



1. 一种用于从外部物体生成拉曼信号的平面型光学平台,包括:

输入区域,用于接收光辐射;

等离子体振子的带结构区域,被光耦合到所述输入区域,所述等离子体振子的带结构区域包括用第二材料的孔或凹陷的阵列形成图样的第一材料的层,所述第一材料具有第一折射率以及所述第二材料具有第二折射率,每个孔或凹陷的侧壁都覆有金属层或金属电介质层,其中,所述孔或凹陷的阵列使得等离子体振子的带结构生成,并且其中,每个孔或凹陷都被配置为限制由被耦合到所述等离子体振子的带结构区域的光辐射所激发的等离子体振子的共振,这就使得从被置于所述等离子体振子的带结构区域临近处的外部物体生成拉曼信号;以及输出区域,用于提取光辐射,所述输出区域被光耦合到所述等离子体振子的带结构区域。

2. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,每个孔或凹陷的底层都覆有金属电介质层。

3. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述第一材料的层中的未形成图样的区域覆有金属电介质层。

4. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述孔或凹陷位于预定义的平铺布局排列的最高处,该排列选自包括正方形、长方形或三角形几何结构的周期晶格、准周期平铺布局、无定形平铺布局、分级晶格、双重分级晶格、两个平铺布局排列的重合,以及具有单个或多个缺陷的孔或凹陷部位的平铺布局排列的组。

5. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,至少一个孔或凹陷包括:具有从 5nm 到 10,000nm 的直径和从 1nm 到 10,000nm 深度的圆形或椭圆形柱体。

6. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,至少一个孔或凹陷包括:具有基底长范围从 50nm 到 20,000nm 的倒置多面体或倒置截头多面体。

7. 根据权利要求 6 所述的平台,其中,至少一个孔或凹陷包括:邻接有圆形面、椭圆形面或多边形面的柱体的倒置多面体或倒置截头多面体,所述柱体的最大直径小于所述倒置多面体或所述倒置截头多面体的基底长。

8. 根据权利要求 6 所述的平台,其中,所述倒置多面体或所述倒置截头多面体包括棱锥体。

9. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,每个孔或凹陷的横向程度都沿着所述阵列变化。

10. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述第二材料包括空气。

11. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述第一材料选自包括硅、二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、五氧化钽以及高分子聚合物的组。

12. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述金属层或金属电介质层具有从 1nm 到 500nm 的厚度。

13. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述金属层或金属电介质层包括:一个或多个包含选自包括金、铂、银、铜、钯、钴、铁和镍的组中的金属的金属层。

14. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述金属层的或所述金属电介质层的表面由于覆层制备方法而变得粗糙。

15. 根据权利要求 1 所述的平台,进一步包括多层平面型金属电介质结构或电介质结构,在所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构上设置了所述第二材料的孔或凹陷的阵列。

16. 根据权利要求 15 所述的平台,其中,所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构包括分布式布拉格反射镜或平面型光波导中之一。

17. 根据权利要求 15 所述的平台,其中,所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构包括:选自包括高分子聚合物以及半导体材料的组中的材料。

18. 根据权利要求 15 所述的平台,其中,所述孔或凹陷沿着部分所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构延伸。

19. 根据权利要求 15 所述的平台,其中,所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构包括所述孔或凹陷正下方的气孔。

20. 根据权利要求 16 所述的平台,其中,所述输入区域包括所述平面型光波导的一部分。

21. 根据权利要求 15 所述的平台,其中,所述多层平面型金属电介质结构或电介质结构包括:选自包括硅、二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、五氧化钽的组中的材料。

22. 根据权利要求 1 所述的平台,其中,所述输入区域包括所述等离子体振子的带结构区域的一部分,所述部分在使用中将光辐射衍射地耦合到所述等离子体振子的带结构区域。

23. 一种光学装置,包括:根据任一前述权利要求所述的平台;以及,被光耦合到所述等离子体振子的带结构区域的预处理结构、且所述预处理结构用于预处理入射到所述平台上的光辐射并把被预处理过的辐射耦合到所述等离子体振子的带结构区域,或者被光耦合到所述等离子体振子的带结构区域的后续处理结构、且所述后续处理结构用于后续处理从所述等离子体振子的带结构区域被耦合到所述后续处理结构的光辐射。

24. 根据权利要求 23 所述的光学装置,其中,所述预处理结构或所述后续处理结构执行一个或多个选自包括极化过滤、光谱过滤、光学时延、超衍射、以及光束控制的组中的功能。

25. 根据权利要求 23 所述的光学装置,其中,所述预处理结构或所述后续处理结构选自包括锥形耦合器、衰减耦合器、光栅结构、一维光子晶体、周期性二维光子晶体以及二维光子准晶体的组。

26. 根据权利要求 23 所述的光学装置,其中,所述预处理结构或所述后续处理结构是与所述等离子体振子的带结构区域相结合而形成的。

27. 用于在外部物体上实现拉曼光谱的光学系统,包括:

光源;

根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的光学平台,所述光学平台被光耦合到所述光源;以及,

光学探测器,被光耦合到所述光学平台,用于探测当所述外部物体被置于来自光源的辐射被耦合至其中的所述等离子体振子的带结构区域最近处时所生成的拉曼信号。

28. 一种用于从样本外部物体获得拉曼或表面增强拉曼光谱的方法,所述方法包括以下步骤:

将样本外部物体置于根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的光学平台的等离子体振子的带结构区域的临近处;

激活了生成对表面等离子体振子的激发最优化的光辐射的光源,所述辐射的最优化参

数选自包括波长、方位和极化角、以及极化状态的组；

将所述光辐射耦合到所述等离子体振子的带结构区域；以及，

探测从所述光学平台出现的拉曼信号的光谱。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中，放置所述外部物体的步骤包括：将所述外部物体浸没在所述等离子体振子的带结构区域的附近的液体中。

30. 根据权利要求 28 所述的方法，其中，所述外部物体包括：选自包括化学战毒品、杀虫剂、尿素、乳酸、抗坏血酸盐、葡萄糖的生化组的解析物的分子，或者选自包括蛋白质、类脂体、核酸、生物细胞的组的生物分子。

31. 根据权利要求 30 所述的方法，其中，所述外部物体被放置在所述等离子体振子的带结构区域中的一个孔或凹陷的 50nm 内。

32. 用于制备根据权利要求 1 至 14 和 22 中任一项所述的光学平台的方法，所述方法包括以下步骤：

外延生长所述第一材料的层以形成外延结构；

在所述第一材料的层上定义图样；

用各向异性刻蚀来刻蚀所述外延结构的一部分；以及

沉积金属层或金属电介质层。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述图样定义的步骤选自一组包括照相平版印刷术、深度 UV 光刻、电子束光刻、干涉光刻、压印或冲压处理的技术。

34. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述刻蚀的步骤包括：使用选自一组包括电子回旋共振辅助的反应离子刻蚀、以及感应耦合等离子体反应离子刻蚀中的一项技术所执行的高度各向异性等离子体刻蚀。

35. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述刻蚀的步骤包括高度各向异性阳极刻蚀。

36. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述刻蚀的步骤是高度各向异性的并且包括离子束刻蚀。

37. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述各向异性刻蚀是使用选自一组包括乙二胺邻苯二酚、NaOH、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O、KOH 的一种化学物的湿刻蚀处理过程。

38. 根据权利要求 37 所述的方法，其中，所述第一材料是单晶硅；以及，当所述硅的{111} 晶面沿倒置多面体的所有面都被完全暴露出来时，所述各向异性刻蚀就被终止。

39. 根据权利要求 32 所述的方法，进一步包括根据权利要求 37 或权利要求 38 所述的附加刻蚀步骤。

40. 根据权利要求 32 所述的方法，其中，所述金属沉积的步骤通过使用选自包括物理气相沉积、蒸发喷镀、化学气相沉积，以及原子层沉积的组中的技术来执行。

## 用于增强的拉曼光谱学的金属纳米孔光子晶体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及拉曼光谱，尤其涉及一种用于表面增强拉曼光谱的光学平台。

### 背景技术

[0002] 拉曼光谱可用于多种用途，虽然其也可以用于研究其它的量子化的实体，但通常主要用于研究振动量子数，例如，固体中的分子或光子的振动。拉曼光谱能够提供与样本材料的物理状态相关的详细信息并可用于将不同的但化学性质一致的分子的各种状态（例如，各种分子异构体）相互区分开来。

[0003] 拉曼光谱在许多不同的行业上具有宽广的运用，例如，拉曼光谱在制药、化工、生物分析、医疗、材料科学、艺术修复、高分子聚合体、半导体、宝石学、法医学、调查研究、军事、传感以及环境监控领域都有应用。

[0004] 虽然拉曼光谱是一种非常有用的分析工具，但是，其确实具有许多缺点。由于较小的散射截面而产生了与拉曼光谱有关的主要缺点。典型来说，仅有入射在样本材料上的光子的  $10^{-7}$  会经历拉曼散射。因此，为了探测拉曼散射光子，拉曼光谱主要采用高功率激光源以及高灵敏度探测器。散射截面不仅在绝对意义上是小的，而且相对于瑞利散射也是较小的，在瑞利散射中被散射的光子具有与入射光子相同的能量。这就意味着经常存在与从较大的瑞利信号和入射信号中分离出较小的拉曼信号相关的问题，尤其是当拉曼信号在能量上与入射信号相近时。

[0005] 高功率源不仅既粗大又昂贵，而且具有很高的能量，以至于光辐射的强度本身就可破坏样本材料，因此，对光辐射源强度设有上限。类似地，高灵敏度的探测器常常是体积大并且昂贵的，并且虽然如此，强制冷却（如，使用液氮冷却）也是必要的。另外，探测通常是较慢的处理过程，正如为获得具有可接受的信噪比（SNR）所需要的较长的集成周期。

[0006] 自从拉曼（C. V. Raman）于 1928 年发现以其本身命名的效应，长久以来就已经认识了与拉曼光谱有关的问题。从那个时候起，已经应用各种技术来改善了拉曼分光仪的操作。

[0007] 有些技术使金属表面的使用成为用于更有效的将能量耦合到样本材料的入射表面等离子体振子共振（SPR）的必要条件。这种技术的一个改进之处包括将样本材料置于经过粗糙化的表面上或其附近。这样的表面可以通过金属、电介质颗粒的沉积来形成，有时以团簇形式沉积。发现经过粗糙化的表面可使得增强的拉曼信号产生，并且使用被粗糙化的表面来获得拉曼光谱的技术被认为是表面增强的拉曼光谱（SERS）。

[0008] 然而，当与先前传统的拉曼分光仪相比时，虽然 SERS 器件可导致被改善的 SNR，但其却具有其它缺点。例如，SERS 器件在没有相当长的探测器集成时间的情况下，仍不足以有效地提供拉曼信号，而且其仍需使用既大又贵的探测器。即使在目前，5 秒左右的拉曼光谱的获得时间就被认为是非常好的了。许多当前使用的 SERS 系统的主要问题就是具有相同实验重复的和在不同样本之间的 SERS 增强的再现性。这主要归因于在粗糙表面上可用的热点的数量和随机分布以及没有预先确定其位置的能力。

[0009] US2003/042487 描述了一种用于提供选自纳米线、纳米棒、和纳米球中的金属物体

的方法。该方法是针对与金属物体最接近的生物分子的表面增强光谱而提出的。

[0010] US2003/059820 公开了包括金属覆层纳米颗粒（包括纳米球、纳米颗粒、纳米棒）的衬底的制备的平台、系统以及方法（参照图 7(b) 所示的示例）。

[0011] US2003/174384 和 US6,699,724 论述了使用金属覆层球和纳米颗粒作为衬底来增强来自与衬底接近的解析物的拉曼信号。

[0012] US2002/068018 公开了一种用于探测包括多个高 Q 值电磁微腔的化学和 / 或生物化合物的传感器。

[0013] US2004/180379 公开了一种基于 SERS 的纳米生物传感器，而 US6579721 论述了一种使用来自位于玻璃衬底上的多孔金属薄膜的表面等离子体振子共振进行生物检测的方法（如图 7(a) 所示）。US6759235 公开了一种包括分布于表面的平行孔的紧密堆积（packed）的阵列的装置，用来响应于一些外部激发能量来固定金属颗粒以生成光谱。

[0014] 最后，M. Kahl 等人（Phys. Rev. B, Vol. 61, no. 20, art. 14078）论述了使用金属覆层 1D 光栅来增强表面的拉曼信号以及 P. Etchgoen 等人（J. Chem. Phys., Vol. 119, no. 10, p. 5281）通过对表面等离子体振子的共振的能量分布和空间分布的分析阐明了考虑到光子晶体概念时对 SERS 所进行的电磁作用，从而提供了对一些已知的 SERS 现象的定性的理解。解释了对 SERS 所进行的电磁作用中的非共振激发的成功并提出了利用对斯托克斯 / 反斯托克斯场的模拟和抑制的物理现象。W. L. Barnes 等人（Nature, Vol. 424, p. 824）提供了对关于各种应用的表面等离子体振子的碰撞的概述。

[0015] 因此，已经认识到了表面等离子体振子极化子（SPP）在通过由次波长孔穿透的金属薄膜的光的超凡传输特性中的作用，并且已经确认了这种作用在 SERS 的环境中的应用。然而，在增强拉曼信号以用作生物传感器的环境中，还没有研究到在孔内侧的传导的 SPP 和在金属面的传导的 SPP 以及被限制在表面缺陷（及其耦合）的被定位的 SPP 等的这些组合。另外，在此领域中还没有任何研究者识别出把从拉曼信号中收集和提取的光进行分割的益处以及拉曼产生过程之前和之后信号调制功能的可能的单片集成。

## 发明内容

[0016] 本发明提供了一种用于表面增强拉曼光谱的平台、系统以及方法，表面增强拉曼光谱可提供用于低浓度的解析物分子的可再现的拉曼信号增强以及可将预 / 后续处理附加功能集成在单个平台上。本发明还提供了一种该平台的大规模制备的方法。

[0017] 在这里提出的新的执行过程中，金属电介质光子晶体（PC）用于从嵌入在 PC 晶格中的低浓度的解析物分子中提取 SERS 信号。

[0018] 本发明包括四个主要方面，即基于 SERS 的活性（active）平台的光子晶体，用于从解析物中获取 SERS 信号的系统及方法，以及用于 PC 基 SERS 平台的制备方法。

[0019] SERS 活性平台基于覆层的受调制的衬底，因此，孔、多面体或凹陷的阵列被嵌入电介质的多层系统中。电介质多层系统不仅在其最简单的执行中可以是各向同性的，而且也可以形成分布布拉格反射镜（DBR）或平面型波导结构。孔或多面体可以位于电介质多层的上方，也可以部分或全部穿透电介质多层。孔可以以规则的 2D 光子晶体晶格分布，例如，三角形、正方形或长方形几何结构、分级的或双重分级的 2D PC 晶格、准周期 2D PC 晶格，或具有一个或多个缺陷的 2D PC 晶格。多面体是位于电介质多层系统的表面上并穿透层的典型

的倒置棱锥体（在一些情况下，是截头的倒置的多面体）。覆层通常是金属的，但也可以包括其它金属层或电介质层。

[0020] 在优选实施例中，金属电介质层包括贵金属的光学薄层。在另一实施例中，平台以膜结构形式排列，其中 SERS 活性区域位于气孔的上方。在有膜和固体衬底这两者的实施例中，金属电介质层可以连续通过孔的上表面和侧壁，或者当上表面缺少任何金属覆层时，仅可覆盖孔或多面体的侧壁。该平台可以进一步包括一个或多个功能系统块，例如预处理单元或后续处理单元，和 / 或传感器单元及光源单元。处理结构可选自包括锥形耦合器、衰减耦合器、速率锥形耦合器、光栅结构、一维光子晶体、周期性二维光子晶体以及二维光子准晶体的组。这些预处理单元和后续处理单元可用电可调谐材料渗透，从而有助于对预 / 后续处理单元的功能进行电控的可能性。相邻的芯片系统块可以被组合进集成式结构中。

[0021] 系统包括下面七个功能块：光源、预处理装置和后续处理装置、用于接收和提取光辐射两个结构、所述 SERS 活性平台、以及光学探测器系统。预处理单元的功能可以包括入射光束的参数（例如，按图 9 所示的  $\theta$  和  $\Psi$  分别表示的入射极角和方位角、极化状态以及入射波长  $\lambda_j$ ）的选择。例如，后续处理单元可以滤出泵浦光（pump light）以改善 SNR，引入与波长相关的光学时延或包括用于拉曼响应的空间解析度的超棱镜，这里仅列出一些可能性。正如光学平台所提及的，一些系统的功能块可以被单片集成到紧密集成式光学传感器芯片中。

[0022] 本方法描述了获取用于分析和探测解析物的 SERS 信号的方式。解析物可包括：化学战毒品、杀虫剂、尿素、乳酸、污染物、抗坏血酸盐、葡萄糖，或者诸如蛋白质、类脂体、核酸（细菌和病毒 DNA、RNA、PNA 及其它）或细胞质等生物分子。在进行光源研究并激活的解析物填充 SERS 衬底之后，使用分光仪来探测 SERS 信号。分光仪既可以是商业方面可用的分光仪，也可以被单片集成到生物芯片上。光可以从平面外入射，也可以在其被耦合到 SERS 活性区域处射入平面型光波导。类似地，光可以从平面外收集，也可以被耦合到下层波导平面并被导入到分光仪。

[0023] 在本发明的最后方面中，提供了一种用于所述 SERS 活性平台的大规模制备的方法。优选地，大规模制备采用与片级硅兼容的制备技术。PC 可以通过压印入诸如硅的电介质衬底顶部的抗蚀层并随后使用高度各向异性刻蚀处理对柱形孔进行刻蚀而被制备出来。压印步骤使得制备成本低，其可轻易地延伸扩展成大批量生产。定义 PC 晶格结构另外的方式是平版印刷技术，例如照相平版印刷术、干涉光刻、或电子束光刻。仅在孔的内侧的、或者既在孔的内侧又在样本表面的顶部的一个或多个金属 - 电介质层随后沉积形成 SERS 活性区域。

[0024] 在优选的制备方法中，晶格图样定义应用于包括沿特定晶面定向的结晶硅片的电介质衬底的表面。该晶片随后典型地使用湿刻蚀处理过程进行各向异性刻蚀。各向异性的湿刻蚀过程构成多面体的形状，此处被暴露出的多面体的多边形表面位于沿硅的 {111} 晶面。其后，就执行了金属电介质层的应用。

[0025] 在硅单晶片的优选定向中，选择沿 {100} 晶面被暴露出来的晶片。在之后的各向异性湿刻蚀过程中形成倒置棱锥体。一旦所有的多面体面都沿着衬底的 {111} 晶面时，刻蚀过程就将停止。

