

激光与光电子学进展

基于平板波导-金纳米颗粒基底的表面增强拉曼散射信号长程探测

刘少平^{1*}, 姜小明², 赖林¹, 刘家瑜¹, 钟征源¹, 薄晓晗¹, 许茜¹¹重庆邮电大学光电工程学院, 重庆 400065;²重庆邮电大学生物信息学院, 重庆 400065

摘要 研制了一种基于聚合物平板波导-金纳米颗粒(AuNPs)的表面增强拉曼散射(SERS)基底,长程检测了罗丹明6G(R6G)的SERS信号,对基底的增强性能和重复性进行了分析。实验结果表明:SERS信号强度随着探测距离的增加先增大后减小,在探测距离为10 mm时SERS信号达到最大值;该基底对R6G的检测限为 10^{-7} mol/L,增强因子为 4.3×10^4 ;R6G各特征峰强度的相对标准偏差(RSD)在3%左右,具有较好的重复性。该聚合物平板波导-AuNPs SERS基底能够有效长程检测SERS信号,为生物样本分子的无损检测奠定了基础。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 平板波导; 长程检测; 聚合物

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2330003

Long-Range Detection of Surface-Enhanced Raman Scattering Signal Based on Flat-Plate Waveguide-Gold Nanoparticles Substrate

Liu Shaoping^{1*}, Jiang Xiaoming², Lai Lin¹, Liu Jiayu¹, Zhong Zhengyuan¹, Bo Xiaohan¹,
Xu Qian¹

¹College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications,
Chongqing 400065, China;

²College of Bioinformatics, Chongqing University of Posts and Telecommunications,
Chongqing 400065, China

Abstract A surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate based on polymeric flat-plate waveguide and gold nanoparticles (AuNPs) is developed. The SERS signal of rhodamine 6G (R6G) is detected in the long range, and the enhancement performance and reproducibility of the substrate are analyzed. The experimental results show that the SERS signal increases and then decreases with increasing detection distance, reaching a maximum at a detection distance of 10 mm; the detection limit of the substrate for R6G is 10^{-7} mol/L and the enhancement factor is 4.3×10^4 ; the relative standard deviation (RSD) of each characteristic peak intensity of R6G is around 3% and has good repeatability. The polymeric flat-plate waveguide-AuNPs substrate can effectively detect SERS signals in a long range, laying the foundation for the non-destructive detection of molecules in biological samples.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; flat-plate waveguide; long range detection; polymeric

OCIS codes 300.6450; 230.7390; 290.5860; 250.5460

收稿日期: 2021-02-01; 修回日期: 2021-03-25; 录用日期: 2021-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(61801069)

通信作者: *1306613705@qq.com

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)信号可以提供分子振动和转动等结构信息,被认为是分子“指纹光谱”^[1-3]。目前,SERS信号增强以局域电场增强为主^[4],即当位于粗糙金属表面时,分子的拉曼信号能得到极大增强。单点检测和长程检测是检测拉曼光谱的主要方式。对于单点检测而言,由于参与信号检测的样品体积有限,并且样品分子和金属纳米颗粒在溶液中分布不均匀,所以单点检测方式存在信号重复性较差的问题^[5]。长程检测能够通过增大光与样本分子作用的距离来提高信号的强度和重复性,且通常利用光波导来实现光和检测样本的长程作用从而实现信号收集^[6]。

近年来,基于光波导耦合金属纳米颗粒的SERS基底结构被广泛研究^[7-11]。在国内,张灿等^[6]对槽型波导耦合银纳米颗粒结构进行了理论上的分析,结果表明该结构的增强能力比纯等离子槽型波导和硅基介电槽型波导高了2~3个数量级,但制作工艺较为复杂。Lai等^[12]在微流体通道内采用磁控溅射法溅射出纳米金岛结构,制作了含有SERS基底的微流体通道,实现了对微通道拉曼信号的长程探测。但由于微通道本身吸收损耗较大,光信号传播距离较短。为了减小传输损耗,赖春红^[5]研制了基于全反射液芯光波导的SERS光流体,光信号传播距离为7 mm。在国外,Tang等^[13]在理论上研究了金属球-槽型波导结构对SERS信号探测能力的影响,结果表明由于槽内金属粒子与有限槽(半开腔)的电磁耦合作用,金属球-槽中出现了表面等离子激元(SPP)与局域表面等离子体(LSP)的耦合模式(SPP-LSP),并且槽中的金粒子可以提供高

