

文章编号:1001-5078(2011)08-0850-06

· 激光应用技术 ·

# 纳米银基底表面增强拉曼散射效应仿真及优化

邸志刚<sup>1,2</sup>, 姚建铨<sup>1</sup>, 张培培<sup>1</sup>, 贾春荣<sup>2</sup>, 邴丕彬<sup>1</sup>, 杨鹏飞<sup>1</sup>, 郑一博<sup>1,3</sup>

(1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 教育部光电信息科学与技术重点实验室, 天津大学, 天津 300072;

2. 河北联合大学电气工程学院, 河北 唐山 063009; 3. 河北省光电信息与地球探测技术重点实验室, 石家庄经济学院, 河北 石家庄 050031)

**摘要:**为了更大发挥拉曼光谱在生物检测及传感领域中的作用, 表面增强拉曼散射中信号增强与基底复用之间平衡优化需求一直在激励着新型基底的发展。通过用有限元方法对不同银纳米结构(不同尺寸、不同大小、不同结构)基底的表面增强拉曼散射效应进行设计优化。对三种常见结构基底进行仿真, 并对结果进行对比分析, 表明仿真结果与已发表的相似基底实验结果一致。

**关键词:**拉曼散射; 表面增强拉曼散射; 有限元法; 基底; 纳米粒子

**中图分类号:** O433    **文献标识码:** B    **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2011.08.006

## Simulation and optimization of SERS effect in nano Ag substrates

DI Zhi-gang<sup>1,2</sup>, YAO Jian-quan<sup>1</sup>, ZHANG Pei-pei<sup>1</sup>, JIA Chun-rong<sup>2</sup>, BING Pi-bin<sup>1</sup>

YANG Peng-fei<sup>1</sup>, ZHENG Yi-bo<sup>1,3</sup>

(1. College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Institute of Laser and Optoelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Electrical Engineering, Hebei United University, Tangshan, 063009, China; 3. Hebei Key Laboratory of Optoelectronic Information and Geo-detection Technology, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China)

**Abstract:** In order to strengthen the effect of Raman spectroscopy in bio-detection and sensor fields, the requirement to optimize the balance between signal enhancement and reproducibility in surface enhanced Raman scattering (SERS) is stimulating the development of novel substrates for enhancing Raman signals. The Raman enhancements produced from a variety of nanometer SERS substrates with different size, space, and shape are simulated and optimized by finite element electromagnetic simulation. A theoretical comparison between four major generic types of SERS substrate has been performed and the results are presented and discussed. The results of the simulation are consistent with the published experimental data of similar substrates.

**Key words:** Raman scattering; surface enhancement Raman scattering (SERS); finite element; substrates; nanoparticles

### 1 引言

拉曼散射是在光子与分子之间的非弹性散射过程, 散射光子由于分子独特的分子振动能量而发生频移。拉曼散射光谱信息可以鉴别散射分子, 因此拉曼光谱在生物鉴别和传感技术中是通用的关键技

术。近期单分子检测技术的发展为分析化学和生命

**基金项目:** 国家“973”计划项目(No. 2010CB327801)资助。

**作者简介:** 邸志刚(1975-), 男, 博士, 主要从事太赫兹应用技术方面的研究工作。E-mail: dzg0512@sohu.com

**收稿日期:** 2011-02-21

科学提供了新的机遇<sup>[1]</sup>,具有广泛应用潜力的就是表面增强拉曼散射技术<sup>[2]</sup>,它是可以在极低浓度,甚至是单分子情况下检测简单有机物<sup>[3]</sup>和复杂生物分子<sup>[4]</sup>的无损技术。

SERS 技术的基础是金属基底在可见光电磁频谱的共振频率下对表面等离子的传输能力的支持<sup>[5]</sup>。这些表面等离子通过在目标原子附近产生增强的电场以增强拉曼信号<sup>[6]</sup>。除了电磁机理外,目标原子的拉曼信号也可以通过更复杂并且数量很低的化学和电机理增强,但是这些相对于电磁激励而言很微弱<sup>[7]</sup>。银和金是 SERS 基底应用最广泛的材料,应用最多的就是球形纳米粒子<sup>[8]</sup>,典型的基底类型如图 1 所示。



