

月按照自相似系数为 0.5 递减, 根据 5.3.1 节的结论, 在沿链的垂直方向 (即单个新月的尖端-尖端连线方向) 激励下, 最大 $EF_{\max}$ 发生在 $d/2R=0.38$ 附近, 所以我们设计各新月的宽度依次为 76、38 和 19 nm, 所有新月厚度为 20nm, 空气间隙依次为 6nm 和 3nm。

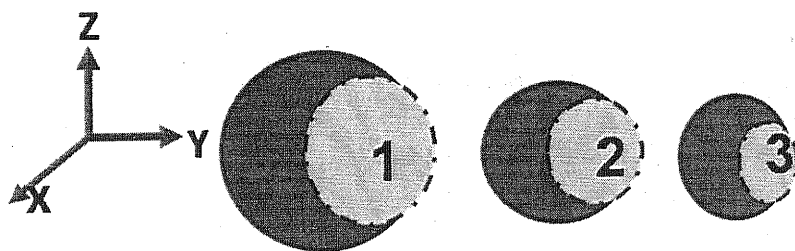


图 5-16 由三个新月组成的尖端连线垂直于链轴线的自相似链。

我们首先计算了结构的消光谱, 以便确定结构的 LSPR 波长, 如图 5-17 所示, 在 Y 偏振激励下, 链的 LSPR 波长在 1078.9nm, 而在 Z 偏振激励下, 链的 LSPR 波长约在 1139.9nm, 同样地, 我们定义 Y 偏振激励的 LSPR 波长为纵向 LSPR 模式, Z 振激励的 LSPR 波长为横向 LSPR 模式。

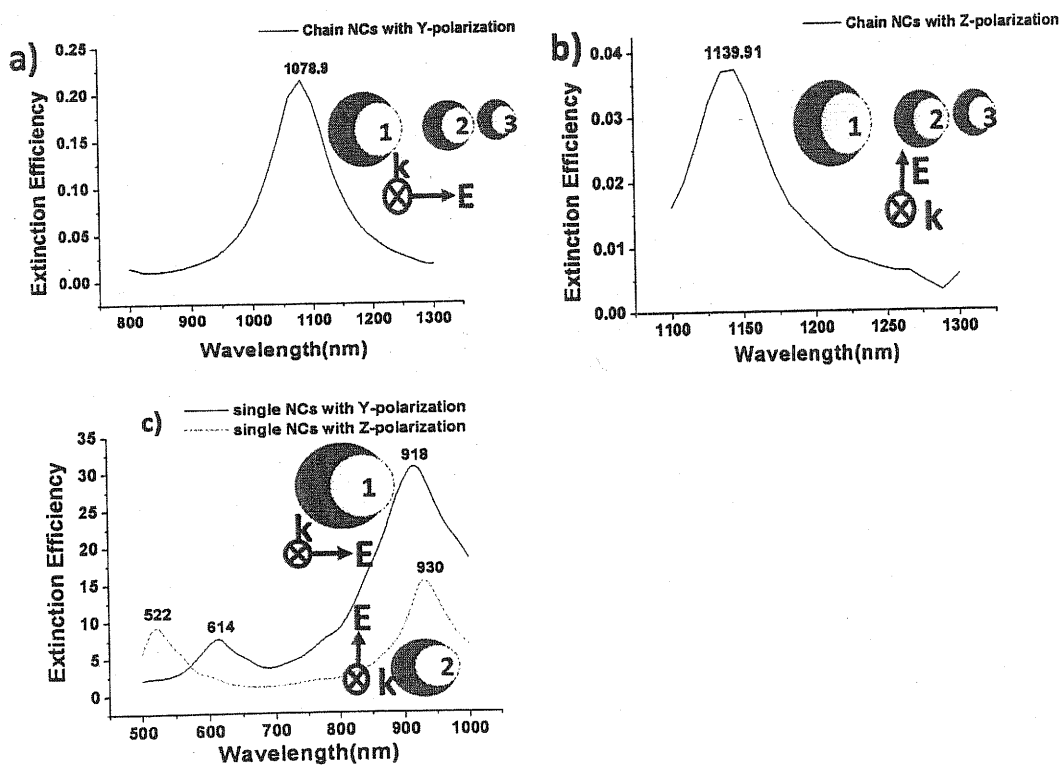


图 5-17 (a) 新月自相似链在 Y 偏振激励下的消光谱, (b) 新月自相似链在 Z 偏振激励下的消光谱, (c) 新月自相似链中最大“热点”所在的新月单体在 Y 和 Z 偏振激励下的消光谱。

