

微图案化金衬底表面等离子体共振光学特性

陆乃彦 余雪健 万佳伟 翁雨燕 郭俊宏 刘宇

Surface plasmon resonance coupling effect of micro-patterned gold film

Lu Nai-Yan Yu Xue-Jian Wan Jia-Wei Weng Yu-Yan Guo Jun-Hong Liu Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 208102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.208102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.208102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

界面自组装的金/氧化石墨烯复合材料的表面增强拉曼散射行为研究

Surface-enhanced Raman scattering of gold/graphene oxide composite materials fabricated by interface self-assembling

物理学报.2014, 63(10): 107801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107801>

缺陷单层和双层石墨烯的拉曼光谱及其激发光能量色散关系

Raman spectra of monoand bi-layer graphenes with ion-induced defects-and its dispersive frequency on the excitation energy

物理学报.2013, 62(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137801>

等离子体增强化学气相沉积法制备含氢类金刚石膜的紫外 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱研究

UV Raman and XPS studies of hydrogenous diamond-like carbon films prepared by PECVD

物理学报.2013, 62(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017802>

用于 1053nm 高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜

Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser

物理学报.2012, 61(20): 206802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206802>

点缺陷对表面生长动力学标度行为的影响

The effects of point-defects on the dynamic scaling of growing surfaces

物理学报.2012, 61(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086801>

微图案化金衬底表面等离子体共振 光学特性*

陆乃彦¹⁾ 余雪健¹⁾ 万佳伟³⁾ 翁雨燕^{2)†} 郭俊宏^{3)†} 刘宇⁴⁾

1) (江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122)

2) (苏州大学软凝聚态物理与交叉研究中心, 苏州 215006)

3) (南京邮电大学光电工程学院, 南京 210023)

4) (亥姆霍兹德累斯顿罗森道夫研究中心离子束物理与材料研究所, 德累斯顿 01328, 德国)

(2016年6月29日收到; 2016年7月25日收到修改稿)

表面增强拉曼在复杂的生物体系检测方面具有极高的灵敏度, 因而具有广泛的生物化学应用前景. 本文通过时域有限差分方法对不同形貌金薄膜的拉曼表面增强情况进行了研究. 在实验上通过电子束曝光和软模板压印技术制备了相应的衬底并对常规目标物胱氨酸及三聚氰胺的拉曼光谱进行了测量. 结果表明, 单位面积内结构越复杂, 表面增强拉曼越明显. 表面增强拉曼散射光谱和场分布特性的计算与实验较为符合, 为进一步使用表面增强拉曼作为研究手段提供指导和理论依据.

关键词: 表面增强拉曼, 软模板压印, 时域有限差分, 表面微结构

PACS: 81.16.Rf, 68.35.Ct, 74.25.nd, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.65.208102

1 引言

表面增强拉曼 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 自1970年被发现以来, 因其高特异性和高灵敏性在纳米技术领域得到了广泛的应用^[1-3]. 由于金属表面的电子在光场作用下会发生集体振荡, 产生局域的表面等离子激元, 共振状态下光场的能量能够被有效地转变为金属表面自由电子的集体振动能. 当入射光的波长与自由电子的振动频率发生共振耦合时, 就会产生表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR), 形成很强的局域电磁场, 当探针高分子被吸附到粗糙金属表面时, 局域电磁场会使探针分子的拉曼信号得到成倍甚至数量级倍的增强^[4]. 当目标分子数量低于ppb级别时, 表面增强拉曼谱的优势就显得尤为突

出了^[5]. 它可以在食品检测、生物成像、生物传感等复杂的体系中检测到生物化学类样品的指纹特征拉曼谱, 用于探测、鉴定甚至标定含量^[6-9].

