

石墨烯-有序银纳米孔拉曼增强理论分析和实验

邢豪健, 尹增鹤, 张洁*, 朱永

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 设计了一种可重复使用的石墨烯-有序银纳米孔(GE-AgNHs)基底。采用表面等离子体(surface plasmons, SPs)光刻技术在银膜上刻蚀出均匀的周期性纳米孔阵列;用湿转移法将石墨烯转移至银纳米孔上形成有序石墨烯-银纳米孔复合结构。石墨烯不仅提供了分子吸附平台,也作为参考和校准层来提高表面增强拉曼的再现性。银膜暴露于空气中时容易被氧化,石墨烯覆盖于银膜表面可以隔绝空气,从而达到减缓银膜氧化的目的。分别采用光学显微镜、场发射扫描电子显微镜(SEM)以及拉曼光谱表征。从SEM表征结果可以看出银纳米孔均匀分布。通过时域有限差分算法(finite-difference time-domain, FDTD)仿真模拟了不同孔径(220~280 nm)基底的电场分布($|E|$)。仿真结果表明:电场强度随孔径的减小稍有增强,在 $D=220$ nm时取得最大电场强度 $E_{\max} \approx 11 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$,计算得到增强因子为 $\sim 1.46 \times 10^4$ 。实验研究包括:对GE-AgNHs基底本身进行拉曼mapping测试,测试结果表明:石墨烯D、G和2D峰的RSD值分别为18.3%, 22.1%和19.8%,具有较好的均匀性。采用浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫(crystal violet, CV)溶液进行拉曼测试并定量分析;对 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内相对强度 $k(k=I_{\text{@}1178}/I_{\text{@}2D})$ 进行指数拟合,拟合度 $R^2=97.7\%$,若忽略 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的数据,进行线性拟合,拟合度达96.8%。使用 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明6G(rhodamine 6G, R6G)溶液作为探针分子,硼氢化钠溶液作为清洗剂,对GE-AgNHs基底进行SERS重复性实验。从光学显微镜图以及拉曼光谱图中可以看出:清洗前,GE上存在少量杂质;清洗后,得到干净GE拉曼信号。清洗前后均可测到R6G的拉曼信号,表明基底可重复性良好;以 773 cm^{-1} 为例,拉曼强度维持50%。

关键词 表面增强拉曼散射;表面等离子体;石墨烯;银纳米孔

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2339-06

引言

自1974年英国科学家Fleischmann^[1]在粗糙的银电极表面获得高质量的拉曼光谱,表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)作为高灵敏度的分析工具被广泛应用于痕量物质检测^[2-3]。SERS增强主要来源于金属纳米结构中由等离子共振激发产生的高度集中的电磁热点,一般增强因子可达 $10^6 \sim 10^8$ 量级^[4]。然而,由于电磁增强的不均匀性,金属表面的分子吸附数量的不确定性,导致目前SERS基底的重复性比较差。

目前大量研究和技术致力于提高SERS基底的均匀性。如:纳米压印光刻^[5-6]、模板技术^[7-8]和金属纳米粒子自组装^[9]等。纳米光刻压印是通过阻蚀剂的物理形变来实现图形

转移的,利用该技术可制备各种纳米级图形,如:具有高密度SERS热点的多孔金属纳米棒阵列^[5],金属水稻叶片结构和木桩状结构^[6]等;具备高效率、低成本以及良好的SERS增强效果等优点。模板法是指微米或纳米尺寸的金属微纳结构在衬底上规则排列;Zhao等^[7]以及Zhan等^[8]利用模板技术分别制备出大规模、高密度金属纳米锥阵列和柔性纳米结构PDMS膜SERS基底,操作简易,且拥有良好的均匀性。金属纳米粒子自组装包括溶剂蒸发法、Langmuir-Blodgett(LB)法和液-液界面自组装法等;通过该方法可制备稳定、均一、高度有序的纳米粒子阵列。然而,有些问题目前仍无法解决。首先,同一批次SERS基底样品在不同时间,不同基底的增强仍然存在波动,导致绝对拉曼强度的不确定性^[10]。其次,每次测试时金属表面吸附分子数目存在波动性。针对该问题,目前主要采用核壳结构法^[11]以及金属结构

