

基于光子晶体带边效应的表面增强拉曼基底

赵文斌¹ 王梦凡^{*1,3} 曾川⁴ 齐崑^{*1,2,3} 苏荣欣^{1,2,3} 何志敏¹

¹(天津大学化工学院, 天津 300072) ²(天津大学化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

³(天津市膜科学与海水淡化重点实验室, 天津 300072) ⁴(珠海出入境检验检疫局技术中心, 珠海 519000)

摘 要 将光子晶体的带边效应与金纳米粒子的拉曼散射增强作用相结合,制备了一种新型光子晶体表面增强拉曼散射基底(PC-AuNPs),利用罗丹明 B (RhB) 作为报告分子,对所得基底性能进行检测。PC-AuNPs 基底的制备包括 3 个步骤:在 SiO₂ 微球表面修饰氨基,再通过垂直沉降自组装得到蛋白石结构光子晶体(PC),最后,在光子晶体表面负载金纳米粒子(AuNPs)。结果表明,光子晶体的带隙范围及 AuNPs 的负载量直接影响了 PC-AuNPs 基底的检测效果;以所得的 PC-AuNPs 基底测定 RhB 分子,其拉曼散射特征峰强度与浓度对数值呈现良好的线性关系,线性方程为 $I=1711\lg[\text{RhB}(\text{mol/L})]+15244$,线性相关系数 $R^2=0.9994$,检出限为 $1\times10^{-8}\text{ mol/L}$,表明此 PC-AuNPs 基底可用于目标物的定性及定量检测。本方法提高了传统拉曼散射光谱检测灵敏度,操作简单,具有良好的重现性,可为其它新型检测基底的制备提供。

关键词 表面增强拉曼散射光谱;光子晶体;带边效应;金纳米粒子

1 引言

表面增强拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)是在拉曼散射原理的基础上,通过引入表面粗糙的纳米金属材料作为基底,大幅度提高待测物拉曼散射强度的一种技术^[1,2]。近年来,随着纳米技术的发展,人们借助物理光刻^[3]、磁控溅射^[4]、有序组装^[5]、固相基底原位合成^[6]等方法开发出许多新型 SERS 基底,并广泛应用于生物医学、环境污染及食品安全等检测领域^[7-10]。如 Cottat 等^[11]利用电子束刻蚀法制得了周期性排列的硅模板,通过磁控溅射沉积金纳米颗粒层,获得了结构均一、重现性好的 SERS 基底,对 1 mmol/L 卵白素具有良好的检测效果。Guo 等^[12]在玻璃表面通过静电吸附作用结合空心金纳米球,利用此 SERS 基底检测牛奶中的三聚氰胺,检出限达到 1 mg/L。Zhao 等^[13]利用水热法在氧化石墨烯表面原位还原氯金酸,得到了负载金纳米粒子的石墨烯 SERS 基底,实现了对 Pb²⁺ 的定量检测。

光子晶体(Photonic crystal, PC)是不同介电常数的介质呈周期性排列的纳米材料,由此产生的光子带隙(Photonic band gaps, PBGs)能够抑制特定频率的光在其中传播^[14]。这一性质使光子晶体被应用于图像显示^[15-17]、传感检测^[18-20]、图形防伪^[21,22]等领域。光子晶体带边效应是指在光子带隙带边位置,光传播的群速度趋于零,光子态密度(Density of states, DOS)显著增大,使得光与物质间的相互作用增强,有效地提高了光信号的输出强度^[23,24],因此光子晶体常被应用于光学信号的放大^[25,26]。Shen 等^[25]将光子晶体与蛋白荧光免疫检测体系相结合,在光子晶体短波带边与激发波长匹配的条件下,将信号强度提高了两个数量级。Jovic 等^[26]通过将反蛋白石光子晶体长波带边与 TiO₂ 电子吸收边相匹配,使气相乙醇的光氧化效率提高了两倍。在与 SERS 检测结合方面, Mu 等^[27]利用银染的光子晶体水凝胶为 SERS 基底,通过采用 532 nm 的拉曼激光匹配 650 nm 反射峰的光子晶体实现了对肌红蛋白、细胞色素 C 和血红蛋白的 SERS 检测,检出限分别达到 $2.73\times10^{-3}\text{ mol/L}$, $450.5\times10^{-6}\text{ mol/L}$ 和 $7.75\times10^{-6}\text{ mol/L}$ 。

基于此,本研究将光子晶体(PC)的带边增强效应用于表面增强拉曼光谱(SERS)信号的放大,通过将光子晶体的带边范围与拉曼激光波长相匹配,同时结合金纳米粒子(AuNPs),项目制备得到一种新型的光子晶体表面增强拉曼基底(PC-AuNPs),以罗丹明 B (RhB)作为报告分子,评价了 PC-AuNPs 基底

