

一种光栅/纳米颗粒结构的双共振 SERS 基底

吴春芳^{1*}, 段鹏飞¹, 潘浩¹, 朱业传¹, 张凯锋², 李坤², 魏杰³¹西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021;²兰州空间技术物理研究所真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000;³西安交通大学电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049

摘要 从提高表面增强拉曼光谱(SERS)基底的增强效果出发,设计了光栅/纳米颗粒复合结构,通过有限差分域法(FDTD)对复合结构的消光特性和光场分布进行了仿真,并对光栅的传播表面等离子体(PSP)和纳米颗粒的局域表面等离子体共振(LSPR)之间的耦合效应进行了讨论。在两种不同分布密度的金纳米颗粒阵列(间隙分别为 2 nm 和 6 nm)的 LSPR 共振波长已知的前提下,基于 LSPR 和 PSP 之间的共振波长匹配原则,并令光栅衍射光 PSP 波矢和 LSPR 波矢在 x 轴方向上的分量一致,设计了两种周期的金光栅与相应的金纳米颗粒阵列分别匹配。光栅被入射平面波激发后产生的 PSP 又激发了纳米颗粒的 LSPR, FDTD 仿真表明,在 633 nm 激发下,光栅/颗粒复合基底上颗粒间隙处最大电场强度的平方比相应颗粒阵列提高一个数量级。同时,与平面波直接激发 LSPR 不同,通过 PSP 激发的 LSPR 复合结构中颗粒周围的电场强度在得到提升的同时,热点区域的分布更加广泛,从而可使得更多的被探测分子处于高增强区域中,这对于提高滴加于此基底上的被探测分子的整体 SERS 信号强度非常有利。

关键词 衍射; 表面增强拉曼光谱基底; 有限差分域法; 光栅; 纳米颗粒

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1405002

Double-Resonance SERS Substrate Based on Grating/Nanoparticle Hybrid Structure

Wu Chunfang^{1*}, Duan Pengfei¹, Pan Hao¹, Zhu Yechuan¹, Zhang Kaifeng², Li Kun², Wei Jie³¹School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China;²Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, Gansu, China;³School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China

Abstract The grating/nanoparticle hybrid structure is designed to improve the enhancement effect of surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates. The extinction characteristics and the optical field distribution of the structure are simulated through the finite-difference time-domain (FDTD) method. Meanwhile, the effect of the coupling between the propagating surface plasmons (PSPs) of gratings and localized surface plasmon resonance (LSPR) of nanoparticles are discussed. Given the LSPR wavelength of two Au nanoparticle arrays (with the interparticle spacing of 2 nm and 6 nm, respectively), when the wave vector components of PSP and LSPR of diffraction gratings along the x axis are identical in view of the matching principle of resonance wavelength of LSPR and PSP, two Au gratings with different periods are designed to match two Au nanoparticle arrays separately. When the gratings are excited by plane waves, they generate PSP to excite LSPR of nanoparticles. FDTD simulations demonstrate that the square of maximum electric field intensity in the particle gaps of the grating/nanoparticle hybrid substrate is improved by one order of magnitude compared to that of the corresponding nanoparticle array under 633 nm excitation. Meanwhile, unlike the situation where LSPR is directly excited by plane waves, the electric field intensity around the particles in the hybrid structure excited in which LSPR is excited by PSP is enhanced, and the hot spot area is largely extended, and thus more molecules are in the area of high enhancement, which is highly conducive to improving the overall SERS signal intensity of those molecules dropped on the substrate.

收稿日期: 2021-12-14; 修回日期: 2022-01-08; 录用日期: 2022-01-27

基金项目: 国家自然科学基金(52075410)、装备预研重点实验室基金(6142207190407)、陕西省教育厅科研计划项目(21JY018)

通信作者: *wuchf@xatu.edu.cn

Key words diffraction; surface-enhanced Raman scattering substrate; finite-difference time-domain method; gratings; nanoparticles

1 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)作为一种强有力的分析和表征手段,在近三四十年中得到了长足的发展。目前普遍认为,与普通拉曼光谱信号强度相比,SERS信号强度高出3~7个数量级是所使用的SERS基底对被测分子的电磁场增强和化学增强^[1-6]所导致的。电磁场增强主要发生在一些导电金属制备的基底^[7-8]中。合适频率的入射光会激发基底的表面等离子体共振(SPR),金属中的自由电子和光子开始协同振荡,入射光被束缚在基底表面的同时,光电场得到极大增强。由于入射光和散射光频率相差不多,因此入射光在被基底增强的同时,散射光也会被增强,进而表面增强拉曼光谱信号的增强因子与光场增强的平方成正比^[9-10],即正比于 $(I/I_0)^2$,其中 I 为散射光强度, I_0 为入射光强度。化学增强源于吸附分子与基底之间发生的电荷转移。电荷转移增加了被测分子的极化率,进而增大了被测分子的散射截面。除过金属外,一些二维材料和半导体材料也常被开发制作成SERS基底,就是利用了这些材料的化学增强的特点。由于本文的研究对象是金属材料,相对化学增强来说,它发挥的电磁场增强效应更为显著,因此本文仅从电磁场增强的角度进行阐述。

