

激光干涉诱导向前转移制备银微点及 SERS 特性研究

申惠娟¹, 翁占坤², 李昌立^{3*}, 邓铨强¹, 韩太坤¹¹广东石油化工学院理学院, 广东 茂名 525000;²佛山科学技术学院机电工程与自动化学院, 广东 佛山 528225;³长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)技术在痕量检测等领域中具有重要的作用,制备周期性微纳结构,构建表面等离子体耦合体系,是当前实现高性能SERS基底的主要方法之一。鉴于传统周期性微纳制备技术成本高、效率低等不足,提出了激光干涉诱导向前转移(LIIFT)技术,利用三光束LIIFT制备周期性Ag微点结构,并分析了结构基底的SERS特性。研究表明:基于LIIFT技术可以实现Ag微点结构的大面积、高效制备,并且通过调节三光束干涉光场周期,可以实现对Ag纳米颗粒的可控制备。最后,以典型食品添加剂罗丹明B(RhB)为检测对象,验证了Ag微点结构的SERS特性。该研究表明LIIFT技术是一种高效制备SERS芯片的有效途径,在食品、环境及生物工程等领域中具有潜在的应用价值。

关键词 激光技术; 激光干涉光刻; 激光诱导向前转移; Ag微点结构; 表面增强拉曼散射特性

中图分类号 O437

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231081

1 引言

滥用食品添加剂以及农药残留超标问题已经严重影响了人民群众的身体健康,威胁生态平衡,因此,加强对非法食品添加剂及农药残留的监测与检测,已经成为重要的社会问题。目前普遍采用的检测方法主要包括高效液相色谱法、气相色谱法、气相质谱法、毛细管电泳以及生物技术等。这些检测技术均具有较高的灵敏性,但存在耗时长、样品预处理过程繁琐等不足。表面增强拉曼散射(SERS)技术具有检测速度快、灵敏度高、样品预处理要求低等优点,在痕量检测技术中占据越来越重要的地位^[1-4]。Du等^[5]使用SERS基底检测了不同食物中的三聚氰胺浓度,与高效液相色谱法相比较,SERS活性基底具有检测结果准确、检测过程快速、预处理简单等优势。对于奶粉微量三聚氰胺的SERS检测,Lin等^[6]基于SERS传感器芯片进行了拉曼光谱检测,检测浓度可以达到100 ng/L。利用SERS技术检测食品中低浓度禁用色素和染料的研究也是较为活跃的一个前沿话题。Lin等^[7]以硅片为载体,通过自组装构建的Au纳米粒子SERS基底,对苏丹红I进行了拉曼光谱检测,最低检出浓度为100 μmol/L。刘春宇等^[8]以Ag溶胶作为SERS基底,得到苏丹红I的最低检测浓度为0.01 μmol/L。Jahn

等^[9]将银纳米粒子与亲脂传感层结合制备了SERS基底,对苏丹红III进行了SERS检测,溶液中的检出限为3.2 μmol/L,食品中的检出限为9 μmol/L。

在拉曼技术的发展过程中,优质的SERS基底对扩展拉曼光谱的应用范围具有重要的推动作用,因此制备高增强活性的拉曼基底一直备受重视,其中制备周期性微纳结构,构建表面等离子体耦合体系,是当前研究和应用的热点之一^[10]。在众多材料中,贵金属Au、Ag或其合金的SERS增强效果最明显。如张奇睿等^[11]定量模拟了贵金属纳米探针的非线性增强光学效应,结果表明,与孤立纳米颗粒相比,纳米颗粒的聚集使颗粒之间发生强光学耦合作用,每个颗粒的光学吸收增强了数倍。因此,近年来研究者发展了多种用于SERS基底的纳米材料制备新方法,并利用这些材料制备了各类有序结构的金属纳米基底,为可控“热点”下的SERS增强研究奠定了基础。如,Mahajan等^[12-13]通过纳米刻蚀方法制备了有序球形腔金属纳米基底,实现了纳米结构基底的形状、大小和位置的可控,且其具有很高的重复性,在一定程度上可充分保证金属纳米基底的实际工程应用。Zhang等^[14]基于刻蚀法制备了Au纳米盘阵列和Ag纳米棒阵列,认为周期性结构基底对SERS特性有增强作用。Chirumamilla等^[15]利用电子束光刻技术研究了Au矩形阵列的尺寸对

收稿日期: 2023-08-01; 修回日期: 2023-09-27; 录用日期: 2023-10-09; 网络首发日期: 2023-10-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(62175019)、广东省科技计划项目(X220961UZ230)、茂名市科技计划项目(2023012)、广东石油化工学院校级科研项目(博士启动类)(2023bsqd2009)

通信作者: *lcl-cust@126.com

SERS 效果的影响。Wu 等^[16]研究了不同直径和间距下的 Au 纳米粒子阵列和纳米孔阵列对其 SERS 性能的影响,认为越小的 Au 纳米粒子阵列直径、间距越有利于 SERS 增强,而越大的 Au 纳米孔阵列直径、越小的间距越有利于 SERS 增强。Cui 等^[17]利用纳米压印技术制备了高度为 20 nm 的周期性 Ag 纳米三角棱柱结构,其表现出显著的 SERS 特性。

对于周期性表面微纳结构的制备,目前主要的技术如双光子聚合、电子束曝光、离子束曝光、纳米压印等可以制备出精度高、质量优良的微纳结构,但大部分技术对环境要求严格,成本高,且材料依赖性较高,需要开发普适性的微纳周期性结构制备技术。激光诱导向前转移(LIFT)技术不仅可以实现同样高精度的微纳结构加工,且具有环境要求低、材料适用范围广等优势。该技术在文献[18]中首次被提及,研究者在 Si 基片上利用该技术制备了连续的金属 Cu 线。随着研究的不断深入,LIFT 技术已被证明可用于加工各种材料,包括金属、氧化物、半导体、有机材料、生物材料等液相和固相材料,加工结构也从 2D 结构发展到 3D 结构,尺寸精度范围从毫米级拓展到纳米级,在电子、传感器制造和再生医学中的组织工程方面得到广泛应用^[19-20]。但在周期性微纳结构加工过程中,需要借助于掩模版、通过控制束流路径或基片位置,采用逐点扫描的方式完成有序微纳结构的制备,大大降低了周期性微纳结构的制备效率,限制了 LIFT 技术在该领域的进一步产业化应用。激光干涉光刻(LIL)技术是一种大面积、无掩模、快速制备周期性微纳结构的光刻技术,因此,本文将 LIL 技术与 LIFT 技术相结合,提出了激光干涉诱导向前转移(LIIFT)技术,利用三光束 LIIFT 技术制备 Ag 微点结构,既充分发挥了激光干涉光刻技术的优势,又弥补了现有 LIFT 技术的不

