

基于硅基微纳结构衬底的光操控-表面增强拉曼光谱方法研究

张旭, 辛坤, 史晓凤*, 马君*

中国海洋大学青岛市光学光电子重点实验室, 山东 青岛 266100

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)增强基底的制备是实现 SERS 技术高灵敏度探测的关键因素, 利用光操控技术制备金属纳米粒子聚集体是近来 SERS 领域研究的热点。利用飞秒激光湿法刻蚀技术, 在硅片表面 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 范围内刻蚀横截面积(宽度 \times 深度)为 $10\text{ }\mu\text{m} \times 7\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m} \times 12\text{ }\mu\text{m}$, $60\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$, $70\text{ }\mu\text{m} \times 19\text{ }\mu\text{m}$ 和 $90\text{ }\mu\text{m} \times 21\text{ }\mu\text{m}$ 的狭槽线阵, 制备截面积不同的微纳硅基衬底(SiMS)。应用光操控技术结合 SERS 方法, 在金纳米溶胶中加入硅基衬底。并将激光对焦在衬底狭槽内, 在光辐射压力的作用下, 金纳米粒子沿光束的传播方向运动, 聚集于微纳结构表面的狭槽内, 形成金纳米粒子聚集体, 促进“热点”效应, 提高 SERS 探测的灵敏度, 实现了在硅基微纳结构衬底上探测物的 SERS 增强。实验表明, 利用光辐射压力和光梯度力的合力, 金属纳米粒子能有效聚集在硅基微纳结构衬底表面的狭槽中, 形成更多的“热点”, 从而可大幅提高 SERS 增强效果。以苾为探针分子, 随着狭槽截面积的增加, SERS 信号逐渐增强, 狭槽截面积为 $70\text{ }\mu\text{m} \times 19\text{ }\mu\text{m}$ 时达到最强, 超过该截面积后, 拉曼信号强度开始降低, SERS 强度最高增强了约两个数量级, 最低检测浓度为 $5.0 \times 10^{-9}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在低浓度范围内 ($5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 苾位于 588 和 1234 cm^{-1} 处特征峰强与浓度的关系曲线呈现较好的线性相关性, 其拟合方程及线性相关系数分别为 0.992 和 0.971 。以截面积为 $70\text{ }\mu\text{m} \times 19\text{ }\mu\text{m}$ 的微纳衬底进行了重复性实验, 每完成一次实验, 关掉激光器, 待激光的作用消失, 狭槽内聚集的金纳米粒子重新分散在溶液中, 进行下一次实验。选取微纳衬底 8 个不同位置, 每个位置重复三次实验, 衬底不同位置苾的 588 和 1234 cm^{-1} 两个特征峰峰强的相对标准偏差(RSD)分别为 9.9% 和 2.0% , 具有较好的重复性。与仅使用金纳米颗粒相比, 该方法保留了金纳米颗粒重复性好的优势, 同时具有更高的增强效应和衬底清洗后可重复使用的优点。研究表明, 基于硅基微纳结构衬底的光操控-SERS 方法, 可极大地提高金纳米颗粒的 SERS 效应, 在化学和生物学等领域的物质检测分析方面具有广阔的应用前景。

关键词 表面增强拉曼光谱(SERS); 硅基微纳结构衬底; 光操控技术

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2116-06

引言

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)是一种与粗糙金属材料(如金、银等)相关的表面增强效应, 可使拉曼信号最高增强约 $10^{14} \sim 10^{15}$ 倍。表面增强拉曼光谱灵敏度高、信息含量丰富, 作为一种独立的检测手段已被用于生物^[1]、化学^[2]和食品^[3]等方面的检测中。由于 SERS 增强基底的制备是实现高灵敏度探测的关键因素, 因此研制具有高灵敏度、高稳定性以及易制备的 SERS 活性基底一直是 SERS 领域研究的热点之一。目前常见的 SERS 基

