

# 台阶形针尖-活性基底结构的拉曼散射增强特性

胡佳成<sup>1\*</sup>, 唐潮<sup>1</sup>, 朱振东<sup>2</sup>, 高思田<sup>2</sup>, 蔡晋辉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国计量大学计量测试工程学院, 浙江 杭州 310018;

<sup>2</sup>中国计量科学研究院, 北京 100029

**摘要** 利用基于时域有限差分法的 FDTD Solutions 软件建立了镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构的表面/针尖增强拉曼光谱(SERS-TERS)仿真模型,并在相同的条件下对其他不同类型的针尖和基底的近场电场分布进行数值计算,验证了所设计的镀 Ag 膜台阶形针尖和活性基底模型在拉曼散射增强方面的有效性。同时,针对此结构模型系统地分析了台阶形针尖曲率半径、针尖镀 Ag 膜厚度、针尖镀 Ag 膜高度、Ag 纳米粒子直径、针尖与 Ag 纳米粒子间距,以及入射光角度对该针尖-基底结构热点位电场强度的影响。结果表明:在针尖曲率半径为 5 nm、镀 Ag 膜厚度为 25 nm、镀 Ag 膜高度为 300 nm、Ag 纳米粒子直径为 55 nm、探针与 Ag 纳米粒子间距达到 1 nm,以及入射光角度为 45°时,该结构可产生最大的拉曼增强因子,为 10<sup>7</sup> 量级。仿真结果可为制备高增强效应的针尖和 TERS 活性基底结构提供重要的理论依据和实验指导。

**关键词** 散射; 针尖增强拉曼散射; 增强因子; 时域有限差分法; 台阶形针尖; 活性基底

中图分类号 O437.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1011001

## Raman Scattering Enhancement Characteristics of a Stepped Tip-Active Substrate Structure

Hu Jiacheng<sup>1\*</sup>, Tang Chao<sup>1</sup>, Zhu Zhendong<sup>2</sup>, Gao Sitian<sup>2</sup>, Cai Jinhui<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Measurement and Testing Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

<sup>2</sup>National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China

**Abstract** This study simulates the surface-tip-enhanced Raman scattering (SERS-TERS) model of a stepped tip with a silver film and a silver-nanoparticle-active substrate. The simulation is established by the finite-difference time-domain method. The near-field electric field distributions of different types of needle tips and substrates are numerically calculated under the same conditions, verifying the effectiveness of the designed method in the Raman scattering enhancement. Next, the electric field intensity of the model is systematically analyzed under different influencing factors: the curvature radius of the tip, the thickness and height of the silver film on the tip, the diameter of the silver nanoparticles, the gap between the tip and the silver nanoparticles, and the incident angle. The field enhancement factor is maximized at a tip-curvature radius of 5 nm, a silver-film thickness of 25 nm, a silver-film height of 300 nm, a silver-nanoparticle diameter of 55 nm, a 1 nm gap between the tip and silver nanoparticles, and an incident angle of 45°. The largest enhancement factor is of the order of magnitude of 10<sup>7</sup>. The simulation results provide an important theoretical basis and experimental guidance for preparing high-efficiency tip and TERS active substrate structures.

**Key words** scattering; tip-enhanced Raman scattering; enhancement factor; finite-difference time-domain; stepped tip; active substrate

**OCIS codes** 290.5860; 290.5910; 300.6450; 160.6990

## 1 引言

拉曼光谱术是一种无需样品标记的检测物质化

学信息的方法,能够通过光与被测物质的相互作用,反映物质的振动、转动能级,检测样品的物质结构。但由于分子的拉曼散射截面小,拉曼散射信号微弱,

收稿日期: 2018-03-15; 修回日期: 2018-04-09; 录用日期: 2018-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(51504229)、国家重点研发计划(2016YFF0200600)

\* E-mail: hujiacheng@cjl.u.edu.cn

难以对分子进行检测<sup>[1]</sup>。近年来,结合扫描探针显微镜(SPM)和表面增强拉曼光谱(SERS)技术的针尖增强拉曼光谱(TERS)技术发展迅速,已经被应用于材料科学、生物医学和生命科学等领域。当入射光以适当的波长和偏振方向照射在纳米尺度的尖锐金属探针尖端时,在局域表面等离子共振效应(LSPR)、避雷针效应和基底镜像效应的共同作用下,针尖附近会产生强烈的局域电磁场增强,此时的金属针尖可以看作是具有极高功率密度的纳米光源,激发针尖下方样品的拉曼信号,称为 TERS 技术<sup>[2]</sup>。该技术兼具了 SPM 和 SERS 技术的优点,不仅具有高的空间分辨率,还具有高探测灵敏度,能够对纳米物质的成分进行测量分析,并同步获取高分辨形貌图像,实现物质分子形貌和物性的对照表征。由于针尖下方样品拉曼信号的增强与针尖的电磁场强度的 4 次方呈正比,理论上获得的拉曼信号增强通常可以达到  $10^4 \sim 10^9$  量级。TERS 技术增强主要取决于针尖和 TERS 模型结构的一些激发条件,包括针尖的曲率半径、几何形状、材料以及基底材料和入射角等<sup>[3-4]</sup>。

