

УДК 621.373.826

УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТА SERS ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОЛНОЙ В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

И. А. Богинская¹, Р. А. Сиразов³, И. А. Нечепуренко^{1,2}, А. В. Дорофеев^{1,2,3},
И. В. Быков¹, К. Н. Афанасьев¹, М. В. Седова¹, И. А. Рыжиков¹, А. П. Виноградов^{1,2,3},
А. В. Еременко^{4,5}, И. А. Будашов^{4,5}, И. Н. Курочкин^{4,5}

¹ Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13

² Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Духова
127055, Москва, Сущевская ул., д.22

³ Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700, Долгопрудный, Институтский пер., 9

⁴ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, 4

⁵ Химический факультет МГУ им. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3

Статья поступила в редакцию 11 октября 2017 г.

Аннотация. В работе продемонстрировано усиление гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) с использованием одномерного фотонного кристалла (ФК) в качестве резонансной подложки. В режиме нарушенного полного внутреннего отражения (схема Кречманна) на поверхности ФК/вакуум, где расположен слой SERS, возникает высокая интенсивность поля, связанная с наличием поверхностной волны. Путем численных расчетов показано, что предлагаемый метод может повысить чувствительность традиционных методов SERS на 2–3 порядка. Продемонстрирована методика определения качества многослойной подложки с помощью эллипсометрии.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, фотонные кристаллы, поверхностные волны, эллипсометрия.

Abstract. Surface enhanced Raman scattering (SERS) effect enhancement with a dielectric multilayer structure (1D photonic crystal) is proposed. The photonic crystal is used as a resonant substrate. The enhancement is due to the high field intensity at the PC/vacuum interface, where the SERS-active layer is placed. Numerical

calculations show a possibility of 2-3 orders enhancement of SERS signal. We also propose a method of photonic crystal quality characterization with the use of spectroscopic ellipsometry. In the hypothetic lossless case the amplitude reflection coefficient does not reveal the presence of resonance. Only the phase of the reflection coefficient shows a resonant behavior, which is seen in the ellipsometric spectrum. Losses in the real system, which are caused by scattering and absorption, lead to the appearance of dip in the amplitude reflection spectrum. At some value of losses, the dip falls to zero, which is analogous to the same situation in Kretschmann effect. Further growth of losses leads to the decrease in the dip depth. We have shown that transition through the point of zero reflection is accompanied by an abrupt change in the ellipsometric spectrum. Thus, we argue that only the structures, which have losses below the aforementioned value, may be efficient as resonant SERS substrates.

Keywords: Raman scattering, photonic crystal, surface waves, ellipsometry.

Введение

Широко используемым методом спектроскопии является метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) [1]. В этом методе использование плазмонных наночастиц приводит к гигантским коэффициентам усиления. Стремительное развитие SERS методов принесло очень важные практические результаты, что обусловлено значительным (на несколько порядков) усилением эффекта комбинационного рассеяния света. Усиление рамановского рассеяния достигает 10^{10} – 10^{14} [2]. Точное теоретическое объяснение наблюдаемого эффекта до сих пор должным образом не проведено. Однако можно выделить два ключевых механизма, по которым происходит усиление. Первый механизм – это химическое усиление, возникающее за счет взаимодействия исследуемого вещества с поверхностью [3]. Второй механизм – электродинамический, заключающийся в локальном увеличении интенсивности электромагнитного поля, взаимодействующего с исследуемым веществом [2]. Локальное увеличение интенсивности поля происходит за счет возбуждения поверхностных плазмонов.

Электродинамический механизм приводит к усилению рамановского рассеяния для любых веществ, в независимости от их химических свойств, поэтому исследованию этого механизма посвящено множество работ.

Большой интерес к SERS возникает также из-за прикладного значения рамановской спектроскопии. SERS методы находят свое применение при создании сенсоров единичных молекул [4]. Наибольший интерес к SERS возникает благодаря возможности создания сенсоров сложных органических молекул. Возможности современной диагностики заболеваний на ранних стадиях во многом зависят от способности обнаружить органические вещества в очень низких концентрациях. Именно SERS-спектроскопия способна обеспечить необходимую чувствительность [5, 6].

