

文章编号:1004-5929(2012)01-017-06

## 基于 Klarite 芯片的表面增强拉曼散射特性研究

王俊俏,朱双美,何金娜,程永光,范春珍,蔡根旺,梁二军\*

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

**摘要:** 本文介绍了一种商用的表面增强拉曼芯片(Klarite),并对其表面形貌、拉曼活性进行了表征和测试分析。Klarite 芯片由于独特的倒金字塔形设计使得其具有较好的拉曼活性、稳定性和重现性,为生命科学和分析化学研究提供了有力的研究工具。此外,我们对 Klarite 芯片在外电磁场作用下的表面电场分布进行了模拟,发现一个结构单元中存在多个“热点”区域,并且最大电磁场的增强随着倒置金字塔的高度  $h$  改变而变化,当  $h$  为 600 nm 时,电磁场增强达到最大,约为 25 倍。

**关键词:** Klarite 芯片;表面增强拉曼散射;电场增强

中图分类号:O433, TB39 文献标识码:A

## Surface-Enhanced Raman Scattering Properties of Klarite Chips

WANG Jun-qiao, ZHU Shuang-mei, HE Jin-na, CHENG Yong-guang,

FAN Chun-zhen, CAI Gen-wang, LIANG Er-jun\*

(School of physical Science & Engineering and Key Laboratory of Materials Physics of  
Ministry of Education of China, ZhengZhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** In this article, a kind of commercial surface-enhanced Raman scattering substrates (called Klarite chips) is introduced. The surface morphology and Raman activity of the Klarite chips are investigated. The Klarite chips exhibit good Raman activity, stability and repeatability due to special design of inverse pyramid-shaped structures, which provide a powerful tool for bioscience and analytical chemistry fields. The distributions of electric field on the surface of Klarite chips under external electromagnetic field are simulated. It is shown that there are several “hot spots” in one cell and the enhancement of the electric field varies with the height of inverse pyramid-shaped structures. The field enhancement factor reaches its maximum of about 25 when the height of the inverse pyramid-shaped structures is 600nm.

**Key words:** Klarite chip; surface-enhanced Raman scattering; field enhancement

### 1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)光谱是一种分子

振动光谱,可以反映界面物质与分子之间的相互作用、分子的吸附行为和分子本身的特征结构,具有很高的灵敏度,已经成为表面材料科学和电

收稿日期:2011-06-30; 修改稿日期:2011-10-12

基金项目:国家自然科学基金(10974183)

作者简介:王俊俏(1982-),男,博士。研究方向:新型超结构材料的设计及其应用研究。E-mail:nkjq@yahoo.cn

通讯作者:梁二军。E-mail:ejliang@zsu.edu.cn

化学的有力研究手段,并在单分子检测、环境监测、食品安全、生物医药和生化传感等领域中获得广泛的应用<sup>[1-5]</sup>。

能作为 SERS 基底的材料通常有 Ag、Au、Cu 和 Pt 等少数金属,其中 SERS 基底通常包括金属纳米溶胶体系、金属纳米颗粒薄膜以及金属纳米有序结构<sup>[6-8]</sup>等。金属纳米溶胶体系多采用化学合成方法制备,由于其制备方法简单并可以通过控制化学反应条件生成多种形貌、不同尺寸的金属纳米颗粒,溶胶中多形貌的金属纳米颗粒在外界电磁波的作用下可以形成很强的局域电磁场,因此可以极大增强金属纳米颗粒周围探针分子的拉曼信号,但是影响化学反应的条件较多必然导致金属纳米溶胶体系制备的 SERS 基底的重复性和稳定性较差;金属纳米颗粒薄膜的制备方法包括化学方法、物理沉积和激光诱导沉积等,利用这些方法制备的金属纳米颗粒的尺寸和薄膜形状都依赖于具体的技术和实验条件,其稳定性、重复性和增强因子也都有待提高;金属纳米有序结构由于其在一定维度上具有规则的周期排列,利用其可以实现大面积、高重复性和稳定性的 SERS 基底,具有重要的应用价值和市场前景。离子束刻蚀<sup>[9]</sup>、自组装<sup>[10]</sup>、LB 膜转移技术<sup>[11]</sup>、光刻<sup>[12]</sup>、纳米压印技术<sup>[13]</sup>等都是金属纳米有序结构常用制备手段。

