

Взаимосвязь гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях

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

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 14 августа 2013 г.

Исследована связь коэффициентов гигантского усиления сигналов люминесценции и неупругого (рамановского) рассеяния света на планарных серебряных наноструктурах. Для этой цели изучалось, как изменяются усиленные сигналы люминесценции и рамановского рассеяния в зависимости от расстояния между поверхностью наноструктуры и слоем тестовых органических молекул. Обнаружено, что для линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера, коэффициент усиления рамановского рассеяния пропорционален квадрату коэффициента усиления сигнала люминесценции. Показано, что по мере увеличения спектрального сдвига линий от позиции лазера обнаруженная зависимость становится субквадратичной. Установлено, что пространственный масштаб дальнего действия совпадает для обоих эффектов и составляет 25–30 нм.

DOI: 10.7868/S0370274X13180082

Начиная с самых первых работ, в которых был обнаружен эффект поверхностного усиления рамановского рассеяния [1–3], именуемого в англоязычной литературе Surface Enhanced Raman Scattering (SERS), остается открытым фундаментальный вопрос о природе гигантского усиления оптического отклика наноструктурами. Установление механизма гигантского усиления сигналов рамановского рассеяния света и люминесценции (Surface Enhanced Luminescence, SEL) необходимо также для создания ультрачувствительных и высокоселективных оптических биосенсоров [4].

На настоящий момент общепринята точка зрения, согласно которой поверхностное усиление сигналов рамановского рассеяния и сигнала люминесценции на металлических наноструктурах обусловлено комбинированным действием двух главных эффектов: так называемых электромагнитного механизма [5–7] и химического механизма усиления [8–10]. 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 плазмонов и масштаб усиления ближнего оптического поля зависят от морфологии наноструктуры, параметров проводимости использованного металла, а также от свойств диэлектрического окруже-

ния. Так, для простейшего модельного случая изолированных серебряных наносфер область резонансного возбуждения плазменных колебаний лежит в диапазоне $\sim 350\text{--}450$ нм, а пиковые значения коэффициента электромагнитного усиления сигнала SERS имеют порядок величины $10^6\text{--}10^7$ [11, 12].

В случае ансамблей близко расположенных наночастиц (иными словами, кластеров) осциллирующие диполи отдельных наночастиц электродинамически взаимодействуют с образованием коллективных мод плазменных возбуждений, охватывающих кластер целиком [9]. Усиление SERS распределено в таких структурах крайне неоднородно. В некоторых пространственных областях кластеров оно может достигать рекордных порядков (10–12) величины [13], обеспечивая одномолекулярную чувствительность. 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 (или, альтернативно, усиления первого монослоя). Действие хими-

ческого механизма усиления мультипликативно сочетается с электромагнитным механизмом усиления, но зависит от рода молекулы и ее химического средства с поверхностью металла. Масштаб химического усиления оценивается не более чем в два порядка величины [9].

Согласно многочисленным теоретическим исследованиям [8, 9, 14] механизмы усиления SERS и SEL тесно связаны. Оба эффекта определяются величиной усиления электрического поля в приповерхностной области наноструктуры с той лишь разницей, что SERS включает усиление оптического отклика как на частоте возбуждающего излучения, так и на частоте рассеянного излучения, а поверхностно-усиленная люминесценция – только на частоте фотовозбуждения. Однако до настоящего времени не существовало экспериментальных работ, где бы взаимосвязь этих эффектов усиления была бы явно определена при контролируемом изменении параметров структуры и оптического зондирования. Сложность этой задачи состоит в методике плавного изменения ее ключевого параметра – коэффициента усиления ближнего поля. В многочисленных предыдущих исследованиях, зондирующих дальное действие эффекта SERS, применялись методы последовательного удаления слоя пробных молекул с усиливающей поверхности либо за счет формирования самоорганизованных монослоев длинных органических цепочек, “цепляющихся” одним концом за поверхность металла [15, 16], либо при формировании на поверхности наноструктуры слоя Al_2O_3 методом атомно-слоевого осаждения [17]. В этих случаях удавалось получить строго определенную толщину спейсера, но сам спейсер химически модифицировал свойства поверхности металла, изменяя добротность плазменных резонансов. В результате сигнал SERS разрушался при толщинах слоя спейсера порядка 2–3 нм. Альтернативный способ измерения зависимости усиления SERS от расстояния до поверхности был предложен в работе [18]. В ней был использован химически пассивный и оптически прозрачный тип спейсера, состоящего из диэлектрического материала SiO, наносимого на поверхность усиливающей наноструктуры в камере вакуумного термического напыления. При этом был обнаружен совсем иной масштаб дальнего действия SERS, 25–30 нм, согласующийся с масштабом глубины проникновения поверхностных плазмонных поляритонов (ППП), распространяющихся по слою взаимодействующих серебряных наноструктур, в материал диэлектрического спейсера.

