

文章编号:1004-5929(2020)03-0217-07

Au@PS 阵列 SERS 基底的特性研究

裴君妍¹, 徐宗伟², 王钢¹, 张雨¹

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033; 2 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

摘要: 表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 是一种高效快速的物质检测方法。其检测灵敏度高, 有效地克服了常规拉曼散射信号弱难以得到推广应用的问题。研究 SERS 基底的结构及特性有助于理解增强机理, 同时也为制备高性能的 SERS 基底奠定基础。本文以旋涂自组装的聚苯乙烯 (PS) 胶体球为基本结构, 采用离子溅射镀膜的方式制备了 Au@PS 阵列结构的 SERS 基底。通过调整膜层厚度实现对球结构大小及间隙的调控, 进而研究该种 SERS 基底在不同膜层厚度下的增强性能及表面形貌特征。扫描电镜图显示, 当膜层厚度为 50 nm 时, 膜层外表面形成了明显的金颗粒; 以罗丹明 6G 为探针分子, 对制备的 SERS 基底进行拉曼表征, 结果表明, 膜层厚度 50 nm 的 SERS 基底增强效果最强, 对 R6G 溶液的检测极限达到了 10^{-9} mol/L; 另外, 采用 FDTD 软件对制备的 SERS 基底进行了电磁场仿真, 仿真发现, 强电磁场分布在球体间隙及金颗粒附近, 同时发现, 膜层厚度为 50 nm 的模型电磁场强度最强, 该结果与拉曼表征实验的结果一致。

关键词: 表面增强拉曼散射; 胶体球自组装; 拉曼表征; FDTD 仿真

中图分类号: 文献标志码: A doi:10.13883/j.issn1004-5929.202003004

Study on SERS substrate properties of Au@PS arrays

PEI Junyan¹, XU Zongwei², WANG Gang¹, ZHANG Yu¹

(1 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2 School of Precision Instruments & Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is an efficient method for substance detection. Unlike conventional Raman scattering, whose signal is too weak to be detected, SERS has been widely used in many applications due to its superior merits of high sensitivity. Prior knowledge of SERS substrate characteristics contributes to improve the performance of the prepared SERS substrate. In this paper, SERS substrate on the basis of Au@PS array was prepared using ion sputtering coating. The size and clearance of the sphere were controlled by adjusting the coating thickness. Performance and surface features of a variety of SERS substrates with different coating thickness were studied. SEM results indicate that gold particles on the outside surface membrane layer are obviously visible when the coating thickness is 50 nm. Subsequently, Raman characteristics of the prepared substrate were valued by using Rhodamine 6G. Results show that the SERS substrate with a coating thickness of 50 nm has the strongest enhancement effect. Simulations were also carried out to get a better knowledge of the electromagnetic field distribution within the prepared SERS substrate. Results of FDTD simulation show that the electromagnetic of the clearance and field near the gold particles is strong. And meanwhile, the intensity of the electromagnetic field is

收稿日期: 2019-11-29; 修改稿日期: 2020-01-05

作者简介: 裴君妍, E-mail: pjyadp@126.com

通讯作者: 王钢, E-mail: wanggang@ciomp.cn

the strongest when the coating thickness is equal to 50 nm, which is in agreement with the experimental results.

Key words: Surface-enhanced Raman scattering; Microsphere self-assembly; Raman characterization; FDTD simulation

1 引言

分子的拉曼光谱是独一无二的,不同的分子结构对应拉曼光谱上不同的谱峰,其在物质分析与检测方面具有潜在的应用价值。然而,常规的拉曼信号极其微弱^[1],拉曼光谱很难获得,导致其应用受到极大程度的制约^[2]。SERS 现象的发现解决了这一应用难题,该现象能够使分子在特定表面上的拉曼信号得到数个量级的增强,大大地提高了拉曼光谱的可获得性^[3],进而推动了拉曼光谱的可应用性。目前,SERS 在化学分析、食品添加剂检测、环境污染物的监测、农药残留等方面都得到了广泛的应用^[4-9]。

SERS 现象的增强机理主要有电磁场增强和化学增强两大类^[10,11]。其中电磁场增强主要是由于粗糙的金属表面产生的局域等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonances, LSPR)现象,这种共振能够将电磁场增强,从而使拉曼信号得以放大^[12,13],在 SERS 现象中,电磁场增强占主导地位,其增强效果与粗糙金属表面的纳米结构有关,研究纳米结构及其特性有助于对电磁场增强机理的理解,同时为制备高性能的 SERS 基底奠定基础。

