

基于银纳米颗粒的HCPCF SERS 传感系统优化设计

邱志刚^{1,2}, 贾春荣¹, 姚建铨², 陆颖²

(1. 华北理工大学 电气工程学院, 河北 唐山 063009; 2. 天津大学 精密仪器与光电子工程学院
激光与光电子研究所 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 银纳米颗粒与光子晶体光纤、表面增强拉曼散射效应结合而成的 PCF SERS 传感器得到了科研界的广泛关注。而 PCF 结构、SERS 基底的性能是传感器的重要影响因素。为了进一步提高 SERS PCF 传感器的性能, 通过研究对比 PCF 和 SERS 基底结构参数对传感性能的影响, 设计出适用于 PCF SERS 传感的空芯 PCF 以及 SERS 基底的结构参数。通过数值计算, 设计的空芯 PCF 空气填充率为 56.30%, 当激发光波长 785 nm 时存在光子带隙, 并能够实现单模传输。而半径为 38 nm 的银纳米球在间距为 0.7 nm 时能够产生最大的 SERS 增强因子。研究证明, 设计的空芯 PCF 在 785 nm 输入波长下既能够基模传输激发光, 又能够为 SERS 提供理想的活性面积, 而且银纳米颗粒的形状、尺寸、间距对 SERS 性能影响严重, 而且与入射波长有很强的依赖关系。

关键词: 空芯光子晶体光纤; 表面增强拉曼散射; 光子带隙; 银纳米颗粒; 数值计算
中图分类号: TN253 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)04-1317-06

Optimization on HCPCF SERS sensor based on silver nanoparticles

Di Zhigang^{1,2}, Jia Chunrong¹, Yao Jianquan², Lu Ying²

(1. College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;
2. Key Lab. of Opto-electronics Information Science and Technology, Ministry of Education, Institute of Laser and Opto-electronics, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Silver nanoparticles, combine with PCF and surface enhanced Raman scattering (SERS), form SERS PCF sensor, and has been applied widely. But in practical, the PCF structure and the performance of SERS substrate have fatal influence on sensor. To exert sensor's practical applications fully, the influence of HCPCF (hollow core PCF) and silver nanoparticles substrate structure on sensor were researched and analyzed, then the novel HCPCF and silver nano-substrate were designed to suit for SERS PCF sensor. Through numerical calculation, the air filling fraction of designed HCPCF is 56.30%. When incident wavelength is 785 nm, there is the photonic bandgap in HCPCF, and HCPCF can transmit fundamental mode, so it suits SERS sensor very well. And silver nanosphere whose radius is 38 nm, and separation distance is 0.7 nm has maximum SERS enhancement factor. The results show that when

收稿日期: 2014-08-25; 修订日期: 2014-09-23

基金项目: 国家“973”计划(2010CB327801); 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2013102); 河北省科技计划(12212172);
河北联合大学博士启动基金

作者简介: 邱志刚(1975-), 男, 讲师, 博士, 主要从事光子晶体光纤传感方面的研究。Email: dzg0512@126.com

通讯作者: 姚建铨(1939-), 男, 中国科学院院士, 教授, 主要从事光电子技术、物理电子学、非线性光学等方面的研究。
Email: jqyao@tju.edu.cn

incident wavelength is 785 nm, the designed HCPCF can supply perfect active area, and the shape, size and separation distance of silver nanoparticles have serious influence on SERS performance, moreover SERS performance rely on incident wavelength seriously.

