

金光栅/金纳米颗粒 SERS 基底的设计、制备及其性能

吴春芳^{1*}, 张焱¹, 潘浩¹, 朱业传¹, 杨占君², 魏杰³

¹西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021;

²中国大唐集团科学技术研究总院有限公司西北电力试验研究院, 陕西 西安 710018;

³西安交通大学电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049

摘要 表面等离子激元(SPP)和局域表面等离子共振(LSPR)耦合产生的电场增强显著高于单纯LSPR引起的电场增强。因此一种新型高效的表面增强拉曼散射(SERS)基底是寄希望于在一种复合基底中实现SPP-LSPR耦合获得的。基于SPP-LSPR耦合机理,提出一种针对633 nm激光使用的金光栅/金纳米颗粒SERS基底的设计思路以及光栅和纳米颗粒的具体结构参数。为了验证设计方法的正确性,利用电子束光刻法和化学合成法分别制备了具有相应几何尺寸特征的金光栅和金纳米颗粒,并将它们复合在一起得到了光栅/纳米颗粒SPP-LSPR耦合型复合SERS基底,这个基底相比仅有金纳米颗粒制备的LSPR型SERS基底,在检测R6G溶液时浓度可以降低2个数量级,增强因子是后者的72倍,实验结果和时域有限差分(FDTD)法理论拟合的结果基本一致。

关键词 表面增强拉曼散射基底; 时域有限差分法; 光栅; 纳米颗粒

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230867

1 引言

拉曼光谱是一种非弹性散射光谱,由入射光与分子的振动和转动能级相互作用而产生,可以提供分子结构信息并具有指纹特征,是一种应用于分子结构研究的分析方法。拉曼光谱的散射光强度很弱,大约是入射光强度的一亿分之一,所以当检测痕量物质时,通常需要使用表面增强拉曼散射(SERS)技术^[1-4]才能获得较好的信号强度。SERS技术的核心是SERS基底,这种基底由半导体、贵金属或者两种材料复合而形成,以化学机理^[5-6]或者物理机理^[7-9]分别或者同时增强拉曼散射信号。

贵金属 Au、Ag 构成的 SERS 基底以物理增强为主,即电磁场增强机理,根据结构的有序度和加工方法大体可分为两类:胶体溶液法制备的纳米颗粒形成的基底和微纳加工技术制备的基底。胶体溶液法可生成各种形貌的 Au、Ag 纳米颗粒^[10-13],由于局域表面等离子共振(LSPR)对入射光和散射光的双重增强,吸附在纳米颗粒附近的被检测物质的拉曼信号强度得到极大增强,拉曼信号增强倍数正比于光场增强倍数的4次方^[14-15]。纳米颗粒通过自组装技术,例如原位生成^[4]或者液-液界面自组装^[16-17],附着于某种支撑衬底从而

形成 SERS 基底。这种基底上,纳米颗粒分布形态不具有周期性,颗粒紧密排列和稀疏排列同时出现,颗粒紧密排列的间隙处由于彼此偶极矩耦合,形成强电场区,即热点,对分子的拉曼信号起到主要增强作用。通过微纳加工,例如激光干涉光刻或电子束刻蚀获得的 SERS 基底,具有比较严格的周期性,常见的有正弦光栅、圆盘(或圆柱、立方体等)二维光栅等^[18-21]。这类基底在合适的入射光角度或者入射光频率下可激发金属/介质的表面等离子激元(SPP),从而将入射光场局限在金属表面并对入射光进行增强。虽然 SPP 可将光场限定在金属平面和高度方向上较大的空间范围内,但是其光场增强倍数显著低于 LSPR 效应,因此此类基底的灵敏度不高。

近十年来,SERS 基底研究领域的一个主题就是寄希望于通过 SPP-LSPR 耦合模式获得高灵敏度的 SERS 基底^[22-31]。Abdulhalim^[24]认为 SPP 激发纳米颗粒的 LSPR 比入射光波直接激发 LSPR 的光场增强倍数更高,由此可以获得更高的 SERS 增强效果。Zhou 等^[26]将直径为 25 nm 的 Au 颗粒与周期为 350 nm 的 Ag 光栅复合,在 633 nm 激发下,结晶紫(CV)的 SERS 增强因子可达 10^7 量级。Fu 等^[25]将边长为 70 nm 的 Ag 纳米立方体与三种周期(550 nm、734 nm 和 1027 nm)的

收稿日期: 2023-04-24; 修回日期: 2023-05-24; 录用日期: 2023-05-31; 网络首发日期: 2023-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(52075410)、陕西省教育厅科研计划(21JY018)

通信作者: *wuchf@xatu.edu.cn

Ag 光栅组合, 514.5 nm 波长光激发下检测到罗丹明 6G (R6G) 的浓度极限可低至 10^{-12} mol/L。Wang 等^[29] 将周期为 700 nm 的 Au 光栅与边长为 170 nm 的 Au 立方体 (共振波长在 600 nm 和 785 nm) 组合, 检测到 R6G 的浓度为 10^{-4} mol/L。以上研究团队虽然致力于通过 SPP-LSPR 耦合获得高效的 SERS 基底, 但是并未对光栅和纳米颗粒的适配性进行优化, 因此 SPP-LSPR 耦合的强度对电场的增强是否最大尚未可知。Kalachyova 等^[27] 特意制备了共振波长在 785 nm 附近的 Ag 光栅 (周期为 340 nm), 将其分别与 Au 纳米颗粒 (LSPR 在 550 nm)、Au 纳米棒 (LSPR 在 550 nm 和 730 nm) 复合, 在检测 R6G 时, 波长 532 nm 和 785 nm 光激发, 双共振复合基底的光谱增强能力不同。比如 785 nm 波长光激发时, 光栅/纳米棒的拉曼光谱信号强度最高, 而 532 nm 波长光激发时, 光栅/纳米颗粒的拉曼光谱信号强度最高。当 SPP 和 LSPR 共振波长一致时, 认为 SPP-LSPR 耦合作用最强, 体现在复合结构的共振峰发生 Rabi 劈裂, 从而分别在长波和短波方向产生两个新的共振峰。Feng 等^[30] 为了避免 SPP-LSPR 耦合产生新的共振峰, 特意选择 60~110 nm 直径的 Ag 颗粒与周期为 570 nm 的 Au 光栅 (共振波长在 785 nm) 组合。785 nm 波长激光激发了光栅的 SPP, SPP 再激发 Ag 颗粒的 LSPR, 虽然 SPP 波长与 LSPR 波长不一致, 但是由于 SPP 的衰减长度在 322 nm 的范围, 在光栅表面很大的空间内, 只要 Ag 颗粒处于 SPP 的电场范围内, 其都能被 SPP 激发而在颗粒周围产生强电场。