2017-01-12 收稿; 2017-04-06 接收

本文系国家重大科学仪器开发专项(No. 2012YQ090194)、国家自然科学基金(Nos. 21676191, 21621004)项目资助

* E-mail: mwang@tju.edu.cn; qiwei@tju.edu.cn

的检测效果及重现性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NTEGRA Spectra 多功能拉曼光谱仪(俄罗斯 NT-MDT 公司); S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); Nano ZS 型纳米粒度及 Zeta 电位仪(英国马尔文公司)。

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich); 罗丹明 B(RhB, Aladdin)。正硅酸四乙酯(TEOS)、氨水、乙醇、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、异丙醇、柠檬酸钠等均为市售分析纯。载玻片(75 mm×25 mm)浸泡在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2(7:3, \text{V/V})$ 混合液中 12 h, 去离子水超声洗涤 3 次并吹干后使用。除特殊说明外, 实验用水均为二次蒸馏水。

2.2 单分散 SiO_2 微球的制备及氨基修饰

利用 Stöber 法^[28]制备单分散 SiO_2 微球。于 250 mL 圆底烧瓶中加入适量水, 1100 r/min 磁力搅拌下, 加入 16.25 mL 乙醇和 9 mL 氨水。随后将 4.5 mL TEOS 和 45.5 mL 乙醇混合均匀, 迅速加入圆底烧瓶中。1100 r/min 磁力搅拌 1 min 后调低转速至 380 r/min。混合液在 25 °C 恒温水浴中反应 2 h, 得到乳白色悬浊液, 于 8000 r/min 转速下离心分离, 并用乙醇和水分别洗涤 3 次, 冷冻干燥, 备用。

SiO_2 微球表面氨基化采用文献[29]的方法。将 400 mg 单分散 SiO_2 微球超声分散于 200 mL 异丙醇中, 加入 1 mL APTES, 80 °C 下回流 3 h, 所得悬浊液于 8000 r/min 下离心分离, 用乙醇和水分别洗涤 3 次, 冷冻干燥, 备用。

2.3 金纳米颗粒(AuNPs)的制备

柠檬酸钠还原法制备 AuNPs^[30]。称取 590 mg 柠檬酸钠, 溶于 4 mL 水。向圆底三口烧瓶内加入 90 mL 水, 于 100 °C 下加入 100 μL $\text{HAuCl}_4(10\%, w/w)$ 和 0.25 mL 柠檬酸钠溶液磁力搅拌, 45 min 后停止反应, 得到酒红色溶液, 冷却至室温, 继续搅拌 24 h, 待用。

2.4 光子晶体表面增强拉曼基底(PC-AuNPs)的制备

配制 10 mL SiO_2 微球-乙醇悬浮液(3%, w/w), 将载玻片垂直插入悬浮液, 室温静置, 待乙醇完全蒸发, 即在载玻片上得到规整排列的 SiO_2 蛋白石结构光子晶体(PC)。向 PC 表面滴加 AuNPs 溶液, 待溶液完全蒸干, 即得到 PC-AuNPs 基底。

2.5 罗丹明 B(RhB)的 PC-AuNPs 检测

将 RhB 溶解于水, 配制 1×10^{-3} mol/L RhB 溶液, 将 RhB 溶液滴在 PC-AuNPs 基底表面, 待自然干燥后, 测试拉曼光谱。为了进行对比实验, 分别以载玻片(Glass)、表面负载 AuNPs 的载玻片(AuNPs)、蛋白石结构 SiO_2 光子晶体(PC)作为基底, 测定 RhB 的拉曼光谱。激发光源设定为 633 nm, 光谱扫描范围 300 ~ 2000 cm^{-1} , 激光功率 300 mW, 积分次数为 1 次, 积分时间 10 s。

3 结果与讨论

3.1 PC-AuNPs 基底的制备

图 1 为光子晶体表面增强拉曼基底(PC-AuNPs)的制备示意图, 制备过程包括 3 步: (1) SiO_2 微球表面氨基化; (2) 蛋白石结构光子晶体(PC)的自组装制备; (3) 光子晶体表面负载 AuNPs。

Stöber 法是经典的制备单分散 SiO_2 微球的方法, 通过改变反应温度、氨水浓度、加入纯水量等条件, 可以制备不同粒径的单分散微球。本研究中首先利用 Stöber 法, 合成了一定粒径且单分散性良好的 SiO_2 微球。由于柠檬酸钠还原法制备的 AuNPs 表面带负电^[31], 为了增强 AuNPs 与 SiO_2 微球的结合, 在步骤(1)中利用 APTES 对 SiO_2 微球进行氨基修饰, 使其表面带正电, 通过静电相互作用结合 AuNPs。在步骤(2)中, 经 Prianha 溶液处理后的载玻片被垂直插入 SiO_2 微球-乙醇悬浮液, 随着乙醇蒸发, 微球在弯液面作用力和毛细管力的驱动下, 于载玻片表面自组装形成有序的蛋白石结构光子晶体。第(3)步, 将 AuNPs 水溶液均匀滴加至蛋白石结构表面, 随着溶剂的自然蒸发, 在静电作用和蛋白石结构毛细力共同作用下, AuNPs 结合在 SiO_2 微球的表面及间隙中, 最终制得 PC-AuNPs 基底。检测时, 将待测物

