

文章编号: 1005-5630(2023)03-0008-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2023.003.002

纳米多孔银的制备及其表面增强拉曼散射特性研究

徐晓飞, 荆智玉, 张玲

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 表面增强拉曼散射 (SERS) 因其具有高达单分子检测量级的灵敏度, 在医学诊断、食品安全、环境监测等领域有着较大的应用前景。制备具有高密度“热点”的 SERS 基底是这项技术走向实际应用的关键。双连续结构的纳米多孔金属由于近邻纳米结构之间的耦合效应, 所以具有很好的 SERS 增强特性。采用溅射方法制备了银锌合金前驱体, 采用自由脱合金工艺和电化学脱合金工艺制备了具有纳米多孔结构的银基底, 通过调制脱合金参数, 获得了具有高增强因子的 SERS 基底。所制备的纳米多孔银基底对结晶紫的检测极限达到了 10^{-12} mol/L, 可应用于超灵敏检测。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 纳米多孔银; 脱合金工艺; 超灵敏检测

中图分类号: TB 31 **文献标志码:** A

Preparation of nanoporous silver and research on its surface-enhanced Raman scattering properties

XU Xiaofei, JING Zhiyu, ZHANG Ling

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has great application prospects in the fields of medical diagnosis, food safety, and environmental monitoring because of its sensitivity as high as single-molecule detection. Preparation of SERS substrates with high-density "hot spots" is the key to the practical applications. Nanoporous metals with bicontinuous structures have excellent SERS enhancement properties due to the coupling effect between neighboring nanostructures. Ag-Zn alloy precursors were prepared by sputtering method, and silver substrates with nanoporous structure were prepared by free dealloying process and electrochemical dealloying process. Through the modulation of dealloying parameters, SERS substrates with high enhancement factor were obtained. The detection limit of crystal violet reached 10^{-12} mol/L, which could be used for ultrasensitive detection.

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(61875126, 61675133)

第一作者: 徐晓飞(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为 SERS 基底的制备与应用。

E-mail: 2283154692@qq.com

通信作者: 张玲(1981—), 女, 教授, 研究方向为超灵敏检测。E-mail: lzhang@usst.edu.cn

Keywords: surface-enhanced Raman spectroscopy; nanoporous silver; dealloying process; ultrasensitive detection

引言

拉曼光谱被誉为物质的“指纹谱”, 通过光谱信息可实现对物质的定性识别和定量分析^[1-4]。此外, 拉曼检测技术检测时间短, 不需要对样品进行预处理, 检测时无需和样品直接接触, 不会对样品造成损伤, 是一种无损检测技术。因此, 该技术在生物、医药、环境污染、考古、材料和化学等领域受到广泛关注。而基于局域表面等离子体共振的表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)能将样品信号放大 $10^6\sim 10^8$ 倍^[5-6], 从而使拉曼光谱技术的应用拓展到了痕量检测乃至单分子检测方面。由于在SERS中起主要作用的是与基底纳米结构相关的局域表面等离子体共振效应^[7-10], 所以设计和制备具有较强SERS效应的增强基底是拉曼光谱在痕量检测中运用的关键。

传统的脱合金工艺是指在固溶体合金或者化合物中选择性地将活泼性较大的元素或者成分溶去, 留下的原子通过自组装形成纳米多孔的结构。脱合金所获得的双连续多孔结构具有大的比表面积, 韧带与孔径边缘曲率半径较小, 从而可以聚集大量的电荷, 在SERS光谱、催化、传感、灵敏检测^[11-12]等领域受到广泛的关注。

本文介绍了以磁控溅射所得银锌合金薄膜为前驱体, 通过自由脱合金与电化学脱合金技术, 分别制备出具有不同形貌的纳米多孔银(nanoporous silver, NPS)。通过对比发现, 电化学工艺制备出的具有较小孔径的纳米多孔银表现出更为优异的SERS效应, 其对染料分子结晶紫的检测极限达到了 10^{-12} mol/L。此外, 电化学脱合金可以有效地控制反应速度, 更适合用于功能性材料的制备。

