

К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния

В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.

Проведено экспериментальное исследование масштаба дальнодействия эффекта поверхностно-усиленного рамановского рассеяния планарными серебряными наноструктурами с помощью прямого измерения зависимости коэффициента усиления от расстояния между поверхностью серебряной наноструктуры и слоем тестовых органических молекул. Обнаружено, что коэффициент усиления рамановского рассеяния сохраняется практически неизменным вплоть до расстояний 30 нм. Затем он резко уменьшается. Полученная зависимость носит универсальный характер для всех исследованных видов молекул. Столь протяженный масштаб дальнодействия поверхностного усиления резко противоречит широко распространенной модели быстро убывающего на расстояниях 2–3 нм поверхностно-усиленного рамановского рассеяния.

DOI: 10.7868/S0370274X13140026

Начиная с самых первых работ, обнаруживших эффект поверхностного усиления рамановского рассеяния [1–3], именуемого в англоязычной литературе *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS), это явление подвергалось всестороннему исследованию как фундаментальный эффект, связывающий поверхностную химию и плазмонику. Явление SERS, состоящее в гигантском резонансном усилении сечения рамановского рассеяния с молекул, адсорбированных на поверхности металлических наноструктур, вызвало большой интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения, в частности для создания ультрачувствительных и высокоселективных оптических биосенсоров [4].

Характерные коэффициенты усиления сигнала рамановского рассеяния с органических молекул, адсорбированных на планарных наноструктурированных металлических поверхностях, при фотовозбуждении в определенном спектральном диапазоне составляют от 6 до 9 порядков величины [2, 4, 5]. Для молекул некоторых красителей, адсорбированных на серебряных коллоидных кластерах, SERS может обеспечивать одномолекулярную чувствительность [6–8]. При этом в некоторых областях металлических кластеров локальные значения усиления SERS достигают 10–12 порядков величины [8].

На настоящий момент общепринята точка зрения, согласно которой поверхностное усиление рамановского сигнала на металлических наноструктурах обусловлено комбинированным действием двух главных эффектов: так называемых электромагнитного

[9–11] и химического [12–14] механизмов усиления. Электромагнитное усиление вызвано действием на исследуемые молекулы ближнего оптического поля, усиленного в приповерхностной области наноструктуры за счет резонансного возбуждения поверхностных плазменных колебаний в металлических кластерах. Параметры резонансного возбуждения плазмон и масштаб усиления ближнего оптического поля зависят от морфологии наноструктуры, параметров проводимости использованного металла, а также от свойств диэлектрического окружения. Для изолированных серебряных наночастиц сферической формы область резонансного возбуждения плазменных колебаний простирается в диапазоне ~ 350 – 450 нм, а максимальные значения коэффициента электромагнитного усиления сигнала SERS имеют порядок величины 10^6 – 10^7 [15, 16]. При этом амплитуда электромагнитного поля является очень резко спадающей функцией расстояния от поверхности металлической наночастицы (для частиц радиусом 10 нм усиление SERS падает на порядок на расстояниях 2–3 нм).

В случае ансамблей близко расположенных наночастиц (иными словами, кластеров) осциллирующие диполи отдельных наночастиц электродинамически взаимодействуют с образованием коллективных мод плазменных возбуждений, охватывающих кластер целиком [13]. Согласно теоретическим моделям [17–19] усиление ближнего поля от коллективных плазменных волн распределено неоднородно. Оно является пространственно локализованным

в так называемых горячих точках, в которых, например, зазор между наночастицами оказывается столь малым, что обеспечивает аномально большую амплитуду электромагнитного поля. Считается, что именно эти “горячие точки”, несмотря на их малое количество, могут давать основной вклад в коэффициент усиления. Во всех случаях электромагнитный механизм усиления задается конфигурацией наноструктуры и условиями оптического возбуждения и детектирования. Поэтому он не зависит от рода тестовых молекул или иных объектов.