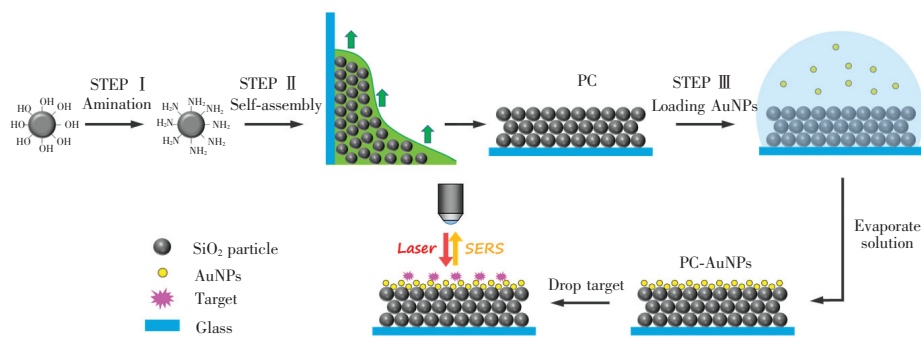


图 1 PC-AuNPs 基底的制备流程

Fig. 1 Preparation of photonic crystal-gold nanoparticles (PC-AuNPs) substrates

溶液滴于 PC-AuNPs 基底表面,待自然干燥后,进行表面增强拉曼光谱的测定。

图 2A 为本研究中制备的 SiO_2 微球的 SEM 图,其粒径均一(262 nm),单分散系数为 0.005,球形度好。图 2B 为垂直沉降自组装后的蛋白石结构光子晶体,由内嵌图片可见, SiO_2 微球密堆积呈规则的面心立方排列结构。图 2C 为结合 AuNPs 后的蛋白石光子晶体 SEM 图,AuNPs 较均匀地分布于蛋白石结构表面和间隙中,相邻的金纳米颗粒间距小于 15 nm,增强了 AuNPs 间隙处的电荷密度及局域电磁场密度。

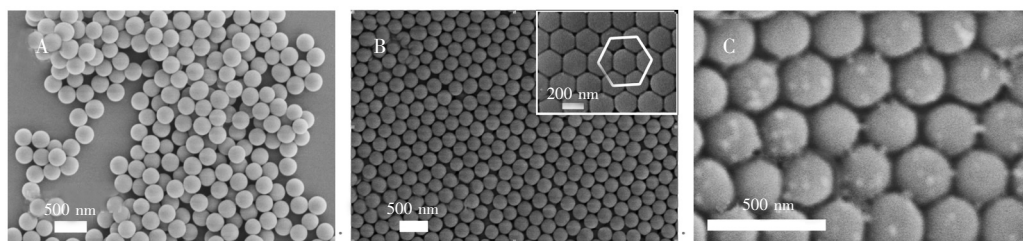


图 2 粒径均一的 SiO_2 纳米微球 (A);垂直沉降自组装得到的蛋白石结构光子晶体 (B);表面负载 AuNPs 后蛋白石光子晶体 (C) 的 SEM 图像

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) images of SiO_2 microspheres (A), opal photonic crystal by vertical deposition self-assembly (B), and opal photonic crystal loaded with AuNPs (C)

3.2 光子带隙对 PC-AuNPs 基底检测效果的影响

光子晶体对表面增强拉曼光谱的作用来自两个方面:(1)光子晶体的结构效应: SiO_2 微球密堆积形成的蛋白石结构在纳米尺度上存在球与球之间的间隙凹陷和单个微球顶部凸起的分层组合,大大增加了该结构的比表面积^[32],当微球表面和球与球的间隙中结合大量的 AuNPs 时,会产生高密度的“热点”,从而增强 SERS 信号。(2)光子晶体的带边效应^[23,24]:光子晶体具有周期性的介电结构,其内部态密度(DOS)的分布不同于均匀介质,在光子带隙中 DOS 趋于零,而在带边位置 DOS 显著增加。当拉曼激光波长与光子带隙带边波段匹配时,光电场与金属纳米颗粒的相互作用被增强,局域光电场强度增大,令待测分子的拉曼信号得到增强。因此,光子带隙带边范围与所选拉曼激光波长的匹配度,将直接影响 PC-AuNPs 基底的拉曼信号增强效果。

本研究中选用的拉曼激光波长为 633 nm,需要选择与其匹配的光子带隙材料。光子晶体的最大衍射峰波长遵循布拉格衍射定律:

$$\lambda_{\max} = 2d_{\text{hkl}}n_{\text{eff}}\sin\theta, n_{\text{eff}}^2 = fn_0^2 + (1-f)n_c^2, d_{\text{hkl}} = \sqrt{2/3}D \quad (1)$$