В настоящей работе схожий метод применяется для исследования связи между механизмами усиления

SERS и SEL планарными металлическими наноструктурами. В диапазоне дальнего действия эффектов SERS и SEL явно изучена взаимосвязь между динамикой коэффициентов усиления. Изучен характер усиления для спектральных линий, резонансных и нерезонансных с поверхностными плазмонами наноструктуры. Явно подтвержден механизм усиления SERS как на возбуждающей, так и на рассеянной частотах, а SEL – только на возбуждающей частоте.

Эксперимент. Образцы для изучения свойств поверхностно-усиленного рамановского рассеяния и фотолюминесценции были приготовлены в камере вакуумного термического напыления. Многослойные структуры из слоев серебра и диэлектрика наносились на полированные кремниевые подложки. Последовательность слоев включала: (а) экранирующий слой серебра толщиной 50 нм; (б) изолирующий слой монооксида кремния (SiO) толщиной 15 нм; (с) наноструктурный слой из серебра с массовой толщиной 6 нм; (д) отдаляющий слой диэлектрика SiO переменной толщины в диапазоне 0–40 нм. Последний слой SiO выступает в роли спейсера, отдаляющего высаженные на поверхность пробные молекулы от наноструктурного слоя. Его толщина является параметром, меняющим степень поверхностного усиления оптического отклика пробных молекул. Детали изготовления данных многослойных подложек подробно описаны в [18]. Контролируемое варьирование толщины спейсера было реализовано на структурах с однородной морфологией слоев (а), (б) и (с), формирующих непосредственно усиливающий слой, градиентно изменяющейся толщиной пассивирующего слоя (д) вдоль поверхности. Градиентные структуры изготавливались за один цикл напыления слоистой структуры при использовании вращающейся маски специальной геометрии (рис. 1 а и д).

Морфология поверхности наноструктурированных образцов изучалась с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 7001F с пространственным разрешением 1 нм. Она показана на рис. 1а. Калибровочная кривая градиентного профиля в координатах радиальное смещение – толщина была измерена при анализе поперечного сечения многослойной структуры и вычислена на основании геометрической формы маски (построены на рис. 1д). С помощью электронного микроскопа было проверено, что при массовой толщине больше 15 нм пассивирующий слой является сплошным и полностью покрывает наноструктурный слой.

Оптические измерения проводились при комнатной температуре с использованием рамановского микроскопа EnSpectr с длиной волны фотовозбужде-