В данной работе сообщается о наблюдении дополнительного усиления сигнала комбинационного рассеяния при нанесении плазмонных наночастиц на поверхность фотонного кристалла. По аналогии с таммовскими состояниями электронов, на границе фотонного кристалла возникают локализованные состояния электромагнитного поля [7-10]. Такие состояния приводят к локальному увеличению интенсивности электромагнитного поля, что может быть использовано для усиления взаимодействия излучения с веществом. В данной работе предложен метод усиления рамановской спектроскопии, который сочетает в себе не только высокую эффективность, но и простоту экспериментальной реализации [11]. Предлагаемая здесь схема состоит из призмы, фотонного кристалла (ФК) и плазмонных наночастиц, расположенных на поверхности ФК. Свет падает на поверхность ФК через призму. Угол падения, частота и параметры ФК подбираются так, чтобы на границе ФК/вакуум было выполнено условие существования поверхностной волны [12]. Поверхностная волна усиливает локальную интенсивность поля на границе ФК/вакуум, где расположены плазмонные наночастицы. В результате значительно повышается эффективность возбуждения плазмонов, и если исследуемое вещество поместить вблизи наночастицы, можно ожидать существенного усиления эффекта комбинационного рассеяния.

Принцип усиления SERS поверхностной волной в фотонном кристалле

Усиление сигнала комбинационного рассеяния света с помощью поверхностной волны на границе диэлектрического ФК было продемонстрировано ранее в работе [13]. Был сделан важный шаг на пути использования чисто диэлектрических структур к усилению КР. Однако данный метод дает меньшее усиление (200) [13], чем то, которое дает SERS во многих его реализациях (до 10^{14} – 10^{15} раз, см., например, обзор [14]). Мы же в данной работе не предлагаем отказаться от плазмонных материалов. Напротив, мы предлагаем одновременно использовать диэлектрические и плазмонные структуры для достижения максимального усиления сигнала КР за счет нанесения слоя агрегатов плазмонных наночастиц в область усиления поля поверхностной волной (рис. 1). При этом усиление, создаваемое диэлектрической структурой, является дополнительным к тому, что дает SERS. Такой подход требует аккуратного учета влияния плазмонного слоя на свойства поверхностей волны, в частности, из-за поглощения наночастицами максимальное усиление поля поверхностной волной оказывается ограничено. Фактически, предложенная здесь структура использует гибрид поверхностной волны ФК и плазмона на металлических наночастицах.

Для создания поверхностной волны параметры ФК были подобраны на основе расчетов методом Т-матриц [12]. Выполнение условия существования поверхностной волны требует правильного выбора частоты при фиксированном угле падения. Эта задача решается измерением спектра отражения системы. Поверхностная волна усиливает локальную интенсивность поля на границе ФК/вакуум, где располагаются плазмонные наночастицы. В результате значительно повышается эффективность возбуждения плазмонов на наночастицах, и молекулы исследуемого вещества, находящиеся вблизи наночастиц, дают усиленный рамановский отклик. Аналогичная схема была предложена ранее в качестве чувствительного элемента, реагирующего на изменение диэлектрической проницаемости на поверхности ФК [15].

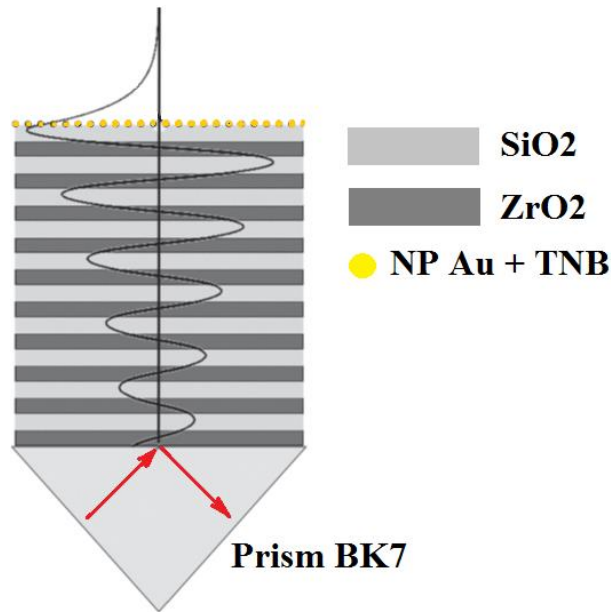


Рисунок 1. Геометрия системы.

Ввод луча через призму необходим для выполнения условия полного внутреннего отражения от вакуума на дальней границе ФК, в результате чего поле экспоненциально убывает в вакуум. Поле экспоненциально убывает также и вглубь ФК при удалении от этой границы, что связано с наличием запрещенной зоны ФК на данной частоте. Равенство поверхностных импедансов ФК и вакуума является условием возбуждения поверхностной волны в рассматриваемой системе [8].

При указанном условии ФК и граничащий с ним слой вакуума фактически становятся распределенными зеркалами резонатора, не имеющего полости. Добротность этого резонатора определяется как радиационными потерями (излучением обратно в призму), связанными с ограниченностью числа N периодов ФК, так и потерями на поглощение, возникающими при наличии поглощающих плазмонных частиц в максимуме поля. В реальной системе также сильны потери, обусловленные рассеянием на неровностях слоев. При совпадении частоты поверхностной волны с частотой плазмонного резонанса усиление локальной интенсивности поля приводит к усилению плазмонных колебаний наночастиц и, как следствие, к усилению рамановского отклика молекул, находящихся вблизи наночастиц.

