

Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света

В. И. Кукушкин¹⁾, Я. В. Гришина, С. В. Егоров, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2016 г.

Разработаны комбинированные диэлектрические и металлические резонаторы, предназначенные для получения колоссального усиления сигнала неупругого рассеяния света, и исследованы их свойства. Показано, что их коэффициент усиления достигает рекордных значений $2 \cdot 10^8$. Диэлектрические резонаторы изготавливались на подложках Si/SiO₂. В них с помощью электронной литографии и плазменного травления создавались периодические структуры (диэлектрические квадратные столбики высотой 10–200 нм) с планарным размером a (и периодом $2a$), который изменялся в интервале от 50 до 1500 нм. Для создания комбинированного диэлектрического и металлического резонатора на изготовленную периодическую диэлектрическую структуру методом термического напыления наносился наноструктурированный слой серебра. Установлено, что при фиксированной высоте диэлектрических столбиков наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и планарного размера) столбиков. Показано, что обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами диэлектрического резонатора и задаются соотношением между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика.

DOI: 10.7868/S0370274X16080038

Методы оптической спектроскопии играют все большую роль в медицине и в биофизике. При этом на первый план выходят задачи идентификации органических молекул и микроорганизмов при очень низких концентрациях. Рамановская спектроскопия, которая позволяет однозначно распознавать органические молекулы по спектрам неупругого рассеяния света благодаря возбуждению большого количества разных специфических колебательных и вращательных мод, как нельзя лучше подходит для этих целей. Основная проблема непосредственного использования рамановских методов для анализа микро- и нанодоз органических веществ состоит в малом сечении рассеяния света на молекулярных возбуждениях. Однако явление гигантского усиления рамановского рассеяния (SERS) [1–4], обнаруженное на наноструктурированных металлических подложках, обеспечивает увеличение сигнала неупругого рассеяния света в миллионы раз, что делает возможным применение рамановских методов на практике, например в медицине. Высокая чувствительность SERS-методов достигается за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности наноструктурированных металлических подложек благодаря резонансному возбуждению коллективных поверхност-

ных плазмон-поляритонных мод [5–9]. Для достижения одномолекулярной чувствительности рамановских методов требуется дальнейшее усиление локального электромагнитного поля. Для этого необходимо использовать не только плазмонный резонанс, реализующийся в металлических наноструктурах, но и комбинированное воздействие, в котором используется также диэлектрический резонанс, возникающий в диэлектрических метаматериалах. Примером гигантского усиления электромагнитного поля в диэлектрических структурах могут служить брэгговские зеркала [10, 11], в которых реализуются добротности свыше 10^5 и усиление локального поля в сотни раз [12, 13]. Сочетание плазмонных и диэлектрических резонансов [14] в комбинированных метаматериалах может позволить получать контролируемое усиление рамановского сигнала на 8–10 порядков, что обеспечит одномолекулярную чувствительность метода неупругого рассеяния света.

В настоящей работе реализованы первые варианты комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов с плавно изменяющимися геометрическими параметрами, что позволило исследовать свойства таких структур и выделить дополнительный вклад от диэлектрического резонатора в коэффициент усиления рамановского сигнала. В качестве диэлектрических резонаторов использовались

¹⁾e-mail: kukush@issp.ac.ru

периодические диэлектрические структуры (столбики SiO_2 высотой 10–200 нм) с размером a (и периодом $2a$), который изменялся в интервале от 50 до 1500 нм. Для создания комбинированного диэлектрического и металлического резонатора на изготовленную периодическую диэлектрическую структуру методом термического напыления наносился наноструктурированный слой серебра. Такая комбинированная структура использовалась для измерений спектра неупругого рассеяния света с гигантским усилением. При этом исследовались одномолекулярные слои различных органических веществ (4-аминобензентиол, тиофенол, каротин, родамин и т.д.). Полученные результаты практически совпадали для всех исследованных веществ. Было показано, что если сравнивать сигналы, измеренные в областях с модулированной диэлектрической структурой и без нее, то при некоторых размерах периодической структуры удается получать дополнительное усиление почти на два порядка, что обеспечивает полное усиление рамановского рассеяния вплоть до $2 \cdot 10^8$.