[0026] 在另一实施例中，该制备方法扩展到在各向异性湿刻蚀之后还包括各向同性深度

硅刻蚀。这就提供了位于多面体中心的高宽高比的孔。

[0027] 在本发明的进一步的实施例中，等离子体振子的带结构区域的可被设计用于提供一种保持高再现性 SERS 信号的方法，即使当粗糙褶皱经历于金属电介质光子晶体的表面时。粗糙褶皱从制备沉积的方法中产生并且随机变化。在现有技术中，已知表面粗糙是生成 SERS 信号的一个有贡献来源。然而，粗糙的随机性生成了在其中形成 SERS 信号的热点，并且因此可引起 SERS 信号在 SERS 衬底上的不同位置处的波动 ( $> 100\%$  SERS 信号的标准偏差)。在本发明中，通过优化等离子体振子的带结构特性来维持与等离子体振子的带结构的大尺寸的图样化特征而不是在纳米级表面粗糙 ( $< 100\text{nm}$ ) 的小范围特征基本相关的表面和被定位的等离子体振子来实现高再现性。

[0028] 在本发明的又一实施例中，等离子体振子的带结构区域被设计拥有子区域的重复阵列，每个子区域都拥有多个倒置的多面体或者不同尺寸 / 形状的孔。每个尺寸和形状都将会提供不同的被定位的等离子体振子共振，并且因此使得对任何波长的输入激光的耦合效率都被增加以及使属于不同波长拉曼光的输出耦合得到增强。这也就提供输出 SERS 信号的经过改善的再现性。

[0029] 与现有技术相比，本发明的主要改进包括以下方面。该分布允许光从侧面入射，因此，有助于更简单地和更可再现地将光射入 SERS 活性区域。第二，许多功能系统块集成到高度集成芯片上，由于减少了所需要的外部元件的数量以及减少了系统成本，这将会进一步减少系统的复杂性。更紧凑的系统结构例如在内窥镜中也将进一步得到理解。第三、对光入射、拉曼信号的生成以及光的提取所进行的分离可用于最优化每个功能块到其特定任务（例如，与最大化 SERS 增强相对的光提取）。

[0030] 最后，与依赖于胶质晶体的分布相比，所提出的通过与自组装相对的光刻方法定义图案的制备方法保证更大的再现率和增加的产率。用于 SERS 衬底生成的新的各向异性湿刻蚀和深度硅刻蚀制备方法的可量测性提供了一种大规模制备相同的 SERS 衬底而使跨越不同实验、相同晶片上的不同衬底、和 / 或在不同晶片上的不同衬底中的信号仍然保持高再现性的费效比的方法。

## 附图说明

[0031] 现在将结合附图详细描述本发明，其中：

[0032] 图 1(a)–(k) 描述本发明的十个示例性实施例；

[0033] [图 1(a) 示出在其表面和凹陷处显示连续的金属电介质膜的光子晶体 (PC) 区域。图 1(c) 示出其中的 SERS 活性区域位于气孔的顶部的结构。图 1(b) 和图 1(d) 示出分别相应于图 1(a) 和图 1(c) 的结构，其中，仅凹陷处覆有金属电介质层。图 1(e) 描述说明包括倒置的棱锥形凹陷的光子晶体 (PC) 的本发明的另一实施例，而图 1(g) 也示出截头的倒置的棱锥形凹陷。图 1(f) 和图 1(h) 描述仅凹陷处覆有金属层的倒置的棱锥体和截头的棱锥体。图 1(i) 和图 1(k) 分别描述具有从棱锥体的顶点向衬底延伸的圆柱形孔的倒置的棱锥体结构，以及金属覆层连续通过所有结构并仅在凹陷处存在的结构。]

[0034] 图 2 示出本发明公开的示例性实施例，其中，PC SERS 区域在其中被定义的多层电介质结构形成波导结构；

[0035] 图 3 示出 PC SERS 区域在其中被定义的多层电介质结构形成多层反射镜结构的实

施例；

- [0036] 图 4 示出为接收和提取光辐射而设计的结构的四个示例性实施例；
- [0037] 图 5 示出为光辐射的预处理或后续处理而设计的结构图；
- [0038] 图 6 示出三个实施例，其中一个或多个功能系统单元或是被集成到芯片 (a) 上或是被组合以形成包括具有相同结构的、多于一种功能 (b) 和 (c) 的新结构；
- [0039] 图 7 示出现有技术系统的两个实施例；
- [0040] 图 8A 示出本发明公开的生产 SERS 活性平台的制备过程；
- [0041] 图 8B(a)-(i) 示出当采用单晶硅晶片的各向异性刻蚀来生产 SERS 活性平台时本发明所公开的制备过程。而图 8B(k) 描述通过掩膜进行刻蚀时的倒置的棱锥体的各向异性湿刻蚀过程的特性。图 8B(l) 示出从组合各向异性湿刻蚀和高度各向异性阳极刻蚀中出现的结构；
- [0042] 图 9 示意性示出从被研究的解析物中获取拉曼信号的方法；
- [0043] 图 10 示意性示出用于从被研究的解析物中获取拉曼信号的系统；
- [0044] 图 11 示意性示出在测量过程中解析物不断流过平台的装置；
- [0045] 图 12 示出金属电介质层的沉积过程；
- [0046] 图 13 提出对所制备的 SERS 结构的示意性说明；
- [0047] 图 14A 示出金属覆层的倒置棱锥形 PC-SERS 结构的表面的理论上的反射率模拟结果，而图 14B 示出这种结构的属性和几何结构；
- [0048] 图 15A、B、C、D 涉及表面褶皱效应。图 15A 示出 TM 场的所模拟的定位和相关表面以及具有光滑表面的图 14B 结构中的局域化等离子体振子。图 15B 示出在平坦表面中与粗糙褶皱有关的 TM 场定位。图 15C 示出在具有归因于金属沉积的粗糙表面褶皱的倒置棱锥体中的 TM 场定位，而图 15D 示出在经过最优设计的具有粗糙表面褶皱的棱锥体中的 TM 场定位；
- [0049] 图 16A、B、C 示出当自组装的单层苯硫酚置于三种类型的 PC-SERS 衬底时，来自其表面的许多实验性拉曼信号的再现性 (SEM 显示在插图中)。图 16A 示出来自金属覆层的空气柱 PC-SERS 衬底的实验性拉曼数据，图 16B 描述来自倒置棱锥形 PC-SERS 衬底的实验性 SERS 结果，以及图 16C 示出来自具有被深度刻蚀 (高长宽比) 孔的 PC-SERS 衬底的拉曼信号的再现性；
- [0050] 图 17A、B、C 涉及表面褶皱效应。图 17A 是显示表面粗糙度的图 16B 的倒置棱锥体 PC-SERS 结构的高分辨率场发射 Gun-SEM 微结构图。图 17B 示出来粗糙褶皱的平面金属衬底上的苯硫酚单分子层的实验性 SERS 信号 (缺少特征拉曼线) (SEM 插图示出表面粗糙度)，而图 17C 示出倒置棱锥体 PC-SERS 结构的经过测量的散射特性的 2D 图；
- [0051] 图 18A 示出正常入射时的实验性反射率制图，表明在不同棱锥体尺寸结构的等离子体振子共振中的变化；
- [0052] 图 18B 示出正常入射时的理论上被模拟的反射率图，表明在具有固定棱锥体间距 (pitch) 的不同棱锥体尺寸结构的等离子体振子的共振中的变化；
- [0053] 图 18C 是最少一些被限定的表面等离子体振子 (SP) 状态的能量和凹陷深度的相互关系图。显示的结果用于理论上简单的模型、完整的时域无限差分模型以及真正的实验；

[0054] 图 18D 示出在倒置棱锥体结构中的 TM 极化场定位以及相关表面和被定位的等离子体振子；

[0055] 图 18E 示出基于传导被限制在倒置棱锥体中的等离子体振子的简单模型的预计的场分布图；

[0056] 图 18F 示出在来自作为倒置棱锥体的直径的函数的 4- 氨基硫脲的单层覆盖层的 SERS 信号的变化；以及

[0057] 图 19 示出制备相容的 (fabrication-tolerant) 和波长敏感的金属电介质光子晶体结构的平面图。该结构被设计拥有许多不同被定位的等离子体振子共振和宽表面等离子体振子共振，以允许 SERS 入射激光点的尺寸覆盖许多单元元件，并因此提供更有效的输入激光耦合以及与操作的波长无关的更有再现性的 SERS 输出信号。

## 具体实施方式

[0058] SERS 活性平台

[0059] 本发明的主要方面是用于接收来自光源的光辐射的平面型平台，正如现在要描述的内容。

[0060] 在图 1(a) 中描述的平台的第一实施例中，该平台包括具有连续的金属电介质覆盖层 102、105、106 的预定义的表面调制（图案结构）的电介质层。

[0061] 表面调制是通过嵌入其它平面型电介质表面 103 的孔和凹陷 101 的 2D 周期性阵列的限定来实现的。2D 周期性晶格结构的分布包括但不限于正方形、三角形以及长方形晶格的几何结构。也可以安排孔的阵列以形成分级的或双重分级的 2D 光子晶体晶格、准周期光子晶体或具有一个或多个缺陷的晶格结构。如果孔的阵列是以规则的晶格的形式来安排的，则它将具有典型的晶格间距的特征。在优选实施例中，孔或凹陷 202 将具有孔直径 206 和高度 203 的圆柱形空气柱 (air rod) (气孔) 形状，至少一个孔或凹陷包括具有从 5nm 到 10,000nm 的直径和从 1nm 到 10,000nm 深度的圆形或椭圆形柱体，如图 2 所示。

[0062] 在另一实施例中，孔或凹陷 110 具有正方形基底长 115 和高度 116 的倒置棱锥体（图 1(e)）或倒置的截头棱锥体 111（图 1(g)）的形状。其中，至少一个孔或凹陷包括：具有基底长范围从 50nm 到 20,000nm 的倒置多面体或倒置截头多面体。凹陷不限于倒置棱锥体而可以采用倒置的多面体的形式。

[0063] 在另一实施例（图 1(i) 和图 1(k)）中，孔和凹陷可以采用与扩展的深度圆柱形空气柱相结合的倒置棱锥体的混合形状（俯视图 118）。高长宽比的空气柱从倒置棱锥体的顶点向底层衬底延伸。

[0064] 该结构镀有可以包括许多金属膜或电介质膜的金属层或金属电介质层。在最简单的实施中，该层仅是单层金属膜。标作 j 的每层可以是不同的材料并且通常该结构的顶端 102、孔（凹陷）的侧壁 105、孔（凹陷）的底层 106 分别具有不同的厚度 204、205 和 207。在优选实施例中，被选择的金属层的厚度在视觉上是较薄的。金属可以选自，但不限于，下述金属组：金、铂、银、铜、钯、钴、和镍以及铁。

[0065] 为了改善金属与电介质表面的粘合力，可以在沉积金属层之前将诸如铬或氢硫基 - 丙基 - 三甲基色氨酸的单分子层 (monolayer of Mercapto-propyl-trimethoxysilane) 的粘合层 208 沉积在任何电介质材料的顶部，如图 2 所示。

[0066] 在一示例性实施例中,受调制的电介质表面镀有覆盖了孔的顶面以及侧面和底面的连续金属膜,如图 1(a) 所示。在另一实施例中,如图 1(b) 所示,仅有孔(凹陷)镀有金属膜 105 和 106,而在该结构的顶面则不存在金属膜。

[0067] 在又一实施例中,为了金属覆盖顶面和侧壁,金属镀层的电介质排列成如图 1(C) 所示的膜结构。在该结构中,金属镀层电介质晶格由空气区域 109 从底部切开,经常被称为空中桥梁或膜结构。PC 区域通过孔 101 周围的电介质区域 107 机械地连接。所沉积的金属电介质层也将有选择性地沉积在气孔的底部。如图 11 示意性的描述,在膜结构中,解析物在测量期间可以从一侧 1102 通过平台 1101 流至另一侧 1103,而测量中是以例如反射方式探测到例如从顶部入射的光辐射 1104 和从平台形成的拉曼信号 1105。这种结构给予实验人员机械地控制 SERS 活性区域的解析物分子的吸收特性(如,化学键联能量和吸附效能)的自由。在光学方面,传导进该结构的中心的任何波导模式都经历了对称的包覆和缓冲材料(即,空气),并且因此,对称模式就可以被设置。这就能提供一种光学探测和激发位于空中桥梁结构的上方和下方的解析物分子 211 的方法。图 1(d) 又描述与前述结构相似的另一实施例,其中,仅仅孔的侧壁 105 和在气孔的底部的被选择区域才镀有金属电介质层。

[0068] 在图 1(e)、图 1(g) 以及图 1(i) 的情况下,连续金属膜 117 沿着倒置棱锥体(图 1(e))、倒置的截头棱锥体(图 1(g))以及倒置的混合棱锥-柱(pyramid-rod)体结构(如图 1(i) 所描述的高长宽比的结构)的有角度的小平面 112 和底面 113(若有的话)延伸。

[0069] 在图 1(f)、图 1(h) 以及图 1(k) 所描述的其它实施例中,仅仅倒置棱锥体(图 1(f)),倒置的截头棱锥体(图 1(h))以及 倒置的混合棱锥-柱体结构(如图 1(k))镀有金属薄膜 106。如图 1(f)、图 1(h) 以及图 1(k) 所示,金属膜 117 仅仅沿着有角度的小平面驻留而不存在于该结构的顶面(分别与图 1(e)、图 1(g) 以及图 1(i) 比较)。

[0070] 另外,在所有实施例中,衬底由电介质材料的多层 104 组成,在其最简单的实施中仅仅是单电介质层。在图 1(e)-(k) 的例子中,单电介质层包括单晶衬底,例如,但不限于,沿晶体平面构成硅以及有角度的小平面 112。单晶衬底被要求提供简单化的制造方法,因此,各向异性湿刻蚀可以按照晶面进行并且倒置的多面体就可以形成。

[0071] 本发明的其它实施,包括如图 2 所示的由衬底 108 和包覆层 103 包覆的平面型波导结构 212,以及如图 3 所示的分布式布拉格反射镜(Bragg reflector)301。电介质层可以具有相对于孔(凹陷)的底部的剩余距离 210 或可以部分或完全由孔(凹陷)穿透。在平面型波导 212 的优选实施例中,选择厚度 209 和从孔(凹陷)的底层的距离 210 以使其可垂直地限制预选择的波长  $\lambda_i$  的光而同时仍然提供与 SPP 的最优耦合。在平面型 DBR 反射镜(DBR mirror)的优选设施例中,构成该反射镜的那些层的厚度被选择以使该结构的反射区域与所生成的拉曼信号的最临界的波长区域相一致,从而提供增加的 SNR。多层的结构也可被组合来形成全方位反射镜(ODR)。

[0072] 当入射光的波长  $\lambda_i$  对应于表面金属的等离子体的频率

$$[0073] \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi nq^2}{m^*}} \quad (1)$$

[0074] 相近的频率时,金属表面的导带电子可以被激发到称为表面等离子体振子的表面电子的激发态,这些表面等离子体振子将主要被 定位于金属表面的缺陷处。这里, n 表示电子的密度, q 表示电荷,以及  $m^*$  表示有效质量。在不存在金属表面的周期性调制时,表面

等离子体振子的散射关系由下式给出：

$$[0075] K_{SP} = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}} \quad (2)$$

[0076] 其中， $\lambda_M$  是金属的依赖于频率的复合介电常数， $\lambda_D$  是电介质的依赖于频率的复合介电常数， $K_{SP}$  是表面等离子体振子的复合波向量，以及  $K_0$  是入射光辐射的波向量。

[0077] 光可激发在该结构中的缺陷处被定位的表面等离子体振子，但是，如果按照我们所提出的布局的某些条件满足的话，光也可以激发空气 - 金属界面处的表面等离子体振子极化子 (SPP)。即，引入金属的复合介电常数的周期性调制以及选择入射光的角度以使下面的相位匹配条件满足于：

$$[0078] K_{SPP} = \pm K_0 \sin \theta \pm mQ \quad (3)$$

[0079] 其中， $Q = \pi / \Lambda$  是具有以特定晶格方向的具有褶皱周期  $\Lambda$  的被周期性褶皱金属表面的倒格向量。

[0080] 如果调制周期  $\Lambda$  等于表面等离子体振子极化子的波长  $\lambda_{SPP}$  的一半

$$[0081] \Lambda = \frac{\lambda_{SPP}}{2} \quad (4)$$

[0082] 表面等离子体振子极化子的周期性波函数可以在金属表面形成驻波，通过 SPP 带隙 (band gap) 的形成导致 SPP 散射的扰动，在带隙中不允许存在表面等离子体振子极化子状态。这种现象等同于在光子带隙结构中光子带隙的形成或固体中的电子的带隙的形成。

[0083] 类似地，SPP 可在孔的内侧被激发，孔又可以连接到在上表面的 SPP。

[0084] 在以下的数学表达式中，给出了用于有限厚度的单个金属柱体的表面等离子体振子散射的在柱坐标 ( $r, \theta, z$ ) 中解出的电场 ( $E_r, E_\theta, E_z$ ) 和磁场 ( $H_r, H_\theta, H_z$ ) :

$$[0085] E_r = \left\{ \frac{ik_z}{k_j} a_n^j f_n^j(k_j r) - \frac{\omega n}{k_j^2 r} b_n^j f_n^j(k_j r) \right\} S_n$$

$$[0086] E_\theta = \left\{ -\frac{n k_z}{k_j^2 r} a_n^j f_n^j(k_j r) - \frac{i \omega}{k_j} b_n^j f_n^j(k_j r) \right\} S_n$$

$$[0087] E_z = a_n^j f_n^j(k_j r) S_n$$

$$[0088] H_r = \left\{ \frac{n \epsilon_j \omega}{k_j^2 r} a_n^j f_n^j(k_j r) - \frac{i k_z}{k_j} b_n^j f_n^j(k_j r) \right\} S_n$$

$$[0089] H_\theta = \left\{ \frac{i \epsilon_j \omega}{k_j} a_n^j f_n^j(k_j r) - \frac{n k_z}{k_j^2 r} b_n^j f_n^j(k_j r) \right\} S_n$$

$$[0090] H_z = b_n^j f_n^j(k_j r) S_n \quad (5)$$

[0091] 其中， $\epsilon_j = \epsilon_0 n_j^2$ ， $\epsilon_j$  是介质  $j$  的介电常数， $n_j$  是介质  $j$  的折射率， $\epsilon_0$  是真空中的介电常数，指数因子  $S_n = e^{in\theta + ik_z - i\omega t}$ ，第  $j$  层的波向量的径向分量 (radial component) 是  $k_j^2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \sqrt{n_j^2 - n_{\text{effective}}^2}$ ，以及  $n_{\text{effective}}$  是等离子体振子模式的有效系数。

