

三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性*

吴美梅 张超 张灿 孙倩倩[†] 刘玫[‡]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2019年10月28日收到; 2019年11月28日收到修改稿)

表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种广泛应用于化学反应检测、医学诊断和食品分析等领域的高灵敏度光谱技术. 基底结构的构建对提高探针分子的 SERS 信号有非常重要的影响. 本文利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 包裹银纳米颗粒制备了一种三维金字塔立体复合 SERS 基底, 实现了对罗丹明 6G (R6G) 分子的高灵敏度检测. 通过调节银纳米颗粒在 PMMA 丙酮溶液中的分散密度, 实现了光在金字塔谷内的有效振荡, 既保证了三维结构高密度的“热点”效应, 又避免了由于金属-分子相互作用引起的吸附探针分子变形导致的信号失真等问题. 同时, 有效防止了银纳米颗粒的氧化, 为探针分子提供更大的电磁增强作用范围, 使增强的拉曼信号产生稳定的输出. 此研究结果不仅提供了一种高性能、可重复使用的 SERS 基底的有效策略, 也会对未来设计改进三维结构的 SERS 基底有指导意义.

关键词: 表面增强拉曼散射, 银纳米颗粒, 聚甲基丙烯酸甲酯, 三维金字塔立体复合结构

PACS: 81.07.-b, 52.38.-r, 47.54.Bd, 47.54.Jk

DOI: 10.7498/aps.69.20191636

1 引言

表面增强拉曼散射 (SERS) 技术由于超高的灵敏性和良好的可操作性广泛应用于化学反应检测、医学诊断和食品分析等诸多领域^[1-3]. 化学增强和电磁增强机制是目前普遍认为的 SERS 技术可有效增强检测分子拉曼信号的主要机制^[4]. 化学增强是由于 SERS 基底与表面吸附分子发生电荷转移产生大的散射截面, 使待测分子的拉曼信号增强 10—100 倍. 与化学增强相比, 电磁增强主要依赖于粗糙化处理的贵金属 (如金、银、铜) 表面等离子体共振所引起的局部电磁场的增强, 其增强因子可以高达 10^{14} — 10^{15} , 是导致 SERS 效应产生的主要原因^[5]. 而进一步的研究表明, 电磁增强对纳米颗粒在空间的排列特别敏感, 其光学特性强烈地依赖于粒子间的相互作用对拉曼信号产生的“热点”

效应^[6,7]. 此外, 通过外场调控, 如磁场^[8]、电场^[9]、温度场^[10]等可以增强 SERS 信号. 通过增加外加磁场强度可以增强拉曼效应, 这是因为在相邻纳米复合材料之间的电磁热点可以利用外磁场进行调谐. “热点”的密度越大, 热点电场的振幅越大, 从而增强了 SERS 效果^[8]. 因此, 大多数研究者们把研究兴趣集中在了开发各式各样的金属纳米结构为基础的 SERS 基底. 通过不断优化金属纳米结构的尺寸/形状、粒子间距和分布获得大量增加的“热点”数量和强度来增强 SERS 活性, 从而获得分析物分子高质量的拉曼散射信号^[11,12].

设计制备可控和可重复的表面粗糙的金属纳米结构来获得高密度“热点”可有效提高基底的 SERS 活性^[13-17]. 但二维金属纳米结构为主的 SERS 基底因表面积有限, “热点”数量一定, 在实际应用及器件性能的提高方面受到很大限制. 近年来, 一些三维纳米结构的 SERS 基底, 如银修饰锥

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774208, 11974222) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2018MA040) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qianqiansun@sdu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: liumei@sdu.edu.cn

形氧化锌 (ZnO) 纳米棒^[18], 金修饰二氧化钛 (TiO₂) 纳米管阵列^[19], 金修饰碳纳米管阵列^[20], 三维碳纤维/氧化锌/银纳米颗粒复合基底等^[21], 逐渐成为研究热点. 相较于二维 SERS 基底, 三维 SERS 基底具有大比表面积、高孔隙率, 更有利于提高金属纳米颗粒附近探针分子的富集以及单位投影面积上“热点”的数量, 可有效放大金属纳米颗粒附近光场, 进一步增强探测分子的拉曼信号, 在探测高灵敏度的 SERS 信号方面有独特的优势^[22]. Renishaw Diagnostics 公司生产的 Klarite 型倒金字塔型芯片为生命科学和分析化学研究提供了独特的解决方案^[23]. 但在实际应用中, 该芯片所采用的倒金字塔结合金纳米颗粒结构还存在一些问题, 如: 裸金纳米粒子易与氨基 (NH₂), 巯基 (S), 或氯 (Cl) 等基团直接接触, 会导致电子密度分布和吸附发生变化, 从而影响 SERS 谱图; 分子官能团与金纳米粒子的直接接触会加速分子的光催化反应, 导致分子结构发生变化甚至生成新的产物. 相比较而言, 银纳米材料具有更高的 SERS 活性, 更适合被用来制备 SERS 活性基底, 但银纳米材料最大的问题就是不稳定、易被氧化, 也会与某些吸附分子反应, 使拉曼信号强度减弱. Klarite 芯片的拉曼激发光波段主要集中在 633 和 785 nm, 而罗丹明 6G(R6G) 分子的吸收波段在 532 nm 附近, 且沉积的银纳米颗粒极易被氧化. 为解决这一问题, 聚合物薄膜, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)^[24]、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[25]、聚氯乙烯 (PVC)^[26] 等已被用于柔性 SERS 的应用研究, 这类柔性材料有较高的透光性. 如 Zhong 等^[27] 通过在 PMMA 模板上自组装金纳米颗粒制备了一种柔性 SERS 基底, 并成功地在鱼鳞上检测到了痕量孔雀石绿. Shiohara 等^[28] 制备了一种由聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和金纳米星组成的柔性透明底物, 用于原位检测水果果皮上的噻苯达唑残留. 卢思辰等^[29] 通过电沉积方法在柔性基底 PET 膜上合成三维花状金微结构作为 SERS 传感器, 对 R6G 和福美双进行高灵敏度检测. 到目前为止, 聚合物薄膜在 SERS 技术中一直作为柔性基底或转移层材料使用, 而研究结果进一步证实, 在多种聚合物薄膜中, 高分子透明材料 PMMA 具有良好的亲水性, 可以与任何分子的水溶液相结合, 其透光率高达 92%, 在可见光波段可以让入射激光几乎无损透过. 且它的高电磁率可以使金属纳米颗粒周围产生较高的局域电场^[30]. 若能将 PMMA 与银纳米颗粒和三维金字塔结构

