

doi:10.3788/gzxb20174610.1029003

# Ag 涂层内凹弧形针尖增强喇曼散射效应仿真研究

沈小燕<sup>1</sup>, 刘续<sup>1</sup>, 胡佳成<sup>1</sup>, 朱振东<sup>2</sup>, 高思田<sup>2</sup>, 蔡晋辉<sup>1</sup>

(1 中国计量大学 计量测试工程学院, 杭州 310018)

(2 中国计量科学研究院, 北京 100029)

**摘 要:**设计了一种表面镀有 Ag 涂层且具有内凹弧度的圆锥形钨(W)针尖,运用时域有限差分法建立了针尖-球形样品结构的针尖增强喇曼散射模型,研究了针尖增强效应及参数优化配置.采用波长 632.8 nm 光源斜入射激励方式,对模型的针尖增强喇曼散射效应进行电磁场仿真计算,获得了模型在不同光源入射角度、样品粒径、针尖-样品间距下的增强电场强度和针尖增强喇曼散射增强因子.研究结果表明:当光源入射角为 72°、样品粒径约为 140 nm、针尖-样品间距达到 2 nm 时可产生最大的增强因子,达到 10<sup>4</sup>量级.该结果为制备高增强效率的探针针尖,及其在高空间分辨率和高检测灵敏度喇曼光谱仪中的实用化提供了参考依据.

**关键词:**针尖增强喇曼散射;增强因子;时域有限差分法;圆锥形针尖;电磁场仿真

中图分类号:O433

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)10-1029003-7

## Simulation Research on Tip-Enhanced Raman Scattering Effect of Concave Arc Tip with Silver-coated

SHEN Xiao-yan<sup>1</sup>, LIU Xu<sup>1</sup>, HU Jia-cheng<sup>1</sup>, ZHU Zhen-dong<sup>2</sup>, GAO Si-tian<sup>2</sup>, CAI Jin-hui<sup>1</sup>

(1 College of Metrology & Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2 National Institute of Metrology, Beijing 100029)

**Abstract:** A new tip-enhanced Raman scattering (TERS) model was established by finite difference time domain (FDTD) method, which included a conical tungsten tip with concave arc and silver-coated and a gold nanoparticle. The enhancement effect and parameter optimization of the TERS model were investigated. Under 632.8 nm wavelength laser excitation, three-dimensional electromagnetic simulations were carried out for the TERS effect with different conditions, and the simulation results were represented and discussed. The results indicate that this TERS model has the maximum field enhancement factor when the incident angle is 72°, the sample diameter is about 140 nm and the tip sample gap is reach 2 nm. The conclusion provides a reference for developing higher efficiency enhancing metal tips and the Raman spectrometer with best performance.

**Key words:** Tip-enhanced Raman scattering; Enhancement factor; Finite difference time domain; Conical probe; Electromagnetic simulation

**OCIS Codes:** 290.5825; 029.5860; 240.6695; 140.3550; 070.4790; 260.2110

## 0 引言

随着纳米技术、光谱学和仪器科学的发展,喇曼光谱检测技术及喇曼光谱仪器得到了广泛的应用<sup>[1-2]</sup>.喇曼光谱是一种基于喇曼散射效应的分子振动光谱,能够反映物质分子的特征结构,但喇曼散射效应较弱,其

**基金项目:**国家重点研发计划专项(No. 2016YFF0200602)和国家自然科学基金(No. 51504229)资助

**第一作者:**沈小燕(1982-),女,副教授,博士,主要研究方向为光学检测、现代精密测量技术. Email:xyshen@cjl.u.edu.cn

**通讯作者:**胡佳成(1984-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电检测、光纤传感技术研究. Email:hujiacheng@cjl.u.edu.cn

**收稿日期:**2017-05-22; **录用日期:**2017-07-03

<http://www.photon.ac.cn>

散射光强一般仅约为入射光强的  $10^{-10}$ ,使得喇曼光谱的应用受到限制<sup>[3]</sup>.因此,在对纳米物质分子结构进行表征分析时需要利用喇曼散射的增强效应,如表面增强喇曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)和针尖增强喇曼散射(Tip-Enhanced Raman Scattering, TERS).其中 TERS 技术是基于扫描探针显微(Scanning Probe Microscope, SPM)技术和 SERS 技术整合而发展起来的一种新技术,通过针尖效应实现近场光与物质相互作用,使得样品的喇曼信号得到极大增强<sup>[4]</sup>.因此,TERS 技术兼具了 SPM 和 SERS 各自的优点,从而具有极高的空间分辨率和检测灵敏度,能够实现对样品表面纳米尺度的形貌表征和纳米局域喇曼光谱探测<sup>[5]</sup>.

