

几种复杂三维形貌微纳结构的精准构筑 与表面增强拉曼光谱

张 艳^{1,2}, 黄高山¹, 邱 腾², 梅永丰¹

(1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2. 东南大学物理学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 表面增强拉曼散射基底的制备一直是表面增强拉曼散射技术最重要的研究领域, 而且对于扩大其研究范围和应用领域起着重要的作用。综述了4种制备三维基底简单而新颖的方法, 得到的表面增强拉曼活性基底具有重复性高、稳定性好、增强因子大等优点。第一种: 利用自卷曲技术制备的卷曲微管阵列, 微管阵列直径可控, 拉曼信号稳定; 第二种: 采用多孔氧化铝模板制备的三维阵列结构, 该阵列结构光谱的谱形和强度呈现了极好的均一性; 第三种: 纳米线或纳米棒上原位生长纳米颗粒的三维复合结构, 该基底测量优势在于不仅能够在单位体积内产生更多的“热点”, 而且会增加基底的比表面积来吸附更多的待测分子; 第四种: 使用蝴蝶翅膀为模板制备的三维精细微纳结构, 该基底拥有极高的探测灵敏度以及良好的信号重现性。与低维度的表面增强拉曼散射基底相比, 三维结构具有更加优越的性能以及一些单个粒子所不具备的新特性, 能够显著提高表面增强拉曼散射信号检测的灵敏性和重复性, 也为进一步地将表面增强拉曼散射技术应用于实际检测中创造了机会。

关键词: 表面增强拉曼散射; 卷曲微管; 多孔氧化铝; 复合结构; 蝶翅结构

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)10-0735-07

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Several Complicated 3D Micro-/Nano-Structures

ZHANG Yan^{1,2}, HUANG Gaoshan¹, QIU Teng², MEI Yongfeng¹

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2. School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The fabrication of substrates with strong surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity is one of the most important research focuses. The researches play an important role in exploring the applications of SERS. In this review article four simple and novel approaches for fabricating 3D micro-/nano-substrates have been demonstrated and the obtained SERS-active substrates have great advantages, such as high repeatability, good stability, and large enhancement factors. Rolled-up microtubes; the diameter of the microtube can be adjusted, and the SERS signal is stable. Micro-/nano-structures fabricated by using porous anodic alumina templates; the Raman signal presents excellent uniformity. Composite structures which combine nanoparticles with nanowires/nanorods; there are more “hot spots” and larger specific surface area for absorbing molecules. Micro/nano-structures produced using butterfly wings as templates; the substrates have high detection sensitivity and good signal reproducibility. Compared with low-dimensional SERS-active substrates, 3D micro-/nano-structures have much superior performance and new features, such as the sensitivity and the repeatability of SERS signal are significantly improved. The introduction of 3D micro-/nano-structures in this field may pave the way for practical applications of SERS.

Key words: surface-enhanced Raman scattering; rolled-up microtubes; porous anodic alumina; composite structure; butterfly wings structure

1 前 言

作为一种强大的光谱检测技术, 表面增强拉曼光谱因具有极高的检测灵敏度、高分辨率、可猝灭荧光、稳定性好等一系列优点而备受关注。它可以用来定性地分析吸附分子的结构和构型、测定吸附分子在基底表面的

收稿日期: 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51322201, 51475093)

第一作者: 张 艳, 女, 1986年生, 博士后

通讯作者: 黄高山, 男, 1981年生, 副研究员, 博士生导师,

Email: gshuang@fudan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.07

取向、研究吸附分子的表面反应和研究分子的共吸附现象等。因此,表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)技术的应用由基础研究领域拓展并延伸到了材料科学和生物医学等领域。20 世纪 70 年代, Fleischmann 等人将光滑的 Ag 电极表面进行粗糙化处理后,得到了吸附在其上的单分子层吡啶分子的优质拉曼光谱,这一发现推动了将拉曼光谱应用于表面科学的研究^[1]。随后 VanDuynne 和他的合作者进行了系统的实验,精确地计算出吸附在粗糙 Ag 表面的吡啶分子与溶液中的吡啶分子浓度比值,拉曼散射信号强度增强了 6 个数量级^[2,3]。于是将这种与粗糙表面相关的表面增强效应称为表面增强拉曼散射(SERS)效应。而如今,表面增强拉曼光谱已然成为探测和鉴定各种分子有效的分析工具^[4],可以应用于检测生物分子如蛋白质和 DNA 序列等。现在表面增强拉曼光谱的灵敏度已经达到可以进行单分子检测^[5,6],有报道显示增强因子达到 $10^{14} \sim 10^{15}$,这对于具有生物活性的单个小分子的快速检测和鉴定有着极其重大的意义。近 20 年来, SERS 技术得到快速发展和广阔的应用研究,已有 6000 多篇关于 SERS 的文献报道,并且关于 SERS 活性基底的研究一直是拉曼信号增强领域的研究热点。本文将介绍各种作为 SERS 活性基底的三维微纳结构。