不断涌现的基于 SPP-LSPR 双共振 SERS 基底的研究工作都在试图通过优化光栅厚度、光栅占空比、纳米颗粒的形貌和尺寸等参数来获得高电场增强倍数, 以期获得高效的 SERS 基底, 但是既然公认的 SPP-LSPR 的强耦合发生在两者的共振波长一致的情况下, 并且强光场是通过 SPP 二次激发 LSPR 获得的, 因此针对 SPP-LSPR 耦合的双共振 SERS 基底的研究,

结合之前的研究结果^[32-33], 本课题组认为可以根据使用情景提前设计相应的结构参数, 尤其是光栅的周期, 本文即提供了这种设计思路。当针对特定的激发波长时, 比如 633 nm, 首选理论上计算出共振波长在 633 nm 附近的光栅周期, 再选择具有相同共振波长的纳米颗粒与之匹配, 利用时域有限差分 (FDTD) 法拟合其反射光谱和复合结构外围的电场分布特点, 确认耦合效应和相应的电场增强效果, 最后制备出对应尺寸参数的复合基底, 对其性能进行测试和表征, 用来验证设计思路的正确性。

2 FDTD 数值拟合

光栅截面为矩形, 材质为 Au, 沉积于 Si 衬底上, 其三维立体如图 1(a) 所示, 为了筛选出合适的光栅, 光栅周期从 540 nm 开始, 间隔 20 nm 增加直到 620 nm, 占空比定义为 1。栅脊高度和槽底厚度分别为 50 nm 和 20 nm。对于光栅/颗粒复合结构, 是将直径为 25 nm、彼此间隙为 4 nm 的球形纳米颗粒平铺于光栅的栅脊上和栅槽中获得的, 如图 1(b) 所示。其中在 xoz 平面内设置了 3 个监视器, 分别以 m1、m2 和 m3 表示, 用来分别展示栅脊上的纳米颗粒和栅槽中的纳米颗粒周围的电场分布。在进行 FDTD 拟合时, 选取对称性高且为最小的重复单元, 如图 1(c) 所示。建立三维直角坐标系, x 轴和 y 轴分别垂直和平行于栅脊, z 轴垂直于光栅表面, 平面波光源沿 z 轴负方向入射, 波长范围为 400~800 nm, 电场强度为 1 V/m, 偏振方向沿 x 轴方向。进行 FDTD 拟合时, 将 x 、 y 轴方向设置为周期性边界条件, z 轴方向为完美匹配层边界条件。为了提高计算精度, 设置了网格区域, x 、 y 和 z 方向的网格细化为 1 nm。光栅上方设置能量监控器, 得到基底的反射光谱, 反射光谱的低谷处即为 SPP 共振波长。拟合时间设定为 1000 fs, Si 的介电常数选自 Palik^[34] 的实验数据, Au 的介电常数选自 Johnson 等^[35] 的实验数据。

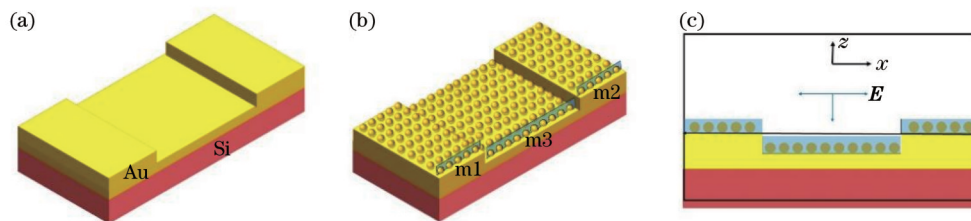


图1 FDTD拟合结构的示意图。(a)光栅;(b)光栅/纳米颗粒;(c)FDTD拟合单元截面

Fig. 1 Schematic of the substrate for FDTD simulation. (a) Grating; (b) grating/nanoparticles; (c) unit cross-section for FDTD simulation

3 FDTD 数值拟合结果分析

拉曼光谱测试中经常用到 633 nm 的激光作为光源, 因此此次设计的光栅正是针对这个波长使用的。不同周期的 Au 光栅 (Au grating) 的反射光谱如图 2(a)

所示, 光栅的周期从 540 nm 增加到 620 nm, 其 SPP 共振波长从 595 nm 红移到 662 nm, 其中周期为 580 nm 的光栅的 SPP 为 627 nm, 与 633 nm 最为接近, 因此选定这个周期的光栅为最佳结构。直径为 25 nm、彼此间隙为 4 nm 的球形纳米颗粒阵列 (Au NSs) 的反射光

谱如图 2(b) 点线所示, 可知其 LSPR 的共振峰在 600 nm。从图 2(b) 可见 Au 纳米颗粒与 Au 光栅的共振峰有重合, 表明彼此满足耦合发生的条件^[20,24], 从光

栅/颗粒复合结构的反射光谱即实线可观察到两个反射低谷, 其反射光谱发生 Rabi 劈裂, 这也进一步说明了光栅和颗粒之间的耦合作用发生^[36]。

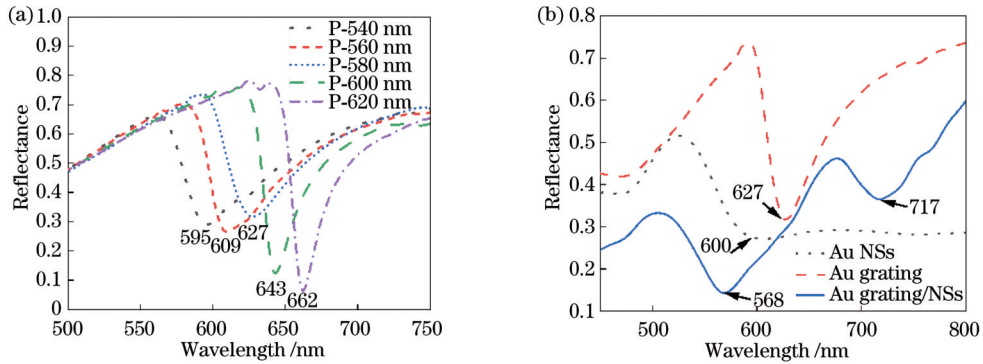


图 2 拟合的反射光谱。(a) 不同周期的 Au 光栅; (b) 直径为 25 nm 的 Au 纳米颗粒阵列、周期为 580 nm 的 Au 光栅和相应的光栅/纳米颗粒复合结构