1985 年 Wessel 首次提出了 TERS 的概念,TERS 结合了 SPM 和 SERS 的优势,通过使用尖锐的金属针尖使得检测的空间分辨率在很大程度上得到了提高<sup>[6]</sup>;2000 年多个国家的研究小组也通过各自的方法对 TERS 的有效性和应用潜力进行了论证;2002 年哈佛大学的 Xie 等通过仿真,分析了近场光学中圆锥和棱锥形针尖对场增强的影响,验证了 TERS 增强因子与针尖的形状密切相关<sup>[7]</sup>;2006 年 Downes 等使用有限元法分析了针尖材料对场增强的影响,指出了金(Au)和银(Ag)材料的针尖能产生更高的增强因子<sup>[8]</sup>;2016 年 Zhang 等也指出喇曼光谱的空间分辨率很大程度上取决于针尖的形状和材料,并把其制备的针尖应用在了单分子检测和成像的研究<sup>[9]</sup>.除了针尖类型之外,光源入射角度和偏振方向、样品粒径以及针尖-样品间距等因素也对 TERS 效应有着重要影响<sup>[7-10]</sup>.诸多研究工作表明 TERS 针尖的研究是利用 TERS 原理实现针尖增强喇曼光谱检测技术的重要内容,需要更多的理论仿真和实验探究.目前的研究存在两方面不足:一方面,针尖类型大多选用传统的圆锥、棱锥和椭球形针尖,缺少对更多针尖类型进行分析探索,限制了 TERS 技术进一步发展的可能性;另一方面,针尖材料多数使用 Au 或 Ag,但是 Au 材质软、易损伤,Ag 在空气中极易氧化,使得纯 Au 或 Ag 材料的针尖难以在实验中得到广泛的应用<sup>[11]</sup>,相关研究止步于理论.

本文运用基于时域有限差分(Finite Difference Time Domain, FDTD)法的 FDTD Solutions 软件建立了一种带有内凹弧度的圆锥形针尖-球形样品微粒结构模型,其针尖材料特别选用性质更稳定、更有实用价值的 W 并在其表面镀有 Ag 涂层.针对该 TERS 模型,对不同参数条件下的 TERS 效应进行了电磁场仿真,主要研究光源入射角度、样品粒径和针尖-样品间距对 TERS 增强因子(Enhancement Factor, EF)的影响.

## 1 TERS 基本原理

TERS 的工作原理<sup>[12]</sup>见图 1,通过 SPM 系统将金属针尖控制在样品上方非常近的距离(一般几纳米或更小),当使用适当波长及偏振方向的入射光照射在纳米量级的尖锐金属探针尖端时,在局域表面等离子共振效应<sup>[13-14]</sup>、避雷针效应和天线效应的共同作用下,针尖附近几纳米到十几纳米范围内会产生强烈的局域电磁场增强.针尖和样品基底之间产生的场增强称为“热点”,该处样品分子的喇曼信号得到很大的增强,并散射到远场<sup>[15-16]</sup>.研究表明,TERS 对喇曼信号的增强通常可达到  $10^3 \sim 10^6$  量级<sup>[17]</sup>.

根据文献<sup>[9]</sup>,TERS 效应下场增强可用式(1)计算

$$g = E_{\text{Tip}}/E_0 \quad (1)$$

式中,  $g$  表示电磁场增强的大小;  $E_{\text{Tip}}$  是 TERS 效应下电场强度;  $E_0$  是入射光电场强度. TERS 增强因子与 EM 场的平方成正比,并且同时与入射光强和喇曼散射光强相关.因此, TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  为

$$EF_{\text{TERS}} = g_{\text{Laser}}^2 \times g_{\text{Raman}}^2 \quad (2)$$

入射光和喇曼散射的电磁场增强几乎是相同的,所以 TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  可简化为

$$EF_{\text{TERS}} \approx g^4 = (E_{\text{Tip}}/E_0)^4 \quad (3)$$

由式(3)可知, TERS 增强因子与 TERS 效应下电场强度值的 4 次方成正比.

