

引用格式: ZHU Hengliang, SONG Fang, ZHANG Xinyu, et al. Surface Enhanced Infrared Silver Antenna Arrays for Polymer Sensing[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(10):1052402

朱恒亮, 宋芳, 张馨予, 等. 用于聚合物传感的表面增强红外银天线阵列[J]. 光子学报, 2023, 52(10):1052402

※封底论文※

用于聚合物传感的表面增强红外银天线阵列

朱恒亮^{1,2}, 宋芳^{1,2}, 张馨予^{1,2}, 郑传涛^{1,2}, 王一丁^{1,2}

(1 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学实验区, 长春 130012)

(2 吉林省红外气体传感技术工程研究中心, 长春 130012)

摘 要: 红外光谱技术因分子吸收截面较小限制了其灵敏度, 采用光学性质相似且价格更低的银阵列替代金阵列, 在节约成本的同时, 利用表面增强红外吸收效应, 以提高微量分析物的检测灵敏度。分别设计了微米尺度的中空十字形与六边形天线阵列结构, 使用时域有限差分算法进行数值仿真, 研究了天线尺寸对超表面光学性能的影响。利用紫外曝光技术, 以银作为沉积金属, 实现低成本、大尺寸天线阵列的制备。利用傅里叶红外光谱仪测量超表面基底, 在 400~800 cm^{-1} 的中红外波段实现了表面增强吸收, 十字形天线与六边形天线结构的消光系数最高分别可达 20% 与 24.5%。为了评估超表面的传感性能, 分别在硅基底和六边形结构的超表面基底上涂覆聚甲基丙烯酸甲酯, 六边形天线结构在 483.14 cm^{-1} 处实现了 2.85 倍的增强吸收, 增强因子为 1 995。

关键词: 红外光谱; 表面等离子激元; 表面增强红外; 天线阵列; 超表面

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235210.1052402

0 引言

当一束具有连续波长的红外光通过物质, 物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时, 分子就吸收能量由原来的基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级。此时, 该波长的光就被物质吸收, 从而得到物质的红外吸收光谱^[1-2]。红外光谱法以单一、无损和无标记的方式提供分子中官能团的信息而被广泛应用, 傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR)作为红外光谱的一种, 由于其能够提供高灵敏、精准快速的分析结果, 在工业、制药、安全、食品和法医科学等各个领域被广泛研究^[3-6]。傅里叶红外光谱主要工作在 400~4 000 cm^{-1} 的中红外波段, 该光谱区域能够实现绝大部分生物大分子和有机分子的定量与定性分析, 因此具有较高的实用价值。然而, 红外光谱由于其小至 10^{-20} cm^2 的吸收截面, 根据朗伯-比尔定律, 必须要提供高浓度的检测物才能得到准确的测量结果。对于微量的分析物, 其产生的信号十分微弱, 这使得检测灵敏度受到极大限制。

1980 年, HARTSTEIN A 等发现 Au、Ag 岛状薄膜能够有效增强表面有机分子的红外吸收强度, 并将这种现象称之为表面增强红外吸收(Surface-Enhanced Infrared Absorption, SEIRA)效应^[7]。SEIRA 的发现为检测灵敏度低、单分子层检测困难等问题提供了有效的解决手段。在 SEIRA 的众多解释中, 电磁效应机理和化学效应机理共存理论被普遍认可^[7]。在电磁效应机理中, 在入射光的激发下, 金属中自由移动的电荷集体谐振形成局域表面等离子激元, 并与入射电磁场耦合振荡, 使得表面局域电场增强。当表面等离子激元振荡频率与分子的振动频率接近时, 两者产生共振耦合, 从而使分子的红外振动信号得到显著增强^[8]。除了局域表面等离子激元共振效应, 电场增强也可能产生于“避雷针”效应(Lightning Rod Effect)^[9]。化学效应机理涉及

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 62105118, 62175087, 62235016, 61960206004), 吉林省科技发展计划(Nos. 20200401059GX, 20230201054GX), 吉林省教育厅科技发展规划项目(No. JJKH20211088KJ), 长春市重点研发项目(No. 21ZGN24)

第一作者: 朱恒亮, Email: hlzhu22@mails.jlu.edu.cn

通讯作者: 宋芳, Email: songfang@jlu.edu.cn

收稿日期: 2023-06-18; **录用日期:** 2023-08-25

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

分子能级和金属的费米能级之间的电荷转移。在入射光的激发下,金属表面的原子与吸附分子之间产生化学反应,电子将会从金属的费米能级转移到吸附分子的激发态电子轨道,或者反向从分子的最高占据轨道转移到分子的费米能级。当入射光子的能量等于费米能级和分子能级之间的能量差时,电荷转移过程加剧,导致分子振动的有效偶极距增大,引起红外信号增强^[10]。除此以外,化学效应机理还涉及分子的分子构型、分子与金属的成键作用等因素^[8]。

在表面增强红外技术中,金属天线结构的设计与应用被广泛研究和报道,被研究最多的是纳米棒结构^[11-14]。然而单根纳米棒的电场增强是有限的,为了实现更大的电场增强,可以改变纳米棒的排列方式。研究人员将四根纳米棒尖端对尖端排列,形成四聚体,使得分子的吸收信号增强4倍,在多聚体的中心处电场增强高达 10^4 ^[15]。围绕增强因子的提高,不同形状的金属天线结构被报道。对称十字形金天线阵列对周围介质折射率变化与表面吸附分子的特定振动带表现出极为敏感的SEIRA现象,该系统实现了600 nm/RIU的灵敏度,具有分析化学反应过程的潜力^[16]。

