

## 具有双共振吸收峰的 Au 纳米粒子制备及其拉曼表征

窦心怡, 张 灿, 张 洁\*

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

**摘 要** 表面增强拉曼散射(SERS)很大程度的弥补了拉曼散射强度弱的缺点, 迅速成为科研工作者的研究热点, 在食品安全、环境污染、毒品以及爆炸物检测等领域应用广泛。纳米技术的发展使得目前对于SERS的研究主要集中于金属纳米颗粒基底的制备, 金属纳米粒子的种类、尺寸及形貌对SERS增强和吸收峰峰位均有影响, 要获得好的增强效果, 需要对金属纳米结构进行工艺优化。特别是, 需要结合金属纳米粒子的结构和激励光波长, 以期获得更好的增强效果。为了研究SERS增强和吸收峰之间的关系, 开展了具有双共振吸收峰的金纳米粒子的研究。首先利用FDTD Solutions仿真建模, 主要针对金纳米颗粒直径、金纳米棒长径比及分布状态对共振吸收峰进行仿真, 得到金纳米球理论直径在50 nm左右, 金纳米棒理论长径比在3.5~4.5左右时, 吸收峰分别分布在532及785 nm附近, 符合多波段激励光拉曼增强条件; 对于激励光偏振方向, 其沿金纳米棒长轴方向偏振时吸收峰位于785 nm附近, 沿金纳米球短轴方向偏振时吸收峰位于532 nm附近。然后采用种子生长法, 制备了可用于多种波长激励光的双吸收峰表面增强拉曼散射基底。通过改变硝酸银用量(5, 10, 20, 30和40  $\mu\text{L}$ )、盐酸用量(0.1和0.2 mL)以及其生长时间(15, 17, 21和23 h)等多种工艺参数来控制金纳米棒含量, 得到了同时含有金纳米球及金纳米棒的双吸收共振峰金纳米粒子。最后用该样品作为基底, 罗丹明6G(R6G)作为探针分子, 分别测试其在532, 633和785 nm激励光入射时的SERS表征, 对分析物R6G最低检测浓度均达到了 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 增强因子达到了 $\sim 10^5$ , 满足了多波段SERS检测的需要。

**关键词** 表面增强拉曼散射; 拉曼光谱; 金纳米棒; 金纳米球

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1446-06

### 引 言

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)自从1974年被发现以来, 已被广泛运用于超灵敏度物质检测<sup>[1-2]</sup>。目前普遍接受的SERS增强机理有电磁场增强(electromagnetic enhancement, EM)和化学增强(chemical enhancement, CM), 其中EM占主导作用<sup>[3]</sup>。EM是指在特定波长激发光入射时, 会与基底表面的金属纳米颗粒发生表面等离子体共振产生较大的局域电场, 从而来提高散射强度<sup>[4-5]</sup>。相比于传统拉曼测试, 加入金属纳米颗粒的SERS检测可以极大提高探针分子检测灵敏度<sup>[6-8]</sup>。

金纳米球(Au nanoparticles, AuNPs)的吸收谱范围约在520~530 nm, 适用于532 nm激光激励<sup>[9]</sup>; 对于长径比范围

在2~4之间的金纳米棒(Au nanorods, AuNRs), 其吸收谱约在650~850 nm之间, 适用于入射光波长为785 nm的激光激励<sup>[10-11]</sup>。目前, SERS测量的入射光波长主要为532, 633和785 nm; 将金纳米粒子用于SERS时, 其基底分别为用于532 nm入射光的AuNPs和用于785 nm入射光的AuNRs<sup>[12]</sup>。为了满足多波段拉曼光谱测量需要, 我们需要制备同时含有AuNPs与AuNRs的双吸收共振峰金纳米粒子作为SERS基底。通过种子生长法可制备同时含有AuNPs与AuNRs的金纳米粒子。在制备过程中, AuNRs成棒率受工艺参数影响较大, 其中主要包括 $\text{AgNO}_3$ 浓度、HCl浓度、生长时间等。