足,实现了金属微纳阵列结构的快速、低成本和大面积制造。同时,通过改变三光束干涉光场的光强分布及对比度,研究了其对转移结构及 Ag 纳米颗粒分布规律的影响。最后,以典型食品添加剂罗丹明 B(RhB)为测试对象,对转移微点阵列结构的 SERS 特性进行了研究和分析。

2 实验方法

2.1 源膜基底制备

源膜基底由石英基片、混合碳纳米颗粒(NPs)的聚酰亚胺(PI)牺牲层薄膜(CNPs@PI)、金属 Ag 薄膜组成。其中,PI 薄膜的制备过程如文献[21]所述,同时,为提高 PI 薄膜对入射激光的吸收率,在薄膜制备过程中加入了一定量的碳粉。首先,将 1.5 mg 碳粉加入 2.0 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并超声分散 90 min,使碳粉中的碳纳米颗粒均匀分布于 DMF 溶液;接着分别将 0.1 g 二酐与 0.15 g 二胺溶解到混合碳纳米颗粒的 DMF 溶液中,在 500 r/min 转速下,磁力搅拌约 5 h,制备出混合碳纳米颗粒的聚酰胺酸(CNPs@PAA)前驱体溶液。利用匀胶机将该溶液涂覆到石英基片上,在 500 r/min 转速下旋涂 9 s;在溶液均匀覆盖整个基片后,在 $2 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3$ r/min 转速下旋涂 60 s,以调节预聚体薄膜的厚度;将此预聚体薄膜基片置于鼓风干燥箱中,在 60 °C 环境下干燥 20 min;在管式炉中,采用分步温度控制方法,分别在 100 °C 下和 200 °C 下加热 20 min,再在 280 °C 下加热 1 h,将 CNPs@PAA 薄膜聚合为 CNPs@PI 膜,实现厚度为 0.3~1.2 μm 的 CNPs@PI 膜的制备;最后,采用真空蒸镀法,在 CNPs@PI 薄膜上,蒸镀厚度约为 20 nm 的 Ag 膜,并平行倒置于 Si 接收基底上。源膜基底制备过程示意图如图 1 所示。

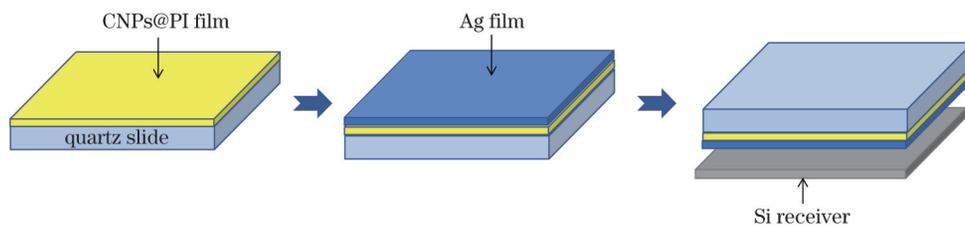


图 1 源膜基底制备过程示意图

Fig. 1 Preparation process diagram of donor film substrate

2.2 三光束干涉 Ag 微点的 LIIFT 制备

三光束干涉 LIIFT 制备微点结构的原理如图 2(a)所示,直径约为 5 mm 的调 Q 三倍频 Nd:YAG 偏振激光(入射波长 $\lambda=1064$ nm,脉宽 $\tau=5\sim 8$ ns),经过分光镜 1(BS1)分为两束,其中反射光和透射光的能量比为 1:2。透射光经过分光镜 2(BS2)再次被分为能量相等的两束。三束等能量的入射光分别先后经过波片 H1、H2、H3 和偏振片 P1、P2 和 P3 会聚于源膜基片上进行干涉。三光束激光干涉形成的图案周期和对

比度与三光束的入射角、方位角、相位和偏振方向有关。为了简化系统结构并保证干涉图案的均匀可控性,在系统建立中,三束光的相位、入射角和能量密度均保持一致,入射角的大小根据结构所需周期进行调节;三光束的空间角分别为 0° , 120° 和 240° ;三光束的偏振模式为横磁-横磁-横磁(TM)组合模式。基于上述三光束激光干涉诱导向前转移系统,实现了对微点阵列光场图案的调控。

