

# 多元等离子体共振纳米结构的飞秒激光加工与拉曼检测应用

冯艳硕<sup>1,2</sup>, 梁密生<sup>1,2</sup>, 卞晓蒙<sup>1,2</sup>, 任光辉<sup>1</sup>, 边洪录<sup>3</sup>, 祝连庆<sup>1,2\*</sup>

- (1. 北京信息科技大学 光电信息与仪器北京市工程研究中心, 北京 100016;
2. 北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192;
3. 中国空间技术研究院 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094)

**摘要:** 以多元金属纳米薄膜(金、银)为基底, 利用飞秒激光加工技术制备得到多元等离子体纳米结构, 并研究了其局域表面等离子体共振效应(Local Surface Plasmon Resonance, LSPR)和表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)性能。利用时域有限差分(Finite Difference Time Domain, FDTD)软件模拟了不同情况下(单层金膜、金银双层金属薄膜的平面以及阵列结构)的电场分布情况。根据仿真结果, 相较于平面金属膜来说, 飞秒激光制备的微纳结构阵列附近区域产生电磁场增强, 集中在结构边缘处, 且其强度变化与预期结果基本保持一致。此外, 使用浓度为  $10^{-4}$  M 和  $10^{-6}$  M 的罗丹明(R6G)溶液进行 SERS 性能测试。测试的结果表明, 单层平面金膜基本没有 SERS 峰值信号出现, 而单层金膜上制备的等离子体纳米结构附近出现峰值信号, 双层金属薄膜上制备的等离子体纳米结构展现出更高的 SERS 峰值信号。多元金属等离子体纳米结构展示出更强的局域表面等离子体共振效应, 从而在表面增强拉曼散射、光催化、生物传感等领域具有广泛的应用。

**关键词:** 飞秒激光加工; 多元等离子体纳米结构; 局域表面等离子体共振; 表面增强拉曼散射

**中图分类号:** TG146.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220522

## 0 引言

等离子体纳米结构由于具有独特的局域表面等离子体共振效应<sup>[1]</sup>以及光学近场特性在表面增强拉曼散射<sup>[2-3]</sup>、太阳能转化<sup>[4-5]</sup>、医学成像<sup>[6-7]</sup>、生物传感<sup>[8-9]</sup>等众多领域有着广泛的应用。近些年来, 对于金属等离子体纳米结构特性的探究引起了研究者极大的兴趣。调研发现, 局域表面等离子体共振效应是局限于金属纳米粒子或不连续的金属纳米结构之间的电荷振荡。当受到入射光激发时, 引起表面等离子体共振, 金属纳米结构表面的局部电场被增强。研究表明, 相较于单一金属来说, 多元金属等离子体纳米结构的局域表面等离子体共振效应显著增强, 激发金属粒子集体电荷振荡频率加快, 增强了表面拉曼散射信

号。其次, 多元金属等离子体纳米结构在 UV-VIS 波长范围内表现出强烈的局域表面等离子体共振带, 呈现出较宽的 LSPR 峰和较强的带间跃迁, 使得多元金属等离子体结构之间共振效果明显加强。除此之外, 多元金属等离子体纳米结构显著增加了“热点”的效应, 提供了更强的电磁场增强, 展示出更好的催化活性, 更大程度上提高了能量的利用率。

目前, 已经发展了多种金属等离子体纳米结构的制备技术, 如电子束曝光技术<sup>[10]</sup>、聚焦离子束加工技术<sup>[11]</sup>、纳米压印技术<sup>[12-13]</sup>、自组装技术<sup>[14]</sup>、3D 打印技术<sup>[15-16]</sup>等。这些传统的加工方法虽然均实现了在贵金属上进行等离子体纳米结构的加工, 但是它们仍然存在一定的缺陷, 比如加工工艺繁琐, 可控性差、制备周期长等, 因此需要一种灵活、便捷、可控的加工方式。

收稿日期: 2022-07-27; 修订日期: 2022-10-09

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3201303); 北京市科技新星计划(Z211100002121075); 北京市教育委员会科学研究计划项目资助(KM202211232016)