图 1 主要 SERS 基底类型示意图

此外通过扫描探针显微镜可见的纳米尺寸表面和尖端结构也越来越多的应用在实验中<sup>[9]</sup>。到目前为止,很少有比较这些不同类型基底的特性的文献报道,但是通过对可选 SERS 基底进行对比,对实验具有很强的指导意义。

在 SERS 电磁机理仿真上, M. I. Mishchenko, L. D. Travis 等人已做出很大努力<sup>[10]</sup>,但是因为由散射产生的次波不仅取决于入射波的特征,还取决于其他散射附近产生的场,因而对 SERS 仿真是一项非常复杂的工作。因此,对于多数实用情况下,比如在 SERS 仿真中要用到数值方法。因为场增强强烈地依赖于物理参数,比如:表面结构、光学常数和激发条件等,要得到健全的模型,需要对计算进行详细考虑。因为直接测量场增强不太可能,所以对数值结果的确认是一项严峻的挑战。

本文用有限元方法对三种主要类型的 SERS 基底的表面增强拉曼效应进行电磁仿真,并且对相近尺寸、间距的基底进行仿真以便对结果进行比较,从而可以更大发挥表面增强拉曼散射的作用,对后期实验具有重要的指导意义。

## 2 实验

为了详细对比及优化设计 SERS 基底,对三种常见类型的金属纳米结构进行三维仿真。仿真的四种结构详细描绘如图 2 ~ 图 4 所示。

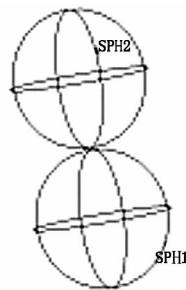


图 2 纳米球(球半径为  $r$ ,球间距为  $d$ )

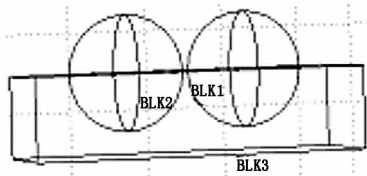


图 3 纳米半球(球半径为  $r$ ,半球间距为  $d$ )

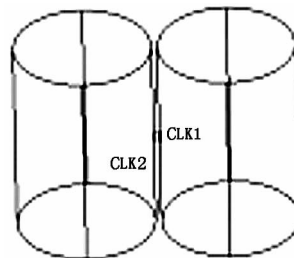


图 4 纳米棒(棒半径为  $r$ ,长度为  $h$ ,棒间距为  $d$ )

仿真中采用银纳米粒子,其光学常数取自广泛应用的文献[11]。频率在 200 ~ 1000 的入射波的偏振方向在入射面上以保证激发等离子。输入的电波可用式(1)表示:

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \exp(ik \cdot \vec{r} - i\omega t) \tag{1}$$

$$H(\vec{r}, t) = H_0 \exp(ik \cdot \vec{r} - i\omega t)$$

式中,  $E(r, t)$  和  $H(r, t)$  分别表示在位置  $r, t$  时刻的电场和磁场;  $E_0$  和  $H_0$  分别是电场强度和磁场强度;  $k$  是波矢;  $\omega$  是入射波角频率。若忽略光学非线性效应,且只考虑弹性散射,则散射体周围的电磁场互相独立,即:

$$\begin{aligned} E(r, t) &= E_{in}(\vec{r}, t) + E_{sc}(\vec{r}, t) \\ H(r, t) &= H_{in}(\vec{r}, t) + H_{sc}(\vec{r}, t) \end{aligned} \tag{2}$$

