



基于聚合物/金属纳米结构镶嵌型柔性基底的表面增强拉曼光谱技术

徐伟高, 张娜, 肖嘉琪, 张锦*

北京大学纳米化学研究中心; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-08-21; 接受日期: 2013-10-08; 网络版发表日期: 2013-11-08

doi: 10.1360/032013-272

摘要 表面增强拉曼光谱(SERS)技术可极大增强传统拉曼光谱的信号强度, 从而拓展拉曼光谱的应用范围. 针对 SERS 技术在分析对象、分析环境的普适性和分析效率方面的限制, 本文设计并发展了一种透明、柔性、自支撑 SERS 基底的制备、保存和使用方法. 该基底由聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和在其表面镶嵌的金属纳米结构组成, 可以通过背入射法用于任意形貌样品表面的直接和在线检测. 柔性 SERS(Ag)基底在 R6G 水溶液表面的检测限小于 1 pmol/L.

关键词

表面增强拉曼光谱
柔性基底
直接检测
长期保存

1 引言

拉曼光谱可以提供分子结构的指纹信息, 在材料表征和物质鉴定中有非常重要的作用. 表面增强拉曼散射(SERS)效应的发现^[1-3]是拉曼光谱发展历程中的一个里程碑. 表面增强技术的引入可以获得 10^8 或更高的增强因子, 极大地丰富了拉曼光谱的应用范围, 也使单分子水平的拉曼光谱研究成为可能^[4-6].

一般而言, SERS 增强贡献的引入主要包括活性基底制备和制样分析两步, 即纳米结构活性金属基底(常用 Ag、Au 和 Cu 等)的制备以及待测物与活性基底的接触. SERS 增强的贡献主要来自金属纳米结构的电磁增强. 在入射光场的作用下, 金属表面的自由电子发生周期性振荡, 当振荡频率与入射光频率相匹配时, 发生表面等离子体共振, 从而在小曲率半径的纳米结构或间隙处产生很强的电场. 在局域光场“热点”的增强作用下, 拉曼信号强度近似提高到电场强度增益的四次方倍($I \propto |E|^4/|E_0|^4$). 换言之, 金属纳米结构起到了将入射光“聚焦”的作用, 在“焦

点”(一般称为“热点”)附近分子的拉曼信号得到极大增强.

SERS 技术虽是一种非常有效的增强手段, 但同时存在自身的局限性: (1) 传统拉曼光谱所有分子均贡献拉曼信号, 而在 SERS 条件下只有极少数(热点区域)的分子贡献了最终的拉曼信号, 被增强的分子总是处于苛刻的强光电场环境下, 拉曼信号强度的分子贡献分布由 SERS 增强前的线性分布转变为增强后的幂律分布^[7, 8], 例如, Le Ru 等^[7]研究结果表明, 约 2% 的分子贡献了约 98% 的 SERS 信号强度, SERS 实验的不温和性导致了 SERS 分析结果的显著波动性; (2) 表面增强拉曼实验的实施需要相对繁琐的基底制备和制样流程(常规基底不易保存), 并且分析对象和分析环境有很大的限制.

科学、有效地开展 SERS 分析实验的关键是发展高效的拉曼活性基底的制备方法. 在保证高 SERS 活性的同时也要提高基底的均一性, 在过去近四十年的努力中, 通过纳米合成与纳米组装、纳米加工的方法^[9-11], 发展了各种活性基底的控制制备方法. 经典

SERS 的基底(或称增强介质)可以概括为硬基底型、溶胶型和针尖增强型 3 类, 其中硬基底型^[1]最常见, 包括粗糙化的金属电极、在玻璃或氧化物等支撑表面上加工/组装形成的金属纳米结构等. 在基于硬基底的 SERS 分析中, 往往需要将待测物分子收集到基底表面, 采用的方法包括真空热蒸镀法、滴涂法、浸泡法和浸涂法等. 溶胶型基底^[5]指直接在纳米粒子溶胶体系中进行 SERS 实验; 而针尖增强型^[12]则借助扫描探针显微镜(SPM)的单粒子(SPM 针尖)增强技术. 在实际应用体系中, 希望获得一种更为便捷、适用体系更广泛的 SERS 基底. 本文的主要目的是发展更便捷的引入 SERS 增强作用的实验方法, 提高 SERS 技术在分析对象和分析环境中的普适性. 柔性 SERS 基底研究在近年来逐渐受到关注^[13], 各种基于支撑物的柔性基底, 包括滤纸(纤维素纸)^[14-22]、聚合物^[23-25]、碳纳米管^[26]和石墨烯氧化物^[27]等得到发展. 这些基底在便携性和样品环境兼容性方面均得到了改善, 但其在制备和保存过程中活性金属仍直接暴露于空气中, 易吸附杂质和自身发生氧化等, 影响 SERS 的分析结果和效率. 另外, 多数柔性基底的不透明性也限制了其应用.