利用FDTD Solutions仿真得到了满足双共振吸收峰的基本条件。然后通过实验改变 $\text{AgNO}_3$ 浓度、HCl浓度、生长时间这三个重要参数制备了在532 nm附近及785 nm附近均

收稿日期: 2020-04-10, 修订日期: 2020-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(61875024), 重庆市杰出青年基金项目(estc2019jcyjx0018), 重庆大学人才计划项目(cqu2018CDHB1A07)资助

作者简介: 窦心怡, 1995年生, 重庆大学光电工程学院硕士研究生 e-mail: 20133091@cqu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

存在较强吸收的金纳米颗粒,其中同时含有与仿真大小基本一致的 AuNPS 与 AuNRS,最后将该样品用于待测物在不同波长入射光时的 SERS 光谱测量,从而得到在不同波长均具有较好拉曼增强的双吸收共振峰金纳米粒子 SERS 基底。

## 1 金纳米棒及金纳米球仿真结果

### 1.1 不同长径比金纳米棒长波峰仿真结果及不同直径金纳米球仿真结果

如图 1 为用 FDTD Solutions 对 AuNRS 长波峰与 AuNPS 的吸收仿真结果。其中设置入射光波长范围为 300~900 nm, AuNPS 的直径分别为 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120 和 140 nm; AuNRS 长径比分别为 3, 3.5, 4, 4.5 和 5, 光源沿长轴方向偏振。由仿真知, AuNPS 直径在 50 nm 左右以及 AuNRS 长径比在 3~5 左右时,样品在 533 和 785 nm 附近同时具有较好的 SERS 增强作用。

### 1.2 改变光源偏振角度对金纳米棒吸收峰的影响

考虑到 AuNRS 不仅存在长轴吸收峰,也存在短轴吸收峰,所以将光源偏振方向从 0° 依次旋转到 90°, 对长径比为 4 的 AuNRS 进行仿真,其模型如图 2(a) 所示。得到的吸收值原始数据如图 2(b) 所示,随着偏振旋转方向逐渐增大,其长波长峰处的吸收值逐渐降低。当偏振光方向位于 60°, 70°, 80° 和 90° 时,会出现短轴吸收峰,由于短轴吸收峰的吸收值基本一致,将短波峰归一化后得到的吸收光谱如图 2(c) 所

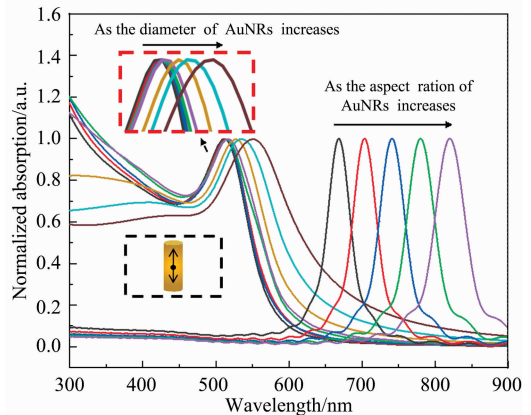


图 1 不同直径 AuNPS 与不同长径比 AuNRS 归一化吸收仿真曲线

Fig. 1 Normalized absorption simulation curves of AuNPS with different diameters and AuNRS with different aspect ratios

示,随着光偏振角度逐渐变为 90°,其短轴吸收峰逐渐增强,长轴吸收峰数值逐渐消减直至消失。

在实际测试样品中,由于 AuNRS 长轴并不是与入射光偏振方向完全一致,在各个方向均有分布,会削弱其在长波长处的吸收谱,且 AuNRS 存在短轴吸收峰,所以要得到吸收光谱在短波长峰以及长波长峰吸收值基本一致的样品, AuNRS 的含量需要略高于 AuNPS 的含量。