其中, $\lambda_{\max}$ 为最大衍射峰波长; d_{hkl} 为沿入射光方向相邻两层的晶面间距,面心立方结构中, $d_{111} = (2/3)^{1/2}D$, D 为 SiO_2 微球直径; n_{eff} 为有效折射率; θ 为入射角(本研究中入射光为垂直入射, $\theta = 90^\circ$); $f=0.746$ 是 SiO_2 微球的填充系数; $n_0=1.45$ 和 $n_c=1$ 分别是 SiO_2 微球和空气的折射率。

由布拉格方程可知,光子晶体的 $\lambda_{\max}$ 与 SiO_2 微球的直径 D 有关,因此本研究中制备了两种尺寸的

SiO_2 微球(直径分别为 217 和 262 nm), 计算其 $\lambda_{\max}$ 理论值分别为 478 和 577 nm。利用这两种 SiO_2 微球垂直沉降自组装制得了两种光子晶体(PC-I, PC-II), 实测 $\lambda_{\max}$ 分别为 473 nm (PC-I) 和 575 nm (PC-II), 如图 3A 所示, 误差小于 1%。光学照片显示两种光子晶体均呈现出明亮的结构色, 证明所得的光子晶体规则度良好。由图 3A 可见, PC-II 光子带隙的长波带边范围为 575 ~ 650 nm, 包含了本研究采用的 633 nm 拉曼激光。作为对照, PC-I 的光子带隙带边范围未包含 633 nm。利用这两种光子晶体结合 AuNPs 分别得到 PC(I)-AuNPs 和 PC(II)-AuNPs 基底, 以 RhB 作为报告分子测定不同基底对 RhB 的拉曼光谱增强效果, 如图 3B 所示。

图 3B 中对比了空白载玻片(Glass)、载玻片支撑的光子晶体(PC-II)以及载玻片负载金纳米粒子(AuNPs)作为基底的 RhB 拉曼光谱信号。空白载玻片和 PC-II 无法检测到 RhB 的拉曼特征谱峰, 这是因为在缺少金属纳米颗粒的情况下, RhB 分子周围的局域电磁场强度较低, 拉曼散射强度弱。当在载玻片表面负载金纳米粒子后(AuNPs 基底), 产生的拉曼光谱信号可以识别出 RhB 分子的特征峰, 即: 629 cm^{-1} 处苯环的弯曲振动, 1200 cm^{-1} 处苯环 C—H 键的弯曲振动, 1290 cm^{-1} 处 C—C 键的伸缩振动, 1361 、 1511 、 1595 和 1652 cm^{-1} 处苯环 C—C 键的伸缩振动^[33]。

当以 PC-AuNPs 作为 SERS 基底时, RhB 的拉曼光谱信号则存在不同程度的增强。PC(I)-AuNPs 基底的拉曼信号增强效果较弱, 而 PC(II)-AuNPs 则清晰的呈现出了 RhB 的主要拉曼特征峰, 这是因为 PC-II 光子带隙的长波带边范围为 575 ~ 650 nm, 与 633 nm 拉曼激光匹配。当入射光照射在该基底上时, 受带边效应影响, 局域光子态密度和电磁场强度增大, 令结合在 AuNPs 表面的 RhB 分子的拉曼信号得到增强。PC(I)-AuNPs 基底由于带边范围未包含 633 nm 拉曼激光, 因而未受到光子晶体带边效应的激励, 但其拉曼信号仍有一定程度的增强, 这是因为相对于平整的载玻片, 光子晶体的结构效应令相邻 AuNPs 间距小于 15 nm, 增强了局域电磁场强度, 也在一定程度上提升了 RhB 的拉曼信号强度。

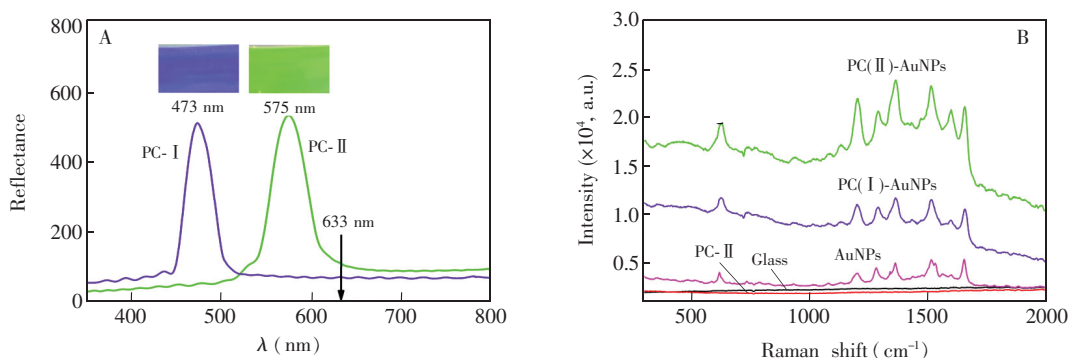


图3 (A) 光子晶体 PC-I 和 PC-II 的反射光谱及带边范围与 633 nm 拉曼激光的匹配关系, 上方是 PC-I 和 PC-II 的实际光学照片; (B) 5 种不同基底对罗丹明 B(RhB) 的拉曼光谱测试结果, 基底分别为空白载玻片(Glass)、光子晶体(PC-II)、载玻片负载金纳米粒子(AuNPs)以及由两类光子晶体负载 AuNPs 后制得的 PC-AuNPs 基底

