

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

程自强 石海泉 余萍 刘志敏

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array

Cheng Zi-Qiang Shi Hai-Quan Yu Ping Liu Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 197302 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180650

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180650>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[X-两环结构的光学特性研究](#)

Optical property of X-two ring structure

物理学报.2018, 67(15): 157301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172582>

[二维方形量子点体系等离激元的量子化](#)

Quantization of plasmon in two-dimensional square quantum dot system

物理学报.2017, 66(22): 227301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.227301>

[“θ”型谐振腔结构的光学透射特性](#)

Transmission characteristics of surface plasmon polaritons in “θ”-shaped resonator

物理学报.2017, 66(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017301>

[介质填充型二次柱面等离激元透镜的亚波长聚焦](#)

Subwavelength light focusing using quadric cylinder surface plasmonic lens with gold film slits filled with dielectric

物理学报.2016, 65(13): 137301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137301>

[基于金属-电介质-金属波导结构的等离激元滤波器的数值研究](#)

Numerical study of plasmonic filter based on metal-insulator-metal waveguide

物理学报.2016, 65(5): 057301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057301>

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究*

程自强[†] 石海泉 余萍 刘志敏[‡]

(华东交通大学理学院应用物理系, 南昌 330013)

(2018年4月11日收到; 2018年7月13日收到修改稿)

利用具有高密度拉曼热点的金属纳米结构作为表面增强拉曼散射 (SERS) 基底, 可以显著增强吸附分子的拉曼信号. 本文通过阳极氧化铝模板辅助电化学法沉积制备了高密度银 (Ag) 纳米颗粒阵列; 利用扫描电子显微镜和反射谱表征了样品的结构形貌和表面等离激元特性; 用 1, 4-苯二硫醇 (1, 4-BDT) 为拉曼探针分子, 研究了 Ag 纳米颗粒阵列的 SERS 效应. 通过优化沉积时间, 制备出高 SERS 探测灵敏度的 Ag 纳米颗粒阵列, 检测极限可达 10^{-13} mol/L; 时域有限差分法模拟结果证实了纳米颗粒间存在强的等离激元耦合作用, 且发现纳米颗粒底端的局域场增强更大. 研究结果表明 Ag 纳米颗粒阵列可作为高效的 SERS 基底.

关键词: 表面等离激元, 表面增强拉曼散射, 银纳米颗粒阵列, 阳极氧化铝模板

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 78.35.+c

DOI: 10.7498/aps.67.20180650

1 引言

表面等离激元是金属纳米结构中自由电子在入射光场激励下引起的集体振荡^[1,2]. 表面等离激元被激发的金属纳米结构会在其表面附近、边缘、尖角和纳米结构间隙处产生巨大的电磁场增强^[3-5]. 由于等离激元耦合作用, 在纳米颗粒间隙处产生的电磁场强度比单个纳米颗粒的要好几个数量级, 并且电磁场增强会随着间隙增大而减小^[4,5].

表面增强拉曼散射 (SERS) 作为一种无创伤的表面检测技术和功能强大的分析工具, 因其具有超灵敏、低成本和实时检测功能而被广泛应用于化学和生物检测领域^[6-12]. SERS 主要受益于金属纳米结构热点处的巨大电磁场增强^[6-8]. 实验和理论研究表明, 获得强大 SERS 的关键是获得高活性的 SERS 热点^[6-8]. 在实际应用中, 一个有效的 SERS 基底不仅应具有巨大的热点以保证高探测灵敏度,

还要求热点位置分布均匀来实现信号的均一性和可重复性.

分散的金属纳米颗粒胶体常用来增强 SERS 信号, 在热点区域可以获得巨大的增强因子^[11-13]. 然而, 分散纳米系统中的颗粒聚集点 (热点) 位置是随机分布的, 稳定性较差, 导致其作为 SERS 基底时信号的稳定性和重复性较差. 在整个大面积的 SERS 基底上控制热点分布使其具有灵敏和可重复的 SERS 响应, 一直是研制可靠、实用的 SERS 基底的主要研究方向. 很多工作已经转向制备颗粒尺寸、形状和热点位置可控的有序金属纳米结构阵列作为 SERS 基底^[4,14-16]. 有序金属纳米结构阵列的结构参数高度可调, 其表面等离激元能被有效地控制并可重复地实现高增强、高密度、均匀分布在整个基底区域的热点, 因此越来越受到研究者的青睐.