Исследованные структуры создавались следующим образом. На термически оксидированной кремниевой подложке (толщина окисла 300 нм) было изготовлено 100 активных полей размером 50×50 мкм, разделенных неактивными полями такого же размера (см. рис. 1а). В активных полях с помощью электронной литографии и плазменного травления были сделаны квадратные столбики с высотой h , размером a и периодом $2a$. В неактивных полях кварцевые столбики отсутствовали. Эти поля служили для сравнительного анализа, в результате которого можно было измерить величину дополнительного усиления рамановского сигнала (за счет изготовленного диэлектрического резонатора). Размер a столбиков в активных квадратах изменялся в структурах первого типа в интервале от 50 до 545 нм (шаг 5 нм), а в структурах второго – от 550 до 1540 нм (шаг 10 нм). Высота столбиков h изменялась в различных структурах в диапазоне от 10 до 200 нм. Для усиления сигнала рамановского рассеяния вся структура (все активные и неактивные поля) покрывались тонким слоем серебра (толщиной 6 нм) с помощью метода термического напыления. При этом поверхность всей структуры покрывалась серебряными гранулами (они видны на рис. 1б и 2), характерный размер которых в плоскости составлял 20–30 нм. Именно такая металлическая плазмонная структура на гладкой диэлектрической подложке обеспечивала гигантское усиление сигнала неупругого рассеяния света с характерным коэффициентом усиления $(2-3) \cdot 10^6$.

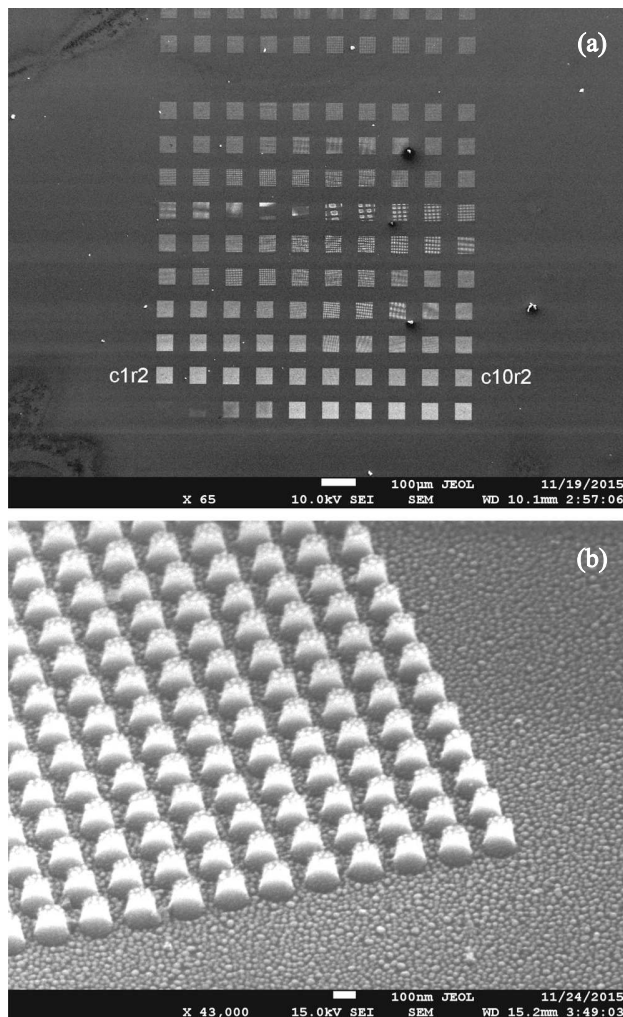


Рис. 1. (а) – Фотография структуры, в которой изготовлено 100 активных полей размером 50×50 мкм, разделенных неактивными полями с таким же размером (верхняя панель). В активных полях с помощью электронной литографии и плазменного травления созданы квадратные столбики высотой h , размером a и периодом $2a$. (б) – Фотография части одной из исследованных SERS-структур с диэлектрическим и металлическим резонаторами, полученная на электронном микроскопе. Планарный размер кварцевых столбиков 110 нм, период 220 нм, высота 130 нм. В структуре присутствуют гранулы серебра с планарным размером 20–30 нм, которые обеспечивают плазмонный резонанс с максимумом на длине волны лазерного возбуждения 532 нм. Структура позволяет сравнивать коэффициенты усиления рамановского рассеяния на областях с модулированной диэлектрической структурой и без нее, выделяя дополнительный вклад от диэлектрического резонатора

Для исследования изменения коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от параметров a и h диэлектрического резонатора вся струк-

