

基于介孔 TiO₂ 薄膜等离子体波导的拉曼光谱技术研究

万秀美 陈晨 范智博 逯丹凤 高然 祁志美

Raman spectroscopy based on plasmon waveguide prepared with mesoporous TiO₂ thin film

Wan Xiu-Mei Chen Chen Fan Zhi-Bo Lu Dan-Feng Gao Ran Qi Zhi-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 137801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.137801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

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>

单锥形纳米孔的制备和离子传导特性研究

Fabrication and electrolytic conduction of single conical nanopores

物理学报.2013, 62(7): 077802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077802>

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>

激光熔覆铜锰合金选择性脱合金制备纳米多孔涂层的研究

Fabrication of nanoporous metal by selective electrochemical dealloying from laser cladding Cu-Mn alloys

物理学报.2012, 61(9): 094211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.094211>

基于介孔TiO₂薄膜等离子体波导的拉曼光谱技术研究*

万秀美 陈晨 范智博 逯丹凤 高然 祁志美†

(中国科学院电子学研究所, 传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

(2016年3月17日收到; 2016年4月18日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶分子模板法在表面覆金的玻璃基底上制备275 nm厚的介孔二氧化钛(TiO₂)薄膜, 形成等离子体波导(PW)传感芯片. 利用菲涅耳公式拟合实验测得的导模共振波长, 得出TiO₂薄膜的多孔度约为0.589. 基于光学互易定理仿真分析了置于介孔导波层中的电偶极子的拉曼辐射角分布, 结果表明: 辐射到衬底中的拉曼光包含沿导模共振角辐射的定向信号和辐射角小于全反射角的非定向信号; 前者需借助棱镜耦合器才能被探测到, 后者可从芯片背面直接被探测到; 从导波层直接辐射到空气中的拉曼光称为背向信号, 它的角分布呈发散式, 几乎不受棱镜耦合器影响; 定向信号的最大功率值远大于非定向信号和背向信号的相应值. 实验研究了吸附于介孔导波层中的结晶紫分子的拉曼光谱, 采用体光束激发方式探测到了定向、非定向和背向拉曼信号, 定向信号强度的最大值是非定向信号的2倍多, 在使用棱镜耦合器前后测得的背向信号强度几乎不变.

关键词: 介孔薄膜等离子体波导, 背向拉曼, 定向拉曼, 棱镜耦合器

PACS: 78.67.Rb, 78.30.-j, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.65.137801

1 引言

拉曼散射是一种非弹性散射, 体现分子的振动或转动频率, 可以作为分子的指纹谱用于鉴别物质成分、测定物质含量以及鉴定晶体结构^[1-4]. 在过去几十年间人们对高灵敏、可控制的拉曼基底进行了大量的探索研究, 其中最为常见的拉曼基底是基于金属纳米结构局域电磁增强效应的表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)基底^[5-13], 但是由于其自身特点, 如贵金属作为基底材料、基底需纳米级粗糙化、拉曼信号收集效率低以及金属基底对分子拉曼信号产生干扰等^[14-18], 常规SERS基底的应用在一定程度上受到了限制.

等离子体波导(plasmon waveguide, PW)是一

种由金属薄膜作为缓冲层、介质薄膜作为芯层的光波导. 除了能够克服上述普通SERS基底存在的缺点外, 基于PW的拉曼技术还拥有以下突出优点. 首先激励光为s偏振(电场方向垂直于入射面)和p偏振(磁场方向垂直于入射面)时均能产生拉曼信号的增强从而得以分析待测分子的方向信息等^[19,20]; 其次可通过理论计算对实际实验进行指导, 大大提高探测灵敏度. 已报道的有关文献中大多结合Kretschmann棱镜耦合结构利用消逝场激发和背向接收的方式实现PW结构下的拉曼探测, 如2012年Smith等^[21]基于PW的拉曼技术分析了聚苯乙烯导波层的厚度等信息, 2014年徐蔚青等^[22]利用多孔介质PW拉曼技术实现了对生物大分子的SERS检测. 2015年本研究团队理论证明了利用PW结构还可以实现导模耦合的拉曼信号定

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2015CB352100)、国家自然科学基金(批准号: 61401432)、中国科学院科研装备研制项目(批准号: YZ201508)和国民核生化灾害防护国家重点实验室开放基金(批准号: SKLNBC2014-11)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn

向辐射, 并且通过改进实验装置可以实现拉曼信号的高效收集, 提高探测灵敏度^[23]. 在此基础上, 本文选用介孔 TiO₂ 薄膜作为导波层对 PW 结构下的拉曼辐射特性进行了深入的探索研究.