现阶段应用于研究或商业生产的SERS衬底基本可分为金属纳米颗粒薄膜、金属纳米溶胶体系、金属纳米有序结构等几类^[10-12]. Renishaw Diagnostics公司生产的Klarite衬底是现在市场上比较成熟的SERS衬底^[8,13], 它主要是利用离子束刻蚀技术在硅基底表面刻蚀出倒金字塔形状的二维周期阵列, 然后在此阵列上镀一定厚度的金, 并利用半导体生产工艺生产性能稳定的SERS衬底, 然而其价格非常昂贵, 无法实现大规模应用. 而通过金属纳米颗粒自组装的方法, 在每次制作过程中颗粒的疏密度、单分散性和分布的均匀性都很难严格重复, 导致衬底的性质变化, 严重影响其大批量应用时的可重复性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 31401589, 21204058, 61505085)、亥姆霍兹博士后项目 (批准号: PD-146)、江苏省研究生科研创新计划 (批准号: SJLX15-0379) 和江苏省食品安全与质量控制协同创新中心资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jhguo@njupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wengyuyan@suda.edu.cn

时域有限差分(finite difference time domain, FDTD)是把麦克斯韦方程组在时间和空间领域上进行差分,空间领域内的电场和磁场进行交替计算,通过时间领域上更新来模仿电磁场的变化,达到数值计算目的的一种方法.其优点是能够直接模拟场的分布,精度比较高,是目前使用比较多的数值模拟的方法之一[14,15].本文通过FDTD方法对不同形貌金薄膜进行了理论模拟计算,并通过产量高、成本低和工艺简单的电子束曝光和软模板压印技术制备了相应的衬底,对常规目标物胱氨酸及三聚氰胺的表面增强拉曼光谱进行了测定,通过实验和模拟计算结果相对照,研究了不同压印图案下衬底的SPR散射光谱和场分布特性,为纳米压印制备SERS衬底的实验工作提供指导和理论依据.

2 模型和实验

2.1 理论模型

理论模型的建立:在 $150\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m} \times 8\text{ }\mu\text{m}$ 的立方体金膜中挖入一定形貌的空气孔洞,形成不同图案的金膜.为满足周期性边界条件,模型采用 3×3 单元,为了与实验中的金膜图案尺寸一致,米字形每个方形单元边长为 $40\text{ }\mu\text{m}$,点阵每个方形单元边长为 $8\text{ }\mu\text{m}$ (模型结构如图1).应用FDTD方法对中心单元在外部电磁场激励下的空间电场分布进行模拟,选取周期性边界条件.对薄膜阵列散射光谱模拟时,使用总场-散射场激励源,入射光沿着 z 方向(垂直于薄膜阵列方向),电场偏振方向平行于 y 方向.将模拟区分为两个:内部区包含入射的平面波和薄膜散射场;外部只计算散射场.

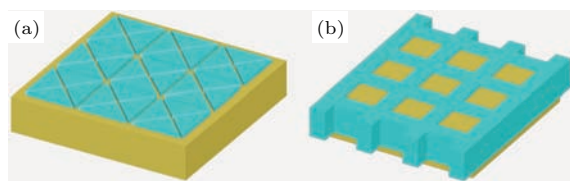


图1 (网刊彩色) 米字形(a)和点阵(b)的理论模型图

Fig. 1. (color online) Theoretical model diagram of patterned surfaces: (a) Four-way grid; (b) squares.

2.2 实验材料

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, AR-P 671)由德国Allresist公司提供,聚二甲基硅氧烷(PDMS, SLYGARD 184)由美国道康宁公司提供,胱氨酸、三聚氰胺均为分析纯试剂,购买于国药集团.

2.3 具有表面微米拓扑结构PDMS薄膜的制备

PDMS薄膜的制备过程包括PMMA母模板制备及PDMS薄膜翻刻两个部分[16,17],如图2所示.母模板的制备采用了电子束曝光技术,首先将单抛硅片浸泡于浓硫酸、双氧水混合液中清洗,分别用去离子水和乙醇冲洗后用氮气吹干.通过匀胶机(KW-4A,美国凯美特公司)在硅片表面旋涂光刻胶PMMA,转速 2000 r/min ,匀胶时间 1 min ,随后将其放置在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上加热 5 min ,最后,通过电子束曝光机在 20 kV 的电压下,按所设计的程序获得线宽 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的米字形和方形点阵表面形貌的PMMA薄膜.