底有: 溶液中的金属纳米粒子^[4]、化学刻蚀和化学沉积的活性基底^[5]等。

利用光操控技术制备金属纳米粒子聚集体是 SERS 领域研究的热点, 2009 年, Tong 等^[6]实现了光捕获的吸附在微流体通道内金纳米粒子聚集体上的 $5 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯硫酚(TP)和 2-萘硫醇(2-NT)的探测。2012 年 Lin 等^[7]报道了一种特殊的捕获银纳米粒子的实验装置, 研究了光子晶体腔对银纳米粒子的捕获作用, 检测到 $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMA。2016 年, Wu 等^[8]将驻波光阱和拉曼技术结合, 利用驻波拉曼光镊在光阱中捕获 80 nm 金纳米粒子簇, 并探测到了 $2.5 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的信号。2017 年, Spadaro

收稿日期: 2019-01-25, 修订日期: 2019-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41476081), 山东省重点研发计划项目(2016GSF115020), 山东省自然科学基金项目(BS2013HZ006)资助

作者简介: 张旭, 1991 年生, 中国海洋大学青岛市光学光电子重点实验室博士研究生 e-mail: x77u@live.cn

* 通讯联系人 e-mail: shixiaofeng@ouc.edu.cn; majun@ouc.edu.cn

等^[9]研究了等离子体硅-金复合结构的光学捕获效应及其在拉曼光镊中作为 SERS 探针的应用, 研究发现多孔硅壳内壁嵌入金纳米球的复合结构能够增强光捕获效率。

目前, 基于光操控的 SERS 技术主要是利用光梯度力作用捕获金属纳米颗粒, 该方法可以监测捕获的粒子数, 提高 SERS 检测灵敏度。但仅基于光梯度力捕获金属纳米粒子捕获率低, 且需要捕获光和激发光两束激光, 实验装置复杂。本文将首次应用一束激光同时实现金属纳米粒子捕获和 SERS 信号激发, 在金纳米溶胶中加入具有微纳线状结构的硅衬底 (silicon-based micro-nanostructure substrate, SiMS), 并将激光对焦在衬底狭槽内, 利用光辐射压力和光梯度力的共同作用在狭槽内捕获金属纳米粒子, 形成金纳米颗粒聚集体, 从而产生更多的“热点”, 提高了金纳米粒子的捕获效率, 也极大地提高 SERS 探测的灵敏度。同时, 本文以芘分子为探针分子, 定量研究了该方法的检测灵敏度和硅衬底的重复性。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

实验仪器: Ocean Optics 公司的便携式 QE65000 系列拉曼光谱仪, 分辨率为 6 cm^{-1} , 光谱范围 $0\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$; 上海熙隆光电科技有限公司生产的 FC-785-500-MM 型窄线宽半导体激光器, 激发波长为 785 nm , 激光器耦合入光纤的功率可调, 最大为 500 mW ; InPhotonics 公司生产的 785 nm RPB 型号的 Y 形反射式光纤探头; 日立集团的 S4800 扫描电子显微镜。

实验试剂: 柠檬酸三钠、氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、甲醇均购于国药集团化学试剂有限公司、芘购于美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 样品的制备

在配置芘标准溶液时, 先将芘固体溶解于甲醇溶剂, 再用超纯水稀释至 $(2.0\sim 500)\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同浓度。所有稀释后溶液中甲醇的含量低于 1% 。

1.3 SERS 基底的制备及 SERS 光谱探测

1.3.1 金纳米溶胶的制备

金纳米颗粒的制备参考 Frens 法, 以柠檬酸钠作为还原剂加热还原氯金酸, 制备好的金纳米颗粒呈紫红色, 冷却待用, 金纳米颗粒的平均粒径约为 55 nm , 根据消光光谱, 金纳米颗粒溶胶在 534 nm 处有明显的吸收峰, 吸收峰的半高宽约为 56 nm , 表明金纳米颗粒粒径分布较为均匀^[10]。

1.3.2 微纳硅基衬底的制备

微纳硅基衬底的制备利用飞秒激光湿法刻蚀技术, 使用脉冲激光, 控制脉冲激光的激光功率、脉宽以及激光焦点处聚焦光斑大小分别在不同硅片表面的 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 范围内刻蚀横截面积 (宽度 \times 深度) 为 $10\text{ }\mu\text{m}\times 7\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}\times 12\text{ }\mu\text{m}$, $60\text{ }\mu\text{m}\times 15\text{ }\mu\text{m}$, $70\text{ }\mu\text{m}\times 19\text{ }\mu\text{m}$ 和 $90\text{ }\mu\text{m}\times 21\text{ }\mu\text{m}$ 的狭槽线阵, 制备线宽和深度不同的微纳硅基衬底, 其中使用脉冲激光在基底表面加工线阵列图形示意图如图 1 所示。