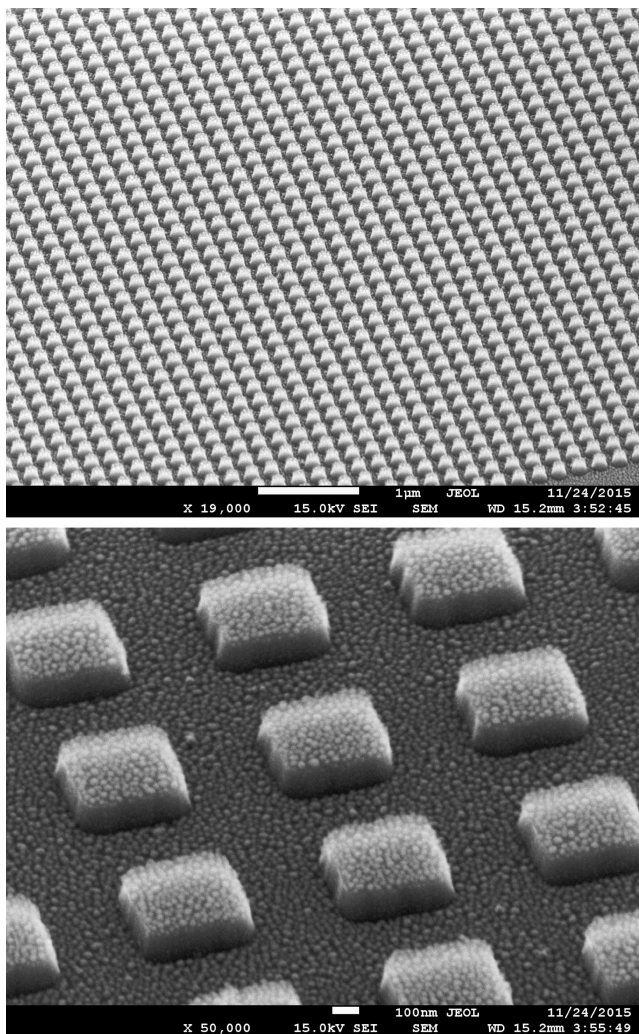


Рис. 2. Фотографии некоторых SERS-структур с диэлектрическим и металлическим резонаторами, полученные на электронном микроскопе

тура равномерно покрывалась (с помощью раскрутки на центрифуге) одномолекулярным слоем органического вещества, а затем исследовалась с помощью рамановского микроскопа. В качестве основного рамановски-активного органического вещества мы чаще всего использовали 4-аминобензотиол (4-АВТ) (необходимо отметить, что результаты практически не зависели от выбранного вещества и характеризовали исключительно метаструктуру). Рамановский микроскоп позволял получать пространственное разрешение до 1 мкм. Однако в качестве оптимального диаметра пятна сфокусированного лазерного луча мы выбрали размер 10 мкм (шаг сканирования при этом также составлял 10 мкм). При таком размере можно было получать достаточно большое (для надежного усреднения) количество данных

по рамановскому сигналу со всех активных и неактивных полей и в то же время проводить скан всей структуры за не слишком большое время. Определяя интенсивности рамановского рассеяния, измеренные на разных активных полях, и сравнивая их с интенсивностями, измеренными на неактивных областях (где сигналы практически совпадали на всей структуре), можно было получить зависимость дополнительного коэффициента усиления рамановского рассеяния от параметров a и h диэлектрического резонатора. Важно, что можно было провести эти измерения несколько раз и убедиться в достоверности полученных зависимостей. Рамановский микроскоп, который использовался в настоящей работе, позволял проводить измерения на нескольких длинах волн лазера: 488, 532 и 568 нм. Это обстоятельство дало возможность исследовать, как изменяется обнаруженное дополнительное усиление рамановского сигнала в зависимости от длины волны лазера. Было установлено, что максимум дополнительного усиления определяется соотношением длины волны и геометрических параметров диэлектрического резонатора a и h . Далее приводятся результаты, полученные для фиксированной высоты $h = 130$ нм. Подробное описание зависимости от h будет опубликовано отдельно.

На рис. 3 показаны типичные спектры неупругого рассеяния света, измеренные в некоторых активных и неактивных полях структуры (длина волны лазера 532 нм). Видно, что во всех точках структуры наблюдается один и тот же рамановский спектр. Однако его интенсивность в активных областях значительно изменяется в разных полях в зависимости от параметра a диэлектрического резонатора. На рис. 4 в псевдо-цветном представлении приведено распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности всей структуры. Видно, что интенсивность рамановского рассеяния во всех активных областях значительно превосходит интенсивность, измеренную в неактивных полях. При этом интенсивность рассеяния во всех неактивных частях структуры практически совпадает.