达 10^6 的增强,从而实现多个分子的检测。Peyskens等^[14]使用电子束光刻等工艺制备了氮化硅波导-蝴蝶结型金纳米颗粒(AuNPs)粒子基底,利用硅基波导的倏逝场来激发蝴蝶结型等离子体增强的拉曼光谱,实现了4-硝基苯硫酚SERS信号的长程检测。这些研究表明,长程检测可以有效改善SERS信号重复性不好的问题,且使用倏逝场激发金属等离子体可避免检测样本的损坏,较为适合生物样本的检测。

由于上述SERS基底的制作较为复杂,本文设计了一种基于聚合物平板波导-AuNPs的SERS基底。相比于传统的硅基材料,聚合物材料价格低廉、加工工艺简单(简单的匀胶步骤即可完成平板波导的制作)。采用化学还原法完成AuNPs的制备,以R6G为检测样本,完成了基底的最优传输长度、检测限、增强因子和重复性等关键性能指标的实验分析。

2 聚合物平板波导-AuNPs SERS基底结构设计

所提聚合物平板波导-AuNPs SERS基底结构及检测原理如图1所示,该基底整体为含有金纳米颗粒的平板波导结构,主要由波导核、波导上包层和含有金纳米颗粒的样本溶液组成,其中平板波导以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为波导核,以全氟1-丁烯基乙烯基醚(CYTOP)为下包层。金纳米颗粒分布在样本溶液中,用于增强样本分子的SERS信号。入射光波长为632.8 nm,此时金的折射率为 $0.19715 + 3.0899i$ ^[15],PDMS、CYTOP、样本溶液的折射率分别为1.4、1.34、1.33,检测溶液为低浓度溶液,故折射率采用水的折射率。

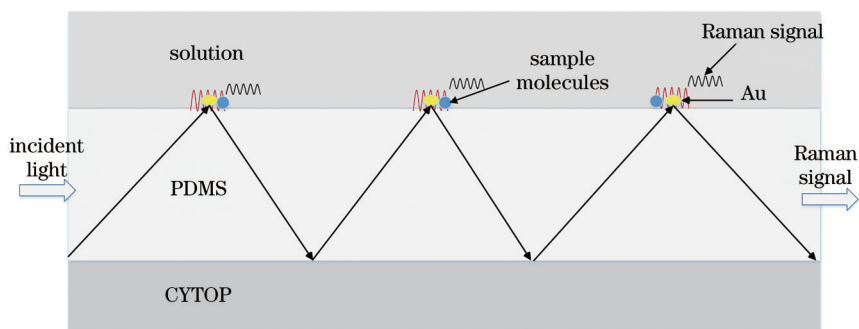


图1 聚合物平板波导-AuNPs SERS基底结构及检测原理

Fig. 1 Structure and detection principle of polymeric flat-plate waveguide-AuNPs SERS substrate

所提SERS基底检测原理为:入射光通过聚焦耦合进入波导核中传输,并在波导核与样本溶液界

面产生一个倏逝场。当金纳米颗粒位于倏逝场穿透深度内时,周围的局域等离子体会被激发,并在

金纳米颗粒周围产生“热点”，“热点”范围内实验样本的拉曼信号会得到增强。增强后的拉曼信号被平板波导收集，同入射光一起在波导核中传输，在输出端滤除激发光和瑞利散射光后，拉曼光在收光系统作用下耦合至光谱仪内，完成拉曼信号检测。

3 聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底仿真

为得到所提聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底的增强性能，使用 COMSOL 软件仿真模拟了该基底的电场分布，如图 2 所示。图 2(a) 为波导结构图，其中入射波长为 632.8 nm，基底宽度为 10 μm ，

