

## Au/TiN 复合薄膜制备及其表面增强拉曼光谱研究

吴振刚<sup>1</sup>, 刘燕梅<sup>1</sup>, 吴明明<sup>2,4</sup>, 陈颖<sup>3</sup>, 魏颖娜<sup>2,4</sup>, 姜皓晗<sup>1</sup>, 王学沛<sup>2,4</sup>, 魏恒勇<sup>2,4\*</sup>

1. 华北理工大学药学院, 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
3. 华北理工大学分析测试中心, 河北 唐山 063210
4. 华北理工大学, 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063210

**摘要** 表面增强拉曼散射光谱(SERS)已用于环境监测、生物医药、食品卫生等领域, 而高活性 SERS 基底是表面增强拉曼散射光谱技术应用的关键。TiN 作为新型等离子材料具有较强的 SERS 性能, 同时化学稳定性及生物相容性较好, 但其 SERS 性能不如贵金属金强。该研究采用氨气还原氯化法和电化学沉积法, 在 TiN 薄膜表面沉积贵金属 Au 纳米颗粒制备出 Au/TiN 复合薄膜。在 Au/TiN 复合薄膜中单质 Au 和 TiN 两种物相共存; 随着电化学沉积时间延长, TiN 薄膜表面单质金纳米颗粒数量逐渐增多, 金纳米颗粒尺寸增大, 颗粒间距减小。由于金与 TiN 两者的本征表面等离子共振耦合作用, Au/TiN 复合薄膜的共振吸收峰发生了偏移。利用罗丹明 6G 为拉曼探针分子, 对 Au/TiN 复合薄膜进行 SERS 性能分析, 发现 Au/TiN 复合薄膜上的 R6G 探针分子的拉曼峰信号强度随沉积时间延长呈现先增大后减小的规律; 当电化学沉积时间为 5 min 时, R6G 拉曼信号峰较高, 复合薄膜样品的 SERS 活性最大。将 Au/TiN 复合薄膜和 Au 薄膜分别浸泡在  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  及  $10^{-9}$  mol · L<sup>-1</sup> R6G 溶液 5 min, 进行检测限分析, 发现 Au/TiN 复合薄膜检测极限达  $10^{-8}$  mol · L<sup>-1</sup>, 增强因子达到  $8.82 \times 10^5$ , 与 Au 薄膜和 TiN 薄膜相比, Au/TiN 复合薄膜上对 R6G 探针分子 SERS 活性最高。这得益于 Au/TiN 复合膜中表面等离子体产生的耦合效应, 使得局域电磁场强度增强, 从而引起 R6G 探针分子拉曼信号增强。通过 2D-FDTD 模拟电场分布发现 Au/TiN, Au 及 TiN 薄膜具有电场增强作用, 其中 Au/TiN 复合薄膜的增强作用尤为显著, 这也证实了氯化钛与金纳米颗粒之间存在耦合效应。另外发现 TiN 与 Au 之间可能存在电荷转移, 促进了 4-氨基苯酚氧化反应, 进而证实了 TiN 与 Au 薄膜的协同作用。此外, Au/TiN 复合薄膜均匀性较好, 相对平均偏差仅为 7.58%。由此可见, 采用电化学沉积制备的 Au/TiN 复合薄膜具有作为 SERS 基底材料的应用潜力。

**关键词** Au/TiN 复合薄膜; 罗丹明 6G; 表面增强拉曼光谱; 电化学沉积

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0420-07

## 引言

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)由于检测灵敏度高、分析速度快、无水性干扰, 可实现对样品的无损检测等优点已被用于生物医药, 环境监测, 食品安全等领域。制备高活性 SERS 基底是制约表面增强拉曼散射技术应用的关键问题。传统的 SERS 基底一般都采用贵金属如金、银、铜等, 但这些基底材料具有成本高, 稳定性较差等缺点<sup>[1]</sup>。

近几年, 研究发现氯化钛晶体结构中 N 原子 *p* 轨道和 Ti 原子 *d* 轨道杂化, 使得 Ti—N 键既类似于金属键, 又类似于共价键和离子键, 使氯化钛具有与贵金属类似的光学特性, 具有表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)效应, 同时 TiN 熔点高、耐磨性和化学稳定性及生物相容性较好。因此, TiN 材料可作为 SERS 基底备选材料<sup>[2]</sup>。例如, Lorite 等<sup>[3]</sup>报道了 TiN 薄膜对金属硅的拉曼信号有约 40% 的增强作用。Zhao 等<sup>[4]</sup>报道了采用水热法制备纳米 TiN 纳米棒, 发现 TiN 纳米棒具有较强的拉曼增强性能, 增强因子为  $(8.9 \pm 0.2) \times 10^3$ 。陈颖等<sup>[5]</sup>采用氨气还原氯化法制备

收稿日期: 2019-03-19, 修订日期: 2019-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51272066), 河北省自然科学基金项目(E2019209474)资助

作者简介: 吴振刚, 1974 年生, 华北理工大学药学院副教授 e-mail: 327775309@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: why\_why2000@163.com