采用溶胶-凝胶法制备的介孔 TiO₂ 薄膜具有比表面积大、制备工艺简单等特点, 另外在介孔薄膜 PW 拉曼技术中, 多孔薄膜作为吸附层可极大地提高待测分子吸附量, 增强待测分子与光场的相互作用, 提高传感器的探测灵敏度^[24]. 本文首先基于光学互易定理仿真分析了置于介孔导波层中的电偶极子的拉曼辐射角分布, 然后实验采用简单通用的体光束激发方式研究了吸附于介孔导波层中的结晶紫分子的拉曼光谱, 对介孔薄膜 PW 拉曼基底下的定向、非定向和背向拉曼信号进行了探测分析. 理论与实验上实现了对介孔薄膜 PW 拉曼光谱技术的研究.

2 实 验

2.1 实验仪器及试剂

拉 曼 光 谱 仪 (AvaRaman-532TEC, 荷兰 AVANTES 公司), 532 nm 激光器 (20 mW, 厦门奥尔特光电科技有限公司), LS-1 卤钨灯、HR4000 可见波段光谱分析仪 (美国 Ocean Optics 公司), 箱式马弗炉 (合肥科晶材料技术有限公司), Sol-Gel 拉膜仪 (自制), 1 mm 厚玻璃基片 (日本 Matsunami 株式会社); 线性偏振器 (SPF-30C-32, 日本 Sigma 株式会社), 半圆柱形棱镜 (532 nm 波长对应的折射率为 1.8155, 北京大恒光电技术公司), 透镜 (北京大恒光电技术公司).

钛酸异丙酯 (TTIP, 美国 Alfa Aesar 公司), 三段聚合物表面活性剂 (P123, 分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 结晶紫 (CV, 美国 Sigma 公司), 浓盐酸、丙酮和乙醇 (北京化工厂).

2.2 实验装置与实验方法

实验装置如图 1 所示, 其中拉曼激发光始终垂直照射于 PW 拉曼基底表面, 拉曼探头可置于两个位置: probe A 用于背向信号的收集, probe B 用于定向信号与非定向信号的收集, 角 θ 对应棱镜一侧拉曼信号的接收角 (在反射光谱探测中角 θ 代表反射光的接收角). 这里拉曼探头焦距为 7 mm, probe

A 可直接使用, 但 probe B 由于焦距小于棱镜半径 (15 mm), 加配物镜后才能正常使用. 在 probe B 的前端固定一线性检偏器, 用来检测拉曼信号的偏振特性 (具体偏振方向已在图 1 中标出). 具体实验方法为: 将待测拉曼基底垂直静置于浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CV 水溶液中 30 min, 之后使用蠕动泵缓慢泵出溶液并将基底取出自然晾干待用; 使用体光束激发方式对介孔薄膜 PW 拉曼基底下的背向信号、定向信号以及非定向信号进行探测, 拉曼探测过程中积分时间均设置为 60 s, 平均次数为 3 次.

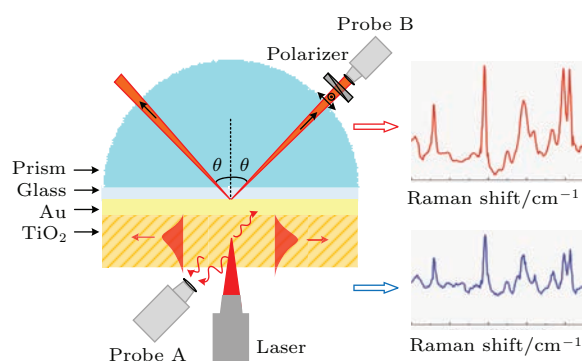


图 1 (网刊彩色) 基于介孔 TiO₂ 薄膜等离子体波导的拉曼测试装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of the PW-based Raman spectroscopy setup.

2.3 拉曼基底制备

Glass/Au/TiO₂ 介孔薄膜 PW 拉曼基底制备的具体步骤为: 1) 通过射频溅射镀膜技术, 依次在干净的玻璃基片上溅射 3 nm 铬膜和 40 nm 金膜; 2) 配制 TiO₂ 胶体溶液待用. 胶体溶液中各试剂的质量比为 $m(\text{P123}) : m(\text{TTIP}) : m(\text{HCl}) : m(\text{EtOH}) = 1.0 : 5.23 : 3.2 : 12$ ^[25]; 3) 采用自制拉膜仪通过浸渍提拉法在金膜表面覆盖一层 TiO₂ 胶体膜, 然后将覆盖了 TiO₂ 胶体膜的基片置于 85 °C 的鼓风干燥箱中干燥 3 h, 最后将干燥后的基片置于马弗炉中在 400 °C 下高温煅烧 5 h, P123 在高温下分解, 从而制备出介孔 TiO₂ 薄膜 PW 拉曼基底.