PDMS 厚度为 3 μm ，CYTOP 厚度为 1 μm ，样本溶液高度 2 μm ，金纳米颗粒粒径为 50 nm。图 2(b) 为聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底的电场分布，图 3(c) 为金纳米颗粒周围的电场分布。由图 2(b) 和图 2(c) 可知，激发光主要在波导核 PDMS 中传输，在金纳米颗粒周围存在较大的电场，电场强度最大值为 22.3 V/m。增强因子^[6]的计算公式为

$$F_E = \frac{|E_R|^2 |E_0|^2}{|E_0|^4} \approx |E_0|^4, \quad (1)$$

式中： E_R 为拉曼散射光的局域电场强度； E_0 为入射光引起的放大电场强度。计算得到的最大增强因子为 2.56×10^5 。

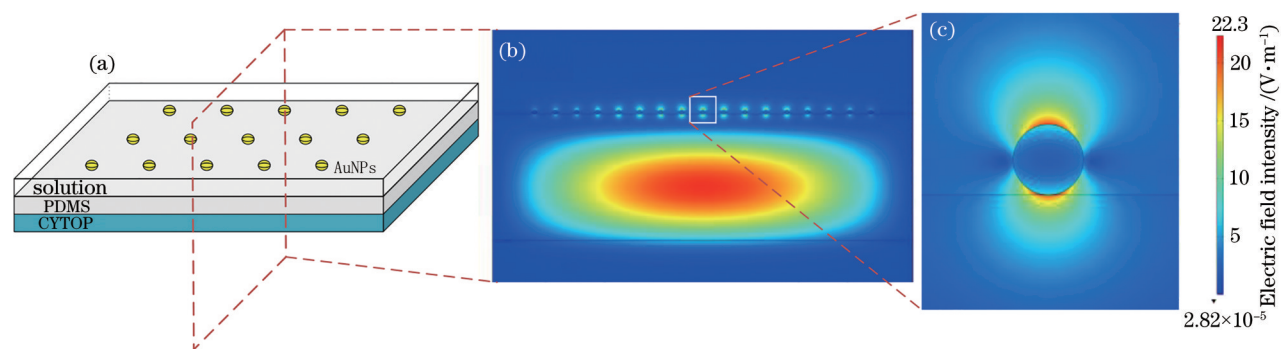


图 2 聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底结构仿真图。(a) 基底三维结构；(b) 入射面电场分布；(c) 金纳米颗粒周围电场分布
Fig. 2 Simulation of polymeric flat-plate waveguide-AuNPs SERS substrate structure. (a) 3D structure of substrate; (b) electric field distribution of incident surface; (c) electric field distribution around AuNPs surface

4 聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底制作

4.1 聚合物平板波导制备

通过台式匀胶机(Kw-4)甩胶完成聚合物平板波导的制作，具体步骤如下：首先，将CYTOP匀胶在硅片上，转速设定为 2000 r/min，时间为 40 s，在高温烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 预固化 10 min 后得到CYTOP下包层。然后，将PDMS(道康宁 184)前聚物及固化剂以质量比为 5:1 的比例充分混合，使用超声清洗机超声处理 10 min 去除气泡，使用去除气泡后的PDMS匀胶在预固化后的CYTOP表面，匀胶转速为 4000 r/min，匀胶时间为 40 s。最后，将匀胶完成的平板波导放置 在高温烘箱固化 2 h，固化温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ，取出后冷却至常温即可得到聚合物平板波导。完成平板波导的制作后，利用台阶仪(DektakXT)对该波导不同位置的PDMS厚度进行测试，厚度平均值为 3002 nm。

4.2 金溶胶制备

金溶胶采用化学还原法制备^[16]。首先，将 1 g

氯金酸粉末溶于 100 mL 去离子水中得到质量分数为 1% 氯金酸溶液，将 1 g 柠檬酸三钠粉末溶于 100 mL 去离子水中得到质量分数为 1% 柠檬酸三钠溶液；然后，取 1 mL 1% 氯金酸溶液，添加去离子水至 100 mL 后，将 100 mL 0.01% 氯金酸溶液边搅拌边加热至沸腾时，立即加入 0.6 mL 1% 柠檬酸三钠溶液，继续加热 20 min，溶液变为紫红色，即完成金溶胶的制作。对金溶胶进行紫外-可吸收光谱测量，吸收峰为 535 nm。由文献[16]可知，在紫外-可见光吸收峰为 517, 523, 539 nm 时，金纳米粒径分别为 5, 20, 50 nm，故制备的金纳米颗粒的粒径约为 50 nm。

5 结果与分析

采用氩氦激光器(1135, JDSN)作为激发光源，波长为 632.8 nm，输出功率为 17 mW。使用的光谱仪为复享拉曼光谱仪(NOVA 制冷型)。实验中，光谱仪积分时间均为 6 s。