相结合, 不但可以解决银纳米结构的 SERS 活性不稳定问题, 还可以进一步提升基底的 SERS 活性.

基于此, 我们研究制备了一种 PMMA 包裹银纳米颗粒的三维金字塔立体复合 SERS 基底. 研究结果证实, 入射光在金字塔波谷内的多次有效振荡进一步创建高密度的纳米等离子体“热点”. 此外, 由于 PMMA 膜的存在为探针分子提供相应集中的热点区, 可在塔基位置获得更加均匀稳定的 SERS 信号. 且可有效防止银纳米颗粒的氧化, 提高基底的重复使用率与普适性. 通过调控银纳米颗粒在 PMMA 溶液中的分布密度, 得到在浓度为 0.75 g/mL 时, 达到最优的 SERS 活性, 其检测极限的拉曼信号增强因子可高达 3.95×10^9 . 此研究结果不仅提供了一种高性能、可重复使用的 SERS 基底的有效策略, 也将会对未来进一步设计改进三维结构的 SERS 基底产生重要的指导意义.

2 样品准备与测试仪器

2.1 材料

丙酮 (CH₃COCH₃, 99.5%)、乙醇 (C₂H₆O, 99.7%)、乙二醇 (C₂H₆O₂, 99.0%)、罗丹明 6G(R6G)、硝酸银 (AgNO₃) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 购自国药控股化学试剂有限公司, 所有试剂均未进一步纯化. 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, Mw = 55000) 购自美国 Sigma-Aldrich 试剂集团.

2.2 银纳米颗粒的制备

银纳米颗粒的制备参考了 Guo 等^[31] 的化学合成制备方法, 以 PVP 为原料, 在乙二醇溶液的辅助下, 采用水浴法合成了纳米银粒子 (AgNPs). 将 0.25 g PVP 和 0.05 g AgNO₃ 依次注入到 20 mL 的乙二醇溶液中, 持续搅拌混合溶液至油浴温度达到 135 °C 左右, 保持 1 h, 待混合溶液变为黄色透明胶体时, 停止搅拌并冰浴, 使反应混合物冷却到室温. 再向已冷却的银溶胶中加入 60 mL 的丙酮溶液促使银纳米颗粒的沉淀, 并将此沉淀用去离子水洗涤多次后, 得到全部银纳米颗粒的沉淀在氮气 (N₂) 氛围下干燥、称量得到相应质量.

2.3 三维金字塔立体复合 SERS 基底的制备

复合三维 (3D)SERS 基底结构示意图如图 1 所示. 将刻蚀好的具有金字塔结构的硅片 (P-Si)

依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗各 15 min 以去除硅片表面残留的有机物等杂质. 0.075 g 的 PMMA 颗粒充分溶解在 100 mL 的丙酮溶液中形成 PMMA 丙酮溶液. 再将一定质量的银纳米颗粒分别加入到不同体积的 PMMA 丙酮溶液, 进行超声处理使其充分混合, 得到不同浓度的银纳米颗粒 PMMA 丙酮溶液 (浓度 = 银颗粒的质量/溶液的体积). 然后将其滴在已清洗好的硅金字塔表面, 自然晾干, 形成复合三维立体包裹银纳米颗粒 SERS 基底 (AgNPs@PMMA/P-Si). 为了进一步对比, 还将同样质量的银纳米颗粒分别加入对应体积的水溶液中进行充分混合, 并将其直接滴在硅金字塔表面及覆盖有 PMMA 层的硅金字塔表面, 形成 AgNPs/P-Si 和 AgNPs/PMMA/P-Si SERS 基底.

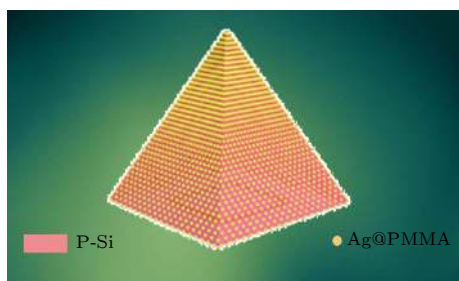


图 1 复合三维 SERS 基底 (AgNPs@PMMA/P-Si) 结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of AgNPs@PMMA/P-Si SERS substrate.

2.4 仪器介绍

用扫描电镜 (SEM, ZEISS, Gemini Sigma 500) 对制备的 SERS 基底进行形貌表征. 合成的银纳米颗粒及银纳米颗粒 PMMA 丙酮溶液的紫外可见吸收光谱使用双光束紫外可见分光光度计 (TU-1900) 进行表征. 使用拉曼光谱仪 (Horiba, HR Evolution 800) 记录 50 \times 物镜下的 SERS 谱. 本实验中所使用的激光波长为 532 nm, 激光光源的有效功率保持在 0.048 mW, 所使用的衍射光栅为 600 gr/mm, 积分时间为 8 s.