1.3.3 基于微纳硅基衬底的 SERS 探测

在高度聚焦的激光束的照射下, 金纳米溶胶中的金纳米粒子会受到光辐射压力和光梯度力的作用。由于金纳米粒子的典型特性是对光有很高的反射率和吸收率, 所以光辐射压力通常大于光梯度力, 故粒子所受合力沿光束的传播方向^[12]。将光束聚焦至硅基微纳结构狭槽处, 金纳米粒子在光梯度力的作用下, 沿垂直光传播方向向光束中心移动, 光束内的纳米颗粒同时又受到光辐射压力的作用, 沿光传播方向运动, 最终聚集于微纳硅基衬底的狭槽内, 形成金纳米粒子聚集体。

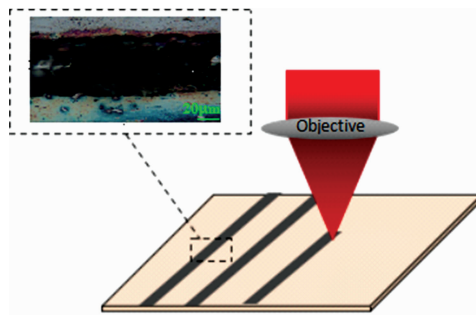


图 1 微纳硅基衬底表面线阵狭槽加工示意图 (左上为 $70\text{ }\mu\text{m}\times 19\text{ }\mu\text{m}$ 衬底显微镜图)

Fig. 1 Schematic diagram of processing a line array on the surface of Si substrate using a pulsed laser (the top left is the micrograph of the substrate ($70\text{ }\mu\text{m}\times 19\text{ }\mu\text{m}$))

探测过程如图 2 所示, 探测物溶液与金溶胶溶液按 $3:1$ 比例混合于比色皿中, 静置使探针分子-芘充分吸附到金纳米颗粒上; 将微纳硅基衬底置于比色皿中, 将比色皿放置在探测系统调节台中; 调节使激光通过拉曼光纤探头后聚焦到微纳结构表面的狭槽内, 并开始采集光谱。探测时到达样品的功率为 160 mW , 聚焦光斑大小约为 $200\text{ }\mu\text{m}$, 积分时间为 10 s , 每隔 $2\sim 5\text{ min}$ 采集一次数据, 直到信号达到稳定, 此时狭槽内的金纳米粒子达到平衡状态。数据处理采用 Origin 软件。

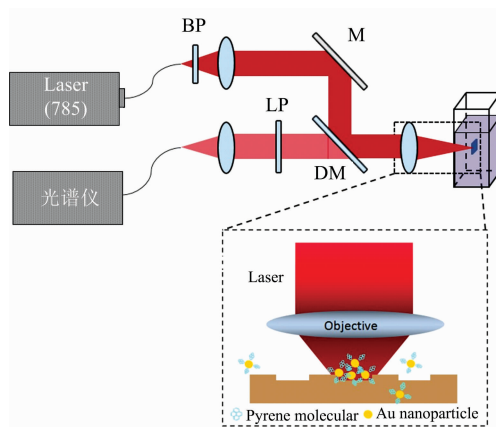


图 2 基于微纳硅基衬底的 SERS 探测原理图

Fig. 2 Schematic of SERS spectrum detection based on SiMS
BP: Band pass filter; LP: Long pass filter;
DM: Dichroic mirror; M: Mirror

