Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 10, с. 637 – 642

Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света

В. И. Кукушкин[+*1)], *Я. В. Гришина*[+], *В. В. Соловьев*[+], *И. В. Кукушкин*[+]

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, 105064 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 апреля 2017 г.
После переработки 27 апреля 2017 г.

В структурах с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытого толстым металлическим слоем (10–80 нм), измерена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от размера диэлектрического столбика. Установлено, что в случае толстого металлического покрытия (использовали серебряное, золотое и медное покрытия) при размерах диэлектрического столбика, близких к длине волны лазерной накачки, наблюдается значительное усиление рамановского сигнала, осциллирующее при вариации геометрических размеров структуры. Показано, что наблюдаемое резонансное усиление рамановского сигнала связано с преобразованием электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды, и эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды и планарным размером металлической пленки. Для различных металлических покрытий измерена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от длины волны излучения лазера.

DOI: 10.7868/S0370274X17100125

Эффект гигантского усиления рамановского рассеяния света, открытый около 40 лет назад [1], возникает благодаря плазменному резонансу электронов в металлических наночастицах [2–6]. В результате этого резонанса амплитуда электромагнитного поля увеличивается на порядки, что приводит к гигантскому усилению интенсивности рамановского рассеяния с характерными коэффициентами усиления 10^6-10^7 [3, 5, 7–9]. При этом важно, что на гладких металлических поверхностях усиление рамановского рассеяния не наблюдается, а вместо этого интенсивность рассеяния подавляется. Такое подавление связано с тем, что на гладком металле, из-за эффектов изображения зарядов в металле [10–13], дипольный момент молекулы экранируется и, как следствие, падает интенсивность дипольного излучения. На шероховатой поверхности полное экранирование диполя невозможно, и эта проблема исчезает. Кроме этого, ключевым моментом является возможность преобразования поперечного электромагнитного излучения лазера в продольную плазменную моду. На поверхности металлов (на границе раздела сред с положительной и отрицательной диэлектрической проницаемостью) существуют поверхностные волны [14–16], т.е. волны, бегущие вдоль поверхности раздела, причем их амплитуда экспоненциально спадает в обе стороны по нормали к поверхности. Такие волны называются поверхностными плазмонами. На гладкой поверхности металла поверхностные плазмоны не взаимодействуют со световыми волнами: они не могут возбуждаться объемными волнами и не могут в них переходить. Этот факт связан с тем, что в таких превращениях невозможно выполнить одновременно законы сохранения энергии и импульса. Для таких преобразований нужны, например, призмы, дифракционные решетки или просто шероховатость поверхности. Все эти "приспособления" обеспечивают совместное выполнение законов сохранения энергии и импульса. При этом важно, что энергия поверхностных плазмонов сконцентрирована в тонком слое вблизи поверхности раздела сред, толщина которого оказывается порядка длины волны поверхностного плазмона. Значит, если световая волна накачки с помощью шероховатой металлической поверхности переходит в поверхностные плазмоны, то плотность потока энергии значительно увеличится за счет поджатия волны к поверхности. Как следствие, значительно возрастает амплитуда электрического поля волны. Оценки показывают, что это увеличение может составить 30–100 раз [14–16].

Обычно для решения проблемы преобразования электромагнитной волны в плазменную моду исполь-

1)e-mail: kukush@issp.ac.ru

зуют структуры с тонким слоем серебряных гранул [8, 9] на диэлектрической, например, кварцевой, подложке. При средней толщине серебряного слоя менее 5 нм размер отдельно стоящих гранул серебра составляет 25–35 нм, что обеспечивает передачу необходимого волнового вектора порядка обратного размера гранул при преобразовании световой волны в плазменную и обратно. Некоторым недостатком таких подложек, который осложняет анализ физических процессов, происходящих при гигантском усилении рамановского рассеяния, является существенный разброс по размерам гранул серебра.

В настоящей работе для устранения указанного недостатка и детектирования пространственного (размерного) резонанса плазмон-поляритонных волн мы исследовали регулярные структуры с плавно изменяющимися геометрическими параметрами. Структуры были изготавлены в виде диэлектрических столбиков (с фиксированной высотой и планарными размерами), покрытых толстым слоем металла. Использование толстых металлических покрытий позволяет избежать разбиения на гранулы. В качестве наиболее перспективных металлов мы использовали серебро, золото и медь.

