

折射率和金属膜厚度对表面等离子体共振场增强表面增强拉曼散射的影响研究

刘 钰¹ 张海涛¹ 徐抒平² 徐蔚青²

(¹ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)
² 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要 研究了 Kretschmann 型表面等离子体共振 (SPR) 结构中电介质折射率、柱面镜折射率以及金属膜厚度对 SPR 场增强表面增强拉曼散射 (SERS) 信号的影响。实验结果表明 SPR 与 SERS 之间存在着本质上的相关性, 电介质折射率、耦合柱面镜折射率以及金属膜厚度均对 SPR 场增强 SERS 有较大影响。相同条件下, 电介质的折射率越小, SPR 场对 SERS 信号的增强越强, 激发的 SERS 信号的强度越大; 柱面镜折射率越大, SPR 对 SERS 的增强越明显; SERS 信号强度随着银膜厚度的增加先增大后减小, 在银膜厚度为 47 nm 左右时 SERS 强度有最大值。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 表面等离子体共振; 电介质折射率; 金属膜厚度

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1207001

Study on the Effect of Refractive Index and Metal Film Thickness on Surface Plasmon Resonance Field Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering

Liu Yu¹ Zhang Haitao¹ Xu Shuping² Xu Weiqing²

¹ State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China
² State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract The effects of dielectric refractive index, prism refractive index and metal film thickness on the surface plasmon resonance (SPR) field enhanced surface-enhanced Raman scattering (SERS) with Kretschmann SPR configuration are studied. Experimental results show that SPR and SERS are essentially correlative. The dielectric refractive index, prism refractive index and metal film thickness have a large effect on SPR field enhanced SERS. Under the same condition, when the dielectric refractive index is small, the SPR field used for SERS signal enhancement and the SERS are great. When the prism refractive index is great, the SPR field enhanced SERS is great. When the silver film thickness increases, the SERS signal intensity increases at first, and then decreases after the SERS signal reaches the largest value. When the silver film thickness is about 47 nm, the SERS signal is the largest.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; surface plasmon resonance; dielectric refractive index; metal film thickness

OCIS codes 300.6360; 300.6390; 300.6450; 300.6490

1 引 言

拉曼光谱是一种关键的非破坏的分子结构表征技术^[1], 然而拉曼信号太弱, 限制了其在诸多领域的

应用。表面增强拉曼散射 (SERS) 以及表面增强共振拉曼散射 (SERRS), 克服了拉曼信号弱的缺点, SERS 能够将拉曼信号增强百万倍, 极大地扩展了

收稿日期: 2013-09-06; 收到修改稿日期: 2013-09-24

基金项目: 国家自然科学基金 (20773045, 20627002, 20903043, 20973075)

作者简介: 刘 钰 (1983—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事光学检测与表面增强拉曼散射方面的研究。

E-mail: liuyu0102@126.com

拉曼光谱的应用领域^[2-7]。随着对 SERS 电磁机理的深入研究,发现表面等离子体共振 (SPR) 可以显著地增强金属表面的电磁场,从而增强拉曼散射信号。表面等离子体 (SPs) 是金属以及电介质层界面处的自由电子的集体振荡。SPs 可分为两类,一类是沿着金属/电介质界面传输的传输表面等离子体 (PSPs)^[8-10],另一类为局域于金属纳米粒子和纳米结构附近的局域表面等离子体 (LSPs)^[11-13]。SPs 可以使金属表面的电磁场急剧增强,从而使得金属表面吸附的分子的拉曼信号急剧增强。

SPs 的有效激发即 SPs 的有效耦合被认为是实现 SERS 的关键。由于 PSPs 的波长矢量小于光的波长矢量,如果入射光直接照射金属表面,表面等离子体不能够被激发,这样就需要使用特殊的结构或者器件来调节入射光的波长矢量,使其与 SPs 的波长矢量相匹配。为了有效地耦合 SPs, SERS 科研工作者设计出了众多的光学结构与仪器用于激发 SPs^[14-15]。在激励 SPR 的结构中,入射波长、入射角、电介质折射率、金属膜厚度等参数均会影响入射光和 SPs 的耦合效率。本文从理论和实验两方面讨论了耦合柱面镜折射率、电介质折射率、金属膜厚度等参数对 SPs 耦合效率的影响,即 SPR 场对 SERS 增强的影响。

2 SPR 增强 SERS 理论分析

2.1 电场强度随入射角变化

图 1 所示是一个由多层电介质构成的 SPR 系统,介于高折射率柱面镜和半无限大的电介质衬底之间的媒介可当做多层媒介处理。柱面镜和半无限大的衬底的折射率常数分别用 ϵ_p 和 ϵ_s 来表示。第 j 层媒介的折射率常数为 ϵ_j ,厚度为 d_j 。当一束会聚光

