

激光与光电子学进展

基于振荡型金属光波导厚度增强的拉曼散射

陆炎^{1,3}, 石霄雯¹, 邓小燕¹, 陶雨濛², 陈鸿莉^{3*}, 方靖淮³, 仲崇贵³¹江苏航运职业技术学院交通工程学院, 江苏 南通 226010;²南京交通职业技术学院轨道交通学院, 江苏 南京 211188;³南通大学理学院, 江苏 南通 226019

摘要 采用具有毫米尺度的振荡型金属光波导结构对酞菁铜的拉曼散射进行增强。不同于传统的表面增强拉曼光谱(SERS)技术,通过设计复杂的贵金属纳米结构来创造热点的策略,本文通过增加金属光波导上、下表面金属包覆层之间的距离,即增加导波层的厚度能够耦合大量的光波能量进入导波层中,从而增强光与物质间的相互作用。尽管增加导波层的厚度存在单个模式场强下降的风险,但优势也很明显。首先,高模式密度有利于入射光能量与导波层的耦合;其次,激发光可以近垂直入射到波导表面,简化光学设置;最后,厚波导结构的偏振无关特性对拉曼增强具有贡献。

关键词 光学器件; 平板光波导; 拉曼光谱; 光谱调制

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1123002

Enhanced Raman Scattering Based on Thickness of Oscillating Metallic Optical Waveguide

Lu Yan^{1,3}, Shi Xiaowen¹, Deng Xiaoyan¹, Tao Yumeng², Chen Hongli^{3*},
Fang Jinghuai³, Zhong Chonggui³¹School of Transportation Engineering, Jiangsu Shipping College, Nantong, Jiangsu 226010, China;²School of Rail Transportation, Nanjing Vocational Institute of Transport Technology,
Nanjing, Jiangsu 211188, China;³School of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China

Abstract In this study, the Raman scattering of copper phthalocyanine is enhanced by adopting a millimeter-scale oscillating metallic optical waveguide structure. Different from the traditional surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology that creates hot spots by designing complex nanostructures of precious metals, we increase the distance between the upper and lower surface metal cladding layers of the metal optical waveguide, which can increase the thickness of the guided wave layer coupling of light energy into guided wave layer, thereby enhancing the interaction between light and matter. Although increasing the thickness of the guiding layer has the risk of a single-mode field strength drop, the advantages are obvious. First, the high mode density facilitated the coupling of incident light energy with the waveguide layer. Second, the excitation light could be incident nearly perpendicular to the waveguide surface, thereby simplifying the optical setup. Finally, the polarization-independent characteristics of the thick waveguide structure contributed to the Raman enhancement.

收稿日期: 2020-11-02; 修回日期: 2020-11-28; 录用日期: 2020-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(11904184)、江苏省大学生创新训练计划(202012703006Y)、南通航运职业技术学院科技计划(HYKY/2019B03)

