



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101776603 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 201010101575. 4

审查员 孙劭

(22) 申请日 2010. 01. 26

(73) 专利权人 中国科学院光电技术研究所

地址 610209 四川省成都市双流 350 信箱

(72) 发明人 邓启凌 杜春雷 罗先刚 杨兰英

史立芳 尹韶云

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责

任公司 11251

代理人 成金玉 贾玉忠

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006. 01)

B82B 3/00(2006. 01)

B81C 1/00(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

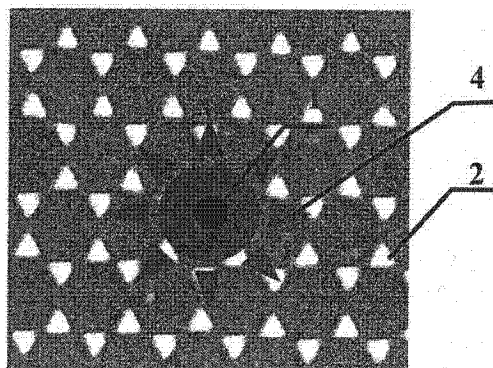
(54) 发明名称

一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法

(57) 摘要

一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,根据探测对象特点及纳米结构与待测分子的不同相互作用机制,选择利用纳米单体各结构独立的增强输出、或利用纳米双聚体、或列阵间的相互作用的群体效应的实现探测分子散射增强。(1) 根据确定的探测对象,设定拉曼增强因子 EF1,确定采用的分子散射增强模式。(2) 根据步骤 (1) 中确定采用的分子散射增强模式,预设与所述分子散射增强模式相应的金属微纳结构参数,计算模拟出所预设的金属微纳结构的拉曼增强因子 EF2。(3) 判断如果 $EF2 \geq EF1$,则确定金属微纳结构参数;如果 $EF2 \leq EF1$,则重复步骤 (2),直至 $EF2 \geq EF1$,方最后确定金属微纳结构参数。

(4) 利用微细加工的方法实现金属微纳结构阵列的制作。



1. 一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于步骤如下:

(1) 根据确定的探测对象,设定拉曼增强因子 EF_1 ,所述的探测对象为气体分子、或固体分子、或液体分子,然后根据探测对象结构特性,确定采用分子散射增强模式,所述的分子散射增强模式为:如果待测分子为单分子、或分子结构稀疏,则采用纳米单体结构实现拉曼散射增强,如果待测分子具有成对特性,则采用双聚体实现拉曼散射增强,如果待测分子具有群体特性,则采用阵列金属微纳结构实现拉曼散射增强;

(2) 根据步骤(1)中确定采用的分子散射增强模式,预设与所述分子散射增强模式相应的金属微纳结构参数,计算模拟出所预设的金属微纳结构的拉曼增强因子 $EF_2 = E(w)E(w')$,其中, $E(w)$ 为平均电场增强因子, $E(w')$ 为待测分子在特征峰 w' 处的电场增强因子;

(3) 判断金属微纳结构的拉曼增强因子 EF_2 是否大于步骤(1)中设定的拉曼增强因子 EF_1 ,如果 $EF_2 \geq EF_1$,则确定金属微纳结构参数;如果 $EF_2 < EF_1$,则重复步骤(2),直至 $EF_2 \geq EF_1$,方最后确定金属微纳结构参数;

(4) 利用双光子激光加工、或纳米压印、或纳米球自组装方法实现金属微纳结构阵列的制作。

2. 根据权利要求1所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构为纳米单体、或纳米双聚体、或纳米结构列阵。

3. 根据权利要求1所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构的材料为金、或银、或金银混合。

4. 根据权利要求1所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构可以根据探测对象的不同制作成三角形、或菱形、或环形、或五角星形、或三棱锥形、或四棱锥形、或五棱锥形、或圆柱形、或圆台形。

5. 根据权利要求1所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构的排布方式为三角形、或四边形、或六边形、或环形。

6. 根据权利要求1所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构特征尺寸从 $30\text{nm} \sim 3000\text{nm}$,为单层结构、或复合双层结构。

一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法

技术领域

[0001] 本发明属于微纳技术领域,涉及一种实现待测分子拉曼散射增强的方法,特别涉及一种利用人工金属微纳结构实现待测分子拉曼散射增强的方法。

背景技术

[0002] 拉曼散射 (RS) 是光的一种散射现象,是当单色入射光的光子与待测分子相互作用,发生非弹性碰撞,光子与分子之间发生能量交换,光子改变运动方向和频率所发生的散射。拉曼光谱 (RS) 被称为分子的指纹谱,该光谱的特点是谱带窄、信息丰富,将其应用于传感技术,具有特异性高、无需样品准备、能够提供快速、可重复、无损伤的定性定量分析的优势。但拉曼散射非常弱,拉曼光谱应用于探测技术在具有高的特异性的同时,灵敏度非常低。能否使散射增强是 RS 探测技术实用化的关键。