作者简介: 冯艳硕, 女, 硕士生, 主要从事光纤传感器表面等离子体共振飞秒激光加工方面的研究。

导师简介: 梁密生, 男, 副教授, 博士, 主要从事飞秒激光加工与光纤传感应用方面的研究。

通讯作者: 祝连庆, 男, 教授, 博士, 主要从事光纤传感与光电器件方面的研究。

飞秒激光加工技术<sup>[17-18]</sup>因其具有超短脉冲时间 ( $10^{-15}$  s) 和超高的瞬时峰值功率 ( $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)<sup>[19]</sup>, 与材料的相互作用过程中表现出强烈的非线性、非平衡特性, 可以实现多材料跨尺度微纳加工。因此利用飞秒激光加工技术制备多元金属等离子体纳米结构是目前亟待研究的热点话题之一。例如, 刘前研究组<sup>[20-21]</sup>使用飞秒激光直写加工技术制备金属—透明金属氧化物, 制造机制归因于光诱导的熔体氧化, 利用非线性效应限制了氧化区域的大小, 从而实现亚波长的加工。北京理工大学韩伟娜等人<sup>[22]</sup>将飞秒激光诱导的去湿效应应用于金纳米凸起结构的制备, 表明金纳米凸起结构的共振光谱表现出两个共振峰, 该方法成为扩展制造图案化功能纳米结构的有效手段。此外, 法国特鲁瓦科技大学的 Jradi 等人<sup>[23]</sup>提出了通过飞秒激光直接写入系统对金属薄膜进行点位选择性去湿制备得到金纳米粒子, 用于 SERS 和 LSPR 的分析物指纹的检测。

基于飞秒激光加工独特的优势, 文中提出了基于飞秒激光直写加工技术制备多元金属等离子体纳米结构的方法, 从理论分析和模拟仿真两个方面研究了单一以及多元金属等离子体纳米结构局部电场强度的变化规律。基于局域表面等离子体共振效应与金属等离子体纳米结构的联系, 研究发现, 相较于单一金属, 多元金属等离子体纳米结构的共振效应显著增强, 并通过实验验证了多元等离子体纳米结构的 SERS 增强的性能。文中的研究为飞秒激光直写加工制备多元等离子体纳米结构的方法和应用提供了新的策略。

### 1 飞秒激光加工系统的搭建

为了完成飞秒激光加工金属等离子体纳米结构的实验, 搭建了飞秒激光直写加工系统, 该系统主要包括飞秒激光光源模块、加工光路模块、运动控制模块、成像模块等, 实验光路图如图 1 所示。

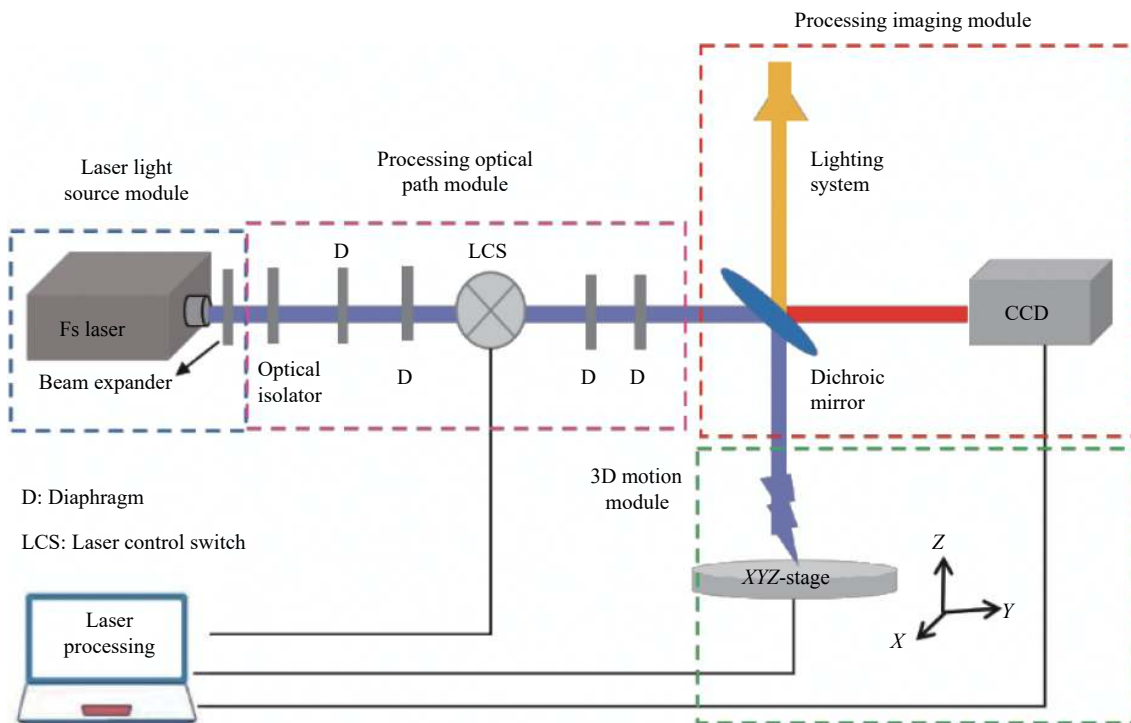


图 1 实验光路图

Fig.1 Diagram of experimental optical path

(1) 飞秒激光光源模块: 文中使用的是钛-蓝宝石振荡级飞秒激光器, 输出功率达 3.5 W, 中心波长 800 nm, 重复频率 85 MHz, 该激光器可以将多光子吸