多孔阳极氧化铝 (AAO) 模板是一种用于简单、廉价制备大面积有序纳米结构阵列的有效方法^[15-25]. 许多文献已经报道了利用 AAO 模板制

* 江西省教育厅基金项目 (批准号: GJJ160532)、江西省“百人远航工程”人才项目 (批准号: 2017-91) 和江西省青年教师出国访学项目 (批准号: 2016-109) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zqcheng_opt@126.com

[‡] 通信作者. E-mail: liuzhimin2006@163.com

备金属纳米结构阵列作为SERS基底^[15,16,20-22]. 比如, Huang等^[16]提出了利用AAO模板制备的大面积Ag纳米颗粒覆盖的Au纳米柱阵列可作为有效的SERS基底; Lee等^[20]利用AAO模板制备了Ag纳米线阵列, 从实验和理论上研究了纳米线间距对SERS的影响; 还有文献报道在AAO模板孔洞或孔洞的六个顶点处沉积制备纳米颗粒阵列作为SERS基底等^[15,21,22].

本文通过AAO模板辅助电化学沉积制备了大面积、高密度的Ag纳米颗粒阵列, 通过改变沉积时间来调节颗粒大小和颗粒间距. 研究了不同沉积时间制备的Ag纳米颗粒阵列的表面等离子体特性和SERS效应. 采用时域有限差分法模拟Ag纳米结构阵列的局域场分布来验证实验结论.

2 实验部分

2.1 样品制备

多孔AAO模板的制备过程和之前的文献报道相同^[19,23]. 先除去高纯铝(99.99%, 厚度为0.2 mm)片表面的油污和氧化物, 然后进行电化学抛光. 阳极氧化所用电解液为0.3 mol/L的草酸溶液, 氧化电压为40 V, 氧化环境温度控制在4 °C左右. 第一次氧化4 h后的AAO模板放入到60 °C的H₃PO₄(6 wt%)和H₂CrO₄(1.8 wt%)的混合溶液中刻蚀1 h. 然后再进行二次氧化3 h. 最后将两步阳极氧化制备好的AAO模板再次刻蚀45 min以除去部分氧化生成的有序孔洞层, 以留在铝箔上六角排列的有序半球腔洞阵列为模板辅助电沉积(50 Hz, 6 V的交流电)制备Ag纳米颗粒阵列. 所用电解液是AgNO₃(0.03 mol/L)和H₂SO₄(0.03 mol/L)的混合溶液. 在室温下将制备好的Ag纳米颗粒阵列样品浸泡在1,4-苯二硫醇(1,4-BDT)的乙醇溶液中4 h, 自然晾干后用于SERS测试.

2.2 仪器设备

样品结构表征采用扫描电子显微镜(SEM)(S-4800, Hitachi)和原子力显微镜(AFM)(SPM-9500 J3, Shimadzu). 样品的反射谱是用紫外-可见-近红外分光光度计(Varian Cary 5000)在室温下测得. 样品的SERS信号测试采用的是micro-Raman系统(Renishaw inVia, Renishaw), 激发光源为532 nm波长的激光. 局域电磁场模拟采用的

是FDTD Solutions 8.6软件, 模拟时采用圆偏振光激发并引入周期性边界条件, Ag的介电常数取自于文献^[26].