然而,分子指纹通常由多个特征红外吸光峰组成,具有单增强吸收波段的阵列受共振波段数量的限制,无法提供准确的检测结果,因此双波段乃至多波段共振增强的天线结构设计成为SEIRA研究的热点。牟笑静与LEE Chengkuo等^[17]合作报道了一种用于CO₂与CH₄双气体检测的中空十字形天线结构,与金属有机框架(Metal-Organic Framework, MOF)结合,利用超过1 500倍电场增强与MOF良好的气体选择性,实现了快响应(<60 s)、高精度(CO₂: 1.1%, CH₄: 0.4%)的CO₂与CH₄片上同步传感。LEE Chengkuo研究小组^[18]还报道了一种双十字形组合天线结构,基于双波段增强吸收对聚氰丙烯酸乙酯进行检测,所制备的SEIRA超材料结构在 $1\ 747.5\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 252.8\text{ cm}^{-1}$ 的吸收均高于90%。与十字形纳米天线相比,纳米圆盘结构对制备工艺要求较低,可以通过改变纳米盘尺寸调谐双共振波段位置^[19-20]。对于多波段共振增强结构,log周期梯形天线结构能满足多波长响应的要求。通过改变结构的大小与周期,实现对共振波长的调控。利用该结构观察到烷硫醇分子5个波长对应的振动信号的增强,增强因子均可达到 10^5 ^[21];枝桠状结构同样可以实现多波段共振增强,该结构热点位置较多且均有较大的电场增强效果,可以大大降低对待测分子位置的要求^[22]。

尽管对天线结构的研究已经取得较多进展,但这些结构普遍尺寸较小,一般小于100 nm,依赖先进的工艺,制备成本较高。本文采用Ag与紫外曝光技术,设计中空十字形天线阵列与六边形天线阵列超表面,实现低成本、大面积的超表面设计,并验证其在聚合物传感方面的应用潜力。

1 仿真

1.1 超表面结构设计

当金属天线的纳米棒结构尺寸与周期相同时,十字形纳米天线与棒状纳米天线相比,其SEIRA增强因子最大增加了约两倍^[23-24]。十字形纳米天线还有易于调谐波长、热点面积更大等优势^[16]。为了实现 400 cm^{-1} 至 800 cm^{-1} 波段的红外增强吸收,同时克服纳米棒电场增强较小的缺点,设计了中空十字形结构和六边形结构,如图1所示。中空十字形天线不仅保留了十字形天线的优点,还增大了热点面积。这得益于中空十字形天线结构的开口设计。由于最大电场增强往往位于结构尖端附近,十字形天线在结构交叉部分电场增强较弱,中空十字形天线与对应的十字形天线交叉位置相比,存在明显的电场增强^[16-17];六边形结构与中空十字

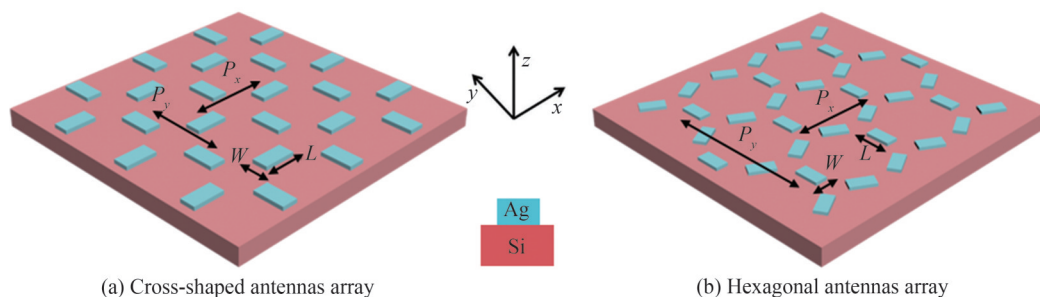


图1 天线阵列结构的示意图

Fig.1 Model of antennas array structures

形结构类似,也具有较大的热点面积,进一步提高检测的信噪比。

1.2 仿真结果与讨论

利用Lumerical 2020 R2软件中的时域有限差分(Finite-Difference Time-Domain, FDTD)求解器对超表面光谱进行数值模拟,二维阵列的单元格由单个周期的纳米天线结构组成。以非偏振电磁平面波从法向(即沿 z 轴负方向)照射所设计的超表面结构。仿真采用沿 x 轴、 y 轴的周期性(Periodic)边界条件和沿 z 轴的完美匹配层(Perfect Matched Layer, PML)条件。如图1,两个天线阵列的单个纳米棒长度 $L=4\ \mu\text{m}$ 、宽度 $W=2\ \mu\text{m}$,天线阵列的厚度 $T=300\ \text{nm}$ 。图1(a)中结构沿 x 轴与 y 轴的周期 $P_x=P_y=8\ \mu\text{m}$,图1(b)中结构沿 x 轴与 y 轴的周期 $P_x=14\ \mu\text{m}$ 、 $P_y=24\ \mu\text{m}$ 。Si的厚度设为 $0.5\ \mu\text{m}$,模型中Si和Ag的数据均取自Palik数据库^[25]。