Для молекул адсорбата, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, возможно наличие дополнительного механизма усиления SERS, возникающего из-за связи электронных орбиталей молекулы и состояний зоны проводимости металлической поверхности. Это явление носит название эффекта химического усиления [13], или, альтернативно, усиления первого монослоя. Действие химического механизма усиления не является универсальным, так как зависит от рода молекулы и ее химического сродства с поверхностью металла. Масштаб химического усиления оценивается не более чем в два порядка величины [13]. Действие химического механизма усиления мультипликативно сочетается с электромагнитным механизмом усиления.

Для задач практического использования SERS, например при разработке биосенсоров, ключевое значение имеют не только абсолютные значения коэффициента усиления, но и масштаб его дальнего действия. Суперпозиция электромагнитного и химического механизмов усиления затрудняет изучение этого аспекта SERS вследствие зависимости усиления от рода исследуемых молекул и их расположения. Во многом по этой причине в научной литературе до настоящего времени существует неопределенность в отношении дальнего действия эффекта SERS.

Для изучения вопроса о дальнем действии SERS необходимо измерить зависимость рамановского сигнала с тонкого слоя тестовых молекул от расстояния до поверхности металлической наноструктуры. В большинстве существующих исследований тестовые молекулы (аналиты) отдалялись от металла самоорганизованным монослоем длинных органических цепочек, хемисорбированных на его поверхность. Удобство этого подхода состоит в обеспечении фиксированной и контролируемой толщины спейсера, задаваемой длиной цепочек в монослое. В то же время связующая атомная группа (обычно тиольная), адсорбирующаяся на серебро, может модифицировать электронную структуру поверхности металла. В экспериментах, проведенных на длинных цепочках ал-

кантиолов [20, 21], адсорбированных к серебряной поверхности, проявляется быстрое падение коэффициента усиления SERS на масштабе расстояний 2–3 нм. В других экспериментах молекулы аналита отдалялись от поверхности наноструктуры при формировании на ней слоя Al_2O_3 методом атомно-слоевого осаждения с контролируемым изменением толщины с точностью до единиц ангстрем. Этот подход также обнаруживает короткодействующую зависимость усиления SERS на уровне 2 нм [22]. Однако и здесь возможна модификация свойств металлической поверхности в процессе атомно-слоевого осаждения.

В настоящей работе сообщается об альтернативном методе исследования зависимости коэффициента усиления SERS от расстояния с использованием химически пассивного и пространственно однородного слоя спейсера. С этой целью поверхностно-усиливающая серебряная наноструктура покрывалась прозрачным диэлектрическим слоем контролируемой толщины, а тестовые молекулы наносились поверх этого слоя. С помощью данного подхода удалось осуществить зондирование масштаба дальнего действия электромагнитного механизма SERS в планарных серебряных наноструктурах, отделив наблюдаемые характеристики усиления от проявлений химического усиления. При этом обнаружено, что коэффициент усиления SERS сохраняется практически неизменным вплоть до расстояний 25–30 нм.

Эксперимент. Образцы для изучения свойств поверхностно-усиленного рамановского рассеяния были приготовлены в камере вакуумного термического напыления. Многослойные структуры из слоев серебра и диэлектрика были нанесены на полированные кремниевые подложки. Последовательность слоев включала: 1) экранирующий слой серебра толщиной 50 нм; 2) изолирующий слой оксида кремния (SiO) толщиной 15 нм; 3) nanoостровковый слой из серебра с массовой толщиной 6 нм; 4) отдаляющий слой диэлектрика SiO переменной толщины в диапазоне 0–60 нм. Последний слой SiO предназначался для отдаления тестовых молекул от nanoостровкового слоя. Его толщина является главным параметром задачи. Морфология первых трех слоев подложки была фиксирована на всех этапах эксперимента, равно как и условия напыления каждого из слоев (скорость напыления, давление в камере и температура подложки). Переменная толщина отдаляющего слоя была реализована как на серии образцов с дискретным изменением толщины в диапазоне от 0 до 60 нм с шагом 10 нм, так и на структурах с градиентно изменяющейся толщиной пассивирующего слоя вдоль поверхности при фиксированной

морфологии усиливающего слоя. Такие образцы изготавливались за один цикл напыления слоистой структуры при использовании геометрической маски специальной геометрии (рис. 1). Базовые слои