*E-mail: chenhongli@ntu.edu.cn

Key words optical devices; slab waveguide; Raman spectrum; spectral modulation

OCIS codes 230.7400; 300.6450; 240.6380

1 引言

拉曼效应源于分子振动(点阵振动)与转动,其是光子与光学支声子相互作用的结果,因此从拉曼光谱中可以得到分子振动能级(点阵振动能级)与转动能级结构的知识。表面增强拉曼散射(SERS)技术是一种单分子级的检测技术^[1-2],广泛应用在医学诊断^[3-4]、有害材料检测^[5-7]和 DNA 生物信息分析^[8-9]等领域,检测灵敏度和再现性是衡量 SERS 技术的两项重要指标。除此之外,基于消逝场的平板波导也被用于增强拉曼信号,其主要利用界面处的消逝场与被测物质之间的相互作用,这类波导结构所增强的拉曼光谱具有很好的重复性,尤其适合检测生物大分子。McKee 等^[10]通过棱镜耦合技术在金属-介质的分界面上激发表面等离子共振(SPR),用于增强吡啶分子和硝基苯的拉曼光谱,并通过改变光束的入射角度来实现拉曼信号的调控。Liu 等^[11]使用传统的 Kretschmann 装置来激发金属薄膜上的长程表面等离激元共振(LRSPR),可以增强 4-巯基吡啶分子的拉曼信号,获得了相较于 SPR 光谱技术约 15 倍的增强,并且 LRSPR 的穿透深度超过 500 nm,在蛋白质和 DNA 等大分子检测方面具有较大的潜力。使用光波导来激发金属纳米粒子的局域表面等离子体共振(LSPR),可以实现拉曼散射的两级增大,拉曼增强因子可达 $10^8 \sim 10^{12}$ 量级^[12],与间隙型金属纳米颗粒的热点相当,并且这种条件下纳米颗粒的两侧都存在极强的电场,可用于探测较大的分析物,这是间隙型热点所不具备的。但是基于消逝场的光波导中模场的穿透深度和传输距离有限,消逝波的激发需要借助耦合器件并满足严格的波矢匹配条件,故在通过调整结构参数以实现拉曼信号的调控方面具有局限性。

不同于传统的消逝场光波导,本文使用振荡型金属光波导所激发的超高阶导模来增强染料分子的拉曼散射,同时调整导波层厚度实现对拉曼信号强度的有效调控,其主要依赖于金属光波导中超高阶导模(泄漏模)的自由空间耦合^[13]、两个量级的场增强效应^[14-15]、偏振无关^[16]和高模式密度。振荡型金属光波导具有灵活的结构,可用于不同状态下样品的拉曼检测。Wei 等^[17]将钙钛矿型压电陶瓷嵌入金属

光波导中以充当导波层,并借助两层金属膜来充当电极,采用施加电压的方式来实现对拉曼信号强度的有效调控,其主要依据是压电陶瓷的电光效应和压电效应会改变超高阶导模的有效折射率,从而导致模场与样品相互作用的光场发生变化;Xu 等^[18]在振荡型金属光波导的基础上设计了双腔金属光波导结构,用于探测液体分子的拉曼信号,该结构中的模式耦合现象能够使导波层中的模式密度增大 1 倍,可极大提高拉曼信号的激发效率,同时上、下两个腔中的模场存在竞争机制,即光波能量总是倾向于折射率较大的一侧,利用这一特点实现了双腔金属光波导中拉曼信号强度的调控。由于超高阶导模对导波层的厚度极其敏感,若增加金属光波导中导波层的厚度,则模式密度也会随之增大,这意味着入射光波能够通过更多的通道耦合进入导波层中。此外,模式密度的增大会导致相邻模式之间的差异变小,这能够促进不同模式之间的能量耦合,而操控导模的模场分布可以实现拉曼信号强度的调控。本文选用染料酞菁铜(CuPc)作为探针分子并用来验证所设计的方案。CuPc 分子具有良好的光学和化学性质,如极好的热稳定性,而且在有机光伏系统^[19]、有机场效应管^[20]和环境保护^[21]等方面都有广泛的应用。

2 基本原理

2.1 振荡型金属光波导结构

图 1 为用于拉曼检测的振荡型金属光波导结构,其由导波层、涂覆薄银膜的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜和涂覆厚银膜的玻璃板三部分组成。