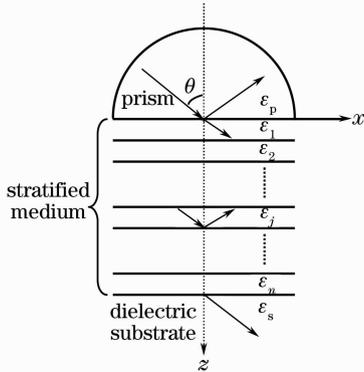


图 1 平行入射光与多层膜介质相互作用示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the interaction between a plane wave and a stratified medium

波以入射角 θ 透过柱面镜入射到柱面镜与多层媒介的界面上时,一部分入射光被多层媒介界面反射,成为反射光束,另一部分透过界面成为透射光束。反射光束重新反射回柱面镜,并从柱面镜另一面透射出去,透射光束透过柱面镜/多层媒介界面而进入多层媒介。对于一个 n 层电介质系统,根据菲涅耳方程,反射系数 r 及透射系数 t 为

$$r_{//} = \frac{(m_{11} + m_{12}q_s)q_p - (m_{21} + m_{22}q_s)}{(m_{11} + m_{12}q_s)q_p + (m_{21} + m_{22}q_s)}, \quad (1)$$

$$t_{//} = \frac{2q_p}{(m_{11} + m_{12}q_s)q_p + (m_{21} + m_{22}q_s)}, \quad (2)$$

式中 $//$ 表示入射光波是 TM 波 (平行偏振光波), $q_j = (2\pi/\lambda)\epsilon_j^{-1/2} \cos \theta_j$, θ_j 代表光波在第 j 层媒介中的入射角, \mathbf{M} 是多层媒介的特征矩阵, m_{ij} 是矩阵 \mathbf{M} 的矩阵元,第 j 层媒介的特征矩阵 \mathbf{M}_j 为

$$\mathbf{M}_j = \begin{bmatrix} \cos(d_j k_{zj}) & -\frac{i}{q_j} \sin(d_j k_{zj}) \\ -i q_j \sin(d_j k_{zj}) & \cos(d_j k_{zj}) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中 k_{zj} 为

$$k_{zj} = (2\pi/\lambda) \epsilon_j^{1/2} \cos \theta_j = (2\pi/\lambda) (\epsilon_j - \epsilon_p \sin^2 \theta_p)^{1/2}, \quad (4)$$

式中 θ_p 为光波在柱面镜中的入射角。

$$\begin{bmatrix} U_{//m}(z) \\ V_{//m}(z) \end{bmatrix} = \mathbf{N}_m(z) \prod_{j=m}^n \mathbf{M}_j \begin{bmatrix} t_{//} \\ q_s t_{//} \end{bmatrix} H_{//}^j, \quad (5)$$

$\mathbf{N}_m(z) =$

$$\begin{bmatrix} \cos[k_{zm}(z - z_{m-1})] & \frac{i}{q_m} \sin[k_{zm}(z - z_{m-1})] \\ i q_m \sin[k_{zm}(z - z_{m-1})] & \cos[k_{zm}(z - z_{m-1})] \end{bmatrix}, \quad (6)$$

式中 $U_{//m}(z)$ 是电介质中垂直于 xz 平面的 y 方向的磁场强度均方值的一半, $V_{//m}(z)$ 是 xz 平面内 x 方向的电场强度均方值的一半, $H_{//}^j$ 是第 j 层磁场强度, z_{m-1} 表示从柱面镜底面到 $m-1$ 层与 m 层界面的距离。由 (5)、(6) 式可以得到多层媒介中第 m 层中的电场强度和磁场强度均方值的表达式 (z 轴零点在柱面镜底面)^[16], 即

$$\begin{aligned} \langle H_{yz}^2 \rangle &= \frac{1}{2} |U_{//m}(z)|^2, \\ \langle E_{xz}^2 \rangle &= \frac{1}{2} |V_{//m}(z)|^2, \\ \langle E_{zz}^2 \rangle &= \frac{1}{2} |W_{//m}(z)|^2, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 H_{yz} 、 E_{xz} 、 E_{zz} 分别为 y 方向磁场、 x 方向的电场和 z 方向的电场, $W_{//m}(z)$ 可以表示为

$$W_{//m}(z) = \epsilon_p^{1/2} \sin \theta_p U_{//m}(z) / \epsilon_m. \quad (8)$$