5.1 不同传输长度的增强拉曼光谱分析

聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底能够有效

增强和收集拉曼信号,但是该基底自身也存在一定的损耗。为了得到该基底的最优传输长度,研究了基底传输长度对增强拉曼信号强度的影响。首先将 R6G 与金溶胶按照 1:1 体积比混合,然后分别取 50, 100, 150, 200, 250, 300 μL 的混合溶液滴在平板波导上进行长程检测,分别检测不同液滴直径即不同传输长度下 R6G 的 SERS 光谱。图 3 为不同传输距离下 R6G 的 SERS 光谱图和 R6G 在波数为 1509 cm^{-1} 处的强度变化。从图中可以看出:检测样

本沿波导传输方向覆盖长度在 6~10 mm 内时, SERS 信号随着基底传输距离的增大而增强;在 10~13 mm 内时, SERS 信号随着基底传输距离的减小而减弱,并在 10 mm 处获得最大信号。原因是由于波导具有一定的损耗,激发光和增强的拉曼信号在波导传输中都会损耗,在 6~10 mm 时,拉曼增强性能大于波导的损耗, SERS 信号强度会得到增加;但在 10~13 mm 时,波导的损耗影响更大, SERS 信号强度会减小。

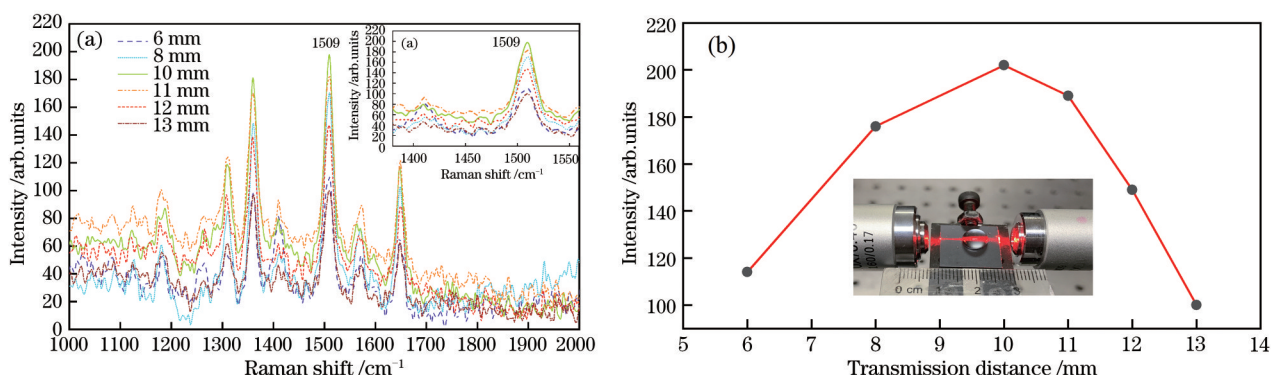


图 3 不同传输长度的拉曼实验结果。(a) R6G 的拉曼光谱,插图为在波数为 1509 cm^{-1} 周围的局部放大图;(b) 在 1509 cm^{-1} 处的强度图,插图为长程检测实物图

Fig. 3 Raman experimental results for different transmission lengths. (a) Raman spectrum of R6G, inset is a local magnification around wave number 1509 cm^{-1} ; (b) intensity diagram at 1509 cm^{-1} , inset is a physical view of long-range detection

5.2 基底对 R6G 的检测限

检测限是 SERS 基底的一个重要性能,它决定着一个检测系统的灵敏度以及能否完成低浓度溶液信号检测。将金溶胶分别与 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1×10^{-6} mol/L R6G 按 1:1 体积比均匀混合,取 150 μL 滴在聚合物平板波导上,长程检测 SERS 信号。完成 R6G 拉曼光谱的绘制和基线的扣除后,上述 3 种浓度 R6G 的增强拉曼光谱如图 4 所示,插图为 1×10^{-8} , 1×10^{-7} mol/L R6G 的增强拉曼光谱局部放大图。

从图 4 中可以看出: 1×10^{-7} , 1×10^{-6} mol/L 两种浓度的 R6G 溶液均存在 610, 766, 1176, 1306, 1358, 1509, 1645 cm^{-1} 的特征峰;浓度为 1×10^{-7} , 1×10^{-6} mol/L R6G 的 1509 cm^{-1} 特征峰强度分别为 138, 1228;浓度为 1×10^{-7} mol/L R6G 溶液的谱峰清晰,各特征性峰较尖锐;浓度为 1×10^{-8} mol/L 的 R6G 溶液拉曼峰极弱,且夹杂在噪声信号中,不易分辨。故该聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底对 R6G 的检测限为 1×10^{-7} mol/L。

