

有序表面增强拉曼散射基底制备的研究发展

何欣¹ 蒋彩云² 丁涛³ 王玉萍^{1*}

¹(南京师范大学化学与材料科学学院,南京 210023)

²(江苏经贸职业技术学院健康学院,江苏省食品安全工程技术研发中心,南京 211168)

³(南京海关动植物与食品检测中心,南京 210001)

摘要 表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种振动光谱技术,可直接识别目标分析物。在分析应用中,SERS信号的重现性极其重要,而这在很大程度上取决于SERS基底结构的均匀性。目前,SERS基底的重现性一直是制约该技术在分析测试中广泛应用的瓶颈,规则排列的纳米结构构成的有序化SERS基底的制备是该领域发展的前沿和趋势。本文就SERS基底的有序化制备方法及其应用进行了总结,分析了自组合法、光刻技术和模板辅助法所制备的有序SERS基底的特征、有序性形成原理和在分析测试中应用的可行性,为拓展SERS的实际应用提供一定的参考。

关键词 表面增强拉曼散射有序基底;自组合法;光刻技术;模板辅助法

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2022)08-1167-10

拉曼散射是指入射光照射到物体表面时发生的非弹性散射,这一现象最早是由 Raman 和 Krishnan 在 1928 年观察到的^[1]。拉曼散射是由于分子内官能团的振动引起的,由于不同分子含有的官能团不同,因此所具有的特征振动能级也不同,所以每种分子具有独特的拉曼光谱。拉曼光谱可以反映分子的结构信息,因此,可利用拉曼光谱特异性识别样品中的分子。

1974 年, Fleischmann 研究团队^[2]发现当吡啶分子吸附到粗糙化银电极的表面时,吡啶的拉曼信号明显增强,后来这种技术被称为表面增强拉曼散射光谱(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)。SERS 技术与其它的检测技术相比,具有操作简单、检测速度快、高灵敏度和无损检测等优点,在环境监测、化学检测、法医学和食品分析等领域有着广泛的应用^[3-4]。尽管目前对于 SERS 的增强机制还没有完整的解释,但是主要的两种增强机制已被广泛应用:电磁增强(Electromagnetic Enhancement, EM)和化学增强(Chemical Enhancement, CM)。电磁增强主要通过局域场和偶极发射起作用,大多数研究者认为表面等离子体共振的物理模型是电磁场增强的主要来源^[5]。入射光照射到具有粗糙结构的金属纳米粒子表面时,当入射光频率与纳米粒子的频率一致时,能够激发金属纳米粒子表面的电子,引起局域表面等离子体共振,从而增强了吸附在贵金属基底表面分子的拉曼信号^[6]。化学增强机制以分子吸附在基底上形成新的化学键为出发点,主要可能的增强原因为金属基底和吸附分子之间存在光诱导电荷转移,这种光诱导电荷转移可以有效地提升拉曼信号的强度。化学增强的贡献通常被认为比电磁增强小得多,并且根据所涉及的具体机制,其幅度可能达到 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$,它需要分子和基底之间接触或有非常小的间隔^[7]。

目前,SERS基底的种类繁多,主要分为有序和无序两大类。无序SERS基底是指不规则排列的纳米结构构成的SERS基底^[8],虽然此种基底中金属纳米粒子的聚集可以提高检测性能,但纳米粒子的不规则分布往往会导致SERS和局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)应用中的再现性和重复性较差^[9-10]。近年来,人们试图通过控制纳米颗粒图案的策略来实现高再现性,并显著提高灵敏度,这种有序纳米结构的SERS基底通常表现出良好的均匀性和再现性^[11]。在实际应用中,SERS信号的均匀性和再现性极其重要,它们在很大程度上取决于SERS基底结构的均匀性,所以有序SERS基底的制备在SERS检测领域的发展具有重要意义。

2021-07-29 收稿;2021-10-19 接受

国家自然科学基金(No. 51578295)、江苏省自然科学基金(No. BK20161479)和江苏省“青蓝工程”项目资助

*E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

1 有序 SERS 基底的制备方法

1.1 自组装

自组装是指分子通过分子间非共价相互作用(包括范德华力作用、静电作用、疏水作用、 π - π 堆积作用等)自发地形成有序聚集体的过程。自组装技术包括水/油界面自组装、Langmuir-Blodgett(LB)组装技术、干燥蒸发诱导自组装。自组装法制得的 SERS 基底具有均匀的 SERS 信号,而且此基底在制备过程中不需要复杂的设备,合成成本低,但是这种方法较难获得无缺陷的 SERS 基底。

1.1.1 水/油界面自组装

2004年,Reincke等^[12]观察到通过在水/油界面加入诱导剂,如甲醇和乙醇等,会导致金纳米晶体表面电荷逐渐减少,从而自发在水/油界面形成一个单层。

Ma等^[13]通过在环己烷/水界面大规模自组装金纳米粒子(Au Nanoparticles, AuNPs)形成阵列,用于鉴别人类尿液中的痕量药物分子。首先,将从尿液中提取了药物的环己烷(Cyclohexane, CYH)缓慢加入含有 AuNPs 胶体的烧杯中,产生不相容的有机/水界面,再加入乙醇,使得 AuNPs 从水相逃逸到两相界面,界面张力提供表面压力以压缩界面处的 AuNPs,从而自组装成大规模阵列,该阵列可实现痕量药物分子的 SERS 鉴别。Wang等^[14]以乙醇为诱导剂,通过在 CYH/水界面上自组装纳米颗粒的策略,实现所设计的金@银二维等离子体阵列。紧密排列的等离子体阵列和相邻纳米颗粒之间的间隙约为 3 nm,为 SERS 分析提供了丰富的“热点”。此 SERS 基底在检测果汁中福美双和噻菌灵时,表现出很高的 SERS 活性,其检测限(Limit of detection, LOD)和定量限(Limit of quantitation, LOQ)值远低于美国 EPA(U. S Environmental Protection Agency)规定的水果中的残留量(图 1)。