对于柱面镜/金属膜/电介质三层 SPR 系统,金属膜/电介质界面处(电介质中)的电磁场的均方值为^[17]

$$\begin{aligned} \langle H_{y,z=d_M^+}^2 \rangle &= |t_{//}|^2, \\ \langle E_{x,z=d_M^+}^2 \rangle &= |\epsilon_p| \left| \frac{k_{zs}}{(2\pi/\lambda)\epsilon_s} t_{//} \right|^2, \\ \langle E_{z,z=d_M^+}^2 \rangle &= \left| \frac{k_{xp}}{(2\pi/\lambda)\epsilon_s} t_{//} \right|^2, \end{aligned} \quad (9)$$

式中 k_{xp} 是柱面镜中波矢在 x 方向上的分量, $k_{xp} = (2\pi/\lambda)\epsilon_p^{1/2} \sin \theta_p$, $z = d_M^+$ 表示求出的是金属膜/电介质界面处(电介质中)的电场与磁场。(9)式得到的电场强度和磁场强度均以入射光的电场和磁场为单位被归一化。

2.2 SPR 反射率的计算

当一束 p 偏振光入射在柱面镜/金属膜界面上时,如果入射角在 SPR 共振角处,金属膜表面的自由电子将与入射光发生共振。金属膜表面的自由电子与入射光电场之间的共振将导致入射光能量被金属膜强烈地吸收。假设透射为零(此时入射角大于全反射角),并且没有其他能量损失,反射率为^[18]

$$R = 1 - A =$$

$$1 - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{k_{zp}} \sum_{j=1}^{z_j+1} \int_{z_j} \text{Im}(\epsilon_j) \langle E_{//z}^2 \rangle dz, \quad (10)$$

式中 A 是电介质对入射光的吸收率。假设除了电介质的吸收外没有其他能量损失,根据能量守恒可得到不同入射角下电介质对入射光的吸收与反射,对于柱面镜/金属膜/电介质构成的三层 SPR 系统,反射率为

$$R = 1 - A =$$

$$1 - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{k_{zp}} \int_0^{d_M} \text{Im}(\epsilon_M) \langle E_{//z}^2 \rangle dz, \quad (11)$$

式中 ϵ_M 是金属的介电常数, d_M 是金属膜的厚度。

基于上式,对于柱面镜/银膜/空气三层简单的 Kretschmann 型 SPR 系统,模拟入射角为 $40.00^\circ \sim 50.00^\circ$ 时 SPR 曲线及电场强度随着入射角的变化曲线,SPR 共振角为 44.04° ,电场强度增强因子最大值对应的角度为 43.94° ,如图 2 所示。其中入射激光波长为 532 nm ,银膜厚度为 40 nm ,银膜在 532 nm 处的折射率常数为 $\epsilon_{Ag} = -10.16 + 0.83i$,柱面镜及空气的折射率分别为 $n_p = 1.52$ 及 $n_s = 1$ 。模拟程序是利用 Matlab 软件自行编写的程序。由图 2 可知,反射率最小的入射角度附近即 SPR 共振角附近电场有最大值。根据 SERS 的电磁理论,电场