Renishaw Diagnostics 公司生产的 Klarite 芯片为生命科学和分析化学研究提供了独特的解决方案<sup>[14]</sup>,采用 SERS 技术来分析鉴定生物、化学物质。Klarite 芯片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光子晶体,然后在硅基底上镀上一定厚度的金,形成了金的二维倒金字塔周期结构,利用半导体工业的大规模生产工艺,能够生产大批量的可重现的 SERS 芯片,由于 Klarite 芯片的独特设计使得它具有很好的拉曼信号重现性和稳定性。

本文对 Renishaw Diagnostics 公司的 Klarite 型商用 SERS 芯片进行了表征,并对其作为 SERS 衬底的稳定性和重复性进行了测试,最后对其拉曼增强的机理进行了分析和模拟。

## 2 实验部分及分析

### (1) 样品表征:

首先我们对 Klarite 样品的表面形貌进行了

测量和分析,图 1 是样品的原子力显微镜 (AFM) 表面形貌扫描图,其中左图是样品二维表面形貌图,插图是其局部三维图,从中可以看出样品表面为网格结构,而网格线之间为倒金字塔结构。右图是样品沿着黑色线条方向的表面高度分析图。从中可知倒金字塔底面平均边长约  $1.25 \mu\text{m}$ ,平均高度约为  $500 \text{ nm}$ ,网格条形平均宽度约  $730 \text{ nm}$ ,结构平均周期约为  $1.98 \mu\text{m}$ 。

### (2) SERS 特性测试:

我们用罗丹明 6G (R6G) 和结晶紫 (CV) 作为分子探针研究了 Klarite 芯片的 SERS 活性。R6G 和 CV 溶液浓度分别为  $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  和  $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。拉曼光谱仪激发光波长为  $514 \text{ nm}$  或  $633 \text{ nm}$ ,激光功率分别为  $7.5 \text{ mW}$  和  $2.5 \text{ mW}$ ,积分时间  $10 \text{ s}$ 。

图 2(a) 是用 R6G 作为探针分子在同一 Klarite 基片的不同区域上测得的拉曼光谱图,激发波长为  $514 \text{ nm}$ 。从图中可以看出尖锐的拉曼峰分别出现在  $611 \text{ cm}^{-1}$ 、 $772 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1184 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1362 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1508 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1574 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1650 \text{ cm}^{-1}$  处,这与以前的实验和理论相一致<sup>[15,16]</sup>。谱线 1~5 是同一样品的不同区域测量得到拉曼信号,可以看出同一块 Klarite 样品的不同区域的拉曼信号的重现性比较好。图 2(b) 是不同的 Klarite 样品的测量得到的 R6G 的拉曼信号,激发波长为  $633 \text{ nm}$ 。从中可知不同的 Klarite 芯片也具有较好的拉曼增强的稳定性和重现性。

图 3 是 CV 分子作为探针得到的拉曼信号,激光激发波长为  $532 \text{ nm}$  和  $633 \text{ nm}$ 。图 3(a) 是在同一块 Klarite 芯片上的不同区域测得的拉曼信号,(b) 是不同的 Klarite 芯片得到的拉曼信号。CV 的拉曼峰分别出现在  $726 \text{ cm}^{-1}$ 、 $806 \text{ cm}^{-1}$ 、 $916 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1174 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1375 \text{ cm}^{-1}$ 、 $588 \text{ cm}^{-1}$  和  $1620 \text{ cm}^{-1}$  位置。同一 Klarite 芯片的不同区域和不同的 Klarite 芯片都表现出了很好的拉曼活性,具有较好的 SERS 稳定性和重现性。