近年来,纳米技术的不断发展为 SERS 基底的制备提供了更完善的技术支持。如电子束、离子束刻蚀技术^[14,15],该方法制备的 SERS 基底具有纳米结构形状可控、一致性好、加工表面的精度高、可重复性强等优势,但其成本相对较高,同时制备周期较长,不适合大面积以及批量的制备 SERS 基底。纳米胶体球自组装是一种快速制备 SERS 基底的方法,自组装是将纳米结构从杂乱的无序状态聚集成有序状态的过程,主要利用了范德华力、表面张力等作用,该制备方法工艺简单,成本低廉^[16-18],在批量制备 SERS 基底方面有一定的应用价值。

本文采用旋涂自组装的方法,在硅基片表面排列有序的球模板,通过离子溅射镀膜的方式对 PS 胶体球的大小及间距进行调控,从而对不同膜

层厚度所对应球结构的表面形貌特点进行分析,并结合 FDTD 仿真及拉曼表征实验对 SERS 基底的增强特性进行研究。

2 实验

2.1 材料及设备

实验材料:

(1)PS 微球分散液,直径为 200nm,用于制备自组装模板;

(2)H₂O₂ 溶液、浓氨水、浓硫酸、去离子水,用于基片的清洗及亲水处理;

(3)罗丹明 6G 溶液,浓度 10⁻⁶mol/L,作为探针分子,对基底进行拉曼表征;

(4)硅片,尺寸为 30mm×30mm,作为 PS 微球旋涂自组装的基片。

实验设备:

(1)EasyCoater 4 匀胶机,在旋涂自组装过程中提供离心力,使 PS 微球形成均匀的有序结构。

(2)超声震荡仪,用于基片的清洗及微球分散液的均匀分散。

(3)离子溅射镀膜仪,对 PS 微球自组装的模板表面进行金膜镀制。

(4)FIB/SEM 双束系统,用于观测基底的表面形貌。

(5)激光拉曼光谱仪,用于测量样品的拉曼信号,分析其增强性能。

SERS 基底制备

SERS 基底的制备流程如图 1 所示:

(1)将 98%的浓 H₂SO₄ 与 30%的 H₂O₂ 按 3:1 的比例混合,配置食人鱼洗液,Si 基片浸泡入食人鱼洗液中,用于表面有机物的清洁;

(2)去离子水与 25%的 NH₄OH 及 30%的 H₂O₂ 按 5:1:1 的比例配置溶液,Si 基片放入溶液中,在 30℃下超声波 30 分钟,进行 Si 基片的亲水处理;

(3)将 Si 片放入去离子水中清洗 3 次,自然晾干待用;

(4)稀释 PS 微球浓度至 1.2%,同样在 30℃

下超声波 30 分钟,使 PS 球充分分散;

(5)利用移液器将 PS 微球溶液滴到 Si 基片表面,通过匀胶机将 PS 均匀自组装在 Si 基片表面,形成有序的 PS 微球阵列。

(6)通过离子溅射沉积金活性层,通过控制真空离子溅射镀膜的时间,对镀膜厚度进行调控,最终形成一种三维结构的 SERS 基底。

本文采用上述方法制备 5 种 SERS 基底,其镀膜厚度分别为 10nm、30nm、50nm、80nm、120nm,通过 SERS 基底的拉曼表征及 FDTD 仿真对其 SERS 性能及纳米结构表面形貌进行分析。