在干涉光作用于源膜基片后,牺牲层薄膜吸收激

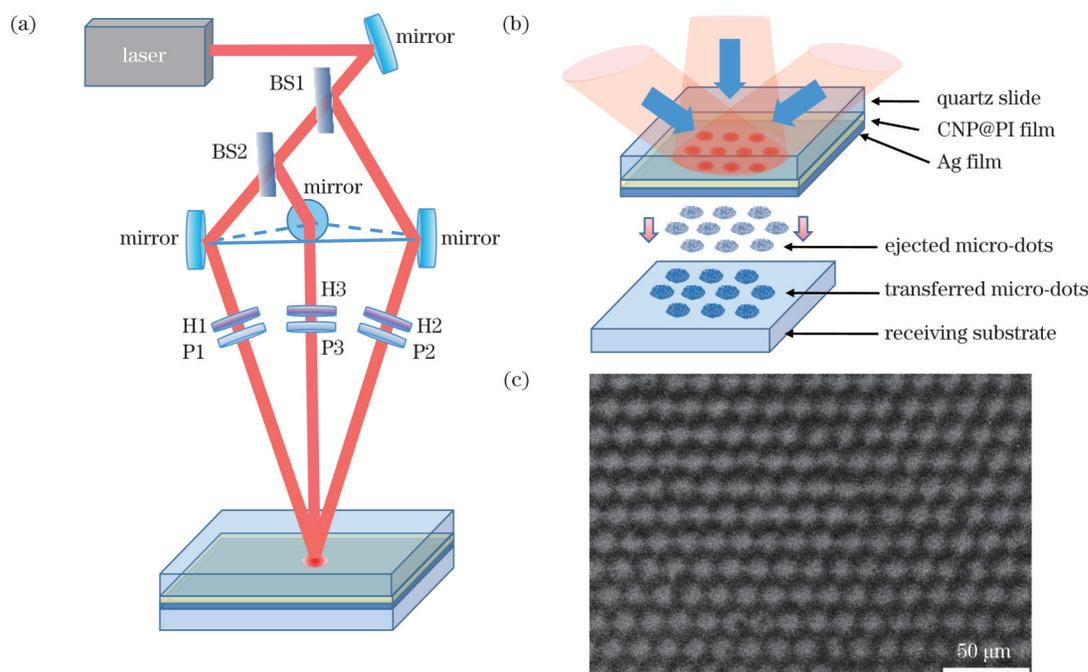


图2 三光束激光干涉诱导向前转移 Ag 微点示意图。(a)三光束 LIIFT 光路示意图;(b)三光束 LIIFT 过程示意图;(c)转移的 Ag 微点阵 SEM 图

Fig. 2 Schematic of three-beam LIIFT Ag micro-dot. (a) Optical path diagram of three-beam LIIFT; (b) schematic of three-beam LIIFT process; (c) SEM image of transferred Ag micro-dot array

光能量,发生气化膨胀爆破,将其上镀制的 Ag 膜转移至 Si 接收基底上,形成与干涉图案一致的 Ag 微点阵结构,如图 2(b)所示,其中采用的三光束空间角分别为 $\varphi_1=0^\circ$, $\varphi_2=120^\circ$ 和 $\varphi_3=240^\circ$ 。图 2(c)为利用该技术转移的 Ag 微点阵的扫描电镜(SEM)图,其中三光束入射角均为 $\sim 2^\circ$,点阵周期约为 $15\ \mu\text{m}$ 。在干涉光束的空间角和偏振方向不变的情况下,将三光束激光的入射角分别改变为 3.4° 、 2.8° 和 2° ,对应得到周期约为 9 、 11 、 $15\ \mu\text{m}$ 的点阵光场。对 Ag 膜进行基于 LIIFT 技术的微点阵结构制备,接下来分析转移过程中,不同干涉周期下的光强分布及对对比度变化对转移的 Ag 纳米颗粒微点阵结构的影响。

实验利用高真空模式下的 SEM 对转移微纳结构进行形貌分析,使用带有能谱仪(EDS)的 SEM 分析微点阵结构的材料组分,并利用 Image Pro Plus 软件,对组成微点阵结构的 Ag 纳米颗粒尺寸及密度等分布特征进行统计与分析。

2.3 三光束干涉 Ag 微点的 SERS 特性研究

为了分析 Ag 微点阵结构的 SERS 特性,以典型食品添加剂 RhB(浓度为 $10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为待检测物,针对在三光束干涉光场下转移的不同周期(9 、 11 、 $15\ \mu\text{m}$)的 Ag 纳米颗粒微点基底,利用拉曼光谱仪测试 RhB 在这些基底上的拉曼光谱,并分析不同周期 Ag 微点结构与其 SERS 特性的关系。其中,激发光源波长为 $532\ \text{nm}$,所有测量均采用 $50\times$ 物镜,数值孔径为 0.75 ,采集时间为 $10\ \text{s}$ 。

3 结果与讨论

根据文献[22]中的 CNPs@PI 薄膜和 Ag 薄膜研究结果,优选 CNPs@PI 薄膜厚度为 $\sim 1.0\ \mu\text{m}$,Ag 薄膜厚度为 $\sim 20\ \text{nm}$,在单光束激光能量密度为 $41\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,基于三光束 LIIFT 技术,制备了 Ag 纳米颗粒微点结构。将三光束干涉光场周期分别改变为 9 、 11 、 $15\ \mu\text{m}$,对 Ag 膜进行转移,分析其对转移的 Ag 纳米颗粒微结构的影响。最后,以典型食品添加剂 RhB 为测试对象,研究转移基底的 SERS 特性。

图 3 为 LIIFT 技术转移的 Ag 微点阵结构的 SEM 图及单个 Ag 微点中 Ag 纳米颗粒的统计分布结果。由图 3(a1)~(a3)可见,在接收基底上基本可以看到转移的 Ag 微点结构,但微点边缘的清晰度不同,随着干涉周期的增加,Ag 微点的边界逐渐明显。如图 3(a1)所示,当三光束干涉周期为 $9\ \mu\text{m}$ 时,可以观察到微点阵结构轮廓,但相邻微点之间的重叠区域较多。结合图 3(a2)可以看到,在单个微点中,分布于微点中间区域与周围区域的 Ag 纳米颗粒的密集度差别较小,导致单个微点的边缘较为模糊,微点阵结构不够明显。当干涉周期增加到 $11\ \mu\text{m}$ 时,可以观察到具有较清晰边缘的微点阵结构,如图 3(a2)所示。由图 3(b2)可见,在单个微点的中间区域聚集了大量的 Ag 纳米颗粒,而分布在周围区域的纳米颗粒相对较少,因此,点的边缘较为清晰。继续将周期增大到 $15\ \mu\text{m}$ 时,点阵结构的清晰度进一步提高[图 3(a3)],分布于单点中间与周围区域的纳米颗粒

数相差较大[图 3(b3)],因此点的分辨率得到提高。进一步对比可以发现,随着微点阵周期的增加,转移的 Ag 纳米颗粒的密集区域面积逐渐变大,如图 3(b1)~(b3)所示。在不同周期微点中间区域中,对相同面积内的纳米颗粒的平均直径进行统计分析,发现组成微点的 Ag 纳米颗粒的平均粒径(D)范围为 129~