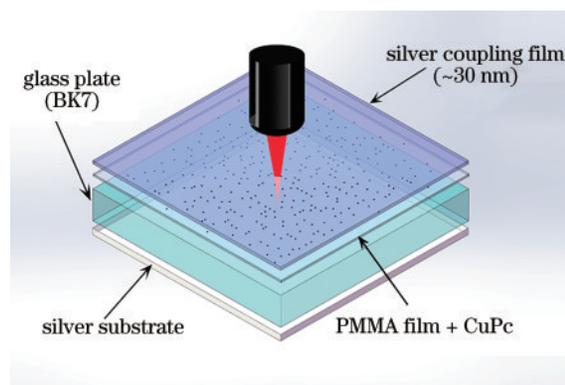


图 1 振荡型金属光波导的结构

Fig. 1 Structure of oscillating metal optical waveguide

导波层由玻璃板(BK7)和包含 CuPc 分子的 PMMA 透明薄膜组成,嵌入的玻璃板可用于调整导波层的厚度;约为 30 nm 厚的薄银膜被覆盖在 PMMA 薄膜上,用于提高入射光的耦合效率;相对较厚的银膜(大于 300 nm)被沉积在玻璃板的底部,用于阻止光的泄漏。振荡型金属光波导结构具有如下特点:1)对称金属包覆的结构设计,使得波导中导模的有效折射率趋于 0,高强度的导模以驻波的形式存在于导波层中;2)高模式密度,毫米尺度的波导可以承载数千个导模,当会聚光垂直入射到波导的表面上时,可同时激发数十个振荡的模式以提高光的耦合效率并使场强更为均匀,这有利于提高拉曼检测的灵敏度和可重复性;3)毫米尺度的波导对入射光的偏振不敏感,这是由导模的超大序数所导致的,因此横电模(TE)偏振和横磁模(TM)偏振的入射光可同等耦合并用来促进拉曼增强。

2.2 波导结构中超高阶导模的分布

当光束以小角度入射时,金属光波导中所激发的超高阶导模将会呈现出一系列的共振峰,其可通过衰减全反射(ATR)技术所测量的反射谱来观察得到。假定金属波导中薄银耦合层、导波层和厚银基底的厚度分别为 h_1 、 h_2 和 h_3 , $h_2 = h_{\text{glass}} + h_{\text{CuPc}}$, h_{glass} 为 BK7 玻璃板的厚度, h_{CuPc} 为含有 CuPc 分子的 PMMA 膜的厚度。文献[22-23]已对超高阶导模的物理机制给出了详细的探讨,这里简要介绍几个对实验有必要的重要结论。图 2 为基于 Fresnel 方程计算得到的波导 ATR 光谱,包含 TE 和 TM 两种偏振模式,其中薄银耦合层、导波层和厚银基底的厚度分别设为 $h_1=30$ nm、 $h_2=170$ μm 和 $h_3=300$ nm,入射光波长 λ 为 785 nm,金属银和导波层的介电常数分别设为 $\epsilon_1 = \epsilon_3 = -26 + 1.5i$ 和 $\epsilon_2 = 2.2$ 。从图 2 可以看到,当以一束准直的平行光入射时,在入射范围为 $0^\circ \sim 20^\circ$ 存在 17 个导模,并且 TE 偏振和 TM 偏振的反射谱是重叠的。

由图 2 可知,超高阶导模是与偏振无关的,并且当采用会聚光激发时,在一定的角度范围内可同时激发数个导模,高模式密度和偏振无关的两个特性会共同增强金属光波导的耦合效率。此外多个模式的同时激发还具有如下优势:单个导模以振荡场的形式存在于导波层中,所以某些区域将不会存在电场,但是具有不同周期的导模可以相互补充,使得整体的电场分布非常均匀,这将会促进光与物质的相互作用,进而获得稳定的探测性能,同时这也

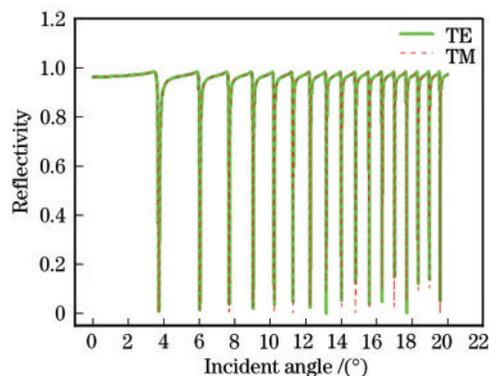


图 2 金属波导在 TE 偏振和 TM 偏振下的 ATR 光谱
Fig. 2 ATR spectra of metal waveguides with TE polarization and TM polarization

