

表面等离子激元非线性表面增强拉曼散射效应*

黄茜[†] 熊绍珍 赵颖 张晓丹

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2011 年 12 月 14 日收到; 2012 年 1 月 7 日收到修改稿)

本文采用热蒸发法制备得到纳米 Ag 颗粒作为增强拉曼衬底, 利用入射光子与纳米颗粒表面价电子的相互作用机理, 激发出高能表面等离子激元, 其表面等离子形成的高能“热点”起到表面增强拉曼散射效果. 通过比较不同入射光强下的拉曼峰强, 指出纳米 Ag 颗粒的增强拉曼散射效果可以实现低探测光强下的高散射强度, 即纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元具有非线性的表面增强拉曼散射效果, 可降低对样品的光、热损伤, 以利于拓展拉曼散射光谱的应用范围. 同时比较不同纳米 Ag 颗粒衬底的表面增强拉曼散射效果表明, 采用的热蒸发工艺具有较大的工艺域度, 具有较强的工艺兼容性.

关键词: 纳米 Ag 薄膜, 表面等离子激元, 表面增强拉曼散射, 非线性特性

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 78.40.Fy

1 引言

共聚焦显微拉曼具有良好的空间分辨率, 样品分析时将入射光通过显微镜聚焦到样品上, 从而可以在不受环境物质干扰的情况下, 精确获得所照微区的有关化学成分、晶体结构、分子相互作用以及分子取向等各种拉曼光谱信息. 同时可以通过不同激光波长的不同聚焦位置, 实现对样品纵向上的结构信息采集. 共聚焦拉曼采用高能的可见光作为激光光源并进行聚焦处理, 由于入射光源的高能量, 可以达到高的拉曼信号强度及高探测精度. 但同时高的入射光强也易造成样品的光、热损伤^[1], 特别是会降低生物分子活性^[2]及使得非晶材料发生晶化, 从而造成样品的损伤及探测结果的不准确. 因此采用有效的方式实现低探测光强下的高拉曼散射强度, 对进一步拓展拉曼光谱的使用范围具有重要意义.

纳米 Ag 颗粒在入射光的激发下, 能够形成光

子与表面价电子的共振, 激发出高能表面等离子激元, 且表面等离子激元间通过耦合作用形成高能“热点”(hot-spot)^[3]. “热点”处具有很高的电磁场强度, 能够提供良好的表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 效果, 大大提高被测物拉曼散射峰强^[4]. SERS 由于其高的探测精度, 已经成为一门重要的散射光谱技术, 被应用于低浓度生命分子结构探测等方面. 高的 SERS 增益也使得拉曼光谱在单分子探测中成为可能, 已有报道显示, SERS 光谱技术可使单分子检测能力达到 10^{14} — 10^{15} 的增益效果^[5,6]. 而利用纳米 Ag 颗粒的 SERS 效应实现低探测光强下的高散射强度效果还未被关注.

本文中采用热蒸发法制备得到纳米 Ag 颗粒作为增强拉曼衬底, 利用其表面等离子激元形成的高能“热点”起到表面增强拉曼散射效果. 通过比较不同入射光强下的拉曼峰强, 指出纳米 Ag 颗粒的增强拉曼散射效果可以实现低探测光强下的高散射强度, 即纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元具有非

* 国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), 国家高技术研究发展规划 (批准号: 2009AA050602), 教育部重点实验室开放课题 (批准号: 2011KFKT06) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 65011981) 资助的课题.

[†] E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

线性的表面增强拉曼散射效果.

2 实验

本实验选用罗丹明 6G(R6G)(SIGMA R4127-5G) 作为探针分子, 采用 LabRAM HR UV 共聚焦显微拉曼光谱仪进行拉曼散射光谱测量.

本实验中纳米 Ag 颗粒采用热蒸发的方法制备得到, 其沉积温度为 25 °C, 本底真空 9.8×10^{-4} Pa, 沉积速率 0.1 nm/s. 热蒸发已经被实验证明是一种简便的、重复性高的纳米 Ag 颗粒的制备技术, 通过调节制备工艺可以有效地实现对 Ag 颗粒形貌及光学特性的调控 [7,8], 且制备得到的纳米 Ag 颗粒具有良好的拉曼散射增强效果 [7,9]. 采用晶体探头对 Ag 薄膜的厚度进行在线监测. 晶体探头根据理想连续薄膜的体密度计算得到沉积在其上的薄膜材料的等效厚度.