Периодические диэлектрические структуры представляли собой набор столбиков SiO_2 высотой 100–200 нм с планарным размером a (и периодом $2a$), который изменялся в интервале 50–1500 нм. Эти структуры покрывали слоем металла (в разных случаях это было серебро, золото или медь), толщина которого менялась в интервале 10–80 нм. Такая периодическая структура использовалась для измерений спектра неупругого рассеяния света с гигантским усилением, и при этом в качестве аналитов применялись одномолекулярные слои различных органических веществ (4-аминобензентиол, тиофенол, каротин, родамин и др.). Было установлено, что полученные ответы по усилению рамановского рассеяния практически совпадали для всех использованных веществ.

Обнаружено, что в местах с гладким металлическим покрытием, расположенных между периодически модулированными структурами, не наблюдается никакого усиления рамановского рассеяния, а происходит подавление сигналов люминесценции и неупругого рассеяния света. Установлено, что в местах, где присутствовали периодические диэлектрические структуры с толстым металлическим покрытием, наблюдается гигантское усиление рамановского рассеяния, причем коэффициент усиления зависит от геометрических параметров периодической структуры и длины волны лазерного излучения. Показано, что наблюдаемое резонансное усиление рамановского сигнала связано с преобразованием электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды, и эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды и планарным размером металлической пленки.

Исследованные структуры создавались методом, подробно описанном в [17]: на термически оксидированной кремниевой подложке (толщина окисла 300 нм) были изготовлены 100 активных полей размером 50×50 мкм, разделенные неактивными полями с таким же размером (см. рис. 1a из работы [17]). В активных полях с помощью электронной литографии и плазменного травления были сделаны квадратные столбики высотой h, размером a и периодом $2a$. В неактивных полях кварцевые столбики отсутствовали, и эти поля служили для сравнительного анализа. Размер a столбиков в активных квадратах изменялся в интервале 50–700 нм с шагом 5 нм. Высота столбиков $h = 130$ нм. Всю структуру (все активные и неактивные поля) покрывались толстым металлическим слоем (серебро, золото или медь с толщиной от 10 до 80 нм) с помощью метода термического напыления. Исследования по пространственному распределению интенсивности рамановского рассеяния на таких структурах проводили с помощью рамановского микроскопа, который позволяет 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 получить достаточно большое (для надежного усреднения) число данных по рамановскому сигналу со всех активных и неактивных полей, и в то же время проводить скан всей структуры за не слишком большое время. Рамановский микроскоп, используемый в настоящей работе, позволяет выполнять измерения на нескольких длинах волн лазера: 488 нм, 532 нм, 568 нм. Благодаря этому было исследовано, как изменяется обнаруженное усиление рамановского сигнала в зависимости от длины волны лазерного излучения.

На рис. 1 показаны характерные фотографии структур, полученные с помощью электронного микроскопа: столбики с толщиной серебряного покрытия 10 нм (a) и 40 нм (b): покрытие медью толщиной 40 нм (c). Из сравнения фотографий 1a и 1b следует, что гранульная структура металлического покрытия проявляется лишь в случае серебра с толщиной 10 нм, но полностью исчезает в случае серебра с тол-