随后将PDMS的基料与固化剂按照 $10:1$ 的质量比充分混合,抽真空至无气泡,并滴涂到之前制备好的PMMA模板表面,在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 放置 4 h ,待充分交联后将PDMS膜轻轻从PMMA模板上揭下,得到表面图案化的PDMS薄膜,其表面形貌的SEM图如图3所示:米字形表面单元边长为 $40\text{ }\mu\text{m}$,棱宽为 $4\text{ }\mu\text{m}$,点阵表面凸起边长和间距均为 $4\text{ }\mu\text{m}$.

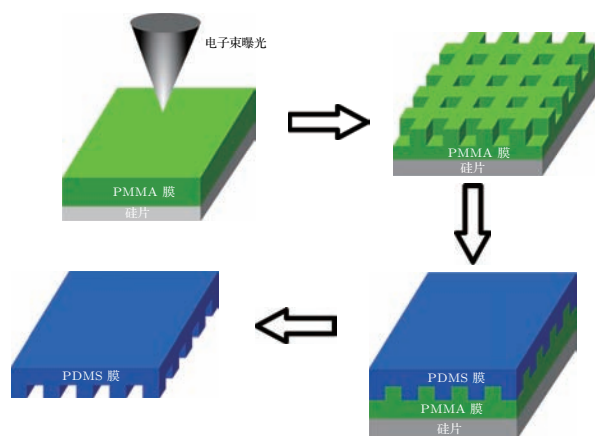


图2 (网刊彩色) 具有表面微米拓扑结构PDMS薄膜的制备示意图

Fig. 2. (color online) Schematic of the patterned PDMS film fabrication process.

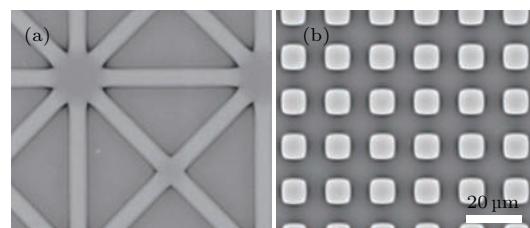


图3 米字形(a)和点阵(b)表面PDMS膜的SEM图

Fig. 3. SEM images of patterned PDMS films: (a) Four-way grid; (b) squares.

2.4 表面增强拉曼光谱的测定

将制备好的PDMS薄膜在Cressington 108 Auto离子溅射仪上溅射金薄膜, 溅射电流10 mA, 溅射时间15 min. 将胱氨酸、三聚氰胺溶于去离子水, 配置成浓度分别为50, 100, 200, 400 ppm的溶液. 将溶液滴加到不同表面形貌的金膜表面, 在室温下晾干. 使用HORIBA T64000显微拉曼光谱仪(京都, 日本)对上述表面进行拉曼测量, 激光波长为514.5 nm, 分辨率 0.5 cm^{-1} , 激光光斑大小为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 照射在周期单元中心的凸起位置. 每个样品重复测量3次.

3 结果与讨论

3.1 表面微图案化对目标分子拉曼信号的增强

为了验证不同形貌衬底的拉曼增强效果, 我们对不同浓度的胱氨酸和三聚氰胺进行了拉曼测量,

结果如图4所示. 可以看到, 胱氨酸拉曼特征峰在 500 cm^{-1} 处, 而三聚氰胺特征峰在 712 cm^{-1} . 随着浓度升高, 目标分子的特征峰强度均有升高. 同一衬底不同区域都表现出很好的拉曼活性, 且具有较好的SERS稳定性和重复性. 对于胱氨酸, 由于其拉曼信号的增益较大, 50 ppm的浓度下, 在米字形和点阵表面均能观察到可分辨的特征峰. 对于目前受到广泛关注的目标分子三聚氰胺, 其增益相对较小, 在点阵表面, 无法观察到可分辨的50 ppm浓度特征峰, 并且100 ppm浓度特征辨识度相对不高; 而在米字形表面, 50和100 ppm浓度下的三聚氰胺都能够观察到明显的特征峰, 已经到达Klarite衬底的可检测浓度^[8], 且制备过程更为简便, 成本更低. 这表明米字形表面比点阵表面的增强效果更强, 灵敏度更高, 对于拉曼信号增益较小的目标物, 其可检测浓度更低.