Fig. 3 (A) Reflectance spectra of photonic crystal with different photonic band gap and relationship between photonic band edge and wavelength of Raman laser. Square charts are the digital photos of real photonic crystals (A); (B) Raman spectra of Rhodamine B (RhB) loaded on five different substrates including glass, photonic crystal (PC-II), gold nanoparticles (AuNPs) covered glass, AuNPs covered photonic crystal (PC(I)-AuNPs and PC(II)-AuNPs)

3.3 AuNPs 负载量对 PC-AuNPs 基底检测效果的影响

拉曼信号的增强效果与表面负载 AuNPs 的密度和聚集程度有关。在 PC-AuNPs 基底的制备过程中, 通过改变 AuNPs 溶液在光子晶体表面的滴加次数来调控 AuNPs 的负载量。

图 4A ~ D 分别为在 PC-II 表面循环滴加 1 ~ 4 次 AuNPs 溶液并蒸干溶剂后所得 PC(II)-AuNPs 基底的 SEM 图, AuNPs 溶液浓度为 0.5 mmol/L, 每次滴加量为 30 μL 。从图 4 可见, 随着循环滴加次数的增加, PC 表面负载 AuNPs 的量逐渐增多, 密集程度逐渐增大。图 5 为相应 PC(II)-AuNPs 基底检测 RhB 的

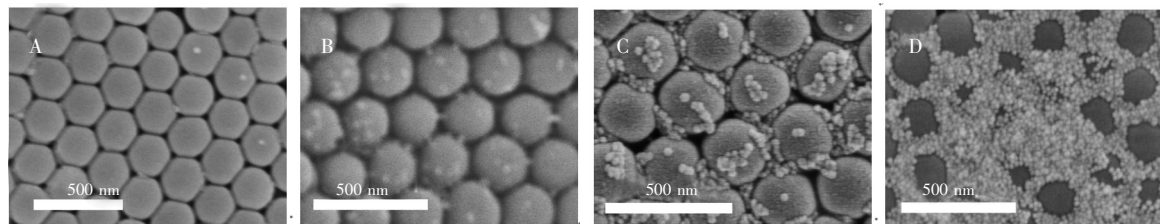


图 4 循环滴加 AuNPs 不同次数后的蛋白石光子晶体 SEM 图:(A) 1st, (B) 2nd, (C) 3rd, (D) 4th

Fig. 4 SEM images of opal photonic crystal with different AuNPs loading cycles. (A) 1st, (B) 2nd, (C) 3rd, (D) 4th

拉曼光谱结果。在第 1 次滴加后,蛋白石结构表面仅结合了少量 AuNPs,拉曼信号强度很弱,这是由于 AuNPs 过于分散,使得局域电场强度较低(图 5, 1st)。当循环次数为 2 次时,在 SiO_2 微球表面和间隙中结合的 AuNPs 量均增多,且分布均匀,使得 AuNPs 间隙处的电荷密度增高,形成较强的局域电场,RhB 的拉曼光谱信号得到明显增强(图 5, 2nd)。当循环次数为 3 次时,AuNPs 的负载量进一步增大,在小范围内部分 AuNPs 聚集,减弱了粒子之间的共振效应,拉曼信号强度有所减弱(图 5, 3rd)。当循环次数为 4 次时,AuNPs 在大范围内发生聚集,过多占据了蛋白石结构的表面和间隙,导致 RhB 的拉曼信号大幅减弱(图 5, 4th)。综上,AuNPs 的负载量直接影响了 PC-AuNPs 基底的 SERS 增强效果。本研究中以循环滴加 2 次 AuNPs 溶液制备的 PC(II)-AuNPs 基底为最佳。

3.4 PC-AuNPs 基底对不同浓度 RhB 的检测效果

传统拉曼光谱通常作为对物质进行定性分析的手段,随着高灵敏性基底的出现,更多的研究者希望利用表面增强拉曼光谱对物质进行定量测定。为了考察本研究中 PC-AuNPs 基底的定量分析效果,利用上述制备的 PC(II)-AuNPs 基底,对浓度为 1×10^{-8} mol/L、 1×10^{-7} mol/L、 1×10^{-6} mol/L 及 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液进行测定。如图 6A 所示,随着 RhB 溶液浓度升高,RhB 的拉曼信号特征峰强度逐渐增强。当 RhB 浓度为 1×10^{-8} mol/L 时,以 1361 cm^{-1} 处特征峰强度求得的信噪比(Signal-to-noise ratio)为 10.6,表明 PC-AuNPs 基底对 RhB 分子的检出限达到 1×10^{-8} mol/L,此结果较文献中报道的采用空芯光子晶体光纤 SERS 探针法的检出限(1×10^{-5} mol/L)降低了 3 个数量级^[34]。

