

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

超快激光制造表面增强拉曼散射传感器

余建, 杨焕, 吴建根, 吴宜翔, 徐凯臣

引用本文:

余建, 杨焕, 吴建根, 等. 超快激光制造表面增强拉曼散射传感器[J]. *光电工程*, 2023, 50(3): 220333.

Yu J, Yang H, Wu J G, et al. Ultrafast laser fabrication of surface-enhanced Raman scattering sensors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220333.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.220333>

收稿日期: 2022-12-07; 修改日期: 2023-01-20; 录用日期: 2023-01-31

相关论文

Label-free trace detection of bio-molecules by liquid-interface assisted surface-enhanced Raman scattering using a microfluidic chip

Shi Bai, Xueli Ren, Kotaro Obata, Yoshihiro Ito, Koji Sugioka

Opto-Electronic Advances 2022, 5(10): 210121 doi: 10.29026/oea.2022.210121

Circular cladding waveguides in Pr:YAG fabricated by femtosecond laser inscription: Raman, luminescence properties and guiding performance

Quanxin Yang, Hongliang Liu, Shan He, Qingyu Tian, Bin Xu, Pengfei Wu

Opto-Electronic Advances 2021, 4(2): 200005 doi: 10.29026/oea.2021.200005

激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究进展

周伟平, 白石, 谢祖武, 刘明伟, 胡安明

光电工程 2022, 49(1): 210330 doi: 10.12086/oe.2022.210330

飞秒激光直写加工SERS基底及其应用

尹智东, 倪才鼎, 吴思竹, 劳召欣

光电工程 2022, (): doi: 10.12086/oe.2023.220322

更多相关论文见光电期刊集群网站 



光电工程
Opto-Electronic Engineering

<http://cn.ojournal.org/oe>



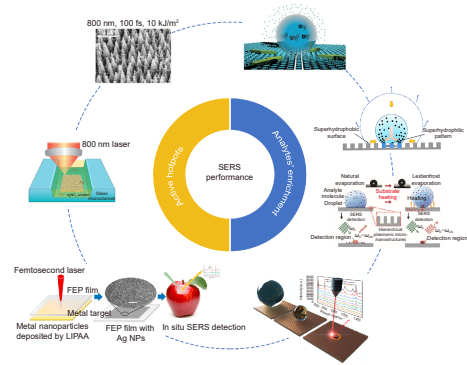
OE_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2023.220333

超快激光制造表面增强拉曼散射传感器

余建^{1,2}, 杨焕^{1*}, 吴建根¹, 吴宜翔¹, 徐凯臣^{3*}¹深圳技术大学中德智能制造学院, 广东 深圳 518118;²温州大学机电工程学院, 浙江 温州 325200;³浙江大学机械工程学院, 流体动力与机电系统
国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要: 表面增强拉曼散射 (SERS) 传感器在诸多领域拥有重要的应用潜力。为实现高精度 SERS 检测, 增加热点密度和热点区域中分析物分子数量成为当前研究的重点。超快激光可快速在材料表面构筑大面积的微纳米结构, 对于高性能 SERS 基底的商业化制备具有重要的意义。本文从热点密度和检测区域中分析物分子浓度两个方面, 总结了近年来超快激光制造高性能 SERS 基底的工艺方法。超快激光既能“自下而上”, 也能“自上而下”加工出具有局域场增强效应的微纳米结构。其中, 超快激光制备的超疏水表面是目前实现待测分子富集的有效方法之一。最后展望了激光制备 SERS 基底的应用前景。

关键词: 超快激光加工; 拉曼光谱; 表面增强拉曼散射; 微纳结构

中图分类号: TN249; O657.37

文献标志码: A

余建, 杨焕, 吴建根, 等. 超快激光制造表面增强拉曼散射传感器 [J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220333

Yu J, Yang H, Wu J G, et al. Ultrafast laser fabrication of surface-enhanced Raman scattering sensors [J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220333

Ultrafast laser fabrication of surface-enhanced Raman scattering sensors

Yu Jian^{1,2}, Yang Huan^{1*}, Wu Jiagen¹, Wu Yixiang¹, Xu Kaichen^{3*}¹Sino-German College of Intelligent Manufacturing, Shenzhen Technology University, Shenzhen, Guangdong 518118, China;²College of Mechanical & Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325200, China;³State Key Laboratory of Fluid Power and Mechatronic Systems, School of Mechanical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) provides important applications in diverse fields. In order to achieve high-precision SERS detection of trace molecules, current research focuses on how to increase the density of hot spots and the number of analyte molecules in the detection area. An ultrafast laser can rapidly construct

收稿日期: 2022-12-07; 修回日期: 2023-01-20; 录用日期: 2023-01-31

基金项目: 科技创新 2030 重大项目 (2022ZD0208601); 深圳市海外高端人才启动项目 (2020103); 福建省现代精密测量与激光无损检测重点实验室开放基金项目 (2018XKA001); 国家自然科学基金资助项目 (52105593); 深圳市技术攻关重点项目 (JSGG20191129105838333)

*通信作者: 杨焕, hylaser@gmail.com; 徐凯臣, xukc@zju.edu.cn.

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

large-area micro/nano-structures on material surfaces. It is important for the commercial preparation of high-performance SERS sensors. In this paper, the ultrafast laser preparation of high-performance SERS sensors is introduced from the aspect of the density of hot spots and the number of analyte molecules in the detection region. Ultrafast lasers enable both "bottom-up" and "top-down" processing. In particular, the superhydrophobic surface prepared by the ultrafast laser is one of the most effective methods to achieve the enrichment of analyte molecules. Finally, a prospect for the development of laser-prepared SERS substrates is provided.

Keywords: ultrafast laser fabrication; Raman spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; micro/nano-structures

1 引言

近年来, 食品、环境、健康等方面的问题已成为社会关注的热点。为快速实现有害物质的检测并提高疾病的早期诊断率, 拉曼光谱作为一种代表性的无损检测技术被大量应用。该技术基于激光照射物质后分子振动所产生非弹性光子的斯托克斯和反斯托克斯散射^[1], 对分子的结构信息进行检测, 被广泛应用于化学分析^[2]、环境监测^[3]、生物传感^[4]等领域。然而, 在该技术出现的初期, 由于拉曼散射非常的弱, 通常每 $10^6 \sim 10^{10}$ 个入射光子才只产生一个拉曼光子, 导致相关应用受到了极大的限制^[5]。1974年, Fleischmann 等人^[6]发现在粗糙电极表面吡啶分子的拉曼信号有约 6 个数量级的增强, 其主要原因是粗糙的金属纳米结构使局部电磁场被强烈地限制在其间隙中, 形成所谓的“热点”, 而纳米结构上产生的局部表面等离子体共振可以促进拉曼信号的巨大增强^[7], 这种现象就是表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS)。

如何在材料表面构筑具有拉曼光谱增强效应的微纳结构成为 SERS 技术发展的核心。当前, 材料表面纳米结构的制造工艺主要分为“自上而下”和“自下而上”两类。“自上而下”是指利用外部高能束在材料表面刻蚀出所需的纳米结构, 主要手段包括电子束^[8]、聚焦离子束^[9], 纳米压印技术^[10]等。“自下而上”是指在材料表面通过自身生长、变化反应等方式, 自组装形成具有纳米线、纳米棒、纳米粒子等形态的结构体系, 主要包括水热法^[11]、模板法^[12]、电化学沉积法^[13]等。虽然每种微纳制造技术各具特色, 但是大多数工艺需要多项复杂的加工步骤来构建均匀的纳米结构, 同时存在加工成本高、加工条件苛刻等不足。如何快速、简单、低成本地制备出高性能 SERS 基底仍然是一项具有挑战性的任务。此外, 在癌前病变诊断^[14]、法医分析^[15]和食品安全^[16]等领域, 要求采用

很小体积的样品实现超痕量分子的快速检测, 这需要采用滴样代替浸泡制样, 并在不流失待测分子的前提下, 短时间内将待测物质定位浓缩至微小的区域, 实现快速捕捉和高灵敏度检测。

近年来, 随着激光技术的飞速发展, 超快激光在微纳制造领域展现出优异的特性。超短脉冲所导致的极短材料作用时间和瞬时峰值功率^[17], 使之与材料作用时呈现出极低的热效应和极高的加工精度, 通过加工参数的调控可以加工出多种形态的纳米结构^[18]。此外, 结合多光束并行快速扫描技术, 可以实现低成本高效加工, 且对加工环境无特殊要求。基于上述优点, 超快激光已成为当下微纳结构制备的重要手段之一。