3 结果与讨论

图1所示为实验制备的AAO模板和Ag纳米颗粒阵列的SEM图片. 从图1(a)中可以看到, 在刻蚀液中刻蚀45 min后的AAO模板在铝箔表面留下了高度有序的周期性六角排列的半球腔洞阵列, 腔洞直径约为80 nm, 相邻腔洞的中心间距约为100 nm, 腔洞深度约为25 nm(如图1(a)中插图所示), 腔洞密度约为 1.27×10^{10} 个/cm². 图1(b)–(d)所示的是沉积不同时间制备的Ag纳米颗粒阵列的SEM图片. 沉积制备的纳米颗粒表面粗糙, 相邻纳米颗粒间存在纳米量级的间隙. 当沉积时间由5 s增加到10 s时, 纳米颗粒的平均直径由53 nm增加到68 nm, 颗粒之间的间距明显减小(如图1(b)和图1(c)所示); 当沉积时间增加到15 s时, Ag纳米颗粒长得更大, 颗粒的高度差异变得明显, 部分颗粒横向连在一起(如图1(d)所示). 沉积时间更长时, Ag纳米颗粒会因长得太大而脱离AAO模板腔洞的束缚(如图1(d)中的插图所示).

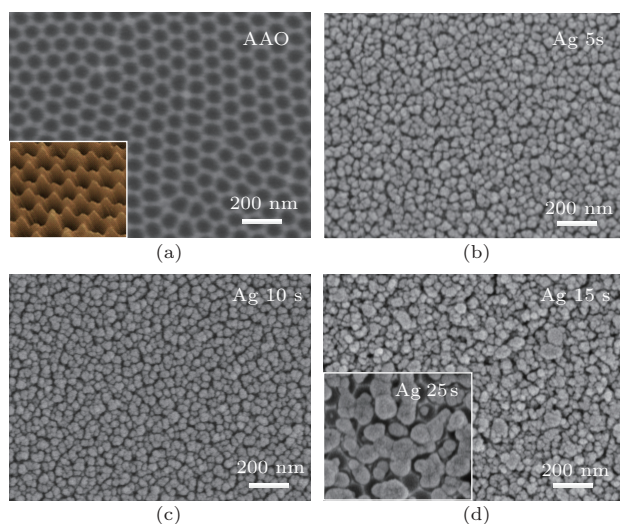


图1 样品的SEM图片 (a) AAO模板的SEM图片(插图为AFM图片); (b)–(d) Ag纳米颗粒阵列的SEM图片, 电化学沉积时间分别为5, 10和15 s (d)中插图为沉积25 s制备的Ag纳米颗粒阵列)

Fig. 1. SEM images of the as-prepared: (a) AAO (the inset shows the AFM images of the AAO); (b)–(d) Ag nanoparticles arrays electrodeposited for 5, 10 and 15 s, respectively. The inset in Fig. 1(d) shows the SEM images of the Ag nanoparticles arrays electrodeposited for 25 s.

由于Ag纳米颗粒阵列沉积在含不透光铝基底的AAO模板上, 我们通过测量样品反射谱表征了其表面等离子激元特性. 图2所示为Ag纳米颗粒阵列样品的反射谱, 测试时入射光垂直入射到样品表面. 从图中可观察到Ag纳米颗粒阵列都表现出很宽的等离子激元共振(谱线中谷的位置), 这是由于Ag纳米颗粒表面粗糙和颗粒间存在强的等离子激元耦合作用引起的. 当沉积时间由5 s增加到10 s时, 颗粒间距减小导致颗粒间的等离子激元耦合增强[16,20,24], 等离子激元共振更宽(两个明显的峰), 反射强度减弱(共振强度增强), 等离子激元共振(反射谷)出现红移. 沉积时间增加到15 s时, 由于部分颗粒连在一起而减弱了颗粒间的等离子激元耦合强度, 导致样品在长波段反射出现增强(共振强度减弱)和反射谷移动.

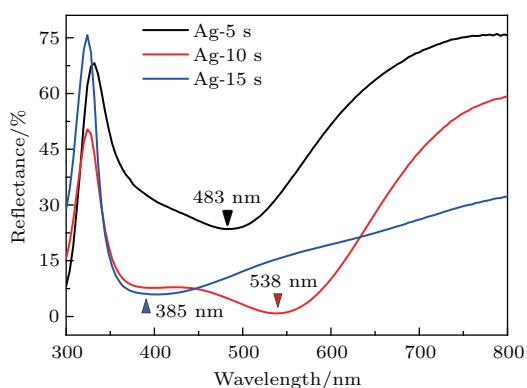


图2 Ag纳米颗粒阵列的反射谱

Fig. 2. Reflectance spectra of the as-prepared Ag nanoparticles arrays.