是波导增强拉曼光谱的理论基础。

超高阶导模对导波层的厚度极其敏感,因此可通过调整玻璃板的厚度来改变波导中的模式密度。图 3 为仿真计算得到不同厚度的玻璃板在金属光波导中的模式分布,其中玻璃板的厚度分别设为 0.17, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 mm,金属银的介电常数与图 2 一致,导波层的折射率为 2.89。从图 3 可以看到,在小角度入射范围为 $0^\circ \sim 8^\circ$,玻璃板的厚度变化约为 2 mm,此时模式密度增大近 15 倍,这一现象是实现由波导厚度调控拉曼信号强度的主要依据之一。图 4 为单个模式在波导中的能量与厚度的关系,其中 τ_{cover} 和 τ_{core} 为耦合层和导波层中的功率因子。从图 4 可以看到,当波导的厚度超过 0.2 mm 时,导模的能量几乎全部宿住在导波层中,这可与被测染料分子进行充分的能量交换,导模的能量分布计算方法如下。

电磁波的时间平均功率流可以表示为

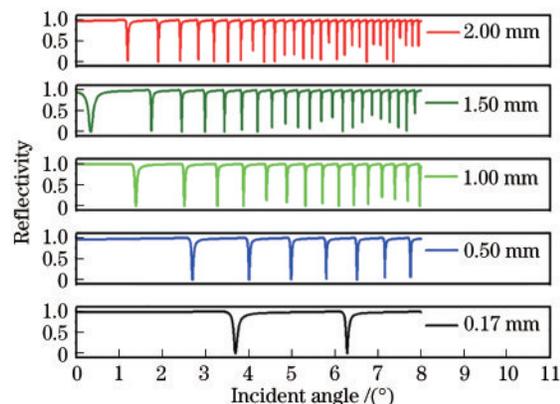


图 3 不同厚度下波导中的模式分布
Fig. 3 Mode distributions in waveguides with different thicknesses

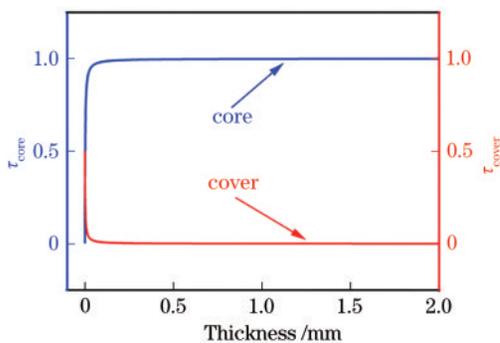


图4 导波层和耦合层中的能量与厚度的关系

Fig. 4 Relationship between energy and thickness in waveguide guide layer and coupling layer

$$P_i = - \int_S \frac{1}{2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \cdot d\mathbf{S}, \quad (1)$$

式中： \mathbf{E} 为电场矢量； \mathbf{H}^* 为复磁矢量； \mathbf{S} 为功率流流过的封闭曲面面积； $i=1, 2, 3$, 定义耦合层、导波层和衬底层分别为1、2和3。将导模的模式本征方程代入(1)式, 便可计算出耦合层和导波层中的功率因子 τ_{cover} 和 τ_{core} , 表达式为

$$\tau_{cover} = \frac{\kappa_2^2}{p_3(\kappa_2^2 + p_3^2) \left(h_2 + \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_3} \right)}, \quad (2)$$

$$\tau_{core} = \frac{h_2 + \frac{p_3}{\kappa_2^2 + p_3^2} + \frac{p_1}{\kappa_2^2 + p_1^2}}{h_2 + \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_3}}, \quad (3)$$