5.3 基底 SERS 信号重复性分析

拉曼信号的重复性通常采用在相同条件下获

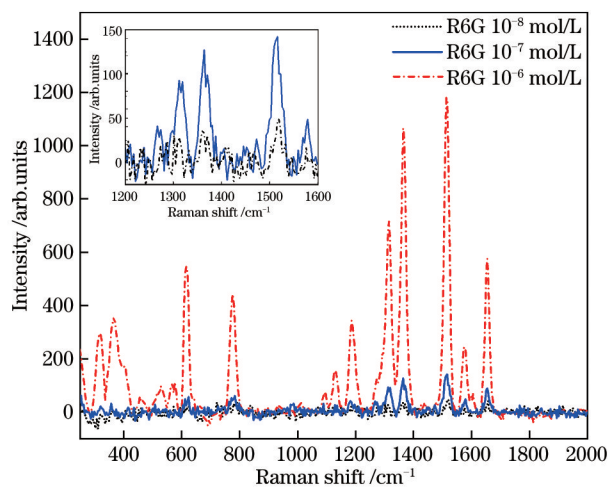


图 4 不同浓度 R6G 的增强拉曼光谱图,插图为 1×10^{-8} , 1×10^{-7} mol/L R6G 的拉曼光谱局部放大图

Fig. 4 Enhanced Raman spectra of different concentrations of R6G, inset is a partial magnification of 1×10^{-8} , 1×10^{-7} mol/L R6G's Raman spectra

得的多次拉曼信号强度相对标准偏差(RSD)来衡量^[17]。为了研究聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底信号的重复性,以 R6G 为检测样本进行分析,在相同实验条件下,对同一个基底在相

同位置的输出拉曼信号进行 10 次测试。10 次测试的增强拉曼信号光谱以三维图的形式表示,如

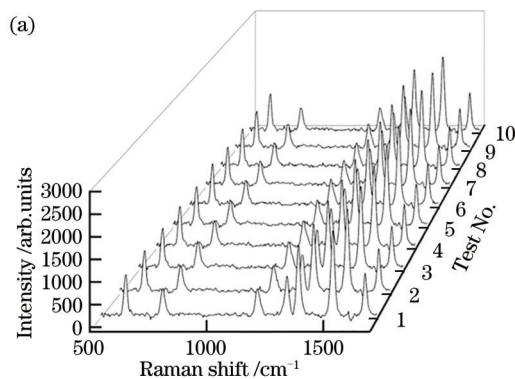


图 5(a) 所示,波峰强度平均值和误差棒如图 5(b) 所示。

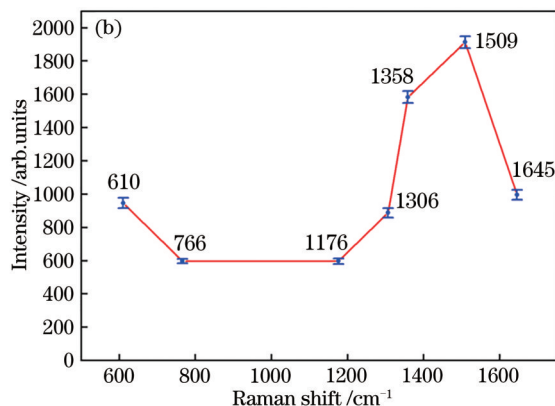


图 5 十次测试的 R6G 的拉曼光谱。(a)拉曼光谱图;(b)误差棒
Fig. 5 Raman spectra of R6G tested ten times. (a) Raman spectra; (b) error bar

从图 5(a)中可以看出,十次测试的 R6G 拉曼信号几个主要特征峰的高度基本一致,信号强度值相差较小。从图 5(b)中可以看出,各个峰拉曼信号强度有较小的标准偏差,且在波数为 610, 766, 1176, 1306, 1358, 1509, 1645 cm^{-1} 的 RSD 分别为 3.35%, 2.28%, 2.70%, 3.25%, 2.29%, 1.92%, 2.96%。各特征峰的 RSD 在 3% 左右,表明该聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底有较好的重复性。