其光学参数采用南开大学光电子所自行搭建的紫外—可见分光光度计光学平台进行透过谱的测量. 表面形貌采用 JEOL Rigaku 6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测.

3 结果与讨论

拉曼散射效应是光与物质相互作用的一种形式, 通过拉曼散射光谱表征出物质的化学键结构及物理结构, 成为探测分子的“指纹识别系统”. 光子通过散射作用与分子发生作用. 在散射作用中, 光子不再需要满足电子能级间差异要求, 而仅通过改变电子云的分布 (使电子云发生极化) 及原子核的震动状态, 从而使得分子被激发到一种不稳定的“虚状态 (virtual state)”, 并很快得到恢复. 分子中, 由于电子的质量远小于原子核的质量 (10^{-4}), 因此电子的运动速度也为原子核的 10^2 倍. 在核运动的一瞬间 (包括有可能因为光的吸收所造成的激发运动), 电子的所在、分布总能跟得上核在新位置上所形成的势场. 反之, 如果由于某种原因 (如光的吸收), 电子的所在或分布起了变化, 则原子核就不能很快地运动到电子在新位置、新分布所形成的势场环境中去. 在这个意义上说, 电子的激发态是很不稳定的 (相较于分子振动的激发), 它会很快地就回到 (弛豫) 之前原子核所给电子规定好的势场

中去. 从量子力学的观点来说, 拉曼过程是经过所有激发中间态的总和. 拉曼峰强 I_j 可写为

$$I_j \propto I_0(\nu_0 - \nu_j)^4 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)^2 \langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle^2, \quad (1)$$

式中, I_0 为激光光强, Q_j 为简正坐标, α 为分子的电极化率, ν_0 为激光频率. φ_f, φ_i 为拉曼跃迁的末态和初态. ν_j 为拉曼位移. 跃迁积分 $\langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle$ 表示了原子核坐标 Q_j 处, 分子由状态 φ_i 跃迁到状态 φ_f 的概率, 也表示了拉曼散射的选择性, 当 $\langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle = 0$ 时, 拉曼效应不能发生.

由 (1) 式定义的拉曼峰强 I_j 可见, 拉曼散射峰的强度与入射光强 I_0 成正比. 因此对于普通的共聚焦拉曼要得到高的信号强度, 就必须增大入射光源强度. 如图 1 所示, 为不同入射光源强度下的标准单晶硅样品共聚焦拉曼散射光谱信号, 其中激光波长为 488 nm.

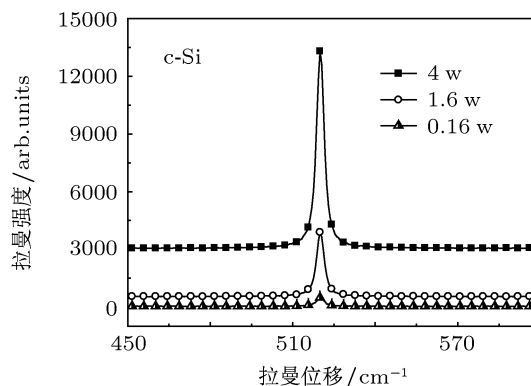


图 1 不同入射光源强度下单晶硅样品的共聚焦拉曼散射光谱

可见, 随着入射光源功率的下降, 单晶硅样品在拉曼位置 520 cm^{-1} 处的拉曼散射峰强度出现了大幅度的下降. 为了更为直观地表示其拉曼峰随光源强度的变化关系, 表 1 中列出了不同光源强度下的拉曼峰强及光源与拉曼峰的各自强度之比.

表 1 拉曼峰强随光源强度的变化规律

入射光强 / W	拉曼峰强	入射光强之比	拉曼峰强之比
4	10219	1	1
1.6	3338	0.4	0.33
0.16	450	0.04	0.04

由上表可见, 拉曼散射信号的强度基本上是与

随着激励信号强度变化的, 即 $I_j \propto I_0$. 也就是说要得到高强度的信号, 提高峰值的辨识度, 在不改变入射波长、被测物浓度等前提下, 就需要提高探测光源的强度. 而对于一些特殊化学样品、生命分子等, 高强度的激光强度会使样品发生光致损伤、光致衰退等现象, 降低生命体的活性, 对分子起到致命性的破坏作用; 同时对于一些非晶态的固体薄膜材料, 高强度的激光光强也会使得薄膜材料发生光致晶化, 破坏材料自身的结构特性.

