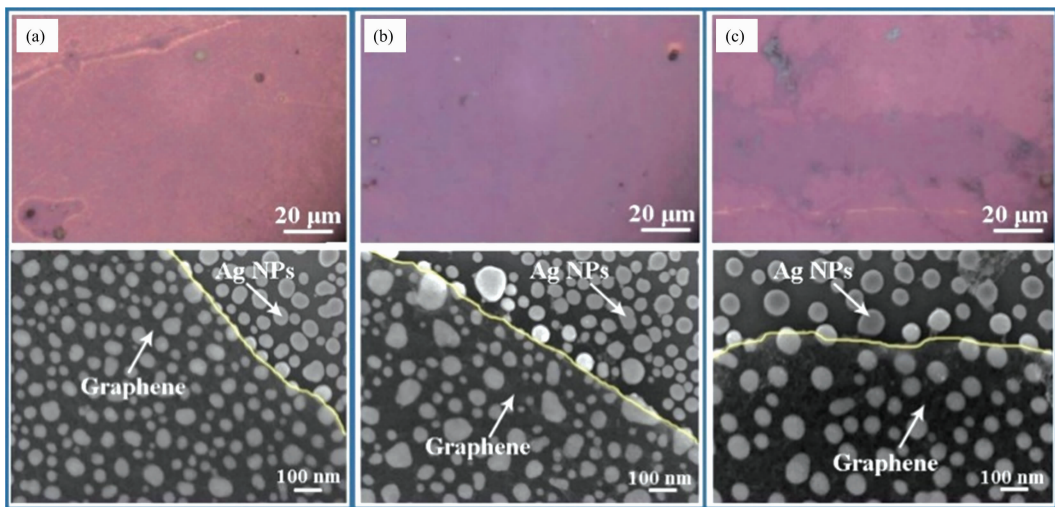


图 3 光学显微图和 SEM 图

(a): 样品 1; (b): 样品 2; (c): 样品 3

Fig. 3 Optical microscope images and SEM images

(a): Sample 1; (b): Sample 2; (c): Sample 3

距的银纳米颗粒。

表 1 三个样品的 Ag 纳米颗粒粒径平均值、最大值以及最小值统计

Table 1 The average/maximum/minimum diameters of AgNPs in each sample

Samples	Quantity	Diameter/nm		
		Average	Maximum	Minimum
1	214	44.11	75.32	23.72
2	184	43.26	101.76	18.57
3	91	61.15	93.13	24.11

### 3 Raman 测试实验

#### 3.1 复合结构本身拉曼实验

为了降低测试的随机性，我们采用 Raman mapping 方法对样品的拉曼光谱进行测试，扫描步长设置为  $1\ \mu\text{m}$ ，扫描面积设置为  $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ，因此每个样品的拉曼 mapping 数据共包含 64 个数据点。通过计算每个样品的 64 个测试点的拉曼平均值来研究复合结构自身的拉曼增强特性。三个复合结构基底以及转移后的纯石墨烯样品各自的拉曼 mapping 如图 4(a), (b) 和 (c) 所示，相应的平均拉曼光谱如图 4(d) 所示。对平均拉曼光谱图的拉曼特征峰 (D 峰、G 峰和 2D 峰) 的频移位置、强度和半高宽 (FWHM) 进行了进一步的计算，结果如表 2 所示。