对于 Y 偏振, 新月链在 1078.9nm 激励下, 上表面电场分布如图 5-18a 所示,

“热点”主要分布在第1号和第2号新月的尖端和相邻新月之间的间隙处,而“最热点”分布在最大月牙的尖端处,最大电场增强因子超过 9.6×10^4 , 而对应的最大月牙单体在Y偏振激励下的LSPR波长为614和918nm(如图5-17c所示),但最主要的LSPR波长为918nm,该月牙单体在918nm激励下的电场分布(图5-18b)表明其“热点”分布在月牙尖端,最大电场增强因子超过 6.0×10^4 , 该值小于月牙链的最大电场增强因子,因此我们推断月牙链在“最热点”处的巨大电场增强除来自于月牙自身的尖端效应以外,还有自相似链的大月牙与小月牙间的层叠放大效应。

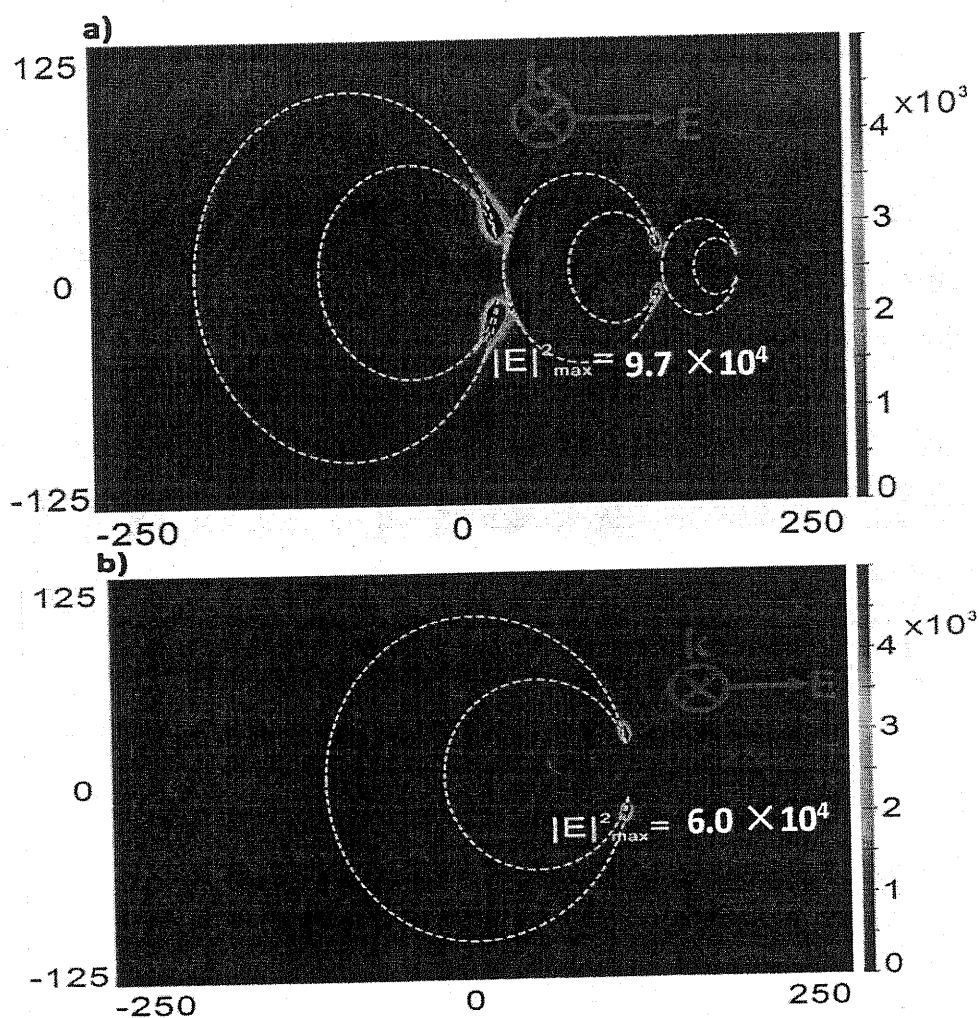


图 5-18 (a) 新月自相似链在波长 1078.9nm、Y 偏振激励下的电场分布, (b) 对应单体在波长 918nm、Y 偏振激励下的电场分布。

而对于Z偏振,新月链在1139.9nm激励下,上表面电场分布如图5-19a所示,该图显示“热点”主要分布在最大和中间大小新月的尖端,其中“最热点”分布在第2号新月的尖端,其最大电场增强因子超过 3.1×10^4 , 与此对应的,2

号新月单体在 Z 方向偏振激励下的 LSPR 波长为 522nm 和 930nm(如图 5-17c 所示),在主要的 LSPR 波长 930nm 的激励下该新月的电场分布如图 5-19b 所示,“热点”主要分布在新月的尖端处,最大电场增强因子超过 3.3×10^3 ,远远小于月牙链的最大电场增强因子,因此同 Y 偏振方向激励一样,我们推断月牙链在“最热点”处的巨大电场增强除来自于月牙自身的尖端效应以外,还有自相似链的大月牙与小月牙间的层叠放大效应。