Расчет показал, что диэлектрические многослойки вида (призма SiO_2) / $N \times \{\text{ZrO}_2, 105 \text{ нм} / \text{SiO}_2, 250 \text{ нм}\} / [\text{SERS}] / \text{Vacuum}$ должны создавать поверхностную волну при падении волны через стеклянную призму под углом, близким к 45° . Для образцов, состоящих из $N = 3$ и 4 пар слоев расчет предсказывает усиление интенсивности поля, соответственно, в 90 и 260 раз (сплошные линии на рис. 2а, б).

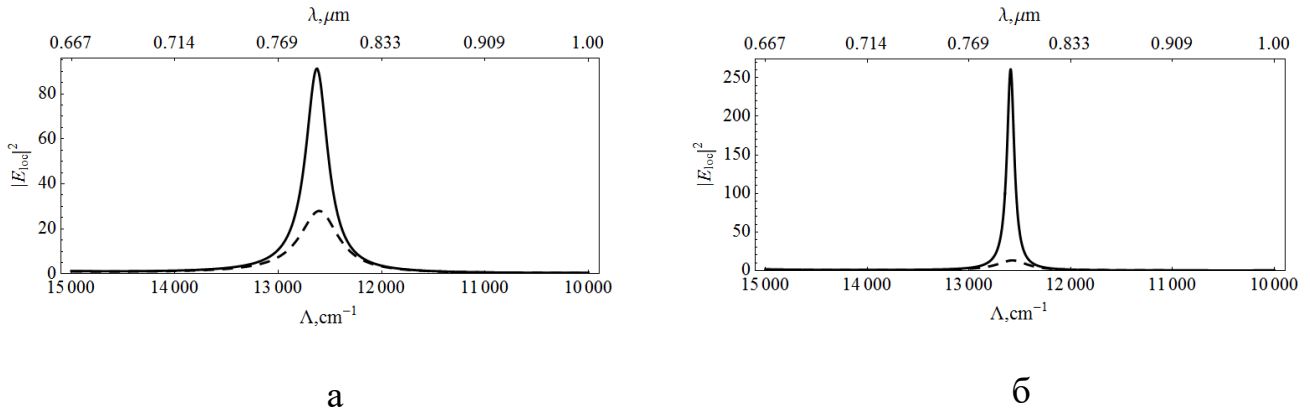


Рисунок 2. Расчет усиления интенсивности поля на дальней границе ФК: 3-слойный (а) и 4-слойный (б) ФК без потерь (сплошные линии) и с потерями, соответствующими эксперименту с нанесенным слоем СЕРС (штриховые линии).

Экспериментальная часть

Многослойные диэлектрические структуры были получены с помощью электронно-лучевого испарения в вакууме при давлении 10^{-5} Па. Скорость напыления составила 30 нм/сек. Контроль толщины пленок производили при помощи оптического контроля по пропусканию на контрольном образце. Предварительно производили очистку подложек в плазме на остаточной атмосфере при давлении в камере 10^{-3} Па.

Для наблюдения комбинационного рассеяния и эффекта SERS на подложки (многослойные и простые) наносилась тионитробензойная кислота (ТНБ), сорбированная на наночастицах золота. Модифицирование наночастиц золота со средним размером 56 нм проводили с помощью реактива Элмана (дитионитробензойная кислота, ДТНБ), как показано на рис. 3а. Результатом модификации является превращение ДТНБ в ТНБ и адсорбция ТНБ на

поверхности наночастицы золота через сульфидный мостик. Раствор модифицированных наночастиц наносили на фотонные кристаллы и на образец сравнения – простую подложку SiO₂.