在前期工作中^[28], 本课题组设计并发展了含石墨烯隔离层的透明、柔性 SERS 基底的制备方法. 石墨烯隔离层在金属/分子相互作用隔离、基底表面干净和 SERS 信号重复性好等方面均发挥了重要作用. 但不可否认, 在很多实际体系中, 裸露的柔性金属基底可提供更多的信息和可能更高的增强因子. 基于此, 本文发展了由聚合物支撑层和镶嵌在其表面的金属纳米结构构成的柔性 SERS 活性基底(图 1). 薄层 PMMA 具有良好的柔性和透光率, 金属纳米结构镶嵌在其一侧, 形成具有表面热点的复合结构. 该柔性基底的制备方案如图 2 所示, 首先在牺牲模板基底 1 (可选 Al 箔、带氧化层的硅片等)通过真空热镀膜法沉积金属活性层, 得到载有 SERS 活性层的牺牲模板基底 2; 继续旋涂 PMMA 的乳酸乙酯溶液并烘干, 得到封装结构的柔性基底 3; 在 SERS 分析前, 通过选取相应的刻蚀液去除牺牲模板基底即可得到透明、柔性、自支撑的 SERS 基底 4. 需指出的是, 在封装结构的柔性基底 3 中, “聚合物/金属活性层/牺牲模板基底”之间的夹心结构隔绝了金属/环境接触, 从而使该柔性基底的 SERS 活性得到有效保持. 同时, 去除牺牲模板后, 自支撑的柔性基底可直接与目标

检测物贴合. 因此, 该柔性基底的应用有望使 SERS 检测不再需要繁琐的基底制备和样品预处理过程, 并适用于多种环境下样品的无损分析.

2 实验

2.1 试剂与仪器

Ag 丝(99.999%)、Au 丝(99.999%)、罗丹明 6G (R6G, Sigma-Aldrich)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 996 K, Sigma-Aldrich)、Al 箔(克林莱).

HR800 型显微拉曼光谱仪(Jobin Yvon)、UNIVEX-300 型镀膜机(Oerlikon Leybold Vacuum)、S-4800 扫描电子显微镜(Hitachi)、KW-4A 型匀胶机.