通过SERS谱测试, 研究了Ag纳米颗粒阵列的SERS效应. 图3所示为吸附在Ag纳米颗粒阵列上的1, 4-BDT分子的SERS谱, 四个主峰分别在730, 1067, 1180和1556 cm^{-1} 处, 与文献[27, 28]报道的一致. 当沉积时间由5 s增加到10 s时, SERS信号出现约3.3倍的增强; 当沉积时间增加到15 s时, SERS信号反而出现显著减弱. 出现上述结果的原因主要是颗粒间距随沉积时间的增加而减小, 间隙处的局域场增强显著增大; 当沉积时间太长时, 颗粒连在一起反而减少了间隙(热点)数, 样品的局域场增强减弱. 另外, 沉积10 s制备的样品的等离子激元共振(反射谷)在380—540 nm范围, 与SERS测量所用的激发波长更接近, 更易被激发.

为了进一步检测Ag纳米颗粒阵列的SERS探测灵敏度, 我们测量了吸附在沉积10 s制备的Ag纳米颗粒阵列上的不同浓度的1, 4-BDT

分子的SERS谱, 如图4(a)所示, 1,4-BDT分子的浓度变化范围为 10^{-7} — 10^{-13} mol/L. 从图4(a)和图4(b)中可明显看到SERS信号强度随着1,4-BDT分子溶度的下降而单调降低; 当1, 4-BDT分子的浓度降低到 10^{-13} mol/L时, 还可以清晰分辨出 1556 cm^{-1} 处的特征峰. SERS测试结果表明, 实验制备的Ag纳米颗粒阵列具有优越的SERS性能和高探测灵敏度. 为了进一步检查Ag纳米颗粒阵列作为SERS基底的可重复性, 我们随机测量了20个不同位置处的SERS信号, 如图4(c)所示. 算得其相对偏差为5.35%, 这一结果表明Ag纳米颗粒阵列作为SERS基底具有较好的均匀性和可重复性[29].

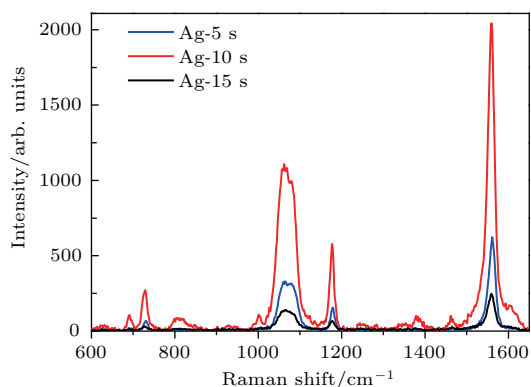


图3 吸附在Ag纳米颗粒阵列表面的1, 4-BDT分子的表面增强拉曼散射谱

Fig. 3. SERS spectra of 10^{-7} mol/L 1, 4-BDT molecules adsorbed on the Ag nanoparticles arrays.

为了更好地证明在纳米颗粒间隙处产生了巨大的电磁场增强和监禁, 我们采用时域有限差分法模拟了Ag纳米颗粒阵列的局域场分布, 如图5所示. 图5(a)和图5(b)分别是沉积10 s制备的Ag纳米颗粒阵列在532 nm处的上表面和截面局域场分布. Ag纳米颗粒的直径、高度和间距分别为68, 100和32 nm. 从图中可以明显看到, 相邻Ag纳米颗粒之间存在强的等离子激元耦合作用, 颗粒间隙处的局域电磁场出现显著增强, 最大局域场增强处现在Ag纳米颗粒底端, 并且Ag纳米颗粒与AAO模板腔洞之间的缝隙处也出现了强的电磁场增强. 沉积10 s制备的Ag纳米颗粒阵列样品的颗粒间的等离子激元耦合强度要明显强于沉积5 s制备的Ag纳米颗粒阵列(图5(c)和图5(d)), 这是沉积10 s制备的Ag纳米颗粒阵列样品的SERS信号较沉积5 s的样品出现明显增强的主要原因.