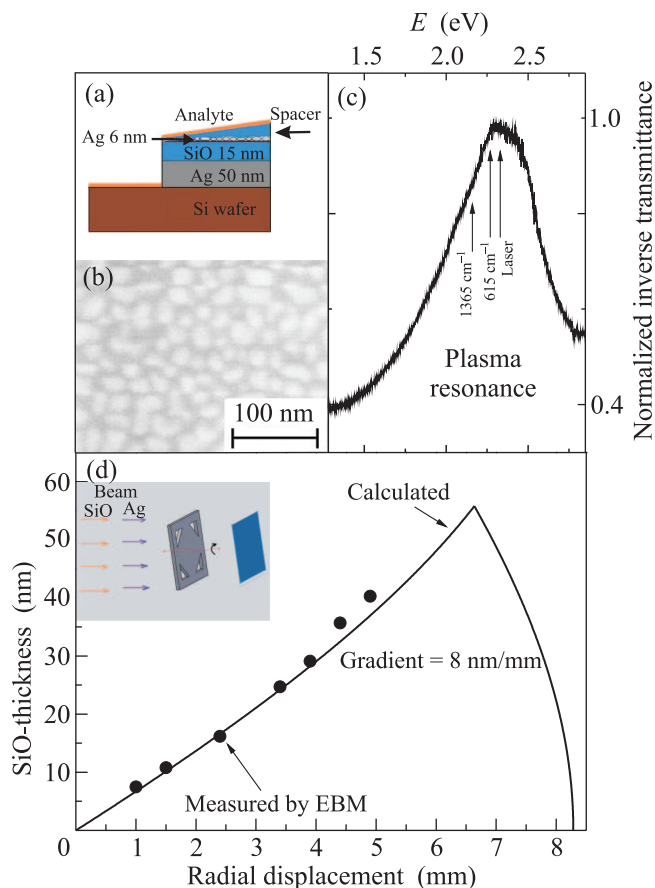


Рис. 1. (а) – Схематичное изображение послоевого строения подложки. (б) – Изображение поверхности SERS-подложки, полученное в электронный микроскоп. (с) – Спектр плазменного поглощения SERS-подложки. Стрелками указано положение лазерной линии, а также двух стоксовых рамановских линий молекул Р6Ж, анализируемых в эксперименте. (д) – Калибровочная зависимость толщины градиентного слоя SiO, полученная при измерении поперечного сечения подложек (точки) и вычисленная из геометрии маски. На вставке показана схема напыления градиентного слоя SiO

ния $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм. Лазерный луч с оптической мощностью в диапазоне от 10 до 100 мкВт фокусировался на поверхность образца 20X микроскопным объективом. Размер лазерного пятна ~ 5 мкм задавал пространственное разрешение измерительной схемы. Сканирование поверхности образца осуществлялось с использованием автоматизированного трехкоординатного микропозиционера Märzhäuser с точностью перемещения 0.1 мкм. Время экспозиции при измерении спектров составляло 1 с.

Для зондирования свойств поверхностного усиления рамановского рассеяния и фотолюминесценции изучался сигнал с молекул Родамина-6Ж (Р6Ж).

Пробные молекулы наносились на поверхность подложек при центрифугировании жидких капель спиртового раствора в концентрации 1 мкм объемом 10 мкл. Для молекул этого красителя длина волны используемого лазерного источника находится вблизи пика собственного поглощения (523 нм). Таким образом, фотовозбуждение являлось резонансным и позволяло наблюдать сигнал люминесценции и рамановского рассеяния с большим квантовым выходом и в одном спектральном диапазоне. Последнее важно для сравнительного анализа эффектов поверхностного усиления. Для вспомогательных целей также использовались нелюминесцирующие молекулы аденозина и β -каротина с целью характеристики усиливающих свойств подложек.

Результаты. Перед изучением зависимости коэффициентов усиления SERS и SEL от расстояния между молекулами и поверхностью металла были охарактеризованы усиливающие свойства неактивированных наноструктур, состоящих из слоев (а), (б), (с). Типичные спектры поверхностно-усиленного рамановского рассеяния с молекул Р6Ж отображены на рис. 2. Там же показан сигнал поверхностно-усиленной фотолюминесценции в виде широкого спектрального профиля. Разброс сигнала SERS (а значит и коэффициента усиления) по поверхности подложек на участке 2×2 мм² составляет не более 3%, что было установлено в прежней работе [18].