2 结果与讨论

2.1 微纳硅基衬底的 SERS 效应

以 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芘溶液为探测分子, 狭槽截面积为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$ 的微纳硅基衬底为例, 图 3 对比研究了基于光操控技术的微纳硅基衬底 SERS 基底的性能。相较于金溶胶溶液, 加入微纳硅基衬底时, 芘在 588 cm^{-1} (C—C—C bending)、 1060 cm^{-1} (C—C stretching, C—H rocking)、 1234 cm^{-1} (C—C stretching)、 1400 cm^{-1} (C—C stretching)、 1615 cm^{-1} (C—C stretching) 等处特征峰^[12]的 SERS 信号强度皆有明显增强, 其中 588 cm^{-1} 处信号强度提高约 100 倍。产生如此显著增强效果的可能原因有两个: 首先在光合力的作用下, 金纳米粒子在衬底表面的狭槽内产生聚集, 聚集体中相邻金属纳米颗粒的纳米尺寸间隙处 (nanogap) 存在强度非常大的局域电磁场。相比金溶胶体系, 单位探测体积内的金纳米颗粒密度大大增加, 有效缩小了颗粒间间距, 调节了金纳米颗粒在空间位置上的耦合作用, 从而形成更多的拉曼信号“热点”。提高 SERS 灵敏度; 其次微纳硅基衬底有一定的纵深, 对吸附了探测物的金纳米颗粒有着较好的保留效果, 起到了稳定的富集作用, 这两个因素的综合效果造就了其 SERS 增强效果的进一步提高。光操控金纳米粒子聚集是一个逐渐累积的过程, 聚集时间在 $35 \sim 110 \text{ mins}$ 范围内达到稳定探测状态, 狭槽截面积越大、探测物浓度越低, 所需时间越长^[8]。此外还可能受表面张力的影响, 不同狭槽形貌、不同基底材料的表面张力不同, 进而影响纳米粒子的聚集效率。

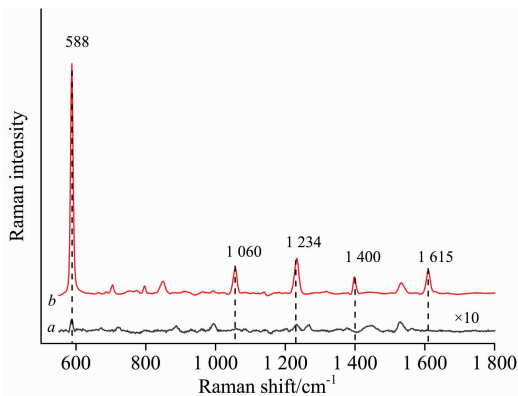


图 3 两种基底上芘溶液的 SERS 光谱图

a: 金溶胶溶液; b: 微纳硅基衬底 SERS 基底

Fig. 3 SERS spectra of pyrene solution obtained with two different substrates

a: Gold sol; b: Gold sol with SiMS

2.2 狭槽截面积对 SERS 效应的影响

微纳硅基衬底能使金纳米粒子产生富集的效果, 而硅基衬底的狭槽截面积会影响金纳米粒子的收集效率。为了研究狭槽截面积对 SERS 增强效果的影响, 分别对不同截面积微纳硅基衬底进行了研究, 图 4(a) 为不同参数衬底下金纳米粒子聚集后获得的芘溶液 SERS 谱。

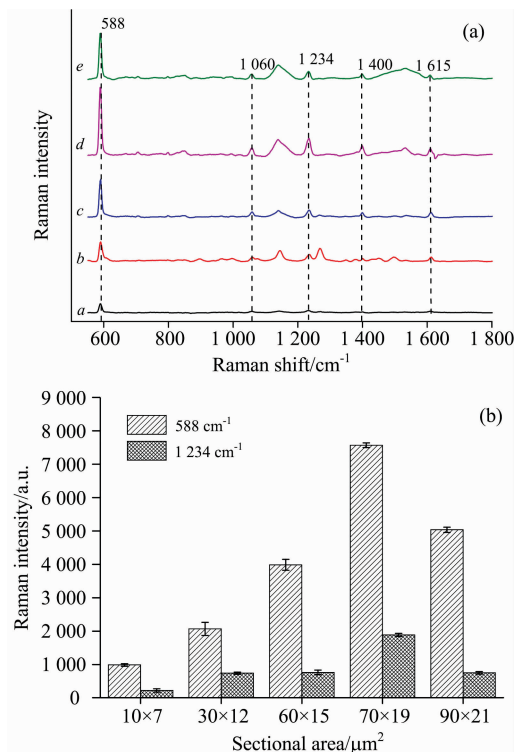


图 4 (a) 芘溶液在不同截面积微纳硅基衬底上的 SERS 谱; (b) 芘溶液的 SERS 信号强度与截面积的关系曲线

a: $10 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$; b: $30 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$; c: $60 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$;

d: $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$; e: $90 \mu\text{m} \times 21 \mu\text{m}$