3 结果与讨论

通过扫描电子显微镜对所制备的三维金字塔立体复合 SERS 基底的形貌结构进行表征. 图 2(a) 清晰展示了刻蚀 P-Si 基底的表面特征, 可以看出, 所刻蚀图案为金字塔结构, 这些金字塔结构使基底

具有大的比表面积. 图 2(b) 和图 2(c) 展示了在不同倍数下银纳米颗粒浓度为 0.75 g/mL 的 AgNPs@PMMA/P-Si 基底的分布情况, 可以看出, 由于 PMMA 溶液的低黏滞性使银纳米粒子在塔尖端位置分布较少, 在塔身侧面及塔基位置分布较多. 在塔身及塔基的这些紧密排列的银纳米颗粒产生了高密度的“热点”, 有助于提高等离子体耦合的效率. 此外通过粒径统计软件 (Nano Measurer) 得出银纳米颗粒的粒径分布符合标准正态分布 (如图 2(d) 所示), 结果显示其平均粒径为 86.5 nm. 图 2(e) 展示了此浓度下银纳米颗粒及银纳米颗粒与 PMMA 的混合溶液的紫外可见吸收光谱, 两种物质都呈现出很强的局域表面等离子体共振 (LSPR) 的共振带, 其吸收波带均在 410—530 nm 之间, 此光谱吸收范围有利于基底材料对 532 nm 的入射激光产生共振吸收, 从而产生更强的高局域电场. 银纳米颗粒与 PMMA 溶液混合之后, 其吸收强度没有明显地下降. 由此可见, PMMA 材料自身的高透光率使 PMMA 溶液的加入并不会影响银纳米粒子对入射光的吸收, 入射激光可以穿透此材料引起银纳米颗粒强烈的等离子体耦合作用.

已有研究表明, 高密度“热点”主要集中在纳米结构的间隙或者尖端处, 通过物理和化学方法控制纳米结构的形状、尺寸和组成可有效提高基底的 SERS 活性^[32,33]. 在本工作中, 银纳米颗粒的空间分布对基底的 SERS 活性有较大影响, 所以首先通过调节银纳米颗粒 PMMA 丙酮溶液浓度对复合基底 SERS 活性进行优化. 图 3(a)—图 3(e) 显示了浓度分别为 0.55, 0.65, 0.75, 0.85, 0.95 g/mL 的银纳米颗粒 PMMA 溶液制备的 AgNPs@PMMA/P-Si 基底的表面形貌. 由 SEM 图可以看出不同浓度的溶液对基底“热点”的构建影响较大. 在浓度较小时 (0.55 g/mL), 银纳米粒子随机分布于金字塔侧面, 粒子分布不均, 呈团簇状分布. 随着浓度的升高, 银纳米颗粒在金字塔侧面分布密度不断提高, 而由于 PMMA 自身的低黏滞性, 使银纳米粒子不但在塔基位置聚集, 同时也在塔身侧面分布. 且浓度越大, 相邻银纳米颗粒之间间距越小, 这有利于在银纳米颗粒之间产生三维“热点”效应. 而当浓度大于 0.75 g/mL 之后, 在塔基和侧面的大量银纳米颗粒由于空间分布有限, 在部分区域出现堆叠和团簇现象 (图中画圈区域标出), 这不利于“热点”的构建.

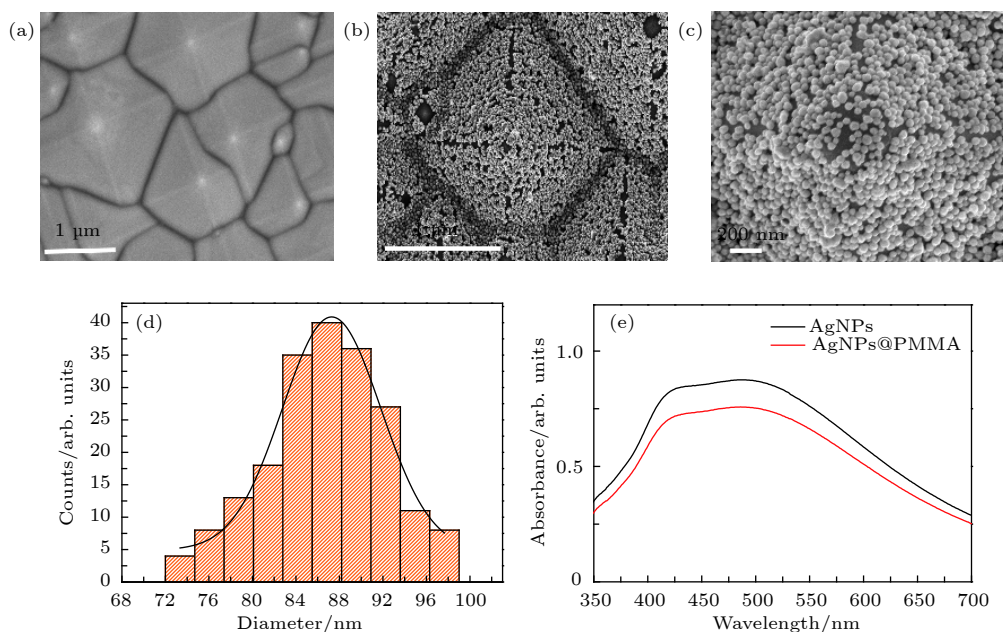


图 2 (a) 金字塔硅基底的 SEM 图; (b) 和 (c) 为银纳米颗粒浓度为 0.75 g/mL 的 AgNPs@PMMA/P-Si 基底在不同倍数下的 SEM 图; (d) 银纳米颗粒的粒径分布图; (e) 银纳米颗粒、银纳米颗粒与 PMMA 混合溶液的紫外吸收光谱

Fig. 2. (a) SEM image of P-Si substrate; (b) SEM image of AgNPs@PMMA/P-Si substrates with AgNPs concentration of 0.75 g/mL in different magnification; (c) size distribution of AgNPs; (d) UV-vis spectra of AgNPs and AgNPs@PMMA solution.