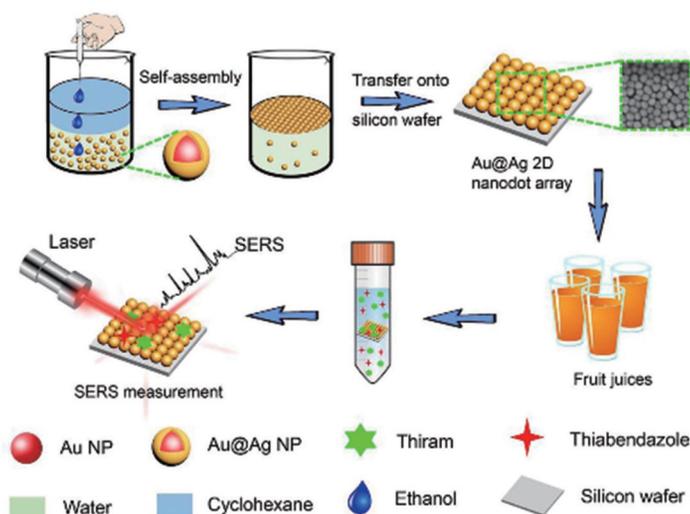


图 1 果汁中 SERS 传感双杀菌剂的界面自组装核壳 2D 金@银纳米阵列示意图^[14]

Fig. 1 Scheme of preparation of interfacial self-assembly core-shell 2D Au@Ag nanodot array for SERS sensing dual-fungicides in fruit juices^[14]

Pu等^[15]将CYH添加到金@银胶体中以形成CYH/水两相界面,注入诱导剂乙醇后,金@银纳米棒在界面自发聚集形成一个密集的二维金@银纳米棒阵列,界面稳定后转移到硅片上,在有机相蒸发后,可直接检测福美双,该 SERS 基底具有高灵敏度和良好的稳定性。Yang等^[16]首先将稀释的金纳米棒(Au Nanorods, AuNRs)转移到烧杯中,将装有乙醇的注射器针头插入溶液中,向烧杯中添加甲苯和聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)。甲苯加入后,由于两种液体的不相容性,形成了水/甲苯界面。然后再加入乙醇,随着甲苯的蒸发,AuNRs上升到水/甲苯界面,自组装成具有 PMMA 薄膜的阵列单分子膜。以此 AuNRs/PMMA 柔性膜作为 SERS 基底,可以检测质量浓度低至 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的福美双,且具有高重现性、高灵敏度和优异的稳定性。

1.1.2 LB组装

LB组装技术是利用具有疏水端和亲水端的两性分子在气-液(一般为水溶液)界面的定向性质,在侧向施加一定压力后,分子可以形成紧密定向排列的单分子膜,这种定向排列的单分子膜可通过适当的机械装置有序地、均匀地从溶液表面转移到载片上,形成的膜被称作LB膜^[17]。这一技术已被证明是一种非常通用的工具,可用于制造紧密堆积的纳米颗粒超结构和具有低颗粒密度的清晰图案^[18]。

Tahghighi等^[19]首先将纳米颗粒作为单层分散在水/空气界面上,然后通过LB技术压缩到目标横向密度,并转移到功能化的基底表面。一旦纳米颗粒牢固地粘附在基底上,就可以直接使用化学镀金进一步处理,使纳米颗粒生长,从而调节等离子体响应和SERS增强效应。Zhang等^[20]利用正十二硫醇(*n*-Dodecanethiol, DT)对AuNPs进行功能化,在空气/水界面组装AuNPs形成单层膜,然后利用倾斜提升技术将AuNPs阵列转移到硅片上,制备出均匀的SERS基底。通过疏水作用,多环芳烃可以被捕获到SERS基底表面的DT层中,从而实现多环芳烃的检测。Li等^[21]先制备了含有一定浓度十八胺的正己烷溶液,然后用柠檬酸盐封端的银纳米复合物在正己烷-水界面自组装成单层膜,构建了超灵敏检测 Hg^{2+} 的SERS基底。Pienpinijtham等^[22]采用离子表面活性剂介导的LB方法制备金膜。在十二烷基三甲基氯化铵(Dodecyltrimethylammonium Bromide, DTAB)存在下,向金溶胶/正己烷混合物中加入乙醇,AuNPs由于表面电荷密度的降低而聚集在水/正己烷界面上形成金膜。此SERS基底检测结晶紫(Crystal Violet, CV)时增强因子约为 1.2×10^6 。

1.1.3 干燥蒸发诱导自组装

该方法主要是通过溶剂蒸发平衡纳米颗粒之间的范德华力、静电力以及偶极极化作用力,诱导自组装,此方法制备的纳米结构缺陷较少^[23]。Wang等^[24]首先用十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB)对直径为50 nm的金纳米球进行功能化,分散在水中形成胶体溶液。然后,在掺锡氧化锡(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃上干燥CTAB修饰的金胶体溶液,形成了六角密堆积的单层AuNP阵列。CTAB修饰的AuNP表面为正电荷,从而使得纳米粒子之间产生排斥作用以防止溶剂蒸发过程中的随机无序聚集。此方法制备的高度有序的球形金纳米颗粒阵列,相邻纳米颗粒之间的间距小于10 nm,具有高稳定和可重复的SERS活性。Su等^[25]将金纳米星组装在3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)功能化的ITO玻璃上制备了一种低成本、重复性好的SERS活性基底。此基底中的金纳米星作为一种各向异性结构,其场增强作用非常显著,特别是在其分支的尖端。所以,此纳米星膜具有优异的重现性和高拉曼增强因子,尼罗蓝和罗丹明6G(Rhodamine 6G, R6G)可分别检测到 5×10^{-11} 和 1×10^{-9} mol/L,分析增强因子达到 5×10^6 和 2×10^5 。Wei等^[26]首先在水中制备AuNR和表面活性剂的均匀悬浮液,然后将溶液滴注在硅衬底上,水的蒸发使AuNR悬浮液的浓度逐渐增加,从而在衬底上产生大面积的自组装AuNR阵列。此AuNR阵列可以检测浓度为 1.0×10^{-15} mol/L的孔雀石绿和浓度低至 1.0×10^{-10} mol/L的R6G,且大面积的均匀性成就了此SERS基底的良好再现性和可操作性。