[0092] 柱体结构包括三个层 ( $j = 3$ )，其中，第一光介质 (radial medium) 是柱体的核心区域 ( $j = 0$ ) 并且典型地是空气。第二介质是由金属组成 ( $j = 1$ )，以及最后的第三介质 ( $j = 3$ ) 是由被称为包覆结构的电介质材料组成。

[0093] 对这组公式的通常解法包括 I 和 K 形式的贝塞耳函数,但是也必须应用适当的边界条件,即,E 和 H 的切向分量在金属膜的内部和外部柱体半径是连续的。与边界处的场分量的匹配导致对系数  $a_n^j$  和  $b_n^j$  的一系列线性方程。非无效解超越方程导致具有产生表面等离子体振子散射关系(从  $n_{\text{effective}}$  导出)的根。这个方程可以通过诸如二分法和牛顿拉富生方法或优选的诸如增广原理方法等更加精确的方法数值解出。

[0094] 另外,如果孔被引入邻近,延伸到电介质的渐进场可以从一个孔连接到其近邻的孔,因此,即使在不存在被连接的金属上表面的情况下,也可以独立形成能显示带隙的带结构。

[0095] 为了在倒置棱锥形结构中模拟 SP 模式,使用了辅助的微分方程 - 有限差分时域 (ADE-FDTD) 方法。通过使用六次方洛伦兹函数来大约计算金属层的介电系数 ( $\epsilon$ ),如下所示,

$$[0096] \quad \epsilon(\omega) = \sum_{j=1}^6 \frac{f_j \omega_p^2}{\omega_j^2 - \omega_p^2 + j\omega\Gamma_j} \quad (6)$$

[0097] 其中,  $j$  是振荡数,其中每一个都具有强度  $f_j$  和频率  $\omega_j$ ,而  $\omega_p$  是金属的等离子体频率。

[0098] 正常入射 TM 极化的高斯电子束 (packet) 从该结构的表面反射并且波长与反射率能量 (reflectivity power) 的相互关系被收集。图 14 中绘出 TM 极化的光模拟的例子,其中,绘出反射率能量 1401 与波长 1402 相互关系。在图 14B 中强调了被模拟结构的几何结构。当棱椎体尺寸从 0.5mm 变化为 1.5mm,角度 1407 被选为 45° 且所选择的金金属的厚度为 0.3mm 时,棱椎体 1409 的周期就被选为 2mm。在图上可以看到许多共振。注意,出现在反射中倾斜的区域 1410 指明了表面等离子体被连接到其中的区域,这就导致光不能被反射回。设计这些重要的区域和结构以使连接的 SPP 振动与理想的输入波长相匹配。。

[0099] 图 18A 示出图 17A 中所示类型的等离子体振子的带结构衬底的实验性反射率光谱。常态正常入射反射率针对纳米为单位的波长而被绘出。等离子体振子的带结构衬底的间距确定为 2 微米,而倒置棱锥体直径从 0.9325 μm 到 0.7825 μm。超过这个范围,等离子体振子的共振似乎就向更高能量方向偏移(如波长偏移 1801 从长波长 1802 偏移到短波长 1803)。这就通过使用图 18B 中的 2DADE-FDTD 进行理论证明,其中,当倒置棱锥体的直径从 1.25 μm 变到 1.00 μm 时,等离子体振子的共振出现蓝移 (blue shift) 1806,从而导致共振波长从 1807 偏移到 1808。

[0100] 另外,如图 18C 所示,以电子伏特为单位的等离子体振子能量从 FDTD 模拟(如虚线 1812 所示)以及实验中(如实心圆表示)提取出并对比倒置棱锥体的孔的深度做图。强调了来自理论和实验的第二 ( $m = 2$ ) 和第三 ( $m = 3$ ) 阶模式并且二者都具有相同的能量空间以及同样依赖于凹坑深度。实验和理论之间的可见的偏移归因于在 V 型槽类结构上(它是倒置棱锥体结构的有效截面) 模拟 2D 模拟的表面等离子体振子,而在 3D 倒置棱锥体上曾进行过实验。

[0101] 也提出另一种基于在倒置棱锥体的侧面上传导表面等离子体振子极化子 (SPP) 的限制的简化的直观模型。该模型假定倒置棱锥体的顶部有表面等离子体振子的无限的反射壁的作用而陡峭的 倒置的凹坑底部传输表面等离子体振子。使用这些假定,可以导出预测共振的等离子体振子能量的如下简化模型:

[0102]

$$\hbar\omega = \frac{\pi\hbar c}{n_{SPP}} \cdot \frac{\cos\alpha}{d} \cdot (m + \frac{1}{2}) \quad (7)$$

[0103] 其中,  $n_{SPP}$  是在平面金上的 SPP 模式的有效折射率,  $\omega$  是入射光的角频率,  $m$  是等离子体振子模式的阶数,  $d$  是倒置棱锥体的深度, 以及  $\alpha$  是棱锥体表面与正常方向的倾斜角 (在此情况中为 35.3 度), 而  $\hbar$  是约化普朗克常数。

[0104] 在图 18C 中, 简化模型的头两个模式重合 (空心方框 (opensquare) 1813) 并且看起来与从 FDTD 模型中所提取的等离子体振子的共振匹配得非常好。图 18D 示出在倒置棱锥体结构中模拟的 TM 极化场定位以及相关表面以及被定位的等离子体振子。而在图 18E 中, 基于传导被限制在倒置棱锥体中的表面等离子体振子的简化模型, 示出直观的被预测的场分布。因此, 通过重新配置沿着倒置的凹坑侧壁向上和向下运动的表面等离子体振子的定位来大约计算被定位的等离子体振子。这就提供了在这些凹坑的上边缘的节点之间能够形成共振的驻波的等离子体模式。

[0105] ADE-FDTD 方法也可以提供一种量化沿 PC-SERS 结构的表面被定位的入射激光泵场 ( $E_{LASER}^2$ ) 的平方平均的时间以及拉曼场 ( $E_{RAMAN}^2$ ) 的平方平均的被定位的时间的方法。当定义为  $FOM = \langle E_{LASER}^2 \rangle / \langle E_{RAMAN}^2 \rangle$  时, 使用这些数据可以计算由于场的定位所用于的 SERS 的增强级别的有效质量因数 (FOM)。使用 FOM 提供了一种预测 SERS 增强以及其后通过表面的重复率进行控制的方式。

[0106] 我们知道在现有技术中, 小范围的粗糙度 (10nm–100nm 的数量级) 可以在生成 SERS 中起基本的作用。然而, 粗糙度也固有于大多数金属沉积过程中。例如, 基于所选择的制备过程, 金属电介质层可以包括金属电介质的微柱任意褶皱。此微柱粗糙度也可以使用 ADE-FDTD 方法来模拟。该技术提供了一种模拟 SERS FOM 以及与表面粗糙度和 PC-SERS 结构两者相关的定位特性的方法。

[0107] 图 15A 示出入射在具有平滑表面的倒置棱锥体 PC-SERS 结构上的位于 785nm 处的均时 TM 极化的激光泵波长的模拟定位。该结构包括氧化硅衬底 1514, 厚度为 300nm 的沉积的金属层 1513 以及顶部空气区域 1515。计算了包括在 1 微米间距上以正方形阵列安排的并具有 650nm 棱锥体大小的倒置棱锥体的结果。清楚可见强定位的等离子体振子 1512, 以及弱定位的等离子体振子 1511。

[0108] 图 15B 中示出对平面但有褶皱的金属表面的相应结果。由于一阶近似, 褶皱的平坦的金金属结构被模拟成具有 70nm 的粗糙度间距以及 50nm 的微柱直径和 100nm 的深度的微柱气孔的纳米范围周期结构。已经知道, 如 1516 所示的微柱结构由于强类 Mie (Mie-like) 等离子体振子定位在粗糙中单个微柱周围, 从而可以提供大的 SERS FOM。

[0109] 图 15C 示出当粗糙褶皱被重合到图 15A 的 PC-SERS 结构上时的电磁场的定位。入射的 TM 极化的 785nm 处的激光的定位主要在粗糙褶皱 (小范围类 Mie 振动) 1517 中, 但是部分形成表面等离子体振子和被定位的等离子体振子 (归因于大范围等离子体的带结构)。然而, 在优选实施例中, 选择光子晶体 SERS 区域的参数和金属层的物理特性以控制独立于小范围的粗糙褶皱但依赖于大范围的等离子体振子的带结构特征以及被定位的等离子体振子。在图 15D 中示出此最优化结构的模拟结果。在所示的特定实施例中, 微柱形粗糙褶皱从图 15C 的结构的深度 25nm 变化到图 15D 的结构的深度 100nm。这种类型的最优化

设计确保来自 SERS 衬底的高再现性,而不必考虑褶皱粗糙的特性。

[0110] 可以选择光子晶体晶格参数来延长表面等离子体振子的生命周期以增加与解析物分子耦合的机会,并且因此增加测量的灵敏度。另外,一旦阵列图样的适当改变,就可以修改所发射的拉曼信号的角度方向。

[0111] 如果将解析物 211 带到金属电介质层的附近,能量可以从各种等离子体振子的状态被耦合到解析物分子以激发各种振动模式以及因此导致拉曼信号的增强:与 SPP 相关的超大 EM 场可增强分子的振动模式,主要是金属表面的那些常态。分子放松,并且或是发出 EM 辐射或是将能量传递回那些中间传递拉曼信号发射的等离子体振子的表面状态。在一个实施例中,外部物体被放置在所述等离子体振子的带结构区域中的一个孔或凹陷的 50nm 内。

[0112] SERS 增强大部分依赖于分子与金属表面的距离。两种机制对 SERS 增强起作用:电磁 (EM) 作用以及化学作用。

[0113] 根据被吸收物分子与金属表面的距离,EM 或化学贡献将变得更加显著。通常,为了生成被吸收物 - 分子复合物而被吸收物与金属结合得越近,化学影响则越强而同时仍由 EM 影响所主导。

[0114] 另外,此结构也可设计用于改变渐近场到气孔的穿透深度,并且因此提供一种用于定制灵敏探测远离金属电介质表面的被吸收物的方式。这可以通过改变光子晶体的晶格参数和金属电介质层的厚度来实现。产生的结构可更有益于对大解析物分子以及诸如细胞、细菌或病毒等生物材料的探测,其中也可探测大的特征维度。

[0115] 相信,长距离作用归因于由上述入射光波引起的 SPP 共振激发。然而,如果被吸收物与金属表面接触,它就形成金属 - 被吸收物复合物,从而不再忽略产生增强的短距离作用。相信长距离作用也归因于基态 (ground state) 电荷密度分布的改变 (电荷转移 (CT) 激子的结果) 以及新的电子激发光谱。

[0116] 然而,电荷转移 (CT) 机制还未完全理解。两个主要的途径被考虑:类似于共振拉曼机制的 CT 机制,以及非辐射 CT 机制。相信,依赖于分子与金属表面的吸附强度,两种模式都控制着短距离增强机制。

[0117] 解析物分子可以靠近金属——在孔的底部或侧壁、孔的孔隙、在 PC 晶格内部的缺陷区域、或者,如果可能,在金属电介质镀层的上表面。

[0118] 不考虑特别机制的细节,SPP 的在金属表面被吸收的分子的振动模式的增强中的典型作用是没有争议的。自然很明显,SPP 状态的重新分布对根本上增加 SERS 作用具有很大的潜力。

[0119] 入射光信号和拉曼散射光之间的能量差别等同于被吸收物分子的振动能量并可以由拉曼偏移  $\Delta k$  表示

$$[0120] \Delta k = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{SCATT}} \quad (8)$$

[0121] 因为拉曼偏移依赖于被吸收物分子的振动模式,因此其是分子特有的并因此其可作为正被研究的解析物的指纹。或从平台的平面之外或在波导结构的平面中收集拉曼偏移信号。

[0122] 解析物可以包括化学战毒品、杀虫剂、尿素、乳酸、污染物、抗坏血酸盐、以及葡萄

糖,或者诸如蛋白质、油脂、核酸(细菌和病毒DNA、RNA、PNA)等生物分子。

[0123] 平台包括用于接收和抽取光辐射的区域。该区域可以选自但不限于,金属的、金属镀层电介质的,或电介质光子的带结构的组:光栅、分级光栅、周期性二维光子晶体、分级或双重分级二维光子晶体、准周期性二维光子晶体。规则阵列可包括但不限于,正方形、三角形、以及长方形几何结构。可以选择空气柱的或空气孔隙的以及他们各自的刻蚀深度的填充部分以有助于将光最优化耦合到下层的多层结构的平面内波矢量或可将光从下层的多层结构的平面内波矢量进行最优化耦合,该结构可从生成拉曼信号的平台进行传输或传输到生成拉曼信号的平台。在图4中描述了这种结构的示例性实施例。

[0124] 图4(a)示出具有晶格参数(光栅间距、凹槽宽度、凹槽深度)的栅格结构401,选择这种结构可使光理想地耦合到下层的多层结构的平面内波矢量中。图4(b)示出用于接收或提取EM辐射的第二实施例,在这种情况下,2D光子的带结构装置404由空气柱矩形阵列组成。图4(c)示出具有可用于产生光辐射的改进的发射图样的准周期晶格布局的光子晶体405。图4(d)描述用于接收和提取光辐射的结构的第四实施例,在此情况是,装置的劈开面(cleaved facet)408。脊形或肋状结构407可指向该面的末端。波导进一步可是锥形的以提供与用于EM波的发射(402)或收集(403)的外部光纤相匹配的模式。

[0125] 图4(a)提出一种实现用于接收光辐射的结构的优选实施例,而图4(c)提出一种实现用于提取光辐射的结构的优选实施例。

[0126] 平台可进一步包括用于预处理和/或后续处理光辐射的结构503。在优选实施例中,凹陷完全穿透位于平台表面下方的平面型波导结构,如图5所示。

[0127] 选择光子的带结构的布局(晶格周期、空气柱直径和深度)以使这种结构满足预选的功能,其中,在波长502处强度501的入射光信号经历某些形式的光学操作。实例包括下述处理过程组:光谱过滤、极化过滤、光学时延、光束控制、衍射以及不同光子能量的空间分辨率。具有诸如向列型液晶的或电调制的非线性材料的可调谐材料的气孔的渗透,以及衬底顶部的和底部的电极的应用,都有助于各自功能的电子改变。例如,施加的电压的改变导致光子晶体(PC)部的光子带隙的与极化相关的偏移。这可用于带阻(bandstop)或带通(band pass)特定极化状态的光,并因此用作可电控的极化过滤器,或通过或不通过某一频率范围的光,从而用作可电控的波长过滤器。

[0128] 波导结构212可以把来自功能块601、602、604、605的能量传输到相邻的功能块。可以选择叠层(stack)的折射率、波导中心的厚度209以及其与上表面间的距离(距离203和210之和)使得平面外的辐射损失最小。这可以通过解决波导散射关系以及选择被波导出的无损(guided lossless)模式来实现。另外,可以通过使用多种机制中的一种来横向限定波导模式。一个例子是光模式的共振耦合,正如由诸如被认为是耦合腔波导(CCW)的耦合共振腔光波导(CROW)的光子晶体的线缺陷所提供的。另一个例子是有效折射率波导(guiding),正如由脊形或肋状波导、或具有多于两排缺陷的大宽度光子晶体通道波导所提供的。基于波导机制,可以限定位于波导末端的模式和相位匹配的结构以改善相邻系统块间的耦合。

[0129] 图6示出集成式平台的三个示例性实施例。图6(a)示出集成有(从左到右)用于接收光辐射的结构601、用于例如选择理想的极化状态的预处理单元602、用于生成拉曼信号的平台604、用于例如滤出泵浦光的后续处理单元605,以及提取拉曼信号的劈开面606

等的平台。位于 SERS 活性区域下方的电介质多层结构形成平面型波导结构 212 以将光从一个功能块传送到其它功能块。光 402 入射在为接收光辐射而已被设计的结构 601 上，并且入射光的平面内波矢量组件被耦合到其被导入基于 PC 预处理部 602 处的平面型波导 212。在经过所述预处理单元 602 之后，光具有被定义的极化态。极化光耦合到 SPP，而 SPP 又激发位于活性 SERS 区域 604 最近处的解析物分子 603 的振动模式。从 SERS 活性区域出现的拉曼信号被耦合回波导 212 并且经过例如用于滤出入射光辐射 402 的波长的后续处理单元 605，以及被导入到提取光 403 的劈开面 606 处。

[0130] 图 6(b) 示出单片集成式装置，其中，用于接收和提取光辐射的结构和用于生成拉曼信号的活性结构被集成到一个光子晶体部 607。预定极化态的入射光 402 从平面外被耦合到平台的 SERS 活性区域。通过利用光子晶体带结构特性以及将光耦合到所想要的布洛赫 (Bloch) 模式中，而且同时与 SP 模式相互作用，可以同时执行许多操作。从平台出现的拉曼增强电磁信号 403 从平台接收光辐射的相同一侧被收集起来，即，在反射区域进行测量。可通过使光传送通过外部极化过滤器来定义入射光的极化态。在该实施例中，平台优选地包括位于光子晶体 SERS 活性表面下方的具有与所想要的拉曼信号重合的带阻的多层反射镜结构 301 以反射拉曼信号并将其导进反射区。这种构造表示了用于 SERS 活性平台的优选实施例。

[0131] 图 6(c) 描述第三实施例，其中，劈开面 606 作为用于接收光辐射的结构而起作用。通过平面型波导结构 212 从入口面 (entryfacet) 606 导出入射的电磁辐射 402 并将其耦合到光子带结构，这又耦合到 SERS 活性区域的 SP 模式。光子的带结构和波导间的空间决定耦合强度：距离越短，耦合就越强。SERS 活性区域和用于提取光辐射的结构都被集成到一个结构单元 608。从平面外收集从 SERS 活性区域出现的拉曼信号 403，并将其用于后续处理及探测。

### [0132] 系统

[0133] 在本发明的第二方面中，提供了一种用于探测和分析解析物的系统，如图 10 所示示意性示出。与标准的拉曼测量相比，该系统提供拉曼增强信号以使得较少的入射辐射能够被使用而同时仍然获得可接受的信噪比 (SNR)。

[0134] 该系统包括：光源 1001，用于发射电磁辐射；功能单元 1002，用于预处理光信号；结构 1003。用于接收光辐射；结构 1006，用于生成拉曼信号；功能单元 1004，用于后续处理拉曼增强信号；结构 1005，用于提取光辐射；以及传感器 1007，用于探测拉曼增强电磁辐射。用于预处理的和接收光辐射的单元 1002、1003 以及用于后续处理和提取光辐射的单元 1004、1005 可以通过另外分枝进行互换，如图 10 所示意性描绘，即，功能预 / 后续处理单元可以被集成到器件中或器件外部。