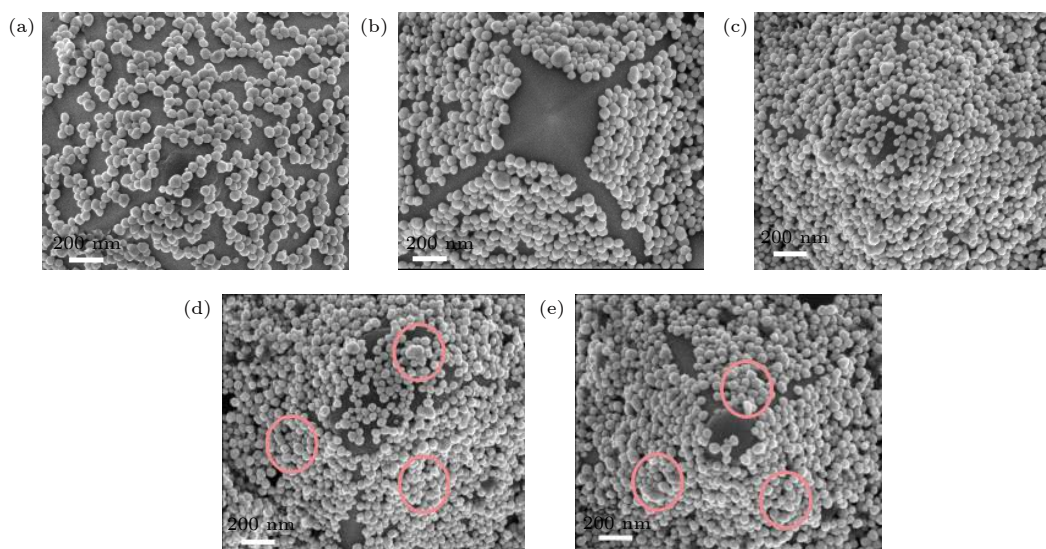


图 3 (a)–(e) 不同浓度的银纳米颗粒 PMMA 丙酮溶液制备的 AgNPs@PMMA/P-Si 基底的 SEM 图 (a) 0.55 g/mL; (b) 0.65 g/mL; (c) 0.75 g/mL; (d) 0.85 g/mL; (e) 0.95 g/mL

Fig. 3. (a)–(e) SEM images of AgNPs@PMMA/ P-Si substrates with different concentrations of AgNPs in PMMA acetone solution: (a) 0.55 g/mL; (b) 0.65 g/mL; (c) 0.75 g/mL; (d) 0.85 g/mL; (e) 0.95 g/mL.

图 4(a) 展示了 10^{-7} mol/L 的 R6G 分子吸附在不同混合浓度的三维复合 SERS 基底上的拉曼光谱. 可以观察到 R6G 分子的拉曼谱在 614, 774, 1183, 1365, 1512 和 1651 cm^{-1} 处显示出明显的特征峰^[34]. 为了更直观地显示最优的 SERS 活性, 我们绘制了在 614 和 774 cm^{-1} 特征峰处的拉曼峰强与不同混合浓度的直方图 (图 4(b)). 可以看出

R6G 分子的所有拉曼峰强度随银纳米颗粒在 PMMA 溶液中浓度的增加先增加后减小. 在浓度为 0.75 g/mL 时, R6G 分子的拉曼信号达到最强. 当浓度较低时, 银纳米颗粒数量稀疏, 相应颗粒之间间距较大, 两个银颗粒之间几乎没有相互作用, 只有单个粒子产生的“热点”效应, 导致 R6G 分子的拉曼信号较弱. 随着银纳米颗粒浓度的增加, 银

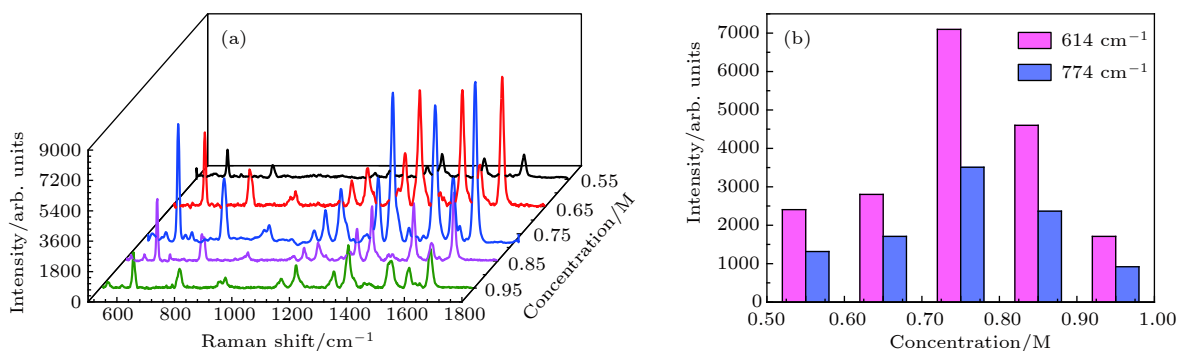


图 4 (a) 10^{-7} mol/L 浓度的 R6G 分子在不同浓度 AgNPs@PMMA/P-Si 基底上的 SERS 光谱; (b) 对应 (a) 图中的 R6G 分子在 614 cm^{-1} 和 774 cm^{-1} 处的拉曼峰强

Fig. 4. (a) SERS spectra of R6G (10^{-7} mol/L) on the AgNPs@PMMA/P-Si substrates fabricated with different concentrations; (b) corresponding to the Raman peak at 614 and 774 cm^{-1} for the R6G molecule in Fig. (a).