了 TiN 薄膜, 发现其在 500 nm 附近出现表面等离子体共振吸收峰, TiN 薄膜对罗丹明 6G 的增强因子为  $6.08 \times 10^3$ , 检出限达  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Wei 等<sup>[6]</sup>较为系统研究了氨气还原氮化温度对制备 TiN 薄膜物相、微观结构的影响及其 SERS 性能, 发现经 1 000 °C 还原氮化制备的 TiN 薄膜具有最大的 SERS 活性, 增强因子为  $1.06 \times 10^4$ 。

TiN 与贵金属金相比, 拉曼增强效应较弱。Ban 等<sup>[7]</sup>报道了利用 TiN 颗粒与 Ag 纳米复合材料作为表面增强拉曼散射基底, 由于在复合纳米球周围产生表面等离子体共振效应及在纳米晶产生“间隙效应”, 从而诱导了一个增强的局域场, 并结合 Ag 与 TiN 间独特的电荷转移机制, 实现了一种包含物理和化学机制的协同增强的 SERS 效应。Guler 等<sup>[8]</sup>研究了纳米针尖 TiN 薄膜和 Au 薄膜复合后具有较强的电磁场增强效果, 将其用于针尖拉曼领域。但未见 TiN 薄膜与 Au 薄膜复合材料作为 SERS 玻璃基底的研究。

本研究将氮化钛材料与贵金属金相结合, 采用氨气还原氮化法在石英基片表面制备 TiN 薄膜, 再以氯金酸为主要原料, 通过电化学沉积法在 TiN 薄膜表面沉积金纳米颗粒, 得到 Au/TiN 复合薄膜, 同时利用罗丹明 6G 染料为拉曼探针分子, 研究 Au/TiN 复合薄膜作为 SERS 基底的活性性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

X 射线衍射仪(D/MAx2500PC, 日本理学株式会社); X 射线光电子能谱(5000CESCA, 美国 PHI 公司); 紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda750S, 美国 Perkin Elmer 公司); 场发射扫描电子显微镜(S-4800, 日本日立公司); 激光拉曼光谱仪(DXR, 美国热电公司), 激发波长 532 nm, 功率 3 mW, 扫描时间 10 s, 物镜 10×。

四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ ), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量为 130

万)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯, 购自上海阿拉丁试剂网; 无水乙醇, 分析纯, 购自天津市兴复精细化工研究所; 氯金酸四水合物( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 购自国药集团化学试剂有限公司; 氨气(99.99%), 氮气(99.99%)购自唐山市路北区万嘉气体经销处; 罗丹明 6G(R6G)购自上海阿拉丁试剂网。

### 1.2 样品

#### 1.2.1 TiN 薄膜的制备

取四氯化钛乙醇溶液 6 mL, 加入 10 mL 无水乙醇, 1 g PVP, 2.5 mL DMF, 搅拌溶解。采用匀胶仪在石英基片上镀膜, 转速为  $3\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 时间为 20 s。在 600 °C 预烧, 保温 30 min, 得到  $\text{TiO}_2$  膜。再将  $\text{TiO}_2$  膜放入管式炉中, 升温速率为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 目标温度为 1 000 °C, 通入  $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的  $\text{NH}_3$ , 保温 2 h, 得到 TiN 薄膜<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.2 Au/TiN 复合薄膜和 Au 薄膜的制备

在 20 mL 蒸馏水中加入 0.007 4 g 氯金酸, 0.204 1 g 磷酸氢二钾, 搅拌溶解。利用直流稳压电源提供电流, 在电压为 5 V, 沉积时间为 0 s, 30 s, 1 min, 5 min 和 10 min 的条件下, 将该氯金酸溶液分别沉积在 TiN 薄膜和 ITO 玻璃基片上, 得到 Au/TiN 复合薄膜和 Au 薄膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au/TiN 复合薄膜表征

Au/TiN 薄膜的 XRD 图谱中可以看到面心立方 TiN (111)和(200)晶面的衍射峰以及金属 Au 单质(111), (200), (220)和(311)晶面的衍射峰, 表明单质 Au 和 TiN 两种物相共存。当沉积 Au 时间为 30 s 时, 通过扫描电子显微镜可以看到在 TiN 膜表面覆盖了较亮的近似球形的颗粒, 随着沉积时间延长, TiN 膜表面的金纳米颗粒数量逐渐增多, 尺寸增大, 间距变小。当沉积时间为 5 和 10 min 时, 金纳米颗粒尺寸为 80 nm(见图 1)。