2 管状结构

近年来,利用自卷曲技术成功制备了可作为 SERS 活性基底的三维管状结构阵列。自卷曲技术是将具有内应力的纳米薄膜层释放后其自主卷曲成为三维微纳结构,是一种制备卷曲微管简单而高效的方法^[7]。可作为 SERS 活性基底的微管阵列是由金银复合纳米薄膜自卷曲而成^[8],或氧化物纳米薄膜与金银纳米薄膜结合自卷曲而成^[9],氧化物薄膜的加入使得纳米薄膜层之间的应力梯度加大,同时使得微管结构更坚固。图 1a 和 1b 分别为两种不同图案所制备的卷曲微管的光学显微镜照片。由光学显微镜照片可知,微管阵列卷曲紧密,卷曲方向一致且排列整齐。图 1c 和 1d 分别为两种不同图案所制备的单根卷曲微管管口的扫描电镜照片,方形图案纳米薄膜卷曲微管的管口平整,层层卷曲的管壁清晰可见,单根微管轴向卷曲层数相同。圆形图案纳米薄膜卷曲微管的管口,在薄膜卷曲的过程中,圆形薄膜在沿微管轴向的尺寸一直在变化,所以卷曲层数沿着微管轴向是变化的,形成了单根微管轴向上不同卷曲层数的分布。

为了检测单根卷曲微管的拉曼增强效果,实验者对微管表面不同位置处的探针分子拉曼信号强度进行测量^[8,10]。图 2a 结果显示,微管表面不同位置处均存在不

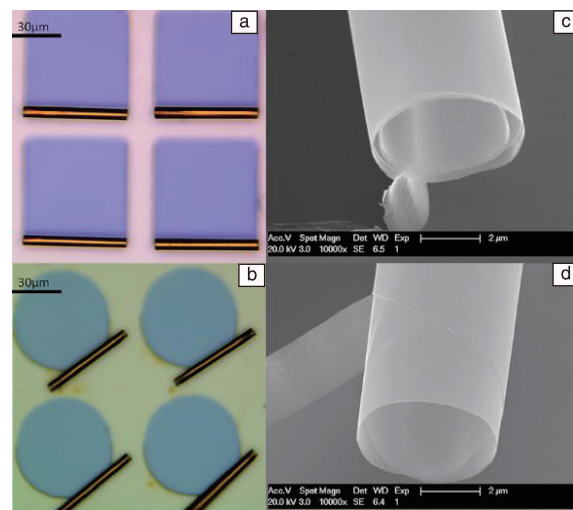


图 1 SiO₂/Ag/Au 卷曲微管的光学显微镜照片:(a) 方形图案的卷曲微管,(b) 圆形图案的卷曲微管;单根卷曲微管管口的扫描电镜照片:(c) 方形图案,(d) 圆形图案

Fig. 1 Optical microscopy images of SiO₂/Ag/Au rolled-up microtube arrays: (a) square pattern, (b) circle pattern; SEM images of one side of a single microtube: (c) square pattern, (d) circle pattern

同程度的信号增强,且管口处强度最强,管子中间顶端的强度次之,管子中间侧壁处强度最弱。为了确认卷曲微管表面的拉曼增强效应,实验者对卷曲微管的整个表面区域进行了拉曼测试。图 2b 拉曼显微图像是对卷曲微管表面各点的拉曼增强信号进行采集并使用二维图像展示出相对强度的平面分布。结果显示,在横向方向上,中间部分拉曼信号强度要高于上下两侧的拉曼信号强度,即整个卷曲微管顶部区域的拉曼信号强度要大于两侧边缘区域的拉曼信号强度;而在纵向方向上,中间部分的拉曼信号强度又小于左右两侧的拉曼信号强度,即卷曲微管管口附近的拉曼信号强度相对来说都比较高。这一结果与图中测量的 3 个不同点处的拉曼强度分布保持一致。这种强度的差异来源于微管局域表面等离子共振产生的局域电场的强度的不同。这是由于金属纳米薄膜层之间产生了较强的局域电场,并且在管口处是多层纳米薄膜叠加,更有效地增强局域电场强度,从而增强了探针分子的拉曼信号。管子中间顶端的局域电场强度相对较弱,这是因为表面等离子激元是存在于金属与介质的分界面处,而且在垂直于金属表面方向呈指数衰减^[11],所以随着介质深度的增加,表面等离子激元逐渐衰弱,最终只有最外层的金属纳米薄膜产生的局域电场增强了探针分子的拉曼信号。管子中间侧壁的局域电场最弱,相比于同区域的顶端要弱,这个差异主要来源于入射光的方向和偏振。