Fig. 2 Simulated reflectance spectra. (a) Au gratings with varied periodicities; (b) Au nanoparticles array with diameter of 25 nm, Au gratings with 580-nm periodicity, corresponding Au grating/ nanoparticles hybrid structure

使光栅的 SPP 与纳米颗粒的 LSPR 发生耦合的目的是在颗粒周围空间中获得更高的电场增强倍数(颗粒表面辐射的电场强度与入射电场强度的比值), 拟合结果显示, 处于光栅栅槽的纳米颗粒周围电场增强倍数最大值为 3087, 栅脊上颗粒为 4304, 与此作为对比, 如果 Au 纳米颗粒以相同的尺寸和周期排列于硅片表面, 其最大电场增强倍数仅为 54。以相同的颜色尺度来表征颗粒电场周围的电场增强倍数, 可以直观地看到强电场分布范围的差别, 如图 3 所示。图 3(a) 中, 纳米颗粒位于栅槽, 电场监控器的位置可参见图 1(b) 中的 m3, 颗粒之间的区间显示红色, 表明此处电场增强倍数大于或者等于 50, 同时可发现与栅脊侧壁相连的

颗粒周围红色区域更为广泛。分布于栅脊上的颗粒的电场分布如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 相应的电场监控器位置可参见图 1(b) 中的 m1 和 m2, 颗粒之间的强电场区域面积比栅槽中增加了 1 倍。与此形成鲜明对比的是, 硅片表面的纳米颗粒周围的电场分布如图 3(b) 所示, 颗粒之间大部分显示黄色或桔色, 表明电场增强倍数主要处于 30~40 倍, 并且强电场区域仅位于颗粒之间连线的比较狭小的面积范围内。这进一步说明, 纳米颗粒与合适尺寸的光栅复合后, 通过 SPP 与 LSPR 的有效耦合, 不仅可在颗粒周围获得更高的电场增强倍数, 并且还可扩展强电场的空间范围, 这对于 SERS 基底增强分析物的拉曼信号强度都极为有利。

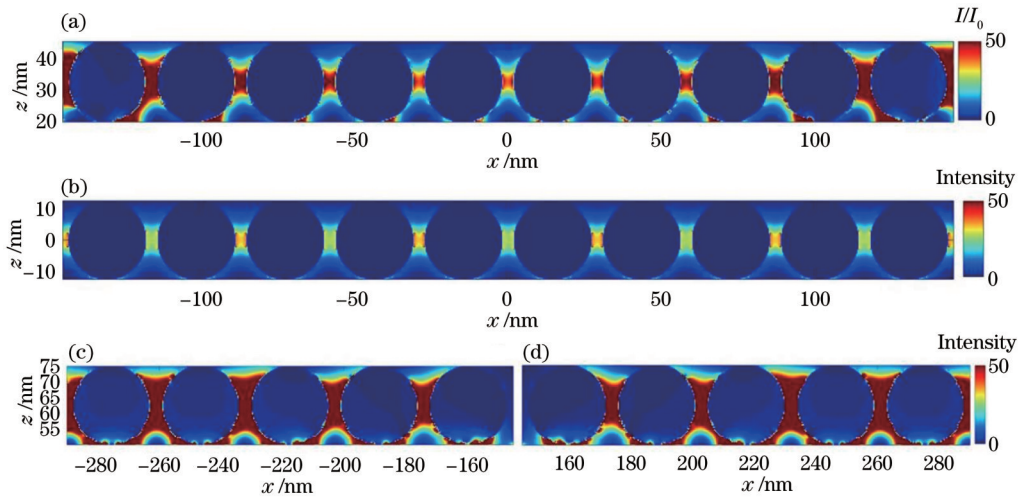


图 3 拟合的颗粒周围的电场分布。(a) 栅槽中; (b) 硅片表面; (c) 左边的栅脊上; (d) 右边的栅脊上

Fig. 3 Simulated electric field distribution around particles. (a) On the surface of grating groove; (b) on the surface of Si wafer; (c) on the surface of left grating ridge; (d) on the surface of right grating ridge

4 光栅/颗粒复合基底的制备

4.1 纳米颗粒的制备

制备金纳米颗粒使用的化学试剂有柠檬酸三钠(纯度 $\geq 99\%$)和三水合四氯金酸,均为 Sigma-Aldrich 公司生产。制备过程是:在 150 mL 去离子水中溶解 0.01 g 柠檬酸三钠,将溶液煮沸 15 min,在剧烈搅拌的同时快速加入浓度为 25 mmol/L 的三水合四氯金酸溶液 1 mL,在 30 s 后,溶液变成浅红色;之后每隔 10 min,加入 1 mL 上述三水合四氯金酸溶液,总共加入 5 mL,随着三水合四氯金酸溶液量的增加,反应体系的溶液颜色由最初的浅红色逐渐变成粉红色;将反应所得溶液在室温条件下静置 12 h 之后,取 9 mL 溶液在 11000 r/min 的转速下离心 12 min,除去上层清液后

再加入 8 mL 的去离子水,超声 5 min 后再依照上述步骤离心,一共离心 2 次,得到金纳米颗粒溶胶。将其滴加在硅片上或者光栅上,分别形成普通 SERS 基底和光栅/颗粒复合 SERS 基底。

4.2 光栅的制备

Au 光栅是通过电子束光刻的方法在硅衬底上制备得到的,整个制备流程如图 4 所示。为了增加 Au 层的附着力,首先需要在清洗、预处理后的硅片上沉积一层 5 nm 厚的 Cr 膜,之后再沉积 20 nm 厚的 Au 膜;在 Au 膜上旋涂适当厚度的电子束光刻胶正胶,在 JEOL JBX-FS 型电子束光刻机上根据程序设定的区域进行曝光;曝光区域通过显影液溶解去除,形成条带状结构,然后再次沉积 30 nm 厚的 Au 膜;最后通过丙酮浸泡并结合超声振动,剥离条带状光刻胶,得到 Au 光栅结构。