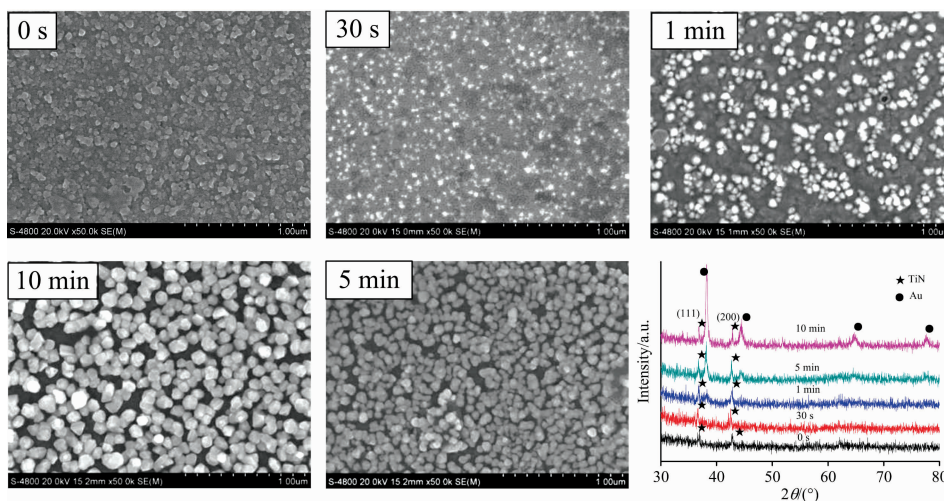


图 1 Au/TiN 复合薄膜的 XRD 及 SEM 图

Fig. 1 XRD and SEM of Au/TiN composite films

为验证薄膜成分和元素结合状态,对沉积 5 min 样品进行 XPS 测试,从图 2(a, b) 可以看到 Au/TiN 薄膜中含有 Ti 和 Au 元素,对 Au 元素分峰拟合后得到两种分峰,对应单质 Au 的  $4f_{7/2}$  和  $4f_{5/2}$  的结合能见图 2(b),说明  $\text{HAuCl}_4$  在电化学沉积过程中被还原成 Au 单质<sup>[9]</sup>。由样品的 XPS 全谱元素含量数据可知, Au/TiN 复合薄膜表面覆盖了大量单质 Au,其相对含量为 4.32 mol%,而 Ti 与 N 元素相对含量较纯 TiN 薄膜中的含量大幅减少,这表明氮化钛表面沉积形成较

多单质金,见表 1。紫外-可见-近红外光谱表明,如图 2(c),纯 TiN 膜在 500 nm 附近有一个对应氮化钛等离子共振效应的特征吸收峰<sup>[2-3]</sup>,在 ITO 玻璃上沉积的纯 Au 膜于 520 nm 处有对应单质金的共振吸收峰。随着沉积时间的延长,共振吸收峰由 500 nm 附近移动至 490 nm 附近,这是由于氯金酸在电化学沉积过程中被还原为金属单质金,随着金纳米颗粒尺寸增大,金纳米颗粒与 TiN 薄膜中纳米颗粒两者的本征表面等离子共振耦合作用引起的。

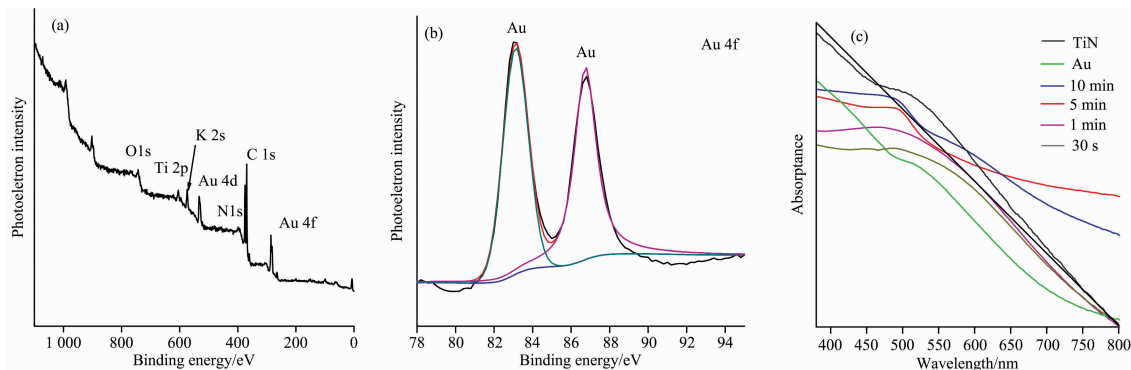


图 2 Au/TiN 复合薄膜的 XPS 及紫外-可见-近红外光谱图

(a): Au/TiN 的 XPS; (b): Au 元素分峰拟合; (c): Au/TiN 复合薄膜紫外-可见-近红外光谱

Fig. 2 XPS and UV-Vis-NIR spectra of Au/TiN composite film

(a): XPS spectrum of Au/TiN composite film; (b): Au elemental peak fitting chart; (c): UV-Vis-NIR spectral of Au/TiN composite film