式中,下脚标 in 和 sc 表示入射波和散射波。在仿真区域内电磁波满足麦克斯韦方程组,在媒介和散射体的交界面处符合边界方程,从而:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times E) - \omega^2 \epsilon \mu E &= 0 \\ \nabla \times (\nabla \times H) - \omega^2 \epsilon \mu H &= 0 \\ (E_2(\vec{r}) - E_1(\vec{r})) \times \vec{n} &= 0 \\ (H_2(\vec{r}) - H_1(\vec{r})) \times \vec{n} &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

式中,  $\varepsilon, \mu$  分别是复介电常数和复磁导率;  $\vec{r}$  是散射体的范围;  $\vec{n}$  是边界处的直角坐标下单位矢量。仿真区域内的场分布肯定是这个方程组的解, 因而采用基于有限元方法的 Comsol 软件可对每种基底进行仿真求数值解。仿真过程中采用“散射边界条件”和“吸收边界条件”以将仿真区域缩减到一个有限的区域, 此外在仿真中也用到了“完美匹配层”边界条件。

仿真输出是电场强度的二维图, 其电场强度可按式计算拉曼增强  $G_{(r, \omega)}$  [12]:

$$G_{(r, \omega)} = \left| \frac{\hat{E}_{loc}(\omega_L)}{\hat{E}_{free}} \right|^2 \left| \frac{\hat{E}_{loc}(\omega)}{\hat{E}_{free}} \right|^2 \quad (4)$$

式中,  $\omega_L, \omega$  分别是入射光和散射光的角频率;  $\hat{E}_{loc}$ ,  $\hat{E}_{free}$  是有、无基底时局部矢量的绝对值(对入射光和散射光归一化), 当散射光的极性与入射光相同时, 预期的拉曼信号电磁增强可表示为 [13]:

$$G_{(r, \omega)} = \left| \frac{E_{(r, \omega)}}{E_{inc(\omega)}} \right|^4 \quad (5)$$

式中,  $E_{(r, \omega)}$  是在  $r$  处总的电场;  $E_{inc(\omega)}$  是与入射电磁波相关的电场。

### 3 实验结果分析

#### 3.1 两个银纳米粒子

通过对两个纳米银颗粒进行仿真, 其场分布如图 5 所示。其表面拉曼增强因子随粒子大小、间距及入射波长的变化情况仿真结果如图 6 所示。

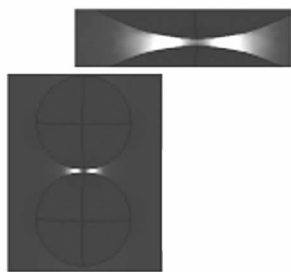
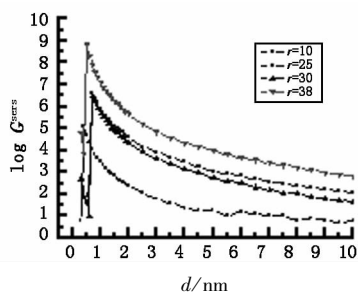
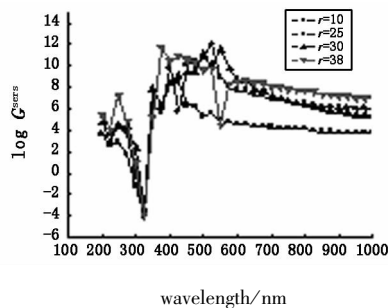


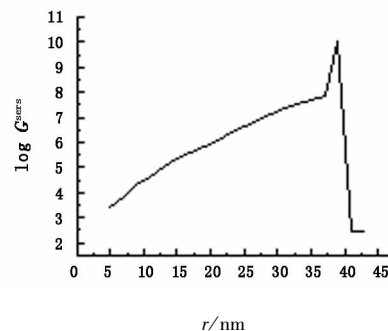
图5  $r=30 \text{ nm}, d=1 \text{ nm}, \lambda=785 \text{ nm}$  银纳米球场分布



