

文章编号: 1001-3806(2019)05-0708-05

基于石墨烯的喇曼基底稳定性改良方法

刘春东, 吕可, 杨诚*

(山东师范大学 物理与电子科学学院, 济南 250358)

摘要: 为了减缓银颗粒氧化从而提高稳定性并维持高信号强度, 采用石墨烯包裹银颗粒, 利用超薄的石墨烯来减缓银颗粒氧化的速度的方法进行了试验研究。试验中, 基底在放置一个月后仍能检测到浓度低至 10^{-11} mol/L 的 R6G 溶液。结果表明, 石墨烯的存在使得石墨烯/银颗粒复合结构兼具电磁增强机制和化学增强机制, 提高了基底的检测灵敏度; 基底的增强效果随时间的衰减速度下降了近 1 倍, 提高了喇曼基底的稳定性。该方法经济简捷, 可以广泛适用于各种银基喇曼基底, 并且不会对基底原本的结构造成破坏。

关键词: 光谱学; 表面增强喇曼; 石墨烯; 银纳米颗粒

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2019.05.023

Method for improving stability of Raman substrates based on graphene

LIU Chundong, LÜ Ke, YANG Cheng

(School of Physics and Electronic Science, Shandong Normal University, Ji'nan 250358, China)

Abstract: In order to slow down oxidation of silver particles, improve stability and maintain high signal intensity, silver particles were coated with graphene. An experimental study was carried out to slow down the oxidation rate of silver particles by using ultra-thin graphene. In the experiment, the concentration of R6G solution as low as 10^{-11} mol/L could still be detected after the substrate was placed for one month. The results show that the presence of graphene makes the graphene/silver particle composite structure possess both electromagnetic and chemical enhancement mechanisms. The detection sensitivity of the substrate is improved. The enhancement effect of the basement has nearly doubled with the decay rate of time. The stability of Raman substrate is improved. This method is economical and simple. It can be widely applied to various silver-based Raman substrates and will not destroy the original structure of the base.

Key words: spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; graphene; Ag nanoparticles

引言

近年来, 由于在生物学和化学领域具有高灵敏度和非侵入性的优点, 表面增强喇曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 已经成为一种重要的分析技术^[1]。电磁增强和化学增强机制是 SERS 的两个主要增强机制^[2]。电磁增强机制主要依赖于贵金属 (如金、银、铜) 的表面等离子体共振导致的局部电磁场的增强, 增强因子可以达到 $10^{14} \sim 10^{15}$ 。化学增强机制通过电荷转移过程提供额外的增强^[3]。因此, 尝

试结合并充分利用这两种机制是一种有意义的工作。SERS 基底的制备进展决定了增强喇曼信号的强度和应用范围^[4]。研究人员通过构建贵金属的微结构 (如纳米颗粒、纳米棒、纳米花等) 来形成高密度的“热点”^[5]。“热点”的构造是制备 SERS 基板的核心任务之一, 因为“热点”的数量、间隔、尺寸和形状都将影响喇曼信号增强^[6]。先前的文献中已经报道, 银在众多贵金属中具有最高的喇曼增强效果, 因此被广泛用于喇曼基底的制备中^[7]。

然而, 跟金等元素相比, 银的化学性质很活泼, 容易在空气中被氧化成硫化银, 从而影响喇曼检测的效果。为了弥补此不足, 用一种柔性的材料包裹银, 使其与空气隔绝是一种有效的方法。但与此同时, 包裹在银表面的材料会使待测物分子与银颗粒的热点间距变大, 并且入射激光穿透材料时会损失一部分入射光强, 这都会对喇曼检测的信号造成损耗。因此, 这种材料

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11874244; 11474187)

作者简介: 刘春东 (1995-), 男, 硕士研究生, 现主要从事表面喇曼增强的研究。

* 通讯联系人。E-mail: chengyang@sdu.edu.cn

收稿日期: 2018-11-16; 收到修改稿日期: 2018-12-10

必须具有极薄的厚度和超高的透光率。单层石墨烯仅有着一个碳原子的厚度,且透光率高达 97.7%,是一种非常理想的材料。

本文中实现了银纳米颗粒和石墨烯的有效结合来制备高灵敏的 SERS 基底。通过检测相同浓度的罗丹明 6G(R6G)溶液,判断石墨烯的包裹对喇曼信号的影响。放置 5d,10d,15d,20d,25d 和 30d 后再次检测喇曼信号,观测 R6G 的特征峰高的衰减程度,作为检测基底稳定性的直观参量。