Для количественного анализа зависимостей коэффициента усиления рамановского сигнала от размера a (и периода $2a$) диэлектрических столбиков в резонаторе мы вычисляли интегральные интенсивности нескольких основных рамановских линий, измеренных в центре активных и неактивных полей. При этом для надежности мы усредняли результаты по 9 позициям лазерного луча. Все 9 позиций гарантированно находились в центре полей (активных и неактивных). Такая процедура позволяла измерять коэффициент k_D дополнительного гигантского уси-

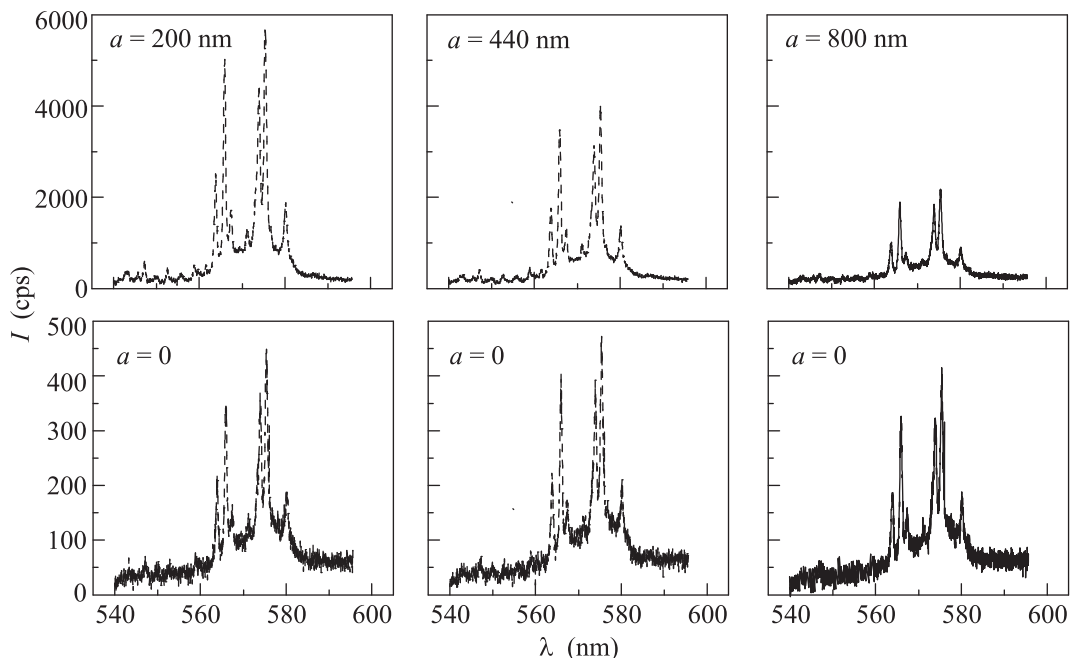


Рис. 3. Рамановские спектры, измеренные для органического вещества 4-аминобензентиол (4-АВТ) в различных активных (верхняя часть рисунка) и неактивных (нижняя часть рисунка) областях структуры. Длина волны лазера 532 нм

ления рамановского рассеяния от диэлектрической резонансной структуры, который зависит от ее параметров a и h .

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента усиления k_D от параметра a , измеренная при фиксированном значении $h = 130$ нм и длине волны лазера 532 нм. Видно, что при фиксированной длине волны лазера наблюдаются значительные осцилляции коэффициента дополнительного гигантского усиления рамановского рассеяния k_D при изменении планарного размера a диэлектрических столбиков. Эта зависимость, а также наличие на ней нескольких максимумов указывают на то, что причина усиления связана с несколькими модами диэлектрического резонатора, в котором резонансная длина волны однозначно связана с геометрическим размером диэлектрической структуры. Для квадратного резонатора указанная связь определяется соотношением

$$a = \lambda/2 \cdot [(n^2 + m^2)/\epsilon]^{1/2}, \quad (1)$$

где λ – длина волны лазера, $\epsilon = 2.6$ – диэлектрическая проницаемость окисла, которая непосредственно определялась из интерференционной картины, возникающей в спектре отражения от подложки Si/SiO₂, n и m – постоянные, характеризующие номер моды резонатора. При $\lambda = 532$ нм для основной моды ($n = m = 1$) получим, что основной максимум должен отвечать параметру $a = 233$ нм, что неплохо