5.4 基底 SERS 增强因子计算

拉曼增强因子是衡量基底拉曼信号增强能力的一个重要指标,通常用单分子的增强拉曼信号强度与标准拉曼信号强度的比值进行表征。忽略激光光斑、穿透深度及探针分子的吸附密度对发生散射分子个数的影响^[18],拉曼增强因子计算公式为

$$F'_E = I_{\text{SERS}} c_{\text{normal}} / I_{\text{normal}} c_{\text{SERS}}, \quad (2)$$

式中: I_{SERS} 和 I_{normal} 分别为 R6G 分子的增强拉曼信号强度与标准拉曼信号强度; c_{SERS} 和 c_{normal} ^[19]分别为参与增强拉曼信号与标准拉曼信号检测的样品浓度。

首先,取 150 μL 的 10^{-2} mol/L 的 R6G 溶液滴在无波导结构的纯硅片之上,长程检测 R6G 的标准拉曼信号。然后,再取相同尺寸的平板波导,将浓度为 10^{-6} mol/L 的 R6G 溶液与金溶胶按照 1:1 体积比混合后,取 150 μL 滴在平板波导表面,长程检测 R6G 的增强拉曼信号。增强拉曼信号与标准拉曼信号的强度对比如图 6 所示。

从图 6 中可以看出, 10^{-6} mol/L R6G 拉曼光谱最高峰 1509 cm^{-1} 的增强拉曼信号强度为 1228, 10^{-2} mol/L R6G 的标准信号强度为 283。代入 (2) 式,该聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底的增

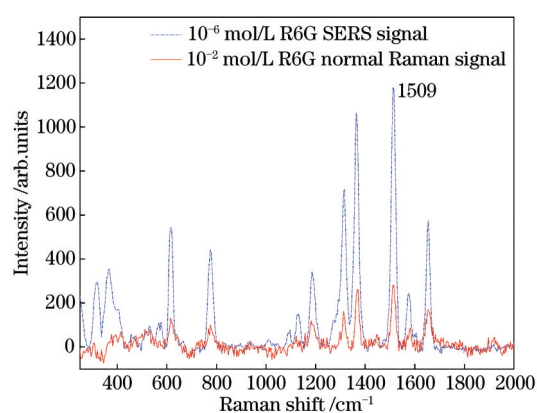


图 6 R6G 的增强拉曼信号和标准拉曼信号
Fig. 6 Enhanced and normal Raman signals of R6G

强因子 $F'_E = (1228 \times 10^{-2}) / (283 \times 10^{-6}) = 4.3 \times 10^4$,结果表明该聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底能够有效增强拉曼信号。仿真结果的 SERS 增强因子约为实验测试结果的 6 倍,主要原因是实际测试得到的拉曼信号为平均值,而仿真结果是根据最大电场强度计算的。

5 结 论

提出了一种基于聚合物平板波导-AuNPs 的 SERS 基底,该基底以 PDMS 为波导核,以 CYTOP 为波导下包层,以含有金纳米颗粒的样本溶液为波导上包层。通过匀胶法完成聚合物波导的制作,通过化学还原法完成金溶胶的制备。以 R6G 为检测样本,测试了基底传输长度对 SERS 信号强度的影响和检测限、增强因子、重复性等关键性能指标。研究结果表明:该基底检测限为 10^{-7} mol/L,增强因

子为 4.3×10^4 、基底最优传输距离为 10 mm; R6G 特征峰的 RSD 在 3% 左右, 具有较好的重复性。该聚合物平板波导-AuNPs SERS 基底制作方便, 信号重复性高, 适用于生物样本尤其是细菌细胞等样本的检测。下一步将探究如何对 PDMS 与金纳米颗粒进行优良的复合, 并使其不易脱落, 达到滴加检测样本就能完成检测, 不再需要将金纳米颗粒与检测样本混合, 简化实验步骤的目的, 同时实现样本拉曼信号的快速检测和高重复性。