1.2 光刻技术

光刻技术可以制备出大面积有序且结构无缺陷的SERS基底,基底具有非常好的再现性和稳定性,但是光刻技术需要用到的仪器特殊,合成成本较高。

1.2.1 电子束光刻技术

电子束光刻(Electron beam lithography, EBL)技术由聚焦在固体支持物上的10~50 keV的电子束组成,通常是覆盖有电子抗蚀剂的二氧化硅/硅晶片,电子束以预先设定的形式选择性地从表面蚀刻掉正性抗蚀剂的区域^[27]。EBL能够制造尺寸和形状可控,且再现性和均匀性优异的纳米结构,为制备高质量的SERS衬底提供了一条途径^[28]。Wang等^[29]采用电子束光刻技术在最佳参数下,制备了一种金纳米盘阵列与金薄膜的SERS复合结构,利用时域有限差分方法研究了复合材料结构的表面等离子体效应。此SERS基底在大气中暴露30 d后,与第1次测量强度相比,R6G在基底上的拉曼光谱强度保持约82.9%,该复合基板具有良好的均匀性、重复性和稳定性。Yue等^[30]报道了利用EBL技术制备的一对间距很小的纳米柱阵列作为SERS基底,基板由高度为480 nm的二聚体纳米柱组成,间隙为8~10 nm。此二聚体纳米柱的SERS增强因子为 $4.3 \times 10^9 \sim 8.0 \times 10^9$,SERS信号的相对标准偏差为3.2%~5.6%,具有很

高的灵敏度和重现性。与其它类型的有序纳米结构相比,表面增强拉曼散射的增强因子高出 2、3 个数量级,与化学合成的纳米颗粒聚集体相当。

1.2.2 软纳米压印光刻技术

软纳米压印光刻技术(Soft Nanoimprint Lithography, S-NIL)使用软弹性模具和光固化聚合物^[31],纳米压印通常用电子束直接写在硅或石英片上,以产生所需的纳米图案作为模具,然后对准模具并将其压入基板上的光刻胶覆盖层中。固化后,脱模,用所需金属沉积基底。去除光刻胶后,可以获得具有 SERS 活性的高度有序的纳米结构^[32]。Hamouda 等^[33]利用柔性压印,在不施加外部压力的条件下,在双层抗蚀剂(SiO_2 溶胶-凝胶/聚甲基丙烯酸甲酯 A2)上绘制具有 400 和 600 nm 周期性的各种孔直径(150~400 nm)的图案,然后将 AuNPs 沉积在孔中,再采用 PMMA 抗蚀剂剥离,此 SERS 基底的增强因子在 $2.6 \times 10^6 \sim 3.1 \times 10^6$ 。Cottat 等^[34]使用紫外软纳米压印光刻技术制造 SERS 基底。首先,在聚甲基丙烯酸甲酯抗蚀剂上使用 EBL 结合反应离子蚀刻制造主模具,然后印模是在己烷溶剂中稀释聚二甲基硅氧烷(Poly(dimethylsiloxane), PDMS)制成的,最后用 EVG620 掩模对准器(光刻设备)将压印压在沉积在玻璃基板表面的抗蚀剂上,得到非常规则的金纳米圆柱。

1.3 模板辅助法

模板辅助法是制备规则纳米结构阵列的高效方法,通过模板辅助法可以制备大面积、高度有序的阵列,从而进行精确的形貌控制,并且通过调整基于纳米结构阵列的传感平台的形态参数,可以实现优化的传感性能^[35]。使用模板辅助法组装纳米粒子的主要限制是所采用的结构化表面的纹理尺寸^[36]。

1.3.1 阳极氧化模板辅助法

阳极氧化是将金属或合金置于相应的电解液中作为阳极,在特定条件和外加电流作用下进行电解,使其表面形成氧化物薄膜^[37]。多孔阳极氧化铝(Anodized Aluminum Oxide, AAO)是在酸性电解质溶液中通过金属铝的阳极氧化反应形成的一种薄膜材料。AAO 制备方法简单,成本较低,其纳米级孔洞排列规整、表面积较大,并且通过改变制备工艺可调节孔结构^[38]。

Chen 等^[39]用简单的 AAO 模板辅助法制备大规模高度有序的金纳米碗(Au Nanobowl, AuNB)阵列,然后平均在每平方微米的 AuNB 阵列上组装 2300 个 AgNPs,形成 SERS 基底。首先,在两步阳极氧化中对铝箔进行阳极氧化,以在铝箔上获得高度有序的多孔 AAO 膜,再在磷酸和铬酸溶液中彻底去除最顶部的有序多孔 AAO 膜,在剩余铝箔的顶部留下大面积高度有序的六边形纳米凹面阵列,然后将均匀的薄金层(~10 nm)沉积在所述膜的空腔表面上,凹面阵列在铝箔上形成有序的金纳米碗阵列,最后将 AgNP 溅射到每个 AuNB 上,获得大面积有序阵列。由于相邻银纳米粒子之间和粒子-空腔连接处具有高敏感 SERS 热点,AgNPs@AuNB 阵列具有形态均匀性,此 SERS 基底具有高 SERS 活性和可重复的信号(图 2)。