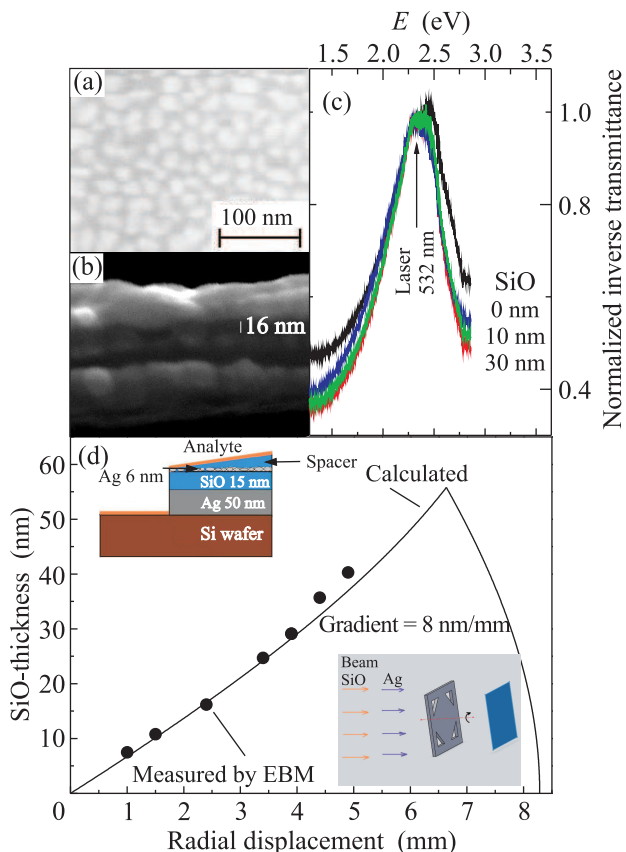


Рис. 1. (a), (b) – Изображения поверхности и поперечного сечения SERS-подложки, полученные с помощью электронного микроскопа. (c) – Последовательность спектров поглощения SERS-подложек, пассивированных слоем SiO₂ различной толщины. Стрелкой указано положение лазерной линии. (d) – калибровочные зависимости толщины градиентного слоя SiO₂: точки – полученная при измерении поперечного сечения подложек, сплошная линия – вычисленная из геометрии маски. На вставках – последовательность слоев подложки и схема напыления

1–3 были напылены при расположении открытого участка маски непосредственно напротив поверхности подложки, что открывало поверхность для однородного напыления слоев. Перед напылением завершающего слоя осесимметричная маска приводилась во вращение с угловой скоростью 15 об/мин. В результате усредненная по времени экспозиция поверхности по отношению к пучку SiO₂ становилась переменной функцией радиальной координаты на поверхности в соответствии с геометрией профиля маски.

Морфология поверхности наноструктурированных образцов изучалась с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 7001F с пространственным разрешением 1 нм. Калибровочная кривая градиентного профиля в координатах радиальное смещение – толщина была измерена при анализе поперечного сечения многослойной структуры и также вычислена на основании геометрической формы маски (построены на рис. 1).

С помощью электронного микроскопа было подтверждено, что при массовой толщине больше 15 нм пассивирующий слой является сплошным и полностью покрывает nanoостровковый слой. На рис. 1b показано поперечное сечение наноструктуры, пассивированной 16-нанометровым слоем SiO₂ и покрытой 50-нанометровым слоем серебра с целью увеличения контрастности изображения.

Кроме того, было проверено, что покрытие SERS-подложек слоем SiO₂ в указанном интервале толщин не оказывает существенного влияния на положение контура плазменного поглощения, характеризующего резонансные свойства усиливающей наноструктуры (рис. 1c).

Для зондирования свойств поверхностного усиления рамановского рассеяния изучался сигнал с нескольких типов молекул (красители родамин-6Ж и β-каротин и бесцветное вещество аденозин), выбранных вследствие сильного отличия степени их активности в процессах рамановского рассеяния. Молекулы родамина-6Ж и β-каротина наносились на поверхность подложек при центрифугировании жидких капель соответствующих спиртовых растворов в концентрациях 1 и 10 мкм объемом 10 мкл. Молекулы аденозина наносились при высушивании 2-микролитровой капли 200-микрометрового водного раствора.