强度决定 SERS 强度的大小,这就预示着在 SPR 共振角附近 SERS 强度有最大值,从理论上证明了 SPR 是 SERS 现象的一个重要因素。

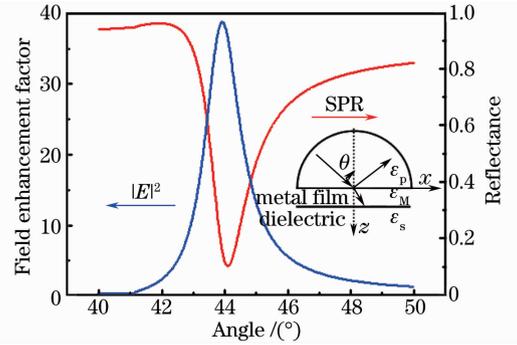


图 2 SPR 曲线以及角度相关的 $|E|^2$ 曲线

Fig. 2 SPR and angle-dependent $|E|^2$ curves

3 实验结果及讨论

3.1 仪器结构

搭建了一套能够同时检测同一微区域内的 SPR 吸收光谱和 SPs 激励的 SERS 光谱的 SPR-SERS 显微拉曼光谱仪,原理图如图 3 所示。SPR-SERS 显微光谱仪主要由三大部分组成,即光源系统、SPR 信号检测系统和 SERS 信号检测系统。光源系统固定在一个双臂转角仪的一个转臂上,由激光器(输出激光波长 532 nm)、透镜 1、偏振片及透镜 2 组成。SPR 检测系统由透镜 3、光电二极管及信号放大器构成,透镜 3 与光电二极管固定在转角仪的另一转臂上。透镜 3 将柱面镜反射的激光信号收集并会聚到光电二极管上,光电二极管将反射光信号转变为电信号。SERS 检测系统由一套倒置显微系统与一套光谱检测系统构成。激光发出的光经透镜 1 与偏振片后变为 p 偏振的平行光,p 偏振的平行光经过透镜 2 后被聚焦到半柱面镜的底面。一部分入射光在半柱面镜底面被金属膜反射,反射光被透镜 3 会聚到光电二极管上,光电二极管将光信号转化为电信号,然后经过信号放大器与数据采集卡后被电脑采集;另一部分光被金属膜与样品吸收,激发样品的拉曼信号,拉曼信号被物镜收集,经过滤光片后进入光谱仪的狭缝,被带有 CCD 的单体仪检测到。转角仪的两个转臂以相反方向同步转动,以确保反射光信号在转动过程中能够一直被 SPR 检测系统收集到。转角仪转动、SPR 信号采集以及 SERS 光谱采集由自行编写的 Labview 程序控制。

SPR 信号激发及测量采集过程如下:一束入射光(532 nm 激光)经过透镜 1 和偏振片后形成 p 偏

振光。透镜 2 将 p 偏振光聚焦在柱面镜底面的银膜表面。当入射角超过临界角时入射光在柱面镜/银膜界面发生衰减全反射。反射光被柱面镜 3 收集后照射在光电二极管上并转化为电信号。此电信号即

表示 SPR 吸收信号,SPR 信号经过信号放大器后被数据采集卡(PCI-MIO-16XE-50, NI Co.)收集并存储在电脑上。

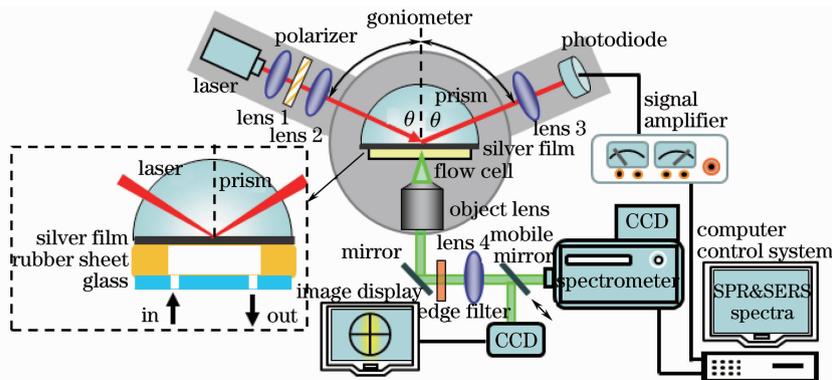


图 3 SPR-SERS 显微拉曼光谱仪原理图

Fig. 3 Schematic diagram of SPR-SERS microspectrometer

SERS 光谱信号激发及采集过程如下:入射光经过光源系统后聚焦在柱面镜/银膜界面上,然后在银膜表面激励出 SPs,SPs 在银膜表面激发出消失场。消失场激发银膜表面吸附的探针分子的 SERS 信号。探针分子的 SERS 信号被倒置显微镜收集后经光谱仪分光后被 CCD 检测到并将光谱数据记录在电脑上。在转角仪转动过程中 SPR 信号与 SERS 光谱信号被 SPR-SERS 显微拉曼光谱仪同时采集,这样就可以分析 SPR 与 SERS 之间的相关性。

3.2 样品制备

利用真空热蒸发方法在半柱面镜底面蒸镀一层一定厚度的银膜,利用表面轮廓仪(Dektak 150, Veeco Co.)测量银膜的厚度,测量结果显示银膜厚度为 40 nm。配置 100 mL 10^{-5} mol/L 的 4-巯基吡啶(4-Mpy, Sigma, 质量分数为 98%)水溶液。

3.3 实验结果

3.3.1 在不同电介质环境下测量 SPR 和 SERS

实验所用激光的入射光波长为 532 nm,柱面镜为 ZF52 光学玻璃制成的柱面镜,折射率为 1.85。将 4-Mpy 水溶液通入流通池,静置 10 min,使 4-Mpy 分子吸附在银膜表面;将水、乙醇以及空气作为电介质,依次注入 SPR-SERS 显微拉曼光谱仪的样品池中,并同时采集样品池中充入不同电介质(水、乙醇及空气)时的 SPR 反射光谱以及不同入射角下激发的 SERS 光谱。图 4(a)为样品池中注入水时得到的 4-Mpy 分子的 SERS 光谱(入射角为 52.2°)。图 4(b)为样品池中注入水时得到的入射角为 $46^\circ \sim 58^\circ$ 激发的 SERS 光谱。可以看出最强的