1974 年, Fleishmann 等<sup>[5]</sup>在对光滑银电极表面进行粗糙化处理并在其表面吸附单层吡啶分子后,获得了吡啶分子高质量和高强度的拉曼光谱,其后类似的增强现象在一些其他体系中得到了确认。SERS 一般只可在具有一定粗糙度的纳米金属材料表面获得,而且 SERS 的空间分辨率比较低,不能满足显微分析的要求。1985 年, Sanchez 等<sup>[6]</sup>首先提出了将 SPM 和 SERS 增强机理结合起来构成具有高空间分辨率光谱探测方法的设想。2000 年前后, Pettinger 等<sup>[7-10]</sup>分别通过 SPM 和 SERS 技术联用实现了 TERS 的实验验证,并正式提出了 TERS 概念。2002 年, Klein 等<sup>[11]</sup>设计出了一种椭球形针尖,并分析了针尖材料、光源入射角度、针尖-样品距,以及椭球长短轴比对增强效应的影响,指出银(Ag)针尖比钨(W)针尖具有更大的场增强。2013 年, Stadler 等<sup>[12]</sup>使用纯 Ag 探针采用间隙模式进行探测,对比分析了不同金属基底对亮甲酚蓝样品探测信号的增强性能,在该实验系统和条件下使用金(Au)基底能获得最高增强的探测信号,表明通过适当选择基底材料可以提高探测效率。2017 年, 杨方等<sup>[13]</sup>采用 Au 膜-Ag 纳米颗粒 SERS 基底,将 SERS 技术应用于陈皮存放年份的检测上,该基底在陈皮 SERS 的检测中效果良好。2018 年, 杜怀超等<sup>[14]</sup>采用腐蚀法成功制备出一种新型凹锥形 SERS 光纤探

针,凹锥结构的增强基底固化于内表面,锥壁的保护作用使得基底不易脱落,探针不易损坏,从而使得凹锥探针具有锥形探针所没有的优点。

大量研究表明, TERS 技术由 SERS 技术发展而来,有效推动了拉曼光谱检测技术的进程。TERS 系统拉曼探测性能的提高可以从针尖和基底两大方面入手:一方面不断探索新型针尖形状,优化针尖性能,提高拉曼增强因子和空间分辨率;另一方面将 TERS 和 SERS 技术联用,合理地选用基底,进一步提高拉曼增强特性。本文重点讨论了针尖形状、针尖材料、玻璃基底,以及活性基底对拉曼散射增强特性的影响,利用基于时域有限差分法(FDTD)的 FDTD Solutions 软件对几种不同形状、不同参数的针尖和基底的电场增强特性进行数值模拟,对拉曼增强效应进行分析。FDTD 是解决电磁场问题简单而有效的数值方法,该方法从麦克斯韦方程出发<sup>[15]</sup>,能够直接模拟场的分布,适合并行计算,精度高,且其计算程序具有通用性。因此,本文采用 FDTD 方法进行 TERS 的建模与仿真。

## 2 台阶形针尖和活性基底的提出

为了提高探针的局域增强效应,本课题组在传统圆锥形针尖的基础上提出了具有凹状小台阶结构的探针。该探针的一大特点是在探针前部制备了台阶状纳米尺度的等离子共振结构。在激光照射下,探针产生的表面等离子波沿其表面传播并会聚到针尖尖端处,形成局域增强场。考虑到介质基底对电场并无明显的增强作用,通过在介质基底上沉积 Au、Ag 纳米颗粒构成 SERS 基底,可以进一步增强拉曼信号并淬灭荧光,称为 SERS-TERS 模式<sup>[16]</sup>。在 SERS-TERS 模式下可以获得更强的拉曼增强因子以及高的探测灵敏度和空间分辨率。本研究通过在介质玻璃基底上添加 Ag 纳米粒子构成有增强作用的活性基底来进一步增强拉曼信号。

图 1 显示了基于台阶形探针和 Ag 纳米粒子活性基底提出的台阶形针尖-活性基底结构模型示意

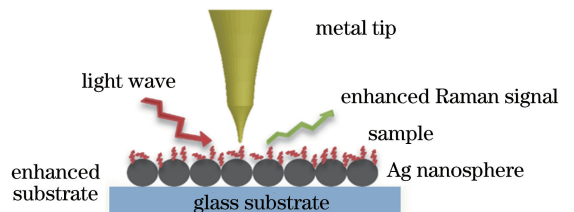


图 1 台阶形针尖-活性基底模型示意图

Fig. 1 Diagram of the stepped tip and active substrate model

图。探针针尖处产生的局域增强光场可作为纳米点光源,激发纳米局域样品产生拉曼散射,可以实现测量纳米局域的拉曼光谱信号。

图 2 显示了台阶形针尖整体及尖端局部的扫描电子显微镜(SEM)图像。该针尖利用中国计量科

学研究院纳米所研制的针尖制备装置采用电化学腐蚀方法获得的<sup>[17]</sup>,探针针尖的曲率半径分别约为 5, 10, 40 nm,如图 2(b)~(d)所示。对于现有的制备技术而言,台阶形针尖结构并不算复杂,完全具有制备的可行性。