[0135] 图 10 所描述的预处理功能可以包括对入射的 EM 辐射进行极化控制和 / 或进行过滤，这种功能可以或是从外部通过单个极化器和光学过滤器实现，或是在平面中实现。如果在平面内耦合光，预处理过程就可以与一个芯片上的 SERS 活性平台单片集成，正如前有关平台的上下文所描述。例如，可将 PC 部定义在平面内，以使得其用作波长或极化过滤器。

[0136] 后续处理单元可以过滤泵辅光来改善 SNR，可以为探测而过滤所想要的极化状态，或者可以用于空间分解所发射的光子的不同能量，因此可以用作单片集成的光谱分析器。如果在平面中探测到拉曼信号，其例如可以被引导到穿透波导中心的分开的 PC 部，从而用

作超棱镜、极化过滤器、或光谱过滤器。另外，可以定义构成 SERS 活性区域的 PC 晶格以使 SPP 的传导方向对其各自的能量非常敏感。

[0137] 因此，人们可以识别两种类型的能够独立地导致系统配置的最小化以及减少构成系统所需部件数量的部件集成。第一，功能块可与 SERS 活性区域一起被集成到相同芯片上。第二，被定义在相同生物芯片上的相邻的功能块可以被组合进一个结构元件。

[0138] 第一种集成类型的例子如图 6(a) 所示。除了已经描述的，其还可以集成该系统的有源部件 (active component)，即，用于发射光辐射的光源以及用于通过定义位于临近被动 (passive, 或称无源) 波导区域的活动 (active, 或称有源) 区域来探测发向生物芯片上的 SERS 信号的传感器，从而减少对外部光源和 / 或外部光探测器的需求。

[0139] 第二种集成类型的例子如图 6(b) 和图 6(c) 所示。接收和 / 或提取光辐射以及生成拉曼信号的相邻的功能块被分别集成到结构元件 607、608。

[0140] 因此，可以将图 10 所描述的许多功能块单片集成到单片集成式部件中，因此减少构成该系统的单个部件的数量，从而节省空间和部件成本。

#### [0141] 方法

[0142] 在本发明的第三方面中，提供了一种使用上述的系统及平台来探测和分析解析物的方法。图 8 示意性示出该方法。将解析物被带入 (851) 到 PC SERS 活动区域的邻近处。打开光源 (852) 并且其电磁辐射被传送通过预处理单元。调整 (853) 预处理单元的布置，以或是从表面的上方区域或是从位于表面下方的平面型波导结构把具有预定入射参数（如，波长、极化状态、和 / 或入射角）的光耦合到 SERS 活动区域。

[0143] 光激发各种等离子振子状态，这些状态可相互匹配以及可将能量传送到被吸收物分子的不同振动模式。基于所选择的系统配置，使用上述分光仪或其它如上所勾画的装置，拉曼信号就被收集，传送经过预处理单元，并从平面上或平面外进行探测 (854)。

[0144] 图 16A、B、C 示出，根据次数与波长的相互关系并使用所要求权利的 PC-SERS 衬底来探测实验性拉曼信号。苯硫酚的自组装单分子层 (SAM) 位于 PC-SERS 衬底的表面并且使用雷尼绍 (Renishaw) 拉曼分光仪进行探测。在图 16A、B、C 的插图中示出 PC-SERS 结构的 SEM 微结构图。在所有结构上的金属覆层都标定为 300nm。

[0145] 在图 16A 所示的结构中，SERS 活性（活动）区域包括金属覆层的方形晶格空气柱光子晶体区域。空气柱的晶格间距大约为 600nm，这比与归因于粗糙度 ( $\sim 50\text{nm}$ ) 的 SERS 增强相关的现有技术的结构在尺寸上约大一个数量级。如图所述，来自苯硫酚的 SAM 的拉曼信号强调了来自 PC-SERS 衬底的 SERS 的探测的可行性。由于它们的小尺寸维数，使用昂贵的直接写入电子束光刻，或另外的纳米压印，来平版印刷技术性典型定义这些结构。

[0146] 为了用更加合理的费效比进行制备，图 16B 所示的结构由包括排列在  $2\mu\text{m}$  间距的倒置棱椎体的金属覆层的受调制的光子晶体表面组成，而图 16C 所示的结构是由包括具有位于倒置棱椎体顶点处被深度刻蚀的圆柱形孔的倒置棱椎体的金属覆层的褶皱表面组成。可以使用低成本的照相平版印刷技术来定义这些结构。深（高长宽比）圆柱形孔典型地深于  $40\mu\text{m}$  并且在此实施例中是具有  $0.3\mu\text{m}$  金金属覆层的  $6\mu\text{m}$  晶格间距。为了强调极佳的再现性，在 PC-SERS 衬底的  $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$  的区域周围的 25 个不同的位置收集用于苯硫酚 SAM 的一些拉曼信号的。与不同的实验背景水平相比，在  $1071\text{cm}^{-1}$  处峰高的、针对不同实验的背景级的相对标准差对于高长宽比的结构计算为 7.0%，而对于倒置棱椎体结构则为

9.9%。也注意到,基于所使用的 PC-SERS 结构,可大大减少拉曼信号的背景(以经过大的波数范围所探测到的宽背景信号为特征)。特别地,在图 16C 中示出的高长宽比结构显著地减少该效应。这归因于以与无方向性的散射背景信号相反的方向性形式在平面外被有效耦合的拉曼信号。

[0147] 为了表现对产生于 PC-SERS 活性区域中的表面粗糙褶皱的 SERS 信号的潜在贡献的特性,已获得了金属覆层的倒置棱锥体 SERS 结构的高分辨率场发射 Gun SEM(FEG-SEM),正如图 17A 所示。可以看出侧壁上的粗糙属于在深度为 50nm 到 100nm 的微柱周围的 20nm 数量级的气孔的 70nm 数量级。

[0148] 为了进行控制比较,已研究到了在具有相同粗糙表面褶皱的未图样化的金层上的苯硫酚 SAM 的 SERS 效应。在图 17B(其中小图示出了表面的 SEM)中示出所测量的 SERS 信号的结果。点划线表示使用与产生了图 16A、B、C 的结果的实验中所使用的相同的获得时间和设置而获得的拉曼光谱,而实线表示的是比上述获得时间长 6 倍的获得时间。任何拉曼信号(Raman signature)的明显缺少表示没有探测到苯硫酚,并且因此,所研究的平坦的粗糙化金表面不是 SERS 活性区域。

[0149] 然而,当详细检测图 17A 中金属覆层的倒置棱锥体 SERS 结构的散射特性时,归因于长尺寸图样化等离子体振子的带结构的许多强特征是很明显的。图 17C 示出反射率实验的结果,其中,不同波长的平行的激光入射在不同入射角处的结构上。等离子体振子的能量(以及角频率)针对入射角  $\theta$  而被绘出。结果的等高线图表示倒置棱锥体 PC-SERS 衬底的 2D 等离子体振子散射图。虚线 1706 表示入射光耦合到与该结构的大范围周期性调制相关的不同衍射模式的过程。然而,岛 1703 的离散复杂的图样源于表面和定位等离子体振子,并且归因于金属覆层的倒置棱锥体结构。当光被耦合到这些被定位的等离子体振子区域,就可以获得 SERS。在 PC-SERS 参数的选择过程中,可定制这些岛的位置和丰度(abundance)以最优化这些引起高可再现性 SERS 信号的 SERS 效应。

[0150] 已经在具有从 0.4  $\mu\text{m}$  变化到 6  $\mu\text{m}$  的 PC 间距的结构上进行了实验并且这些结构显示了具有从样本到样本小于 15% 变化的极好再现性。

[0151] 在图 18F 中,被定位的等离子体振子共振与 SERS 信号中的泵浦激光波长的匹配效应是很明显的。在此实验中,4-氨基苯硫酚的单分子层覆盖层被附加到与参考图 18A 描述的内容相类似的分级的倒置棱锥体结构。从图 18F 的绘制中可以很清楚地看出对  $1080\text{cm}^{-1}$  线的 SERS 信号(以次数为单位)被大大增强,这是因为通过改变以微米计的倒置的凹坑深度来把被定位的等离子体振子引入到具有被激发的泵浦激光的共振中。

[0152] 本发明的另一方面,图 19 示出制备相容的且对波长灵敏的金属电介质光子晶体结构的平面图,该结构具有包括但不限于倒置棱锥体的子区域的阵列。平台包括子区域的阵列,其中每个孔或凹陷的横向程度都沿着所述阵列变化。在水平方向以及竖直方向由 1901 和 1902 所定义的子区域包括排列在相同间距 1903 的不同尺寸的多个倒置的多面体。在子区域中的每个倒置的多面体都提供不同的被定位的等离子体振子共振,并且因此使得最优的域定位以用于对输入激光波长进行操作的各种距离范围。此外,被定位的等离子体振子共振的距离范围使得不同波长的输出拉曼光往回耦合到等离子体振子共振并且传导到输出耦合区域。为了改善 SERS 信号的再现性,入射激光点的大小 1904 被允许覆盖至少一个子区域。

[0153] 制备方法

[0154] 在本发明的第四方面中,提供了一种用于制备 SERS 活性平台的方法。在图 8A(a)–(k) 中示意性示出的制备过程包括:外延生长步骤、图样定义阶段、高度各向异性蚀刻处理过程,以及金属蒸发阶段。

[0155] 在图 8A(b) 所描述的第一步中,多层的电介质结构 104 在衬底 108(图 8A(a)) 的顶部外延生长以形成诸如多层反射镜结构或波导结构。此外延生长技术可选自但不限于以下组技术:分子束外延(MBE)、金属有机物气相外延(MOVPE)、气态源分子束外延(GSMBE)/化学束外延(CBE) / 金属有机源分子束外延(MOMBE)、液相外延(LPE)、原子层外延(ALE)、氢化物(或卤化物)气相外延(HVPE)、气相生长、固相外延。

[0156] 在图 8A(c) 所描述的第二步中,刻蚀掩膜层 802 被优选地沉积在抗蚀层 801 之后的包覆层 103 的经过有机清洗的表面上。刻蚀掩膜层 802 可以包括电介质或金属材料,并且其厚度被选择来使其在逼近所想要的刻蚀深度之前将用作在以后刻蚀处理过程中的阴影掩膜。掩膜材料可以使用诸如真空溅射(sputtering) 或电子束蒸发过程来沉积。

[0157] 随后,可以使用下述方法之一种来定义在抗蚀层中((图 8A(d))) 的图样:照相平版印刷术、电子束刻蚀、干涉刻蚀、或抗蚀层冲洗后的压印刻蚀。然后使用高度选择性刻蚀处理过程将图样转换到刻蚀掩膜(图 8A(e)),该高度选择性刻蚀过程有选择地除去刻蚀掩膜 802 而同时不将其刻蚀到上层材料 103。

[0158] 通过使用第二步,高度各向异性刻蚀处理过程,使用作为阴影刻蚀掩膜的打孔层 803 将孔或凹陷 804 转移到衬底,正如图 8A(f) 所示。下面的示例性刻蚀处理过程可用于这些目的:电子回旋加速振子辅助的反应离子刻蚀(ECR-RIE),化学辅助离子束刻蚀(CAIBE),感应耦合等离子体反应离子刻蚀(ICP-RIE),离子束处理或阳极刻蚀。

[0159] 取决于是否在衬底表面的顶部需要金属覆层,来分别或是去除或是保留刻蚀掩膜的剩余部分。如果如图 8A(j) 所示来将刻蚀掩膜去除,则可以采用干刻蚀或湿刻蚀过程来实现。

[0160] 如图 8A(g) 和 8A(j) 所示,粘合层 208(例如,诸如铬或氢硫基-丙基-三甲基色氨酸的单分子层)被沉积到金属表面以改善贵金属与衬底的粘合。然后,将贵金属沉积或镀(电镀或非电解镀)到样本 103 顶部的粘合层的顶部以及孔 105 和 106(图 8A(h) 和 8A(k))的内侧。为了保证该结构在空气柱的底部和侧壁上都具有金属电介质层,粒子流 1201 相对与衬底表面的常态以适当的角度倾斜,如图 12 所示。然后,当材料被沉积在样本上时,衬底 1202 安装于其上的结构 1203 就被连续旋转。如果先前没有去除刻蚀掩膜,则现在将其移除以形成孤立的金属覆层的空气气孔 105、106(air holes)(图 8A(i))。

[0161] 基于金属沉积或镀的方法,可以控制金属电介质层的粗糙褶皱。这主要是在 10nm–100nm 的量级的小尺寸粗糙度范围。可以通过制备沉积处理过程的条件来控制粗糙度,这些条件可影响粗糙的范围以及尺寸。相关参数的例子包括沉积速率、衬底温度、射频功率水平以及腔室的真空气压。粗糙褶皱的深度也可以依赖于所沉积的金属电介质层的厚度。

[0162] 如图 13 所示,所制备的结构将会具有金属电介质的表面的侧面调制,其中,金属电介质覆层的孔的上表面 1301 低于下层电介质衬底的上表面 1302。

[0163] 另一制备方法中,采用了各向异性湿刻蚀来定义抗蚀层图样定义之后的孔 / 凹

陷。各向异性湿刻蚀是公知的技术并且普遍使用于 MEM 领域。运用沿着单晶硅的特定晶面的择优刻蚀过程来将预先确定的倒置多面体结构定义在衬底的表面上。通过选择硅片的晶体定向、抗蚀层图样以及刻蚀持续时间来确定形状。一旦倒置多面体的所有面都沿着衬底的 {111} 晶面时，刻蚀过程将会停止。在最简单的形式中，选择 {100} 单晶片表面 850，正如图 8B(a) 所示。刻蚀掩膜层 851 被优选地沉积在经过有机清洗的单晶硅的表面。刻蚀掩膜层 851 可以包括有选择地抵抗各向异性湿刻蚀的电介质材料。这些典型地是氮化硅或氧化硅。其后，可将图样定义到抗蚀层 852，并随之使用前述技术之一将图样转移到掩膜（图 8B(b))。

[0164] 通过使用各向异性湿刻蚀，形成凹陷 854，正如图 8B(c) 和图 8B(g) 所示。用于各向异性湿刻蚀的湿刻蚀处理化学物的一些实例是 EDP (乙二氨邻苯二酚)、CsOH、KOH、NaOH 或 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (联氨)。注意，也可通过温度和浓度来控制刻蚀速率。在 {100} 表面定向的晶片的情况下，当允许刻蚀自然停止时，就形成倒置棱锥体结构。在衬底的上表面（如图 8B(c) 和图 8B(d) 中虚线所示）和有角度的小面之间的角度约为 54°。掩膜中被刻蚀的子区域的位置决定倒置棱锥体的位置。然而，需要注意，如果允许各向异性刻蚀自然停止，掩膜上阵列中的元件的形状就变得不相关并且就形成如图 8B(g) 的结构。所形成的倒置棱锥体的形状最终由硅晶面的定向确定以及，在 {100} 的情况下，形成倒置棱锥体。倒置棱锥体的尺寸将依赖于掩膜子区域 857 的尺寸并且向外延伸，一直到子区域的周长被棱锥体基底完全包围为止，正如图 8(k) 所示。如果允许各向异性湿刻蚀过早地结束，那么就会形成更加复杂的截头棱锥体结构形状。这显示在 {100} 晶体衬底定向的图 8B(c) 中。

[0165] 在另一优选实施例中，在各向异性湿刻蚀之后，附加执行一另外的刻蚀步骤。这就提供了如图 8B(I) 所示的经组合的倒置棱锥体 - 孔结构。孔 858 的截面采用刻蚀掩膜子区域的形状（如在 857 中）。可以使用高度各向异性反应离子刻蚀、离子束处理或阳极刻蚀来实现刻蚀过程。可以得到具有与晶格间距相比为 10 : 1 的孔深度的结构。

[0166] 如前所述，取决于衬底表面的顶部是否需要覆层，分别或去除或保留刻蚀掩膜的剩余部分，正如图 8B(d) 和图 8B(f)、以及图 8B(h) 和图 8B(j)。如果希望去除刻蚀掩膜，正如图 8B(e) 和图 8B(i) 示意性所示，就可以采用或干或湿刻蚀处理过程来实现。