采用热蒸发工艺, 在保持衬底温度、本底真空及沉积速率均相同的条件下, 制备了不同等效厚度的纳米 Ag 薄膜, 其等效厚度分别为 6, 8, 10 及 12 nm, 分别对应图 2(a), (b), (c), (d). 得到的纳米 Ag 薄膜的 SEM 扫描电镜测试结果 (放大率均为 10 万倍). 由图 2 可以看到, 采用蒸发方法制备的 Ag 薄膜具有清晰的纳米颗粒状表面形貌, 其颗粒呈不均匀分布, 且其粒径随着纳米 Ag 薄膜等效厚度的增加而增大.

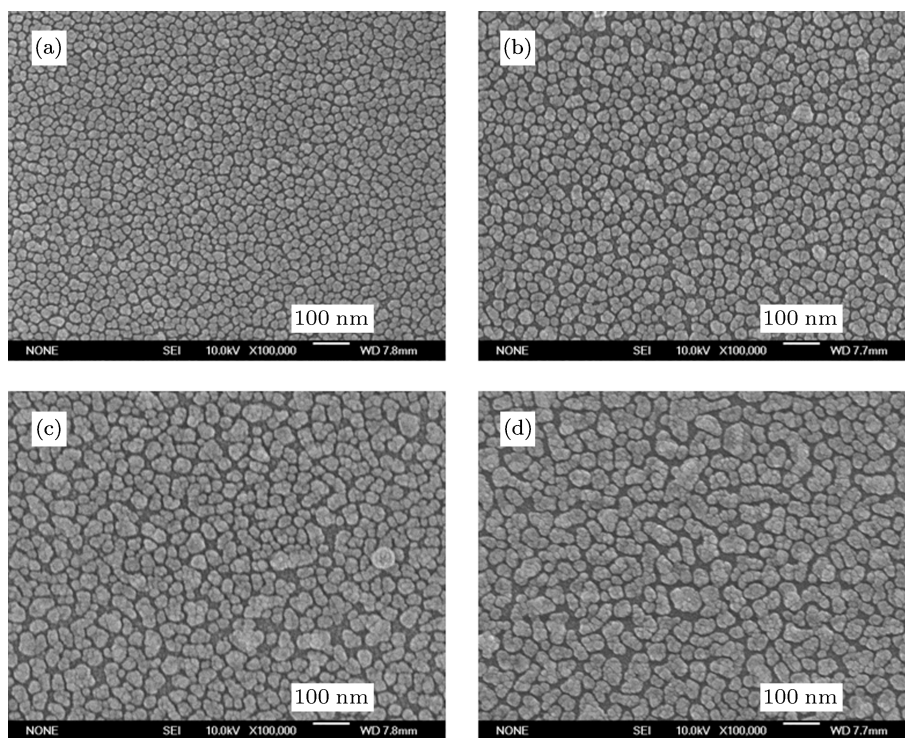


图 2 不同等效厚度的纳米 Ag 薄膜 SEM 结果 (a) 6 nm; (b) 8 nm; (c) 10 nm; (d) 12 nm

不同的等效沉积厚度下, 因制备获得的纳米颗粒粒径及间距的不同, 使其表面等离子激元共振及耦合特性不同, 表现出不同的光吸收特性^[10,11]. 根据 Mie 理论, 当入射光子的频率与金属纳米材料的表面等离子体振动频率一致, 发生共振时, 入射的光子将被金属纳米材料所吸收, 激发出高能的金属表面等离子共振激元, 使得入射光被消耗, 表现出明显的共振吸收特性, 其中消光光谱包含散射与吸收两部分能量 ($\text{extinction} = \text{scattering} + \text{absorption}$)^[12,13]. 从图 3 中可以看出, 对于制备得到的纳米 Ag 颗粒均仅

出现了偶极振荡模式 (dipole plasmon resonance), 其表面等离子激元共振峰位出现在 500—520 nm 波段范围内, 且共振波长随纳米 Ag 颗粒粒径的增大而增大.

纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元不仅具有独特的光学特性, 还能够在纳米颗粒周围产生高能的局域电场, 耦合形成高能“热点”. 通过我们的研究已经表明, 纳米 Ag 颗粒的光吸收特性包含了表面价电子与入射光子间的相互作用, 可以良好地表征出纳米 Ag 颗粒的表面高能电场特性^[7,14]. 本实验中, 四样品在 488 nm 处均具有良好的共振吸收特性,

其吸收强度大于 50%, 表明其在该波长激发下具有良好的表面高能电场特性.

采用上述四样品分别作为 SERS 的衬底材料, 选用 10^{-5} mol/L 的罗丹明 6 G 为探针分子, 采用 488 nm 探测波长, 不同激光功率下得到的罗丹明 6 G 的增强拉曼散射信号如图 4 所示. 由图 4 可见, 虽然光源功率由 4 W 减小到 0.16 W, 减小为原来的 0.04, 但是采用纳米 Ag 颗粒作为增强衬底的 SERS 光谱却表现出了与图 1 中单晶硅共聚焦拉曼光谱不同的特性, 其拉曼散射信号强度没有随入射光源强度的减小而出现等比例的降低. 为了更加明显地表示出其拉曼散射信号强度随入射光功率的变化趋势, 表 2 给出了不同样品在 0.16 W 光源功率与 4 W 光源功率激发下的拉曼峰强之比.

在这里我们选择了 610 cm^{-1} , 767 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} 与 1362 cm^{-1} 4 个拉曼位移处的特征峰强作为比较信号.