3 结果与讨论

3.1 拉曼基底表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察实验制备的介孔 TiO₂ 薄膜 PW 拉曼基底的表面与横截面形貌,

结果如图2所示. 其中图2(a)的放大倍数为60000, 从中可看出芯片表面介孔分布均匀且呈开口状, 以上特点有利于待测小分子的快速扩散和吸附; 图2(b)的放大倍数为150000, 由图容易看到芯片各层膜界面清晰, 表面十分平整, 另外还可估算出金膜厚度约为40 nm, 介孔TiO₂薄膜的厚度约为275 nm.

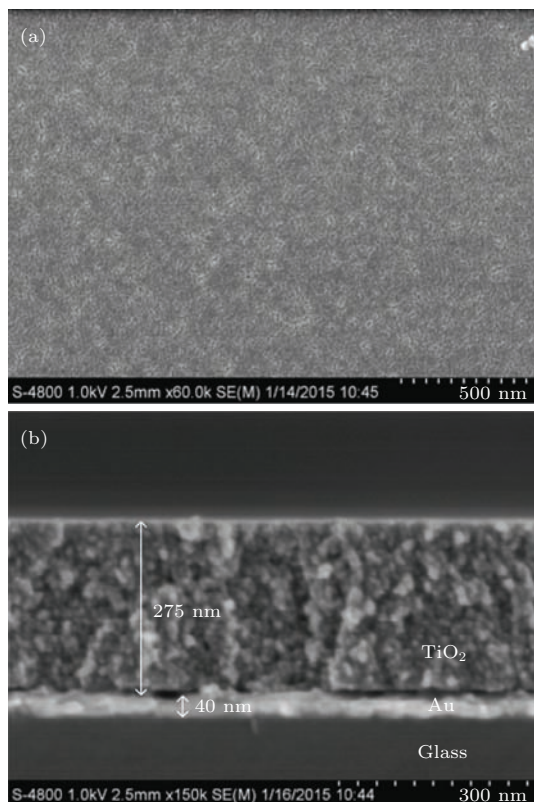


图2 利用SEM测得的(a)介孔TiO₂薄膜的表面形貌和(b)PW芯片的横截面形貌

Fig. 2. (a) Surface morphology of the mesoporous TiO₂ film and (b) cross-section morphology of the PW chip obtained by SEM.

为了探究介孔TiO₂薄膜PW拉曼基底的共振特性, 利用实验室自主设计的波长检测型光学测量装置^[25]在空气气氛下探测了PW拉曼基底的反射光强度谱, 图3(a)所示为p偏振光在不同入射角下的反射光谱探测结果. 由图可知上述介孔薄膜PW拉曼基底具有很好的共振传感特性, 能够满足波导共振拉曼探测的需求, 且在入射角 $\theta = 45^\circ$ 附近时导模共振波长(λ_R)为559 nm. 利用菲涅耳公式拟合实验测得的导模共振波长, 得到PW拉曼基底中介孔TiO₂薄膜的色散特性, 然后通过Bruggeman等效介质近似公式(1)式计算得出介孔TiO₂薄膜

的多孔度^[26]:

$$f_1 \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + f_2 \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} + f_3 \frac{n_3^2 - n^2}{n_3^2 + 2n^2} = 0, \quad (1)$$

式中 f_1 , f_2 和 f_3 分别代表多孔薄膜中TiO₂介质、孔内空气和孔内吸附介质的体积分数; n_1 , n_2 和 n_3 分别代表它们的折射率, n 代表介孔TiO₂薄膜的平均折射率. 仿真时所用到的参数包括: 介孔TiO₂薄膜厚度 $d_{\text{TiO}_2} = 275$ nm, 金膜厚度 $d_{\text{Au}} = 40$ nm; 当 $f_3 = 0$ 时, f_2 即对应为多孔薄膜的多孔度. 代入上述参数并取 $f_3 = 0$, 仿真计算得到的反射光谱如图3(b)所示, 与实验测得的反射光强度谱基本符合, 此时我们可以得到介孔TiO₂薄膜的多孔度约为0.589.