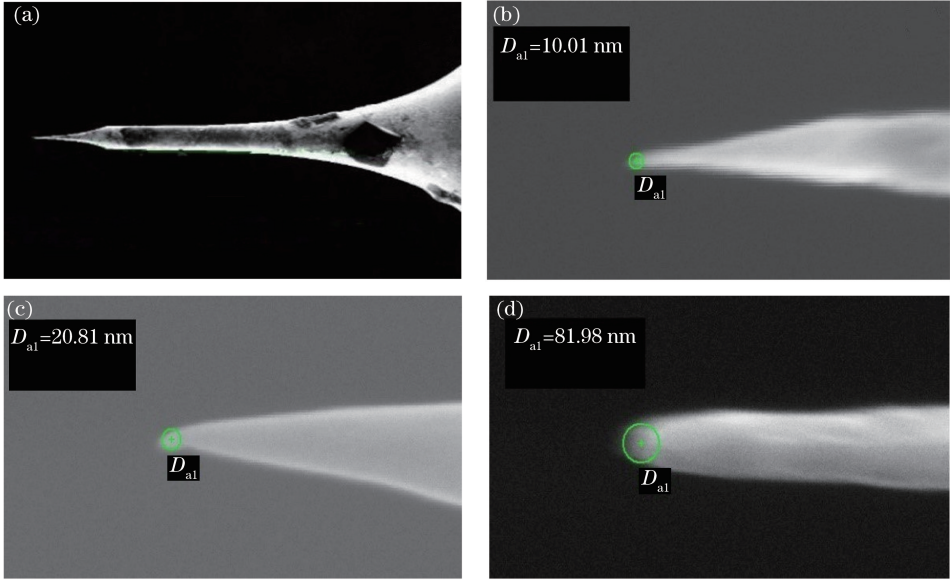


图 2 (a)台阶形针尖的整体 SEM 图像;曲率半径为(b) 5 nm、(c) 10 nm、(d) 40 nm 针尖的尖端局部 SEM 图像

Fig. 2 (a) SEM image of the whole stepped tip; (b) partial SEM images of tips with curvature radii of (b) 5 nm, (c) 10 nm, and (d) 40 nm

为了使针尖附近局域电磁场信号以及近场拉曼光谱信号能够获得显著增强,根据表面等离子共振效应,应当尽量保证探针的光谱效应与激发波长相匹配,因此在可见光波段通常选用金属材料 Ag 或 Au。Ag 在自然环境中容易被氧化而减弱或失去增强性能;Au 比较软,易发生损伤<sup>[18]</sup>;W 材料虽然强度高,化学性质也比较稳定,但增强因子较小。基于实用性和增强因子考虑,本研究选择在常规 W 探针表面包覆一层厚度适中的 Ag 或 Au 纳米薄膜来获得 TERS 增强针尖。在可见光波长范围内,电磁波与物质的相互作用可以用电场强度表示,用电场强度  $E$  表示针尖的近场电磁波分布,用拉曼增强因子  $G_{EF}$  评价拉曼信号的放大能力。根据文献<sup>[19]</sup>,拉曼增强因子  $G_{EF}$  可以表示为

$$G_{EF} = |E/E_0|^4, \quad (1)$$

式中: $E$  为 TERS 效应下的电场强度; $E_0$  为入射光的电场强度,根据归一化处理,入射光电场强度  $E_0$  设置为 1 V/m。因此,拉曼增强因子  $G_{EF}$  可以简化为

$$G_{EF} = |E|^4. \quad (2)$$

由此可知,拉曼增强因子  $G_{EF}$  与 TERS 效应下电场

强度  $E$  的 4 次方呈正比。

### 3 数值模拟的物理模型

基于 SERS-TERS 模式建立了镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构模型,其中,针尖直径为 150 nm,针尖高度为 300 nm。图 3 中的  $r$ 、 $t$ 、 $h$ 、 $d$ 、 $g$  和  $\theta$  分别为针尖的曲率半径、镀 Ag 膜的厚度、镀有 Ag 膜的针尖高度、Ag 纳米粒子的直径、针尖到 Ag 纳米粒子活性基底的距离和入射光角度,红色箭头为光源入射方向,蓝色箭头为光源偏振方向。

本仿真模型中使用全场散射场(TFSF)光源斜入射,监视器使用面式场分布监视器,包括散射场监视器和总场监视器。为了排除荧光效应对针尖增强效果的影响,使用波长为 632.8 nm 的光源,因为 632.8 nm 的光子能量相对较低,不足以激发样品分子发射出荧光。边界条件设为完全匹配层(PML)。为了节约模拟时间和确保精确结构的模拟,采用非均匀网格化,仿真时网格大小设为 4 nm,针尖端部采用更细的网格(2 nm)。计算时间为 2000 fs,可确保计算的收敛性。

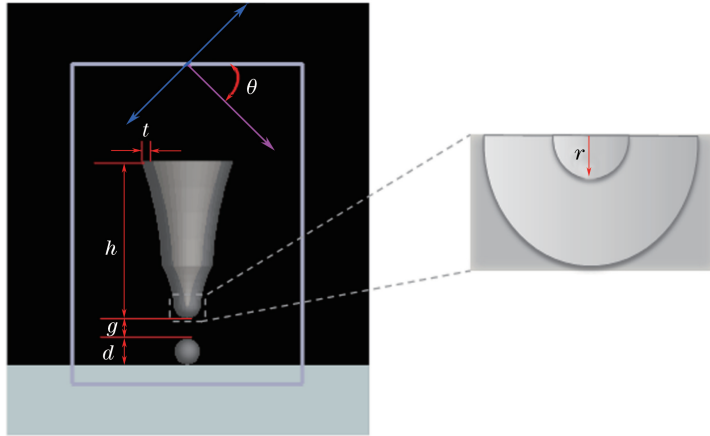


图 3 镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底模型

Fig. 3 Model of the stepped tip with silver film and a silver-nanoparticle active substrate

为了研究所设计的模型在拉曼散射增强效应方面的影响,将 632.8 nm 的 TFSF 平面波以 45°角斜入射到镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构上。其中,针尖曲率半径  $r=5$  nm,镀 Ag 膜厚度  $t=25$  nm,镀 Ag 膜高度  $h=300$  nm,Ag 纳米粒子直径  $d=55$  nm,针尖到基底的距离  $g=2$  nm,其