表 1 Au/TiN 复合薄膜及 TiN 中元素的含量

Table 1 The element content of Au/TiN composite film and TiN film

	Ti/mol%	N/mol%	Au/mol%
TiN	5.44	10.45	0
Au/TiN	0.15	1.47	4.32

## 2.2 Au/TiN 复合薄膜表面增强拉曼性能

图 3 为不同沉积时间下, Au/TiN 薄膜在浓度为  $10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup> 的罗丹明 6G 探针溶液下的拉曼光谱图。可以看到,随着沉积时间的延长,吸附在 Au/TiN 复合薄膜上的 R6G 探针分子的拉曼峰信号强度呈现先增大后降低的趋势,说明沉积 Au 提高了 TiN 薄膜的 SERS 性能。当沉积时间为 5 min 时,样品的拉曼信号峰较高,复合薄膜样品的 SERS 活性最大。这可能是由于 Au 纳米颗粒沉积在 TiN 薄膜表面上时会形成一些 SERS“热点”或者会在聚集的 Au 纳米颗粒之间形成纳米带隙,导致颗粒之间的耦合作用增强,提供的热点增多,从而电磁场增强<sup>[10]</sup>。还因为 Au/TiN 复合薄膜的等离子共振吸收峰与拉曼光谱仪的激发波长 532 nm 接近,使得 Au 纳米粒子周围激发光产生的电磁场得到较大增强,进而使吸附的 R6G 分子拉曼信号得到增强。此外, TiN 薄膜也存在表面等离子体共振以及电荷转移效应,使得 TiN 与 Au 可能产生耦合作用,从而增强拉曼信号<sup>[7]</sup>。

为证明 Au 颗粒与 TiN 薄膜之间的有相互耦合协同作用,在 ITO 玻璃上沉积了 Au 薄膜,沉积 5 min,并测试了 Au 薄膜的 SERS 图谱,如图 4(a, b) 所示。结果表明,3 种基底膜对罗丹明 6G 探针分子的拉曼信号强度均有所增加,但

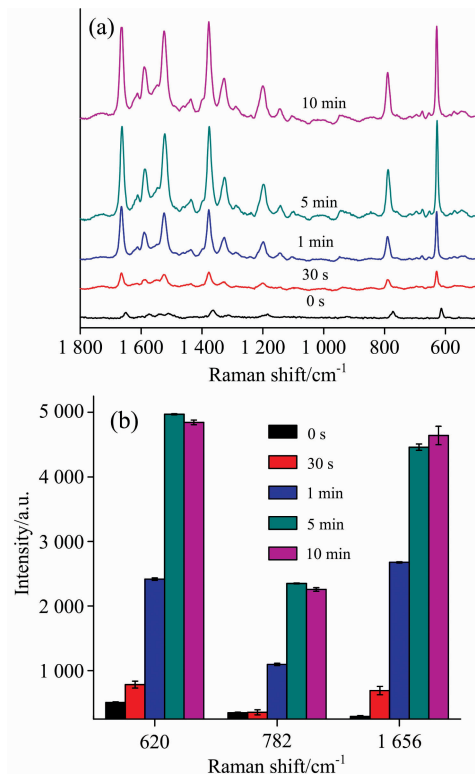


图 3 不同沉积时间 Au/TiN 复合薄膜的 SERS 图谱 (a) 及 Au/TiN 复合薄膜柱状图 (b)

Fig. 3 (a) SERS spectra of Au/TiN composite thin film deposited at different time; (b) Histogram of Au/TiN composite film

吸附在 Au/TiN 复合薄膜上的 R6G 探针分子的拉曼信号强度比 Au 薄膜的提高了近 2 倍, 比 TiN 薄膜提高了近 8 倍, 其 Au/TiN 复合薄膜的增强效果远大于二者在增强强度上相加之和。因此, 在 TiN 薄膜与 Au 颗粒结合处, 两者的表面等离子体产生了强烈的耦合效应, 极大的增强周围的电磁场以及电荷转移协同效应, 使 R6G 分子的拉曼信号极大增强。

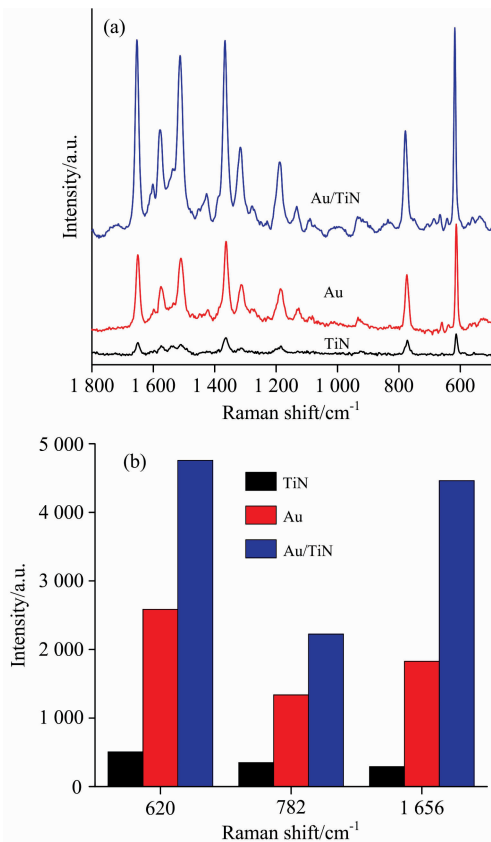


图 4 (a) TiN 薄膜、Au 薄膜和 Au/TiN 复合薄膜的 SERS 图谱; (b) TiN 薄膜、Au 薄膜和 Au/TiN 复合薄膜柱状图  
Fig. 4 (a) SERS spectra of TiN thin film, Au thin film and Au/TiN composite thin film; (b) Histogram of TiN thin film, Au thin film and Au/TiN composite thin film