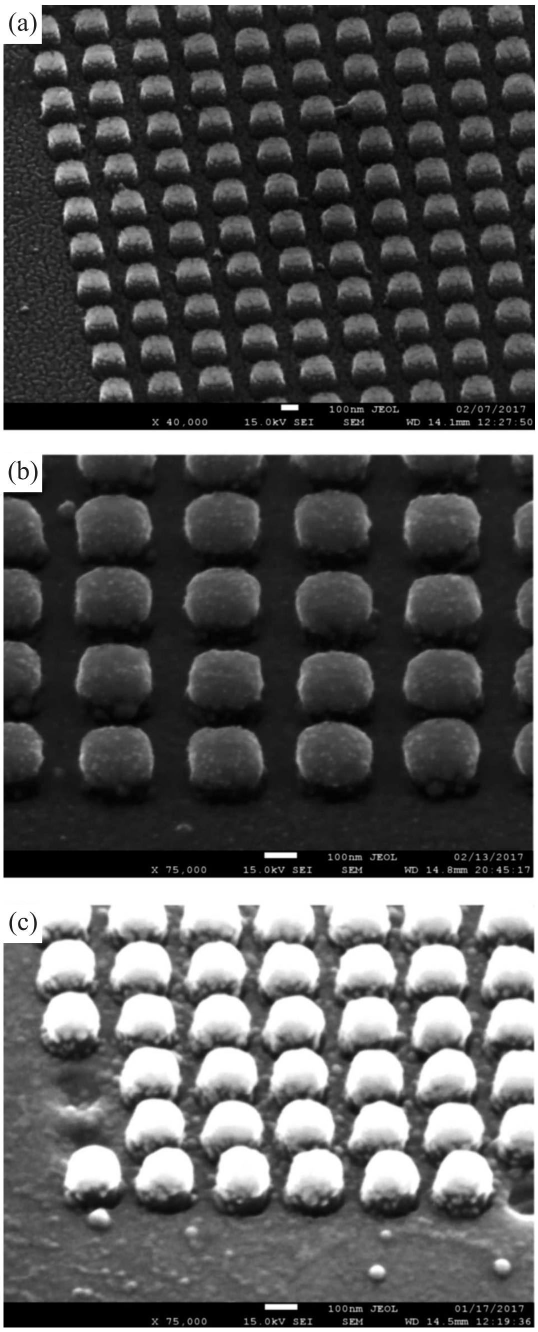

Рис. 1. Фотографии некоторых структур с диэлектрическими столбиками, покрытых разными металлами с различной тощиной: (a) – серебро 10 нм, (b) – серебро 40 нм, (в) – медь 40 нм

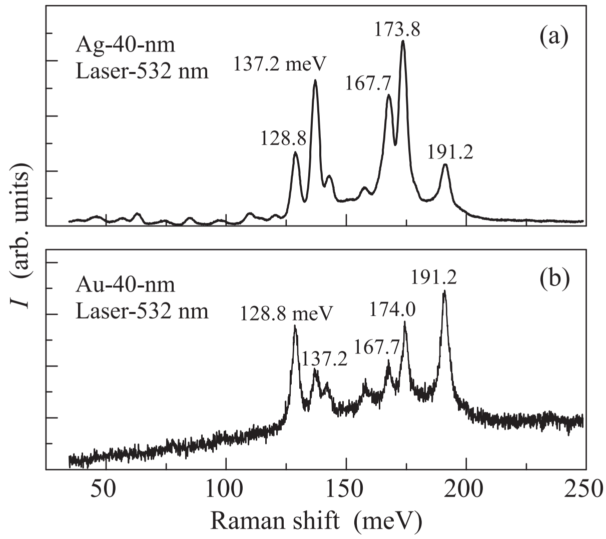

Рис. 2. Рамановские спектры, измеренные для органического вещества 4-аминобензентиол (4-ABT) в различных активных областях структур, покрытых серебром (a) и золотом (b) с одинаковой толщиной 40 нм. Длина волны лазера 532 нм

щиной 40 нм, а также она отсутствует при золотых и медных покрытиях.

На рис. 2 показаны рамановские спектры с гигантским усилением сигнала, измеренные в оптимальных областях структуры с диэлектрическими столбиками, покрытых толстым (40 нм) слоем серебра (a) и золота (b). Спектры были записаны для лазерного излучения длиной волны 532 нм, а аналитом служило органическое вещество 4-аминобензентиол (4-ABT) с покрытием в один молекулярный слой. В случае серебра и золота наблюдается гигантское усиление сигнала рамановского рассеяния с характерными коэффициентами усиления 10^6 (серебро) – 10^4 (золото). При этом необходимо отметить, что в рамановском спектре серебряной и золотой структур присутствуют одинаковые рамановские линии, однако соотношения интенсивностей отдельных рамановских мод радикально отличаются для серебряного и золотого покрытий. Несмотря на указанную разность в спектрах, для определения коэффициента гигантского усиления рамановского сигнала мы измеряли интегральную интенсивность всех рамановских линий в диапазоне рамановского сдвига 125–200 мэВ и исследовали изменение интегрального сигнала в зависимости от геометрических параметров структуры, в частности, от параметра a (размера столбика).