在 SERS 基底制备及应用方面, 如何采用激光制备出性能优异的 SERS 基底成为研究的热点。通常来说, SERS 的信号强度由以下三个因素决定 (图 1): 1) 表面纳米结构对局部电场的增强效应; 2) 热点区域中待检测物分子的数量; 3) 拉曼光谱仪的性能参数。因此, 在仪器的测量参数相同的条件下, 增加热点密度和提高热点区域中待检测物分子的数量能够有效地提高 SERS 基底的性能。为了保证拉曼信号的整体均匀性和灵敏度, 对“热点”和待测物分子富集进行了广泛的研究^[19-20]。本文从增加基底热点的密度与目标分子的富集出发, 综述近几年利用超快激光制备 SERS 基底的研究进展。

2 增加热点密度

超快激光既能实现“自下而上”, 也能实现“自上而下”加工。一是基于“自下而上”的原理, 通过超快激光控制的原子、分子或其他纳米粒子的还原、沉积或聚合来实现微纳结构的增材制造。二是基于“自上而下”的原理, 材料通过超快激光烧蚀去除, 以快速获得分层微/纳米结构。

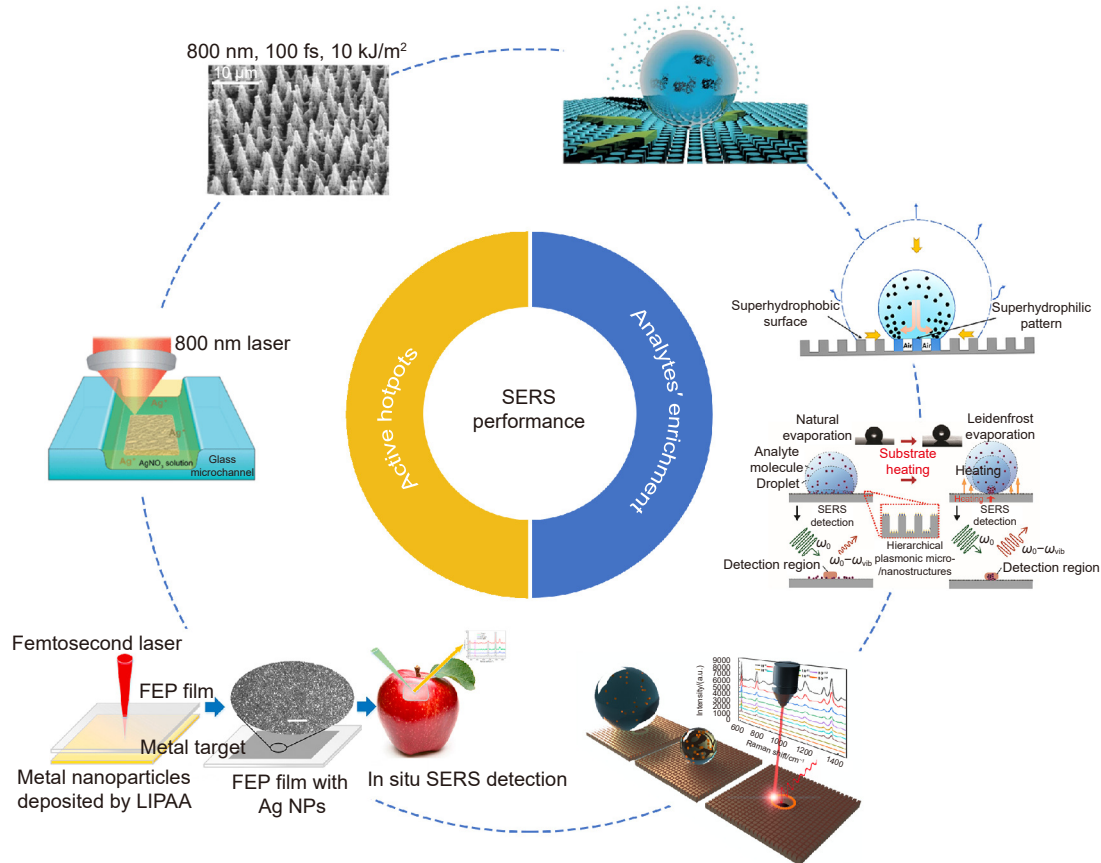


图 1 影响 SERS 性能的因素^[21-27]

Fig. 1 Factors influencing the SERS performance^[21-27]

2.1 自下而上

在金属纳米结构上产生局域强电磁场的位置，被称之为 SERS “热点”^[28]。“热点”是 SERS 增强的关键因素，吸附在金属表面纳米颗粒聚集体上的分子经常显示出巨大的拉曼散射截面^[29]。通过超快激光控制纳米颗粒还原、沉积或聚合来增材形成纳米结构的方法在纳米结构的加工中具有独特的优势，是一种快速生成强“热点”的方法。

超快激光照射金属前驱体溶液可以将金属阳离子还原并形成各种贵金属等离子体纳米结构^[30]。Xu 等^[22]利用飞秒激光诱导银离子光还原直接制备了银 SERS 基底，银纳米片可以设计成任意图案和尺寸，并能精确定位集成在微通道的任意位置，展现出了这种方法的灵活性。如图 2(a) 所示，Ma 等^[31]利用飞秒激光直写同时还原了银离子和钯离子。银和钯的共同还原不仅能够形成合金，还可避免产生氧化。因此，这种合金结构可以作为一种稳定可靠的 SERS 检测基底。银/钯合金纳米结构的制备可以一步完成，无需对基

底进行额外复杂的特殊处理。但是，超快激光直写诱导金属离子还原过程中残留的光引发剂和还原剂可能会导致 SERS 信号的降低^[32]。因此，Yan 等人^[32]提出一种两步还原法制备高性能 SERS 基底 (图 2(b))。首先，利用激光还原聚银离子，在微流体通道中产生一个银纳米颗粒聚集点。在清洗微通道后，立即用相同的激光对聚集点进行第二次照射。该过程对耗尽残留反应物和分析物具有显著作用，并可避免对后续 SERS 测量产生影响。更重要的是，聚集点上残留的反应物可以进一步被还原成新的银纳米颗粒，从而提高了“热点”的数量和质量。如图 2(c) 所示，Ran 等人^[33]提出了将飞秒激光聚焦在固液界面制备金属纳米颗粒的方法，利用飞秒激光强大的瞬时能量，激发出固体表面的超快等离子体，将银离子还原成银纳米颗粒附着在固液界面。该方法不需要任何化学还原剂或表面封端剂，且制备银纳米结构的效率更高。更重要的是，该 SERS 基底展现出优异的性能，增强因子可达 2.37×10^{10} 。

激光诱导正向转移是通过对供体的激光照射来引起牺牲基板的熔化或相变, 将所需结构转移到受体基板上。这种方法可以使材料被加工成更高精度和更复杂的图案, 而不会损害材料的性能^[34]。如图 2(d) 所示, Ma 等人^[35] 利用激光诱导正向转移将疏水性的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 转移到亲水性的硅基底, 形成周期性的超疏水结构。随后, 利用飞秒激光选择性地去除超疏水结构, 同时烧蚀下面的硅基底以形成超亲水图案, 直接实现两个表面与极端润湿性的组合。制备出的混合基板可以达到 10^{-16} mol/L 的检测极限。

脉冲激光沉积是利用激光所产生的高能脉冲, 在真空中将蒸发或消融的少量靶材迅速沉积在目标基底上, 是一种相对简单的金属纳米颗粒沉积方法^[36]。如图 2(e) 所示, 沉积产生的纳米颗粒具有良好的均匀性, 且形态可控, 可作为拉曼信号增强的“热点”^[37]。Smyth 等人^[38] 研究了三种不同工艺所制备 SERS 基底的性能, 包括脉冲激光沉积、传统银胶体和商业 SERS 基底。结果表明, 脉冲激光沉积所制备的银纳

米颗粒和传统银胶体所产生的信号增强均优于商业 SERS 基底。此外, 脉冲激光沉积的银纳米颗粒薄膜比传统银胶体具有更好的再现性。

2.2 自上而下

超快激光通过烧蚀金属可以在目标金属上快速制造出分层微/纳米结构^[39-41]。如图 3(a) 所示, Chang 等^[42] 利用飞秒激光在空气中处理银基底, 使其表面产生随机纳米空腔和纳米球覆盖的周期性结构, 对罗丹明 6G(R6G) 的检测极限浓度为 10^{-8} mol/L, 最高增强因子可达到 1.2×10^6 。然而, 其灵敏度和均匀性仍然存在不足。通过引入更为丰富的纳米结构作为“热点”并减少激光烧蚀过程中材料的氧化, SERS 基底的性能可获得进一步的提升^[43]。Luo 等^[44] 采用飞秒激光在氩气中直接烧蚀从而避免材料的氧化, 所制备的银基 SERS 基底 (S-Ag-Ar) 表面为微米阵列结构, 其丰富的微/纳米结构包括微米颗粒、纳米波纹、纳米突起以及纳米颗粒团簇 (图 3(b))。此外, 与空气中