以 R6G 的 SERS 信号为例对 Klarite 芯片的增强因子进行估算,增强因子 (EF) 公式如下<sup>[17]</sup>:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{abs}}}{I_{\text{bulk}}/N_{\text{bulk}}}$$

其中,  $I_{\text{SERS}}$  吸附在基底上探针分子的特征峰的积分面积(或强度),  $N_{\text{abs}}$  活性基底上激光所照

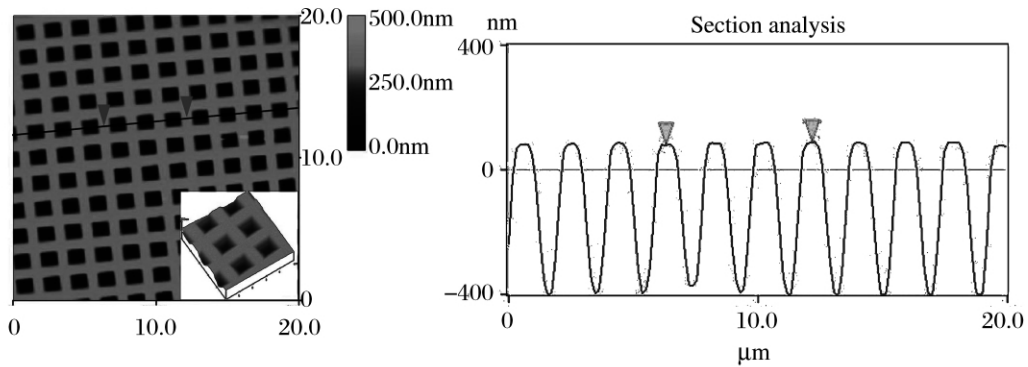


Fig. 1 AFM images of the morphology (left) and the histograms of surface depth (right) of the Klarite chip.

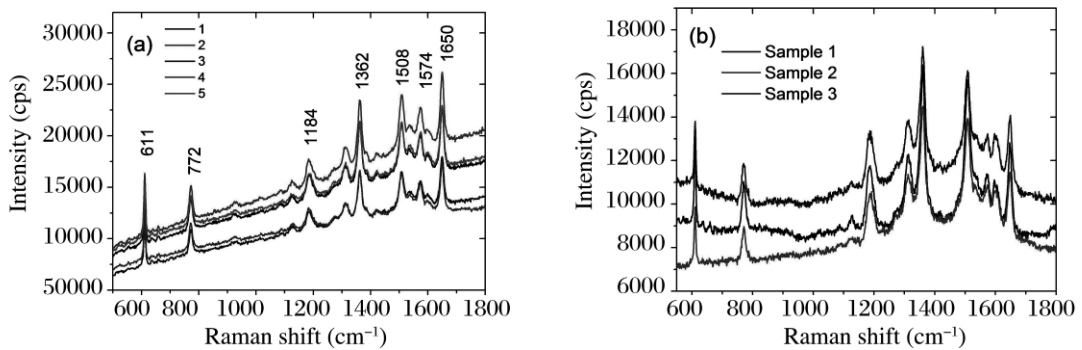


Fig. 2 SERS spectra of the R6G molecules obtained from (a) different positions of the same Klarite chip excited at 532 nm and (b) different Klarite chips excited at 633 nm

