

基于双金属结构的拉曼基底的仿真研究

姚洁, 毛洪

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 本文通过数值模拟研究了金-介质-银结构的双金属拉曼基底. 与金构成的单金属拉曼基底相比, 拉曼增强因子提高了 89%. 与以银为基础的单金属基底相比, 该基底不仅可以避免银氧化带来的不利影响, 而且可以利用金在可见光波段的损耗, 将高阶共振造成的场增强抑制为原来的 60%. 这一研究对于研制选择性高、可靠性强的新型拉曼基底具有参考价值.

[关键词] 表面增强拉曼散射(SERS), 等离激元共振(SPR), 金属-介质-金属

[中图分类号] O436.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2016)01-0053-04

Numerical Study on Surface Enhanced Raman Scattering Substrates Composed of Two Metals

Yao Jie, Mao Hong

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A dual-metal substrate of gold-dielectric-silver for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) is studied through numerical simulations. The calculations show that the enhancement of SERS can be improved by 89% compared with the single-metal substrate based on gold. Compared with the single-metal substrate of silver, this substrate is immune to oxygenations, and the local field enhancement from high order resonance is decreased to 60% due to the loss of gold at the visible wave range. These results will be helpful for the study on SERS substrates of high selectivity and reliability.

Key words: Surface Enhanced Raman Scattering(SERS), Surface Plasmon Resonance(SPR), Metal-Insulator-Metal(MIM)

表面增强拉曼散射(SERS)效应是指在特殊制备的一些金属良导体表面或溶胶中,在激发区域内,由于样品表面或近表面的电磁场的增强导致吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射(NRS)信号大大增强的现象. 表面增强拉曼克服了拉曼光谱灵敏度低的缺点,可以获得常规拉曼光谱所不易得到的结构信息,被广泛应用在化学、生物、医药、环境等各个领域. 现在 SERS 领域最重要的研究方向是 SERS 基底的制备. 随着纳米科学的发展,人们可以精巧地控制纳米结构的组成、形状、大小,并能有序地对其进行组装. 得益于此,利用 SERS 人们获得了单分子的检测灵敏度,取得了突破性的进展^[1-2]. 大多数研究者认为, SERS 的增强因子 EF 与目标分子所处位置的激发光波长处的光强($|E_{\text{ex}}|^2$)和拉曼散射谱线波长处的光强($|E_{\text{rs}}|^2$)的乘积成正比. 即

$$\text{EF} \propto |E_{\text{ex}}|^2 \cdot |E_{\text{rs}}|^2. \quad (1)$$

2010 年,美国的 Crozier 小组提出,设计具有两个等离激元共振(SPR)共振峰的 SERS 基底:一个位于激发光波长,实现 $|E_{\text{ex}}|^2$ 的最大化,一个位于目标分子的特定拉曼谱线处,实现 $|E_{\text{rs}}|^2$ 的最大化,通过两次增强提升特定谱线的拉曼信号. 通过实验,该小组证实了这一设计比类似工艺制备的单峰 SERS 基底的增强因子要提高 1 个数量级左右^[3]. Crozier 小组在报道中指出,得益于银在可见波段的损耗较

收稿日期: 2015-03-09.

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(14KJB510016).

通讯联系人: 姚洁, 博士, 讲师, 研究方向: 微纳光子学. E-mail: yaojie1@njnu.edu.cn

小,采用银作为基底的金属材料可以获得比金更高的拉曼增强因子.但是由于银容易氧化,银-介质-银结构的双 SPR 拉曼基底的有效期短,在后续报道的工作中,研究者采用的金属是金,而不是银^[4].虽然有报道提出可以通过某些方法延缓银的氧化^[5],但这并不是根本的解决办法.有报道提出可以同时利用银的低损耗和金的抗氧化性比如在银膜上镀金^[6]、或者采用金银合金^[7]作为基底等,这些方法或者增加了制备的难度^[6],或者可控性较差^[7].本文提出,针对金属-介质-金属结构的双 SPR 的拉曼基底,采用金-介质-银的结构,与金-介质-金相比,可以在保持基底抗氧化性能的同时提高基底的拉曼增强因子.同时,由于上层金属纳米颗粒仍然是金,与银-介质-银相比,该结构可以有效抑制基底的高阶响应,减少高阶共振对测量的干扰.本文采用有限元仿真软件 COMSOL,通过数值仿真来证实本文的观点.