Key words: HCPCF; SERS; photonic bandgap; silver nanoparticle; numerical calculation

0 引言

随着科技的发展,金属纳米颗粒在电学、光学领域得到了充分利用。而自表面增强拉曼散射(SERS)技术被发现以来,得到了科学界的广泛重视及应用。SERS 技术可以在金属表面产生 $10^6 \sim 10^{12}$ 的增强因子^[1],所以在检测领域,尤其是对超低浓度甚至是单分子样品进行检测,SERS 技术具有独特优势。众所周知 PCF 具有独特的多孔结构,从而便于气态或液态样品填充。填充样品的 PCF 如果被激发光照射,样品的光学参量,如荧光辐射、吸收率、折射率等会对激发光强或光谱造成影响,这些影响就可用来分析样品。PCF 与 SERS 技术相结合,即将金属纳米颗粒填充到 PCF 空气孔中制作 SERS 基底,就实现了基于金属纳米颗粒的 PCF SERS 传感器,并且在科研界引起了极大的兴趣^[2-3]。鉴于此,文中研究银纳米颗粒的 SERS 特性、HCPCF 的结构及 HCPCF SERS 传感器的传感特性,通过数值计算,设计出适用于 HCPCF SERS 传感器的 HCPCF 及银纳米基底。

1 实验

1.1 SERS 基底设计

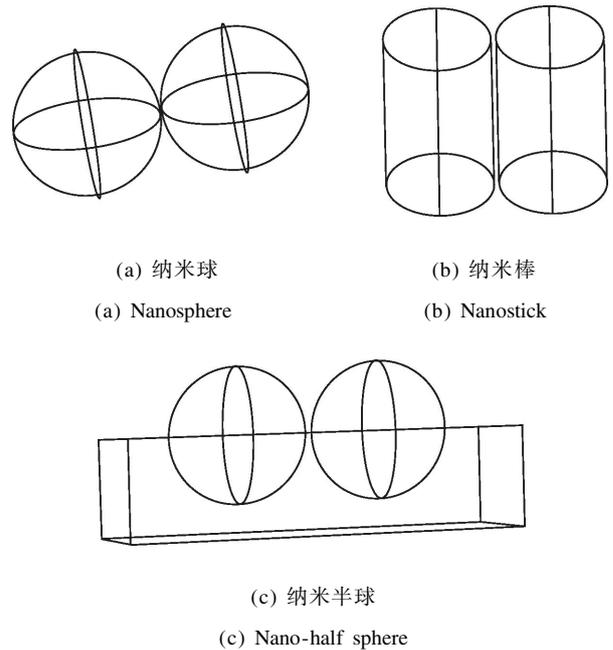
SERS 的物理基础是金属纳米颗粒在可见光的共振频率下能够支持表面等离子的传输。表面等离子首先在被测样品原子附近产生增强的电场,然后当表面等离子通过该电场时就产生增强的拉曼信号。考虑电场增强和几何增强,增强因子为^[4]:

$$G_{(r, \omega)} = \left| \frac{E_{(r, \omega)}}{E_{\text{inc}(\omega)}} \right|^4 \quad (1)$$

式中: $E_{(r, \omega)}$ 为在 r 处总的电场; $E_{\text{inc}(\omega)}$ 为入射电磁波电场。

到目前为止,对于比较不同类型基底特性的文献报道很少。而通过对比可选 SERS 基底结构,对 SERS 的实际应用具有非常强的指导意义。为此,对

三种主要结构的银纳米颗粒的 SERS 特性进行对比研究。银和金是 SERS 基底应用最广泛的材料,典型的基底类型如图 1 所示。



(a) 纳米球

(b) 纳米棒

(a) Nanosphere

(b) Nanostick

(c) 纳米半球

(c) Nano-half sphere

图 1 主要银纳米颗粒结构示意图

Fig.1 Main patterns of silver nanoparticle

1.2 HCPCF 设计

HCPCF 利用外部反射,通过纤芯空气孔导光,所以能够提供基模传输,而且包层能够像镜子一样将 99% 的光都限制在纤芯空气中传输^[5],因此可以低损耗传输激发光。HCPCF 与 SERS 技术相结合而成的传感器,利用导波模场与孔内样品的相互作用产生 SERS 信号。

HCPCF 首先大幅增加了激发光的利用率,从而可以提高 SERS 信号的灵敏度;其次 HCPCF 可提供的 SERS 活性面积更大。但是由于 HCPCF 的导光机理是光子带隙,即只能传输频率处于带隙范围内的光,所以 HCPCF SERS 传感器的激发光波长将受到带隙限制,很难实现宽光谱测量。设计 HCPCF 如要在给定频率下存在光子带隙,需要对结构进行严格、