3.2 SERS增强机理的分析

为了从理论角度验证表面图案化对SERS增

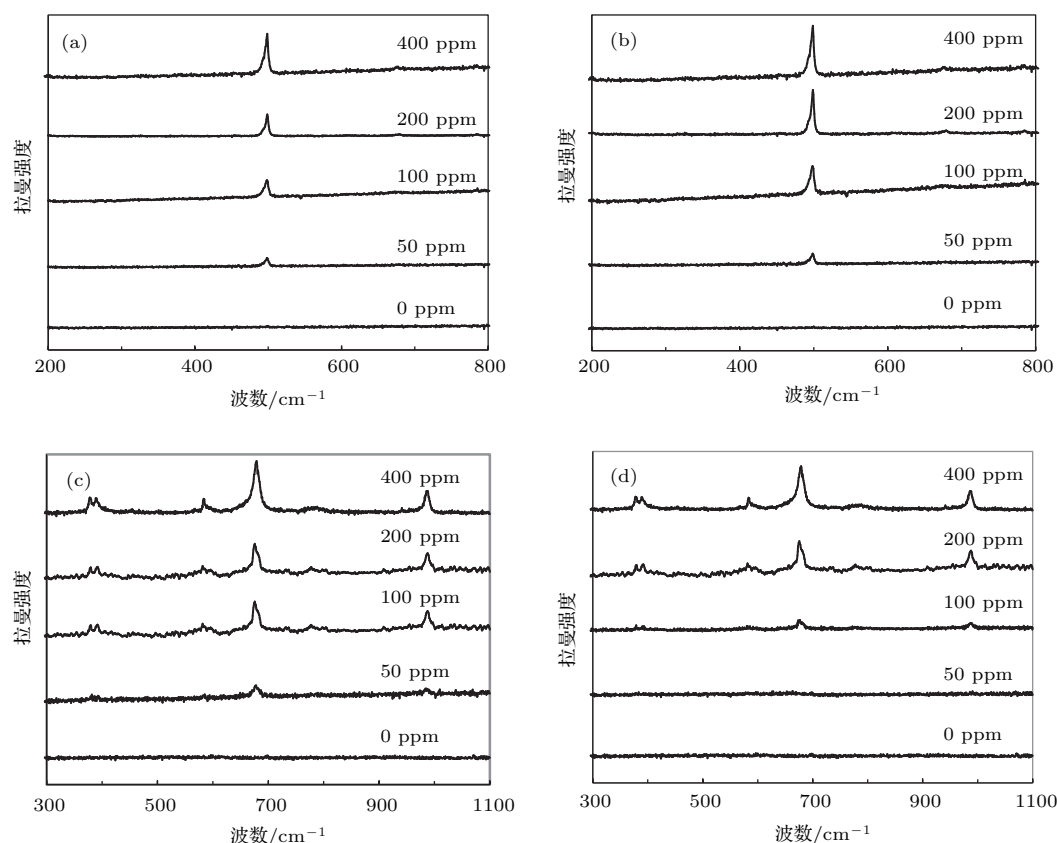


图4 不同形貌表面的表面增强拉曼光谱 (a) 米字形, 胱氨酸; (b) 点阵, 胱氨酸; (c) 米字形, 三聚氰胺; (d) 点阵, 三聚氰胺
Fig. 4. SERS spectra acquired from different patterned surfaces: (a) Four-way grid, cystine; (b) squares, cystine; (c) four-way grid, melamine; (d) squares, melamine.

