

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

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

引用本文:

尹智东，倪才鼎，吴思竹，等. 飞秒激光直写加工SERS基底及其应用[J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220322.
Yin Z D, Ni C D, Wu S Z, et al. Femtosecond laser direct writing processing of SERS substrates and applications[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220322.

<https://doi.org/10.12086/oee.2023.220322>

收稿日期: 2022-11-30; 修改日期: 2023-02-03; 录用日期: 2023-02-06

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](https://doi.org/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](https://doi.org/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/oee.2022.210330](https://doi.org/10.12086/oee.2022.210330)

超快激光制造表面增强拉曼散射传感器

余建，杨煥，吴建根，吴宜翔，徐凯臣

光电工程 2022, (): doi: [10.12086/oee.2023.220333](https://doi.org/10.12086/oee.2023.220333)

更多相关论文见光电期刊集群网站 



<http://cn.oejournal.org/oee>



OE_Journal



Website

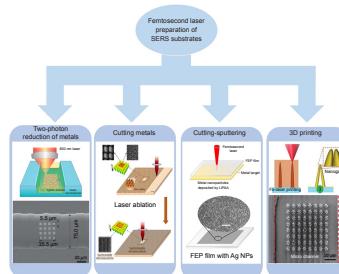
DOI: 10.12086/oee.2023.220322

飞秒激光直写加工 SERS 基底及其应用

尹智东¹, 倪才鼎², 吴思竹¹, 劳召欣^{1*}

¹合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽合肥 230009;

²中国科学技术大学工程科学学院, 安徽合肥 230026



摘要: 表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是一种高灵敏度、高分辨率的分子识别技术，在多个领域具有非常重要的应用价值。飞秒激光直写作为一种新兴的低成本、高分辨率、高灵活性的微纳加工方法，在制备 SERS 基底领域得到了广泛的应用。本文重点概述了四种飞秒激光直写制备 SERS 基底的加工方法，主要包括飞秒激光双光子还原、飞秒激光切割金属、飞秒激光切割-溅射、飞秒激光 3D 打印。文章简单介绍了各方法制备 SERS 基底的性能与应用场景，阐述了飞秒激光直写加工在制备 SERS 基底中的优势，旨在为今后相关研究提供参考。

关键词: 表面增强拉曼光谱；飞秒激光直写；微纳加工；SERS 基底

中图分类号: TN249

文献标志码: A

尹智东, 倪才鼎, 吴思竹, 等. 飞秒激光直写加工 SERS 基底及其应用 [J]. 光电工程, 2023, 50(3): 220322

Yin Z D, Ni C D, Wu S Z, et al. Femtosecond laser direct writing processing of SERS substrates and applications[J]. Opto-Electron Eng, 2023, 50(3): 220322

Femtosecond laser direct writing processing of SERS substrates and applications

Yin Zhidong¹, Ni Caiding², Wu Sizhu¹, Lao Zhaoxin^{1*}

¹Hefei University of Technology, School of Instrument Science and Optoelectronic Engineering, Hefei, Anhui 230009, China;

²University of Science and Technology of China, School of Engineering Sciences, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract: Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technique plays an important role in molecular recognition fields due to its highly sensitive and high-resolution. As an emerging low-cost, high machining accuracy, and high-flexibility processing method, femtosecond laser direct writing processing has been widely used in the field of preparing SERS substrates. This work introduces four methods of preparing SERS substrates by femtosecond laser direct writing, including femtosecond two-photon reduction, femtosecond laser cutting metal, femtosecond laser cutting-sputtering, and femtosecond laser 3D printing. The article introduces the performance and application scenarios of each method in preparing SERS substrates and illustrates the advantages of femtosecond laser direct writing processing in preparing SERS substrates, aiming to provide a reference for future related research.

Keywords: SERS; femtosecond laser direct writing; micro/nano processing; SERS substrate

收稿日期: 2022-11-30; 修回日期: 2023-02-03; 录用日期: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52175396); 中央高校基本科研经费 (JZ2022HGPA0312)。

*通信作者: 劳召欣, laozx@hfut.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

1 引言

在过去的几十年中, 体外器官培养、精准医疗、环境监测、化工、材料分析等领域发展迅速, 因此需要快速准确地鉴定分析物的组成成分及含量。传统方法有紫外分光光度计、光致发光、荧光法、红外检测等检测方法, 但其一般需要特定的仪器设备, 且多是宏观、大区域检测, 难以同时满足局域、定点、微量的传感需求。表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 在实现非破坏性检测、制备样品简单、超高灵敏度 (低至单分子指纹信息^[1-3]) 等方面具有独特的优势。表面拉曼光谱通过在基底表面形成不同的纳米结构 (纳米间隙^[4-7]、纳米星^[8-10]、纳米棒^[11-13]、纳米颗粒^[14-17]等), 在不同环境下 (如环境检测^[18]、食品检测^[19]、细菌检测^[20-21]、生化分析^[22-23]等) 有着广泛的应用前景。

飞秒激光直写 (Femtosecond-laser direct writing, FsLDW) 作为一种有前景的三维微纳加工技术, 目前已经成为多种材料可设计性微纳结构的纳米加工技术^[24-29]。飞秒激光直写技术具有无掩模加工能力、任意形状可设计性、高空间分辨率、易于集成以及适用于各种非平面衬底等特点。在过去的十年里, 在 FsLDW 技术的帮助下, 金属微/纳米结构的制备和集成取得了巨大的成功, 是目前制备微纳复合多级结构有效的方法之一^[24]。相比于化学合成和其他成型方法, 飞秒激光加工 SERS 基底结构更加均匀稳定; 与反应离子刻蚀、电子束光刻和金属蒸镀等制备方法相比, 飞秒激光的加工工艺步骤少、成本更低、效率更高。飞秒激光制备 SERS 基底最大的优势是能够制备丰富的可设计的微纳米结构, 利用飞秒激光三维灵活的特点, 能够在特定的位置产生丰富的“热点”区域, 因此飞秒激光在制备 SERS 基底方面是比较有前途的方法之一。

本文简单介绍了飞秒激光微纳加工在 SERS 基底制备中的加工方法, 并且对不同飞秒激光加工方法进行了对比, 分析了飞秒激光对金属微/纳米结构功能器件的贡献。将飞秒激光制备 SERS 基底领域的应用大致分为以下四类 (图 1): 飞秒激光双光子金属还原制备 SERS 基底、飞秒激光切割金属制备 SERS 基底、飞秒激光切割-溅射制备 SERS 基底、飞秒激光 3D 打印制备 SERS 基底。文章对飞秒激光制备 SERS 基底领域的四种方法进行对比、分析, 总结了各自方法的

优点与不足, 旨在为今后的相关研究提供帮助。

2 SERS 研究现状简介

2.1 SERS 技术简介

表面增强拉曼光谱 (SERS) 是一种应用广泛的传感技术, 当分子被吸附到波纹金属表面 (如银或金纳米颗粒) 时, 分子的非弹性光散射 (图 2(a)) 大大增强^[33]。1974 年 Fleishmann 等人发现当分子被吸附在有波纹的金属表面 (如金或银) 上时, 分子的拉曼散射被大大增强, 他们将这种增强归因于表面积效应^[34]。1977 年 Jeanmaire 和 Van Duyne^[35] 等人对这一现象进行深入研究并解释了该现象的增强机理, 将此现象称之为表面增强拉曼散射效应, 并将得到的拉曼光谱称为表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)。

在 40 多年的发展过程中, SERS 的理论基础取得了很大的进展。当分子非常接近某些 SERS 活性纳米结构时, 分子的拉曼信号会大大增强^[37]。SERS 基底通常采用由 Ag、Au、Cu 等金属组成的等离子体结构, 其中金属导带电子在光激发时会集体振荡产生局部表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonances, LSPRs)。LSPRs 与入射光线的耦合导致了质子纳米结构周围的二次电场, 产生了质子热点, 有效地将金属表面 (距离为 10 nm) 的电磁场集中 $10^2 \sim 10^5$ 。这种现象也被称为 SERS 电磁增强 (electromagnetic enhancement mechanism, EM) 机制, 是 SERS 信号在 $10^3 \sim 10^8$ 范围内增强的主要贡献者^[36] (图 2(b))。除了电磁增强, SERS 还可以通过化学机制 (chemical mechanism, CHEM) 增强达 10^3 倍。CHEM 产生于分析物和金属表面之间增强的偏振性 (以及因此产生的 SERS 信号)^[38], 这种增强机制在很大程度上取决于分析物的化学性质和分析物与表面的相互作用/亲和力。因此 CHEM 的适用性被限制在较窄的化学物种范围内, 如硫酸盐分子等。在 SERS 测量中增强因子 (enhancement factor, EF) 与分析增强因子 (analytical enhancement factor, AEF) 是量化整体 SERS 增强的两种重要指标^[39,40]。EF 通过比较 SERS 和正常拉曼散射 (normal raman scattering, NRS) 信号强度 (I) 与单位面积内吸附的目标分子数量 (N) 来量化信号增强 (如式 (1))。

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{NRS}}/N_{\text{NRS}}} . \quad (1)$$

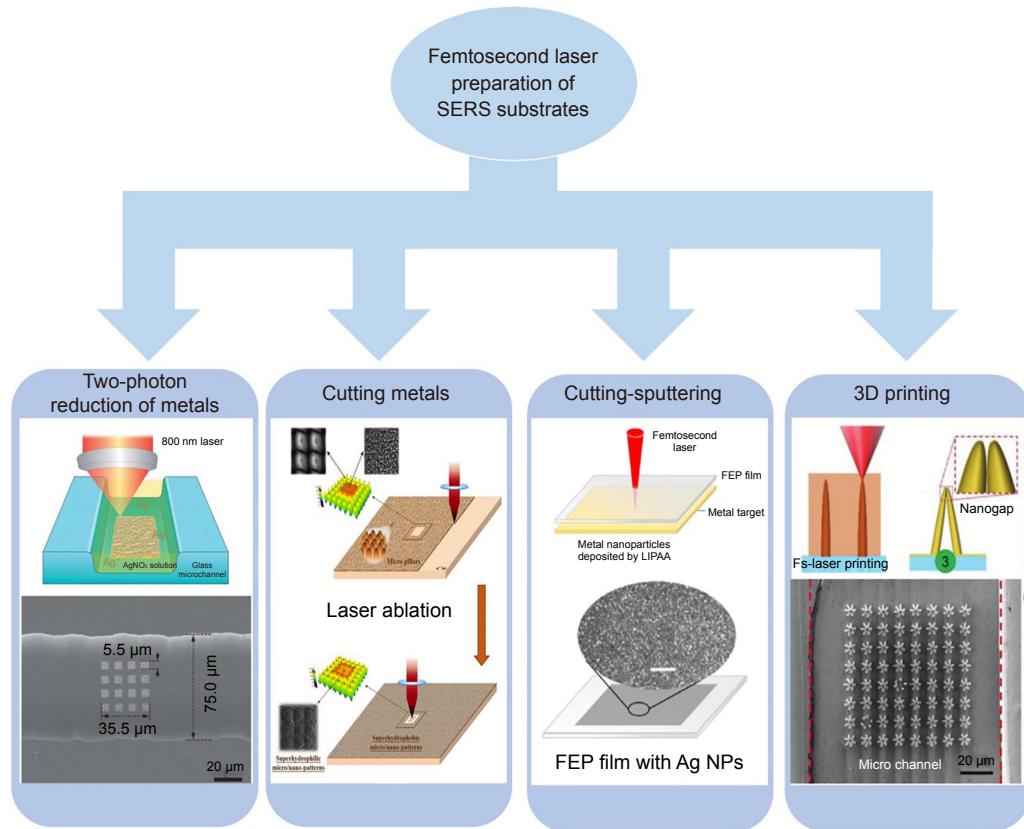
图 1 四种飞秒激光制备 SERS 基底加工方法^[7,30-32]

Fig. 1 Four methods of femtosecond laser preparation SERS substrate^[7,30-32]. Figure reproduced with permission from: ref. [7] © Wiley; ref. [30-31] © Elsevier; ref. [32] © The Royal Society of Chemistry

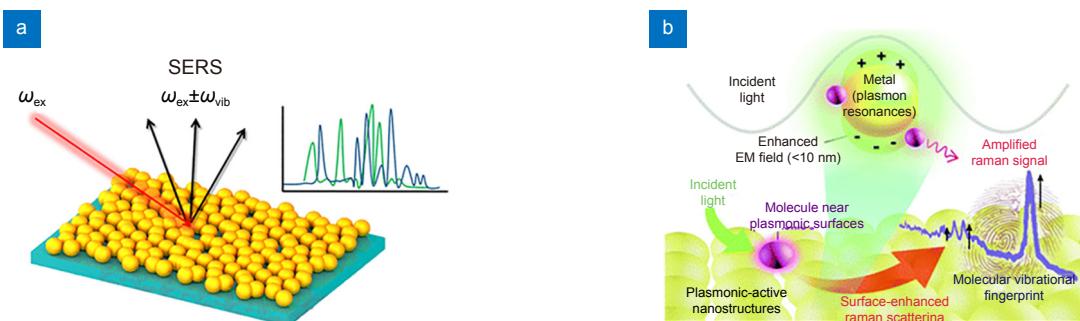


图 2 SERS 原理。 (a) 波纹金属表面上分子的非弹性光散射^[33];
(b) 贵金属表面发生等离子体共振现象^[36]