141 nm,如图 3(c1)~(c3)所示。结合同样区域面积内统计的 Ag 纳米颗粒数结果(图 4)可见,随着干涉光场周期的增加,组成微点的 Ag 纳米颗粒的粒径变化并不明显,而纳米颗粒数的增长率较大。产生这种现象的主要原因为不同周期下的干涉光场分布规律。

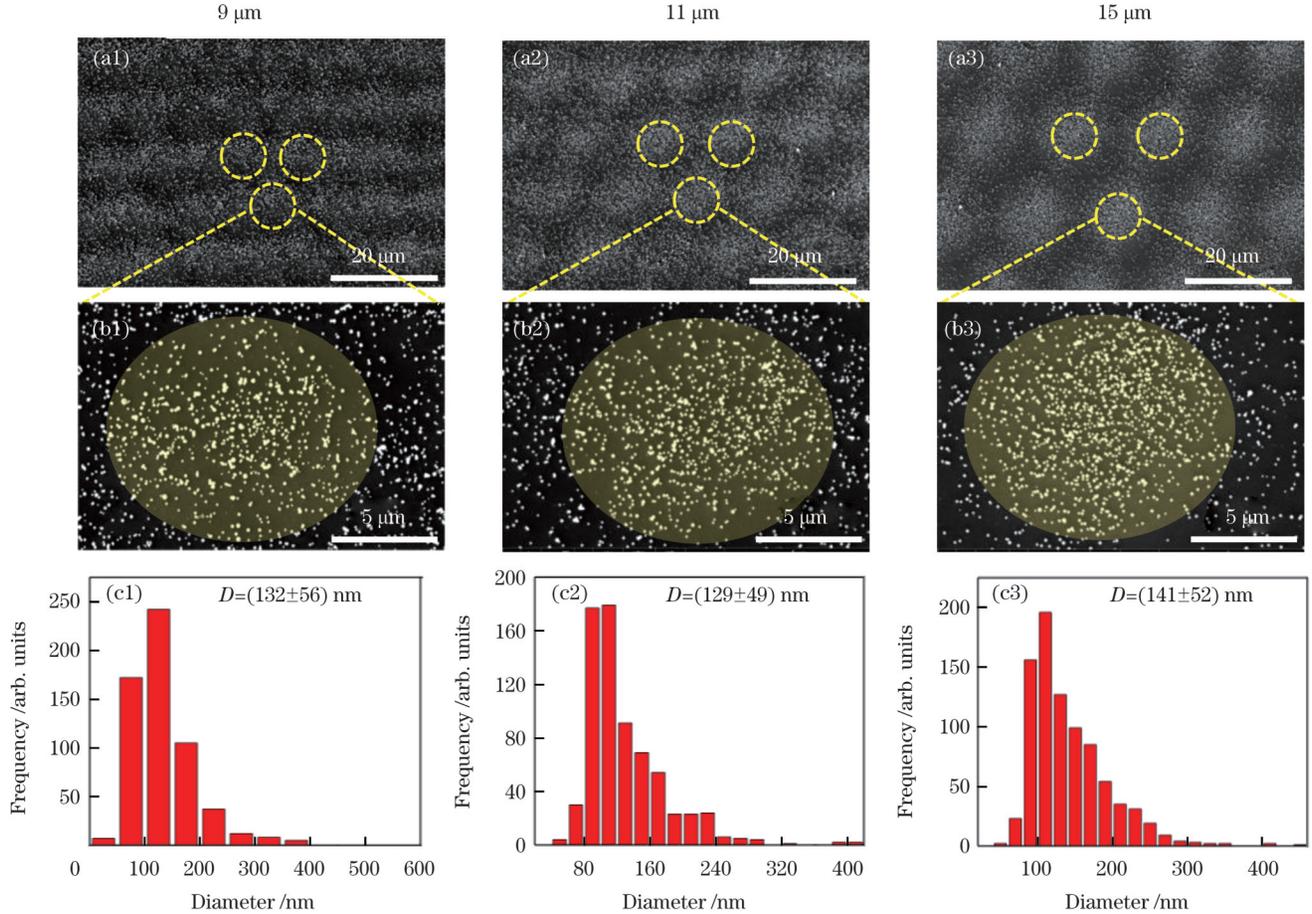


图 3 LIIFT 技术转移的 Ag 微点阵结构的 SEM 图及单个 Ag 微点中 Ag 纳米颗粒的统计分布结果。(a1)~(a3)利用 LIIFT 技术转移的 Ag 微点阵结构 SEM 图;(b1)~(b3)单个微点的放大图;(c1)~(c3)图 3(b1)~(b3)中单个微点中心区域(椭圆部分)的纳米颗粒分布统计结果

Fig. 3 SEM images of Ag micro-dot array structures transferred by LIIFT technology and statistical distribution results of Ag nanoparticles in single Ag micro-dot. (a1)–(a3) SEM images of Ag micro-dot array structures transferred by LIIFT technology; (b1)–(b3) magnification images of single micro-dots; (c1)–(c3) statistical results of nanoparticle distributions in central regions (elliptic part) of single micro-dots in Figs. 3(b1)~(b3)

假设三束光入射光强均为 I_0 ,入射角和相位相等,方位角为 $(0, 120^\circ, 240^\circ)$ 。在 TM-TM-TM 组合下,三光束干涉光场分布在 x 和 y 方向上的周期分别满足

$$\begin{cases} d_x = \frac{2\lambda}{3\sin\theta} \\ d_y = \frac{2\lambda}{3\sin\theta} \end{cases}, \quad (1)$$

式中: θ 为入射角。

光强的最大值 I_{\max} 满足

$$I_{\max} = \frac{3I_0}{2} [1 + 3\cos(2\theta)]. \quad (2)$$

干涉光场的对比度 V 为

$$V = \left| \frac{3\cos(2\theta) - 1}{2} \right|. \quad (3)$$

可见,当入射角 $\theta \in \left[0, \frac{\pi}{4}\right]$ 时,随着 θ 的增加(减小),干涉光场的周期会减小(增大),同时光强最大值 I_{\max} 和光场对比度 V 减小(增大),如图 5 所示。因此,随着干涉光场周期的增加,由于干涉光强最大值增大,可转移的 Ag 膜增加,Ag 纳米颗粒数增大,故产生的微点区域面积增大;同时,随着光场周期的增加,光强对比度增大,大部分激光能量集中在干涉增强的中心区域,所以在较大干涉光场周期下,微点中