1 数值仿真模型

所研究的拉曼基底的结构如图 1(a)所示,它采用金属-介质-金属结构.该结构可以通过微纳加工工艺实现:先在二氧化硅基底上镀上厚度为 100 nm 的金属层,然后镀上厚度为 25 nm 的二氧化硅介质层,最后通过电子束刻蚀(EBL)形成金属颗粒点阵.金属颗粒点阵采用四方阵列,周期为 P ,金属颗粒为高度 40 nm 的圆饼,直径为 D .本研究计算正入射情况下一个周期单元的电磁场分布来获得基底对入射电场的平均增强能力,并以此作为衡量基底提高拉曼散射信号能力的指标,具体做法如下所述.

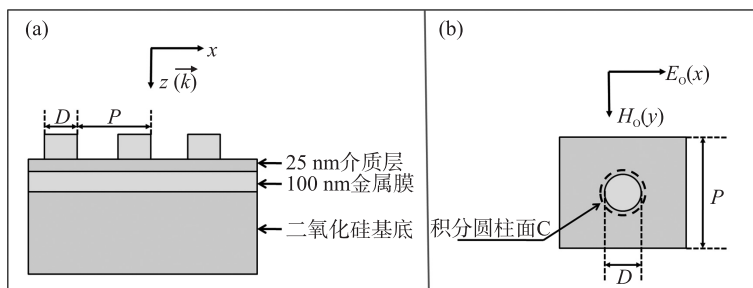


图1 模型示意图

Fig.1 Model structure

计算模型为三维仿真环境的一个多层结构,依次为二氧化硅基板,100 nm 的金属层,25 nm 的二氧化硅层,位于中心的高 40 nm、直径为 D 的金属圆饼和上层空气层.最下层的基底和最上层的空气层各连接 1 个理想匹配层(PML)以模拟无限厚的基板和空气层.另外 4 个边界设成两对周期边界以模拟无限大的阵列.入射光沿 z 轴正入射,电场沿 x 方向偏振,大小为 $E_0=1$ V/m,如图 1(b)所示.计算时,二氧化硅的折射率取 1.44,金属金或银的折射率来自文献[8]的实验参数.电场的平均增强因子 EN 采用距金属圆饼 5 nm,高度 45 nm 的圆柱面 C 上的电场强度取按(2)式做计算得到:

$$EN = \frac{\iint_C |E| ds}{\iint_C |E_0| ds} \quad (2)$$

2 结果与讨论

为了检查模型的正确性并保证计算结果的可参考性,本研究采用 Crozier 小组拉曼实验中所采用的化合物作为基底的目标分子.目标分子在 783 nm 激发光的作用下,拉曼位移 1046 cm^{-1} 的谱线波长位于 850 nm 附近.为了在 783 nm 和 850 nm 处两次获得场增强的极大值,需要调节金属圆盘的几何参数,使得金属圆盘的电偶极共振(局域表面等离子激元共振, LSPR)发生在 783 nm 和 850 nm 之间,即 820 nm 附近.同时,调节金属圆盘的阵列参数 P ,使阵列在波长 820 nm 处激发金属膜表面的等离激元波,即发生表面等离激元共振(SPR).SPR 的出现,使较宽的 LSPR 共振峰一分为二,分别位于所期望的 783 nm 和 850 nm 处.正入射情况下,金属表面等离激元波矢 k_{spp} 由阵列的倒格矢提供,如式(3)所示.

$$k_{\text{spp}} = \frac{2\pi}{P} \cdot \sqrt{i^2 + j^2}, \quad (3)$$

式中, $i, j=0, 1, 2, \dots$ 为整数.由于金和银在近红外的性质很接近,两种金属的表面等离激元波矢 k_{spp} 接

近相等,因此在其他参数保持不变的情况下,采用同样的阵列参数,激发的金膜和银膜表面等离子激元波的入射光波长很接近.因此,本研究中保持金属颗粒阵列参数 $P=780\text{ nm}$ 不变,调节金属圆饼的尺寸,使双 SPR 共振的两个峰位分别位于 783 nm 和 850 nm 附近,实现双 SPR 共振增强.当采用金-介质-金结构时,金属圆饼直径 D 为 140 nm ,平均场强增强因子 EN 随波长的变化如图 2(a)所示;当采用银-介质-银结构时,金属圆饼直径 D 为 150 nm ,EN 随波长的变化如图 2(b)所示.由图可知,两种情况下平均场增强因子 EN 随波长变化的趋势一致,在 783 nm 和 850 nm 附近都获得了增强的极大值,而银-介质-银结构的基底,EN 在 783 nm 附近极值为 30,比金-介质-金结构大 25%,在 850 nm 附近极值为 48,比金-介质-金结构增大 100%,按式(1)计算,拉曼增强因子为金-介质-金结构的 6 倍以上,这反映了实验的真实情况.根据文献报道^[3],采用金-介质-金结构的基底,实验获得 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 的谱线的拉曼增强因子是 7.2×10^7 ;采用银-介质-银结构的基底时,拉曼增强因子上升为 8.4×10^8 ,增大了 10 倍多,拉曼增强因子的提高显然是来源于激发光波长和 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 的谱线处金属圆饼附近的电场强度的提高.在计算中,为了避免数值计算所带来的量化误差,本研究没有选用金属饼周围的最大场强作为比较标准,而选用了金属饼附近的平均场强增强因子作为性能指标,这虽然不能完全定量地重现实验结果,但定性地反映了实验的真实情况,计算结果是可靠而正确的.