以 RhB 分子在 1361 cm^{-1} 处的特征峰强度为纵坐标,以 RhB 溶液浓度的对数值($\lg[\text{RhB}(\text{mol/L})]$)为横坐标,建立特征峰强度与浓度之间的关系式(图 6B),所得的线性方程为 $I = 17111 \lg[\text{RhB}(\text{mol/L})] + 15244$,线性相关系数 $R^2 = 0.9994$,表明在 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内,拉曼特征峰强度与 RhB 浓度的对数存在良好的线性关系,证明本研究中制备的 PC-AuNPs 基底有望用于化合物的定性及定量检测。

3.5 PC-AuNPs 基底的重现性

良好的重现性是 SERS 基底检测应用的关键。本研究在相同工艺条件下制备了 5 块 PC(II)-AuNPs 基底,对 1×10^{-6} mol/L RhB 溶液进行检测,其 1361 cm^{-1} 处特征峰强度相对标准偏差为 4.7%,表明此工艺制得的 SERS 基底均匀性较好。为了考察 PC(II)-AuNPs 基底的重复利用性,取同一基底,每次测定 RhB(1×10^{-6} mol/L)后,利用乙醇清洗基底表面,待乙醇完全蒸干,再次用于 RhB 拉曼光谱检测。如图 7 所示,同一 PC(II)-AuNPs 基底经过多次重复测定及乙醇清洗,RhB 的特征峰位置和强度变化均不大。

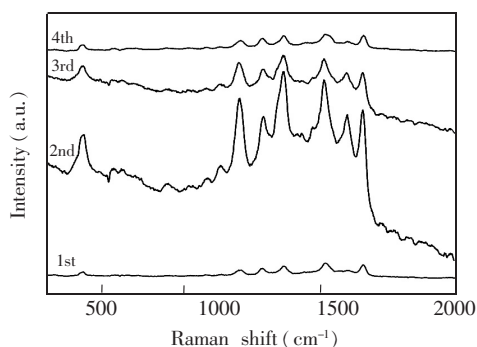


图 5 AuNPs 循环滴加不同次数的 PC-AuNPs 基底检测罗丹明 B(1×10^{-3} mol/L)的 SERS 光谱

Fig. 5 Surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of RhB (1×10^{-3} mol/L) on PC-AuNPs substrate with different AuNPs loading cycles

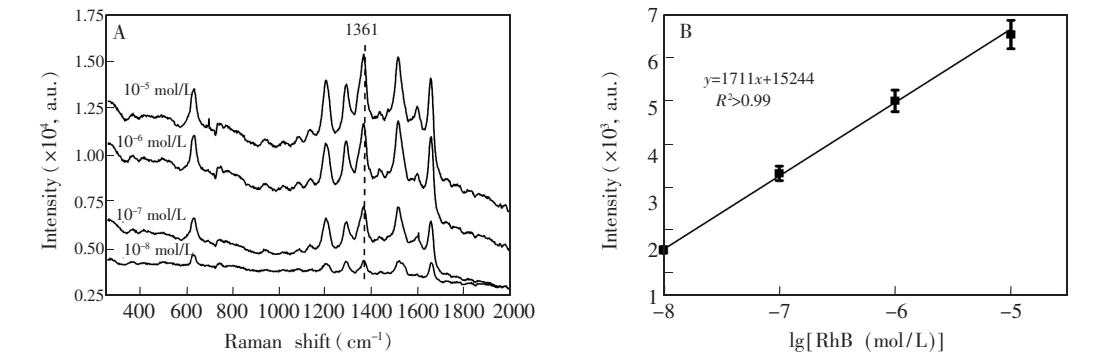


图 6 PC(II)-AuNPs 基底检测不同浓度 RhB 的表面增强拉曼光谱 (A); 1361 cm^{-1} 处特征峰信号强度与 RhB 浓度之间的关联曲线 (B)

Fig. 6 SERS spectra of different concentrations of RhB detected on PC(II)-AuNPs substrates (A), The corresponding fitting curve for SERS intensity (at 1361 cm^{-1}) vs RhB concentration (B)