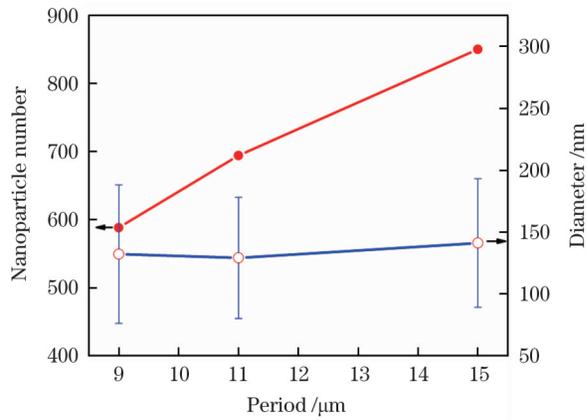


图 4 Ag 微点结构中纳米颗粒分布与点阵周期之间的关系
Fig. 4 Relationship between distribution of nanoparticles in Ag micro-dot structure and dot array period

间区域转移的 Ag 纳米颗粒增多, 而转移到周围区域的纳米颗粒减少, 转移的微点边缘清晰度得到明显

提高。

为了分析转移后微点的材料组分, 选择 $15\ \mu\text{m}$ 干涉周期下转移的微点进行 EDS 测试, 结果如图 6 所示。可以看到, 除了来自于基片的 Si 元素外, 组成微点的主要元素为 Ag, 具体的质量分数如表 1 所示, 表明转移的微点由 Ag 纳米颗粒组成。

选择 RhB 作为拉曼探针分子, 浓度为 $10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对上述转移的周期分别为 9 、 11 、 $15\ \mu\text{m}$ 的 Ag 微点基底的 SERS 特性进行测试, 并与裸 Si 基底的 RhB 的 Raman 光谱进行对比, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, Ag 微点 SERS 基底在较宽光谱范围 $200\sim 1800\ \text{cm}^{-1}$ 内对 RhB 有很好的拉曼增强效应。其中, 位于 622 、 1359 、 1507 、 $1649\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 RhB 的拉曼特征峰^[23], 分别对应于苯环的面内振动、苯环上 C—C 单键的弯曲振动、苯环上 C—H 单键的弯曲振动和 C=C 双键的拉伸振动。另外,

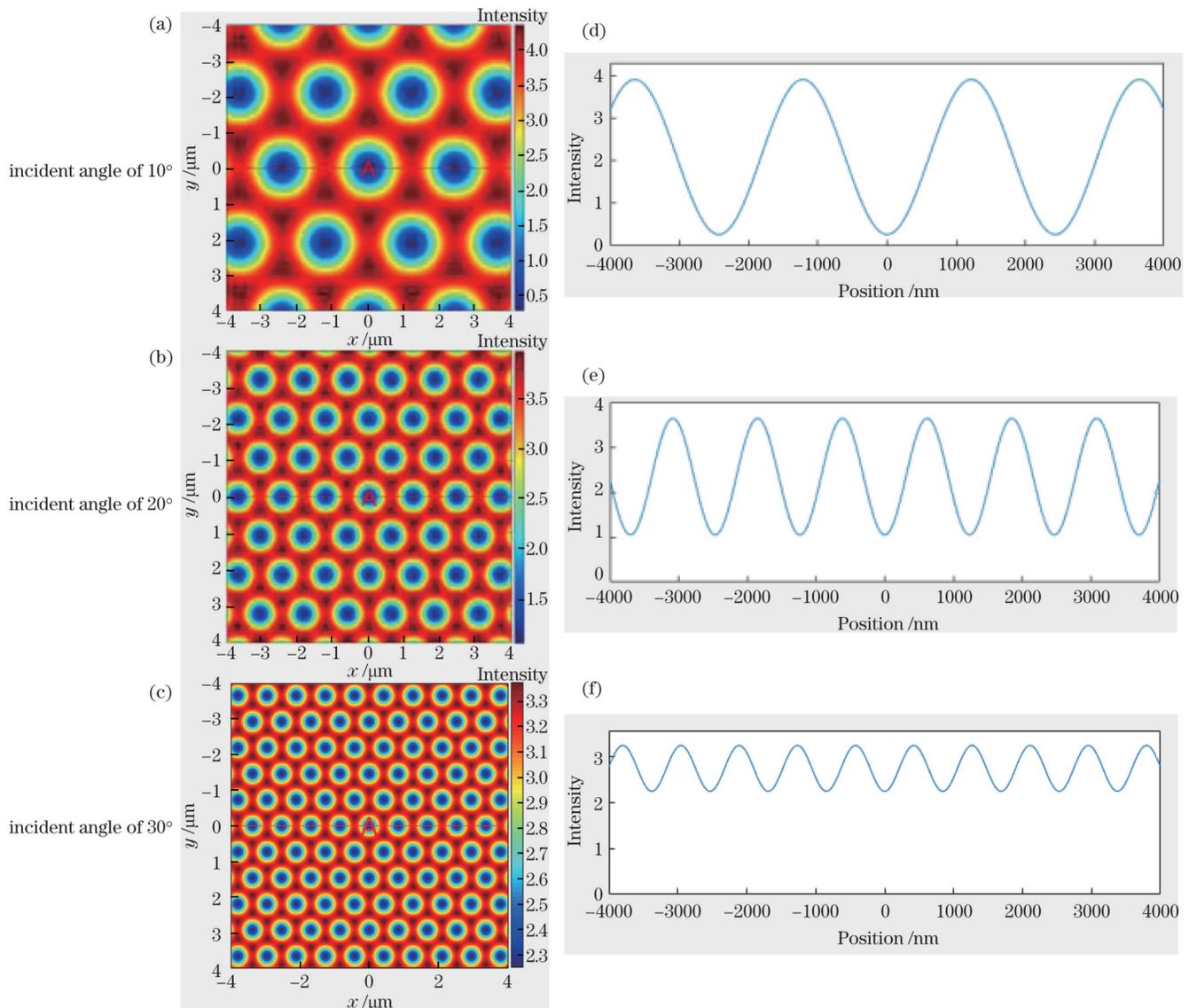


图 5 TM-TM-TM 模式下的三光束干涉仿真图。(a)~(c) 干涉图案; (d)~(f) 干涉光强分布

Fig. 5 Three-beam interference simulation diagrams under TM-TM-TM mode. (a)~(c) Interference patterns; (d)~(f) interference light intensity distributions