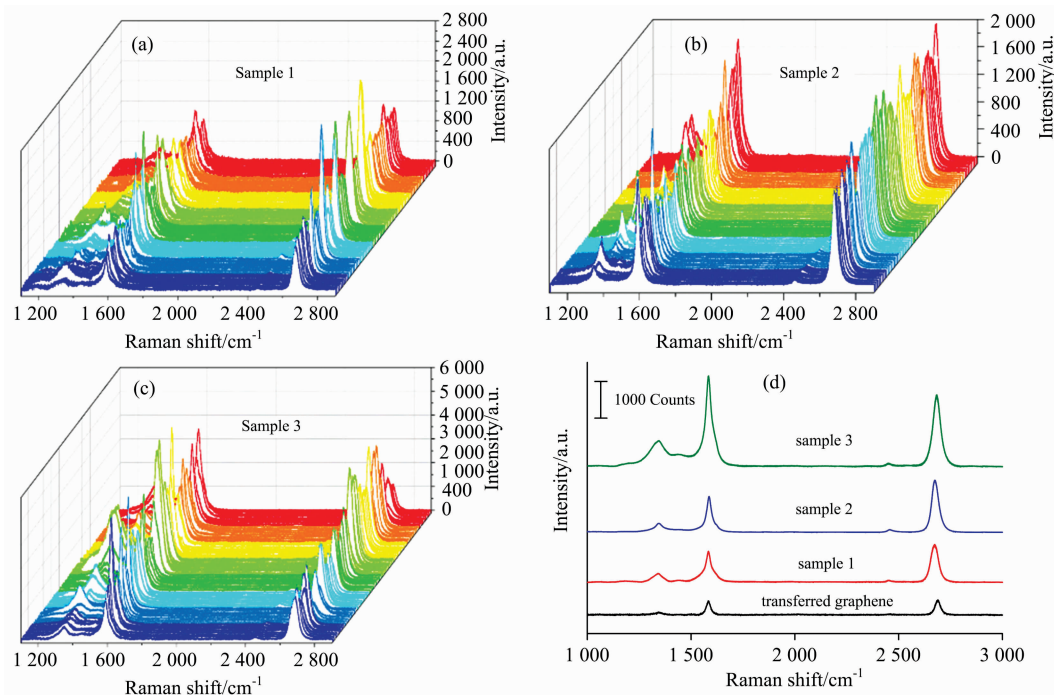


图 4 石墨烯-Ag 纳米颗粒复合结构 SERS 基底 mapping 拉曼光谱测试结果

(a): Sample 1; (b): Sample 2; (c) Sample 3; (d): 转移后的纯石墨烯及在 3 种复合结构上的平均拉曼光谱

Fig. 4 Raman mapping spectra of each GE/AgNPs SERS substrate

(a): Sample 1; (b): Sample 2; (c): Sample 3; (d): Average Raman spectrum of transferred graphene and three GE/AgNPs substrates

表 2 三个样品上 D, G 和 2D 峰平均后以及转移后的纯石墨烯的位置、强度和 FWHM

Table 2 Averaged results of the position, intensity and FWHM of D, G and 2D peak of each sample and transferred graphene

SERS substrate	D peak			G peak			2D peak		
	Position / $\text{cm}^{-1}$	Intensity / (a. u.)	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Position / $\text{cm}^{-1}$	Intensity / (a. u.)	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Position / $\text{cm}^{-1}$	Intensity / (a. u.)	FWHM / $\text{cm}^{-1}$
Sample 1	1 340.21	269.02	97.26	1 583.59	888.81	33.28	2 674.25	1 075.74	41.96
Sample 2	1 346.36	238.04	50.00	1 585.94	935.62	35.22	2 676.14	1 467.87	37.04
Sample 3	1 345.93	738.21	98.98	1 584.45	2 555.81	35.10	2 682.95	2 013.96	42.08
Graphene	1 349.72	95.75	50.00	1 586.74	400.00	42.83	2 695.89	430.15	36.29

可以看出，相较于  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基片上的石墨烯基底而言，样品 1 的 D 峰、G 峰和 2D 峰的拉曼相对强度分别增强了

2.81, 2.22, 2.50 倍，样品 2 分别增强了 2.49, 2.34, 3.41 倍，样品 3 分别增强了 7.71, 6.39, 4.68 倍。在化学增强和

电磁场增强共同作用的结果下,样品 3 比样品 1 和 2 增强效果明显,主要差异在于银纳米颗粒的大小。然而化学增强与粒径无关,所以电磁场增强是主要原因。D 峰的增强部分原因是由于转移后的石墨烯表面存在一定的破损或者褶皱等缺陷。G 峰和 2D 峰的增强主要是因为基底上 Ag 纳米颗粒间的电磁增强。当石墨烯转移到 Ag 纳米颗粒上面后,由于石墨烯的半导体性质,使得 Ag 纳米颗粒和石墨烯之间会存在一定的电场耦合。此外,Ag 纳米颗粒的等离子体共振以及电子掺杂会引起三种结构的 D 峰、G 峰和 2D 峰的一定程度的展宽。

### 3.2 探针分子拉曼实验

将转移了石墨烯的样品 1 和未转移石墨烯的 Ag 纳米颗粒 SERS 基底作为稳定性拉曼光谱测试的研究对象,采用浓度为  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的罗丹明 6G (R6G) 水溶液作为探针分