仔细设计:首先要在给定的波长下存在带隙,其次是要基模传输。文中首先通过时域有限差分法对给定结构的 HCPCF 寻找带隙,其次是利用基于有限元寻找基模。

1.2.1 寻找光子带隙

HCPCF 的包层空气孔直径为 d ,按正三角排列,孔间距为 Λ ,在中心处去掉 19 根空气孔构成纤芯空气孔。包层空气填充率可表示为^[6]:

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{d^2}{\Lambda^2} \quad (2)$$

首先是对纤芯孔半径的设计,此项参数将会直接影响模式数。为了估算 HCPCF 纤芯可传播的模式数, R. F. Cregan 等人^[7]于 1999 年推导了近似估算公式如下:

$$N_{\text{PBG}} = \frac{(\beta_H^2 - \beta_L^2) r_{\text{core}}^2}{4} \quad (3)$$

$$N_{\text{PBG}} = \frac{(k^2 n_1^2 - \beta_L^2) r_{\text{core}}^2}{4}, k^2 n_1^2 < \beta_H^2$$

式中: N_{PBG} 为可传播的导模数; n_1 为纤芯折射率; β_H 、 β_L 分别为给定波长下带隙边界传播常数最大值和最小值。由公式(3)可见,纤芯半径必须适中,否则或者没有光传输,或者会产生多模。该设计的 HCPCF 纤芯处去掉 19 个空气孔,纤芯孔面积增加了 19 倍,纤芯孔半径增加 $\sqrt{19}$,纤芯孔半径最大值为 $\sqrt{19} \Lambda - r_{\text{clad}}$ ^[7], r_{clad} 为包层空气孔半径,此时能够保证 HCPCF 单模传输。为寻找带隙,用 Rsoft 软件中的 Bandslove 模块对 HCPCF 进行设计,其结构如图 2(a)所示。

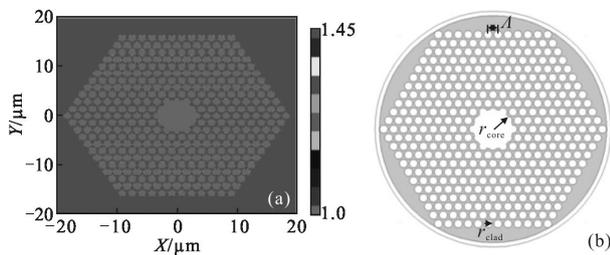


图 2 空芯 PCF 结构示意图

Fig.2 Structure pattern of designed HCPCF

考虑上述因素,在 HCPCF 寻找带隙时对各项结构参数在一定范围内进行计算: $r_{\text{clad}}=0.5\sim 0.8 \mu\text{m}$, $\Lambda=1.1\sim 1.9 \mu\text{m}$, $r_{\text{core}}=3.0\sim 3.8 \mu\text{m}$ 。

1.2.2 COMSOL 建模及数值计算

为进一步分析设计的 HCPCF,研究其重要特征参数,采用有限元法对其进行仿真计算。对 HCPCF 的分析需要进行几何建模、参数设定、网格划分、计算求解及数据后处理。几何建模如图 2(b)所示。图中灰色部分为硅,在 785 nm 时其折射率取为 1.45,白色部分为空气,折射率为 1.0。最外圈为完美匹配层,材料设为硅。

经过计算后,对计算结果进行后处理,计算 HCPCF 的一些特性如有效折射率、泄露损耗、色散特性等。设计 PCF SERS 传感系统,感兴趣的是其损耗特性。HCPCF 在传光时有横向泄漏,即限制损耗 (Confinement Loss, CL),为:

$$CL = \frac{2\pi}{\ln 10} \cdot \frac{\text{Im}(n_{\text{eff}})}{\lambda} \times 10^6 \quad (4)$$