соответствует экспериментальному значению 210 нм. В исследованной геометрии структуры планарные размеры ширины столбика и расстояния между столбиками совпадали (для усиления резонансных эффектов). Поэтому из полученных результатов пока нельзя сделать вывод о том, что играет более важную роль в наблюдаемом резонансе, индивидуальный размер столбика или коллективный интерференционный эффект от многих столбиков, зависящий от периода структуры. Для ответа на этот вопрос потребуется изучить резонансные свойства структур с разными соотношениями ширины и периода, что будет предметом наших дальнейших исследований. Отметим, что наблюдение дополнительных максимумов на зависимости $k_D(a)$ отвечает проявлению возбужденных мод диэлектрического резонатора. Их положение согласуется с формулой (1). Поскольку положение резонансного усиления рамановского рассеяния k_D должно зависеть от длины волны лазера, мы исследовали изменение зависимости $k_D(a)$ при вариации частоты лазерного возбуждения. На рис. 6 представлены зависимости $k_D(a)$, измеренные на одной и той же структуре для длин волн 488, 532 и 568 нм. Видно, что положения максимумов $k_D(a)$ существенно зависят от длины волны лазера. Чем больше длина волны, тем при больших значениях параметра a наблюдаются максимумы усиления рамановского рассеяния. На вставке к рис. 6 представлена за-

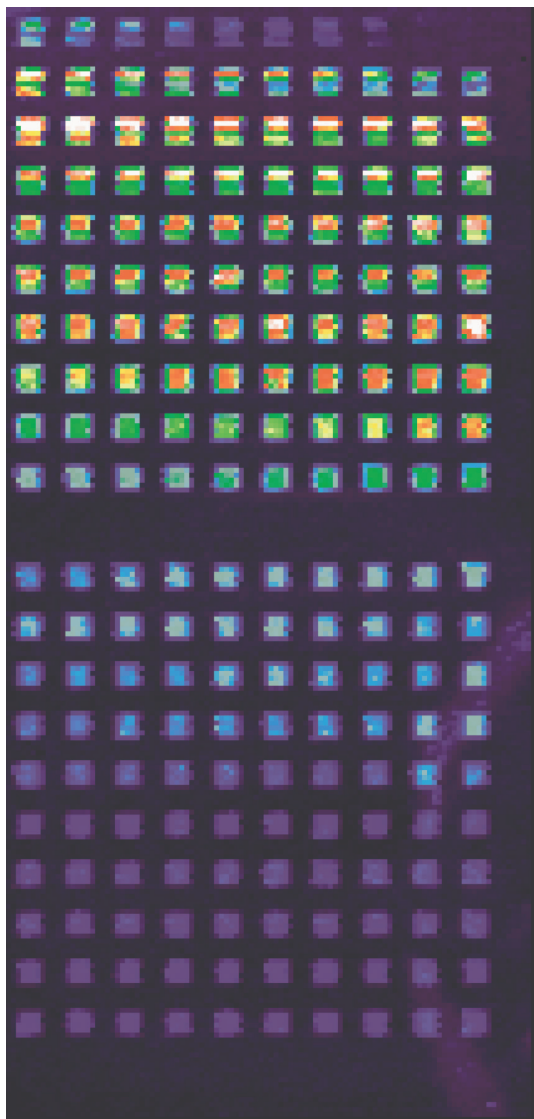


Рис. 4. (Цветной онлайн) Распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности структуры, представляющей собой комбинированный диэлектрический и плазмонный резонаторы. Пространственное разрешение рамановского микроскопа 10 мкм. В верхней части рисунка расположено 100 активных полей, в которых параметр a изменялся в интервале 50–545 нм (шаг 5 нм), в нижней – 100 активных полей, в которых параметр a изменялся в интервале 550–1540 нм (шаг 10 нм). Длина волны лазера 532 нм. Высота диэлектрических столбиков $h = 130$ нм. Органическое вещество 4-аминобензентиол (4-АВТ)

зависимость параметра a_{\max} , при котором наблюдается максимум дополнительного усиления рамановского рассеяния, от длины волны лазера. Видно, что сдвиг a_{\max} , обнаруженный в эксперименте, полностью соответствует формуле (1).