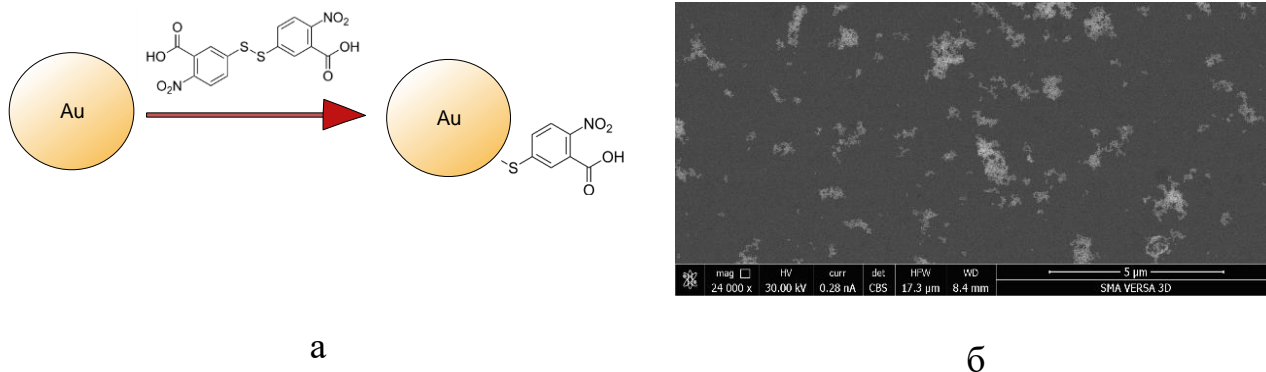


Рисунок 3. а. Схема модификации наночастиц золота реактивом Эллмана; б. сканирующая электронная микроскопия распределения наночастиц на поверхности подложки.

Контроль качества сформированных покрытий (как с нанесенным слоем SERS, так и без него) проводили при помощи эллипсометрических исследований на спектроскопическом эллипсометре САГ (Россия).

Эффект дополнительного усиления SERS регистрировался спектрометром комбинационного рассеяния WITek (Германия). Преимуществами данного спектрометра является использование диэлектрической фазовой решетки в спектрографе, безлинзовая схема передачи излучения, охлаждение ПЗС матрицы до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, что минимизирует темновой ток. В целом это позволяет уменьшить количество потерь на 80% по сравнению с другими спектрометрами комбинационного рассеяния. Однако данный спектрометр выполнен на основе конфокального микроскопа, тогда как используемая нами схема (рис. 1) требует, чтобы направления накачки и измеряемого сигнала были различны. Более того, накачка производилась через призму, а измеряемый сигнал собирался со стороны образца. Поэтому была собрана оптическая приставка, позволяющая реализовать указанную геометрию, в частности, контролировать угол падения излучения накачки.

Общий вид поверхности с нанесенными наночастицами показан на рис. 3б. Из рисунка видно, что наночастицы формируют агрегаты. При измерении спектров комбинационного рассеяния ТНБ выбирались агрегаты одинаковых размеров. Для сравнения усиливающих свойств сравнивались значения амплитуд полос колебаний группы NO_2 при 1338 см^{-1} . Для каждого образца выбирались 7 агрегатов и рассчитывался доверительный интервал. В измерениях использовался объектив 50x/0.8 с латеральным разрешением 600 нм.

Для возбуждения комбинационного рассеяния использовался лазер с длиной волны 785 нм, шириной линии 1 нм и выходной мощностью 100 мВт без фокусировки пучка. В качестве образца сравнения использовалась подложка SiO_2 . На все подложки наносилось одинаковое контрольное вещество.

Характеризация образцов

Описанные выше образцы были изготовлены. Их характеристика проводилась путем сравнения эллипсометрических измерений (рис. 4, серые точки) с результатами расчетов (черные линии). Резкое изменение фазы Δ обусловлено поверхностной волной. В теории ψ предсказывается тождественно равным 45° , что связано с равенством единице коэффициентов отражения от слоистой системы в обеих поляризациях. Однако в реальной системе ψ отклоняется от этого значения, причем вблизи условия существования поверхностной волны это отклонение имеет резонансный характер. Это отклонение, вероятно, обусловлено рассеянием на неоднородностях слоя ZrO_2 , которые возникают, прежде всего, вследствие образования поликристаллов в данном материале.

Аналогичным образом характеристика была проведена для образцов с нанесенным SERS-покрытием. Экспериментально полученные спектры ψ также обнаруживают резонансное отклонение от 45° вблизи условия существования поверхностной волны, но это отклонение имеет другой знак (серые точки на рис. 5а, в). Оно может объясняться наличием поглощения в

структуре, что подтверждается расчетом (штриховые линии на рис. 5). Действительно, при наличии поглощения коэффициент отражения для s -поляризации имеет резкий минимум, тогда как для p -поляризации он не имеет особенностей, соответственно, величина $\psi = \arctg(r_p / r_s)$ имеет максимум.