强的影响, 进一步对增强机理进行分析, 采用FDTD方法对不同形貌金薄膜的散射光谱和场分布进行模拟计算. 麦克斯韦方程组是分析研究金属表面等离子体共振的理论基础, FDTD方法计算的麦克斯韦旋度方程和物质方程为:

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{B}, \\ \mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \\ \mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \\ \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \end{cases}$$

其中 $\mathbf{E}$ 是电场强度, $\mathbf{H}$ 是磁场强度, $\mathbf{B}$ 是磁感应强度, $\mathbf{D}$ 是电位移矢量, $\mathbf{J}$ 是电流密度, $\mathbf{P}$ 是电极化强度, $\mathbf{M}$ 是磁化强度, ε 为颗粒的介电常数, ε_0 为真空中的介电常数, χ 为极化率, χ_m 为磁化率, σ 为电导率.

在FDTD离散中, 空间各节点的电、磁场排布采用Yee元胞, 将麦克斯韦方程离散成差分格式的方程, 分别在时间和空间上进行离散^[18]. 在空间分布上每个电场强度分量周围有四个磁场强度分量, 同样磁场强度分量周围有四个电场强度分量, 因此可以很好地满足麦克斯韦方程组. 在时间分布上采用电场强度和磁场强度的分量相差半步, 迭代求解, 根据初始条件和边界条件, 利用FDTD方法就可以逐步求得各个时刻空间电磁场数值解.

不同形貌金薄膜的散射光谱如图5所示. 从图中可以看出, 由于周期阵列中凸起部分相互连接形成各向异性结构, 导致各个方向上电子的极化程度不同, 因此两种形貌均出现一个横向和一个纵向SPR峰: 沿着 z 轴(光传播)方向的电子共振形成短波长的横向SPR峰; 垂直于 z 轴(光传播)方向的电

子共振形成长波长的纵向SPR峰^[19–21]. 对于两种不同表面形貌的金薄膜阵列来说, 其凸起部分的相对宽度存在差异, 会对其散射光谱的横向SPR峰位产生较大影响, 因此米字形结构的横向SPR峰在560 nm处, 而点阵的横向峰在540 nm. 而纵向SPR峰受形貌的横纵比影响较小, 因此峰位均在700 nm处.

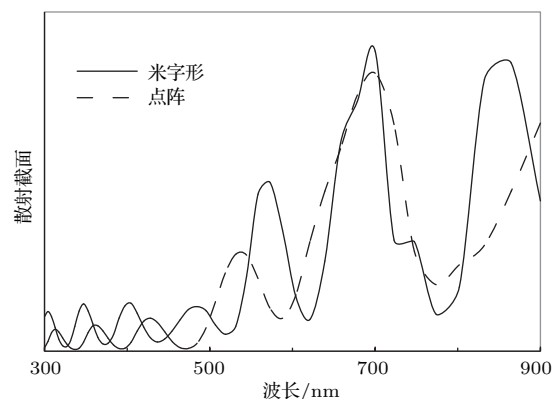


图5 不同形貌孔洞结构金薄膜的散射光谱

Fig. 5. Scattered spectrum of different surface-patterned films.

不同形貌薄膜在共振波长550 nm下的电场分布如图6所示. 由于对称性, 所有结构中都有强烈的电荷密集和震荡效应, 产生强烈的电磁场“热点”. 如果局域电磁场振幅增大1—2个数量级, 相应的局域场强度增强因子可以达到4—5个数量级. 同时, 若对图案结构进行细致调整, 在单位面积内产生足够多的“棱角”结构, 会增加特定激发波长下的拉曼增强效果. 从图6中可以看到, 不同形貌孔洞产生的“热点”分布不同, 点阵结构只在中心金膜处有大面积的“热点”分布, 而米字形结构在四角有较大幅度的“热点”分布. 同时, 通过对比两种结构的