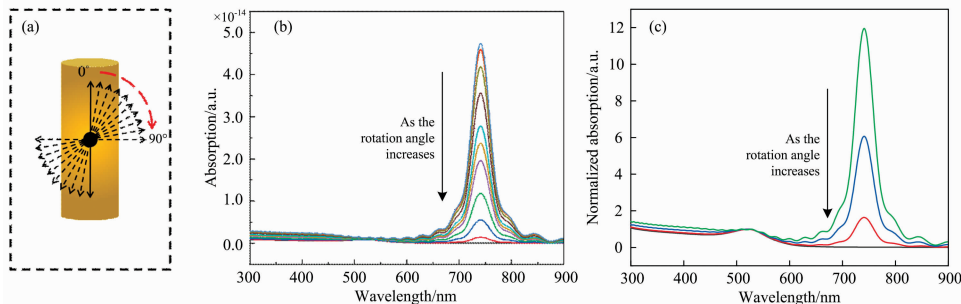


图 2 不同光源偏振角仿真结果

(a): 仿真模型; (b): 仿真吸收谱; (c): 偏振角度为 60°, 70°, 80°, 90° 时的归一化吸收谱

Fig. 2 Simulation results of light sources with different polarization angles

(a): Simulation model; (b): Simulation absorption spectrum;

(c): Normalized absorption spectra at 60°, 70°, 80°, and 90° polarization angles

## 2 工艺流程

通过种子生长法制备双吸收共振峰金纳米粒子[图 3(a)]: (1)在烧杯中分别加入 5 mL 0.2 mol · L<sup>-1</sup> 十六烷基三甲基氯化铵 (CTAB) 与 5 mL 0.000 5 mol · L<sup>-1</sup> 氯金酸 (AuHCl<sub>4</sub>), 搅拌 2 min, 滴入 0.6 mL 用冰水配置的 0.01 mol · L<sup>-1</sup> 硼氢化钠溶液 (NaBH<sub>4</sub>), 将制备的种子液放在 30 °C 恒温水浴锅中老化 2 h。 (2) 制备生长液, 在烧杯中加入 5 mL 0.2 mol · L<sup>-1</sup> CTAB 与 5 mL 0.001 mol · L<sup>-1</sup> AuHCl<sub>4</sub>, 搅拌 2 min 后, 在烧杯中分别加入 80 μL 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 抗坏

血酸 (AA)、10 μL 0.1 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 以及 0.1 mL 1 mol · L<sup>-1</sup> HCl。 (3) 将 20 μL 种子液滴入生长液, 放入 30 °C 恒温水浴锅中静置 21 h。

最后制备得到的样品扫描电子显微镜 (scanning electronic microscope, SEM) 图与透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 图如图 3(b) 所示。图 3(c) 所示为 AuNRS 的远区衍射图, 从衍射图的晶面信息可以看出, 制备的 AuNRS 含有 {111}, {200}, {220} 三个晶面, 说明制备的 AuNRS 为多晶结构, 且晶体生长过程中沿这三个面的延伸占主导作用, 其中衍射峰最强的 {111} 面主要分布在 AuNRS 的末端截角。由 SEM 图计算得到 AuNRS 与 AuNPS

个数比为 1.93, 实验与仿真结论基本一致。取其中 100 个金纳米棒进行长径比统计, 结果如图 3(d) 所示, 其长径比主要分布在 2.5~4.5 之间, 满足入射光为 785 nm 时拉曼检测的