一般来说,金属纳米结构中存在两种类型的表面等离子体,局域表面等离子体共振(LSPR)和传播表面等离子体(PSP),常见的SERS基底是基于LSPR效应的纳米颗粒制备得到的,将颗粒之间的间隙^[11-12]和颗粒的尖端凸起^[10-13]等作为热点,用来放大拉曼光谱信号。然而,间隙和尖端所提供的空间有限,这会导致吸附在热点处的待测分子数量较少,进而对整体的拉曼信号增强贡献有限^[14]。近10年来,有些研究者提出通过PSP^[15-20]而非入射光直接激发LSPR,不仅可以进一步增强结构表面的电场增强效应,还可以提供广阔的可供待测分子吸附的空间。由于通常PSP的波矢量大于光波的波矢量,故不能直接用光波激发出沿金属/介质界面传播的PSP,而是通过引入一些特殊的结构达到波矢匹配,如棱镜、波导、光纤和光栅。在棱镜/贵金属纳米颗粒结构中,Srivastava等^[17]和Li等^[18]采用有限差分法(FDTD)从理论上拟合了入射角、纳米颗粒的尺寸和颗粒与棱镜之间介质层的厚度等因素对PSP和LSPR耦合的影响,并通过实验验证了PSP激发LSPR后拉曼信号的增强效果。Futamata等^[20]在共振角度下测试了棱镜/纳米颗粒上待测分子的拉曼光谱信号,与入射光直接激发相比,其增强因子提高了两个数量级。关于通过光栅的PSP激发纳米颗粒的LSPR从而构筑SERS基底的工作鲜有报道^[21-22]。Zhou等^[21]通过在银光栅上组装单层金纳米颗粒制备了双共振复合SERS基底,比纳米颗粒基底的增强因

子提高了一个数量级。Kalachyova等^[22]将金纳米颗粒平铺于正弦光栅表面上,发现PSP和LSPR耦合空间随激发波长的变化而变化。在以上对光栅/纳米颗粒双共振SERS基底的研究工作中,并未对光栅的结构参数进行优化。本团队前期已经针对银光栅/银颗粒复合基底,考察了光栅的周期、栅脊宽度等参数对复合基底场强的影响^[23],在此研究的基础上进一步提出了一种激发金纳米颗粒阵列LSPR的光栅。同时,利用FDTD Solutions软件对设计的金光栅/金纳米颗粒结构进行电磁场仿真,考察其中PSP与LSPR之间的耦合和场强的变化,以验证它可以作为高增强的双共振复合基底应用在SERS领域中。

2 FDTD数值拟合

2.1 结构模型

金光栅/金纳米颗粒复合结构示意图如图1所示。图1(a)是复合结构的截面图。其中,矩形截面的金光栅的周期为 P 、栅脊宽度为 W 、栅脊高度 H 和槽底厚度 D 为固定值(分别为50 nm和20 nm)。光栅槽底上均匀排列直径为25 nm的球形金纳米颗粒,颗粒之间的间隙根据拟合情况进行调整。金光栅沉积在硅片表面,复合结构的俯视图如图1(b)所示。

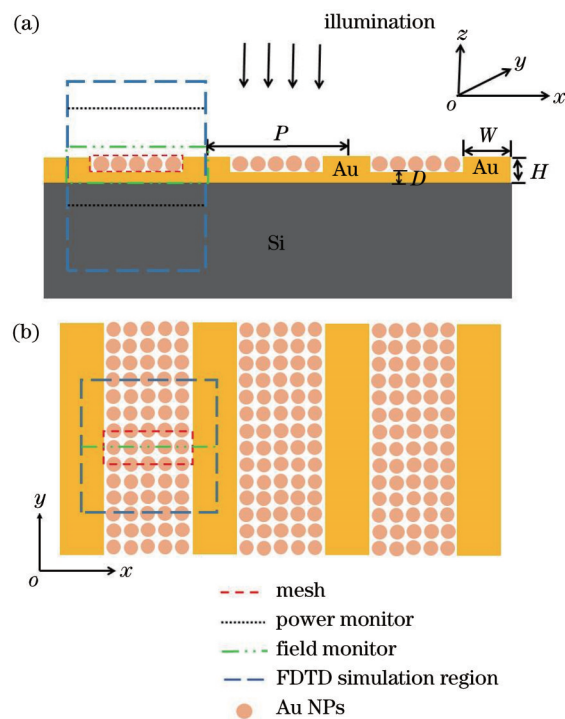


图1 光栅/纳米颗粒复合结构的示意图。(a)截面图;(b)俯视图
Fig. 1 Scheme diagram of grating/nanoparticle hybrid structure. (a) Sectional view; (b) top View