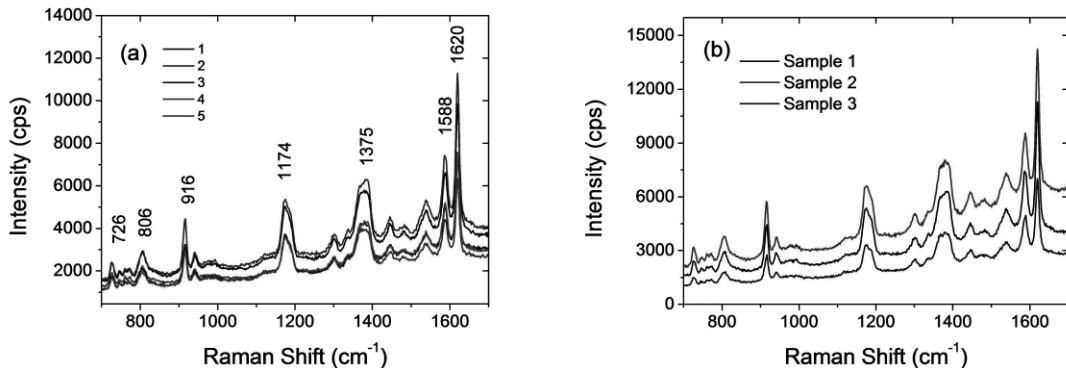


Fig. 3 SERS spectra of CV molecules obtained from (a) different positions of the same Klarite chip excited at 532 nm and (b) different Klarite chips excited at 633 nm

射到的探针分子数,  $I_{\text{bulk}}$  没有 SERS 基底时候探针分子特征峰的积分面积(或强度),  $N_{\text{bulk}}$  没有 SESR 芯片时激光能照射到的有效探针分子数;

根据文献[18]可以得到  $N_{\text{abs}}$  的公式如下:

$$N_{\text{abs}} = \frac{N_d A_{\text{laser}} A_N}{\sigma}$$

其中  $N_d$  是激光辐照区域倒金字塔结构的是数

密度,  $A_{\text{laser}}$  是激光聚焦斑点大小,  $A_N$  是倒置金字塔单元的大小;  $\sigma$  是单个探测吸附分(R6G)所占的面积。在我们的实验中,激光斑点大小  $A_{\text{laser}} \approx 3.5 \mu\text{m}$ , R6G 分子的长轴约为  $1.4 \text{ nm}$ <sup>[2]</sup>, 因此可以知道单个 R6G 分子所占的面积不超过  $4 \text{ nm}^2$ , 即  $\sigma \approx 4 \text{ nm}^2$ 。以此, 我们可以得到激光辐照区域的 SERS 基片上的总分子数

$N_{\text{abs}} \approx 2.3 \times 10^6$ 。在我们实验中,激光聚焦区域约  $3.5 \mu\text{m}$ ,聚焦深度假设为  $5 \mu\text{m}$ 。假设块 R6G 密度为  $1.26 \text{ g/cm}^3$ ,那么可以估算出没有 SERS 芯片时候激光辐照区域的有效分子数  $N_{\text{bulk}} \approx 2.7 \times 10^{10}$ 。以 Fig. 2(a)光谱曲线 1 中的  $611 \text{ cm}^{-1}$  为例,SERS 增强信号强度为 15024,没有基片时候的信号约为 130,因此可以估算得到 Klarite 芯片的 SERS 增强因子约为  $EF \approx 1.3 \times 10^6$ 。这与我们下面利用数值模拟计算的结果基本吻合。

### (3) 电磁场增强机理分析:

导致 SERS 的原因很复杂,到目前为止有两种比较公认的解释,即物理电磁场增强机制和化学增强机制<sup>[19,20]</sup>,其中物理电磁场增强起着主要的作用。物理增强机制认为 SERS 效应起源于粗糙或者有序结构金属表面等离子共振导致的表面电磁场增强。它认为粗糙的金属表面受到光照射时,金属表面的局域表面等离子体能被激发到高的能级,与光波电磁场耦合,并发生共振,使金属表面的电磁场增强,从而将拉曼散射信号放大。这种理论认为金属表面的粗糙化或者周期结构分布是光波和表面等离子体耦合的必要条件;化学增强模型认为拉曼散射信号的增强是由于吸附在粗糙金属表面的物质分子极化率改变而引起的,金属表面与吸附分子之间发生了较强的化学作用,产生电荷转移。