式中： $\kappa_2 = \sqrt{k_0 \epsilon_2 - \beta^2}$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, $\beta = k_0 \sin \theta$ 为传播常数, θ 为入射角； $p_1 = \sqrt{\beta^2 - k_0 \epsilon_1}$ ； $p_3 = \sqrt{\beta^2 - k_0 \epsilon_3}$ 。

3 实验与讨论

金属光波导的制备过程如下:将0.1 g的PMMA颗粒加入到30 mL的三氯甲烷(CHCl_3)中;然后加入0.01 g的CuPc粉末,利用超声充分溶解后得到混合溶液;将200 μL 的混合溶液滴在玻璃板(BK7)上,使用匀胶机旋涂成含有探针分子的PMMA薄膜;最后薄银耦合膜和基底厚银膜分别采用磁控溅射和真空蒸镀的方式沉积在导波层的两侧。

使用图5的实验装置探测所制备的波导结构的反射光谱。一束功率为100 mW和波长为785 nm的准直激光穿过两个孔径为2 mm的小孔和偏振器,然后照射到波导薄银耦合膜的表面,而反射光由一个固定在转台上的光电探头接收,通过计算机

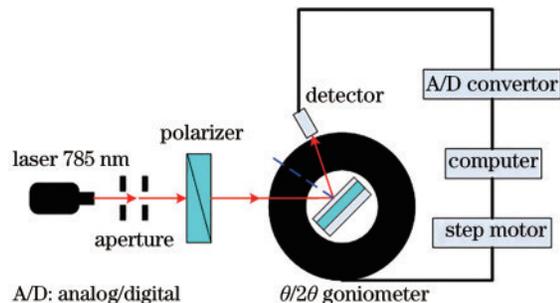


图5 探测波导反射率的实验装置

Fig. 5 Experimental device for detecting waveguide reflectivity

控制的转台进行角度扫描,最后由自制的软件显示出反射谱。图6为1.00 mm厚度的波导的反射谱。从图6可以看到,反射光强度随入射角的变化呈现出一系列尖锐的共振峰,这表明波导中产生了超高阶导模。实验结果与图3的仿真结果相比,实验测得的共振峰出现加宽和部分失真的现象,这主要是由介质的吸收、入射光的略微发散和波导结构的不完全平行所导致的。

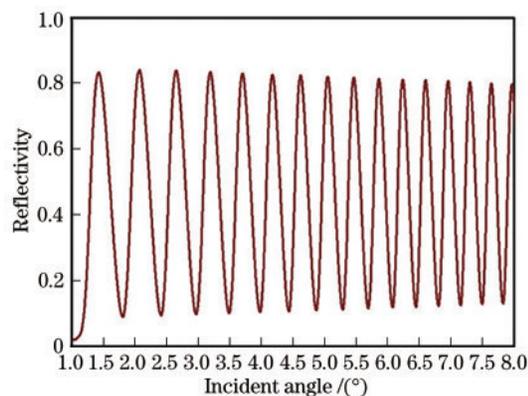


图6 厚度为1.00 mm的波导的反射谱

Fig. 6 Reflection spectrum of waveguide with thickness of 1.00 mm

为了探测CuPc分子的拉曼光谱,采用图7的实验装置。一束波长为785 nm的激光穿过半波片、光分束器和平面镜,最后聚焦在波导结构的薄银膜表面,产生的拉曼散射光被近红外拉曼光谱仪收集。拉曼探头的焦距为1.5 cm,积分时间设为6 s,拉曼光谱仪的分辨率为 8 cm^{-1} ,实验中分别探测玻璃板厚度为0.17, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 mm的5个金属光波导中CuPc的拉曼散射信号。样品制备过程中,保持酞菁铜样品层的厚度和总质量不变。