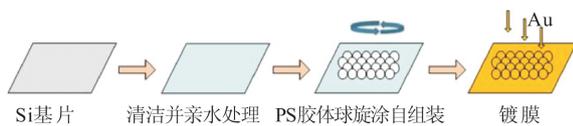


图 1 SERS 基底的制备流程

Fig.1 Processing of SERS substrate

4 结果讨论

4.1 基底形貌

通过扫描电镜观察不同膜层厚度 SERS 基底的表面形貌,如图 2 所示,可以看出,球体的大小一致。自组装与镀膜后,在 Si 基片表面形成的 Au@

PS 微球阵列周期性良好,随着膜层厚度的不断增加,微球直径有所增加,球体结构间的间隙相应减小。在膜层厚度为 $10\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 时,沉积到球体表面的金膜犹如“干旱土地”,金膜未能布满整个球体,球体间空隙较大,俯视图为正圆形阵列;当将金膜厚度提高至 $30\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 时,微球表面布满金层,同时,覆盖在胶体球上的膜层外表面分布有不明显的微小金颗粒,俯视图中,微球阵列向六角密堆积图案蔓延;当金膜厚度达到 $50\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 时,膜层外表面形成清晰的微小金颗粒,粒径大约在 30nm 左右,球体具有六角密堆积形貌特征,并形成较为均匀的 10nm 左右的线间隙,整体结构周期性良好,一致性好;当继续增加金膜厚度至 $80 \pm 5\text{nm}$ 时,微小金颗粒间开始相交,部分球体已出现联结现象;当膜层厚度达到 $120\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 时,微球阵列整体开始大尺度扭曲变形,微小金颗粒逐渐熔合。

通过扫描电镜图的观察可以发现,不同膜层厚度下,球体结构的表面形貌有所不同,同时,球体的间隙随着金膜的“填充”不断减小。结构的形状及间隙大小会影响 SERS 基底热点的性能及分布,接下来将对 SERS 基底进行拉曼表征,从而探究膜层厚度对 SERS 基底增强特性的影响。

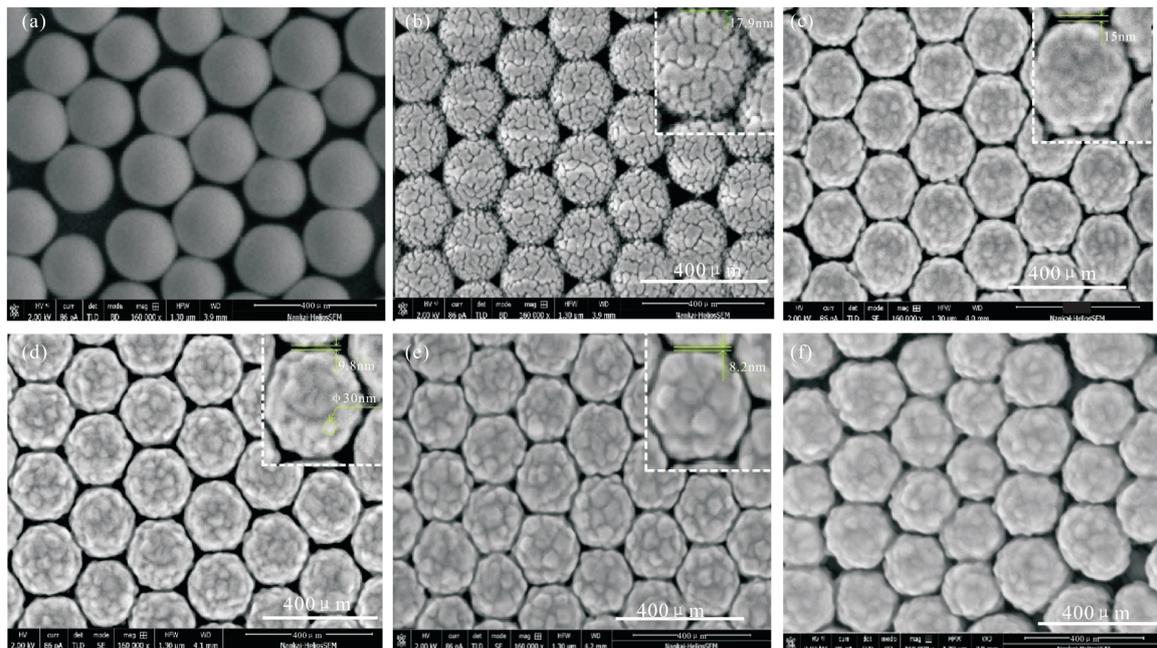


图 2 Au@PS 阵列表面形貌图:(a)-(f) 金膜厚度分别为 0nm、 $10\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 、 $30\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 、 $50\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 、 $80\text{nm} \pm 5\text{nm}$ 、 $120\text{nm} \pm 5\text{nm}$

Fig.2 Surface morphology of Au @ PS array: (a)-(f) The thickness of the gold film are 0nm, $10\text{nm} \pm 5\text{nm}$, $30\text{nm} \pm 5\text{nm}$, $50\text{nm} \pm 5\text{nm}$, $80\text{nm} \pm 5\text{nm}$, $120\text{nm} \pm 5\text{nm}$