我们利用 CST MICROWAVE STUDIO (CST MWS) 软件<sup>[21]</sup>对 Klarite 芯片的结构进行建模,并对其在外部电磁场激励下的空间电场分布进行了模拟。图 4(a)是 Klarite 芯片一个周期单元的结构示意图,周期  $P=1.98 \mu\text{m}$ ,倒金字塔底面边长  $a=b=1.25 \mu\text{m}$ ,网格宽度  $w=730 \text{ nm}$ ,倒金字塔的高度  $h=500 \text{ nm}$ 。入射电磁场波矢垂直与周期单元的表面(沿着  $z$  方向),电场沿着  $y$  方向,波长为  $667 \text{ nm}$ 。图 4(b)是在波长为  $667 \text{ nm}$  电磁场激励下,样品表面电场分布图,可以看到在倒金字塔底部区域存在 4 个电磁场较强的区域(图中的红色区域),在这些区域分子拉曼信号将被极大增强。

倒金字塔的高度  $h$  会影响空间电场的强度和分布,我们假设入射初始电磁场  $E_0 = 9.8 \times 10^6 \text{ V/m}$ ,入射方向沿着  $z$  轴,电场沿  $y$  轴方向。图 5 是在不同金字塔高度下,空间电场在  $y$  方向的最大值与初始电场强度的比值。从图中可以看到,随着倒金字塔高度的增加电场增强显著增大,当  $h$  为  $600 \text{ nm}$  的时候,电场增强达到最大,  $|E_{\text{max}}(y)/E_0| \approx 25$ , SERS 增强因子  $|E_{\text{max}}(y)/E_0|^4 \approx 4 \times 10^5$ ,而随着  $h$  的进一步增加,电场增强反而减小。形成电磁场增强的主要原因是由于金属界面在外界电磁场作用下形成的局域表面等离子体共振所造成的。

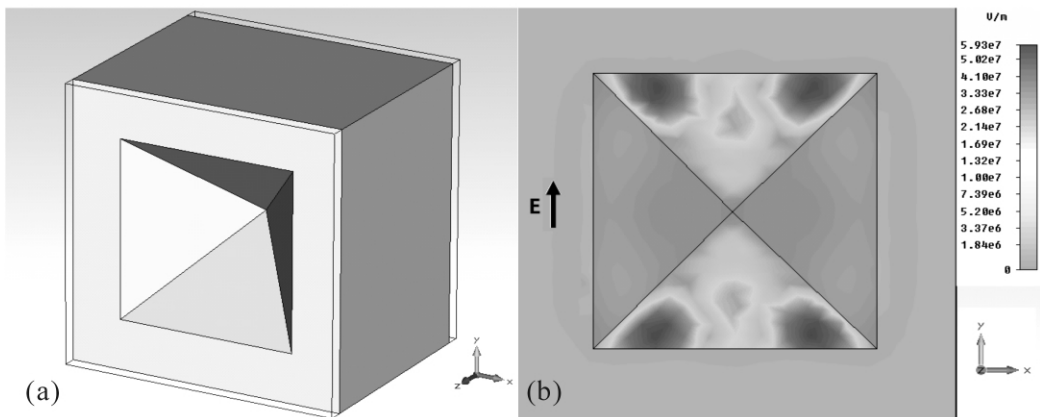


Fig. 4 The unit cell model (a) and surface electric field distribution (b) of inverted pyramid structure.

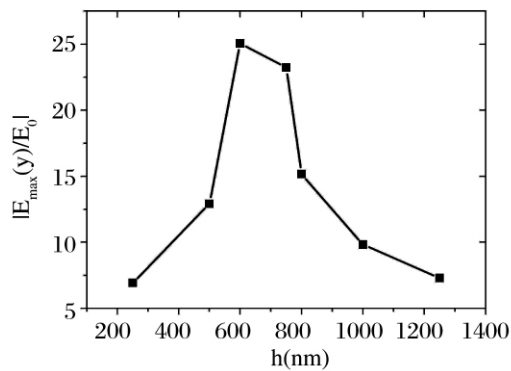


Fig. 5 The electric field enhancement with the height of inverted pyramid structure