2.2 仿真条件

为了研究金属纳米结构的消光光谱和电场分布,

通过 FDTD 进行数值模拟计算。平面波光源从光栅一侧入射,即沿 z 轴负方向垂直入射于光栅表面,振幅 E_0 为 1, 偏振方向沿 x 轴, 波长范围为 300~800 nm。在图 1 中的 FDTD 拟合区域中,沿 x 、 y 轴方向应用周期性边界条件, x 轴方向的长度为光栅的周期,根据拟合的需要分别设定 x 轴方向的长度和 y 轴方向的长度为 567 nm 和 527 nm,相应的栅脊宽度分别为 268 nm 和 242 nm。 z 轴方向应用完美匹配层边界条件。能量监控器分别是分布在金光栅/金纳米颗粒复合结构的上方和下方的反射监视器和透射监视器,消光率为 $E=1-R-T$,其中 R 为反射率、 T 为透射率。场监控器分布于 xoz 平面 ($y=0$) 内,用来观察颗粒阵列和光栅中的电场强度分布。为了提高计算精度,设置了网格区域,在此区域中将 x 、 y 、 z 方向的网格细化为 1 nm (复合结构) 和 0.2 nm (颗粒结构)。拟合时间设定为 1000 fs, Si 的介电常数选自 Palik^[24] 的实验数据, Au 的

介电常数选自 Johnson 和 Christy^[25] 的实验数据。

3 仿真结果分析

3.1 金纳米颗粒

出于对比需要,首先对排布于硅片上的单层金纳米颗粒阵列进行电磁场的仿真。直径为 25 nm 的球状金纳米颗粒之间的间隙分别为 2, 4, 6, 8, 10 nm, 在 xoy 平面内周期性排列, 它们的消光光谱如图 2(a) 所示。间隙为 10 nm 的颗粒阵列的消光峰位于 526 nm 处, 与在水溶液中分散的金纳米颗粒的消光峰接近, 此时颗粒之间耦合作用微弱。随着间隙的减小, 彼此临近的颗粒之间的电磁场耦合作用增强, 消光峰逐步红移。最终, 当间隙为 2 nm 时, 消光峰位于 575 nm 处。金纳米颗粒阵列的 LSPR 共振峰随着间隙的变化而变化, 意味着与之匹配的需要激发 PSP 的光栅周期也需要进行相应的调整。

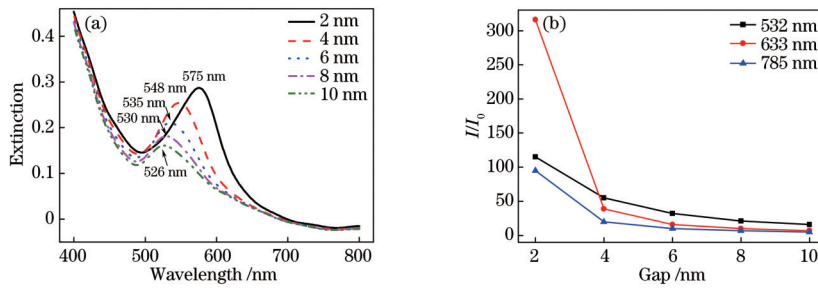


图 2 不同间隙的直径为 25 nm 的金纳米颗粒阵列的拟合结果。(a) 消光光谱; (b) 不同波长激发下间隙处最大电场增强倍数
Fig. 2 Simulation results for 25 nm Au nanoparticle array with different gaps. (a) Extinction spectra; (b) maximum electric field enhancement multiple within gap area under different wavelength excitation

颗粒间隙发生变化,即颗粒之间相互作用发生变化,这会对颗粒间隙处的电场强度产生重大影响,当间隙在 5 nm 以内时,电场强度随间隙的减小而呈指数级上升的趋势^[26]。FDTD 拟合的金纳米颗粒阵列在 532, 633, 785 nm 三种波长激发 (E_λ) 下的电场强度相对入射光电场强度 ($I_0=1$ V/m) 的倍数如图 2(b) 所示,在间隙从 10 nm 减小到 4 nm 的过程中,电场强度缓慢增加,当间隙进一步减小时,电场强度显著增加。特别是,在 633 nm 激发下,间隙为 2 nm 的颗粒阵列间隙处最大电场强度约为间隙为 4 nm 的 8 倍。在图 3 中展示了不同间隙颗粒阵列的电场分布。入射光的电场偏振方向沿 x 轴,临近的纳米颗粒之间的电场耦合作用沿着 x 轴,耦合作用将电场进一步局限在颗粒之间狭小的空间中,此时的电场强度相对单独颗粒周围的电场强度得到很大提升,这些区域通常被称为热点。随着间隙的增加,耦合作用减弱,最大电场强度降低,并且电场开始广泛分布于颗粒表面上,而不是仅局限于颗粒之间,如图 3(e) 所示的间隙为 10 nm 时的金纳米颗粒阵列的电场分布的状态。通常利用 LSPR 原理制作 SERS 基底需要利用纳米颗粒团聚体来实现高增强因子,这是基于间隙小、场强大的原理。