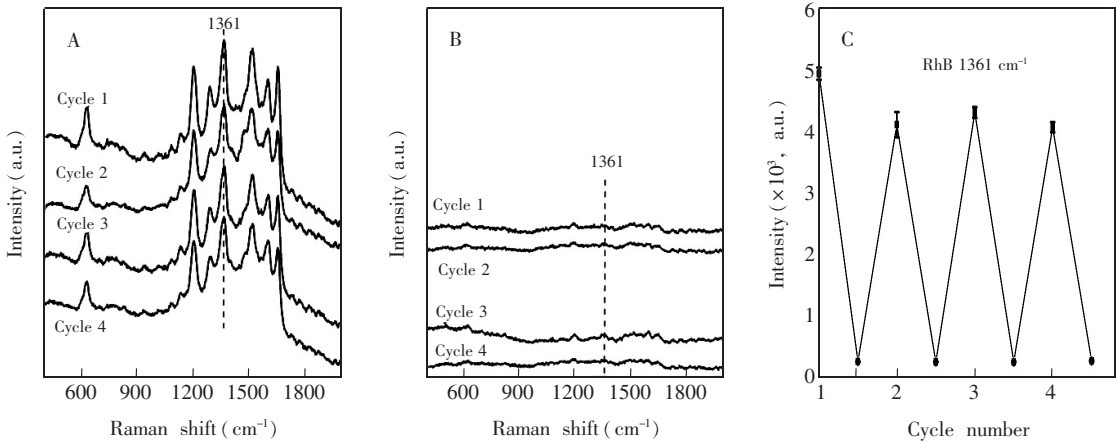


图 7 PC(II)-AuNPs 基底的重复利用性: 重复测定 1×10^{-6} mol/L RhB 的拉曼光谱 (A), 乙醇清洗后的拉曼光谱 (B), 1361 cm^{-1} 处的拉曼信号强度变化 (C)

Fig. 7 Reusability of PC(II)-AuNPs detected with 1×10^{-6} mol/L RhB. Raman spectra of RhB before (A) and after ethanol washing (B), Raman intensities of RhB at 1361 cm^{-1} during 4-time cyclic detection (C)

4 次重复使用过程中, 1361 cm^{-1} 处 RhB 的特征峰强度相对标准偏差为 9.3%, 表明 PC(II)-AuNPs 基底具有很好的重复利用性。

4 结 论

本研究利用光子晶体带边效应增强 SERS 光谱的信号强度。通过 SiO_2 微球氨基化、垂直沉降自组装和负载 AuNPs 3 个步骤, 制备了新型 PC-AuNPs 基底, 考察了光子带隙带边范围与拉曼激光匹配度及 AuNPs 的循环滴加次数对 SERS 信号增强效果的影响。利用最优条件下制备的 PC-AuNPs 基底对 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围的 RhB 进行测试, 测得其拉曼特征峰强度与浓度的对数值存在良好的线性关系, 线性相关系数 $R^2 = 0.9994$, 检出限达到 1×10^{-8} mol/L。此基底的制备过程简单, 具有良好的重现性, 在光学信号放大和痕量检测领域具有潜在的应用价值。

References

1 Schlucker S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(19): 4756-4795
2 LUO Zhi-Xun, FANG Yan. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2006**, 26(2): 358-364
骆智训, 方 炎. *光谱学与光谱分析*, **2006**, 26(2): 358-364