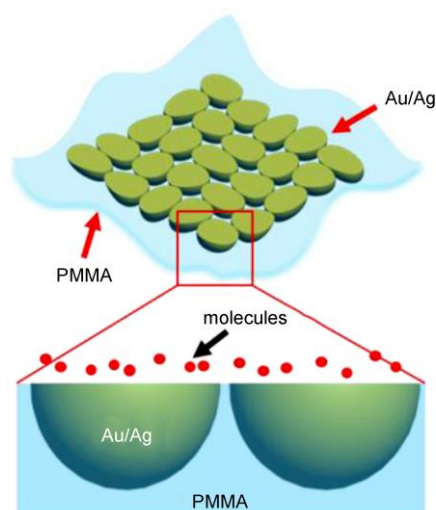


图 1 聚合物/金属纳米结构镶嵌型柔性 SERS 基底的结构示意图

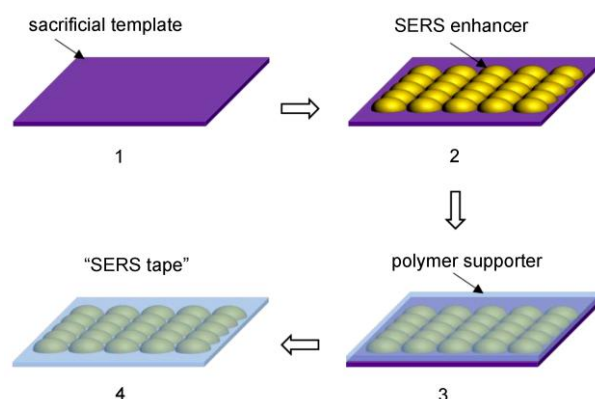


图 2 聚合物/金属纳米结构镶嵌型柔性 SERS 基底制备流程

2.2 SERS 活性金属层的热蒸镀沉积法制备

金属活性层通过真空热蒸发镀膜法制备. 在前期实验中, 本课题组^[28]以石墨烯为拉曼探针分子, 对比了 0~20 nm 不同蒸镀厚度参数条件下金属膜的 SERS 活性, 结果发现, 8 nm 金膜具有最佳效果. 因此, 本实验中采用 8 nm 的金膜或银膜作为柔性 SERS 基底的活性层. 以金丝或银丝为蒸发源, 以铝箔(在乙醇中超声 3 min, 氮气吹干备用)为牺牲模板基底, 抽真空至 $\approx 10^{-3}$ Pa, 逐渐增加电流进行真空热蒸发镀膜, 控制蒸发速率为 ≈ 0.5 Å/s. 选用该方法制备金属活性层有两方面好处: 蒸镀体系相对清洁; 金属活性层在模板上铺展后可形成表面热点结构, 贴合时易与待测物分子直接接触.

2.3 封装结构柔性基底的制备

称取适量 PMMA 固体粉末和乳酸乙酯液体, 磁力搅拌 24 h, 配制质量分数为 5% 的 PMMA 乳酸乙酯溶液, 备用.

上述沉积了金属活性层的铝箔从镀膜机腔室中取出后, 立即置于匀胶机上, 滴加 5% 的 PMMA 溶液进行聚合物层旋涂. 600 r/min 预转 6 s 后再以 2000 r/min 处理 60 s. 之后在 170 °C 热台上加热处理 5 min, 使溶剂乳酸乙酯挥发, 即得封装结构的柔性 SERS 基底, 该结构的柔性基底可直接用于长期保存、运输. 使用前, 剪取小片封装结构的柔性基底, PMMA 面朝上置刻蚀液(2 mol/L HCl 水溶液)中溶解除去牺牲模版铝箔(5~10 min, 刻蚀液可适当加热以加快刻蚀速度), 得到漂浮于水面的活性基底, 用去离子水冲洗 3 次后, 备用.

2.4 柔性 SERS 基底的两种检测模式

本实验发展的柔性 SERS 基底可通过两种模式进行检测分析, 分别为正入射式(图 3(a))和背入射式(图 3(b)). 其中, 正入射式为 SERS 检测中普遍使用的经典模式, 其通过溶解、滴加的方法将样品“收集”到基底表面, 优势为对基底的透明度、形貌几乎没有要求, 不足之处在于需要复杂的采样过程, 并且往往是一种有损分析. 另一方面, 该柔性 SERS 基底还可直接通过背入射式进行直接 SERS 检测分析, 该模式中, 基底的 SERS 活性面背对物镜头并紧贴待测物表面, 该方法的优势是可以避免繁琐的制样过程, 用于任意样品表面的直接检测, 同时适合多种样品环境下的无损分析. 本文将主要探讨背入射式检测模式下

柔性 SERS 基底的应用.

3 结果与讨论

3.1 柔性 SERS 基底的形貌表征

金属的纳米结构起伏是 SERS 活性的前提, 为了评估该柔性基底的 SERS 活性, 首先对其金属纳米结构的形貌进行表征. 如图 4 所示, 将去除牺牲模板后的柔性 SERS 基底(PMMA 一侧朝下, 金属活性层一侧朝上)进行 SEM 成像观察, 可以发现, 8 nm 的金膜或银膜均以纳米结构起伏的形式镶嵌在聚合物表面, 其中金膜呈半连续状, 银膜为颗粒状(部分聚集, 覆盖度更小). 但是, 氧化硅基底上新沉积的 8 nm 金膜和银膜具有相似的形貌. 推测金膜和银膜在柔性 SERS 基底中的形貌差异是由于银的熔点更低导致, 在聚合物封装加热过程中(170 °C), 岛状银膜逐渐聚集成颗粒, 而相应温度下金膜相对更稳定.