Характерный масштаб коэффициента усиления используемых SERS-подложек был оценен с применением пробных молекул, не люминесцирующих в спектральной окрестности лазерной линии. В этом случае сигнал рамановского рассеяния может быть измерен как для молекул, нанесенных на усиливающую наноструктуру, так и для таких же молекул, нанесенных на пассивную диэлектрическую поверхность. Коэффициент усиления SERS рассчитывается как отношение нормированных на мощность накачки и поверхностную концентрацию молекул, а также усредненных по поверхности образца интенсивностей линий рамановского рассеяния. Этим методом были измерены коэффициенты усиления SERS-подложек для молекул аденозина и бета-каротина. Результирующие коэффициенты усиления, вычисленные указанным способом для различных спектральных линий бета-каротина и аденозина, составили $\sim (7-10) \times 10^5$ и $\sim (4-7) \cdot 10^5$ соответственно (типичные значения для серебряных nanoостровковых пленок).

Для изучения динамики коэффициентов усиления SERS и SEL при удалении молекул от усиливающей наноструктуры использовался краситель родамин-6Ж. При фотовозбуждении люминесциру-

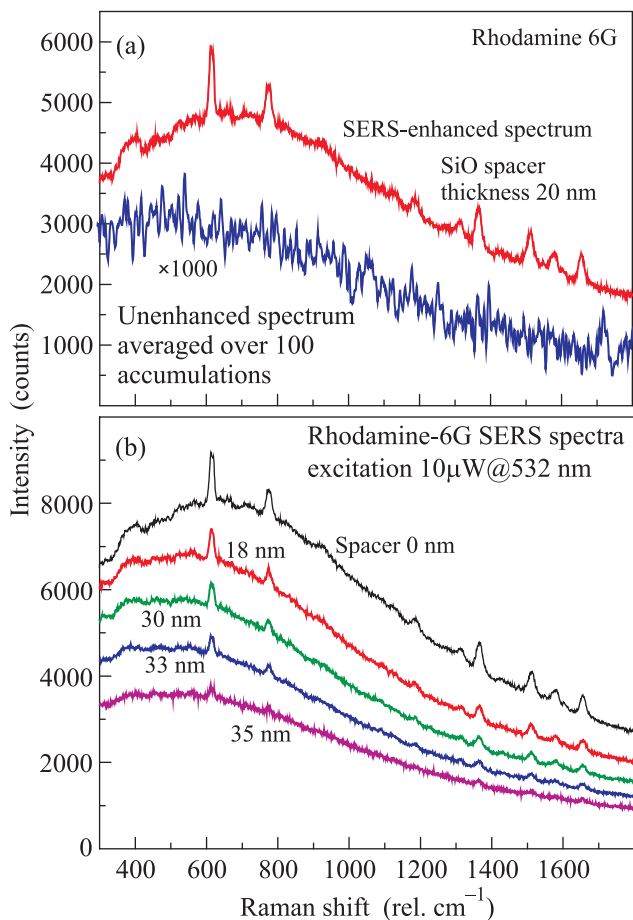


Рис. 2. (a) – Спектр SERS/SEL молекул Р6Ж на подложке, пассивированной слоем SiO 20 нм, и увеличенный в 1000 раз спектр люминесценции молекул в той же концентрации на неусиливающей поверхности диэлектрика SiO. (b) – Последовательность спектров SERS молекул Р6Ж на участках подложки с различной толщиной слоя спейсера

ющих молекул в пассивной среде оптический отклик формируется главным образом из сигнала люминесценции, чаще всего на несколько порядков превосходящего интенсивность сигнала рамановского рассеяния. При помещении этих же молекул в поверхностно-усиливающую среду и при околорезонансном фотовозбуждении усиленными оказываются как сигнал рамановского рассеяния, так и сигнал люминесценции. Однако при этом сигнал SERS усиливается больше, чем SEL, и оба типа сигнала различимы в измеряемых спектрах (рис. 2). Динамика усиления SERS и SEL при изменении расстояния между тестовыми молекулами и металлической поверхностью качественно вырисовывается из последовательности усиленных спектров, записанных на участках образца с разной толщиной спейсера (рис. 2b). Из