收稿日期: 2019-07-22, 修订日期: 2019-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(61875024), 重庆大学人才计划项目(cqu2018CDHB1A07)资助

作者简介: 邢豪健, 1994年生, 重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室硕士研究生 e-mail: 201708021002@cqu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

与石墨烯相结合的复合结构^[12]基底方法等。Shen 等^[11]利用核-分子-壳结构解决上述缺点,但其制备非常复杂,且内标物选择受到制备方法的限制。石墨烯由于其独特的电子结构、原子层厚度以及光学特性等优点,被广泛应用于各个领域^[13-14]。Zhu 等^[15]利用化学气相沉积法制备了铜/石墨烯双纳米复合材料基底,具有较高的灵敏度与稳定性。Zhang 课题组^[16-17]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。但是在均匀性等方面仍然存在一些问题。

采用表面等离子体光刻法制备金属纳米孔,再转移石墨烯形成石墨烯-有序银纳米孔复合结构。主要考察其拉曼增强特性、均匀性,以及重复使用特性。上层转移的石墨烯具有三个功能:首先,GE 提供了探测分子吸附平台,由于分子与金属纳米孔分离,便于清洗;其次,它有助于猝灭荧光,可以提供干净的拉曼信号;最后,石墨烯覆盖在银纳米孔表面,可以减缓金属结构的氧化速度,提高稳定性。

1 实验部分

1.1 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:法国 Horiba Jobin Yvon S. A. S 公司的 LabRAM HR Evolution 型显微共聚焦拉曼光谱仪。

1.2 制备和表征

石墨烯-银纳米孔基底的制备流程可分为四个步骤:

①采用热蒸镀法在石英基板上镀 110 nm 厚的 Ag 膜;②使用

SPs 光刻技术在 Ag 膜上制备出间隙为 60 nm,周期为 300 nm,深度为 70 nm 的 AgNHs 阵列;③通过学气相沉积法(chemical vapor-deposition, CVD)在铜箔上生长大面积石墨烯;④采用湿转移法将 GE 转移到银纳米孔阵列上。可通过改变曝光时间得到不同直径的 AgNHs。如图 1(a)–(c)所示为 GE-AgNHs 的光学照片和光学显微照片,可清晰分辨银薄膜、银纳米孔、石墨烯的情况。我们实验所用 SERS 基底 AgNHs 直径在 220~280 nm 之间,平均直径为 240 nm,如图 1(d)–(f)所示。

2 结果与讨论

为了研究 GE-AgNHs 基底的拉曼增强机制,采用 3D FDTD 仿真模拟了不同孔径(220~280 nm)基底的电场分布($|E|$),如图 2(a)所示。按照 SEM 表征结果,其中 Ag 膜厚度为 110 nm,AgNH 的深度和周期分别设定为 70 和 300 nm。激励波长为 532 nm,入射光沿-Z 方向传播,X 轴方向偏振,入射电场 $E_0 = 1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 。图 2(b)为 $D=220 \text{ nm}$ 结构对应 X-Z ($y=0$)平面的电场分布,图 2(c)展示了孔径分别为 220, 240, 260 和 280 nm 结构对应 X-Y 平面的电场分布,并将不同尺寸下的电场强度曲线记录于图 2(d)。可见:①电场强度随孔径的减小稍有增强,在 $D=220 \text{ nm}$ 时取得最大电场强度 $E_{\text{max}} \approx 11 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$,计算得到增强因子为 $\sim 1.46 \times 10^4$ 。②从图 2(c)与(d)来看,引入单层 GE,对该结构的电场增强影响极其微弱。后续实验我们可以看到,由于体增强效应^[18]使得分子经历的增强效果要比理论计算增强因子高出几个数量级。