Fig. 4 (a) SERS spectrum of pyrene obtained with SiMS in different scale; (b) Dependence of SERS intensity of pyrene on scale of SiMS

a: $10 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$; b: $30 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$; c: $60 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$;

d: $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$; e: $90 \mu\text{m} \times 21 \mu\text{m}$

芘在 588 和 1234 cm^{-1} 处特征峰强度与狭槽截面积的关系曲线如图 4(b) 所示。随着狭槽截面积的增加, SERS 信号逐渐增强, 狭槽截面积为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$ 时达到最强, 超过该截面积后, 拉曼信号强度开始降低。分析原因可能是: 金纳米颗粒的 3D“热点”效应随聚集状态的提高而升高^[13], 截面积较小时, 深度也相对较浅, 不利于吸附了探测物的金纳米颗粒的聚集, 形成的金纳米颗粒聚集体较小, 增强效应较低; 随着截面积的增加, 粒子聚集更多, 形成更多的纳米颗粒聚集体, SERS 效应也逐渐增强。当狭槽截面积增大到一定值时 (本实验条件下为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$), 狭槽内逐渐累积形成稳定的金纳米颗粒聚集体, 既能增强三维结构效应, 又能使吸收峰发生红移^[10], 聚集体的共振频率更加接近激发光频率, 使得狭槽内形成稳定的增强效应。当狭槽截面积继续增加时, 粒子聚集空间更大, 可能造成金纳米颗粒聚集体过大, 过大的聚集体也不利于 SERS 增强效应^[13]。

2.3 微纳硅基衬底的重复性分析

基底的重复性也是 SERS 基底的一个重要指标。为了研究微纳结构衬底的重复性, 对狭槽截面积为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$ 的微纳衬底进行了多次实验, 每次完成实验后, 关掉激光

器,待激光的作用力消失,狭槽内聚集的金纳米粒子重新分散在溶液中后,进行下一次实验。实验过程中随机选取微纳衬底 8 个不同位置,每个位置重复三次实验。以萘在 588 和 1 234 cm^{-1} 处特征峰峰强为依据进行重复性分析,如图 5 所示, error bar 为每个位置三次实验峰强的方差,结果表明,衬底具有较好的重复性。虚线为 8 组探测结果的平均值,不同位置萘的 588 和 1 234 cm^{-1} 两个特征峰峰强的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 9.9% 和 2.0%。由此可见,在此微纳硅基衬底 SERS 基底上的 RSD 比较低,说明其对 SERS 探测具有较好的重复性。

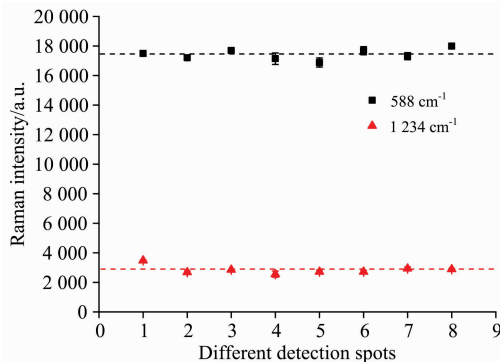


图 5 微纳硅基衬底 SERS 基底不同位置对萘溶液的探测结果
Fig. 5 Repeatability of different spots on the SiMS

2.4 微纳硅基衬底的 SERS 灵敏度

为了研究基于光操控技术的 SERS 基底灵敏度,以狭槽截面积为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$ 的微纳硅基衬底为例,探测了不同浓度萘的 SERS 光谱,如图 6(a)。在硅基微纳结构衬底上,浓度低至 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘仍能探测到 588 cm^{-1} 处的拉曼信号。对萘进行定量分析,图 6(b)所示为萘位于 588 和 1 234 cm^{-1} 处特征峰强与浓度的关系曲线(由于衬底重复性较好,因此图中 error bar 不明显),在低浓度范围内($5.0 \sim 100 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),对其特征峰强度与浓度关系进行线性拟合,呈现较好的线性相关性,其拟合方程及线性相关系数见表 1。

