

槽型波导耦合纳米结构增强拉曼光谱

张灿, 张洁*, 朱永

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 将波导模式下的光子格林函数与分子的量子光学形式结合, 理论分析和计算了槽型波导耦合结构中单分子及多分子的拉曼增强因子。以平均增强因子、珀塞尔因子、波导收集百分数为主要性能参数, 对独立槽型波导和复合型槽型波导的差异进行对比。结果表明, 复合型槽型波导能获得显著更高的拉曼增强因子(相对于槽型波导提高了 2~3 个数量级), 这主要是电场、珀塞尔因子、光物质相互作用体积和拉曼信号收集效率共同增加的结果。

关键词 集成光学; 波导耦合; 增强拉曼; 光子格林函数; 增强因子

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0313001

Slot-Waveguide Coupled Nanostructure Enhanced Raman Spectroscopy

Zhang Can, Zhang Jie*, Zhu Yong

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education,
Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract The Raman enhancement factors of single molecule and multiple molecules in slot-waveguide coupling structure are analyzed and calculated theoretically by photon Green's function in waveguide modes combined with the quantum optical form of molecules. The average enhancement factor, the Purcell factor and the percentage of waveguide collection are used as the main performance parameters to compare the difference between the independent slot-waveguide and the composite slot-waveguide. The results show that the composite slot-waveguide achieves a considerably higher Raman enhancement factor (two to three orders of magnitude higher than that of the slot-waveguide), which is mainly because of the combined increase of the electric field, the Purcell factor, the light-matter interaction volume, and the Raman signal collection efficiency.

Key words integrated optics; waveguide-coupling; enhanced Raman; photon Green's function; enhancement factor

OCIS codes 130.2790; 130.6010; 170.5660; 290.5860

1 引 言

拉曼光谱作为一种指纹光谱学, 在化学、生物、环境和医学科学检测等众多领域中都引起了极大的关注^[1-3]。然而, 自发拉曼散射光强度非常弱, 大约每 10^6 个入射光子仅能检测到 1 个光子, 这种非常低的灵敏度的散射光很难从入射光中分离出来, 大大降低了探测系统的信噪比(SNR), 从而阻碍了实时的物质检测^[4-5]。有效增强拉曼散射信号的一种方法是表面增强拉曼散射(SERS)。SERS 是一种光谱技术, 该技术将分子置于金属纳米结构的超强局域电磁场(即热点)中, 从而大大增加分子的拉曼散射^[6]。纳米环^[7]、纳米壳^[8]、纳米棒^[9]、纳米线^[10]、纳米星^[11]和纳米团簇^[12]等金属纳米粒子在

其表面和热点中提供了巨大的电磁场和光子局域态密度(LDOS), 从而提高了本身较弱的拉曼散射光强度, 在金属纳米粒子的复合材料中甚至能观察到高达 10^{14} 的显著增强因子, 这已达到单分子检测的要求^[13]。

另一种增强拉曼散射光的补充方案为通过增加光物质作用的体积或面积来提高信号, 通常是通过增加光波导中光和物质作用的长度来实现的, 这种技术被称为波导增强拉曼散射(WERS)。WERS 对于 SERS 最明显的优势就是波导结构相对于金属纳米结构在制造时更易于精确控制, 因此能表现出更好的实验重复性。此外, WERS 相对于自由空间, 还能增加拉曼散射光的收集效率, 例如空心光子晶体光纤(HCPCF)利用其较大的数值孔径(NA), 可

收稿日期: 2019-08-08; 修回日期: 2019-09-12; 录用日期: 2019-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(61875024)、重庆大学人才计划(cqu2018CDHB1A07)

* E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

充分地束缚入射光及分析物的拉曼散射光。研究表明,HCPCF的拉曼光谱已应用于百万分之一水平的气体传感^[14],其拉曼强度相对于比色皿中的拉曼强度高 10^6 倍。亚波长的槽型波导由于槽型区域较强的电磁场,其增强效果是光纤 WERS 的 5 倍左右,同时由于精巧的结构尺寸,需要的分析物检测量却下降了 3 个数量级^[15]。在国内,孙晓东等^[16]采用严格耦合波分析方法研究了亚波长金属槽阵列的表面电磁场增强效应,在槽内共振效应的影响下,亚波长金属槽阵列在一个周期内的拉曼散射增强因子可达 10^6 数量级。窦心怡等^[17]利用化学腐蚀法制备锥形光纤,采用溶液化学沉积法将银纳米颗粒修饰到锥形光纤端面,从而形成光纤波导 SERS 探针,其最优的增强因子约为 10^{10} 。