1 实验

1.1 材料

丙酮(CH_3COCH_3 ,质量分数 $w = 0.995$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,质量分数 $w = 0.997$)、罗丹明 6G(R6G)、硝酸银(AgNO_3)、氯化铁(FeCl_3)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone,PVP)和铜箔购自上海国药公司。

1.2 银颗粒基底的制备

银颗粒的制备采用化学合成法^[8,9]。将 0.25g PVP 和 0.05g AgNO_3 溶于 20mL 乙二醇中,将溶液加热至 135℃ 并保持 1h~2h,保持搅拌一整天。在溶液恢复至室温后,加入适量的丙酮并进行离心以促进沉淀。在用去离子水冲洗处理后,除去银纳米颗粒(AgNPs)溶液中的杂质。之后,用移液枪吸取 5mL 溶液滴在抛光的硅片上,使其自然干燥。

1.3 石墨烯的生长

将铜箔放于管式炉中,在 1000℃ 的高温下通入氢气进行预退火 30min,之后通入甲烷生长 60min。

1.4 石墨烯的转移

将生长完的铜箔放置于氯化铁溶液中使其漂浮,等待反应完全后,使用洁净的玻璃片将其转移到去离子水中,然后用之前制备的银颗粒基底捞取,使石墨烯膜完全覆盖住银颗粒。

2 结果与讨论

作者主要提出了一种减缓甚至阻止银氧化的办法,即用化学气相沉积法生长的石墨烯包覆银颗粒,来检测基底的稳定性的改变,其提高稳定性的原理如图 1 所示。石墨烯隔绝空气和银颗粒的接触来减缓银颗粒的氧化,从而最大程度地延缓 SERS 基底性能的衰减。图 1a 为单纯银颗粒在空气中的氧化过程,银可以被空气中的氧气和硫化氢所氧化形成氧化银或硫化银和水,但是当用石墨烯覆盖银颗粒时(见图 1b),银颗

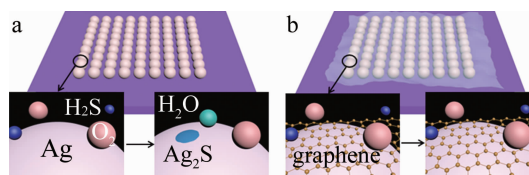


Fig. 1 Isolation effect of graphene

a—oxidation process of silver particles in air b—silver particles isolated from graphene and the components in the air and prevented from being oxidized

粒和空气中的成分被石墨烯所隔绝无法发生反应,从而防止银被氧化,大大改良了基底的稳定性。

实现关键工艺包括:(1)均匀分布的银颗粒;(2)覆盖的材料要足够薄,还能起到防氧化的左右。实验中首先利用化学合成方法制备银颗粒溶液,并滴加在平整的硅平面上,形成比较均匀分布排列的银纳米颗粒基底。均匀分布排列的银纳米颗粒不仅有利于喇曼信号的增强,也有助于减小因实验操作带来的误差。银纳米颗粒的平均直径可通过粒径统计软件计算得出,随机选取图片中的 50 个银颗粒并测量出直径随后计算得银颗粒粒径平均值为 95nm。

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的碳材料,它拥有着优异的物理性质、大的比表面积、超高的光透射率和超高的载流子迁移率,这些优点和特质符合人们需要的包覆材料的要求。超高的透射率可以减小入射光的损耗;超薄的厚度可以最大程度保证原基底结构不会被影响破坏;同时具备的优秀柔性和韧性可以使石墨烯紧凑地贴合基底的本身结构,并且不会被轻易撕裂破碎——这点尤其难得。

