

Ag 纳米粒子修饰聚合物纳米尖锥阵列的 SERS 衬底制备

陈 实, 吴 静, 王超男, 方靖淮*

南通大学理学院, 江苏 南通 226019

摘 要 表面增强拉曼散射(SERS)以其无损、超灵敏、快速检测分析等优点而备受关注,在化学和生物传感等应用领域有着极大的潜力。研制灵敏度高、重复性强、稳定性好的 SERS 基底,对于实现其在痕量分析、生物诊断中的实际应用具有重要意义。具有微/纳米结构的聚合物具有优异的机械性能、光学性能、耐化学性等优点。通过模板压印法,利用多孔阳极氧化铝(AAO)在聚合物聚碳酸酯(PC)表面制备一种高度有序的纳米 PC 尖锥阵列结构,然后通过蒸发镀膜在 PC 尖锥阵列上沉积一层银膜,制备了大面积 Ag 纳米颗粒修饰的高度有序聚合物纳米尖锥阵列。高曲率纳米针状结构顶端的银颗粒及颗粒之间狭小的纳米间隙能产生大量的 SERS“热点”。这种方法得到了均匀,可重复,大面积高增强的 SERS 活性基底,并进一步研究了不同沉积厚度银膜的 SERS 特性。用扫描电子显微镜(SEM)对其进行了表征,以结晶紫作为探针分子对这种结构进行研究。结果表明:拉曼信号强度随银厚度的增加显示为先增强后减弱的趋势。基底对结晶紫的拉曼增强因子达到 5.4×10^6 ,基底主要拉曼峰强度的 RSD 为 10%,说明该基底具有很好的检测灵敏性和重复性。此外,基底在存放 40 d 后,在相同条件下仍然保持着高 SERS 性能,表现出很好的稳定性。整个制备过程简单易行,重复性好,制作成本非常低廉,而且能够规模化制备,可方便地作为活性基底应用于 SERS 研究,必将具有广阔的研究和应用前景。

关键词 表面增强拉曼散射; 纳米压印; 聚合物尖锥阵列; 稳定性; 结晶紫

中图分类号: O437.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0765-05

引 言

自 1974 年表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)效应被发现以来,已经发展成为一种强大的光谱学技术,能够实现单分子的检测,被广泛应用于界面和表面科学^[1]、材料分析^[2]、生物医学^[3-4]、食品安全^[5]和环境监测^[6-7]等领域,成为一种快速、准确、无痕的表面分析检测技术^[8-10]。SERS 技术的关键在于金属纳米结构产生的局域电场增强,金属纳米颗粒的拉曼效应和颗粒间隙、形状、尺寸都有密切关系^[11-12]。制备具有大面积,均一的,可重复的高活性 SERS 基底成为了研究的热点。

近年来,由于多孔阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)具有诸多优点,包括良好的六方纳米孔阵列、较大的可使用面积和可自由调整的孔径尺寸,已被开发制备出纳米点阵列,并用于数据存储、光伏和超疏水表面等领域。利用模板制备的高度有序的纳米结构高活性 SERS 基底能够同时

具有较大区域的可重复性和均匀性。其中纳米压印技术有制作简单,成本低,重复性好等特点^[13]。利用该技术可以将模板的结构完整复制到聚合物的表面。目前已经成功制备出纳米颗粒阵列、纳米柱阵列以及纳米线阵列。非晶态高聚物聚碳酸酯(PC)是一个稳定、廉价、生物兼容和易于处理的材料,还有其他优点,包括优良的耐候性、韧性、化学性。其中因其优异的冲击韧性和透明性而被广泛应用于纳米材料的制备;其特殊的塑性行为,包括应变软化和应变硬化^[14]这两种力学效应强烈依赖于时间和温度的精细调控,为制备具有不同纳米结构的 SERS 基底提供了可能性。