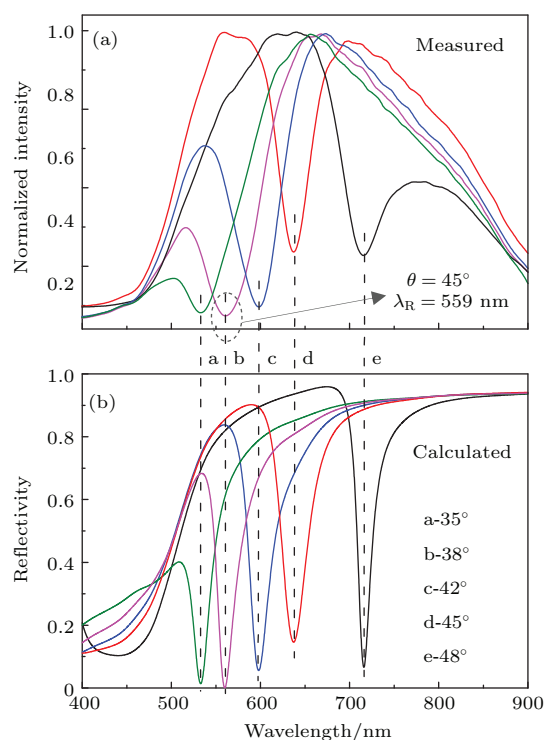


图3 (网刊彩色) (a) 实验测得的介孔TiO₂等离子体波导在p偏振入射光下的反射光强度谱(空气气氛); (b) 利用菲涅耳公式拟合计算得到的相应的反射光谱

Fig. 3. (color online) (a) Reflected light intensity spectra for the prism-coupled PW measured at different incident angles with the broadband collimated and p-polarized light source; (b) reflectance spectra of the prism-coupled PW simulated with the experimental parameters.

3.2 PW结构下电偶极子辐射功率角分布理论计算

利用前面拟合计算所得的芯片参数并结合光学互易定理, 可以计算得到电偶极子在PW

结构下的辐射功率角分布^[23], 如图4. 这里只给出位于PW结构波导层内部(距离波导层表面150 nm)且振动方向垂直于波导表面的电偶极子的辐射功率角分布. 其中图4(a)表示PW拉曼基底结合棱镜耦合器时电偶极子的辐射功率一维角分布(假定棱镜为半无限介质), 右侧对应图4(a)的局部放大图; 图4(b)表示PW拉曼基底在不结合棱镜耦合器时电偶极子的辐射功率一维角分布; 图4(c)所示为电偶极子辐射到波导衬底中的拉曼光向空气中辐射的原理示意图(上图对应无棱镜耦合器的情况, 下图对应有棱镜耦合器的情况). 计算中所用参数分别为衬底厚度 $d_{\text{substrate}} = 1 \text{ mm}$, 金膜厚度 $d_{\text{Au}} = 40 \text{ nm}$, 介孔 TiO_2 薄膜厚度 $d_{\text{TiO}_2} = 275 \text{ nm}$; 由于CV分子的典型拉曼峰在 914 cm^{-1} , 对应拉曼光波长为559 nm, 故计算中电偶极子辐射光波长选择为559 nm, 在该波长处金膜折射率 $n_{\text{Au}} = 0.4536 + 2.4106i$, 介孔 TiO_2 薄膜的折射率近似为 $n = 1.7108$, 空气折射率 $n_{\text{air}} = 1$, 这里假定衬底和棱镜折射率相同, 均为 $n_{\text{substrate}} = 1.8156$.

由图4(a)可以发现置于介孔导波层中的电偶极子在PW结构下辐射到衬底中的拉曼光具有高度的方向性, 其辐射角约为 45° , 与前面实验探测的PW拉曼基底在共振波长为559 nm处对应的导模共振角基本相等(以下将此沿导模共振角传播的拉曼光称为定向信号); 另外由图4(a)还可以发现从波导层直接辐射到空气中的拉曼光(以下称之为背向信号)的角分布呈发散式, 且其信号的最大功率值远小于定向信号的相应值. 这说明在利用PW拉曼基底进行常规拉曼探测时只能探测到拉曼信号总功率的极少部分, 而大部分拉曼信号则以定向辐射的方式进入PW拉曼基底的衬底中, 故实现PW结构下定向信号的高效收集可极大提高拉曼探测的灵敏度(这里所说的常规拉曼探测是指使用商用拉曼光谱仪直接对拉曼基底进行照射并进行拉曼信号接收).