通过计算共振峰顶点与基线的差值(消光系数)来表征天线阵列的消光效果。仿真结果表明,中空十字形纳米天线在 $547.7\ \text{cm}^{-1}$ 处出现消光峰,其消光系数为 64.8% ,如图2(a)所示;六边形纳米天线在 $448.3\ \text{cm}^{-1}$ 处的消光系数为 85.5% ,如图2(d)所示。对于偶极子天线,共振波长满足^[26]

$$\lambda = \frac{2L_a}{m} n a_1 + a_2 \quad (1)$$

式中, L_a 为偶极子长度, m 为模数, n 为周围介质的折射率,参数 a_1 取决于天线的几何形状和材料,常数 a_2 与入射波的相位有关。结构几何形状的不同将导致共振波长的变化。图2(a)与(d)对比,可以看到六边形纳米天线相较于中空十字形纳米天线,其共振波长有所红移,消光系数更大。根据文献^[27],透射率的计算公式为

$$T(\omega) = \left| \frac{j(\omega - \omega_0) + \gamma_a}{j(\omega - \omega_0) + (\gamma_a + \gamma_r)} \right|^2 \quad (2)$$

式中, ω_0 为共振频率, γ_r 和 γ_a 表示天线阵列的辐射和吸收损耗。由式(2)可知,当 $\omega = \omega_0$ 时,两种天线的吸收损耗几乎为0,消光比趋近1;当 $\omega \neq \omega_0$ 时,两种天线的吸收损耗、辐射损耗与频率差的不同,导致它们的基线透射率不同,从而表现出两者消光系数大小不同的现象。如图2(b)、(c)所示,分别对中空十字形天线的 L 、 W 进行参数扫描,可以看出随着 L 的增大,共振峰明显红移,随着 W 的增大,共振峰略微蓝移;如图2(e)、(f)

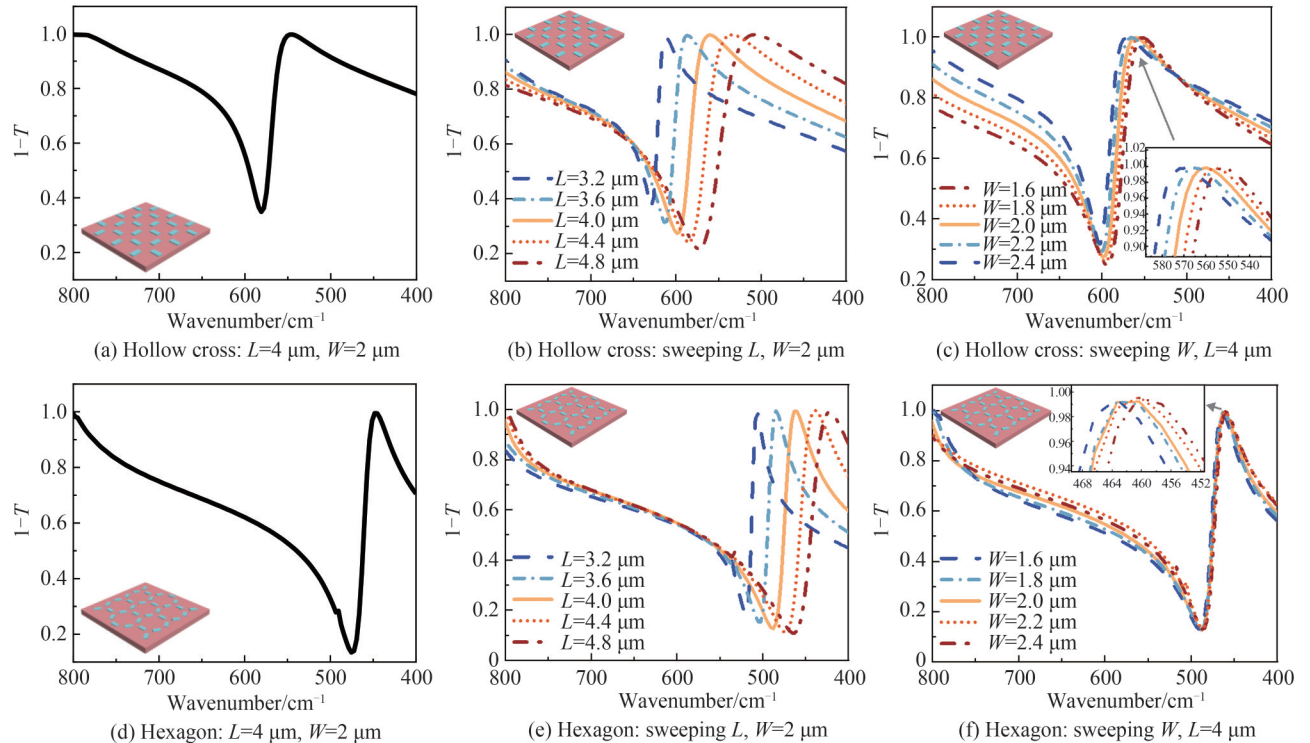


图2 FDTD仿真得到的消光光谱
Fig.2 Extinction spectra from FDTD simulation

所示,对六边形天线进行同样的参数扫描,可以看出随着 L 的增大共振峰明显红移,随着 W 的增大共振峰略微红移。显而易见, L 对共振峰位置的影响远大于 W 的影响。

在电磁效应机理中,SEIRA的增强因子取决于表面上的电场强度分布,特别是相邻交叉边缘区域的电场强度增加,将极大增强电磁波与吸附在超表面上的物质的相互作用^[23]。图3分别给出了两种天线结构在 547.7 cm^{-1} 与 448.3 cm^{-1} 处电场强度的二维空间分布,电场增强分别达到576与1335。图3(a)、(c)显示了纳米天线与硅衬底交界面的电场强度分布,可以看到热点分布在天线单元的边缘附近,尤其是尖端,说明电场在金属天线边缘周围显著增强。观察到沿 z 轴的300 nm电场截面如图3(b)、(d)所示,再次证明了增强的电场集中在纳米天线的边缘附近。此外,在 xz 平面的电场分布中可以看到,电场强度增加的区域以及其最大值,在纳米天线单元的上下部分是不同的,这是由银与真空(上半部分)、银与硅(下半部分)的介电常数的差异导致的^[16]。