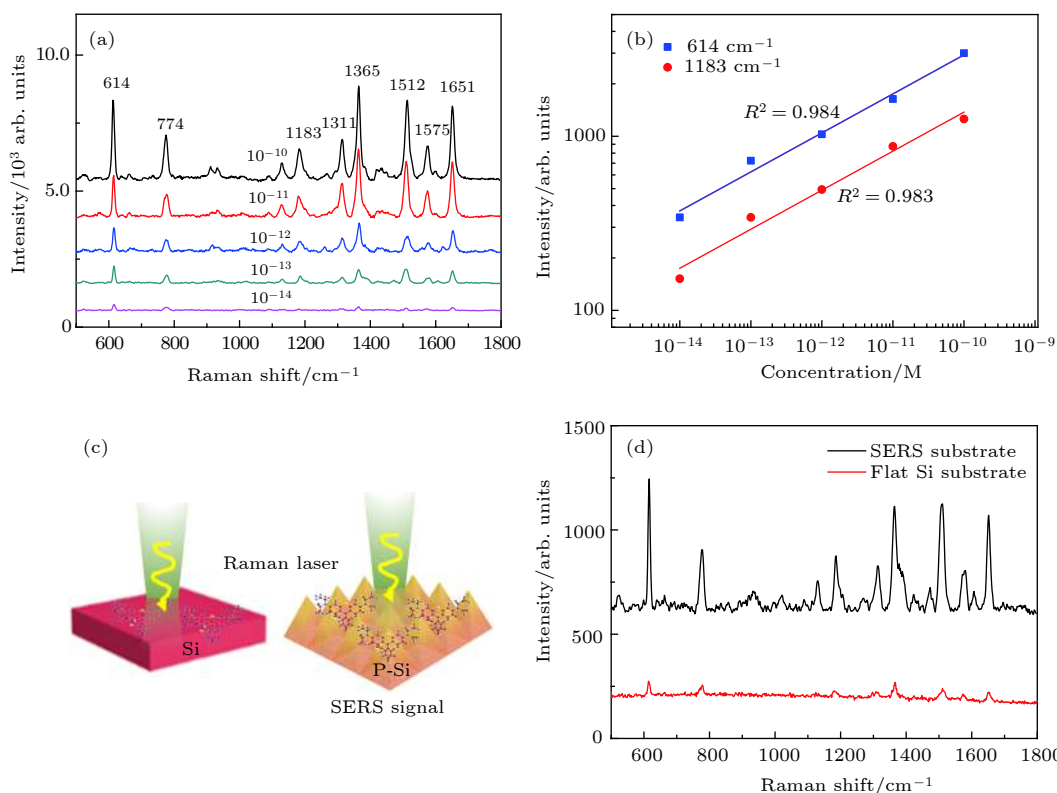


图 5 (a) 10^{-10} — 10^{-14} mol/L 的 R6G 分子吸附在银颗粒浓度为 0.75 g/mL 的 AgNPs@PMMA/P-Si 基底上的 SERS 光谱; (b) 吸附在 AgNPs@PMMA/P-Si 基底上的 R6G 分子在 614 和 1365 cm^{-1} 处的拉曼峰强度与浓度的关系; (c) SERS 基底的拉曼检测示意图; (d) R6G 分子在三维复合 SERS 基底上的探测极限 (10^{-13} mol/L) 和的平面 Si 基底上的探测极限 (10^{-4} mol/L) 光谱的对比

Fig. 5. (a) SERS spectra of R6G with concentrations from 10^{-10} to 10^{-14} mol/L on the AgNPs@PMMA/P-Si with AgNPs concentration of 0.75 g/mL substrate; (b) the intensity of R6G peak at 614 cm^{-1} and 1365 cm^{-1} changes as a function of R6G molecule concentration on the AgNPs@PMMA/P-Si substrates; (c) schematic illustration showing the Raman detection of SERS substrates; (d) comparison of the detection limit of the R6 G molecule on the 3D composite SERS substrate (10^{-13} mol/L) and the detection limit (10^{-4} mol/L) on the planar Si substrate.

纳米颗粒的数量增加并且间距减小,“热点”空间区域增大,拉曼信号逐渐增强.但当银纳米颗粒浓度超过 0.75 g/mL 时,浓度过大导致的银纳米颗粒聚集体不利于强电场的形成,致使 R6G 分子的 SERS 信号减弱.在我们的实验条件下,银纳米颗粒浓度

为 0.75 g/mL 时,复合基底可产生最佳 SERS 活性.

图 5(a) 为不同浓度 R6G 分子吸附在银纳米颗粒浓度为 0.75 g/mL 的三维复合结构 SERS 基底上的拉曼光谱.随着 R6G 分子浓度的降低,SERS 信号有明显的下降趋势.从图中可以看出,

在 10^{-14} mol/L 浓度时, 已有部分拉曼峰无法分析. 因此, 该基底的最低检测浓度可达到 10^{-13} mol/L. 我们选择了 614 和 1365 cm^{-1} 位置的峰值来进一步表明 SERS 信号强度和 R6G 分子浓度的关系. 如图 5(b) 所示, 两个 R6G 分子的拉曼峰的信号强度都随着浓度的变化呈现出良好的线性关系, 拟合之后的线性系数分别高达 0.984 和 0.983. 选用 614 cm^{-1} 的峰值计算了三维复合 SERS 基底的拉曼增强因子 (enhancement factor, EF)^[34], 其示意图如图 5(c) 所示, 公式为