收区域限制在焦点附近的区域, 以实现透明材料内部修改和 3D 加工。(2) 加工光路模块: 实验使用飞秒激光直写加工光路, 主要包含有扩束器、光隔离器、反

射镜、聚焦物镜、光阑等,其功能是为了调节激光功率、聚焦以及确定光路的位置。调制后的激光将通过物镜聚焦到加工平移台上,实验中,为了加工不同功率的金属等离子体纳米结构,将分别采用不同数值孔径的聚焦物镜进行加工。(3)加工成像模块:主要元件包括二向色镜、照明光源、反射镜以及 CCD 等。照明光源为普通的 LED 光源,为实验加工提供足够的光强,CCD 将接收到的光信号转化成数字信号,并结合计算机软件对样品加工进行实时的监测。(4)三维运动模块:使用的是 PI 公司的三维自由移动平移台,通过计算机控制可以实现样品任意位置的移动。

## 2 金属等离子体纳米结构的设计及加工仿真

采用时域有限差分 (Finite Difference Time Domain, FDTD) 法对金属等离子体纳米结构的电场强度进行模拟仿真,直观地展示了单一平面金属薄膜、单一金属薄膜制备所得等离子体纳米结构以及多元金属薄膜制备所得等离子体纳米结构的电场强度分布。

仿真区域内设置的结构参数厚度为  $1\ \mu\text{m}$ ,底尺寸为  $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$  的二氧化硅作为衬底,在其表面利用磁控溅射技术沉积厚度为  $20\ \text{nm}$  的金膜。选用金膜的原因主要是考虑金在空气中的活性比较低,不易氧化,提高了实验的准确性。模型建立及 FDTD 仿真结果见图 2(a)。平面波的波长设置为  $800\ \text{nm}$ ,加入频率监视器用来观测仿真区域电场的强度,其中颜色为红色且越深代表电场强度越强,颜色越接近蓝色代表电场强度越弱。随后为了和单层薄膜进行对比,设置了金银双层薄膜平面结构,每层厚度均为  $20\ \text{nm}$ ,其他参数不变。模型建立及 FDTD 仿真结果如图 2(b) 所示。

观察发现,金属纳米材料附近的电磁场分布并不均匀,在狭缝处的空间区域表现出高度局域化的电场分布。

随后,为了计算得到飞秒激光加工所得的金属等离子体纳米结构的电场分布情况,设置模型参数为二氧化硅衬底的厚度  $1\ \mu\text{m}$ ,底面积为  $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ,单层金膜厚度  $20\ \text{nm}$ 。选用  $20\times$  物镜加工所得等离子体纳米结构的均值作为仿真模型的参数,设置该结构总高度为  $500\ \text{nm}$ ,直径为  $1\ \mu\text{m}$ ,平面光源模拟入射激光。

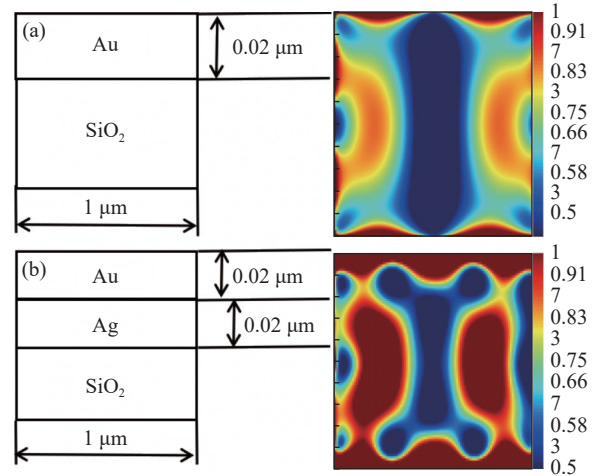


图 2 (a) 单层平面金膜模型及 FDTD 仿真结果; (b) 金银双层平面薄膜模型及 FDTD 仿真结果

Fig.2 (a) Single-layer planar Au film model and FDTD simulation results; (b) Au-Ag bilayer planar film model and FDTD simulation results

模型建立及 FDTD 仿真结果如图 3(a) 所示。由于金属纳米结构表面的局部电场相互作用,因此其可以有效地放大大局部电场的信号,因而颜色较深的区域主要集中在该结构的边缘处,也就是该区域电场明显强于周围的电场。

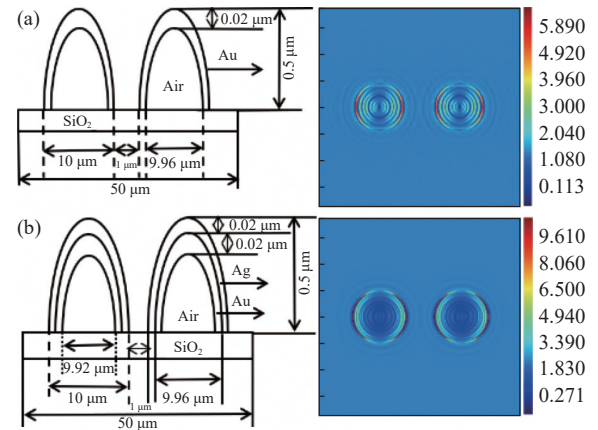


图 3 (a) 单层金膜等离子体纳米结构模型及 FDTD 仿真结果; (b) 金银双层薄膜等离子体纳米结构模型及 FDTD 仿真结果

Fig.3 (a) Single-layer Au film plasma nanostructure model and FDTD simulation results; (b) Au-Ag bilayer film plasma nanostructure model and FDTD simulation results