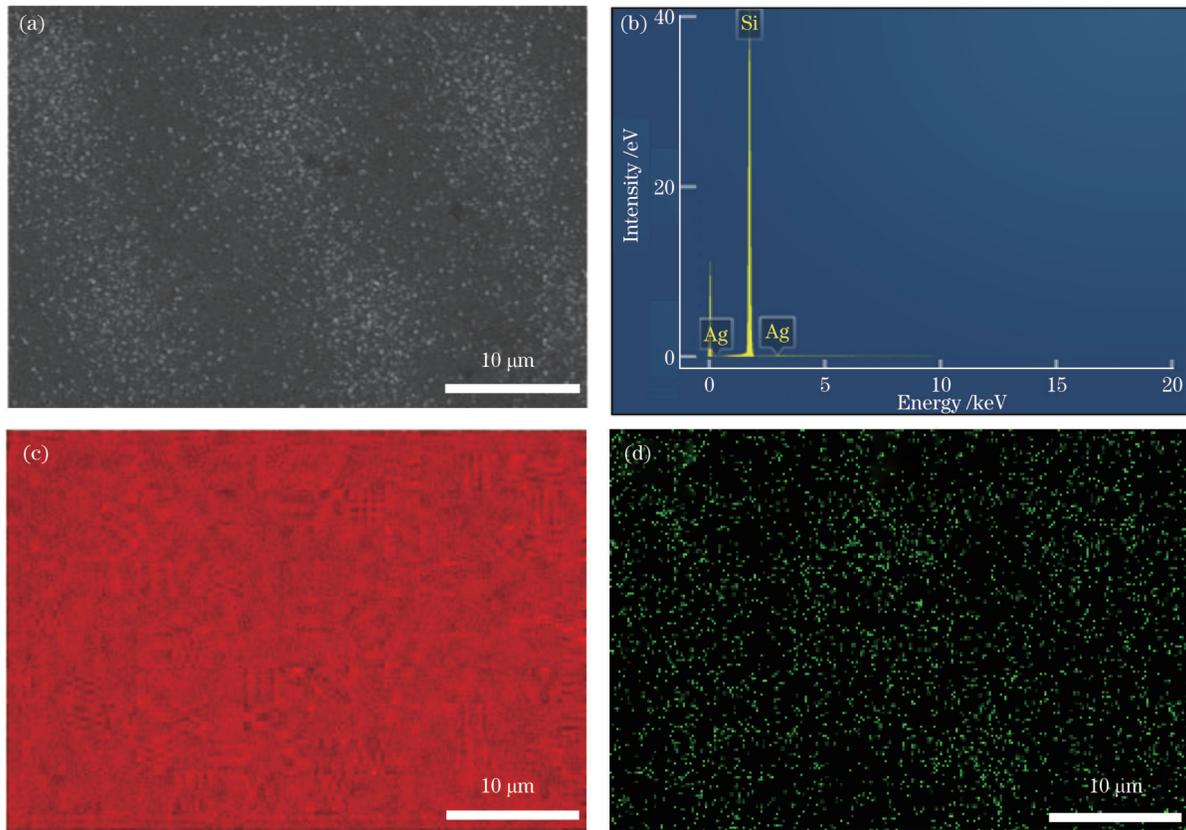


图 6 转移微点的 EDS 分析。(a) 转移微点的 SEM 图；(b) 转移微点的元素分析谱；(c) 转移微点结构中的 Si 元素面分布图；(d) 转移微点结构中的 Ag 元素面分布图

Fig. 6 EDS analysis of transferred micro-dots. (a) SEM image of transferred micro-dots; (b) elemental analysis spectrum of transferred micro-dots; (c) surface distribution diagram of Si element in transferred micro-dot structure; (d) surface distribution diagram of Ag element in transferred micro-dot structure

表 1 微点的组分

Table 1 Components in micro-dots

Element	Si	Ag
Mass fraction / %	99.14	0.86

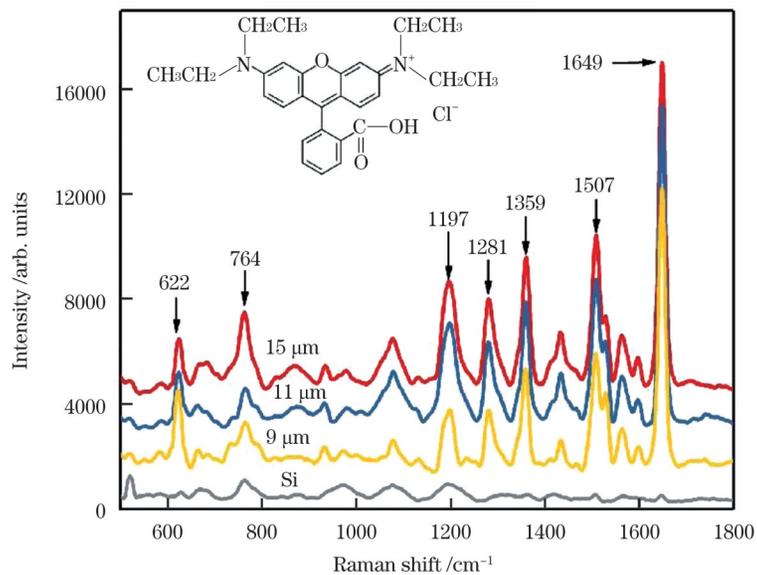


图 7 RhB 在不同周期 Ag 微点基底上的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of RhB on Ag micro-dot substrates with different periods