式中: λ 为对应波长; Im 为对 n_{eff} 取虚部。

2 结果与讨论

2.1 银纳米颗粒的影响

对银纳米球、银纳米棒及银纳米半球的增强因子 GSERS 与粒子半径 r 、间距 d 及激发光波长 λ 的关系进行仿真计算。在选用 785 nm 的激发光时,对纳米颗粒的各项结构参数对 G^{SERS} 的影响结果计算如下。

2.1.1 纳米球结构对 G^{SERS} 的影响

银纳米球数值计算结果如图 3 所示。

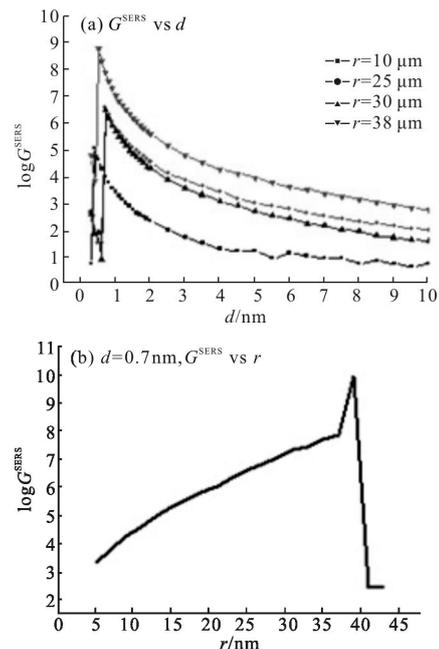


图 3 银纳米球 G^{SERS} 仿真结果

Fig.3 Result of silver nanosphere G^{SERS} vs r and d

由图 3(a)可见,纳米颗粒间距对增强因子影响严重,随着间距增大,增强因子呈先急剧增加后较小的趋势,且存在 0.7 nm 左右的最佳值。但从图 3(b)却发现,当粒子半径超过 38 nm 时 G^{SERS} 急剧减小。半径为 38 nm、间距为 0.7 nm 的银纳米球可获得最佳 SERS 增强效果。

2.1.2 纳米棒结构对 G^{SERS} 的影响

G^{SERS} 随 r, d 的变化如图 4 所示。

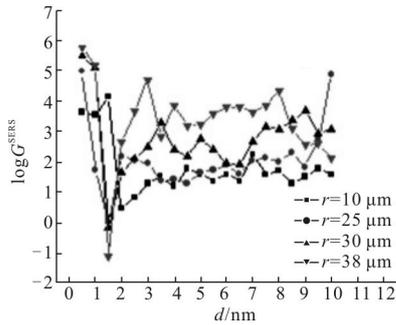


图 4 纳米棒 G^{SERS} 仿真结果

Fig.4 Result of silver nanorod G^{SERS} vs r and d

由图可见,当纳米棒半径不同时,在 $\lambda=785$ nm 时, $d=0.5$ nm, G^{SERS} 最大; $d=1.5$ nm, G^{SERS} 最小; $d=2\sim 8$ nm 时, G^{SERS} 与 r 正比例变化。

2.1.3 纳米半球结构对 G^{SERS} 的影响

改变半球的 r, d 得出各种情况下 G^{SERS} 的变化情况如图 5 所示。

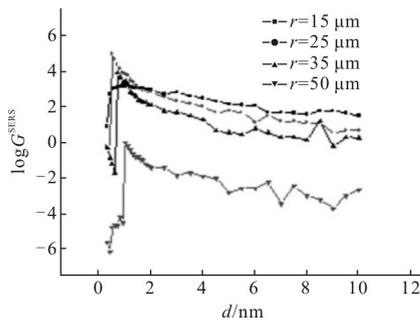


图 5 纳米半球 G^{SERS} 仿真结果

Fig.5 Result of nano-hemisphere G^{SERS} vs r and d

由图可见,半径 $r=15$ nm, 当 $d=1.1$ nm 时 G^{SERS} 最大;半径 $r=25$ nm, 当 $d=0.5$ nm 时 G^{SERS} 最大;半径 $r=35$ nm, $d=0.7$ nm 时 G^{SERS} 最大;半径 $r=50$ nm, $d=1$ nm 时 G^{SERS} 最大为 0, 即没有产生增强。而当 $r=15, 25, 35$ nm 时, G^{SERS} 随着 d 的增大而减小, 随着 r 的增大而增大。 $d=1$ nm, $r=25$ nm 时 G^{SERS} 最大, 可达 10^8 。