首先利用模板压印方法制备了一种高度有序的纳米 PC 尖锥阵列结构,然后通过蒸发镀膜技术在 PC 尖锥阵列上沉积一层银膜,得到了均匀,可重复,大面积高增强的 SERS 活性基底。我们选用染料分子结晶紫(crystal violet, CV)为探针分子,进一步研究了不同沉积厚度银膜的 SERS 特性。经计算,本实验获得的 CV 分子的 SERS 增强因子达到 5.4×10^6 ,表明该锥状基底具有优良的 SERS 活性。

收稿日期: 2019-01-26, 修订日期: 2019-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(61371057, 61601249)和国家重大科学仪器设备开发专项基金项目(2011YQ030134)资助

作者简介: 陈 实, 1993 年生, 南通大学理学院硕士研究生 e-mail: 1202052029@lxy.ntu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: jinghuai_f@163.com

1 实验部分

1.1 材料

三种不同纳米孔径的 AAO 模板购于上海上木有限公司。模板尺寸包括： $\{D, d\} = \{200 \text{ nm}, 5 \mu\text{m}\}$ 、 $\{90 \text{ nm}, 5 \mu\text{m}\}$ 和 $\{70 \text{ nm}, 5 \mu\text{m}\}$ ，其中 D 指孔径， d 指孔深；聚碳酸酯 (PC) 颗粒购于日本帝人公司，Ag 靶材购于上海蒂姆新材料科技公司。实验用水均为经过两次蒸馏后的去离子水。所用玻璃器皿在使用前均用 HNO_3 和高纯水 (体积比为 1:1) 混合溶液浸泡，用高纯水洗净后烘干备用。

1.2 纳米尖锥状 PC 阵列的制备

图 1 为实验原理示意图，首先在加热台上放置一片玻璃片，将 PC 颗粒放在玻璃上并加热到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，因为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的

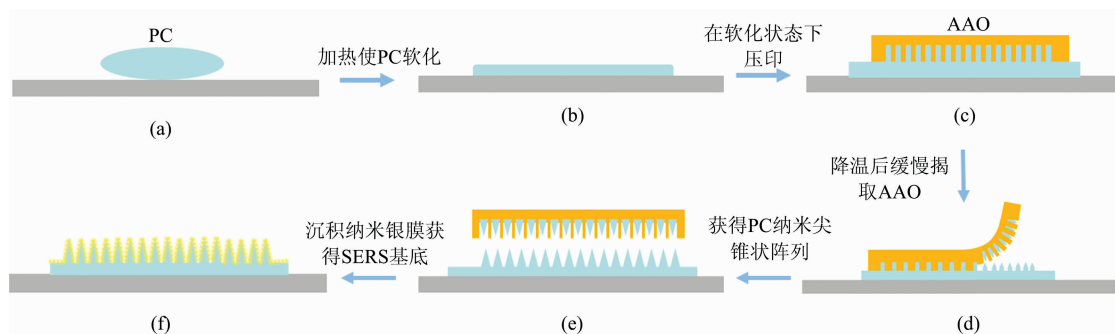


图 1 制备 Ag/PC 纳米尖锥阵列纳米结构的原理图

Fig. 1 Preparation procedure of the Ag/PC nano-needle arrays

1.3 SERS 活性基底的制备

在制备好的 PC 纳米尖锥状阵列表面热蒸镀金属 Ag，即得到所需 SERS 基底。银膜蒸镀条件为：真空度 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，蒸镀速率 $0.7 \text{ } \text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.4 表征和性能测试