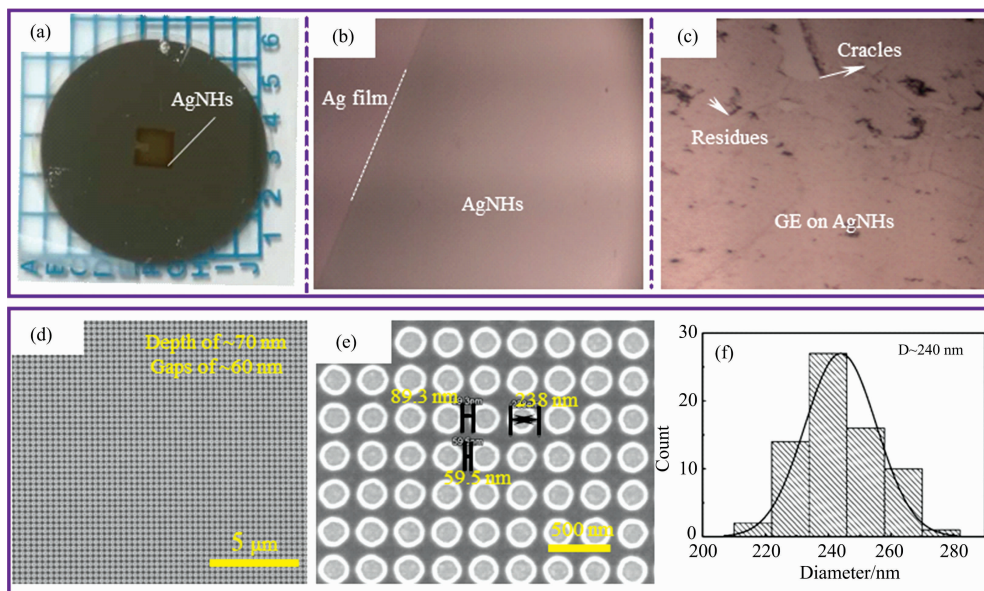


图 1 石墨烯-银纳米孔基底

(a)–(c): AgNHs 与 GE-AgNHs 的实物图光学显微镜图; (d): 深 70 nm, 间隙 60 nm 基底的 SEM 图; (e): SEM 放大图; (f): 孔径分布直方图

Fig. 1 Graphene-Ag nanohole composite substrate

(a)–(c): Picture of AgNHs and optical microscope images of AgNHs and GE-AgNHs; (d): SEM image of samples with depth of $\sim 70 \text{ nm}$ and gap of $\sim 60 \text{ nm}$; (e): Enlarged SEM image; (f): Aperture distribution histogram