近年来,由于硅基工艺的不断成熟,波导耦合纳米颗粒结构也受到越来越多研究者的青睐^[18]。在这些波导中,纳米颗粒被放置于介质波导顶部,可以利用波导的倏逝场激发其表面等离子体共振,通常将此结构命名为纳米天线结构。这种结构能有效地将光耦合到波导模式中,并且还应用于局部场增强。已有报道将此结构应用于表面拉曼增强技术中^[19]。

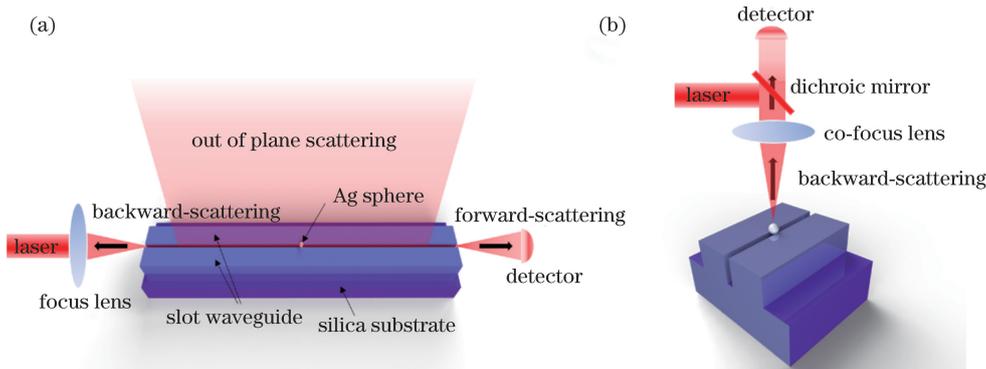


图 1 不同结构的拉曼散射原理图。(a)槽型波导耦合结构;(b)自由空间

Fig. 1 Schematic of Raman scattering in different structures. (a) Slot-waveguide coupling structure; (b) free space

2.1 单分子的拉曼增强

如图 1(a)所示,一束激光通过聚焦透镜耦合到波导的传播模式中,由于在槽型波导中存在半径为 r 的银纳米球颗粒,光作用于银粒子时,银纳米球附近存在局部的电磁场增强,即热点。拉曼活性分子如罗丹明 6 号(R6G)分子、结晶紫(CV)在这些热点处会产生 SERS,并向四周辐射能量,把热点附近单分子的辐射功率记为 P_{SM} 。这些散射光会部分耦合到波导中,也会辐射到波导模式之外,辐射功率会因为这两种情况而表现出不同的结果。在入射面收集

本文设计了一种基于亚波长槽型波导与金属纳米颗粒耦合的结构。利用槽型波导的高收集效率来增强拉曼信号,同时还利用金属纳米颗粒极大地增强 SERS。将 SERS 和 WERS 有效地结合,理论分析表明,所提结构能进一步增强拉曼信号。

2 波导耦合纳米结构拉曼增强理论

金属纳米粒子之间的增强主要来源于金属纳米粒子的局域表面等离子共振效应。波导的增强主要体现在三个方面:1)波导结构相比于自由空间,具有更好的耦合效率,利于拉曼光的收集,具有一定的增强作用;2)波导结构可以使得激励光与探针分子具有更长的作用距离;3)当波导结构与金属纳米粒子复合时,金属纳米粒子的局域增强效应使得波导结构的模场分布发生变化,表现为拉曼信号的增强。

单分子的拉曼增强因子(F_{ESM})以及平均增强因子(F_{EA})通常用来表示单分子或分子集发生光-物质相互作用后产生的拉曼增强光谱相对于分子本身拉曼光谱的变化倍数。以珀赛尔因子及波导收集百分数作为波导增强的评价因素,利用光子格林函数结合量子光学的方法来求解波导中的 F_{ESM} 和 F_{EA} 。