上述三种结构,纳米球 $r=38$ nm, 纳米棒 $r=50$ nm, 纳米半球 $r=25$ nm 时, G^{SERS} 最大。改变三种结构的间距 d, G^{SERS} 变化情况如图 6 所示。

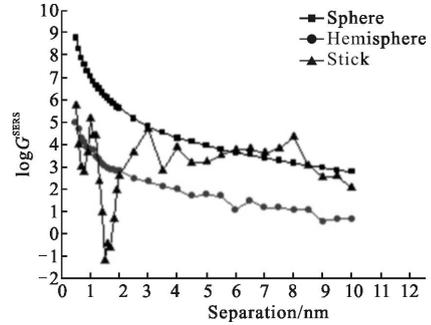


图 6 不同结构 G^{SERS} vs d

Fig.6 Result of three nanoparticles G^{SERS} vs d

由图 6 可知,三种结构的纳米颗粒在 $d=0.5$ nm 时 G^{SERS} 最大,且 $G_{\text{纳米球}} > G_{\text{纳米棒}} > G_{\text{纳米半球}}$ 。另外,对于银纳米球与纳米棒, G^{SERS} 随着 d 的增加而减小,而纳米棒 G^{SERS} 对 d 的增加并不敏感。

结果表明:(1) 当波长 $\lambda=785$ nm 时, 纳米球、纳米棒、纳米半球半径分别为 38、50、25 nm 时 G^{SERS} 最大;(2) 三种结构间距 $d=0.5$ nm 时 G^{SERS} 最大,相对而言 $G_{\text{纳米球}} > G_{\text{纳米棒}} > G_{\text{纳米半球}}$;(3) 纳米球和纳米半球 G^{SERS} 随着间距 d 的增加而增大,而纳米棒的变化规律不明显;(4) 当三种结构的半径 $r=25$ nm、间距 $d=1$ nm 时,其 G^{SERS} 在 $\lambda=785$ nm 处, $G_{\text{球}} > G_{\text{半球}} > G_{\text{棒}}$ 。经过上述仿真计算,在选用波长为 785 nm 的激发光时,半径为 38 nm、间距为 0.5 nm 的银纳米球可获得最佳 SERS 增强效果。

结果表明,对于给定结构的基底,增强因子对波长具有很强地依赖性。这是因为等离子体的散射特性强烈地依赖于纳米结构的大小和形状。

结果与参考文献[8-9]相比相差一个数量级以内,这主要是因为文中计算只考虑了电场增强及几何增强,而忽略了化学增强。但是差别在一个数量级以内,可说明仿真方案结果比较准确可靠。

2.2 空芯 PCF 结构参数的影响

根据上述 Rsoft 进行的参数设计,输入波长为 785 nm 时, $r_{\text{clad}}=0.65 \mu\text{m}$, $\Lambda=1.65 \mu\text{m}$, $r_{\text{core}}=3.2 \mu\text{m}$ 带隙最宽,空气填充率 $f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{4r_{\text{clad}}^2}{\Lambda^2} = 56.30\%$ 。此外,对传播常数 $\beta=8\sim 18$ 范围内扫描,求得光子能带结构和光子带隙如图 7(a)、(b)所示。