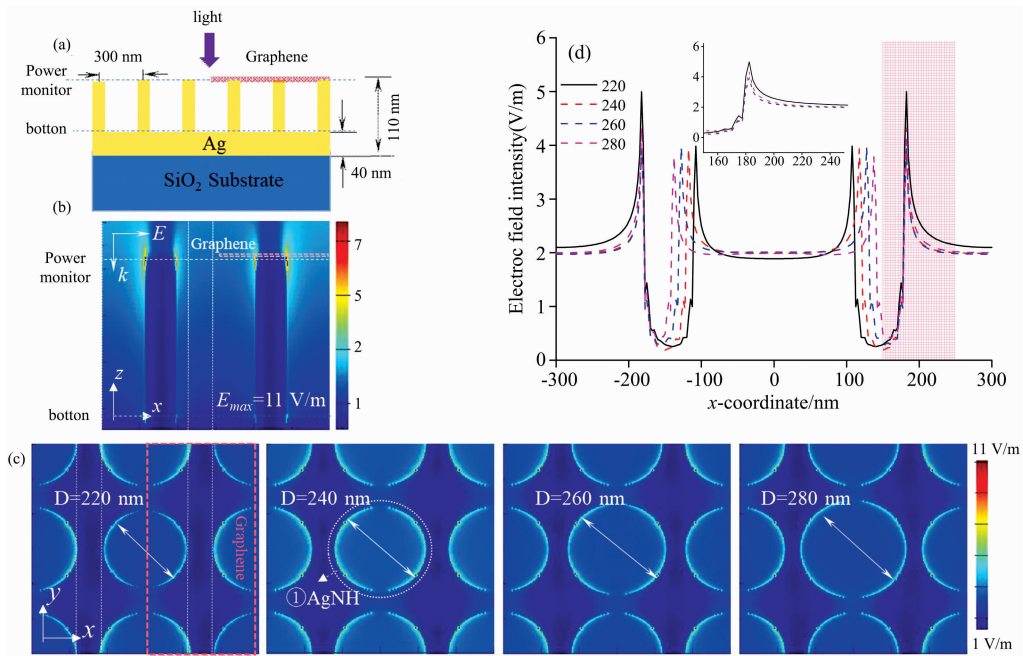


图 2 (a) 仿真结构示意图; (b) X-Z 平面 ($y=0, D=220 \text{ nm}$) 处电场分布; (c) X-Y 平面电场分布 (功率监视器处); (d) 对应的沿 X 轴方向 ($y=0$) 的电场强度曲线, AgNH 直径分别为 220, 240, 260 和 280 nm

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the simulation structure; (b) Electric field distribution at the X-Z plane ($y=0, D=220 \text{ nm}$); (c) the electric field distribution in the X-Y plane (at the power monitor) and (d) the corresponding electric field strength curve along the X-axis ($y=0$), where AgNH diameter is 220, 240, 260 and 280 nm, respectively

2.1 基底本身的拉曼实验

采用拉曼 mapping (扫描步进和区域分别设置为 $2 \mu\text{m}$ 和 $14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$, 激励光波长为: 532 nm) 对图 3(a) 紫色区域进行测试, GE-AgNHs 基底本身的拉曼光谱如图 3(d) 和 (e) 所示。GE 的 G 峰 (1580 cm^{-1}) 和 2D 峰 (2690 cm^{-1}) 如图 3

(b) 和 (c) 所示, 拉曼强度比较均匀。扫描区域内的平均拉曼光谱 (黑色实线) 和相应的相对标准偏差 (RSD) 值 (红色虚线) 以及硅片上石墨烯的拉曼光谱 (蓝色实线) 如图 3(f) 所示, 石墨烯 D, G 和 2D 峰的 RSD 值分别为 18.3%, 22.1% 和 19.8%, 具有较好的均匀性, 进一步说明我们样品