На рис. 3 в псевдо-цветном представлении показано распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности всей структуры, из которой видно, что интенсивность рамановского рассеяния во всех областях с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым металлическим слоем, значительно превосходит интенсивность, измеренную в об-

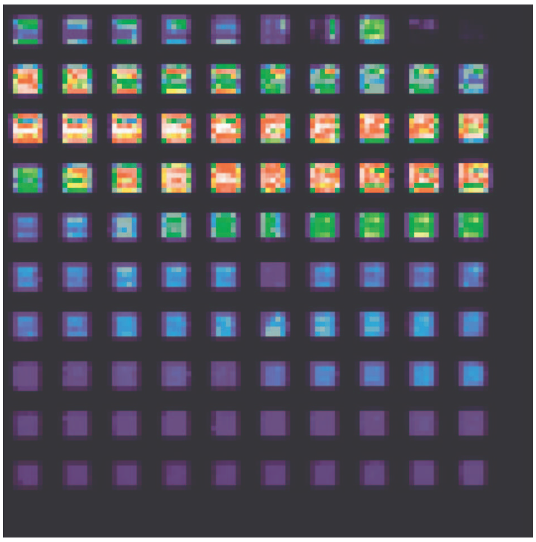

Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности структуры, состоящей из 100 активных областей с последовательно меняющимися геометрическими параметрами. Пространственное разрешение рамановского микроскопа 10 мкм. Длина волны лазера $\lambda = 532$ нм. Высота диэлектрических столбиков $h = 130$ нм. Органическое вещество – 4-аминобензентиол (4-ABT)

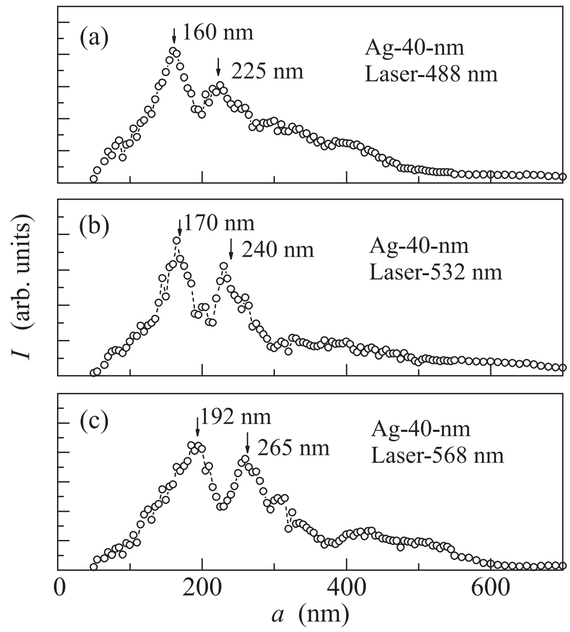

Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности рамановского рассеяния света от планарного размера кварцевого столбика, измеренная при высоте столбика 130 нм и разных значениях длины волны лазера $\lambda = 488$ нм (a); 532 нм (b); 568 нм (c)

ластях с гладким металлическим покрытием. Такое распределение было измерено с помощью рамановского микроскопа с пространственным разрешением 10 мкм. Из рис. 3 следует также, что при вариации параметра **a** наблюдаются осцилляции интегральной интенсивности рамановского сигнала. Для количественного анализа зависимостей интенсивности рамановского сигнала от размера a мы вычисляли интегральные интенсивности нескольких основных рамановских линий, измеренные в центре активных полей. При этом, для надежности мы усредняли результаты по 9 позициям лазерного пятна, и все эти 9 позиций гарантированно находились в центре этих полей.

На рис. 4 показаны зависимости интегральной интенсивности рамановского сигнала от размера a, измеренные на серебряной структуре с толщиной покрытия 40 нм, для трех длин волн лазерного возбуждения. Прежде всего, видно, что для всех трех случаев наблюдаются, по крайней мере, два геометрических резонанса, положение которых по параметру a изменяется при вариации длины волны λ лазера. Для $\lambda = 488$ нм главный геометрический резонанс наблюдается при $a = 160$ нм, в случаях $\lambda = 532$ нм – $a = 170$ нм, $\lambda = 568$ нм – $a = 192$ нм. Однозначная связь между положением резонанса и длиной волны лазера, а также наблюдение нескольких резонансных максимумов указывают на то, что причина усиления заключается в образовании стоячих мод плазмон-поляритонных волн в металлическом слое, покрывающем диэлектрический столбик.