为了分析所制备的 TiN 薄膜、Au 薄膜和 Au/TiN 复合薄膜的电场分布情况, 利用时域有限差分法分别对 TiN 薄膜、Au 薄膜和 Au/TiN 复合薄膜进行模拟, 结果如图 5(a, b, c)所示。可以看到, Au/TiN 复合薄膜(c)和 Au 薄膜(b)及 TiN 薄膜(a)均具有电场增强作用, 其中, (c) Au/TiN 复合薄膜的增强作用最强。这是由于在两个相邻氮化钛薄膜与金纳米颗粒的结合处, 该区域属于电磁场强度得到极大增强的“热点”部分, 表面等离子体产生了强烈的耦合效应, 使拉曼信号极大增强。当 TiN 薄膜与具有较强等离子体效应的 Au 颗粒复合时, 两者产生协同作用, 使得 Au/TiN 复合薄膜的 SERS 效应极大增强。

通过检测 4-氨基苯硫酚(PATP)在 TiN, Au 及 Au/TiN 基底的拉曼信号峰, 对 Au/TiN 复合薄膜的电荷转移进行了

探讨, 结果如图 6(a, b, c)所示。在 Au/TiN 和 Au 基底上可以观察到 PATP 拉曼峰, 除此之外, 还出现位于 1 142, 1 388 和 1 433  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰, 这些拉曼峰被认为是 4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB)<sup>[11-12]</sup>, 这表明 4-氨基苯硫酚通过氧化反应生成了 4,4'-二巯基偶氮苯。其中, 在 Au/TiN 基底上 1 081 与 1 142  $\text{cm}^{-1}$  处的两个拉曼峰信号强度比值明显较 Au 基底的比值小, 而在纯 TiN 基底没有出现 DMAB 的特征峰, 这可能是 TiN 与 Au 之间存在电荷转移, 促进了 DMAB 这一氧化产物的生成, 如图 6(b)及(c)所示。

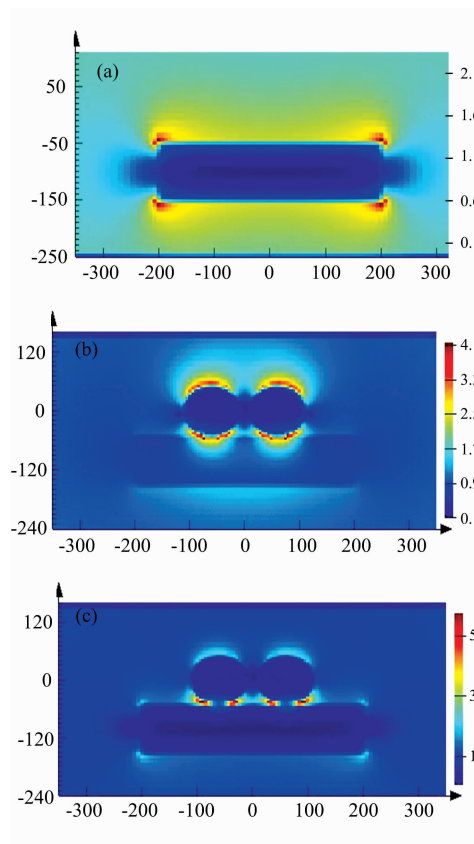


图 5 2D-FDTD 模拟电场分布

(a): TiN 薄膜模拟结果; (b): Au 薄膜模拟结果;  
(c): Au/TiN 复合薄膜模拟结果

Fig. 5 2D-FDTD simulated electric field distribution

(a): TiN film simulation results; (b): Au film simulation results;  
(c): Au/TiN composite film simulation results

当金纳米颗粒沉积在 TiN 表面上, 改变 TiN 体系的电子分布, 影响表面性质, 使光生电子和空穴有效分离, 从而使得迁移到 Au 表面的电子发生氧化反应<sup>[13]</sup>。另外电子从费米能级较低的半导体 TiN 转移至费米能级较高的 Au, 直至达到两者的费米能级相同, 如图 6(a)所示。这些电荷可以顺利地由 TiN 转移到 Au 上, 产生协同效应, 然后参与 PATP 的氧化生成 DMAB, 且使得 1 081 与 1 142  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼信号强度比值明显减小。

为测试 Au/TiN 复合薄膜和 Au 薄膜的 SERS 检测限, 将 Au/TiN 复合薄膜和 Au 薄膜浸泡在  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  及  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 R6G 溶液中, 浸泡 5 min, 进行拉曼