3.2 溶液表面 SERS 检测分析

利用铺展在溶液界面的纳米结构进行 SERS 检测的过程中, Kim 等发现了有趣的实验现象^[29]. 柔性 SERS 基底可以自发地铺展在水溶液-空气界面. 下面以柔性 SERS (Ag)基底为例, 探讨该方法在溶液-空

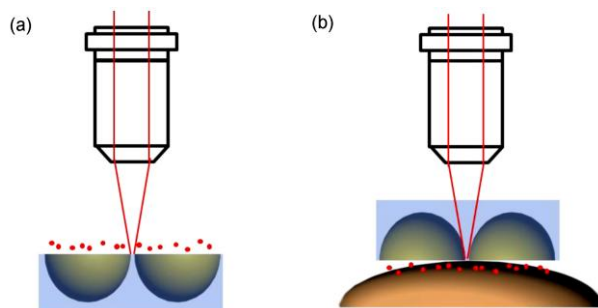


图3 柔性 SERS 基底的两种检测模式. (a) 正入射式; (b) 背入射式

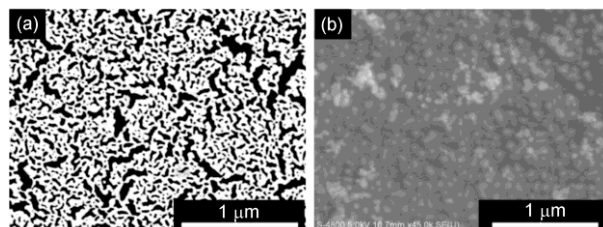


图4 柔性 SERS 基底的 SEM 形貌表征. (a) 活性层为 8 nm 金; (b) 活性层为 8 nm 银

气界面上进行 SERS 检测分析中的应用. 通过对比新制的柔性 SERS(Ag)基底和空气中放置两个月后的柔性 SERS 基底对相同浓度 R6G 水溶液的 SERS 分析, 结果发现, 其活性没有显著差异. 在下述实验中, 均使用已制备好的放置两个月后的封装结构柔性 SERS(Ag)基底样品. 拉曼实验采用 514.5 nm 激发波长, 镜头功率约为 0.2 mW.

3.2.1 浓度序列实验

首先, 利用同一柔性 SERS 基底由稀到浓依次对 10^{-12} ~ 10^{-6} mol/L 的 R6G 水溶液表面进行 SERS 检测, 每个样品采样前静置 5 min 以使贡献 SERS 信号的分子充分吸附(对于 10^{-10} mol/L R6G 水溶液, SERS 信号强度在 1 min 内即可稳定吸附), 相关结果如图 5

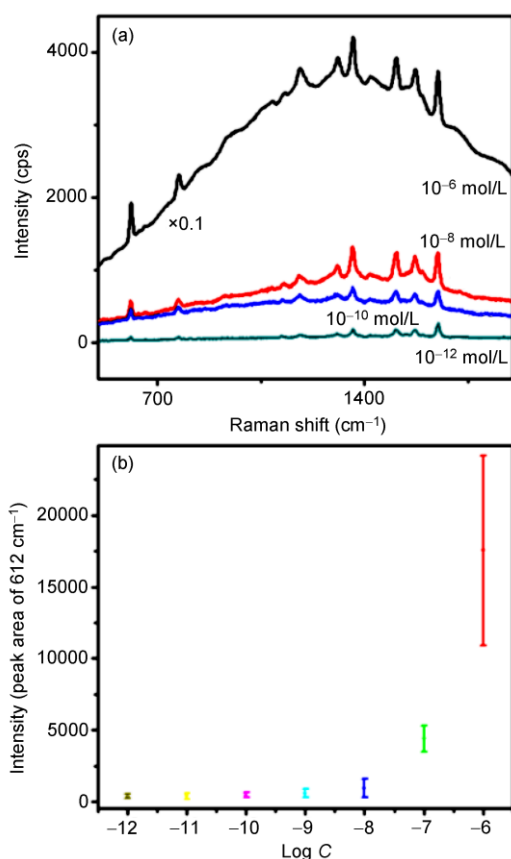


图5 柔性 SERS(Ag)基底在不同浓度 R6G 水溶液表面的检测分析. (a) 10^{-6} 、 10^{-8} 、 10^{-10} 和 10^{-12} mol/L R6G 水溶液表面的 SERS 光谱图, 514.5 nm 激发, 单点采集时间 1 s, 其中 10^{-6} mol/L 对应谱线纵坐标 $\times 0.1$; (b) 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} 、 10^{-10} 、 10^{-11} 和 10^{-12} mol/L 浓度下 612 cm^{-1} (氧杂蒽环变形振动) 的积分面积变化, 柔性基底放入待测液表面后约 5 min 开始连续采样分析, 每个浓度下在基底的 5 个不同位置平行实验结果

所示. 结果发现, 在 10^{-12} mol/L 条件下, R6G 分子的特征峰仅在 1 s 采集时间下已具有很好的信噪比; 此外, 同一浓度下 SERS 信号在基底的不同区域具有一定的波动性, 这一方面是由于 Ag 纳米粒子与其聚集态的不均匀性, 另一方面受表面吸附和分子运动不均匀性的影响. 实验中, 对每个浓度样品均进行 5 个不同位置的实验, 结果发现, 随浓度增加, SERS 信号强度呈指数型增加(图 5(b)). 但在低浓度($<10^{-8}$ mol/L)时, 平行实验之间的波动性超出了分辨能力, 因此, 该柔性基底尚不能应用于溶液中物种的精确定量分析.