3.2 金光栅/金纳米颗粒复合结构

自由空间的入射光要激发纳米颗粒的 LSPR,是

在其波长与 LSPR 波长匹配的前提下。通过 PSP 有效地激发 LSPR,普遍的观点认为,需要 PSP 波长与 LSPR 波长重合^[15, 22]。在光栅结构中,通过光栅的衍射实现衍射光的波矢与表面等离子体激元波矢的匹配^[27-29],进而激发 PSP,须满足

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta \pm n \frac{2\pi}{P} = k_{\text{sp}} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中: k_x 为光栅的第 n 级衍射光的波矢在平行于界面方向上的分量, $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; θ 为入射角; k_{sp} 为界面上表面等离子体激元波矢的大小; ϵ_1 为金属的介电常数; ϵ_2 为光栅表面上方介质的介电常数; c 为光速; ω 为角频率。

本研究中设定光源垂直入射到光栅表面上,则 $\theta=0, n=1$, 此时式(1)可简化为

$$\frac{2\pi}{P} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

在式(2)成立的条件下,光栅周期和入射光波长一一对应,即特定的入射光激发特定尺寸光栅的 PSP,通过改变光栅的周期即可获得具有不同共振峰位位的 PSP。调整 PSP 的共振波长与某种纳米颗粒阵列的 LSPR 的共振波长匹配,使两者发生电场耦合,进而获得更高的电场增强,这已经在对银光栅/银纳米颗粒复

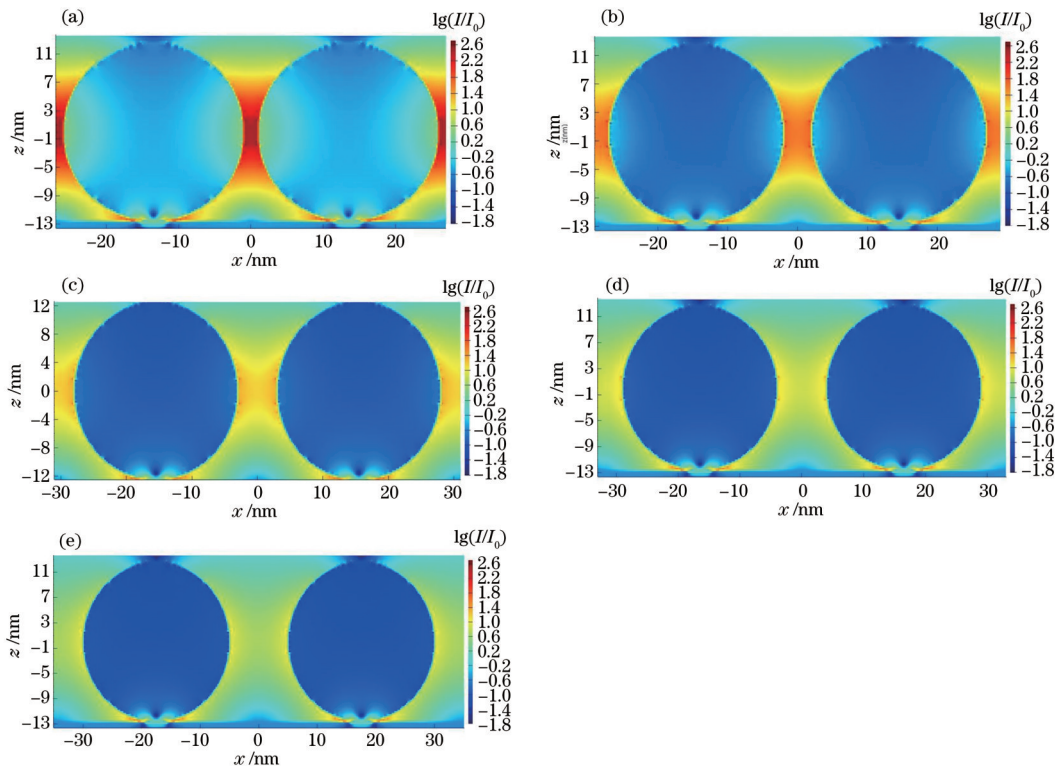


图 3 633 nm 波长激发下位于 xoz 平面内不同间隙的金纳米颗粒阵列的电场分布。(a) 2 nm; (b) 4 nm; (c) 6 nm; (d) 8 nm; (e) 10 nm
 Fig. 3 Electric field distribution of Au nanoparticle array with different gaps in xoz plane under 633 nm excitation. (a) 2 nm; (b) 4 nm; (c) 6 nm; (d) 8 nm; (e) 10 nm