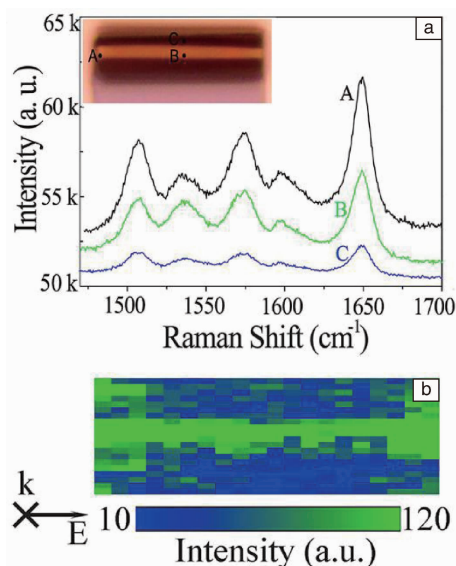


图 2 卷曲微管表面不同位置处的 R6G 分子拉曼光谱, 插图为卷曲微管的光学显微镜照片 (a), 其中 A, B, C 3 点即为所测 3 个点的位置; 卷曲微管表面 R6G 分子 $1650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 特征峰拉曼显微成像 (b), R6G 浓度为 10^{-5} M [8,10]

Fig. 2 Raman spectra of R6G molecules absorbed on different positions of rolled-up microtube (a), the inset is optical microscopy image of rolled-up microtube; Raman intensity mapping ($10 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) obtained from the integrated intensity of the $1650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ band of 10^{-5} M R6G adsorbed on the surface of the microtube (b) [8,10]

以往 SERS 活性基底产生的增强效应都是集中于多个纳米结构所形成的“热点”之中, 不同于以往这些有序阵列结构, 单根金属纳米管的 SERS 效应主要来自于管壁、管内所形成的表面局域电场。并且卷曲微管的曲率会影响 SERS 的信号强度。这是因为当卷曲微管的曲率改变时, 其表面等离激元模式的激发效率会改变, 导致所产生的局域电场强度也随之改变。

每个分子都有唯一的振动模式, 因此基于 SERS 效应能实现对检测分子振动模式的表征, 从而同步实现对分子的检测和识别。目前国际上实现单分子级检测的 SERS 还是基于“热点”效应来实现。当检测分子位于间距极小 ($< 10 \text{ nm}$) 的纳米结构中间时, 两个纳米颗粒激发的表面等离激元在检测分子附近耦合, 从而在检测分子附近展现出极强的电磁场。所以对于纳米颗粒的大小、分布等要求极高。Kneipp 等人报道了在溶液中以 Ag 溶胶聚集体为增强活性基底的单分子拉曼检测 [12]; Nie 等人结合共振增强拉曼光谱技术, 以单个 Ag 粒子为增强活性基底检测到了单分子的拉曼散射信号 [13]。通常来说, 这些单分子检测都存在实验重复性差、可靠性低等问题。Zhang 等以具有光学谐振效应的卷曲微管作为 SERS 基

底, 在卷曲微管的表面上修饰了纳米 Ag 颗粒, 使得有纳米颗粒修饰的卷曲微管衬底表现出更高的探测灵敏度, 可实现对 10^{-12} M 的探针分子的探测, 其增强因子达到 10^{10} 量级 [14,15]。

研究者对于管状结构对 SERS 的贡献做了定量分析, 并找到了不同结构的极限探测浓度 [15]。如图 3 所示, 研究者分别测试了不同样品在探针分子溶液浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-13} \text{ M}$ 时的拉曼信号, 从而得到了各样品的极限探测浓度。对于有 Ag 纳米颗粒修饰的卷曲微管, 它的极限探测浓度为 10^{-12} M (图中红色光谱); 没有纳米颗粒修饰的卷曲微管, 它的极限探测浓度为 10^{-7} M (图中蓝色光谱); 没有纳米颗粒修饰的平面纳米薄膜的极限探测浓度为 10^{-2} M (黑色光谱)。经过计算, 有纳米颗粒修饰的卷曲微管, 其增强因子约为 4.5×10^{10} ; 没有颗粒修饰的卷曲微管, 其增强因子约为 1.76×10^5 。当衬底为纳米颗粒修饰的卷曲微管时, 其探测分子数约为 0.9, 证明其探测灵敏度可以达到单分子探测水平。通过将有纳米颗粒修饰和没有纳米颗粒修饰的卷曲微管对比可知, 对于复合微管, 其高增强因子来源于两个方面: ①管壁上 Ag 纳米颗粒的表面等离激元效应; ②卷曲微管独特的管状结构, 且管状结构的贡献约为 10^5 。