3.2 拉曼表征

本文以罗丹明 6G 作为拉曼表征的探针分子,将制备的 5 种 SERS 基底同时浸泡在浓度为 10^{-6} mol/L 的罗丹明 6G 溶液中,浸泡时间为 2 小时,随后取出,在室温下风干,并采用共聚焦拉曼光谱仪测量基底的拉曼光谱。该光谱仪有 532nm 和 633nm 两种光源可选择,由于罗丹明 6G 对 552nm 有较强的吸收,因此,选择远离 552nm 的 633nm He-Ne 激光器作为激发光源,该光源总能量为 17Mw,为了避免对待测物质产生热损伤,激光能量选择 1%,曝光时间选择 $3 \times 3s$ 。

实验过程中,在 SERS 基底表面随机选取 5 个测量点,最终的光谱由 5 个测量结果的平均值求得。图 3 为膜层厚度不同的 5 种 SERS 基底的拉曼表征结果,可以发现,随着膜层厚度的增加,罗丹明 6G 的拉曼信号也随之增强,当膜层厚度达到 50nm 以后,随着膜层厚度的增加,拉曼信号开始减弱。结合 5 种 Au@PS 微球阵列的表面形貌对该现象进行分析。当膜层厚度为 10nm 时,金膜不能完全覆盖于 PS 球体表面,且球体单元之间的间隙较大,由于粗糙贵金属表面的存在,基底存在 SERS 增强效果,因此能检测到罗丹明 6G 溶液微弱的拉曼光谱;当膜层厚度增加到 50nm 前,表面逐渐被金膜完全覆盖,球体单元之间的距离减小,逐渐趋于六角密堆积分布而形成线间隙,且 PS 球表面逐渐堆积微小金颗粒,形成多级粗糙表面,整体结构一致性好,此时增强效果随着膜层厚度的增加而增强;而当膜层厚度大于 50nm 时,球体单元之间间隙逐渐被金膜填充,PS 球表面的金颗粒逐渐融合,且球体变形较为严重,球结构的一致性受到破坏,此时增强效果随膜层厚度的增加不再

增强,反而呈现减弱的趋势。根据表面形貌与拉曼表征的结果,初步判定 200nm 的 PS 胶体球自组装后,膜层厚度达到 50nm 时,SERS 基底的拉曼信号得到最大程度的增强。

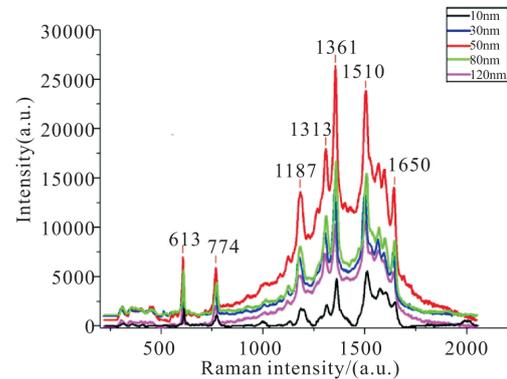


图 3 不同镀膜厚度的 SERS 基底增强效果比较
Fig. 3 Comparison of enhancement effects of SERS substrates with different film thicknesses

由拉曼增强因子(Enhancement Factor, EF)的计算公式对膜层厚度 50nm SERS 基底的增强效果进行计算。

$$EF = (I_{sers} / N_{sers}) / (I_{ref} / N_{ref})$$

式中, I_{sers} 为 SERS 基底上探针分子的拉曼信号强度, N_{sers} 为 SERS 基底上的探针分子在激光照射下产生拉曼信号的分子数。 I_{ref} 为相同探针分子在 Si 基底上拉曼散射信号强度。 N_{ref} 为普通 Si 基底上的探针分子在激光照射下产生拉曼信号的分子数。

经计算,罗丹明 6G 溶液在 1361cm^{-1} 峰位处的增强因子最大,拉曼信号得到 8 个数量级的增强,其不同峰位的增强因子计算值如表 1 所示。

表 1 Au 膜厚度为 50nm 时 SERS 基底不同峰位的增强因子 EF

Table 1 enhancement factor EF at different peak positions of SERS substrate with Au film thickness of 50nm