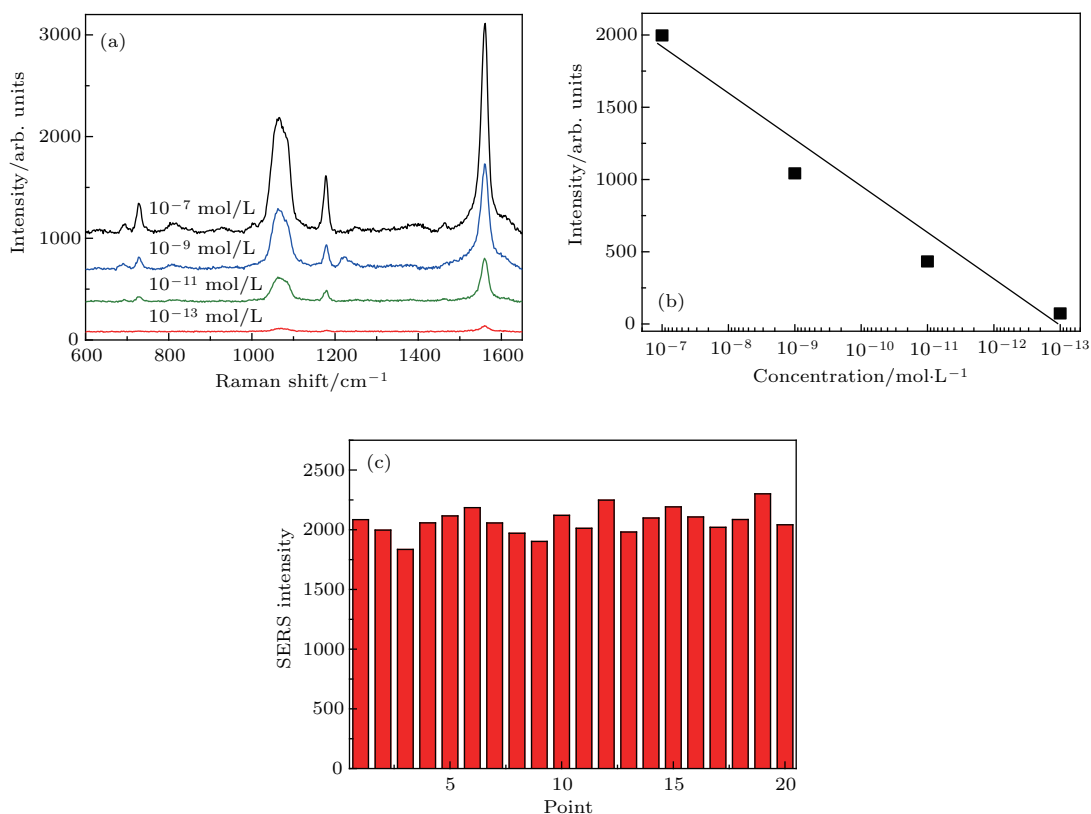


图4 (a) 吸附在 Ag 纳米颗粒阵列表面的 1, 4-BDT 分子的表面增强拉曼散射谱 (浓度从 10^{-7} 变化到 10^{-13} mol/L); (b) SERS 信号强度随 1, 4-BDT 浓度的变化关系; (c) 在 Ag 纳米颗粒阵列基底表面随机测得的 20 个位置处的 SERS 强度
Fig. 4. (a) SERS spectra of 1, 4-BDT at different concentrations (from 10^{-7} to 10^{-13} mol/L) adsorbed on the Ag nanoparticles arrays; (b) plot of signal intensity vs logarithmic 1, 4-BDT concentration for the band at 1560 cm^{-1} ; (c) SERS intensity collected randomly from 20 spots of the Ag nanoparticle arrays.