由于电场强度计算复杂,进行电磁场分析时常采用数值模拟的计算方法,通过获取电场强度进行增强因

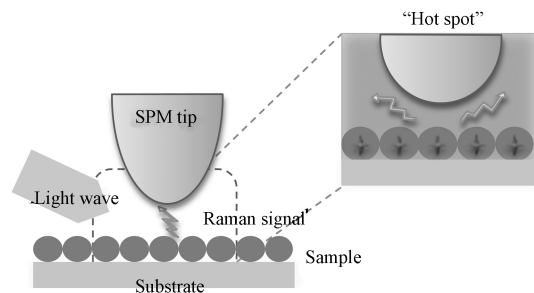


图 1 针尖增强喇曼光谱原理  
Fig.1 Schematic diagram of TERS

子计算,从而实现 TERS 增强效应的分析.目前,对 TERS 的数值模拟方法主要有多重多级子法(Multiple Multipole, MMP)、格林函数法(Green Dyadic Method, GDM)、有限元法(Finite Element Method, FEM)和 FDTD.其中 FDTD 方法能够直接模拟场的分布,适合并行计算,求解精度高,且其计算程序具有通用性.FDTD 的核心思想是在时域空间节点采用 Yee 元胞的方法,把 Maxwell 方程式在时间和空间领域上进行差分计算.FDTD 算法是解决电磁场问题简单而有效的数值方法,在现有的计算条件下进行非均匀网格和均匀网格的生成来对目标建模是该算法的基本问题<sup>[18]</sup>.

## 2 内凹弧度的圆锥形针尖及 FDTD 建模

由图 1 可知,针尖对 TERS 信号增强至关重要.不同于传统的圆锥、棱锥和椭球形针尖,本文所提出的针尖结构,材料选用金属性质相对稳定的 W 并在其表面镀有 Ag 涂层,针尖形状采用带有内凹弧度的圆锥形.与传统形状的 TERS 探针针尖相比,该类型针尖的有效测量部分具有更好的长径比和更小的锥角,使得其配合 SPM 系统,如原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)测量具有大台阶表面的物质形貌时更有应用优势<sup>[19]</sup>.而且该类型针尖的结构并不复杂,在现有的生产技术条件下对其制备完全具有可行性,图 2 是利用中国计量科学研究院纳米所的控制装置采用电化学研磨方法试制的针尖实物.

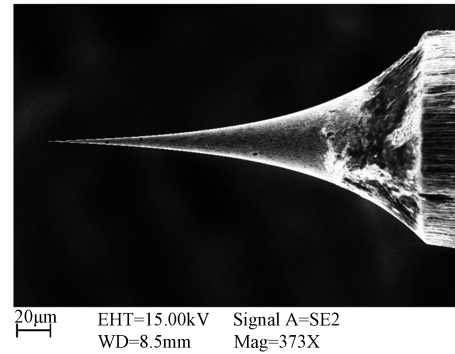


图 2 带有内凹弧度的圆锥形针尖实物,显微镜型号: ZEISSULTRA55

Fig.2 Micrograph of SPM tip. Type of microscope: ZEISS ULTRA 55

利用基于时域有限差分法的 FDTD Solutions 软件建立的带有内凹弧度的圆锥形针尖-球形样品结构的 TERS 模型如图 3 所示.模型中样品选用 Au 纳米粒子;模型中 W 针尖长度为 400 nm、圆锥角度为  $30^\circ$ 、针尖上镀 Ag 涂层厚度为 3 nm;分别改变三个变量参数,即光源入射角度  $\alpha$ 、样品粒径  $d$  和针尖-样品间距  $l$ ,可以获得 TERS 效应下不同的增强电场值.

仿真区设置如图 4 所示.入射光源选用全场散射场(Total-Field Scattered-Field, TFSF)光源<sup>[20]</sup>, TFSF 光源的实质是平面波,多应用在纳米粒子散射方面,其中红色箭头为光源入射方向,蓝色箭头为光源偏振方向;为了排除荧光效应对喇曼光谱信号的影响,仿真计算时 TFSF 光源的波长设置为 632.8 nm.为了保证仿真精度并兼顾计算机的运算能力,仿真网格大小设置为 3 nm;入射光电场强度  $E_0$  设置为 1V/m;仿真区边界在  $x$ 、 $y$  方向选用 Block 边界条件,在  $z$  方向选用 PML 边界条件.