石墨烯的生长采用的是化学气相沉积法,主要原理是在高温条件使碳源气体(甲烷)分解,分解出的碳原子在基底(铜箔)成核生长,形成石墨烯。实验中用湿法转移的方式,转移石墨烯到的银颗粒表面上。湿法转移的具体流程是将生长完石墨烯的铜箔浸泡在氯化铁溶液中,铜渐渐被腐蚀掉,从而只留下石墨烯漂浮着溶液表面。铜被腐蚀的化学方程式为:



然后用清洗过的玻璃片将漂浮的石墨烯捞出并转移到盛满去离子水的培养皿中清洗,去除残留的氯化铁溶液。最后,用制备的银颗粒/硅片基底捞出,在捞的过程中控制位置使石墨烯膜完全覆盖基底上的银颗粒,之后将样品烘干蒸发掉残留水分,即成功完成了石墨烯的转移。

图 2a 为制备样品的扫描电子显微图。从图中可以看出,银颗粒上覆盖着一层薄膜,并将大部分颗粒覆

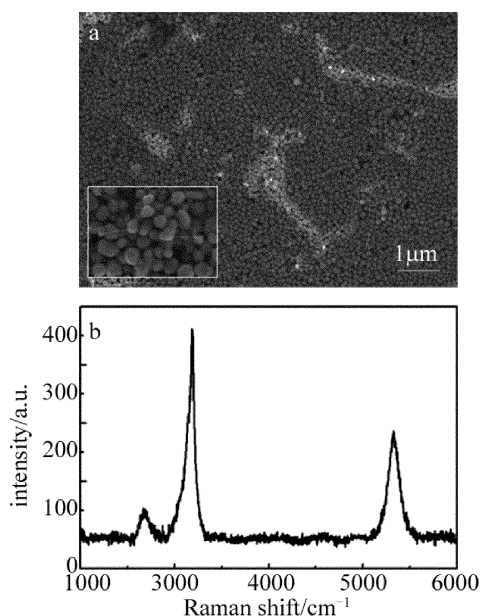


Fig. 2 a—SEM image after transfer of graphene b—Raman diagram after transfer of graphene

盖,验证了石墨烯基本上被完好地转移到了银纳米颗粒。图2a中的左下角插图是高倍数下观察的图像,可以看出,绝大部分位置的银颗粒被石墨烯完全覆盖着。很明显的,银颗粒的凹凸不平导致石墨烯膜被拉扯变形,但由于石墨烯优异的物理性质,使其不会轻易被撕裂。

图2b为基底的喇曼光谱。实验中所使用的激光波长为532nm,能量为4.8mW。从图中可以清楚地看到在 1580cm^{-1} 和 2700cm^{-1} 检测出了石墨烯的G峰和2D峰,因此可以证明石墨烯的存在。石墨烯在 1350cm^{-1} 处的D峰很明显,通常D峰的峰高(I_D)和G峰的峰高(I_G)的比值用来表征石墨烯的无序程度,即缺陷密度, I_D/I_G 越大,意味着石墨烯的结构缺陷度较大。这说明在转移过程中基底对石墨烯的结构造成了影响,导致石墨烯的缺陷程度提高。但是这种程度的缺陷对于作者的实验并不会造成很大的影响,而且在扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)下也能观察到,石墨烯膜并没有堆叠或萎缩,而是均匀地平铺覆盖着。结合以上表征结果可以得出结论:石墨烯确实被完好地转移到了银纳米颗粒的表面。

为了判断覆盖石墨烯后喇曼增强效果,实验中用相同浓度和容量的探针分子来测量喇曼光谱并做对比。作者使用 10^{-6}mol/L 的R6G溶液作为测试分子进行喇曼检测,激光波长仍为532nm,强度为0.048mW。用移液枪将 $3\mu\text{L}$ 的R6G溶液分别滴加在银基底和石墨烯/银基底上,待溶液自然干燥后进行喇

曼测试,其结果显示如图3所示。可以看出,两者的光谱都可以容易地观察到,主要包括 613cm^{-1} , 774cm^{-1} , 1185cm^{-1} , 1315cm^{-1} , 1365cm^{-1} , 1508cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 的R6G的特征峰^[10-15],并且在喇曼光谱上没有出现明显的杂峰和荧光背景,这表示此基底测得的喇曼信号信噪比高,能够轻易地测得探针分子。而在覆盖石墨烯的基底上,R6G的喇曼信号稍高,这主要是由于石墨烯参与化学增强机制^[16-19],为基底提供了一部分额外的光谱强度增强。包覆一层石墨烯后,不仅不会对银颗粒的增强效果起到很大影响,还会给基底一个额外的化学增强,这对于SERS基底是十分有用的。因此可以证明,在覆盖石墨烯后,并不会使喇曼信号骤降从而会影响基底的灵敏度和实用性。