1 试剂及仪器

实验所用药品均是分析纯。盐酸(HCl)、结晶紫(crystal violet, CV)均购买于中国医药集团

有限公司, 无需额外纯化。银锌(原子的个数比为50:50)合金靶材、高纯铬靶材、高纯银靶材均购买于中诺新材料科技有限公司。三电极电化学工作站购买于上海辰华仪器有限公司。单晶硅片购买于苏州晶矽电子科技有限公司, 使用前用丙酮、酒精和水反复清洗以除去表面附着物。所有玻璃器皿使用前均需使用大量去离子水清洗。

利用真空磁控设备(型号CF-SP01)通过射频沉积的方式, 控制氩气流量为 $42.5\text{ m}^3/\text{h}$, 溅射时, 腔体压强为 0.8 Pa 和溅射功率为 120 W , 制备银铝合金薄膜。通过场发射扫描电镜(型号Quanta FEG 250)观察样品的结构形貌。拉曼及SERS光谱采用台式拉曼光谱仪(型号RAMANtouch)进行测试, 该光谱仪的激发波长为 532 nm , 激光功率为 1 mW , 单谱采集时间为 1 s 。

2 自由脱合金法制备纳米多孔银及其结构与SERS性能

采用磁控溅射方法进行Ag-Zn合金前驱体的沉积。制备之前先在单晶硅片抛光面分别溅射一层Cr和Ag, 以防脱合金后释放的应力造成薄膜脱落^[13-15], 并对合金溅射参数进行优化。将在最佳溅射参数下制得的Ag-Zn合金薄膜基片作为前驱体, 分别通过自由脱合金和电化学脱合金方法将Zn腐蚀掉, 从而获得具有三维双连续结构的纳米多孔银。图1为纳米多孔银制备示意图。将制备好的前驱体放入质量分数为5%的盐酸溶液中, 通过控制自由腐蚀时间和电化学脱合金时间调控纳米结构及形貌, 将脱合金后所得基片放入超纯水中反复泡洗, 除去表面残余的盐酸及氯化物, 并使用氮气将薄膜表面水分充分地吹干, 放入真空干燥室中保存。

图2为合金前驱体和不同自由腐蚀时间下所得到的纳米多孔银基底的扫描电镜图, 以及在不同基底表面收集到的 10^{-6} mol/L CV分子SERS光谱强度。由Ag-Zn合金前驱体扫描电镜形貌图(见图2(a))可以看出, 磁控溅射所得前驱体形

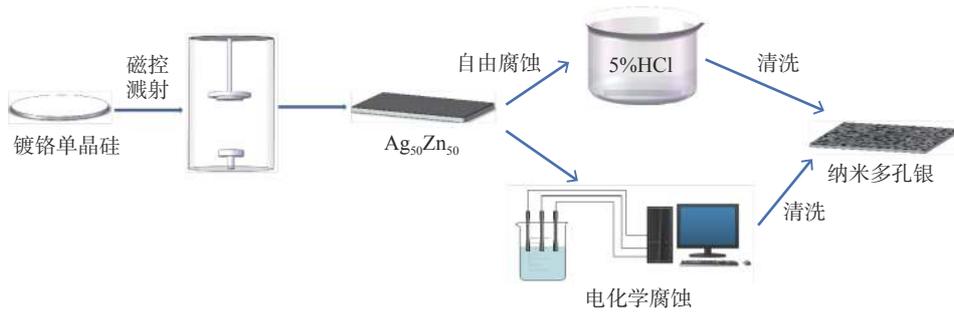


图 1 纳米多孔银制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of nanoporous silver