需要。统计 AuNPS 粒径发现, AuNPS 粒径主要分布在 40~50 nm 之间, 如图 3(e) 所示, 满足入射光为 532 nm 时拉曼检测的需要。

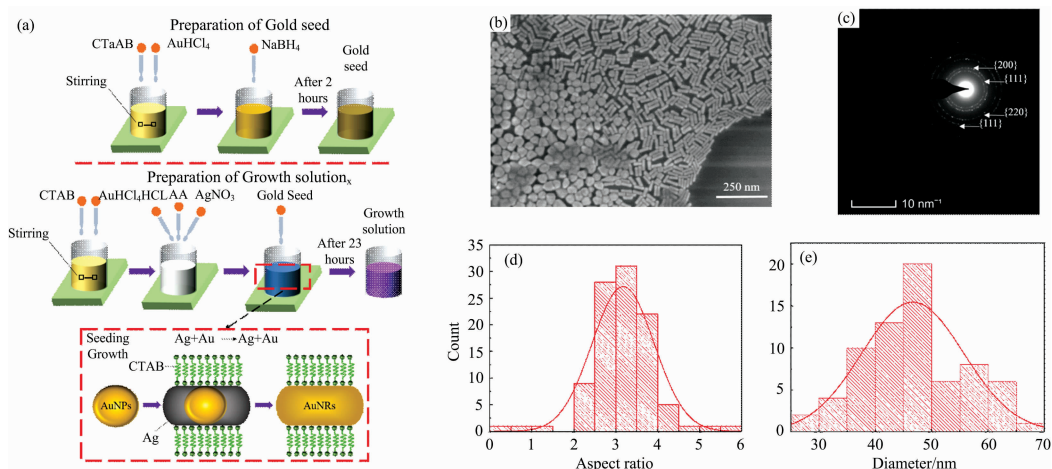


图 3 (a) 金纳米颗粒制备工艺流程图; (b) 样品 SEM 图; (c) 金纳米棒的远区衍射图; (d) 金纳米棒长径比统计; (e) 金纳米球粒径统计

Fig. 3 (a) Process flow for the preparation of gold nanoparticles; (b) SEM image of Au nanorods and nanoparticles; (c) far-field diffraction image of gold nanorod; (d) statistics of aspect ratio of gold nanorods; (e) statistics of diameter of gold nanoparticles

### 3 工艺参数

#### 3.1 AgNO<sub>3</sub> 的影响

HCl 用量为 0.2 mL 不变, 改变生长液制备中 AgNO<sub>3</sub> 用量为 5, 10, 20, 30 和 40 μL (样品 1, 2, 3, 4 和 5), 用紫外-可见分光光度计测得的吸收光谱图如图 4(a) 所示。由吸收谱

知, AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL 时, 金纳米棒含量最高。图 4(b) 为样品 2, 3, 4 和 5 的 SEM 图, 可见样品 2 的 AuNRS 含量最高, 且长径比主要分布在 2.5~4 之间, AuNPS 直径主要分布在 30~45 nm 之间, 其金纳米粒子大小基本接近所需的双吸收共振峰金纳米粒子大小。其余样品由于 AuNRS 含量较低, 其在 SEM 图中并不明显。

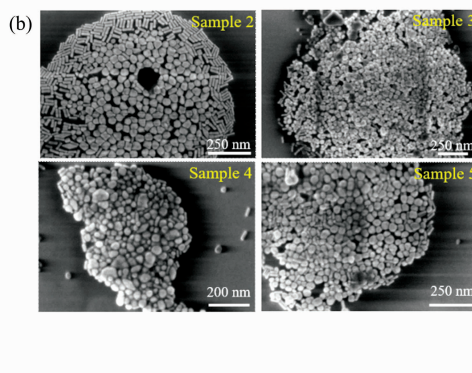
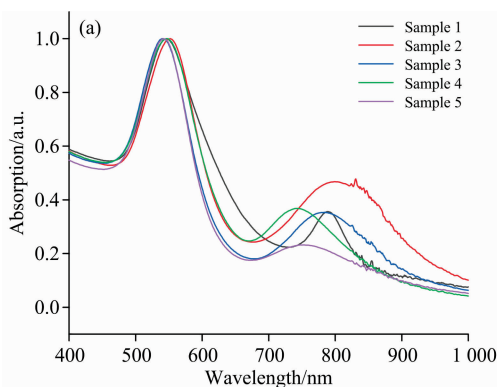