(a)  $\lambda=785 \text{ nm}$ , 增强因子 VS 粒子间距



(b)  $d=0.7 \text{ nm}$ , 增强因子 VS 波长



(c)  $\lambda=785 \text{ nm}, d=0.7 \text{ nm}$ , 增强因子 VS 半径

图6 纳米球表面拉曼增强因子仿真结果

由图 6(a) 可见, 表面拉曼增强因子随间距的增加而减小, 间距为 0.7 nm 与 10 nm 时增强因子相差近 6 个数量级。由图 6(b) 可见, 在间距  $d=0.7 \text{ nm}$  时, 若  $\lambda=514 \text{ nm}$ , 增强因子  $r=30 > r=25 > r=38 > r=10$ ; 若  $\lambda=785 \text{ nm}$  时, 增强因子  $r=38 > r=30 > r=25 > r=10$ , 即增强因子随粒子半径的增加而增加, 但由图 6(c) 可见, 半径超过 38 nm 时增强会急剧下降。

#### 3.2 纳米棒

对纳米棒进行仿真时, 棒的长度取为 150 nm, 从而可以避免因棒的长度对拉曼增强造成影响。通过对  $r=50 \text{ nm}, d=1 \text{ nm}$  的纳米棒进行仿真, 令  $\lambda=785 \text{ nm}$ , 其场分布如图 7 所示。其表面拉曼增强因子随棒尺寸、间距及输入波长的变化仿真结果如图 8 所示。

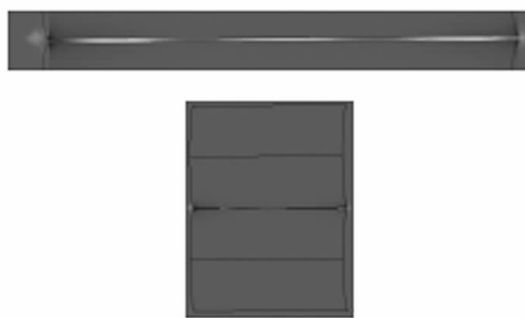
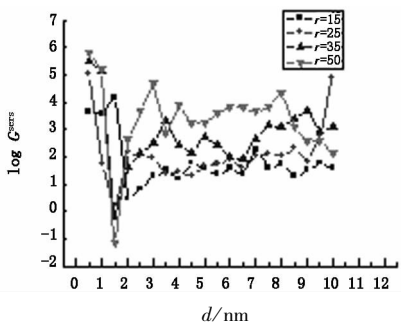
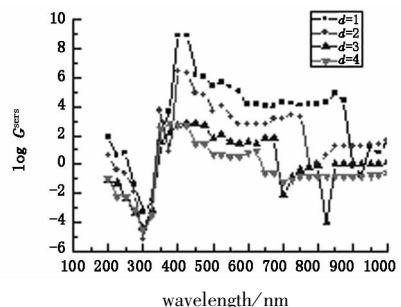