SERS 信号对应的入射角(SERS 角)为 52° 左右。图 4(c)显示了样品池中充入不同电介质(水、乙醇及空气)时的 SPR 曲线以及相应的 SERS 峰强(1574 cm^{-1})随入射角的变化曲线。曲线 a、c 和 e 分别是样品池中充入水、乙醇和空气不同电介质时的 SPR 曲线,曲线 b、d 以及 f 分别是对应的 SERS 峰强(1574 cm^{-1})随入射角的变化曲线。当样品池中充入水时 SPR 共振角(线 a)为 53.62° ,SERS 角(线 b)是 52.20° 。当样品池中水被排出后,充入乙醇作为电介质时,SPR 共振角(线 c)移位至 55.06° ,SERS 角(线 d)变为和 53.20° 。最后当样品池中乙醇被排出,并充入空气充当电介质时,SPR 共振角(线 e)移动到 36.12° ,SERS 角(线 f)移动到 36.20° 。SPR 共振角与 SERS 角同时增大,同时减小,从实验上证明 SERS 与 SPR 之间存在密切的相关性,且当样品池中的电介质折射率较低时,SPR 对 SERS 信号的增强作用较明显;样品池中的电介质为空气时(折射率为 1)SERS 信号强度为电介质为乙醇(折射率为 1.36)时的 2 倍左右。上述实验中 SERS 信号采集时间为 1 s。

利用本文计算电场强度以及 SPR 曲线的方法,分别模拟了柱面镜/银膜/电介质三层膜系统下电场强度随入射角的变化曲线以及相应的 SPR 吸收曲线。模拟时假设柱面镜为 ZF52 光学玻璃制得,折射率为 1.85,银膜厚度为 40 nm,三种不同的电介质环境分别为水、乙醇和空气,计算仿真结果如图 4(d)所示。模拟的 SPR 角和 SERS 角(SERS 信号最大值对应的入射角)略小于实验中实际测量得到的

SPR 角和 SERS 角,经分析这可能是由于实验中 4-Mpy 分子吸附在银膜表面导致 SPR 角和 SERS 角

变大引起的。当电介质为空气时,SPR 对电场强度 $|E|^2$ 增强是电介质为乙醇时的 2 倍左右。

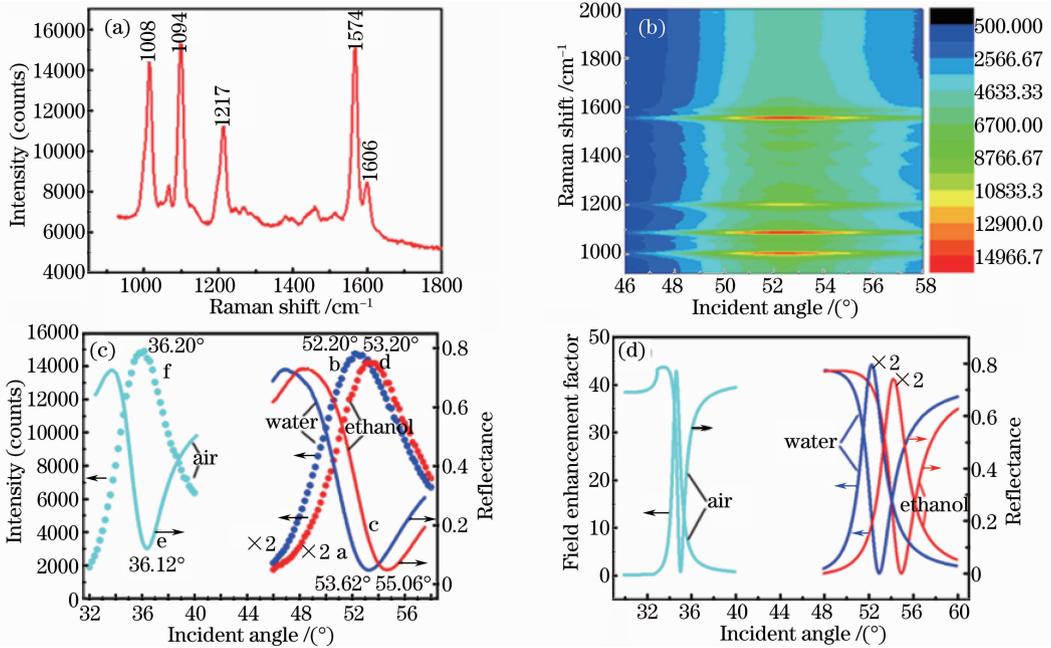


图 4 (a) 入射角为 52.2°时的 SERS 光谱;(b) 入射角相关的 SERS 光谱;(c) 4-Mpy 自组装膜在水、乙醇、空气中的 SPR 吸收曲线及对应的 SERS 光谱强度;(d) 模拟得到的电介质是空气、水、乙醇时的 SPR 曲线及对应的电场强度 $|E|^2$ 曲线