图 4 (a) 不同 AgNO<sub>3</sub> 体积样品的归一化吸收谱; (b) 不同样品 SEM 图

Fig. 4 (a) Normalized absorption spectras of samples with different AgNO<sub>3</sub> volumes; (b) SEM images of different samples

#### 3.2 HCl 的影响

保持 AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL 不变, 改变 HCl 为 0.1 与 0.2 mL。设置生长时间为 23 h 时, 得到样品 6 和 7, 其吸收光谱如图 5(a); 设置生长时间为 21 h 时得到样品 8 和 9, 测得吸收光谱如图 5(b) 所示。图 5(a) 中插图为样品 6 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图。得到 AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL, HCl 为 0.1 mL, 生长 23 h 时, 在 532 nm 处及 785 nm 处均存在较高的吸收值, 且其最高吸收峰位

最接近于入射波长。

#### 3.3 生长时间的影响

保持 AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL, 以及 HCl 用量 0.2 mL 不变, 设置生长时间为 15, 17, 21 和 23 h (样品 10, 11, 7 和 9), 其吸收光谱如图 6(a) 所示; 保持 AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL, 以及 HCl 用量 0.1 mL 不变, 设置生长时间为 15, 17, 21 和 23 h (样品 12, 13, 8 和 6), 其吸收光谱如图 6(b) 所示, 对比发现, 样品 6 在短波峰与长波峰吸收值基本一致。综上所述,

样品 6(AgNO<sub>3</sub> 用量为 10 μL, HCl 为 0.1 mL, 生长 23 h)为同时含有 AuNPS 与 AuNRS 的双吸收共振峰金纳米粒子。

### 4 拉曼实验及结果分析

实验中, 入射光波长为 532 和 633 nm 时, 使用激光共聚焦拉曼光谱仪(Jobin Yvon LabRAM HR Evolution)来测试样品拉曼光谱。发射激光波长为 532 nm 时, 功率为 50 mW, 选

用 50×物镜, 积分时间 2 s; 发射激光波长为 633 nm 时, 功率为 17 mW, 选用 50×物镜, 积分时间 2 s。入射光波长为 785 nm 时使用便携式拉曼光谱仪测试, 功率为 150 mW, 积分为时间 5 s。将样品 6 滴在硅片上, 待其干燥后滴入不同浓度染料分子罗丹明 6G(C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, R6G), 其在不同波长入射光时拉曼测试结果如图 7 所示。由图 7 知, 该样品在三个激励波长入射时, 最低检测浓度均能达到 10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup>, 具有较好的 SERS 增强效果。

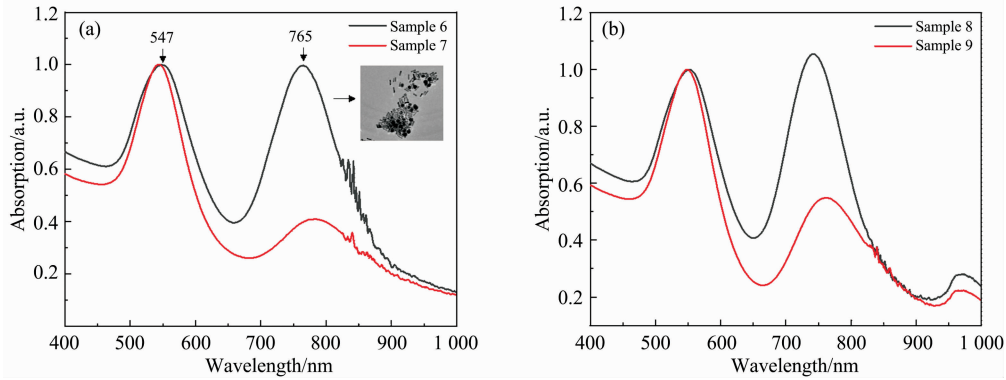


图 5 不同 HCl 体积样品的归一化吸收谱, 生长时间分别为: (a) 23 h, (b) 21 h

Fig. 5 Normalized absorption spectra of samples. The growth times are: (a) 23 h; (b) 21 h