$x-z$  面的近场电场强度和电场三维形态图如图 4 所示。由图 4(a)可知,电场增强主要集中在针尖尖端处,这是因为曲率半径小的位置处电荷密度较高,形成了较强的电场分布,此处为针尖的“热点”。由图 4(b)可知,针尖“热点”处的电场强度  $E=80.3553$  V/m,拉曼增强因子  $G_{EF}=4.17 \times 10^7$ 。

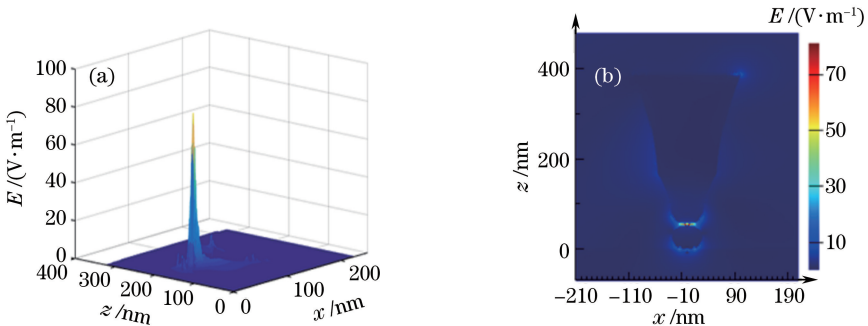


图 4 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构的  $x-z$  面电场分布。(a)电场的三维形态图;(b)近场电场强度图

Fig. 4 Electric field distributions of the stepped tip with silver film and the silver-nanoparticle active substrate in  $x-z$  plane.

(a) Three-dimensional electric field; (b) near-field electric field intensity

为验证所设计的针尖和活性基底模型在拉曼散射增强方面的有效性,在相同的条件下,建立了镀 Ag 膜圆锥形针尖-Ag 纳米粒子活性基底、镀 Ag 膜台阶形针尖-玻璃基底、镀 Au 膜台阶形针尖-玻璃基底,以及镀 Au 膜圆锥形针尖-玻璃基底模型作为对比,其仿真模型及电场分布分别如图 5~8 所示。

通过比较图 4 和图 5 的电场分布可以看出,镀 Ag 膜圆锥形针尖-Ag 纳米粒子活性基底模型中电场强度的最大值为 55.9247 V/m,拉曼增强因子  $G_{EF}=9.78 \times 10^6$ ,增强因子比本研究设计的台阶形针尖增强因子低一个数量级,证明了所设计的台阶形针尖在拉曼散射增强方面的有效性。通过比较图 4和图 6 的电场分布图可以看出,镀 Ag 膜台阶形

针尖-玻璃基底模型中电场强度的最大值为 23.3561 V/m,拉曼增强因子  $G_{EF}=2.98 \times 10^5$ ,增强因子仅在  $10^5$  数量级,而针尖与 Ag 纳米粒子活性基底耦合系统中强近场耦合效应使增强因子提高到  $10^7$  数量级。通过比较图 6 和图 7 可以看出,镀 Au 膜台阶形针尖-玻璃基底结构模型中电场强度的最大值为 16.7559 V/m,拉曼增强因子  $G_{EF}=7.88 \times 10^4$ ,镀 Ag 膜台阶形针尖的拉曼增强效应强于镀 Au 膜针尖的增强效应,Ag 在可见光波段下能激发更强的等离子体,是有效的拉曼散射增强材料。通过比较图 7 和图 8 可以看出,镀 Au 膜圆锥形针尖-玻璃基底结构模型中电场强度的最大值为 13.7779 V/m,拉曼增强因子  $G_{EF}=3.60 \times 10^4$ ,进一

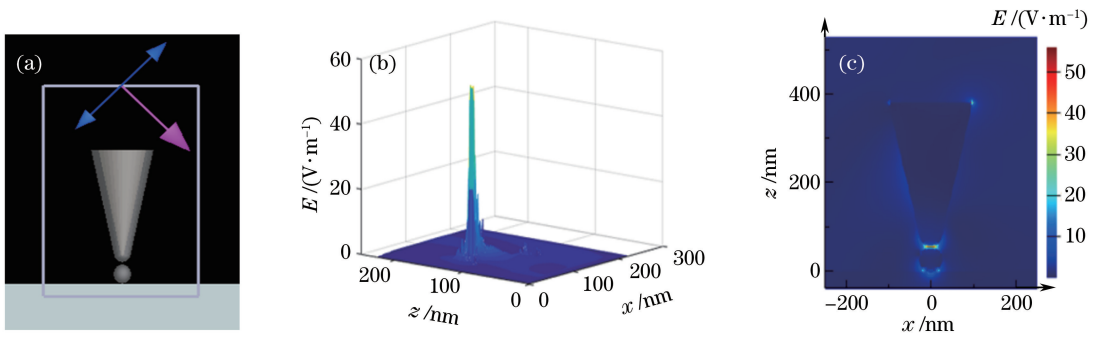


图 5 镀 Ag 膜圆锥形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构模型和  $x-z$  面的电场分布图。

(a) 仿真模型图; (b) 电场的三维形态图; (c) 近场电场强度图

Fig. 5 Model and electric field distributions of a conical tip with silver film and a silver-nanoparticle active substrate structure in  $x-z$  plane. (a) Diagram of simulation model; (b) three-dimensional electric field; (c) near-field electric field intensity