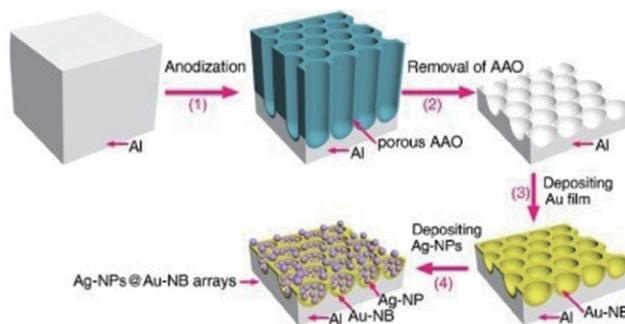


图 2 AgNPs@AuNB 阵列制作示意图^[39]

Fig. 2 Schematic for the fabrication of AgNPs@AuNB arrays^[39]

Wang 等^[40]首先利用表面修饰的 AAO 模板复制 PDMS 纳米柱阵列,然后进行 O_2 等离子体处理和 APTES 修饰。随后,通过静电作用和 Au—N 键将制备的 Au 纳米粒子吸附在 APTES 修饰的 PDMS 纳米柱阵列上。最后,将所得金修饰的阵列浸入新制备的银化学沉积溶液中 9 min,得到 SERS 基底。此 SERS

基底可以通过简单直观的“压下剥离”方法实现巨大的接触面积和有效的靶收集,且高密度3D“触手”几乎可以与任何表面接触。此外,AgNPs沉积在致密的三维纳米柱阵列上可以产生相当大的“热点”,从而保证SERS信号的高增强。Muhammad等^[41]采用阳极氧化铝模板辅助电化学沉积方法,制备了由高度有序AgNPs阵列组成的SERS基底,通过调整阳极氧化电压和 H_3PO_4 刻蚀时间控制纳米孔的直径,使AgNPs的间隙处于10 nm以内,该底物可检测牛奶中的 1.0×10^{-9} mol/L的四环素(Tetracycline, TC)和 1.0×10^{-7} mol/L的双氰胺(Dicyandiamide, DCD),浓度和强度之间具有良好的线性相关性(TC: $R^2=0.96$; DCD: $R^2=0.99$)(图3)。

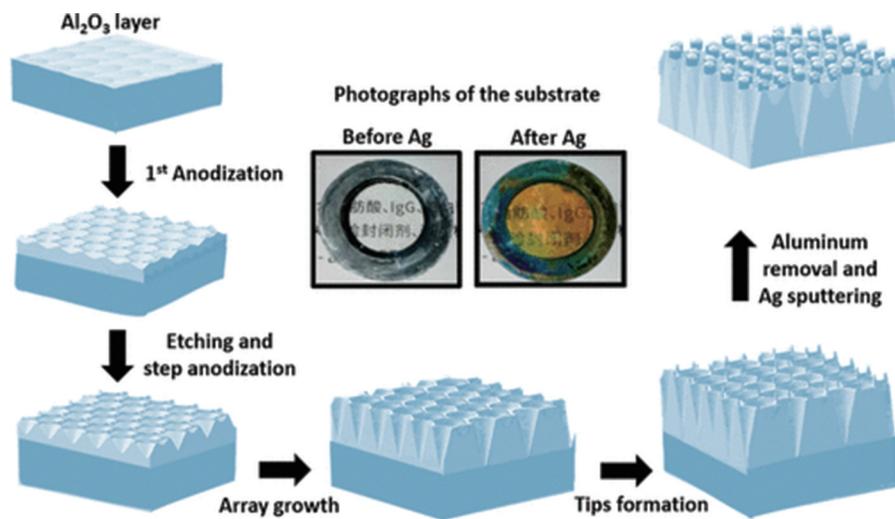


图3 通过AAO模板辅助电化学沉积和酸蚀处理制备透明SERS衬底的示意图^[41]

Fig. 3 Schematic illustration for the fabrication of transparent SERS substrate *via* the AAO-template-assisted electrochemical deposition and acid etching treatment^[41]

Zhu等^[42]通过电化学阳极氧化法制备了具有自净功能的 TiO_2 纳米阵列(TiO_2 Nanotube Array, TNA),然后与均匀分布的银溶胶构成TNA-Ag-FA传感器,此传感器检测甲醛(Formaldehyde, FA)的最低浓度可达 1.0×10^{-9} mol/L。此复合阵列是一种高灵敏度、稳定、自清洁、可回收的SERS活性基底。

1.3.2 胶体晶体模板法

到目前为止,高度单分散的微米和纳米颗粒(例如聚苯乙烯球体(Polystyrene Spheres, PSs)、二氧化硅(SiO_2))的制造策略已经非常成熟。通过多种途径可以实现球体在模板中以六角形排列形成单层阵列^[43],例如旋涂法、自组装法等,然后在制备的单层阵列上通过溅射、沉积等方法形成贵金属膜以获得SERS基底。胶体晶体模板法可以通过控制纳米球的大小和沉积金属的厚度来控制形状、尺寸以及纳米结构的间距,从而调整LSPR的位置以匹配激发波长实现优化的SERS增强^[44]。