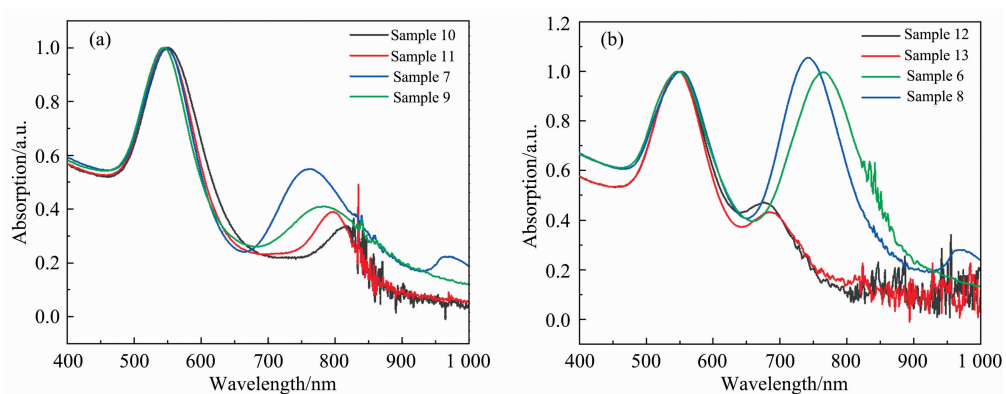


图 6 不同生长时间样品的归一化吸收谱, HCl 用量分别为 (a) 0.1 mL; (b) 0.2 mL

Fig. 6 Normalized absorption spectra, the amount of HCl is (a) 0.1 mL; (b) 0.2 mL

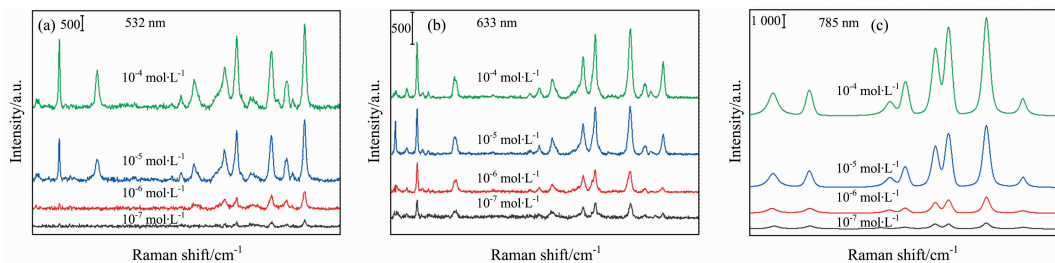


图 7 不同激励波长 R6G 的拉曼测试结果, 其激励光波长分别为 (a) 532 nm; (b) 633 nm; (c) 785 nm

Fig. 7 Raman test results of R6G with different excitation wavelengths, the excitation

light wavelengths are (a) 532 nm; (b) 633 nm; (c) 785 nm

由于不同入射光激励时功率存在差异, 可以通过与在同一波长激励下浓度为 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> 纯 R6G 样品拉曼增强作对比计算其增强因子(enhancement factor, EF)来消除差异,

其计算公式见式(1)<sup>[13-14]</sup>

$$AEF = (I_{SERS}/I_{RS}) \times (c_{RS}/c_{SERS}) = \frac{I_{Au+R6G}}{I_{R6G}} \times \frac{c_{Au+R6G}}{c_{R6G}} \quad (1)$$



得到在拉曼频移为  $1\ 509\ \text{cm}^{-1}$  时, 不同浓度 R6G 样品在不同激励光下的 EF 如图 8 所示, 其中影响 EF 的因素主要有: (1) 用于增强的金属纳米颗粒样品吸收值越大, 拉曼散射强度越大; (2) 入射光振动频率, SERS 体系中的电磁增强因子与入射光频率四次方成正比<sup>[15]</sup>; (3) 探测分子是否为单层分子, 当探测分子浓度较高时, 会形成多层堆积结构, 影响激励光入射到金属纳米颗粒上面, 会一定程度降低拉曼强度。