对比图4(b)与图4(a)并结合图4(c)还可以发现, PW结构下背向信号在空气中的辐射分布几乎不受棱镜耦合器影响; 而对于辐射到衬底中的拉曼光, 在借助棱镜耦合器时基本能够全部辐射到空

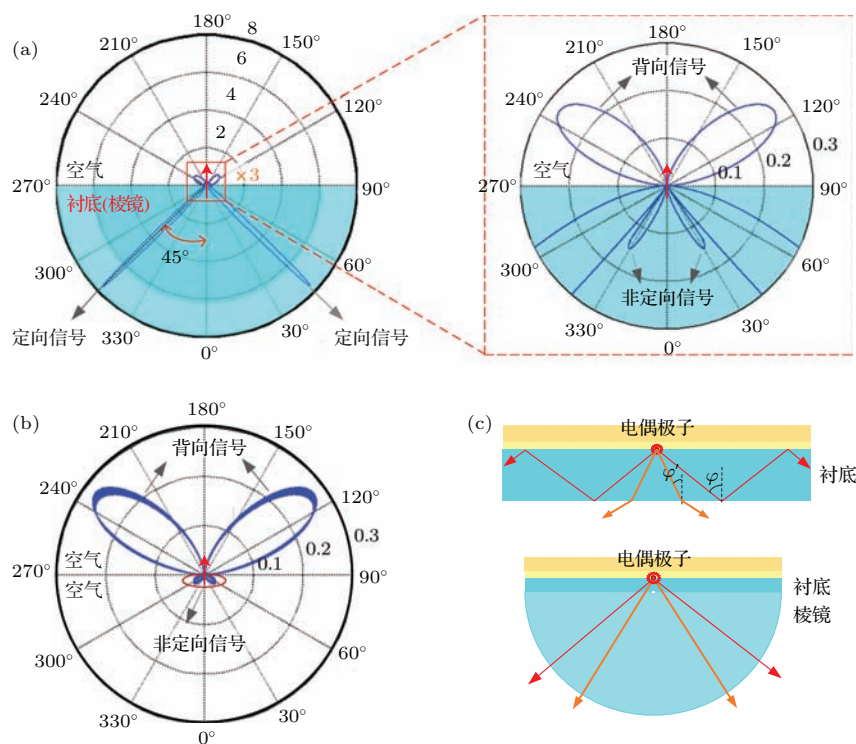


图4 (网刊彩色) (a) 电偶极子在棱镜耦合的PW结构下的辐射功率一维角分布(右侧对应(a)的局部放大图); (b) 电偶极子在不结合棱镜耦合的PW结构下的辐射功率一维角分布; (c) 电偶极子辐射到波导衬底中的拉曼光向空气中辐射的原理示意图

Fig. 4. (color online) (a) One-dimensional radiation pattern for the molecular dipole located in the core layer of the prism-coupled PW (the right graph is the enlarged view of the part in graph (a)); (b) one-dimensional radiation pattern of molecular dipole without the prism coupler; (c) schematic diagram of the Raman light in waveguide substrate radiating into the air.

气中被探测到;在不借助棱镜耦合器时,衬底中的定向信号由于在衬底/空气界面处满足全反射条件(全反射临界角 θ_{critical} 约为 33.4°)而被束缚于衬底或进入金属层中被吸收,只有辐射角小于全反射临界角的低辐射功率的拉曼光(以下将其简称为非定向信号)能够辐射进入空气被探测到(图4(b)).也就是说辐射到衬底中的沿导模共振角传播的定向信号需借助棱镜耦合器才能辐射进入空气进而被探测到,辐射角小于全反射角的非定向信号可从芯片背面直接被探测到.

总之,相对常规拉曼探测方法来说,借助棱镜或光栅耦合结构探测PW结构的定向拉曼信号可以实现PW结构下更高效率的拉曼探测(当电偶极子位于PW结构的波导层表面时,上述结论同样成立).

3.3 拉曼探测

3.3.1 背向信号探测

采用体光束拉曼激发方式,使用probe A对吸附有CV分子的介孔薄膜PW拉曼基底进行背向信号的探测,结果如图5所示(由于实验测得的背向信号强度无明显的角度差异,所以图中均只给出某一角度下的拉曼光谱).图5中红色曲线代表介孔薄膜PW拉曼基底在结合棱镜耦合器时测得的背向信号,黑色曲线代表未结合棱镜耦合器时测得的背向信号.由图5可以发现PW拉曼基底在结合棱镜耦合器前后测得的背向信号强度基本不变,这与前面计算所得结论相符.