Оптические измерения проводились при комнатной температуре с использованием рамановского микроскопа EnSpectr с длиной волны фотозвуждения $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм. Лазерный луч с оптической мощностью в диапазоне от 0.01 до 0.2 мВт фокусировался на поверхность образца 20X микроскопным объективом. Размер лазерного пятна ~ 5 мкм задавал пространственное разрешение измерительной схемы. Время экспозиции при измерении спектров составляло 1 с.

Результаты. Перед изучением зависимости коэффициента усиления SERS от расстояния между молекулами и поверхностью металла были охарактеризованы усиливающие свойства непассивированных наноструктур, состоящих из слоев 1–3. Типичные спектры поверхностно-усиленного рамановско-

го рассеяния с пробных молекул показаны на рис. 2. Степень поверхностной однородности коэффициента усиления изучалась при двухкоординатном скани-

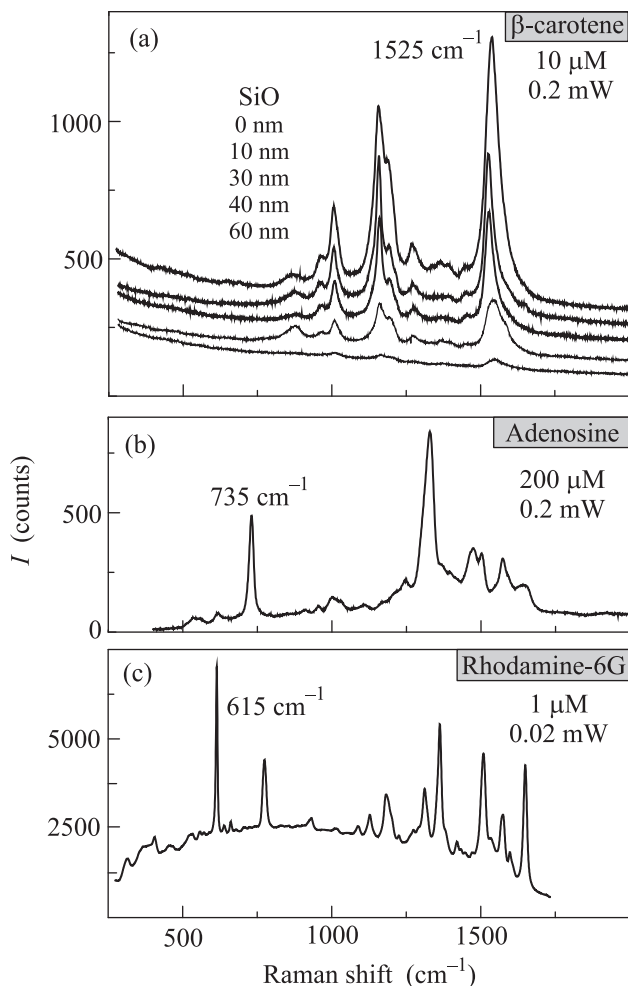


Рис. 2. (а) – Последовательность SERS-спектров β -каротина, полученных на пассивированных подложках с увеличением толщины слоя SiO. (b), (c) – SERS-спектры аденозина и родамина-6Ж. На спектрах указаны концентрации молекул при нанесении и оптическая мощность фотовозбуждения

ровании величины сигнала по плоской поверхности образца. На участке поверхности $2 \times 2 \text{ м}^2$ среднеквадратичное отклонение сигнала составляло менее 3%, что включает разброс коэффициента усиления и неоднородность поверхностной плотности нанесенных молекул.

Оценка коэффициента усиления SERS для непассивированных наноструктур проводилась для нефлуоресцирующих пробных молекул аденозина и каротина. При этом сигнал рамановского рассеяния мог быть измерен как для молекул, нанесенных на усиливающую наноструктуру, так и для таких же молекул, нанесенных на пассивную диэлек-

трическую поверхность. Коэффициент усиления SERS рассчитывался как отношение интенсивностей линий рамановского рассеяния, нормированных на мощность накачки и поверхностную концентрацию молекул. Результирующие коэффициенты усиления, вычисленные для различных спектральных линий β -каротина и аденозина, составили $(7-10) \cdot 10^5$ и $(4-7) \cdot 10^5$ соответственно в согласии с типичным масштабом усиления серебряных наноструктурных пленок [23, 24].