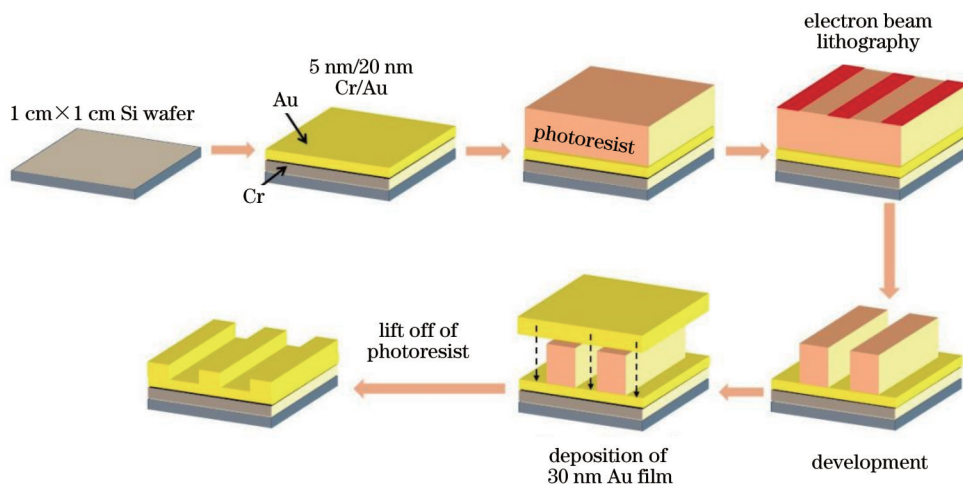


图 4 Au 光栅的制备流程

Fig. 4 Schematic of Au grating preparation

4.3 测试

反射光谱是利用分光光度计(Lambda950)获得的,光路末端是积分球,首先通过测试 BaF_2 的反射率为 100% 时定出基线,再逐一对纳米颗粒样品、光栅、光栅/颗粒复合样品进行测试。纳米颗粒的形貌分析是在透射电子显微镜(JEM2010)上进行的。光栅以及复合结构的形貌是通过扫描电子显微镜(Zeiss Gemini 500)和原子力显微镜(Dimension Icon)观察的。

SERS 测试:首先配制 10^{-3} mol/L 浓度的 R6G 溶液,之后稀释,浓度逐次降低 1 个数量级,直至浓度降为 10^{-9} mol/L;将某一浓度的 R6G 溶液滴于普通 SERS 基底或者光栅/颗粒复合基底上,待溶剂干燥后使用激光拉曼光谱仪(HR Evolution)进行 SERS 检测,采样点随机选择,每个基底采样 3 次,最后取其平均值。拉曼测试的激发波长为 633 nm,使用 50 \times 物镜,积分时间为 10 s,扫描次数为 1,功率为 3.5 mW。

5 实验结果及讨论

制备的 Au 纳米颗粒如图 5(a) 所示,大致为球状

颗粒,对图中 119 个金纳米颗粒的直径进行统计,结果如图 5(b) 所示,平均直径为 25 nm,直径处于 22~28 nm 的颗粒总数为 99 个,占总数的 83%,颗粒的直径比较集中于这个数值范围,这说明颗粒具有很好的单分散性。

Au 光栅的结构参数首先通过原子力显微镜(AFM)进行检测,结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可明显看出条带状分布,在图 6(a) 选择一段,用直线表示,观察其侧面的高度分布,如图 6(b) 所示,可以得到其周期大约为 589 nm,栅脊宽度为 295 nm,栅脊高度为 33 nm,与 FDTD 拟合设置的光栅的结构参数基本一致。

扫描电子显微镜(SEM)对 Au 光栅的分析结果如图 7 所示,可见清晰的灰黑条纹。图 7(a) 中的插图是光栅的实物图,中间 5 mm \times 5 mm 是光栅区域,由于干涉效应,转过一定角度观察可显示绿色。图 7(b) 是图 7(a) 的局部放大,光栅周期与 AFM 测试结果一致,SEM 图像中所得栅脊宽度略大于 AFM 所测,是因为虽然设计的栅脊截面是矩形,但是实际加工形成的栅