的拉曼光称为背向拉曼散射,其拉曼辐射功率由波导距离、热点的位置以及光收集效率等共同决定。在波导前向收集的拉曼光称为前向拉曼散射,在波导之外收集的拉曼光称为面外拉曼散射。综上,拉曼辐射功率相对于在自由空间测试的拉曼光有一定的增强。因此,单分子增强因子可表示为

$$F_{ESM} = \frac{P_{SM}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m)}{P_{SM0}}, \quad (1)$$

式中: $P_{SM}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m)$ 表示拉曼活性分子在探测位置处的拉曼辐射功率, $\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m$ 表示空间位置; P_{SM0} 表示

自由空间的拉曼辐射功率。 $P_{SM}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m)^{[15]}$ 可表示为

$$P_{SM}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m) = \frac{\epsilon_0 c n_B}{2} \int_{\Delta\omega} \int_{A_d} \mathbf{S}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m, \omega) d\mathbf{r}_d d\omega, \quad (2)$$

式中： ϵ_0 表示真空介电常数； c 表示真空中的光速； n_B 表示背景折射率； ω 表示角频率； $\Delta\omega$ 表示拉曼活性频谱的带宽； A_d 表示探测区域。 S 表示能流密度，其值可表示为

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m, \omega) = \mathbf{A}(\mathbf{r}_m, \omega_L, \mathbf{E}_0) S_0(\mathbf{r}_m, \omega) |G(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}|^2, \quad (3)$$

式中： $A(\mathbf{r}_m, \omega_L, \mathbf{E}_0)$ 、 $S_0(\mathbf{r}_m, \omega)$ 、 $|G(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}|^2$ 分别表示入射场增强、拉曼分子散射光谱、拉曼散射光的场增强以及散射光的传播； ω_L 表示入射激光的角频率； \mathbf{n} 表示把拉曼活性分子看作偶极子时的辐射方向，由于在槽型波导中光传播的模式主要为横电(TE)模，因此 \mathbf{n} 通常沿着TE模的方向。

在入射场强为 \mathbf{E}_0 时，入射场增强可表示为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_m, \omega_L, \mathbf{E}_0) = \frac{\hbar R_m^2 |\eta(z_m)|^2 |\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_0|^2}{2\omega_m \epsilon_0^2}, \quad (4)$$

式中： \hbar 表示约化普朗克常量； R_m 表示分子的拉曼张量； z_m 表示分子在波导传播方向上的位置； ω_m 表示分子拉曼光频率。 η 表示等离子体场增强，在波导中，贵金属如银会得到极大的场增强，其值可写为

$$|\eta(z_m)|^2 = \frac{c}{n_B v_E} \frac{A_0}{A_{WG}} \exp(-2\kappa z_m), \quad (5)$$

式中： v_E 表示能量速度，即时均能量与能流密度的比值； κ 表示波导损耗系数； A_0 、 A_{WG} 分别表示自由空间有效高斯光束的面积、有效波导模式面积， $A_0 = \pi (D_0/2)^2$ ， D_0 表示束腰半径， $A_{WG} = \frac{1}{\max\{\tau(\boldsymbol{\rho})\}} \int_{A_{WG}} \tau(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}$ ， τ 表示能量密度， A'_{WG} 表示整个波导截面区域， $\boldsymbol{\rho}$ 表示波导截面区域中的坐标。

在(3)式中，同一拉曼分子的散射光谱 S_0 为一定值，其值由分子的拉曼振动模决定。 $|G(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}|^2$ 表示拉曼散射光的场增强以及散射光的传播，可用波导的格林函数表示。

$$G_{WG}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i\omega}{2v_E} \{ \Theta(z - z') e_{k_\omega}(\boldsymbol{\rho}) e_{k_\omega}^*(\boldsymbol{\rho}') \exp[i\tilde{k}(z - z')] + \Theta(z' - z) e_{k_\omega}^*(\boldsymbol{\rho}) e_{k_\omega}(\boldsymbol{\rho}') \exp[i\tilde{k}(z' - z)] \}, \quad (6)$$