Для характеристики непосредственно масштаба дальности действия SERS были проведены серии измерений на структурах с дискретным и градиентным изменением толщины пассивирующего слоя SiO и, что важно, на всех используемых видах тестовых молекул. Характерная зависимость сигнала SERS от расстояния между тестовыми молекулами и металлической поверхностью показана на рис. 2а в виде последовательности спектров β -каротина, измеренных на подложках с возрастающей толщиной слоя спейсера. Явные зависимости интенсивностей сигнала спектральных линий β -каротина (1525 см^{-1}) и аденозина (735 см^{-1}) от толщины спейсера на дискретных пассивированных подложках приведены на рис. 3. Ха-

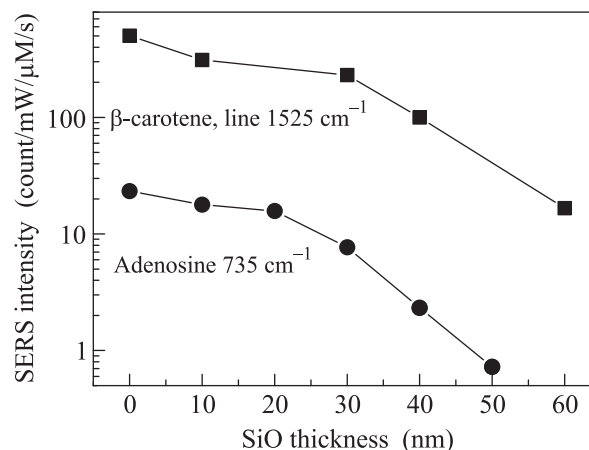


Рис. 3. Зависимости интенсивности SERS-сигнала для линий β -каротина (1525 см^{-1}) и аденозина (735 см^{-1}) от толщины SiO на серии подложек с дискретно меняющейся толщиной слоя спейсера

рактер зависимости является слабо убывающим при толщинах менее 30 нм, а при дальнейшем увеличении толщины наблюдается резкое падение сигнала. Из этих кривых вырисовываются общая тенденция в зависимости усиления SERS от расстояния и характерный масштаб дальности действия эффекта усиления. Тем не менее измерения на подложках с дискретным изменением толщины пассивирующего слоя обладают рядом неудобств, связанных с флуктуациями морфологии наноструктуры при каждом про-

цессе напыления и флуктуациями концентрации осажденных молекул при каждом акте нанесения вещества на поверхность.

Поэтому был применен альтернативный способ изучения дальнего действия SERS на подложках с градиентным профилем слоя SiO. Исходя из полученного выше масштаба дальнего действия SERS ~ 30 нм мы приготовили образцы с непрерывно меняющейся в диапазоне 0–50 нм на участке поверхности ~ 8 мм толщиной пассивирующего слоя. На эти образцы методом центрифугирования из спиртовых растворов были нанесены молекулы β -каротина и родамина-6Ж. Спектры записывались и анализированы при перемещении лазерного пятна по поверхности образца на градиентном участке. Топографическое изображение градиентного участка образца, соответствующее распределению интенсивности сигнала SERS для молекул β -каротина, показано на вставке к рис. 4. Главная панель рис. 4 включает зависимости

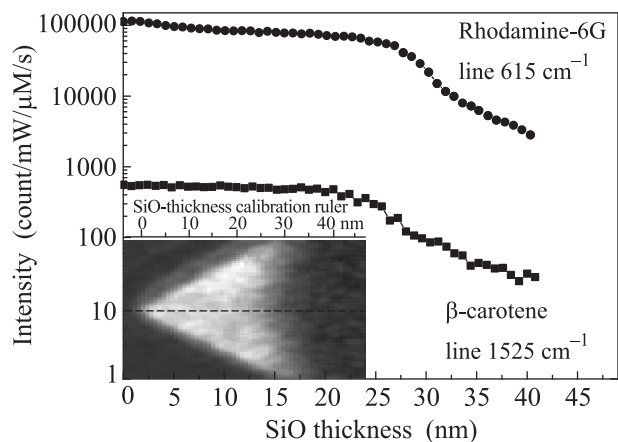


Рис. 4. Зависимости интенсивности SERS-сигнала с молекул родамина-6Ж и β -каротина от толщины спейсера на подложках с градиентным напылением SiO. На вставке приведены топографическое изображение распределения интенсивности сигнала SERS с молекул β -каротина, а также шкала толщины слоя SiO вдоль поверхности