合结构的理论拟合工作中得到了证实^[23]。在对金光栅/金纳米颗粒复合结构的电磁场拟合研究中,发现 PSP 共振波长和 LSPR 的共振波长(这两种波长均对应的是光波波长)重合是两者耦合的基本条件,除此之外,还应考虑 PSP 波矢和 LSPR 波矢的匹配。PSP 与 LSPR 耦合的主要目的是让 PSP 去激发 LSPR,不同于光波直接激发 LSPR,两者的区别可参考图 4。图 4(a)中,平面波直接激发纳米颗粒中的 LSPR。图 4(b)中,在平面波激发了光栅的 PSP 后,让 PSP 去激发纳米颗粒的 LSPR^[15],若想使这种激发能够发生,须使 PSP 的波矢与 LSPR 的波矢匹配。PSP 的波矢由光栅的周期决定,如式(2)左侧所示,故在纳米颗粒阵列的 LSPR

波矢已知的前提下,就可以直接反推出能够激发其 LSPR 的光栅周期大小。例如,在 2.1 节中已经通过拟合的结果获知间隙为 2 nm 的金纳米颗粒阵列的共振波长为 575 nm,相应地用来激发其 LSPR 的光栅的波矢大小为 $2\pi/575 \text{ nm}^{-1}$,即光栅周期为 575 nm。由于间隙为 2 nm 的颗粒阵列的周期为 27 nm,同时受到光栅/颗粒复合结构的特点和 FDTD 拟合区域在 x,y 轴方向上周期性边界条件的限制,故光栅周期只能设定为 27 nm 的整数倍。在比较接近 575 nm 且是 27 nm 的整数倍数的前提下,选择的周期为 567 nm。同样地,也针对间隙为 6 nm 的金颗粒阵列,选定了与之匹配的光栅周期(527 nm)。

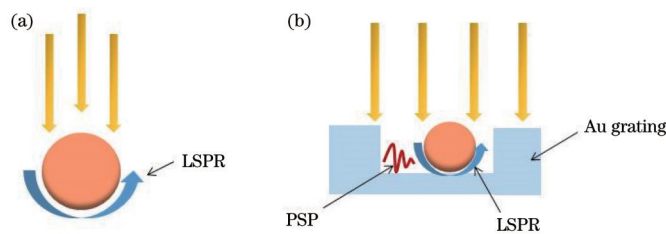


图 4 平面波和 PSP 激发 LSPR 的示意图。(a) 平面波; (b) PSP
 Fig. 4 Schematic diagram of LSPR excited by plane wave and PSP. (a) Plane wave; (b) PSP

两种周期的光栅相应的纳米颗粒阵列和光栅/颗粒复合结构的消光光谱如图 5 所示。从 FDTD 拟合的消光光谱中可知,周期为 567 nm 和 527 nm 的光栅的消光峰分别位于 606 nm 和 570 nm,通过式(2)计算得

到的共振峰分别为 599 nm 和 566 nm,与拟合结果比较接近,其中金的介电常数来自于文献[22],金光栅上方介质为空气,即 $\epsilon_2=1$ 。在图 5(a)中,间隙为 2 nm 的金纳米颗粒阵列与周期为 567 nm 的金光栅的消光峰有

部分重叠,满足彼此耦合的条件,并且光栅周期是依据 PSP 波矢和 LSPR 波矢一致的原理设定的,能够进一步满足 PSP 激发 LSPR 的条件,预计可以获得较好的场增强效果。关于 PSP 与 LSPR 的耦合作用,目前已提出一种与分子轨道理论类似的等离子体杂化理论^[30],可用图 6 来解释,其中: ω_{PSP} 为 PSP 的角频率; ω_{LSPR} 为 LSPR 的角频率; ω_+ 为 PSP 和 LSPR 以反键形式形成的耦合态的角频率; ω_- 为 PSP 和 LSPR 以成键形式形成的耦合态的角频率。当 PSP 和 LSPR 的能级接近时,彼此发生相互作用,并形成一高一低两种新的能量状态,类似于两个轨道之间分别形成一个低能级的成键轨道和一个高能级的反键轨道。一高一低两个能级表现在光栅/颗粒复合结构的消光光谱中,即为共振峰出现劈裂,称之为 Rabi 劈裂。在图 5(a)中,颗粒的 LSPR 位于 575 nm 波长处,光栅的 PSP 位于 606 nm

波长处,它们之间的耦合使得光栅/颗粒复合结构的共振峰发生劈裂,分别位于 LSPR 和 PSP 的短波(566 nm)和长波(646 nm)方向,彼此相差 80 nm。PSP 和 LSPR 的耦合强度与劈裂能量成正比,劈裂越大,相互作用越强。与此形成对比,图 5(b)中,周期为 527 nm 的光栅的消光峰与间隙为 6 nm 的纳米颗粒阵列的消光峰也存在部分重叠,光栅/纳米颗粒复合结构的一个明显的消光峰位于 591 nm 波长处,另一个微弱的消光峰位于 530 nm 波长处,二者相差 61 nm,劈裂不如周期为 567 nm 的光栅/颗粒体系,意味着该体系中 PSP 和 LSPR 耦合作用强度不如前者。Balci 等^[30]的理论和实验研究都表明,PSP 与 LSPR 之间的耦合作用强弱与纳米颗粒密度有关,颗粒排列紧密,相互作用强,这与两种结构中颗粒间隙分别为 2 nm 和 6 nm 的情况正好相符。