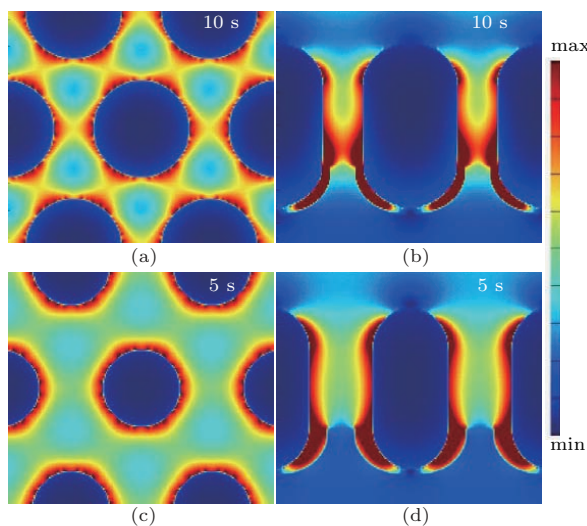


图5 FDTD 模拟的电磁场增强和分布 (a) 和 (b) 分别为沉积 10 s 制备的 Ag 纳米颗粒阵列上表面和截面分布; (c) 和 (d) 分别为沉积 5 s 制备的 Ag 纳米颗粒阵列上表面和截面分布

Fig. 5. FDTD simulations of local field distribution: (a) and (c) top-surface; (b) and (d) cross section of Ag nanoparticle arrays with the electrodeposition time of 10 s and 5 s, respectively.

4 结 论

本文利用 AAO 模板制备了高密度的 Ag 纳米颗粒阵列, 并研究了其表面等离激元特性和 SERS 效应. Ag 纳米颗粒阵列由于颗粒间存在大量间隙, 使其具有高密度、高强度的 SERS 热点 (局域场增强), 因而展现出宽和强的等离激元共振以及强的 SERS 效应. FDTD 模拟结果证实了纳米颗粒间存在强的等离激元耦合作用, 耦合强度随纳米颗粒间的间隙减小而增强. 此外, 纳米颗粒底端以及纳米颗粒与模板腔洞之间的缝隙处的局域场增强更大. 实验制备的 Ag 纳米颗粒阵列对 1, 4-BDT 分子的 SERS 检测极限可达 10^{-13} mol/L, 在分子检测方面有巨大的应用前景.

感谢武汉大学物理系杨大杰博士的讨论和帮助.

参考文献

[1] Tong L M, Xu H X 2012 *Physics* **41** 582 (in Chinese)
[童廉明, 徐红星 2012 物理 **41** 582]

- [2] Shao L, Ruan Q F, Wang J F, Lin H Q 2014 *Physics* **43** 290 (in Chinese) [邵磊, 阮琦锋, 王建方, 林海青 2014 物理 **43** 290]
- [3] Hao E, Schatz G C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 357
- [4] Hatab N A, Hsueh C H, Gaddis A L, Retterer S T, Li J H, Eres G, Zhang Z, Gu B 2010 *Nano Lett.* **10** 4952
- [5] Kim S, Jin J, Kim Y J, Park I Y, Kim Y, Kim S W 2010 *Nature* **453** 757
- [6] Ding S Y, Yi J, Li J F, Ren B, Wu D Y, Panneerselvam R, Tian Z Q 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16021
- [7] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [8] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [9] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, Nam J M, Suh Y D 2010 *Nat. Mater.* **9** 60
- [10] Tong L, Xu H, Käll M 2014 *MRS Bull.* **39** 163
- [11] Höller R P M, Dulle M, Thomä S, Mayer M, Steiner A M, Förster S, Fery A, Kuttner C, Chanana M 2016 *ACS Nano* **10** 5740
- [12] Wang Y, Yan B, Chen L 2013 *Chem. Rev.* **113** 1391
- [13] Mahmoud M A, El-Sayed M A 2009 *Nano Lett.* **9** 3025
- [14] Chirumamilla M, Toma A, Gopalakrishnan A, Das G, Zaccaria R P, Krahne R, Rondanina E, Leoncini M, Liberale C, de Angelis F, Di Fabrizio E 2014 *Adv. Mater.* **26** 2353
- [15] Wang H H, Liu C Y, Wu S B, Liu N W, Peng C Y, Chan T H, Hsu C F, Wang J K, Wang Y L 2006 *Adv. Mater.* **18** 491
- [16] Huang Z, Meng G, Huang Q, Yang Y, Zhu C, Tang C 2010 *Adv. Mater.* **22** 4136
- [17] Ozel T, Ashley M J, Bourret G R, Ross M B, Schatz G C, Mirkin C A 2015 *Nano Lett.* **15** 5273
- [18] McPhillips J, Murphy A, Jonsson M P, Hendren W R, Atkinson R, Höök F, Zayats A V, Pollard R J 2010 *ACS Nano* **4** 2210
- [19] Cheng Z Q, Nan F, Yang D J, Zhong Y T, Ma L, Hao Z H, Zhou L, Wang Q Q 2015 *Nanoscale* **7** 1463
- [20] Lee S J, Guan Z, Xu H, Moskovits M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17985
- [21] Qiu T, Zhang W, Lang X, Zhou Y, Cui T, Chu P K 2009 *Small* **5** 2333
- [22] Gu G H, Suh J S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 7258
- [23] Yu Y, Ji Z H, Zu S, Du B W, Kang Y M, Li Z W, Zhou Z K, Shi K B, Fang Z Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6394
- [24] Zhou Z K, Xue J C, Zheng Z B, Li J H, Ke Y L, Yu Y, Han J B, Xie W G, Deng S Z, Chen H J, Wang X H 2015 *Nanoscale* **7** 15392
- [25] Zhou Z K, Peng X N, Yang Z J, Zhang Z S, Li M, Su X R, Zhang Q, Shan X Y, Wang Q Q, Zhang Z Y 2011 *Nano Lett.* **11** 49
- [26] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic Press) p350
- [27] Wan L, Zheng R, Xiang J 2017 *Vib. Spectrosc.* **90** 56
- [28] McLellan J M, Siekkinen A, Chen J, Xia Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **427** 122
- [29] Shao Q, Que R H, Shao M W, Cheng L, Lee S T 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2067