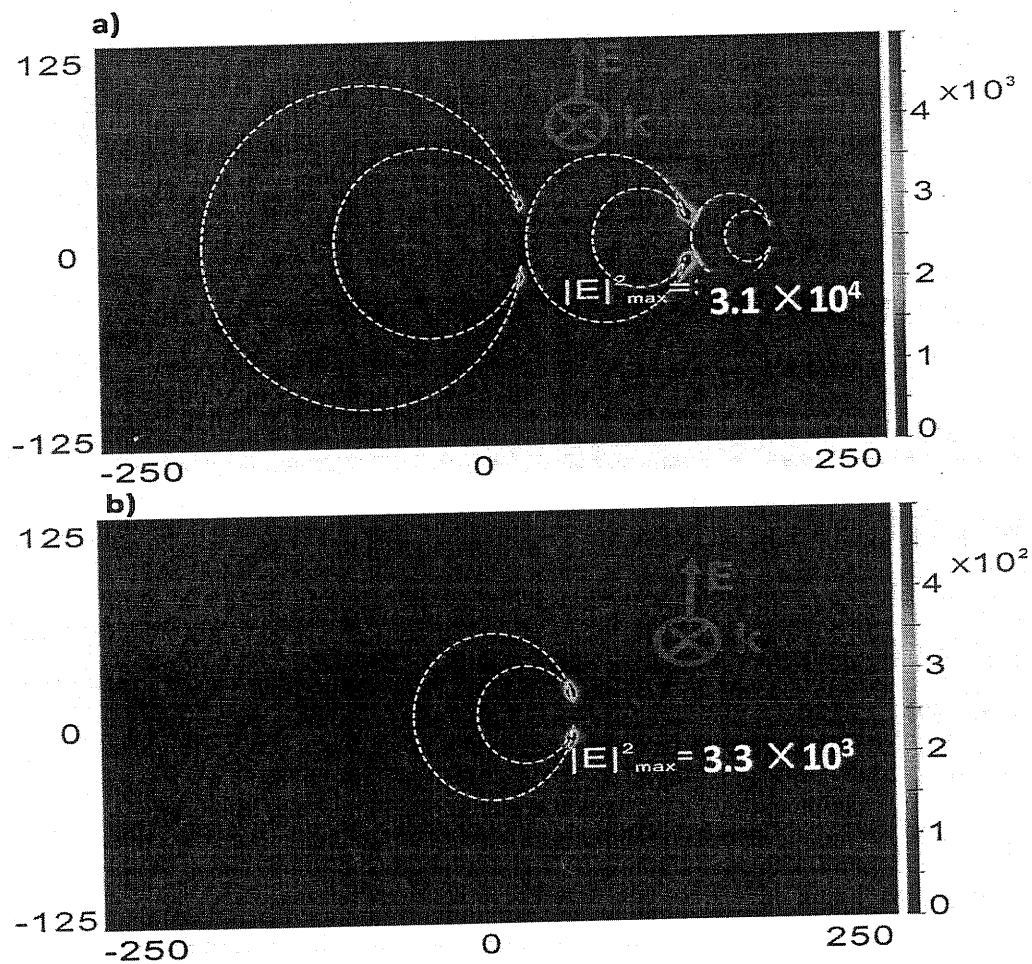


图 5-19 (a) 新月自相似链在波长 1139.9nm、Z 偏振激励下的电场分布, (b) 对应单体在波长 930nm、Z 偏振激励下的电场分布。

为了在同一种计算方法和条件下比较自相似新月链和自相似球体链的增强性能,我们采用与前面计算新月链相同的计算工具和计算条件,计算了三球自相似链在 3.37eV(约 367.9nm)、Z 偏振激励下的中间平面电场分布。如图 5-20 所示,计算的“热点”主要分布在每个球的两端,“最热点”分布在中间球沿 Z 方向的两端,且该处的最大电场增强因子约为 148,比自相似新月链在 Z 偏振激励下的最大电场增强因子(3.1×10^4)要小得多。