峰位(cm^{-1})	613	774	1187	1313	1361	1510	1650
平均 EF	3.39×10^7	1.43×10^7	1.08×10^7	2.62×10^7	1.05×10^8	7.53×10^7	5.53×10^6

为进一步探究膜层厚度 50nm SERS 基底的增强性能,配制浓度分别为 10^{-7} mol/L、 10^{-8} mol/L、 10^{-9} mol/L 的罗丹明 6G 溶液,将基底浸泡在三种浓度的溶液中,并进行拉曼表征。获得的拉曼光谱如图 4 所示,结果显示,当溶液浓度为 10^{-9} mol/L 时,仍能检测出罗丹明 6G 的拉曼信号,但

此时的特征峰值已不是很明显,因此,该 SERS 基底对罗丹明 6G 溶液的检测极限为 10^{-9} mol/L。

3.3 FDTD 仿真

本节采用 FDTD 软件对实验制备的 SERS 基底进行仿真,为最大程度模拟制备基底的结构特征,模型建立的主要思路基于基底的制备流程。

首先考虑基底结构主要依托于 200nm 的 PS 微球形成, 球体之间有一定的间隙, 通过金膜的覆盖, 表面形成金颗粒, 该金颗粒的位置不变, 随金膜厚度增加逐渐“生长”最后相邻“融合”。同时, 在镀

膜厚度增加的过程中, 球体之间的间隙逐渐变小。在模型建立时, 以扫描电镜实测的球体间隙及金颗粒的大小为尺寸的输入依据。模型构建的具体过程如下:

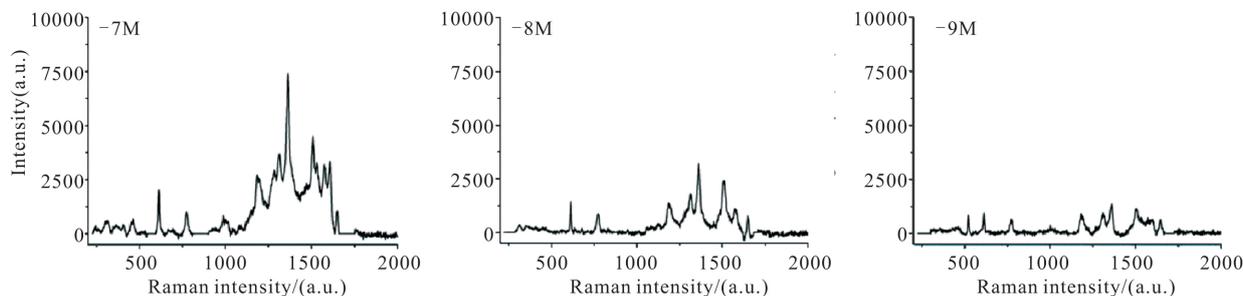


图4 不同浓度 R6G 溶液在 SERS 基底上的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of different concentrations of R6G solution on SERS substrate

(1) 设置一个 $1600\text{nm} \times 1600\text{nm} \times 300\text{nm}$ 的矩形, 材料选择为硅, 表面覆盖一层金层, 设置优先级为 1, 仿真实验所用的 Si 基片;

(2) 构建直径 200nm 的 PS 球与 Si 基片相切, 设置优先级为 2, 并构建直径为 $200\text{nm} \pm (10\text{nm} \sim 120\text{nm})$ 的同心金球, 设置优先级为 3, 仿真 10nm ~ 120nm 的镀膜厚度;

(3) 以金球球面为球心, 半镶嵌入小金球, 直径以扫描电镜测量值为准;

(4) 以上述模型为基本单元, 调整单元之间的间距, 构建 5×4 个结构单元;

上述模型构建完成后选取仿真区域。为减少仿真时间, 仿真区域选取一个周期结构, 细化网格为 2nm, 光源方向为 Z 轴负方向, 在距离结构表面 5nm 处设置时间监视器, 在球心位置设置 Z 平面电场强度监视器, 监视 633nm 激发光下的电磁场强度, 建模结果如图 5 所示。