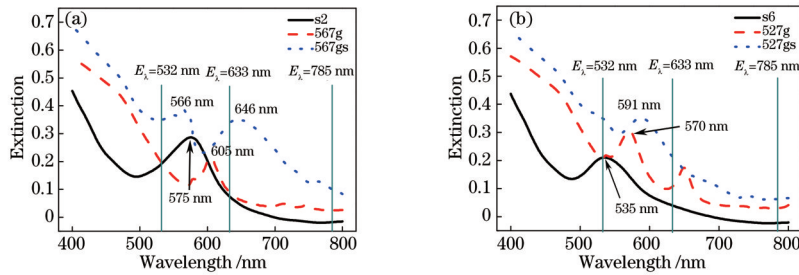


图 5 拟合消光光谱。(a)间隙为 2 nm 的金纳米颗粒阵列(s2)、周期为 567 nm 的金光栅(567g)和周期为 567 nm 的光栅/颗粒复合结构(567gs)的拟合消光光谱;(b)间隙为 6 nm 的金纳米颗粒阵列(s6)、周期为 527 nm 的金光栅(527g)和周期为 527 nm 的光栅/颗粒复合结构(527gs)的拟合消光光谱

Fig. 5 Simulated extinction spectra. (a) Simulated extinction spectra of Au nanoparticle array with gap of 2 nm (s2), Au grating with period of 567 nm (567g) and grating/nanoparticle hybrid structure with period of 567 nm (567gs); (b) simulated extinction spectra of Au nanoparticle array with gap of 6 nm (s6), Au grating with period of 527 nm (527g) and grating/nanoparticle hybrid structure with period of 527 nm (527gs)

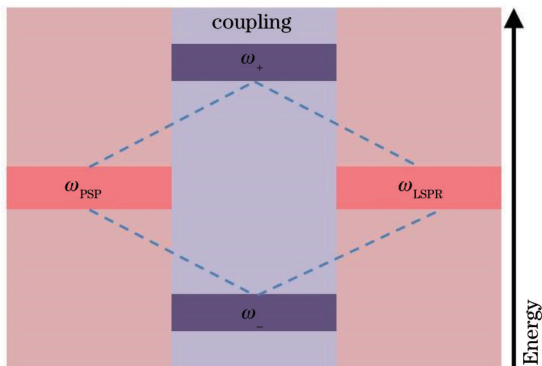


图 6 PSP 和 LSPR 间电磁耦合理论示意图

Fig. 6 Schematic diagram of electromagnetic coupling between PSP and LSPR

将两种不同周期的复合结构中颗粒间隙处的电场增强与硅片上颗粒间隙处的电场增强进行了对比,如表 1 所示。表 1 中罗列了拉曼光谱测试中常用的三个波长激发下的对比结果。以间隙为 2 nm 的颗粒阵列为例,532,633,785 nm 激发下光栅中颗粒间最大电场强度是硅片上颗粒间最大电场强度的 1.86, 2.99, 3.79 倍,相对电场强度平方后前者分别是后者的 3.5,

8.9, 14.4 倍。由于 SERS 增强因子与电场强度增强倍数的平方成正比,故可以推测在 633 nm 和 785 nm 波长激发下,相比硅片上的颗粒阵列,光栅中的颗粒阵列中 SERS 增强因子可得到提升。当间隙为 6 nm 时,532,633,785 nm 激发下光栅中颗粒间最大电场强度是硅片上颗粒间最大电场强度的 1.28, 7.88, 4.20 倍,相对电场强度平方后前者分别是后者的 1.6, 62.0, 17.6 倍。2 nm 间隙的颗粒阵列中的最大场强的绝对值比 6 nm 间隙的颗粒阵列高出一个数量级,因此从实用的角度出发,为发挥光栅/颗粒复合基底的高灵敏度的优势,宜选择 567 nm 的光栅和 2 nm 颗粒阵列的组合结构。通过图 7,可以直观地观察复合结构中的电场分布。图 7(a)是只有光栅时,633 nm 激发下结构中的电场分布,光栅的顶端作为尖锐的部分,集中了大部分强电场。在栅槽底部分布了纳米颗粒后,如图 7(b)所示,光场重新分布,主要集中于颗粒间隙之间,同时颗粒间电场强度得到提高。图 7(b)中的小插图是槽底左边的两个颗粒区域的放大图,与图 3(a)对比可以发现,当没有光栅存在时,强电场区域非常局限地集中在颗粒之间狭小的空间内,当光栅与颗粒形成复合结