Fig. 4 (a) SERS spectrum as incident angle is 52.2°; (b) incident angle-dependent SERS spectra; (c) SPR and angle-dependent SERS intensity curves of 4-Mpy self-assembled film in water, ethanol and air; (d) simulated SPR and angle-dependent $|E|^2$ curves with air, water and ethanol as dielectric, respectively

3.3.2 利用不同折射率柱面镜作为耦合元件同时测量 SPR 和 SERS

上面的实验通过改变样品池中充入的电介质来改变 SPR 角,从而改变 SERS 角,并证明了 SPR 与 SERS 之间存在密切的关系,电介质的折射率影响 SPR 场对 SERS 信号的增强。下面通过改变耦合柱面镜的折射率来改变 SPR 角和 SERS 角,研究柱面镜折射率对 SPR 场增强 SERS 的影响。

采用三种不同折射率的柱面镜耦合入射光,三种柱面镜的折射率分别为 1.52(K9),1.79(ZF13)以及 1.85(ZF52)。在 K9, ZF13 和 ZF52 玻璃柱面镜底蒸镀 45 nm 银膜。将柱面镜浸泡在 10^{-4} mol/L 的 4-Mpy 溶液中 0.5 h,取出用蒸馏水冲洗未吸附的 4-Mpy 分子,用氮气吹干银膜表面,将柱面镜安装到 SPR-SERS 显微拉曼光谱仪样品台上。在样品池中注入水,在电介质为水时测量 SPR 曲线及随角度变化的 SERS 信号,SPR 共振角为 73.98°,SERS 角为 73.52°;利用 ZF13 和 ZF52 柱面镜,分别重复上面

实验,当柱面镜为 ZF13 时,SPR 共振角变为 57.50°,SERS 角为 56.20°;当柱面镜为 ZF52 时,SPR 共振角变为 54.28°,SERS 角为 53.40°。实验结果如图 5(a) 所示,随着柱面镜折射率的增大,SPR 角及 SERS 角均变小,SERS 最大值对应的入射角略小于 SPR 共振角。实验结果表明随着柱面镜折射率的增大,SPR 共振角向小角度移动,同时 SERS 最大值对应的入射角也变小。此外柱面镜折射率越大,SPR 对 SERS 的增强越明显,ZF52 光学玻璃作为耦合柱面镜时 SERS 信号强度约为 K9 光学玻璃作为耦合柱面镜时 SERS 信号强度的 2 倍 [图 5(a)]。

利用上文中介绍的计算方法对不同折射率柱面镜作为耦合元件的 SPR 曲线和电场强度随入射角的变化曲线进行了模拟,模拟结果如图 5(b) 所示。模拟结果显示柱面镜折射率越大,SPR 角和电场强度最大值对应的入射角越小,且相同条件下,柱面镜折射率越大,SPR 对电场强度的增强作用越明显。

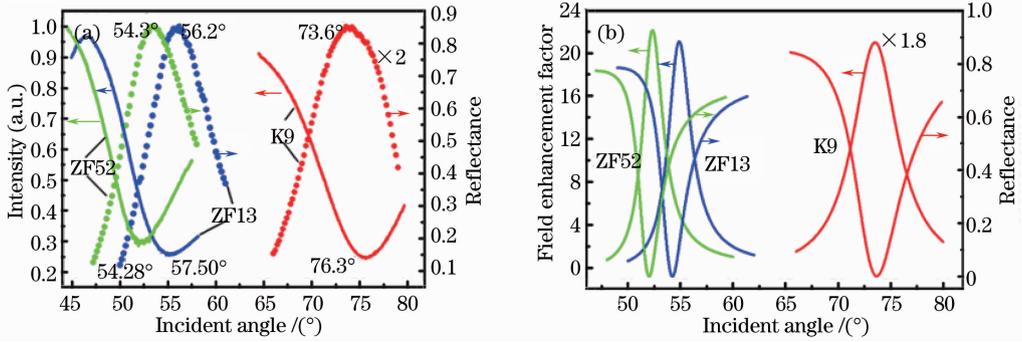


图 5 (a) 不同折射率的柱面镜(K9, ZF13 和 ZF52)为耦合柱面镜时 4-Mpy 自组装膜的 SPR 吸收曲线以及相对应的角度相关的 SERS 光谱强度; (b) 模拟得到的不同折射率的柱面镜(K9, ZF13 和 ZF52)为耦合柱面镜时的 SPR 曲线以及对应的电场强度 $|E|^2$ 曲线

Fig. 5 (a) SPR and angle-dependent SERS intensity curves of 4-Mpy self-assembled film with different prisms