貌致密均匀，颗粒清晰可见并且尺寸之间差异较小，粗糙度较低，并且在表面有类似纳米晶的构造，这表明磁控溅射参数可以很好地对 Ag-Zn 合金前驱体进行沉积。图 2(b)~(e)分别为不同自由腐蚀时间下形成的纳米多孔银的表面形貌，由图可见，随着自由腐蚀时间的增加，纳米结构逐渐变化。采用动力学模型分析脱合金过程^[16]，发现随着上层活泼性金属 Zn 被盐酸溶解，其邻近原子由于缺少邻近电子从而加快溶解形成孔洞，从而方便腐蚀液下渗，而在脱合金的初级阶

段，Ag 在金属表面和腐蚀液之间的界面扩散系数较大，从而扩散到表面进行自组装形成韧带。从图 2(b)可以看出，在腐蚀的初级阶段，由于前驱体薄膜表面具有纳米凸起，导致不同区域腐蚀速率有所不同，表面纳米凸起形成小尺寸颗粒，下层连续合金膜形成大尺寸韧带小尺寸孔洞的结构。当自由腐蚀时间继续延长到 24 h 时，Zn 进一步溶解，表面小尺寸纳米颗粒因活性较强，与底部纳米韧带逐渐融合，形成相对均匀的多孔形貌(见图 2(c))。随着自由腐蚀时间的增加，

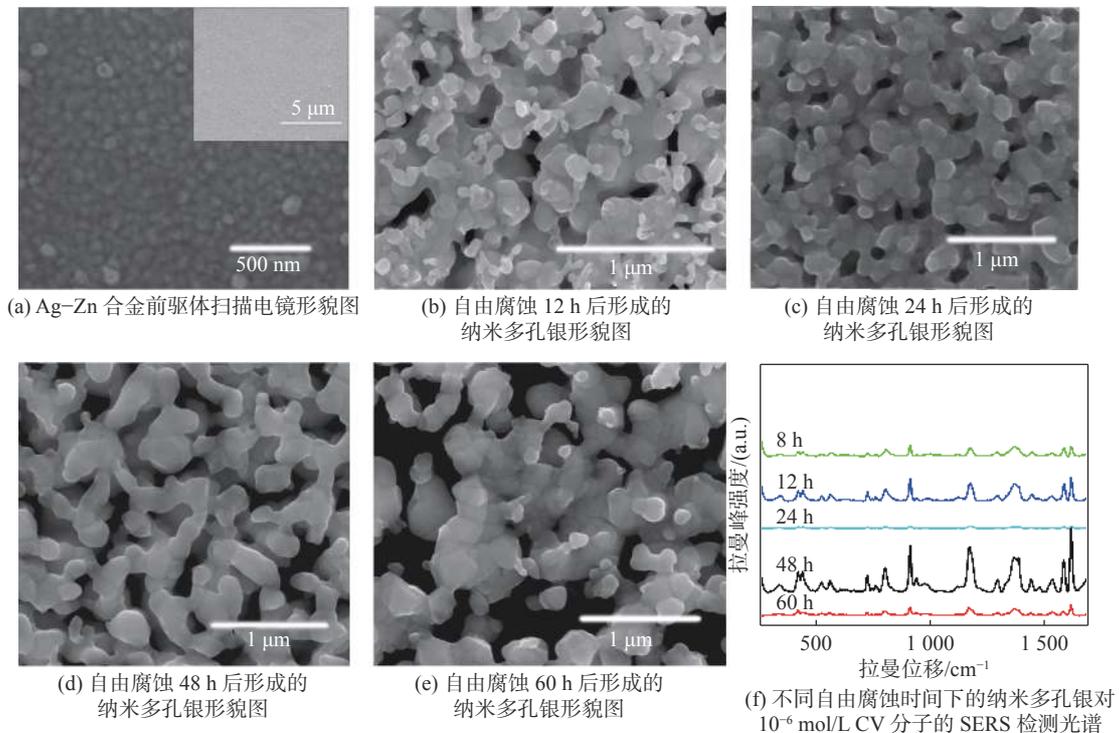


图 2 Ag-Zn 合金前驱体扫描电镜形貌图和不同自由腐蚀时间下所得到的纳米多孔银形貌以及在不同自由腐蚀时间下的纳米多孔银对 10^{-6} mol/L CV 分子的 SERS 检测光谱