3.2.2 解吸附实验

基底吸附的可逆性是 SERS 基底循环利用的前提. 本课题组尝试了柔性 SERS 基底吸附 R6G 分子后的脱附行为实验(图 6). 在 10^{-10} mol/L R6G 水溶液中充分吸附分子后的柔性 SERS(Ag)基底立即转入去离子水中, 连续采集拉曼信号(每张谱图采集时间为 1 s)可以发现, R6G 分子逐渐有效脱附, 并在 3 s 内接近脱附完全, 完全脱附后, 谱线 No.3 和 No.4 基本重合. 结合 3.2.1 小节中利用同一柔性 SERS 基底对不同浓度 R6G 水溶液的检测结果, 表明该柔性基底可以快速进行重复循环使用.

4 结论

本文发展了透明、柔性、自支撑 SERS 基底的制

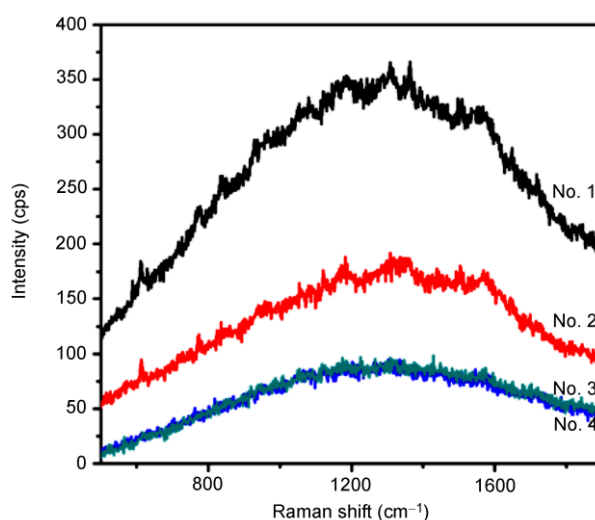


图6 吸附了 R6G 分子的柔性 SERS(Ag)基底(10^{-10} mol/L R6G 水溶液中静置 25 min)在去离子水中的解吸附实验. 514.5 nm 激发, 采集时间 1 s

备、保存和使用方法, 该方法适合规模化生产、运输和保存. 柔性 SERS(Ag)基底对 R6G 水溶液表面的 SERS 检测分析表明, 放置两个月后的基底仍具有很高的 SERS 活性, 检测限低于 10^{-12} mol/L. 同时, 解

吸附实验表明, 该基底可以循环利用. 相关结果为普适型 SERS 分析方法的发展提供了思路. 金属活性层和聚合物支撑层的选择、设计和优化将进一步拓展该实验方法的推广与应用.