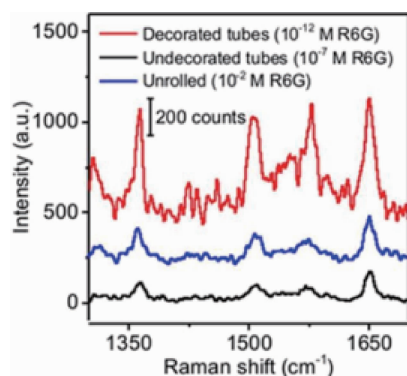


图 3 不同衬底上 R6G 分子的极限探测浓度 [15]

Fig. 3 Detection limit concentrations of R6G molecules absorbed on different substrates [15]

3 以多孔氧化铝为模板的微纳结构

多孔氧化铝 (porous anodic alumina, PAA) 具有纳米级周期性的连续且笔直的孔道, 孔道的深度和孔道间距可以根据氧化时间和氧化电压进行调控, 因此成为一种使用广泛的制备纳米材料的模板。2007 年, Ruan 等人以 PAA 为模板, 用真空电子束蒸发法在其表面沉积了一层 Au 溶胶膜, Au 生长是延伸到 PAA 孔洞中形成针状, 后续用 CuCl_2 和 HCl 的混合溶液将 PAA 模板移除之后就得到了 Au 纳米针阵列结构。将 Au 纳米针阵列应用于 SERS

基底检测硫堇,发现检测灵敏性高,检测极限达到 10^{-8} M,并且展现出良好的重复性^[16]。Lee 等人采用电化学沉积的方法在高度有序的 PAA 模板上制备 Ag 纳米线阵列。SERS 研究表明 Ag 纳米线束的检测灵敏性和重复性都很好^[17]。Wang 等人同样采用电化学沉积法获得 Ag 纳米棒阵列,通过调节模板的扩孔时间改变模板孔壁的厚度,从而对 Ag 纳米棒的间距进行控制,使得相邻纳米棒之间的距离小于 10 nm,最终基底具有极高的检测灵敏度^[18]。也有研究对纳米棒的长度进行优化以获得最优的 SERS 增强能力^[19]。Ko 和 Tsukruk 则将纳米粒子通过自组装方法填充到 PAA 模板中的孔洞中,制备出了三维结构的 SERS 基底,可用于爆炸物(TNT 或 DNT)的检测,增强因子达到 $10^{6[20,21]}$ 。

Lang 等人提出了一种利用多孔氧化铝薄膜底部阻挡层为模板制备六角密堆排列的 Ag 纳米帽超晶格阵列的制备方法^[22]。所得到的 Ag 纳米帽为二维周期结构的准三维体系,是一种强健的且高灵敏的 SERS 基底。该方法的优势在于:①制备工艺简单、重复性好、成本低廉并且能够实现量产;②能够优化周期性的等离基元结构形貌并且在小于 10 nm 尺度内对“热点”进行调控;③能够在厘米范围产生长程有序的等离基元结构;④能够构建三维的 SERS 活性基底。图 4a 为 Ag 纳米帽超晶格阵列的扫描电镜照片,可以看到 Ag 纳米帽具有近似的形状和尺寸,整体呈现六角密堆方式紧密排列,并且每个 Ag 纳米帽都被 6 个等价的 Ag 纳米帽包围,从而构成一个基本结构单元。相邻纳米帽之间留有尺寸小于 10 nm 的 V 型间隙,这样就有利于形成有效的“热点”,对实现强大的 SERS 有着极其重要的作用。

为了研究 Ag 纳米帽阵列作为 SERS 基底的均匀性,研究者测量了基底上一定区域内的拉曼显微图像。图 4b 所示的拉曼显微图像是选取 1510 nm^{-1} 振动峰的峰值强度在基底上的空间分布,图中的“亮”和“暗”分别表示拉曼峰值强度的“强”和“弱”。可以看出 SERS 峰值集中在较窄的范围内,点与点的相对标准偏差为 15%,这说明所制备的 SERS 基底具有很好的均一性,纳米结构确定且在基底上呈相对有序的排列。利用该技术可以轻易制备厘米级别的 Ag 纳米帽超晶格阵列,因此有望被应用于大面积制备表面整齐的 SERS 活性基底。

Ye 等通过成熟的物理方法制备了 Au 纳米碗,并且研究了其表面的局域电磁场增强的分布图,又利用碳纳米颗粒作为探针,证明了 SERS 信号在不同区域的差别^[23]。Lang 等人利用多孔氧化铝模板制备出周期性排列的三维 Ag 纳米碗阵列^[24]。这些 Ag 纳米碗阵列也呈现出巨大的 SERS 特性,同样可作为强健、低成本的 SERS 活