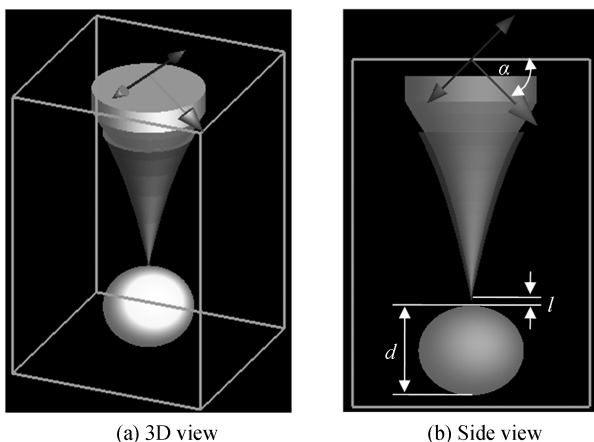


图 3 TERS 仿真模型图

Fig.3 TERS simulate model in this work

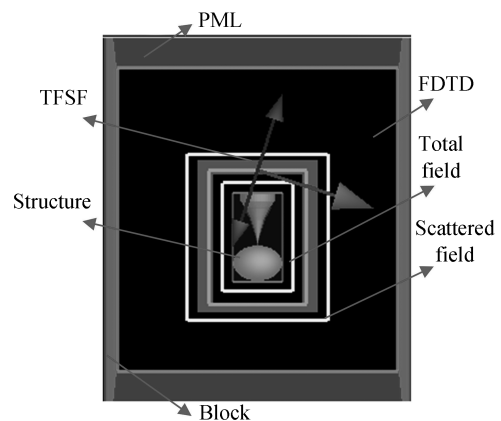


图 4 仿真运算时 FDTD 区域划分示意图

Fig.4 Diagram of FDTD region division

仿真建模时,需要把 W 折射率的实验数据导入仿真软件,且在材料曲线拟合时,需不断调整拟合参数,以保证折射率的实部和虚部都很好的拟合;仿真运算时,FDTD Solutions 根据模型结构进行自动网格划分,

以满足高精度求解,但使得仿真运算耗时较长,且每次运算前都需要手动调整变量参数,无形中加大了工作量。

### 3 实验与结果分析

在图 3 所示结构模型下,分别改变光源入射角度  $\alpha$ 、样品粒径  $d$  和针尖-样品间距  $l$  的值,利用 FDTD 进行仿真分析获得“热点”处最大电场强度值,间接计算 TERS 效应的增强因子,从而研究不同参数对 TERS 增强因子的影响。

仿真运算输出二维图上最大电场值即为式(1)中 TERS 效应下的电场强度  $E_{\text{Tip}}$ ,由于设置的入射光电场强度  $E_0$  为 1 V/m,所以 TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  即为  $E_{\text{Tip}}$  的 4 次方。

#### 3.1 光源入射角度

选用样品粒径  $d$  为 140 nm,针尖-样品间距  $l$  为 2 nm,改变 TFSF 光源入射角度  $\alpha$ ,取  $\alpha$  为  $5^\circ$  到  $85^\circ$ ,间隔为  $5^\circ$ 。以光源入射角度  $\alpha$  为变量仿真运算输出的部分二维图,如图 5 所示。