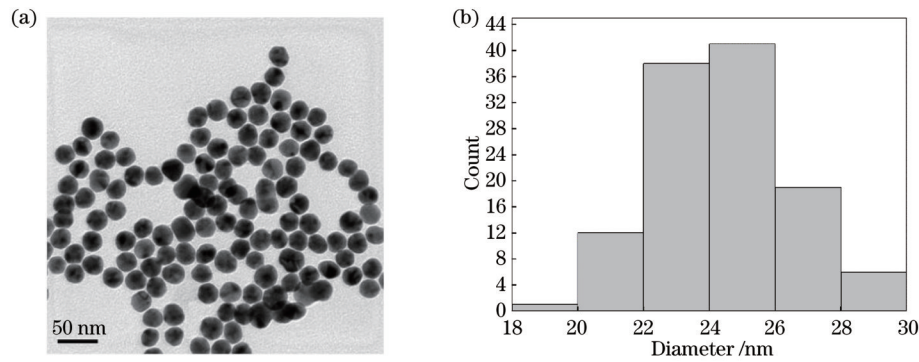


图 5 Au 纳米颗粒。(a)TEM 图;(b)直径分布柱状图

Fig. 5 Au nanoparticles. (a) TEM image; (b) diameter distribution histogram

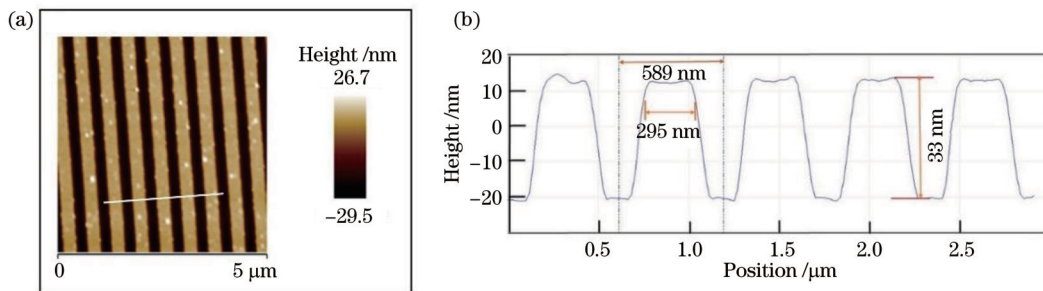


图 6 Au 光栅。(a)AFM 伪色高度图;(b)表面轮廓

Fig. 6 Au grating. (a) AFM false-color height image; (b) surface profile

脊侧壁略有倾斜,SEM 中所得栅脊宽度是底部最大栅脊宽度。

光栅/颗粒复合结构是通过将 Au 纳米颗粒溶胶滴

加于光栅表面,室温下待溶液蒸干获得的。从图 7(c)可观察到,由于栅槽的捕获作用,大部分颗粒都分布于栅槽中,并且颗粒分布较为致密。

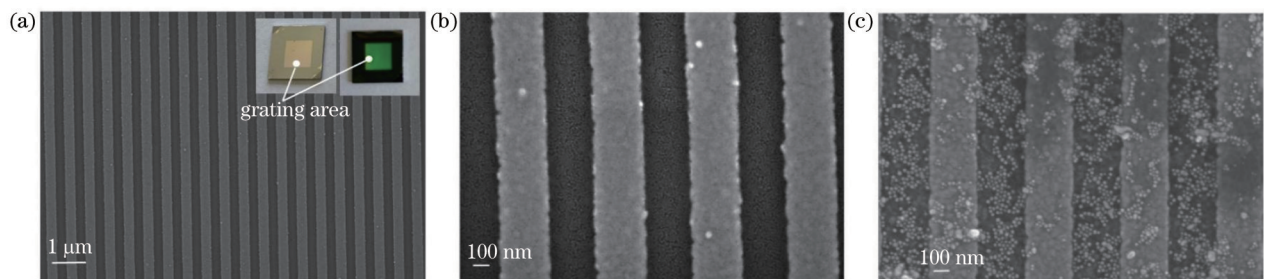


图 7 SEM 图像。(a)低放大倍数下的 Au 光栅,插图是从正面和侧面拍摄的光栅实物;(b)高放大倍数下的 Au 光栅;(c)光栅/颗粒复合结构

Fig. 7 SEM images. (a) Au grating under low magnification, inset is photograph of the grating taken at different angles; (b) Au grating under high magnification; (c) Au grating/nanoparticles hybrid structure

制备的光栅/颗粒复合基底的各项几何参数都与 FDTD 拟合时设定的比较一致,符合设计要求,对其反射光谱进行测试,结果如图 8 所示。分布于硅片上的 Au 纳米颗粒形成的普通 SERS 基底的反射光谱的低谷位于 680 nm,与图 2(b)拟合的 600 nm 有些偏差,原因可能是实际样品制作中,无法保证纳米颗粒是以 4 nm 的间隙规则排列的。当纳米颗粒间隙小于 4 nm,颗粒之间耦合增强,可使其共振峰位红移。测试的光栅的反射光谱低谷位于 622 nm,与图 2(b)拟合的 627 nm 非常接近,因为电子束光刻的方法准确地呈

现了与拟合参数非常接近的光栅结构,实验结果和拟合结果一致,这也从侧面说明,所提拟合方法正确。光栅/颗粒复合结构的反射光谱的低谷位于 678 nm,在 565 nm 处有微弱的反射低谷,虽然实际样品中也出现了两个反射低谷,但是不如拟合的相应结构的反射低谷那么明显,这与纳米颗粒的实际分布状态不如拟合时的规律性分布有关。

对普通基底(Au 纳米颗粒分布于硅片上)和光栅/颗粒复合基底的 SERS 性能进行分析。图 9(a)是不同浓度的 R6G 溶液滴加在复合基底上测试得到的拉曼

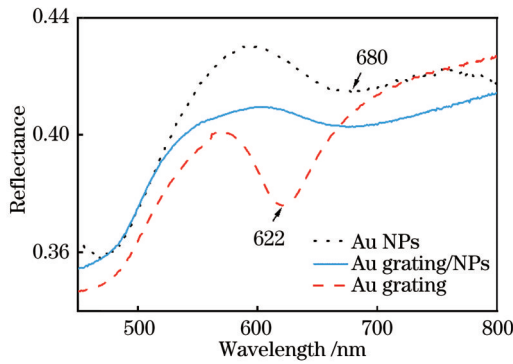


图 8 位于硅片上的 Au 纳米颗粒、Au 光栅、Au 光栅/纳米颗粒复合结构的反射光谱

Fig. 8 Reflectance spectra of Au nanoparticles on Si wafer, Au grating, and Au grating/nanoparticles hybrid structure

光谱图, 根据拉曼位移位于 614、774、1309、1360、

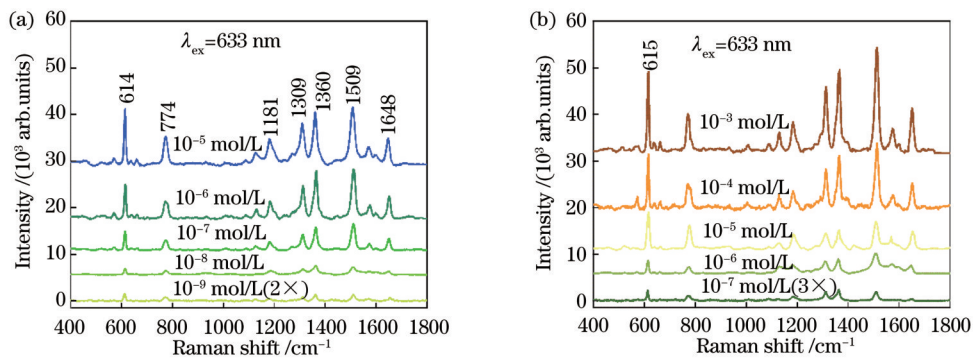


图 9 滴加在基底上的不同浓度的 R6G 溶液的 SERS 光谱。(a) Au 光栅/纳米颗粒复合基底; (b) Au 纳米颗粒分布在硅片上形成的普通基底

Fig. 9 SERS spectra of R6G solution with different concentrations collected on different substrates. (a) Au grating/nanoparticles hybrid substrate; (b) common substrate formed by Au nanoparticles distribution on silicon wafers