图8为不同的波导厚度下CuPc的拉曼光谱。从图8可以看到,更高的模式密度,即增加导波层厚

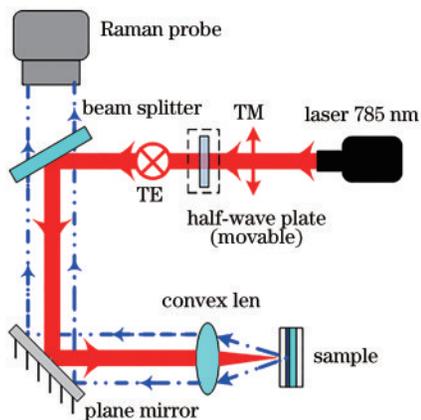


图 7 拉曼光谱探测的实验装置

Fig. 7 Experimental device for Raman spectroscopy detection

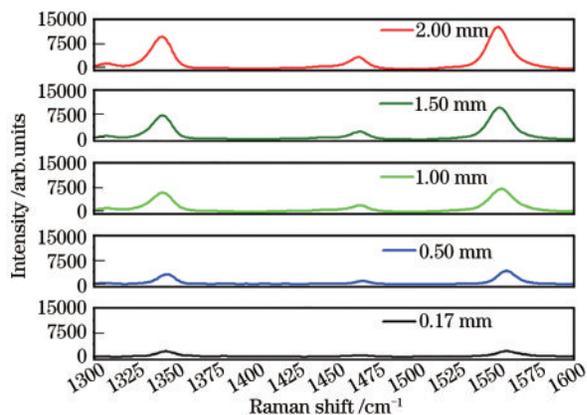


图 8 不同的波导厚度下 CuPc 的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of CuPc under different waveguide thicknesses

度可以获得更高的拉曼散射效率,能够激发出更强的拉曼光谱。与此同时,改变激发光的偏振特性来探测厚度为 0.17 mm 的波导样品,实验结果如图 9

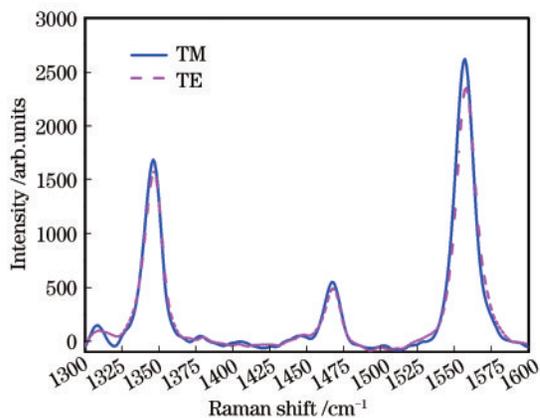


图 9 厚度为 0.17 mm 的波导在不同偏振下的拉曼光谱

Fig. 9 Raman spectra of 0.17 mm thickness waveguide with different polarization

所示。从图 9 可以看到,金属光波导增强的拉曼光谱对入射光的偏振特性不敏感,这与超高阶导模偏振无关的理论结果是吻合的。

4 结 论

不同于传统消逝场波导增强拉曼光谱的技术,本文使用振荡型金属光波导激发的超高阶导模来增强拉曼信号。超高阶导模以振荡的驻波形式在导波层中传输,并且对入射光的偏振不敏感。当采用会聚光入射时,毫米尺度的导波层中可同时激发多个模式,而且具有高模式密度的特点。通过增加两层金属间导波层的厚度可以提高波导的模式密度,从而实现对拉曼散射增强效率的调控。理论分析和实验结果共同证实金属光波导能够增强拉曼光谱的信号,并且增加导波层的厚度可以获得更好的拉曼激发效率。本文的研究内容为精密光谱强度的调制提供一种新方法,或将促进金属光波导在未来芯片级实验室方面的应用。

参 考 文 献

- [1] Haynes C L, McFarland A D, van Duyne R P. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(17): 338A-346A.
- [2] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [3] Qian X M, Peng X H, Ansari D O, et al. *In vivo* tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags[J]. *Nature Biotechnology*, 2008, 26(1): 83-90.
- [4] Dong X H, Tang S Z, Chen S Y, et al. Examination of disease in synovial arthritis based on SERS spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(1): 0117001.
董弦虎, 汤淑珍, 陈孙裕, 等. 基于 SERS 光谱技术的滑膜型关节炎疾病研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(1): 0117001.
- [5] Duan X K, Yao Y, Li J W, et al. Detection of acesulfame potassium in mouthwash based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Optical Engineering*, 2018, 57(5): 057102.
- [6] Hu X, Wu R M, Zhu X Y, et al. Fast detection of chlorpyrifos residues in tea via surface-enhanced Raman spectroscopy combined with two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(7): 0730001.