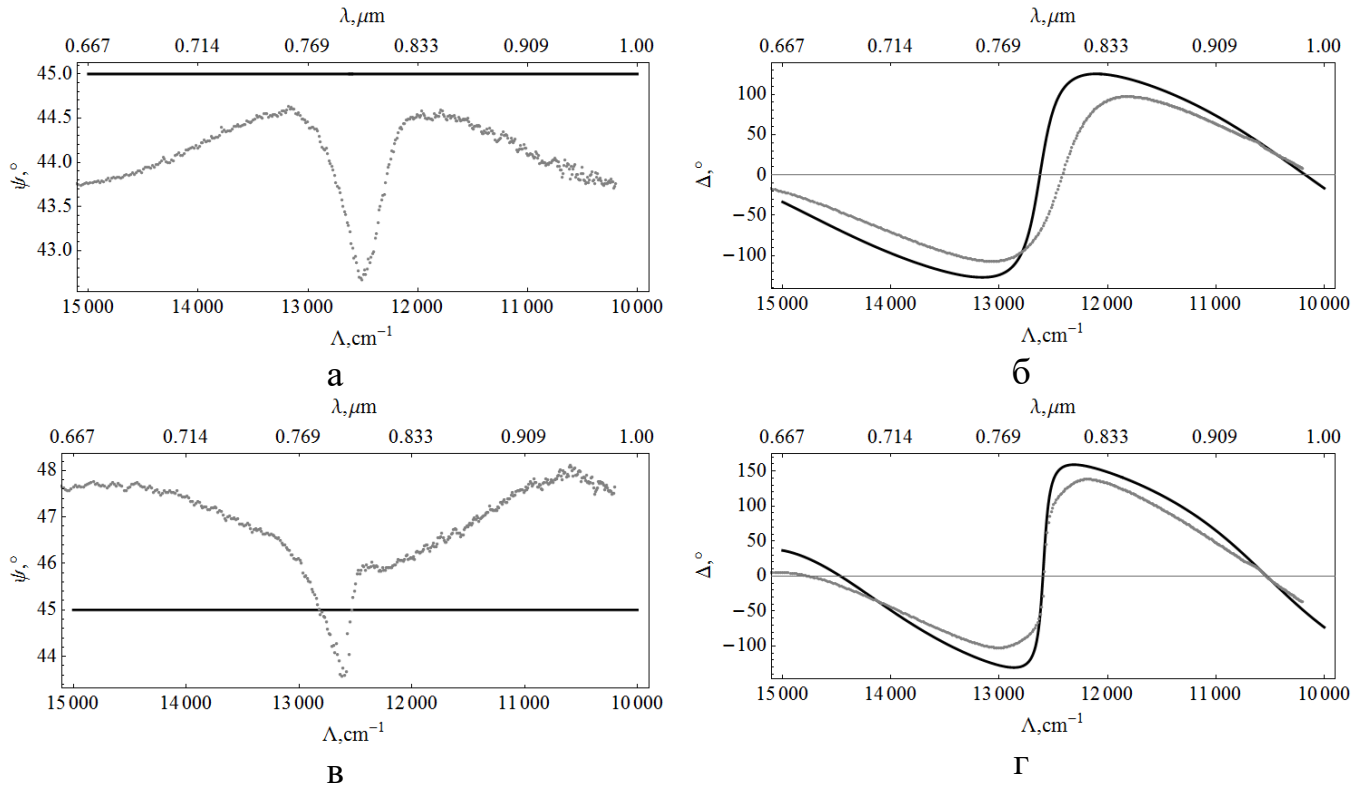


Рисунок 4 – Спектры эллипсометрических коэффициентов ψ (а, в) и Δ (б, г) в отсутствие SERS-покрытия для системы с 3 (а, б) и 4 слоями (в,г). Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет.

Заметим, что противоположное поведение (резкий минимум) величины ψ в системе без SERS-покрытия не может быть объяснено через добавление поглощающих слоев. Это является следствием того факта, что рассеяние не всегда эквивалентно поглощению.

Интересно появление скачка кривой Δ на 360° у 4-слойки со слоем SERS (серые точки на рис. 5г). Этот скачок подтверждается также расчетом с поглощающим слоем (штриховая линия на рис. 5г). При построении штриховых кривых на рис. 5 на заднюю поверхность ФК добавлен поглощающий слой. Величина поглощения выбиралась таким образом, чтобы расчетная величина резонанса ψ примерно соответствовала измеряемой (рис.

5а, в). Заметим, что предсказанное усиление интенсивности поля на задней границе ФК при этом существенно снизилось и составило, соответственно, 27 и 14 раз для структур с 3 и 4 парами слоев (штриховые кривые на рис. 2).