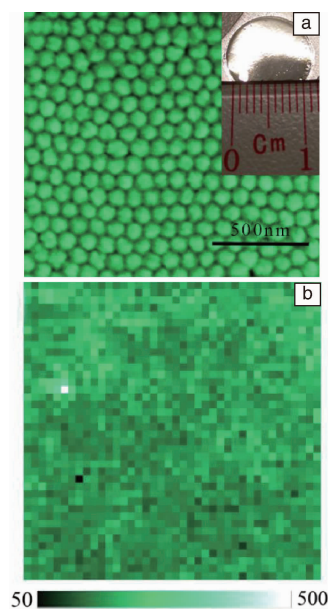


图 4 Ag 纳米帽超晶格阵列典型的 SEM 照片,插图为尺寸在 1 cm^2 左右的大面积 Ag 纳米帽超晶格阵列实物照片(a);二维逐点扫描得到的 SERS 拉曼显微图像,面积为 $40.0\text{ }\mu\text{m} \times 40.0\text{ }\mu\text{m}$ (b)^[22]

Fig. 4 SEM image of SNSAs (silver nanocap superlattice arrays, SNSAs), the inset shows large-area SNSA with size of about 1 cm^2 (a); SERS map ($40.0\text{ }\mu\text{m} \times 40.0\text{ }\mu\text{m}$) obtained from the SNSA(b)^[22]

性基底。与 Ag 纳米帽超晶格阵列类似,每个 Ag 纳米碗被 6 个邻近等价纳米碗环绕,呈现蜂巢状有序排列。经过检测,Ag 纳米碗具有良好的 SERS 特性。

4 复合结构

金属纳米颗粒原位生长到纳米棒或纳米线上形成三维阵列结构也是一种良好的拉曼增强基底^[25]。Fang 等设计出了 Ag 纳米颗粒原位生长到 TiO_2 纳米棒阵列的复合结构基底(见图 5b),该基底可检测易导致水污染的染料分子和生物学领域中的有机分子三磷酸腺苷和二磷酸腺苷^[26]。该复合基底的创新点在于,利用 Ag 纳米颗粒的结合使基底具有较强的 SERS 增强能力,同时 TiO_2 的光催化性能能够使基底实现重复利用。这种三维结构的基底测量优势在于不仅能够在单位体积内产生更多的 SERS “热点”,而且会增加基底的比表面积来吸附更多的待测分子。表征结果显示 Ag 颗粒很好得结合在 TiO_2 纳米棒表面,直径大约在 30 nm 左右。Ag 纳米颗粒的结合会产生两种形式的热点:同一根 TiO_2 纳米棒表面的 Ag 纳米颗粒之间的电磁场增强和不同根 TiO_2 纳米棒表面的 Ag 纳米颗粒之间的增强。这些丰富的电磁场增强类型使得基底

具有优异的 SERS 性能, 说明了它们未来的应用潜力。有研究表明, TiO_2 纳米棒在紫外光或者可见光的照射下能够去除表面的吸附分子^[27, 28]。研究者也对 Ag 纳米颗粒/ TiO_2 纳米棒复合基底的可重复性使用进行了测试。实验分为两部分: 将已经吸附探针分子的基底进行光照解吸后, 再次放入相同浓度的同种染料分子溶液中; 以及将已经吸附探针分子的基底进行光照解吸后, 再次放入相同浓度的不同种染料分子溶液中, 分别探测染料的 SERS 信号曲线。结果显示, 光照 2 h 后探针分子的 SERS 信号完全消失, 当把基底再次浸入染料分子溶液后, SERS 信号再次出现, 并且强度几乎没有衰减, 多次重复以后结果仍是如此(图 5d)。而对于不同种类的染料, 表现出来的规律与对单一的探针分子染料非常相似。说明该三维基底不仅具有良好的 SERS 特性, 并且还可循环利用。