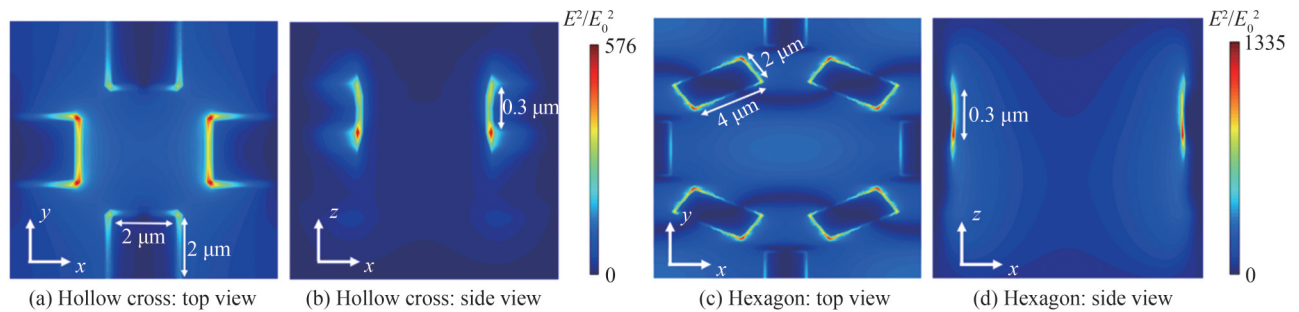


图3 电场强度在纳米天线单元上的二维分布
Fig.3 2D plots of the electric field intensity distribution on the nanoantenna unit cell

2 实验

2.1 仪器、试剂与材料

分别用乙醇(天津市富宇精细化工有限公司, $\geq 99.7\%$)、异丙醇(天津市富宇精细化工有限公司, $\geq 99.7\%$)、丙酮(西陇科学股份有限公司, $\geq 99.5\%$)先后超声清洗硅片($2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)用作衬底;使用光刻胶(苏州锐材半导体有限公司, RN-218)与匀胶机(江苏雷博科学仪器有限公司, EZ4)完成匀胶;使用烤胶机(江苏雷博科学仪器有限公司, HP10)前烘与后烘;使用光刻机(ABM, $\lambda_0 = 365\text{ nm}$)曝光;使用显影剂(苏州锐材半导体有限公司, NMD-W 2.38%)进行显影;将银颗粒(福州英菲迅光电科技有限公司, 99.999%)作为蒸镀材料,使用热蒸镀机(台湾亮杰科技有限责任公司, LJUVH IT-302)进行蒸镀;使用冷场扫描电子显微镜(JOEL, JSM-7500F)观察基底的形貌;使用甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)(ALDRICH, MW: $\sim 120\ 000\text{ g/mol}$)作为分析物;使用傅里叶红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司, Nicolet iS50)测量红外光谱。

2.2 Ag-SEIRA 基底的制备

硅片清洗干净后匀胶,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下前烘90 s以蒸发溶剂,从而提高光刻胶与衬底的粘附性并防止曝光过程中污染光刻板或产生气泡缺陷。前烘后曝光,曝光剂量为 60 mJ/cm^2 。在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下后烘90 s以提高光刻胶的交联程度,显影100 s后将表面残留的显影液用去离子水清洗干净。随后将Ag蒸镀至所制备的基底上,最后在丙酮中超声30 min去胶,用超纯水冲洗干净,得到以硅片为基底的Ag-SEIRA基底。

2.3 超表面的红外光谱

将制备的基底放入样品仓,调整位置使激光垂直入射对应的天线结构。傅里叶红外光谱仪的波段设为 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$,增益调节为1,分辨率设置为 4 cm^{-1} ,测量Ag-SEIRA基底的透射光谱;并以裸硅片的红外透射光谱为背景,计算Ag-SEIRA基底的消光系数。

2.4 涂覆PMMA的红外光谱表征

分别在裸硅片与六边形Ag-SEIRA基底上旋涂 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚的PMMA,利用傅里叶红外光谱仪测得透过率,并计算得出消光光谱,两者对比,分析Ag-SEIRA基底的增强效果并计算增强因子。

3 结果与讨论

3.1 Ag-SEIRA 基底 的 形 貌

用热蒸镀法制备基底的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图如图4所示。图4(a)、(b)分别是放大1 000倍下的中空十字形天线阵列与六边形天线阵列的SEM图。观察两图可知,实验实现了大面积天线阵列结构的制备。放大20 000倍下的截面SEM图如图4(c)所示,可观察到制备的基底中银的厚度为309 nm,与理论设计对比误差小于10 nm。