致谢 本工作得到科技部纳米研究国家重大科学研究计划(2011YQ0301240201, 2011CB932601)和国家自然科学基金(51121091, 50972001, 21129001)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Fleischmann M, Hendra PJ, Mcquillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- 2 Albrecht MG, Creighton JA. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5215–5217
- 3 Jeanmaire DL, van Duyne RP. Surface Raman spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on anodized silver electrode. *J Electroanal Chem*, 1977, 84: 1–20
- 4 Zhang R, Zhang Y, Dong ZC, Jiang S, Zhang C, Chen G, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang JL, Hou JG. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature*, 2013, 498: 82–86
- 5 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman LT, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- 6 Nie S, Emory SR. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- 7 Le Ru EC, Etchegoin PG, Meyer M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection. *J Chem Phys*, 2006, 125: 204701
- 8 Dlott DD, Fang Y, Seong NH. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 2008, 321: 388–392
- 9 Freeman RG, Grabar KC, Allison KJ, Bright BM, Davis JA, Guthrie AP, Hommer MB, Jackson MA, Smith PC, Walter DG, Natan MJ. Self-assembled metal colloid monolayers: An approach to sers substrates. *Science*, 1995, 267: 1629–1632
- 10 Im H, Bantz KC, Lindquist NC, Haynes CL, Oh SH. Vertically oriented sub-10-nm plasmonic nanogap arrays. *Nano Lett*, 2010, 10: 2231–2236
- 11 Malinsky MD, Kelly KL, Schatz GC, van Duyne RP. Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2343–2350
- 12 Anderson MS. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3130–3132
- 13 Polavarapu L, Liz-Marzan LM. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 5288–5300
- 14 Vo-Dinh T, Hiramoto MYK, Begun GM, Moody RL. Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic-analysis. *Anal Chem*, 1984, 56: 1667–1670
- 15 Berthod A, Laserna JJ, Winefordner JD. Analysis by surface enhanced Raman-spectroscopy on silver hydrosols and silver coated filter papers. *J Pharm Biomed Anal*, 1988, 6: 599–608
- 16 Vo-Dinh T, Houck K, Stokes DL. Surface-enhanced Raman gene probes. *Anal Chem*, 1994, 66: 3379–3383
- 17 Niu ZQ, Fang Y. Surface-enhanced Raman scattering of single-walled carbon nanotubes on silver-coated and gold-coated filter paper. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 303: 224–228
- 18 Cheng ML, Tsai BC, Yang J. Silver nanoparticle-treated filter paper as a highly sensitive surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for detection of tyrosine in aqueous solution. *Anal Chim Acta*, 2011, 708: 89–96
- 19 Qu LL, Li DW, Xue JQ, Zhai WL, Fossey JS, Long YT. Batch fabrication of disposable screen printed SERS arrays. *Lab Chip*, 2012, 12: 876–881
- 20 Singh JP, Chu HY, Abell J, Tripp RA, Zhao YP. Flexible and mechanical strain resistant large area SERS active substrates. *Nanoscale*, 2012, 4: 3410–3414
- 21 Zhang R, Xu BB, Liu XQ, Zhang YL, Xu Y, Chen QD, Sun HO. Highly efficient SERS test strips. *Chem Commun*, 2012, 48: 5913–5915
- 22 Yu WW, White IM. Inkjet-printed paper-based SERS dipsticks and swabs for trace chemical detection. *Analyst*, 2013, 138: 1020–1025
- 23 Aksu S, Huang M, Artar A, Yanik AA, Selvarasah S, Dokmeci MR, Altug H. Flexible plasmonics on unconventional and nonplanar

- substrates. *Adv Mater*, 2011, 23: 4422–4430
- 24 Lu G, Li H, Zhang H. Nanoparticle-coated PDMS elastomers for enhancement of Raman scattering. *Chem Commun*, 2011, 47: 8560–8562
- 25 Lee KL, Chen PW, Wu SH, Huang JB, Yang SY, Wei PK. Enhancing surface plasmon detection using template-stripped gold nanoslit arrays on plastic films. *ACS Nano*, 2012, 6: 2931–2939
- 26 Aldeanueva-Potel P, Correa-Duarte MA, Alvarez-Puebla RA, Liz-Marzan LM. Free-standing carbon nanotube films as optical accumulators for multiplex SERRS attomolar detection. *ACS Appl Mater Inter*, 2010, 2: 19–22
- 27 Xu C, Wang X. Fabrication of flexible metal-nanoparticle film using graphene oxide sheets as substrates. *Small*, 2009, 5: 2212–2217
- 28 Xu WG, Ling X, Xiao JQ, Dresselhaus MS, Kong J, Xu HX, Liu ZF, Zhang J. Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 9281–9286
- 29 Kim K, Han HS, Choi I, Lee C, Hong SG, Suh SH, Lee LP, Kang T. Interfacial liquid-state surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nat Commun*, 2013, 4: 2182

Polymer-supported flexible substrate for surface enhanced Raman spectroscopy

XU WeiGao, ZHANG Na, XIAO JiaQi, ZHANG Jin*

Center for Nanochemistry; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: jinzhang@pku.edu.cn)

Abstract: Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) can largely boost the Raman signal, and thus broaden the manifold potential applications of SERS. According to the current limitations on generality and efficiency, this work designed and developed a transparent, flexible and freestanding substrate and its preparation, conservation and operation procedures. The substrate consists of a polymer supporter and embedded metal nanostructures, which can be used for direct and on-line measurements of samples in various morphologies and circumstances. The detection limit of a flexible SERS(Ag) substrate is lower than 1 pmol/L.

Keywords: surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), flexible substrate, direct measurement, long shelf-time