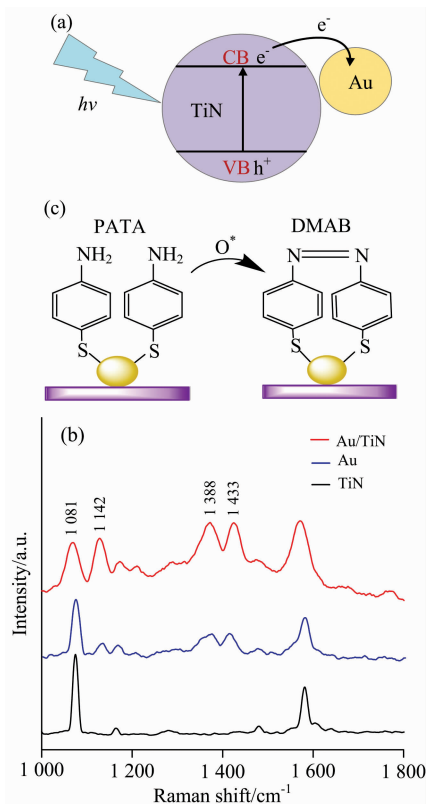


图 6 (a)TiN 与 Au 电荷转移; (b)  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PATP 在 Au/TiN, Au 及 TiN 的 SERS 图谱; (c) PATP 的电荷转移氧化激活模型

Fig. 6 (a) Charge transfer of TiN and Au; (b) SERS of PATP in Au/TiN, Au and TiN; (c) Oxidation activation model of PATP by charge transfer

光谱测试, 如图 7(a,b)所示。结果表明, 随着 R6G 探针分子溶液浓度的降低, Au/TiN 复合薄膜上 R6G 的 SERS 信号强度逐渐降低, 当 R6G 水溶液浓度为  $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Au/TiN 复合薄膜上的 R6G 的特征拉曼信号基本检测不到[图 7(a)], 而当 R6G 水溶液浓度为  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Au 薄膜上已检测不出 R6G 的拉曼信号[图 7(b)]。说明沉积 Au/TiN 复合薄膜作为 SERS 基底材料的检测极限比纯 Au 薄膜高, 可达到  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 对薄膜的增强因子 (enhancement factor, EF) 进行计算, 公式如下<sup>[14]</sup>

$$EF = (I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}})/(I_{\text{ref}}/c_{\text{ref}})$$

其中,  $I_{\text{SERS}}$  和  $c_{\text{SERS}}$  分别表示吸附在薄膜基底上的 R6G 分子的 SERS 光谱强度和浓度。  $I_{\text{ref}}$  和  $c_{\text{ref}}$  分别表示吸附在石英玻璃基片上的 R6G 的非 SERS 的散射强度和浓度。以  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  作为  $c_{\text{SERS}}$ , 以  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  作为  $c_{\text{ref}}$ 。选用  $612 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰来计算 EF。经计算 Au/TiN 复合薄膜的拉曼增强因子为  $8.82 \times 10^5$ , 而纯 Au 薄膜的增强因子为  $1.32 \times 10^5$ , Au/TiN 复合薄膜增强因子约为纯 Au 薄膜的 6 倍。

SERS 基底的均匀性对 SERS 技术的实际应用有重要意义。为了检测所制备的 Au/TiN 复合薄膜的均匀性, 将 Au/

TiN 复合薄膜浸泡在  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 R6G 溶液中, 浸泡 5 min, 在功率为 1 mW, 区域面积为  $6 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$  条件下随机

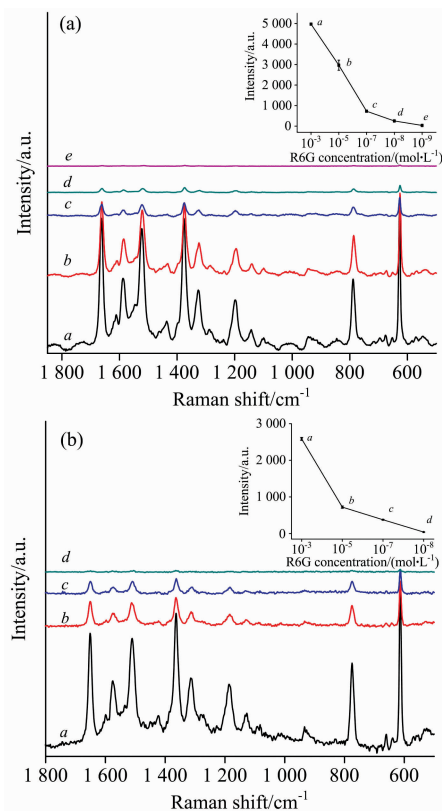


图 7 (a) Au/TiN 复合薄膜的 SERS 检测极限图谱; (b) Au 薄膜的 SERS 检测极限图谱

Fig. 7 (a) SERS detection limit spectra of Au/TiN composite thin film; (b) SERS detection limit spectra of Au thin film