之后说明多元金属等离子体纳米结构的电场强度分布,模拟了金银双层金属薄膜制备的等离子体纳米结构的仿真模型,相较于单一金膜,加入了  $20\ \text{nm}$  的

银膜,其他参数保持不变。模型建立及 FDTD 仿真结果如图 3(b) 所示。此时电场仍然分布在边缘处且颜色更深,电场强度显著增强。

综上所述,采用飞秒激光加工技术在金属薄膜表面制备所得等离子体纳米结构,相较于平面金属的电场分布进行了重整,主要集中在金属等离子体纳米结构的边缘处,且相较于单一金属,多元金属等离子体纳米结构的电场强度显著增强,通常表现为局域表面等离子体共振效应增强。

### 3 基于飞秒激光工艺的金属等离子体纳米结构制备及测试

利用磁控溅射技术在二氧化硅衬底上依次沉积单层金薄膜以及双层金银薄膜,每层金属薄膜厚度均为 20 nm,利用飞秒激光在金属薄膜表面直接进行加工。将钛-蓝宝石飞秒激光器通过衰减器进行调整,

首先设定功率为 0.5 W,聚焦物镜的数值孔径选择  $20\times(NA=0.4)$ , X、Y 轴的扫描间距设定为 0.01 mm,扫描速率为 0.005 mm/s。打开照明光源,样品表面反射的光将会沿着原路返回,其中一部分光通过分束镜进入 CCD,利用计算机软件观测样品,调整 z 轴,使得计算机可以呈现清晰的图像。利用电子扫描显微镜 (SEM) 表征金属等离子体纳米结构的直径,原子力显微镜 (AFM) 表征高度,观测结果如图 4 所示。可以看出,此时单层金膜结构直径为 8  $\mu\text{m}$ ,高度为 400 nm。金银双层金属薄膜结构直径为 19  $\mu\text{m}$ ,高度为 820 nm。为了得到更加准确的实验数据,调整激光功率为 0.3、0.4、0.6 W,其他参数保持不变。观察金属等离子体纳米结构的尺寸变化,表 1 所示为等离子体纳米结构直径的变化,表 2 所示为高度的变化。