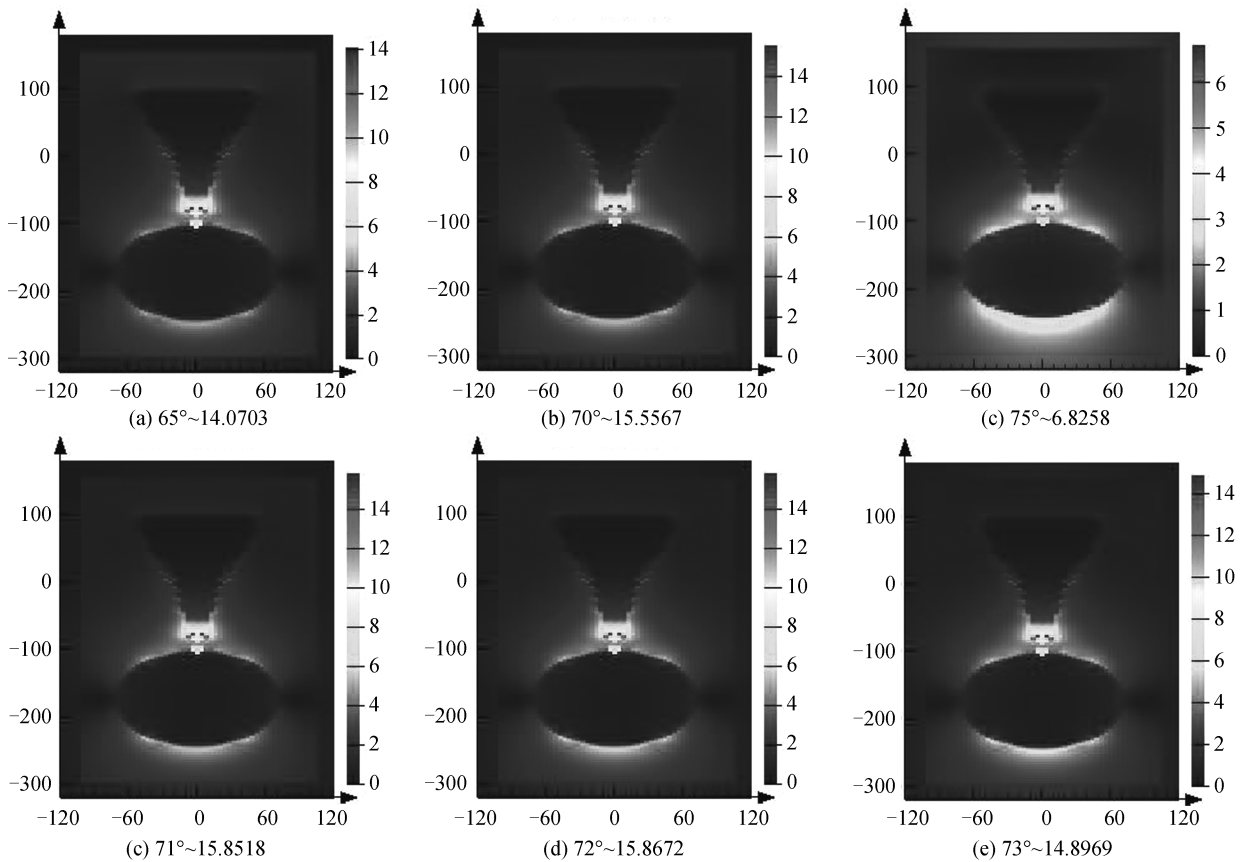


图 5 光源入射角度为变量仿真运算输出的部分二维图( $d=140\text{ nm}$ ,  $l=2\text{ nm}$ )

Fig.5 Partial 2-D diagram of FDTD simulation with different incident angle

仿真分析获得了增强电场  $E$  (图 5 中  $65^\circ \sim 14.0703$  表示在  $65^\circ$  入射角度下  $E$  值为  $14.0703\text{ V/m}$ ) 和 TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  (按式(3)计算)的结果,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随光源入射角度  $\alpha$  的变化曲线如图 6 所示。由图 6 中曲线整体趋势可知,光源入射角度  $\alpha$  在  $5^\circ \sim 70^\circ$  之间时,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随  $\alpha$  的增大而逐渐上升; 在  $70^\circ$  到  $85^\circ$  之间时,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  呈现出急剧衰减的趋势。

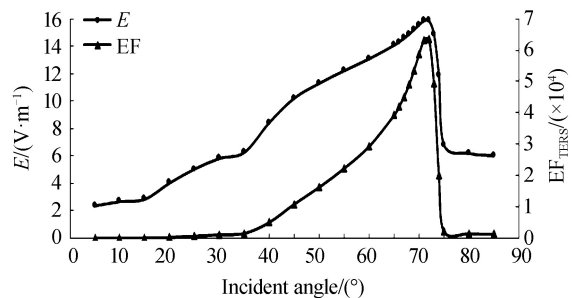


图 6 增强电场和增强因子随光源入射角度的变化曲线

Fig.6 Diagram of  $E$  and  $EF$  with different incident angles

由于  $70^\circ$  是突变点,所以有必要在  $\alpha$  为  $65^\circ \sim 75^\circ$  之间,取间隔为  $1^\circ$  进行分析.由图 6 中曲线  $65^\circ \sim 75^\circ$  范围可知,当光源入射角  $\alpha$  为  $72^\circ$  时,增强电场  $E$  达到最大值为  $15.87 \text{ V/m}$ ,TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  达到最大值为  $63\ 387$ ,在  $10^4$  数量级.

### 3.2 样品粒径

取仿真参数光源入射角度为  $72^\circ$ 、针尖-样品间距为  $2 \text{ nm}$ ,改变样品粒径  $d$ ,取  $d$  为  $40 \text{ nm}$  到  $210 \text{ nm}$ ,间隔为  $10 \text{ nm}$ .以样品粒径  $d$  为变量仿真运算输出的部分二维图如图 7 所示.