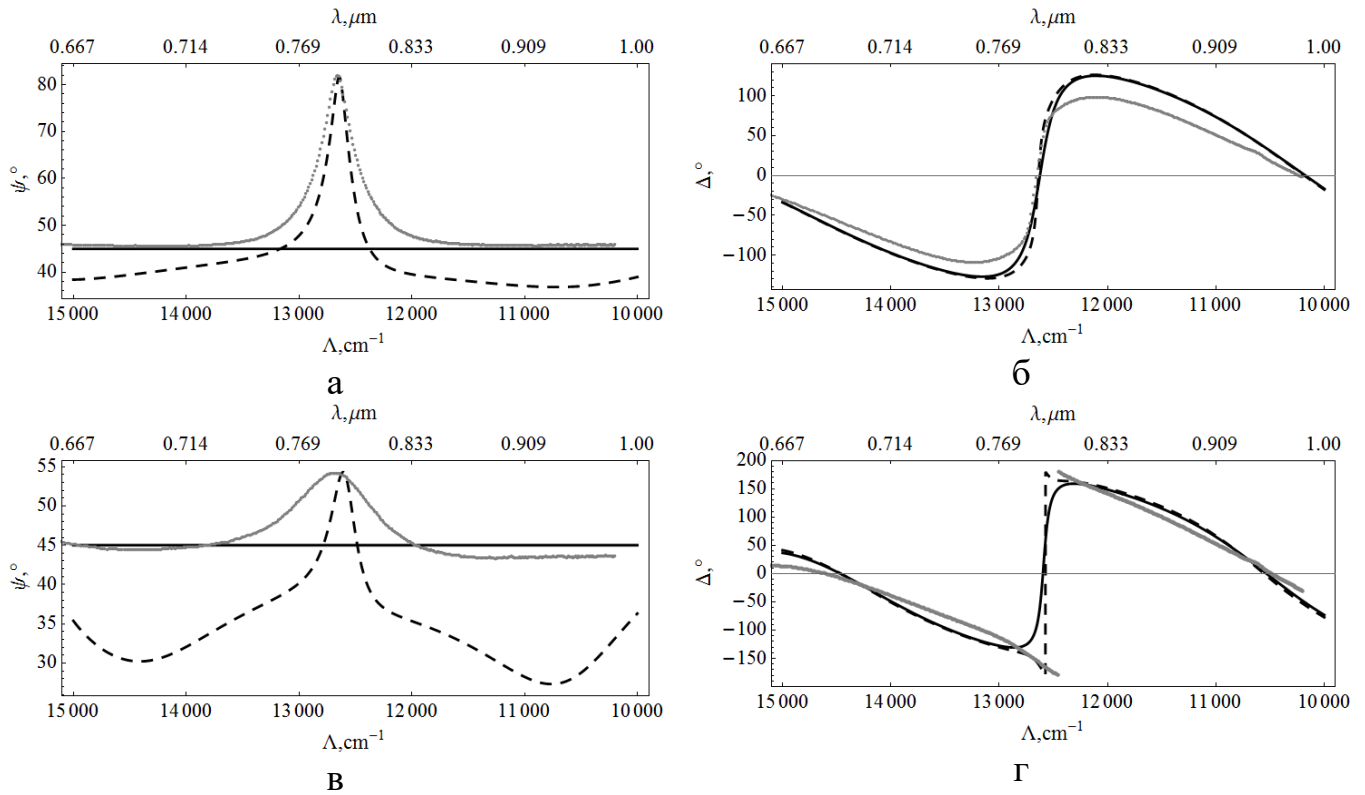


Рисунок 5 – Спектры эллипсометрических коэффициентов ψ (а, в) и Δ (б, г) при наличии SERS-покрытия для системы с 3 (а, б) и 4 слоями (в,г). Точки – эксперимент, сплошные и штриховые линии – расчет, соответственно, исходной структуры и с добавлением поглощающего слоя.

Причина качественного изменения спектра Δ с ростом поглощения состоит в следующем. Коэффициент отражения для s -поляризации в окрестности условия существования поверхностной волны приближенно может быть представлен в виде комбинации нерезонансной части r_0 (коэффициент отражения от полубесконечного ФК) и резонанса на частоте Λ_0 ¹ с шириной Γ , связанного существованием поверхностной волны:

$$r_s \approx r_0 - \frac{i\alpha}{\Lambda - \Lambda_0 + i\Gamma}. \quad (1)$$

¹В качестве частоты здесь используется величина $\Lambda = 1/\lambda = \omega/(2\pi c)$, измеряемая в см^{-1} .

Перепиывая это выражение в форме

$$r_s \approx r_0 \frac{\Lambda - \Lambda_0 + i\Gamma - i\alpha/r_0}{\Lambda - \Lambda_0 + i\Gamma}, \quad (2)$$

видим, что коэффициент отражения равен нулю на частоте $\Lambda = \Lambda_0 - i\Gamma + i\alpha/r_0$, которая, как правило, комплексна.

В отсутствие поглощения и рассеяния отражение от полубесконечного ФК единичное: $r_0 = 1$, а коэффициент $\alpha = 2\Gamma$. В этом случае выражение (1) переписывается в виде

$$r_s \approx \frac{\Lambda - \Lambda_0 - i\Gamma}{\Lambda - \Lambda_0 + i\Gamma}, \quad (3)$$

и коэффициент отражения от конечного ФК также равен единице: $R = |r|^2 = 1$ (толстая черная линия на рис. 6а), хотя фаза меняется в Γ -окрестности частоты Λ_0 . Это соответствует результатам расчетов, представленных сплошными линиями на рис. 4, 5. Выражение (3) означает, что ноль ($\Lambda = \Lambda_0 + i\Gamma$) и полюс ($\Lambda = \Lambda_0 - i\Gamma$) коэффициента отражения являются взаимно комплексно сопряженными числами, т.е. симметричны относительно вещественной оси.