Fig. 2 SEM images of Ag-Zn alloy precursors and nanoporous silver substrates obtained by free corrosion for different time, as well as SERS spectra of 10^{-6} mol/L CV molecules collected on different substrate surfaces

Zn 溶解与 Ag 的自组装同时进行, 48 h 后可获得清晰且连续的韧带, 韧带与韧带之间连接性较好, 基本形成双连续的构造(见图 2(d))。图 2(e) 为腐蚀时间达到 60 h 之后的微观形貌, 随着 Ag 自组装的进行, Ag 趋向于相互团聚而不是均匀分散开^[15-19], 韧带尺寸不断增大, 原本双连续的构造逐渐崩塌, 韧带之间开始断裂。图 2(f) 为不同自由腐蚀时间下的纳米多孔银对 10^{-6} mol/L CV 分子的 SERS 检测光谱。对比谱线可以发现, 腐蚀 48 h 后, 具有双连续结构的纳米多孔银有着最好的 SERS 性能, 这是由于其比表面积大, 所含有的 SERS 活性位点多, 并且韧带与韧带之间产生的电磁场会发生耦合, 进一步将局域电磁场放大, 所以其拥有最好的 SERS 效应。而自由腐蚀 12 h 的纳米多孔银, 由于其表面含有较多的晶粒, 且下层也开始逐渐产生多孔结构, 其表面粗糙度相较于自由腐蚀 24 h 后形成的 NPS 更大, 而分子在粗糙表面的极化率高于光滑基底的极化率^[6], 促使分子和基底之间产生新的化学键, 所以自由腐蚀 12 h 后形成的 NPS 性能更高。随着腐蚀时间的增加, 结构崩塌的样品性能锐减, 所以 48 h 为最佳自由脱合金时间。

3 电化学脱合金法制备纳米多孔银及其结构与 SERS 性能

由上文可知, 自由腐蚀 Ag-Zn 合金需要 48 h 才能得到 SERS 性能较好的 NPS, 且从微观形貌中可以看出, 自由腐蚀出的 NPS 孔径尺寸较大。而电化学腐蚀添加电位控制, 可以有效控制脱合金反应速率, 电位的参与可以加快惰性金属在界面处的迁移速率, 促进其发生团聚从而更加容易组装出韧带结构形成多孔。纳米多孔金属比表面积巨大, 其热稳定性较小, 在自由脱合金中会随着腐蚀时间的推移趋向于形成微观尺寸较大的韧带和孔径^[18], 而在电压的限制下则可以产生更小的韧带和孔径结构。尝试使用电化学方法对 Ag-Zn 合金进行电化学脱合金。首先以 Ag-Zn 前驱体作为工作电极, 以铂电极作为对电极, 饱和 AgCl 作为参比电极, 采用三电极体系, 通过循环伏安法确定腐蚀电位, 运用合适的电位对前驱体进行恒电位电化学腐蚀。图 3 为利

用循环伏安法得到的氧化还原电位图, 其中正向扫描得到不同元素的氧化峰, 反向扫描得到还原峰位。可以看到当电位到达 0.537 V 附近, 曲线开始出现小鼓包, 氧化峰并不明显, 这是由于 Zn 溶解后, Ag 会很快扩散到表面和剩余 Zn 结合形成新的合金态所致, 同时观察到电极上产生气泡, 这证明了 0.537 V 达到了 Zn 的氧化电位。电位的选择对最终电化学腐蚀产生的纳米结构影响巨大, 在电压的控制下, Ag 在界面处的迁移率加快: 过小的电压会导致 Ag 的迁移率高于 Zn 的腐蚀速率, 并且腐蚀效率低下; 而较大的电压会导致电极的极化现象, 影响反应速率, 并且会导致结构的粗化。所以选择 0.6 V 作为脱合金的电位。