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}} \times N_{\text{RS}}}{I_{\text{RS}} \times N_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

式中 SERS 和 RS 分别表示三维复合基底 SERS 和平面 Si 基底上获得可探测到的 R6G 水溶液的极限浓度的 SERS 光谱和一般拉曼光谱. I 和 N 分别是在对应条件下的拉曼光谱峰值强度和被入射激光作用的目标分子数. 图 5(d) 显示了 R6G 分子在三维复合 SERS 基底上的探测极限 (10^{-13} mol/L) 和平面 Si 基底上的探测极限 (10^{-4} mol/L) 光谱的对比. 可以看出, 10^{-13} mol/L 浓度的 R6G 在 614 cm^{-1} 处的特征峰强度是平面 Si 基底上 10^{-4} mol/L 的 R6G 分子的 3.95 倍. 因此, 计算可得 $I_{\text{SERS}}/I_{\text{RS}} = 3.95$, $N_{\text{RS}}/N_{\text{SERS}} = 10^9$, 则该 SERS 衬底对 R6G 分子水溶液的 EF 为 3.95×10^9 , 拉曼增强效果明显.

在 0.75 g/mL 浓度的 AgNPs@ PMMA/P-Si 基底上对 10^{-7} mol/L 的 R6G 水溶液的拉曼光谱进行检测并选择了图中所示的方框区域内随机选

择 10 个活性热点进行多次重复测量 (图 6(a)). 在三维立体金字塔结构中, 金字塔的倾斜面结构有利于水溶液中的探针分子在塔基底部聚集, 同时金字塔型可提供一个大的比表面积, 因此在单位投影面积上可以吸附更多的银纳米颗粒, 使探针分子聚集的同时又产生大量的“热点”. 图 6(b) 为相应光谱中 614 cm^{-1} 峰的强度分布, 黑线表示 10 个峰值的平均强度, 最大强度偏差 (D) 按照以下公式计算:

$$D = \frac{I_{\text{Max}} - \bar{I}}{\bar{I}}, \quad (2)$$

式中 I_{Max} 为最大拉曼峰强, \bar{I} 为平均峰强. 可以计算得 614 cm^{-1} 峰处的强度偏差仅为 8%. 根据科学标准的 SERS 信号再现性, 强度偏差应低于 20%^[35]. 这表明我们的基底具有较高的均匀性. 这主要是由于 PMMA 的存在填充了银纳米颗粒的间隙, 为探针分子提供了均匀的热点区, 导致强烈的电磁场耦合, 进而获得更加均匀的 SERS 信号.

我们对比了 10^{-7} mol/L R6G 分子分别吸附在 AgNPs/PMMA/P-Si, AgNPs/P-Si 以及 AgNPs@ PMMA/P-Si 三种 SERS 复合基底的 SERS 光谱 (图 7(a)). 可以看到, 全包裹型复合基底 (AgNPs@ PMMA/P-Si) 的 SERS 活性要高于相应条件下其他两种基底. 根据文献表明^[27], PMMA 材料的电磁率高于空气, 银纳米颗粒产生电磁场效应在 PMMA 中产生影响空间范围较大, 使产生“热点”作用的范围扩大, 也就意味着会有更多的吸附分子会被作用. 因此, 收集到的分子的拉曼信号会被加强, 产生相应的 SERS 效应. 图 7(b) 进一步证明了

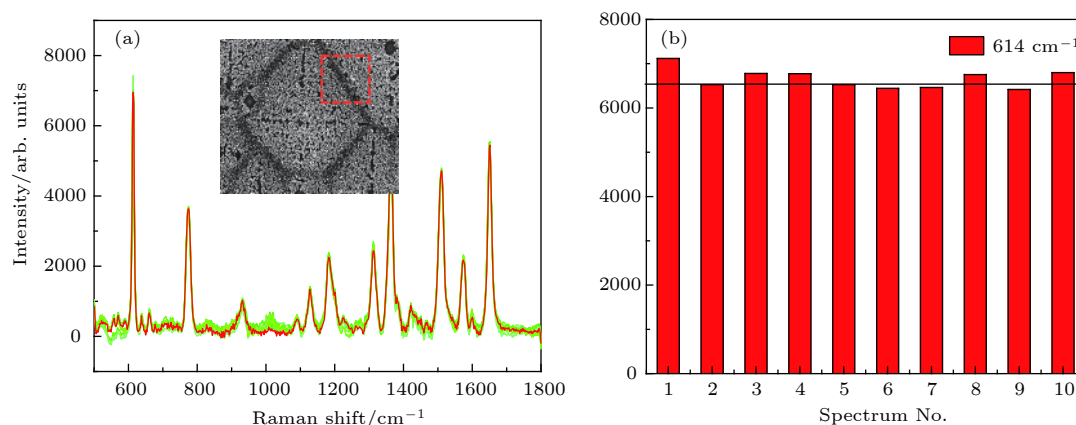


图 6 (a) 0.75 g/mL 浓度的 AgNPs@ PMMA/P-Si 基底塔基位置处 10 个随机位置 R6G 分子 (10^{-7} mol/L) 的平均 SERS 谱 (红线为 10 条 SERS 谱线的平均值); (b) 相应 (a) 图中 614 cm^{-1} 处拉曼峰强度变化统计图

Fig. 6. (a) Average SERS spectrum of the 10^{-7} mol/L R6G molecules from 10 random positions in the base tower of AgNPs@ PMMA/P-Si with concentration of 0.75 g/mL substrate (red line is the average of 10 SERS spectrum lines); (b) statistical diagram of variation of Raman peak intensity at 614 cm^{-1} is in the corresponding Fig. (a).