рисунка видно, что при возрастании толщины слоя спейсера гаснет как сигнал SERS (узкие спектральные линии), так и сигнал SEL (широкий профиль). Однако первый из них ослабевает быстрее, поскольку при увеличении толщины спейсера видимость сигнала линий SERS на фоне SEL быстро ухудшается. Явные зависимости интенсивностей сигнала SERS спектральных линий Р6Ж 615 см^{-1} и SEL в том же спектральном положении от толщины спейсера в диапазоне 0–40 нм приведены на рис. 3а. Их харак-

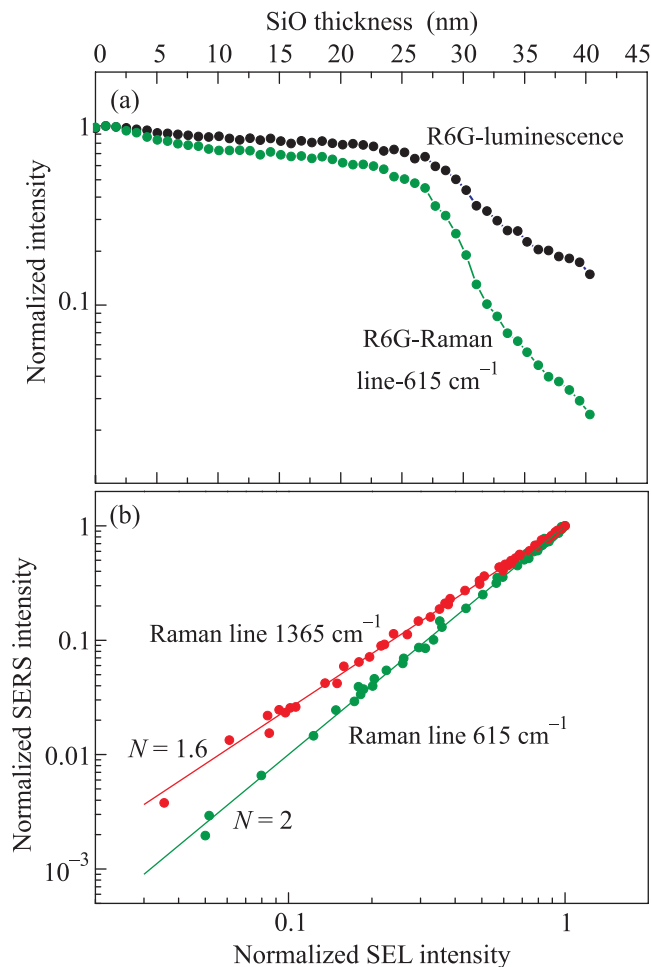


Рис. 3. (a) – Зависимости интенсивности сигналов SERS и SEL молекул Р6Ж от толщины спейсера SiO. (b) – Зависимость нормированных сигналов SERS от SEL, проявляющаяся при варьировании толщины спейсера в соответствии с данными панели (a), построенная в двойном логарифмическом масштабе для рамановских линий 615 и 1365 см^{-1} . Коэффициент наклона прямых отвечает показателю степенной зависимости коэффициентов усиления $G_{\text{SERS}}(G_{\text{SEL}})$ для каждой из спектральных линий

тер является слабо убывающим при толщинах менее $\sim 25\text{--}30$ нм. При дальнейшем увеличении тол-

пины наблюдается резкое падение сигнала. Универсальность этой зависимости для SERS-сигнала вне зависимости от вида пробных молекул впервые продемонстрирована в [18]. Здесь же при одновременном отслеживании эффектов SERS и SEL проявляется их синхронная параметрическая зависимость от удаления молекул, связанная с убыванием коэффициента усиления ближнего поля.