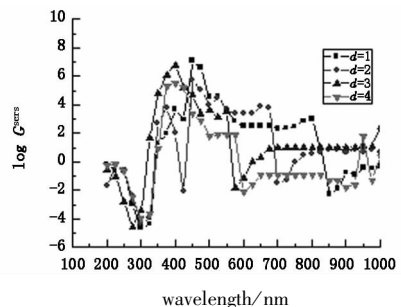
图7 纳米棒场分布示意图



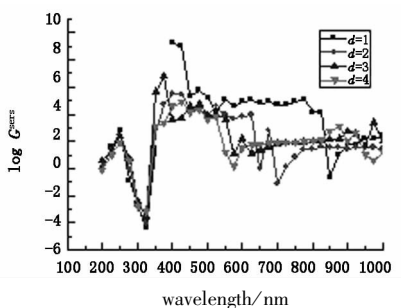
(a)  $\lambda = 785 nm$ ,不同半径增强因子 VS 间距



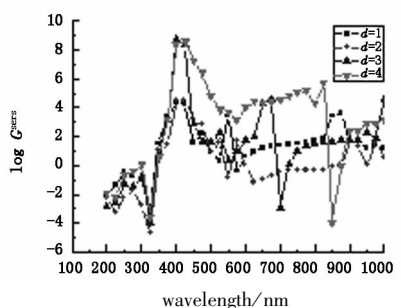
(b)  $r = 15 nm$ ,不同间距下增强因子 VS 波长



(c)  $r = 25 nm$ ,不同间距下增强因子 VS 波长



(d)  $r = 35 nm$ ,不同间距下增强因子 VS 波长



(e)  $r = 50 nm$ ,不同间距下增强因子 VS 波长

图8 纳米棒表面拉曼增强因子仿真结果

由图 8(a)可见,对于不同半径的纳米棒,若 $\lambda = 785 nm$ ,当间距  $d = 0.5 nm$  时增强最大, $d = 1.5 nm$  时增强最弱。间距在  $2 \sim 8 nm$  之间时,增强随纳米棒半径的增加而增加。由图 8(b) ~ 图 8(d)可见,对于常用的拉曼光谱检测波长  $514 nm$ , $r = 15 nm$  时间距为  $1 nm$  具有明显大的增强,而对于另外三种半径则无明显区别。波长为  $785 nm$  时, $r = 15 nm$ ,  $25 nm$ ,  $35 nm$  时,间距为  $1 nm$  增强因子最大;而  $r = 50 nm$  时,间距为  $4 nm$  时增强因子最大。

### 3.3 半球

对两个半球进行仿真,当  $\lambda = 275 nm$  时,半径  $r = 15 nm$ ,粒子间距  $d = 1 nm$ ,其场分布如图 9 所示。此外通过改变半球的半径、间距、波长从而分别得出各种情况下的表面拉曼增强因子随结构参数的变化如图 10 所示。

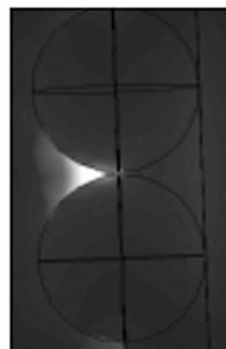
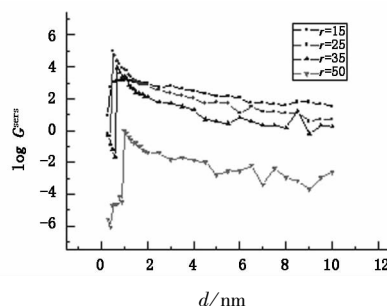
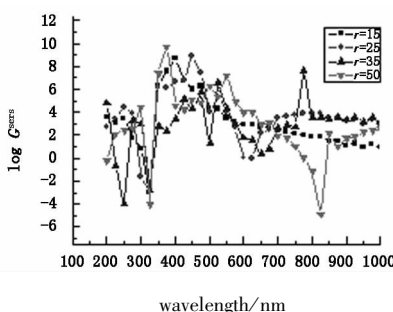


图9 纳米半球场分布示意图



(a)  $\lambda = 785 nm$ ,不同半径下增强因子 VS 间距



(b)  $d = 1 nm$  不同半径下增强因子 VS 波长

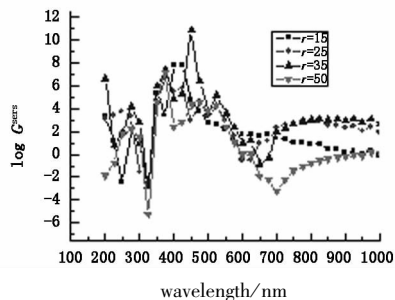
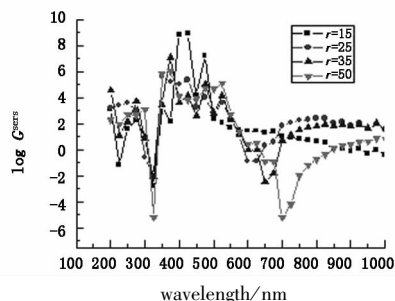
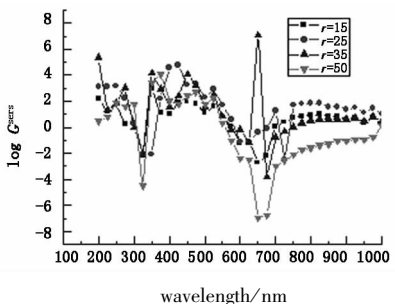
(c)  $d=2$  nm, 不同半径下增强因子 VS 波长(d)  $d=3$  nm, 不同半径下增强因子 VS 波长(e)  $d=5$  nm, 不同半径下增强因子 VS 波长