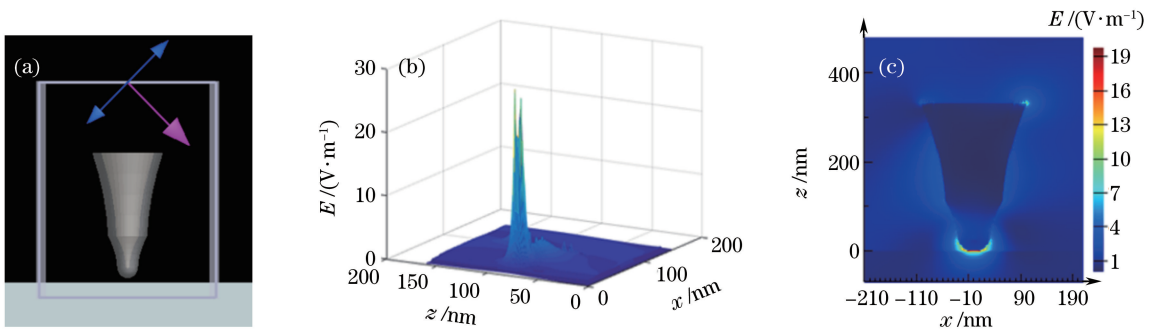


图 6 镀 Ag 膜台阶形针尖-玻璃基底结构模型和  $x-z$  面的电场分布图。

(a) 仿真模型图; (b) 电场的三维形态图; (c) 近场电场强度图

Fig. 6 Model and electric field distributions of a stepped tip with silver film and a glass substrate structure in  $x-z$  plane.

(a) Diagram of simulation model; (b) three-dimensional electric field; (c) near-field electric field intensity

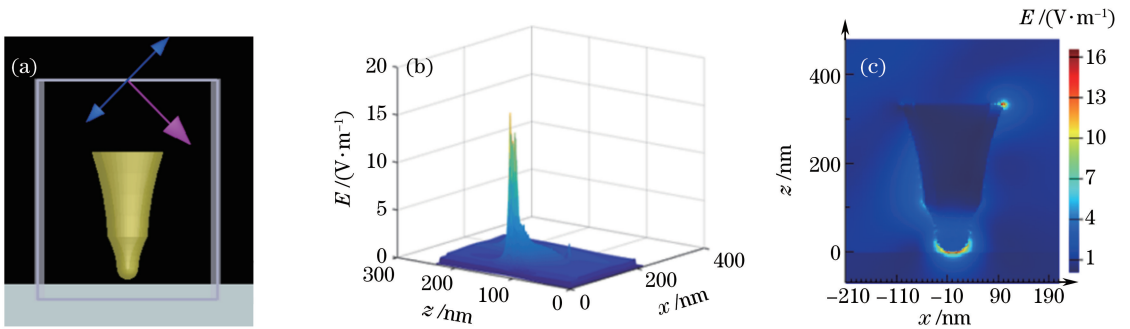


图 7 镀 Au 膜台阶形针尖-玻璃基底结构模型和  $x-z$  面电场分布图。

(a) 仿真模型图; (b) 电场的三维形态图; (c) 近场电场强度图

Fig. 7 Model and electric field distributions of a stepped tip with gold film and a glass substrate structure in  $x-z$  plane.

(a) Diagram of simulation model; (b) three-dimensional electric field; (c) near-field electric field intensity

步证明了所提台阶形针尖比传统锥形针尖在针尖顶端产生的光场局域性更强,增强因子更高,这也证明了所设计的台阶形针尖和活性基底模型在拉曼散射增强方面的有效性。同时,对于此仿真模型来说,针尖曲率半径  $r$ 、镀膜厚度  $t$ 、镀膜高度  $h$ 、Ag 纳米粒子直径  $d$ 、针尖-Ag 纳米粒子之间的距离  $g$ ,以及入

射角度  $\theta$  等因素都会对电场增强有很大影响,需利用仿真软件进行进一步分析。

#### 4 数值模拟结果及分析

运用 FDTD 数值模拟方法探讨在波长  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  激光激励下,镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳

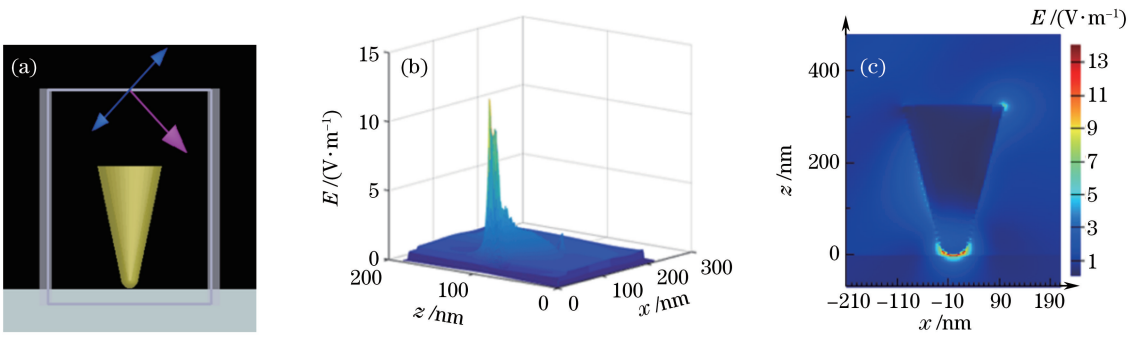


图8 镀 Au 膜圆锥形针尖-玻璃基底结构模型和  $x-z$  面的电场分布图。

(a) 仿真模型图; (b) 电场的三维形态图; (c) 近场电场强度图

Fig. 8 Model and electric field distributions of a conical tip with gold film and a glass substrate structure in  $x-z$  plane.