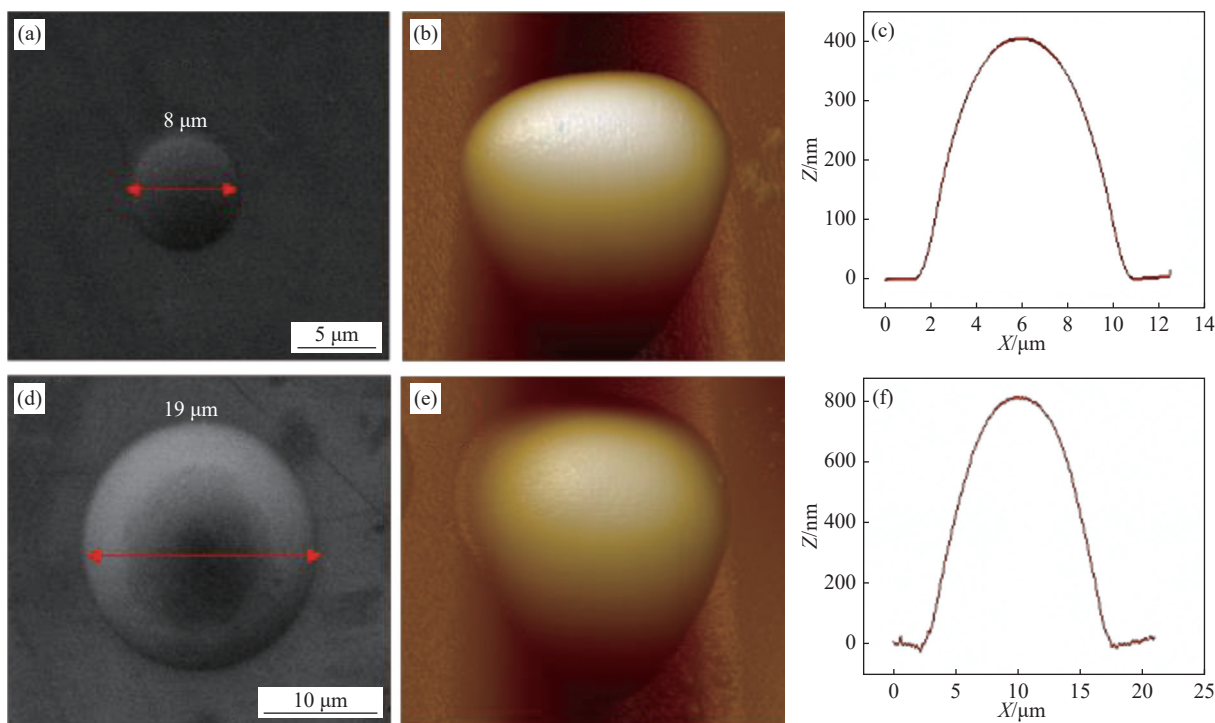


图 4 (a) 单层金薄膜制备所得等离子体纳米结构的 SEM 图; (b) 单层金薄膜制备所得等离子体纳米结构的 AFM 图; (c) 单层金膜等离子体纳米结构的高度曲线图; (d) 金银双层薄膜制备所得等离子体纳米结构的 SEM 图; (e) 金银双层薄膜制备所得等离子体纳米结构的 AFM 图; (f) 金银双层薄膜制备所得等离子体纳米结构的高度曲线图

Fig.4 (a) SEM plot of plasma nanostructure obtained from single-layer Au film preparation; (b) AFM plot of plasma nanostructure obtained from single-layer Au film preparation; (c) Height profile of plasma nanostructure obtained from single-layer Au film; (d) SEM plot of plasma nanostructure obtained from Au-Ag bilayer film preparation; (e) AFM plot of plasma nanostructure obtained from Au-Ag bilayer film preparation; (f) Height profile of plasma nanostructure obtained from Au-Ag bilayer film preparation

表 1 飞秒激光辐照后纳米结构的 SEM 图

Tab.1 SEM images of nanostructures after femtosecond laser irradiation

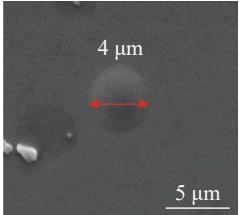
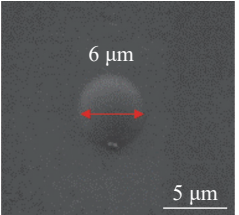
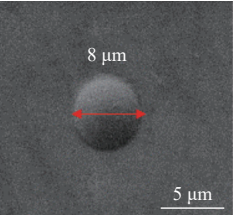
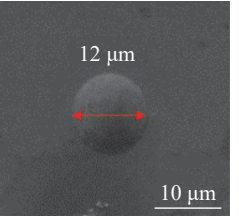
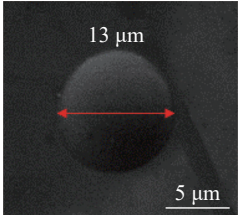
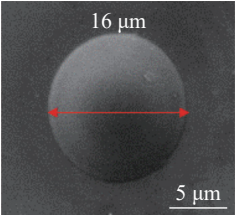
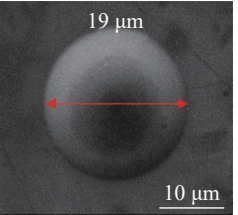
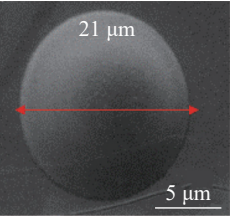
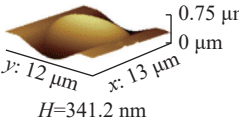
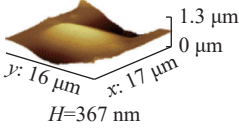
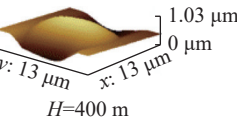
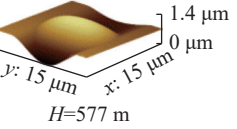
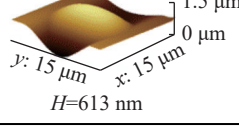
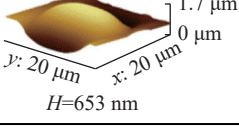
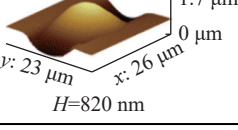
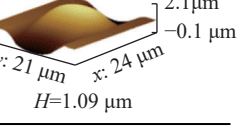
Structures	Power/W			
	0.3	0.4	0.5	0.6
Formation of plasma nanostructures on monolayer Au films				
Formation of plasma nanostructures on Au-Ag bilayer films				

表 2 飞秒激光辐照后纳米结构的 AFM 图

Tab.2 AFM images of nanostructures after femtosecond laser irradiation

Structures	Power/W			
	0.3	0.4	0.5	0.6
Formation of plasma nanostructures on monolayer Au films				
Formation of plasma nanostructures on Au-Ag bilayer films				