764 cm^{-1} 和 1197 cm^{-1} 处的峰对应面内和面外 C—H 的弯曲振动, 1281 cm^{-1} 处的峰对应 C—C 单键的弯曲振动。

在裸 Si 基片上 RhB 的拉曼光谱强度很弱, 而当使用覆盖有转移 Ag 纳米颗粒微点阵的 Si 基底时, RhB 的拉曼强度得到显著增强, 尤其是位于 1359、1507、1649 cm^{-1} 处的 RhB 特征峰。另一方面, 随着转移 Ag 微点阵的周期从 9 μm 增加到 15 μm , 对应基底上的 RhB 的拉曼强度逐渐增大。根据图 3、4 所示的 Ag 微点的颗粒分布统计结果可知, 当干涉光场周期增大时, 转移得到的微点单位面积上的 Ag 纳米颗粒数明显增多, 这为创造更多和强度更大的“热点”提供了条件, 因此更容易激发出较强的拉曼信号。

4 结 论

重点围绕基于三光束 LIIFT 技术的 Ag 微点结构制备及其 SERS 特性展开了研究。结果表明, 利用三光束干涉光场 LIIFT 可以实现 Ag 纳米颗粒微点结构的大面积、高效制备。当干涉光场周期 (9 μm) 较小时, 转移的相邻 Ag 微点之间易发生重叠, 导致结构边缘清晰度下降; 随着干涉光场周期从 9 μm 增加到 15 μm , 转移的 Ag 微点结构的边缘清晰度提高, 且组成微点的 Ag 纳米颗粒的密度增大。这是因为在 TM 模式下, 三光束干涉光场的场强最大值与对比度随干涉周期的增加而增大, 从而可转移的 Ag 膜质量及 Ag 纳米颗粒的分布受到影响; 其次, 三光束 LIIFT 技术制备的 Ag 纳米颗粒微点基底表现出很强的 SERS 特性, 且由于微点空间周期较大时, Ag 纳米颗粒的密度较大, 故对应基底的 SERS 特性也随微点周期的增加而逐渐增强。该研究结果充分证明了 LIIFT 技术在 SERS 芯片制备领域的潜在应用价值。

参 考 文 献

- [1] Li H J, Wang Y, Li Y, et al. Fabrication of pollutant-resistance SERS imprinted sensors based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ composites for selective detection of pyrethroids in water[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 138: 109254.
- [2] 叶林智, 张璐薇, 张镇西, 等. 表面等离子体共振传感器及其增敏策略与进展[J]. *中国激光*, 2023, 50(21): 2107402.
Ye L Z, Zhang L W, Zhang Z X, et al. Research advances and sensitization strategies on surface plasmon resonance sensor[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(21): 2107402.
- [3] 刘卓瑶, 常建华, 倪海彬, 等. 基于表面等离子体共振效应的单模光纤高灵敏度温湿度传感器[J]. *中国激光*, 2023, 50(14): 1410001.
Liu Z Y, Chang J H, Ni H B, et al. High-sensitivity temperature and humidity sensor based on surface plasmon resonance effect in single-mode fiber[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(14): 1410001.
- [4] 白天硕, 王莞竹, 张龙飞, 等. 基于人工局域表面等离激元的高灵敏传感研究进展(特邀)[J]. *光子学报*, 2023, 52(10): 1052401.
Bai T S, Wang W Z, Zhang L F, et al. Progress in highly sensitive sensing based on spoof localized surface plasmons (Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(10): 1052401.
- [5] Du X B, Chu H, Huang Y W, et al. Qualitative and quantitative determination of melamine by surface-enhanced Raman spectroscopy using silver nanorod array substrates[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(7): 781-785.
- [6] Lin M, He L, Awika J, et al. Detection of melamine in gluten, chicken feed, and processed foods using surface enhanced Raman spectroscopy and HPLC[J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(8): T129-T134.
- [7] Lin H Y, Shao Q, Hu F, et al. Gold nanoparticle substrates for recyclable surface-enhanced Raman detection of Rhodamine 6G and Sudan I[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 526: 133-138.
- [8] 刘春宇, 王绍岩, 徐抒平, 等. 食品中苏丹红 I 和辣椒红的表面增强拉曼散射(SERS)光谱与激发-发射矩阵荧光光谱鉴别[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(11): 2505-2510.
Liu C Y, Wang S Y, Xu S P, et al. SERS and EEM fluorescence spectral distinction of Sudan I and paprika red in food[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(11): 2505-2510.
- [9] Jahn M, Patze S, Bocklitz T, et al. Towards SERS based applications in food analytics: Lipophilic sensor layers for the detection of Sudan III in food matrices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 860: 43-50.
- [10] 朱恒亮, 宋芳, 张馨予, 等. 用于聚合物传感的表面增强红外银天线阵列[J]. *光子学报*, 2023, 52(10): 1052414.
Zhu H L, Song F, Zhang X Y, et al. Surface enhanced infrared silver antenna arrays for polymer sensing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(10): 1052414.
- [11] 张奇睿, 石玉娇. 定量仿真研究贵金属纳米探针聚集诱导的非线性增强光热效应[J]. *中国激光*, 2023, 50(9): 0907201.
Zhang Q R, Shi Y J. Quantitative simulation study on nonlinear enhanced photothermal effect induced by aggregation of noble metal nano-probes[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(9): 0907201.
- [12] Mahajan S, Abdelsalam M, Suguwara Y, et al. Tuning plasmons on nano-structured substrates for NIR-SERS[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(1): 104-109.
- [13] Mahajan S, Baumberg J J, Russell A E, et al. Reproducible SERS from structured gold surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(45): 6016-6020.
- [14] Zhang P P, Yang S M, Wang L S, et al. Large-scale uniform Au nanodisk arrays fabricated via X-ray interference lithography for reproducible and sensitive SERS substrate[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(24): 245301.
- [15] Chirumamilla M, Das G, Toma A, et al. Optimization and characterization of Au cuboid nanostructures as a SERS device for sensing applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2012, 97: 189-192.
- [16] Wu T, Lin Y W. Surface-enhanced Raman scattering active gold nanoparticle/nanohole arrays fabricated through electron beam lithography[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 1143-1149.
- [17] Cui B, Clime L, Li K, et al. Fabrication of large area nanoprism arrays and their application for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(14): 145302.
- [18] Bohandy J, Kim B F, Adrian F J. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(4): 1538-1539.
- [19] Li R Z, Yang M Q, Guo L J, et al. Laser-induced forward transferred optical scattering nanosilica for transparent displays[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3674.
- [20] Weidling A M, Turkani V S, Akhavan V, et al. Large-area photonic lift-off process for flexible thin-film transistors[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2022, 6: 14.
- [21] Shen H J, Wang Y D, Cao L, et al. Fabrication of periodical micro-stripe structure of polyimide by laser interference induced forward transfer technique[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148466.