为了比较这两种基底在实际测试中的增强效果, 在保证同样的测试条件下, 分别测试了不同浓度的 R6G 在三种基底上的拉曼光谱, 即浓度为 10^{-3} mol/L 的 R6G 滴加于硅片, 10^{-7} mol/L 的 R6G 滴加于 Au 纳米颗粒基底, 10^{-9} mol/L 的 R6G 滴加于 Au 光栅/纳米颗粒复合基底, 测试结果如图 10 所示。使用拉曼位移位于 614 cm^{-1} 的峰位强度计算增强因子, 计算公式可参考文献[4]。Au 光栅/纳米颗粒复合基底和 Au 纳米颗粒基底的增强因子分别是 1.3×10^6 和 1.8×10^4 , 前者是后者的 72 倍, 大约是拟合结果的 1/4。实际测试中由于 R6G 分子的分布存在随机性, 并非所有的 R6G 分子都会位于热点区域, 而且纳米颗粒也并非规则排列, 另外在拟合运算中估算增强因子时使用的是最大光强增强倍数, 理论上的增强因子会略高于实测的增强因子。

利用拉曼光谱仪的 mapping 功能, 对 Au 光栅/纳米颗粒复合基底的空问均匀性进行评价。随机选取 $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ 正方形面积进行扫描采集谱图, 步进是 $1 \mu\text{m}$, 共获得 144 个谱图, 以 614 cm^{-1} 的峰位强度展示 mapping 的结果, 如图 11(a) 所示。分别选取 SERS 光

1509 cm^{-1} 处的特征峰, 可以确认待测物为 R6G。随着浓度从 10^{-5} mol/L 降低到 10^{-9} mol/L, 拉曼光谱信号强度逐步降低, 但是即使浓度低至 10^{-9} mol/L, 依然可以分辨出其特征峰。将 R6G 溶液滴加在普通基底上, 测试得到的拉曼光谱如图 9(b) 所示, R6G 的特征峰与图 9(a) 相似, 只是能检测到的浓度极限是 10^{-7} mol/L, 与复合基底相比, 低了 2 个数量级。正如 FDTD 拟合的结果显示, 位于光栅表面的 Au 纳米颗粒周围的电场不仅增强倍数大, 同时强电场的空问也有所拓展, 这两个有利因素都极大地增强了 R6G 的拉曼光谱信号。FDTD 的拟合结果表明, 光栅表面纳米颗粒的最大光强增强倍数 (3087) 是硅片上纳米颗粒的最大光强增强倍数 (54) 的 57 倍, 按照 SERS 增强因子正比于光强增强倍数的平方, 前者的增强因子应是后者 285 倍。

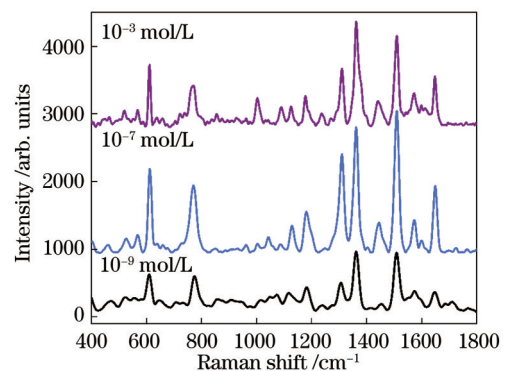


图 10 不同浓度的 R6G 在硅片上、Au 纳米颗粒基底和 Au 光栅/纳米颗粒复合基底上的 SERS 光谱

Fig. 10 SERS spectra of R6G with different concentrations on Si wafer, Au nanoparticles substrate, and Au grating/nanoparticles hybrid substrate

谱中的三个最强峰, 即 614 cm^{-1} 、 1365 cm^{-1} 和 1512 cm^{-1} , 收集这三个拉曼位移处的 144 个谱峰强度数值, 计算其相对标准偏差 (RSD), 计算结果如图 11 (b) 所示, 分别是 12.8%、13.9% 和 11.3%。

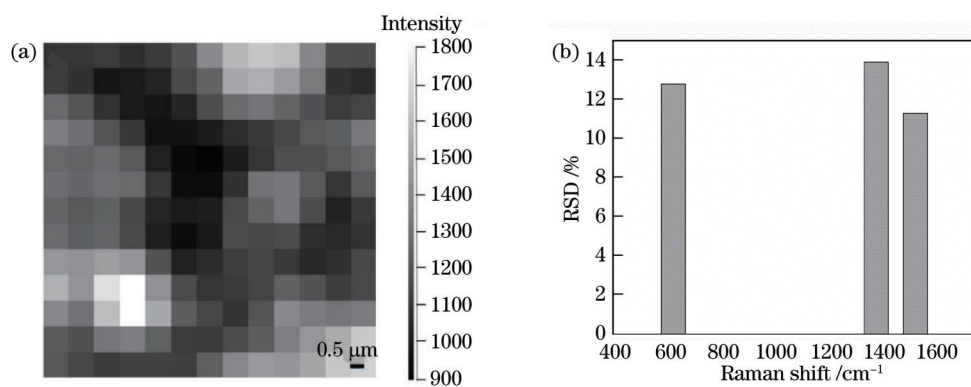


图 11 Au 光栅/纳米颗粒复合基底的 SERS 光谱 mapping 结果。(a) R6G 位于 614 cm^{-1} 的谱峰的 mapping 图像;(b) R6G 位于 614 cm^{-1} 、 1365 cm^{-1} 和 1512 cm^{-1} 的谱峰强度的 RSD 对比

Fig. 11 SERS mapping on Au grating/nanoparticles hybrid substrate. (a) mapping image by monitoring the intensity of the Raman peak at 614 cm^{-1} ; (b) RSD comparison of SERS intensity for peak at 614 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , and 1512 cm^{-1}