Свойства поверхностных плазмонов в тонких металлических пленках, в которых толщины скин-слоя и пленки оказываются близки, подробно описаны в работах [14–16]: в них была вычислена дисперсия плазмон-поляритонных возбуждений в указанных системах, причем эффекты запаздывания были учтены в явном виде. Кроме того, в работе [15] были исследованы свойства как одиночных тонких металлических пленок, так и многослойных систем, состоящих из нескольких слоев металла и диэлектрика различной толщины. Для случая тонкой металлической пленки, окруженной с двух сторон диэлектриками, возникают две плазмон-поляритонные моды, что связано с наличием двух поверхностей у металлической пленки и возможностью появления синфазных и противофазных колебаний зарядов на противоположных поверхностях пленки. Одна из этих мод при малых волновых векторах описывается линейной световой дисперсией со скоростью $c/\sqrt{\epsilon_\text{d}}$, а при больших волновых векторах частота этой моды стремится к пределу $\omega_p/\sqrt{2}$ (ω_p – плазменная частота металла, $\epsilon_{\rm d}$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика), подходя к этой асимптоте сверху [15]. Вторая мода при малых волновых векторах также описывается линейной световой дисперсией, но ее эффективная скорость оказывается чуть меньшей и зависит не только от диэлектрической постоянной диэлектрика, но и от толщины металлической пленки [15]. При больших волновых векторах частота второй моды также асимптотически приближается к значению $\omega_p/\sqrt{2}$, но подходит к этой асимптоте снизу [15].

В результате исследований была установлена дисперсия плазмон-поляритонных волн, которая удовлетворительно описывается формулой:

$$\omega = ck/\sqrt{\epsilon_{\rm eff}},\ \text{где}\ \epsilon_{\rm eff} = (\epsilon_m\epsilon_d)/(\epsilon_m + \epsilon_d), \qquad (1)$$

Таким образом, для разных мод квадратного плазмон-поляритонного резонатора можно записать условия геометрического резонанса в виде [14–16]:

$$a = \lambda/2\sqrt{(n^2+m^2)(\epsilon_d+\epsilon_m)/\epsilon_d\cdot\epsilon_m}, \qquad (2)$$

где a – размер квадрата, λ – длина волны лазерного излучения, $n = 1, 2, \ldots$, $m = 0, 1, 2\ldots$ – номера мод, $\epsilon_{\rm d}$ и $\epsilon_{\rm m}$ – диэлектрические проницаемости диэлектрика и металла (действительная часть), зависящие от частоты [18]. Из формулы (2) следует, что положения первого и второго резонансов соотносятся как $1 : \sqrt{2}$, а это хорошо соответствует экспериментальным данным. Если подставить в формулу (1) параметры диэлектрических постоянных металла и диэлектрика, измеренные [18] на длинах волн 488, 532 и 568 нм, то для серебра получим следующие ожидаемые значения резонансных мод: 158 нм и 223 нм (для лазера с $\lambda = 488$ нм), 177 нм и 250 нм ($\lambda = 532$ нм), 192 нм и 272 нм ($\lambda = 568$ нм). Приведеные параметры очень хорошо согласуются с тем, что наблюдается в эксперименте (см. рис. 4), доказывая плазмон-поляритонную природу наблюдаемых геометрических резонансов.

Чтобы убедиться в возникновении плазмон-поляритонного резонанса именно в верхней металлизированной части столбиков, а не в нижней части структуры, мы исследовали образцы, в которых расстояние между столбиками не было равно их размеру a. В результате было установлено, что положение резонансных максимумов отслеживает именно размер столбика, а не расстояние между ними. Этот факт однозначно указывает на то, что гигантское усиление рамановского рассеяния происходит на верхней поверхности столбиков, покрытой металлом.

Отдельным интересным вопросом является зависимость коэффициента гигантского усиления рамановского рассеяния от толщины металлического покрытия. На рис. 5 показаны эти зависимости, измеренные на гладкой (немодулированной) поверх-

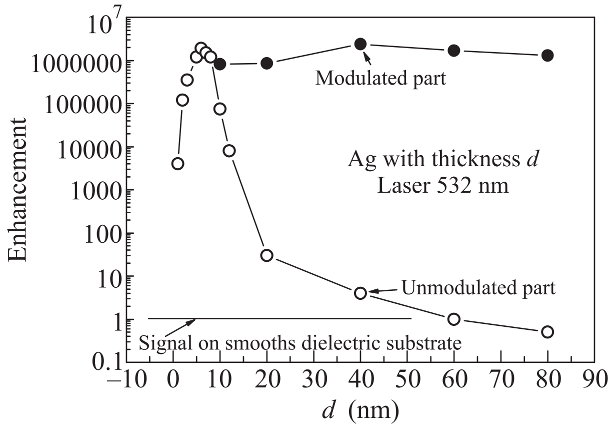

Рис. 5. Зависимости коэффициента гигантского рамановского рассеяния света от толщины серебряного покрытия d, измеренные на гладкой части структуры (полые символы) и на модулированной части структуры с максимальным рамановским сигналом (сплошные символы). $\lambda = 532$ нм, высота столбиков ($h = 130$ нм). Для сравнения показан также уровень неусиленного рамановского сигнала, полученного с ровной диэлектрической (кварцевой) подложки