采用场发射扫描电子显微镜 (Gemini SEM 300) 表征形貌。检测拉曼光谱的激光波长为 785 nm ，输出功率为 12 mW ，积分时间为 6 s 。在拉曼测试之前，将 CV 溶液滴定于上述 SERS 活性基底表面， 20 min 后纯水冲洗，氮气吹干待测。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图 2(a) 显示了尺寸为 $\{200 \text{ nm}, 5 \mu\text{m}\}$ 的 AAO 模板正面形貌的扫描电镜 (SEM) 结果，可以看出模板的纳米孔洞排列规则，而且每个孔洞周围的空隙呈规则的正六边形结构。热压印揭取 AAO 模板后，AAO 模板的 SEM 照片如图 2(b) 所示，可以观察到 AAO 模板的孔洞中有一段很长的 PC 柱。这段 PC 柱的顶端可看到清楚的由拉伸形成的与所需基底相对应的尖端结构。每一个 AAO 模板的孔洞内均存在这种结构，如图 2(c) 和 (d) 所示。

PC 流动性好、容易渗透，所以 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 热熔状态下的 PC 能够在压力的作用下渗透到 AAO 的孔洞中，渗入长度则由模板孔深和热熔状态下加压的压力大小决定。在 PC 融化后，保持数分钟以去除内部气泡。室温下取另外一片平整玻璃片，重复按压熔融 PC 直到形成 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 厚度的薄膜，继续加热数分钟让表面光滑。随后将单通 AAO 模板有孔一侧面向 PC 膜，用力按压使 PC 充分渗透。停止加热，待 PC 及模板降至室温后，由于 AAO 和 PC 柱的结合力很强，在缓慢揭取 AAO 的过程中应力作用使得融入孔道的 PC 和底部的 PC 产生一定程度的拉伸，在形成尖锥后可以保持形状不变。取下 AAO 最终形成大面积均匀的 PC 纳米尖锥状阵列结构。AAO 模板可以重复使用，制备过程简单易行，制备成本低廉。

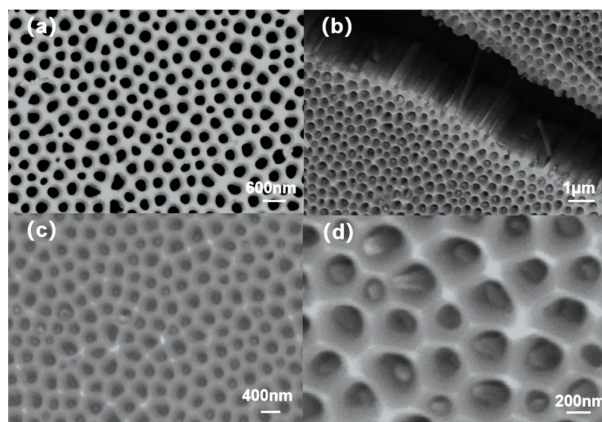


图 2 (a) AAO 空白模板电镜图; (b), (c), (d) AAO 孔道内残留 PC 柱的电镜图

Fig. 2 (a) SEM image of blank AAO template; (b), (c), (d) SEM images of AAO with PC left in holes

我们将热熔状态下的 PC 按压成的平整的膜和本实验制得的高度有序尖锥阵列基底做了表面疏水性对比，结果如图 3 所示。可以看出，在两个样品的表面滴加超纯水显示出来的接触角明显不同。两个样品的接触角分别是 70° 和 131° 。图 3(a) 说明聚合物本身具有一定的亲水性，而纳米尖锥阵列基底表面的液滴呈球形 [如图 3(b)]，说明本实验制得的纳米