子,将其滴加到目标基底上,待溶液干燥后进行拉曼光谱测试。将基底放置在外界环境中,每隔一段时间对其进行探针分子拉曼测试,以测试基底的稳定性,其主要结果如图 5 和表 3 所示。

图 5 显示了在有/无石墨烯保护层的 SERS 基底在 33 天内测试结果的差异,图 5(a) 为石墨烯-Ag 纳米颗粒复合基底在 1(黑色)、9(红色)和 33(蓝色)天时 R6G 拉曼信号的变化情况。在 1~33 d 内衰减较缓慢,30 d 后仍能探测到明显的拉曼信号,约为原来信号的 35.1%~40.6%。图 5(b) 为纯 Ag 基底上在不同时间测得 R6G 的拉曼信号,在第 1 天测得很强的信号,但随着 Ag 纳米颗粒在空气中迅速氧化,基底的 SERS 性能显著下降,拉曼信号强度变化明显,在 30 d 后只有原来信号的 5.9%~11.3%。

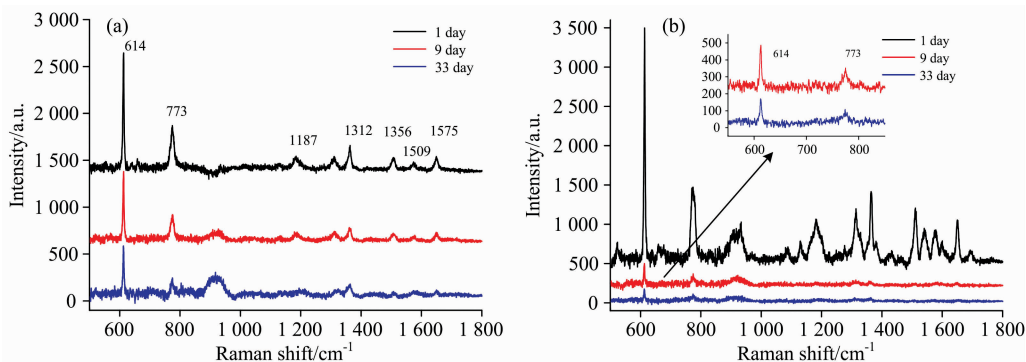


图 5 SERS 基底上 (a) GE/AgNPs 和 (b) AgNPs 在 1~33 d 内的 R6G 拉曼光谱

Fig. 5 The Raman spectra of R6G on SERS substrates (a) GE/AgNPs and (b) AgNPs exposed for 1~33 days

表 3 SERS 基底上的 R6G 在不同放置时间下的拉曼强度

Table 3 Raman intensities of R6G on SERS substrates at different time

Time/d	Intensities at $614 \text{ cm}^{-1}$				Intensities at $773 \text{ cm}^{-1}$			
	GE-AgNPs	Ratio/%	AgNPs	Ratio/%	GE-AgNPs	Ratio/%	AgNPs	Ratio/%
1	1 228	100	2 563	100	683	100	1 181	100
9	641	52.2	254	10	486	71.2	166	14.1
33	498	40.6	152	5.9	240	35.1	133	11.3

从以上结果中看出,未转移石墨烯的银基底在短时间内迅速被氧化,导致 SERS 性能的迅速降低;而覆盖有石墨烯的(GE/AgNPs)复合基底能保持长时间的 SERS 稳定性,氧化过程被减缓。这是由于石墨烯在银纳米颗粒和空气界面充当保护层之外,同样起到了辅助电子穿梭和催化氧化银还原的作用。Losurdo 等<sup>[6]</sup>结合电子转移,石墨烯缺陷以及石墨烯、银和氧电学点位建立了一种平衡机制。基于 AgO 的还原电位高于石墨烯的还原电位,催化氧化银还原过程如下:(其中石墨烯表示为  $C_{\infty}$  并充当电子交换和氧化银还原的催化剂,  $C_{\infty} \cdot O_2^-$  表示  $O_2^-$  阴离子化学吸附在石墨烯缺陷上)  $2AgO + e + C_{\infty} \rightarrow 2Ag + C_{\infty} \cdot O_2^-$ ;  $AgO + Ag \rightarrow Ag_2O$ ;  $C_{\infty} \cdot O_2^- \leftrightarrow C_{\infty} + O_2 + e$ 。