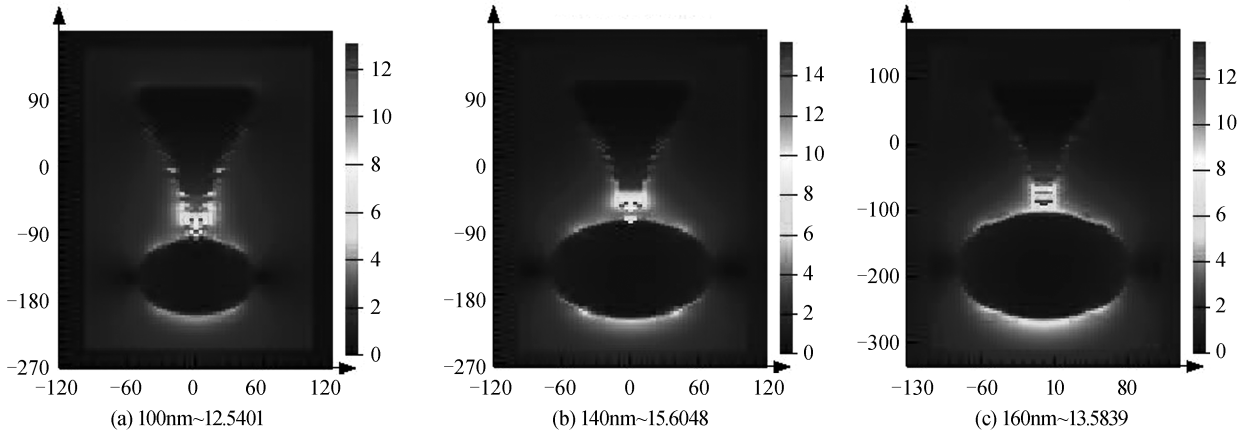


图 7 样品粒径为变量仿真运算输出的部分二维图( $\alpha=72^\circ, l=2 \text{ nm}$ )

Fig.7 Partial 2-D diagram of FDTD simulation with different sample diameters

仿真分析获得了增强电场  $E$  和 TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  的结果, $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随样品粒径  $d$  的变化曲线如图 8 所示.由图 8 可知,样品粒径  $d$  在  $40 \text{ nm} \sim 140 \text{ nm}$  之间时, $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随  $d$  的增大而增大;当  $d$  大于  $140 \text{ nm}$  时, $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  反而随着  $d$  的增大而逐渐减小.可知,当样品粒径  $d$  约为  $140 \text{ nm}$  时,增强电场  $E$  达到最大值为  $15.61 \text{ V/m}$ ,TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  达到最大值为  $59\ 297$ ,在  $10^4$  数量级.

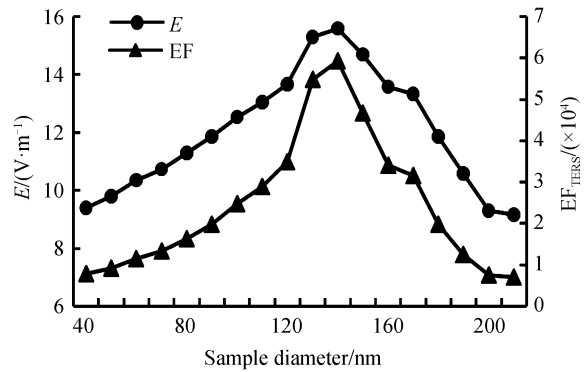


图 8 增强电场和增强因子随样品粒径的变化曲线  
Fig.8 Diagram of  $E$  and  $EF$  with different sample diameters

### 3.3 针尖-样品间距

取仿真参数 TFSF 光源入射角为  $72^\circ$ 、样品粒径为  $140 \text{ nm}$ ,改变针尖-样品间距  $l$ ,取  $l$  为  $0 \sim 100 \text{ nm}$ ,间隔为  $10 \text{ nm}$ .以针尖-样品间距  $l$  为变量仿真运算输出的部分二维图如图 9 所示.

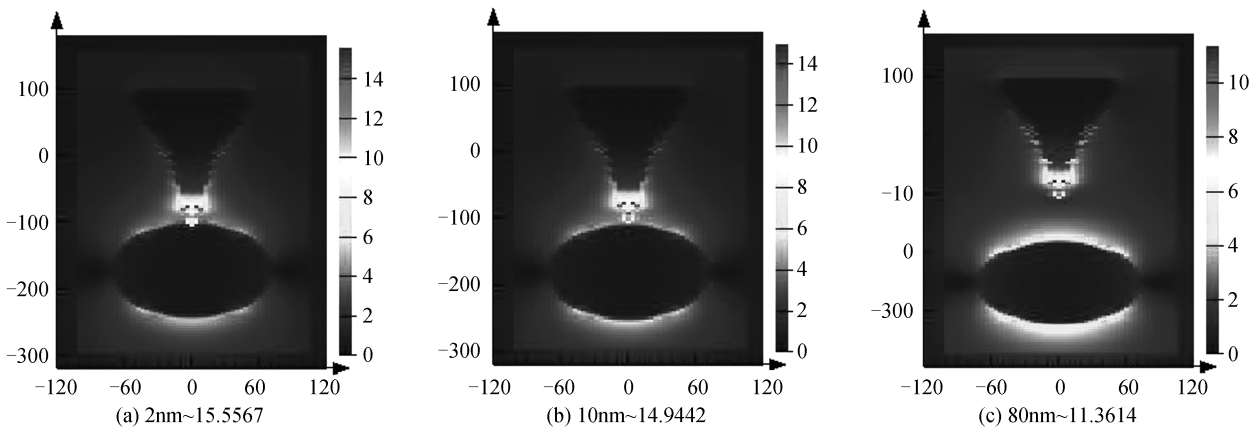


图 9 针尖-样品间距为变量仿真运算输出的部分二维图( $\alpha=72^\circ, d=140 \text{ nm}$ )

Fig.9 Partial 2-D diagram of FDTD simulation with different gaps between tip and sample

仿真获得了增强电场  $E$  和 TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  的结果,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随针尖-样品间距  $l$  的变化曲线如图 10 所示. 由图 10(a) 可知, 针尖-样品间距  $l$  越小,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  越大; 随着  $l$  的增大,  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  反而呈现出减小的趋势.