通过表格对比发现,随着激光功率的不断加,金属等离子体纳米结构的直径和高度逐渐增加。相同功率下,金银双层金属等离子体纳米结构相较于单层金属直径显著变大,高度也明显增加。当功率为 0.6 W 时,金银双层金属等离子体纳米结构的直径和高度接近单层金属等离子体纳米结构的两倍。局域表面等离子体共振效应很大程度上取决于纳米颗粒的尺寸、形状、颗粒间的相互作用以及局部环境等。理论上,调节任一参数即可以改变共振强度。因此,随着等离子体纳米结构的逐渐增加,引起局域表面等离子体共振效应的变化。

利用罗丹明 (R6G) 溶液作为测试分子对金属薄膜以及等离子体纳米结构进行评价。文中测试使用的是 Nanobasse 公司的共聚焦拉曼光谱分析成像仪器。R6G 是一种表征表面增强拉曼谱的常用染色剂,具有很强的荧光性,在 SERS 信号探测中具有良好的应用。在测量之前,分别配制  $10^{-2}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-6}$  M 不同浓度的 R6G 溶液,所有的样品均被滴上 10  $\mu$ L 的 R6G。经过测试发现,金属薄膜在  $10^{-2}$  M 浓度下 SERS 信号强度没有明显的变化。随后,在单层金膜、单层金膜制备得到的等离子体纳米结构以及金银双层金属膜制备所得的等离子体纳米结构均匀滴上

10  $\mu\text{L}$  的 R6G, 浓度为  $10^{-4}$  M 和  $10^{-6}$  M, 激光波长为 532 nm, 物镜为 40X, 激光功率为 4.3 W, 积分时间 10 s, 每次累积次数 1, 每次测量都是在表面选择任意 20 个点的位置, 然后将所得的信号峰值取平均值。拉曼信号测试结果如图 5、图 6 所示, 图均为对原始数据进行减基线并平滑处理之后的结果。红色曲线为单层平面金膜的拉曼光谱图, 可以看到基本没有峰值出现; 蓝色曲线和黑色曲线分别代表单层金膜制备的等离子体纳米结构的拉曼光谱曲线和金银双层金属薄膜制备所得等离子体纳米结构的拉曼光谱曲线, 通过

对比发现, 相较于单层平面金膜, 此时出现了明显的峰值信号, 而黑色曲线的峰值显著高于蓝色曲线。所有的拉曼峰 (760, 1200, 1520) 均表现为金属等离子体纳米结构的特征 SERS 信号。数值分析表明, 在 1520 nm 处, 金银双层薄膜制备的等离子体纳米结构的 SERS 信号峰值最高位置是单层金膜制备的等离子体纳米结构的 8 倍。

从图 5 和图 6 可以看出, 随着 R6G 浓度的降低, 金银双层金属等离子体纳米结构显示出更强的拉曼信号, 单层平面金膜仍然没有峰值出现。测试结构表明金银双层金属等离子体纳米结构能够大大提高局部电场的强度, 从而使 SERS 信号获得极大的增强。

### 4 结 论

文中以高精度、高灵活性、简单便捷的飞秒激光加工技术为基础, 在金属薄膜表面直接进行加工得到金属等离子体纳米结构, 通过不断的优化加工参数, 制备出均一规整的纳米结构, 并对该结构进行表征, 证明了多元金属等离子体纳米结构局域表面等离子体共振效应显著增强。

(1) 利用实验室搭建的飞秒激光直写加工系统对单一金膜和双层金银薄膜进行加工, 结果表明, 多元金属等离子体纳米结构的局域表面等离子体共振效应显著增强, 拉曼测试结果表明该结构具有加强 SERS 信号的性能。

(2) 基于 FDTD 软件进行实验仿真, 构建以二氧化硅为衬底的单层金膜和金银双层金属膜, 对比平面薄膜和金属表面有结构的两种模型的电场强度, 通过对比发现, 多元金属等离子体纳米结构之间的电场强度明显增强。

(3) 研究发现, 飞秒激光可以在半导体、聚合物、合金等任意材料上进行加工, 加工手段多样, 未来将采用时空整形的飞秒激光直写加工技术, 拓宽飞秒激光的尺寸加工范围, 调控材料的更多特性。

### 参 考 文 献:

[1] Liu J, He H, Xiao D, et al. Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications [J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1833.  
 [2] Huang Z, Lei X, Liu Y, et al. Tapered optical fiber probe

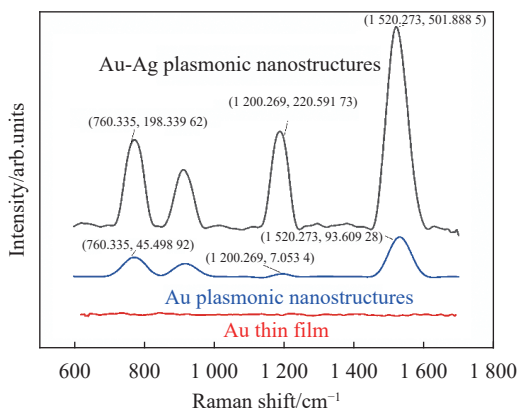


图 5 平面金膜、单层金膜等离子体纳米结构、金银双层等离子体纳米结构的拉曼信号图谱 (R6G 浓度为  $10^{-4}$  M)