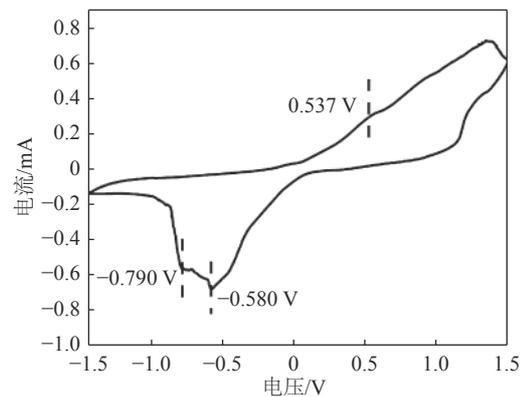


图 3 循环伏安法

Fig. 3 Cyclic voltammetry

图 4 为在 0.6 V 电压下, 对 Ag-Zn 前驱体进行电化学恒电位腐蚀的电流随时间变化的曲线图。从图 4 中可以看出, 电流在脱合金开始阶段

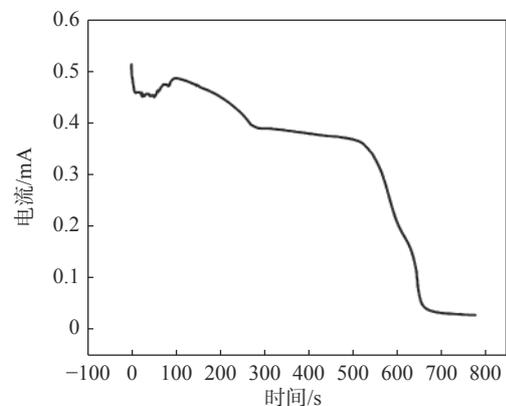


图 4 恒电位腐蚀下的电流-时间曲线

Fig. 4 Current-time curves under constant potential corrosion

有一个上升的过程，这是由于表面 Zn 的脱去，Ag 团聚后形成的孔洞促使电解液渗透，暴露在电解液中的 Zn 增多导致电流上升。当腐蚀时间到达 300 s 左右时，开始进入一个电流相对平稳的平台区，这表明腐蚀液可以完全进入前驱体内部腐蚀，多孔结构开始形成。当腐蚀时间到达 660 s 左右后，电流大小趋向于 0，这表明 Zn 基本完全脱去。选择腐蚀时间为 100，400，600 s 作为腐蚀时间梯度，探究脱合金时间和微观结构之间的联系。

图 5 为不同电化学脱合金时间下形成的纳米多孔银形貌与 SERS 性能表征。图 5(a)~(c) 分别为脱合金 100，400，600 s 下形成的纳米多孔银表面形貌图，可以看出在 100 s 左右时没有多孔形貌的产生。从图(4)所示曲线可以看出 100 s 前前驱体表面刚刚开始腐蚀，电解液无法向下层流动，界面由两种不同状态的元素构成，一种为脱合金后惰性金属团聚形成的岛屿，另一种是由 Zn 形成的斑块，所以造成界面的粗化。图 5(b) 为电化学腐蚀 400 s 后的扫描电镜图，形成的纳米多孔银微观形貌均匀，韧带和孔径尺寸较小且连续。而当腐蚀进一步进行时，Zn 不断