1.3.2.1 旋涂法

旋涂法是利用固定的离心力将胶体溶液甩成所需厚度和形貌的薄膜,通过控制匀胶转速,胶体溶液的体积、质量分数来控制成膜的厚度^[45]。Yang等^[46]在由PSs形成的单层胶体晶体(Monolayer Colloidal Crystal, MCC)模板上利用选择性电化学生长实现由3D构建块(包括半壳、Janus粒子和蘑菇状团簇)组成的大面积表面图案。首先,通过旋涂法制备大面积均匀的MCC模板。其次,在MCC模板上沉积10 nm厚的金膜,由于阴影效应,金仅沉积在PSs的顶面上,只有少量金通过3个相邻PSs之间的间隙沉积在具有“蝴蝶结”结构的硅基底上。随后,进行电化学生长,在此过程中,只有MCC模板中PSs的上表面被一层金覆盖。这导致PSs上表面材料的选择性生长,形成了Janus粒子阵列。最后用甲苯溶解PSs后,生成3D半壳表面图案。在此制备过程中,通过改变MCC模板中PSs的大小、用于电化学沉积的电解或电化学生长参数(例如电压、沉积时间),可以有效地调整表面图案中3D构建块的大小、组成、形态和表面粗糙度。此方法制备的SERS基底具有很强的拉曼信号增强和很高的探测灵敏度(图4)。

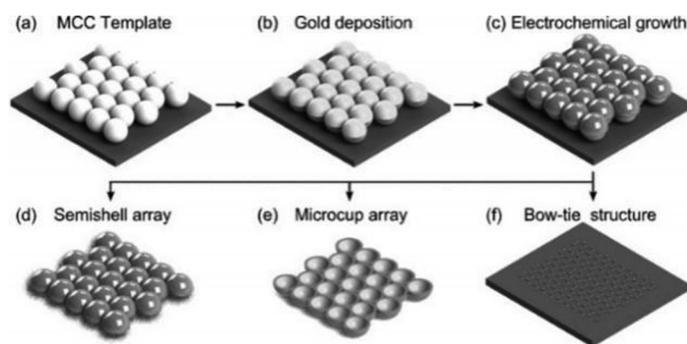


图4 使用模板定义的特定位置电化学沉积的3D表面图案合成的示意图^[46]

Fig. 4 Schematic demonstration of the 3D surface pattern synthesis using template-defined site-specific electrochemical deposition^[46]

1.3.2.2 自组装法

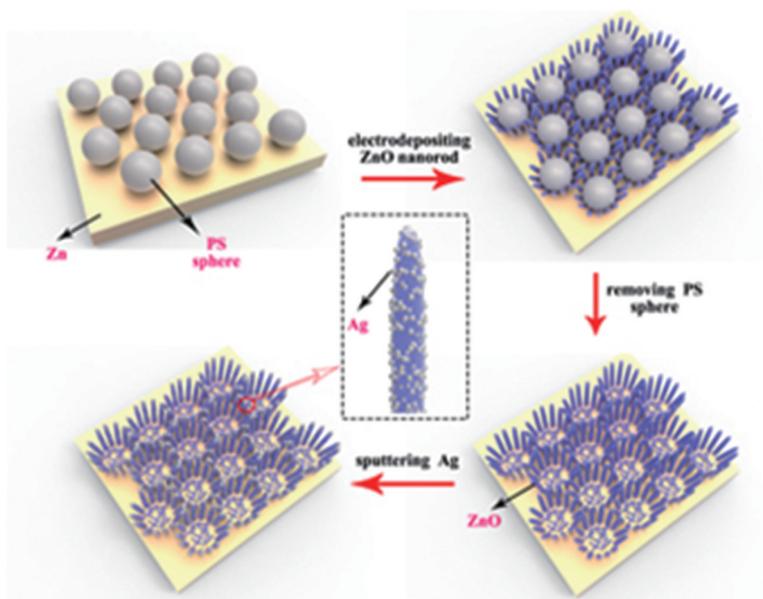
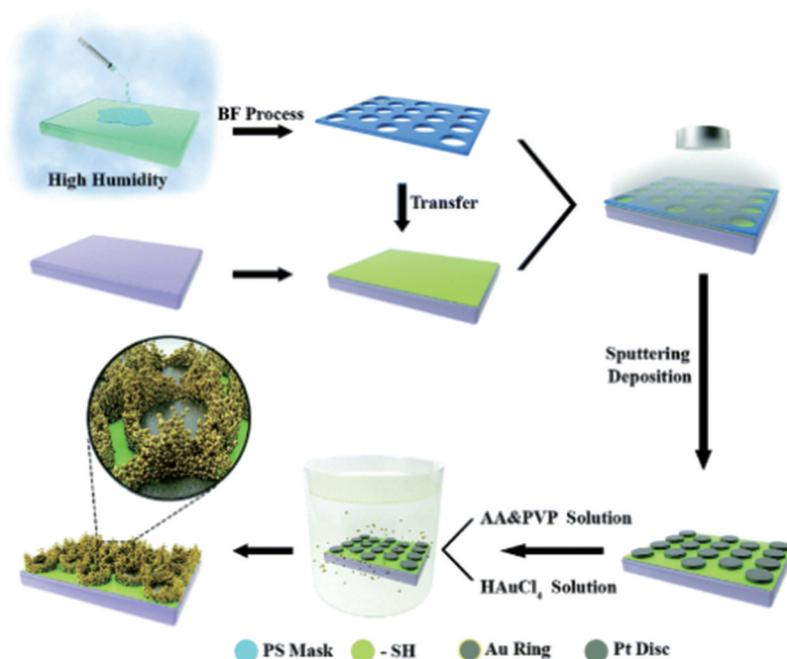
将高度分散的PS和SiO₂纳米颗粒进行自组装,然后在其上喷涂和溅射贵金属纳米粒子获得SERS基底。Chen等^[47]通过对单晶硅基底进行亲水化处理,在硅片上自组装一层致密的聚苯乙烯微球阵列,然后沉积一层银膜,制备了具有高均匀性和高灵敏度的结构化SERS基底,用R6G作为探针分子来表征拉曼增强性能。此SERS基底的增强因子大于 1.0×10^8 且检测 1.0×10^{-8} 和 1.0×10^{-6} mol/L的R6G的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)分别为8.32%和7.11%,说明此SERS基底具有较好的拉曼增强性能和均匀性。Zhao等^[48]首先通过在干净的载玻片上利用气/水界面自组装法制备了均匀的PS胶体单层,这种单分子膜被用作蚀刻掩模。然后用SF₆等离子体对PSs单层覆盖的载玻片进行刻蚀,最后将此纳米钉阵列置于溅射装置中得到镀金纳米钉阵列,用作SERS基底。这种镀金玻璃阵列芯片具有很高的SERS活性,可用于检测痕量有机磷毒物,其检测限低于ng/L水平,且具有良好的重复性。