图10 纳米半球表面拉曼增强因子仿真结果

由图10(a)可见,若输入波长 $\lambda=785$  nm, $r=15$  nm时, $d=1.1$  nm增强因子最大; $r=25$  nm时, $d=0.5$  nm增强因子最大; $r=35$  nm时, $d=0.7$  nm增强因子最大; $r=50$  nm时, $d=1$  nm增强因子最大为0,其余均小于0,即没有增强产生。此外当 $r=15$  nm,25 nm,35 nm时,增强因子随间距增大而减小,而且随着半径的增大,增强因子也增大。由图10(b)~图10(e)可见,当入射波长为514 nm时,增强因子随间距增大而明显减小,但对于离子半径不太敏感。对于入射波长785 nm, $d=1$  nm时, $r=35$  nm增强因子明显最大,可达 $10^8$ ;  $d=2$  nm,3 nm,5 nm时,增强因子依次减小,且:

$$G_{d=2,r=35} > G_{d=2,r=25} > G_{d=2,r=15} > G_{d=2,r=50}$$

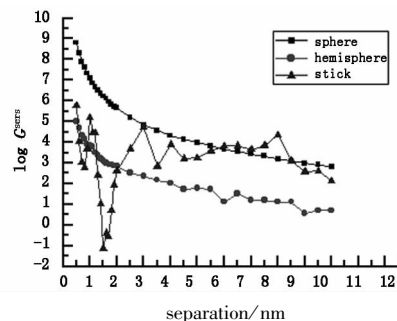
$$G_{d=3,r=25} > G_{d=3,r=35} > G_{d=3,r=15} > G_{d=3,r=50}$$

$$G_{d=5,r=25} > G_{d=5,r=15} > G_{d=5,r=35} > G_{d=5,r=50}$$

### 3.4 仿真结果比较

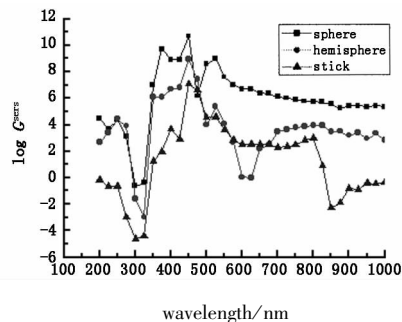
经过对三种主要结构仿真,当输入波长 $\lambda=$

785 nm时,纳米球 $r=38$  nm,纳米棒 $r=50$  nm,纳米半球 $r=25$  nm时增强因子最大,通过对三种结构的间距变化仿真,其增强因子变化如图11所示。

图11  $\lambda=785$  nm,球 $r=38$  nm,棒 $r=50$  nm  
半球 $r=25$  nm 增强因子 VS 间距

由图11可见,间距 $d=0.5$  nm时三种结构的增强因子最大,相比较而言增强因子规律是纳米球>纳米棒>纳米半球;此外纳米球和纳米半球的增强因子随间距的增加而增大,而纳米棒没有明显的变化规律。