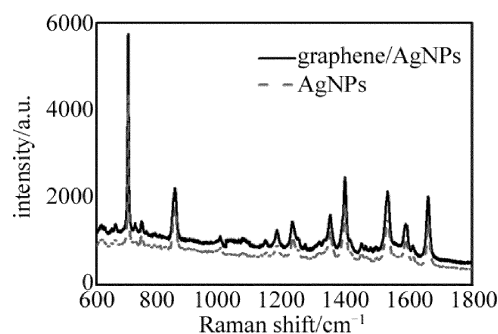
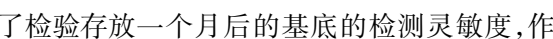


Fig. 3 Comparison of Raman intensity of substrates before and after transfer of graphene

曼测试,其结果显示如图3所示。可以看出,两者的光谱都可以容易地观察到,主要包括 613cm^{-1} , 774cm^{-1} , 1185cm^{-1} , 1315cm^{-1} , 1365cm^{-1} , 1508cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 的R6G的特征峰^[10-15],并且在喇曼光谱上没有出现明显的杂峰和荧光背景,这表示此基底测得的喇曼信号信噪比高,能够轻易地测得探针分子。而在覆盖石墨烯的基底上,R6G的喇曼信号稍高,这主要是由于石墨烯参与化学增强机制^[16-19],为基底提供了一部分额外的光谱强度增强。包覆一层石墨烯后,不仅不会对银颗粒的增强效果起到很大影响,还会给基底一个额外的化学增强,这对于SERS基底是十分有用的。因此可以证明,在覆盖石墨烯后,并不会使喇曼信号骤降从而会影响基底的灵敏度和实用性。

石墨烯/银颗粒 SERS 基底的耐氧化性研究非常重要,将在相同条件下制作的这批器件放于通风橱保存。待一段时间后,使用同样浓度的R6G溶液进行检测,并记录其信号强度。为了更加直观地观察和对比,作者选择位于 613cm^{-1} 的喇曼峰的峰高来表征R6G的喇曼强度并记录。测得两种基底在5d,10d,15d,20d,25d和30d后的喇曼强度如图4a所示。

图4b显示测得的喇曼光谱与第1天测得的R6G的 613cm^{-1} 峰高对比折线图。通过观察下降趋势可以发现,基底在前10d信号下降的较严重,并在之后持续缓慢下降,这是由于基底中的银被氧化成硫化银,其化学反应式如下:



石墨烯包裹银颗粒的基底,银的氧化速度显著降低。如图4b中所示,单纯的银基底在一个月后,其喇曼信号仅剩原来的64%,而覆盖石墨烯的银基底,则还有原来的78%。通过这种方法,可以大大提高喇曼基底的稳定性,并且无需复杂的步骤和昂贵的材料,是一种经济实用的方法。

为了检验存放一个月后的基底的检测灵敏度,作

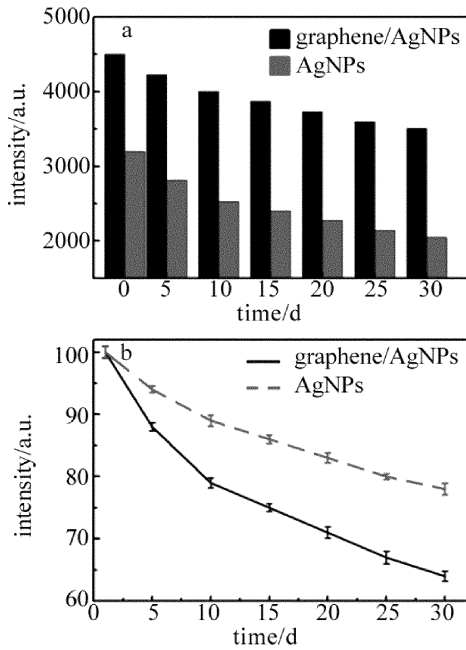


Fig. 4 a—peak height of two substrates at 613cm⁻¹ b—the downward trend of Raman signal