(a) Diagram of simulation model; (b) three-dimensional electric field; (c) near-field electric field intensity

米粒子活性基底结构中针尖的曲率半径  $r$ 、镀膜厚度  $t$ 、镀膜高度  $h$ 、Ag 纳米粒子的直径  $d$ 、针尖与 Ag 纳米粒子之间的距离  $g$ ，以及光源入射角度  $\theta$  等参数对电场强度  $E$  和拉曼增强因子  $G_{EF}$  的影响，对镀 Ag 膜台阶形针尖-活性基底结构进行进一步优化。

#### 4.1 入射角的影响

图 9 示出入射光角度  $\theta$  对电场增强和拉曼增强信号的影响，设置入射角度的变化范围为  $15^\circ \sim 85^\circ$ 。从图中可以看出，电场强度  $E$  和拉曼增强因子  $G_{EF}$  随入射角度增大而先增大后减小，当入射角为  $45^\circ$  时，拉曼增强达到最大，此时电场强度  $E = 80.3553 \text{ V/m}$ ，增强因子  $G_{EF} = 4.17 \times 10^7$ 。

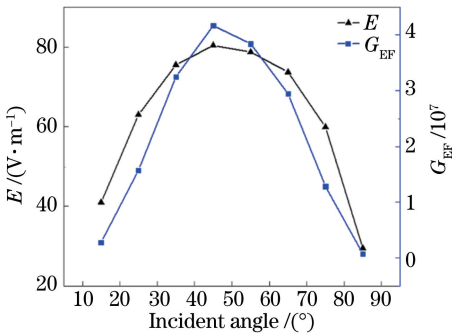


图 9 在  $r=5 \text{ nm}$ 、 $t=25 \text{ nm}$ 、 $h=300 \text{ nm}$ 、 $d=55 \text{ nm}$  和  $g=2 \text{ nm}$  的条件下，电场强度  $E$  和增强因子  $G_{EF}$  随入射角  $\theta$  的变化

Fig. 9 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{EF}$  as functions of incident angle  $\theta$  under the conditions of  $r=5 \text{ nm}$ 、 $t=25 \text{ nm}$ 、 $h=300 \text{ nm}$ 、 $d=55 \text{ nm}$ 、and  $g=2 \text{ nm}$

#### 4.2 针尖曲率半径的影响

图 10 为针尖曲率半径对电场增强和拉曼增强信号的影响，设置针尖曲率半径在  $5 \sim 50 \text{ nm}$  之间变化。从图中可以看出，拉曼增强效应随针尖曲率

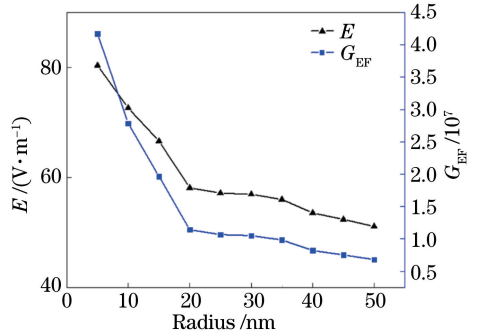


图 10 在  $\theta=45^\circ$ 、 $t=25 \text{ nm}$ 、 $h=300 \text{ nm}$ 、 $d=55 \text{ nm}$  和  $g=2 \text{ nm}$  的条件下，电场强度  $E$  和增强因子  $G_{EF}$  随曲率半径  $r$  的变化

Fig. 10 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{EF}$  as functions of the curvature radius  $r$  under the conditions of  $\theta=45^\circ$ 、 $t=25 \text{ nm}$ 、 $h=300 \text{ nm}$ 、 $d=55 \text{ nm}$ 、and  $g=2 \text{ nm}$

半径增加而减小，这是因为曲率半径小的针尖上的电荷密度相对曲率半径大的针尖要高很多，因此形成很强的局域表面电磁场分布。

#### 4.3 镀 Ag 膜厚度的影响

图 11 示出了镀 Ag 膜厚度  $t$  对电场增强和拉曼增强信号的影响，设置镀 Ag 膜厚度在  $5 \sim 50 \text{ nm}$  之间变化。从图中可以看出：当镀 Ag 膜厚度  $t=5 \text{ nm}$  时，电场强度  $E = 34.6136 \text{ V/m}$ ，增强因子  $G_{EF} = 1.44 \times 10^6$ ；随着镀 Ag 膜厚度增加，电场强度  $E$  和拉曼增强因子  $G_{EF}$  增大，且增幅较大；当镀 Ag 膜厚度  $t=25 \text{ nm}$  时，针尖-基底结构的拉曼增强最大，此时“热点”产生在针尖与银球之间；由于退相位作用，随着镀膜厚度进一步增加，增强效应反而不断减小。

#### 4.4 镀 Ag 膜高度的影响

图 12 给出了镀 Ag 膜高度  $h$  对电场增强和拉

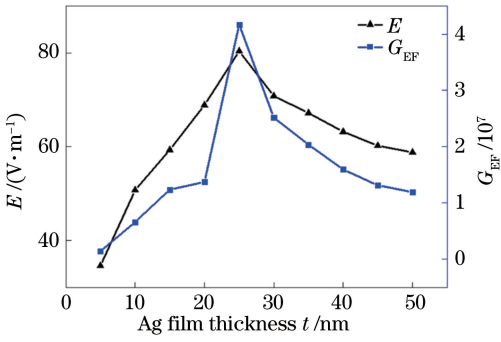


图 11 在  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}, d=55 \text{ nm}$  和  $g=2 \text{ nm}$  的条件下, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  随镀膜 Ag 膜厚度  $t$  的变化