Fig.5 Raman signal patterns of planar Au film, single-layer Au film plasma nanostructure, and Au-Ag bilayer plasma nanostructure (R6G concentration is  $10^{-4}$  M)

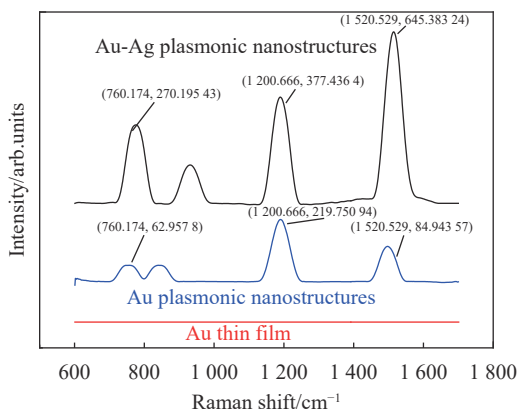


图 6 平面金膜、单层金膜等离子体纳米结构、金银双层等离子体纳米结构的拉曼信号图谱 (R6G 浓度为  $10^{-6}$  M)

Fig.6 Raman signal patterns of planar Au film, single-layer Au film plasma nanostructure, and Au-Ag bilayer plasma nanostructure (R6G concentration is  $10^{-6}$  M)

- assembled with plasmonic nanostructures for surface-enhanced Raman scattering application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(31): 17247-17254.
- [3] Zhang W, Li C, Gao K, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy with Au-nanoparticle substrate fabricated by using femtosecond pulse [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(20): 205301.
- [4] Paul K K, Sreekanth N, Biroju R K, et al. Solar light driven photoelectrocatalytic hydrogen evolution and dye degradation by metal-free few-layer MoS<sub>2</sub> nanoflower/TiO<sub>2</sub> (B) nanobelts heterostructure [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 185: 364-374.
- [5] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 911-921.
- [6] Pang B, Yang X, Xia Y. Putting gold nanocages to work for optical imaging, controlled release and cancer theranostics [J]. *Nanomedicine*, 2016, 11(13): 1715-1728.
- [7] Hou B, Xie M, He R, et al. Microsphere assisted super-resolution optical imaging of plasmonic interaction between gold nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13789.
- [8] Rifat A A, Mahdiraji G A, Sua Y M, et al. Highly sensitive multi-core flat fiber surface plasmon resonance refractive index sensor [J]. *Optics Express*, 2016, 24(3): 2485-2495.
- [9] Akjouj A, Mir A. Design of silver nanoparticles with graphene coatings layers used for LSPR biosensor applications [J]. *Vacuum*, 2020, 180: 109497.
- [10] Chang T H P, Mankos M, Lee K Y, et al. Multiple electron-beam lithography [J]. *Microelectronic Engineering*, 2001, 57: 117-135.
- [11] Garg V, Mote R G, Fu J. Focused ion beam direct fabrication of subwavelength nanostructures on silicon for multicolor generation [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(8): 1800100.
- [12] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(21): 3114-3116.
- [13] Chen W, Tymchenko M, Gopalan P, et al. Large-area nanoimprinted colloidal Au nanocrystal-based nanoantennas for ultrathin polarizing plasmonic metasurfaces [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5254-5260.
- [14] Liu D, Li C, Zhou F, et al. Capillary gradient-induced self-assembly of periodic Au spherical nanoparticle arrays on an ultralarge scale via a bisolvent system at air/water interface [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(10): 1600976.
- [15] Haring A P, Khan A U, Liu G, et al. 3D printed functionally graded plasmonic constructs [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(18): 1700367.
- [16] Fritzler K B, Prinz V Y. 3D printing methods for micro-and nanostructures [J]. *Physics-Uspekhi*, 2019, 62(1): 54.
- [17] Yang L, Wei J, Ma Z, et al. The fabrication of micro/nano structures by laser machining [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(12): 1789.
- [18] Ahmmed K M T, Grambow C, Kietzig A M. Fabrication of micro/nano structures on metals by femtosecond laser micro-machining [J]. *Micromachines*, 2014, 5(4): 1219-1253.
- [19] Liu X, Du D, Mourou G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, 33(10): 1706-1716.
- [20] Xia F, Zhang X, Wang M, et al. Analysis of the laser oxidation kinetics process of In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MTMO photomasks by laser direct writing [J]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 29193-29201.
- [21] Xia F, Zhang X, Wang M, et al. Numerical analysis of the sub-wavelength fabrication of MTMO grayscale photomasks by direct laser writing [J]. *Optics Express*, 2014, 22(14): 16889-16896.
- [22] Han W, Jiang L, Li X, et al. Controllable plasmonic nanostructures induced by dual-wavelength femtosecond laser irradiation [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 17333.
- [23] Jradi S, Zaarour L, Chehadi Z, et al. Femtosecond direct laser-induced assembly of monolayer of gold nanostructures with tunable surface plasmon resonance and high performance localized surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering sensing [J]. *Langmuir*, 2018, 34(51): 15763-15772.