### 3 结论

我们对一种商用的 SERS 芯片进行了表征和拉曼测试,该芯片由于有特殊的倒置金字塔型结构构成展现出良好的拉曼活性、重现性和稳定性,可以用来实现高灵敏度的生物分子探测和化学分析,并且我们对其 SERS 的物理增强机制进行了模拟,发现其在外电磁场作用下,存在多个热点区域,来实现电场和拉曼信号的增强。

#### 参考文献:

- [1] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275: 1102–1106.
- [2] 孔令策, 左国民, 刘广强, 等. 表面增强拉曼光谱检测水中微量的芬太尼[J]. *光散射学报*, 2010, 22: 34–38. (Kong lingce, Zuo Guomin, Liu Guangqiang, *et al.* Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Trace Fentanyl Detection in Water [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2010, 22: 33–38.)
- [3] 滕敏, 陈俊科, 孙予, 等. 注射用针剂药物的拉曼散射光谱研究[J]. *光散射学报*, 2010, 22: 382–390 (Teng Min, Chen Junke, Sun Yu, *et al.* Identification of Injection Drugs by Raman Spectroscopy [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2010, 22: 382–390.)
- [4] 胡娟, 张春阳. 应用于基因分析的最新 SERS 技术[J]. *化学进展*, 2010, 22: 1641–1647. (Hu Juan, Zhang Chunyang. Surface-Enhanced Raman Scattering Technology and Its Application to Gene Analysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22: 1641–1647.)
- [5] Liying Wang, Ying Sun, Jian Wang, *et al.* Sensitivity enhancement of SPR biosensor with silver mirror reaction on the Ag/Au film [J]. *Talanta*, 2009, 78: 265.
- [6] Schmidt J P, Cross S E, Buratto S K. Surface-enhanced Raman scattering from ordered Ag nano-cluster arrays [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 10657.
- [7] Zhening Zhu, Haifeng Meng, Wenjing Liu, *et al.* Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes [J]. *Angew. Chem.*, 2011, 50: 1593–1596.
- [8] Lau D, Furman S. Fabrication of nanoparticle micro-arrays patterned using direct write laser photo-reduction [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255: 2159–2161.
- [9] MoberlyChan W J, Adams D P, Aziz M J, *et al.* Fundamentals of focused ion beam nanostructural processing: below, at, and above the surface [J]. *MRS Bull*, 2007, 32: 424–432.
- [10] Chen J, Rettner C, Sanders D, *et al.* Dense self-assembly on sparse chemical patterns: Rectifying and multiplying lithographic patterns using block copolymers [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 3155–3158.
- [11] 黄春玉, 吕男, 迟力峰. 利用 Langmuir-Blodgett 技术构筑表面微结构的方法 [J]. *化学进展*, 2007, 19: 852–859. (Huang Chunyu, Lu Nan, Chi Lifeng. Surface Patterning Approaches Based on Langmuir-Blodgett Technique [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19: 852–859.)
- [12] Bloomstein T M, Marchant M F, Deneault S, *et al.* 22 nm immersion interference lithography [J]. *Opt. Express*, 2006, 14: 6434–6443.
- [13] Ro H W, Peng H, Niihara K I, *et al.* Self-sealing of nanoporous low dielectric constant patterns fabricated by nanoimprint lithography [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 1934–1939.
- [14] www.renishawdiagnostics.com.
- [15] Hildebrandt, Stockburger M. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver [J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 5935–5944.
- [16] Guthmuller J, Champagne B. Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated by Time-Dependent Density Functional Theory: Vi-

- bronic and Solvent Effects[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 3215–3223.
- [17] Huiying Jia, Jiangbo Zeng, Wei Song, *et al.* Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496: 281–287.
- [18] Orendorff C J, Gearheart L N, Jana R, *et al.* Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8: 165–170.
- [19] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, *et al.* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008, 1: 601–626.
- [20] Lombardi J R, Birke R L. A unified view of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42: 734–742.
- [21] [www.cst.com](http://www.cst.com).