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array*

Cheng Zi-Qiang[†] Shi Hai-Quan Yu Ping Liu Zhi-Min[‡]

(Department of Applied Physics, School of Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

(Received 11 April 2018; revised manuscript received 13 July 2018)

Abstract

The Raman signal of adsorbed Raman probe molecule can be significantly enhanced by using metallic nanostructures with high-density hot spots as surface enhanced Raman scattering (SERS) substrates. A great effort has been devoted to the improving of the SERS detection sensitivity and reproducibility by preparing ordered metal nanostructure arrays with controlled particle size, shape and hot spot position, which are used as SERS substrates. In this paper, we prepare high-density Ag nanoparticle arrays by electrochemical deposition in anodic aluminum oxide (AAO) templates. The particle size and the nanogap between the adjacent particles can be adjusted by changing the deposition time. The structures and surface plasmons of Ag nanoparticle arrays are characterized by scanning electron microscopy and reflectance spectra. The size of the gap between the particles significantly affects the plasmon resonance and the plasmon coupling between the particles. The SERS properties of Ag nanoparticle arrays are investigated by using 1, 4-benzenedithiol (1, 4-BDT) as Raman probe molecule. The Ag nanoparticle arrays with high SERS detection sensitivity and high reproducibility (uniformity) are prepared by optimizing the deposition time (the nanogap between the adjacent particles), and the detection limit of the 1, 4-BDT can reach 10^{-13} mol/L. The relative standard deviation of the SERS signal intensity randomly measured from 20 spots on the Ag nanoparticle array substrate is 5.35%. The finite-difference time domain simulations confirm that the plasmon coupling between nanoparticles is strong, and that the coupling between the nanoparticles will increase as the nanogap decreases. Additionally, the local field is enhanced at the bottom of the nanoparticle and the gap between the Ag nanoparticle and the AAO template is larger. These results show that Ag nanoparticle array can be used as a high-efficiency SERS substrate.

Keywords: surface plasmon, surface-enhanced Raman scattering, Ag nanoparticle array, anodic aluminum oxide template

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 78.35.+c

DOI: 10.7498/aps.67.20180650

* Project supported by the Scientific Project of Jiangxi Education Department of China (Grant No. GJJ160532), the Hundred People Long Voyage Project of Jiangxi Province of China (Grant No. 2017-91), and the Visiting Scholar Project for Young Teachers' Development of Jiangxi General Undergraduate Universities, China (Grant No. 2016-109).

[†] Corresponding author. E-mail: zqcheng_opt@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail: liuzhimin2006@163.com