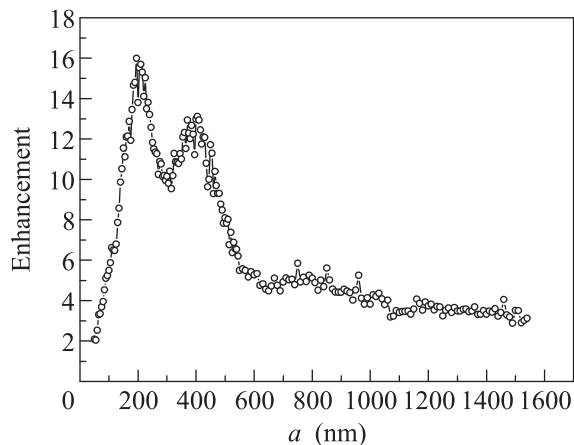


Рис. 5. Зависимость коэффициента дополнительного SERS-усиления за счет диэлектрического резонатора от планарного размера кварцевого столбика, измеренная при высоте столбика 130 нм. Длина волны лазера 532 нм

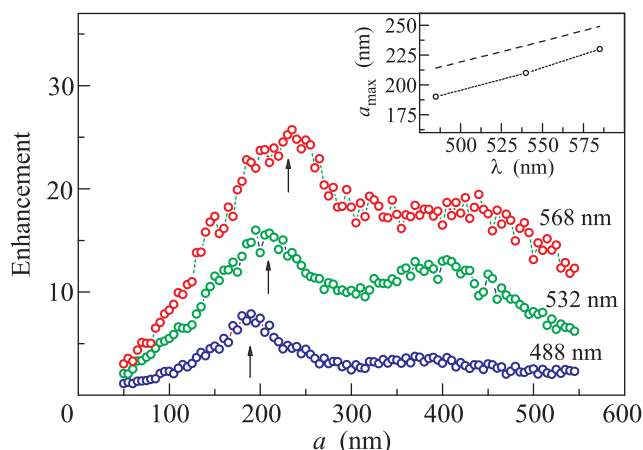


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимости коэффициента дополнительного SERS-усиления за счет диэлектрического резонатора от планарного размера кварцевого столбика, измеренные на одной структуре ($h = 130$ нм) для разных длин волн лазера: 488, 532 и 568. На вставке показана зависимость размера a_{\max} , при котором наблюдается основной максимум дополнительного усиления рамановского рассеяния, от длины волны лазера. Пунктир соответствует зависимости, отвечающей формуле (1)

Таким образом, в настоящей работе разработаны комбинированные диэлектрические и металлические резонаторы для колоссального усиления неупругого рассеяния света и исследованы их свойства. Показано, что коэффициент усиления при использовании этих структур достигает рекордных значений, $2 \cdot 10^8$. Диэлектрические резонаторы создавались на подложках Si/SiO₂, на которых с помощью электрон-

ной литографии и плазменного травления изготавливались периодические структуры (квадратные столбики из SiO_2 высотой 10–200 нм) с размером a (и периодом $2a$), изменявшемся в интервале от 50 до 1500 нм. Установлено, что при фиксированной высоте столбиков наблюдаются яркие осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и размера) столбиков. Показано, что обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами диэлектрического резонатора и отвечают соотношению между длиной волны накачивающего лазера и планарным размером диэлектрического столбика.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ-16-15-10332.

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**(2), 163 (1974).
2. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
3. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
4. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, *Electrodynamics of Metamaterials*, World Scientific Publishing (2007).
5. S. Nie and S. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
6. S. A. Lyon and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 593 (1983).
7. H. Xu, X. Wang, M. Persson, H. Q. Xu, M. Kall, and P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 243002 (2004).
8. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 72 (2013).
9. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 383 (2013).
10. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
11. J. Joannopoulos, R. Meade, and J. Winn, *Photonic Crystals*, Princeton University Press, Princeton, NJ (1995).
12. S. Reitzenstein, C. Hofmann, A. Gorbunov, M. Strauss, S. H. Kwon, C. Schneider, A. Löffler, S. Hofling, M. Kamp, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 251109 (2007).
13. M. Karl, B. Kettner, S. Burger, F. Schmidt, H. Kalt, and M. Hetterich, *Opt. Express* **17**, 1144 (2009).
14. A. N. Lagarkov, I. S. Kurochkin, I. A. Ryzhikov, K. N. Afanasiev, I. V. Bykov, I. Budashov, A. V. Vaskin, V. S. Gorelik, and A. K. Sarychev, *Nanophotonic materials XI*, Proceedings of SPIE (2014), p. 9161.