[0167] 相关于图 8A，在对倒置的棱锥体和高长宽比的孔定义之后，金属层沉积的步骤与前面描述的情况相同。

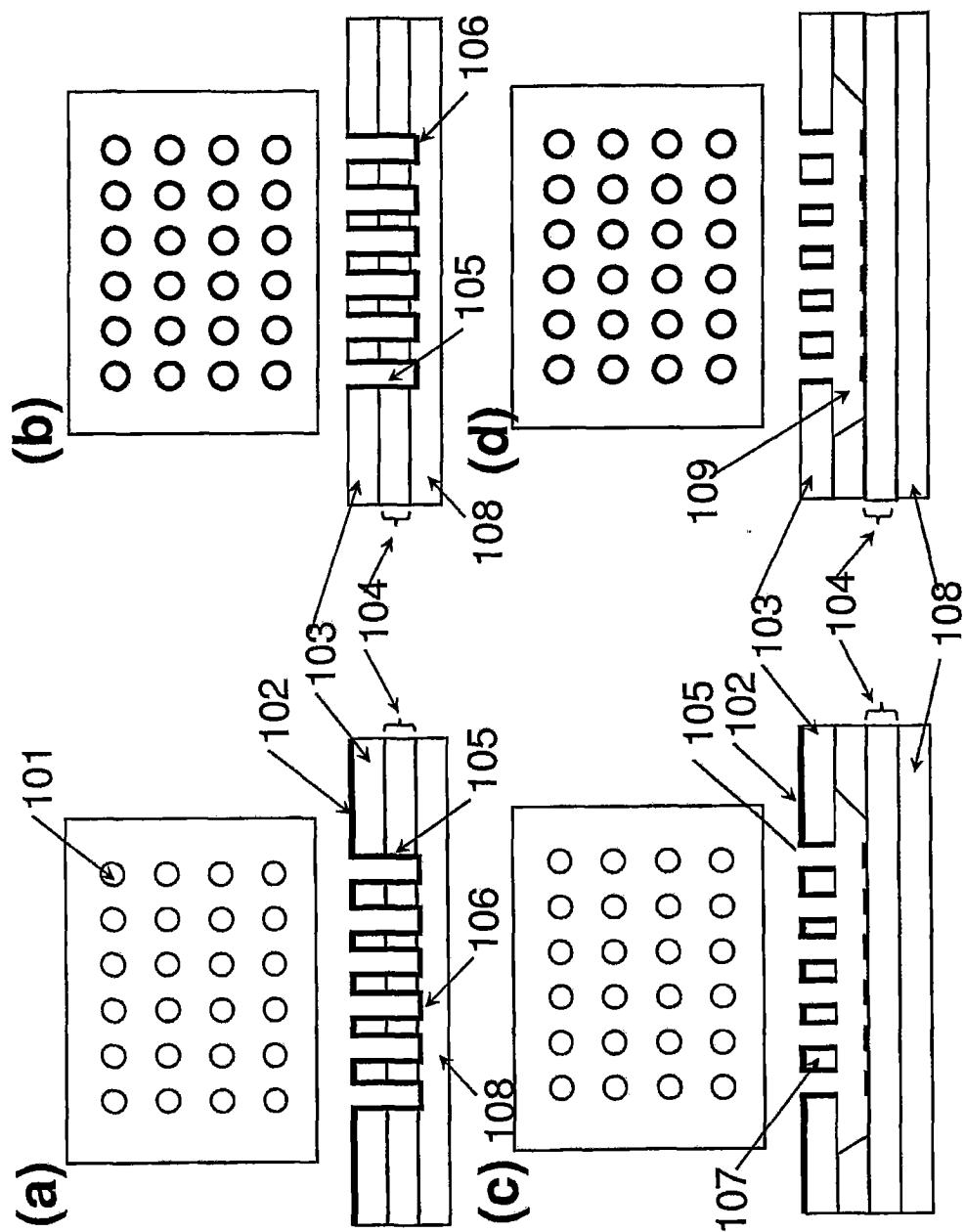


图 1

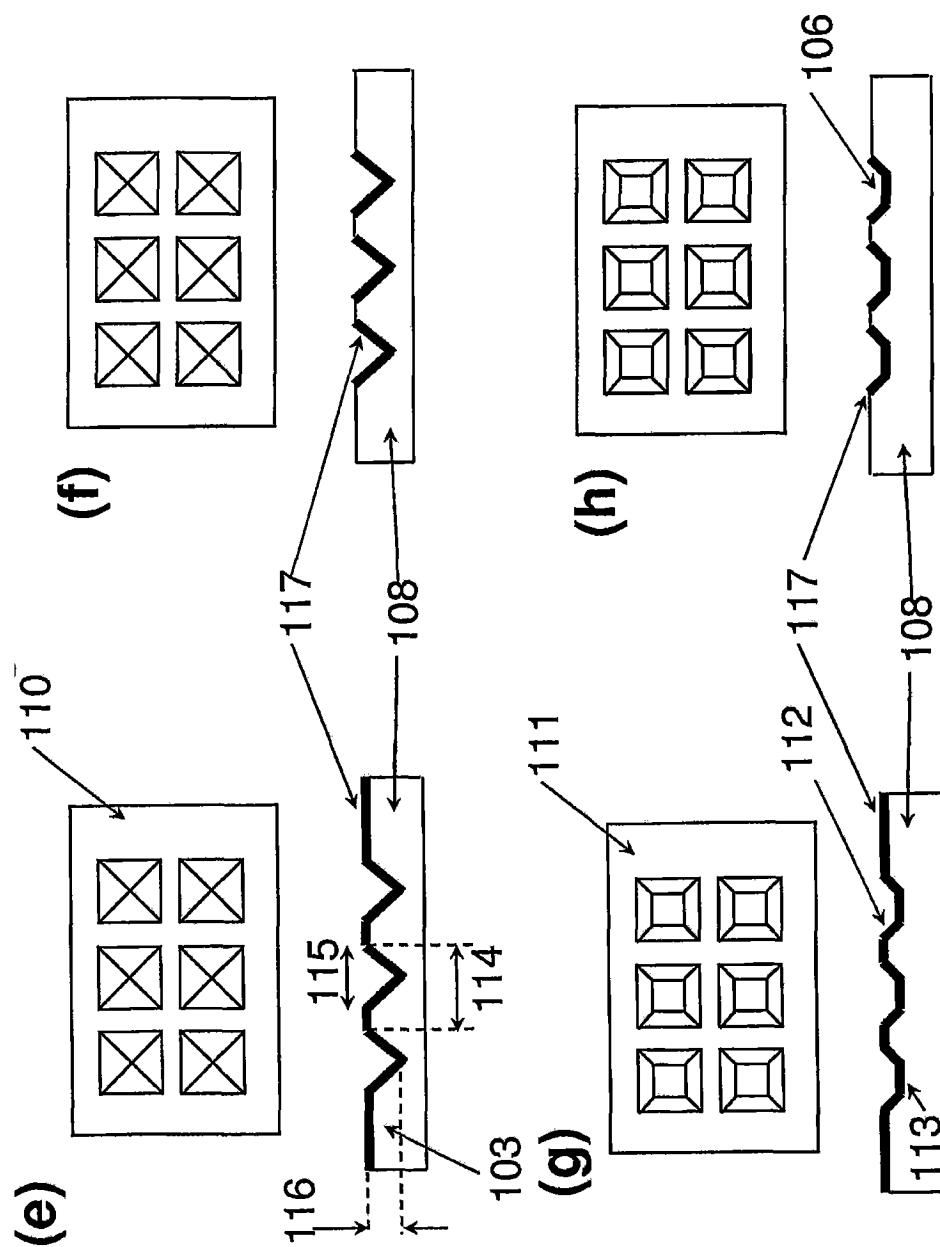


图 1 (续前)

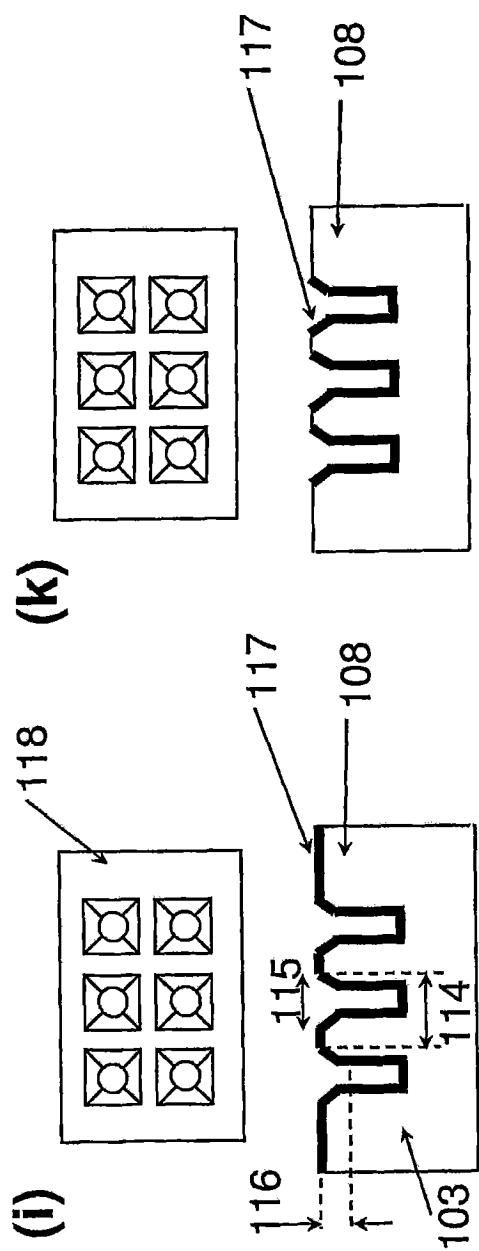


图 1 (续前)