- 胡潇, 吴瑞梅, 朱晓宇, 等. 表面增强拉曼光谱结合二维相关谱快速检测茶叶中的毒死蜱残留[J]. 光学学报, 2019, 39(7): 0730001.
- [7] Yang Y A, Zhang D Q, Zhang C Y, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy analysis of glyphosate solution volatiles[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(13): 133003.
- 杨永安, 张德清, 张川云, 等. 草甘膦溶液挥发物的表面增强拉曼光谱分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(13): 133003.
- [8] Joon L G, Kwon Y W, Hee K Y, et al. Raman spectroscopic study of plasma-treated salmon DNA [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(2): 021911.
- [9] Wang T Y, Wang Y Y, Lin X L, et al. Ultrasensitive quantitative detection of alpha-fetoprotein based on SERS spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207026.
- 王廷银, 王运焱, 林学亮, 等. 基于 SERS 光谱技术的甲胎蛋白超灵敏定量检测[J]. 中国激光, 2020, 47(2): 0207026.
- [10] McKee K J, Meyer M W, Smith E A. Near IR scanning angle total internal reflection Raman spectroscopy at smooth gold films[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(10): 4300-4306.
- [11] Liu Y, Xu S P, Xuan X Y, et al. Long-range surface plasmon field-enhanced Raman scattering spectroscopy based on evanescent field excitation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(17): 2218-2222.
- [12] Gu Y J, Xu S P, Li H B, et al. Waveguide-enhanced surface plasmons for ultrasensitive SERS detection [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(18): 3153-3157.
- [13] Li H G, Cao Z Q, Lu H F, et al. Free-space coupling of a light beam into a symmetrical metal-cladding optical waveguide[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(14): 2757-2759.
- [14] Xu T, Huang L M, Yin C, et al. Enhanced Raman scattering assisted by ultrahigh order modes of the double metal cladding waveguide[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 163703.
- [15] Yin C, Lu Y, Xu T, et al. Enhanced Raman scattering based on Fabry-Perot like resonance in a metal-cladding waveguide[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(5): 560-564.
- [16] Lu H F, Cao Z Q, Li H G, et al. Study of ultrahigh-order modes in a symmetrical metal-cladding optical waveguide[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(20): 4579-4581.
- [17] Wei D, Xu T, Yuan L, et al. Refractive index modulating Raman spectroscopy based on perovskite PMN-PT ceramics[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(10): 2748-2751.
- [18] Xu T, Lu Y, Li J F, et al. Enhanced Raman spectroscopy by a double cavity metal-cladding waveguide[J]. *Applied Optics*, 2016, 56(1): 115-119.
- [19] Jailaubekov A E, Willard A P, Tritsch J R, et al. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 66-73.
- [20] Zeis R, Siegrist T, Kloc C. Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(2): 022103.
- [21] Park J H, Royer J E, Chagarov E, et al. Atomic imaging of the irreversible sensing mechanism of NO₂ adsorption on copper phthalocyanine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(39): 14600-14609.
- [22] Yuan W, Yin C, Li H G, et al. Wideband slow light assisted by ultrahigh-order modes[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2011, 28(5): 968-971.
- [23] Zheng Y L, Cao Z Q, Chen X F. Conical reflection of light during free-space coupling into a symmetrical metal-cladding waveguide[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2013, 30(9): 1901-1904.