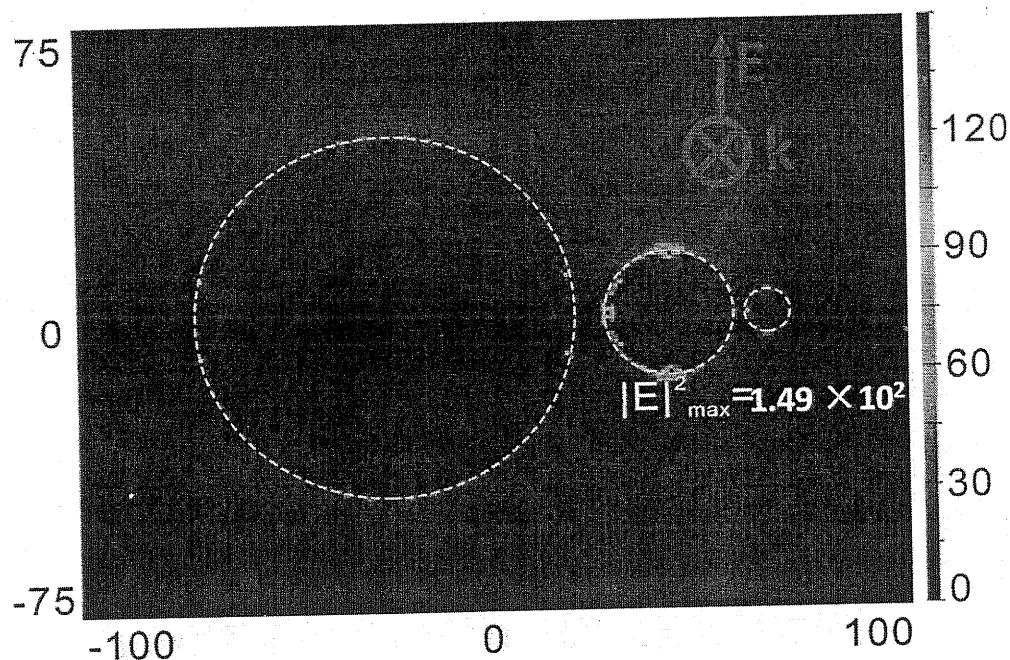


图 5-20 球体自相似链在波长 367.9nm、Z 偏振激励下的电场分布。

本小节我们讨论了由 3 个月牙组成、月牙尖端连线垂直链轴线的自相似链，考察了该链在 Y 偏振和 Z 偏振激励下的消光谱和电场分布，与三个球体组成的自相似链的电场分布进行了比较，还与对应最大电场增强所在的月牙单体的电场分布进行了比较。结果表明，在 Y 和 Z 偏振激励下，与月牙尖端连线平行于链轴线的自相似链相比，虽然这种月牙尖端连线垂直于链轴线的自相似链的电场增强因子要小一些，在 Y 和 Z 两个偏振激励下分别为与月牙尖端连线平行于链轴线的自相似链的 0.57 和 0.27 倍 ($96946/171424=0.57$, $31112/116280=0.27$)，但该月牙自相似链结构的最大电场增强因子比对应月牙单体分别高 1.6 倍和 9.3 倍，比自相似球体链的 E_{fmax} 分别高 655 倍和 210 倍，充分展现了这种结构在局部电场放大方面的优异性能，与月牙尖端连线平行于链轴线的自相似链一样，这种结构也具有成为高性能 SERS 基底的潜力，加上目前不断成熟的制作工艺，这种结构应用于 SERS 领域也已具有实际可行性。

5.4 一维周期 Crescent 链

在 SERS 的电磁增强机制中，认为信号的增强与金属粒子表面在激励频率的平均局部电场 $\hat{E}(\omega)$ 和在 Stokes 频率 ω' 处的平均局部电场 $\hat{E}(\omega')$ 之积成比例，即与 $|\hat{E}(\omega')|^2 \cdot |\hat{E}(\omega)|^2$ 成比例。在单分子 SERS 中，因为激励频率 ω 与 Stokes 频率 ω'

非常接近, 而且只有电场增强的峰值即“热点”处的电场值是主要关心的, 因此拉曼信号的增强因子被进一步近似为 $|E(\omega)|^4$, 而且金属纳米结构的设计也偏重于对“热点”的设计, 包括“热点”的多少, “热点”处电场值的大小。因此, 迄今为止, 对 $|E(\omega)|^2$ 的计算还主要集中在单体、双聚物和碎片团簇体的“热点”部位, 对于将“热点”的局部增强与阵列的长程光子交互效应结合起来, 研究的还很少。其中美国西北大学的 Schatz 小组研究了金属纳米粒子的 LSPR 模式和阵列的光子模式的耦合效应, 发现如果合理地设计周期一维阵列即链的周期, 将在阵列的粒子间产生足够强的耦合, 从而出现陡窄的消光峰, 产生非常窄的等离子体线宽, 而且消光峰的峰值和最大电场都增加。这无论对于 LSPR 传感还是 SERS 应用都无疑是一个很好的特性。

本小节我们将研究一维周期新月阵列, 考察在不同的周期下, 结构的消光峰宽度的变化, 以设计具有陡窄消光峰的一维周期新月阵列结构。在本节的计算中, 我们选择的新月的形状参数如下: 外圆柱半径 $R=50\text{nm}$, 内圆柱半径 $r=37.5\text{nm}$, 内外圆柱的圆心之间的距离为 27.5nm , 厚度 $=20\text{nm}$, 我们首先计算了在垂直于链的方向 (Z 方向) 的偏振光激励下, 阵列的消光谱随阵列周期、阵列中粒子个数的变化, 如图 5-21 所示。