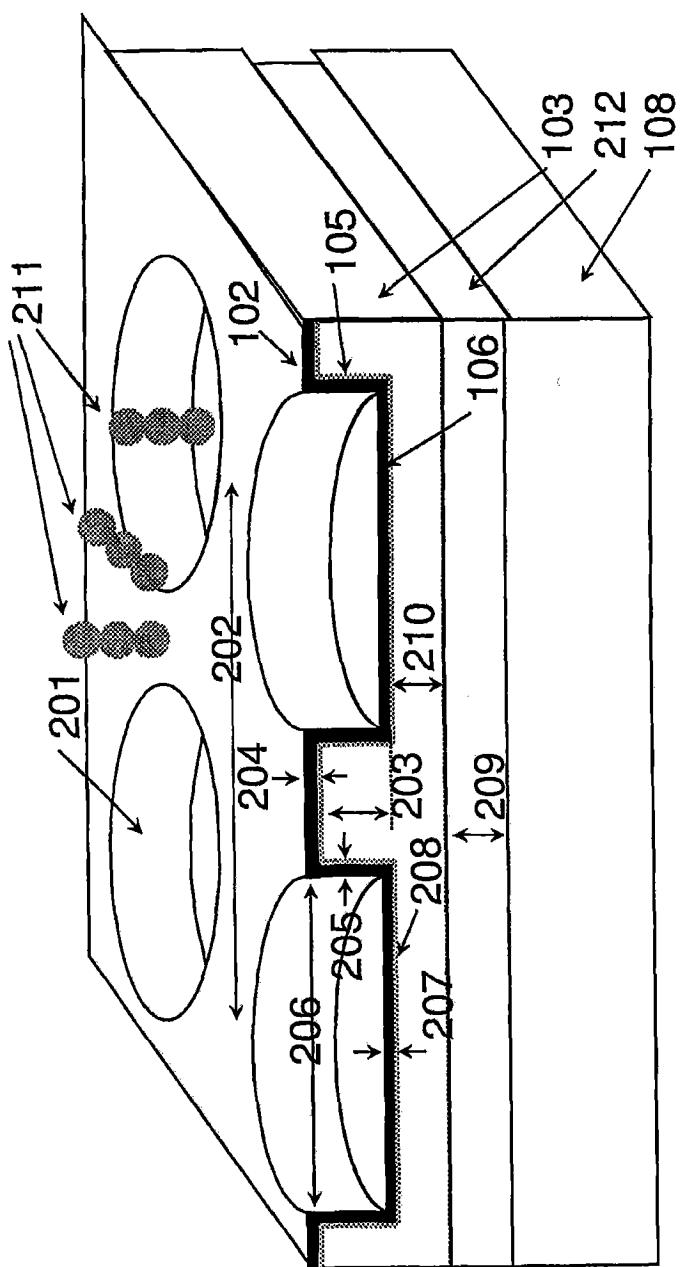


图 2

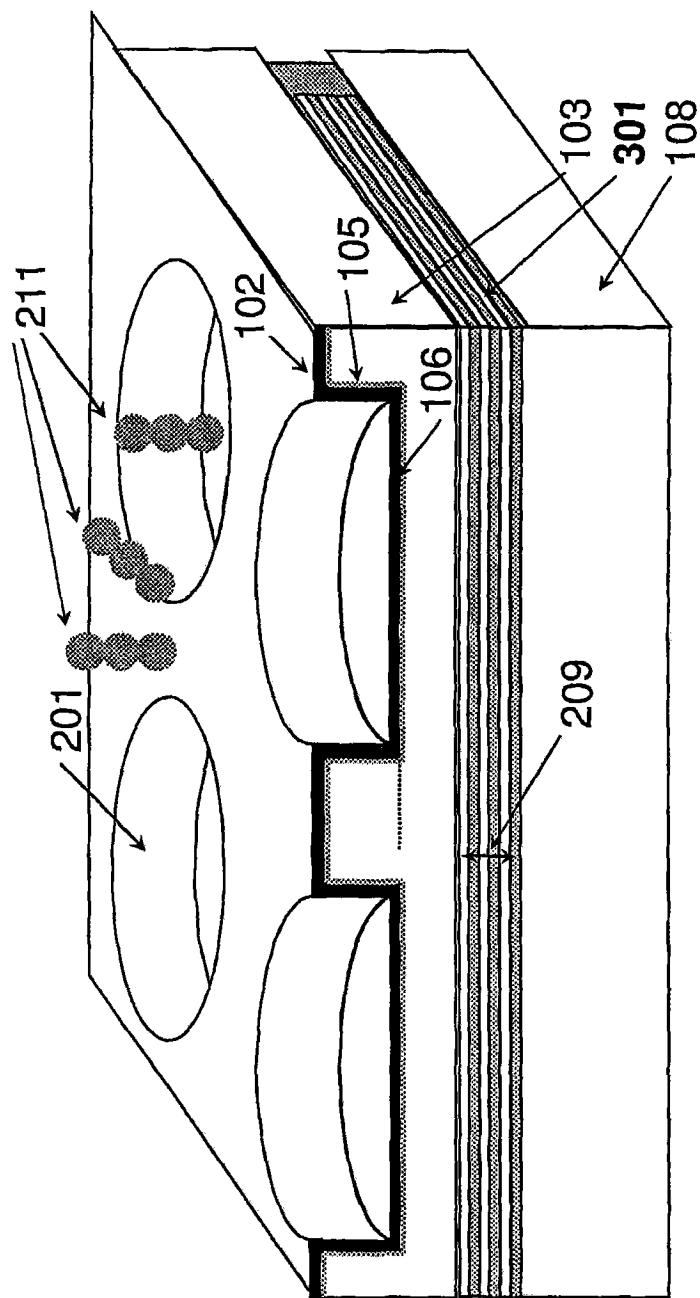


图 3

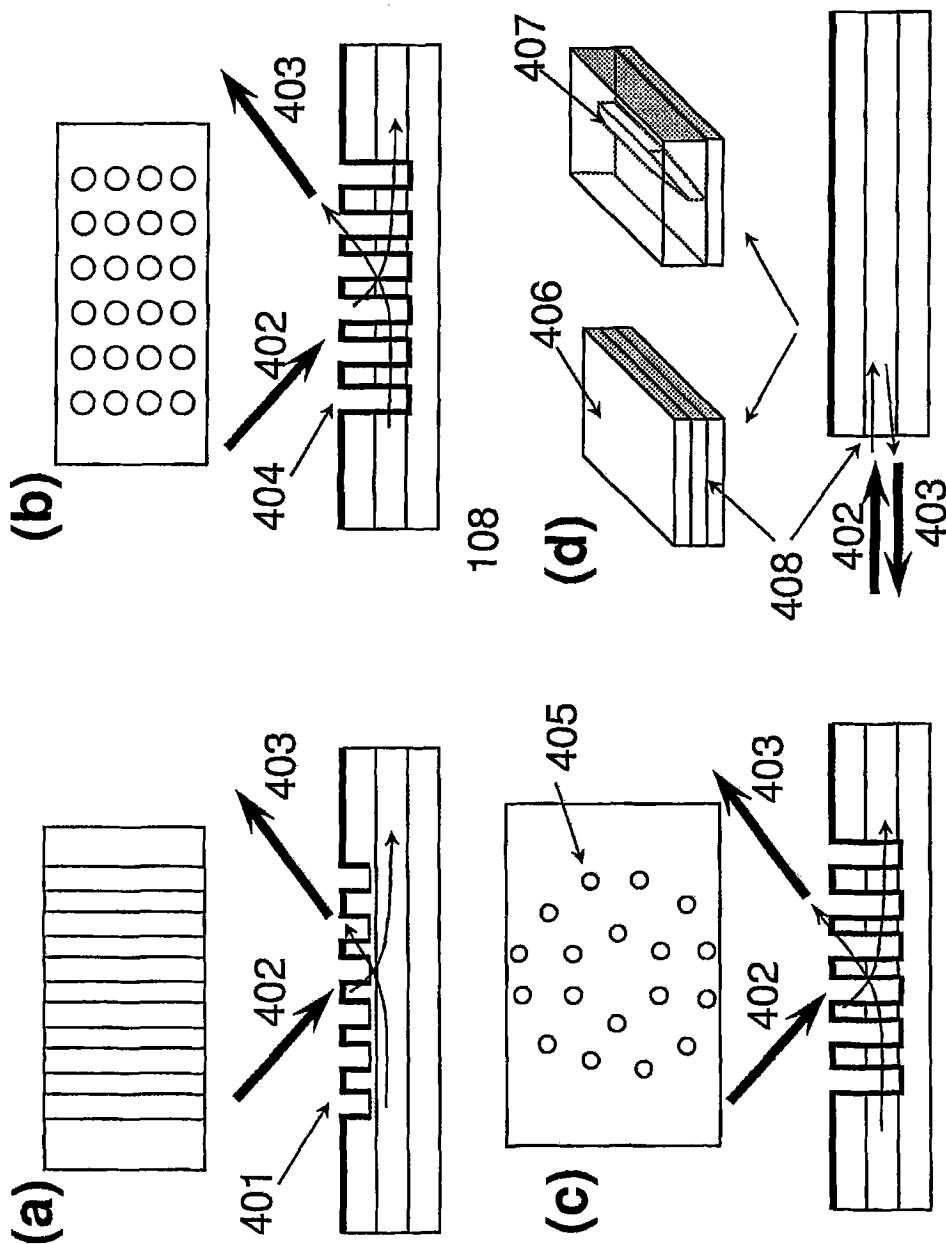


图 4

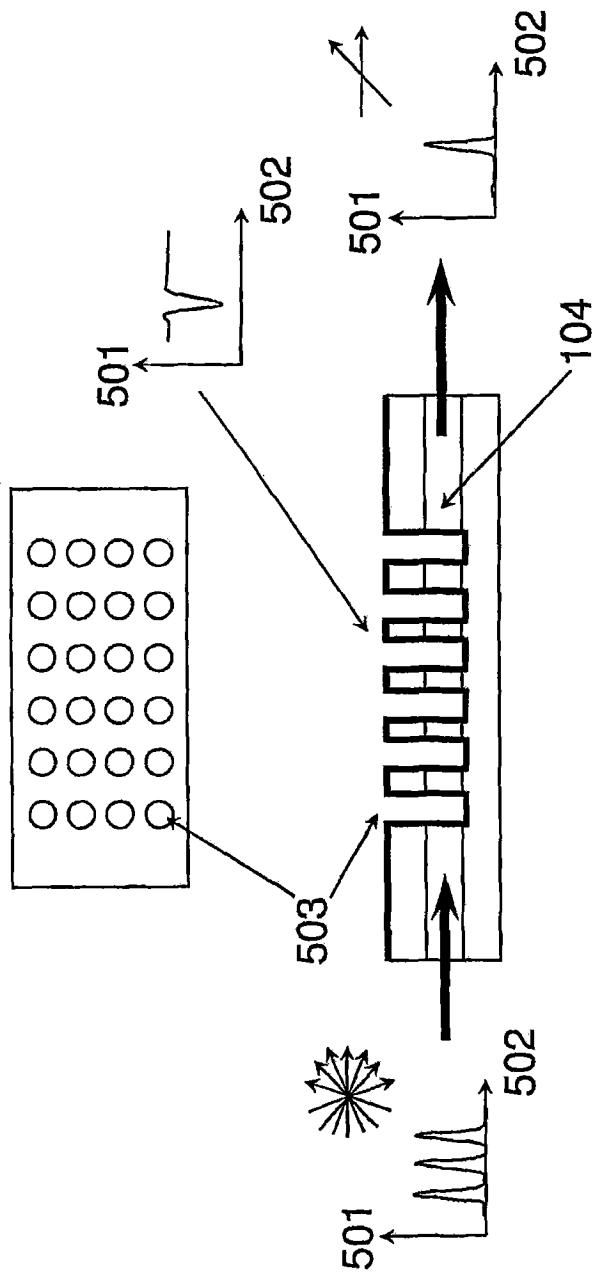


图 5

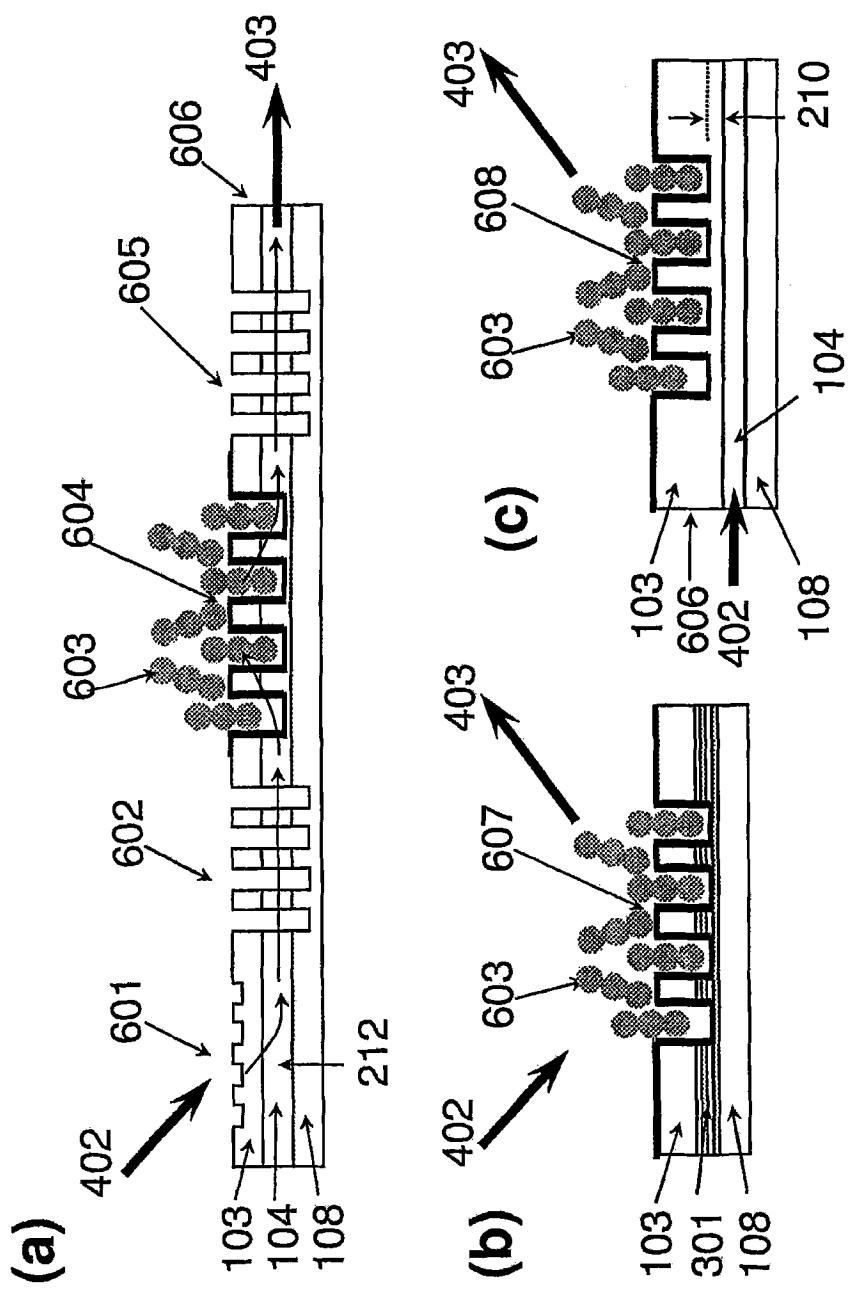


图 6

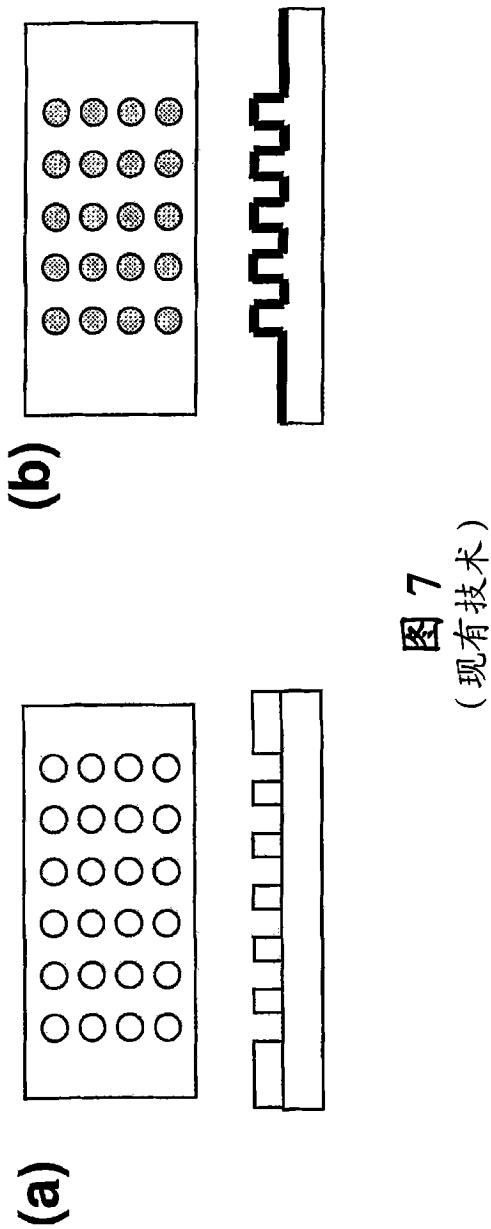


图 7  
(现有技术)

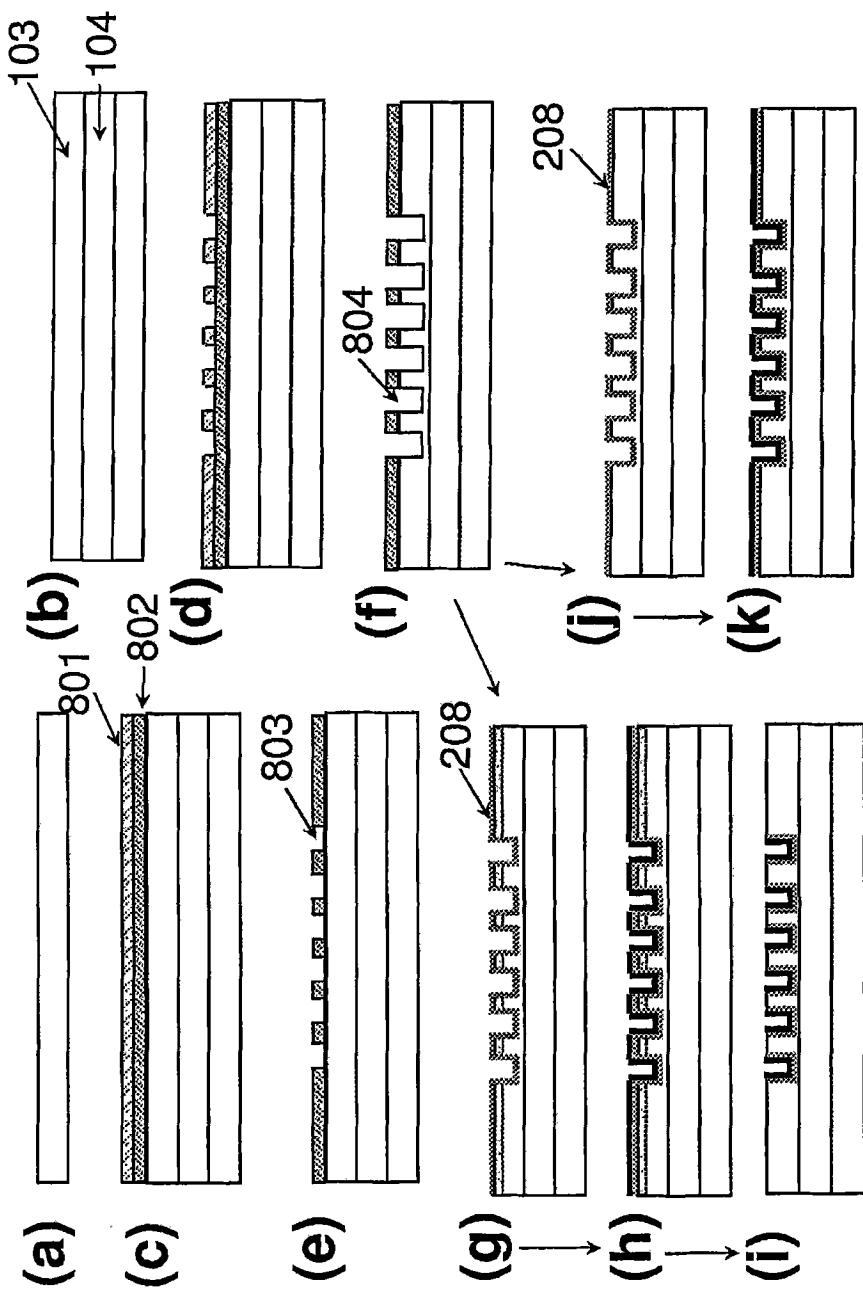


图 8A

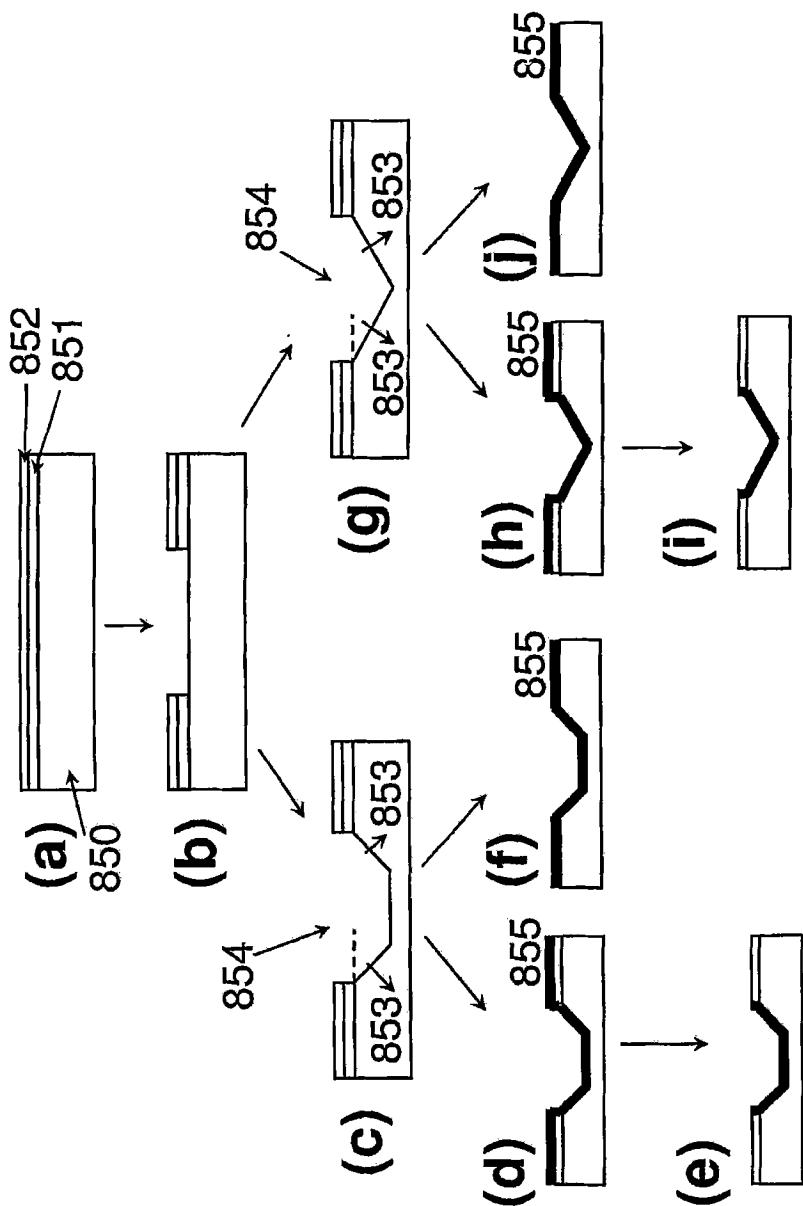


图 8B

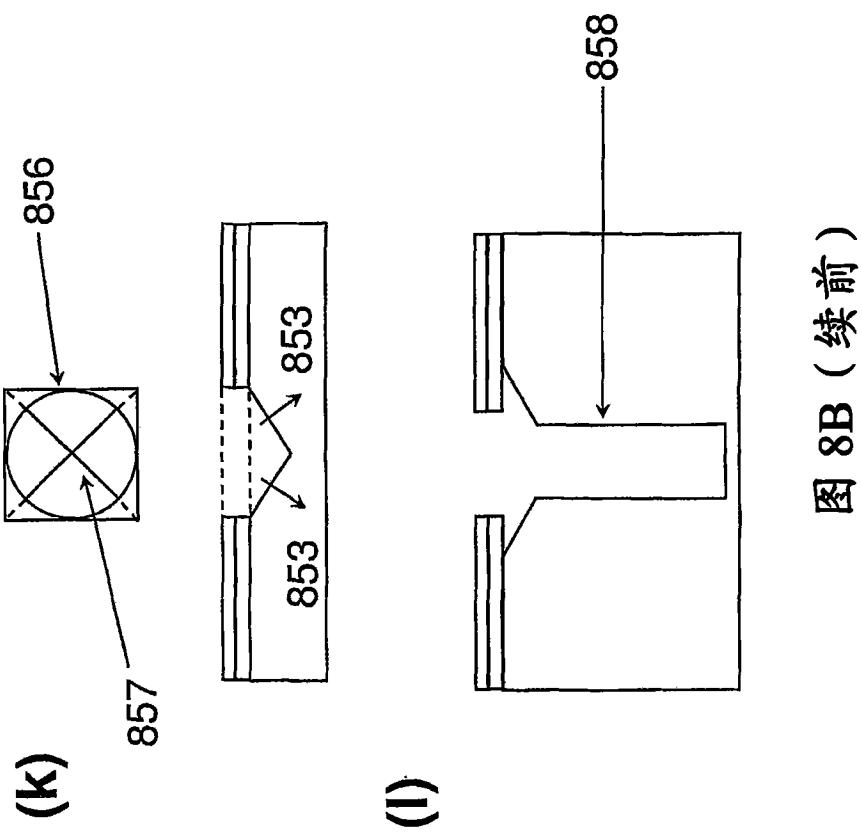


图 8B (续前)