Fig. 2 SERS principle. (a) Inelastic light scattering of molecules on corrugated metal surfaces^[33], (b) localized surface plasmon resonances (LSPRs) on the surface of precious metals^[36]. Figure reproduced with permission from:
(a) ref. [33] © American Chemical Society; (b) ref. [36] © The Royal Society of Chemistry

AEF 则是从比较 SERS 和正常拉曼散射 (normal Raman scattering, NRS) 信号强度 (I) 与分析物浓度 (C) 量化信号增强 (如式 (2))。

$$AEF = \frac{I_{SERS}/C_{SERS}}{I_{NRS}/C_{NRS}}. \quad (2)$$

大多数情况下化学增强机理的增强因子为 10^3 之间^[41], 电磁在增强机理的增强因子可以高达 10^6 ~ 10^{12} 之间^[42]。因此 SERS 增强机理中电磁增强一般起到主导作用, 而其增强效果与 SERS 基底表面结构的形貌密切相关, 特别是其纳米结构的尺寸与形状, 很大程

度上决定了 SERS 增强因子的大小^[43]。等离子纳米结构材料附近的 EM 场通常是非均匀分布的, SERS 热点大部分产生在高度局限于空间的狭窄区域中, 如纳米尖端、颗粒间纳米间隙或颗粒-基底纳米间隙^[38]等, 小部分 SERS 热点在纳米颗粒结点和支持等离子体共振的平坦金属表面产生, 因此其场强大小取决于间隙距离和其他几何细节。电磁场的振幅与间隙大小反相关, 而 SERS 热点的延伸范围在 2~10 nm 之间。当把纳米颗粒间隙距离相关到 1 nm 以下时, 非局域效应开始发挥作用。此外, 在 1 nm 以下的小间隔中, 由于电磁场增强过大, 可能导致光学响应成为非线性(即非线性效应的阈值相应地减少, 与场增强成反比)。在这种强耦合制度下, 分子-纳米粒子系统的内在属性可能会发生改变, 这反过来又会影响到 SERS 的强度^[33]。因此在设计 SERS 衬底过程中, 对亚纳米到纳米大小热点中的拉曼过程与竞争过程进行准确具体的建模是十分重要的。

2.2 当前 SERS 基底制备方法

目前 SERS 微结构加工方法主要可以分为自上而下微加工和自下而上自组装两类。

在自上而下微加工制备 SERS 结构方面, 国内外多个研究组开展了相关研究^[44]。复旦大学杨新菊教授和美国德州大学奥斯汀分校郑跃兵教授合作利用反应离子刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 加工硅纳米柱粘附金纳米颗粒制备了大面积的 SERS 结构, 实现了高重复性和空间均匀度的超灵敏分子检测 (图 3(a))^[45]。国家纳米科学中心褚卫国教授等人利用电子束光刻 (electron beam lithography, EBL)、化学气相沉积和金属蒸镀的方法制备了多种几何结构的纳米 SERS 单元, 通过将三维周期金/二氧化硅纳米栅模型的理论和实验相结合, 提出了一种高性能三维表面增强拉曼散射探头的通用设计方法并实现了高精度的 SERS 检测 (图 3(b))^[46]。南京师范大学吴平团队利用 EBL 制备了热点可控且表面开放的金纳米孔阵列, 通过将有限差分时域模拟与实验相结合, 提出了一种能够测定 DNA 甲基变化的 SERS 平台 (图 3(c))^[47]。自上而下微加工方法可设计性强, 且能够制备出三维 SERS 基底, 但通常需要依赖昂贵的设备和复杂的加工步骤, 因而成本较高, 且加工精度存在极限。

因此, 自下而上的加工方法得到了研究人员的重视。纳米颗粒自组装作为一种典型的自下而上加工方法, 其在制备 SERS 基底中的应用得到了广泛关注和

发展^[51-53]。2010 年 Fan 等人在 *Science* 发表论文, 提出用核壳结构的纳米颗粒自组装制备具有等离子增强功能的团簇结构^[50]。美国 USC 的研究人员引导金纳米颗粒 (Au nanoparticles, AuNP) 组装形成 SERS 热点用于细胞成像研究, 提供了一种在生物标靶上远程组装纳米团簇探针方法, 可用于细胞内和体内的高灵敏度和高选择性的多模式 SERS 和光声成像^[48]。合肥工业大学刘洪林教授使用油-水界面引导纳米颗粒分布形成 SERS 热点, 用于食品农药残留的检测研究^[49](图 3(d)~3(f))。此外, 研究人员还将纳米颗粒形成的 SERS 热点与微流体技术结合, 开发了可用于实时分析的微流体 SERS 技术^[54]。利用纳米颗粒自组装制备 SERS 基底的工艺流程简单, 但存在样品污染、结构可控性差等问题。在溶液环境中测量时, 难以避免布朗运动等干扰, 信号稳定性差。

为了解决纳米颗粒自组装方法中的随机扰动等问题, 研究人员结合自上而下微加工和自下而上自组装, 提出了微柱自组装的复合加工方法^[55]。此种方法是首先使用 EBL、聚焦离子束 (FIB)、纳米压印等手段加工出刚度较小的金属材料或聚合物/金属复合材料纳米柱结构, 随后滴加液体; 在液体蒸发时, 如果纳米柱受到的毛细力大于纳米柱结构支撑力, 则结构自组装形成 SERS 热点结构^[21,55-60](图 4)。这些方法虽然分别在纳米间隙可控性、间隙介电材料选择等方面有一定突破, 但其微/纳米柱的制备依然依赖于昂贵的 EBL 和 FIB 设备。此外, 在 SERS 结构的实际应用中, 往往需要在微通道等非平面基底上实现其加工和集成, 但目前基于 EBL 和 FIB 的加工方法难以实现在非平面基底上的 SERS 结构制备。

目前, 上述三种方法(自上而下、自下而上和微柱自组装)一般可以在一个或若干方面解决特定 SERS 功能结构的某些加工问题, 实现高精度的 SERS 传感, 但需要依赖昂贵的实验设备或繁多的工艺流程, 且多数只能在平面基底上实现 SERS 结构, 难以集成到微通道或光纤的特定位置。综上所述, 非平面基底上 SERS 结构及器件的集成加工仍然是一个难题, 这限制了 SERS 功能结构的进一步应用。

3 飞秒激光加工制备 SERS 结构方法

相比于上述的加工技术, 激光加工是一种新兴制备 SERS 基底的技术^[61-63], 其具备灵活性高、无需模板、成本低等优点。而在激光加工方法中, 飞秒激光

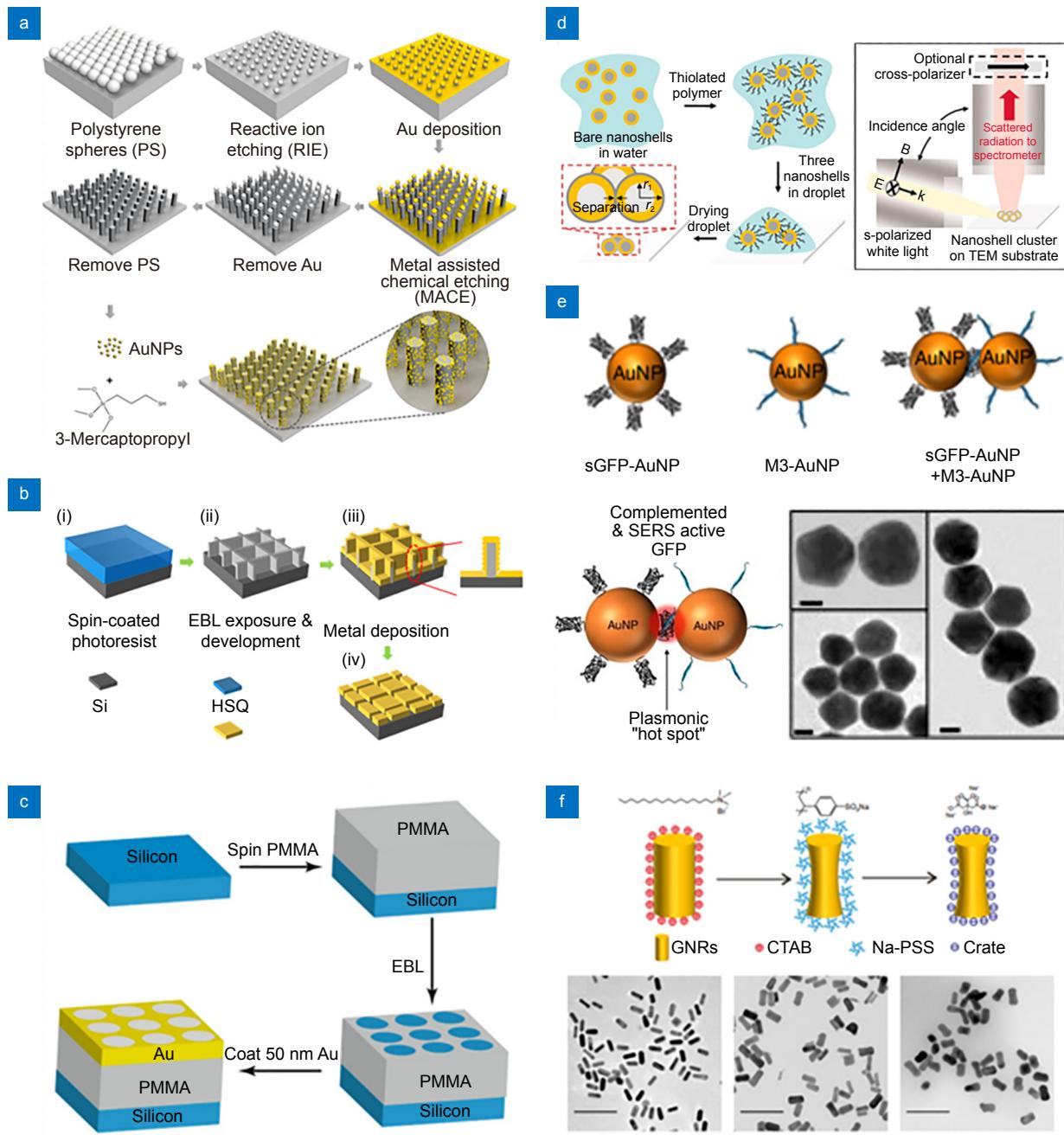
图 3 自上而下微加工和微粒自组装方法制备 SERS 微结构。 (a) RIE^[45]; (b, c) EBL^[46-47];(d-f) 纳米颗粒自组装^[48-50]. 比例尺: (e) 20 nm; (f) 200 nm

Fig. 3 Preparation of SERS microstructures by top-down micromachining and particle self-assembly. (a) RIE^[45], (b, c) EBL^[46-47], (d-f) Nanoparticle self-assembly^[48-50]; Scale bar: (e) 20 nm; (f) 200 nm. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [45] © American Chemical Society; (b) ref. [46], (e) ref. [49] and (f) ref. [50] © under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-No-Derivatives 4.0 International License; (c) ref. [47] © American Chemical Society; (d) ref. [48] © The American Association for the Advancement of Science

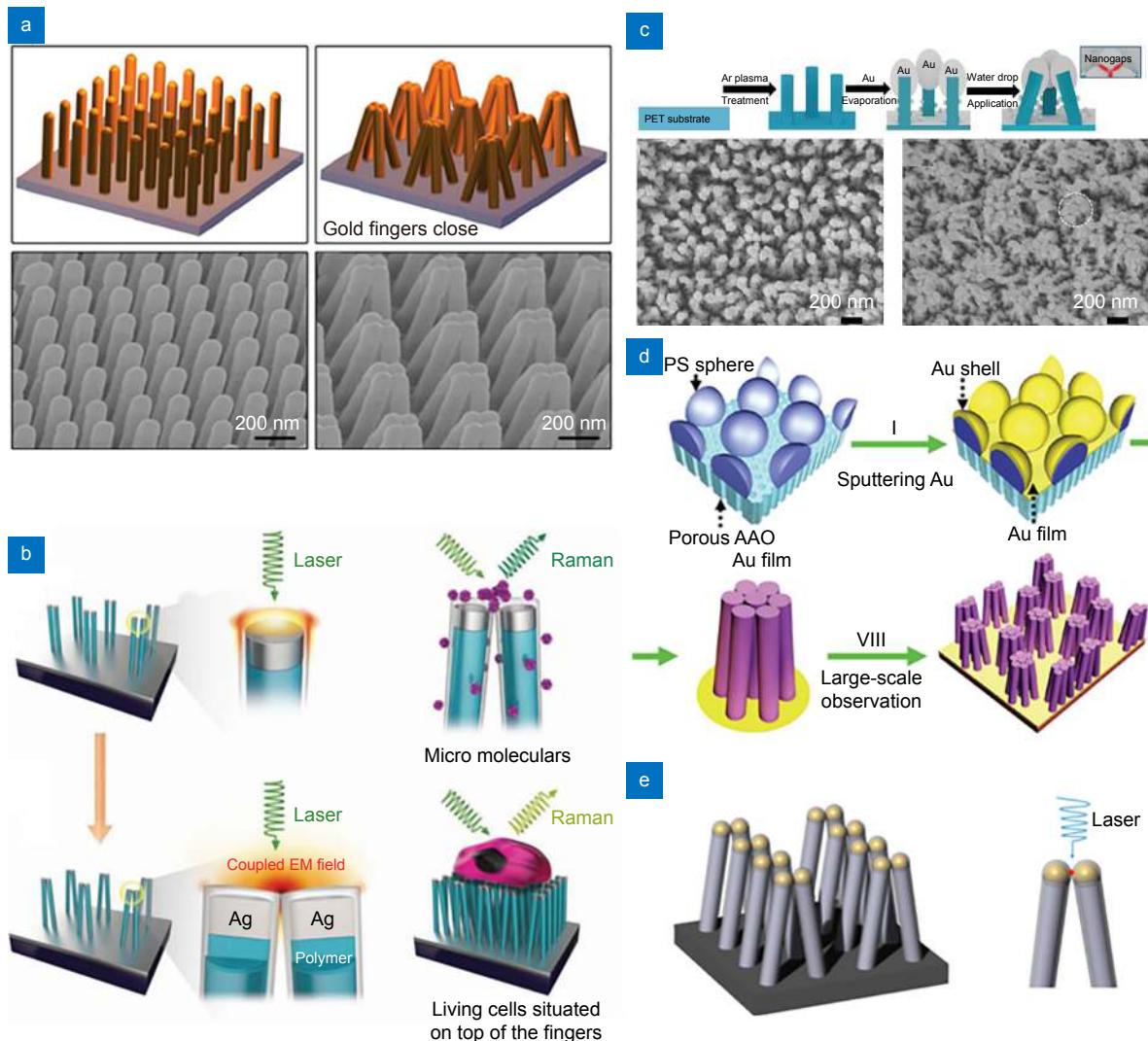


图 4 微柱自组装方法制备 SERS 微结构。 (a) 金纳米微柱自组装^[55]; (b) 聚合物-银微柱自组装^[56]; (c) 聚合物-银微柱自组装^[57]; (d) 银微柱自组装^[58]; (e) 聚合物-金微柱自组装^[59]