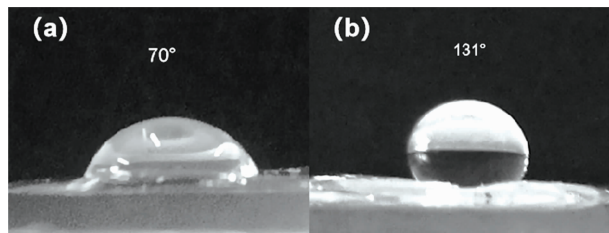


图 3 样品表面疏水特性比较

(a): 平整的聚合物薄膜; (b): 纳米尖锥聚合物阵列

Fig. 3 Comparison of surface hydrophobic characteristics

(a): Flat polymer film; (b): Nano-needle polymer arrays

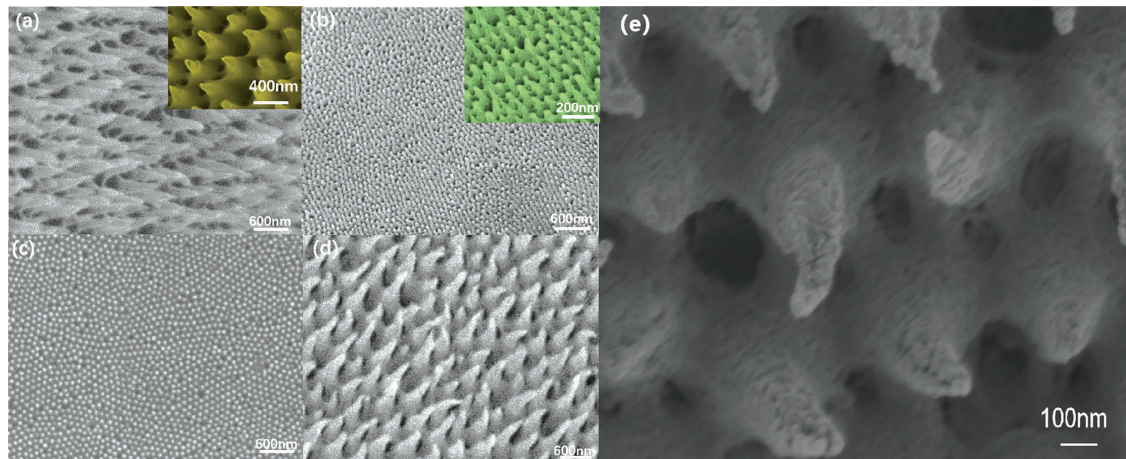


图 4 (a), (b), (c) 分别以孔径 200, 90 和 70 nm 的 AAO 制得的三种聚合物尖锥纳米结构;

(d), (e) 为以 (a) 图为基底蒸镀 30 nm Ag 后不同放大倍数的 SEM 图

Fig. 4 (a), (b), (c) Polymer nano-needle structures with three different sizes; 200, 90 and 70 nm, respectively; (d), (e) SEM images with different magnifications of 30 nm Ag modified nano-needle structure based on structure (a)

2.2 Ag 膜修饰的纳米尖锥阵列基底的 SERS 增强效应

选用结晶紫作为探针分子研究了其在 PC 尖锥阵列沉积 Ag 膜的 SERS 响应。结晶紫是一种酸碱指示剂, 很容易通过静电作用吸附到 Ag 表面, 被广泛应用于 SERS 的活性研究。我们选取由 {200 nm, 5 μm } AAO 制得的 PC 尖锥阵列为基底, 通过蒸镀不同厚度 Ag 膜, 得到了一系列具有不同 SERS 活性的基底。由图 5(a) 我们可以看出, 当沉积的银的厚度从 10 nm 增加到 30 nm 时, 测得的信号迅速增强到最大。当沉积的厚度从 30 nm 继续增加至 80 nm 的过程中, 测得的信号强度逐渐减弱。这是由尖端的尖锐程度和银颗粒之间的小间隙共同作用的结果。当沉积厚度为 10 nm 时, 会存在很少的银纳米颗粒在 PC 尖端处, 这就导致了整体的拉曼信号比较弱。当蒸镀的银继续增加时, 新的银会以原先附着在 PC 基底的银为晶核继续生长, 逐渐形成小的银颗粒。当银颗粒达到一定直径, 颗粒与颗粒之间存在很小的间隙。当沉积厚度为 30 nm 时, SERS 效应达到最强, 这种增强主要来源于颗粒间的纳米级间隙和 PC 的高曲率尖端的共同作用。当继续增大沉积的厚度时, Ag 颗粒逐渐连接, 成为连续银膜。颗粒之间的间隙不再存在, 同时尖端处的曲率变小。直接导致基底的热点数量变少, 表现为 SERS 信号的降低。