# Femtosecond laser processing and Raman detection applications of multi-plasmon resonance nanostructures

Feng Yanshuo<sup>1,2</sup>, Liang Misheng<sup>1,2</sup>, Bian Xiaomeng<sup>1,2</sup>, Ren Guanghui<sup>1</sup>, Bian Honglu<sup>3</sup>, Zhu Lianqing<sup>1,2\*</sup>

(1. Beijing Engineering Research Center of Optoelectronic Information and Instrument, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100016, China;

2. School of Instrumentation Science and Optoelectronic Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China;

3. Beijing Spacecrafts, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

## Abstract:

**Objective** Plasma nanostructures composed of multiple metals have been widely applied in various fields such as photocatalysis, medical imaging, solar cells, surface-enhanced Raman scattering (SERS), biosensors, and information technology, due to their localized optical near-field properties and surface plasmon resonance effects. Compared with single-metal nanostructures, multi-metal plasma nanostructures exhibit significant enhanced resonance effects in the UV-VIS wavelength range. At present, there are few studies on multi-metal plasmonic nanostructures, and the fabrication methods are complicated, such as tedious processing, poor controllability, and long preparation period. Therefore, in this study, a scheme based on multi-metal thin film plasma nanostructures was designed, and simulation methods were used to demonstrate that the designed multi-metal plasma nanostructures have the characteristic of enhanced electric field. Furthermore, multi-metal plasma nanostructures were fabricated and evaluated using Rhodamine 6G (R6G) with a femtosecond laser direct writing system, demonstrating the enhanced SERS signal of the structure.

**Methods** This article describes the construction of a femtosecond laser direct writing system. A titanium-sapphire oscillator laser (with an output power of 3.5 W, a central wavelength of 800 nm, and a repetition frequency of 85 MHz) is used as the femtosecond laser source (Fig.1). Magnetron sputtering technology was used to deposit a dual-layered gold-silver metal film on a silicon dioxide substrate. Rhodamine (R6G) solution was used as the test molecule for evaluating the SERS performance of multi-metal plasmonic nanocavity structures. Confocal Raman spectroscopy imaging was used to analyze the SERS performance of the multi-metal plasmonic nanocavity structures.

**Results and Discussions** A multi-metal plasmonic nano-cavity structure was fabricated using a femtosecond laser direct writing system. Different sizes of nanoparticles were produced by adjusting the laser power and pulse irradiation time. The three-dimensional morphology of the experimental results was characterized using AFM and SEM, verifying the size variation law of multi-metal plasmonic nanostructures fabricated by femtosecond laser processing (Tab.1, Tab.2). The FDTD simulation software was used to simulate and analyze the changes in the electric field intensity. The electric field distribution of the planar metal was clearly reorganized, mainly concentrated at the edge of the metal plasmonic nanostructure, and the electric field intensity of the multi-metal plasmonic nanostructure was significantly enhanced compared to that of the single metal, usually manifested as an increase in the localized surface plasmon resonance effect (Fig.2, Fig.3). Evaluation using Rhodamine (R6G) solution showed that the gold-silver bilayer metal plasmonic nanostructure exhibited a stronger Raman signal, while the single-layer planar metal film still did not show any peak (Fig.5, Fig.6).

**Conclusions** Based on the high-precision, high-flexibility, simple and convenient femtosecond laser processing



technology, the metal plasmonic nanostructures were directly fabricated on the surface of metal thin films in this study. Through continuous optimization of processing parameters, uniform and regular nanostructures were obtained, and the structure was characterized to demonstrate the significant enhancement of localized surface plasmon resonance in multi-metal plasmonic nanostructures. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) signal enhancement was verified using Rhodamine (R6G). The Raman test results showed that the structure had excellent SERS signal enhancement performance. Experimental simulations were performed using FDTD software, and the results showed that the electric field intensity between multi-metal plasmonic nanostructures was significantly enhanced. Femtosecond lasers can be used to process any material, such as semiconductors, polymers, alloys, and others, with various processing methods. In the future, spatiotemporally shaped femtosecond laser direct writing technology will be used to expand the size processing range of femtosecond lasers and control more material properties.

**Key words:** femtosecond laser processing; multiple plasma nanostructures; LSPR; SERS

**Funding projects:** National Key Research and Development Program of China (2021YFB3201303); Beijing Science and Technology Rising Star Program (Z211100002121075); Beijing Municipal Education Commission Scientific Research Program Project Grant (KM202211232016)