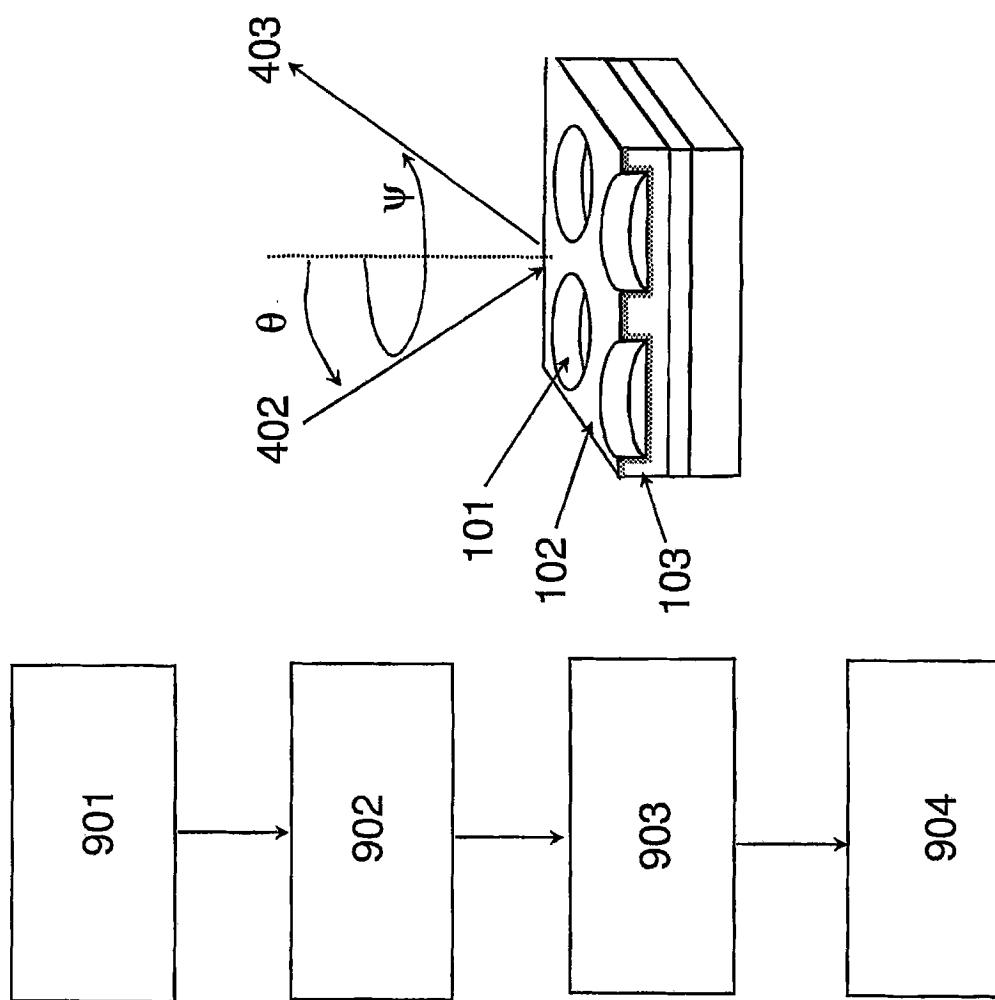


图 9

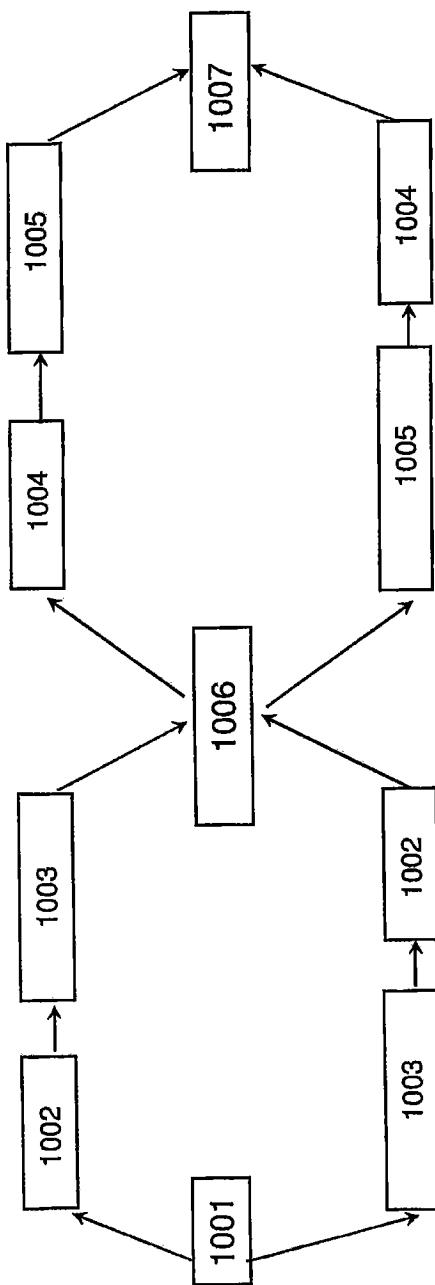


图 10

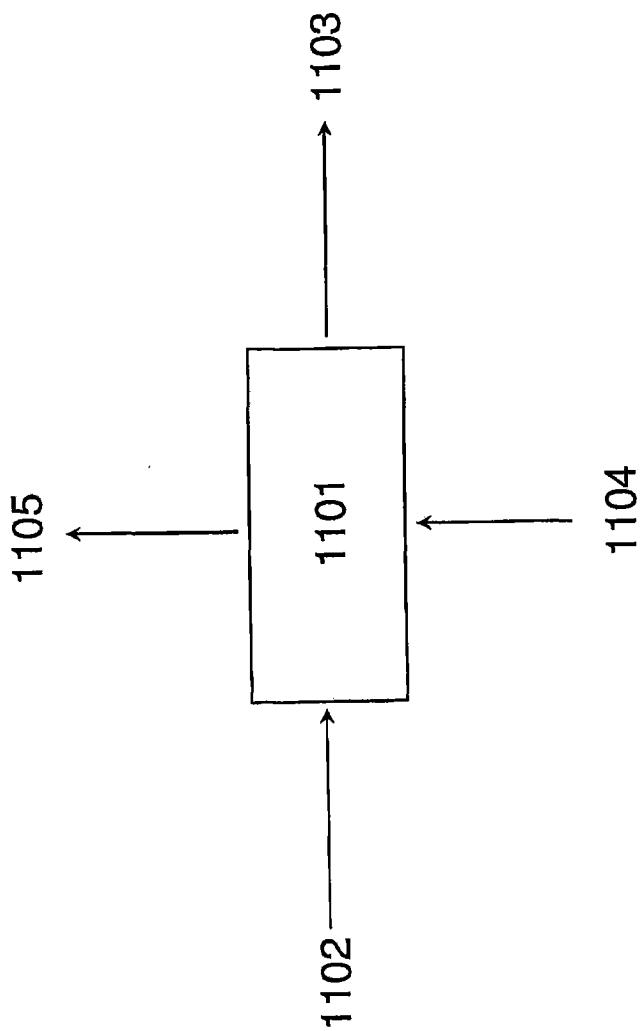


图 11

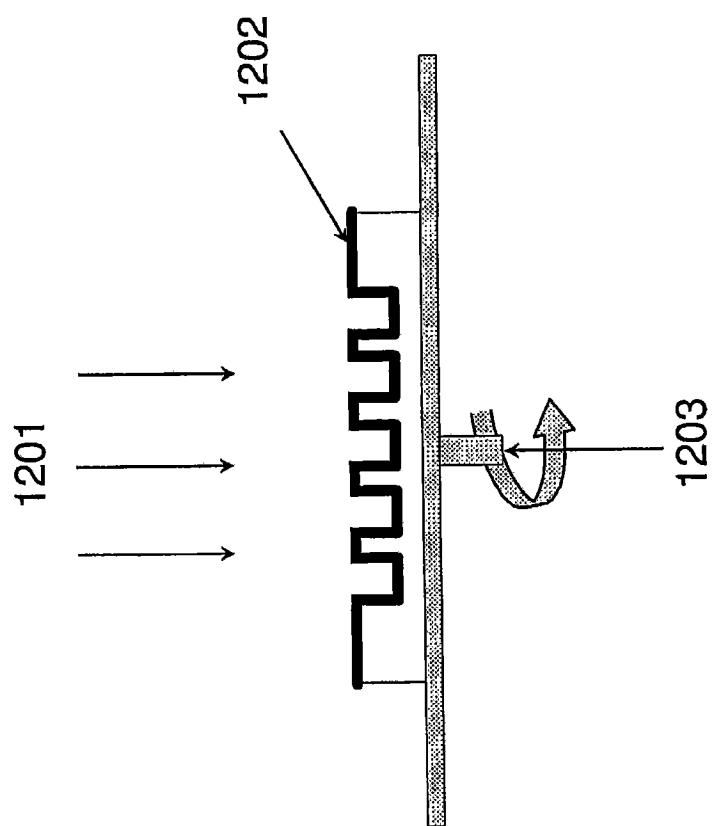


图 12

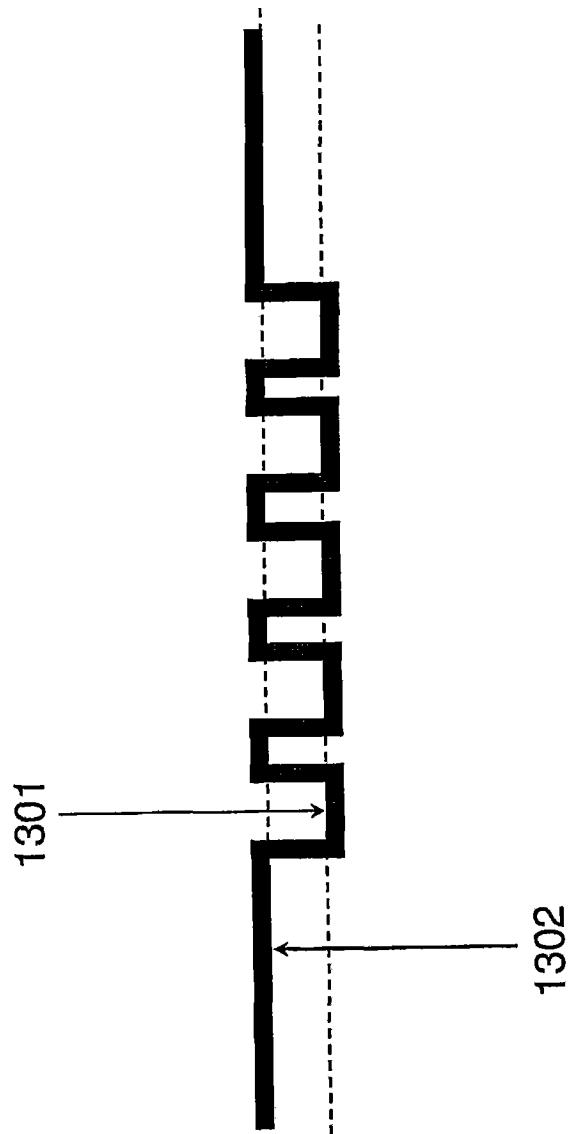


图 13

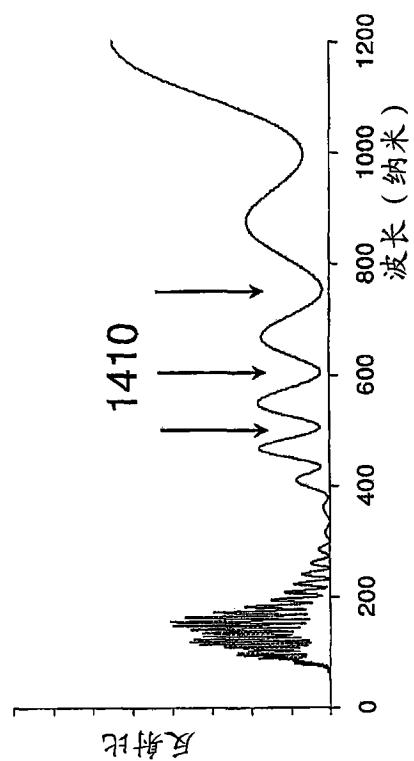


图 14A

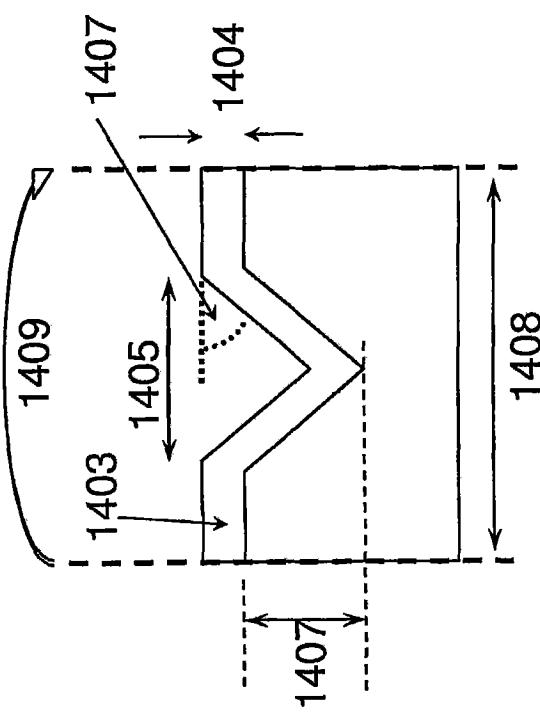


图 14B

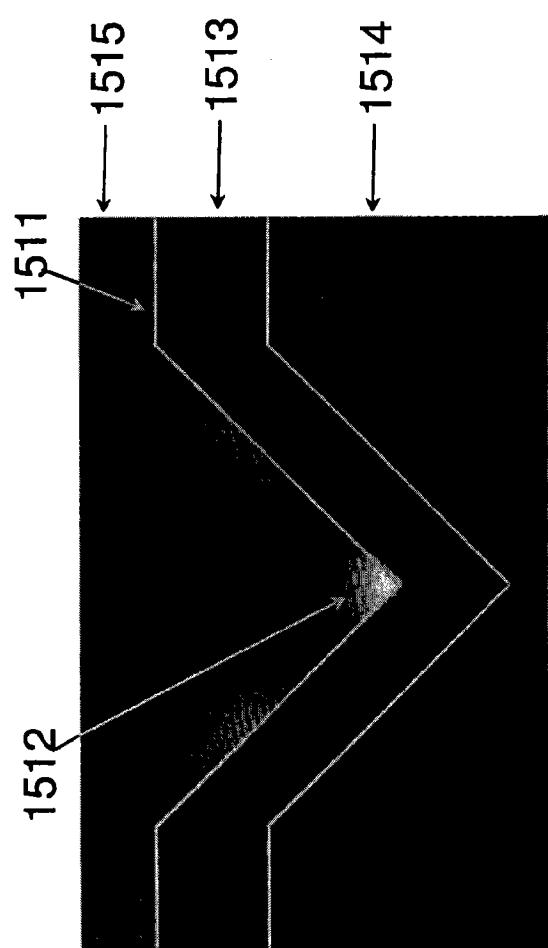


图 15A

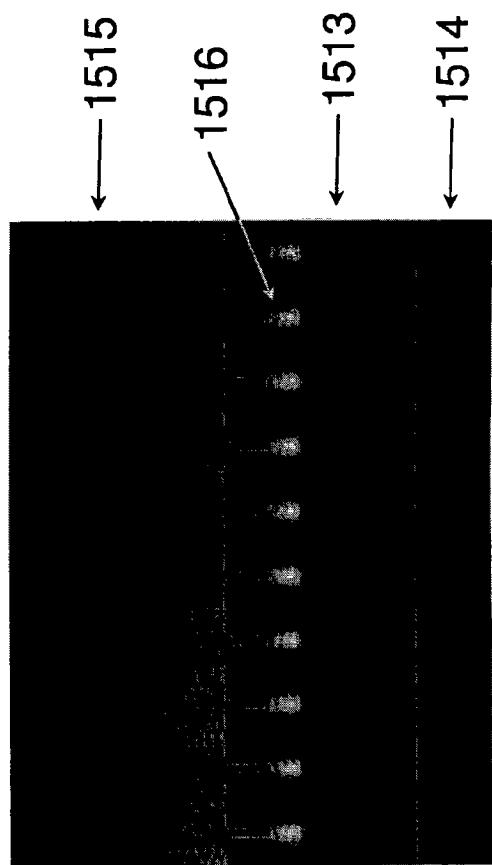


图 15B

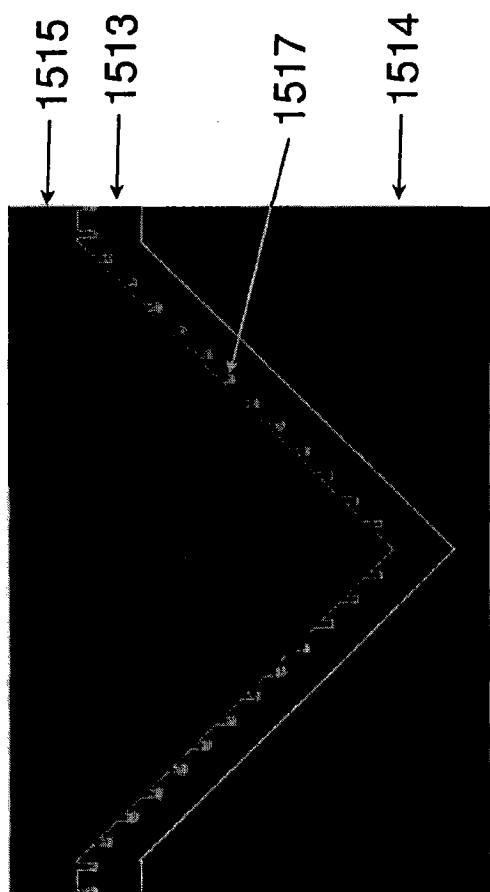


图 15C

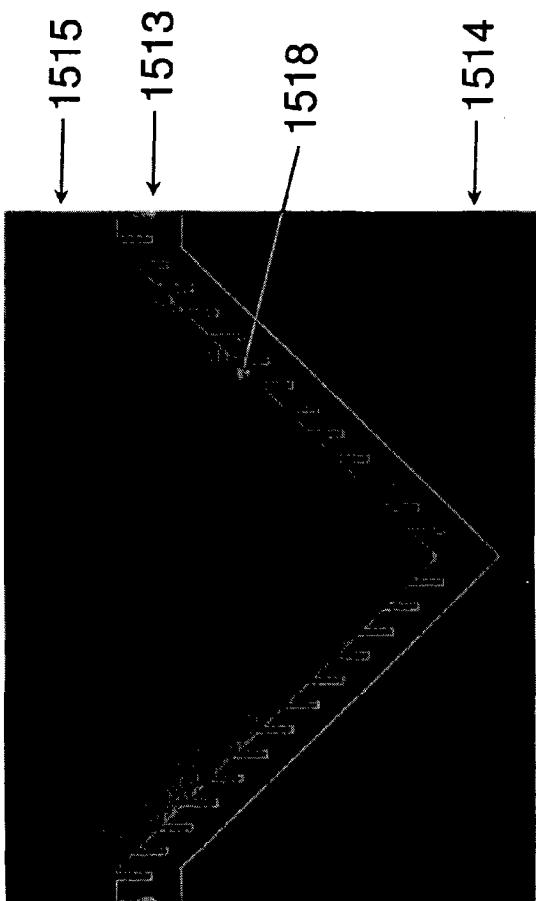


图 15D