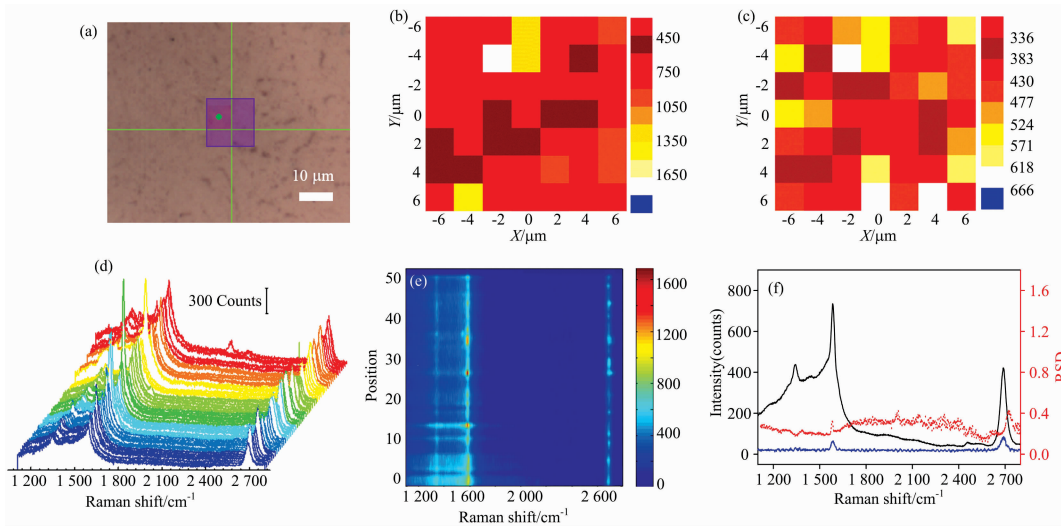


图 3 (a) 样品和紫色扫描区域; 石墨烯 (b) G 峰和 (c) 2D 峰处的拉曼强度; (d) 拉曼扫描光谱; (e) 拉曼强度等高线图; (f) 平均拉曼光谱 (黑色实线) 和相应的 RSD 值 (红色虚线) 以及硅片上石墨烯的拉曼光谱 (蓝色实线)

Fig. 3 (a) Sample and mapping areas, Raman mapping of GE at the (b) G peak and (c) 2D peak, (d) Raman intensities, (e) Raman contour plots, (f) averaged Raman spectrum over the mapping area (black line), the corresponding RSD values (red line with dots) and Raman spectrum of GE on silicon wafer (blue line)

制备工艺的可行性。此外,经过 AgNHs 增强的石墨烯拉曼强度明显大于硅片上的石墨烯拉曼强度。

2.2 CV 分子 Raman 实验

以结晶紫(C₂₅H₃₀NCl₃)作为探针分子,将浓度为 10⁻⁸~10⁻⁴ mol·L⁻¹ CV 分子滴加在 GE-AgNHs 上,自由干燥后,进行 Raman 测试。为了对比,我们将浓度为 10⁻³ mol·L⁻¹ CV 水溶液滴加在覆盖了 GE 的 SiO₂ 表面,以及 CV 水溶液本身进行了 Raman 测试。如图 4 所示,在 804, 916 和 1 178 cm⁻¹ 处可以明显的看出 CV 分子的拉曼峰。

我们选取较明显且不受其他拉曼峰干扰的~1 178 cm⁻¹ 模式进行定量分析。其峰值强度和相应的参数 k (k 为 CV 分子在 1 178 cm⁻¹ 处的拉曼峰值强度比上 GE 的 2D 峰的拉曼

峰值强度,即 $k = I_{@1178} / I_{@2D}$) 与分子浓度如图 4(b) 和 (c) 所示。对 10⁻⁸~10⁻⁴ mol·L⁻¹ 范围内拉曼峰强进行拟合,可见拉曼峰强度与浓度成指数关系,拟合函数为 $y = 27\,979 \exp(1.179x)$, 拟合度 $R^2 = 99.3\%$ 。同样,相对强度 k 随着浓度的增加而增加,10⁻⁸~10⁻⁴ mol·L⁻¹ 范围内指数拟合函数为 $y = 163.740 \exp(1.008x)$, $R^2 = 97.7\%$ 。若忽略高浓度(10⁻⁴ mol·L⁻¹) 的数据, k 和 CV 浓度之间呈现良好线性关系,线性拟合度达 96.8%。由此可见,在较高浓度下定量分析效果不佳,这是由于两个原因导致:一是由于分子已经达到饱和吸附;二是分子层越厚,越远离 GE 层, CV 分子与 GE 受到的平均增强差距越大。