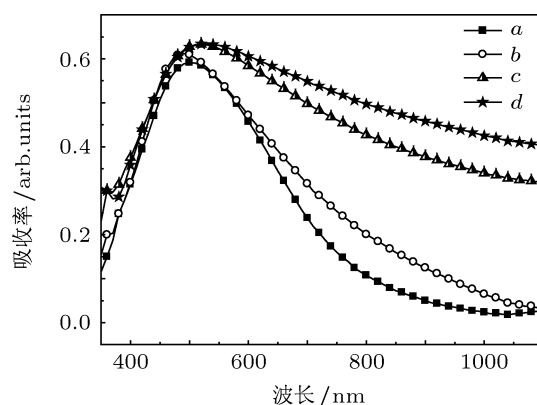


图 3 不同等效厚度的纳米 Ag 薄膜光学特性

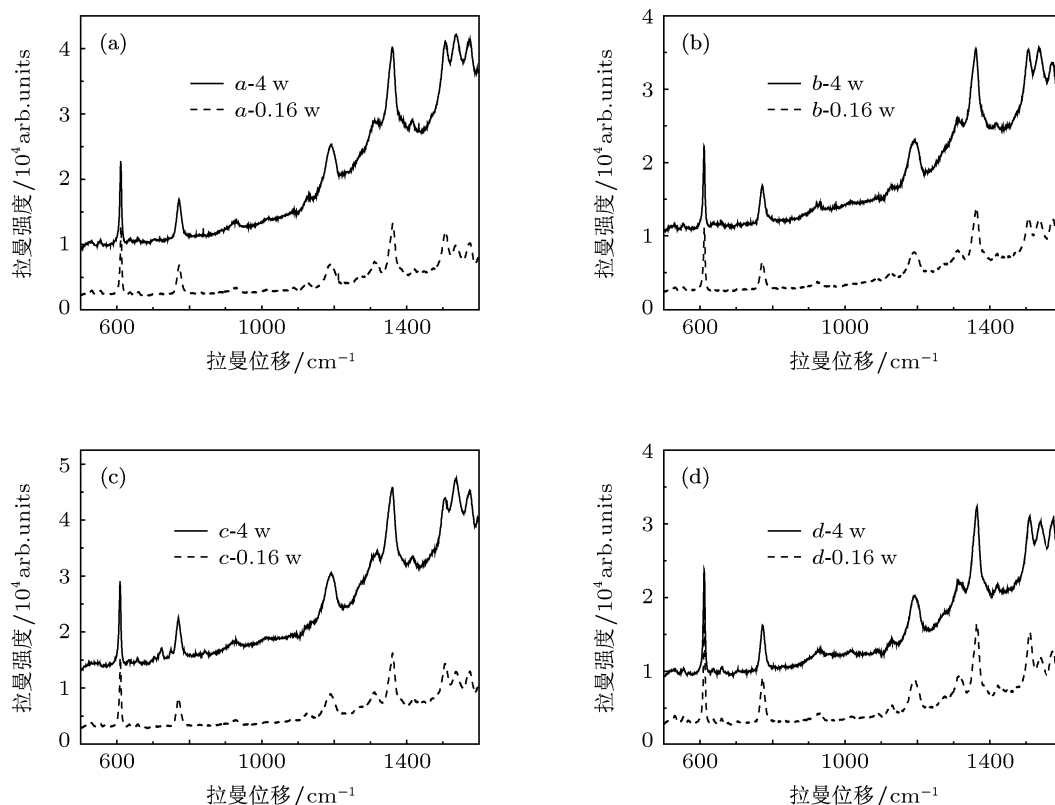


图 4 不同激光强度下的四纳米 Ag 颗粒样品 SERS 光谱 (a) 等效厚度为 6 nm 纳米 Ag 颗粒 SERS 光谱; (b) 等效厚度为 8 nm 纳米 Ag 颗粒 SERS 光谱; (c) 等效厚度为 10 nm 纳米 Ag 颗粒 SERS 光谱; (d) 等效厚度为 12 nm 纳米 Ag 颗粒 SERS 光谱

表 2 激光功率减低到 1/25 时, 拉曼峰强度之比 ($I_{0.16\text{ W}}/I_{4\text{ W}}$)

样品	610 cm^{-1}	767 cm^{-1}	1182 cm^{-1}	1362 cm^{-1}	$I_{0.16\text{ W}}^{\text{ave}}/I_{4\text{ W}}^{\text{ave}}$
(a)	0.66	0.74	0.74	0.8	0.73
(b)	0.69	0.8	0.79	0.8	0.77
(c)	0.88	0.68	0.76	0.84	0.79
(d)	0.82	0.69	0.98	1.1	0.9

由上表可见当采用纳米 Ag 颗粒作为 SERS 衬底时, 随着入射光功率由 4 W 下降到 0.16 W 时 (定义功率下降度为两者之比, 即 $0.16/4 = 1:25$), 各拉曼位移处的峰强仅出现了一定程度的下降, 其平均峰强的降低幅度为 0.73—0.9, 下降幅度为 1:1.25, 远远小于入射功率下降之比 (1:25). 该结果表明, 因纳米 Ag 颗粒的局域高能电场作用使得低入射功率下拉曼散射强度较未使用 SERS 衬底时的信号强度增大了 18—22 倍, 即在很小的光源功率下亦能得到大的散射信号强度, 此时拉曼峰值与测试所用激光功率的关系变得非常“松弛”.

由此可见, 当采用纳米 Ag 颗粒作为 SERS 衬底时, 借助入射光子与纳米颗粒的表面价电子的相互作用产生出的高能表面电场, 使得拉曼散射强度与入射光强间具有非线性变化关系. 当激发出高能定域表面等离子激元时, (1) 式中用于表征电子云在静电力及范德瓦尔斯引力作用下的振动极化率因子 $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}$ 将随分子所处位置电场强度的改变而发生改变, 当周围电场强度因耦合形成高能“热点”而获得提高时, 极化率及拉曼峰强将发生如下变化^[15]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \propto \left| \frac{E_{\text{loc}}}{E_0} \right|^2, \quad (2)$$

$$I_j \propto \left| \frac{E_{\text{loc}}}{E_0} \right|^4, \quad (3)$$

即此时的拉曼峰强不仅依赖于入射光强, 同时与电场增强效果密切相关. 可见, 当采用 SERS 衬底时, 低探测光强下的高强拉曼信号强度是由于电场强度变化与入射光强不呈线性变化关系造成的. 在 SERS 作用机理中, 电场增强效果受到诸多因素的影响, 其中包含纳米 Ag 颗粒表面等离子激元高能定域高能电场强度及耦合增强效果^[3], 而耦合增

强效果又同时受到光子的限制效果^[15]及干涉效果^[16]等的影响, 其作用机理非常复杂. 当入射光源强度较小时, 全部光子可用于激发纳米 Ag 颗粒的定域表面等离子激元, 并耦合形成高能“热点”; 当入射光源强度显著增大时, 表面等离子激元振荡强度达到饱和, 此时部分剩余光子会因金属内部热吸收损失被消耗而不能被有效利用, 同时高能局域电场间可能存在相消干涉而出现“猝灭”现象, 造成耦合增强效果减弱. 因此低入射光强更利于入射光子的高效利用, 获得良好电场增强效果, 从而实现在低一两个量级入射光功率条件下获得高拉曼散射信号强度的目的.