Согласно общепринятым моделям механизмов усиления [8, 14] коэффициент электромагнитного усиления сигнала SERS оценивается как

$$G_{\text{SERS}} \sim |A(\omega_L)|^2 |A(\omega_S)|^2,$$

где $A(\omega_L)$ и $A(\omega_S)$ – амплитудные коэффициенты усиления ближнего поля на лазерной и рассеянной частотах соответственно. Если разность этих частот мала по сравнению с шириной резонанса ППП усиливающей структуры, то общее усиление эффективно выражается четвертой степенью амплитудного коэффициента усиления поля: $G_{\text{SERS}} \sim |A(\omega_L)|^4$. В то же время поверхностное усиление сигнала люминесценции

$$G_{\text{SEL}} \sim |A(\omega_L)|^2 \frac{\gamma_F |A(\omega_F)|^2}{\gamma_F |A(\omega_F)|^2 + \Gamma_{nr}},$$

где γ_F – константа радиационного затухания свободной молекулы, а Γ_{nr} – константа нерадиационного затухания молекулы, адсорбированной на наноструктуру. Для люминесцирующих молекул на усиливающих наноструктурах знаменатель в правой части этой формулы определяется главным образом первым слагаемым. Поэтому коэффициент усиления поля на частоте излучения ω_F не дает вклада в общее усиление люминесценции, т.е. $G_{\text{SEL}} \sim |A(\omega_L)|^2$. Таким образом, усиление SERS на частотах, близких к лазерной линии, приближенно скалируется как вторая степень коэффициента усиления SEL.

Предложенный в настоящей работе экспериментальный подход позволил явно проследить указанную функциональную связь между коэффициентами усиления SEL и SERS при варьировании параметра удаления слоя молекул от наноструктуры. Полученные данные для интенсивностей SERS-сигнала двух рамановских линий Р6Ж с положениями 615 и 1365 см⁻¹ и сигнала SEL (из графиков на рис. 3а) построены в двойном логарифмическом масштабе в координатах $\lg I_{\text{SEL}}$, $\lg I_{\text{SERS}}$ на рис. 3б. В этих координатах между логарифмами коэффициентов усиления SEL и SERS проявляется линейная связь. Коэффициенты наклона полученных прямых составляют $N \approx 2.0$ и 1.6 для ближней и дальней спектральных линий соответственно. Таким образом, для ближ-

ней спектральной линии экспериментальный результат подтверждает теоретический вывод о квадратичной зависимости усиления SERS и SEL, сделанный в предположении о совпадении частот возбуждения и излучения, на которых происходит усиление ближнего электромагнитного поля наноструктурой. Для дальней спектральной линии (1365 см⁻¹) SERS оказывается усиленным слабее за счет рассогласования коэффициентов усиления ближнего поля на лазерной и рассеянной частотах. Оба случая логично укладываются в вышеописанную модель. Лазерная линия и рамановская линия 615 см⁻¹ находятся на пике плазменного поглощения островковой наноструктуры (указаны стрелками на рис. 1с), и для них естественно получить равный масштаб усиления ближнего поля. Рамановская же линия 1365 см⁻¹ находится на периферии плазменного пика, поэтому следует ожидать уменьшения коэффициента усиления на рассеянной частоте. Заметим, что в усилении самого сигнала люминесценции подобные эффекты спектрального искажения не проявляются, поскольку, как описано выше, выигрыш в сигнале SEL определяется только усилением поля на частоте возбуждающего лазерного излучения. Это качественно видно при сравнении усиленного и неусиленного спектров люминесценции Р6Ж на рис. 2а.

Благодаря полученной квадратичной связи усиления SEL и SERS из поверхностно-усиленных спектров люминесцирующих молекул можно извлечь величины коэффициентов поверхностного усиления сигнала как люминесценции, так и рамановского рассеяния. Коэффициент усиления люминесценции G_{SEL} можно получить напрямую в точной аналогии с приведенным выше методом оценки коэффициента SERS для нелюминесцирующих молекул. Полученный таким образом коэффициент усиления SEL для молекул Р6Ж на подложках, покрытых слоем SiO толщиной менее ~ 25 нм, составил ~ 1000 (см. рис. 2а). Коэффициент усиления SERS можно оценить как $G_{\text{SEL}}^2 \sim 10^6$ в согласии с вышеприведенными результатами оценки для нелюминесцирующих молекул.