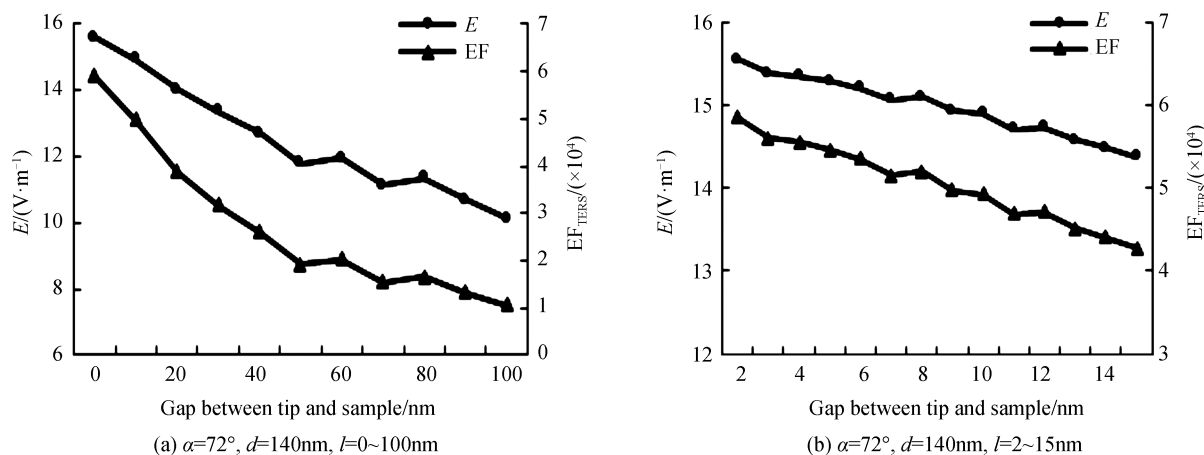


图 10 增强电场和增强因子随针尖-样品间距的变化曲线

Fig.10 Diagram of  $E$  and  $EF$  with different gaps between tip and sample

目前的技术条件下, 实验中 SPM 系统控制探针针尖扫描样品表面形貌时, 对  $l$  可控制的最小值为 2 nm. 所以取  $l$  为 2 nm~15 nm, 间隔为 1 nm, 仿真获得了  $E$  和  $EF_{\text{TERS}}$  随针尖-样品间距  $l$  的变化曲线如图 10(b) 所示, 由图可知当针尖-样品间距  $l$  为 2 nm 时, 增强电场  $E$  达到最大值为 15.56 V/m, TERS 增强因子  $EF_{\text{TERS}}$  达到最大值为 58 569, 在  $10^4$  数量级.

## 4 结论

本文使用基于时域有限差分法的仿真软件 FDTD Solutions, 在波长为 632.8 nm 的 TFSF 光源斜入射激励下, 对带有内凹弧度的圆锥形针尖-球形样品结构模型的 TERS 效应进行了电磁场仿真, 分析了光源入射角度、样品粒径和针尖-样品间距对 TERS 增强因子的影响. 分析得知: 对于具有内凹弧度且表面镀有 Ag 涂层的圆锥形 W 针尖和 Au 球形样品粒子的 TERS 模型, 当光源入射角度为  $72^\circ$ 、样品粒径约为 140 nm 且针尖-样品间距达到 2 nm 时可产生最大的 TERS 增强因子, 达到  $10^4$  量级. 实验验证了表面镀有 Ag 涂层、具有内凹弧度的圆锥形 W 针尖的喇曼散射增强效果, 为该类型针尖在 TERS 中的应用及进一步研制高灵敏度、高空间分辨率的喇曼光谱仪器提供了重要的参考.