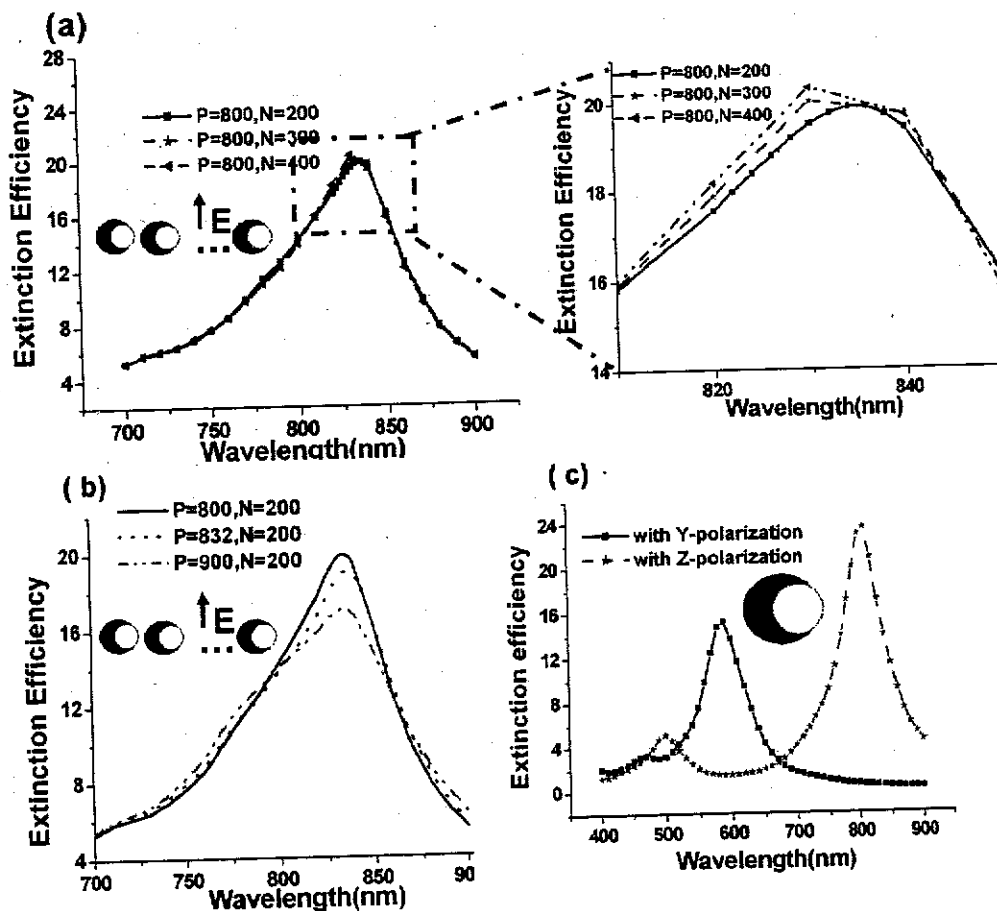


图 5-21 (a-b) 一维新月阵列在 Z 偏振激励条件下的消光谱。(a) 消光谱随阵列粒子数的变化, (b) 消光谱随周期的变化, (c) 单个新月的消光谱。

由于单体在 Z 偏振方向激励下的消光谱表明该结构的 LSPR 波长在 810nm 左右, Schatz 小组的研究表明一维阵列要出现陡峭的等离子体峰, 只有阵列的周期大于粒子的等离子体波长才可能出现, 因此我们计算周期在 810nm 左右的一维阵列的消光谱。图 5-21b 表明, 在三个接近 810nm 的周期设计中, 周期为 800nm 时消光峰最窄, 而峰值最大。由于这三个周期结构都采用 200 个粒子, 而先前的研究也还表明相同周期情况下, 阵列中参与计算的粒子个数越多, 消光峰越窄, 因此在图 5-21a 中, 我们计算了在周期同为 800nm 情况下, 粒子个数分别为 200、300 和 400 的一维阵列的消光谱, 发现随着粒子个数增加, 消光峰的确变得更窄, 而峰值的确变得更大, 但变化不是特别显著。

由于月牙结构在 Y 方向上的非对称性, 因此我们有必要再考察一下沿 Z 方向排列的链的消光特性。由于图 5-21c 表明新月单体在 Y 偏振激励下的 LSPR 波长在 590nm 左右, 因此如同前面的沿 Y 方向排列的链一样, 我们计算周期在 590nm

左右的月牙链的消光谱, 看能否获得窄的等离子体共振峰。如图 5-22b 所示, 在链中粒子个数同为 400 个的情况下, 计算了周期 570nm, 600nm, 602nm 的链的消光谱, 在不同周期下消光峰的位置和峰值大小都不同, 其中在周期 570nm 时消光峰位置在 590nm 左右, 比较接近单体的峰位, 但是消光值大于单体的消光值, 此时的消光峰也最窄。在相同的周期 602nm 下, 计算不同粒子个数对消光谱的影响, 如图 5-22a 所示, 粒子个数越多, 峰越窄, 但没有周期改变对峰的影响显著。