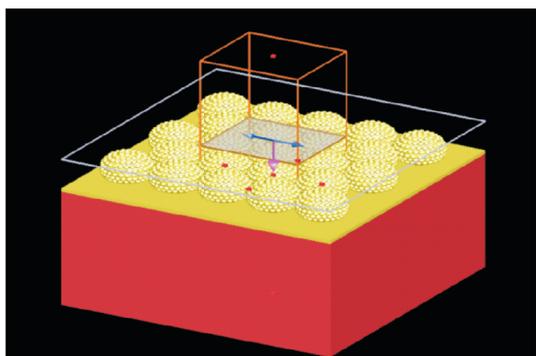


图5 FDTD 建模 3D 视图

Fig. 5 3D model established by FDTD software

5 种 SERS 基底分别对应图 6(a)-(f) 的仿真结果, 从电磁场分布情况来看, 强电磁场主要集中在间隙及金颗粒表面处。 $|E|/|E_0|$ 值随着镀膜厚度的增加呈现先增强而后降低的趋势, 图 5(c) 所对应模型的电磁场强度最大, 此时镀膜厚度为 50nm, 该仿真结果与拉曼表征的结论完全一致, 此时 $|E|/|E_0|$ 值为 38, 拉曼信号的增强因子与该值的 4 次方成正比, 即拉曼信号得到 6 个数量级的增强, 小于拉曼表征的最大 8 个数量级的增强结果, 其原因可能由于实际的粗糙表面具有更复杂的多级粗糙表面, FDTD 仿真模型与表面形貌有一定差距, 并且 6 个数量级的增强因子未考虑化学增强机理。

4 总结

本文结合旋涂自组装与离子溅射镀膜技术制备了 5 种 Au@PS 微球阵列结构的 SERS 基底。研究发现, 离子溅射的金膜在 PS 球表面产生微小颗粒, 且随着镀膜厚度的增加, 金颗粒逐渐“生长”直至相邻颗粒“互相融合”。当镀膜厚度为 50nm 时, Au@PS 阵列结构最规整, 同时阵列呈现六角密堆积形貌特征, 球体间形成 10nm 左右的线间隙。拉曼表征及 FDTD 仿真同时证明, 该镀膜厚度的 SERS 基底增强效果最好。本文的研究从实验及仿真两个角度共同证实了 200nmPS 球阵列的最优化镀膜厚度为 50nm, 且从仿真的结果来看, 强电磁场分布在球体间隙及金颗粒附近, 从而验证了离子溅射镀膜产生的金颗粒有提升 SERS 基底增强性能的作用。