者使用不同浓度的 R6G 溶液进行喇曼测试,喇曼增强的强度和浓度梯度之间的关系如图 5a 所示。在图中可以看到,即使是浓度低至 10⁻¹¹ mol/L 的 R6G 溶液,其特征峰仍然可以被清晰地检测出来(见图 5a 右上)。613cm⁻¹ 处 R6G 峰强度随 R6G 浓度变化的趋势,如图 5b 所示,经拟合求得其线性系数高达 0.976,证明了基底拥有优秀的线性特性。

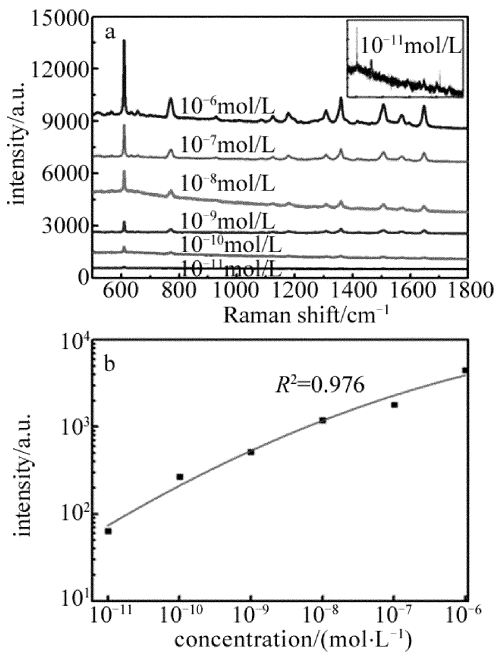


Fig. 5 a—sensitivity detection of the substrate after one month b—linear fit diagram of 613cm⁻¹ peak

作者采用 613cm⁻¹ 的峰高来计算基底的增强因子

(enhancement factor, EF) f_{EF} ,其公式为:

$$f_{EF} = \left(\frac{I_{SERS}}{I_{RS}} \right) \times \left(\frac{N_{RS}}{N_{SERS}} \right) \quad (3)$$

式中, I_{SERS} 和 I_{RS} 分别代表 SERS 光谱的峰值强度和正常的喇曼光谱; N_{SERS} 和 N_{RS} 分别代表入射激光光斑内相应的分子数。在之前的实验中,R6G 的喇曼光谱中浓度为 10⁻¹¹ mol/L 的特征峰在 613cm⁻¹处的高度为 64。据报道,浓度为 10⁻³ mol/L 的 R6G 溶液的在纯 SiO₂ 衬底上的 613cm⁻¹处峰的强度为 164.05^[9]。因此,可以计算 $I_{SERS}/I_{RS} = 0.39$, $N_{SERS}/N_{RS} = 10^8$ 。基板上的 EF 约为 3.90×10^7 ,这证明基板具有优异的喇曼增强效果,换句话说,这种基底即使是在空气中放置了一个月,仍然能够胜任高精度的测试工作,表现出很强的稳定性。

作者还测量了 613cm⁻¹ 处的 R6G 峰的喇曼映射图,其中 R6G 溶液浓度为 10⁻⁶ mol/L,区域为 20mm × 20mm,步长为 2mm,以进一步证明在石墨烯/银颗粒基底上的 SERS 信号的均匀性。图 6 显示测得的结果中呈现着相对平滑和均匀的颜色分布,只有很少的暗区,这表明作者所制备的基底是高度均匀的,适合于 SERS 检测。



Fig. 6 Raman mapping of graphene/Ag nanoparticles substrate

从理论上来说,在基底上不同位置处的喇曼增强效果的差异,主要是由于银颗粒大小及分布的不均匀性造成的。然而,在作者实验的结果中,基底呈现出高度的均匀性,不同位置喇曼信号的差异仅在很小的范围内。作者认为,在喇曼检测的过程中,激光光束的直径约为 1μm,在光斑范围中可容纳为数众多的银纳米颗粒。平整的基底表面和宏观上分布均匀的银颗粒能够保证基底具有良好的均匀性。然而,由于石墨烯层难免存在微米级的破损和破裂,使得该位置的喇曼增强信号可能比其它位置略低,从而降低了基底的均匀性。