## 4 仿真分析

为了研究 GE/AgNPs 复合结构的电场分布,本文采用时域有限差分算法(finite difference time domain, FDTD)进行仿真分析。建立模型如图 6(a)所示,设置入射电场强度  $E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,激发波长为 532 nm,沿 X 方向偏振,沿 -Z 方向传播。由于 3 种结构的基本结构类似且银纳米颗粒平均粒径相差不大(约在 43~61 nm),因此我们将 4 个 Ag 纳米颗粒设置为理想球体,直径为 50 nm,颗粒间距为 2 nm,在水平面上呈周期性排列,Ag 的复折射率设置为  $0.13 + 3.19i$ 。石墨烯直接覆盖在纳米颗粒上,厚度为 1 nm(~3 层,单层约 0.34 nm),其复折射率为  $2.63 + 1.28i$ <sup>[17]</sup>,如图 6 所示。

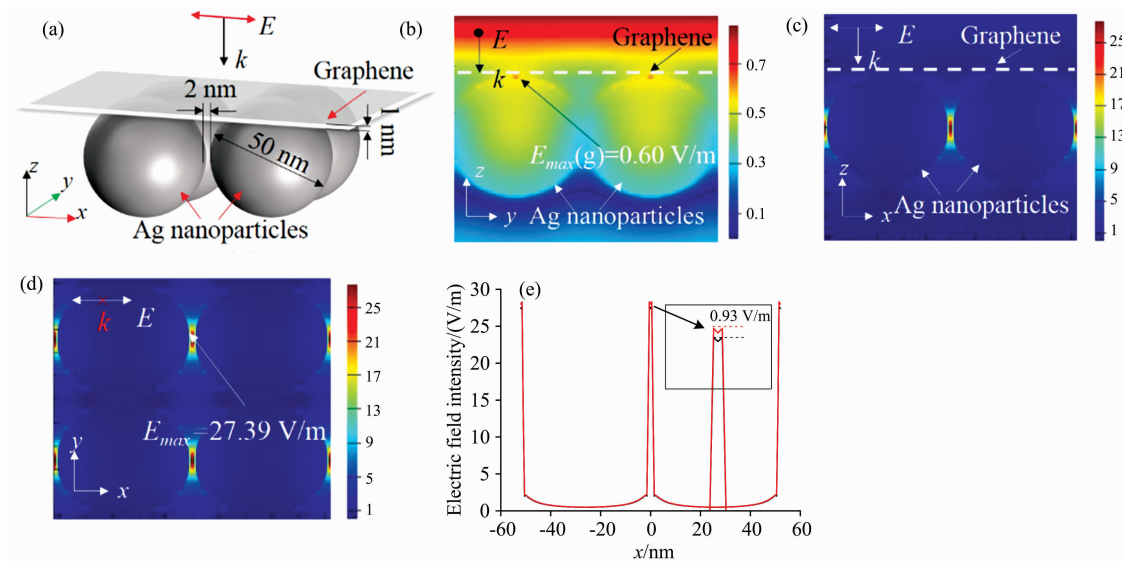


图 6 石墨烯与银纳米颗粒(直径 50 nm)仿真结果

(a) 仿真结构示意图; (b), (c), (d) 分别为 Ag 纳米球中心所在  $x-z$ 、 $y-z$  和  $x-y$  平面的电场强度分布情况, 图 b 中  $E_{\max}(g)$  表示在石墨烯(图中虚线)与银纳米颗粒间最大场强; (e) 覆盖了石墨烯(黑色)与没有石墨烯(红色)的银纳米颗粒间的电场分布比较

Fig. 6 The simulation results of graphene and AgNPs (diameter of 50 nm)

(a) simulation structure diagram; the electric field intensity distribution of the (b)  $x-z$ , (c)  $y-z$  and (d)  $x-y$  planes of the Ag nano-sphere center, respectively,  $E_{\max}(g)$  in Fig. (b) shows the maximum electric field intensity between graphene and AgNPs; (e) a comparison of the electric field distribution of GE/AgNPs (red line) and pure AgNPs (black line)