为检测基底的 SERS 灵敏度, 我们配置了不同浓度的结

晶紫, 得到了如图 5 (b) 所示的拉曼图谱。可以看出, 当探针分子浓度降低到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 结晶紫的各个特征峰还能够清晰可见, 这说明顶端修饰 30 nm Ag 的纳米尖锥阵列具有良好的检测灵敏度。进一步地, 我们估算了 PC 尖锥阵列沉积 Ag 膜的 SERS 增强因子 (enhancement factor, EF), 引用公式如下

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}/N_{\text{Raman}}}$$

其中, I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别指代在 SERS 衬底上获得的拉曼散射峰值和常规拉曼散射峰值, N_{SERS} 和 N_{Raman} 则分别指代投射到衬底上的激光光斑所照射到的探针分子数。经计算得到 $EF = 5.4 \times 10^6$, 达到了较好的检测水平。

为进一步探究基底 SERS 信号的均匀性, 我们以 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫为探针分子, 在 30 nm Ag 修饰的纳米尖锥阵列基底表面随机选择了 50 个点进行 SERS 检测, 得到如图 6 所示的结果。图 6(a) 为 50 个不同位点所得的 SERS 图谱, 从该谱群可以看出, 峰位一致无偏移, 谱线相对强度的基本一致, 展现了良好的均匀性。此外, 我们选取结晶紫的 1156 cm^{-1} 特征峰, 统计了该峰强度的相对标准偏差 (RSD) 值, 进一步量化了基底的均匀性, 如图 6(b) 所示。经计算, 相对标准偏差约为 10%, 表明 Ag 修饰的纳米尖锥阵

列具有良好的 SERS 信号均匀性和重现性^[15]。

值得一提的是基底的稳定性,如图 7 所示,在放置 40 d 以后,对同一批样品(如前所述的 30 nm Ag 修饰的纳米尖锥

阵列基底)重新连续随机测定 20 个点的 SERS 信号,并没有发现基底 SERS 信号有明显衰减,表现了优异的结构稳定性和信号稳定性。

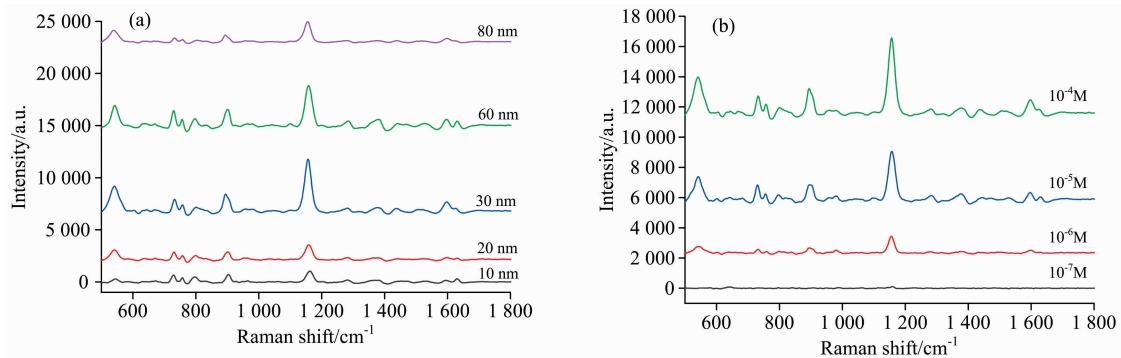


图 5 (a) 以不同厚度 Ag 修饰的纳米尖锥阵列为基底测得的结晶紫 SERS 图谱; (b) 以 30 nm Ag 修饰的纳米尖锥阵列为基底测得的不同浓度结晶紫的 SERS 图谱

Fig. 5 (a) SERS spectra of CV obtained from nano-needle arrays modified by Ag with different thickness; (b) SERS spectra of CV with different solution concentrations based on 30 nm Ag modified nano-needle arrays