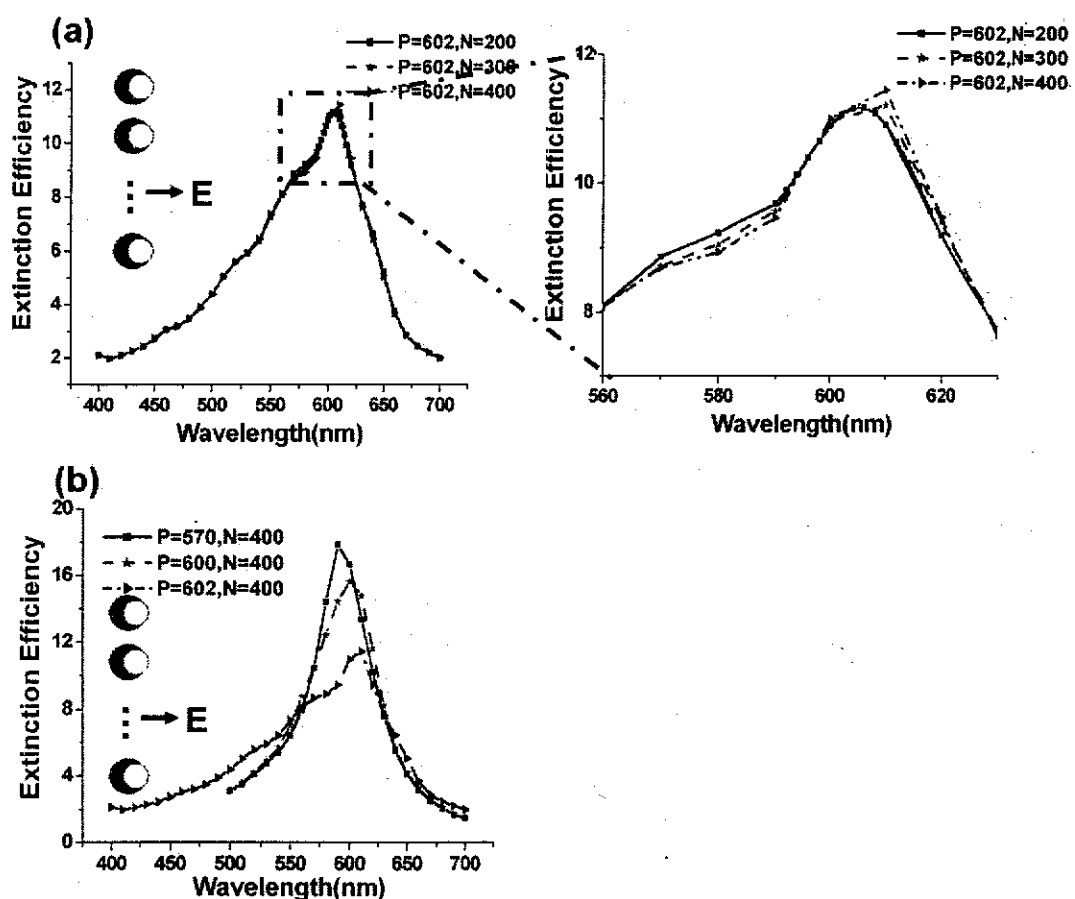


图 5-22 一维新月阵列在 Y 偏振激励条件下的消光谱。(a) 消光谱随阵列粒子数的变化, (b) 消光谱随周期的变化。

综上所述, 通过优化周期和阵列大小 (粒子个数), 一维新月阵列的确可以获得比较窄的消光峰, 而且周期在单个新月的 LSPR 波长附近时更容易产生窄的等离子体峰, 当阵列足够大时, 阵列的大小对消光峰的影响不是很显著, 而周期变化对消光峰的影响更大。

5.5 小结

本章联合采用 FDTD 方法和 DDA 方法研究了新月单体、新月自相似链、新月周期链的消光谱和电场分布。研究表明,对新月单体来说,在 Y 偏振激励条件下,最大 $EF_{\max}$ 发生在 $d/2R=0.4$ 附近,而在 Z 偏振激励条件下,最大 $EF_{\max}$ 发生在 $d/2R=0.38$ 附近。对新月尖端连线平行于链轴线的新月自相似链来说,在 Y 和 Z 偏振激励下,月牙自相似链结构的最大电场增强因子比对应月牙单体分别高 2.2 倍和 1.5 倍,比自相似球体链的 $EF_{\max}$ 分别高 133 倍和 90 倍,充分展现了这种结构在局部电场放大方面的优异性能。与月牙尖端连线平行于链轴线的自相似链相比,虽然新月尖端连线垂直于链轴线的自相似链的电场增强因子要小一些,但该月牙自相似链结构的最大电场增强因子比对应月牙单体分别高 1.6 倍和 9.3 倍,比自相似球体链的 $EF_{\max}$ 分别高 655 倍和 210 倍,具有成为高性能 SERS 基底的潜力。通过优化周期和阵列大小(粒子个数),一维新月阵列可以获得比较窄的消光峰,而且周期在单个新月的 LSPR 波长附近时更容易产生窄的等离子体峰,当阵列足够大时,阵列的大小对消光峰的影响不是很显著,而周期变化对消光峰的影响更大。