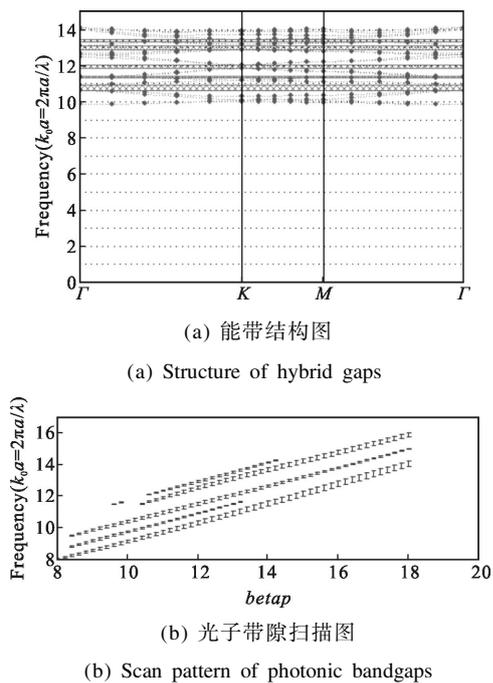


图 7 HCPCF 混合能带结构图及光子带隙图

Fig.7 Energy band structure and photonic bandgap pattern of designed HCPCF

为进一步验证设计的 HCPCF 在激发光波长为 785 nm 时是否有光子带隙存在, 在光子带隙图中加入空气线。在 HCPCF 中, 常用 β 表示纵向传播常数, k 为归一化频率, 空气线定义为 $\beta=k$ 。若要 HCPCF 实现带隙导光, 需要满足光频率在带隙范围内且 $\beta \leq k$, 即光子带隙与空气线有交点。

由传播常数 $betap$ 的定义

$$betap = \frac{2\pi}{\lambda} A \quad (5)$$

可知, 对应于 785 nm 波长, 代入包层孔间距值, 由公式(5)可得其传播常数为 13.2。若空气线与光子带隙图在 $betap=13.2$ 处有交点, 则证明输入波长为 785 nm 时有光子带隙存在, 结果如图 8 所示。

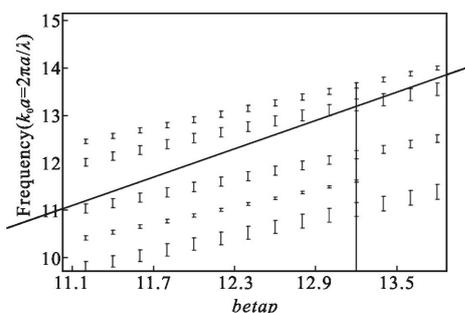


图 8 加空气线的局部光子带隙图

Fig.8 Local photonic bandgap pattern of designed HCPCF with air line

经计算可得其电场归一化分布如图 9(a)、(b)所示。由公式(3)可知, 设计的 HCPCF 在 785 nm 波段 $CL=0.32$ dB/m。

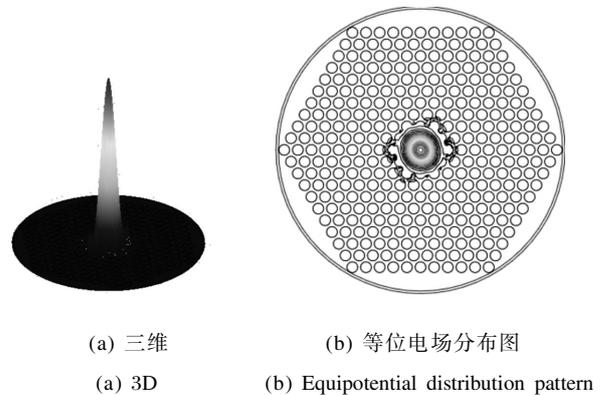


图 9 设计的 HCPCF 电场分布图

Fig.9 Electric field distribution of designed HCPCF

为实现 PCF SERS 传感, 即将 SERS 效应与 PCF 结合, 把银纳米颗粒镀在 HCPCF 的纤芯空气孔中制作 SERS 的基底, 二者结合后的几何结构如图 10(a) 所示。对镀银纳米膜后的 HCPCF 进行仿真计算, 与