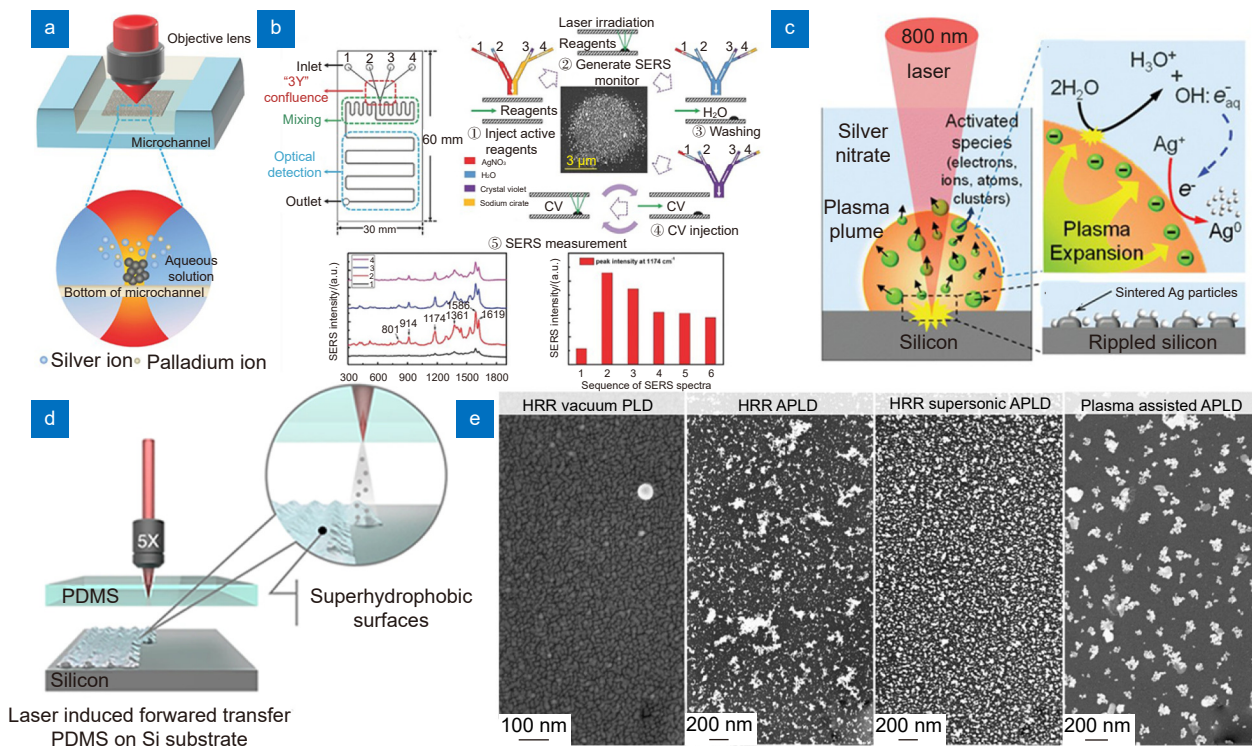


图 2 (a) 飞秒激光诱导银/钯合金还原示意图^[31]; (b) 两步飞秒激光诱导银离子还原形成的纳米结构^[32]; (c) 固液界面等离子体增强还原银离子示意图^[33]; (d) 激光诱导正向转移制备 SERS 基片示意图^[35]; (e) 脉冲激光沉积形成的金属纳米结构^[37]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of femtosecond laser-induced reduction of silver/palladium alloy^[31]; (b) Nanostructures formed by two-step femtosecond laser-induced reduction of silver ions^[32]; (c) Schematic diagram of the plasma-enhanced reduction of silver ions at the solid-liquid interface^[33]; (d) Schematic diagram of SERS substrates prepared by laser-induced forward transfer^[35]; (e) Metal nanostructures formed by pulsed laser deposition^[37]

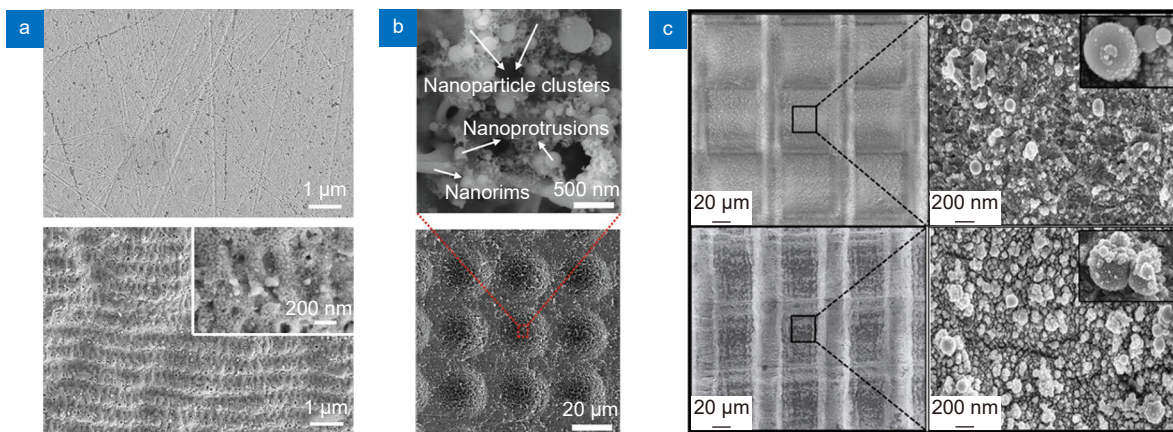


图 3 (a) 飞秒激光在空气中制备银基 SERS 基底^[42]; (b) 飞秒激光在氩气氛围中制备银基 SERS 基底 (S-Ag-Ar)^[44]; (c) 飞秒激光制备金基 SERS 基底^[47]

Fig. 3 (a) Femtosecond laser preparation of silver-based SERS substrates in air^[42]; (b) Femtosecond laser preparation of silver-based SERS substrates (S-Ag-Ar) in an argon atmosphere^[44]; (c) Femtosecond laser preparation of gold-based SERS substrates^[47]

所制备的 SERS 基底相比, S-Ag-Ar 基底表面氧化物质的减少以及更为丰富的纳米结构使之具有更好的检测性能, 最终对 R6G 检测的增强因子可达到 5.3×10^6 。在实际应用方面, S-Ag-Ar 的均匀性、适用性以及储存时间均表现良好。其拉曼信号的相对标准偏差为 11.97%, 可检测常见的食品添加剂, 如孔雀石绿 (10^{-6} mol/L)、结晶紫 (10^{-7} mol/L)、苏丹 I (10^{-6} mol/L)、三聚氰胺 (10^{-6} mol/L)、亮蓝 (10^{-6} mol/L) 和柠檬黄 (10^{-6} mol/L), 在真空中保存 7 个月后拉曼信号无明显减弱。与银基底相比, 金基底具有较好的化学稳定性和生物相容性, 使之成为了广泛应用的 SERS 基底^[45-46]。Tania 等^[47] 采用脉宽为 50 fs 的飞秒激光直接烧蚀制备金基 SERS 基底, 在 $5 \mu\text{J}$ 的单脉冲能量下通过网格扫描获得间距为 $100 \mu\text{m}$ 的十字沟槽结构, 同时微纳米结构表面还覆盖着纳米级突起及丰富的纳米颗粒团簇。此外, 较慢的扫描速度可使金属纳米颗粒更加密集且均匀的分层增长 (图 3(c))。对于二吡啶甲酸 (DPA)、2,4-二硝基甲苯 (DNT)、苦味酸 (PA) 三种常见的生物、化学危险分析物, 该基底的极限检测浓度均达到为 10^{-15} mol/L, 且具有良好的均匀性。相对于多数商用 SERS 基底, 其具有制备效率高、成本低、灵敏度高、均匀性好、可重复使用等优点。

2.3 复合方法

在各种具有不同表面结构的 SERS 基底之中^[48-51], 具有优异特性的三维分层微/纳米结构引起了相当大的关注。这种类型的结构拥有更大的表面积, 可以吸附更多的探针分子, 且有利于“热点”数量的进一步

增加, 促进 SERS 灵敏度的提升^[52-53]。目前, 通过“自下而上”的方法能够制备特殊形态的纳米结构^[49,54-56], 但高均匀性的 SERS 衬底的大规模制备仍然存在一定难度。激光烧蚀可以灵活、精确、可控地大面积制备各种三维微结构表面^[57-59], 但特殊形态纳米结构的高精度可控制备是比较困难的。利用激光高效结构化的优势, 加以“自下而上”方法的辅助, 可制备出均匀、可控并拥有优异 SERS 性能的三维分层微/纳米结构。