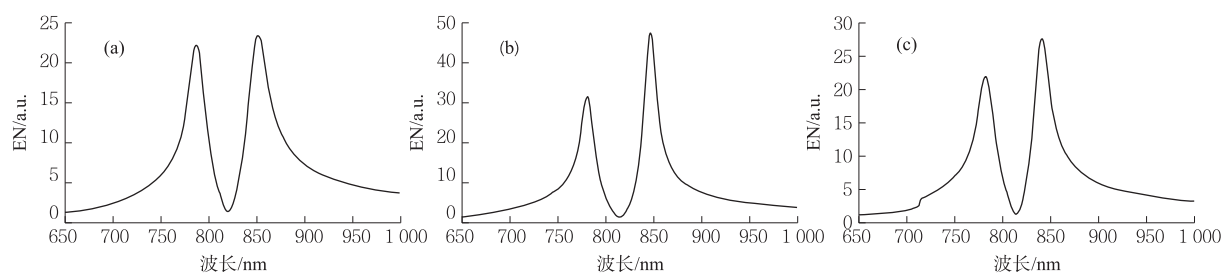


图2 不同结构情况下,金属饼周围平均场增强因子 EN 随波长的变化

Fig.2 Spectra of EN for different structures

对于金-介质-银结构,金属圆饼直径 $D=140\text{ nm}$,金属饼周围平均场强增强因子 EN 的变化曲线如图 2(c)所示.比较图 2(a)与图 2(c),当下层金属薄膜由金换成银之后,EN 在两个 SPR 共振处的极值分别上升了 10%和 25%.根据式(1),简单的基底金属的置换将使拉曼增强因子提高 89%以上.根据之前金-介质-金和银-介质-银的结果可以预见,目标分子的 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 谱线的拉曼增强因子将会超过 1.4×10^8 .同时,采用金-介质-银结构,银基底上方的介质层使银膜不易氧化,具备类似于金-介质-金结构的抗氧化能力,而制备成本却比金-介质-金结构低很多,更适合推广应用.目前,有关 SERS 基底的研究中,基底的选择性是衡量基底性能的重要指标.根据本研究的目标分子,激发光波长 783 nm 和 $1\,046\text{ cm}^{-1}$ 谱线对应的 850 nm 是基底局域场增强的对应波长,那么其他由共振所引起的场增强应该尽量压制,以避免干扰.图 3 给出了银-介质-银结构基底的近场增强谱线图及各个特殊点处对应的金属膜表面电场强度的分布情况.

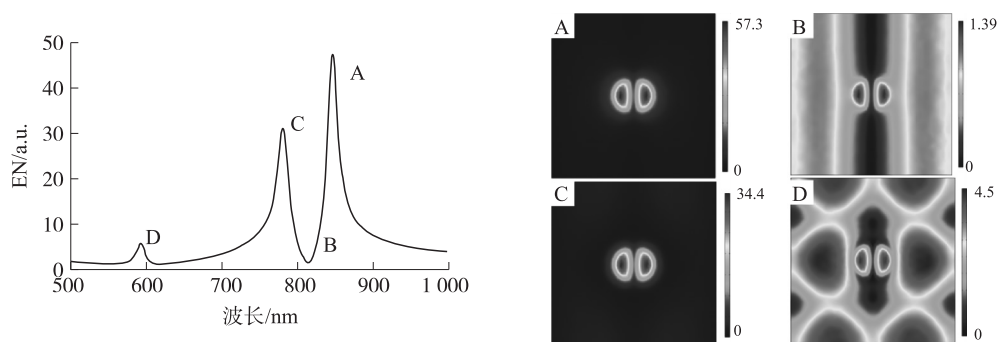


图3 银-介质-银结构基底的近场增强谱线图与谱线不同位置处金属膜表面电场强度的分布情况

Fig.3 Spectrum of EN for Ag-Dielectric-Ag structure and field distributions on metal film at special wavelengths

由图 3 可知,位于 783 nm 和 850 nm 处的两个共振峰属于金属圆饼的电偶极共振,而位于 820 nm 附近的谷位是由此处激发的金属膜表面的 $(1,0)$ 级 SPR 与金属圆饼的电偶极共振造成的造

成的 $(1,0)$ 级 SPR 对应式(3)中的 i 取1, j 取0.随着波长变短,在600 nm处,金属膜表面的 $(1,1)$ 级 SPR 被激发($i=j=1$).由于600 nm处不存在金属圆饼的 LSPR 共振,因此 SPR 不会与 LSPR 耦合而造成近场增强的谷位.但是,由于 SPR 的存在,相邻金属圆饼之间的耦合增强,导致此处局域场增强再次达到一个峰值.由于待测样品通常含有多种分子,这个场增强峰的存在有可能对目标分子的检测信号形成干扰.