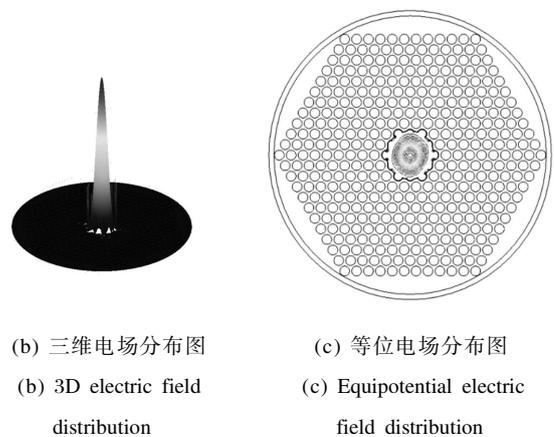
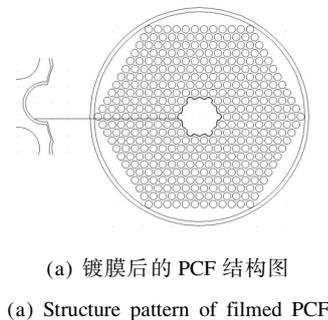


图 10 镀膜后的 HCPCF 结构图及电场分布图

Fig.10 Pattern of designed PCF coated silver nanosphere substrate and electric field distribution

未镀膜 PCF 仿真计算不同之处是要对银纳米膜材料属性进行设定,然后利用 Comsol 中的 RF 模块的模场分析功能进行计算。根据银纳米颗粒 SERS 效应仿真结果,在纤芯孔内镀厚度为 76 nm 的银纳米膜,经计算,镀银纳米膜后的电场分布如图 10(b)、(c)所示。

3 结论

利用有限元法对设计的实芯 PCF 及银纳米颗粒的 SERS 效应进行了数值计算。首先设计了一种新型结构的空芯 PCF,经数值计算其在 785 nm 处存在光子带隙;而且对于 785 nm 激发光而言,此 PCF 能够实现基模传输,且能够提供理想的活性面积,因此非常适于 SERS 传感。其次通过对不同结构的银纳米颗粒 SERS 效应进行数值仿真可知:(1) 增强因子强烈依赖于银纳米颗粒的结构尺寸,但不是简单的比例关系;(2) 银纳米球和银纳米半球,粒子间距小可以产生大的增强;(3) 基底结构确定后,激发光波长对增强因子有严重影响。最后结合空芯 PCF 及银纳米颗粒 SERS 效应仿真结果,在空芯 PCF 的纤芯空气孔内表面镀厚度为 76 nm 的银膜制作 SERS 基底,经数值计算可得此传感结构能够将激发光限制在纤芯内进行基模传输,因此可以很好地激发 SERS 信号,从而保障传感性能良好。

参考文献:

- [1] Moskovits M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1978, 69(9): 4159–4161.
- [2] Jian Quan, Di Zhigang, Jia Chunrong. Photonic crystal fiber SERS sensors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(1): 96–106. (in Chinese)
- [3] Yang Xuan, Chang A S P, Chen Bin, et al. High sensitivity gas sensing by Raman spectroscopy in photonic crystal fiber [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176(1): 64–68.
- [4] Keipp K, Wang Y. Single molecule detection using SERS [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667–1670.
- [5] Petrovich M N, Poletti F, Brakel A, et al. Robustly single mode hollow core photonic bandgap fiber [J]. *Optics Express*, 2008, 16(6): 4337–4346.
- [6] Benabid F. Hollow-core photonic bandgap fibre: new light guidance for new science and technology [J]. *Phil Trans R Soc A*, 2006, 364(1849): 3439–3462.
- [7] Cregan R F, Mangan B J, Knight J C, et al. Single-mode photonic bandgap guidance of light in air [J]. *Science*, 1999, 285(5433): 1537–1539.
- [8] Garc'a-Vidal F J, Pendry J B. Collective theory for surface enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(6): 1163–1166.
- [9] Xu H, Aizpurua J, K'all M, et al. Electro-magnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review E*, 2000, 62(3): 4318–4324.