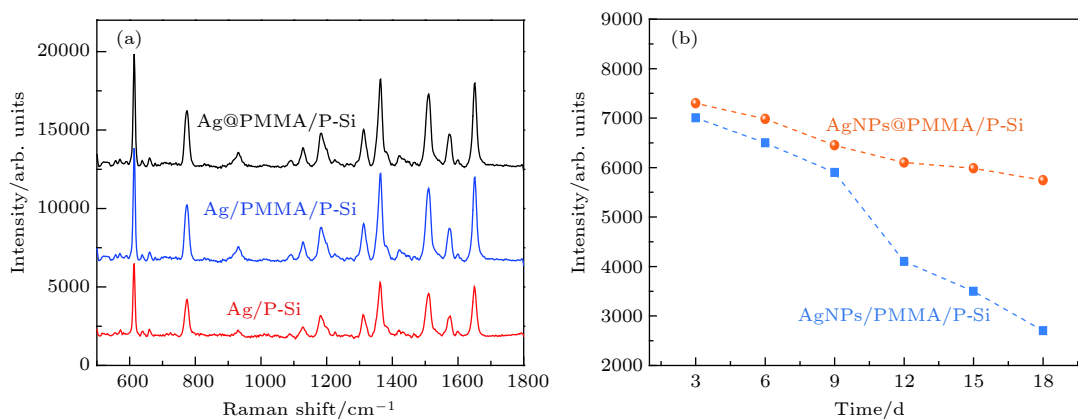


图 7 (a) 10^{-7} mol/L 的 R6G 分子分别吸附在 AgNPs@PMMA/P-Si, AgNPs@PMMA/F-Si 和 AgNPs/P-Si 基底上的拉曼光谱; (b) 在 18 d 时间内每隔 3 d 分别在 AgNPs@PMMA/P-Si 和 AgNPs/PMMA/F-Si 基底上所采集到的 10^{-7} mol/L 的 R6G 分子 614 cm^{-1} 峰处的拉曼强度

Fig. 7. (a) The Raman spectra of R6G molecule with 10^{-7} mol/L on the AgNPs@PMMA/P-Si, AgNPs@PMMA/F-Si, and AgNPs/P-Si substrates; (b) the intensity of the signal at 614 cm^{-1} of R6G (10^{-7} mol/L) collected with 18 days every three days respectively on the AgNPs@PMMA/P-Si and AgNPs/PMMA/F-Si substrate.

所制备的 SERS 基底的稳定性. 随着时间的增加, 在 AgNPs@PMMA/P-Si 基底上采集得到的 R6G 分子的 SERS 光谱有轻微的衰减, 而在 AgNPs/PMMA/P-Si 的 SERS 基底上, 其 SERS 强度表现出明显降低. 这是因为暴露在空气中的银纳米颗粒容易与空气中的成分反应, 极易被氧化, 而将银纳米颗粒嵌入 PMMA 材料中, 不仅可以有效防止银颗粒与周围环境相接触造成氧化, 还可以有效避免银纳米颗粒与探针分子直接接触引起的吸附探针分子变形导致的信号失真等问题.

4 结 论

研究并分析了一种新型 PMMA 全包裹银纳米颗粒金字塔型复合基底的 SERS 活性及增强探针分子拉曼信号的相应机理. 实验结果证实, PMMA 层全包裹银可以有效防止银纳米颗粒的氧化, 及与探针分子直接接触带来的信号失真等问题, 提高了基底的稳定性, 延长其使用寿命. 由于 PMMA 材料的电磁率要高于空气中的, 使得银纳米颗粒产生的“热点”效应在空间产生影响的范围较大, 从而有效增加被作用探针分子的数目, 实现对 R6G 分子的高敏度检测. 此外, 由于 PMMA 膜的存在为探针分子提供相应集中的热点区, 可在塔基位置获得更加均匀稳定的 SERS 信号. 而且, PMMA 的高透光性使入射激光可以穿透 PMMA 膜, 几乎无损通过, 直接作用在其中包裹的银纳米

颗粒上, 引起包裹的银纳米颗粒表面等离子体共振. 在我们的实验条件下, 银纳米颗粒的 PMMA 溶液浓度为 0.75 g/mL 时, 复合 SERS 基底的拉曼增强效应达到最佳. 其检测极限的增强因子可达 3.95×10^9 . 此研究结果不仅提供了一种高性能、可重复使用的 SERS 基底的有效策略, 也将会对未来进一步设计改进三维结构的 SERS 基底有重要的指导意义.

参考文献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [2] Guerrini L, Krpetić Ž, van Lierop D, Alvarez Puebla A R, Graham D 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 1144
- [3] Kubackova J, Fabriciova G, Miskovsky P, Jancura D, Sanchez-Cortes S 2015 *Anal. Chem.* **87** 663
- [4] Zhang C, Li C, Yu J, Jiang S, Xu S, Yang C, Liu Y J, Gao X, Liu A, Man B 2018 *Sensor. Actuat. B Chem.* **258** 163
- [5] Sotiriou G A, Blattmann C O, Deligiannakis Y 2015 *Nanoscale* **8** 796
- [6] Fortuni B, Inose T, Uezono S, Toyouchi S, Umemoto K, Sekine S, Fujita Y, Ricci M, Lu G, Masuhara A, Hutchison JA, Latterini L, Uji I H 2017 *Chem. Commun.* **53** 11298
- [7] Feng S L, Wang J Y, Chen S, Meng L Y, Shen S X, Yang Z L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 147801 (in Chinese) [冯仕靓, 王靖宇, 陈舒, 孟令雁, 沈少鑫, 杨志林 2019 物理学报 **68** 147801]
- [8] Fan C, Zhu S, Xin H, Tian Y, Liang E 2017 *J. Optics-UK* **19** 015401
- [9] Zhang N 2015 *M. S. Thesis* (Suzhou: Soochow University) (in Chinese) [张娜 2015 硕士学位论文 (苏州: 苏州大学)]
- [10] Zhang X, Hao Y L, Fang Y 2013 *The Journal of Light Scattering* **2** 5 (in Chinese) [张星, 郝艳玲, 方炎 2013 光散射学报 **2** 5]
- [11] Xu S, Jiang S, Wang J, Wei J, Yue W, Ma Y 2016 *Sens.*

- Actuators*, **B 222** 1175
- [12] Cheng Z Q, Shi H Q, Yu P, Liu Z M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197302 (in Chinese) [程自强, 石海泉, 余萍, 刘志敏 2018 物理学报 **67** 197302]
- [13] Xu S, Tang W, Chase D B, Sparkset D L, Raboit J 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 1257
- [14] Xu W, Xiao J, Chen Y, Chen Y, Ling X, Zhang J 2013 *Adv. Mater.* **25** 928
- [15] Sivashanmugan K, Liao J D, Liu B H, Yao C K 2013 *Anal. Chim. Acta* **800** 56
- [16] Park S, Lee J, Ko H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 44088
- [17] Yang C, Chen Y, Liu D, Chen C, Wang J, Fan Y, Huang S, Lei W 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 8317
- [18] Tang H, Meng G, Huang Q, Zhang Z, Huang Z, Zhu C 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 218
- [19] Li X, Chen G, Yang L, Zhen J, Liu J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2815
- [20] Lee S, Hahm M G, Vajtai R, Hashim D P, Thurakitseree T, Chipara A C, Ajayan P M, Hafneret J H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5261
- [21] Huang C Y 2016 *M.S. Thesis* (Nanjing: Southeast University) (in Chinese) [黄晨玥 2016 硕士学位论文 (南京: 东南大学)]
- [22] Yuan Z, Zhao S, Zhang L, Yu L, Li X, Lu Y 2017 *RSC Adv.* **7** 11904
- [23] Smyth C A, Mirza I, Lunney J G, McCabe E M 2013 *Appl. Surf. Sci.* **264** 31
- [24] Wang K, Sun D W, Pu H, Wei Q, Huang L 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 29177
- [25] Wang X, Bai X, Pang Z, Zhu J, Wu Y, Yang H, Qi Y, Wen X 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 1872
- [26] Gaballah S T, El-Nazer H A, Abdel-Monem R A, El-Liethy M A, Hemdan B A, Rabie S 2019 *Int. J. Biol. Macromol.* **121** 707
- [27] Zhong L B, Yin J, Zheng Y M, Liu Q, Cheng X X, Luo F H 2014 *Anal. Chem.* **86** 6262
- [28] Shiohara A, Langer J, Polavarapu L, Lizmarzán L M 2014 *Nanoscale* **6** 9817
- [29] Lu S C, Gao Y K, Yang N, Zhang C M, You T T, Yin P G 2018 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **38** 176 (in Chinese) [卢思辰, 高宇坤, 杨楠, 张晨萌, 尤汀汀, 殷鹏刚 2018 光谱学与光谱分析 **38** 176]
- [30] Li C, Yu J, Xu S, Jiang S, Xiu X, Chen C, Liu A, Wu T, Man B, Zhang C 2018 *Adv. Mater. Technol.* **3** 1800174
- [31] Yao G, Zhang H, Zhang S, Liao F, Huang Z, Bie B, Lin Y 2017 *RSC Adv.* **7** 27281
- [32] Zhang X Y, Hu A, Zhang T, Xue X J, Wen J Z, Duley W W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 043109
- [33] Peng B, Li Z, Mutlugun E, Hernández Martínez P L, Li D, Zhang Q, Gao Y, Demir H V, Xiong Q 2014 *Nanoscale* **6** 5592
- [34] Jin L, She G, Wang X, Mu L, Shi W 2014 *Appl. Surf. Sci.* **320** 591
- [35] Natan M J 2006 *Faraday Discuss* **132** 321

Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate^{*}

Wu Mei-Mei Zhang Chao Zhang Can Sun Qian-Qian[†] Liu Mei[‡]

(*School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*)

(Received 28 October 2019; revised manuscript received 28 November 2019)

Abstract

Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a highly sensitive spectroscopy technique, which is widely used in chemical reaction detecting, medical diagnostics, and food analysis. The construction of the substrate structure has a very important influence on enhancing the SERS signal of the probe molecule. In this paper, a three-dimensional (3D) pyramid stereo composite SERS substrate is prepared by using polymethyl methacrylate (PMMA) to encapsulate silver nanoparticles, which achieves high sensitivity detection of Rhodamine 6G (R6G) molecules. By adjusting the dispersion density of silver nanoparticles in the PMMA acetone solution, the effective oscillation of light in the pyramid valley is realized, which not only ensures the high-density "hot spot" effect of the 3D structure, but also avoids deforming the adsorption probe molecules caused by the metal-molecule interaction. It also effectively prevents the silver nanoparticles from being oxidized and provides a larger range of electromagnetic enhancement for probe molecules, resulting in a stable output of the enhanced Raman signal. This research result provides an effective strategy for designing a high performance and reusable SERS substrate, meanwhile, it has important guiding significance for further designing an SERS substrate with improved 3D structure in the future study.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, silver nanoparticles, polymethyl methacrylate, three-dimensional pyramid stereo composite structure

PACS: 81.07.-b, 52.38.-r, 47.54.Bd, 47.54.Jk

DOI: [10.7498/aps.69.20191636](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191636)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774208, 11974222) and the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. ZR2018MA040).

[†] Corresponding author. E-mail: qianqiansun@sdsu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liumei@sdsu.edu.cn