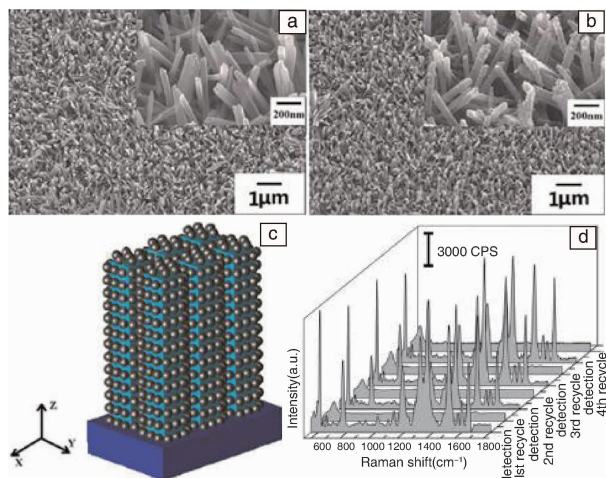


图 5 TiO_2 纳米棒阵列的扫描电镜照片, 插图是更高的放大倍数下的形貌(a); Ag 纳米颗粒/ TiO_2 纳米棒复合结构的扫描电镜照片, 插图是更高的放大倍数下的形貌(b); Ag 纳米颗粒/ TiO_2 纳米棒复合结构的示意图(c); 吸附有染料分子的 Ag 纳米颗粒/ TiO_2 纳米棒复合基底在可见光照射下循环使用 4 次的 SERS 信号变化(d)^[26]

Fig. 5 SEM image of TiO_2 nanorod arrays, the inset is under higher magnification (a); SEM image of Ag/ TiO_2 nanorod arrays, the inset is under higher magnification (b); Schematic of the composite structure of Ag/ TiO_2 nanorod arrays (c); recycled SERS performance (recorded over four cycles) of the Ag/ TiO_2 nanorod array substrate (d)^[26]

Yang 等人在合成的钼酸银纳米线上原位生长出 Ag 纳米颗粒, 制备出了一种由纳米颗粒包裹纳米线的三维阵列结构, 即 Ag-钼酸银复合产物。产物中大量的复合结构堆积在一起, 并且其中大量的 Ag 纳米颗粒间距非常

近, 可以产生大量的等离子体耦合, 最终会极大地增强 SERS 信号^[29]。Kattumenu 等人先制备了垂直竖立的 ZnO 纳米线, 然后使用浸涂的方式在纳米线的表面均匀修饰 Au 纳米颗粒。这样一种纳米颗粒与纳米线相结合的三维结构具有良好的 SERS 特性^[30]。也有在 Ag 纳米线尖端修饰 Au 纳米颗粒以及在 GeO_2 纳米线表面包裹 Au 纳米岛状物的相关报道^[31, 32]。

5 蝶翅结构

自然界生物体经过长期的进化, 在三维微纳结构的设计与功能耦合方面十分精妙, 提供了大量值得我们借鉴的实例。蝴蝶的翅膀具有绚丽的颜色, 主要是因为翅膀表面具有令人叹为观止的多形态、多尺度和多维数的精细分级结构, 这些亚微米级的三维周期性特殊结构表现出天然的光子晶体的特征。Tan 等从自然界获取灵感, 巧妙地利用蝴蝶翅膀鳞片上的天然的三维模板, 采用原位还原的方法, 率先制备出了人工难以获得的精细微纳结构的金属材料^[33-36]。将不同微结构的 Ag 蝶翅鳞片作为 SERS 基底, 研究了它对探针分子的 SERS 规律。结果证实不同金属蝶翅微纳结构与光之间存在特定的耦合和响应关系, 图 6 展示了 4 种不同结构的基底上 10^{-3} M R6G 的 SERS 光谱^[35], 结果证明有序结构对 SERS 检测灵敏度的提高有促进作用。

选择高化学稳定性的三维 Au 有序结构的蝶翅鳞片并研究它的 SERS 性能。通过天然模板复制得来的各种 nano-gap 和 nano-tip 结构来形成“热点”, 实现了非常优异的 SERS 增强效果, 可以实现对浓度为 10^{-13} M 探针分子的探测。由于蝶翅的复杂结构是大自然亿万年基因优化和自然选择的调控结果, 所以具有重复性好和天然可宏量化获取的优点。用来评估 SERS 信号的重复性优劣的参数是相对标准差, 结果显示拉曼光谱的相对标准差不到 5.2%, 低于商用 Klarite 基片规定的 10% 的相对标准差值, 说明该基底拥有非常好的信号重现性, 并且其探测灵敏度要比商用 SERS 基板 (Klarite) 高 10 倍。同时, 研究表明整张 Au 蝶翅也具有检出超低浓度探针分子的能力, 是一个大面积、超高灵敏度的 SERS 基底。

另外也有研究者用化学沉积的方法直接将 Ag 纳米颗粒负载在蝴蝶翅膀鳞片上, 结果显示同样具有良好的 SERS 性能^[37]。有研究者以蝴蝶翅膀鳞片作为模板, 复制出准周期三维结构的 SnO_2 , 在此基础上沉积 Au 纳米颗粒, 制备出一种制备方法简便、制备成本较低并且增强效果很好的 Au/ SnO_2 纳米复合材料^[38]。