[0003] 1974 年 Fleischman 观察到附着于粗糙金属纳结构表面分子的拉曼散射光谱强度可以大幅度提高,被称为表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, 简称 SERS)。初步研究表明,这是一种具有表面选择性的特殊光学增强效应,能将吸附在金属微纳结构表面分子的拉曼信号异常地增强几个数量级。同时,也有采用纳米金属溶胶来提高分子拉曼散射的报道。但目前的方法都存在着增强因子低、重复性和稳定性差等缺点。

发明内容

[0004] 本发明要解决的问题是:克服现有粗糙金属表面及纳米金属溶胶产生的随机、非相干输出、提高分子拉曼散射效率低,探测灵敏度低的缺点,提供一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,实现待测分子拉曼散射的高效、最大化输出,实现高灵敏度探测。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,步骤如下:

[0006] (1) 根据确定的探测对象,设定拉曼增强因子 EF_1 ,所述的探测对象为气体分子、或固体分子、或液体分子,然后根据探测对象结构特性,确定采用分子散射增强模式,所述的分子散射增强模式为:如果待测分子为单分子、或分子结构稀疏,则采用纳米单体结构实现拉曼散射增强,如果待测分子具有成对特性,则采用双聚体实现拉曼散射增强,如果待测分子具有群体特性,则采用阵列金属微纳结构实现拉曼散射增强;

[0007] (2) 根据步骤 (1) 中确定采用的分子散射增强模式,预设与所述分子散射增强模式相应的金属微纳结构参数,计算模拟出所预设的金属微纳结构的拉曼增强因子 $EF_2 = E(w)E(w')$,其中, $E(w)$ 为平均电场增强因子, $E(w')$ 为待测分子在特征峰 w' 处的电场增强因子;

[0008] (3) 判断金属微纳结构的拉曼增强因子 EF_2 是否大于步骤 (1) 中设定的拉曼增强因子 EF_1 ,如果 $EF_2 \geq EF_1$,则确定金属微纳结构参数;如果 $EF_2 < EF_1$,则重复步骤 (2),直至 $EF_2 \geq EF_1$,方最后确定金属微纳结构参数;

[0009] (4) 利用双光子激光加工、或纳米压印、或纳米球自组装方法实现金属微纳结构阵列的制作。

[0010] 所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述步骤的金属微纳结构为纳米单体、或纳米双聚体、或纳米结构列阵。

[0011] 所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构的材料为金、或银、或金银混合。

[0012] 所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构可以根据探测对象的不同制作成三角形、或菱形、或环形、或五角星形、或圆柱形、或三棱锥形、或四棱锥形、或五棱锥形、或圆柱形、或圆台形。

[0013] 所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构的排布方式为三角形、或四边形、或六边形、或环形。

[0014] 所述的一种利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法,其特征在于:所述的金属微纳结构特征尺寸从 30nm ~ 3000nm,为单层结构、或复合双层结构。

[0015] 本发明与现有技术相比所具有的优点是:本发明通过设计制作人工微纳结构,根据探测对象结构特性,确定采用的分子散射增强模式,实现待测分子拉曼散射最大增强,充分利用了 SERS 的放大效应。同时,由于人工金属微纳结构具有可控性,能够保证同一批次或不同批次结构的一致性、重复性、稳定性,保证本发明用于探测技术的重复性和稳定性。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明利用金属微纳结构实现拉曼散射增强的原理图,其中图 1a 为没加金属微纳结构时待测分子的拉曼散射情况,图 1b 为附加金属微纳结构后,待测分子的拉曼散射情况;

[0017] 图 2 是本发明实施例 1 中采用的金属纳米单体结构;

[0018] 图 3 是本发明实施例 2 中采用的双聚体结构,图 3a 为典型的球状结构,图 3b 为典型的蝴蝶结形 (bowtie) 结构;

[0019] 图 4 是本发明实施例 3 中相同形状 (三角形) 的金属微纳结构的不同排布,图 4a 为矩形排布,图 4b 为三角形,图 4c 为正六边形排布;

[0020] 图 5 是本发明实施例 3 中采用的双层金属结构;

[0021] 图中:1、待测分子,2、微纳金属结构,3、待测分子的拉曼散射,4、增强后的拉曼散射,5、基底,6、下层金属结构,7、上层金属结构。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图及具体实施方式详细介绍本发明。

[0023] 图 1 是本发明利用人工金属微纳结构实现拉曼散射增强的方法原理图。图 1a 为没加金属微纳结构时待测分子的拉曼散射情况,其分子拉曼散射弱,如图 2 所示,图 1b 为附加金属微纳结构后,待测分子的拉曼散射情况,待测分子的拉曼散射增强,如图 4 所示。

[0024] 实施例 1

[0025] 利用纳米单体结构实现低探测限的单分子气体分子探测,其步骤为:

[0026] (1) 由于探测对象为单分子气体,设定拉曼增强因子 EF1 为 1×10^5 ,采用纳米单体

结构实现拉曼散射增强。各粒子间距离相对结构特征尺寸大,仅考虑单体对拉曼散射的增强作用而不考虑结构之间的相互作用;

[0027] (2) 根据步骤(1)中确定采用的纳米单体分子散射增强模式,预设与所述分子散射增强模式相应的金属微纳结构参数,特征尺寸为 50nm,周期 800nm 的金材料的圆球结构,利用离散偶极子近似 (DDA) 电磁场计算方法,计算模拟出所预设的金属微纳结构的拉曼增强因子 EF2 为 1.8×10^5 ;

[0028] (3) 由于所设微纳结构的拉曼增强因子 EF2 大于步骤(1)中设定的拉曼增强因子 EF1,则确定金属微纳结构参数;

[0029] (4) 利用双光子激光加工的方法实现金属微纳结构阵列的制作。

[0030] 而如果采用纳米金属溶胶产生的随机、非相干输出,仅能达到 1×10^4 左右的拉曼散射增强。同时,由于纳米金属溶胶产生的随机性,不能够保证同一批次或不同批次的一致性、重复性、稳定性。

[0031] 实施例 2

[0032] 本实施例是采用玻璃基底上的双聚体结构实现拉曼散射增强,探测对象为固体分子,具体步骤如下:

[0033] (1) 由于探测对象为固体分子,确定采用纳双聚体结构实现拉曼散射增强。双聚体结构需要考虑粒子间的相互作用,在粒子相隔最近距离处场强将得到极大放大。设定拉曼增强因子 EF1 为 1×10^7 ;

[0034] (2) 预设金属微纳结构的参数,如图 3a 所示的球状结构,金属微纳结构的材料为银,单个粒子的大小为 50nm,周期为 150nm,利用离散偶极子近似 (DDA) 电磁场计算方法,初步计算模拟金属微纳结构拉曼增强因子 EF2 为 5×10^6 ;

[0035] (3) 改变金属微纳结构形状、尺寸、周期,如图 3b 为典型的 bowtie 结构,金属微纳结构的材料为金,单个粒子的大小为 60nm,周期为 250nm。计算出最大增强因子为 2×10^7 ,确定出规则排布的周期金属微纳结构参数;

[0036] (4) 利用纳米压印实现金属微纳结构阵列的制作。

[0037] 而如果采用粗糙纳米金属表面产生的随机、非相干输出,仅能达到 1×10^5 左右的拉曼散射增强。采用本发明的方法可以使分子拉曼散射得到极大增强,同时由于还可以保证同一批次或不同批次芯片的一致性、重复性、稳定性。

[0038] 实施例 3

[0039] 本实施例是采用阵列金属微纳结构实现拉曼散射增强,探测对象为液体分子,具体步骤如下:

[0040] (1) 根据探测对象为液体分子,选择列阵间的相互作用的群体效应的实现探测分子散射增强,设定拉曼增强因子 EF1 为 1×10^9 ;

[0041] (2) 预设金属微纳结构的参数,如图 4a 所示,结构截面为三角形,排布方式为矩形排布,纳米结构特征尺寸为 30nm;利用离散偶极子近似 (DDA) 电磁场计算方法,初步计算模拟金属微纳结构拉曼增强因子 EF2 为 2×10^8 ;

[0042] (3) 通过改变纳米结构阵列的排布方式、特征尺寸,来增强拉曼散射,如图 4b 所示为三角形排布方式,纳米结构特征尺寸为 100nm,拉曼增强因子 EF2 为 5×10^8 ;如图 4c 所示,为正六边形排布,纳米结构特征尺寸为 500nm,拉曼增强因子 EF2 为 8×10^8 ,采用改变金

属微纳结构的材料及组成方式来增强拉曼散射。图 5 中环形结构的金属微纳结构采用了双层组合的方式,拉曼增强因子 EF2 为 2×10^9 ,该金属微纳结构的拉曼增强因子 $EF2 \geq EF1$,则确定金属微纳结构参数;

[0043] (4) 利用纳米球自组装技术实现金属微纳结构阵列的制作。

[0044] 在基底 5 上通过以下步骤获得复合银纳米结构:a、选用融石英基底、清洗并作亲水处理;b、通过纳米压印制作出纳米结构;c、基片表面镀银,获得下层金属结构 6;d、然后再利用牺牲层技术在银层表面镀金得到上层金属结构 7。利用这种复合双层结构,提高设计自由度,最大限度提高探测分子的拉曼散射。采用本发明的方法可以使液体分子拉曼散射得到极大增强,同时由于还可以保证同一批次或不同批次芯片的一致性、重复性、稳定性。

[0045] 本发明未详细阐述部分属于本领域公知常识。

[0046] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

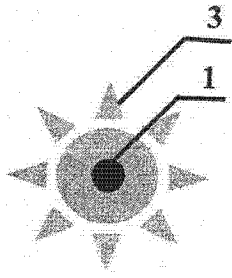


图 1a

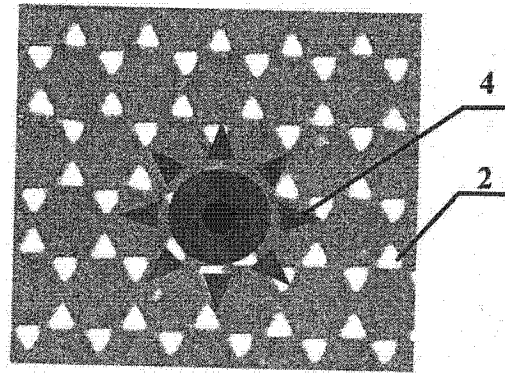


图 1b

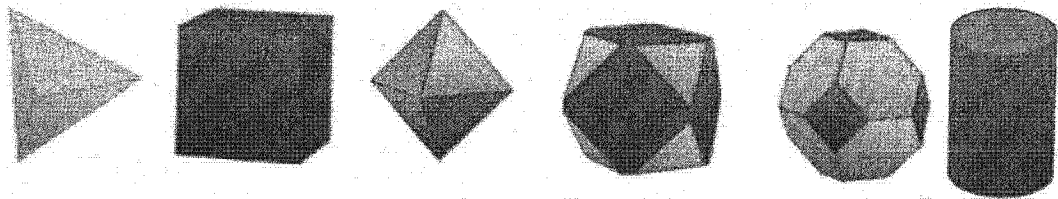


图 2

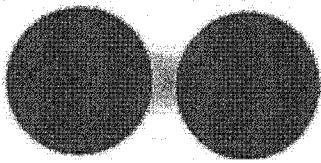


图 3a

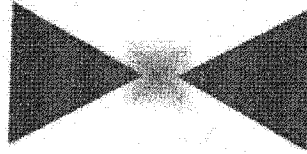


图 3b

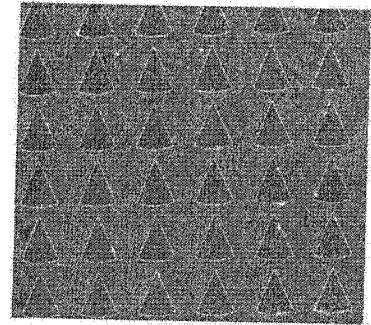


图 4a

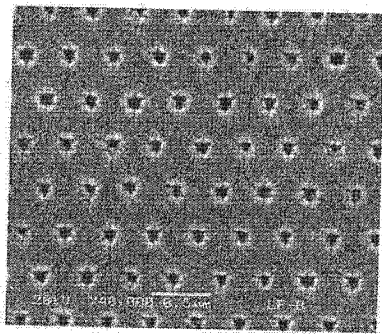


图 4b

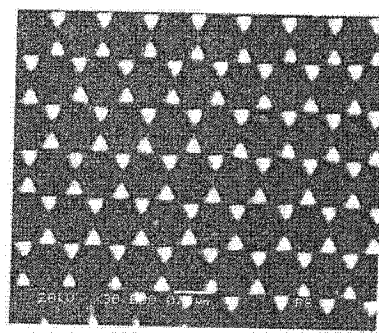


图 4c

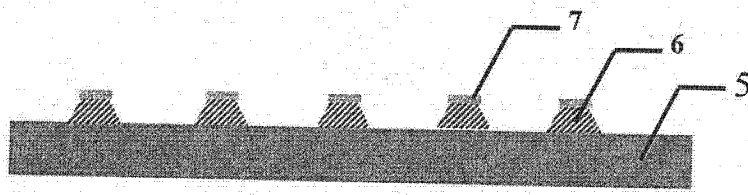


图 5