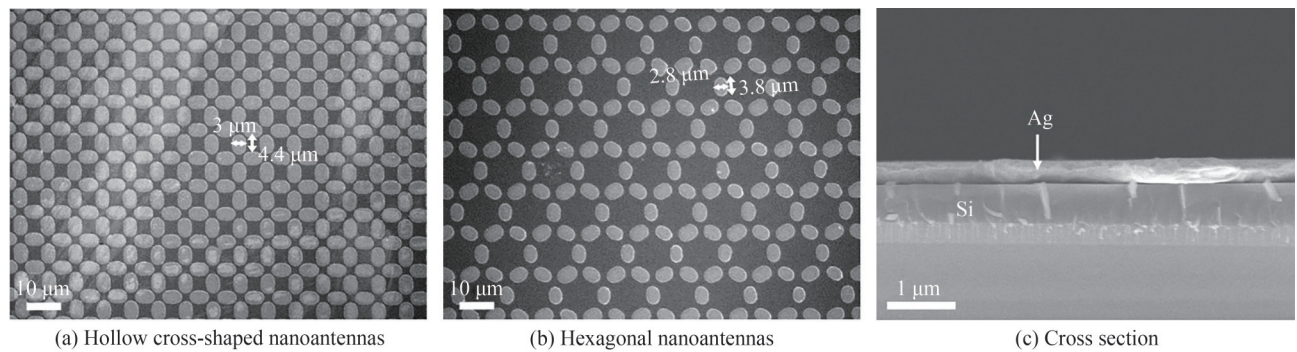


图4 Ag-SEIRA 基底的 SEM 图
Fig.4 SEM images of Ag-SEIRA substrates

图4(a)、(b)可看出沉积金属的尖端比较圆润,并不是严格意义上的矩形,这将导致尖端的电场增强降低,从而减弱增强吸收传感的性能。图4(a)可观察到,Ag纳米棒单元相对于理论设计的纳米棒单元尺寸偏大(误差小于1 μm);图4(b)可看出,与中空十字形结构的纳米棒单元尺寸对比,六边形结构的纳米棒单元尺寸更小,这与光刻机的分辨率、结构的形状等因素有关。由图2(b)、(c)、(e)、(f)与文献[28]可知,结构尺寸的大小将直接影响共振峰的位置。

3.2 红外光谱测量

基底采用高透硅,采用消光比(Extinction ratio, E_0)分析该结构的增强峰位。消光比定义为

$$E_0 = 1 - T_1/T_0 \quad (3)$$

式中, T_0 为裸硅片的透射光谱, T_1 为Ag-SEIRA基底的透射光谱,如图5所示。可以看出,Ag-SEIRA基底在特征波长有增强吸收时,会导致在该波长处透过率下降,从而 T_1/T_0 下降,因此光谱中出现相应波长处的消光峰。

图5(a)、(b)分别为两种不同结构(中空十字形结构与六边形结构)基底的透射光谱,波数范围为400~

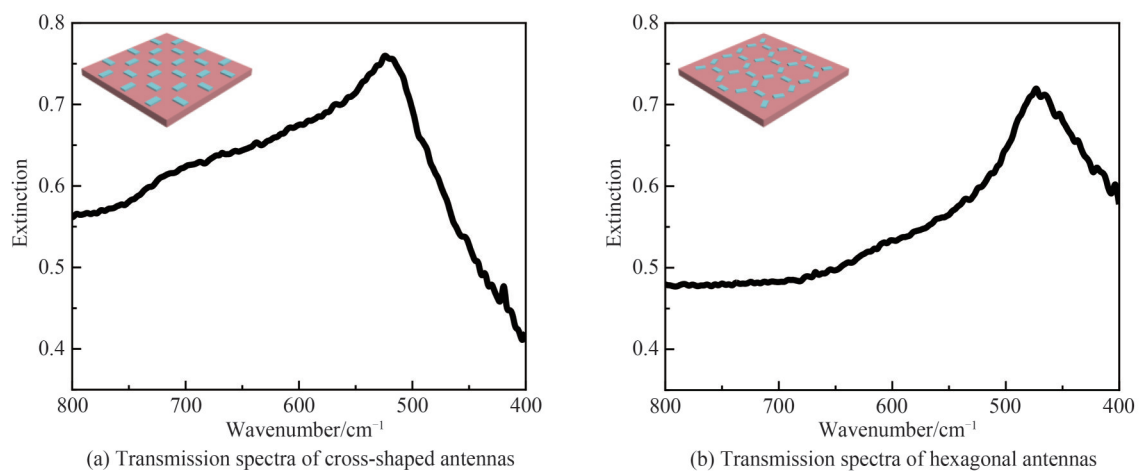


图5 两种图案的消光光谱
Fig.5 Extinction spectra of two patterns

800 cm^{-1} 。如图 5(a)所示,中空十字形天线基底在 525 cm^{-1} 处有一个明显的消光峰,根据 1.2 节消光系数的定义,其消光系数约为 20%;如图 5(b)所示,六边形天线基底的消光峰中心位于 474.4 cm^{-1} 处,其消光系数约为 24.5%。

在仿真设计中两结构的消光系数分别为 64.8% 与 85.5%,而实际实验中消光比均小于 25%,这一现象是由实验中所用硅的光学参数与仿真中硅的参数(复折射率和厚度)不同导致的。实验中所用硅的厚度为 500 μm ,FDTD 在该厚度的硅模型下进行仿真时,所需的运行资源过大而难以实现。因此,使用硅的理论模型,设置厚度为 0.5 μm 进行仿真以指导实验设计。六边形天线相较于中空十字形天线的消光峰有所红移,与仿真结果符合。两种天线结构的消光峰位置相较于理论仿真均有所偏差,中空十字形天线的消光峰与理论仿真对比,其波峰红移 22 cm^{-1} ,六边形天线的消光峰与理论仿真对比,其波峰蓝移 26 cm^{-1} 。正如 3.1 节所提到的,这是由所制备的基底中天线的单元结构大小与理论设计有所偏差造成的。