第六章 总结

6.1 论文主要工作

表面增强拉曼散射光谱具有高特异性和高灵敏度,已广泛应用于分析化学等领域,作为 SERS 效应的主要载体和实现 SERS 放大效应的关键,新型 SERS 基底成为近年来该领域的研究热点。SERS 效应的电磁增强机制表明金属的表面等离子体共振在很大程度上决定了金属纳米结构的 SERS 活性,因此研究金属纳米结构的 SPR 光学特性以及在此基础上探索其 SERS 增强能力是该领域的一个重要而又必要的课题。因此本论文的研究工作将主要围绕探索新型纳米结构、发展高性能的新型 SERS 基底来开展。具体来说,本论文主要工作包括:(1)深入了解本课题的研究背景及意义以及国内外在 SERS 活性基底、SERS 传感方面的整体发展水平,包括 SERS 增强机理、基底以及 SERS 应用及发展趋势,特别是用于 SERS 基底的金属纳米结构的发展、制作工艺、以及在 SERS 生物化学传感中的应用等历史和现状。探讨了 SERS 光谱技术作为新型传感机制的优越性和关键技术以及目前尚存在的困难。(2)从现有纳米制作工艺出发,探索了一种性能稳定、制作成本低且具有普适性的 SERS 基底—AgFON 纳米结构的制作、表征,并通过修饰和活化该结构,将其应用到葡萄糖溶液的 SERS 实验中,探索了纳米球自组装光刻技术、共聚焦显微拉曼技术、自组装活化技术的应用,成功地在 10s 内探测到浓度 100 mmol/L 葡萄糖分子的九个主要特征峰,得到“可以采用成熟、简单、低成本的 NSL 工艺制作具有中等拉曼增强能力、普适性的 SERS 基底,以及 SERS 技术具有应用于血糖在体实时监测的潜力”的结论。(3)本着发展 LSPR 可调的 SERS 基底以便更好地匹配激励光源波长,从而提高基底拉曼增强能力这一目标,采用 DDA 计算方法研究了金属纳米 bowtie 结构的光学特性,重点探讨了 bowtie 结构的等离子体光学特性和电场增强能力这两个与 SERS 基底应用相关的重要性能。讨论了间隙、顶尖错位等加工误差对 bowtie 光学特性(如电场增强能力、LSPR 波长、光斑大小等)的影响;提出了金属/介质/金属三明治 bowtie 结构,讨论了 Ag/SiO₂/Ag 三明治 bowtie 结构的受介质层厚、金属层厚调节的光学特性,探讨了其相对于单层 bowtie 结构的光学特性差异。得出“三明治 bowtie 结构既可通过介质层或金属层的厚度很容易地实现

LSPR 的波长调节, 达到与激励光源波长更好的匹配, 又具有局部电场增强很大的优点, 非常适合作为 SERS 活性基底”的结论。(4) 理论和实验研究表明新月结构因为尖端效应存在巨大的局部电场增强能力, 加上目前日趋成熟的制作工艺, 新月结构无疑具有成为新型实用化的 SERS 基底的潜力。另一方面自相似链结构因为层叠放大效应可以获得很高的局部电场增强, 结合上述两种结构的特点, 我们提出了新月自相似链结构, 以期望尖端效应和层叠放大效应共同作用, 获得拉曼增强能力高于普通新月结构的新型 SERS 基底。联合 FDTD 方法和 DDA 方法研究了新月单体、新月自相似链、新月周期链的消光谱和电场分布。研究表明新月自相似链具有比球体自相似链、新月单体更高的电场增强能力的特性, 一维周期新月链具有比新月单体更窄的 LSPR 宽度的特性, 都具有作为高性能新型 SERS 基底、用于高灵敏度 SERS 传感、展现更强 SERS 效应的潜力。

6.2 本论文创新点

(1) 首次提出 $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 三明治 bowtie 结构作为 SERS 活性基底, 以兼顾对 SERS 基底的 SPR 波长易调和高电场增强能力的要求。与单层 bowtie 结构的 LSPR 波长主要通过水平方向上改变结构的尺寸来进行调节相比, 三明治 bowtie 结构的 LSPR 波长可以更容易地通过在垂直方向上改变介质层厚、金属层厚进行调节, 这是因为现有纳米加工工艺改变垂直方向上的厚度比改变水平方向上的尺寸要容易得多; 而且由于三明治 bowtie 结构具有较单层 bowtie 结构更多的金属/介质界面, 还使得其热点数多于单层 bowtie 的热点数。论文中设计的三明治 bowtie 结构其拉曼增强因子超过 6×10^9 , 具有很大的局部拉曼增强能力, 加上三明治 bowtie 的 LSPR 的波长容易调节, 因此这种结构非常适合作为 SERS 活性基底。