(K9, ZF13 and ZF52); (b) simulated SPR and angle-dependent $|E|^2$ curves with different prisms (K9, ZF13 and ZF52)

3.3.3 银膜厚度对 SPR 吸收曲线及 SERS 光谱的影响

由于银膜的厚度会影响 SPR 的共振强度,从而影响银膜表面 SPR 反射率以及银膜表面电场强度的大小,而 SERS 强度又与银膜表面的电场强度密切相关,因此银膜厚度也会影响 SERS 信号的强度。实验中通过改变柱面镜底面银膜厚度来调节 SPR 反射率以及银膜表面电场强度的大小,从而达到调节 SERS 强度的目的。图 6 是实验得到的一系列不同银膜厚度(32.4~67.1 nm)时的 SERS 强度,可以看出 SERS 信号强度随着银膜厚度的增加先增大后减小,在银膜厚度为 47 nm 左右时 SERS 强度有最大值。

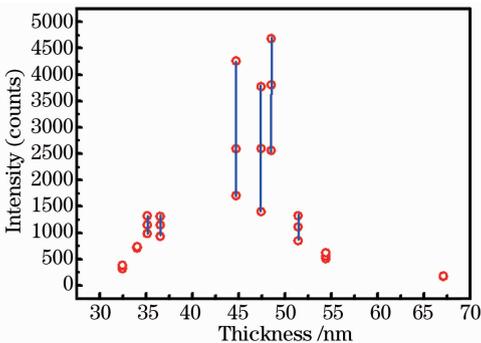


图 6 不同银膜厚度时的 SERS 强度(积分时间为 0.5 s)

Fig. 6 SERS intensities at different Ag film thicknesses (the integration time is 0.5 s)

不同银膜厚度下 SPR 共振角处反射率及对应的银膜表面最大的电场强度模拟仿真结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,表面等离子体共振的最佳银膜厚度(SPR 反射率最低)为 47 nm,在此厚度下电场强度增强因子也是最大的,为入射光电场强度的

41.85 倍。模拟结果表明表面等离子体共振与电场强度增强所需的最佳银膜厚度是一致的。

模拟结果和实验结果均显示厚度为 47 nm 时银膜表面电场强度最大,SERS 信号强度最大。这也暗示着 SPR 与 SERS 具有密切的内在联系。

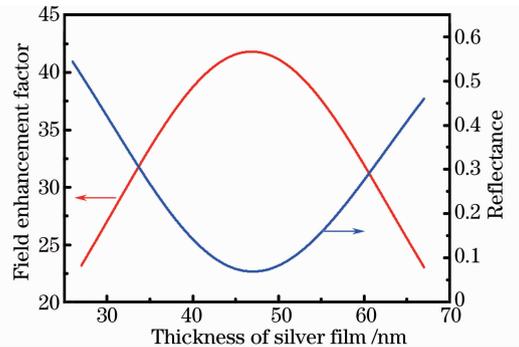


图 7 模拟得到的不同银膜厚度下的电场增强因子和反射率曲线

Fig. 7 Simulated electric field enhancement factor and reflectance curves with Ag film thickness

3.4 结果与讨论

上述实验和模拟结果,从理论和实验两方面分别验证了电介质折射率、耦合柱面镜折射率以及金属膜厚度对 SPR 场增强 SERS 有着密切的影响。

从 3.3.1 节中不同电介质环境下的实验和模拟结果可以看出 SPR 角随着电介质折射率的增大而减小,由于 SPR 角下入射光激励的银膜表面的电磁场强度最大,从而导致 SERS 角也随 SPR 角的变化而变化,且与 SPR 角基本保持一致。实验表明,SERS 与 SPR 之间存在密切的相关性,样品池中电介质的折射率影响 SPR 场对 SERS 信号的增强。相同条件下,电介质的折射率越小,SPR 场对 SERS

信号的增强越强,激发的 SERS 信号的强度越大。

3.3.2 中通过改变柱面镜折射率来调节 SPR 共振角的位置,在 SPR 共振角位置变化后观察 SERS 最大值对应的入射角的位置变化。实验证明 SERS 最大值对应的入射角和 SPR 共振角的变化一致,直接证明了 SPR 是 SERS 现象的一个重要因素。此外理论模拟结果和实验结果基本一致,也证明了 SPR 在 SERS 现象中起到重要作用。相同条件下,柱面镜折射率越大,SPR 对 SERS 的增强越明显。

3.3.3 中模拟结果和实验结果均显示 47 nm 时银膜表面电场强度最大,SERS 信号强度最大。这也暗示着 SPR 与 SERS 具有密切的内在联系。

上述实验以及模拟结果表明 SPR 是 SERS 信号增强的一个重要机理,通过控制 SPR 结构中的耦合柱面镜折射率、电介质折射率以及金属膜的厚度可以较大地增强 SERS 信号,为 SERS 信号的进一步增强提供了实验和理论依据。