Fig. 4 Preparation of SERS microstructure by microcolumn self-assembly methods. (a) Self-assembly of gold nanopillars^[55]; (b) Self-assembly of polymer-silver micropillars^[56]; (c) Self-assembly of polymer-silver micropillars^[57]; (d) Self-assembly of silver micropillars^[58]; (e) Self-assembly of polymer-gold micropillars^[59]. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [55] and (e) ref. [59] © American Chemical Society; (b) ref. [56], (c) ref. [57] and (d) ref. [58] © Wiley

加工有着独特的特点：1) 热响应区域小，加工精度高。当激光与材料相互作用时，能量从电子转移至晶格中，自由电子与晶格的热传递时间取决于材料中电子-声子耦合时间(1~100 ps)。当激光脉宽短于耦合时间时，大部分激光能量被电子吸收，迅速被转移给晶格而无热扩散损耗^[64]。当飞秒激光作用在材料上时，由于飞秒激光的脉冲宽度非常短，能量在短时间传递给晶格，从而没有热扩散损耗，所以飞秒激光有非常低的热效应，因此飞秒激光具有加工质量高的特点。2) 加工材料范围广，几乎适用所有材料。由于飞秒激光的峰值功率极高，可达 TW(10^{12} W)量级，因此飞秒激光可

加工多种材料，包括金属、聚合物、陶瓷等^[25,65]。3) 非线性多光子吸收。单光子吸收是当单个光子的能量超过材料带隙时，材料的电子吸收一个光子被激发到激发态，这是一个线性过程。但当光子密度极高时，即使单个光子的能量低于材料带隙，材料的电子也会同时吸收多个光子，从而达到激发态，此过程被称作多光子吸收，是一种非线性过程。材料非线性吸收仅发生在功率密度足够高的飞秒激光焦点附近，因此加工精度也得到了提高^[66-67]。

由于飞秒激光具有精度高、灵活性高、材料适用性广和无需真空环境等优点，因而得到了广泛应用。

飞秒激光直写相比于其他方法^[26,68] 具有三维加工能力、无掩模加工、适用于非平面衬底等独特优势。因此在 SERS 基底加工领域利用飞秒激光灵活三维集成的特点，能够设计加工出多种不同结构的 SERS 基底。目前飞秒激光制备 SERS 基底的加工方法主要分为以下四类：飞秒激光双光子金属还原、飞秒激光切割金属、飞秒激光切割-溅射、飞秒激光 3D 打印。

3.1 飞秒激光双光子金属还原制备 SERS 基底

飞秒激光双光子效应发生在当光强足够强大的情况下，材料同时吸收两个相同能量的光子或者在非常短的时间内连续吸收两个光子。与单光子吸收相比吸收相比，双光子效应仅发生在激光焦点位置附近，因此具有更高的分辨率^[69]。利用飞秒激光双光子效应能够诱导金属盐溶液的光还原反应，例如将硅片上硝酸银溶液中的银离子还原成银微纳米结构，其原理（如图 5(a)）是飞秒激光对硅中价电子的强烈激发导致了等离子体羽流的绝热爆炸，由此产生了大量的活化物种（电子、离子、原子、团簇等）。在 AgNO_3 溶液中，银阳离子 (Ag^+) 在硅等离子体和液体的界面上发生还原反应，通过在等离子体膨胀期间捕获上游电子，产生中性粒子 (Ag^0)。同时，激光诱导的硅等离子体可以激发水等离子体产生水合电子和自由基，进一步将 Ag^+ 还原成银原子^[70]。

2010 年孙洪波教授团队开发了一种灵活的飞秒激光写入路线，在非平面基板上排布金属纳米线图案化结构^[71]。利用飞秒激光诱导银离子溶液还原，在非平面基板上加工出任意的电路或导线（如图 5(b)），并且成功在微通道内的制造微加热器，展现了对微流体反应的理想加热能力，为 MEMS (microelectromechanical systems)、LOC(lab on a chip) 等智能微系统中集成微电路的设计和制造开辟新的途径。2022 年华中科技大学甘棕松教授利用飞秒激光双光子还原制备了具有高均匀性的尺寸仅有 230 nm 的低电阻率铜纳米线^[75]。因此双光子还原这一技术具有制备纳米电子器件的前景。2012 年张永来教授等人提出了一种基于微流体通道的银微花阵列的片上催化微反应器和同步原位 SERS 监测器^[72]。通过飞秒激光双光子还原诱导还原银溶液，在微流控通道中制备出直立的纳米板和附着的纳米颗粒构成的银微花阵列结构，观察到了 4-NP 还原为 4-AP 的化学反应过程（如图 5(d)），且具有较高的 SERS 增强效应，可用于

实时化学反应监测。

飞秒激光双光子诱导金属还原这一策略实现了在微流控通道中直接继承 SERS 基底，因此这项工作之后研究人员又开展了一系列工作。2017 年吉林大学陈岐岱教授等人针对微通道中的银微纳米结构易氧化导致其稳定性与寿命下降的问题，利用飞秒激光诱导共还原的方法^[73]（如图 5(e)），采用不同的前驱体溶液，在微通道中成功制备了不同含量比的银-钯 (Ag-Pd) 合金纳米结构，利用 Ag-Pd 结构形成合金保护 SERS 基底不易被氧化。在制成的具有 18% 钯含量的银钯合金基材保持了约 2.62×10^8 的增强因子，且在日常环境下能够维持 20 天的使用寿命，这项工作为提高 SERS 基底的抗氧化能力提供了新思路。2017 年首都师范大学李志鹏教授团队采用两步光还原法制备微流控单分子 SERS 设备（如图 5(c)）^[74]。首先使用飞秒激光还原银离子，在微通道中制备了一个初级银纳米粒子聚合点，清洗通道后继续使用飞秒激光对聚集体进行第二次辐照。此方法解决了微流控通道中的 SERS 检测物易粘附在通道壁的问题并且将检测浓度下限提升到 10^{-13} 。这种单分子微流控 SERS 设备能够降低对分析物的数量要求，且提高检测的可靠性，可用于快速和超痕量的 SERS 检测以及分析和诊断的实时监测。2018 年日本理化研究所 (RIKEN) Koji Sugioka 教授提出了一种在 3D 玻璃微流控通道内使用飞秒激光加工制造 2D 周期性金属 (Cu-Ag) 纳米结构的新技术^[76]。在微流控通道中飞秒激光直写选择性沉积铜银 (Cu-Ag) 层薄膜，再通过线性偏振激光束的照射，使微通道中形成由飞秒激光诱导的二维周期性金属纳米点阵列，得到一个具有灵敏度高、均匀性强的 SERS 基底。由此产生的 SERS 微芯片能够检测罗丹明 6G，其增强因子为 7.3×10^8 ，并且还实现了在浓度 10 ppb 的镉溶液下进行 SERS 检测，这项技术能够制造高性能的微流控 SERS 平台，在实时感应环境中的有毒物质有很重要的应用前景。2019 年英国赫瑞瓦特大学 Mark MacKenzie 团队报道了一种在熔融二氧化硅衬底上通过激光还原银溶液获得银纳米颗粒的制备方法^[77]。飞秒激光在放有硝酸银溶液的熔融石英表面上多次扫描，使其表面上形成均匀且密集、直径约为 50 nm 的银纳米粒子，对罗丹明 6G 和 CV 的检测极限是 10^{-11} mol，增强因子最高为 1.4×10^{11} 。此方法实现了在微流控通道中原位制备 SERS 表面，避免了之前方法需要预先将分析物与胶体混合的操作，在微流

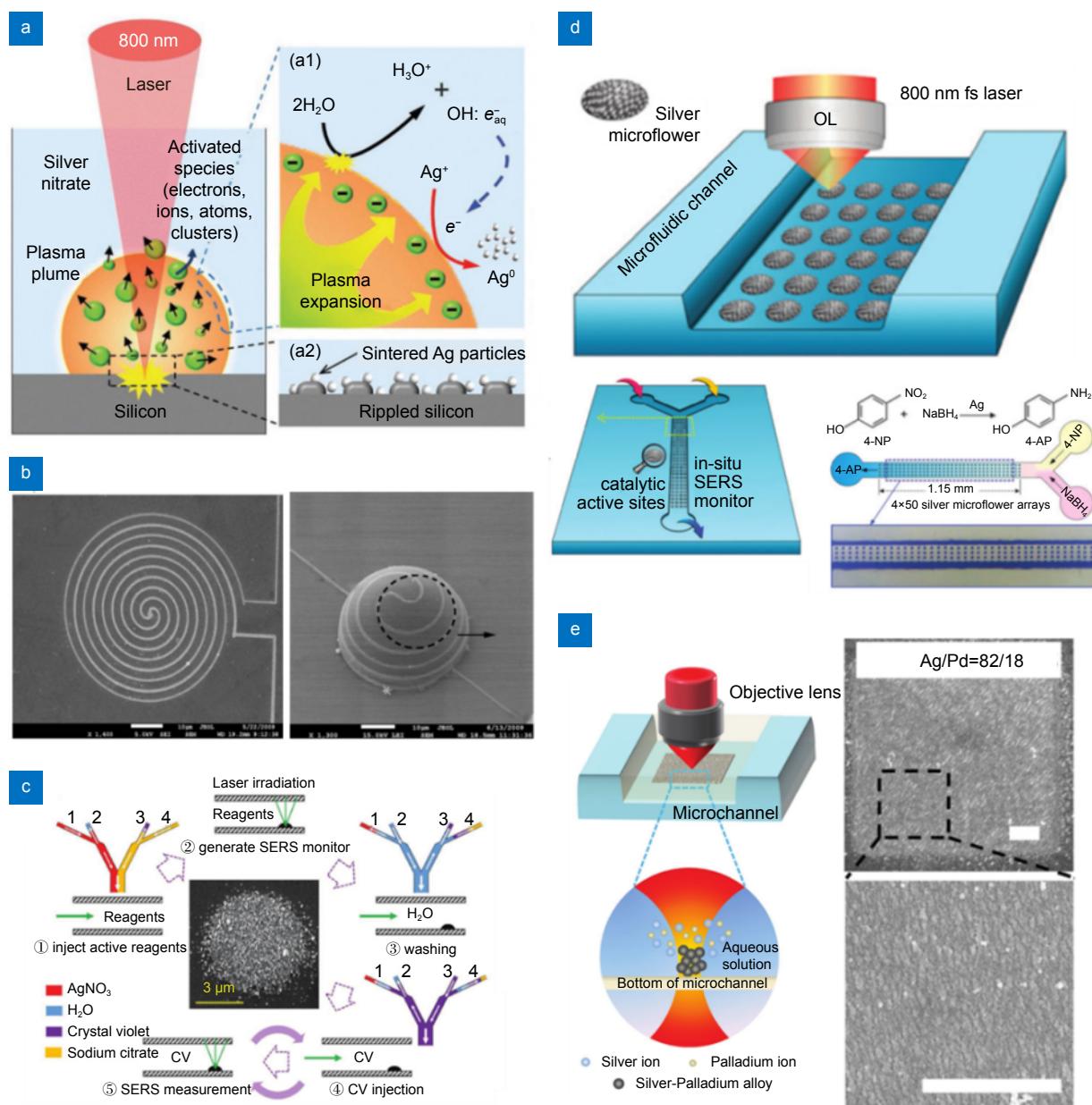


图 5 飞秒双光子金属还原制备 SERS 基底。 (a) 双光子还原原理^[70]; (b) 双光子还原银微线^[71]; (c~e) 微通道 SERS 基底^[72~74]; 比例尺: (b) 10 μm ; (e) 1 μm

Fig. 5 Femtosecond two-photon reduction to prepare SERS substrates. (a) Two-photon reduction principle^[70]; (b) Two-photon reduced silver microwire^[71]; Scale bar: (b) 10 μm ; (e) 1 μm . Figure reproduced with permission from: (a) ref. [70], (b) ref. [71], (c) ref. [74] and (e) ref. [71] © Wiley; (d) ref. [72] © The Royal Society of Chemistry