Tang等^[49]用酯化法对SiO₂纳米颗粒进行改性,采用LB组装技术制备大面积的SiO₂纳米颗粒单层膜。然后在单层膜上喷涂一层金纳米壳,得到大面积的SiO₂/Au核壳纳米结构,以CV和亚甲基蓝为拉曼光谱探针分子,平均增强因子可达 1.0×10^6 。Zhao等^[50]采用改进的LB方法制备SiO₂模板,用离子溅射装置在SiO₂蛋白石表面沉积金层。随后通过将另一PS蛋白石转移到镀金SiO₂蛋白石模板上形成双层蛋白石模板,再将所得的双层蛋白石模板作为阴极,在氯金酸电解液中进行电化学沉积。然后用二氯甲烷浸泡去除PSs,得到半球形蜂窝状阵列。最后进行水/油界面组装AuNP,将半球形蜂窝状阵列浸入上述混合溶液中,在水/己烷界面上拾取形成的AuNPs膜以获得SERS基底。此SERS基底的检测能力至少提高了6个数量级,使得R6G的检测浓度低至 1.0×10^{-15} mol/L,且RSD不超过5.6%。

Huo等^[51]通过单层胶体晶体模板辅助法制备AgNPs修饰的三维高度均匀的AgNPs@ZnO-NRs(ZnO-Nanorods)阵列。首先,将PSs自组装在锌片表面形成单层阵列,相邻PSs之间的空间通过等离子体刻蚀可控地扩大。随后在PSs周围的间隙中选择性地电沉积氧化锌纳米棒。再利用化学蚀刻将PSs完全溶解。最后,通过离子溅射法在氧化锌纳米棒表面溅射银纳米粒子得到AgNPs@ZnO-NRs阵列。由于AgNPs@ZnO-NRs阵列大面积垂直排列且高度有序,福美双和甲基对硫磷的检出限分别低至 0.79×10^{-9} 和 1.51×10^{-8} mol/L,另外,在SERS检测后,由于ZnO-NRs在紫外光照射下的光催化性能,此SERS基底具有自清洁功能,可多次循环使用(图5)。

1.3.3 模板自组装(Templated-self-assembly, TSA)

模板自组装是指在模板约束下,若干分子自动排列成有序的图形或复杂的功能体系,形成纳米结构材料^[52]。该方法为合理设计具有周期性特征的多尺度结构提供了一条途径^[53]。Yin等^[54]报道了一种TSA工艺来制备由金纳米粒子组装的双金属微米级超结构的蜂窝状结构阵列。首先利用呼吸图案法微孔聚合物薄膜作为模板掩模,在模板的掩蔽下,用溅射法将Pt纳米颗粒沉积到图案化的圆盘中,进而诱导原位合成Au纳米颗粒的选择性沉积。有金环的双金属样品被证明具有显著的SERS增强特性,对4-氨基苯硫酚的检测低至 1.0×10^{-9} mol/L,并且拉曼强度的RSD低至3.3%,具有很好的重现性(图6)。

图 5 银纳米粒子修饰的氧化锌纳米棒的有序阵列制作示意图^[51]Fig. 5 Schematic for fabricating ordered arrays of AgNPs decorated ZnO-NRs^[51]图 6 制作双金属阵列的模板自组装程序示意图^[54]Fig. 6 Schematic illustration of the TSA procedure to make bi-metallic arrays^[54]

2 结论与展望

本文对有序 SERS 基底不同的制备方法进行了研究,主要包括自组装法、光刻技术、模板辅助法,用这些方法制备出的有序 SERS 基底与无序 SERS 基底相比,其显示出良好的表面均匀性、重现性和稳定性。基底具有良好的均匀性可以使基底的整个表面上的增强偏差不超过 20%,基底具有良好的重现性和稳定性使得底物即使经过较长的时间仍能保持增强效果。自组装法具有合成成本低、基底均匀性好的优点,但是无法得到完整有序的结构。光刻技术和模板辅助法虽然可以得到大面积均匀性好,重现性优异的基底,但是成本相对较高,所以制备一种合成成本低且均匀性和稳定性好的 SERS 基底是分析测

试领域里一个急需克服的难关。高度有序的基底虽然显示出优异的表面均匀性,但是具有比纳米粒子聚集体更低的增强效果,目前有序 SERS 基底制备方法繁多,但是应用范围有限,获得良好均匀性、高增强、高重现性和高稳定性的自清洁 SERS 基底仍是一个巨大的挑战。