采用金-介质-银结构,可以有效抑制这一高阶共振,获得与金-介质-金结构类似的性质.对于金-介质-金结构,金属损耗使得600 nm附近的高阶共振峰在对整体场增强贡献不大,EN 的峰值略大于2,如图4(a)所示.对于银-介质-银结构,由于金属损耗小,相应的高阶共振对 EN 的贡献比较明显,发生共振时,EN 接近6,如图4(b)所示.在金属-介质-金属的结构中,金属膜主要起镜面反射的作用,SPR 共振时金属圆饼周围的场增强情况主要取决于相应的金属纳米颗粒,因此,当采用金-介质-银结构时,相应的高阶共振对场增强的贡献不大,EN 峰值接近3,如图4(c)所示.比起银-介质-银结构,金-介质-银结构的高阶响应下降为原来的60%,对 SERS 检测的影响下降为原来的36%,得到了一定程度的抑制.

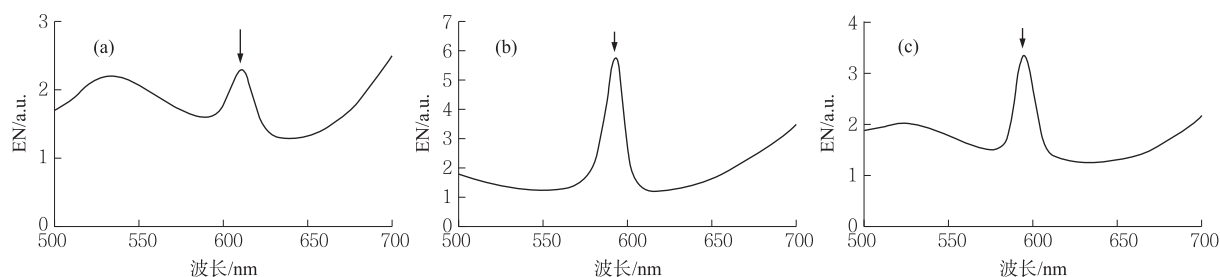


图4 不同结构情况下,高阶SPR共振处平均场增强因子EN的变化,箭头表示高阶共振所处的位置

Fig.4 EN spectra around the high order SPR for different structures

3 结论

本文提出了金属-介质-金属结构的 SERS 基底的双金属设计方案.采用金-介质-银结构,即具有抗氧化性能和对高阶共振的抑制能力,又能够获得比金-介质-金结构更高的近场场增强,从而提升基底对谱线的拉曼增强因子.这一设计通过简单的材料置换,改善了基底的性能,可以作为表面拉曼基底研究的有益参考.

[参考文献]

- [1] 田中群.表面增强拉曼光谱学中的纳米科学问题[J].中国基础科学,2001(3):4-10.
- [2] 任斌,田中群.表面增强拉曼光谱的研究进展[J].现代仪器,2004(5):1-8.
- [3] CHU Y, BANAEI M G, CROZIER K B. Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced Raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies[J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2 804-2 810.
- [4] CHU Y, WANG D, ZHU W, et al. Double resonance surface enhanced Raman scattering substrates: an intuitive coupled oscillator model[J]. Opt Express, 2011, 19(16): 14 919-14 928.
- [5] LOSURDO M, BERGMAIR I, DASTMALCHI B, et al. Graphene as an electron shuttle for silver deoxidation: removing a key barrier to plasmonics and metamaterials for SERS in the visible[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24: 1 864-1 878.
- [6] GOPALAKRISHNAN A, CHIRUMAMILLA M, ANGELIS F, et al. Bimetallic 3D nanostar dimers in ring cavities: recyclable and robust surface-enhanced raman scattering substrates for signal detection from few molecules[J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 7 986-7 994.
- [7] 刘德龙,赵乔,逯丹凤,等.基于 Kretschmann 结构的金银合金薄膜的 SERS 效应[J].高等学校化学学报,2014,35(10):2 207-2 213.
- [8] Palik E D. Hand book of optical constants of solids[M]. Boston: Academic Press, 1985.

[责任编辑:顾晓天]