3.3 涂覆 PMMA 后的红外光谱

当待测物的吸收峰位于所制备基底的消光峰波段内,待测物对光的吸收将被增强,从而提高测量的灵敏度与精确度。为了更直观地判断所制备的 Ag-SEIRA 基底对物质相应波段的吸收是否有增强效果,将涂覆 PMMA 后的消光比定义为

$$E = 1 - T_3/T_2 \quad (4)$$

式中, T_2 为对应基底的透过率, T_3 为涂覆 PMMA 的基底的透过率。消光比有效消除了基底透过率对 PMMA 吸收的影响,可以直观地对比不同基底(硅基底与相应 Ag-SEIRA 基底)的消光性能。

测量得出 PMMA 溶液的吸光度,如图 6(红线)所示,PMMA 在 483.14 cm^{-1} 处出现一个吸收峰。涂覆 PMMA 的硅(绿线)与六边形 Ag-SEIRA 基底(蓝线)分别在 PMMA 吸收峰的位置出现了消光峰,消光系数分别为 3.15% 与 8.99%,实现了 2.85 倍的增强效果。可以观察到超表面对于 PMMA 在 750 cm^{-1} 处的吸收并无增强作用,这是由于六边形天线的消光峰带宽较小,消光峰从 600 cm^{-1} 位置开始,如图 6 虚线所示。

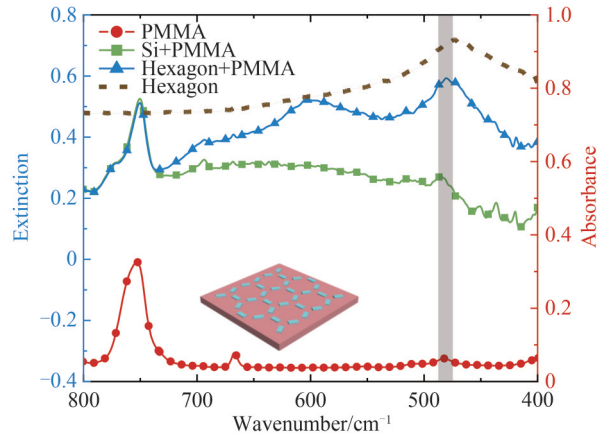


图 6 涂覆 PMMA 的两种基底的消光光谱

Fig.6 Extinction spectra of two substrates with PMMA

为了量化 SEIRA 效应的增强效果,计算了增强因子(Enhancement Factor, E_F),该参数将增强的信号强度与文中定义的消光系数相关联,即

$$E_F = \frac{E_{\text{SEIRA}}}{E_{\text{REF}}} \bigg/ \frac{V_{\text{SEIRA}}}{V_{\text{REF}}} \quad (5)$$

式中, E_{SEIRA} 为天线阵列增强后 PMMA 的消光系数, E_{REF} 为无增强时 PMMA 的消光系数, V_{SEIRA} 为单个天线单元热场的有效体积, V_{REF} 为单个天线单元上涂覆的 PMMA 的体积。对于六边形天线阵列,在 483.14 cm^{-1} 处的 E_{SEIRA} 与 E_{REF} 分别为 3.15% 与 8.99%,计算得出 $E_{\text{SEIRA}}/E_{\text{REF}}=2.85$ 。参照文献[16], V_{SEIRA} 估计为 8 个 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ 的长方体体积和,计算得出 $V_{\text{SEIRA}}=2.4 \mu\text{m}^3$;由于涂覆 5 μm 厚的 PMMA,将 V_{REF} 估算为 $24 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 长方体的体积($V_{\text{REF}}=1344 \mu\text{m}^3$),计算出 E_F 为 1995。

通过测量不同基底上 PMMA 的消光光谱,证明了六边形天线阵列的增强吸收效果。烯烃、炔、醇类、吡

啉类、嘧啉类等物质所含的基团在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波段均有振动,所制备的两种 Ag-SEIRA 基底的表面增强效应为这些物质的微量分析提供了可能。通过调谐纳米棒的长宽等结构参数,可调谐特征消光峰,实现对不同物质的增强吸收。

4 结论

本文设计了纳米棒构成的中空十字形天线结构与六边形天线结构,使用时域有限差分法(FDTD)对所设计的结构进行数值仿真,研究了超表面的红外光谱与电场增强。仿真结果表明,在消光光谱中,两结构分别在 547.7 cm^{-1} 与 448.3 cm^{-1} 位置出现消光峰;在电场分布图中,天线边缘存在明显的电场增强,电场增强分别达到 576 与 1 335。利用紫外曝光技术进行光刻,采用热蒸镀完成金属 Ag 的沉积,实现了低成本 Ag-SEIRA 基底的制备,并对基底的形貌进行表征。测量两种 Ag-SEIRA 基底的消光光谱,测量旋涂 PMMA 后的 Si 基底与六边形 Ag-SEIRA 基底的消光光谱,证明基底的红外增强效果。实验结果表明,实验成功制备了大面积的 Ag-SEIRA 基底,两结构在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内消光系数分别达到 20% 与 24.5%。由于实验中所用硅的光学参数与仿真中硅的参数(复折射率和厚度)不同,制备的基底中天线单元结构大小与理论设计有所偏差,所以实验结果与仿真结果存在一定误差。对比裸硅片与六边形基底上 PMMA 的消光系数,计算出六边形天线阵列对 PMMA 的吸收实现了 2.85 倍的增强,增强因子达到 1 995。所制备的器件具有良好的可重复性和稳定性,为烯烃、芳烃、醇类等物质的微量分析提供了方向,同时降低了制备器件的成本,为大规模批量生产提供了可能性。