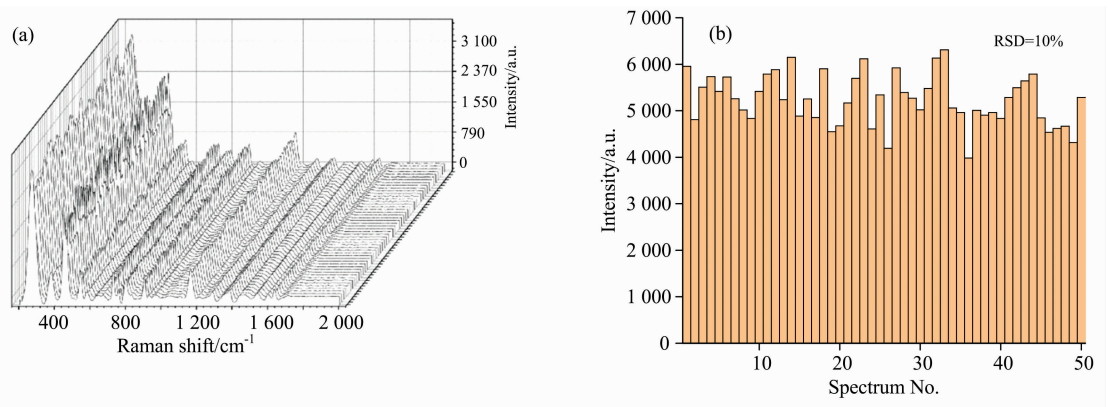


图 6 (a) 随机选取 50 个不同位点得到的结晶紫 SERS 图谱; (b) 结晶紫 1156 cm⁻¹ 特征峰处的 SERS 强度相对标准偏差统计图

Fig. 6 (a) SERS spectra of CV obtained from 50 random spots; (b) Statistical result of RSD at 1156 cm⁻¹ peak of CV

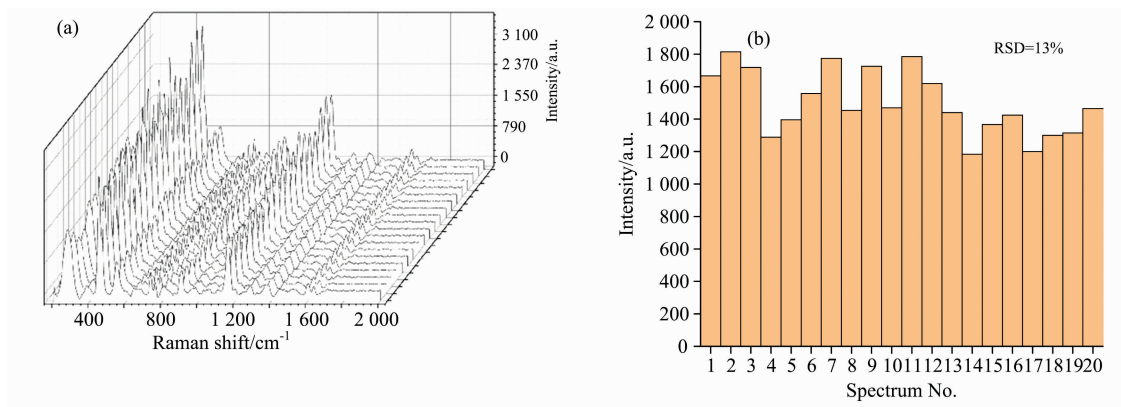


图 7 (a) 40 d 后样品的结晶紫 SERS 图谱; (b) 20 组 1156 cm⁻¹ 特征峰处拉曼强度的 RSD 统计图

Fig. 7 (a) SERS spectra of CV obtained after 40 days; (b) RSD result at 1156 cm⁻¹ peak of CV based on 20 random spots