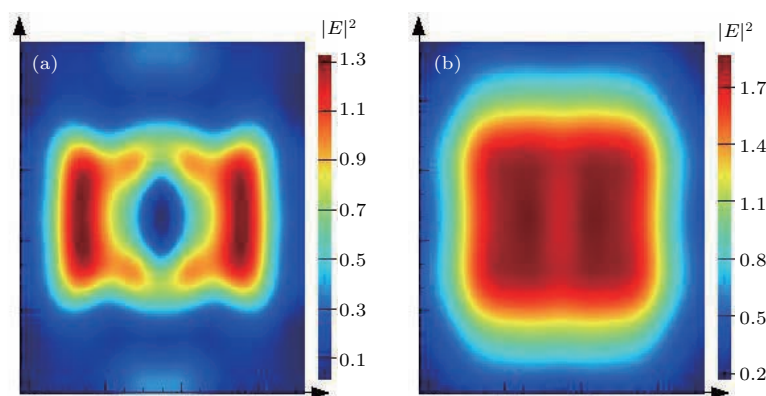


图6 (网刊彩色) 米字形(a)和点阵(b)表面图案的电磁场分布图

Fig. 6. (color online) Distribution of electromagnetic field of surface-patterned films: (a) Four-way grid; (b) squares.

结果可见, 由于金图案形状的改变, 图案结构相互耦合, 使得不同图案“热点”分布具有很大的不同. 经过计算, 相应的结构“热点”分布密度米字形最大, 而点阵结构相对较小. 这表明米字形表面的增强效果比点阵结构强, 与之前的实验测定结果保持一致.

4 结 论

本文通过电子束曝光和纳米压印技术, 制备了表面微图案化的金膜结构, 并对胱氨酸和三聚氰胺进行了拉曼增强测量, 实验结果表明, 表面微图案化对目标物的表面拉曼信号有较好的增强作用, 其中米字形结构的增强效果更好; 同时对设计的金膜结构的增强机理进行了理论分析, 分析结果表明, 在相同尺寸的金膜结构下, 单位面积内凸起结构越复杂, 具有“棱角”的结构越多, 相应的SERS效果越好. 本文采用纳米压印技术制备金膜微结构, 方法简单, 可重复性好, 成本较低, 可用于设计复杂结构, 且实验结果与理论模拟计算结果一致, 能够为SERS衬底的设计和制备提供理论指导和依据.

参考文献

- [1] Albrecht M G, Creighton J A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 5215
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [3] Jeanmaire D L, Van Duyne R P 1977 *J. Electroanal. Chem.* **84** 1
- [4] Moskovits M 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 485
- [5] Kneipp K, Haka A S, Kneipp H, Badizadegan K, Yoshizawa N, Boone C, Shafer-Peltier K E, Motz J T, Dasari R R, Feld M S 2002 *Appl. Spectrosc.* **56** 150
- [6] Tang J, Liu A P, Li P G, Shen J Q, Tang W H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107801 (in Chinese) [汤建, 刘爱萍, 李培刚, 沈静琴, 唐为华 2014 物理学报 **63** 107801]
- [7] Liu B, Zhou P, Liu X M, Sun X, Li H, Lin M 2013 *Food Bioprocess Tech.* **6** 710
- [8] Liu B, Lin M, Li H 2010 *Sens. Instrumen. Food Qual.* **4** 13
- [9] He S J, Liu K K, Su S, Yan J, Mao X H, Wang D F, He Y, Li L J, Song S P, Fan C H 2012 *Anal. Chem.* **84** 4622
- [10] Schmidt J P, Cross S E, Buratto S K 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 10657
- [11] Zhu Z N, Meng H F, Liu W J, Liu X F, Gong J X, Qiu X H, Jiang L, Wang D, Tang Z Y 2011 *Angew. Chem.* **50** 1593
- [12] Lau D, Furman S 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2159
- [13] He L, Liu Y, Lin M, Mustapha A, Wang Y 2008 *Sens. & Instrumen. Food Qual.* **2** 247
- [14] Yu Y T, Wang P, Zhu Y C, Diao J S 2016 *Nanoscale Res. Lett.* **11** 109
- [15] Oskooi A F, Roundy D, Ibanescu M, Bermel P, Joannopoulos J D, Johnson S G 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 687
- [16] Lu N Y, Weng Y Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 228104 (in Chinese) [陆乃彦, 翁雨燕 2014 物理学报 **63** 228104]
- [17] Li X H, Yu J C, Lu N Y, Zhang W D, Weng Y Y, Gu Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 104215
- [18] Yee K 1966 *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14** 302
- [19] Ma H, Bendix P M, Oddershede L B 2012 *Nano Lett.* **12** 3954
- [20] Kuemin C, Nowack L, Bozano L, Spencer N D, Wolf H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 702
- [21] Lohse S E, Murphy C J 2013 *Chem. Mater.* **25** 1250