构时,即通过 PSP 激发了 LSPR 后,不但在颗粒间隙处有强电场区,而且在颗粒表面广泛的区域中也遍布强电场区。对于 SERS 测试来说,滴加到复合基底上的

被探测分子大部分都能分布于强电场区域中,这一点对于提高整体的 SERS 信号强度十分有利。

表 1 光栅/颗粒复合结构中颗粒间隙处和 Si 片上颗粒间隙处的电场强度

Table 1 Electric field intensity in nanoparticle gap area of grating/nanoparticle hybrid substrate and nanoparticles on Si substrate

| Excitation wavelength /nm | Electric field intensity of 567 nm grating/nanoparticle substrate with 2 nm gap /($V \cdot m^{-1}$) | Electric field intensity of nanoparticles on Si with 2 nm gap /($V \cdot m^{-1}$) | Electric field intensity of 527 nm grating/nanoparticle substrate with 6 nm gap /($V \cdot m^{-1}$) | Electric field intensity of nanoparticles on Si with 6 nm gap /($V \cdot m^{-1}$) |
|---------------------------|---|---|---|---|
| 532 | 214 | 115 | 41 | 32 |
| 633 | 946 | 316 | 126 | 16 |
| 785 | 371 | 98 | 42 | 10 |

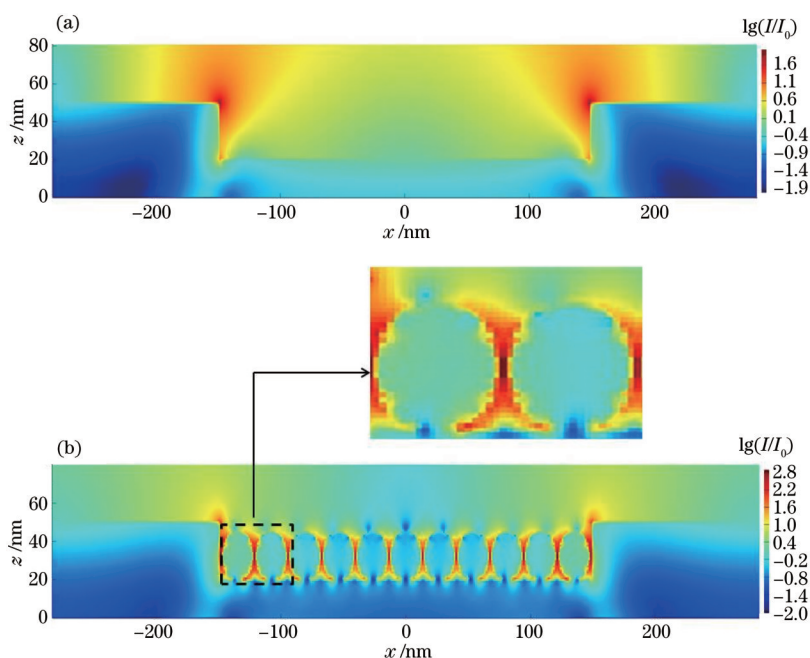


图 7 633 nm 激发下纳米结构中 xoz 平面内 ($y=0$) 的拟合电场分布。(a) 周期为 567 nm 的金光栅;(b) 间隙为 2 nm 的金纳米颗粒阵列与周期为 567 nm 的金光栅复合结构

Fig. 7 Simulated electric field distribution for nano-structure in xoz plane with $y=0$ under 633 nm excitation. (a) Au grating with period of 567 nm; (b) hybrid structure composed of Au nanoparticle array with gap of 2 nm and Au grating with period of 567 nm

4 结 论

PSP 和 LSPR 是表面等离子体波两种不同表现形式,通过结构设计,可以使它们之间发生耦合作用,提高局域电场强度。基于这个原理,通过 FDTD 的仿真计算,验证了光栅/颗粒复合 SERS 基底的电场增强性能。在光波激发了光栅的 PSP 后,利用 PSP 激发 LSPR 可以获得更高的电场增强。在疏密不同的金纳米颗粒的 LSPR 波矢已知的前提下,有针对性地选择相应周期的金光栅与之匹配,原则就是 PSP 波矢在 x 轴方向的分量与金纳米颗粒阵列的 LSPR 波矢方向一致。光栅、纳米颗粒的合理组合成功激发了 PSP 和 LSPR 之间的耦合,不仅使纳米颗粒阵列的电场强度得到了提高,还扩展了强电场分布的空间,进而为被探

测分子提供了广阔的吸附空间,为 SERS 信号强度提高提供了有利的支持。根据拟合的电场强度的相对平方数值,可以预测周期为 567 nm 的光栅与间隙为 2 nm 的颗粒阵列组合形成的复合基底将比相应纯纳米颗粒阵列的 SERS 基底具有更高的活性。

参 考 文 献

- [1] Kanipe K N, Chidester P P F, Stucky G D, et al. Large format surface-enhanced Raman spectroscopy substrate optimized for enhancement and uniformity[J]. ACS Nano, 2016, 10(8): 7566-7571.
- [2] Zhang C, Jiang S Z, Yang C, et al. Gold@silver bimetal nanoparticles/pyramidal silicon 3D substrate with high reproducibility for high-performance SERS[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25243.

- [3] Lin D D, Wu Z L, Li S J, et al. Large-area Au-nanoparticle-functionalized Si nanorod arrays for spatially uniform surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1478-1487.
- [4] Yu Y, Xiao T H, Wu Y Z, et al. Roadmap for single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Advanced Photonics*, 2020, 2(1): 014002.
- [5] Wang X, Huang S C, Hu S, et al. Fundamental understanding and applications of plasmon-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(5): 253-271.
- [6] Langer J, de Aberasturi D J, Aizpurua J, et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 28-117.
- [7] 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.
Zhang C, Zhang J, Zhu Y. Slot-waveguide coupled nanostructure enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(3): 0313001.
- [8] 李玲, 肖桂娜. 打印技术制备表面增强拉曼散射活性基底的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(11): 3326-3332.
Li L, Xiao G N. Research progress of preparing surface-enhanced Raman scattering active substrates by printing technologies[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(11): 3326-3332.
- [9] Camden J P, Dieringer J A, Zhao J, et al. Controlled plasmonic nanostructures for surface-enhanced spectroscopy and sensing[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1653-1661.
- [10] Huang Y, Zhang X, Ringe E, et al. Detailed correlations between SERS enhancement and plasmon resonances in subwavelength closely spaced Au nanorod arrays[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4267-4275.
- [11] Xu D R, Teng F, Wang Z S, et al. Droplet-confined electroless deposition of silver nanoparticles on ordered superhydrophobic structures for high uniform SERS measurements[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(25): 21548-21553.
- [12] Niu C Y, Zou B F, Wang Y Q, et al. Highly sensitive and reproducible SERS performance from uniform film assembled by magnetic noble metal composite microspheres[J]. *Langmuir*, 2016, 32(3): 858-863.
- [13] Zhang L L, Hao R, Zhang D J, et al. Shape-controlled hierarchical flowerlike Au nanostructure microarrays by electrochemical growth for surface-enhanced Raman spectroscopy application[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(14): 9838-9846.
- [14] Fang Y, Seong N H, Dlott D D. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 388-392.
- [15] Abdulhalim I. Coupling configurations between extended surface electromagnetic waves and localized surface plasmons for ultrahigh field enhancement[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(12): 1891-1916.
- [16] Xia M, Zhang P, Qiao K, et al. Coupling SPP with LSPR for enhanced field confinement: a simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(1): 527-533.
- [17] Srivastava S K, Li A R, Li S Z, et al. Optimal interparticle gap for ultrahigh field enhancement by LSP excitation via ESPs and confirmation using SERS[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(50): 28735-28742.
- [18] Li A R, Isaacs S, Abdulhalim I, et al. Ultrahigh enhancement of electromagnetic fields by exciting localized with extended surface plasmons[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(33): 19382-19389.
- [19] Liu Y, Xu S P, Li H B, et al. Localized and propagating surface plasmon co-enhanced Raman spectroscopy based on evanescent field excitation[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(13): 3784-3786.
- [20] Futamata M, Ishikura M, Iida C, et al. The critical importance of gap modes in surface enhanced Raman scattering[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 178: 203-220.
- [21] Zhou Y, Li X H, Ren X G, et al. Designing and fabricating double resonance substrate with metallic nanoparticles-metallic grating coupling system for highly intensified surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *The Analyst*, 2014, 139(19): 4799-4805.
- [22] Kalachyova Y, Mares D, Jerabek V, et al. Ultrasensitive and reproducible SERS platform of coupled Ag grating with multibranching Au nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(22): 14761-14769.
- [23] 吴春芳, 潘浩, 朱业传. 银光栅/银纳米颗粒复合结构的光场增强研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(6): 0608003.
Wu C F, Pan H, Zhu Y C. Study of electric field intensity enhancement for hybrid structure containing silver grating and silver nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(6): 0608003.
- [24] Palik E D. *Handbook of optical constant of solids II*[M]. New York: Academic Press, 1991.
- [25] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals[J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [26] Wu C F, Hu Q, Benison M, et al. Modulation of interparticle gap for enhanced SERS sensitivity in chemically stable Ag@Au hetero-architectures[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(32): 13843-13851.
- [27] Montgomery J M, Imre A, Welp U, et al. SERS enhancements via periodic arrays of gold nanoparticles on silver film structures[J]. *Optics Express*, 2009, 17(10): 8669-8675.
- [28] Xiao C, Chen Z B, Qin M Z, et al. SPPs characteristics of Ag/SiO₂ sinusoidal nano-grating in SERS application[J]. *Optik*, 2018, 168: 650-659.
- [29] Gillibert R, Sarkar M, Bryche J F, et al. Directional surface enhanced Raman scattering on gold nano-gratings[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(11): 115202.
- [30] Balci S, Karademir E, Kocabas C. Strong coupling between localized and propagating plasmon polaritons[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(13): 3177-3180.