[22] Shen H J, Wang Y D, Cao L, et al. Fabrication of periodic microscale stripes of silver by laser interference induced forward transfer and their SERS properties[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33 (11): 115302.

[23] Sun C H, Wang M L, Feng Q, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) study on Rhodamine B adsorbed on different substrates[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89 (2): 291-296.

Fabrication of Ag Micro-dots with Laser Interference Induced Forward Transfer Technology and Their SERS Property

Shen Huijuan¹, Weng Zhankun², Li Changli^{3*}, Deng Liqiang¹, Han Taikun¹

¹*School of Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China;*

²*School of Mechatronic Engineering and Automation, Foshan University, Foshan 528225, Guangdong, China;*

³*School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China*

Abstract

Objective Surface-enhanced Raman scattering (SERS) plays an important role in trace detection and other fields of research. The use of periodic micro-nano structures has been a popular method for realizing high-performance SERS substrates. Traditional preparation technologies can prepare micro-nano structures with high precision and excellent quality. However, most of them have the limitations of strict environmental requirements, low efficiency, and high material dependence; therefore, it is necessary to develop alternative micro-nano periodic structure preparation techniques. Laser-induced forward transfer (LIFT) has been used to transfer almost all types of materials; however, it is limited in preparing periodic micro-nano structures. Laser interference lithography (LIL) has the advantage of high efficiency in preparing periodic micro-nano structures with large areas. Therefore, combining LIFT with LIL technology, a novel technique of laser interference-induced forward transfer (LIIFT) is proposed to transfer the periodic Ag micro-dots under three-beam laser interference in this study, which can overcome the shortcomings of traditional technologies and realize large-area metal micro-nano array structure manufacturing in a rapid, low-cost manner. Finally, the SERS properties of the Ag micro-dots transferred via LIIFT are tested and analyzed.

Methods The donor film to be transferred consists of a quartz substrate, a polyimide(PI)sacrificial layer film mixed with carbon nanoparticles (CNPs@PI), and an Ag film. The preparation process of the CNPs@PI thin film is described in Ref. [16], and the Ag film is evaporated onto the CNPs@PI film (Fig. 1). The principle of transferring a micro-dot via LIIFT is shown in Fig. 2. The azimuth angles (0° , 120° , and 240°) and transverse-magnetic (TM) mode of the polarization direction are chosen. Moreover, the effect of the interference period on the transferred microstructure is discussed. Finally, the Raman spectra of RhB on the transferred Ag micro-dots with different periods (9, 11, and 15 μm) are tested to analyze the SERS property of the transferred Ag micro-dots.

Results and Discussions The transferred Ag micro-dot structure is observed on the receiving substrate, as shown in Fig. 3(a1)–(a3). While the interference periods of the three beams are 9 μm , the outline of the micro-dot structure can be observed, but there are many overlapping areas between adjacent micro-dots, as shown in Fig. 3(a1). While the interference period increases to 11 μm , a micro-dot with clear edge can be observed, as shown in Fig. 3(a2). Upon increasing the period to 15 μm , the clarity of the micro-dot is further improved [Fig. 3(a3)]. These results, combined with Fig. 3(b1)–(b3), indicate that an increasing number of nanoparticles are distributed in the middle regions of a single micro-dot, leading to an improved resolution of each micro-dot with an increase in the period. The average diameter of the nanoparticles in the consistent area in the middle regions of the micro-dots with different periods is 129–141 nm, as shown in Fig. 3(c1)–(c3). These results, combined with the statistical results of the numbers of Ag nanoparticles in the consistent area (Fig. 4), indicate that, with an increase in the interference period, the average size of the Ag nanoparticles changes slightly, whereas the number of nanoparticles increases significantly. This is because the maximum intensity and contrast of the three-beam interference light field increase with the laser interference period (Fig. 5), which affects the transferable mass of the Ag film and the distribution of Ag nanoparticles on the receiving substrate.

The SERS characteristics of Ag micro-dot substrates with periods of 9, 11, and 15 μm are tested by selecting Rhodamine B (RhB) as the analyte with a concentration of $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and compared with the RhB Raman spectrum on the bare Si substrate. The results show that, while using an Si substrate covered with the transferred Ag nanoparticle micro-dots, the Raman intensity of RhB is significantly enhanced compared with that of the bare Si substrate. Simultaneously, the Raman intensity of RhB on the Ag nanoparticle micro-dot substrate increases with the micro-dot period (Fig. 7). This can be attributed to the local surface plasmon resonance effect. With the increase in interference period, the density of the transferred Ag nanoparticles increases evidently, which can create more and stronger “hot spots,” making it easier to excite strong Raman signals.

Conclusions Periodic Ag nanoparticle micro-dots are realized efficiently with three-beam laser interference LIIFT. The distribution of Ag nanoparticles in each micro-dot is controlled by adjusting the laser interference period. With the increase in the period of the laser interference from 9 μm to 15 μm , the density of Ag nanoparticles in the micro-dot increases. Finally, the Ag nanoparticle micro-dot substrates prepared by the three-beam LIIFT technology show significant SERS characteristics. Moreover, the Raman intensity of RhB on the transferred Ag micro-dots increases with the period of the micro-dots. This study demonstrates the potential application of LIIFT technology in the field of SERS chips.

Key words laser technique; laser interference lithography; laser induced forward transfer; Ag micro-spot structure; surface-enhanced Raman scattering characteristics