6 其他结构

为了构造具有更多“热点”结构的三维 SERS 基底,

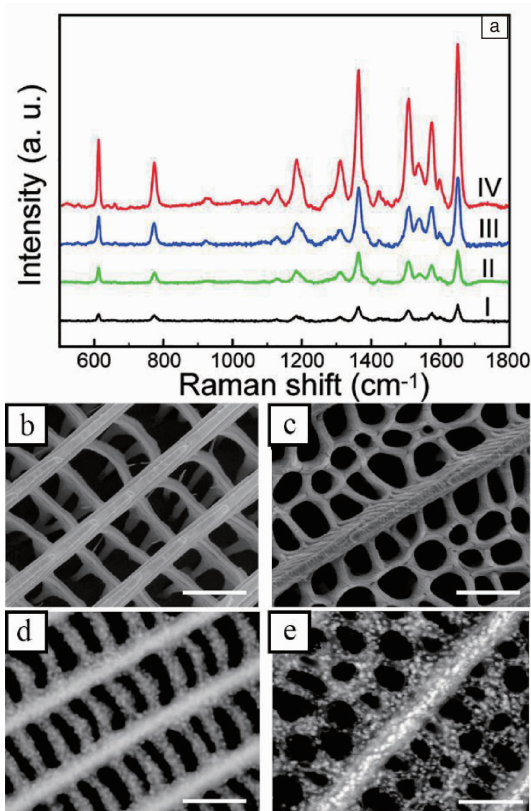


图 6 在 10^{-3} M 浓度下 R6G 在不同基底上的 SERS 光谱, 基底 I: Ag 纳米薄膜, 基底 II: Ag 纳米颗粒, 基底 III: 以巴黎翠凤蝶为模板的 Ag 蝶翅鳞片, 基底 IV: 以异型紫斑蝶为模板的 Ag 蝶翅鳞片 (a); 原始异型紫斑蝶 (b)、巴黎翠凤蝶 (c)、基底 IV (d) 和基底 III (e) 的扫描电镜照片^[35]

Fig. 6 SERS spectra of a 10^{-3} M R6G solution on different substrates, substrate I: Ag nanomembrane, substrate II: Ag nanoparticles, substrate III: Ag replicas with *P. paris*, substrate IV: Ag replicas with *E. mulciber* (a); SEM images of the natural *E. mulciber* wing scale (b), the natural *P. paris* wing scale (c), substrate IV (d) and substrate III (e)^[35]

研究者们直接将纳米粒子进行各种方式的组装, 形成一个强烈耦合的三维结构。如 Barrow 等人第一次利用自组装技术合成稳定且高度有序的三维 Au 四面体、五聚体和六聚体的等离子体模型^[39]。理论计算和实验结果都表明多聚体结构也是优越的 SERS 基底材料。又比如将纳米颗粒组装成三维多层结构: 首先在基片上沉积一层纳米颗粒, 形成二维结构, 然后再将二维结构的基底浸入双功能配体溶液, 利用配体分子再吸附一层纳米颗粒, 最终形成多层级结构。多层级结构比单层级具有更高的增强能力, 并且随着纳米颗粒层数的增加, 信号重现性变好。Brolo 课题组系统研究了 Ag 和 Au 颗粒的多层结构作为 SERS 基底的性质和应用^[40-42]。

7 结 语

对 SERS 的增强机理的研究表明, SERS 的增强效果会受基底的微观形貌和结构尺寸所影响。甚至, 相同的基底材料在不同的局域环境中, 它的增强效果也有相当大的差异。所以想要实现拉曼信号增强、扩大 SERS 应用领域和推动 SERS 研究发展, 首先必须制备优良的 SERS 活性基底。传统方法制备的基底表面纳米结构无规则且不可控, “热点”的出现具有很大的随机性, 只能在随机位置处可以检测到相当高的拉曼信号, 而不能在较宽的动态范围内获得可靠、稳定和均匀的拉曼信号。随着纳米技术的飞速发展, 研究者们已经有能力制备出形貌各异的有序结构作为 SERS 基底。未来的发展目标就是利用简单而高效的方法精确调控 Au、Ag 等贵金属的尺寸、形状、结构、排列方式等, 形成周期性结构, 使其形成稳定而高效的具有 SERS 特性的三维结构基底。因为简单而有规律的三维活性拉曼基底可能具有独特的光学性质和电学性质, 譬如表面存在强烈的局域场和偏振独立的光散射。与其它低维度的 SERS 基底相比, 构筑的三维结构具有更加优越的性能以及一些单个粒子所不具备的新特性, 这些特性一定程度上能够显著提高 SERS 检测的灵敏性和重复性, 也进一步为将 SERS 应用于实际检测中创造了机会。随着 SERS 现象的不断深入研究, 进一步提高光谱检测的灵敏度和扩大光谱技术应用范围都成为了可能。SERS 技术的优势是高灵敏度, 这为研究表面现象提供了十分有力的工具。未来将在食品与环境安全、医疗卫生、环境检测、生物科学等多个领域展现其重要的作用。