参 考 文 献

- [1] Lu H, Zhu L, Zhang C L, et al. Highly uniform SERS-active microchannel on hydrophobic PDMS: a balance of high reproducibility and sensitivity for detection of proteins[J]. RSC Advances, 2017, 7(15): 8771-8778.
- [2] Scaffidi J P, Gregas M K, Seewaldt V, et al. SERS-based plasmonic nanobiosensing in single living cells [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(4): 1135-1141.
- [3] Chen L, Choo J. Recent advances in surface-enhanced Raman scattering detection technology for microfluidic chips[J]. Electrophoresis, 2008, 29(9): 1815-1828.
- [4] Dhakal A, Peyskens F, Clemmen S, et al. Single mode waveguide platform for spontaneous and surface-enhanced on-chip Raman spectroscopy[J]. The Royal Society, 2016, 6: 2042-8901.
- [5] Lai C H. Study of the double SERS substrate chip based on a liquid core waveguide[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
赖春红. 基于液芯波导的双 SERS 基底芯片研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [6] Zhang C, Zhang J, Zhu Y. Slot-waveguide coupled nanostructure enhanced Raman spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(3): 0313001.
张灿, 张洁, 朱永. 槽型波导耦合纳米结构增强拉曼光谱[J]. 光学学报, 2020, 40(3): 0313001.
- [7] Subramanian A Z, Ryckeboer E, Dhakal A, et al. Silicon and silicon nitride photonic circuits for spectroscopic sensing on-a-chip[J]. Photonics Research, 2015, 3(5): B47-B59.
- [8] Dhakal A, Subramanian A Z, Wuytens P, et al. Evanescent excitation and collection of spontaneous Raman spectra using silicon nitride nanophotonic waveguides[J]. Optics Letters, 2014, 39(13): 4025-4028.
- [9] Raza A, Clemmen S, Wuytens P, et al. ALD assisted nanoplasmonic slot waveguide for on-chip enhanced Raman spectroscopy[J]. APL Photonics, 2018, 3(11): 116105.
- [10] Tian J P, Sun M. Modal properties of novel hybrid plasmonic waveguide consisting of two identical dielectric nanotubes symmetrically placed on both sides of a thin metal film[J]. The European Physical Journal D, 2016, 70: 4.
- [11] Dou X Y, Zhang J, Chen S M, et al. Process optimization and Raman spectroscopy enhancement experiment of multimode tapered fiber SERS probe [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(5): 0530001.
窦心怡, 张洁, 陈思孟, 等. 锥形光纤 SERS 探针的工艺优化和拉曼光谱增强实验[J]. 光学学报, 2018, 38(5): 0530001.
- [12] Lai C H, Chen L, Chen G, et al. Microchannel-based surface-enhanced Raman spectroscopy for integrated microfluidic analysis[J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(1): 124-127.
- [13] Tang F, Boutami S, Adam P M. Effect of metallic nanoparticles on improving the detection capacity of a micro-SERS sensor created by the hybrid waveguide of metallic slots and dielectric strips[J]. ACS Omega, 2018, 3(4): 4017-4026.
- [14] Peyskens F, Dhakal A, Van Dorpe P, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy using a single mode nanophotonic-plasmonic platform[J]. ACS Photonics, 2016, 3(1): 102-108.
- [15] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2008, 1(1): 601-626.
- [16] Wang T T, Yang L L, Li Y, et al. Different sizes of spherical gold nanoparticles modified electrodes for selective determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(5): 725-733.
王婷婷, 杨莉莉, 李元, 等. 不同尺寸球形纳米金粒子修饰电极在高浓度抗坏血酸共存下选择性测定多巴胺[J]. 分析科学学报, 2020, 36(5): 725-733.
- [17] Zhang X, Xin K, Shi X F, et al. Surface-enhanced Raman scattering with Au nanoparticles optically trapped by a silicon-based micro-nano structure substrate[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 2116-2121.
张旭, 辛坤, 史晓凤, 等. 基于硅基微纳结构衬底的光操控-表面增强拉曼光谱方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 2116-2121.
- [18] Wang Z T, Wang M D, Xu Z H. Synthesis of SERS

substrate of nano-silver particles/graphene and mechanism of graphene platform[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(4): 156-163.

王宗廷, 王明栋, 许泽辉. 纳米银/石墨烯 SERS 基底的制备及石墨烯作用机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(4): 156-163.

- [19] Chen Z J, Ma X W, Chen X X, et al. Study on rapid detection of sufentanil in water and urine by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(9): 1073-1078, 1084.
陈志杰, 马小卫, 陈薪璇, 等. 利用表面增强拉曼光谱(SERS)技术快速检测水与尿液中舒芬太尼的研究[J]. 分析测试学报, 2020, 39(9): 1073-1078, 1084.