- 3 Radha B, Lim S H, Saifullah M S, Kulkarni G U. *Sci. Rep.*, **2013**, 3: 1078
- 4 Šubr M, Petr M, Kylián O, Kratochvíl J, Procházka M. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(43): 11478–11485
- 5 Ma Z, Tian L, Qiang H. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, 9(11): 6716–6720
- 6 Kitahama Y, Itoh T, Aoyama J, Nishikata K, Ozaki Y. *Chem. Commun.*, **2009**, (43): 6563–6565
- 7 Han X X, Chen L, Kuhlmann U, Schulz C, Weidinger I M, Hildebrandt P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(9): 2481–2484
- 8 TANG Xiao-Ping, ZHANG Xiao-Fang, QI Xiao-Hua, ZOU Ming-Qiang, SHAO Yong, WANG Ji-Ping, ZHOU Jian, CUI Sha-Sha. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(8): 1224–1230
唐晓萍, 张孝芳, 齐小花, 邹明强, 邵勇, 王纪平, 周建, 崔莎莎. *分析化学*, **2015**, 43(8): 1224–1230
- 9 Cao Q, Liu X, Yuan K, Yu J, Liu Q, Delaunay J J, Che R. *Appl. Catal. B*, **2017**, 201: 607–616
- 10 ZHAO Rui-Chi, WANG Pei-Long, SHI Lei, SU Xiao-Ou. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2017**, 45(1): 75–82
赵蕊池, 王培龙, 石雷, 苏晓鸥. *分析化学*, **2017**, 45(1): 75–82
- 11 Cottat M, Lidgi-Guigui N, Tijunelyte I, Barbillon G, Hamouda F, Gogol P, Aassime A, Lourtioz J M, Bartenlian B, de la Chapelle ML. *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, 9(1): 623
- 12 Guo Z, Cheng Z, Li R, Chen L, Lv H, Zhao B, Choo J. *Talanta*, **2014**, 122: 80–84
- 13 Zhao L, Gu W, Zhang C, Shi X, Xian Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 465: 279–285
- 14 Zhao Y, Shang L, Cheng Y, Gu Z. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47(12): 3632–3642
- 15 Kim S H, Jeon S J, Jeong W C, Park H S, Yang S M. *Adv. Mater.*, **2008**, 20(21): 4129–4134
- 16 Yu Z, Wang C F, Ling L, Chen L, Chen S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(10): 2375–2378
- 17 Zhu C, Xu W, Chen L, Zhang W, Xu H, Gu Z Z. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21(11): 2043–2048
- 18 Zhao Y, Zhao X, Tang B, Xu W, Li J, Hu J, Gu Z. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20(6): 976–982
- 19 LAN Xiao-Bo, ZHAO Wen-Bin, WANG Meng-Fan, QI Wei, SU Rong-Xin, HE Zhi-min. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(4): 471–478
兰小波, 赵文斌, 王梦凡, 齐巍, 苏荣欣, 何志敏. *分析化学*, **2015**, 43(4): 471–478
- 20 Phillips K R, England G T, Sunny S, Shirman E, Shirman T, Vogel N, Aizenberg J. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(2): 281–322
- 21 Bai L, Xie Z, Wang W, Yuan C, Zhao Y, Mu Z, Zhong Q, Gu Z. *ACS Nano*, **2014**, 8(11): 11094–11100
- 22 Zhang J, Yang S, Tian Y, Wang C F, Chen S. *Chem. Commun.*, **2015**, 51(52): 10528–10531
- 23 John S, Quang T. *Phys. Rev. A*, **1994**, 50(2): 1764
- 24 Li Z Y, Lin L L, Zhang Z Q. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84(19): 4341
- 25 Shen W, Li M, Xu L, Wang S, Jiang L, Song Y, Zhu D. *Biosens. Bioelectron.*, **2011**, 26(5): 2165–2170
- 26 Jovic V, Idriss H, Waterhouse G I. *Chem. Phys.*, **2016**, 479: 109–121
- 27 Mu Z, Zhao X, Huang Y, Lu M, Gu Z. *Small*, **2015**, 11(45): 6036–6043
- 28 Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26(1): 62–69
- 29 Ge J, Zhang Q, Zhang T, Yin Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 120(46): 9056–9060
- 30 Lee H, Lee M Y, Bhang S H, Kim B S, Kim Y S, Ju J H, Kim K S, Hahn S K. *ACS Nano*, **2014**, 8(5): 4790–4798
- 31 Sonavane G, Tomoda K, Makino K. *Colloids Surf. B*, **2008**, 66(2): 274–280
- 32 Zheng S, Zhang H, Ross E, Le T V, Wirth M J. *Anal. Chem.*, **2007**, 79(10): 3867–3872
- 33 Zhang J, Li X, Sun X, Li Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(25): 12544–12548
- 34 Yan H, Gu C, Yang C, Liu J, Jin G, Zhang J, Hou L, Yao Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89(20): 204101

Surface Enhanced Raman Scattering Substrate Base on Band Gap Edge Effect of Photonic Crystal

ZHAO Wen-Bin¹, WANG Meng-Fan^{*1,3}, ZENG Chuan⁴, QI Wei^{*1,2,3}, SU Rong-Xin^{1,2,3}, HE Zhi-Min¹

¹ (School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

² (State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

³ (Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, Tianjin 300072, China)

⁴ (Technical Center of Zhuhai Inspection & Quarantine Bureau, Zhuhai 519000, Guangdong, China)

Abstract In this work, band gap edge effect of photonic crystal (PC) was combined with gold nanoparticles (AuNPs) to fabricate a novel surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate (PC-AuNPs). The preparation of PC-AuNPs substrate consisted of three steps. Firstly, SiO₂ nanospheres were amino-modified. Then, an opal PC structure was obtained by vertical deposition of SiO₂ nanospheres. Finally, AuNPs were loaded on the surface of opal structure. The Raman scattering signal of Rhodamine B (RhB) was detected on PC-AuNPs to evaluate the merits of this new substrate. It was found that the band gap range of photonic crystal and the loading amount of AuNPs were important factors for PC-AuNPs. A good linearity relationship could be obtained between the characteristic peak intensity of RhB and its logarithmic concentration ($I = 1711 \lg[\text{RhB} (\text{mol/L})] + 15244$, $R^2 = 0.9994$). The detection limit reached 1×10^{-8} mol/L. This method was simple and exhibited good sensitivity and reproducibility for Raman scattering detection, and could provide a novel strategy for the development of SERS substrate.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Photonic crystal; Band edge effect; Gold nanoparticles

(Received 12 January 2017; accepted 6 April 2017)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21676191, 21621004) and the National Major Scientific Instruments and Equipments Special Project (No. 2012YQ090194)