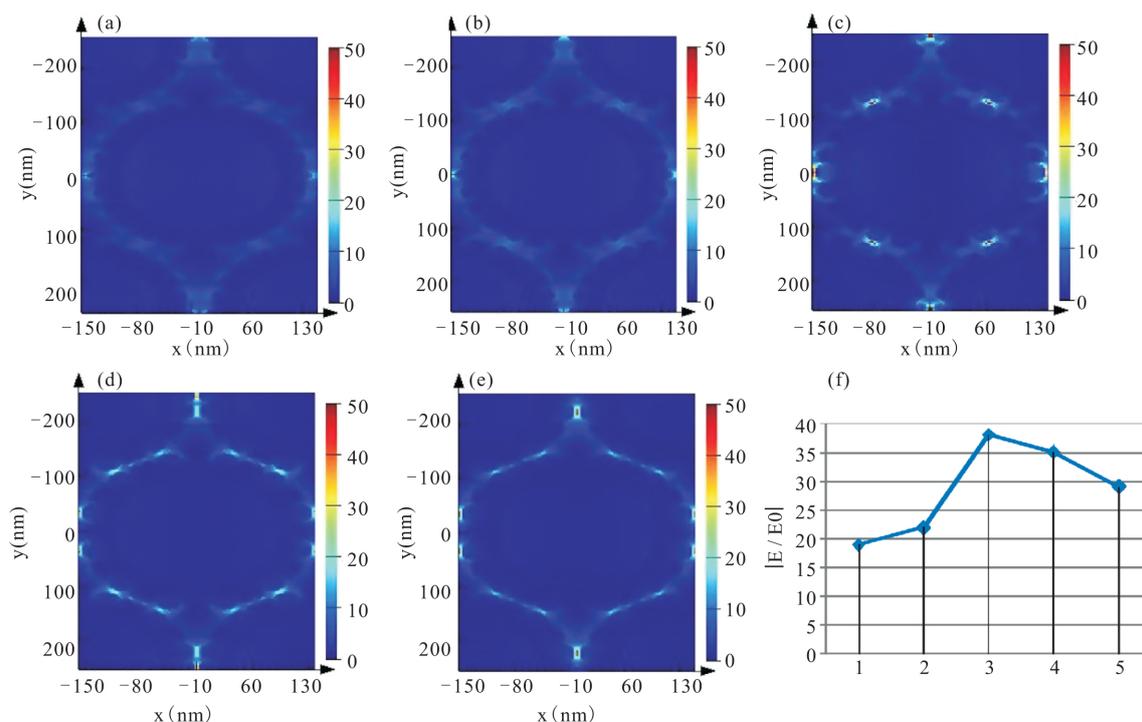


图 6 (a)-(e) 5 种 Au@PS 结构的电磁场强度三维分布图 (f) 5 种 Au@PS 结构的 $|E|/|E_0|$ 值

Fig. 6 (a)-(e) Electromagnetic field intensity distribution of five Au@PS structures (f) $|E|/|E_0|$ values of five Au@PS structures

参考文献

- [1] Raman C V, Krishnan K S. A New Type of Secondary Radiation[J]. Nature, 1928, 121(3048): 501-502.
- [2] Schlücker S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(19):4756-4795.
- [3] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [4] Craig A P, Franca A S, Irudayaraj J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Applied to Food Safety [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2013, 4(1):369-380.
- [5] 张建红, 李亚非, 王红球, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测毒品海洛因[J]. 光散射学报, 2014(04): 391-393. (Zhang Jianhong, Li Yafei, Wang Hongqiu, *et al.* Surface Enhanced Raman Spectroscopy for the Rapid Inspection of Adulterated Heroin [J]. The Journal of Light Scattering, 2014(04): 391-393).
- [6] Xie W, Schlücker S. Medical applications of surface-enhanced Raman scattering[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(15): 5329-5344.
- [7] Dhakal S, Li Y, Peng Y, *et al.* Prototype instrument development for non-destructive detection of pesticide residue in apple surface using Raman technology[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123:94-103.
- [8] Demeritte T, Kanchanapally R, Fan Z, *et al.* Highly efficient SERS substrate for direct detection of explosive TNT using popcorn-shaped gold nanoparticle-functionalized SWCNT hybrid[J]. Analyst, 2012, 137(21):5041-5045.
- [9] Jeon T Y, Kim D J, Park S G, *et al.* Nanostructured plasmonic substrates for use as SERS sensors [J]. Nano Convergence, 2016, 3(1):18.
- [10] Haruka Y, Hisao N, Kazuhiri T, *et al.* Charge-transfer band and SERS mechanism for the pyridine-Ag system[J]. Surface Science Letters, 1987, 182(1): 269-286.
- [11] Chen S W, Huang Y H, Chao B K, *et al.* Electric field enhancement and far-field radiation pattern of the nanoantenna with concentric rings [J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1):681.
- [12] Xiang G S, Zhang N, Zhou X D. Localized Surface

- Plasmon Resonance Biosensing with Large Area of Gold Nanoholes Fabricated by Nanosphere Lithography[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(5):818-822.
- [13] Hong Y, Huh Y M, Yoon D S, *et al.* Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(13):111.
- [14] Cosmin L, Monica P, Sanda B F, *et al.* Multiscale electromagnetic SERS enhancement on self-assembled micropatterned gold nanoparticle films [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 45(8): 627-635.
- [15] Yang S, Hricko P J, Huang P H, *et al.* Super hydrophobic Surface Enhanced Raman Scattering Sensing using Janus Particle Arrays Realized by Site-Specific Electrochemical Growth[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2014(3): 542-547.
- [16] Kuai S L, Hu X F, Hache A, *et al.* High-quality colloidal photonic crystals obtained by optimizing growth parameters in a vertical deposition technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 6(12): 978-995.
- [17] 陈熠达, 吉祥波, 蒋小华, 等. 基于微球自组装技术的大面积表面增强拉曼基底研究[J]. *光散射学报*, 2018, 30(03), 209-216. (Chen Yida, Ji Xiangbo, Jiang Xiaohua, *et al.* Fabrication of Large-Area Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Based on Micro-Sphere Assembly Technology [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2018, 30(03), 209-216).
- [18] Guo K, Xiao R, Zhang X Y, *et al.* Silver nanoparticle over AuFON substrate for enhanced raman readout and their application in pesticide monitoring [J]. *Molecules*, 2015, 20(4): 6299-630.