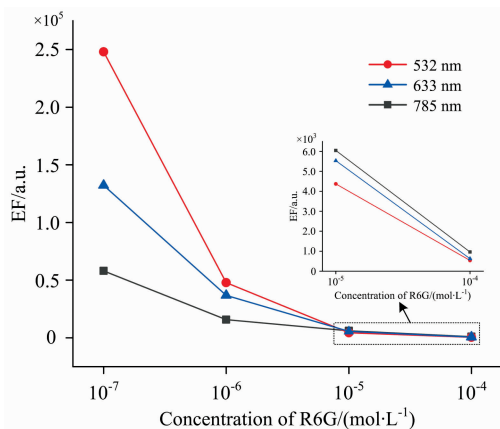


图 8 不同激励波长 SERS 增强因子

Fig. 8 SERS enhancement factor of different excitation wavelength

SERS 包含两个过程, 一个是入射光作用引起的局域电磁场增强, 另一个是散射光作用引起的辐射增强, 计算表面拉曼增强散射光的吸收时需要同时包含入射光激励时的吸收和辐射过程的吸收, 所以要计算某个拉曼峰对应波长的吸收时需要同时考虑激励光吸收  $A_0$  以及拉曼光吸收  $A_R$ 。利用式(2)计算得到当不同激励光入射时, 拉曼位移为  $1\ 507\ \text{cm}^{-1}$  的拉曼峰对应的拉曼波长  $\lambda_R$ , 由样品 6 吸收谱找到不同  $\lambda_R$  处的吸收值  $A_R$ 。

## References

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163.
- [2] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Physical Review Letters, 1997, 78(9): 1667.
- [3] McCall S L, Platzman P M, Wolff P A. Physics Letters A, 1980, 77(5): 381.
- [4] George C S, Matthew A Y, Richard P V D. Electromagnetic Mechanism of SERS. Germany: Springer, 2006, 103: 19.
- [5] Willets K A, Van Duyne R P. Annual Review of Physical Chemistry, 2007, 58(1): 267.
- [6] Zhang J, Zhang X, Lai C, et al. Optics Express, 2014, 22(18): 21157.
- [7] Zhang J, Fan T, Zhang X, et al. Applied Optics, 2014, 53(6): 1159.
- [8] Gong T, Zhu Y, Zhang J, et al. Carbon, 2015, 87: 385.
- [9] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Langmuir, 2001, 17(22): 6782.
- [10] Orendorff C J, Gearheart L, Jana N R, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(1): 165.
- [11] Zweifel D A, Wei A. Chemistry of Materials, 2005, 17(16): 4256.
- [12] Suzuki T, Kitahama Y, Matsuura Y, et al. Applied Spectroscopy, 2012, 66(9): 1022.
- [13] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13794.
- [14] Fateixa S, Nogueira H I S, Trindade T. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(33): 21046.
- [15] Haynes C L, Mcfarland A D, Duyne R P V. Analytical Chemistry, 2005, 77(17): 338.

$$\lambda_R = \frac{10^7}{10^7/\lambda_0 - \Delta\nu} \quad (2)$$

式(2)中,  $\lambda_0$  表示入射波长,  $\Delta\nu$  表示拉曼频移。其中激励光为 532 nm 时, 在  $1\ 507\ \text{cm}^{-1}$  拉曼峰对应波长  $\lambda_R$  为 578 nm, 将  $A_{578\ \text{nm}}$  与  $A_{532\ \text{nm}}$  的值相乘得到最终的吸收值, 计算得到不同激励光在拉曼位移为  $1\ 507\ \text{cm}^{-1}$  处拉曼峰吸收值如表 1 所示。