表 1 低浓度范围内 ($5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 萘的 SERS 峰强度与浓度间的线性拟合方程及相关系数

Table 1 Regression equations between SERS intensities and concentrations of Pyrene ($5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and their correlation coefficients

PAH	Raman band/ cm^{-1}	Regression equation	Correlation coefficient
Pyrene	588	$I = 39.0C - 116.8$	$R^2 = 0.992$
(Pyr)	1 234	$I = 3.9C + 89.8$	$R^2 = 0.971$

3 结 论

基于光操控技术应用一束激光同时实现金属纳米粒子捕获和 SERS 信号激发,在金纳米溶胶中加入具有微纳线状结构的硅衬底,并将激光对焦在衬底狭槽内,利用光辐射压力

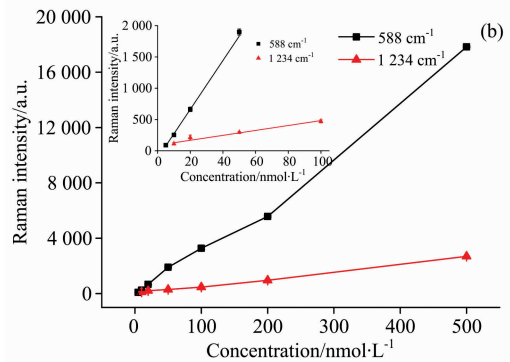
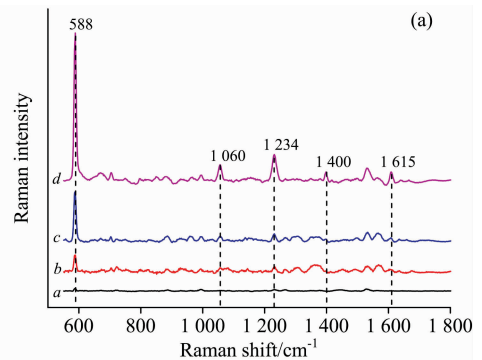


图 6 (a)基于 SiMS ($70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$) 的不同浓度萘溶液的 SERS 光谱; (b) 峰强与浓度的关系曲线,内插图为低浓度范围内关系曲线

a: $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
c: $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 6 (a) SERS spectra of different concentrations of pyrene solutions based on SiMS ($70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$); (b) Dependence of SERS intensity on concentration of pyrene, the inset is the dependence in low concentration

a: $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
c: $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

和光梯度力的共同作用在狭槽内捕获金属纳米粒子,形成金纳米颗粒聚集,提高了金纳米粒子的捕获效率,也极大地提高 SERS 探测的灵敏度。SiMS 狭槽截面积会对金纳米颗粒的聚集产生影响,在本文的实验系统中,狭槽截面积为 $70 \mu\text{m} \times 19 \mu\text{m}$ 左右时能达到最好的效果,相对于仅以金溶胶为 SERS 增强基底, $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 萘的信号强度提高了两个数量级,并且在衬底不同探测位置萘的 SERS 峰强的相对标准偏差在 2.0%~9.9% 范围内,表明其对 SERS 探测具有较好的重复性,且经过清洗之后可以重复使用。金纳米颗粒在狭槽内的聚集过程随时间逐渐增多,最后达到一个稳定的状态,应用该硅基微纳结构衬底的 SERS 基底对萘进行了定量分析,在低浓度范围内,其特征峰强度与浓度之间具有较好的线性关系,得到其最低检测浓度为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与仅使用金溶胶相比,该方法保留了金纳米颗粒重复性好的优势,同时具有更高的增强效应和衬底经清洗可重复使用的优点。研究表明,基于硅基微纳结构衬底的 SERS 基底,是一种新型的提高 SERS 灵敏度的方法,在化学和生物学等领域的物质检测分析方面具有广阔的应用前景。