3 结论

石墨烯包裹银颗粒形成石墨烯/银颗粒纳米结构,可以大大减缓银颗粒喇曼增强基底的氧化速度,提高

其稳定性,延长了使用寿命。此种方法经济简捷,可以广泛适用于各种银基喇曼基底,并且不会对基底原本的结构造成破坏。然而,本文中的工作还存在很多不足,如转移的石墨烯在凹凸不平的银颗粒表面难免会被撕裂产生裂纹,导致石墨烯对银的覆盖率降低,作者推测这是基底的喇曼增强效果仍有明显衰减的重要原因。因此,如果能找出将石墨烯完美包裹在热点上的方法,必将会是 SERS 技术的一大突破。

参 考 文 献

- [1] KNEIPP J, KNEIPP H, KNEIPP K. SERS-a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37 (5):1052-1060.
- [2] KIRALY B, YANG S, HUANG T J. Multifunctional porous silicon nanopillar arrays: antireflection, superhydrophobicity, photoluminescence, and surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(24):245704.
- [3] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, 1(7):601-626.
- [4] ZHANG C, LI C, YU J, *et al.* SERS activated platform with three-dimensional hot spots and tunable nanometer gap [J]. *Sensors and Actuators*, 2018, B258:163-171.
- [5] ZHANG C, LI Z, JIANG S Z, *et al.* U-bent fiber optic SPR sensor based on graphene/AgNPs [J]. *Sensors & Actuators*, 2017, B251:127-133.
- [6] ESTEBAN R, BORISOV A G, NORDLANDER P, *et al.* Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(5):825.
- [7] BANIK M, APKARIAN V A, PARK T H, *et al.* Raman staircase in charge transfer SERS at the junction of fusing nanospheres [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(1):88-92.
- [8] PERSSON B N, ZHAO K, ZHANG Z. Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(20):207401.
- [9] CHEN J, MARTENSSON T, DICK K A, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering of rhodamine 6G on nanowire arrays decorated with gold nanoparticles. [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(27):275712.
- [10] JIN L, SHE G, WANG X, *et al.* Enhancing the SERS performance of semiconductor nanostructures through a facile surface engineering strategy [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320:591-595.
- [11] KHORASANINEJAD M, RAEISZADEH S M, JAFARLOU S, *et al.* Highly enhanced Raman scattering of graphene using plasmonic nanostructure [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3:2936.
- [12] XU W, LING X, XIAO J, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(24):9281-9286.
- [13] CRAMPTON K T, ZEYTUNYAN A, FAST A S, *et al.* Ultrafast coherent Raman scattering at plasmonic nanojunctions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2016, C120(37):20943-20953.
- [14] GAO C B, HU Y X, WANG M S, *et al.* Fully alloyed Ag/Au nanospheres: combining the plasmonic property of Ag with the stability of Au [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(20):7474-7479.
- [15] LI C, YANG C, XU S, *et al.* Ag₂O@Ag core-shell structure on PMMA as low-cost and ultra-sensitive flexible surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 695:1677-1684.
- [16] IONESCU R E, AYBEKE E N, BOURILLOT E, *et al.* Fabrication of annealed gold nanostructures on pre-treated glow-discharge cleaned glasses and their used for LSPR and SERS detection of adsorbed (bio)molecules [J]. *Sensors*, 2017, 17(2):E236.
- [17] ZHANG F, BRAUN G B, SHI Y, *et al.* Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(9):2850-2851.
- [18] ZHANG W, MAN P, WANG M, *et al.* Roles of graphene nanogap for the AgNFs electrodeposition on the woven Cu net as flexible substrate and its application in SERS [J]. *Carbon*, 2018, 133:300-305.
- [19] YANG C, ZHANG C, HUO Y, *et al.* Shell-isolated graphene@Cu nanoparticles on graphene@Cu substrates for the application in SERS [J]. *Carbon*, 2016, 98:526-533.