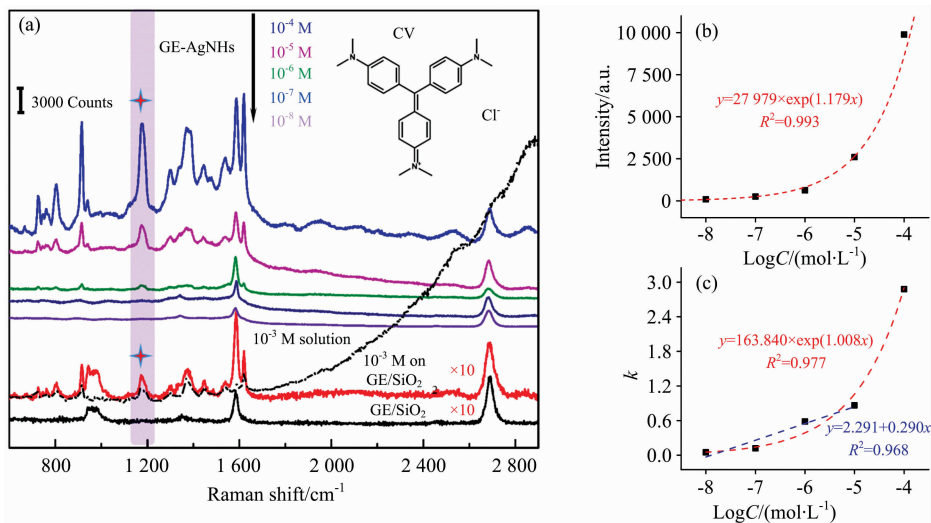


图 4 (a) GE-AgNHs 基底上 10⁻⁸~10⁻⁴ mol·L⁻¹ 范围内 SERS 光谱和 10⁻³ mol·L⁻¹ CV 溶液及其在 GE/SiO₂ 基底上拉曼光谱, (b) 1 177 cm⁻¹ 处拉曼强度, (c) 归一化强度 k 随着 CV 浓度的变化

Fig. 4 (a) SERS spectra of CV with concentration in the range of 10⁻⁸ to 10⁻⁴ mol·L⁻¹ on GE-AgNHs substrates and the Raman spectrum of 10⁻³ M CV solution and the Raman spectrum of 10⁻³ mol·L⁻¹ CV on GE/SiO₂; (b) The Raman intensity and (c) normalized intensity k changes with CV concentration at 1 177 cm⁻¹

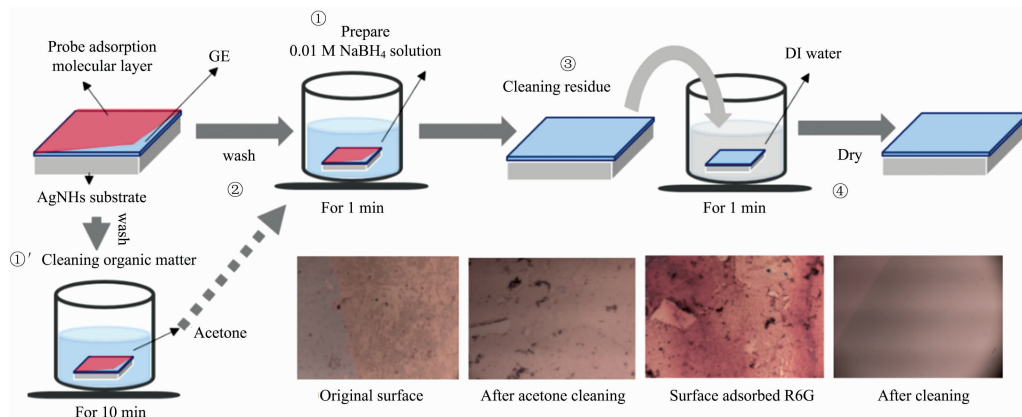


图 5 基底表面吸附分子的清洗

Fig. 5 Cleaning of adsorbed molecules on the surface of the substrate

2.3 重复性实验

基底的重复利用性是评价 SERS 基底一个重要因素,利

用 Ansar 等^[19]介绍的硼氢化钠(NaBH₄)对 SERS 基底表面分子解吸附作用,设计了如图 5 所示的实验方案。①配制

0.01 mol · L⁻¹ 的 NaBH₄ 水溶液；②将吸附了探针分子的基底置于该溶液中 1 min，以解吸附探针分子；③将基底置于去离子水中，以便去除残余的 NaBH₄ 和探针分子；④将基底取出晾干后即可重复使用。从光学显微镜插图中可以看见基底明显被清洗干净。