6 结 论

通过 SPP-LSPR 耦合机理,预期可以获得一种高效的 SERS 基底,但是现有的此类研究工作都未将耦合机理和实际 SERS 效果关联起来。本文将理论拟合和实际样品性能统一起来,做到从设计到制备,再到检测一体化,真实地对比预期和实际结果,验证了设计思路的正确性。具体说来,从 SERS 基底的实际测试出发,选择常用 633 nm 波长激光作为入射光源,通过 FDTD 拟合选择能被 633 nm 光源有效激发 SPP 的光栅周期,并选择合适尺寸(直径为 25 nm)和间距(4 nm)的球状 Au 纳米颗粒(其 LSPR 在 600 nm 附近)与光栅匹配,从而最大限度地激发 SPP 和 LSPR 的耦合,并且在颗粒周围获得具有更高电场增强倍数和更广范围的强电场区域。按照拟合时的几何参数制备了光栅/纳米颗粒复合基底,实验结果表明复合基底的检测浓度比普通基底低了 2 个数量级,实测的增强因子略低于拟合结果的预测数值。

参 考 文 献

- [1] Reilly T H, Chang S H, Corbman J D, et al. Quantitative evaluation of plasmon enhanced Raman scattering from nanoaperture arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(4): 1689-1694.
- [2] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, et al. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(1): 21-36.
- [3] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [4] Wu C F, Cai C L, Yang P F, et al. An atom-induced situ-growth method for constructing a highly sensitive and reproducible large area SERS substrate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 545: 205-211.
- [5] Wang X T, Shi W S, She G W, et al. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) on transition metal and semiconductor nanostructures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(17): 5891-5901.
- [6] Wang X T, Guo L. SERS activity of semiconductors: crystalline

and amorphous nanomaterials[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2020, 59(11): 4231-4239.

- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Wu C F, Zhou X, Wei J. Localized surface plasmon resonance of silver nanotriangles synthesized by a versatile solution reaction [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 354.
- [11] Li J R, Zhang G N, Wang J, et al. Facile one-pot synthesis of nanodot-decorated gold-silver alloy nanoboxes for single-particle surface-enhanced Raman scattering activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32526-32535.
- [12] Fu G D, Sun D W, Pu H B, et al. Fabrication of gold nanorods for SERS detection of thiabendazole in apple[J]. *Talanta*, 2019, 195: 841-849.
- [13] Amin M U, Zhang L L, Hao R, et al. Electrochemical growth of dendritic silver nanostructures as facile SERS substrates[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(3): 694-699.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Sha H Y, Wang Z K, Zhang J E. SiO₂ microsphere array coated by Ag nanoparticles as Raman enhancement sensor with high sensitivity and high stability[J]. *Sensors*, 2022, 22(12): 4595.
- [17] Wang Z K, Sha H Y, Yang K, et al. Self-assembled monolayer silver nanoparticles: Fano resonance and SERS application[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 157: 108771.
- [18] Chu Y Z, Crozier K B. Experimental study of the interaction between localized and propagating surface plasmons[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(3): 244-246.
- [19] Gillibert R, Sarkar M, Bryce J F, et al. Directional surface enhanced Raman scattering on gold nano-gratings[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(11): 115202.

- [20] 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.
- [21] Lequeux M, Mele D, Venugopalan P, et al. Plasmonic properties of gold nanostructures on gold film[J]. *Plasmonics*, 2020, 15(6): 1653-1660.
- [22] Du L P, Zhang X J, Mei T, et al. Localized surface plasmons, surface plasmon polaritons, and their coupling in 2D metallic array for SERS[J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 1959-1965.
- [23] Chu Y Z, Wang D X, Zhu W Q, et al. Double resonance surface enhanced Raman scattering substrates: an intuitive coupled oscillator model[J]. *Optics Express*, 2011, 19(16): 14919-14928.
- [24] Abdulhalim I. Coupling configurations between extended surface electromagnetic waves and localized surface plasmons for ultrahigh field enhancement[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(12): 1891-1916.
- [25] Fu Q A, Zhang D G, Chen Y K, et al. Surface enhanced Raman scattering arising from plasmonic interaction between silver nano-cubes and a silver grating[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(4): 041122.
- [26] 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]. *Analyst*, 2014, 139(19): 4799-4805.
- [27] Kalachyova Y, Mares D, Jerabek V, et al. The effect of silver grating and nanoparticles grafting for LSP - SPP coupling and SERS response intensification[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(19): 10569-10577.
- [28] Abutoama M, Li S Z, Abdulhalim I. Widening the spectral range of ultrahigh field enhancement by efficient coupling of localized to extended plasmons and cavity resonances in grating geometry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(49): 27612-27623.
- [29] Wang X X, Wu Y, Wen X L, et al. Composite structure of Au film/PMMA grating coated with Au nanocubes for SERS substrate[J]. *Optical Materials*, 2021, 121: 111536.
- [30] Feng K, Chen Z Y, Chen Z B, et al. Composite structure of Ag colloidal particles and Au sinusoidal nanograting with large-scale ultra-high field enhancement for SERS detection[J]. *Photonics*, 2021, 8(10): 415.
- [31] Chen Z Y, Feng K, Chen Z B, et al. The impact of LSP-SPP coupling on the electric field enhancement of a composite SERS substrate consisting of an Au 2D sinusoidal grating and Ag colloidal nanoparticles[J]. *Optics Communications*, 2022, 508: 127797.
- [32] 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. Electric field enhancement for hybrid structure containing silver grating and silver nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(6): 0608003.
- [33] 吴春芳, 段鹏飞, 潘浩, 等. 一种光栅/纳米颗粒结构的双共振 SERS 基底[J]. *光学学报*, 2022, 42(14): 1405002.
- Wu C F, Duan P F, Pan H, et al. A double resonant SERS substrate with grating/nanoparticle structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(14): 1405002.
- [34] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids II*[M]. Boston: Academic Press, 1991.
- [35] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [36] Balci S, Karademir E, Kocabas C. Strong coupling between localized and propagating plasmon polaritons[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(13): 3177-3180.