ности и на структурированной области, которые были покрыты слоем серебра толщиной меняющейся от 2 нм до 80 нм. Длина волны лазера при этих измерениях $\lambda = 532$ нм. В случае гладкой поверхности наблюдается хорошо известный резонанс (с коэффициентом усиления около 10^6) при толщине серебра около 5–6 нм, который связан с образованием системы серебряных гранул. При дальнейшем увеличении толщины серебряного слоя гранулированная структура исчезает, что приводит к резкому уменьшению коэффициента усиления и даже к эффекту подавления раманского сигнала (при толщинах свыше 60 нм). В случае областей с диэлектрическими столбиками, покрытыми металлом толщиной d, в областях с оптимизированными геометрическими параметрами наблюдается практически постоянный коэффициент усиления рамановского рассеяния, который имеет слабовыраженный максимум при $d = 40$ нм и отвечает усилению $(1-2)\cdot 10^6$, что не уступает случаю серебряных гранул.

Интересно также сравнить, как изменяется коэффициент гигантского усиления рамановского рассеяния в случае толстого металлического покрытия от длины волны лазера, и как это зависит от типа металлического покрытия. Ответ на эти вопросы содер-

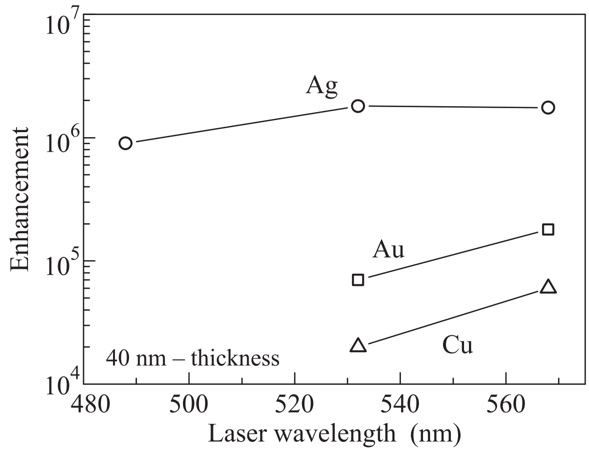

Рис. 6. Зависимость коэффициента гигантского усиления рамановского рассеяния света от длины волны лазерного излучения, измеренная для различных металлических покрытий с толщиной 40 нм

жится на рис. 6, где представлены зависимости коэффициента усиления от длины волны лазера, измеренные для серебряного, золотого и медного покрытий. В случае коротких длин волн ($\lambda < 532$ нм) золото и медь не способны значительно усиливать рамановский сигнал, однако с увеличением длины волны лазера по мере "улучшения" их значений диэлектрической проницаемости (модуль действительной части увеличивается, а мнимой части уменьшается) коэффициент усиления для этих металлов значительно возрастает, и при $\lambda > 600$ нм следует ожидать приближение коэффициентов усиления золотых и медных покрытий к показателям серебряных структур.

Таким образом, в настоящей работе в структурах с пространственной модуляцией высоты и латеральных размеров диэлектрика, покрытых толстым металлическим слоем (10–80 нм), измерена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от планарного размера металлической пленки. Обнаружено резонансное усиление гигантского рамановского рассеяния света и показано, что оно связано с преобразованием электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды, причем эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды и планарным размером металлической пленки. Для различных металлических покрытий (серебро, золото и медь) измерена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния от длины волны лазерной накачки.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ-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, Singapore (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. A. Sommerfeld, Ann. Phys. **28**, 665 (1909).
11. H. Morawitz, Phys. Rev. **187**, 1792 (1969).
12. H. Morawitz and M. R. Philpott, Phys. Rev. B **10**, 4863 (1974).
13. G. W. Ford and W. H. Weber, Phys. Rep. **113**, 195 (1984).
14. R. H. Ritchie, Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
15. E. N. Economou, Phys. Rev. **182**, 539 (1969).
16. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
17. В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, С. В. Егоров, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **103**, 572 (2016).
18. P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).