地溶解导致 Ag 分布不均，并在电压的驱动下不断团聚形成较大的韧带和孔径，这与自由脱合金下制备纳米多孔银现象一致。而从图 5(d) 不同腐蚀时间下的纳米多孔银对 CV 溶液的 SERS 信号对比可以看到，脱合金 400 s 下形成的纳米多孔银具有最好的 SERS 性能，并且 SERS 性能随着纳米多孔结构的粗化和破溃慢慢减弱，这是由于较小尺寸的纳米多孔银具有更高的比表面积，更多的韧带和孔径使“热点”数量增加，小尺寸韧带相对于大尺寸韧带之间的电磁场耦合效应也随之加强，所以拥有更优异的 SERS 效应。图 5(e) 为以 400 s 电化学脱合金所得纳米多孔银为基底，检测不同浓度 CV 分子的 SERS 光谱，当浓度降低到 10^{-12} mol/L 时仍然可以获得清晰的分子特征峰，这表明电化学脱合金法制备的纳米多孔银性能优异，可以作为良好的 SERS 基底使用。图 5(f) 为电化学脱合金 400 s 后形成的纳米多孔银均匀性测试。由于检测时 CV 分子在 1619 cm^{-1} 处的信号峰较强且明显，所以选择其作为对比峰位。在相同的测试条件下，选取同一个样品 20 个不同点进行光谱探测，可以看出信号强度变化微小，经计算，其光谱强度标准差

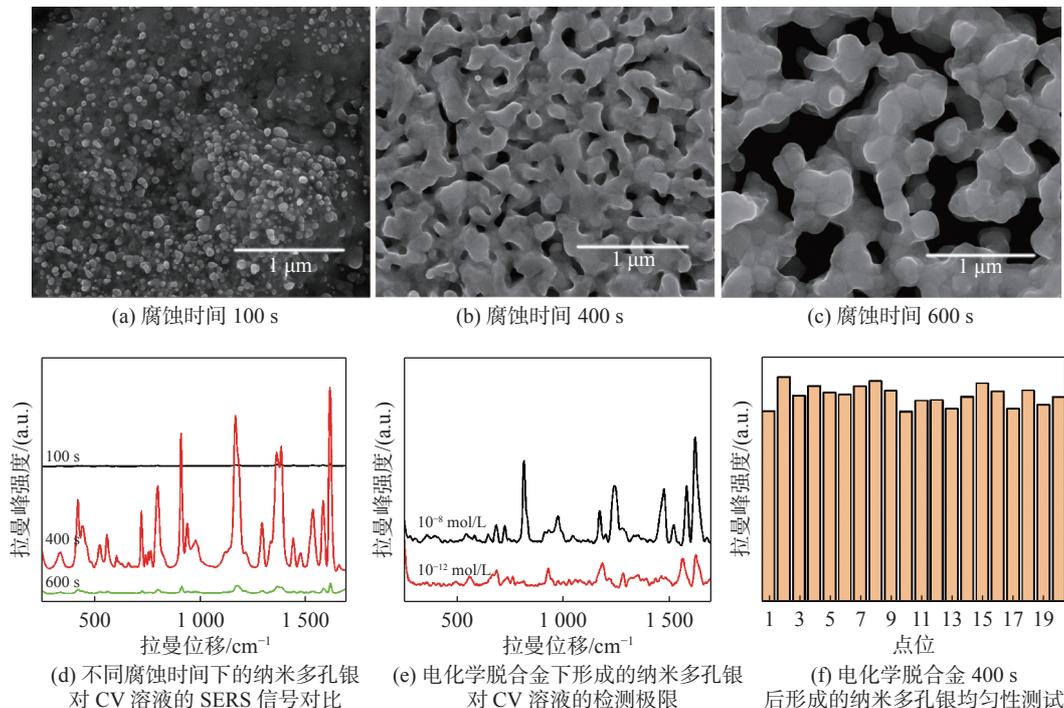


图 5 不同电化学脱合金时间下形成的纳米多孔银形貌与性能表征

Fig. 5 Morphology and performance characterization of nanoporous silver formed at different electrochemical dealloying time

(relative standard deviation, RSD)为 4.88%, 小于 10%, 基本达到商业级标准。

对比图 2(f)中自由脱合金 48 h 所得的 NPS 的 SERS 增强效果与电化学脱合金 400 s 所得的 NPS 的 SERS 增强效果, 可以看出后者信号强度比前者的高 8 倍。对比二者形貌, 电化学下形成的 NPS 具有更小的纳米尺寸, 更大的比表面积, 以及强的韧带与韧带之间的局域电磁场的耦合效应, 使其具有更好的 SERS 增强特性。因此, 相较于自由腐蚀, 电化学腐蚀法由于电压的参与, Ag 元素更加容易发生自组装形成较小尺寸的纳米多孔结构, 更适合用于纳米多孔银的可控制备。