Fig. 11 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{\text{EF}}$  as functions of silver-film thickness  $t$  under the conditions of  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}, d=55 \text{ nm}$ , and  $g=2 \text{ nm}$

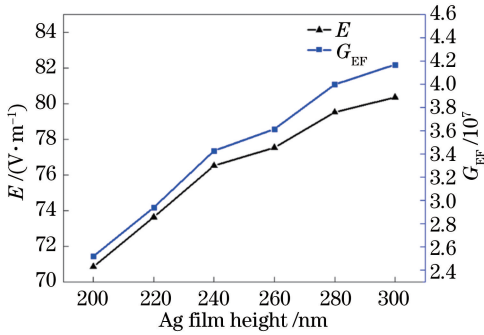


图 12 在  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, d=55 \text{ nm}$  和  $g=2 \text{ nm}$  的条件下, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  随镀膜 Ag 膜高度  $h$  的变化

Fig. 12 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{\text{EF}}$  as functions of silver-film height  $h$  under the conditions of  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, d=55 \text{ nm}$ , and  $g=2 \text{ nm}$

曼增强信号的影响, 设置镀膜 Ag 膜高度在 200 ~ 300 nm 之间变化。从图中可以看出: 当镀膜 Ag 膜高度  $h=200 \text{ nm}$  时, 电场强度  $E=70.8521 \text{ V/m}$ , 增强因子  $G_{\text{EF}}=2.52 \times 10^7$ ; 随着镀膜高度增加, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  增大, 拉曼增强效应不断增大。

#### 4.5 活性基底 Ag 纳米粒子直径的影响

图 13 给出了 Ag 纳米粒子直径  $d$  对电场增强和拉曼增强信号的影响, 设置 Ag 纳米粒子直径在 15 ~ 105 nm 之间变化。从图中可以看出: 当 Ag 纳米粒子直径  $d=15 \text{ nm}$  时, 电场强度  $E=30.7048 \text{ V/m}$ , 拉曼增强因子  $G_{\text{EF}}=8.89 \times 10^5$ ; 随着 Ag 纳米粒子的直径增大, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  增大, 且增幅较大; 当 Ag 纳米粒子直径  $d=55 \text{ nm}$  时, 针尖-基底结构的拉曼增强达到最大; 随

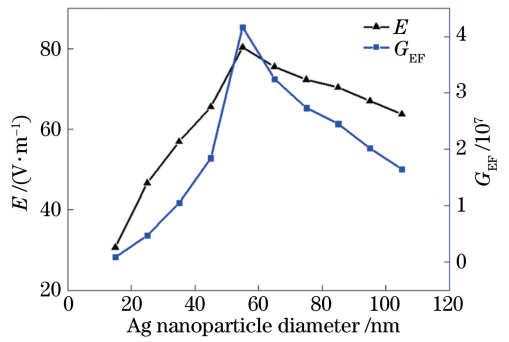


图 13 在  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}$  和  $g=2 \text{ nm}$  的条件下, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  随 Ag 纳米粒子直径  $d$  的变化

Fig. 13 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{\text{EF}}$  as functions of silver-nanoparticle diameter  $d$  under the conditions of  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}$ , and  $g=2 \text{ nm}$

着 Ag 纳米粒子直径进一步增大, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  呈线性减小的趋势。

#### 4.6 针尖与 Ag 纳米粒子间距的影响

图 14 给出了针尖与 Ag 纳米粒子间距  $g$  对电场增强和拉曼增强信号的影响, 设置针尖与 Ag 纳米粒子之间的距离在 1 ~ 20 nm 之间变化。从图中可以看出: 电场强度值强烈地依赖于间隔的变化, 随着间隔增大, 电场强度呈指数衰减的趋势; 当间隔为 1 nm 时, 电场强度  $E=88.5446 \text{ V/m}$ , 增强因子  $G_{\text{EF}}=5.11 \times 10^7$ ; 随着间隔增大, 电场强度急剧减小, 当间隔为 20 nm 时, 拉曼增强因子衰减到  $10^4$  数量级, 其耦合效应可以忽略, 电场增强值和单个针尖情况相同。

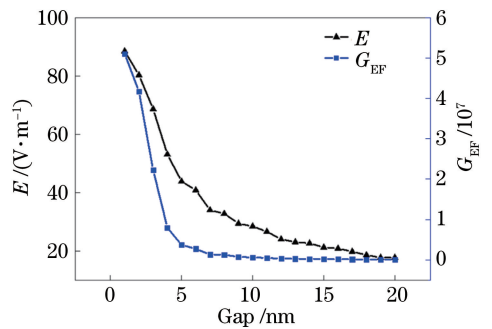


图 14 在  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}$  和  $d=55 \text{ nm}$  的条件下, 电场强度  $E$  和增强因子  $G_{\text{EF}}$  随针尖与 Ag 纳米粒子间距  $g$  的变化

Fig. 14 Electric field intensity  $E$  and enhancement factor  $G_{\text{EF}}$  as functions of the gap  $g$  between tip and silver nanoparticle under the conditions of  $\theta=45^\circ, r=5 \text{ nm}, t=25 \text{ nm}, h=300 \text{ nm}$ , and  $d=55 \text{ nm}$