表 1 在  $1\ 507\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收值

Table 1 The absorption of  $1\ 507\ \text{cm}^{-1}$

$\lambda_0/\text{nm}$	Absorption
532	2.96
633	0.92
785	0.88

R6G 浓度较低 ( $10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 其吸收值  $A_{532} > A_{633} > A_{785}$ , 且其入射光频率四次方  $\nu_{532}^4 > \nu_{633}^4 > \nu_{785}^4$ , 且此时探测分子成单层分布, 探针分子的存在不会影响激励光入射到金属纳米颗粒, 综上,  $EF_{532} > EF_{633} > EF_{785}$ 。R6G 浓度较高时 ( $10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 由于 R6G 分子形成多层堆积结构, 激励光难以入射到金纳米颗粒表面形成局域电场, 所以此时金纳米颗粒的增强并不明显, 其吸收值对增强影响不大, 此时  $EF_{532} \approx EF_{633} \approx EF_{785}$ 。

## 5 结论

实验通过种子生长法, 验证了当  $\text{AgNO}_3$  用量为  $10\ \mu\text{L}$ , HCl 用量为  $0.1\ \text{mL}$ , 生长  $21\ \text{h}$  时, 能得到双吸收峰均较强的金纳米粒子。其在 532, 633 和 785 nm 激励光入射时均表现出了良好的 SERS 探测灵敏度, 最低检测浓度达到  $10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最优增强因子为  $\sim 10^5$ , 初步实现多波段激励光 SERS 检测。

# Effects of Process Parameters on Double Absorption Resonance Peaks of Au Nanoparticles

DOU Xin-yi, ZHANG Can, ZHANG Jie\*

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

**Abstract** Surface-enhanced Raman scattering (SERS) largely compensates for the shortcoming of the weak intensity of Raman scattering and quickly becomes a research hotspot for researchers. It is widely used in food safety, environmental pollution, drug and explosive detection and other fields. Due to nanotechnology's development, the current research on SERS mainly focuses on the preparation of metal nanoparticle substrates. The type, size, and morphology of metal nanoparticles all affect the SERS enhancement and absorption peak positions. It is necessary to optimize the process of metal nanostructures. In particular, it is necessary to combine the structure of the metal nanoparticle and its corresponding excitation light wavelength to obtain a better enhancement effect. A study of metal nanoparticles with double resonance absorption peaks was conducted to get the relationship between SERS enhancement and absorption peaks. Firstly, through FDTD Solutions, the local surface plasmon resonance peaks of gold nanoparticles with different diameters, gold nanorods with different aspect ratios and distributions were simulated. We found that when Au nanoparticles' theoretical diameter is about 50 nm and the theoretical aspect ratio of Au nanorods is about 3.5~4.5, the absorption peaks are distributed near 532 and 785 nm, respectively, which meets the multi-band excitation light Raman enhancement conditions. For the polarization direction of the excitation light, when the light polarization direction is along the long axis direction of Au nanorods, the absorption peak is near 785 nm, and when the light polarization direction is along the short axis of Au nanorods, the absorption peak is near 532 nm. A double-absorption SERS substrate that can be used for excitation light of various wavelengths was prepared by the seed growth method. In order to control the forming rate of Au nanorods, the process parameters were optimized, including the silver nitrate (5, 10, 20, 30, 40  $\mu\text{L}$ ), the hydrochloric acid (0.1, 0.2 mL) and the growth time (15, 17, 21, 23 h). Double-absorption resonance peaks containing Au nanoparticles and Au nanorods were successfully obtained. Finally, using this sample as the substrate and Rhodamine 6G (R6G) as the probe molecule, the SERS characterization of the excitation light at 532, 633 and 785 nm was tested, achieving the multiple wavelength SERS detection with a concentration of  $10^{-7}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  of R6G, and the enhancement factor is  $\sim 10^5$ .

**Keywords** Surface-enhanced Raman scattering; Raman spectroscopy; Au nanorods; Au nanoparticles

(Received Apr. 10, 2020; accepted Sep. 12, 2020)

\* Corresponding author