интенсивности SERS-спектральных линий родамина-6Ж (615 cm^{-1}) и β -каротина (1525 cm^{-1}) от толщины спейсера, пересчитанной из калибровочной кривой рис. 1d.

Таким образом, результирующие зависимости имеют общий вид для всех типов использованных молекул (рис. 3 и 4). От рода молекул зависит лишь абсолютная интенсивность сигнала, которая для разных представителей отличается на порядки величины. Для бесцветных молекул аденозина нормированный на концентрацию и мощность оптической накачки сигнал SERS оказывается

наименьшим. Для родамина-6Ж условия фотовозбуждения лазером 532 nm являются резонансными и удельный сигнал SERS более чем на три порядка величины превосходит сигнал с аденозина. Безотносительно к этим внушительным различиям в уровне сигнала для всех использованных типах тестовых молекул масштаб дальнего действия SERS составляет $25\text{--}30 \text{ nm}$. Полученные данные свидетельствуют о зондировании именно электромагнитного коэффициента усиления SERS независимо от оптических (спектральной позиции резонансного поглощения) и химических свойств тестовых молекул.

Обнаруженный масштаб дальнего действия SERS (30 nm) существенно превосходит средний радиус серебряных наностроек (8 nm , см. рис. 1a). Поэтому полученная зависимость ни качественно, ни количественно не объясняется теоретической моделью со степенным законом убывания коэффициента усиления SERS с расстоянием, $G_{\text{SERS}}(h) \sim (1 + h/r)^{-10}$, выведенным [20] для монослоя невзаимодействующих наносфер со средним радиусом r . Согласно этой формуле падение коэффициента усиления SERS при расстоянии до молекулы $h = 25 \text{ nm}$ и радиусе наносферы $r = 8 \text{ nm}$ должно составлять шесть порядков (!). Однако экспериментально в этом диапазоне не наблюдается практически никакого падения эффективности SERS. Слабое изменение коэффициента усиления вплоть до расстояний $25\text{--}30 \text{ nm}$ с последующим резким убыванием эффективности SERS является проявлением некоторого масштаба длины в ансамблях взаимодействующих наностроек. Поскольку обнаруженный масштаб длины эффективно усиления SERS оказывается порядка длины волны поверхностных плазмон-поляритонных (ППП) волн и еще ближе подходит к длине проникновения поля ППП в материал диэлектрика, представляется естественным сравнить эти величины.

Как известно из классической электродинамики, глубина проникновения электрического поля ППП в диэлектрик выражается следующим образом:

$$\ell_p \sim \frac{\lambda_0 \sqrt{|\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d|}}{2\pi \varepsilon_d},$$

где λ_0 – длина волны электромагнитного поля в вакууме, $\varepsilon_m(\omega)$ – диэлектрическая функция металла, ε_d – средняя диэлектрическая проницаемость окружения. В случае серебряных островков, окруженных 15-нм нанометровым слоем SiO и воздухом, при длине волны 532 nm подстановка значений $\varepsilon_d \approx 4$ и $\varepsilon_m \approx -12 + 0.3i$ из работы [25] дает $\ell_p \approx 60 \text{ nm}$. Пропорциональная квадрату амплитуды электрического поля интенсивность электромагнитного поля,