4 电化学腐蚀形成的 NPS 平均增强因子的计算

以 400 s 电化学腐蚀所得纳米多孔银为基底, 计算其 SERS 增强因子。选取在单晶硅片上的 10^{-2} mol/L CV 的拉曼信号和在纳米多孔银上的 10^{-12} mol/L CV 信号对比来计算平均增强因子, 选取 4 个拉曼特征峰(见图 6)分别计算增强因子。

增强因子的计算式为^[20]

$$E = \left(\frac{I_{\text{SERS}}}{N_{\text{SERS}}} \right) / \left(\frac{I_{\text{NRS}}}{N_{\text{NRS}}} \right) \quad (1)$$

式中: E 为增强因子; I_{SERS} 和 I_{NRS} 分别是在 SERS 和正常拉曼散射(normal Raman scattering,

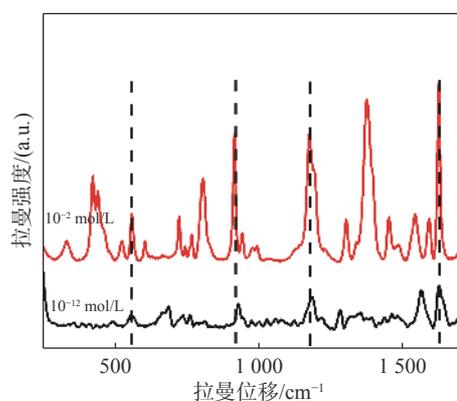


图 6 10^{-12} mol/L CV 分子在纯硅片上测得的拉曼光谱和吸附在纳米多孔银上所得 SERS 光谱

Fig. 6 Raman spectrum of CV on silicon and SERS spectrum of 10^{-12} mol/L CV on nanoporous silver

NRS)中的分子特征峰强度; N_{SERS} 和 N_{NRS} 分别是在 SERS 和 NRS 中有贡献的分子数, 分子数计算式^[21]为

$$N = \left(\frac{NA n V}{S_{\text{sub}}} \right) S_1 \quad (2)$$

式中: NA 为阿伏伽德罗常数, 约为 6.02×10^{23} ; n 为滴加在基底表面结晶紫溶液的浓度; V 为滴加结晶紫溶液的体积; S_{sub} 为基底有效面积(约 4 mm^2); S_1 为探测激光光斑面积(直径约为 $5 \mu\text{m}$)。表 1 为选取 4 个不同拉曼峰位分别进行拉曼增强因子计算, 得到平均增强因子约为 2.27×10^9 。和传统银纳米颗粒相比, 增强因子显著提高^[22]。

表 1 拉曼强度及所得增强因子

Tab. 1 Raman intensities and the calculated enhancement factors

拉曼位移/ cm^{-1}	I_{NRS}	I_{SERS}	E
560	1346.46	348	2.58×10^9
915	3778.44	717	1.89×10^9
1172	3798.28	857.5	2.25×10^9
1619	5276.28	1251.2	2.37×10^9

5 结论

利用磁控溅射的方法制备出均匀的 Ag-Zn 合金, 通过自由脱合金法和电化学脱合金法调节腐蚀时间和腐蚀电位, 分别制备出具有连续韧带和孔洞结构的纳米多孔银。与自由脱合金法相比, 电化学腐蚀缩短了腐蚀时间, 并获得了具有更好 SERS 活性的纳米多孔银, 对结晶紫的检测极限可达 10^{-12} mol/L, 在超灵敏检测方面具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] ZHAO J H, ZENG H S, KALIA S, et al. Using Raman spectroscopy to detect and diagnose skin cancer in vivo[J]. *Dermatologic Clinics*, 2017, 35(4): 495 – 504.
- [2] ERLEBACHER J, AZIZ M J, KARMA A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying[J]. *Nature*,