参考文献

- [1] FENG Haizhi, LI Long, WANG Dong, et al. Application progress of mid-infrared and near-infrared spectroscopy in quality detection of small grains[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(1):16-24.
冯海智,李龙,王冬,等.中红外及近红外光谱在小杂粮品质检测中的应用进展[J].光谱学与光谱分析,2023,43(1):16-24.
- [2] ZHAO Zhengbao, XIANG Guangya. Organic chemistry[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2016.
赵正保,项光亚.有机化学[M].北京:中国医药科技出版社,2016.
- [3] LU Jinfang, ZHENG Jin, WANG Yadi, et al. Response of Escherichia coli to hydrogen nanobubbles: an in vitro evaluation using synchrotron infrared spectroscopy[J]. Journal of Zhejiang University-Science B, 2021, 22(11):966-970.
- [4] LIU Kelin, HE Yueshan, WANG Zhao, et al. Progress in determination of protein secondary structure by Fourier infrared spectroscopy and Raman spectroscopy[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(10):293-298.
刘棵琳,何悦珊,王钊,等.傅里叶红外光谱法与拉曼光谱法测定蛋白质二级结构研究进展[J].食品与发酵工业,2023,49(10):293-298.
- [5] PAN Wenxue, HUANG Yinbo, LIU Dandan, et al. Observation and inversion of the N_2O gas column concentration in Hefei, China[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352116.
潘文雪,黄印博,刘丹丹,等.合肥地区 N_2O 柱浓度的观测与反演研究[J].光子学报,2023,52(3):0352116.
- [6] LIU Dandan, HUANG Yinbo, CAO Zhensong, et al. Analysis of total columns of greenhouse gas based on direct observation and comparison with satellite data in Hefei[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(3): 0301002.
刘丹丹,黄印博,曹振松,等.合肥地区温室气体柱浓度直接观测与卫星数据对比分析[J].光子学报,2020,49(3):0301002.
- [7] HARTSTEIN A, KIRTLEY J R, TSANG J C. Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(3):201-204.
- [8] LI Nannan, ZHANG Han, WANG Jianfang. Surface-enhanced infrared absorption[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2019, 49(12):30-43.
李楠楠,章瀚,王建方.局域表面等离子体增强红外吸收[J].中国科学(物理学·力学·天文学),2019,49(12):30-43.
- [9] LE F, BRANDL D W, URZHUMOV Y A, et al. Metallic nanoparticle arrays: a common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption[J]. ACS Nano, 2008, 2(4):707-718.
- [10] YE Sunjie, LI Fang, LU Yun. Contribution of charge-transfer effect to surface-enhanced IR for Ag @ Py nanoparticles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(14):2480-2484.
- [11] ARAZ N D, NIHAL S O, ASLI Y, et al. Gold nanorod arrays enable highly sensitive bacterial detection via Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) spectroscopy[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 206:111939.
- [12] GIORDANO M C, TZSCHOPPE M, BARELLI M, et al. Self-organized nanorod arrays for large-area surface-enhanced infrared absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9):11155-11162.
- [13] YUE Weisheng, KRAVETS V, PU Mingbo, et al. Multiple-resonant pad-rod nanoantennas for surface-enhanced

- infrared absorption spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(46):465206.
- [14] LI Nanan, YIN Hang, ZHUO Xiaolu, et al. Infrared-responsive colloidal silver nanorods for surface-enhanced infrared absorption[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(17):1800436.
- [15] BROWN L V, ZHAO Ke, KING N, et al. Surface-enhanced infrared absorption using individual cross antennas tailored to chemical moieties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(9):3688–3695.
- [16] VALENTINA D M, ANDREA C, ALESSIO C, et al. Metasurface based on cross-shaped plasmonic nanoantennas as chemical sensor for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2019, 286: 600–607.
- [17] ZHOU Hong, HUI Xindan, LI Dongxiao, et al. Metal-organic framework-surface-enhanced infrared absorption platform enables simultaneous on-chip sensing of greenhouse gases[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(20):2001173.
- [18] LI Dongxiao, ZHOU Hong, HUI Xindan, et al. Multifunctional chemical sensing platform based on dual-resonant infrared plasmonic perfect absorber for on-chip detection of poly(ethyl cyanoacrylate) [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(20) : e2101879.
- [19] YOKOYAMA T, DAO T D, CHEN K, et al. Spectrally selective mid-infrared thermal emission from molybdenum plasmonic metamaterial operated up to 1 000 °C[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(12):1987–1992.
- [20] DAO T D, CHEN K, NAGAO T. Dual-band in situ molecular spectroscopy using single-sized Al-disk perfect absorbers[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19):9508–9517.
- [21] AOUANI H, ŠÍPOVÁ H, RAHMANI M, et al. Ultrasensitive broadband probing of molecular vibrational modes with multifrequency optical antennas[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1):669–675.
- [22] WALLACE G Q, FOY H C, ROSENDAHL S M, et al. Dendritic plasmonics for mid-infrared spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(17):9497–9507.
- [23] MARCELLIS A D, PALANGE E, JANNEH M, et al. Design optimisation of plasmonic metasurfaces for mid-infrared high-sensitivity chemical sensing[J]. *Plasmonics*, 2017, 12(2):293–298.
- [24] BAGHERI S, WEBER K, GISSIBL T, et al. Fabrication of square-centimeter plasmonic nanoantenna arrays by femtosecond direct laser writing lithography: effects of collective excitations on SEIRA enhancement[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(6):779–786.
- [25] PALIK, EDWARD D. *Handbook of optical constants of solids*[J]. Academic Press, 2012, 1:1–804.
- [26] FRANK N, CHRISTIAN H, KSENIA W, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7):5110–5145.
- [27] WEI Jingxuan, LI Ying, CHANG Yuhua, et al. Ultrasensitive transmissive infrared spectroscopy via loss engineering of metallic nanoantennas for compact devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50):47270–47278.
- [28] DING Zhixin. Optimization and spectral prediction of all-dielectric metasurface parameters based on Fano resonance[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023.
- 丁志欣. 基于 Fano 共振的全介质超表面参数优化与光谱预测[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2023.