Следует подчеркнуть, что полученные данные свидетельствуют о зондировании именно электромагнитного механизма усиления SERS и SEL независимо от оптических и химических свойств тестовых молекул. В реализации этого экспериментального подхода ключевую роль играет использование химически пассивного спейсера, ограждающего пробные молекулы от прямого контакта с металлической поверхностью наноструктуры и исключаящего вклад от химического механизма усиления. Во всем диапа-

зоне толщины спейсера функциональная связь электромагнитных механизмов усиления SERS и SEL остается неизменной. Также несущественным оказывается точный механизм электромагнитного усиления в приповерхностной зоне SERS-подложек. Как следует из выводов работы [18], он имеет коллективный характер, связанный с усилением поля поверхностными плазмонными поляритонами, распространяющимися в слое серебряных наноструктур.

Заключение. Итак, в настоящей работе проведено прямое экспериментальное исследование зависимости электромагнитного усиления поверхностно усиленных рамановского рассеяния и люминесценции при варьировании параметра усиления ближнего поля поверхностью серебряной наноструктуры. Последнее было реализовано посредством изменения толщины диэлектрического спейсера, отдаляющего пробные молекулы от серебряного наноструктурового слоя. На пробных молекулах красителя родамина-6Ж были измерены зависимости сигнала SERS и SEL от толщины спейсера. Качественно в обеих зависимостях проявляется слабое монотонное падение от 0 до ~ 25 – 30 нм и резкое падение при больших расстояниях. При совместном анализе данных по динамике сигналов SERS и SEL было установлено, что во всем диапазоне параметров коэффициент усиления SERS скалируется как вторая степень усиления SEL для линий, спектральное положение которых близко к позиции лазера. Для удаленных рамановских линий характер степенной зависимости становится субквадратичным. Этот факт явным образом подтверждает теоретическую модель эффекта SERS, складывающегося из усиления как на частоте возбуждения, так и на частоте рассеяния. Для поверхностно усиленной люминесценции электромагнитное усиление имеет место лишь на частоте фотовозбуждения. Это также проявляется в неизменности спектрального профиля усиленной люминесценции.

Установлено, что в планарных серебряных наноструктуровых пленках коэффициент электромагнитного усиления SERS имеет масштаб 10^6 , а SEL – 10^3 . Обусловлены они *дальнодействующим* усилением

поля коллективными поверхностными плазмонными поляритонами, затухающим на масштабах длины проникновения поля в диэлектрик ~ 30 нм.

Авторы благодарны РФФИ за поддержку.

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. J. I. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **75**, 1139 (1981).
6. S. L. McCall, P. M. Platzman, and P. A. Wolff, *Phys. Lett. A* **77**, 381 (1980).
7. D.-S. Wang, M. Kerker, and H. W. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 2315 (1980).
8. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
9. 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.
10. A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. J. Akemann, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
11. M. Kerker, O. Siiman, L. A. Bumm, and D.-S. Wang, *Appl. Opt.* **19**, 3253 (1980).
12. D.-S. Wang and M. Kerker, *Phys. Rev. B* **24**, 1777 (1981).
13. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13794 (2007).
14. H. Xu, X.-H. Wang, M. P. Persson et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 243002 (2004).
15. B. J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, and K. T. Carron, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3640 (1999).
16. G. Compagnini, C. Galati, and S. Pignataro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2351 (1999).
17. J. A. Dieringer, A. D. McFarland, N. C. Shah et al., *Faraday Discuss.* **132**, 9 (2006).
18. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ*, **98**(2), 72 (2013).