此外,对半径 $r=25$  nm,间距 $d=1$  nm的三种结构,研究仿真了其增强因子随输入波长的变化情况,如图12所示。

图12  $r=25$  nm, $d=1$  nm 不同结构增强因子 VS 波长

由图12可见,在波长为450 nm时三种结构有最大的增强因子,而且球>半球>棒。在拉曼检测常用的波长514 nm处,纳米球增强因子最大,纳米棒次之,纳米半球最小;在785 nm处,纳米球增强因子最大,纳米半球次之,纳米棒最小。

## 4 结论

本文对三种常用SERS基底结构的增强性能进行了仿真并分析比较。仿真结果与文献[14]、[15]中的结果相比,相差1个数量级以内,由此表明本文采用的仿真方案准确可靠。此外,通过分析仿真结果可得出以下结论:首先,对于给定结构的基底,增强因子与入射波长有很强的依赖关系,这主要是由强烈依赖于纳米结构尺寸和形状的等离子体的分散

特性决定的;其次,小的尺寸不一定能够产生大的增强因子;最后,对于球形和半球形纳米粒子而言,小的粒子间距对于产生大的增强很关键。

实验表明,制造 SERS 基底结构表面相对于制备金属纳米颗粒而言非常费时且成本很高,因此,必须要在基底的性能、复用性及成本之间寻求平衡。通过选取适当形状的金属纳米颗粒而达到良好的增强效果。而且很明显设计和仿真基底要比制造基底可以节省大量的人力、物力和财力。本文的仿真结果对制造耐用、精确的 SERS 基底模型具有极强的指导意义,进而提高对 SERS 的研究效率和发展进程。

#### 参考文献:

- [1] H G M Edwards. Probing history with Raman spectroscopy [J]. *The Analyst*, 2004, 129(10): 870 - 879.
- [2] P Etchegoin, H Liem, R C Maher, et al. A novel amplification mechanism for surface enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 366(1 - 2): 115 - 121.
- [3] C Rodger, V Rutherford, P C White, et al. Towards quantitative surface enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a study of aggregation and concentration for two rhodamine dyes [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998, 29(7): 601 - 606.
- [4] P Etchegoin, R C Maher, L F Cohen, et al. New limits in ultrasensitive trace detection by surface enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375(1 - 2): 84 - 90.
- [5] M Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, 57(3): 783 - 826.
- [6] W E Doering, S Nie. Single-molecule and single nanoparticle SERS; examining the roles of surface active sites and chemical enhancement [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(2): 311 - 317.
- [7] R J C Brown, J Wang, R Tantra, et al. Electromagnetic modelling of Raman enhancement. from nanoscale substrates: a route to estimation of the magnitude of the chemical enhancement mechanism in SERS [J]. *Faraday Discussions*, 2006, 132: 201 - 213.
- [8] R C Maher, L F Cohen, P Etchegoin. Single molecule photo-bleaching observed by surface enhanced resonant Raman scattering (SERRS) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 352(5 - 6): 378 - 384.
- [9] D Roy, J Wang, M E Welland. Nanoscale imaging of carbon nanotubes using tip enhanced Raman spectroscopy in reflection mode [J]. *Faraday Discussions*, 2006, 132: 215 - 225.
- [10] M I Mishchenko, L D Travis, A A Lacis. Scattering, absorption, and emission of light by small particles [M]. Cambridge: UK. Cambridge University Press, 2002.
- [11] Marvin J Weber, Ph D. Handbook of optical materials [M]. New York: CRC Press, 2003: 352 - 353, 372.
- [12] A Otto. Surface-enhanced Raman scattering: "Classical" and "Chemical" origins [C] // *Light Scattering in Solids IV*, Springer, Berlin, Germany, 54 of *Topics in Applied Physics*, 1984: 289 - 418.
- [13] K Kneipp, Y Wang, H Kneipp, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667 - 1670.
- [14] F J Garca-Vidal, J B Pendry. Collective theory for surface enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(6): 1163 - 1166.
- [15] H Xu, J Aizpurua, M Käll, et al. Electro-magnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review E*, 2000, 62(3): 4318 - 4324.