4 结 论

提供了一种能够同时获得 SPR 信号与 SERS 信号,并且能够提高 SERS 检测灵敏度的检测技术。实验中通过改变电介质折射率和柱面镜折射率来调节 SPR 共振角,从而观察 SERS 信号强度与 SPR 的关系,实验表明 SPR 共振角处 SERS 信号强度最大,当 SPR 系统对入射光的吸收增加即反射减小时 SERS 强度增大。此外,还利用实验证明了在银膜厚度为 47 nm 时 SERS 信号强度最大,SPR 吸收最强。实验证实了 SPR 与 SERS 之间存在着本质上的相关性。耦合柱面镜折射率、电介质折射率以及金属膜厚度均对 SPR 场增强有较大影响:相同条件下,电介质的折射率越小,SPR 场对 SERS 信号的增强越强,激发的 SERS 信号的强度越大;柱面镜折射率越大,SPR 对 SERS 的增强越明显。

参 考 文 献

- 1 C V Raman, K S Krishnan. A new type of secondary radiation [J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501-502.
- 2 D A Stuart, Y M Yuen, N S O Lyandres, *et al.*. *In vivo* glucose measurement by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(20): 7211-7215.
- 3 Z Q Tian, J F Li, Y F Huang, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-

- enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- 4 X X Han, G G Huang, B Zhao, *et al.*. Label free highly sensitive detection of proteins in aqueous solutions using surface-enhanced Raman scattering [J]. *Anal Chem*, 2009, 81(9): 3329-3333.
- 5 Liao Yanlin, Liu Ye, Cao Jie, *et al.*. A surface enhanced Raman scattering spectrum detection based on fiber devices[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(7): 0715002.
- 廖艳林, 刘 晔, 曹 杰, 等. 一种基于光纤器件的表面增强拉曼散射光谱检测系统[J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0715002.
- 6 Dong Qianmin, Yang Yanmin, Liang Pei, *et al.*. Research on the substrates of surface enhanced Raman scattering (SERS) and their applications to biomedicine and environmental analysis[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(6): 1547-1552.
- 董前民, 杨艳敏, 梁 培, 等. 表面增强拉曼散射(SERS)衬底的研究及应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6): 1547-1552.
- 7 Qin Zhaojun, Lai Junzhuo, Liu Bin, *et al.*. Raman spectroscopic analysis of ethanol fermentation at various initial pH levels[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0215001.
- 覃赵军, 赖钧灼, 刘 斌, 等. 不同初始 pH 值的乙醇发酵过程拉曼光谱分析[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0215001.
- 8 F Yu, B Persson, S Lofas, *et al.*. Attomolar sensitivity in bioassays based on surface plasmon fluorescence spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(29): 8902-8903.
- 9 R Y Wan, F Liu, Y D Huang, *et al.*. Excitation of short range surface plasmon polariton mode based on integrated hybrid coupler[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(14): 141105.
- 10 P Mandal, A Nandi, S Ramakrishna, *et al.*. Propagating surface plasmon resonances in two-dimensional patterned gold-grating templates and surface enhanced Raman scattering[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(4): 044314.
- 11 P Etchegoin, L F Cohen, H Hartigan, *et al.*. Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited[J]. *J Chem Phys*, 2003, 119(10): 5281-5289.
- 12 K Kneipp, H Kneipp, I Itzkan, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics[J]. *J Phys Condens Matter*, 2002, 14(18): R597-R624.
- 13 Zhang Jie, Chen Yulin, Zhu Yong, *et al.*. Raman spectrum of carbon nanotubes coated by Au nano particles film[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(11): 1115001.
- 张 洁, 陈俞霖, 朱 永, 等. 碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性[J]. *中国激光*, 2012, 39(11): 1115001.
- 14 A Bouhelier, G P Wiederrecht. Surface plasmon rainbow jets[J]. *Opt Lett*, 2005, 30(8): 884-886.
- 15 B Hecht, H Bielefeld, L Novotny, *et al.*. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(9): 1889-1892.
- 16 W N Hansen. Electric fields produced by the propagation of plane coherent electromagnetic radiation in a stratified medium[J]. *J Opt Soc Am*, 1968, 58(3): 380-388.
- 17 S Ekgsit, C Thammacharoen, W Knoll, *et al.*. Surface plasmon resonance spectroscopy based on evanescent field treatment[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(3): 561-568.
- 18 S Ekgsit, A Padermshoke. Optical contact in ATR/FT-IR spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 2001, 55(10): 1352-1359.

栏目编辑:史 敏