References

- [1] Zheng X S, Jahn I J, Weber K, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, 197: 56.
- [2] SHI Xiao-feng, MENG Chen, MA Li-zhen, et al(史晓凤, 孟 辰, 马丽珍, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(7): 2128.
- [3] Xie X, Pu H, Sun D W. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(16): 2800.
- [4] REN Bin, LI Jian-feng, HUANG Yi-fan, et al(任 斌, 李剑锋, 黄逸凡, 等). *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2010, 16(3): 305.
- [5] Zhang L, Guan C, Wang Y, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(11): 5928.
- [6] Tong L, Righini M, Gonzalez M U, et al. *Lab on a Chip*, 2009, 9(2): 193.
- [7] Lin S, Zhu W, Jin Y, et al. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 559.
- [8] Wu M Y, Ling D X, Ling L, et al. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42930.
- [9] Spadaro D, Iati M A, Perez-Pineiro J, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 691.
- [10] Shi X F, Liu S, Han X H, et al. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(5): 574.
- [11] Lehmuskero A, Johansson P, Rubinsztein-Dunlop H, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3453.
- [12] Frank O, Jehlička J, Edwards H G M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, 68(4): 1065.
- [13] Liu H, Yang Z, Meng L, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5332.

Surface-Enhanced Raman Scattering with Au Nanoparticles Optically Trapped by a Silicon-Based Micro-Nano Structure Substrate

ZHANG Xu, XIN Kun, SHI Xiao-feng*, MA Jun*

Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract It is very important to prepare high sensitive surface enhanced Raman scattering (SERS) substrates in the SERS detection process. The preparation of metal nanoparticle aggregates by light manipulation technology is a hot topic in the field of SERS. In this paper, femtosecond laser wet etching technology was used to etch slot array with the cross-sectional area (width \times depth) of 10 $\mu\text{m}\times 7 \mu\text{m}$, 30 $\mu\text{m}\times 12 \mu\text{m}$, 60 $\mu\text{m}\times 15 \mu\text{m}$, 70 $\mu\text{m}\times 19 \mu\text{m}$, 90 $\mu\text{m}\times 21 \mu\text{m}$ in the range of 5 mm \times 5 mm on the surface of silicon wafer, a Silicon-based micro-nano structure substrate (SiMS) with the different cross-sectional area was prepared. SERS enhancement of analytes on the substrates was achieved using optical manipulation techniques combined with SERS technique. The laser was focused on the substrate slot, due to the action of the light radiation pressure, the gold nanoparticles move along the direction of the beam propagation and accumulate in the slots on the surface of the structure to form gold nanoparticle aggregates, which promote "hot spots" effect. The sensitivity of the SERS detection was improved, and the SERS enhancement of the probe on the substrates was achieved. Experiments show that the metal nanoparticles can effectively accumulate in the slot on the surface of the SiMS when the optical radiation pressure is greater than the optical gradient force, forming more "hot spots", which can greatly improve the SERS enhancement effect. The SERS signal of pyrene is gradually enhanced with the increase of the cross-sectional area of the slot, the enhancement effect of the slot with width and depth of 70 \times 19 μm^2 was the best, SERS intensity of pyrene was increased by about two magnitudes, and the minimum detection concentration was 5.0 $\times 10^{-9}$ mol \cdot L $^{-1}$. Beyond this cross-sectional area, the SERS intensity begins to decrease. The lowest detection concentration of pyrene is 5.0 $\times 10^{-9}$ mol \cdot L $^{-1}$. In the low concentration range (5.0 $\times 10^{-9}$ ~1.0 $\times 10^{-7}$ mol \cdot L $^{-1}$). It demonstrated a good linear correlation between the SERS intensity of characteristic peaks at 588 and 1 234 cm^{-1} and concentration, and the fitting equation and linear correlation coefficient were 0.992 and 0.971, respectively. The SiMS with a cross-sectional area of 70 \times 19 μm^2 was used for repetitive experiments, and eight different positions on the substrate were selected. After each position was measured, the laser was switched off and the action of the laser was disappeared, the gold nanoparticles were re-dispersed in the solution. Three measures were repeated for each position. The relative standard deviation (RSD) of the two peaks at 588 and 1 234 cm^{-1} at different positions of the substrate were 9.9% and 2.0%, respectively, which showed good repeatability. The study showed that the SERS effect could be greatly improved by the optical manipulation-SERS method based on the SiMS and this method has potential for application in the detection and analysis of materials in fields such as chemistry and biology.

Keywords Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); Silicon-based micro-nano structured substrates (SiMS); Optical manipulation techniques

* Corresponding authors

(Received Jan. 25, 2019; accepted Apr. 18, 2019)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发刊,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2020 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070

传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com