которая проявляется в оптических экспериментах, убывает вдвое быстрее с параметром дальном действия $l_I \approx l_p/2 \approx 30$ нм. Это значение хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе проведено исследование зависимости усиления SERS от расстояния на примере серебряных наноструктурных пленок. Для этого наноструктуры на основе Ag/SiO покрывались сплошным слоем диэлектрика SiO, выступающим в роли нейтрального спейсера переменной толщины. На пробных молекулах трех типов были измерены зависимости сигнала SERS от расстояния до наноструктурного слоя. Они имеют общий вид со слабым монотонным падением от 0 до ~ 30 нм и резким падением при больших расстояниях. Измеренный масштаб дальном действия SERS контрастирует с бытовавшим ранее мнением о предельно быстром затухании SERS на расстояниях 2–3 нм. Наблюдаемый характерный масштаб длины ~ 30 нм превосходит средний радиус наноструктур (~ 8 нм). Поэтому он не объясняется модельной степенной зависимостью, выведенной для невзаимодействующих сферических частиц. Напротив данный результат свидетельствует о том, что в планарных металлических наноструктурах коэффициенты усиления SERS масштаба 10^6 возникают за счет дальном действующего усиления поля коллективными поверхностными плазмонными поляритонами в диэлектрике, граничащем с металлом, и затухают на масштабах длины проникновения поля ППП в диэлектрик. Незменность коэффициента усиления SERS при вариации ~ 30 нм толщины слоя диэлектрика, отделяющего органические молекулы от металлического слоя, позволяет заключить, что как химический механизм усиления, так и механизм, основанный на “горячих точках”, не играют существенной роли в нашем эксперименте.

С практической точки зрения полученная зависимость дальном действия SERS может быть использована для воплощения нового типа усиливающих подложек. Это пассивированные планарные наноструктуры с очищаемой поверхностью, устойчивой к химическим загрязнениям, сохраняющие высокий коэффициент усиления сигнала рамановского рассеяния. Преимущество таких подложек состоит прежде всего в возобновляемости свойств после промывки поверхности. Другое применение длинном действующего SERS состоит в зондировании оптических свойств низкоразмерных систем носителей заряда, основанных на полупроводниковых гетероструктурах. Удаленное усиление SERS позволяет получить выигрыш в оптическом сигнале даже при расположении слоя

носителей на некоторой глубине от поверхности с нанесенной металлической наноструктурой.

Авторы благодарны РФФИ за поддержку данного исследования.

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**(2), 163 (1974).
2. D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 1 (1977).
3. M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *Journal of the American Chemical Society* **99**(15), 5215 (1977).
4. X.-M. Lin, Y. Cui, Y.-H. Xu et al., *Bioanal. Chem.* **394**, 1729 (2009).
5. K. Kneipp and D. Fessler, *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 498 (1984).
6. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
7. S. Nie and S. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
8. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13794 (2007).
9. J. I. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **75**, 1139 (1981).
10. S. L. McCall, P. M. Platzman, and P. A. Wolff, *Phys. Lett. A* **77**, 381 (1980).
11. D.-S. Wang, M. Kerker, and H. W. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 2315 (1980).
12. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
13. A. Otto, in *Light scattering in solids IV. Electronic scattering, spin effects, SERS and morphic effects* (ed. by M. Cardona and G. Guntherodt), Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1984.
14. A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. J. Akemann, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
15. M. Kerker, O. Siiman, L. A. Bumm, and D.-S. Wang, *Appl. Opt.* **19**, 3253 (1980).
16. D.-S. Wang and M. Kerker, *Phys. Rev. B* **24**, 1777 (1981).
17. V. M. Shalaev, *Phys. Rep.* **272**, 61 (1996).
18. V. M. Shalaev and A. K. Sarychev, *Phys. Rev. B* **57**, 13265 (1998).
19. V. A. Markel, V. M. Shalaev, P. Zhang et al., *Phys. Rev. B* **59**, 10903 (1999).
20. B. J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, and K. T. Carron, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3640 (1999).
21. G. Compagnini, C. Galati, and S. Pignataro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2351 (1999).
22. J. A. Dieringer, A. D. McFarland, N. C. Shah et al., *Faraday Discuss.* **132**, 9 (2006).
23. V. P. Drachev, M. D. Thoreson, E. N. Khaliullin et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 18046 (2004).
24. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, *Electrodynamics of Metamaterials*, World Scientific Publishing, 2007.
25. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).