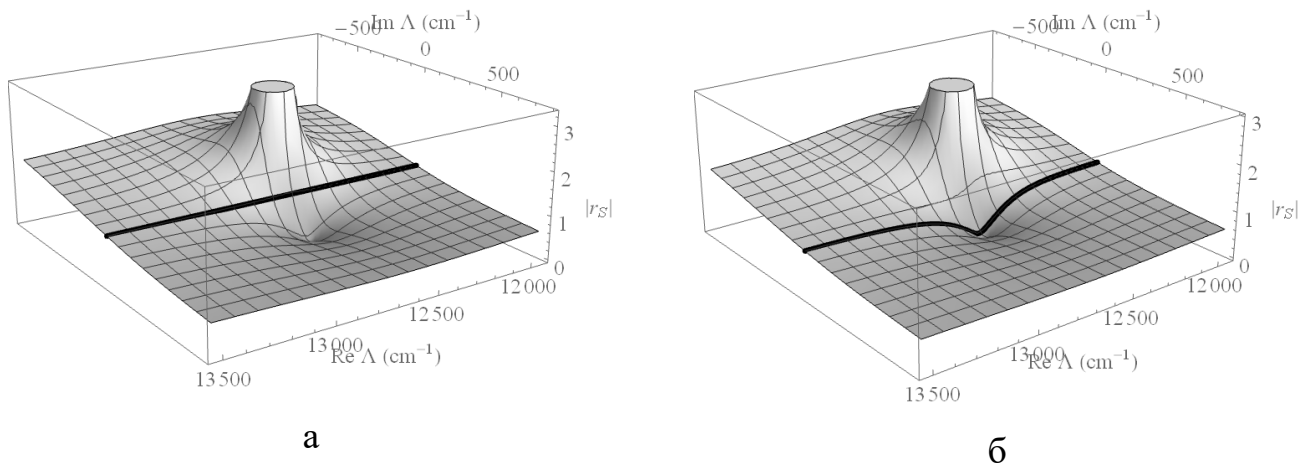


Рисунок 6 – Абсолютная величина коэффициента отражения от 3-слойной структуры на комплексной плоскости частот $|r_s(\text{Re } \Lambda + i \text{Im } \Lambda)|$ в отсутствие поглощения (а) и при наличии поглощения (б). Максимум и минимум функции являются, соответственно, полюсом и нулем. Черная линия показывает значения $|r_s|$ на вещественной оси частот. Параметры расчета соответствуют рис. 3а.

Усиление эффекта SERS

Для анализа усиления эффекта SERS были получены угловые зависимости значений амплитуды полосы при 1338 см^{-1} на подложках с $N = 1, 2, 3, 4$ и на контрольном образце SiO_2 . Эти данные представлены на рисунке 7. Полученные результаты качественно согласуются с теоретическим расчетом. В целом наблюдали увеличение сигнала с ростом количества пар слоев до $N = 3$. При $N = 4$ максимальное значение сигнала совпадает с $N = 3$, что связано с разрушением резонанса, ранее обнаруженном при характеристике образцов.