参 考 文 献

- [1] RAMAN C V. A new radiation[J]. *Indian J Phys*, 1928, 2: 387-398.
- [2] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163-166.
- [3] LANGER J, ABERASTURI D J D, AIZPURUA J, et al. Present and future of surface-enhanced raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 28-117.
- [4] QIAN Y, FANA T T, YAO Y, et al. Label-free and raman dyes-free surface-enhanced raman spectroscopy for detection of DNA[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2018, 254: 483-489.
- [5] SARKAR U K. A pH-dependent SERS study of thiophene-2-carboxylic acid adsorbed on Ag-sols[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 374(3): 341-347.
- [6] 刘爱荣, 陈艳敏, 葛凤燕, 等. 纤维基表面增强拉曼基底的研究进展[J]. *纺织学报*, 2020, 41(5): 176-183.
LIU A R, CHEN Y M, GE F Y, et al. Research progress of fiber-based surface-enhanced raman substrate[J]. *J Text Res*, 2020, 41(5): 176-183.
- [7] PILOT R, SIGNORINI R, DURANTE C, et al. A review on surface-enhanced raman scattering[J]. *Biosensors-Basel*, 2019, 9(2): 57.
- [8] JIANG C Y, MA X Y, XUE M Y, et al. Application of thermoresponsive hydrogel/gold nanorods composites in the detection of diquat[J]. *Talanta*, 2017, 174: 192-197.
- [9] LIN X M, CUI Y, XU Y H. Surface-enhanced raman spectroscopy: substrate-related issues[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394(7): 1729-1745.
- [10] JIANG C Y, WU T, LIU J X, et al. Application of thermo-sensitive imprinted SERS substrate on the rapid trace detection of ofloxacin[J]. *Anal Methods*, 2020, 12: 4783-4788.
- [11] LI S J, ZHANG N N, ZHANG N N. Three-dimensional ordered Ag/ZnO/Si hierarchical nanoflower arrays for spatially uniform and ultrasensitive SERS detection[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2020, 321: 128529.
- [12] REINCKE F, HICKEY S G, KEGEL W K. Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(4): 458-462.
- [13] MA Y M, LIU H L, MAO M, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy on liquid interfacial nanoparticle arrays for multiplex detecting drugs in urine[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(16): 8145-8151.
- [14] WANG K Q, SUN D W, PU H B, et al. Two-dimensional Au@Ag nanodot array for sensing dual-fungicides in fruit juices with surface-enhanced Raman spectroscopy technique[J]. *Food Chem*, 2020, 310: 125923.
- [15] PU H B, HUANG Z B, XU F, et al. Two-dimensional self-assembled Au-Ag core-shell nanorods nanoarray for sensitive detection of thiram in apple using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Chem*, 2021, 343: 128548.
- [16] YANG N, YOU T T, GAO Y K, et al. Rapid fabrication of flexible and transparent gold nanorods/poly (methyl methacrylate) membrane substrate for SERS nanosensor application[J]. *Spectrochim Acta A*, 2018, 202: 376-381.
- [17] 刘宗怀, 乔山峰, 袁佳琦, 等. 层层自组装技术在功能薄膜材料制备中的应用[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(4): 65-72.
LIU Z H, QIAO S F, YUAN J Q, et al. Application of layer-by-layer self-assembly technology in the preparation of functional thin film materials[J]. *J Shaanxi Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2010, 38(4): 65-72.
- [18] TAO A R, HUANG J X, YANG P D, et al. Langmuir-Blodgett of nanocrystals and nanowires[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(12): 1662-1673.
- [19] TAHGHIGHI M, MANNELLI I, JANNER D, et al. Tailoring plasmonic response by Langmuir-Blodgett gold nanoparticle templating for the fabrication of SERS substrates[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 447: 416-422.
- [20] ZHANG Q, GUO W, HE L Y, et al. A new SERS substrate of self-assembled monolayer film of gold nanoparticles on silicon wafer for the rapid detection of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 250: 122994.
- [21] LI Y P, LI Y J, DUAN J L, et al. Rapid and ultrasensitive detection of mercury ion(II) by colorimetric and SERS method based on silver nanocrystals[J]. *Microchem J*, 2020, 161: 105790.

- [22] PIENPINIJTHAM P, HAN X X, EKGASIT S, et al. An ionic surfactant-mediated Langmuir-Blodgett method to construct gold nanoparticle films for surface-enhanced raman scattering[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(29): 10132-10139.
- [23] CHEN Y, FU J, NG K C, et al. Free-standing polymer-nanoparticle superlattice sheets self-assembled at the air-liquid interface[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(11): 4742-4746.
- [24] WANG H, LEVIN C S, HALAS N J. Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(43): 14992-14993.
- [25] SU Q Q, MA X Y, DONG J, et al. A reproducible SERS substrate based on electrostatically assisted APTES-functionalized surface-assembly of gold nanostars[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 6: 1873-1879.
- [26] WEI W B, WANG Y R, JI J J, et al. Fabrication of large-area arrays of vertically aligned gold nanorods[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(7): 4467-4472.
- [27] FAN M K, ANDRADE G F S, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 693(1/2): 7-25.
- [28] LI W Q, WANG G, ZHANG X N, et al. Geometrical and morphological optimizations of plasmonic nanoarrays for high-performance SERS detection[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(37): 15487-15494.
- [29] WANG X X, WU Y, WEN X L, et al. Surface plasmons and SERS application of Au nanodisk array and Au thin film composite structure[J]. *Opt Quantum Electron*, 2020, 52(5): 238.
- [30] YUE W S, GONG T C, LONG X Y, et al. Sensitive and reproducible surface-enhanced raman spectroscopy (SERS) with arrays of dimer-nanopillars[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2020, 322: 128563.
- [31] MALYARCHUK V, HUA F, MACK N H, et al. High performance plasmonic crystal sensor formed by soft nanoimprint lithography[J]. *Opt Express*, 2005, 13(15): 5669-5675.
- [32] ALVAREZ-PUEBLA R, CUI B, BRAVO-VASQUEZ J P, et al. Nanoimprinted SERS-active substrates with tunable surface plasmon resonances[J]. *J Phys Chem*, 2007, 111(18): 6720-6723.
- [33] HAMOUDA F, BRYCHE J F, AASSIME A, et al. Soft nanoimprint lithography on SiO₂ sol-gel to elaborate sensitive substrates for SERS detection[J]. *AIP Adv*, 2017, 7(12): 125125.
- [34] COTTAT M, LIDGI-GUIGUI N, TIJUNELYTE I, et al. Soft UV nanoimprint lithography-designed highly sensitive substrates for SERS detection[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 9: 623.
- [35] XU S P, LEI Y. Template-assisted fabrication of nanostructured arrays for sensing applications [J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(8): 741-755.
- [36] TEBBE M, CHEREPANOV P, SKORB E V, et al. SERS platforms of plasmonic hydrophobic surfaces for analyte concentration: hierarchically assembled gold nanorods on anodized aluminum[J]. *Part Part Syst Charact*, 2014, 31(11): 1134-1140.
- [37] 刘坤, 高帅波, 孟凡兴, 等. 阳极氧化法制备多孔氧化铝研究进展[J]. *铁合金*, 2019, 50(4): 21-25.
LIU K, GAO S B, MENG F X, et al. Research progress in preparation of porous alumina by anodic oxidation [J]. *Ferroalloy*, 2019, 50(4): 21-25.
- [38] 常胜男. 多孔阳极氧化铝模板在纳米材料方面的制备及应用[J]. *西部皮革*, 2018, 40(22): 2.
CHANG S N. Preparation and application of porous anodized alumina template in nanomaterials [J]. *West Leather*, 2018, 40(22): 2.
- [39] CHEN B S, MENG G W, ZHOU F, et al. Ordered arrays of Au-nanobowls loaded with Ag-nanoparticles as effective SERS substrates for rapid detection of PCBs[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(14): 145605.
- [40] WANG B, WU L, LU Z C, et al. Gecko-inspired nanotentacle surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for sampling and reliable detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(4): 2424-2431.
- [41] MUHAMMAD M, YAN B, YAO G H, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy for trace detection of tetracycline and dicyandiamide in milk using transparent substrate of Ag nanoparticle arrays [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(7): 7066-7075.
- [42] ZHU T, WANG H, ZANG L B, et al. Flexible and reusable Ag coated TiO₂ nanotube arrays for highly sensitive SERS detection of formaldehyde[J]. *Molecules*, 2020, 25(5): 1199.
- [43] YANG S K, LEI Y. Recent progress on surface pattern fabrications based on monolayer colloidal crystal templates and related applications[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(7): 2768-2782.
- [44] HAYNES C V, VAN DUYN R P. Plasmon-sampled surface-enhanced raman excitation spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(30): 7426-7433.