参考文献 References

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. *Chemical Physics Letters* [J], 1974, 26: 163-166.
- [2] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [J], 1977, 84: 1-20.
- [3] Albrecht M G, Creighton J A. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1977, 99(15): 5215-5217.
- [4] Raman C V, Krishnan K S. *Nature* [J], 1928, 121: 501-502.
- [5] Vlckova B, Gu X J, Moskovits M J. *Journal of Physical Chemistry B* [J], 1997, 101(9): 1588-1593.
- [6] Vlckova B, Gu X J, Sai D P, et al. *Journal of Physical Chemistry* [J], 1996, 100(8): 3169-3174.
- [7] Mei Y F, Huang G S, Solovov A S, et al. *Advanced Materials* [J], 2008, 20(21): 4085-4090.
- [8] Yin Y, Qiu T, Ma L B, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(48): 25504-25508.
- [9] Zhang Y, Han D, Du D Y, et al. *Plasmonics* [J], 2015, 10(4): 1

- 6.
- [10] Yin Yin (印 胤). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Nanjing: Southeast University, 2012: 23.
- [11] Zenneck J. *Annales de Physique* [J], 1907, 23: 846–866.
- [12] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* *Physical Review Letters* [J], 1997, 78: 1667–1670.
- [13] Nie S, Emory S R. *Science* [J], 1997, 275: 1102–1106.
- [14] Li J, Zhang J, Gao W, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25(27): 3715–3721.
- [15] Zhang Jing (张 静). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Shanghai: Fudan University, 2015: 32.
- [16] Ruan C, Eres G, Wang W, *et al.* *Langmuir* [J], 2007, 23(10): 5757–5760.
- [17] Lee S J, Morrill A R, Moskovits M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2006, 128(7): 2200–2201.
- [18] Wang H H, Liu C Y, Wu S B, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2006, 18(4): 491–495.
- [19] Gu G H, Kim J, Lily Kim A, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2007, 111(22): 7906–7909.
- [20] Ko H, Tsukruk V V. *Small* [J], 2008, 4(11): 1980–1984.
- [21] Ko H, Chang S, Tsukruk V V. *ACS Nano* [J], 2009, 3(1): 181–188.
- [22] Lang X, Qiu T, Zhang W, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(49): 24328–24333.
- [23] Ye J, Chen C, Lagae L, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2010, 12(37): 11222–11224.
- [24] Lang X, Qiu T, Yin Y, *et al.* *Langmuir* [J], 2012, 28(23): 8799–8803.
- [25] Zhang K, Yu L, Lu Z X, *et al.* *Materials Science Forum* [J], 2010, 663–665: 1175–1178.
- [26] Fang H, Zhang C X, Liu L, *et al.* *Biosensors & Bioelectronics* [J], 2015, 64(64C): 434–441.
- [27] Pian X T, Lin B Z, Chen Y L, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(14): 6531–6539.
- [28] Kochuveedu S T, Kim D P, Dong H K. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(3): 2500–2506.
- [29] Yang L, Ma L, Chen G, *et al.* *Chemistry—A European Journal* [J], 2010, 16(42): 12683–12693.
- [30] Kattumenu R, Chang H L, Tian L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(39): 15218–15223.
- [31] Becker M, Sivakov V, Andrä G, *et al.* *Nano Letters* [J], 2007, 7(1): 75–80.
- [32] Khan M A, Hogan T P, Shanker B. *Journal of Raman Spectroscopy* [J], 2008, 39(7): 893–900.
- [33] Tan Y, Gu P, Zang X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2011, 50(36): 8307–8311.
- [34] Tan Y, Gu J, Xu L, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22(8): 1578–1585.
- [35] Tan Y, Zang X, Gu J, *et al.* *Langmuir* [J], 2011, 27(19): 11742–11746.
- [36] Tan Yongwen (谭勇文). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2013: 82.
- [37] Liu Deqi (刘德琦). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2015: 26.
- [38] Liu Boyang (刘铂洋), Zhang Wang (张 旺), He Zhaowen (何昭文), *et al.* *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报) [J], 2012, 27(9): 917–922.
- [39] Barrow S J, Wei X, Baldauf J S, *et al.* *Nature Communications* [J], 2012, 3(4): 1275.
- [40] Fan M, Brolo A G. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp* [J], 2009, 11(34): 7381–7389.
- [41] Addison C J, Konorov S O, Brolo A G, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2009, 113(9): 3586–3592.
- [42] Addison C J, Brolo A G. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids* [J], 2006, 22(21): 8696.

(编辑 惠 琼)