GE/AgNPs 复合结构的仿真结果如图 6(b), (c) 和(d) 所示, 分别为 Ag 纳米球中心所在  $x-z$ 、 $y-z$  和  $x-y$  平面的电场强度分布情况。在图 6(c) 和(d) 得到在相邻两个银纳米颗粒之间的局部电场最大强度为  $27.39 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  (即热点), 且只在沿入射光偏振方向( $X$  轴)上产生。图 6(b) 表示在  $y-z$  平面内石墨烯与银纳米颗粒间的电场耦合, 在石墨烯中电场最大强度为  $0.60 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , 远小于银纳米颗粒间的电场耦合。所以石墨烯对银纳米颗粒的电磁场增强效果影响很小, 但作为保护层, 能有效的保护银纳米颗粒不被迅速氧化。通过图 6(e) 中有石墨烯(红色曲线)与无石墨烯(黑色曲线)最大场强比较可知, GE/AgNPs 的电场强度小于 AgNPs 的电场强度, 主要是由于在石墨烯与银纳米颗粒发生耦合时要消耗一部分能量, 导致“热点”能量较低。

理论增强因子(Enhancement factor, EF): 结合上述仿真结果, 计算基底的电磁增强因子, 计算公式为<sup>[3]</sup>

$$EF_{EM} = \frac{|E_{\text{out}}(\omega_0)|^2 |E_{\text{out}}(\omega_s)|^2}{|E_0|^4} \approx \frac{|E_{\text{out}}|^4}{|E_0|^4} \quad (1)$$

其中:  $E_0$  表示入射电场强度, 即  $E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $E_{\text{out}}(\omega_0)$  和  $E_{\text{out}}(\omega_s)$  分别表示为入射光(频率为  $\omega_0$ ) 和斯托克斯拉曼散射光(频率为  $\omega_s$ ) 的局域电场强度, 即约等于热点处最大场强  $E_{\text{out}}$ 。通过仿真分析得到银纳米颗粒直径为 50 nm, 间距为 2 nm, 在三层石墨烯的覆盖下, 热点区域的最大电场强度为  $E_{\text{out}} = 27.39 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , 电磁增强因子最大可以达到  $5.7 \times 10^5$ , 而在没有石墨烯覆盖的情况下  $E_{\text{out}} = 28.32 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , 增强因子约为  $6.4 \times 10^5$ 。

实验增强因子: 结合上述实验结果, 还对滴有探针分子的 SERS 基底进行了实验增强因子的计算, 其计算公式如式

(2)

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}} c_0}{I_0 c_{\text{SERS}}} \quad (2)$$

其中:  $I_0$  为浓度为  $c_0$  的探针分子(R6G)在一般基底上的拉曼信号强度,  $I_{\text{SERS}}$  表示在浓度为  $c_{\text{SERS}}$  的探针分子(R6G)在 SERS 基底上所测得拉曼信号强度。通过实验获得  $c_0$  为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 R6G 在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的拉曼信号强度在  $614 \text{ cm}^{-1}$  处的强度为 203 a. u.。采用第一天在 SERS 基底上测量 R6G 浓度为  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的强度值计算得到银纳米颗粒的增强因子约为  $1.26 \times 10^6$ , 覆盖了石墨烯之后的增强因子约为  $6.05 \times 10^5$ 。实验和仿真结果的差异, 主要是石墨烯的化学增强作用。

## 5 结 论

采用热蒸镀和高温退火的方法制备了结构可控、分布均匀的银纳米颗粒 SERS 基底, 并以不同的实验步骤制备三种石墨烯-银纳米颗粒复合结构。实验结果表明, 二次退火同样满足 Ostwald 理论, 会使得银纳米颗粒粒径和间距都增大; 同时, 石墨烯扩散势垒的影响, 或导致退火过程中银纳米颗粒成型不规则和间距增大; 复合结构的增强因子在  $10^5 \sim 10^6$ ; 覆盖一层石墨烯可以起到电子穿梭和催化氧化银的还原, 增加 SERS 基底的稳定性。后续将通过优化实验参数, 进一步提高该基底的检测灵敏度; 进一步提高基底的均匀性和可重复利用性等特性。

致谢

感谢中国科学院重庆绿色智能技术研究院史浩飞和魏大

鹏研究员在石墨烯制备工艺上的支持; 重庆大学分析测试中心公祥南老师提供的拉曼和扫描电子显微镜测试的帮助, 感谢重庆大学光电工程学院唐孝生老师提供的热蒸镀膜技术的支持。