(2) 首次提出自相似新月链结构, 利用自相似链的层叠放大效应和新月的尖端电场放大效应得到了超过 10^{10} 的拉曼增强因子。这种结构的光学特性和链轴线与新月尖端连线的排布相关, 对新月尖端连线平行于链轴线的新月自相似链来说, 其最大电场增强因子比对应月牙单体高 2.2 倍, 比对应自相似球体链高 133 倍; 对新月尖端连线垂直于链轴线的自相似链来说, 其最大电场增强因子比对应月牙单体分别高 9.3 倍, 比对应自相似球体链高 655 倍, 充分展现了这种结构在局部电场放大方面的优异性能。而且目前对 crescent 结构(无论是单体或阵列)的制作工艺日趋成熟,

使得该自相似链结构的制作及其阵列化也指日可待,因此该结构具有成为新型、实用化、高性能 SERS 基底的潜力。

(3) 设计了对低浓度葡萄糖溶液的 SERS 探测方案,其结果表明,该方案对推进 SERS 技术实时血糖探测具有一定的实际意义。通常由于葡萄糖对金、银等金属不具有亲和力,很难用 SERS 技术实现对葡萄糖的快速探测。采用 NSL 技术和 SAMs 表面活化技术制作出了对葡萄糖分子具有亲和力、性能稳定的 AgFON 结构,形成粗糙度在纳米量级、均匀分布的 SERS 活性表面,采用共聚焦光路提高信噪比,成功地在 10 秒内探测到了浓度 100 mmol/L 葡萄糖溶液的九个主要特征峰。该结果除表明这种 AgFON 金属纳米结构制作简单、性能稳定、具有中等拉曼增强能力和普适性,是一种比较经济和成熟的 SERS 活性基底外,同时该结构在葡萄糖的探测实例中所表现的灵敏度还表明 SERS 技术对实现生理浓度的葡萄糖的快速探测进而实现血糖监测具有潜在的意义。

6.3 本论文未来工作展望

SERS 技术的研究是一个新兴而又充满挑战的课题,作为 SERS 技术应用的关键技术之一,SERS 基底的研究可谓是重中之重。本论文尝试着提出了两种新颖、兼具实用性和高拉曼增强能力的 SERS 基底,其理论研究结果表明这两种结构具有良好的拉曼增强性能;同时为了兼顾成本和工艺,也试着提出了一种可批量制作的具有普适性的 SERS 基底,并用一个葡萄糖溶液的探测实例论证了该结构的 SERS 活性。尽管本论文的工作提出了一些新的设想,取得了一定性的开创性成果,但由于研究时间和能力有限,本论文定有许多不足之处,还有许多值得完善的地方,为了真正将所提出的新型纳米结构推向应用,发展更多性能优越的 SERS 基底,推广 SERS 技术作为新型传感机制在生物等领域的应用,作者认为还需要如下一些工作的继续研究:

(1) 在纳米结构设计阶段,需要在理论上加深对新现象的理论分析和研究。为了更好地设计金属纳米结构,对仿真过程中的某些现象需要更加深入地分析。

(2) 在结构制作阶段,需要发展高精度能制备低于 10nm 的间隙的纳米加工工艺。本论文设计的 bowtie 结构,其优越的电场增强性能需要靠较小的纳米间隙来保证,因此要真正发挥这类结构的增强性能有赖于发展高精度的纳米加工工艺,虽然

目前 bowtie 的制作工艺日趋成熟, 但是其加工精度还有待提高。

(3) 发展成本低、简单的纳米加工工艺。SERS 所用金属纳米结构通常在 10-100nm 左右, 为了提高金属纳米结构的性能, 纳米尖端、纳米间隙、小周期阵列被提出, 但要制备这些纳米结构, 目前所能实现的工艺价格昂贵, 费时长, 加工面积小, 这对于将这些结构推向 SERS 应用是一个很大的障碍, 因此需要发展成本低、加工面积大的纳米加工工艺。

(4) 发展低成本的纳米修饰界面, 以提高 SERS 探测技术的灵敏度和选择性。正如前面第三章提到的, 在生物应用方面, 由于很多生物分子对贵金属不具有很好的亲和力, 如葡萄糖分子, 因此为了拓展 SERS 探测技术在生物领域的应用, 需要发展针对不同生物分子所特定的表面功能修饰层(一般为 SAM 层), 以提高生物分子与 SERS 基底的亲和力、选择性。出于对成本的考虑, 这种 SAM 层应当是低成本、易制备的。

(5) 探索更多高拉曼增强能力的金属纳米结构。借鉴天线和纳米等离子体结构的发展, 探索如螺旋结构等多种新型纳米结构的 SERS 效应, 丰富 SERS 基底, 推进 SERS 的应用。

(6) 在系统层面上, 需要发展面向应用的现场级的小型 SERS 传感系统, 可发挥 SERS 技术所具有的高灵敏度、高特异性的优势, 使 SERS 技术走出实验室, 走向工业现场。

在论文完稿之际, 传来 SERS 技术成功用于三聚氰胺检测的消息, 利用 SERS 技术, 仅仅用了 4 秒的时间, 就迅速得到三聚氰胺的光谱。这个振奋人心的消息再次展现了 SERS 技术在包括食品安全检测在内的一系列领域中的优势, 为进一步推进该技术的发展注入了新的动力!