Design, Preparation, and Properties of Gold Grating/Nanoparticles SERS Substrate

Wu Chunfang^{1*}, Zhang Yan¹, Pan Hao¹, Zhu Yechuan¹, Yang Zhanjun², Wei Jie³

¹*School of Opto-Electronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China;*

²*Northwest Branch, China Datang Corporation Science and Technology General Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710018, Shaanxi, China;*

³*School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China*

Abstract

Objective Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a promising detection and analysis method originating from SERS substrates' huge amplification effect on Raman signal. The extensively investigated SERS substrates usually consist of metal nanoparticles that generate localized surface plasmon resonance (LSPR) under light irradiation. However, the hot spots only occur at the small gap between two adjacent nanoparticles. Since the space for the probe molecular to reside and experience the enhanced electric field are limited, the overall enhancement factor for this type of SERS substrate needs to be improved. Surface plasmon polariton (SPP) are propagating electromagnetic waves bound to the interfaces between metal and dielectrics which can be excited on a metal surface by prism coupling or grating coupling. Experimental and theoretical results show the electric field produced by coupling between SPP and LSPR is significantly higher than that purely generated by LSPR. Therefore, a type of novel and effective SERS substrate is supposed to obtain in an SPP-LSPR coupling system. The emerging research on grating/nanoparticle SPP-LSPR coupling SERS substrates is attempting to obtain high electric field enhancement by changing parameters such as grating thickness, grating duty ratio, and morphology and sizes of nanoparticles. As the strong coupling of SPP-LSPR occurs when the resonance wavelength of SPP and LSPR matches well, we think a grating/nanoparticle SERS substrate could be designed by finite difference time

domain (FDTD) simulation in advance to avoid time and cost spent on material selection and parameter attempt. As concerning the gold grating/gold nanoparticle hybrid substrate applied under 633 nm excitation, the geometric parameters for gratings and nanoparticles are suggested after analyzing FDTD calculated reflectance spectra and electric field distribution beside nanoparticles. The final real Au grating/Au nanoparticle hybrid SERS substrate is obtained by combining the Au gratings prepared by electron beam lithography and Au nanoparticles from the chemical synthesis under the designed parameters. The SERS properties of prepared Au grating/Au nanoparticle substrate are measured to verify the correctness of the design idea.

Methods Au grating/Au nanoparticle structure built in FDTD is shown in Fig. 1. Au grating periodicity is optimized to match the laser wavelength by scanning periodicity from 540 nm to 620 nm in FDTD calculated reflectance spectra. The electric field distribution of gratings/nanoparticles and nanoparticles on Si wafer is compared in Fig. 3 to show the field enhancement under SPP-LSPR coupling. Au nanoparticles are synthesized by the chemical reduction of chloroauric acid with sodium citrate. Au gratings are fabricated on Au/Cr/Si substrate by electron beam lithography. The reflectance spectrum is carried out on the spectrophotometer (Lambda950) and the morphology of nanoparticles is analyzed by transmission electron microscopy (TEM, JEM2010). The morphology of the grating and composite structures is observed by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Gemini 500) and atomic force microscopy (AFM, Dimension Icon).

Results and Discussions In FDTD calculation, Au gratings with the periodicity of 580 nm have a reflectance dip at 627 nm which is close to laser wavelength of 633 nm. Thus, this grating periodicity is chosen as the optimized one to construct the grating/nanoparticles SERS substrate. The reflectance spectra of Au nanoparticles array with a diameter of 25 nm and gap of 4 nm overlap with those of Au gratings with the periodicity of 580 nm as shown in Fig. 2(b). The overlapping provides strong SPP-LSPR coupling which can be confirmed by the two reflection dips in the reflectance spectra of gratings/nanoparticles. The electric field distribution of Au grating/Au nanoparticle substrate and Au nanoparticle substrate is demonstrated in Fig. 3. The maximum electric field enhancement factor is improved by nearly one magnitude for Au gratings/Au nanoparticles compared with Au nanoparticles on Si substrate. A same color bar is set in Fig. 3 to observe and compare the electric field distribution. The space of a high electric field resulting from SPP-LSPR coupling is expanded to a broad region compared with that of Au nanoparticles substrate, which is just located in the small gap region between two adjacent nanoparticles. The higher electric field and broader hot spot region are extremely favorable for enhancing Raman signals of probe molecules absorbed on the SERS substrate. The average diameter for prepared Au nanoparticles is 25 nm through TEM measurement as shown in Fig. 5. The AFM image of Au gratings is shown in Fig. 6. The stripes are uniformly arranged and one periodicity is 589 nm. From the surface profile scan along the white line shown in Fig. 6(a), the height of one ridge is 33 nm. The geometrical characteristics of gratings are well agreed with those parameters in the calculation section. Au nanoparticles mainly distribute in the grating bottom observed in Fig. 7 (c) for the obtained Au gratings/Au nanoparticles hybrid SERS. The random distribution is not as designed in the calculation. Therefore, the reflectance dip for Au nanoparticles on the Si wafer is at 680 nm, not the same as that in the calculation of 600 nm. The overlap in reflectance spectra between Au gratings and Au nanoparticles is not as much as that in the calculation. For SERS measurement, the R6G detection concentration limits for Au grating/Au nanoparticle substrate and Au nanoparticle substrate are 10^{-9} mol/L and 10^{-7} mol/L respectively. The enhancement factor (EF) for grating/nanoparticle substrate and nanoparticle substrate are calculated as 1.3×10^6 and 1.8×10^4 . The relative standard deviation (RSD) for grating/nanoparticle substrate are 12.8%, 13.9%, and 11.3% through employing Raman shift at 614 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , and 1512 cm^{-1} .

Conclusions Au grating/Au nanoparticle SERS substrate adopted at 633 nm excitation is designed through FDTD simulation. The periodicity of Au gratings and the diameter of Au nanoparticles are determined by analyzing the reflectance spectra and the field enhancement factor simulated by the FDTD method to excite SPP-LSPR coupling and obtain a higher EF in Au grating/Au nanoparticle hybrid substrate. The geometrical parameters provided by FDTD simulation guide the following substrate preparation. Au grating/Au nanoparticle SERS substrate is obtained by combining the Au nanoparticles with an average diameter of 25 nm prepared by chemical reduction and Au gratings with the periodicity of 589 nm fabricated by electron beam lithography. The SERS experimental results show that the R6G detection concentration limit for Au grating/Au nanoparticle substrate and Au nanoparticles on Si wafer substrate are 10^{-9} mol/L and 10^{-7} mol/L respectively. The EF calculated from the SERS spectra for Au grating/Au nanoparticle substrate is 1.3×10^6 , nearly two orders of magnitude higher than the EF of Au nanoparticles on Si wafer substrate. The experimental results are in good accordance with the simulation results. Thus, the simulation method is an effective way to design the SPP-LSPR coupling SERS substrate, which provides the precise parameters of gratings and nanoparticles for researchers to prepare corresponding substrates.

Key words surface enhanced Raman scattering substrate; FDTD method; grating; nanoparticle