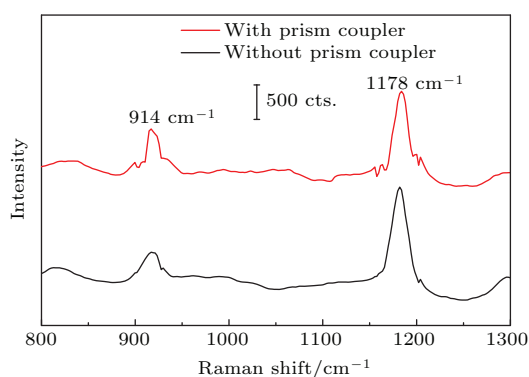


图5 (网刊彩色) 在使用棱镜耦合器前后测得的基于介孔薄膜PW的CV背向拉曼信号(黑色曲线为使用前;红色曲线为使用后)

Fig. 5. (color online) Backscattered Raman spectra for CV molecules adsorbed in the mesoporous TiO_2 film measured without (black curve) and with (red curve) use of the prism coupler.

3.3.2 定向信号探测

为进一步实验探究介孔薄膜PW结构下定向拉曼的辐射特性,实验使用拉曼探头probe B并在其前面放置一个检偏器(通过旋转检偏器的角度获得单一偏振态下的拉曼光)对吸附有CV分子的介孔薄膜PW拉曼基底进行定向信号探测.图6(a)给出的是基于反Kretschmann棱镜耦合结构^[27]实验测得的不同接收角度下的p偏振态拉曼光谱,由图可以看出PW结构下的定向信号具有明显的角度依赖特性,且拉曼位移对应为 914 cm^{-1} 的p偏振态拉曼光在接收角 θ 为 44° 附近处取得信号强度的极大值,与前面图3(a)给出的共振波长 559 nm 所对应的导模共振角 45° 基本符合,这也说明了利用实验测得的共振反射光谱可以基本确定定向信号强度为极大值时所对应的拉曼辐射角度.为了更直观地观察PW结构下定向信号的角度分布,图6(b)给出了与图6(a)拉曼位移 914 cm^{-1} 相应

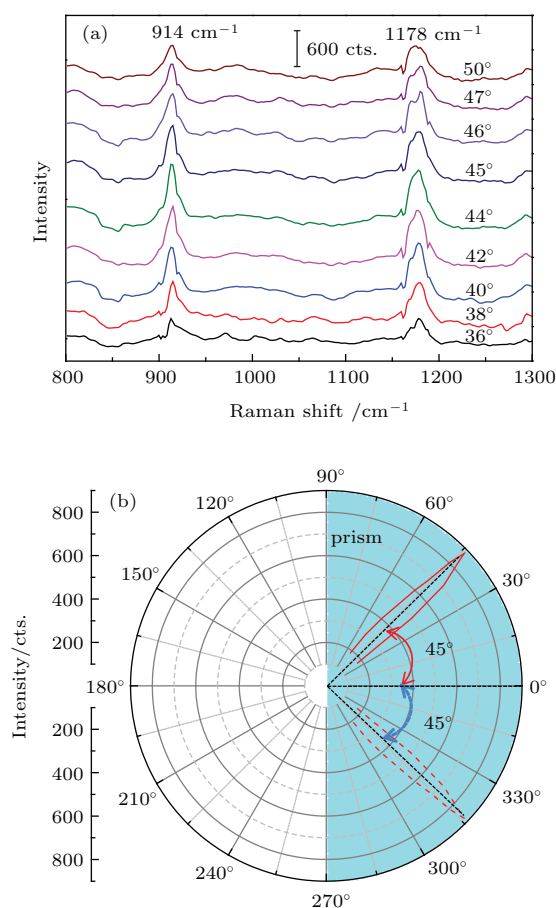


图6 (网刊彩色) (a) 利用棱镜耦合的PW在不同接收角度下测得的p偏振拉曼光谱; (b) 拉曼位移为 914 cm^{-1} 的p偏振拉曼光强度的角度分布

Fig. 6. (color online) (a) p-polarized directional Raman spectra of CV obtained at different angles; (b) angular distribution of Raman intensity at 914 cm^{-1} .

的拉曼信号的强度在极坐标下的角度分布,由此可以很容易地看出利用介孔薄膜PW拉曼基底测得的定向信号具有很窄的角度分布,可通过改进实验装置大幅提高信号接收效率,获得更高的拉曼探测灵敏度.