控通道表面排列着可控的银纳米颗粒，具有高灵敏度和较大的 SERS 增强效应。因此制备出的微流控 SERS 设备具有检测流动液体中的微量物质的前景，且有希望在定制的三维光流控或微流控设备中进行广泛的生物和分子传感或表征实验。

飞秒激光诱导金属还原不仅能够在微通道中制备 SERS 基底，同时也能够在光纤等特殊材料上制备

SERS 基底。2016 年深圳大学李学金教授提出一种基于聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA) 制备 SERS 基底的方法^[78]。利用飞秒激光烧蚀被切开的光纤，在其粗糙表面利用双光子还原将银溶液还原成银离子分布在光纤结构上，以此得到了 SERS 光纤光谱探针。2018 年李学金教授在此前的基础上完善新型锥端光纤 SERS 探头的研制和应用^[79]。由于尖端

光纤具有比较小的尺寸, 相比于之前的光纤结构, 新型的锥端光纤 SERS 探头具有较高的灵敏度, 对于罗丹明 6G 溶液检测的浓度下限为 10^{-9} mol。柔和的光纤 SERS 探针在特定的生化分析中具有广泛的应用, 因此 SERS 光纤探头为 SERS 信号的现场测量和进一步制作聚合物 SERS 微芯片提供了一种替代方法。

通过飞秒激光双光子还原制备 SERS 基底的灵敏度较高, 检测下限大多数在 $\sim 10^{-9}$ mol, 其最大的优势是能够在封闭的微通道中一步加工制备 SERS 基底, 但是由于在制备 SERS 基底的过程中引入具有流动性的液体, 飞秒激光双光子还原法难以保障基底表面纳米微粒结构的均匀性与稳定性, 因此在大规模生产方面受到限制。

3.2 飞秒激光切割金属制备 SERS 基底

飞秒激光烧蚀因无掩膜、无接触的优点得到了广泛应用^[80]。当飞秒激光脉冲冲击金属表面时, 由于逆轫致辐射机制脉冲能量首先会在厚度约为 10 nm 的皮肤层上吸收。大多数情况下, 由于电子-电子相互作用时间很短, 可以认为激发电子的热化是瞬时发生的。因此金属中非平衡系统可以看成是两次亚平衡系统, 即热电子和冷晶格^[81]。随着电子-声子相互作用和电子扩散出激发区, 这种暂态双温系统会在几皮秒内达到平衡^[81-83]。当晶格温度升高到足够高时, 可能会发生熔化和烧蚀(膨胀), 并且熔化仅发生在几皮秒到一百皮秒之间。材料烧蚀通常在飞秒激光脉冲后几十皮秒^[84-85]开始, 并可持续到几纳秒, 产生的羽流由中性原子、离子、团簇和纳米颗粒组成^[84-88]。烧蚀后样品表面以非常高的速度冷却, 约为 $10^{13}\sim 10^{15}$ K/s^[89], 并迅速重新凝固, 形成表面结构(图 6(a))。并且飞秒激光烧蚀自然会产生颗粒碎片, 这些碎片通常会重新沉积到图案化表面上^[90]。在 SERS 应用中, 这种重新沉积的金或银纳米颗粒碎片能够对拉曼信号起到增强作用。

2011 年台湾中兴大学蔡毓楨教授采用一步法制备粗糙 Ag 表面。利用飞秒激光诱导周期性表面随机纳米结构(纳米腔、纳米球), 制备的 SERS 基底能够检测最低浓度为 10^{-8} mol 的罗丹明 6G 溶液^[91](图 6(b))。在加工过程中没有引入其他的 Ag 氧化物杂质, 实现在水溶液中对 R6G 的原位测定, 与其他形式的 SERS 活性衬底相比, 其优点是加工过程无污染、程序简单及能够处理复杂的形状, 有开发敏感光学化学传感器、纳米电子学和生物医学设备的应用前

景。2018 年西北工业大学张文定教授等人利用飞秒激光对金(Au)薄膜进行网格状扫描来制造金纳米(Au-NP)基底, 以实现拉曼光谱增强^[94]。飞秒激光扫描金薄膜的过程中, 纳米粒子会直接沉积在金膜表面, 这为 SERS 检测提供了丰富的“热点”。Au-NP 基底对浓度低至 10^{-9} mol 的罗丹明 6G(R6G) 分析物分子的拉曼光谱有明显的增强作用。此外, 还测量了浓度低至 10^{-9} mol 的罗丹明 B(RB) 和孔雀石绿(MG) 分析物分子的拉曼光谱, 这两种目标分析物的所有特征峰都被清晰地观察到, 证明 Au-NP 基底具有良好的可靠性。

在污染物监测、爆炸物检测和疾病早期诊断中对超低浓度溶液中分子的检测是十分重要的。表面增强拉曼散射(SERS)结合超疏水表面能够突破扩散极限, 实现飞/阿摩尔范围内的检测, 但是传统的制造方法过程比较复杂且昂贵, 而超快激光在加工材料表面有着独特的优势。2020 年清华大学钟敏霖教授团队利用飞秒激光直写协同氧化和氟化法在金属铜表面直接制备了一个超亲水-超疏水图案化基底结构^[30](图 6(c))。该平台在蒸发过程中提供了稳定的液滴固定和持续的 Cassie-Baxter 状态, 因此分析物富集且大多数分子沉积在所需的中心区域。作者还将目标分子与三种类型的胶体混合在一起(银纳米颗粒、金纳米颗粒和金纳米星), 所有的胶体都表现出良好的增强效果。其中金纳米星显示出最低的检测极限浓度(对 R6G 分子的检测极限为 10^{-18} mol/L)以及最高的增强因子($EF = 1.09 \times 10^{14}$)。

针对目前 Au/Ag SERS 基底存在着稳定性不足的问题, 其原因是金属在空气中易被氧化导致检测灵敏度下降, 从而导致稳定性不足。2021 年清华大学罗晓等人利用飞秒激光在氩气中直接切割金属制备 SERS 基底, 通过在氩气保护下用飞秒激光加工银片, 加工出的 S-Ag-Ar 结构在真空环境保存 7 个月后仍能与刚制备的 S-Ag-Ar 基底的灵敏度保持相同^[92](图 6(d))。得到的微碗阵列被大量的纳米结构覆盖, 其中纳米颗粒能够提供丰富的“热点”(图 6(d)), 其形成的原因是当飞秒激光焦点聚焦在加工金属材料表面时, 在激光焦点处会产生极高的能量密度, 此时金属会被气化形成等离子体结构飞溅至空中^[95-96], 当激光加工完成之后, 处于等离子体状态的金属由于重力因素又会沉积微碗阵列当中, 形成纳米颗粒^[97]。由于其具有低成本、良好的灵敏度、均匀性、稳定性和普遍

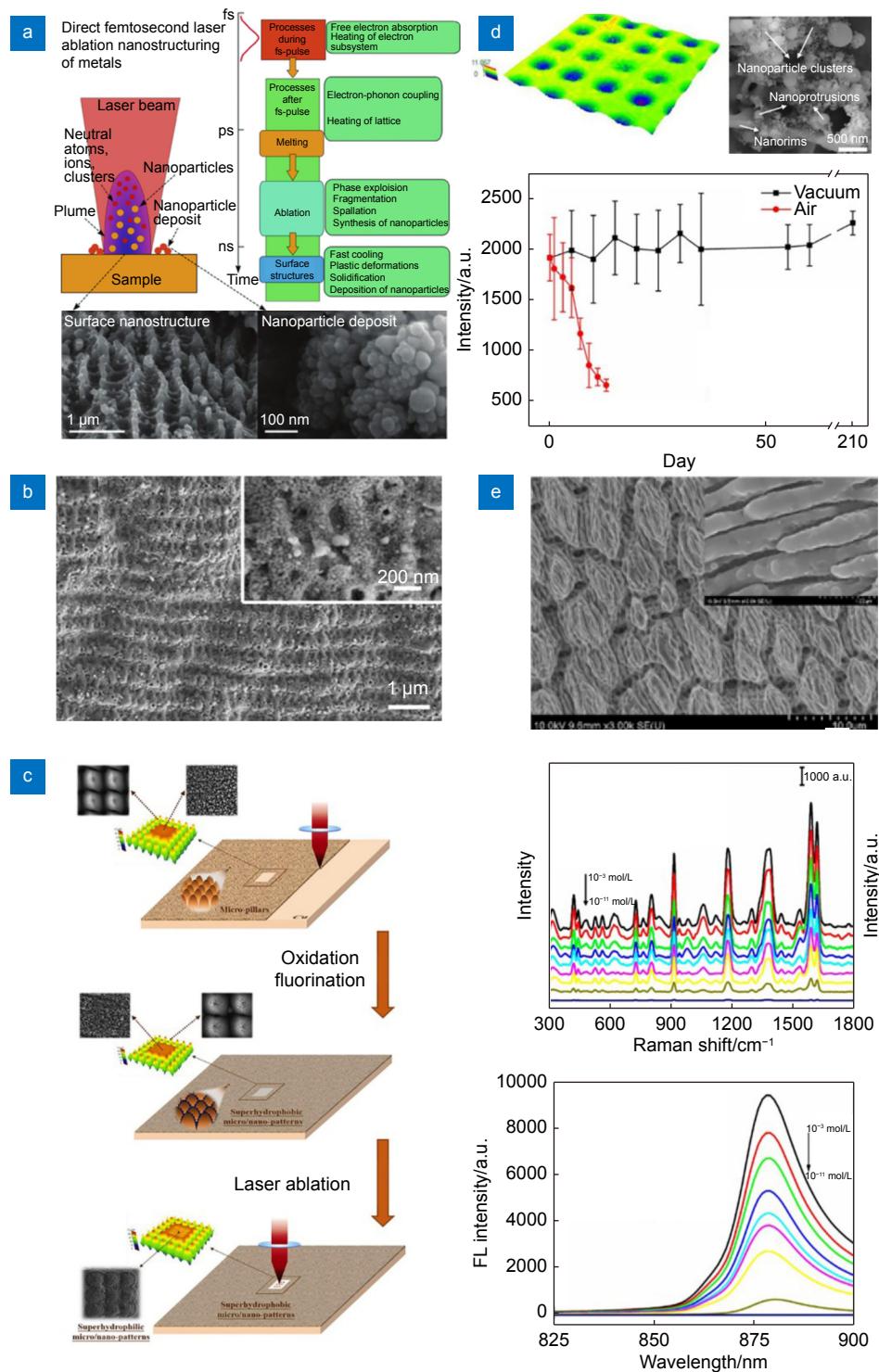


图 6 飞秒激光切割金属制备 SERS 基底。(a) 飞秒激光直接烧蚀金属表面形成纳米结构机理^[80]; (b) Ag 周期性表面^[91]; (c) 铜表面直接制备超亲水-超疏水图案化基底结构^[30]; (d) S-Ag-Ar 基底^[92]; (e) 钛合金 SERS 基底^[93]

Fig. 6 Femtosecond laser cutting metal to prepare SERS substrate. (a) Femtosecond laser directly ablated metal surface forming nanostructure principle^[80]; (b) Ag periodic surface^[91]; (c) Superhydrophilic - superhydrophobic patterned substrate structures were prepared directly on copper surface^[30]; (d) S-Ag-Ar substrate^[92]; (e) Titanium alloy SERS substrate^[93]. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [80] © Elsevier; (b) ref. [91], (c) ref. [30] and (d) ref. [92] © Elsevier; (e) ref. [93] © under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-No-Derivatives 4.0 International License

性等综合性能, 在食品安全检测方面具有很大的潜力。

在生物医学方面, 由于制造 SERS 基底常用的金、银金属的生物相容性不足, 因此 SERS 在生物医学上受到了限制。Ti6Al4V(成分: 6wt%Al, 4wt%V, 0.25wt%Fe, 0.2wt%O(max), 其余钛)是一种常用的 $\alpha+\beta$ 钛合金, 具有高强度、低杨氏模数和在人体内的化学惰性, 因此被广泛用作生物植人物^[98]。2019年北京航天航空大学管迎春教授团队等人在生物医学级 Ti6Al4V 衬底上制备了一种分层的飞秒激光诱导周期表面(laser induced periodical surface structures, LIPSS)结构(图 6(e)), 可以通过 SERS 和表面增强荧光(surface enhanced fluorescence, SEF)提供双模(图 6(e))增强光谱特性^[93]。利用飞秒激光一步制备了具有微槽、纳米波纹和纳米颗粒组成的层次化 LIPSS 结构。由于表面等离子体激活剂和“热点”的共同作用, 层次型 LIPSS 衬底表现出了超灵敏的检测能力, 在 10^{-11} mol/L 浓度下, CV 的增强因子为 7.85×10^5 , 在检测极限浓度为 10^{-10} mol/L 浓度下, 层状 LIPSS 的 SPR 和“热点”使得基底上的 CV 荧光强度增强了约 14 倍。作者将 SERS 和 SEF 整合到单一的生物金属基底中, 有希望提高生物医学调查中检测的灵敏度和可重复性。

目前飞秒激光直接烧蚀一步制备的 SERS 基底具有高效率、简单的加工优势, 更有利于大规模生产和实际 SERS 检测的应用。但是飞秒激光直接烧蚀金属表面无法准确控制纳米粒子的形貌, 其 SERS 基底表面的纳米间隙具有随机性, 因此其在 SERS 基底的均匀性上有所不足。

3.3 飞秒激光切割-溅射制备 SERS 基底

切割-溅射制备 SERS 基底, 首先一般在硅片^[99-100]、石英玻璃^[101-103]、铝片^[104]等结构上加工出微纳米结构, 再在其结构表面沉积金/银纳米颗粒或金/银薄膜使其具备 SERS 性能。利用飞秒激光独特的三维可设计加工特点, 制备更加均匀、稳定的微纳米结构。2021 年北京理工大学胡洁教授团队利用飞秒激光改变基底材料表面特性, 简单有效地控制电镀(galvanic replacement, GR)反应中金(Au)和铂(Pt)的沉积点, 制备出了大面积的硅基 SERS 基板^[105](图 7(a))。此方法能够简单控制金属纳米颗粒之间的间隙, 与单独 GR 技术制备的金属纳米颗粒相比有着更高的 SERS 增强因子, 最高为 8.46×10^7 , 并且具有

良好的信号均匀性(相对标准差 < 9.7%)和化学稳定性(空气中 2 个月后强度偏差 4.8%)。

除了制备大面积 SERS 基板之外, 也可以利用飞秒激光诱导等离子体辅助烧蚀(LIPAA)制作透明柔性 SERS 基底。激光诱导等离子体辅助烧蚀(femtosecond laser induced plasma assisted ablation, LIPAA)是一种在透明基底上通过激光束聚焦在目标材料上以产生等离子体的方法^[109], 当激光能量高于目标的烧蚀阈值和低于基材的损伤阈值时, 激光激发的等离子体主要在垂直于目标表面的方向上膨胀^[110]。由于激光束和激光激发的等离子体与靶材表面的基材相互作用, 放置在靶材前面的透明基材可以被烧蚀或标记^[111-112]。2021 年新加坡国立大学洪明辉课题组通过飞秒激光等离子体辅助烧蚀一步法制备柔性氟化乙烯丙烯表面等离子体共振膜的方法, 用于原位 SERS 检测(图 7(b))^[31]。通过把柔性氟化乙烯丙烯(FEP)膜放置在带有间隔物的金属钯顶部, 将飞秒激光聚焦到金属钯上导致金属材料蒸发, 蒸发的金属材料与激光束相互作用导致等温等离子体的形成和膨胀, 由于等离子的各向异性膨胀, 导致金属纳米颗粒在 FEP 膜上的沉积^[113]。作者研究了飞秒 LIPAA 产生的银和金纳米粒子的分布和尺寸, FEP 薄膜上的 Ag 和 Au 纳米颗粒的尺寸分布和密度可以通过有效调节激光能量密度来优化, 所提出的 Ag NPs/FEP 和 Au NPs/FEP 基板显示出的增强因子分别为 5.6×10^7 和 2.4×10^6 , 并且在苹果原位测定福美双的检出限为 0.1 mg/Kg, 这在检测食品安全方面有着巨大的潜力。2022 年洪明辉团队在之前的基础上, 同样是针对食品安全方面, 探索了硅纳米粒子在由 fs LIPAA 制造的用于 SERS 检测的玻璃基板上的沉积(图 7(c))^[106]。通过调节激光通量, 可以很好地控制纳米粒子的尺寸分布, 在衬底表面镀上一层银膜, 可以为表面增强拉曼散射功能化提供高均匀性的热点。与传统的光滑银膜相比, 利用 R6G 拉曼探针制备的银纳米颗粒/玻璃 SERS 衬底具有良好的均匀性, 增强因子为 2×10^5 , 奶液中三聚氰胺和水中环丙沙星的检测极限均为 1 ppm。

由于待分析溶液分子无法准确的进入到 SERS 基板中“热点”位置, 因此会导致大部分测试样品被浪费, 只有一部分测试分子对热点有贡献。因此一部分研究人员开始关注特殊图案化 SERS 基底中, 如疏水/超疏水图案化 SERS 基底和超亲水/超疏水图案化 SERS 基底^[114], 当含有分析物的液滴在水接触角超过

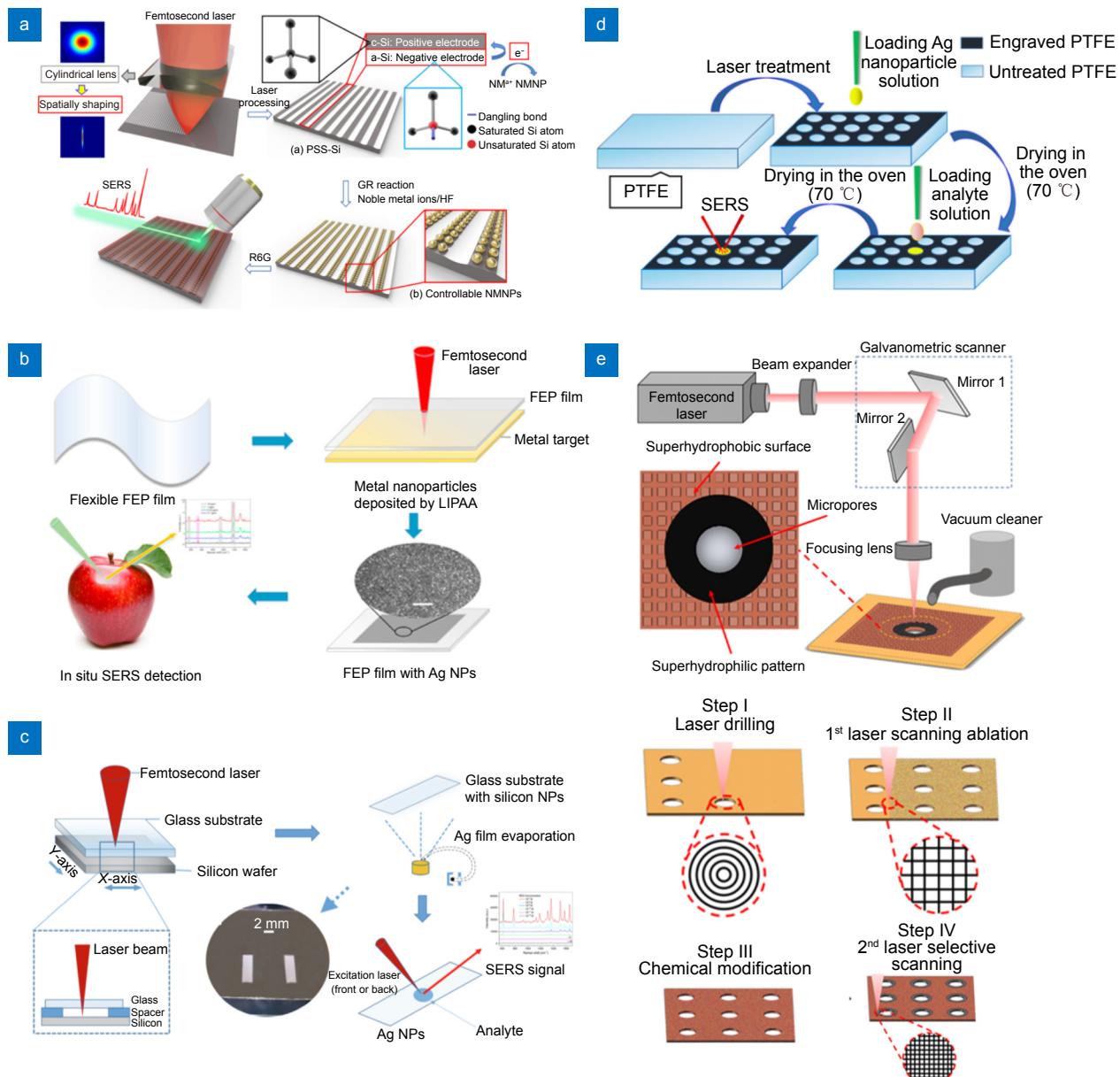


图 7 飞秒激光切割-溅射制备 SERS 基底。(a) 大面积 SERS 基底^[105]; (b) 柔性透明 SERS 基底^[31]; (c) 玻璃 SERS 基底^[106]; (d) 疏水-超疏水 SERS 基底^[107]; (e) 超疏水-亲水 SERS 基底^[108]

Fig. 7 Femtosecond laser cutting-sputtering to prepare a SERS substrate. (a) Large area SERS substrate^[105]; (b) Flexible transparent SERS substrate^[31]; (c) Glass SERS substrate^[106]; (d) Hydrophobic-superhydrophobic SERS substrate^[107]; (e) Superhydrophobic-hydrophilic SERS substrate^[108]. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [108], (b) ref. [31] and (c) ref. [106] © Elsevier; (d) ref. [107] © BioMed Central Ltd unless otherwise stated; (e) ref. [108] © American Chemical Society

150°、滑动角小于 10°的低粘性超疏水表面上蒸发时，咖啡环效应能够有效一致，从而导致分析物分子的富集^[114-116]。2018 年重庆大学刘安平团队利用激光辅助烧蚀在 PTFE 表面上制备 SERS 基底^[107](图 7(d))。利用飞秒激光处理使部分原始 PTFE 表面由疏水变为超疏水，之后再将银胶溶液滴在结构表面上蒸发，从而得到活性 SERS 基底。2020 年清华大学钟敏霖教授团

队利用飞秒激光在不锈钢上制造具有设计图案的超疏水/疏水混合表面，实现快速和高灵敏度的 SERS 检测^[117]。依靠疏水图案和周围超疏水表面之间的结构和液滴附着力的差异，分析物分子可以被充分富集到预定的位置，小面积的沉积分子可以很容易被捕获，从而快速完成 SERS 检测，实现了对浓度为 10^{-6} mol 浓度的罗丹明 6G 溶液的检测。但是由于疏水表面对

液滴的粘附力较低、定位作用较差, 因此导致分子沉积范围过大, 这影响了 SERS 基底的灵敏度。相比之下, 超亲水/超疏水结构表面更加有利于目前分子的聚集。2022 年深圳科技大学杨灿等人利用飞秒激光制备了混合超疏水/亲水 (SH/SHL) 微孔平台 (图 7(e)), 在平台上沉积一层银膜得到超疏水/亲水 SERS 基底^[108]。依靠在 SHL 图案中心制造的微孔, 减少沉积物的面积, 使目标分子在热点中心富集。对 5 μL 的 R6G 溶液的检测极限浓度低至 10^{-17} mol, 增强因子为 5.19×10^{13} , 在浓度为 10^{-10} mol 时, 拉曼信号的 RSD 低至 7.48%。因此该 SERS 基底在超痕分析中具有广阔的应用前景。

飞秒激光切割再沉积所制备出的 SERS 基底的检测下限较好, 可以制备透明柔性基底, 在一些特殊的环境下有很大的优势。但是其在加工时需要先在非金属基底上切割再沉积金/银纳米颗粒, 因此工艺性与均匀性受到限制。

3.4 飞秒激光 3D 打印制备 SERS 基底

飞秒激光双光子加工技术可以视作一种特殊的 3D 打印, 即光固化成型技术。目前将光抑制与光聚合相结合, 相关研究人员已经将飞秒激光直写的加工分辨率突破至 52 nm 以下^[118]。根据光的电磁学本质, 光能够传入透明介质, 在材料内部加工, 从而实现真三维的空间结构成型^[119-120]。此性质被利用在 SERS 基底制备上, 从而能够在不同材料上制备出任意结构的 SERS 基底, 实现 SERS 基底在特殊环境的应用。

3.4.1 双光子直写结合金属蒸镀

基于光学元件的 SERS 传感结合了 SERS 和光学元件的优势, 能够实现灵活、坚固和小型化的光谱工具, 甚至在各种恶劣的环境中对低浓度的分子分析物进行远程和高灵敏度检测。2015 年首都师范大学冯胜飞教授设计了一个由抛物面镜和三维球形 SERS 体组成的 SERS 雷达构架 (图 8(a))^[121]。激光被抛物面镜聚焦到 SERS 体的表面, SERS 体表面由附着金纳米颗粒的微米级沟壑组成, 抛物面镜收集拉曼散射光并将其反射回光纤。SERS 雷达结构对乙醇中水晶紫的检测极限为 10^{-6} mol。此方法提供了一种在光纤小平面上制备 SERS 结构加工方法, 但该装置的设计 (有少量的微米宽的开口) 在生物分析物传感方面存在着一些不足。2020 年伦敦帝国理工学院的 Jang Ah Kim 提出了一种基于光纤表面增强拉曼光谱探针^[122] (图 8(b))。利用飞秒激光双光子聚合技术在光纤的表

面加工 3D 微纳结构, 再在其表面蒸镀金纳米层。在 SERS 测量中, 激光被耦合到光纤中并激发光纤探针微纳结构表面的信号热点, 当与分析物相互作用时, SERS 信号就可以产生并被光纤传感器收集。通过优化光纤尖端的表面增强拉曼散射阵列的设计、几何形状和排列, 获得了 3.7×10^{-7} mol (罗丹明 6G) 的探测极限和的 3×10^3 增强因子。此方法制备出的光纤 SERS 探针只需要 2.5 ms(平面基板, 10 次平均) 就能够快速检测细菌, 并且光纤传感器能够用于非标记检测和原位表征方法来检测细菌, 因此有望被集成到医疗内窥镜中, 用于对发炎组织进行分析。

3.4.2 双光子直写引导毛细力自组装

毛细力是自然界中存在于非互溶体系界面上由于液体内弯面而产生的作用力, 广泛存在于宏观、微观和介质领域。在微纳系统中, 由于尺度效应的存在, 毛细力 (capillary force, Fc) 的作用会被大大放大, 当其超过维持结构刚度的支撑力 (standing force, Fs), 结构便会在毛细力的主导下倒塌或汇聚^[123-124]。飞秒激光打印技术具有快速、简单、灵活度及可调节性极高的特点, 将飞秒激光打印技术与毛细力辅助自组装 (laser printing capillary-assisted self-assembly, LPCS) 相结合的方法用于实现具有高度可设计性的、多层次的功能结构的灵活加工^[125]。

中国科学技术大学吴东教授团队利用飞秒激光三维加工灵活的特点在软基板上构建层次结构^[126] (图 9(a))。飞秒激光在处理过的 PDMS 上直写加工制备微柱阵列, 利用毛细力引导微柱自组装 (CFSAs), 在软基板上组装成各种随意设计的复杂层次结构模式。然后将机械调谐策略与 CFSAs 相结合, 实现了 CFSAs 结构的可控变换, 并且证明了这种可调谐的自组装结构可用于显示不同的图案和对尺寸变化的物体进行微捕获。此方法避免了对多步骤工艺和昂贵设备的严重依赖, 具有简单性、可扩展性和高度灵活性。但是研究仅停留在对简单机械结构的探索, 未开发出实际应用。

2020 年吴东教授团队在此前的基础上提出了可切换的毛细力自组装方法 (capillary-force self-assembly, CFSAs)^[7] (图 9(b))。首先控制飞秒激光在光刻胶上加工出已设计好高径比的微柱阵列, 在正常情况下, 微柱阵列会由于毛细力而自组装, 为了防止这种情况, 作者通过采用超临界干燥的方法, 使得聚合物材料在毛细力组装前可以保持直立状态, 之后在聚

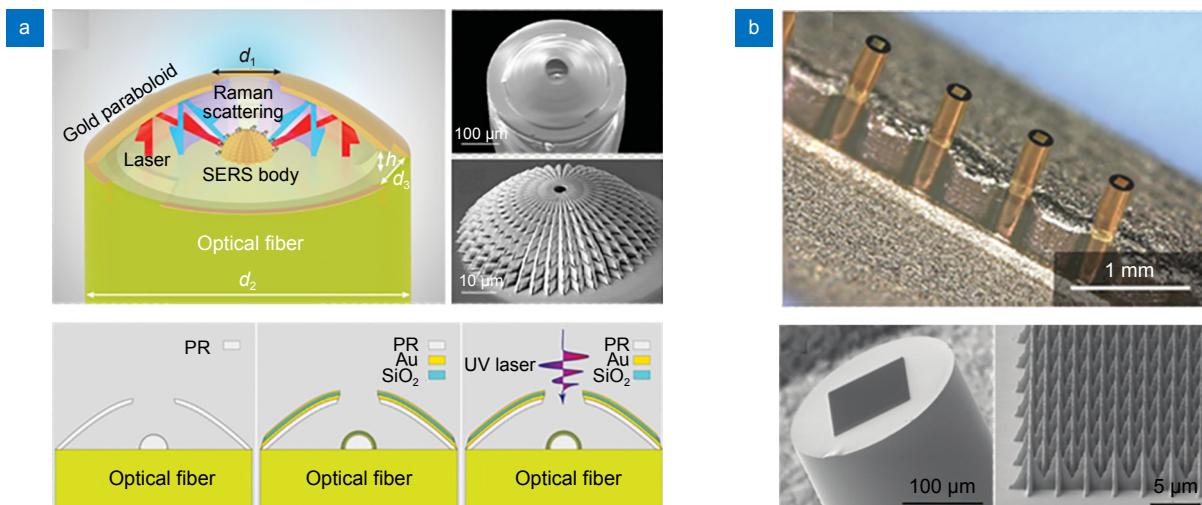
图 8 双光子直写结合金属蒸镀。(a, b) 光纤端面三维 SERS 结构^[121-122]

Fig. 8 Two-photon direct writing combined metal evaporation. (a, b) 3D SERS structure of fiber surface ^[121-122]. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [121] © under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License; (b) ref. [122] © Wiley

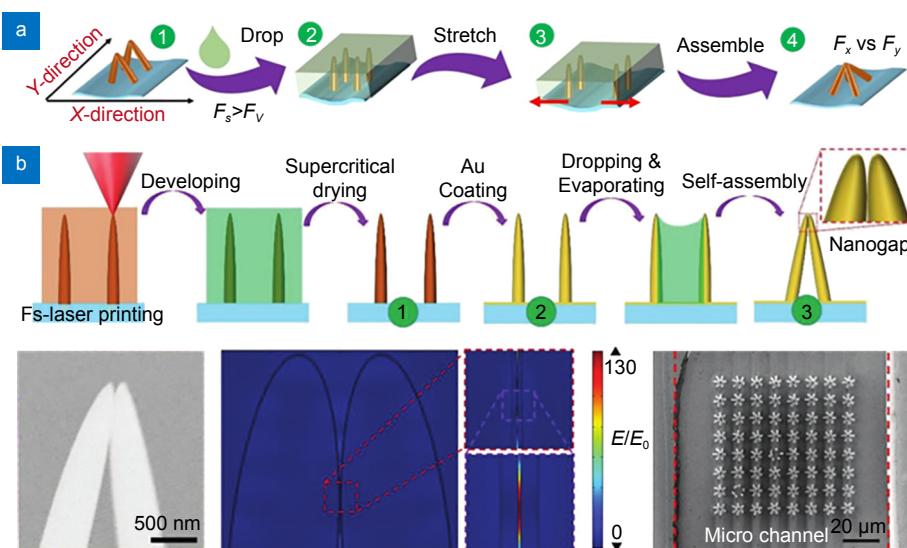
图 9 飞秒激光加工毛细力自组装制备 SERS 基底。(a) 毛细力自组装^[126];
(b) 基于毛细力自组装微通道的三维 SERS 结构^[7]

Fig. 9 Femtosecond laser processing capillary self-assembly to prepare SERS substrate. (a) Capillary force self-assembly^[126]; (b) Three-dimensional SERS structure based on capillary force self-assembly microchannels^[7]. Figure reproduced with permission from: (a) ref. [126] © American Chemical Society; (b) ref. [7] © Wiley

合物微柱上涂上金纳米膜，这使得聚合物微柱成为聚合物-金属化合物结构样品浸入溶剂后，聚合物-金属化合物柱通过CFSA弯曲在一起，形成金属纳米间隙。此方法具有出色的灵活性，可以在非平面基底上制造各种图案化的等离子体纳米间隙结构。作者将此加工工艺运用在微通道中，其对罗丹明 6G SERS 信号的

最大增强因子为 8×10^7 ，并且在微通道中实现了对抗癌药物(阿霉素)的局部传感。

毛细力自组装的方法能够在平面/非平面基底上设计出任意结构，通过巧妙运用毛细力自组装形成的间隙提供丰富的热点，并且在微流控芯片中的原位监测方面具有潜在的应用价值。但是由于加工步骤较多，

表 1 四种飞秒激光加工 SERS 基底各方法对比
Table 1 Comparison of four methods for processing SERS substrates by femtosecond laser

基底类型及维度	微纳结构	分析物	检测浓度下限/mol	增强因子	特殊基底	参考文献
双光子还原金属—三维	银微花阵列	4-AP	10^{-10}	1×10^8	封闭微通道	[71]
	银钯纳米颗粒	R6G	10^{-9}	2.6×10^8	封闭微通道	[73]
	银纳米颗粒	CV	10^{-13}	/	封闭微通道	[74]
	粗糙银纳米结构	R6G	10^{-9}	1×10^7	光纤端面	[78]
飞秒激光切割金属—二维	金纳米颗粒	R6G	10^{-9}	2.4×10^8	金板	[94]
	铜微粒和粒子团	R6G	10^{-14}	2.09×10^{14}	铜板	[30]
	银微粒和粒子团	R6G	10^{-8}	5.3×10^{14}	银板	[92]
	钛合金纳米颗粒	R6G	10^{-11}	7.85×10^5	钛合金	[97]
飞秒激光切割-溅射—二维	金铂纳米颗粒	R6G	10^{-6}	8.46×10^7	硅	[105]
	银纳米颗粒	R6G	10^{-12}	5.6×10^7	柔性FEP膜	[31]
	银纳米颗粒	R6G	/	2×10^5	玻璃	[106]
	金纳米颗粒	R6G	10^{-6}	/	PTFE	[117]
飞秒激光3D打印—三维	银纳米颗粒	R6G	10^{-17}	5.19×10^{13}	铜箔	[109]
	金纳米颗粒	水晶紫	10^{-6}	/	光纤端面	[121]
	金纳米颗粒	R6G	10^{-7}	3×10^3	光纤端面	[122]
	金纳米颗粒	R6G	10^{-6}	8×10^7	开放微通道	[7]

不利于大规模生产, 这限制了其在社会中的应用。

3.5 各方法对比分析

上述的四种飞秒激光制备 SERS 方法有着各自的优势, 可以从加工维度、加工效率、SERS 基底三个方面进行对比 (表 1)。从加工维度方面对比, 双光子还原金属与毛细力自组装两种加工方法能够制备三维结构, 因此在生化分析等方面具有广泛的应用场景。飞秒激光切割金属与切割-溅射方法大部分是制备二维 SERS 基底, 通过在金属表面加工或其他材料表面加工再溅射金属的方法制备 SERS 基底。虽然是二维结构, 但是其能够直接在表面制备不同形貌结构, 以此获得纳米间隙、纳米尖端、纳米星等多种 SERS 增强符合结构, 因此具有较低的检测浓度下限。从加工效率上比较, 由于双光子金属还原与毛细力自组装加工方法是利用飞秒激光双光子还原的原理进行加工, 其加工功率较小仅十毫瓦左右, 加工精度达到纳米级, 因此优势是能够得到微米级的 SERS 基底结构, 并且能够在微通道中直接加工出设计结构, 但是双光子还原仅仅发生在激光焦点处, 因此其加工效率不高。飞秒激光直接切割金属的加工由于是飞秒激光直接在金属上制备 SERS 基底, 因此激光的能量在百毫瓦级别, 激光能量较大能够快速的制备大面积 SERS 基底结构, 但是由于激光能量较大, 其表面结构易受到热效应的

影响, 因此制备出的基底表面结构的均一性不足。从制备特殊基底方面比较, 双光子还原能够在光纤、聚合物、开放微通道中制备 SERS 基底; 飞秒激光切割金属则是在不同的金属上制备 SERS 基底; 飞秒激光切割-溅射能够在柔性基底、刚性基底上制备 SERS 结构; 毛细力自组装则是能够在聚合物、光纤端部、封闭微通道中制备 SERS 基底。

4 结论与展望

综上所述, 本文简单分类介绍了制备 SERS 基底的方法, 重点描述了飞秒激光制备 SERS 基底四种不同的加工方法, 并进行了详细的介绍和对比。当前制备 SERS 基底加工方法大致可分为自上而下、自下而上、微柱自组装三类。自上而下微加工方法优点是可设计性强, 可以制备任意结构的三维 SERS 基底, 但是与激光加工技术相比, 其加工步骤繁琐且加工设备昂贵, 同时加工精度存在极限; 自下而上加工方法优点是制备过程简单且能够结合微流控技术, 但是其加工时存在着样品污染、结构可控性差等问题; 微柱自组装加工方法在控制纳米间隙、间隙介电材料选择方面有所突破, 但是其无法在非平面基底上制备 SERS 基底, 同时也依靠昂贵的加工设备。飞秒激光加工在加工灵活性、三维成型、加工材料范围、加工精度等

方面有着一定的优势, 因此是一种新型加工 SERS 基底的方法。飞秒激光制备 SERS 基底可分为四类: 飞秒激光双光子金属还原、飞秒激光切割金属、飞秒激光切割-溅射、飞秒激光 3D 打印。飞秒激光双光子还原金属与毛细力自组装加工方法是基于双光子还原基础制备 SERS 基底的, 因此具有加工精度高、可加工三维结构、能够在微通道中加工等优势, 但是此方法的加工效率较低, 无法制备大面积 SERS 基底。飞秒激光切割金属与飞秒激光切割-溅射加工方法适用制备大面积二维 SERS 基底, 通过直接加工金属表面可以得到不同形貌的热点结构, 或者改变金属表面亲疏水等特性, 使得分析溶液准确的进入到热点区, 以此增强 SERS 效应, 飞秒激光切割-溅射能够在柔性基底或者刚性基底上制备出 SERS 基底, 在应用场景上比较丰富。

在未来的研究可以从以下几个方面进行突破: 1) 针对双光子效率低的问题, 利用空间光调技术提高其制备 SERS 基底效率; 2) 利用飞秒激光制备三维光学器件加工能力, 将光学器件在 SERS 结构上集成, 提高检测效率; 3) 继续发展新的 SERS 基底材料, 提高其抗氧化能力与增强因子; 4) 由于 SERS 在生物医学领域上具有广泛的应用前景, 因此能够在生物体内获取拉曼信号的技术也至关重要。

参考文献

- [1] Zong C, Xu M X, Xu L J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for Bioanalysis: reliability and challenges[J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(10): 4946–4980.
- [2] 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.
- [3] Xu K C, Zhou R, Takei K, Hong M H. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2019, **6**(16): 1900925.
- [4] Niu R J, Gao F, Wang D, et al. Pattern recognition directed assembly of Plasmonic gap nanostructures for single-molecule SERS[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(9): 14622–14631.
- [5] Lee S, Jung I, Son J, et al. Heterogeneous component Au (Outer)-Pt (Middle)-Au (Inner) Nanorings: synthesis and vibrational characterization on middle Pt Nanorings with surface-enhanced Raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(7): 11259–11267.
- [6] Qin M, Ge M H, Li P, et al. Natural <3 nm interbedded gaps to trap target molecules and provide an enhanced Raman spectroscopy method[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, **10**(19): 2200551.
- [7] Lao Z X, Zheng Y Y, Dai Y C, et al. Nanogap plasmonic structures fabricated by switchable capillary-force driven self-assembly for localized sensing of anticancer medicines with microfluidic SERS[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, **30**(15): 1909467.
- [8] He J, Hua S Y, Zhang D X, et al. SERS/NIR - II optical nanoprobes for multidimensional tumor imaging from living subjects, pathology, and single cells and guided NIR - II photothermal therapy[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, **32**(46): 2208028.
- [9] Sun J Y, Song Y N, Wang M Y, et al. Quantitative and noninvasive detection of SAH-related MiRNA in cerebrospinal fluids in vivo using SERS sensors based on acupuncture-based technology[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**(32): 37088–37100.
- [10] Andreiuk B, Nicolson F, Clark L M, et al. Design and synthesis of gold nanostars-based SERS nanotags for bioimaging applications[J]. *Nanotheranostics*, 2022, **6**(1): 10–30.
- [11] Van Der Hoeven J E S, Gurunarayanan H, Bransen M, et al. Silica - coated gold nanorod supraparticles: a tunable platform for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, **32**(27): 2200148.
- [12] Li C, Li S, Qu A, et al. Directing arrowhead Nanorod dimers for MicroRNA in situ Raman detection in living cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, **30**(22): 2001451.
- [13] Meyer S M, Murphy C J. Anisotropic silica coating on gold nanorods boosts their potential as SERS sensors[J]. *Nanoscale*, 2022, **14**(13): 5214–5226.
- [14] Lu Y C, Tseng P C, Yang M J, et al. Fabrication of Gyroid - structured metal/semiconductor nanoscaffolds with ultrasensitive SERS detection via block copolymer Templating[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, **11**(2): 2202280.
- [15] Zhang H, Duan S, Radjenovic P M, et al. Core-shell nanostructure-enhanced Raman spectroscopy for surface catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2020, **53**(4): 729–739.
- [16] Zhang Y J, Chen S, Radjenovic P, et al. Probing the location of 3D hot spots in gold nanoparticle films using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Anal Chem*, 2019, **91**(8): 5316–5322.
- [17] Phuong NTT, Dang VQ, Van Hieu L, et al. Functionalized silver nanoparticles for SERS amplification with enhanced reproducibility and for ultrasensitive optical fiber sensing in environmental and biochemical assays[J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(48): 31352–31362.
- [18] Wang T J, Barveen N R, Liu Z Y, et al. Transparent, flexible plasmonic Ag NP/PMMA substrates using chemically patterned ferroelectric crystals for detecting pesticides on curved surfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(29): 34910–34922.
- [19] Anh N H, Doan M Q, Dinh N X, et al. Gold nanoparticle-based optical nanosensors for food and health safety monitoring: recent advances and future perspectives[J]. *RSC Adv*, 2022, **12**(18): 10950–10988.
- [20] Wang D, Bao L P, Li H J, et al. Polydopamine stabilizes silver nanoparticles as a SERS substrate for efficient detection of myocardial infarction[J]. *Nanoscale*, 2022, **14**(16): 6212–6219.
- [21] Wang X K, Park S G, Ko J, et al. Sensitive and reproducible immunoassay of multiple mycotoxins using surface-enhanced

- Raman scattering mapping on 3D plasmonic nanopillar arrays[J]. *Small*, 2018, **14**(39): 1801623.
- [22] Liu Y, Guang J Y, Liu C, et al. Simple and low - cost plasmonic fiber - optic probe as SERS and biosensing platform[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, **7**(19): 1900337.
- [23] Mogera U, Guo H, Namkoong M, et al. Wearable plasmonic paper-based microfluidics for continuous sweat analysis[J]. *Sci Adv*, 2022, **8**(12): eabn1736.
- [24] Ma Z C, Zhang Y L, Han B, et al. Femtosecond-laser direct writing of metallic micro/nanostructures: from fabrication strategies to future applications[J]. *Small Methods*, 2018, **2**(7): 1700413.
- [25] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers —reliable tools for advanced materials processing[J]. *Light Sci Appl*, 2014, **3**(4): e149.
- [26] Wu D, Xu J, Niu L G, et al. In-channel integration of designable microoptical devices using flat scaffold-supported femtosecond-laser microfabrication for coupling-free optofluidic cell counting[J]. *Light Sci Appl*, 2015, **4**(1): e228.
- [27] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, et al. Finer features for functional microdevices[J]. *Nature*, 2001, **412**(6848): 697–698.
- [28] Zhou W P, Bai S, Xie Z W, et al. Research progress of laser direct writing fabrication of metal and carbon micro/nano structures and devices[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(1): 210330.
- 周伟平, 白石, 谢祖武, 等. 激光直写制备金属与碳材料微纳结构与器件研究进展[J]. *光电工程*, 2022, **49**(1): 210330.
- [29] Liao J N, Zhang D S, Li Z G. Advance in femtosecond laser fabrication of flexible electronics[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, **49**(2): 210388.
- 廖嘉宁, 张东石, 李铸国. 飞秒激光制备柔性电子器件进展[J]. *光电工程*, 2022, **49**(2): 210388.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Langer J, De Aberasturi D J, Aizpurua J, et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(1): 28–117.
- [34] Fleischmann M, Henda P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 1974, **26**(2): 163–166.
- [35] 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 Interfac Electrochem*, 1977, **84**(1): 1–20.
- [36] Lee H K, Lee Y H, Koh C S L, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(3): 731–756.
- [37] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Annu Rev Anal Chem*, 2008, **1**: 601–626.
- [38] Ding S Y, You E M, Tian Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(13): 4042–4076.
- [39] Phan-Quang G C, Lee H K, Phang I Y, et al. Plasmonic colloidosomes as three-dimensional SERS platforms with enhanced surface area for multiphase sub-microliter toxin sensing[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(33): 9691–9695.
- [40] Cardinal M F, Ende E V, Hackler R A, et al. Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(13): 3886–3903.
- [41] Im H, Bantz K C, Lee S H, et al. Self-assembled plasmonic nanoring cavity arrays for SERS and LSPR biosensing[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(19): 2678–2685.
- [42] Whitney A V, Elam J W, Zou S L, et al. Localized surface Plasmon resonance Nanosensor: a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(43): 20522–20528.
- [43] Guselnikova O, Lim H, Kim H J, et al. New trends in nanoarchitected SERS substrates: nanospaces, 2D materials, and organic heterostructures[J]. *Small*, 2022, **18**(25): 2107182.
- [44] Yang X, Ilieri N, Larson C C, et al. Nanopillar array on a fiber facet for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. *Opt Express*, 2012, **20**(22): 24819–24826.
- [45] Lin D D, Wu Z L, Li S J, et al. Large-area au-nanoparticle-functionalized Si nanorod arrays for spatially uniform surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(2): 1478–1487.
- [46] Tian Y, Wang H F, Yan L Q, et al. A generalized methodology of designing 3D SERS probes with superior detection limit and uniformity by maximizing multiple coupling effects[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2019, **6**(11): 1900177.
- [47] Luo X J, Xing Y F, Galvan D D, et al. Plasmonic gold Nanohole array for surface-enhanced Raman scattering detection of DNA methylation[J]. *ACS Sens*, 2019, **4**(6): 1534–1542.
- [48] Köker T, Tang N, Tian C, et al. Cellular imaging by targeted assembly of hot-spot SERS and photoacoustic nanoprobes using split-fluorescent protein scaffolds[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 607.
- [49] Tian L, Su M K, Yu F F, et al. Liquid-state quantitative SERS analyzer on self-ordered metal liquid-like plasmonic arrays[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 3642.
- [50] Fan J A, Wu C, Bao K, et al. Self-assembled plasmonic nanoparticle Clusters[J]. *Science*, 2010, **328**(5982): 1135–1138.
- [51] Ma Y, Sikdar D, Fedosuk A, et al. Electrotunable nanoplasmatics for amplified surface enhanced raman spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(1): 328–336.
- [52] Yap F L, Thoniyot P, Krishnan S, et al. Nanoparticle cluster arrays for high-performance SERS through directed self-assembly on flat substrates and on optical fibers[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(3): 2056–2070.

- [53] Dong Z H, Liu Y, Qin Y Y, et al. Fabrication of fiber SERS probes by laser-induced self-assembly method in a meniscus and its applications in trace detection of pesticide residues[J]. *Chin J Lasers*, 2018, **45**(8): 181–187.
董子豪, 刘晔, 秦琰琰, 等. 激光诱导液面自组装法制备光纤SERS探针及其农残检测应用[J]. *中国激光*, 2018, **45**(8): 181–187.
- [54] Li C H, Ma Z C, Hu X Y, et al. Preparation and application of microfluidic Raman detection chip[J]. *Chin J Lasers*, 2021, **48**(2): 0202010.
李春赫, 马卓晨, 胡昕宇, 等. 微流控拉曼检测芯片的制备与应用[J]. *中国激光*, 2021, **48**(2): 0202010.
- [55] Hu M, Ou F S, Wu W, et al. Gold nanofingers for molecule trapping and detection[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(37): 12820–12822.
- [56] Liu F X, Song B X, Su G X, et al. Molecule sensing: sculpting extreme electromagnetic field enhancement in free space for molecule sensing[J]. *Small*, 2018, **14**(33): 1870152.
- [57] Park S G, Mun C, Xiao X F, et al. Surface energy-controlled SERS substrates for molecular concentration at plasmonic nanogaps[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, **27**(41): 1703376.
- [58] 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.
- [59] Song B X, Jiang Z H, Liu Z R, et al. Probing the mechanisms of strong fluorescence enhancement in plasmonic nanogaps with sub-nanometer precision[J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(11): 14769–14778.
- [60] Wu K Y, Li T, Schmidt M S, et al. Gold nanoparticles sliding on recyclable nanohoodooos-engineered for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(2): 1704818.
- [61] Macias-Montero M, Peláez R J, Rico V J, et al. Laser treatment of Ag@ZnO nanorods as long-life-span SERS surfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(4): 2331–2339.
- [62] 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.
- [63] Gurbatov S O, Modin E, Puzikov V, et al. Black Au-decorated TiO₂ produced via laser ablation in liquid[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(5): 6522–6531.
- [64] Momma C, Chichkov B N, Nolte S, et al. Short-pulse laser ablation of solid targets[J]. *Opt Commun*, 1996, **129**(1–2): 134–142.
- [65] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nat Photon*, 2008, **2**(4): 219–225.
- [66] Küper S, Stuke M. Ablation of uv-transparent materials with femtosecond uv excimer laser pulses[J]. *Microelectron Eng*, 1989, **9**(1): 475–480.
- [67] Küper S, Stuke M. Ablation of polytetrafluoroethylene (Teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses[J]. *Appl Phys Lett*, 1989, **54**(1): 4–6.
- [68] Lim T W, Son Y, Jeong Y J, et al. Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length[J]. *Lab Chip*, 2011, **11**(1): 100–103.
- [69] Raimondi M T, Eaton S M, Nava M M, et al. Two-photon laser polymerization: from fundamentals to biomedical application in tissue engineering and regenerative medicine[J]. *J Appl Biomater Funct Mater*, 2012, **10**(1): 56–66.
- [70] 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.
- [71] Xu B B, Xia H, Niu L G, et al. Flexible nanowiring of metal on nonplanar substrates by femtosecond-laser-induced electroless plating[J]. *Small*, 2010, **6**(16): 1762–1766.
- [72] Xu B B, Zhang R, Liu X Q, et al. On-chip fabrication of silver microflower arrays as a catalytic microreactor for allowing *in situ* SERS monitoring[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2012, **48**(11): 1680–1682.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] Luo Z J, Zeng Z H, Liu Z Y, et al. Cluster-enabled patterning of copper nanostructures from aqueous solution using a femtosecond laser[J]. *Nanotechnology*, 2022, **33**(50): 505301.
- [76] Bai S, Serien D, Hu A M, et al. 3D microfluidic surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) chips fabricated by all-femtosecond-laser-processing for real-time sensing of toxic substances[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(23): 1706262.
- [77] MacKenzie M, Chi H N, Varma M, et al. Femtosecond laser fabrication of silver nanostructures on glass for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Sci Rep*, 2019, **9**(1): 17058.
- [78] Geng Y F, Yin Z, Tan X L, et al. Femtosecond laser ablated polymer SERS fiber probe with photoreduced deposition of silver nanoparticles[J]. *IEEE Photon J*, 2016, **8**(5): 1–6.
- [79] Xu Y W, Geng Y F, Wang L N, et al. Femtosecond laser ablated pyramidal fiber taper-SERS probe with laser-induced silver nanostructures[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2018, **51**(28): 285104.
- [80] Vorob'yev A Y, Guo C L. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. *Laser Photon Rev*, 2013, **7**(3): 385–407.
- [81] Eesley G L. Observation of nonequilibrium electron heating in copper[J]. *Phys Rev Lett*, 1983, **51**(23): 2140–2143.
- [82] Fujimoto J G, Liu J M, Ippen E P, et al. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures[J]. *Phys Rev Lett*, 1984, **53**(19): 1837–1840.
- [83] Elsayed-Ali H E, Norris T B, Pessot M A, et al. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, **58**(12): 1212–1215.
- [84] Oguri K, Okano Y, Nishikawa T, et al. Dynamics of femtosecond laser ablation studied with time-resolved x-ray absorption fine structure imaging[J]. *Phys Rev B*, 2009, **79**(14):

- 144106.
- [85] Glover T E, Ackerman G D, Lee R W, et al. Metal–insulator transitions in an expanding metallic fluid: particle formation during femtosecond laser ablation[J]. *Chem Phys*, 2004, **299**(2–3): 171–181.
- [86] Amoruso S, Buzzese R, Vitiello M, et al. Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum[J]. *J Appl Phys*, 2005, **98**(4): 044907.
- [87] Oguri K, Okano Y, Nishikawa T, et al. Dynamical study of femtosecond-laser-ablated liquid-aluminum nanoparticles using spatiotemporally resolved x-ray-absorption fine-structure spectroscopy[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, **99**(16): 165003.
- [88] Amoruso S, Buzzese R, Wang X, et al. Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2007, **40**(2): 331–340.
- [89] Zavestovskaya I N, Kanavin A P, Men 'kova N A. Crystallization of metals under conditions of superfast cooling when materials are processed with ultrashort laser pulses[J]. *J Opt Technol*, 2008, **75**(6): 353–358.
- [90] Hisey C L, Mitxelena-Iribarren O, Martínez-Calderón M, et al. A versatile cancer cell trapping and 1D migration assay in a microfluidic device[J]. *Biomicrofluidics*, 2019, **13**(4): 044105.
- [91] 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.
- [92] Luo X B, 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.
- [93] Lu L B, Zhang J R, Jiao L S, et al. Large-scale fabrication of nanostructure on bio-metallic substrate for surface enhanced Raman and fluorescence scattering[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, **9**(7): 916.
- [94] Zhang W D, Li C, Gao K, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy with Au-nanoparticle substrate fabricated by using femtosecond pulse[J]. *Nanotechnology*, 2018, **29**(20): 205301.
- [95] Long J Y, Cao Z, Lin C H, et al. Formation mechanism of hierarchical Micro- and nanostructures on copper induced by low-cost nanosecond lasers[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **464**: 412–421.
- [96] Harilal S S, Bindhu C V, Tillack M S, et al. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases[J]. *J Appl Phys*, 2003, **93**(5): 2380–2388.
- [97] Cai M Y, Pan R, Liu W J, et al. Laser-assisted doping and architecture engineering of Fe₃O₄ nanoparticles for highly enhanced oxygen evolution reaction[J]. *ChemSusChem*, 2019, **12**(15): 3562–3570.
- [98] Dileep M, Majumdar J D. Short and ultrashort laser surface processing of Alpha + Beta titanium alloy (Ti6Al4V): Present status[J]. *Trans. Indian Natl Acad Eng*, 2022, **7**(3): 851–871.
- [99] Aggarwal R L, Farrar L W, Diebold E D, et al. Measurement of the absolute Raman scattering cross section of the 1584-cm⁻¹ band of benzenethiol and the surface-enhanced Raman scattering cross section enhancement factor for femtosecond laser-nanostructured substrates[J]. *J Raman Spectrosc*, 2009, **40**(9): 1331–1333.
- [100] Jiang L, Ying D W, Li X, et al. Two-step femtosecond laser pulse train fabrication of nanostructured substrates for highly surface-enhanced Raman scattering[J]. *Opt Lett*, 2012, **37**(17): 3648–3650.
- [101] Han Y K, Lan X W, Wei T, et al. Surface enhanced Raman scattering silica substrate fast fabrication by femtosecond laser pulses[J]. *Appl Phys A*, 2009, **97**(3): 721–724.
- [102] Buividas R, Fahim N, Juodkazyte J, et al. Novel method to determine the actual surface area of a laser-nanotextured sensor[J]. *Appl Phys A*, 2014, **114**(1): 169–175.
- [103] Aleknavičienė I, Pabréža E, Talaikis M, et al. Low-cost SERS substrate featuring laser-ablated amorphous nanostructure[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **571**: 151248.
- [104] Botta R, Eiamchai P, Horprathum M, et al. 3D structured laser engravings decorated with gold nanoparticle SERS chips for paraquat herbicide detection in environments[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2020, **304**: 127327.
- [105] Li Z H, Hu J, Jiang L, et al. Shaped femtosecond laser-regulated deposition sites of galvanic replacement for simple preparation of large-area controllable noble metal nanoparticles[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, **579**: 152123.
- [106] Xu L M, Liu H G, Chua T C, et al. Fabrication of SERS substrates by femtosecond LIPAA for detection of contaminants in foods[J]. *Opt Laser Technol*, 2022, **151**: 107954.
- [107] Chu F J, Yan S, Zheng J G, et al. A simple laser ablation-assisted method for fabrication of superhydrophobic SERS substrate on teflon film[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, **13**(1): 244.
- [108] 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.
- [109] Li Y, Liu H G, Hong M H. High-quality sapphire microprocessing by dual-beam laser induced plasma assisted ablation[J]. *Opt Express*, 2020, **28**(5): 6242–6250.
- [110] Rahman T U, Rehman Z U, Ullah S, et al. Laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) of glass: Effects of the laser fluence on plasma parameters and crater morphology[J]. *Opt Technol*, 2019, **120**: 105768.
- [111] Saraeva I N, Kudryashov S I, Lednev V N, et al. Single- and multishot femtosecond laser ablation of silicon and silver in air and liquid environments: Plume dynamics and surface modification[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **476**: 576–586.
- [112] Allahyari E, Nivas J J J, Valadan M, et al. Plume shielding effects in ultrafast laser surface texturing of silicon at high repetition rate in air[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **488**: 128–133.
- [113] Weng Z Y, Ting C S, Lee T K. Mobile spin bags and their interaction in the spin-density-wave background[J]. *Phys Rev B*, 1990, **41**(4): 1990–2002.
- [114] Zhizhchenko A, Kuchmizhak A, Vitrik O, et al. On-demand concentration of an analyte on laser-printed polytetrafluoroethylene[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(45): 21414–21424.
- [115] Yan Z X, Zhang Y L, Wang W, et al. Superhydrophobic

- SERS substrates based on silver-coated reduced graphene oxide gratings prepared by two-beam laser interference[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(49): 27059–27065.
- [116] 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.
- [117] Hu X Y, Pan R, Cai M Y, et al. Ultrafast laser micro-Nano structured superhydrophobic Teflon surfaces for enhanced SERS detection via evaporation concentration[J]. *Adv Opt Technol*, 2020, 9(1–2): 89–100.
- [118] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, et al. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2061.
- [119] Cox N, Wei J X, Pattanaik H, et al. Nondegenerate two-photon absorption in GaAs/AlGaAs multiple quantum well waveguides[J]. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 013376.
- [120] Wang Z K, Sugioka K, Midorikawa K. Fabrication of integrated microchip for optical sensing by femtosecond laser direct writing of Foturan glass[J]. *Appl Phys A*, 2008, 93(1): 225–229.
- [121] Xie Z W, Feng S F, Wang P J, et al. Demonstration of a 3D Radar-Like SERS Sensor Micro- and Nanofabricated on an Optical Fiber[J]. *Adv Opt Mater*, 2015, 3(9): 1232–1239.
- [122] Kim J A, Wales D J, Thompson A J, et al. Fiber - Optic SERS probes fabricated using two - photon polymerization for rapid detection of bacteria[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(9): 1901934.
- [123] Kyerematen N A, Brousse T, Pech D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(1): 7–15.
- [124] Zhu B W, Wang H, Leow W R, et al. Silk fibroin for flexible electronic devices[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4250–4265.
- [125] Chandra D, Yang S, Soshinsky A A, et al. Biomimetic ultrathin whitening by capillary-force-induced random clustering of hydrogel micropillar arrays[J]. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2009, 1(8): 1698–1704.
- [126] Lao Z X, Pan D, Yuan H W, et al. Mechanical-tunable capillary-force-driven self-assembled hierarchical structures on soft substrate[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10142–10150.

作者简介



尹智东 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为基于飞秒激光的三维金属复合微结构制备及应用。

E-mail: yinzd@mail.hfut.edu.cn



倪才鼎 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为飞秒激光结合毛细力驱动自组装。

E-mail: ncd127@mail.ustc.edu.cn



吴思竹 (1983-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向激光微纳加工、微纳米技术、先进精密制造、激光干涉技术、微光学器件、仿生功能结构等。

E-mail: sizhuwu@hfut.edu.cn



【通信作者】劳召欣 (1989-), 男, 研究员, 合肥工业大学黄山青年学者, 博士生导师, 主要研究方向为超快激光微纳加工及其应用, 获安徽省自然科学一等奖等奖励。

E-mail: laozx@hfut.edu.cn

团队介绍

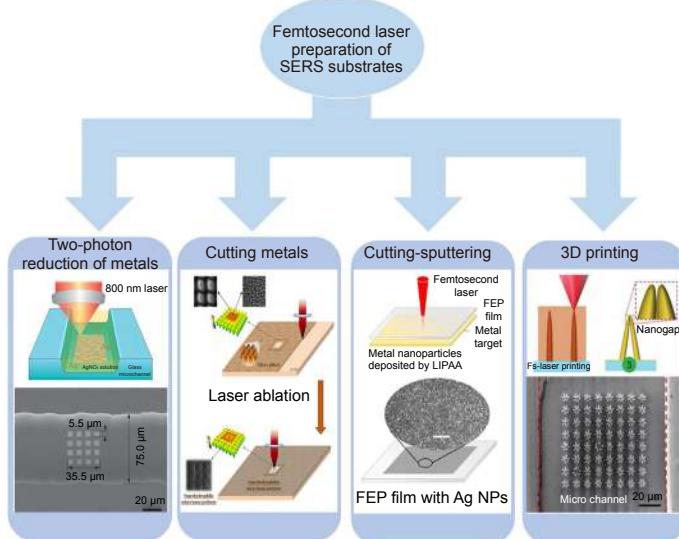
课题组主要从事超快激光微纳加工相关工作, 研究方向包括超快激光复合微纳加工、磁控微纳执行器件、智能可调谐结构、仿生功能结构等, 已在 *Adv. Funct. Mater.*, *ACS Nano*, *Appl. Phys. Lett.*, *ACS Appl. Mater. Inter.* 等期刊发表学术论文 80 余篇。承担国家自然科学基金面上、科技部重点研发子课题等国家及省部级课题十余项。获安徽省自然科学一等奖, 中国仪器仪表学会金国藩青年奖, 香江学者奖等多项奖励。欢迎对相关研究感兴趣的优秀同学加入课题组。



扫描二维码, 获取PDF全文

Femtosecond laser direct writing processing of SERS substrates and applications

Yin Zhidong¹, Ni Caoding², Wu Sizhu¹, Lao Zhaoxin^{1*}



Four methods of femtosecond laser preparation SERS substrate

Overview: Surface-Enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a highly sensitive and high-resolution molecular recognition technique with important applications in many fields. As an emerging low-cost, high-resolution, and high-flexibility micro-nano processing method, femtosecond laser direct writing has been widely used in the field of preparing SERS substrates. Compared with traditional processing methods for preparing SERS substrates, femtosecond laser direct writing processing has certain advantages in terms of flexibility, three-dimensional molding, processing material range, processing accuracy, and other aspects. In this review, we classify the processing methods of femtosecond laser preparation of SERS substrates into four categories, including femtosecond laser two-photon metal reduction, femtosecond laser cutting metal, femtosecond laser cutting-sputtering, and femtosecond laser 3D printing. Femtosecond laser two-photon metal reduction uses the two-photon reduction effect to reduce metal cations in metal solutions to metals, such as silver ions in silver nitrate solutions to silver nanoparticles. This method is suitable for the one-step preparation of SERS substrates in closed microchannels. Femtosecond laser cutting metal directly prepares the SERS substrate structure on a metal substrate. This method takes advantage of the high peak power of the femtosecond laser to ablate the surface of the metal sample to obtain a patterned surface structure. At the same time, femtosecond laser ablation produces particle fragments, which are usually redeposited on the patterned surface, resulting in SERS "hot spots". Femtosecond laser direct cutting of metal can prepare SERS substrates in one step, which has the advantages of high processing efficiency and simple processing and is more conducive to the application of large-scale production of practical SERS detection. Femtosecond laser cutting-sputtering is to process any structure on non-metallic substrates such as polymers and then sputtering/evaporating metal nanoparticles on the surface of the structure. This method can prepare transparent and flexible SERS substrates, which are rich in application scenarios. Femtosecond laser 3D printing is to use the three-dimensional processing ability of femtosecond lasers to obtain rich "hot spots" by designing the structure of SERS substrates, and then using template-guided self-assembly technology with different driving forces to deposit/evaporate metal nanoparticles at designated locations. In this paper, we first introduce the current methods for preparing SERS and then conduct a comprehensive review of the processing methods of four femtosecond lasers to prepare SERS substrates. Finally, the advantages and disadvantages of the four femtosecond laser preparation methods for SERS substrate are briefly summarized, and the development prospects of this technology are prospected, aiming to provide it for future related research.

Yin Z D, Ni C D, Wu S Z, et al. Femtosecond laser direct writing processing of SERS substrates and applications[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(3): 220322; DOI: 10.12086/oee.2023.220322

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (52175396), and the Central Universities Fundamental Research Funds (JZ2022HGPA0312)

¹Hefei University of Technology, School of Instrument Science and Optoelectronic Engineering, Hefei, Anhui 230009, China; ²University of Science and Technology of China, School of Engineering Sciences, Hefei, Anhui 230026, China

* E-mail: laozx@hfut.edu.cn