为探究基底清洗前后性能的差异，采用清洗前后的同一基底分别对 10⁻¹² mol · L⁻¹ 的 R6G 溶液进行拉曼测试，如图 6 所示。图 6(a) 为清洗前基底本身拉曼光谱(黑色)与 R6G 的

测试结果(红色)，可以看出清洗前，GE 上存在少量杂质，导致基底本身光谱信号不干净。在采用上述方法清洗后，如图 6(b) 所示，得到 GE 信号，GE 的特征峰清晰可见；R6G 的拉曼信号仍然清晰可见。但是与清洗前相比，R6G 的 SERS 信号有所减小，以 613 和 773 cm⁻¹ 为例，拉曼强度分别维持 45% 和 50%。初步说明：清洗的过程减弱了 R6G 分子在基底表面的吸附方式/吸附能力/键键结合力，影响了石墨烯的电子掺杂，从而导致 SERS 信号的降低。

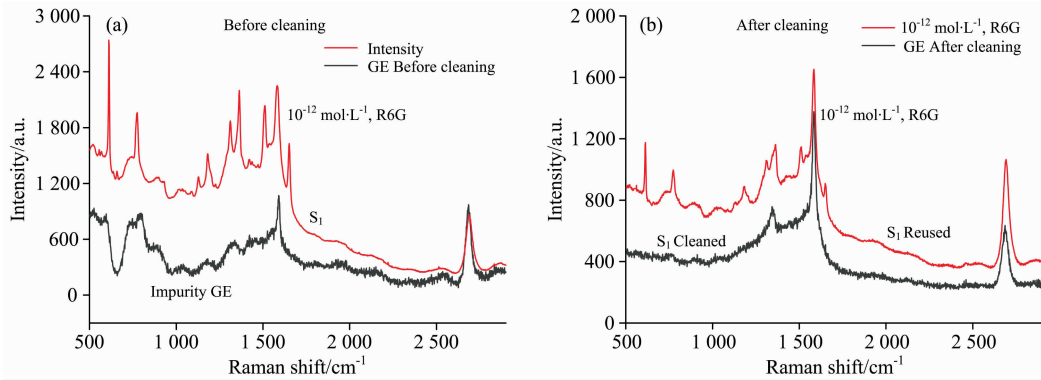


图 6 (a) 原始基底上的 GE 和 R6G(10⁻¹² mol · L⁻¹) 拉曼信号, (b) 清洗后的拉曼信号
黑色曲线为基底本身拉曼光谱; 红色曲线为 R6G (10⁻¹² mol · L⁻¹) 的 SERS 信号

Fig. 6 Raman signal of sample itself and R6G (10⁻¹² mol · L⁻¹) (a) on the original substrate, (b) after cleaning

The black and red curves are the Raman spectra of sample itself and R6G(10⁻¹² mol · L⁻¹), respectively

3 结 论

研究了一种可重复使用的石墨烯-有序银纳米孔基底，进行了理论数值分析和实验，表明：对 SERS 活性强的 R6G 分子可以达到 10⁻¹² mol · L⁻¹ 的检测，并实现可重复测量；对 CV 分子实现 10⁻⁸ mol · L⁻¹ 的检测；基底本身的均匀性

较好，RSD 值约为 20%。接下来的工作将包括：①金属纳米孔尺寸的优化，以达到更高的灵敏度；②石墨烯转移工艺的优化，进一步提高基底的均匀性和寿命。

致谢：感谢重庆大学分析测试中心公祥南老师在拉曼测试方面的帮助，感谢中国科学院光学与电子学研究所微细加工光学技术国家重点实验室的龚天诚、罗云飞在金属纳米孔制备方面提供的帮助。