Surface plasmon resonance coupling effect of micro-patterned gold film^{*}

Lu Nai-Yan¹⁾ Yu Xue-Jian¹⁾ Wan Jia-Wei³⁾ Weng Yu-Yan^{2)†}

Guo Jun-Hong^{3)‡} Liu Yu⁴⁾

1) (State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

2) (Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou 215006, China)

3) (School of Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunicates, Nanjing 210023, China)

4) (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Dresden 01328, Germany)

(Received 29 June 2016; revised manuscript received 25 July 2016)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering has a high sensitivity in the detections of complex biological systems, and it has a lot of potential applications in food inspection, biological imaging and biosensors in biochemistry, etc. Here, we investigate the surface Raman enhancements on gold films of different morphologies and further simulate the enhancements by using the finite difference time domain.

To prepare the substrates with different morphologies, polymethyl methacrylate (PMMA) is spin coated 2000 rpm in one minute on a silicon wafer, followed by annealing at 180 °C for 5 min. Then, PMMA is etched by a 20 kV electron beam lithography. With the PMMA used as a soft imprint template, polydimethylsiloxane (PDMS) is dropped on the template then removed gently from the template after drying at 60 °C for 4 h. Finally, a gold thin film is prepared on the PDMS by magnetron sputtering with a current of 10 mA for 15 min. We design two kinds of morphologies: a four-way grid and a square morphology. The dimension of the four-way grids is 40 μm and the grid width is 4 μm. The dimension of the square is also 4 μm. The cystine and melamine solutions with concentrations of 50, 100, 200 and 400 ppm are deposited on the surfaces of the gold thin film, respectively. The Raman spectra of cystine and melamine solutions are measured on the substrates with four-way grids and dot arrays. The Raman spectra of cystine on two kinds of substrates show no obvious difference. Due to the relatively small enhancement of melamine, the Raman peaks of melamine solutions of concentrations 50 and 100 ppm on the substrate of square morphologies are not easy to detect. On the contrary, all of the Raman spectra of melamine on the substrate of four-way grid morphologies are clear. The result indicates that the substrate with four-way grids has better sensitivity and enhancement performance.

To verify the influence of the morphologies of the substrates on surface Raman enhancement and understand the mechanism of the enhancement, we simulate the scattering spectra and field distributions of different morphologies on gold thin films by using the finite difference time domain method. It is indicated that more complex the structure, the more obvious the enhanced Raman spectra will be. The calculations show that the enhancements of four-way grid morphologies are better than those of square morphologies. The predicted results of the surface enhanced Raman scattering are consistent with the measurements. These results will provide guidance and theoretical basis for further applications of surface enhanced.

Keywords: surface enhanced Raman scattering, soft template imprinting, finite difference time domain, surface micro-pattern

PACS: 81.16.Rf, 68.35.Ct, 74.25.nd, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.65.208102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 31401589, 21204058, 61505085), the Helmholtz Postdoctoral Program (Initiative and Networking Fund), Germany (Grant No. PD-146), the Postgraduate Research and Innovation Project of Jiangsu Province, China (Grant No. SJLX15-0379), and the Program of “Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province”, China.

† Corresponding author. E-mail: jhguo@njupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wengyuyan@suda.edu.cn