式中： \mathbf{r} 、 \mathbf{r}' 分别表示探测分子、散射光在空间中的三维坐标； z 、 z' 分别对应探测分子、散射光在波导传播方向的位置； \mathbf{r} 、 $\boldsymbol{\rho}'$ 分别对应探测分子、散射光在波导截面区域中的坐标； $\Theta(z - z')$ 表示阶跃函数； \tilde{k} 表示复传播常数； $e_{k_\omega}(\boldsymbol{\rho})$ 表示波导模式的归一化电场强度， $e_{k_\omega}^*(\boldsymbol{\rho})$ 表示 $e_{k_\omega}(\boldsymbol{\rho})$ 的共轭， $e_{k_\omega}(\boldsymbol{\rho})$ 的值可通过商用软件COMSOL Multiphysics得到。

综上，可以得到单个探测分子的增强因子。

2.2 珀赛尔因子及波导收集百分数

F_{ESM} 包含了入射光的场增强信息以及散射光的场增强信息。散射光的场增强来源于珀赛尔效应^[20]，珀赛尔效应指通过腔或者波导结构来改变电磁场的态密度，进而控制自发辐射。场增强效果(即增强后的自发辐射速率与真空中自发辐射速率之比)可用珀赛尔因子表示为

$$F_n(\mathbf{r}_m, \omega) = 1 + \frac{\text{Im}\{\mathbf{n} \cdot G_{WG}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}\}}{\text{Im}\{\mathbf{n} \cdot G_0(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}\}}, \quad (7)$$

式中： 1 表示自由空间增强； G_{WG} 、 G_0 分别表示波导、自由空间的格林函数； $\text{Im}\{\cdot\}$ 表示求虚部。 G_0 ^[18]可表示为

$$\text{Im}\{G_0(\omega)\} = \omega^3 \sqrt{\epsilon} / (6\pi c^3). \quad (8)$$

需要注意的是，只有部分拉曼散射光会耦合到波导中，可用波导收集百分数来表示拉曼光的耦合效率，表示为

$$\beta(\mathbf{r}_m, \omega) = \frac{\text{Im}\{\mathbf{n} \cdot G_{WG}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}\}}{\text{Im}\{\mathbf{n} \cdot G(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m; \omega) \cdot \mathbf{n}\}}, \quad (9)$$

式中：分母中的 G 表示波导格林函数与自由空间的格林函数之和。

2.3 多分子的拉曼增强

波导的空间平均增强因子 F_{EA} 可以表示为

$$F_{EA}(L) = \frac{\int_{z_m=0}^L \int_{A_m} P_{SM}(\mathbf{r}_m) d\boldsymbol{\rho}_m dz_m}{P_{SM0} A_m L}. \quad (10)$$

在波导结构模型中，(10)式可以进一步简化，背向和面外散射的空间平均拉曼增强因子分别表示为

$$F_{BEA}(L) = \frac{P_{B,avg,0}^{SM}}{P_{SM0}} \times \frac{1}{L(\alpha_R + \alpha_P)} \{1 - \exp[-(\alpha_R + \alpha_P)L]\}, \quad (11)$$

$$F_{OEA}(L) = \frac{P_{O,avg,0}^{SM}}{P_{SM0}} \times \frac{1 - \exp(-\alpha_P L)}{\alpha_P L}, \quad (12)$$

式中： $P_{B,avg,0}^{SM}$ 、 $P_{O,avg,0}^{SM}$ 分别表示背向、面外的平均拉

曼散射功率,即假设分子在波导正中心时通过(2)式计算的拉曼散射功率; α_R 、 α_P 分别表示拉曼散射光、入射光的吸收系数。

3 结果与分析

3.1 波导模式、珀赛尔因子及波导收集百分数

在常见的等离子波导中,金属-绝缘体-金属(MIM)结构提供了极大的电磁场约束,这是因为金属包层的间隔非常小,其表面等离子体共振得到极大增强^[21]。等离子体槽型波导(PSW)就是MIM的一种典型结构,由介电基板顶部上的薄金属膜组成,其被蚀刻而形成了数十至数百纳米宽的窄槽^[22]。PSW由于极强的局域表面等离子共振,非常适合分析物的填充,可被应用到表面增强拉曼光谱技术中。除了PSW,还对比了氮化硅(折射率 $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=2.4$)介电槽型波导(DSW)以及 Si_3N_4 与银混合的槽型波导(HPSW)。

在典型的SERS结构中,银纳米球(AgNPs)结

构由于制备工艺的成熟以及超强的电磁场增强,是最受研究人员青睐的增强结构。而AgNPs与槽型波导的复合,既可以发挥AgNPs超强的拉曼增强的特性,又能利用槽型波导的填充以及传播特性。

对比了四组不同的槽型波导及槽型波导耦合Ag纳米球结构的模式,利用COMSOL Multiphysics建立三维物理场模型并利用边界模式求解器求解,其物理场的传播利用波束包络物理场求解。如图2所示,入射光波长设置为785 nm,槽型波导置于300 nm厚的二氧化硅($n_{\text{SiO}_2}=1.45$)上,由300 nm \times 200 nm的波导间隔 $g=50$ nm形成槽型波导,波导长度设为5 μm ,图2(c)~(e)中第1列到第4列分别为50 nm槽宽的PSW、100 nm槽宽的PSW、DSW、HPSW四种波导与半径为35 nm的Ag纳米球的耦合结构,其中第四列中的银厚度(t)设置为25 nm,槽型波导的上方为溶液(折射率 $n_{\text{water}}=1.33$)。

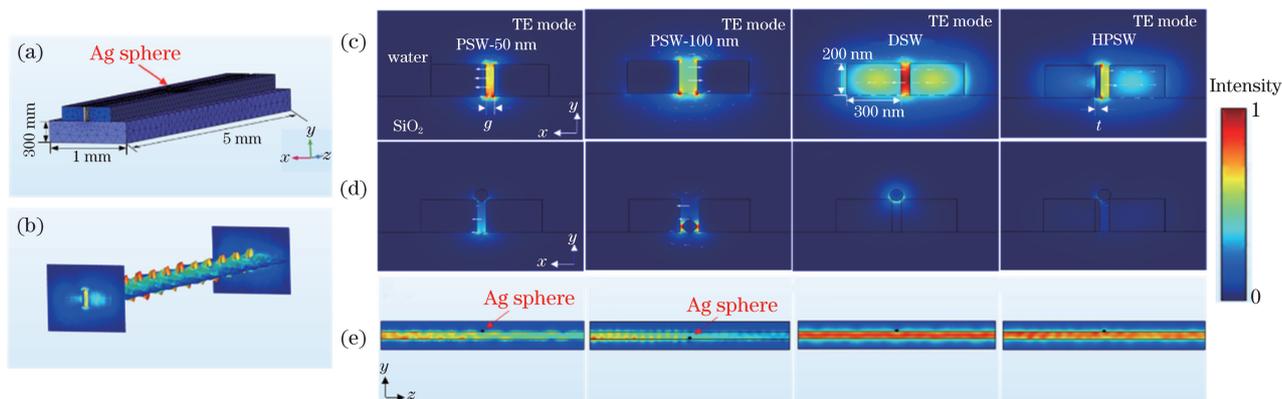


图2 槽型波导电场分布图。(a)三维模型的网格划分;(b)三维模型分布;(c)宽为50 nm的PSW、宽为100 nm的PSW、DSW、HPSW的准横电(TE)模的归一化模式分布,箭头为电场的偏振方向;(d)对应的波导耦合Ag纳米球结构在纳米球中心的XY面的归一化电场分布;(e)对应的耦合结构的YZ面的归一化电场分布

Fig. 2 Electric field distributions of slot waveguide. (a) Mesh division of the 3D model; (b) 3D model distribution; (c) normalized mode distributions of quasi-transverse electric (TE) modes of PSW with width of 50 nm, PSW with width of 100 nm, DSW, and HPSW respectively, and the arrow is polarization direction of electric field; (d) normalized electric field distributions of the corresponding waveguide coupling Ag nanosphere structure on the XY plane at center of the nanosphere; (e) normalized electric field distributions on the YZ plane of the corresponding coupled structure

如图2可知:1)几种结构都有稳定的TE模式,其中PSW束缚光的能力最强,模场的能量大部分都在槽型中;2)由图2(d)可知,Ag纳米球与波导接触点能产生超强的局域电磁场区域,为拉曼活性分子产生SERS提供最优环境;3)如图2(d)第2张图片所示,Ag纳米球落入波导后,局域电磁场区域增强十分明显;4)由图2(e)可知,在纵向传播中,PSW

的损耗较DSW更大,对比图2(e)第1张图片和第2张图片,Ag纳米球落入槽型区域后对波导模式传播有一定影响。

利用珀赛尔因子 F_x (由于TE模式在 x 方向上能量密度最大,因此(7)式中 n 取 x 方向)以及波导收集百分数(β)来评估4个不同模型的传播特性,两个参数随波长变化的关系如图3所示。

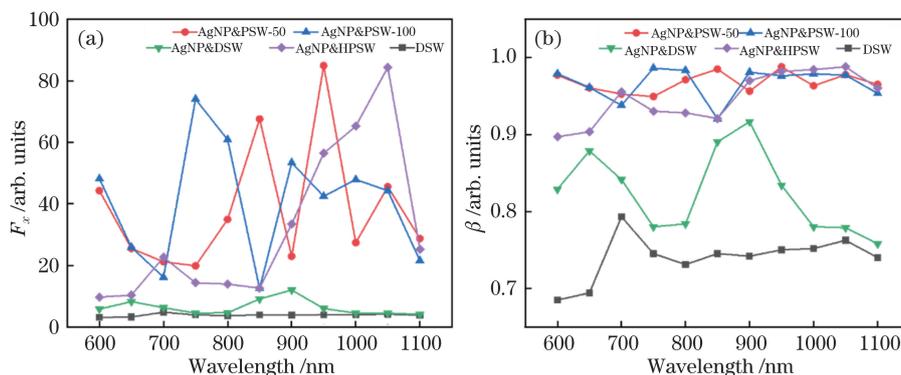


图 3 不同波导的传播特性。(a)珀塞尔因子随波长变化的关系;(b)波导收集百分数随波长变化的关系

Fig. 3 Propagation characteristics of different waveguides. (a) Relationship between the Possel factor and the wavelength; (b) waveguide collection percentage as a function of wavelength

由图 3 可知: 1) 结构 AgNP&PSW-50、AgNP&PSW-100、AgNP&DSW、AgNP&HPSW 相对于结构 DSW 的 F_x 以及 β 都有所提升; 2) AgNP&DSW 相对于 DSW 提升最低; 3) AgNP&PSW-50 以及 AgNP&HPSW 相对于 DSW 提升较高, 主要由于金属与金属结合时, 在激励光的照射下能产生更强的局域电磁场。其中最高的 F_x 在 AgNP&PSW-50 中取得(耦合结构热点

附近), 达到 84.93, 对应的 β 达到 98.8%。

3.2 拉曼增强因子

为了对比分析, 先以图 1(b) 自由空间形式的 SERS 模型为例, 利用 COMSOL Multiphysics 进行电磁场仿真分析, 如图 4 所示。

利用拉曼增强因子^[23], 可计算出 4 种模型在自由空间的最大增强因子分别为 1.23×10^5 、 2.84×10^4 、 3.13×10^4 、 1.94×10^5 。

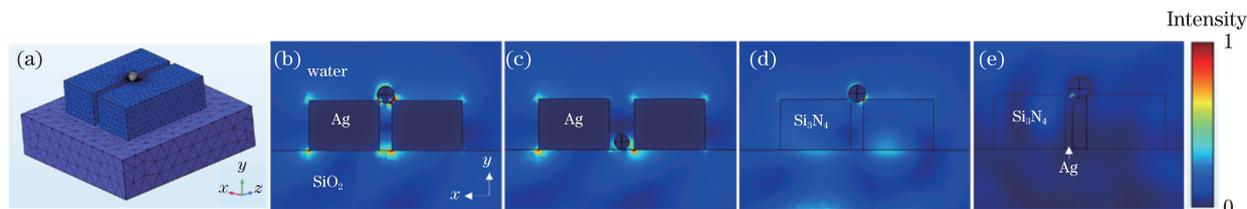


图 4 自由空间下的电场分布。(a) COMSOL 模型网格划分;(b)~(e)分别为图 2(d)对应的 XY 面归一化电场分布

Fig. 4 Electric field distributions in free space. (a) Mesh division of COMSOL model; (b)~(e) normalized electric field distributions on XY plane corresponding to Fig. 2(d)

在槽型波导耦合结构中, 以 F_{ESM} 和 F_{EA} 作为拉曼增强的评价因素。设 Ag 纳米球中心所在的面为 $Z=0$, 拉曼活性分子落在热点区域来获得最大的增强。探测背向拉曼散射, 利用 F_{ESM} 计算公式, 得到 F_{ESM} 随纵向传播距离的变化关系, 如图 5(a) 所示。

由图 5(a) 可知: 1) 在 Ag 纳米粒子耦合波导结构中, 其 F_{ESM} 相对于 PSW 或 DSW 增加了 2~3 个数量级, 其中最大的增强出现在 AgNP&PSW-100 中, F_{ESM} 达到 1.58×10^6 , 这比自由空间散射模型中的 AgNP&PSW-100 的自由空间散射的增强因子 F_{E0} 提高了约 55 倍, 同时比自由空间最大增强模型 AgNP&PSW-50 提高了约 8.1 倍; 2) 由于在介质波导中传播无损耗, AgNP&DSW 模型的 F_{ESM} 在传播距离增加后始终保持不变, 而在 AgNP&PSW-50 或 AgNP&HPSW 中, 由于 (5) 式中 $| \eta(z) | \propto$

$\exp(-2\kappa z)$, F_{ESM} 会随距离增强呈指数衰减, 因此在实际测试过程中, 需要综合考虑 F_{ESM} 和传播损耗。

此外, 在实际拉曼检测中, 测试的拉曼活性分子往往是空间分布的多分子集合, 因此要从测试中得到 F_{ESM} , 实验条件会比较苛刻, F_{EA} 能弥补 F_{ESM} 在实际测试中的不足。利用前述 F_{EA} 的求解, 得到 F_{EA} 随纵向传播距离的变化关系, 如图 5(b) 所示。可知: 1) 由于能落在热点区域的拉曼活性分子的占比有限, 不同结构的 F_{EA} 相对于 F_{ESM} 整体有所下降; 2) 在 $Z=0$ 时, 4 种 Ag 纳米球耦合波导结构在该平面的背向散射 F_{EA} 集中在 $2.8 \times 10^3 \sim 6.8 \times 10^4$, 而面外散射 F_{EA} 普遍低于背向散射 F_{EA} , 但是 AgNP&HPSW 却出现面外散射 F_{EA} 大于背向散射 F_{EA} , 这是因为从图 2(d) 第 4 张图

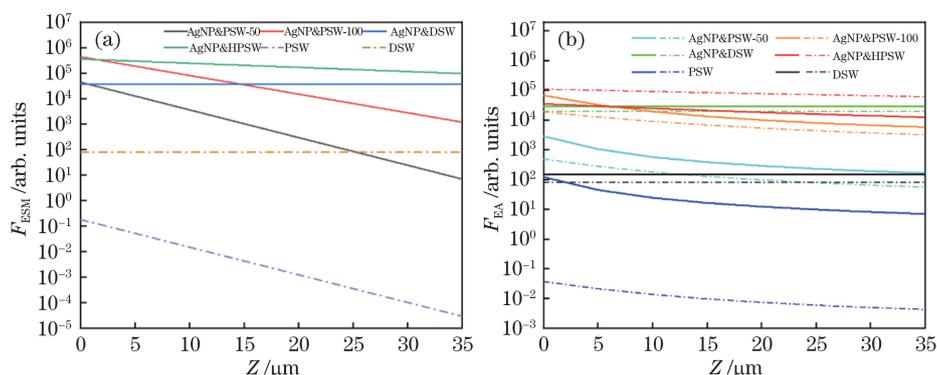


图 5 不同波导的拉曼增强随传播距离的关系曲线。(a) F_{ESM} 与纵向传播距离 Z 的函数关系曲线;

(b) F_{EA} 与纵向传播距离 Z 的函数关系曲线。实线表示背向散射 F_{EA} 、虚线表示面外散射 F_{EA}

Fig. 5 Raman enhancement factors of different waveguides as functions of propagation distance. (a) F_{ESM} as a function of longitudinal propagation distance Z ; (b) F_{EA} as a function of longitudinal propagation distance Z . The solid lines represent F_{EA} of backscattering and dashed lines represent F_{EA} of out-of-plane scattering

可看出, AgNP&HPSW 热点更加集中, 且能量更易辐射到面外; 3) 随着 Z 的增大, 耦合结构的 F_{EA} 减小, 但是 F_{EA} 并不与 F_{ESM} 一样呈指数减小, 主要是因为光与物质作用距离也在增大; 4) 在 PSW 中, 光主要束缚在槽型区域中, 导致面外散射 F_{EA} 远小于背向散射 F_{EA} 。

4 结 论

在银纳米球耦合波导结构中, 拉曼活性分子作用距离的增加并不会导致散射光的快速衰减。复合型槽型波导具有更高的耦合效率(最高 98.8%)以及珀塞尔因子(最高 84.93), 其单分子增强因子相对于自由空间中的增强因子提高了约 1 个数量级。此结构有望灵活应用于液态分析物的微痕量物质的拉曼检测以及定量分析中。下一步工作将结合数值仿真分析和纳米加工工艺, 进行实验研究。

参 考 文 献

- [1] Jeanmaire D L, van Duyne R P. Surface Raman spectro electrochemistry Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- [2] Li W Y, Camargo P H C, Lu X M, et al. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 485-490.
- [3] 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.
- [4] Chen L X, Choo J. Recent advances in surface-enhanced Raman scattering detection technology for microfluidic chips[J]. Electrophoresis, 2008, 29(9): 1815-1828.
- [5] Schmidt M K, Esteban R, González-Tudela A, et al. Quantum mechanical description of Raman scattering from molecules in plasmonic cavities[J]. ACS Nano, 2016, 10(6): 6291-6298.
- [6] Banaee M G, Crozier K B. Gold nanorings as substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. Optics Letters, 2010, 35(5): 760-762.
- [7] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.
- [8] Sivapalan S T, DeVetter B M, Yang T K, et al. Off-resonance surface-enhanced Raman spectroscopy from gold nanorod suspensions as a function of aspect ratio: not what we thought[J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2099-2105.
- [9] Zhang J, Zhang X L, Chen S M, et al. Surface-enhanced Raman scattering properties of multi-walled carbon nanotubes arrays-Ag nanoparticles[J]. Carbon, 2016, 100: 395-407.
- [10] Niu W X, Chua Y A A, Zhang W Q, et al. Highly symmetric gold nanostars: crystallographic control and surface-enhanced Raman scattering property[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(33): 10460-10463.
- [11] Ye J, Wen F F, Sobhani H, et al. Plasmonic nanoclusters: near field properties of the Fano resonance interrogated with SERS[J]. Nano Letters, 2012, 12(3): 1660-1667.
- [12] Kneipp K, Kneipp H. Single molecule Raman scattering[J]. Applied Spectroscopy, 2006, 60(12): 322A-334A.

- [13] Hanf S, Bögözi T, Keiner R, et al. Fast and highly sensitive fiber-enhanced Raman spectroscopic monitoring of molecular H₂ and CH₄ for point-of-care diagnosis of malabsorption disorders in exhaled human breath[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2): 982-988.
- [14] Wong H M K, Dezfouli M K, Sun L, et al. Nanoscale plasmonic slot waveguides for enhanced Raman spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(8): 085124.
- [15] Ling S Y, Zhang Z C, Chen P, et al. Silicon nitride waveguide integrated with cross bowtie nanoplasmonic antenna for tunable dipole plasmon resonance and maximum local field enhancement[J]. *Optical Engineering*, 2018, 57(11): 117108.
- [16] Sun X D, Zhang S W, Wu F, et al. Surface electromagnetic field enhancement of sub-wavelength metallic groove array[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(11): 1113001.
孙晓东, 张斯文, 吴峰, 等. 亚波长金属槽阵列表面电磁场增强[J]. *中国激光*, 2017, 44(11): 1113001.
- [17] 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.
- [18] Subramanian A Z, Ryckeboer E, Dhakal A, et al. Silicon and silicon nitride photonic circuits for spectroscopic sensing on-a-chip [Invited][J]. *Photonics Research*, 2015, 3(5): B47-B59.
- [19] Manga Rao V S C, Hughes S. Single quantum-dot Purcell factor and β factor in a photonic crystal waveguide[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(20): 205437.
- [20] Purcell E M, Torrey H C, Pound R V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid [J]. *Physical Review*, 1946, 69(1/2): 37-38.
- [21] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, et al. Plasmon slot waveguides: towards chip-scale propagation with subwavelength-scale localization[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(3): 035407.
- [22] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(2): 83-91.
- [23] Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13794-13803.