图7所示为介孔薄膜PW拉曼基底分别在结合棱镜耦合器与不结合棱镜耦合器时测得的定向与非定向拉曼光谱图,其中红色谱线代表使用棱镜耦合器且接收角 θ 为 44° 时的定向信号拉曼光谱,黑色谱线代表未使用棱镜耦合器而直接在芯片衬底背面测得的非定向信号拉曼光谱(由于在芯片衬底背面直接测得的非定向信号强度无明显的角度差异,故这里只给出其中某一角度下的拉曼谱).由图7可以发现,介孔薄膜PW拉曼基底在结合棱镜耦合器时测得的定向信号强度约为不结合棱镜耦合器时测得的非定向信号强度的2倍多,这与前面理论计算所得结论基本相符,进一步实验验证了定向信号向空气的辐射有赖于棱镜耦合器.

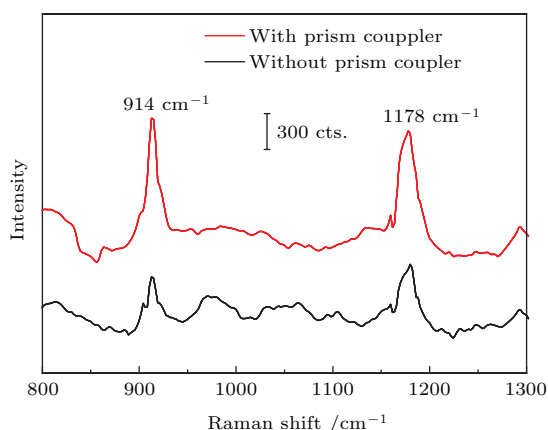


图7 (网刊彩色) 棱镜耦合波导结构与非棱镜耦合波导结构下的定向拉曼实验对比

Fig. 7. (color online) Comparison between the directional Raman spectrum detected with the prism coupler and the non-directional one detected without the prism coupler.

4 结 论

本文采用溶胶-凝胶分子模板法制备了介孔TiO₂等离子体波导传感芯片,利用波长检测型光学测量装置对制备的芯片进行了共振反射光谱探测.结合实验测得的共振反射光谱与菲涅耳理论拟合计算得出介孔TiO₂波导层的多孔度约为0.589,通过仿真计算置于介孔波导层中的电偶极子的拉曼辐射角分布发现,辐射到衬底中的拉曼光既包含

沿导模共振角传播的定向信号又包括辐射角小于全反射角的非定向信号;前者需借助棱镜耦合器才能被探测到,后者可从芯片背面被直接探测;从导波层直接辐射到空气中的背向信号的角分布呈发散式,其辐射特性几乎不受棱镜耦合器影响;定向信号的最大功率密度值远大于非定向信号和背向信号的相应值.通过实验进一步验证了以上计算所得的结论:介孔薄膜PW拉曼基底在体光束照射下既可以激发背向信号又能够激发定向信号,且在棱镜耦合结构下测得的定向信号呈现出较窄的角度分布,其对应的最大拉曼信号强度约为无棱镜耦合结构时测得的非定向信号强度的2倍多,在使用耦合棱镜前后测得的背向拉曼信号强度基本一致.本文所探究的基于PW的拉曼光谱技术对未来拉曼传感的进一步发展具有潜在价值.

参考文献

- [1] Dou X, Takama T, Yamaguchi Y, Yamamoto H, Ozaki Y 1997 *Anal. Chem.* **69** 1492
- [2] Grubisha D S, Lipert R J, Park H Y, Driskell J, Porter M D 2003 *Anal. Chem.* **75** 5936
- [3] Ni J, Lipert R J, Dawson G B, Porter M D 1999 *Anal. Chem.* **71** 4903
- [4] Zhang J, Li H T, Liao F, Guo J H, Hu F R 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 126801
- [5] Cai Q, Lu S K, Liao F, Li Y Q, Ma S Z, Shao M W 2014 *Nanoscale* **6** 8117
- [6] Liu D L, Zhao Q, Lu D F, Qi Z M 2014 *Chem. J. Chin. Univ.* **35** 2207 (in Chinese) [刘德龙, 赵乔, 逯丹凤, 祁志美 2014 高等学校化学学报 **35** 2207]
- [7] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [8] He L L, Rodda T, Haynes C L, Deschaines T, Strother T, Diez-Gonzalez F, Labuza T P 2011 *Anal. Chem.* **83** 1510
- [9] Wei H, Xu H X 2013 *Nanoscale* **5** 10794
- [10] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [11] Jung H, Park M, Kang M, Jeong K H 2016 *Light Sci. Appl.* **5** doi:10.1038/lssa.2016.9
- [12] Huang Y Z, Fang Y R, Zhang Z L, Zhu L, Sun M T 2014 *Light Sci. Appl.* **3** doi:10.1038/lssa.2014.80
- [13] Zhao Q, Lu D F, Liu D L, Chen C, Hu D B, Qi Z M 2014 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **30** 1201 (in Chinese) [赵乔, 逯丹凤, 刘德龙, 陈晨, 胡德波, 祁志美 2014 物理化学学报 **30** 1201]
- [14] Tian Z Q, Ren B, Mao B W 1997 *J. Phys. Chem.* **101** 1338
- [15] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783