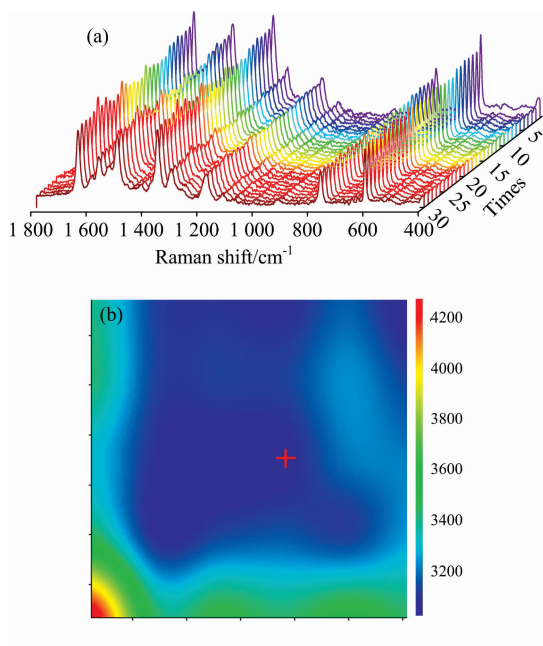


图 8 (a) Au/TiN 复合薄膜上 R6G 的 SERS 信号随时间变化的图谱; (b) Au/TiN 复合薄膜上 R6G 的 SERS 信号随时间变化的热图

Fig. 8 (a) SERS spectra of R6G on Au/TiN composite thin film at different times; (b) Heatmap of SERS intensity over time on Au/TiN composite thin film

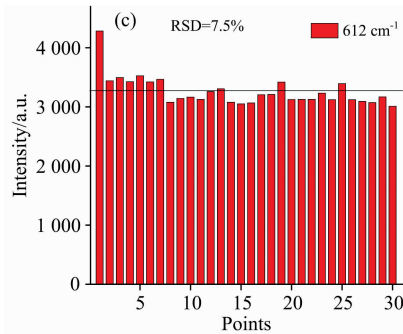


图 8 (a)30 个不同点的 SERS 图谱; (b)R6G 在  $612\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼映射和 (c)R6G 在  $612\text{ cm}^{-1}$  处的 RSD

Fig. 8 (a) SERS spectra collected from 30 different points; (b) Raman mapping of R6G at  $612\text{ cm}^{-1}$  and (c) RSD of the peak of R6G at  $612\text{ cm}^{-1}$

选取 30 个不同点进行拉曼测试。图 8(a)表明随机选取的 30 个点的拉曼图谱的峰形基本一致,且 R6G 的特征拉曼峰强度相差无几。为进一步研究 Au/TiN 复合薄膜的均匀性,选取  $612\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰信号强度分析。结果如图 8(b)所示,检测区域内出现小部分红色,大部分蓝色区域,不同颜色表明 Au/TiN 复合薄膜的拉曼强度。经计算发现所选 30 个点在  $612\text{ cm}^{-1}$  位移处拉曼信号峰强的相对平均偏差(RSD)为 7.5%[见图 8(c)],进一步说明所制备的 Au/TiN 复合薄膜具有均匀性。

为研究 Au/TiN 以及 Au 薄膜的稳定性,将基底在室温空气中放置一段时间后,再进行 SERS 性能测试,如图 9(a, b)所示。

将 Au/TiN 复合薄膜放置 2 个月和 Au 薄膜放置 2 周,再吸附  $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 R6G 分子后再进行拉曼测试,由图 9 可知,无论是 Au 薄膜基底还是 Au/TiN 复合薄膜基底对 R6G 的增强效果下降很多,经计算 Au/TiN 复合薄膜 2 个月下降了 58.63%,而 Au 薄膜仅放置 2 周后就下降了 42.05%,这说明 TiN 薄膜对 Au 的稳定性提高起到一定作用。

## References

- [1] Ivano Alessandri, John R. Lombardi. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 14921.
- [2] Guler U, Shalaev V M, Boltasseva A. *Materials Today*, 2015, 18(4): 227.
- [3] Lorite I, Serrano A, Schwartzberg A, et al. *Thin Solid Films*, 2013, 531(9): 144.
- [4] Zhao J, Lin J, Wei H, et al. *Optical Materials*, 2015, 47: 219.
- [5] CHEN Ying, WEI Heng-yong, DONG Zhan-liang, et al(陈颖, 魏恒勇, 董占亮, 等). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2016, 47(2): 2197.
- [6] Wei H, Wu M, Dong Z, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(4): 578.
- [7] Ban R, Yu Y, Zhang M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13564.

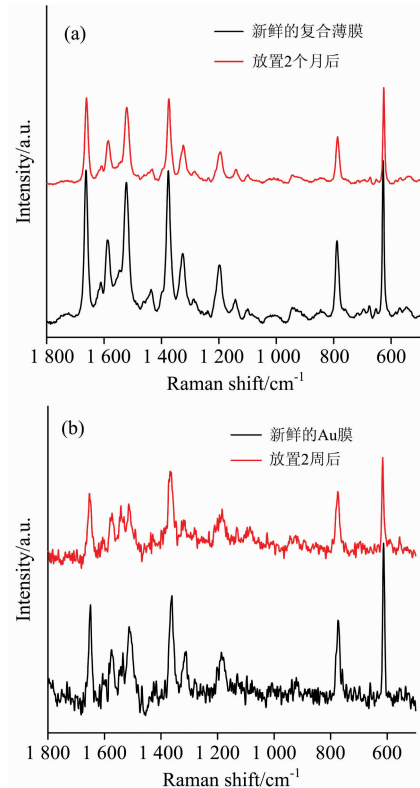


图 9 (a)Au/TiN 复合薄膜放置 2 个月后 SERS 图谱; (b)Au 薄膜放置 2 周后 SERS 图谱

Fig. 9 (a) SERS spectra of Au/TiN composite film after 2 months of placement; (b) SERS spectra of Au film after 2 weeks of placement