Surface Enhanced Infrared Silver Antenna Arrays for Polymer Sensing

ZHU Hengliang^{1,2}, SONG Fang^{1,2}, ZHANG Xinyu^{1,2}, ZHENG Chuantao^{1,2}, WANG Yiding^{1,2}
(1 *State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University Region, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)
(2 *Jilin Provincial Engineering Research Center of Infrared Gas Sensing Technique, Changchun 130012, China*)

Abstract: Infrared spectroscopy is widely studied and applied due to its label-free and accurate molecular identification capabilities. However, the small absorption cross-section of the molecule limits its sensitivity. To overcome this problem, the surface-enhanced absorption effect of metal nanoantennas is used to increase the sensitivity when detecting trace target molecules. In the design optimization of metal nanoantenna arrays, silver (Ag) is often used as an alternative to gold (Au) due to its similar properties and lower price. Although much progress has been made in the study of antenna structures, these structures are generally smaller in size, generally less than 100 nm. Relying on advanced technology, the preparation cost is expensive. In this paper, Ag and ultraviolet exposure techniques are used to realize low-cost, large-area metasurface design.

First, to study the impact of nanorod size and guide experiments, hollow cross-shaped antenna arrays

and hexagonal antenna arrays metasurface are simulated with the help of FDTD software. The simulation results show that the hollow cross-shaped nanoantennas has an extinction peak at 547.7 cm^{-1} , and its extinction coefficient is 64.8%. The extinction coefficient of the hexagonal nanoantennas at 448.3 cm^{-1} is 85.5%. Compared with hollow cross-shaped nanoantennas, hexagonal nanoantennas have a redshift in resonant wavelength and a larger extinction coefficient. The parameters of length and width of the hollow cross-shaped and hexagonal antennas are swept separately. For hollow cross-shaped nanoantennas, with the increase of length, the formant is significantly redshifted, and with the increase of width, the formant is slightly blue-shifted. For hexagonal nanoantennas, with the increase of length, the formant is significantly redshifted, and with the increase of width, the formant is slightly redshifted. The influence of length on the position of the formant is much greater than the effect of width. The electric field enhancement of the two antenna structures at 547.7 cm^{-1} and 448.3 cm^{-1} is 576 and 1 335, respectively. Hot spots are distributed near the edge of the antenna element, especially at the tip. This indicates that the electric field is significantly enhanced around the edge of the metal antennas.

Then, the two optimized patterns of metasurface are prepared. To characterize their shape, the substrates are observed with scanning electron microscope. The result shows that the tip of the deposited metal is relatively rounded and not strictly rectangular, which will lead to a decrease in the electric field enhancement of the tip. The Ag nanorod unit is larger in size (error less than $1\text{ }\mu\text{m}$) relative to the theoretically designed nanorod cell. Compared with the size of the nanorod unit with the hollow cross-shaped structure, the nanorod cell size of the hexagonal structure is smaller. Antenna size is related to the resolution of the lithography machine, the shape of the structure and other factors.

To measure the position and shape of the extinction peaks, the transmission spectra of the prepared substrates are measured with a Fourier transform infrared spectrometer. The results show that the hollow cross-shaped antenna substrate has an extinction peak at 525 cm^{-1} , and the extinction coefficient is about 20%. The extinction peak of the hexagonal antenna is located at 474.4 cm^{-1} , and its extinction coefficient is about 24.5%. The extinction coefficient of both structures is smaller than that of the two structures in the simulation, which is caused by the excessive deviation in the transmittance of the silicon used in the experiment and simulation. Compared with the simulation of the extinction peak of the hollow cross-shaped antenna, the extinction peak shows a red-shift of 22 cm^{-1} . And the extinction peak of the hexagonal antenna shows a blue-shift of 26 cm^{-1} compared with the simulation result. This is due to the fact that the size of the antenna element structure in the prepared substrate deviates from the theoretical design.

To verify the performance of designed silver antenna arrays for polymer sensing, Polymethyl Methacrylate (PMMA) was chosen as the analyte. The enhanced absorption effect of hexagonal Ag-Surface-Enhanced Infrared Absorption (Ag-SEIRA) substrate is studied. Both the silicon and hexagonal Ag-SEIRA substrates coated with PMMA have extinction peaks at an absorption peak of PMMA (483.14 cm^{-1}). The extinction coefficients are 3.15% and 8.99%, respectively. The hexagonal antenna arrays achieve 2.85-fold enhancement in PMMA absorption with an enhancement factor of 1995.

Key words: Infrared spectroscopy; Surface plasmons; Surface enhanced infrared; Antenna arrays; Metasurface

OCIS Codes: 300.6340; 240.6680; 160.3918; 240.6490