- 2001, 410(6827): 450 – 453.
- [3] MAŽEIKIENĖ R, NIAURA G, MALINAUSKAS A. A comparative multiwavelength Raman spectroelectrochemical study of polyaniline: a review[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(6): 1631 – 1640.
- [4] VOLOCHANSKYI O, ŠVECOVÁ M, PROKOPEC V. Detection and identification of medically important alkaloids using the surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2019, 207: 143 – 149.
- [5] KIM J, SIM K, CHA S, et al. Single-particle analysis on plasmonic nanogap systems for quantitative SERS[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2021, 52(2): 375 – 385.
- [6] SUN Q, ZHANG L, HUANG L Y, et al. Fabrication of large scale uniform copper-island thin film for ultrasensitive surface enhanced Raman scattering[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(30): 305302.
- [7] YANG N, YOU T T, GAO Y K, et al. Rapid fabrication of flexible and transparent gold nanorods/poly (methyl methacrylate) membrane substrate for SERS nanosensor application[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 202: 376 – 381.
- [8] KANG M Y, ZHANG X Y, LIU L W, et al. High-density ordered Ag@Al₂O₃ nanobowl arrays in applications of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(16): 165304.
- [9] LEE S, LEE S H, PAULSON B, et al. Enhancement of local surface plasmon resonance (LSPR) effect by biocompatible metal clustering based on ZnO nanorods in Raman measurements[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 204: 203 – 208.
- [10] LIU W, BAI H, LI X S, et al. Improved surface-enhanced Raman spectroscopy sensitivity on metallic tungsten oxide by the synergistic effect of surface plasmon resonance coupling and charge transfer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(14): 4096 – 4100.
- [11] RESTAINO S M, WHITE I M. Real-time multiplexed PCR using surface enhanced Raman spectroscopy in a thermoplastic chip[J]. *Lab on A Chip*, 2018, 18: 832 – 839.
- [12] TRAN V, WALKENFORT B, KONIG M, et al. Rapid, quantitative, and ultrasensitive point-of-care testing: a portable SERS reader for lateral flow assays in clinical chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(2): 442 – 446.
- [13] SUN X L, SHAO J D. Effect of Cr interlayer on the optical properties and adhesion of Ag films[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(12): 1680 – 1683.
- [14] XU X K, TANG Z S, FAN Z X, et al. Effect of chromium intermediate layer on properties of silver coatings[J]. *Optical Engineering*, 2004, 43(4): 971 – 974.
- [15] WANG H, XIAO S G, ZHANG T. Fabrication of nanoporous silver by de-alloying Cu–Zr–Ag amorphous alloys[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23(7): 835 – 843.
- [16] HAKAMADA M, MABUCHI M. Fabrication, microstructure, and properties of nanoporous Pd, Ni, and their alloys by dealloying[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2013, 38(4): 262 – 285.
- [17] WANG Z F, LIU J Y, QIN C L, et al. Dealloying of Cu-based metallic glasses in acidic solutions: products and energy storage applications[J]. *Nanomaterials*, 2015, 5(2): 697 – 721.
- [18] MCCUE I, BENN E, GASKEY B, et al. Dealloying and dealloyed materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46: 263 – 268.
- [19] MENG W, HU F, ZHANG L Y, et al. SERS and DFT study of crystal violet[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1035: 326 – 331.
- [20] ZHANG L, LANG X Y, HIRATA A, et al. Wrinkled nanoporous gold films with ultrahigh surface-enhanced Raman scattering enhancement[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4407 – 4413.
- [21] LE RU E C, BLACKIE E, MEYER, M et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794 – 13803.
- [22] WANG Q, ZHANG C L, GONG T C, et al. Large-scale diamond silver nanoparticle arrays as uniform and sensitive SERS substrates fabricated by surface plasmon lithography technology[J]. *Optics Communications*, 2019, 444: 56 – 62.

(编辑: 张 磊)