- [45] 傅强, 汪大海. 旋涂法制备单层和多层密排聚苯乙烯微球模板及其SERS性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2017, 63(6): 483-487.
FU Q, WANG D H. Preparation and SERS properties of single-layer and multi-layer closely packed polystyrene microsphere templates by spin coating[J]. J Wuhan Univ (Nat Sci Ed), 2017, 63(6): 483-487.
- [46] YANG S K, LAPSLEY M L, CAO B Q, et al. Large-scale fabrication of three-dimensional surface patterns using template-defined electrochemical deposition[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(6): 720-730.
- [47] CHEN J F, LI T, ZHANG J. Raman enhancement properties of a high uniformity PS microsphere-Ag nanoparticle substrate[J]. Opt Mater Express, 2020, 10(12): 3215-3225.
- [48] ZHAO Q, LIU G Q, ZHANG H W, et al. Ordered gold-coated glass nano-sting array with large density tips as highly SERS-active chips for detection of trace organophosphorous toxicant[J]. Nanotechnology, 2020, 31(41): 415301.
- [49] TANG J Q, ZENG C Y, WANG Y Q, et al. Langmuir-Blodgett film of esterifiable silica nanoparticles as substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. Plasmonics, 2015, 10(3): 563-568.
- [50] ZHAO W D, ZHANG Y X, YANG J J, et al. Synergistic plasmon resonance coupling and light capture in ordered nanoarrays as ultrasensitive and reproducible SERS substrates[J]. Nanoscale, 2020, 12(35): 18056-18066.
- [51] HUO D X, CHEN B, LI M T, et al. Template-assisted fabrication of Ag-nanoparticles@ZnO-nanorods array as recyclable 3D surface enhanced Raman scattering substrate for rapid detection of trace pesticides [J]. Nanotechnology, 2021, 32(14): 145302.
- [52] 张瑛, 刘之景. 制备纳米多孔材料的模板自组装技术[J]. 微纳电子技术, 2004(10): 24-28.
ZHANG Y, LIU Z J. Template self-assembly technology for preparing nano-porous materials [J]. Micronanoelectron Technol, 2004(10): 24-28.
- [53] CHENG J Y, ROSS C A, SMITH H I, et al. Templated self-assembly of block copolymers: top-down helps bottom-up[J]. Adv Mater, 2006, 18(19): 2505-2521.
- [54] YIN Z Y, ZHOU Y C, CUI P C, et al. Fabrication of ordered bi-metallic array with superstructure of gold micro-rings via templated-self-assembly procedure and its SERS application[J]. Chem Commun, 2020, 56(35): 4808-4811.

Reserch Progress of Preparation of Ordered Surface Enhanced Raman Scattering Substrate

HE Xin¹, JIANG Cai-Yun², DING Tao³, WANG Yu-Ping^{1*}

¹(College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

²(Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Department of Health, Jiangsu Vocational Institute of Commerce, Nanjing 211168, China)

³(Nanjing Customs Animal and Plant and Food Testing Center, Nanjing 210001, China)

Abstract Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) is a vibration spectroscopy technology, which can directly identify target analytes and has a wide range of applications in chemistry, physics, materials, biomedicine and other fields. Ordered SERS substrate refers to the SERS substrate composed of regularly arranged nanostructures, which has good uniformity and reproducibility. In this review, surface enhanced Raman scattering and SERS substrates are introduced, and the self-assembly method, lithography technology and template-assisted method for preparing ordered SERS substrates are emphatically described.

Keywords Ordered Surface Enhanced Raman Scattering substrate; Self-assembly method; Lithography technology; Template-assisted method

Received 2021-07-29; Accepted 2021-10-19

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51578295), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20161479) and the "Blue Project" in Jiangsu Province