## 5 结 论

利用 FDTD 对镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底、镀 Ag 膜圆锥形针尖-Ag 纳米粒子活性基底、镀 Ag 膜台阶形针尖-玻璃基底、镀 Au 膜台阶形针尖-玻璃基底,以及镀 Au 膜圆锥形针尖-玻璃基底模型的电场增强特性进行数值计算,给出了电场强度  $E$  的近场分布,并计算了拉曼增强因子  $G_{\text{EF}}$ 。结果表明,镀 Ag 膜台阶形针尖-Ag 纳米粒子活性基底结构的拉曼增强特性最强,说明镀 Ag 膜台阶形探针和活性基底的运用显著提高了拉曼信号的增强能力。之后,针对此结构模型,系统地分析了针尖曲率半径  $r$ 、镀 Ag 膜厚度  $t$ 、镀 Ag 膜高度  $h$ 、Ag 纳米粒子直径  $d$ 、针尖与 Ag 纳米粒子间距  $g$ ,以及激发的入射角度  $\theta$  等对 TERS 增强特性的影响。结果表明,TERS 增强特性的主导效应是金属探针和活性基底之间的纳米间隙效应,在间隙处,轻微的等离激元耦合提供了巨大的 TERS 增强,随着针尖与 Ag 纳米粒子的距离增加,TERS 增强急剧下降。当  $r=5\text{ nm}$ 、 $t=25\text{ nm}$ 、 $h=300\text{ nm}$ 、 $d=55\text{ nm}$ 、 $g=1\text{ nm}$ ,以及  $\theta=45^\circ$  时,在针尖基底耦合部位中心的电场增强能力最强,此处为针尖-基底结构的热点,耦合热点位的最大 TERS 增强因子  $G_{\text{EF}}=5.11\times 10^7$ 。随着偏离中心热点位距离增加,TERS 增强能力呈指数衰减。研究结果为制备高增强效应的针尖和 TERS 活性基底结构,及其在高检测灵敏度拉曼光谱仪中的实用化提供了参考。

## 参 考 文 献

- [1] Liao Y L, Liu Y, Cao J, *et al.* A surface enhanced Raman scattering spectrum detection system based on fiber devices[J]. Chinese Journal of 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.
- [2] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, *et al.* Metallized tip amplification of near-field Raman scattering[J]. Optics Communications, 2000, 183(1/2/3/4): 333-336.
- [3] Yeo B S, Stadler J, Schmid T, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy—its status, challenges and future directions [J]. Chemical Physics Letters, 2009, 472(1/2/3): 1-13.
- [4] Yang Z, Aizpurua J, Xu H. Electromagnetic field enhancement in TERS configurations[J]. Journal of

- Raman Spectroscopy, 2009, 40(10): 1343-1348.
- [5] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [6] Sanchez E J, Novotny L, Xie X S. Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips [J]. Physical Review Letters, 1999, 82(20): 4014-4017.
- [7] Pettinger B, Picardi G, Schuster R, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy: towards single molecular spectroscopy[J]. Electrochemistry, 2000, 68(12): 912-949.
- [8] Anderson M S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76 (21): 3130-3132.
- [9] Hayazawa N, Yano T, Watanabe H, *et al.* Detection of an individual single-wall carbon nanotube by tip-enhanced near-field Raman spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 376(1/2): 174-180.
- [10] Zhang M Q, Wang R, Wu X B, *et al.* Principle, system, and applications of tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2012, 55(8): 1335-1344.
- [11] Klein S, Witting T, Dickmann K, *et al.* On the field enhancement at laser-illuminated scanning probe tips [J]. Single Molecules, 2002, 3(5/6): 281-284.
- [12] Stadler J, Oswald B, Schmid T, *et al.* Characterizing unusual metal substrates for gap-mode tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 44(2): 227-233.
- [13] Yang F, Zhong Y, Zhou H K, *et al.* Detection of years of dried tangerine peels based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 033001.  
杨方, 钟莹, 周鸿昆, 等. 基于表面增强拉曼光谱技术的陈皮年份检测[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 033001.
- [14] Du H C, Chen Z Y, Chen N, *et al.* Fabrication of a novel concave cone surface-enhanced Raman scattering fiber probe[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(2): 0213001.  
杜怀超, 陈振宜, 陈娜, 等. 新型凹锥形表面增强拉曼散射光纤探针的制备[J]. 中国激光, 2017, 44(2): 0213001.
- [15] Qin X J, Guo Y N, Xue W R. Numerical simulation of a surface plasmonic waveguide with double parallel columniform metallic nanorods coated with gain medium[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(3): 0310001.  
秦小娟, 郭亚楠, 薛文瑞. 带有增益介质包层的两个平行圆柱形纳米金属棒构成的表面等离体光波导



- 的数值模拟[J]. 中国激光, 2011, 38(3): 0310001.
- [16] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, *et al.* Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 335(5/6): 369-374.
- [17] Gao S T, Shi Y S, Li W, *et al.* Research on the fabrication method of high length-to-width ratio tungsten tip with a step[J]. Acta Metrologica Sinica, 2017, 38(6A): 47-51.  
高思田, 施玉书, 李伟, 等. 大长径比台阶钨探针制备方法研究[J]. 计量学报, 2017, 38(6A): 47-51.
- [18] Naumenko D, Cassese D, Lazzarino M, *et al.* Tip-assisted optical nanoscopy for single-molecule activation and detection [C]. Novel Approaches for Single Molecule Activation and Detection, 2014: 61-83.
- [19] Zhang Z L, Sheng S X, Wang R M, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(19): 9328-9346.