## 3 结 论

采用电化学沉积方法将金纳米颗粒沉积在 TiN 薄膜上,制备出 Au/TiN 复合薄膜,以罗丹明 6G 为拉曼探针分子,发现由于 TiN 颗粒与 Au 纳米颗粒之间发生耦合作用使 Au/TiN 复合薄膜表现出优异的 SERS 性能,其检测极限达  $10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,增强因子(EF)达到  $8.82\times 10^5$ 。与 Au 薄膜相比, Au/TiN 复合薄膜对 R6G 探针分子的拉曼增强因子为 Au 薄膜的 6 倍,且样品均匀性很好,这表明 Au/TiN 复合薄膜可以作为 SERS 基底材料。

- [ 8 ] Guler U, Kildishev A V, Boltasseva A, et al. *Faraday Discussions*, 2015, 178: 71.
- [ 9 ] Zhu H, Du M L, Zhang M, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 54(15): 91.
- [10] Xie Y, Jin Y, Zhou Y, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 549.
- [11] Huang Y F, Zhu H P, Liu G K, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(27): 9244.
- [12] Li C Y, Meng M, Huang S C, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(43): 13784.
- [13] LIU Jie, XU Meng-da, REN Yan-rong(刘杰, 徐梦达, 任艳蓉). *Guangdong Chemical Industry(广东化工)*, 2017, 44(16): 116.
- [14] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794.

## Preparation and Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Au/TiN Composite Films

WU Zhen-gang<sup>1</sup>, LIU Yan-mei<sup>1</sup>, WU Ming-ming<sup>2,4</sup>, CHEN Ying<sup>3</sup>, WEI Ying-na<sup>2,4</sup>, XIAN Hao-han<sup>1</sup>, WANG Xue-pei<sup>2,4</sup>, WEI Heng-yong<sup>2,4\*</sup>

1. College of Pharmaceutical Science, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

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

3. Testing and Analysis Center, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

4. Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

**Abstract** Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) has been used in environmental monitoring, biomedicine, food hygiene, etc., and high-activity SERS substrates are the key to the application of surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. As a novel plasma material, TiN has strong SERS performance, and also has good chemical stability and biocompatibility, but its SERS performance is not as strong as that of precious metal gold and silver. For this reason, the Au/TiN composite films were prepared by depositing noble metal Au nanoparticles on the surface of TiN films using ammonia reduction nitridation and electrochemical deposition method. There were metal Au and TiN in Au/TiN composite film. With the increase of electrochemical deposition time, the number of metal gold nanoparticles on the surface of TiN film increased gradually and the size increased. The absorption peak of Au/TiN composite films moved, which was due to the intrinsic surface plasmon resonance coupling of gold and TiN. The SERS performance of the Au/TiN composite film was analyzed by using Rhodamine 6G as Raman probe molecule. It was found that the Raman peak signal intensity of the R6G probe molecule on the Au/TiN composite film increased firstly and then decreased as different deposition times increased. When the electrochemical deposition time was 5 min, the R6G Raman signal peak was the highest, and the composite film showed the strongest SERS activity. The Au/TiN composite film and Au film were immersed in  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  and  $10^{-9}$  mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> of R6G solutions for 5 min, respectively. The Au/TiN composite film enhancement factor reached  $8.82 \times 10^5$ , and the detection limit was  $10^{-8}$  mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>. Compared with the Au film and the TiN film, the Raman signal of the R6G probe molecule on the Au/TiN composite film was the highest. This was due to the coupling effect of surface plasma in Au/TiN composite film, which enhanced the intensity of local electromagnetic field and enhanced the Raman signal of R6G probe molecule. The 2D-FDTD simulated electric field distribution showed that the Au/TiN composite film, the Au film and the TiN film all had an electric field enhancement effect, and the Au/TiN composite film had a particularly strong reinforcing effect, which confirmed the coupling effect between titanium nitride and gold. It was also found that there may be charge transfer between TiN and Au, which promoted the oxidation of 4-aminobenzenethiophenol, which confirmed the synergistic effect of TiN and Au film. Furthermore, the Au/TiN composite film had good uniformity with a relative average deviation of 7.58%. It could be seen that the Au/TiN composite film as prepared has potential application for SERS substrate.

**Keywords** Au/TiN composite film; R6G; Surface-enhanced Raman scattering; Electrochemical deposition

(Received Mar. 19, 2019; accepted Aug. 2, 2019)

\* Corresponding author