Xu 等人^[60] 基于激光烧蚀和热氧化的复合工艺, 利用热氧化在激光烧蚀出微沟槽的铜表面诱导出刺猬状的高密度氧化铜纳米线。最后, 利用银纳米颗粒进行装饰, 制备出具有优异性能的 SERS 基底 (图 4(a))。分层结构和高密度的细长氧化铜纳米线让基底拥有更大的表面积, 可吸附更多的探针分子, 达到提高 SERS 信号强度的目的。与银纳米颗粒装饰的平坦铜片相比, 刺猬状基底的 SERS 性能增强了 15 倍以上。Lu 等人^[61] 将飞秒激光结构化与水热处理相结合, 制备出微/纳米结构层次分明的 Ag/TiO₂ 基底 (图 4(b)), 与钛基底上利用水热处理所生长的纳米结构相比, Ag/TiO₂ 基底表现出更强的 SERS 性能。同时, 飞秒激光制备的均匀微结构阵列在 SERS 性能方面展现出高的可重复性。Li 等人^[62] 将激光直写诱导金属离子还原技术与所制备的周期性表面相结合, 通过控制激光参数, 使不同形貌的金纳米颗粒选择性均匀沉积在硅衬底上, 形成具有高灵敏性的 SERS 基底 (图 4(c)), 最高增强因子可达 4.3×10^7 。同时, 金纳米颗粒附着的基底在大气中表现出优异的化学稳定性, 相对标准

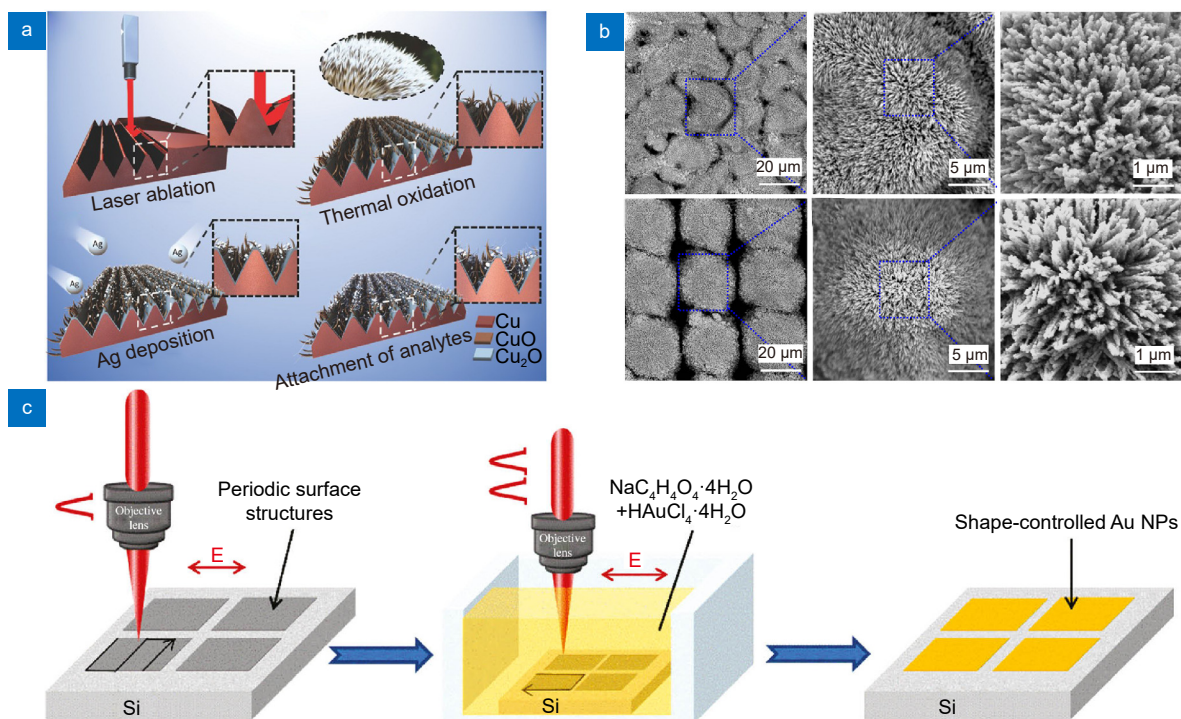


图 4 (a) 制备银/氧化铜纳米线复合 SERS 基底示意图^[60]; (b) 银/二氧化钛复合 SERS 基底^[61]; (c) 制备金纳米颗粒 SERS 基底的示意图^[62]

Fig. 4 (a) Schematic of Ag/CuO NWs SERS substrate fabrication^[60]; (b) Ag/TiO₂ composite SERS substrate^[61]; (c) Schematic of the Au NP-attached SERS substrate fabrication^[62]

偏差仅为 5.3%。

3 提高热点区域中待测物分子的数量

在实际的 SERS 检测制样过程中, 将基底浸泡在含有待测分子的溶液中^[60,63] 和将含有待测分子的溶液滴定到基底表面^[64-65] 是最常用的两种方法。但是, 采用浸泡制样时, 分子在溶液中的自由扩散严重影响了“热点”对待测分子的吸附, 部分待测分子被吸附到非“热点”区域^[24]。Fang 等^[66] 发现增强因子大于 10^6 的“热点”区域内包含不到 6% 的待测分子, 但这些分子却贡献了高达 85% 的拉曼信号。进一步提高“热点”区域中待测物分子的数量意味着拉曼散射可以被更有效地激发, 信号的强度也会获得提升^[67]。此外, 部分应用要求采用很少量的液滴实现高精度检测, 这对采用滴样的 SERS 检测提出了更高的要求^[68]。

若将含有待测分子的溶液滴到基底表面, 其表面润湿性将会显得尤为重要。若表面呈现亲水性, 液滴与基底的接触面积会很大。同时, “咖啡环效应”会导致待测分子离散分布在基底表面。若表面呈现疏水性, 甚至是超疏水性, 液滴与基底将会保持很小的接触面积, 且不会在基底表面铺展开。当液滴蒸发干燥

后, 待测分子会被浓缩在一个很小的区域内, 随着被有效激发待测分子数量的增多, SERS 信号强度会进一步增强^[65]。如图 5 所示, Xu 等人^[69] 对比了亲水和超疏水基底的 SERS 性能, 超疏水基底可以获得小 1 个数量级的检测极限。因此, 超疏水表面是目前抑制扩散限制、实现待测分子的富集的最有效方法之一, 被富集分子可更加有效地激发拉曼散射, 有利于获得更高的检测极限, 实现超痕量检测。

最早利用超疏水表面实现超痕量 SERS 检测的是 Di Fabrizio 研究小组^[24,67], 通过电子束在硅基底中央制备出银纳米锥充当“热点”, 周围环绕着超疏水的硅纳米柱阵列。该结构可使液滴中几乎所有的待测物分子浓缩富集到银纳米锥附近, 检测极限可以达到 10^{-18} mol/L。尽管上述基底性能极为优异, 但无论是银纳米锥还是超疏水纳米柱阵列的制备, 都需要极其复杂的制备工艺, 使得制备成本极高, 产量低, 严重制约了该技术的大规模实际应用^[70]。由此可见, 如何低成本、快速、简便地实现基底制备对于超疏水 SERS 技术的发展具有重要意义。

当前超快激光已被大量用于超疏水表面的制备^[39], 且所制备的超疏水表面分布着可作为 SERS 信号增强

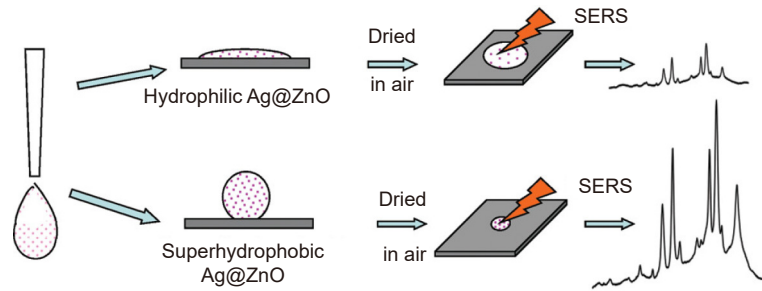


图 5 亲水基底与超疏水基底的 SERS 性能对比^[69]

Fig. 5 SERS performance comparison between the hydrophilic substrate and superhydrophobic substrate^[69]

的纳米级“热点”^[71-72]。如图 6(a) 所示, Wang 等人^[72]采用飞秒激光烧蚀和银沉积相结合制备了超疏水 SERS 基底, 通过加工参数的优化, 制备了具有微/纳米双重结构的超疏水表面, 获得了高达 154°的接触角和低于 5°的接触角滞后。其超低粘附性使得液滴接触线可以自由移动, 蒸发后沉积物面积约为 0.14 mm², 富集程度达到 88.1 倍, 检测极限为 10⁻¹⁴ mol/L。Fu 等人^[71]通过飞秒激光直接在铜表面制备超疏水 SERS 基底, 且不需要额外的金/银涂层(图 6(b))。铜的微纳米结构不仅使表面表现出超疏水特性以富集待测分子, 还有助于电磁场的增强, 检测极限达到 10⁻¹³ mol/L。此外, 该基底可重复使用, 使用寿命长达 2.5 个月。

在实际使用过程中, 低附着力的超疏水表面使得液滴容易发生滚动, 蒸发过程中接触线的移动也变得不可控, 导致待测分子的浓缩位置难以控制。尤其对于超低浓度的无色分析物, 沉淀位置的随机性使得检测过程中目标分子很难被探测光快速捕捉, 降低了检测效率。最近的研究表明, 通过在超疏水 SERS 基底上制造超亲水图案可实现分析物的定位富集^[13,68,73-75]。超亲水表面的高附着力可使目标分子定位富集在其表面, 同时利用亲疏水图案之间的显微结构差异使得检

测过程中分析物可被快速捕捉。在用于混合超疏水/超亲水基底制备的诸多工艺中, 超快激光是最为简单有效的方法, 通过激光参数的控制可以在材料上迅速制备出图案化超疏水/超亲水表面。如图 7(a) 所示, Pavliuk 等人^[74]利用飞秒激光将超疏水表面的富集效应和亲水区域的 SERS “热点” 结合起来, 所制备的基底可识别多种分析物, 包括有机染料分子和广泛使用的医疗药物, 检测极限低至 10⁻¹² mol/L。Luo 等人^[75]通过氧化和氟化飞秒激光直写的结构化表面来制备超疏水/亲水 SERS 基底(图 7(b)), 同样实现了分析物在基底表面按需定位的功能和超高灵敏度 (10⁻¹⁸ mol/L) 的检测。

液滴在超疏水/超亲水表面的蒸发过程中, 若接触线处堆积的颗粒物数量超过一定限度, 超疏水表面上接触线运动会受到阻碍^[76], 导致沉积物的面积并不随超亲水图案的减小而无限减小^[77], 检测极限难以进一步提高。当超亲水图案尺寸过小时, 液滴蒸发后部分沉淀物会分布超疏水表面上, 导致亲水区域待测分子数量减少, 拉曼信号减弱^[68]。此外, 超疏水和亲水表面结构差异的识别需采用高倍显微镜, 限制了该类型 SERS 基底在室外手持拉曼测试中的应用。如何进一步提高检测灵敏度和识别度, 对实际应用具有重要

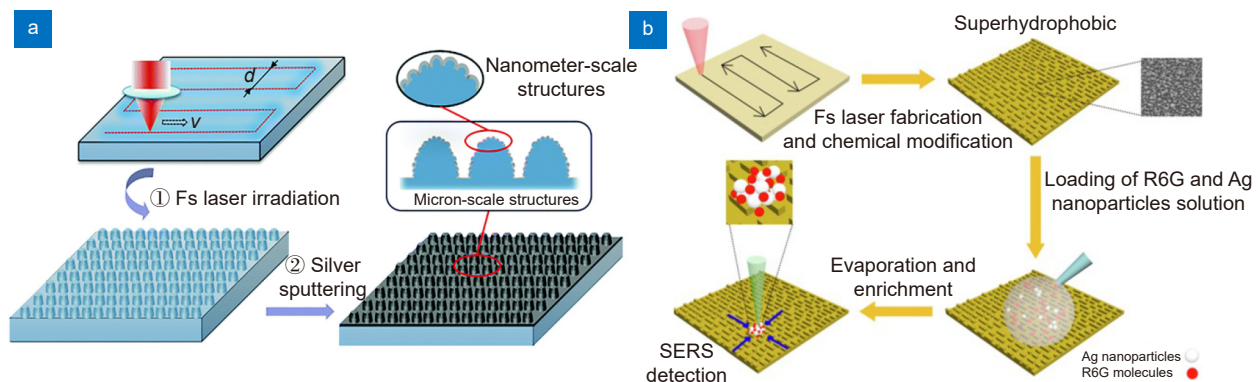


图 6 飞秒激光制造超疏水 SERS 基底的示意图^[71-72]

Fig. 6 Schematic of the femtosecond laser fabrication of superhydrophobic SERS^[71-72]

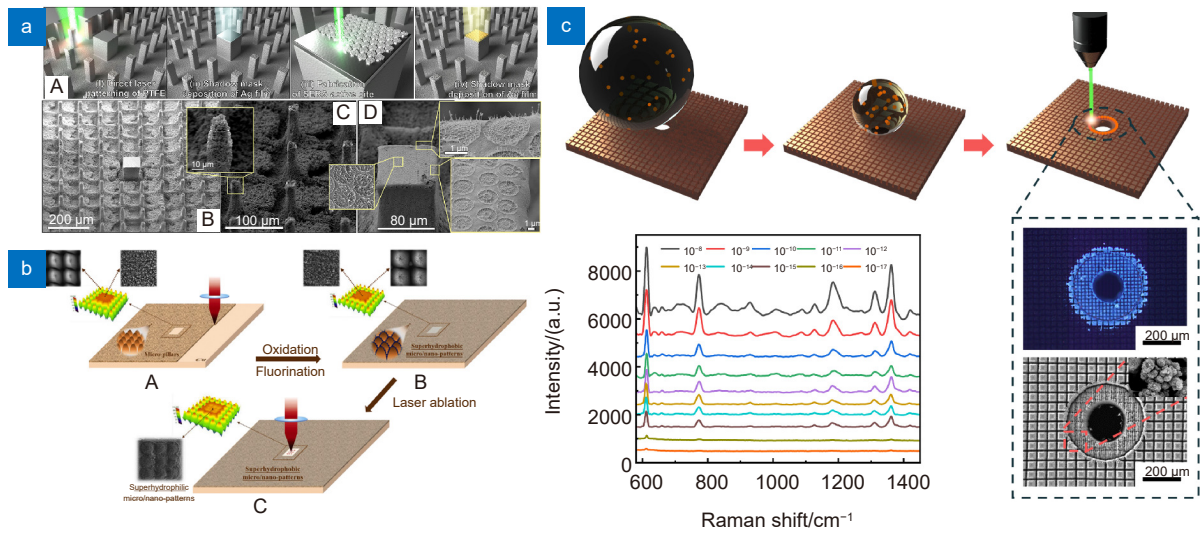


图 7 (a) 超敏感 SERS 基底的制造示意图^[74]; (b) 混合超亲水/超疏水基底的制造示意图^[75]; (c) 混合型超亲水/超疏水微孔 SERS 基底的示意图^[27]

Fig. 7 (a) Schematic of the fabrication strategy of ultrasensitive SERS substrates^[74]; (b) Schematic of the fabrication strategy of hybrid superhydrophilic/superhydrophobic substrates^[75]; (c) Schematic of hybrid superhydrophilic/superhydrophobic microporous SERS substrates^[27]

意义。解决上述问题的关键是提高分析物的富集度，并不影响液滴蒸发过程中接触线移动特性的情况下添加更明显的识别标签。如图 7(c) 所示，Yu 等人^[27]通过飞秒激光在亲水图案中心加工微米级通孔，避免了分析物在亲水图案中心处的沉积，提高了亲水图案边缘处分析物的富集程度，同时借助背光肉眼可识别的微孔大幅度提高了测试效率，同时可作为自动化检测中视觉识别的标志点。结构优化后的 SERS 基底对 R6G 的检测极限达到 10⁻¹⁷ mol/L，对应增强因子为

5.19×10¹³。同时，7.48% 的相对标准偏差表明该 SERS 基底具有良好的均匀性。该工作进一步推动了超疏水 SERS 基底在超痕量分子检测中的应用。

4 总结和展望

激光加工技术已成为制备 SERS 基底的重要手段之一，通过调控加工参数超快激光可快速地制备分级的微纳米结构，并在 SERS 检测中展现出优异的特性。表 1 比较了基于超快激光制备的各种类型 SERS 传感

表 1 基于超快激光制备的各种类型 SERS 传感器的性能对比

Table 1 Performance comparison among various types of SERS sensors prepared by the ultrafast laser

| | 基底材料 | 活性热点 | 加工方式 | 表面润湿性 | 分析物 | 检测极限/(mol/L) | 增强因子 | 参考文献 |
|---------|---------|-----------|----------|------------|--------|-------------------|-------------------------|---------------------|
| 活性热点的增加 | 微通道 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | 对氨基苯磺酚 | 10 ⁻¹⁰ | 4 × 10 ⁸ | [22] |
| | 微通道 | 银/钯合金纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | R6G | 10 ⁻⁹ | 2.62 × 10 ⁸ | [31] |
| | 硅 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | 亲水 | R6G | 10 ⁻¹² | / | [33] |
| | 银 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | R6G | 10 ⁻⁸ | 1.2 × 10 ⁶ | [42] |
| | 银 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | R6G | 10 ⁻⁸ | 5.6 × 10 ⁵ | [44] |
| | 金 | 金纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | DPA | 10 ⁻¹⁵ | / | [47] |
| | 硅 | 金纳米颗粒 | 飞秒激光 | / | R6G | / | 4.3 × 10 ⁷ | [62] |
| | 钛 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光/水热法 | / | R6G | 10 ⁻¹⁴ | 1.2 × 10 ⁹ | [61] |
| | 铜 | 银纳米颗粒 | 纳秒激光/热氧化 | / | 4-甲苯磺酚 | / | 1.44 × 10 ⁵ | [60] |
| | 目标分子的富集 | 硅 | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水 | R6G | 10 ⁻¹⁴ | 6 × 10 ⁶ |
| 铜 | | 铜纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水 | R6G | 10 ⁻¹³ | 1.2 × 10 ⁵ | [71] |
| 不锈钢 | | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水/疏水 | R6G | 10 ⁻¹⁴ | 5.7 × 10 ⁸ | [68] |
| 硅/PDMS | | 金纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水/超亲水 | R6G | 10 ⁻¹⁶ | / | [35] |
| 聚四氟乙烯基 | | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水/超亲水 | R6G | 10 ⁻¹² | 1 × 10 ⁷ | [74] |
| 铜 | | 纳米金星 | 飞秒激光 | 超疏水/超亲水 | R6G | 10 ⁻¹⁸ | 1.09 × 10 ¹⁴ | [75] |
| 铜 | | 银纳米颗粒 | 飞秒激光 | 超疏水/超亲水/微孔 | R6G | 10 ⁻¹⁷ | 5.19 × 10 ¹³ | [27] |

器的性能。但激光制备 SERS 基底的工业化应用还有很长一段路要走。

1) 首先, 随着激光技术的不断发展, 当前已开发出上百瓦的超快激光器, 但激光器成本仍然相对较高, 尤其是高性能的飞秒激光器, 且加工效率依旧无法满足工业化生产的需求, 用于快速制备大批拥有微纳米结构的 SERS 基底的低成本激光加工技术还有待完善;

2) 当前超疏水表面是实现痕量分析物分子的富集非常有效的方法, 但超疏水表面普遍存在耐久性不足的问题, 随着时间的增加超疏水性能会发生改变, 导致 SERS 基底的性能下降。高耐久性、可重复使用的 SERS 基底的制备仍然具有挑战性;

3) 超疏水表面上分析物液滴的蒸发需要较长的时间, 随着空气湿度的增加这一时间会进一步延长, 如何实现分析物液滴的快速蒸发下的极端富集对实现快速检测至关重要。

总之, 如何在降低激光制备高性能 SERS 基底成本的同时, 提高基底的耐久性并快速实现液滴快速蒸发下的极端富集对于该技术在实际应用中的发展具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Raman C V, Krishnan K S. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, **121**(3048): 501–502.
- [2] Zhang X L, Dai Z G, Zhang X G, et al. Recent progress in the fabrication of SERS substrates based on the arrays of polystyrene nanospheres[J]. *Sci China Phys Mech Astron*, 2016, **59**(12): 126801.
- [3] Chen N. Construction of silicon-based SERS chips and their use in environmental detection[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
陈娜. 硅基SERS芯片的构建及其在环境检测中的应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [4] Liu J T, Hong X. Development and application of SERS biosensor based on microfluidic chip[J]. *Beijing Biomed Eng*, 2018, **37**(2): 201–207.
刘江涛, 洪昕. 基于微流控芯片SERS生物传感器的发展与应用[J]. *北京生物医学工程*, 2018, **37**(2): 201–207.
- [5] Wang X, Huang S C, Hu S, et al. Fundamental understanding and applications of Plasmon-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nat Rev Phys*, 2020, **2**(5): 253–271.
- [6] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 1974, **26**(2): 163–166.
- [7] Jeanmaire D L, van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, **84**(1): 1–20.
- [8] Chang T H P, Mankos M, Lee K Y, et al. Multiple electron-beam lithography[J]. *Microelectron Eng*, 2001, **57–58**: 117–135.
- [9] Garg V, Mote R G, Fu J. Focused ion beam direct fabrication of subwavelength nanostructures on silicon for multicolor generation[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, **3**(8): 1800100.
- [10] Chen W X, Tymchenko M, Gopalan P, et al. Large-area nanoimprinted colloidal Au nanocrystal-based nanoantennas for ultrathin polarizing plasmonic metasurfaces[J]. *Nano Lett*, 2015, **15**(8): 5254–5260.
- [11] Vishnu J, Manivasagam V K, Gopal V, et al. Hydrothermal treatment of etched titanium: a potential surface Nano-modification technique for enhanced biocompatibility[J]. *Nanomed-Nanotechnol Biol Med*, 2019, **20**: 102016.
- [12] Acharya G, Shin C S, McDermott M, et al. The hydrogel template method for fabrication of homogeneous Nano/microparticles[J]. *J Control Release*, 2010, **141**(3): 314–319.
- [13] Li H Z, Yang Q, Hou J, et al. Bioinspired micropatterned superhydrophilic Au-areoles for surface-enhanced Raman scattering (SERS) trace detection[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(21): 1800448.
- [14] Agarwal P, Wang H, Sun M R, et al. Microfluidics enabled bottom-up engineering of 3D vascularized tumor for drug discovery[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(7): 6691–6702.
- [15] Lian J, Zhou W W, Shi X Z, et al. Development of integrated microfluidic magnetic biosensor for multi-biomarker detection[J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, **41**(9): 1302–1307.
廉洁, 周稳稳, 石西增, 等. 多靶标生物标志物检测的微流体磁敏生物传感器研制[J]. *分析化学*, 2013, **41**(9): 1302–1307.
- [16] Geissler M, Clime L, Hoa X D, et al. Microfluidic integration of a cloth-based hybridization array system (CHAS) for rapid, colorimetric detection of enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) using an articulated, centrifugal platform[J]. *Anal Chem*, 2015, **87**(20): 10565–10572.
- [17] Liu X, Du D, Mourou G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1997, **33**(10): 1706–1716.
- [18] Yang Q, Cheng Y, Fang Z, et al. The preparation and applications of bio-inspired slippery surface by femtosecond laser micro-Nano manufacturing[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210326.
杨青, 成扬, 方政, 等. 仿生超滑表面的飞秒激光微纳制造及应用[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210326.
- [19] Shao Q, Que R H, Shao M W, et al. Copper nanoparticles grafted on a silicon wafer and their excellent surface-enhanced Raman scattering[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22**(10): 2067–2070.
- [20] Liu Z, Cheng L, Zhang L, et al. Large-area fabrication of highly reproducible surface enhanced Raman substrate via a facile double sided tape-assisted transfer approach using hollow Au-Ag alloy nanourchins[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(5): 2567–2572.
- [21] Crouch C H, Carey J E, Warrender J M, et al. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(11): 1850–1852.
- [22] Xu B B, Ma Z C, Wang L, et al. Localized flexible integration of high-efficiency surface enhanced Raman scattering (SERS) monitors into microfluidic channels[J]. *Lab Chip*, 2011, **11**(19): 3347–3351.
- [23] Xu L M, Liu H G, Zhou H, et al. One-step fabrication of metal nanoparticles on polymer film by femtosecond LIPAA method for SERS detection[J]. *Talanta*, 2021, **228**: 122204.
- [24] de Angelis F, Gentile F, Mecarini F, et al. Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to

- plasmonic nanofocusing SERS structures[J]. *Nat Photonics*, 2011, **5**(11): 682–687.
- [25] He A, Yang H, Xue W, et al. Tunable coffee-ring effect on a superhydrophobic surface[J]. *Opt Lett*, 2017, **42**(19): 3936–3939.
- [26] Song J, Cheng W F, Nie M T, et al. Partial leidenfrost evaporation-assisted ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy in a Janus water droplet on hierarchical plasmonic micro-/nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(8): 9521–9531.
- [27] Yu J, Wu J G, Yang H, et al. Extremely sensitive SERS sensors based on a femtosecond laser-fabricated superhydrophobic/-philic microporous platform[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(38): 43877–43885.
- [28] Chen S, Meng L Y, Shan H Y, et al. How to light special hot spots in Multiparticle-film configurations[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(1): 581–587.
- [29] Willets K A, van Duyne R P. Localized surface Plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, **58**: 267–297.
- [30] Di Pietro P, Strano G, Zuccarello L, et al. Gold and silver nanoparticles for applications in theranostics[J]. *Curr Top Med Chem*, 2016, **16**(27): 3069–3102.
- [31] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond laser direct writing of plasmonic Ag/Pd alloy nanostructures enables flexible integration of robust SERS substrates[J]. *Adv Mater Technol*, 2017, **2**(6): 1600270.
- [32] Yan W J, Yang L K, Chen J N, et al. In situ two-step Photoreduced SERS materials for on-chip single-molecule spectroscopy with high reproducibility[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(36): 1702893.
- [33] Ran P, Jiang L, Li X, et al. Femtosecond photon-mediated plasma enhances photosynthesis of plasmonic nanostructures and their SERS applications[J]. *Small*, 2019, **15**(11): 1804899.
- [34] Delaporte P, Alloncle A P. Laser-induced forward transfer: a high resolution additive manufacturing technology[J]. *Opt Laser Technol*, 2016, **78**: 33–41.
- [35] Ma X D, Jiang L, Li X W, et al. Hybrid Superhydrophilic-superhydrophobic micro/nanostructures fabricated by femtosecond laser-induced forward transfer for sub-femtomolar Raman detection[J]. *Microsyst Nanoeng*, 2019, **5**: 48.
- [36] Jing Y T, Wang R J, Wang Q L, et al. An overview of surface-enhanced Raman scattering substrates by pulsed laser deposition technique: fundamentals and applications[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, **4**(4): 885–905.
- [37] Khan T M, Lunney J G, O'Rourke D, et al. Various pulsed laser deposition methods for preparation of silver-sensitised glass and paper substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Appl Phys A*, 2019, **125**(9): 659.
- [38] Smyth C A, Mirza I, Lunney J G, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) using Ag nanoparticle films produced by pulsed laser deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **264**: 31–35.
- [39] Yang H, Cao Y, Li F P, et al. Research progress in superhydrophobic surfaces fabricated by laser[J]. *Opto-Electron Eng*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
杨焱, 曹宇, 李峰平, 等. 激光制备超疏水表面研究进展[J]. *光电工程*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
- [40] Ouyang X, Xie Z J, Zhang M R, et al. Laser-induced periodic surface structure for microscale anti-counterfeiting structural colors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210320.
欧阳旭, 谢子健, 张孟瑞, 等. 基于激光诱导表面周期结构的微纳防伪结构色[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210320.
- [41] Zhu X W, Pan Z H, Yang W F, et al. Study on multi-layered CFRP patch bonding joint based on laser 3D engraving technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210314.
朱小伟, 潘哲豪, 杨文锋, 等. 基于激光三维雕刻的CFRP多梯层挖补胶接头加工技术研究[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210314.
- [42] Chang H W, Tsai Y C, Cheng C W, et al. Nanostructured Ag surface fabricated by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, **360**(1): 305–308.
- [43] Erol M, Han Y, Stanley S K, et al. SERS not to be taken for granted in the presence of oxygen[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(22): 7480–7481.
- [44] Luo X, Liu W J, Chen C H, et al. Femtosecond laser micro-Nano structured Ag SERS substrates with unique sensitivity, uniformity and stability for food safety evaluation[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, **139**: 106969.
- [45] Siddhanta S, Thakur V, Narayana C, et al. Universal metal-semiconductor hybrid nanostructured SERS substrate for biosensing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**(11): 5807–5812.
- [46] Fan M K, Andrade G F S, Brolo A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, **693**(1–2): 7–25.
- [47] Naqvi T K, Bajpai A, Bharati M S S, et al. Ultra-sensitive reusable SERS sensor for multiple hazardous materials detection on single platform[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **407**: 124353.
- [48] Xu K C, Wang Z Y, Tan C F, et al. Uniaxially stretched flexible surface Plasmon resonance film for versatile surface enhanced Raman scattering diagnostics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(31): 26341–26349.
- [49] Dai H C, Sun Y J, Ni P J, et al. Three-dimensional TiO₂ supported silver nanoparticles as sensitive and UV-cleanable substrate for surface enhanced Raman scattering[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2017, **242**: 260–268.
- [50] Xu K C, Zhou R, Takei K, et al. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics[J]. *Adv Sci*, 2019, **6**(16): 1900925.
- [51] Zhang Q, Lee Y H, Phang I Y, et al. Hierarchical 3D SERS substrates fabricated by integrating photolithographic microstructures and self-assembly of silver nanoparticles[J]. *Small*, 2014, **10**(13): 2703–2711.
- [52] Phan-Quang G C, Han X M, Koh C S L, et al. Three-dimensional surface-enhanced Raman scattering platforms: large-scale plasmonic hotspots for new applications in sensing, microreaction, and data storage[J]. *Acc Chem Res*, 2019, **52**(7): 1844–1854.
- [53] Yang D, Cho H, Koo S, et al. Simple, large-scale fabrication of uniform Raman-enhancing substrate with enhancement saturation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(22): 19092–19101.
- [54] Li X, Lee H K, Phang I Y, et al. Superhydrophobic-oleophobic Ag nanowire platform: an analyte-concentrating and quantitative aqueous and organic toxin surface-enhanced Raman scattering sensor[J]. *Anal Chem*, 2014, **86**(20): 10437–10444.
- [55] Lee Y H, Lay C L, Shi W X, et al. Creating two self-assembly micro-environments to achieve supercrystals with dual

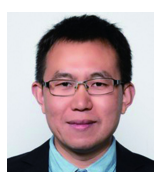
- structures using polyhedral nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 2769.
- [56] Tao A, Kim F, Hess C, et al. Langmuir-Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nano Lett*, 2003, **3**(9): 1229–1233.
- [57] Khew S Y, Tan C F, Yan H P, et al. Nanosecond laser ablation for enhanced adhesion of CuO nanowires on copper substrate and its application for oil-water separation[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **465**: 995–1002.
- [58] Zhao Y Z, Su Y L, Hou X Y, et al. Directional sliding of water: biomimetic snake scale surfaces[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(4): 210008.
- [59] Lin Z Y, Hong M H. Femtosecond laser precision engineering: from micron, submicron, to nanoscale[J]. *Ultrafast Sci*, 2021, **2021**: 9783514.
- [60] Xu K C, Yan H P, Tan C F, et al. Hedgehog inspired CuO nanowires/Cu₂O composites for broadband visible-light-driven recyclable surface enhanced Raman scattering[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, **6**(7): 1701167.
- [61] Lu J L, Yang J J, Singh S C, et al. Hierarchical micro/nanostructured TiO₂/Ag substrates based on femtosecond laser structuring: a facile route for enhanced SERS performance and location predictability[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **478**: 737–743.
- [62] Li C, Hu J, Jiang L, et al. Shaped femtosecond laser induced photoreduction for highly controllable Au nanoparticles based on localized field enhancement and their SERS applications[J]. *Nanophotonics*, 2020, **9**(3): 691–702.
- [63] Sheehan P E, Whitman L J. Detection limits for nanoscale biosensors[J]. *Nano Lett*, 2005, **5**(4): 803–807.
- [64] Wang W D, Yin Y G, Tan Z Q, et al. Coffee-ring effect-based simultaneous SERS substrate fabrication and analyte enrichment for trace analysis[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(16): 9588–9593.
- [65] Ji B, Zhang L J, Li M Z, et al. Suppression of coffee-ring effect via periodic oscillation of substrate for ultra-sensitive enrichment towards surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(43): 20534–20545.
- [66] Fang Y, Seong N H, Diott D D. Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 388–392.
- [67] Gentile F, Das G, Coluccio M L, et al. Ultra low concentrated molecular detection using super hydrophobic surface based biophotonic devices[J]. *Microelectron Eng*, 2010, **87**(5–8): 798–801.
- [68] Yang H, Guan X Y, Pang G, et al. Femtosecond laser patterned superhydrophobic/hydrophobic SERS sensors for rapid positioning ultratrace detection[J]. *Opt Express*, 2021, **29**(11): 16904–16913.
- [69] Xu F G, Zhang Y, Sun Y J, et al. Silver nanoparticles coated zinc oxide nanorods array as superhydrophobic substrate for the amplified SERS effect[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(20): 9977–9983.
- [70] Wallace R A, Charlton J J, Kirchner T B, et al. Superhydrophobic analyte concentration utilizing colloid-pillar array SERS substrates[J]. *Anal Chem*, 2014, **86**(23): 11819–11825.
- [71] Fu P, Shi X S, Jiang F, et al. Superhydrophobic nanostructured copper substrate as sensitive SERS platform prepared by femtosecond laser pulses[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **501**: 144269.
- [72] Wang A D, Jiang L, Li X W, et al. Low-adhesive superhydrophobic surface-enhanced Raman spectroscopy substrate fabricated by femtosecond laser ablation for ultratrace molecular detection[J]. *J Mater Chem B*, 2017, **5**(4): 777–784.
- [73] Huang J B, Wen Y H, Li J, et al. Superhydrophobic-superhydrophilic hybrid surface with highly ordered tip-capped nanopore arrays for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(33): 37499–37505.
- [74] Pavliuk G, Pavlov D, Mitsai E, et al. Ultrasensitive SERS-based plasmonic sensor with analyte enrichment system produced by direct laser writing[J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(1): 49.
- [75] Luo X, Pan R, Cai M Y, et al. Atto-molar Raman detection on patterned superhydrophilic-superhydrophobic platform via localizable evaporation enrichment[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2021, **326**: 128826.
- [76] Patil N D, Bange P G, Bhardwaj R, et al. Effects of substrate heating and wettability on evaporation dynamics and deposition patterns for a sessile water droplet containing colloidal particles[J]. *Langmuir*, 2016, **32**(45): 11958–11972.
- [77] Chen Y X, Xu L P, Meng J X, et al. Superwettable microchips with improved spot homogeneity toward sensitive biosensing[J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, **102**: 418–424.

作者简介



余建 (1998-), 男, 硕士, 主要从事基于超快激光的 SERS 传感器制造与应用研究。

E-mail: Yyujian73@hotmail.com



【通信作者】杨焕 (1985-), 男, 博士, 助理教授, 主要从事激光微纳加工技术、功能性仿生表面制备、激光制备新能源器件等方面的研究。

E-mail: hylaser@gmail.com



【通信作者】徐凯臣 (1990-), 男, 博士, 研究员, 主要从事柔性/生物电子制造、激光微纳制造的研究。

E-mail: xukc@zju.edu.cn

团队介绍

深圳技术大学激光先进制造团队

团队成员包括 1 名教授, 2 名副教授及多名拥有海外研究经历的高水平学者, 是一支充满激情活力、勇于开拓创新的年轻团队, 主要从事激光微纳加工及增材制造相关研究。实验室拥有从材料加工到系统表征与分析等一系列先进仪器设备。在激光装备设计与集成、特种结构制备、光谱分析、特种加工工艺开发、激光制备柔性电子等领域拥有多年的研究经验。迄今为止, 已在包括 *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Optics Express*, *Optics Letter*, *Applied Surface Science* 等多种学术期刊上发表学术论文 30 余篇。

浙江大学柔性/生物电子制造实验室

课题组负责人为徐凯臣研究员, 博导。入选国家级青年人才计划, 日本学术振兴会 (JSPS) 特别研究员。于 2018 年在新加坡国立大学获得博士学位, 导师为洪明辉教授 (新加坡工程院院士, 现为厦门大学陈嘉庚讲席教授), 随后前往大阪公立大学从事博士后研究, 合作导师为 Kuniharu Takei 教授, 于 2020 年入职浙江大学机械工程学院, 加入杨华勇院士团队, 课题组主要从事柔性/生物电子制造、激光微纳制造研究。在 *Advanced Materials* 等国际期刊上发表论文 30 余篇。主持或参与科技创新 2030 重大项目、国家自然科学基金、浙江省尖兵计划等多项国家级项目, 与中国商飞开展深入合作。担任期刊《光电工程》编委, *Engineering* (中国工程院院刊) 青年通讯专家, 以及多个期刊青年编委, 包括《中国激光》, *International Journal of Extreme Manufacturing* (极端制造), *Frontiers of Optoelectronics* (光电子前沿), 国家重点研发计划会评专家, 为 40 余本期刊审稿 170 余次。

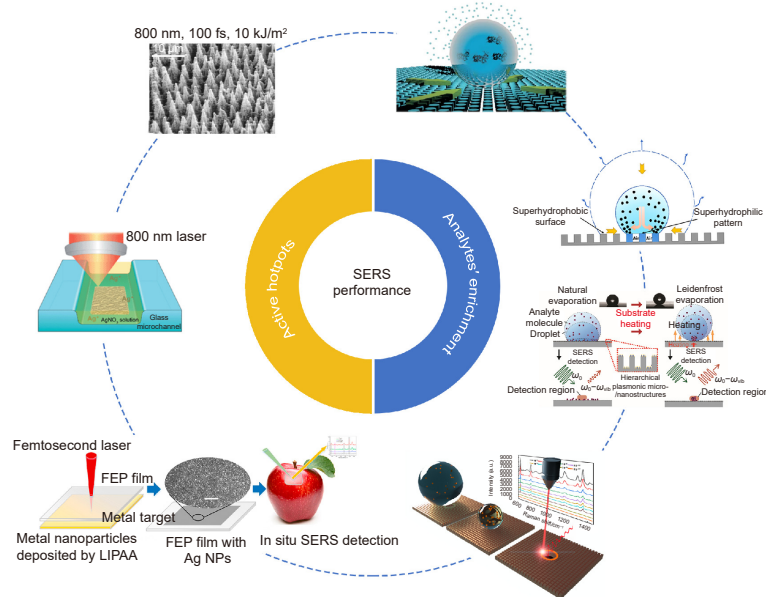
柔性/生物电子制造实验室研究主要基于多波长、多脉宽等多功能特性的激光加工平台, 重点围绕“激光制造柔性/生物电子”, 开展应用基础研究, 拓展医工交叉融合应用。通过结构-材料-功能一体化设计与制造的研究思路, 探索激光先进制造在植入式医疗器械、织物电子集成、机器人感知、高端装备功能元件轻量化等领域的应用。课题组主页: <https://person.zju.edu.cn/xukc>。



扫描二维码, 获取PDF全文

Ultrafast laser fabrication of surface-enhanced Raman scattering sensors

Yu Jian^{1,2}, Yang Huan^{1*}, Wu Jiagen¹, Wu Yixiang¹, Xu Kaichen^{3*}



Factors influencing the SERS performance

Overview: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) affords a rapid, highly sensitive, and nondestructive approach for label-free and fingerprint diagnosis of a wide range of chemicals. This technique has been applied in explosives detection, pre-cancer diagnosis, food safety, and forensic analysis, where a small number of hazardous substances can seriously affect health of human beings. Thus, it is of great significance to prepare high-performance SERS sensors. In general, the signal intensity of SERS is determined by the following three factors: 1) The enhancement effect of surface nanostructure on local electric fields; 2) The number of molecules to be detected in hot spots; 3) Performance of the Raman spectrometer. Therefore, in order to achieve high-performance SERS detection of trace molecules, current research focuses on how to increase the density of hot spots and the number of analyte molecules in the detection area. An ultrafast laser has an ultra-short pulse width and ultra-high peak power, so it can interact with the majority of materials with high processing accuracy and excellent controllability. Meanwhile, it can rapidly construct a variety of large-area micro/nano-structures on material surfaces based on facile digital programming strategies. In addition, combined with multi-beam parallel fast scanning technology, low-cost and high-efficiency machining can be realized without a special requirement for the machining environment. Based on the above advantages, the ultrafast laser has become one of the important means for the fabrication of micro/nano-structures. This is important for the commercial preparation of high-performance SERS sensors. In this paper, we focus on two aspects to introduce the ultrafast laser preparation of high-performance SERS sensors, including how to increase the density of hot spots and the number of analyte molecules in the detection region. Ultrafast lasers can prepare micro/nano-structures with local field enhancement effects by both "bottom-up" and "top-down" processing strategies. The first is based on the "bottom-up" principle, where the reduction, deposition or polymerization of atoms, molecules or other nanoparticles is controlled by ultrafast lasers to achieve additive manufacturing of micro/nano-structures. The other is based on the "top-down" principle, where materials are removed by the ultrafast laser ablation to rapidly achieve hierarchical micro/nano-structures. These structures provide abundant active hot spots for SERS detection. In particular, the superhydrophobic surfaces prepared by the ultrafast laser are one of the most effective methods to achieve the enrichment of analyte molecules. Raman scattering can be excited more effectively by enriched molecules, which is conducive to obtaining higher detection limits and realizing ultra-trace detection. Finally, a prospect for the development of laser-prepared SERS substrates is provided.

Yu J, Yang H, Wu J G, et al. Ultrafast laser fabrication of surface-enhanced Raman scattering sensors[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220333; DOI: 10.12086/oe.2023.220333

Eng, 2023, 50(3): 220333; DOI: 10.12086/oe.2023.220333

Foundation item: STI 2030-Major Projects (2022ZD0208601), Shenzhen Overseas Talents Project (2020103), Fujian Key Laboratory of Modern Precision Measurement and Laser Nondestructive Testing (2018xKA001), National Natural Science Foundation of China (52105593), and Shenzhen Key Project for Technology Development (JSGG20191129105838333)

¹Sino-German College of Intelligent Manufacturing, Shenzhen Technology University, Shenzhen, Guangdong 518118, China; ²College of Mechanical & Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325200, China; ³State Key Laboratory of Fluid Power and Mechatronic Systems, School of Mechanical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

* E-mail: hylaser@gmail.com; xukc@zju.edu.cn