References

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163.
- [2] Wu Y, Yu W, Yang B, et al. Analyst, 2018, 143: 2363.
- [3] LIU Yan-de, ZHANG Yu-xiang, WANG Hai-yang(刘燕德, 张宇翔, 王海阳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(1): 123.
- [4] Zhang J, Zhang X, Chen S, et al. Carbon, 2016, 100: 395.
- [5] Ryu Y, Kang G, Lee C W, et al. RSC Advances, 2015, 5(93): 76085.
- [6] Radha B, Lim S H, Saifullah M S M, et al. Scientific Reports, 2013, 3(1): 1078.
- [7] Zhao J, Sun W, Sun W, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(46): 9987.
- [8] Zhan H, Cheng F, Chen Y, et al. Composites Part B: Engineering, 2016, 84: 222.
- [9] Tang J, Zeng C, Wang Y, et al. Plasmonics, 2015, 10(3): 563.
- [10] Liu Y, Lu Z W, Hasi W L, et al. Analytical Methods, 2017, 9(47): 6622.
- [11] Shen W, Lin X, Jiang C, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(25): 7308.
- [12] Li C, Liu A, Zhang C, et al. Optics Express, 2017, 25(17): 20631.
- [13] Geim A K, Novoselov K S. Nature Materials, 2007, 6(3): 183.
- [14] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Science, 2008, 320(5881): 1308.
- [15] Zhu H, Liu A, Li D, et al. Chemical Communications, 2017, 53(22): 3273.
- [16] Gong T, Zhang J, Zhu Y, et al. Carbon, 2016, 102: 245.
- [17] Quan J, Zhang J, Li J, et al. Carbon, 2019, 147: 105.

- [18] Zhang X, Zhang X, Luo C, et al. *Small*, 2019, 15(11): e1805516.
[19] Ansar S M, Ameer F S, Hu W, et al. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1226.

Theoretical Analysis and Experiment of Raman Enhancement of Graphene-Ordered Silver Nanopores

XING Hao-jian, YIN Zeng-he, ZHANG Jie*, ZHU Yong

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

Abstract We design a reusable graphene-ordered silver nanohole (GE-AgNHs) substrate. A uniform periodic nanopore array is etched on the silver film by surface plasmons (SPs) photolithography. Graphene is transferred to AgNHs by wet transfer method. Graphene not only provides a molecular adsorption platform, but also serves as a reference and calibration layer to improve surface-enhanced Raman reproducibility. When the silver film is exposed to the air, it is easily oxidized. The graphene covers the surface of the silver film to block the air, thereby slowing down the oxidation of the silver film. The substrate is characterized by optical microscopy, field emission scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. From the SEM characterization results, it can be seen that the silver nanopores are evenly distributed. Meanwhile, the electric field distribution ($|E|$) of different aperture bases is simulated by Finite-Difference Time-Domain (FDTD) simulation. The simulation results show that the electric field strength increases slightly with the decrease of the aperture. The maximum electric field strength $E_{\max} \approx 11 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ is obtained at $D=220 \text{ nm}$, and the enhancement factor is calculated to be $\sim 1.46 \times 10^4$. Many experiments were carried on. Firstly, we performed a Raman mapping test on the GE-AgNHs substrate. The results show that the RSD values of graphene D, G and 2D peaks are 18.3%, 22.1% and 19.8%, respectively, with good uniformity. Secondly, Raman test and quantitative analysis are carried on using crystal violet (CV) solution at concentrations of $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The exponential fitting of the relative intensity $k(k = I_{@1178} / I_{@2D})$ in the range of $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the fitting degree $R^2 = 97.7\%$; if the data of $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ is neglected, it performs a linear fit with a fit of 96.8%. Finally, SERS repeatability is performed on the GE-AgNHs substrate with a concentration of $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ rhodamine 6G (R6G) solution as the probe molecule and sodium borohydride solution as the cleaning solution. It can be seen from the optical micrograph and the Raman spectrum that there is a small number of impurities on the GE before cleaning; after cleaning, a clean GE Raman signal is obtained. The Raman signal of R6G can be detected before and after cleaning, indicating that the substrate repeatability is good; the Raman intensity is maintained at 50% at 773 cm^{-1} .

Keywords Surface-enhanced Raman scattering; Surface plasmons; Graphene; Silver nanohole

(Received Jul. 22, 2019; accepted Nov. 29, 2019)

* Corresponding author