## 参考文献

- [1] WU Lin, OUYANG Zhao-hui, CAO Shu-chao, *et al.* Research development and application of raman scattering technology[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2005, **17**(2): 179-186.  
伍林, 欧阳兆辉, 曹淑超, 等. 喇曼光谱技术的应用及研究进展[J]. 光散射学报, 2005, **17**(2): 179-186.
- [2] LI Li-li, ZHAO Li-jiao, ZHONG Ru-gang. Progress in study of biomolecular damages by raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(9): 2422-2426.  
李莉莉, 赵丽娇, 钟儒刚. 喇曼光谱检测生物大分子损伤的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(9): 2422-2426.
- [3] LUCAS L, PRABHA S, VOLKER D. Exploring the nanoscale: fifteen years of tip-enhanced raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, **69**(12): 1357-1371.
- [4] REN Bin, WANG Xi. Tip-enhanced raman spectroscopy-technique; applications and perspectives[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2006, **18**(4): 288-296.  
任斌, 王喜. 针尖增强喇曼光谱: 技术、应用和发展[J]. 光散射学报, 2006, **18**(4): 288-296.
- [5] WU Xiao-bin, WANG Jia, WANG Rui, *et al.* Detection of single-walled carbon nanotube bundles by tip-enhanced raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(10): 2681-2685.  
吴晓斌, 王佳, 王瑞, 等. 单壁碳纳米管束针尖增强近场喇曼光谱探测实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(10): 2681-2685.
- [6] LUKAS N. The history of near-field optics[J]. *Progress in Optics*, 2007, **50**(5): 137-184.
- [7] KRUG J T, SANCHEZ E J, XIE X S. Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, **116**(24): 10895-10901.

- [8] DOWNES A, SALTER D, ELFICK A. Heating effects in tip-enhanced optical microscopy[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(12): 5216-5222.
- [9] ZHANG Zheng-long, SHENG Shao-xiang, WANG Rong-ming, *et al.* Tip-enhanced raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, **88**(1): 9328-9346.
- [10] SHEN Hong-ming, LU Guo-wei, HE Ying-bo, *et al.* Directional and enhanced spontaneous emission with a corrugated metal probe[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2014, **6**(13): 7512-7518.
- [11] DENYS N, DAMIANO C, MARCO L, *et al.* Tip-assisted optical nanoscopy for single-molecule activation and detection[J]. *Novel Approaches for Single Molecule Activation and Detection*, 2014, **32**(7): 1277-1283.
- [12] WANG Rui, HAO Feng-huan, ZHANG Ming-qian, *et al.* Tip-enhanced raman spectroscopy and system design[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(3): 58-67.  
王瑞,郝凤欢,张明倩,等. 针尖增强喇曼光谱术原理与系统设计关键[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(3): 58-67.
- [13] ZHANG Zhi-zhi, LIN Man-man, ZHANG Ze-sen, *et al.* Real-time study on erythrocyte endocytosing Ag@AuNPs by surface-enhanced raman scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(6): 130-137.  
张枝芝,林漫漫,张泽森,等. 红细胞内吞银包金纳米颗粒的实时表面增强喇曼研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(6): 130-137.
- [14] ZHAO Ya-li, LI Ke-xun, MA Fu-hua, *et al.* Ag nano particle composite film preparation and surface absorption characteristics[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(2): 231-236.  
赵亚丽,李克训,马富花等. 纳米 Ag 颗粒复合薄膜的制备及其吸收特性[J]. 发光学报, 2015, **36**(2): 231-236.
- [15] PETTINGER B, SCHAMBACH P, SCOTT N R. Single molecule surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Molecular Physics*, 2010, **108**(1): 2039-2059.
- [16] ZHANG Chao, CHEN Bao-qin, LI Zhi-yuan. Optical origin of subnanometer resolution in tip-enhanced Raman mapping [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(21): 11858-11871.
- [17] PETTINGER B, REN B, PICARDI G, *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) of malachite green isothiocyanate at Au(111); bleaching behavior under the influence of high electromagnetic fields[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, **36**(1): 541-550.
- [18] CHEN Yue-fei, LI Nan, LI Xiang, *et al.* Study of electromagnetism modeling module for FDTD simulation software [J]. *Modern Electronics Technique*, 2007, **30**(11): 24-26.  
陈跃飞,李南,李响,等. FDTD 模拟软件电磁建模模块的研究和实现[J]. 现代电子技术, 2007, **30**(11): 24-26.
- [19] HUANG Qiang-xian, KEN T, TAKESHI H. Research on preparation methods of tungsten probe for SPM based on electrochemical polishing[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2005, **26**(3): 258-263.  
黄强先,高桥健,初泽毅. 基于电化学研磨的 SPM 钨探针制备方法研究[J]. 仪器仪表学报, 2005, **26**(3): 258-263.
- [20] SCHNEIDER J B. Plane waves in FDTD simulations and a nearly perfect total-field/scattered-field boundary[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2004, **52**(12): 3280-3287.