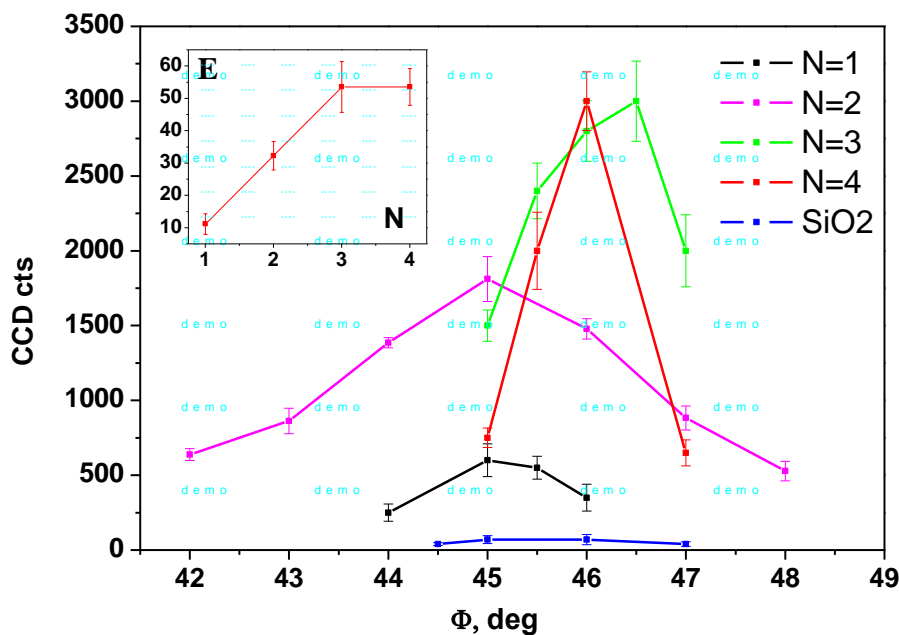


Рисунок 7 – Угловые зависимости амплитуд полосы NO_2 ТНБ на разных подложках. На вставке показана эффективность усиления подложек

Эффективность подложки рассчитывалась как отношение амплитуды полосы NO_2 к амплитуде этой же полосы на контрольном образце, $E = I_{PC}/I_{\text{SiO}_2}$. В эксперименте максимальное усиление для $N = 3$ и 4 составило не более 60 раз, что существенно больше значений, предсказанных в расчетах с поглощающим слоем (27 и 14 раз соответственно для структур с 3 и 4 парами слоев, см. выше).

Заключение

Предложен метод повышения эффективности SERS за счет использования поверхностных волн фотонного кристалла. Предложенная схема

реализована экспериментально. Достигнуто усиление сигнала КР в 60 раз по сравнению с SERS подложкой без фотонного кристалла. Произведен расчет величины усиления методом Т-матриц.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № I.25П «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов» и проекта РНФ № 16-14-00209.

Литература

1. N. Colthup. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Elsevier, 2012.
2. J. C. Tsang, J. R. Kirtley, J. A. Bradley. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Surface Plasmons // Physical review letters. – 1979. – V. 43. – N 11. – P. 772-775.
3. G. L. Eesley. Relationship between surface-plasmon radiation and enhanced adsorbate Raman scattering // Physical Review B. – 1981. – V. 24. – N 10. – P. 5477-5484.
4. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // Physical review letters. – 1997. – V. 78. – N 9. – P. 1667.
5. R. M. Jarvis, R. Goodacre. Characterisation and identification of bacteria using SERS // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – N 5. – P. 931-936.
6. M. D. Porter, R. J. Lipert, L. M. Siperko, G. Wang, R. Narayanan. SERS as a bioassay platform: fundamentals, design, and applications // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – N 5. – P. 1001-1011.
7. R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. Joannopoulos. Electromagnetic Bloch waves at the surface of a photonic crystal // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – N 19. – P. 10961.
8. А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. М. Мерзликин, А. А. Лисянский. Поверхностные состояния в фотонных кристаллах // Успехи физических наук. – 2010. – V. 180. – N 3. – P. 249-263.

9. V. V. Moskalenko, I. V. Soboleva, A. A. Fedyanin. Surface wave-induced enhancement of the Goos-Hänchen effect in one-dimensional photonic crystals // JETP Letters. – 2010. – V. 91. – N 8. – P. 382-386.
10. A. I. Ignatov, A. M. Merzlikin, M. Levy, A. P. Vinogradov. Formation of degenerate band gaps in layered systems // Materials. – 2012. – V. 5. – N 6. – P. 1055-1083.
11. И. А. Нечепуренко, А. В. Дорофеев, А. П. Виноградов, И. Н. Курочкин. Усиление комбинационного рассеяния поверхностной волной в фотонном кристалле // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. – 2015. – V. 56. – N 3. – P. 142-146.
12. R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos. Electromagnetic Bloch waves at the surface of a photonic crystal // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – N 19. – P. 10961-10964.
13. S. Pirotta, X. Xu, A. Delfan, S. Mysore, S. Maiti, G. Dacarro, M. Patrini, M. Galli, G. Guizzetti, D. Bajoni. Surface-enhanced Raman scattering in purely dielectric structures via Bloch surface waves // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – N 13. – P. 6821-6825.
14. X.-M. Qian, S. Nie. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – N 5. – P. 912-920.
15. F. Villa, L. E. Regalado, F. Ramos-Mendieta, J. Gaspar-Armenta, T. Lopez-Ríos. Photonic crystal sensor based on surface waves for thin-film characterization // Optics Letters. – 2002. – V. 27. – N 8. – P. 646-648.

Ссылка на статью:

И. А. Богинская, Р. А. Сиразов, И. А. Нечепуренко, А. В. Дорофеев, И. В. Быков, К. Н. Афанасьев, М. В. Седова, И. А. Рыжиков, А. П. Виноградов, А. В. Еременко, И. А. Будашов, И. Н. Курочкин. Усиление эффекта SERS поверхностной волной в фотонном кристалле. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №10. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/oct17/8/text.pdf>