3 结 论

利用 AAO 模板和 PC 经过热压印和物理沉积的方式获得具有 SERS 活性的银修饰的纳米尖锥阵列结构的基底。以结晶紫作为探针分子,研究了这种体系的 SERS 活性。结果表明,其表面的 SERS 增强效应随蒸镀银层的厚度的增加呈

现先增强后减弱的趋势。基底 EF 达到 5.4×10^6 , RSD 为 10%, 具有很强的 SERS 灵敏度和信号均匀性, 是一种非常高效的拉曼活性增强体系。整个制备过程简单易行, 重复性好, 制作成本非常低廉, 而且能够规模化制备, 可方便地作为活性基底应用于 SERS 的研究, 必将具有广阔的研究和应用前景。

References

- [1] Zhang K B, Zeng T X, Tan X L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 347: 569.
- [2] Muehlethaler C, Leona M, Lombardi J. R. *Anal. Chem.*, 2015, 88(1): 152.
- [3] Li Y, Li J, Wang T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 443: 138.
- [4] Lin L, Tian X D, Hong S L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(28): 7266.
- [5] Sun H, Liu H, Wu Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 416: 704.
- [6] Wang Z, Feng Z, Lin L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 356: 1314.
- [7] Fateixa S, Nogueira H I, Trindade T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 17(33): 21046.
- [8] Lo H C, Hsiung H I, Chattopadhyay S, et al. *Bioelectronics*, 2011, 26(5): 2413.
- [9] Zong C, Xu M, Xu L J, et al. *Chem. Rev.*, 2018, 118(10): 4946.
- [10] Ding S Y, Yi J, Li J F, et al. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(6): 16021.
- [11] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(1): 21.
- [12] Wen X, Xi Z, Jiao X, et al. *Plasmonics*, 2012, 8(2): 225.
- [13] Kolew A, Münch D, Sikora K. *Microsyst. Technol.*, 2011, 17(4): 609.
- [14] Sevde A, Fatih B. *J. Raman Spectrosc.*, 2018, 49(8): 1247.

Preparation of SERS Substrates Based on Polymer Nano-Needle Arrays Modified by Ag Nanoparticles

CHEN Shi, WU Jing, WANG Chao-nan, FANG Jing-huai*

School of Science, Nantong University, Nantong 226019, China

Abstract Recently, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) has attracted much attention due to its advantages in nondestructive, ultra-sensitive and rapid detection analysis. It has great potential in chemical and biological sensing applications. SERS substrates with high sensitivity, repeatability and stability are of great significance to the application in trace analysis and biological diagnosis. Polymer materials with micro/nanostructure have excellent mechanical and optical properties and chemical resistance. In this work, a highly ordered polycarbonate (PC) nanocone array was fabricated by template imprinting on the surface of PC using porous anodic alumina (AAO). Then a silver film was deposited on the nanocone array by thermal evaporation technology, and a large area of ordered polymer nanocone array modified by Ag nanoparticles was prepared. A large number of SERS "hot spots" can be generated by the narrow nano-gap between silver particles and particles at the top of the high curvature nano-needle structure. SERS active substrates with uniform, repeatable, large area and high enhancement were obtained by this method. The SERS characteristics of silver films with different thickness were further studied. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the structure. Crystal violet was used as a probe molecule in this study. The results show that the intensity of Raman signal increases first and then decreases with the increase of silver thickness. The Raman enhancement factor is of $\sim 5.4 \times 10^6$, and the RSD of the main Raman peak intensity of CV is 10%, indicating good sensitivity and repeatability. In addition, after 40 days storage, the substrate still maintained high SERS performance under the same conditions, showing good stability. The whole preparation process is simple, reproducible, very cheap, and can be prepared on a large scale. It can be easily used as an active substrate for SERS research, and will have broad research and application prospects.

Keywords Surface-enhanced Raman scattering (SERS); Nano-imprint lithography; Polymer nano-needle arrays; Stability; Crystal violet

* Corresponding author

(Received Jan. 26, 2019; accepted Apr. 5, 2019)