- [16] Ru E C L, Etchegoin P G 2006 *Chem. Phys. Lett.* **423** 63
- [17] Ding S Y, Wu D Y, Yang Z L, Ren B, Xu X, Tian Z Q 2008 *Chem. J. Chin. Univ.* **29** 2569 (in Chinese) [丁松园, 吴德印, 杨志林, 任斌, 徐昕, 田中群 2008 高等学校化学学报 **29** 2569]
- [18] 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]
- [19] Kanger J S, Otto C 2003 *Appl. Spectrosc.* **57** 1487
- [20] McKee K J, Meyer M W, Smith E A 2012 *Anal. Chem.* **84** 9049
- [21] Meyer M W, McKee K J, Nguyen V H T, Smith E A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 24987
- [22] Fu C C, Gu Y J, Wu Z Y, Wang Y Y, Xu S P, Xu W Q 2014 *Sens. Actuators B: Chem.* **201** 173
- [23] Chen C, Li J Y, Wang L, Lu D F, Qi Z M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 21278
- [24] Qi Z M, Honma I, Zhou H S 2006 *Anal. Chem.* **78** 1034
- [25] Alberius P C A, Frindell K L, Hayward R C, Kramer E J, Stucky G D, Chmelka B F 2002 *Chem. Mater.* **14** 3284
- [26] Zhang Z, Lu D F, Qi Z M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3342
- [27] Huo S X, Liu Q, Cao S H, Cai W P, Meng L Y, Xie K X, Zhai Y Y, Zong C, Yang Z L, Ren B, Li Y Q 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2015

Raman spectroscopy based on plasmon waveguide prepared with mesoporous TiO₂ thin film^{*}

Wan Xiu-Mei Chen Chen Fan Zhi-Bo Lu Dan-Feng Gao Ran Qi Zhi-Mei[†]

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 17 March 2016; revised manuscript received 18 April 2016)

Abstract

Plasmon waveguides (PW) were prepared by coating sol-gel copolymer templated mesoporous TiO₂ film on gold layer sputtered on glass substrate. The cross-sectional imaging with a scanning electron microscope indicates that the gold and mesoporous TiO₂ films are 40 nm and 275 nm thick, respectively. The PW resonance wavelengths at different incident angles were measured with the Kretschmann configuration and also calculated based on Fresnel equations. The porosity of TiO₂ film was determined to be 0.589 by fitting the calculated values to the corresponding experimental data. For optimizing Raman spectroscopy application of the PW, angular distribution of the power density from molecular dipole located within the mesoporous TiO₂ film was calculated based on optical reciprocity theorem. The results show that Raman light emitting into the substrate includes the directional signal propagating at the guided-mode-resonance angle and the non-directional signal with the emission angles being smaller than the critical angle at the gold/glass interface. The non-directional signal can be directly detected from the backside of the substrate while a prism coupler is needed to detect the directional Raman signal. The backscattered Raman signal is divergent and is almost unaffected by the prism coupler. The highest power of the directional Raman signal is much larger than those of the non-directional and the backscattered Raman signals. The PW-based Raman spectroscopy for crystal violet molecules adsorbed in the mesoporous TiO₂ film was experimentally studied using a 532-nm laser beam at normal incidence. As theoretically expected, the directional and non-directional and backscattered Raman signals were detected, and the peak intensity of the directional Raman signal is 2 times higher than that of the non-directional Raman signal, and the backscattered Raman signal detected in the presence of the prism coupler is as same as that in the absence of the prism coupler. The work is believed to be helpful for understanding and design of PW-based surface enhanced Raman scattering substrates.

Keywords: mesoporous plasmon waveguide, backward Raman, directional Raman, prism coupler

PACS: 78.67.Rb, 78.30.-j, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.65.137801

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB352100), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61401432), the Research Equipment Development Project of Chinese Academy of Sciences (Grant No. YZ201508), and the State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, China (Grant No. SKLNBC2014-11).

[†] Corresponding author. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn