arXiv:2302.01154v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Feb 2023

采用DNA辅助光刻制备的蝴蝶结形孔径-颗粒杂化纳米结构中的拉曼增强

Kabusure M. Kabusure[1,†], Petteri Piskunen[2,†], Jiaqi Yang[1], Veikko Linko[2,3,4,✉], 以及Tommi K. Hakala[1,✉]

[1]东芬兰大学物理与数学系，Yliopistokatu 2，P.O. Box 111，80101，约恩苏，芬兰 [2]阿尔托大学生物制品与生物系统系生物杂化材料，P.O. Box 16100，00076，Aalto，芬兰 [3]阿尔托大学LIBER卓越中心，P.O. Box 16100，00076，Aalto，芬兰 [4]塔尔图大学技术学院，Nooruse 1，50411，塔尔图，爱沙尼亚 †这些作者贡献相同

我们报告了一种高效的表面增强拉曼光谱（SERS）基底，该基底基于 DNA辅助光刻（DALI）和层状材料构型。具体而言，我们使用纳米级 DNA折纸蝴蝶结模板，制备了由排列整齐的银蝴蝶结形颗粒以及银膜中形状相似的孔径构成的混合纳米结构。我们假设，与常见的基于颗粒的表面增强拉曼散射基底相比，这种特殊几何结构可使拉曼增强效果提高四倍；随后，我们通过实验和时域有限差分模拟验证了这一假设。总之，我们的 DALI制备的混合结构能够抑制背景发射，使发射主要来自场增强较强的区域，并支持与纳米级孔径相关的额外共振。最后，这些纳米孔径还能增强与下方蝴蝶结形颗粒共振相关的电场。因此，我们基于 DNA折纸的纳米制造方案兼具多功能性和并行加工特性，加之上述杂化结构的各项特点，使我们的光学谐振基底在各种基于 SERS 的应用中颇具吸引力。

DNA纳米技术 |DNA折纸 | 纳米制造 |纳米结构 |光学 | 等离激元学 | 时域有限差分模拟 |拉曼光谱

通讯作者： ***veikko.pentti.linko@ut.ee / tommi.hakala@uef.fi***

引言

各种金属纳米结构因能够通过等离激元共振局部增强入射电磁场强度而受到广泛研究。（1、2）单个金属纳米颗粒（3）、物体之间具有纳米尺度间隙的金属颗粒排列（3–5），以及金属薄膜中的孔径（6–8）均已被证明具有引人注目的光学特性，可用于传感等应用（9）。在这些实例中，具有纳米尺度间隙的结构尤为突出，例如蝴蝶结天线（5、10、11），其产生强烈的等离激元热点（12），因而适用于表面增强拉曼散射（SERS）（13、14）；这是因为拉曼增强因子与电场增强的四次方成正比。

然而，就拉曼增强而言，等离激元孔径结构也即带有纳米级孔洞的金属薄膜（6–8、15–21）可能是极具吸引力的选择。其原因是——金属层有望过滤并抑制拉曼测量中的背景信号，从而使光仅从场增强较强的区域发出。这可能极具优势，因为感兴趣的拉曼信号很容易被较强的背景发射强度所掩盖。（22，23）

传统上，金属纳米结构采用自上而下的方法制备。然而，近年来，经济且高度并行的自下而上方法日趋成熟。一个典型例子是，利用自组装的DNA模板，通过精确定位纳米颗粒（24–34），或将DNA模板的空间信息转移到完全由无机材料构成的结构中（35–39），从而制备光学活性材料。基于这些理念，我们此前开发了能够结合自下而上的DNA纳米技术与自上而下方法的技术，用于制备此类光学谐振基底。例如，我们将DNA折纸纳米结构（40–42）用作图案化模板，并结合常见的微/纳加工方案（如薄膜沉积和蚀刻），开发了两种技术：DNA辅助光刻（DALI）（43）和用途更广泛的无机纳米结构的生物模板光刻（BLIN）。（44）此前，我们已利用这些技术在透明表面上图案化制备了例如具有明确纳米间隙的蝴蝶结形金属纳米颗粒（<10纳米），并证明了其在拉曼增强方面的可行性。（43，45）由于其制造过程具有高度并行且成本低廉的优势，DALI和BLIN通常可作为更传统纳米图案化方法的有吸引力的替代方案。然而，如上所述，这些方法不支持孔径结构的制造，而这有助于开发效率更高的表面增强拉曼散射基底。

本文展示了如何改进此前的DNA辅助光刻方案，从而制备出一种混合结构，其中包含排列整齐的银蝴蝶结颗粒，以及银膜中形状相似的纳米级孔径（参见**图 1a**中的DALI制备的混合结构（DHS））。我们设想，这种混合结构可能会产生很强的拉曼增强，其来源既包括蝴蝶结颗粒和孔径产生的强烈等离激元热点，也包括孔径层的空

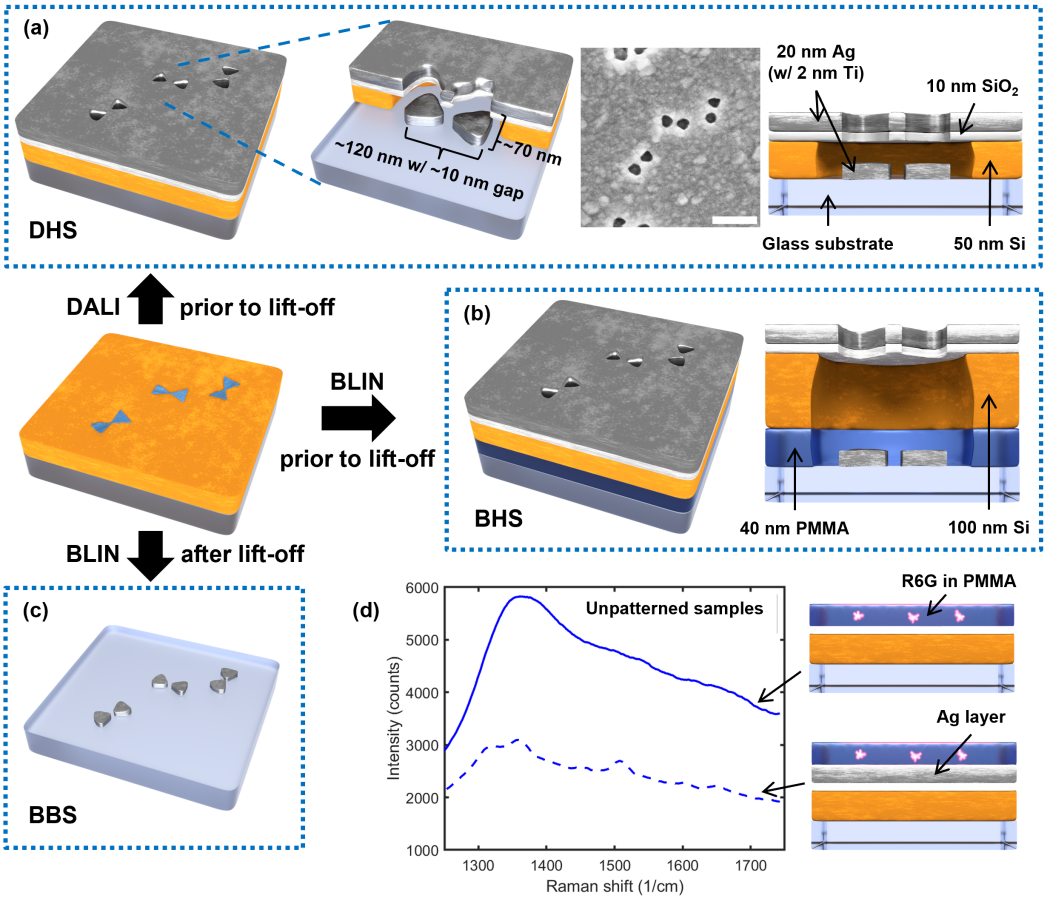


图 1。本研究所用光学谐振基底概览。所有制备流程均以硅涂层玻璃（或玻璃-聚甲基丙烯酸甲酯）基底为起点，DNA 折纸蝴蝶结已沉积在其上（左中）。箭头表示制备最终产物 a、b 和 c 所采用的流程。(a) 左：DALI制备的混合结构（DHS），放大部分展示了孔径-颗粒对的尺寸和位置。中：样品的扫描电子显微镜（SEM）图像；比例尺为 200 nm。右：蝴蝶结孔径和颗粒特征的横截面模型及尺寸。(b) 左：BLIN制备的混合结构（BHS）。右：蝴蝶结孔径和颗粒特征的横截面模型及尺寸。(c) BLIN制备的领结结构（BBS）。(d) 对比涂覆有掺入罗丹明6G（R6G）染料的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）时，含银层与不含银层的未图案化样品的拉曼信号背景强度。这些样品的材料层及厚度与 DHS 样品（子图 a）相同。

间滤波特性；这种特性只允许场增强较强的区域对拉曼信号产生贡献。

具体而言，我们提出了四个假设，并进一步表明，我们的混合结构可通过 四种独立机制（四重优势）显著增强拉曼信号：假设 *1 (H1)*：含孔径金属薄膜可以抑制背景发射。假设 *2 (H2)*：孔径使光主要从场增强较高的区域发射，这对拉曼基底的任何实际应用都极为理想。假设 *3 (H3)*：孔径还可支持额外的等离激元效应，从而本身就能显著增强电场。假设 *4 (H4)*：纳米孔径的存在还能进一步增强与底层蝴蝶结颗粒共振相关的电场。

为了通过实验检验并验证这些假设，我们为 DHS 制备了若干对照样品，并比较了它们在检测罗丹明6G（R6G）方面的性能。罗丹明6G 是一种常用于表面增强拉曼散射实验的染料。我们采用 BLIN 工艺，在玻璃上制造了类似三明治的杂化结构，但其中加入了牺牲层（BLIN-制备的杂化结构，BHS，见 **图 1b**）。这也使得可以完成剥离步骤，从而在基底上获得裸露的蝴蝶结颗粒（BLIN 制备的领结结构，BBS，见 **图 1c**）。此外，我们还制备了与 DHS 层组成相同的未图案化样品，分别包含和不包含金属薄膜，以研究薄膜在降低背景发射方面的作用（**图1d**）。此外，为了区分蝴蝶结颗粒与孔径各自及其共同作用所产生的贡献，我们对 DHS 样品进行了详细的时域有限差分（FDTD）模拟。

实验部分

蝴蝶结形孔径与颗粒的制备。
孔径-颗粒杂化结构（DHS 和 BHS）以及领结结构（BBS）采用 BLIN(44) 或 DALI 技术(43，46)，并以 DNA 折纸蝴蝶结为模板制备（DNA 折纸蝴蝶结的设计、结构验证和折叠方案已在其他文献中报道。(43)) 简言之，DHS结构通过在普通玻璃基底上改进 DALI 制备，

并省略最后的剥离工艺**(图1a)**。为将这些 DHS 图案与先前制备的类似特征进行比较(45)，采用 BLIN 制备了 BHS 样品，同样省略最后的剥离步骤**(图 1b)**。相反，BBS 结构则通过在玻璃上执行完整的 BLIN 工艺制备，如前文所示**(图 1c)**。(45) 所用 DNA 折纸蝴蝶结的完整设计、折叠说明和结构验证见先前研究。(43，44) 所有材料及其来源列于**补充信息表 S1**，所用工具列于**表 S2**。所有制备步骤的工艺参数见**表 S3**。

所有样品开始处理时，首先将厚度为 0.5 mm 的硼硅酸盐玻璃载玻片切割成 $10 \times 10\,\mathrm{mm}$ 的小片。随后，将小片浸泡在热丙酮（52 °C）中 1.5 h，再用丙酮冲洗，并在室温丙酮中超声处理 1 min。超声处理后，再次用丙酮冲洗小片，然后浸入异丙醇（IPA）中并用其冲洗，最后立即用 N_2 气流吹干。接下来，对于 DHS 样品，使用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）在清洁后的玻璃上沉积 50 nm 厚的非晶硅层。同时，为制备 BHS 和 BBS 样品，不立即进行非晶硅 PECVD，而是先在小片上旋涂 40 nm 厚的牺牲性聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），将 PMMA 真空固化，最后在 PMMA 薄膜上沉积 100 nm 厚的非晶硅。随后，使用反应离子刻蚀（RIE）设备对所有类型的样品进行 O_2 等离子体处理，以在沉积的非晶硅上生成负表面电荷，从而使 DNA 折纸模板能够在下一制造步骤中附着。

随后，制备了含 Mg^{2+} 的 DNA 折纸补充折叠缓冲液（FOB）溶液（在 $1\times$ TAE 缓冲液（40 mM Tris、19 mM 乙酸、1 mM 乙二胺四乙酸（EDTA））中加入 100 mM Mg^{2+}，pH ~8.3），如前所述，（44）并将 10 μl 溶液滴涂在经等离子体处理的非晶硅表面上。将折纸溶液覆盖后，在环境条件下孵育 5 min，随后用 100 μl ddH_2O 清洗表面三次。清洗后，在 N_2 气流下吹干芯片。DNA 折纸浓度选择为 5 nM，以避免模板过度拥挤和塌陷（44），并便于与先前制备的蝴蝶结颗粒进行比较。（45）随后，将表面附着的模板用于 SiO_2 掩模层的选择性生长（44），具体如文献所述。（）选择 ~20-h 的生长时间，以使生长层覆盖蝴蝶结结构中的细腰特征，从而形成带间隙的蝴蝶结形状。

随后，采用反应离子刻蚀穿透 SiO_2 和非晶硅层（以及 BHS 和 BBS 样品中的 PMMA 薄膜），露出下方的玻璃基底；接着在超高真空中通过物理气相沉积（PVD）沉积钛（2 nm）和银（20 nm）。与先前的 DALI(43) 和 BLIN(44) 技术不同，DHS 和 BHS 芯片在金属沉积后未进行剥离，因此在初始基底上形成了带有间隙蝴蝶结形孔径的银薄膜，以及形状相应的自对准颗粒（见图 1a 和 b）。采用扫描电子显微镜（SEM）对制备的结构进行成像（**图 1a**和 **补充信息图 S1**）。完成制备和成像后，芯片经旋涂覆盖一层真空固化的 ~40nm 厚 PMMA 薄膜，以抑制测量前银薄膜进一步氧化。

无图案对照样品。制备了两个无图案对照样品，如**图1d** 所示，以研究所用薄膜配置的光学响应，以及所用银薄膜的滤波效应（背景抑制）（**图1d**）。样品的制备遵循与 DHS 样品相同的流程，但省略了 DNA 折纸模板附着和蚀刻步骤，从而得到无图案但其他方面完全相同的材料堆叠结构。其中一个对照样品镀有钛和银，另一个则未镀金属薄膜。这些对照样品也像其他样品一样涂覆了保护性聚甲基丙烯酸甲酯层，以便在拉曼测量前加以保护。

拉曼实验的样品制备。首先将样品浸入丙酮中去除保护性聚甲基丙烯酸甲酯层，然后进行超声处理~10分钟。随后用异丙醇（IPA）清洗样品 ~5 分钟，以去除残留的聚甲基丙烯酸甲酯，并用氮$_2$ 气流吹干。接着，将 1 ml 罗丹明 6G（R6G）溶液（将 5 mg R6G 粉末溶于 1 ml 乙醇中）与 3.5 ml PMMA A3（3% 的 950K PMMA 溶于苯甲醚（w/v）配制而成，制备方法是将 1 ml PMMA A11 与 2.5 ml 苯甲醚混合稀释）混合。最后，使用旋涂机以 3,000 rpm 的转速旋涂 30 s，将该 R6G 溶液涂覆到结构上，形成厚度为~120 nm 的聚甲基丙烯酸甲酯层。（45）

拉曼测量。使用配备 WiRE TM 软件的商用 Renishaw Invia Re- flex 拉曼显微镜，测量旋涂在结构上的罗丹明6G的拉曼信号。使用白光和 $50\times$ 物镜对样品进行成像。选定要测量的感兴趣区域后，打开激光光源，使波长为 785 nm 的激光照射样品。设定中心波长为 1500 cm^{-1}、衍射光栅为 1200 l/mm、曝光时间为 10 s，同时持续调节激光功率，以获得最佳测量条件。所有拉曼光谱均由 16 次测量取平均值，测量覆盖面积为 $100 \times 100\ \mu\mathrm{m}^2$。

有限差分时域（FDTD）模拟。为研究所提出的DHS结构的电场强度增强，我们使用Lumerical仿真软件（Ansys）中的时域有限差分技术进行了全波仿真。我们采用稳定的完美匹配层（PML）作为仿真边界，以尽量减少反射，从而提高仿真的稳定性并获得更准确的结果。仿真波段选定为

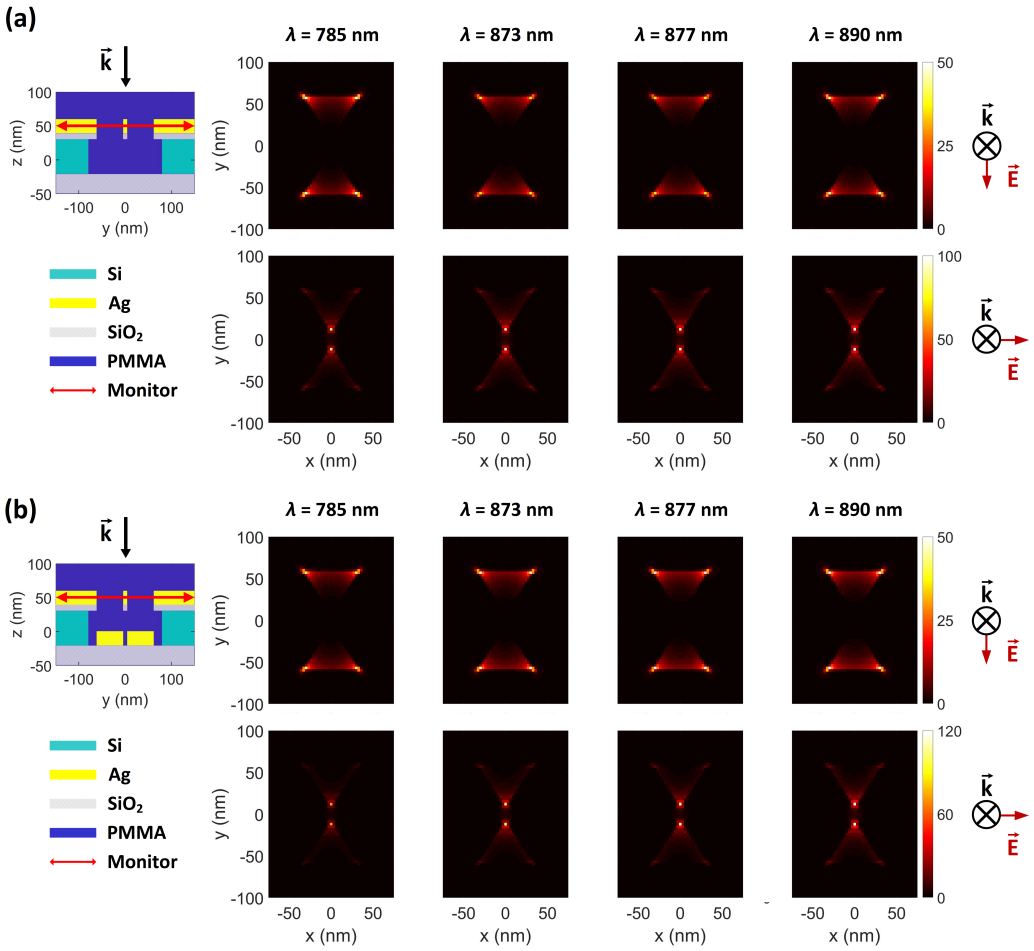


图 2. 时域有限差分模拟显示孔径处的电场强度。监测区域如插图所示。(a) 仅有孔径（即不含蝴蝶结颗粒的 DHS），作为对照。(b) DHS 样品。图中显示了纵向（上图）和横向（下图）偏振下，拉曼激发波长（785 nm）以及罗丹明6G的拉曼跃迁波长（873 nm、877 nm 和 890 nm）处的电场强度。

100–1500 nm，以涵盖可能的拉曼激发波长。我们分别针对横向和纵向偏振光（分别为x偏振和y偏振；垂直于入射光）求得了电场强度分布。根据监测位置的不同，强度分布分别显示于**图 2** 和**图 3**中（另见**补充信息图S1**）。

结果与讨论

如引言所述，我们针对基于 DHS 的系统中的拉曼增强提出了四种不同机制的假设。为验证第一种机制 *H1*，我们比较了有银层和无银层的未图案化样品所产生的拉曼信号，并证明银层确实能够有效阻挡来自基底的背景发射（**图 1d**）。值得注意的是，尽管银层如预期般增强了罗丹明6G的拉曼信号，且开始出现特征峰，但由于银层的滤波效应，整体信号显著减弱。

此外，为了检验接下来的假设，我们通过对三种情况进行时域有限差分模拟，分别考察孔径和蝴蝶结颗粒各自的影响：蝴蝶结形

孔径、蝴蝶结颗粒，以及由两者共同构成的完整混合结构（DHS）。**图2a**展示了在不存在蝴蝶结颗粒时，孔径在 y 偏振和 x 偏振下的模拟结果。模拟清楚地显示，对于 y 偏振和 x 偏振入射电场，场强（强度）热点分别约为 50 和 100。正如预期，热点位于孔径内，使信号能够传播至收集光学器件（位于 z 轴正方向）。一个值得注意之处是场增强的偏振依赖性。显然，y 偏振入射光会在远离蝴蝶结中心的位置产生四个高场强点。因此，这些模拟证实了我们的前三个假设*H1–H3*。有趣的是，图**2b** 中的完整混合结构在孔径区域产生了大致相似的场增强；不同之处在于，蝴蝶结形孔径间隙处的 x 偏振最大增强略高（120，而非 100），这表明*H4* 也可能成立。

在**图3** 中，我们比较了蝴蝶结颗粒和混合结构的场增强。我们的结构经过设计，使宽带的蝴蝶结颗粒共振与激发光（785 nm）及罗丹明6G的拉曼跃迁重叠。在**图3a** 中，仅包含蝴蝶结颗

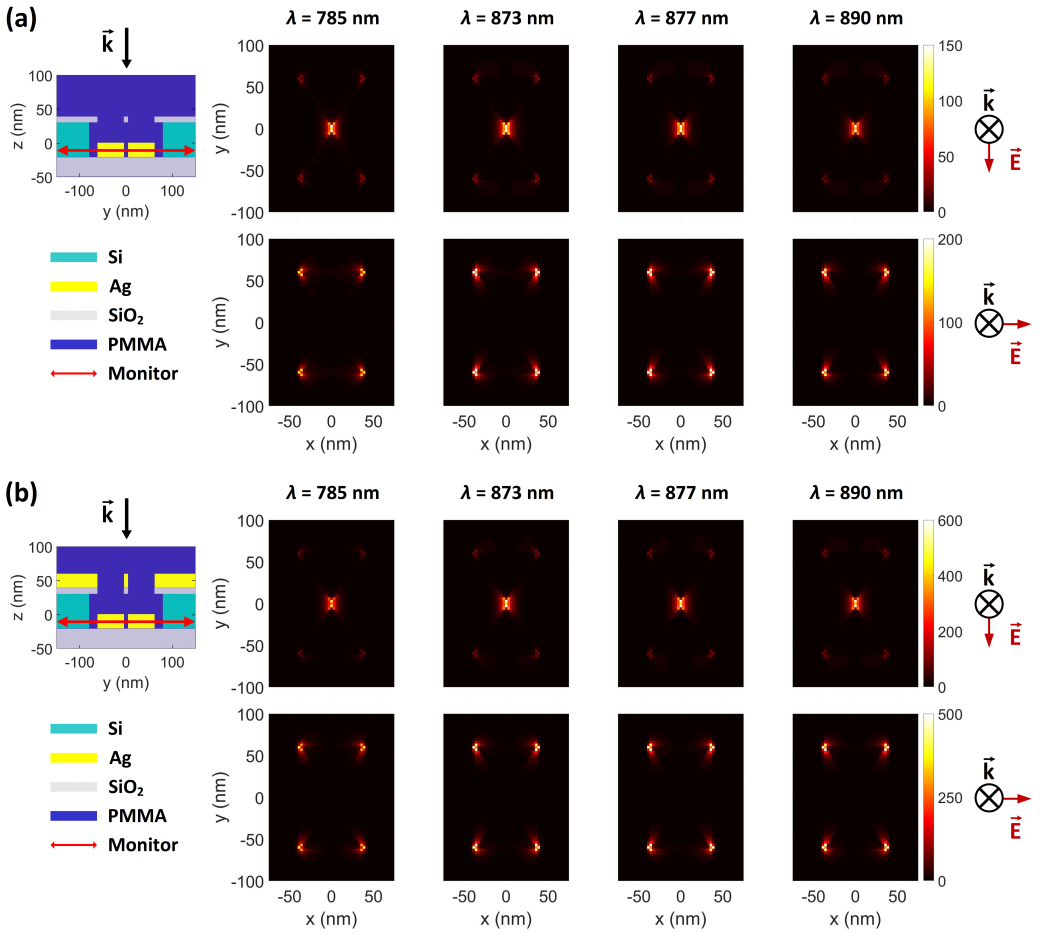


图3. 时域有限差分模拟展示了蝴蝶结颗粒处的电场强度分布。监测区域如插图所示。(a) 仅含蝴蝶结颗粒（即不含孔径的DHS）作为对照。(b) DHS样品。图中展示了拉曼激发波长（785 nm）以及罗丹明6G的拉曼跃迁波长（873 nm、877 nm和890 nm）下的强度，分别对应纵向（上图）和横向（下图）偏振。

粒的样品在两种偏振方向下产生的场增强均约为150–200。值得注意的是，**图3b** 中的混合结构在蝴蝶结颗粒的间隙区域表现出巨大的场增强，数值约为500–600。这表明孔径层的存在实际上增强了蝴蝶结颗粒的场增强，充分证实了*H4*。此外，我们在蝴蝶结颗粒与孔径之间的 x-y 平面上进行了模拟，以作对照。这些图表明，蝴蝶结颗粒与孔径的等离激元共振之间存在显著的层间耦合，参见**补充信息图 S1**。值得注意的是，√仅蝴蝶结颗粒结构和仅孔径结构的场增强（等于电场增强）之和，小于混合结构的 √场增强。这表明，层间耦合可为拉曼信号测量提供额外增强。 —

为实验评估孔径层的作用，我们按照**图1**制备了三组样品。我们此前介绍的 BLIN 方法（44）用于制备颗粒-孔径混合结构（BHS，**图1b**）和普通蝴蝶结颗粒（BBS，**图1c**）。重要的是，这两组对照样品可直接比较仅由蝴蝶结颗粒构成的结构与杂化结构。第三组样品也由杂化结构组成，但其制备采用了改进并优化后的 DALI 工艺（DHS，图*1*a）。**与 BLIN 工艺相比，DALI 的优势在于不需要厚的聚甲基丙烯酸甲酯和硅层，这可能使孔径与颗粒之间产生更强的层间耦合，如图2、图3以及补充信息图 S1**所示。

在**图4**中，我们展示了覆有一层掺杂罗丹明6G的聚甲基丙烯酸甲酯的三个样品（BBS、BHS 和 DHS）的归一化拉曼光谱。根据这三条光谱，我们可以清楚地辨认出位于 1290、1345 和 1490 cm^{-1} 处的峰（在 785 nm 激发下分别对应 873、877 和 890 nm 的波长），这些峰与罗丹明6G的显著拉曼跃迁有关。（50）出于实际考虑，我们在此基于归一化光谱进行分析，因为最相关的量，即信噪比，用这种方法最为明显。首先，BBS 样品仅表现出非常有限的拉曼增强（浅蓝色）。尽管背景强度显著，仍然可以辨认出与罗丹明6G相关的三个拉曼峰。然而，银层的存在显著改善了信噪比，如 BHS 样品（蓝色）所示。我们认为这是因为背景抑制显著（*H1*），并且增加了热点

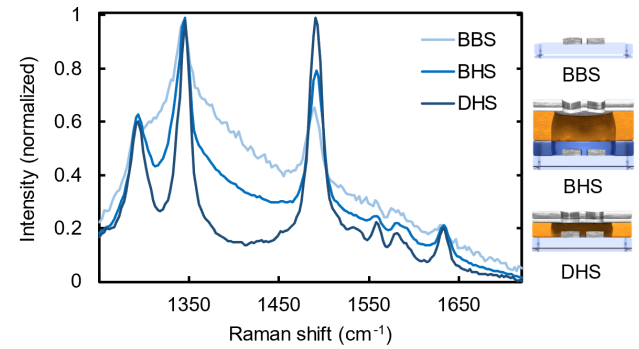


图4. DHS、BHS和BBS基底上测得的归一化罗丹明6G拉曼光谱对比。

这与孔径层中的等离激元增强有关（*H2,H3*）。

最后，优化后的DHS样品开始显现出罗丹明6G在约 1600 cm^{-1} 处被背景掩盖、但不太明显的光谱特征（深蓝色）。这是因为它充分利用了这一新设计的全部四项优势，即银层带来的背景抑制（*H1*）、等离激元热点产生的选择性孔径透射（*H2*）、与纳米级孔径相关的等离激元共振（*H3*），以及孔径中的等离激元共振与颗粒层之间耦合增强所带来的额外场增强（*H4*）。这些光谱的对比确实展现了DHS相较于对照样品的卓越性能，尤其是相较于常用的基于纳米颗粒的拉曼基底。此外，与BLIN参考样品相比，优化后的DALI结构显然得益于增强的层间耦合。

结论

总之，我们展示了，与传统的基于纳米颗粒的表面增强拉曼散射表面相比，本文提出的光学谐振基底杂化结构设计具有多项优势。通过使用DALI制备的蝴蝶结颗粒和蝴蝶结形孔径，我们实现了相较于基于颗粒的基底四倍的优势。此外，我们观察到，DALI制备的杂化结构表现优于BLIN制备的结构，这表明颗粒与孔径之间的层间耦合强度取决于两层之间的距离。这为我们的系统提供了另一种自由度，因为我们可以通过设计来调节层间耦合。目前，我们的方法基于离散的单个DNA折纸结构；然而，模块化DNA折纸单元也可以组装成层级阵列和宏观晶格。(51) 因此，本文提出的并行且经济实惠的(52,53)基于DNA折纸的制备方案有望扩展至高度有序的杂化结构，并实现更加引人入胜的光学特性。

补充信息

材料和设备、工艺参数的详细清单，以及额外的时域有限差分模拟（PDF）

致谢
作者感谢芬兰科学院（项目编号 322002）、Emil Aalto-nen 基金会、西格丽德·尤塞利乌斯基金会、Jane and Aatos Erkko 基金会、马格努斯·埃恩鲁特基金会、芬兰文化基金会（卡莱和达格玛·瓦利马基金），以及欧盟“地平线 2020”研究与创新计划下的 ERA Chair MATTER（资助协议编号 856705）。本研究在芬兰科学院生命启发型杂化材料卓越中心计划（2022—2029 年，LIBER）框架下开展，项目编号为 346110。本研究也是芬兰科学院光子学研究与创新旗舰计划（PREIN）的一部分，决议编号为 321066。我们还感谢阿尔托大学生物经济设施、OtaNano 纳米显微中心（Aalto-NMC）和 Micronova 纳米制造中心提供的设施和技术支持。

ORCID
Kabusure M. Kabusure：0000-0003-4839-1189
PetteriPiskunen：0000-0002-3142-3191 JiaqiYang:
0000-0001-9111-2769 Veikko Linko:
0000-0003-2762-1555 Tommi K. Hakala:
0000-0003-3853-4668

利益冲突声明作者声明不存在竞争性财务利益。

参考文献

1. C. Tabor、R. Murali、M. Mahmoud 和 M. A. El-Sayed。将等离激元纳米颗粒对用作等离激元标尺：近场偶极等离激元耦合对纳米颗粒尺寸和形状的依赖性。*J. Phys.Chem. A*，113(10):1946–1953，2009。2. L. Novotny 和 N. Van Hulst。光天线。*Nat. Photon.*，5(2):83–90，2011。3. E. Hao 和 G. C. Schatz。银纳米颗粒及其二聚体周围的电磁场。*J.Chem.Phys.*，120(1):357–366，2004。4. W. Rechberger、A. Hohenau、A. Leitner、J. R. Krenn、B. Lamprecht 和 F. R. Aussenegg。两个相互作用的金纳米颗粒的光学性质。*Optics Commun.*，220(1-3):137–141，2003。5. Arvind Sundaramurthy、K. B. Crozier、G. S. Kino、D. P. Fromm、P. J. Schuck 和 W. E. Moerner。两个尖端相对的金纳米三角形体系中的场增强和间隙依赖共振。*Phys. Rev. B*，72:165409，2005。6. T. W. Ebbesen、H. J. Lezec、H. F. Ghaemi、T. Thio 和 P. A. Wolff。亚波长孔阵列中的异常光学透射。*Nature*，391(6668):667–669，1998。7. L. Martín-Moreno、F. J. García-Vidal、H. J. Lezec、K. M. Pellerin、T. Thio、J. B. Pendry 和 T. W. Ebbesen。亚波长孔阵列异常光学透射理论。*Phys.Rev.Lett.*，86:1114–1117，2001。8. R. Djaker、N.and Hostein、E. Devaux、T. W. Ebbesen、H. Rigneault 和 J. Wenger。单个纳米尺度孔径上的表面增强拉曼散射。*J. Phys. Chem.C*，114(39):16250–16256，2010。9. J. R. Mejía-Salazar 和 O. N. Oliveira Jr.。等离激元生物传感：专题综述。*Chem. Rev.*，118(20):10617–10625，2018。10. D. P. Fromm、A. Sundaramurthy、P. J. Schuck、G. Kino 和 W. E. Moerner。可见光共振的单个“蝴蝶结”纳米天线的间隙依赖光学耦合。*NanoLett.*，4(5):957–961，2004。11. A. Kinkhabwala、Z. Yu、S. Fan、Y. Avlasevich、K. Müllen 和 W. E. Moerner。蝴蝶结纳米天线产生的大幅单分子荧光增强。*Nat. Photon.*，3(11):654–657，2009。12. S. Dodson、M. Haggui、R. Bachelot、J. Plain、S. Li 和 Q. Xiong。优化等离激元蝴蝶结纳米天线中的电磁热点。*J. Phys.Chem. Lett.*，4(3):496–501，2013。13. K. Kneipp、H. Kneipp、I. Itzkan、R. R. Dasari 和 M. S. Feld。表面增强拉曼散射与生物物理学。*J. Phys.Condens. Matter*，14(18):R597，2002。14. K. Hering、D. Cialla、K. Ackermann、T. Dörfer、R. Möller、H. Schneidewind、R. Mattheis、W. Fritzsche、P. Rösch 和 J. Popp。SERS：化学与生化诊断的多用途工具。*Anal.Bioanal.Chem.*，390(1):113–124，2008。15. T. J. Kim、T. Thio、T. W. Ebbesen、D. E. Grupp 和 H. J. Lezec。控制亚波长孔阵列穿孔金属中的光学透射。*Opt. Lett.*，24(4):256–258，1999。16. J. Dintinger、S. Klein 和 T. W. Ebbesen。孔阵列中的分子-表面等离激元相互作用：增强吸收、折射率变化和全光开关。*Adv. Mater.*，18(10):1267–1270，2006。17. H. Wei、U. Håkanson、Z. Yang、F. Höök 和 H. Xu。用于表面增强拉曼散射的单个纳米级孔-颗粒对。*Small*，4(9):1296–1300，2008。18. H. Guo、T. P. Meyrath、T. Zentgraf、N. Liu、L. Fu、H. Schweizer 和 H. Giessen。蝴蝶结狭缝天线的光学共振及其几何形状和材料依赖性。*Opt.Express*，16(11):7756–7766，2008。19. M. Schnell、A. Garcia-Etxarri、J. Alkorta、J. Aizpurua 和 R. Hillenbrand。纳米尺度天线间隙中近场矢量和偏振态的相位分辨映射。*NanoLett.*，10(9):3524–3528，2010。20. R. A. Jensen、I.-C. Huang、O. Chen、J. T. Choy、T. S. Bischof、M. Lon˜car 和 M. G. Bawendi。利用蝴蝶结孔径对胶体量子点进行光学捕获和双光子激发。*ACS Photonics*，3(3):423–427，2016。21. Y. Chen、Y. Chen、J. Chu 和 X. Xu。用于产生电磁热点的桥接式蝴蝶结孔径天线。*ACS Photonics*，4(3):567–575，2017。22. P. Matousek、M. Towrie 和 A. W. Parker。结合使用克尔门控和移位激发拉曼差分技术抑制拉曼光谱中的荧光背景。*J.RamanSpectrosc.*，33(4):238–242，2002。23. D. Wei、S. Chen 和 Q. Liu。拉曼光谱中荧光抑制技术综述。*Appl.Spectrosc.Rev.*，50(5):387–406，2015。

24. A. Kuzyk、R. Schreiber、Z. Fan、G. Pardatscher、E.-M. Roller、A. Högele、F. C. Simmel、A. O. Govorov 和 T. Liedl。基于DNA的自组装制备具有定制光学响应的手性等离激元纳米结构。*Nature*，483(7389):311–314，2012。25. G. P. Acuna、F. M. Möller、P. Holzmeister、S. Beater、B. Lalkens 和 P. Tinnefeld。DNA定向自组装纳米天线对接位点处的荧光增强。*Science*，338(6106):506–510，2012。26. V. V. Thacker、L. O. Herrmann、D. O. Sigle、T. Zhang、T. Liedl、J. J. Baumberg 和 U. F. Keyser。基于DNA折纸组装金纳米颗粒二聚体，用于表面增强拉曼散射。*Nat.Commun.*，5:3448，2014。27. E.-M. Roller、L. V. Besteiro、C. Pupp、L. K. Khorashad、A. O. Govorov 和 T. Liedl。热点介导的非耗散超快等离激元传输。*Nat.Phys.*，13(8):761–765，2017。28. M. Pilo-Pais、G. P. Acuna、P. Tinnefeld 和 T. Liedl。利用DNA纳米结构排列光学元件来雕塑光。*MRS Bull.*，42(12):936–942，2017。29. C. Heck、J. Prinz、A. Dathe、V. Merk、O. Stranik、W. Fritzsche、J. Kneipp 和 I. Bald。通过DNA折纸自组装的金纳米透镜。*ACSPhotonics*，4(5):1123–1130，2017。30. P. Zhan、T. Wen、Z. Wang、Y. He、J. Shi、T. Wang、X. Liu、G. Lu 和 B. Ding。DNA折纸定向组装金蝴蝶结纳米天线，用于单分子表面增强拉曼散射。*Angew. Chem.,Int. Ed.*，57(11):2846–2850，2018。31. B. Shen、M. A. Kostiainen 和 V. Linko。界面处的DNA折纸纳米光子学与等离激元学。*Langmuir*，34(49):14911–14920，2018。32. A. Kuzyk、R. Jungmann、G. P. Acuna 和 N. Liu。用于纳米光子学的DNA折纸途径。*ACS Photonics*，5(4):1151–1163，2018。33. A. T. M. Ye,silyurt 和 J.-S. Huang。DNA折纸辅助等离激元纳米天线的发射调控。*Adv.Optical Mater.*，9:2100848，2021。34. K. Tapio、A. Mostafa、Y. Kanehira、A. Suma、A. Dutta 和 I. Bald。一种多用途的基于DNA折纸的等离激元纳米天线，用于无标记单分子表面增强拉曼光谱。*ACSNano*，15(4):7065–7077，2021。35. E. P. Gates、A. M. Dearden 和 A. T. Woolley。用于制造纳米尺度电子电路的DNA模板光刻与纳米制造。*Crit.Rev.Anal. Chem.*，44(4):354–370，2014。36. M. Bathe、L. A. Chrisey、D. J. C. Herr、Q. Lin、D. Rasic、A. T. Woolley、R. M. Zadegan 和 V. V. Zhirnov。电子纳米制造和材料生物途径路线图。*Nano Futures*，3(1):012001，2019。37. A. Heuer-Jungemann 和 V. Linko。利用DNA纳米结构设计无机材料。*ACS Cent. Sci.*，7(12):1969–1979，2021。38. I. V. Martynenko、V. Ruider、M. Dass、T. Liedl 和 P. C. Nickels。DNA折纸与自下而上的纳米图案化相结合。*ACS Nano*，15(7):10769–10774，2021。39. L. Hui、R. Bai 和 H. Liu。用于纳米电子学的基于DNA的纳米制造。*Adv.Funct.Mater.*，32(16):2112331，2022。40. P. W. K. Rothemund。折叠DNA以创建纳米尺度形状与图案。*Nature*，440(7082):297–302，2006。41. S. M. Douglas、H. Dietz、T. Liedl、B. Högberg、F. Graf 和 W. M. Shih。DNA自组装形成纳米尺度三维形状。*Nature*，459(7245):414–418，2009。42. S. Dey、C. Fan、K. V. Gothelf、J. Li、C. Lin、L. Liu、N. Liu、M. A. D. Nijenhuis、B. Saccà、F. C. Simmel、H. Yan 和 P. Zhan。DNA折纸。*Nat. Rev. Methods Primers*，1(1):13，2021。43. B. Shen、V. Linko、K. Tapio、S. Pikker、T. Lemma、A. Gopinath、K. V. Gothelf、M. A. Kostiainen 和 J. J. Toppari。通过 DNA 辅助光刻制备等离激元纳米结构。*Sci.Adv.*，4(2):eaap8978，2018。44. P. Piskunen、B. Shen、A. Keller、J. J. Toppari、M. A. Kostiainen 和 V. Linko。无机纳米结构的生物模板光刻（BLIN）：用于功能材料多用途图案化。*ACS Appl. Nano Mater.*，4(1):529–538，2021。45. K. M. Kabusure、P. Piskunen、J. Yang、M. Kataja、M. Chacha、S. Ojasalo、B. Shen、T. K. Hakala 和 V. Linko。通过生物模板光刻制备的DNA折纸形银纳米颗粒的光学表征。*Nanoscale*，14(27):9648–9654，2022。46. P. Piskunen、B. Shen、S. Julin、H. Ijäs、J. J. Toppari、M. A. Kostiainen 和 V. Linko。DNA折纸介导的无机结构基底纳米图案化，用于传感应用。*J.Vis.Exp.*，(151):e60313，2019。47. S. P. Surwade、F. Zhou、B. Wei、W. Sun、A. Powell、C. O'Donnell、P. Yin 和 H. Liu。利用DNA纳米结构模板实现无机氧化物的纳米尺度生长与图案化。*J.Am. Chem.Soc.*，135(18):6778–6781，2013。48. F. Zhou、B. Michael、S. P. Surwade、K. B. Ricardo、S. Zhao 和 H. Liu。DNA纳米结构向 SiO2进行纳米尺度负胶调图案转移的机理研究。*Chem.Mater.*，27(5):1692–1698，2015。49. B. Shen、V. Linko 和 J. J. Toppari。DNA辅助分子光刻。*Methods inMolecularBiology*，1811:299–314，2018。50. K. Alam、K. M. Kabusure、B. O. Asamoah、T. Nuutinen、M. Baah、S. Mohamed、A. Matikainen、J. Heikkinen、H. Rekola、M. Roussey、M. Kuittinen 和 T. K. Hakala。用于拉曼研究的双共振等离激元晶格。*Nanoscale*，12(45):23166–23172，2020。51. Y. Xin、B. Shen、M. A. Kostiainen、G. Grundmeier、M. Castro、V. Linko 和 A. Keller。DNA折纸晶格组装的规模化。*Chem.–Eur.J.*，27(33):8564–8571，2021。52. F. Praetorius、B. Kick、K. L. Behler、M. N. Honemann、D. Weuster-Botz 和 H. Dietz。DNA折纸的生物技术规模化生产。*Nature*，552(7683):84–87，2017。53. Q. Zhang、K. Xia、M. Jiang、Q. Li、W. Chen、M. Han、W. Li、R. Ke、F. Wang、Y. Zhao、Y. Liu、C. Fan 和 H. Gu。催化DNA辅助任意单链DNA的规模化生产。*Angew. Chem., Int.Ed.*，62(5):e202212011，2023。

arXiv:2302.01154v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Feb 2023

补充信息

采用DNA辅助光刻制造的蝴蝶结形孔径-颗粒杂化纳米结构中的拉曼增强

Kabusure M. Kabusure[1,†]、Petteri Piskunen[2,†]、Jiaqi Yang[1]、Veikko Linko[2,3,4,*]和 Tommi K. Hakala[1,*]

[1]东芬兰大学物理与数学系，Yliopistokatu 2，邮政信箱111号，80101，约恩苏，芬兰 [2]阿尔托大学生物制品与生物系统系生物杂化材料，邮政信箱16100，00076 阿尔托，芬兰 [3]阿尔托大学LIBER卓越中心，邮政信箱16100，00076，阿尔托，芬兰 [4]塔尔图大学技术学院，Nooruse 1，50411，塔尔图，爱沙尼亚 †共同贡献 *材料相关的通信和索取请求请联系 veikko.pentti.linko@ut.ee 或 tommi.hakala@uef.fi

1. 材料与设备

表 S1. 材料

Name	公司	目录编号	备注
丙酮	Honeywell	40289H	半导体级 超大规模集成电路, ≥99.5 %
苯甲醚	MicroChem	MM030100	A 稀释剂
氢氧化铵	Fisher Chemical	10652251	25%，分析纯， $d = 0.91$
异丙醇	Honeywell	40301H	半导体级超大规模集成电路， ≥99.8 %
Menzel 玻璃	Thermo Scientific		硼硅酸盐玻璃基板, 22 × 26 毫米, 厚度为 0.5–0.6 毫米
氯化镁	Sigma Aldrich	M8266	无水， ≥99.8 %
寡核苷酸	Integrated DNA Technologies		DNA折纸蝴蝶结的订书钉链, 100 μM 溶于无RNase水
p7249单链DNA支架	Tilibit Nanosystems		DNA折纸蝴蝶结的支架链, 100 纳摩尔
苯甲醚中的 PMMA 950K	MicroChem		A11 和 A9 原液，稀释至目标浓度-度，使用苯甲醚
银	Kurt J. Lesker Company	EVMAG40EXE	99.99 %，PVD 源
氯化钠	Sigma Aldrich	S9888	ACS 试剂， ≥99.0 %
TAE 缓冲液	VWR Chemicals	444125D	50 倍浓缩液，pH 为 8.0, Electran 电泳级
正硅酸四乙酯	Sigma Aldrich	86578	≥99.0 %（GC）
钛	Kurt J. Lesker Company	EVMTI45EXE-A	99.995 %，PVD 源

表 S2。设备

Name	公司	备注
BRANSON 5510	Branson	超声波清洗槽
Dimension Icon	Bruker	原子力显微镜
电子束蒸发仪 IM-9912	Instrumentti Mattila	物理气相沉积设备
HBR 4	IKA	加热浴
Plasmalab 80+ 等离子体增强化学气相沉积	Oxford Instruments	等离子体增强化学气相沉积设备
Plasmalab 80+ 反应离子刻蚀	Oxford Instruments	反应离子刻蚀设备
inVia Reflex	Renishaw	拉曼显微镜
Sigma VP	蔡司	扫描电子显微镜

2. 工艺参数

薄膜沉积和蚀刻参数根据参考文献 [S1-S3] 调整，并在必要时根据当前层厚进行修正。钛和银薄膜采用较低的蒸发速率（~0.1 Å/s）进行沉积

表 S3. 工艺参数

	Gas	**气体流量 [sccm]**	**腔室压力 [毫托]**	**RF 功率 [W]**	**温度 [°C]**	**持续时间 [s]**	**蚀刻速率 [纳米/分钟]**
非晶硅的等离子体增强化学气相沉积 (DHS)	SiH_4 He	14 266	2000	10	177	120	-
非晶硅的等离子体增强化学气相沉积 (BHS/BBS)	SiH_4 He	14 266	2000	10	100	240	-
O_2 等离子体	O_2 Ar	45 5	250	50	-	120	-
硅O_2反应离子刻蚀	CHF_3 Ar	25 25	40	30	-	35	10
非晶硅反应离子刻蚀（DHS）	SF_6 O_2	100 8	90	30	-	25	110
非晶硅反应离子刻蚀（BHS/BBS）	SF_6 O_2	100 8	90	30	-	60	110
PMMA反应离子刻蚀	O_2 Ar	45 5	250	50	-	45	40

3. 其他时域有限差分模拟

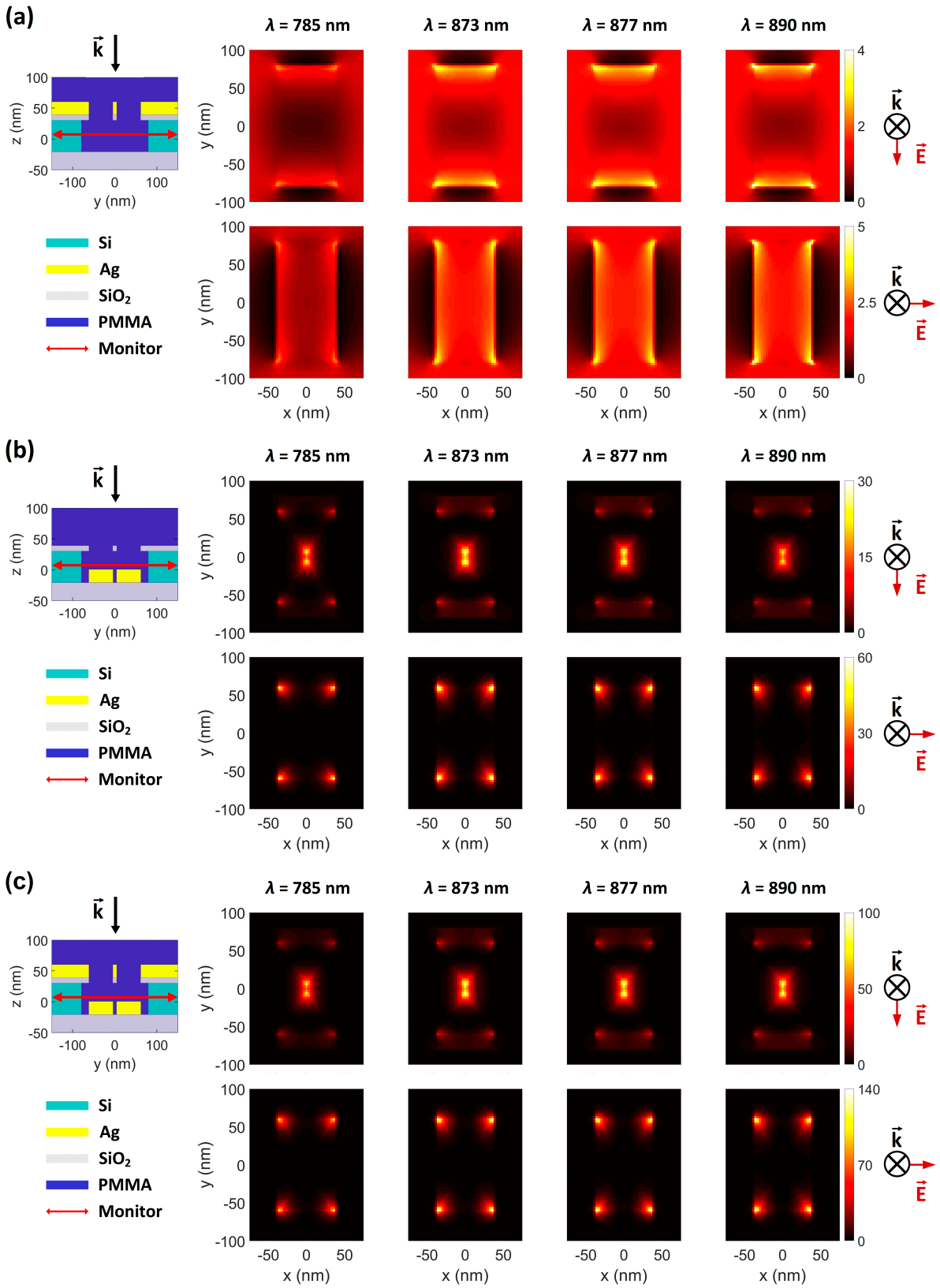


图 S1. 时域有限差分模拟展示了蝴蝶结颗粒与孔径之间 x-y 平面上的电场强度分布。插图标示了监测区域。(a) 仅孔径（即不含蝴蝶结颗粒的 DHS）。(b) 仅蝴蝶结颗粒（即不含孔径的 DHS）。(c) DHS 样品。图中分别展示了纵向（上图）和横向（下图）偏振下，拉曼激发波长（785 nm）以及罗丹明6G的拉曼跃迁波长（873 nm、877 nm 和 890 nm）处的强度。

4. 补充信息参考文献

[S1]Shen, B.; Linko, V.; Tapio, K.; Pikker, S.; Lemma, T.; Gopinath, A.; Gothelf, K. V.; Kostiainen, M. A.; Toppari, J. J. 通过DNA辅助光刻制备等离激元纳米结构。《科学进展》**2018**，*4*，eaap8978。

[S2] Piskunen, P.; Shen, B.; Keller, A.; Toppari, J. J.; Kostiainen, M. A.; Linko, V. 用于多种功能材料图案化的无机纳米结构的生物模板光刻（BLIN）。《*ACS*应用纳米材料》**2021**，*4*，529–538。

[S3]Kabusure, K. M.; Piskunen, P.; Yang, J.; Kataja, M.; Chacha, M.; Ojasalo, S.; Shen, B.; Hakala, T. K.; Linko, V. 通过生物模板光刻制备的DNA折纸形状银纳米颗粒的光学表征。《纳米尺度》**2022**，*14*，9648–9654。