4 结 论

本文采用纳米 Ag 颗粒作为 SERS 衬底, 利用入射光子与纳米颗粒的表面价电子的相互作用机理, 激发出的高能表面等离子激元, 能够在纳米颗粒表面形成很强的局域电场强度, 可以实现在很小的入射光功率的条件下得到较高的拉曼散射信号强度, 实现了拉曼散射信号与入射光源的非线性变化关系, 从而使得拉曼散射光谱探测技术可以在生物探测、化学分析等利用中尽可能的发挥其作用, 并避免对样品的光、热损伤, 使得拉曼散射光谱得到更加广泛的应用. 同时应当指出, 在本实验中我们采用不同的制备条件得到了形貌与光学特性均有较大差异的 4 个纳米 Ag 颗粒衬底材料, 虽然它们作用于 R6G 的 SERS 光谱存在一定的差异, 但均实现了低入射光强度下的拉曼信号有效放大. 表明为实现拉曼散射信号与入射光源的非线性变化, 而采用的热蒸发法制备的纳米 Ag 颗粒具有较大的工艺域度, 具有较强的工艺兼容性.

-
- [1] Xie C G, Dinno M A, Li Y Q 2002 *Optics Letters* **27** 249
 - [2] Ramser K, Bjerneld E J, Fant C, Käll M 2003 *Journal of Biomedical Optics* **8** 173
 - [3] Fang J X, Yi Y, Ding B J, Song X P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 131115
 - [4] Sajan D, Hubert Joe I, Jayakumar V S 2006 *J. Raman Spectrosc* **37** 508
 - [5] Michaels A M, Jiang J, Brus L E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11965
 - [6] Haslett T L, Tay L, Moskovits M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 1641
 - [7] Huang Q, Zhang X D, Wang S, Cao L R, Sun J, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2731 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 王烁, 曹丽冉, 孙建, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 2731]
 - [8] Weimer W A, Dyer M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3164
 - [9] Meier M, Wokaum A, Vo-Dinh T 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 1843
 - [10] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
 - [11] Su K H, Wei Q H, Zhang X, Mock J J, Smith D R, Schultz S 2003

- Nano Lett.* **3** 1087
 [12] Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4212
 [13] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
 [14] Huang Q, Zhang X D, Zhang H, Xiong S Z, Geng W D, Geng X H, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047304
 [15] Xu H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5980
 [16] Prokes S M, Glembocki O J, Rendell R W, Ancona M G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 093105

Nonlinear phenomenon of surface enhanced Raman scattering caused by surface plasmon*

Huang Qian[†] Xiong Shao-Zhen Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

(Institute of Photo Electronics thin Film Devices and Technique of Nankai University, Key Laboratory of Photo Electronics thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Opto Electronic Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

(Received 14 December 2011; revised manuscript received 7 January 2012)

Abstract

Silver nanoparticles are synthesized through thermal evaporation for molecular detection using surface enhanced Raman scattering microscopy. The optical properties of silver nanoparticles are obtained by ultraviolet-visible spectrometry, which show the resonance wavelength near the detecting wavelength of Raman scattering (488 nm). Using rhodamine 6G as a test molecule, the results in this paper show that the detected Raman peak intensity has a nonlinear relationship with the incident power density when surface plasmon of silver nanoparticles was excited by incident photon. This nonlinear phenomenon of surface enhanced Raman scattering caused by “hot spot” with high electromagnetic field strength provides an effective way to obtain high scattering intensity without high incident power density, which may expand the scope of Raman scattering application.

Keywords: silver nano-structures, surface plasmon, surface enhanced Raman scattering, nonlinear phenomena

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 78.40.Fy

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the Hi-Tech Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602), the Ministry of education key laboratory of topics (Grant No. 2011KFKT06), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 65011981).

[†] E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn