

文章编号: 1000-7032(2018)04-0481-07

## 纳米结构 Si 表面增强拉曼散射特性研究

崔绍晖<sup>1,2,3</sup>, 符庭钊<sup>1,2,3</sup>, 王欢<sup>1,3</sup>, 夏洋<sup>1,2,3</sup>, 李超波<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 集成电路测试技术北京市重点实验室, 北京 100088)

**摘要:** 为了实现低成本高灵敏度的表面增强拉曼散射效应,制备了一种基于硅表面纳米结构的表面增强拉曼散射效应(SERS)衬底。首先利用低能反应离子注入的方法对单晶硅进行表面处理,制作高陡值度的墙壁结构。然后采用电子束蒸发的方式在硅片表面蒸镀银膜,高密度的银纳米点阵列出现在侧壁表面,形成大量的热点。实验采用罗丹明6G(R6G)作为探针分子进行表征,发现获得最强拉曼信号的银膜厚度为40 nm,R6G的探测极限能达到 $10^{-14}$  mol/L;同时分析衬底的重复性和稳定性,发现在 $614\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼信号特征峰的相对标准偏差分别达到12.3%和14.3%,保存一个月的衬底测得的拉曼信号强度保持不变。本研究提供了一种操作简单、成本低的制备高灵敏度增强拉曼效应衬底的方法,制备的衬底具有高信号可重复性和高稳定性的优点。

**关键词:** 表面增强拉曼散射效应; 反应离子注入; 银纳米点; 电子束蒸发; 低成本

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183904.0481

## Surface-enhanced Raman Scattering Based on Silicon Nanostructures

CUI Shao-hui<sup>1,2,3</sup>, FU Ting-zhao<sup>1,2,3</sup>, WANG Huan<sup>1,3</sup>, XIA Yang<sup>1,2,3</sup>, LI Chao-bo<sup>1,2,3\*</sup>(1. *Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;*2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*3. *Beijing Key Laboratory of IC Test Technology, Beijing 100088, China)*\* *Corresponding Author, E-mail: lichaobo@ime.ac.cn*

**Abstract:** In order to achieve high-sensitivity surface-enhanced Raman scattering (SERS) at a low cost, a kind of SERS substrate based on the nanostructures of silicon was fabricated. The monocrystalline silicon was treated with low-energy reactive ion implantation. Highly steep nanostructures were fabricated on the surface of the monocrystalline silicon. Then the treated silicon was decorated with silver employing the way of electron beam evaporation. Ag nanoparticles and ‘hot spots’ formed on the side walls of nanostructures. The substrates with 40 nm-thickness silver obtain the most powerful Raman signal and reach a limit of  $10^{-14}$  mol/L by employing the R6G as the probe molecule. We also analyze the stability and repeatability of the substrates. The characteristic peaks located at  $614\text{ cm}^{-1}$  and  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$  own relative standard deviation of 12.3% and 14.3%, respectively. The substrates can obtain the characteristic signal of R6G as well after a month. This method is simple and cost-effective and the demonstrated SERS substrates offer the advantages of high-sensitivity, high-repeatability and high-stability.

**Key words:** surface-enhanced Raman scattering; reactive ion implantation; Ag nanoparticles; electron beam evaporation; low cost

收稿日期: 2017-07-25; 修订日期: 2017-08-19

基金项目: 北京市科技计划(Z161100001516014); 中国科学院青年创新促进会(李超波)(Y6Y101R001)资助项目

Supported by Program of Beijing Municipal Commission of Science and Technology (Z161100001516014); Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (to CBL) (Y6Y101R001)

## 1 引 言

表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 是一种重要的光谱检测手段, 能够提供不同分子的指纹光谱<sup>[1-2]</sup>, 广泛应用于单分子检测<sup>[3]</sup>、分析化学<sup>[4]</sup>、电化学分析<sup>[5]</sup>、内诊断学<sup>[6]</sup>和生物检测<sup>[7]</sup>等领域。SERS 的增强机理分为化学增强和电磁场增强两种机理, 其中最主要的机理是电磁场增强机理。SERS 衬底的表面具有特殊的金属纳米阵列结构<sup>[8-10]</sup>, 固定波长的激光入射后, 金属内部电子受激发聚集在金属表面, 形成表面局域电磁场, 处于局域电磁场中的检测分子的拉曼光谱得到了大幅增强<sup>[11]</sup>。部分 SERS 衬底采用金属溶胶法<sup>[12-13]</sup>制作, 但是制作的阵列缺乏一致性, 导致衬底获得的拉曼信号的重复性差。为了制备有序的金属结构阵列, 常用的方法包括阳极氧化铝 (Anodic aluminum oxide, AAO) 模板法<sup>[14]</sup>、电子束光刻法<sup>[15-16]</sup>以及激光直写技术<sup>[17]</sup>。然而这些方法的成本高, 无法实现大规模生产。

SERS 衬底表面的特殊结构的金属间隙形成了“热点”, “热点”中的表面局域电磁场强度大于非“热点”中的表面局域电磁场强度, 落在其中的分子往往可以获得较强的拉曼信号强度<sup>[18]</sup>, 所以为了获得高灵敏度的 SERS 衬底, 需要提高衬底表面“热点”的数目。Wang 等在硅片表面使用 AAO 模板制作了银纳米点阵列<sup>[19]</sup>, Zhang 等改变热退火的温度来调控金纳米点阵的间隙<sup>[20]</sup>, Du 的小组探究了衬底 EF 与金纳米柱的高度和宽度的关系<sup>[21]</sup>。然而上述衬底均基于二维平面制作, 由于二维平面的面积固定, 制备的衬底上的“热点”数目受到限制, 一些研究小组开始在以三维结构为模板制作金属结构阵列<sup>[22-24]</sup>。三维结构的比表面积更大, 提高了可以制作“热点”的面积, 增加了“热点”的数目。Chen 等在硅片表面制作了纳米锥结构, 并溅射了不同厚度的银膜制作 SERS 衬底<sup>[25]</sup>。银膜直接溅射在二维平面上制作的衬底无法有效地增强拉曼信号, Chen 制作的纳米锥结构衬底, 提高了衬底的 EF。基于三维结构进行 SERS 衬底的制作, 以此提高“热点”数目, 是增强 SERS 衬底 EF 的一项重要手段。

Chen 制作的衬底<sup>[25]</sup>采用的制作方法是低温反应离子刻蚀, 低温反应离子刻蚀的工艺需要在

低温下进行, 温度的改变增加了功耗, 成本较高, 无法进行大批量的生产; 而且该衬底表面的纳米锥结构在镀膜之后, 表面形成了非连续银膜, 银膜面积较大, 限制了可形成的“热点”数目和密度。本文制备了一种基于硅表面纳米结构的 SERS 衬底。利用低能反应离子注入的方法对单晶硅进行处理, 硅片表面形成了高陡值度的墙壁结构。与低温反应离子刻蚀的方法相比, 反应离子注入的方法可以在常温下进行, 不仅成本更低, 而且工序简单、一步到位, 可以进行大规模的批量制造。然后采用电子束蒸发的方式在硅片表面蒸镀银膜, 侧壁上出现了高密度的银纳米点阵列, 相比于非连续银膜, 银纳米颗粒能够形成更多数目的“热点”, 提高了探针分子落入“热点”的几率, 从而有效地提高了衬底的灵敏度。利用扫描电子显微镜观察镀银后的表面形貌, 不同厚度的银膜可以产生不同密度和半径的银纳米颗粒, 因此制作的 SERS 衬底的银纳米颗粒半径和密度可进行调控。采用时域有限差分方法 (Finite difference time domain, FDTD) 对二维平面和三维结构中的纳米颗粒进行仿真, 三维结构表面电场强度远远超过了二维平面中的电场强度。利用罗丹明 6G (R6G) 作为探针分子进行实验分析, 获得最强的拉曼信号的银膜厚度为 40 nm, 并能达到  $10^{-14}$  mol/L 的 R6G 探测极限, 同时具有较高的信号可重复性和稳定性。低能反应离子注入结合电子束蒸发制作的 SERS 衬底能够大批量地生产, 在实际应用中拥有良好的应用前景。

## 2 实 验

使用实验室 (中国科学院微电子研究所仪器设备研发中心) 自主研发的等离子体浸没式离子注入 (Plasma immersion ion implantation, PIII) 设备在单晶硅片 (4 in) 上进行低能反应离子注入 (Low energy reactive ion implantation, LERII)。注入完成后, 采用电子束蒸发的方式在硅片表面进行真空镀膜。

处理过的硅片表面纳米结构与镀银之后的表面形貌均采用日立公司 Hitachi S-4800 FE-SEM 型号的扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌观测。

使用 Nanophoton 公司的 Raman-11 型号的激光扫描拉曼显微镜进行拉曼信号检测, 激发波长是 532 nm, 激光功率为 0.12 mW, 曝光时间是 1 s。

探针分子使用的是 R6G, 购买于百灵威, 浓度为 98.5%, 未经过进一步提纯。采用实验室的去离子水对 R6G 进行稀释, 制备不同浓度的 R6G 溶液, 制备了  $10^{-7}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$ ,  $10^{-14}$  mol/L 共 4 种不同浓度的溶液。将衬底浸泡在 R6G 溶液中 2 h, 氮气吹扫风干后, 进行拉曼信号检测。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米结构的制作及扫描电镜表征

采用反应离子注入的方法对单晶硅表面进行处理, 反应离子需要的注入能量非常低。注入过程中, 离子与晶格结构发生碰撞损失能量, 能量损失率为 100 eV/nm。在初始能量的作用下, 反应离子开始进行注入。注入到硅片表面内部一定深度时, 能量变为 0, 停止注入。处于激发态的反应离子紧接着发生爆裂式反应<sup>[26]</sup>, 反应释放出巨大的能量, 对硅片表面的晶格结构进行进一步的腐蚀, 改变硅片表面的结构。硅片表面形成高陡值的纳米墙壁阵列。用扫描电子显微镜 (SEM) 对处理过的硅片进行表征, 分别观察了硅片表面的俯视图和和截面图, 如图 1 所示。处理后的硅片表面出现了大面积有序的陡值墙壁阵列, 墙壁的高度为 1~2.5  $\mu\text{m}$ , 宽度为 300~900 nm。墙壁阵列结构拥有较大深宽比, 提高了可以制作“热点”的面积, 而且陡值墙壁结构具有很好的重复性和有序性, 能够满足 SERS 衬底的均匀性和一致性的要求。

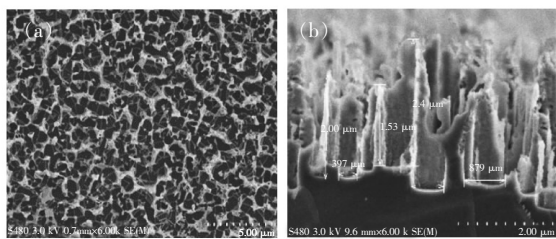


图1 离子注入后硅片表面的表面形貌。(a) 俯视图像; (b) 截面图像。

Fig. 1 Topography on surface of silicon after LERII. (a) Vertical image. (b) Sectional image.

#### 3.2 银纳米点的制作及扫描电镜表征

硅片处理完成后, 采用电子束蒸发的方法在硅片表面镀银, 制作了 10, 30, 40, 50, 80 nm 共 5 种不同厚度的银膜。采用 SEM 观察镀银后的硅片表面形貌, 图 2 是镀银表面的横截面的形貌, 图 3 为镀银表面的俯视图。在截面图中可以看到,

墙壁侧面出现了高密度的银纳米颗粒阵列, 而且不同厚度的银膜在陡值墙壁侧面形成的纳米颗粒的阵列密度也不同。镀银厚度低于 40 nm 时, 墙壁四周形成的纳米点的数目较少、体积较小。这是由于在电子束蒸发的过程中, 银原子除了在墙壁四周聚合形成纳米颗粒阵列之外, 通过图 3 的俯视图可以看到, 还有一部分银原子直接运动到底面, 形成了银膜。厚度较低的时候, 参与形成银纳米颗粒的银原子数目少。随着镀银厚度的增加, 银原子的数目逐渐增多, 从而有更多的银原子运动到墙壁四周发生聚合形成银纳米点。在厚度小于 40 nm 时, 银纳米颗粒的密度和体积随着厚度的增加而增加。但是当厚度超过 40 nm 之后, 在图 2 中可以明显看出, 虽然纳米点的体积继续增大, 但是纳米点的数目反而减少。由于银纳米颗粒之间存在相互作用力, 镀银厚度较小时, 颗粒较小而且颗粒之间的间距较大, 作用力较小; 随着镀银厚度的增加, 颗粒间距变小, 颗粒之间的相互作用增强, 发生聚合作用。颗粒体积变大, 但是带来的后果是颗粒密度变小。根据之前的研究<sup>[11]</sup>, 纳米颗粒数目越多, 形成的“热点”数目越多; “热

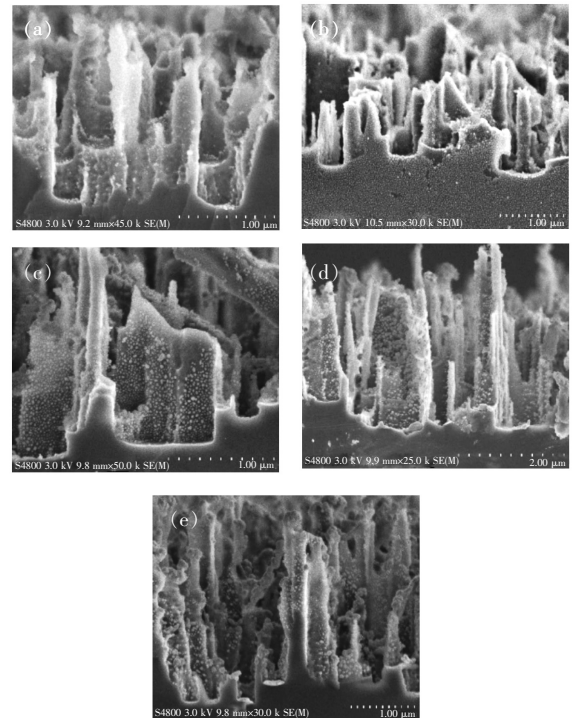


图2 不同镀银厚度衬底表面形貌的截面。(a) 10 nm; (b) 30 nm; (c) 40 nm; (d) 50 nm; (e) 80 nm。

Fig. 2 Cross-section topography of substrates with different thickness of silver. (a) 10 nm. (b) 30 nm. (c) 40 nm. (d) 50 nm. (e) 80 nm.

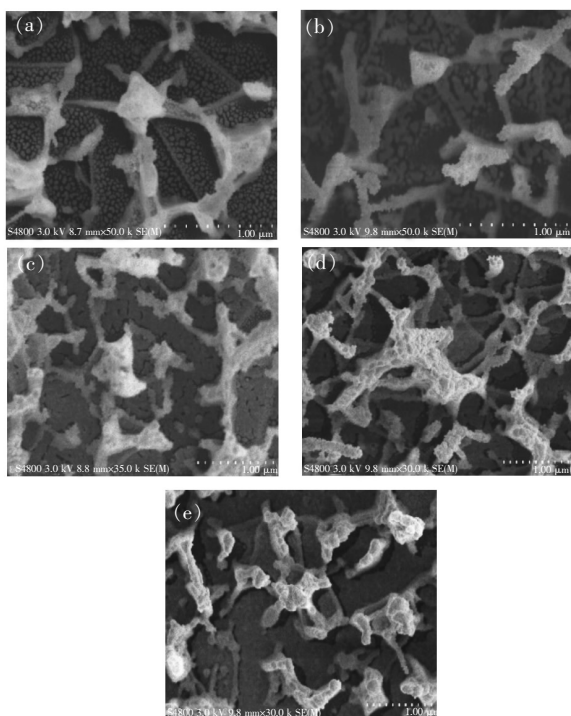


图 3 不同镀银厚度衬底表面形貌的俯视图。(a) 10 nm; (b) 30 nm; (c) 40 nm; (d) 50 nm; (e) 80 nm。

Fig. 3 Overlook topography of substrates with different thickness of silver. (a) 10 nm. (b) 30 nm. (c) 40 nm. (d) 50 nm. (e) 80 nm.

点”之间的间隙越小,制作的衬底的 EF 越大。所以在镀银厚度为 40 nm 时,制作的 SERS 衬底拥有最强的 EF。在 FDTD 仿真和 R6G 检测中分别进行进一步验证。

### 3.3 FDTD 仿真

为了验证基于二维结构的 SERS 衬底的 EF 要弱于三维结构的 SERS 衬底的 EF,采用 FDTD 分别对二维平面的银纳米点阵列和三维立体结构中的银纳米点阵列进行仿真,如图 4 和图 5 所示。在二维平面和三维结构分别制作了银纳米点阵列,在 532 nm 激发波长的照射下观察了阵列结构中的电场强度,进行了比较,仿真结果分别如图 4 和图 5 所示。结果显示,纳米颗粒之间的缝隙形成“热点”,并且“热点”中的电场强度最大,符合以往的研究结果<sup>[1]</sup>。所以为了获得高 EF 的 SERS 衬底,需要提高“热点”的数目。比较两种结构的仿真结果,三维结构中模拟得到的最大电场强度为 100,远远超过了二维结构中 2.2 的最大电场强度。由于三维结构的表面积较大,制作的银纳米颗粒数目多于平面中的银纳米颗粒数目,形

成了大数目的“热点”。同样浓度的 R6G 探针分子进入“热点”的概率提高,衬底的 EF 得到了提升。

为了验证间距小、密度大的“热点”能够产生

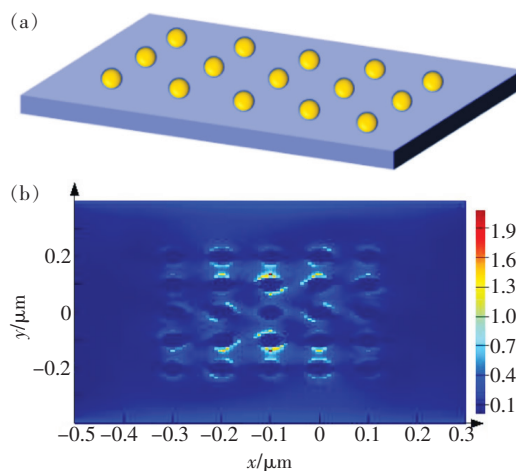


图 4 平面纳米点阵列。(a) 结构;(b) 仿真结果。

Fig. 4 Array of nanoparticles on surface. (a) Structure. (b) Simulation result.

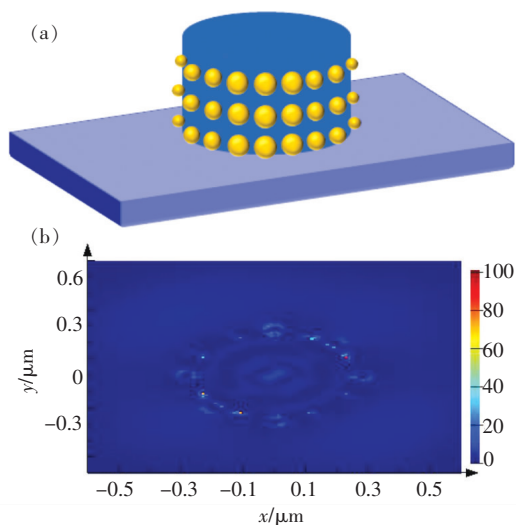


图 5 立体结构纳米点阵列。(a) 结构;(b) 仿真结果。

Fig. 5 Array of nanoparticles on 3-D structure. (a) Structure. (b) Simulation result.

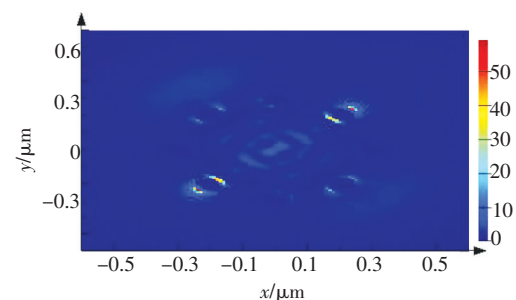


图 6 三维结构中低密度纳米颗粒的仿真结果

Fig. 6 Simulation result of low-density nanoparticles on 3-D structure

更强的表面局域电磁场。在新的仿真结构中,增加了小球的半径,减少了小球的数目并增大小球之间的间距进行仿真,仿真结果如图6所示,获得的最大电场强度减弱为60,近似为原来电场强度的一半。

### 3.4 R6G 探测结果

R6G 分子具有很强的荧光性,是一种用于表征表面增强拉曼光谱的染色剂。利用 R6G 充当探针分子表征本文制作的 SERS 衬底的性能,结果描述如下。

#### 3.4.1 最佳的镀膜厚度及 R6G 的探测极限

根据 FDTD 中的仿真结果可知,“热点”密度越大,获得的拉曼信号就越强,为了进一步验证这一仿真结果,制作了浓度为  $10^{-7}$  mol/L 的 R6G 溶液,分别取 5 种不同镀膜厚度的 SERS 衬底浸泡在 R6G 溶液中两个小时后取出,用去离子水冲洗干净,使用氮气风干,进行拉曼信号检测。5 种衬底的拉曼信号如图 7 所示。检测结果与仿真结果相吻合,40 nm 镀膜厚度的衬底可以获得最强的拉曼光谱,614  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰的强度达到了 4 988,远远高于其他 4 个镀膜厚度的衬底的拉

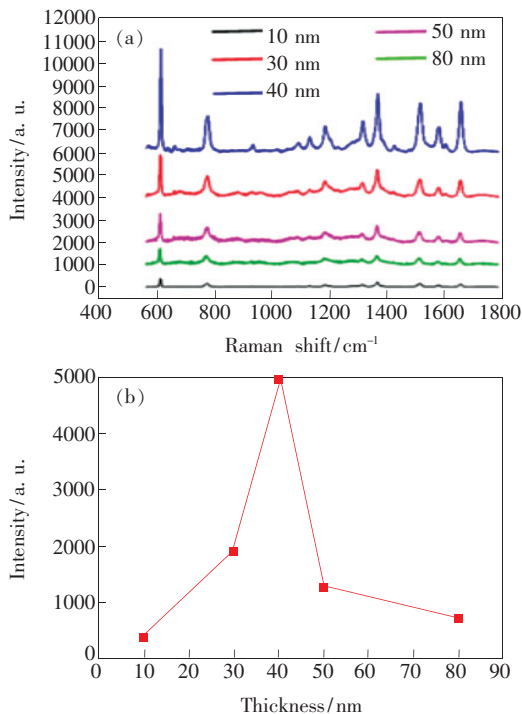


图7 拉曼光谱。(a)不同厚度银膜衬底的拉曼光谱;(b)折线图。

Fig.7 Raman spectroscopy. (a) Raman spectroscopy of substrates with different thickness of silver. (b) Broken line.

曼信号强度。为了使测量结果更加直观,分别取 5 种衬底中 614  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰信号绘制成折线图。在折线图中,在 10 ~ 40 nm 的银膜厚度范围内,“热点”数目变多,因此特征峰信号强度随着镀膜厚度的增加而增加。厚度超过 40 nm 后,虽然颗粒半径增大,但是由于颗粒之间的间距变大,“热点”的强度变弱,所以 50 nm 和 80 nm 银膜厚度的衬底获得的拉曼信号强度减弱。

为了探测 40 nm 厚度银膜的 SERS 衬底的探测极限,制作了低浓度的 R6G 溶液进行拉曼信号检测。该衬底的探测极限可以达到  $10^{-14}$  mol/L,探测结果如图 8 所示。可以清楚地观察到 R6G 的特征峰,其中 614  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰的信号强度达到了 60。本文制作的衬底符合高灵敏度 SERS 衬底的需求,可以实现低浓度物质的检测。

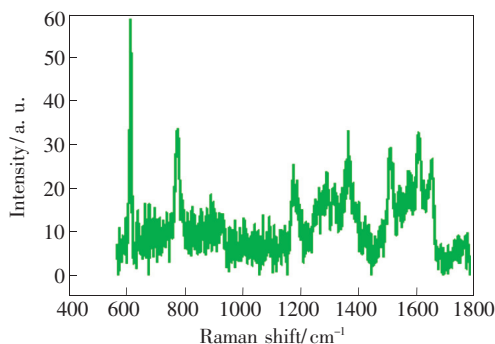


图8  $10^{-14}$  mol/L 的 R6G 的拉曼光谱

Fig.8 Raman spectroscopy of R6G at  $10^{-14}$  mol/L

#### 3.4.2 衬底的信号可重复性和稳定性

信号可重复性和稳定性是 SERS 衬底两个重要的品质。在相同的衬底上取 8 个不同的位置检测拉曼信号,通过计算相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 来验证衬底的信号可重复性。分别取 614  $\text{cm}^{-1}$  和 1 650  $\text{cm}^{-1}$  两处的特征峰峰值绘制成柱状图,如图 9 所示。经过计算,614  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰的 RSD 为 12.3%; 1 650  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰的 RSD 为 14.3%。所制作的衬底拥有良好的信号可重复性。

制作完成的衬底在大气环境中存放一段时间,并且制作全新的 R6G 溶液进行拉曼信号检测,并与最初获得的拉曼信号进行比较,探究 SERS 衬底的信号稳定性,检测结果如图 10 所示。总共记录了 4 次不同时间的拉曼光谱信号,每次测量的时间间隔为 7 天。分别取 614  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰信号强度为基准进行比较,4 个光谱中的特征

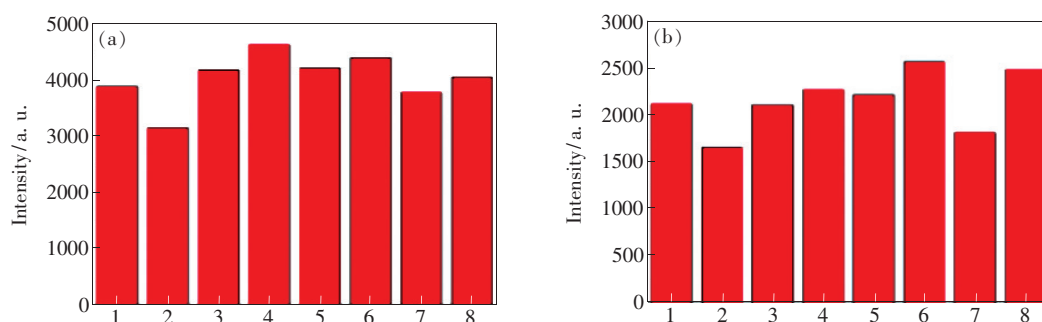


图 9 相同衬底的 8 个位置上两个特征峰的信号强度。(a)  $614\text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 9 Intensity of two characteristic peaks of 8 areas at the same substrate. (a)  $614\text{ cm}^{-1}$ . (b)  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ .

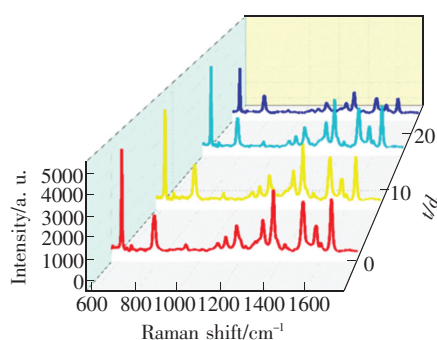


图 10 放置不同时间的衬底的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectroscopy of substrates stored for different time

峰强度依次为 4 988, 4 870, 4 865, 3 320。前 3 次的拉曼信号数值保持一致, 一个月后的信号强度虽然有所下降, 强度相差不大, 依然可以清楚地观察到 R6G 的特征峰, 满足 SERS 衬底的要求。

## 4 结 论

本文研究了单晶硅在低能离子注入处理后, 基于硅表面三维结构的 SERS 效应。与以往的低温反应刻蚀相比, 离子注入的方法具有操作简单、成本低廉的特点, 可用于大批量的生产。注入完成后, 硅片表面出现了大面积的具有高陡度值的墙壁结构, 墙壁结构提高了可以制作“热点”的面积。采取真空镀膜在硅片表面的纳米结构镀银, 可以在硅片表面制作可控的纳米点阵列, 为拉曼信号的检测提供充足的“热点”。采用 R6G 充当探测分子, 探测极限可以达到  $10^{-14}\text{ mol/L}$ , 实现了以低成本制作具有高灵敏度的 SERS 衬底。 $614\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$  两处的特征峰信号的 RSD 分别为 12.3% 和 14.3%。本文制作的衬底具有高信号可重复性和信号稳定性, 存放一个月的衬底仍然可以获得很强的拉曼信号强度, 可以应用于污染物检测和生物检测领域。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] BELL S E, SIRIMUTHU N M. Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(5):1012-1024.
- [ 2 ] FAN M, ANDRADE G F, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry [J]. *Analy. Chim. Acta*, 2011, 693(1-2):7.
- [ 3 ] KNEIPP K, WANG Y, KNEIPP H, *et al.*. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(9):1667.
- [ 4 ] SHARMA B, FRONTIERA R R, HENRY A I, *et al.*. SERS: materials, applications, and the future [J]. *Mater. Today*, 2012, 15(1-2):16-25.
- [ 5 ] CHEN J, HUANG M, ZOU Y, *et al.*. Multiple myeloma detection based on blood plasma surface-enhanced Raman spectroscopy using a portable Raman spectrometer [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2016, 13(10):105601.
- [ 6 ] FAZIO B, D'ANDREA C, FOTI A, *et al.*. SERS detection of biomolecules at physiological pH *via* aggregation of gold nanorods mediated by optical forces and plasmonic heating [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:26952.
- [ 7 ] STREHLE K R, CIALLA D, RÖSCH P, *et al.*. A reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy approach. Online SERS measurements in a segmented microfluidic system [J]. *Anal. Chem.*, 2007, 79(4):1542-1547.

- [ 8 ] BRAUN G, PAVEL I, MORRILL A R, *et al.*. Chemically patterned microspheres for controlled nanoparticle assembly in the construction of SERS hot spots [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(25):7760-7761.
- [ 9 ] NGO H T, WANG H N, FALES A M, *et al.*. DNA bioassay-on-chip using SERS detection for dengue diagnosis [J]. *Analyst*, 2014, 139(22):5655-5659.
- [ 10 ] BARBILLON G, SANDANA V E, HUMBERT C, *et al.*. Study of Au coated ZnO nanoarrays for surface enhanced Raman scattering chemical sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(14):3528-3535.
- [ 11 ] DING S Y, YI J, LI J F, *et al.*. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface, analysis of materials [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(6):1-16.
- [ 12 ] RAVEENDRAN P, FU J, WALLEN S L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(46):13940-13941.
- [ 13 ] TURKEVICH J, STEVENSON P C, HILLIER J. The formation of colloidal gold [J]. *J. Phys. Chem.*, 1953, 57(7):670-673.
- [ 14 ] NUNTAWONG N, HORPRATHUM M, EIAMCHAI P, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2010, 84(12):1415-1418.
- [ 15 ] AHN H J, THIYAGARAJAN P, JIA L, *et al.*. An optimal substrate design for SERS: dual-scale diamond-shaped gold nano-structures fabricated *via* interference lithography [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5):1836-1842.
- [ 16 ] NIEN L W, CHAO B K, LI J H, *et al.*. Optimized sensitivity and electric field enhancement by controlling localized surface plasmon resonances for bowtie nanoring nanoantenna arrays [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(3):457-463.
- [ 17 ] ZHANG Y L, CHEN Q D, XIA H, *et al.*. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing [J]. *Nano Today*, 2010, 5(5):435-448.
- [ 18 ] FANG Y, SEONG N H, DLOTT D D. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 2008, 321(5887):388-392.
- [ 19 ] WANG H H, LIU C Y, WU S B, *et al.*. Highly Raman-enhancing substrates based on silver nanoparticle arrays with tunable sub-10 nm gaps [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(4):491-495.
- [ 20 ] ZHANG K, ZENG T, TAN X, *et al.*. A facile surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of rhodamine 6G and crystal violet using Au nanoparticle substrates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 347:569-573.
- [ 21 ] DU Y, SHI L, HE T, *et al.*. SERS enhancement dependence on the diameter and aspect ratio of silver-nanowire array fabricated by anodic aluminium oxide template [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255(5):1901-1905.
- [ 22 ] ZHU C H, MENG G W, ZHENG P, *et al.*. A hierarchically ordered array of silver-nanorod bundles for surface-enhanced Raman scattering detection of phenolic pollutants [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(24):4871-4876.
- [ 23 ] HUANG J A, ZHANG Y L, ZHAO Y, *et al.*. Superhydrophobic SERS chip based on a Ag coated natural taro-leaf [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22):11487.
- [ 24 ] XU T T, HUANG J A, HE L F, *et al.*. Ordered silicon nanocones arrays for label-free DNA quantitative analysis by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(15):1052-5519.
- [ 25 ] CHEN Y, KANG G, SHAH A, *et al.*. Improved SERS Intensity from silver-coated black silicon by tuning surface plasmons [J]. *Adv. Mater. Interf.*, 2014, 1(1):176-182.
- [ 26 ] 邹志超, 李超波, 罗军, 等. 等离子体浸没离子注入技术在 FinFET 掺杂中的应用 [J]. *半导体技术*, 2014, 39(8):596-599.
- ZOU Z C, LI C B, LUO J, *et al.*. The application of plasma immersion ion implantation technique in FinFET doping [J]. *Semicond. Technol.*, 2014, 39(8):596-599. (in Chinese)



崔绍晖(1993 -),男,河北石家庄人,硕士研究生,2015年于哈尔滨工业大学(威海)获得学士学位,主要从事拉曼光谱和新原理纳米加工工艺的研究。

E-mail: cuishaohui@ime.ac.cn



李超波(1979 -),男,山西大同人,博士,研究员,中科院青促会优秀会员,2007年于中国科学院微电子研究所获得博士学位,主要从事新原理微纳加工技术与装备、MEMS制造技术、纳米光子器件的研究。

E-mail: lichabo@ime.ac.cn