## References

- [ 1 ] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163.
- [ 2 ] Panneerselvam R, Liu G K, Wang Y H, Liu J Y, et al. *Chemical Communications*, 2018, 54: 10.
- [ 3 ] Li M, Cushing S K, Wu N. *Analyst*, 2015, 140(2): 386.
- [ 4 ] Alarcon E I, Griffith M, Udekwu K I. Springer International Publishing, 2015.
- [ 5 ] Lai X F, Zou Y X, Wang S S, et al. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(10): 5385.
- [ 6 ] Xu W, Mao N, Zhang J. *Small*, 2013, 9(8): 1206.
- [ 7 ] Tu C, Liu C Y, Liu C P, et al. *Optics Express*, 2011, 19(18): 17092.
- [ 8 ] Huh S, Park J, Kim Y S, et al. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9799.
- [ 9 ] Xu W, Xiao J, Chen Y, et al. *Advanced Materials*, 2013, 25(6): 928.
- [10] Gong T C, Zhang J, Zhu Y, et al. *Carbon*, 2016, 102: 245.
- [11] Gong T C, Zhu Y, Zhang J, et al. *Carbon*, 2015, 87: 385.
- [12] Zhang J, Zhang P Y, Ding Y M, et al. *Plasmonics*, 2016, 11(6): 1495.
- [13] Quan J M, Zhang J, Qi X Q, et al. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14771.
- [14] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, et al. *Nano Research*, 2008, 1(4): 273.
- [15] Huang C W, Lin H Y, Huang C H, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7: 618.
- [16] Losurdo M, Bergmaier I, Dastmalchi B, et al. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(13): 1864.
- [17] Cheon S, Kihm K D, Kim H G, et al. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6364.

## Enhanced Raman Experiments of Graphene-Ag Nanoparticles Prepared with Annealing Method

YIN Zeng-he, ZHU Yong\*, ZHANG Jing, ZHANG Xiao-lei, ZHANG Jie

The Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** Considering the defects of uneven distribution, easy oxidation and poor stability during the preparation of metal particles on SERS substrates, we have prepared graphene-silver nanoparticle (GE/AgNPs) composites with uniform distribution using thermal evaporation and high temperature annealing. At the same time, we have investigated their optical and Raman enhancement activities. The Raman spectrum stability test of GE/AgNPs composite structure proves that graphene plays a role in isolating oxygen and catalytic deoxygenation, which is beneficial to the time stability of SERS substrates. (1) The fabrication of graphene-Ag nanoparticles hybrid structure. Firstly, the Ag nanoparticles were uniformly deposited on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate by thermal evaporation and high temperature annealing. Then, the graphene was prepared on the Cu foil by chemical vapor deposition. Finally, the graphene was transferred to the target substrate by a wet transfer method. And the effects of annealing sequence on GE/AgNPs substrates were investigated experimentally. (2) Characterization of graphene, Ag nanoparticles and GE/AgNPs composite substrate. In this paper, optical microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy were used to characterize the properties of samples. The graphene after transfer was completely covered on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate, with a flat surface, but in a few places still with wrinkles and impurities. According to the Ostwald ripening theory, silver particles with an average particle size of 40~60 nm could be obtained by controlling the annealing temperature and time, and the distribution was uniform. In addition, in different annealing sequences, graphene provided a diffusion barrier to the diffusion of silver nanoparticles, resulting in larger irregular particles. (3) Substrate stability test and simulation analysis. Through the Raman mapping test of the substrate itself, the Raman enhancement effect of graphene was mainly due to the enhancement of the electromagnetic field between the silver nanoparticles, and the changes in the peak and FWHM of the graphene Raman characteristic peaks were analyzed. The SERS stability of GE/AgNPs composites and Ag nanoparticle substrate were investigated using rhodamine 6G (R6G) solution with a concentration of 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> as probe molecule. The results showed that the GE/AgNPs composite attenuated slowly from 1 to 33 days, and the Raman signal was still about 35.1%~40.6% of the original signal after

33 days. However, on the pure Ag substrate, nanoparticles oxidized in the air quickly, and the SERS performance decreased significantly, only 5.9%~11.3% after 33 days. In addition, the enhancement factor of the GE/AgNPs composite was about  $6.05 \times 10^5$ . And the finite difference time domain (FDTD) was used to calculate the electromagnetic field distribution and the theoretical enhancement factor of the composite structure was  $5.7 \times 10^5$ . The difference between experimental and simulation results was mainly due to the chemical enhancement of graphene.

**Keywords** Surface-enhanced Raman scattering (SERS); Graphene; Ag nanoparticles; High temperature annealing

(Received Jan. 17, 2018; accepted May 25, 2018)

\* Corresponding author

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。