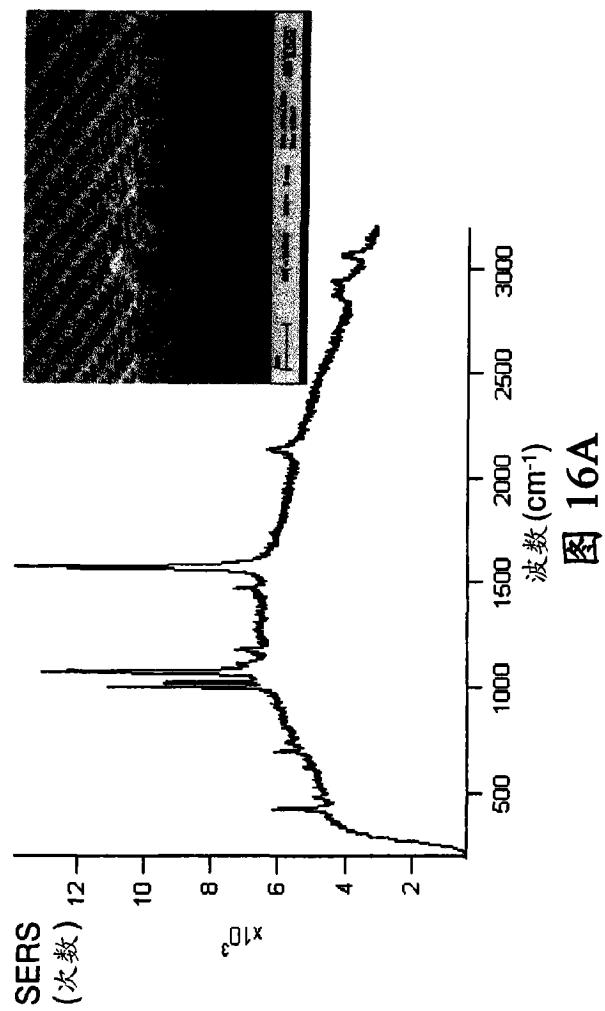


图 16A

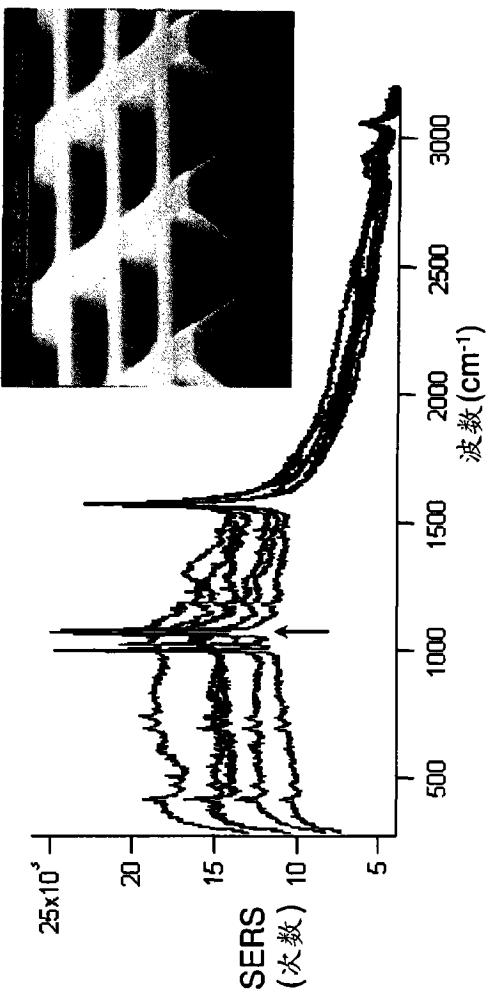


图 16B

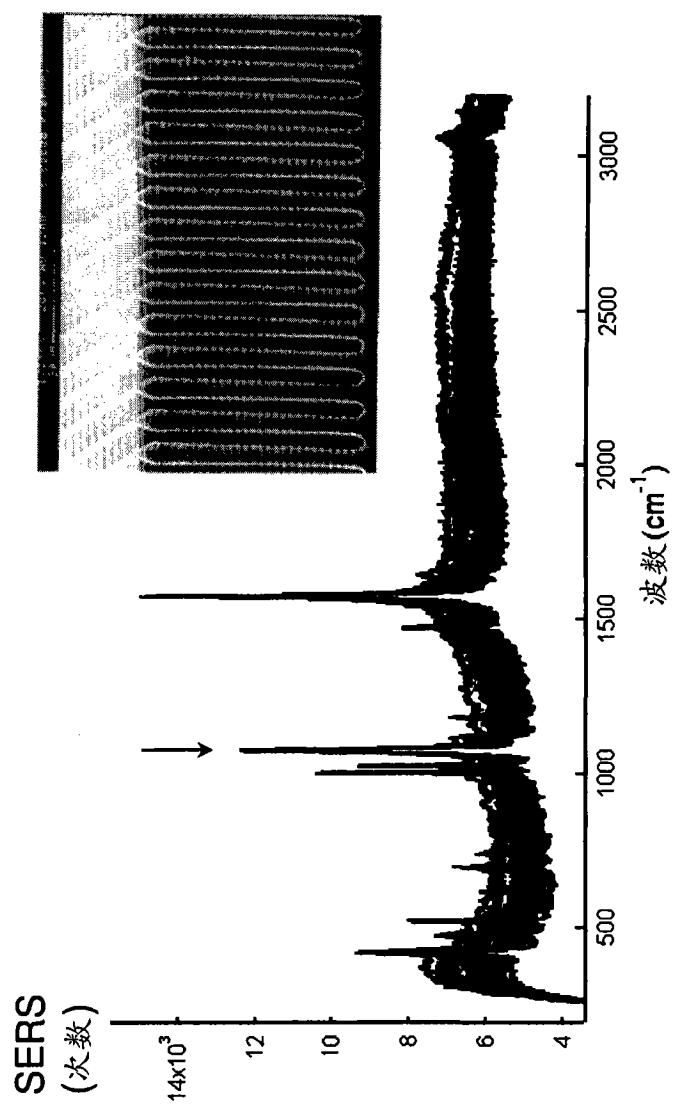


图 16C

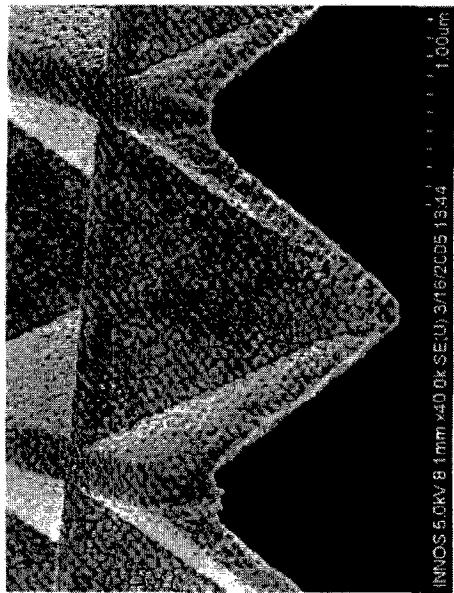


图 17A

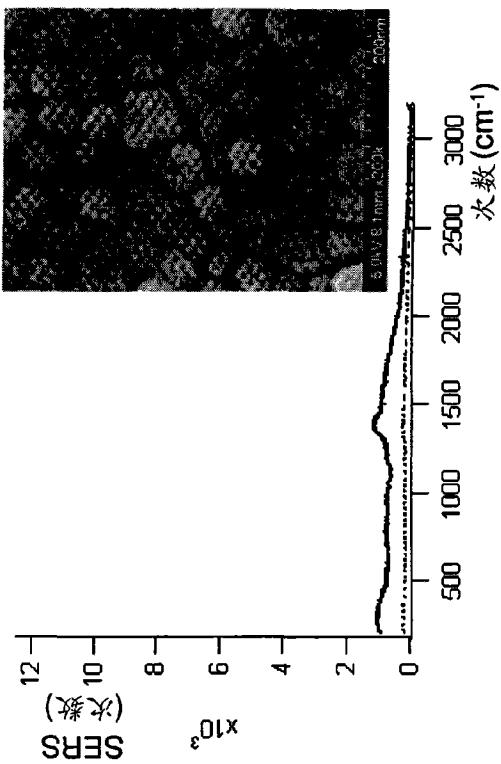


图 17B

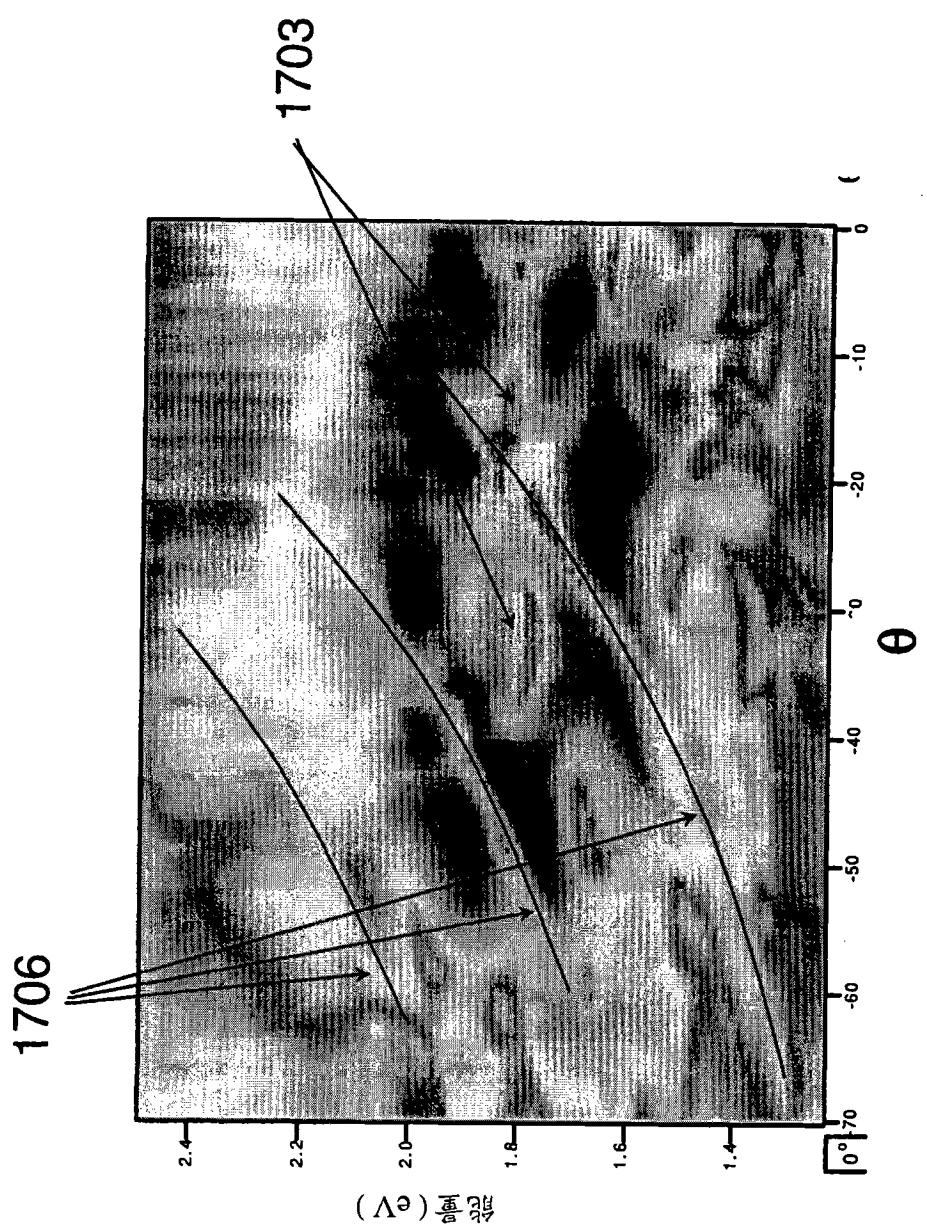


图 17C

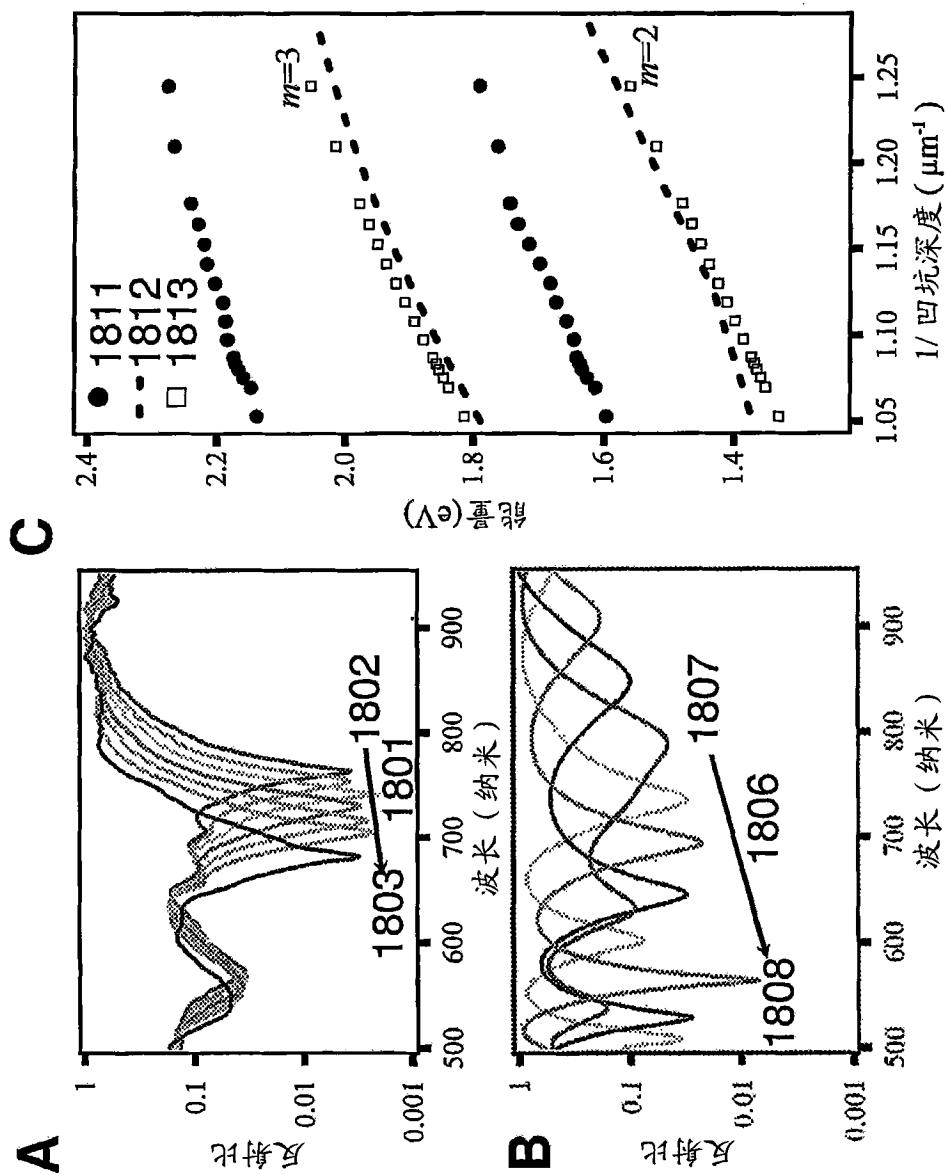


图 18

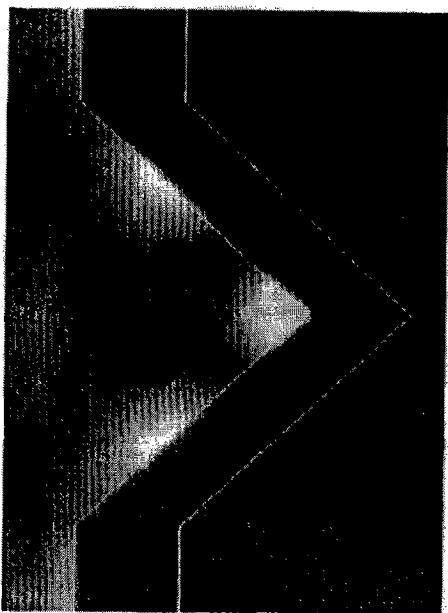


图 18D

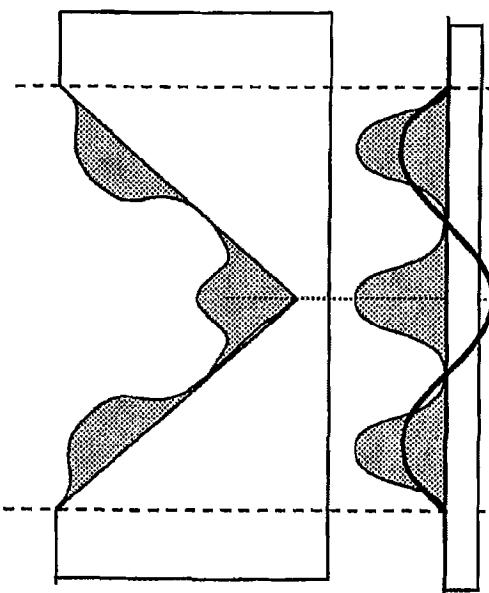


图 18E

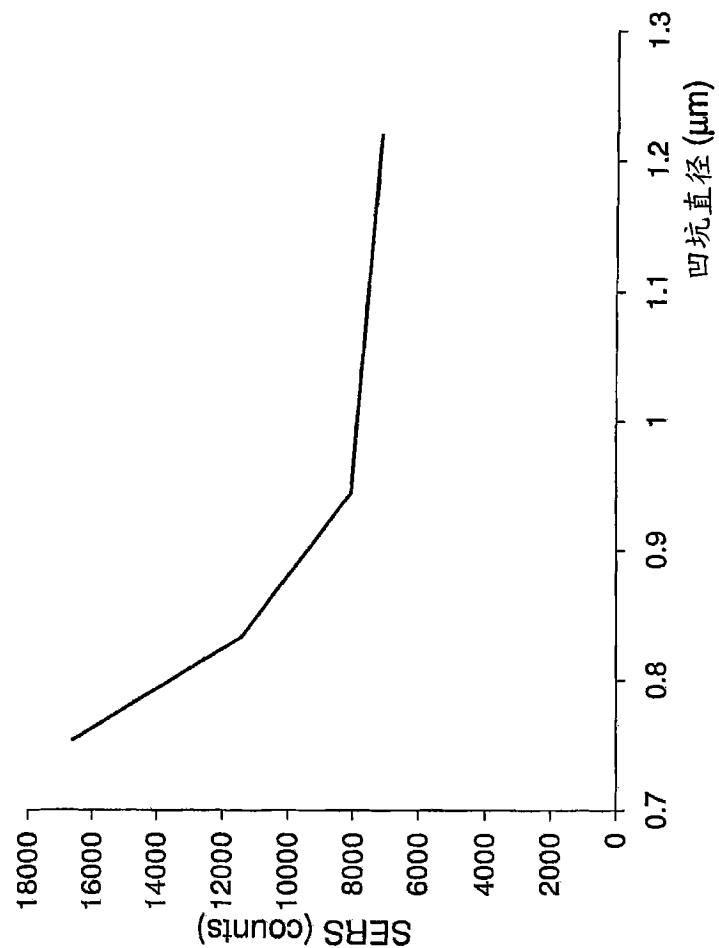


图 18F

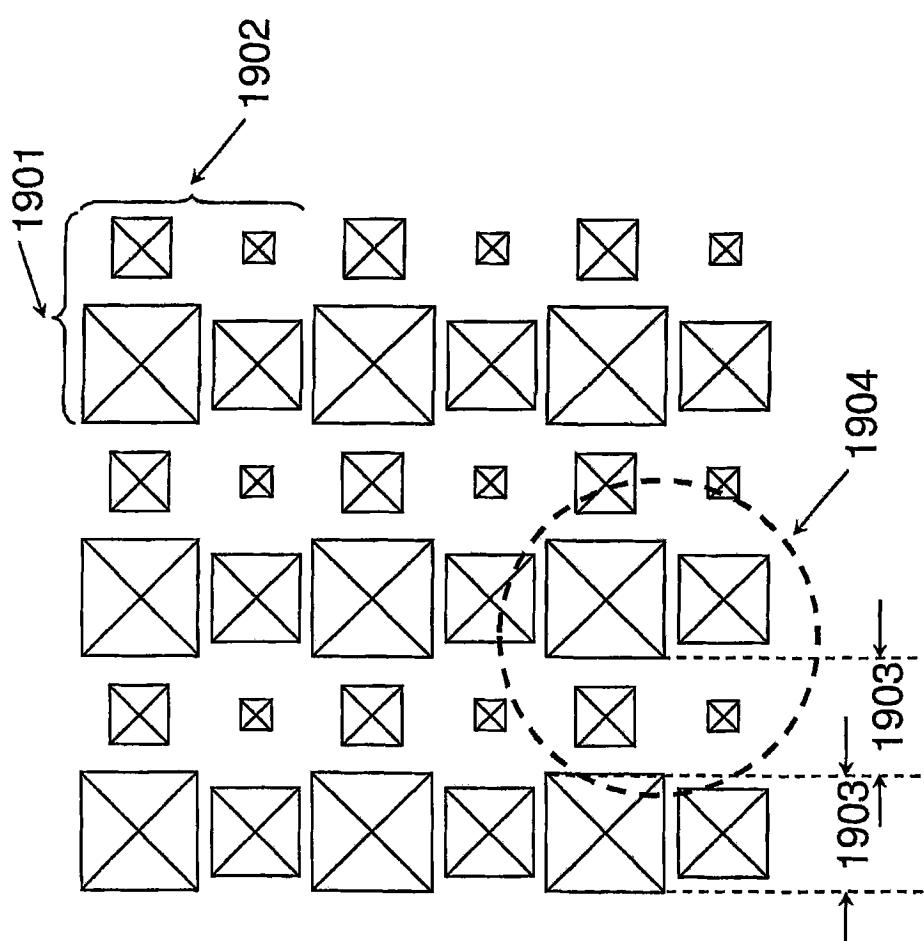


图 19