Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 4, с. 211 – 216

Стимулирование неупругого рассеяния света в плазмонных структурах с гигантским усилением рамановского сигнала

В. И. Кукушкин[1)], *В. Е. Кирпичев, Е. Н. Морозова, А. С. Астраханцева, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин*

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2022 г.
После переработки 12 июля 2022 г.
Принята к публикации 14 июля 2022 г.

В плазмон-диэлектрических структурах, оптимизированных для получения гигантского усиления рамановского рассеяния (surface enhanced Raman scattering, SERS) света в ИК-области спектра (для лазера 1064 нм коэффициент SERS-усиления составляет 10^8), исследованы зависимости интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра рассеяния от мощности накачки. Обнаружено, что интенсивность антистоксового канала рассеяния растет сверхлинейно с мощностью возбуждения, а после некоторого значения мощности начинает расти пороговым образом. При этом интенсивность стоксового рассеяния демонстрирует линейное и затем сублинейное (при больших накачках) поведение от мощности лазерного возбуждения. Показано, что значение пороговой мощности зависит от концентрации органических молекул, нанесенных на усиливающую структуру, а также от коэффициента SERS-усиления. Обнаруженное поведение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра рамановского рассеяния указывает на важность стимулированного механизма рассеяния света в SERS-структурах. Из анализа спектрального положения линий рассеяния следует, что в условиях сверхпороговой лазерной накачки происходит возбуждение молекул на высокие номера уровней энергии колебательных степеней свободы, что проявляется в красном сдвиге линий антистоксового рассеяния.

DOI: 10.31857/S1234567822160042, EDN: jhjnkd

Гигантское усиление амплитуды электромагнитного поля в эффекте поверхностного усиленного рамановского рассеяния света (surface enhanced Raman scattering – SERS, SERS-эффект [1–3]) приводит к необходимости рассматривать в этом случае влияние нелинейных эффектов. Действительно, амплитуда электрического поля в атоме ($E \approx e/(a_B)^2$, где e – заряд электрона, a_B – боровский радиус) составляет порядка $5 \cdot 10^9$ В/см, а амплитуда внешнего электромагнитного поля, при котором следует ожидать разрушение молекул при мощном фотовозбуждении, имеет масштаб 10^7 В/см. Интересно сравнить эту оценку с амплитудой электрического поля в электромагнитной волне с плотностью мощности, которая используется в типичных экспериментах по рамановскому рассеянию света. При мощности лазерного излучения 0.1 Вт, сфокусированной в пятно диаметром 10 микрон (плотность мощности $I = 10^5$ Вт/см^2), получается, что амплитуда поля в волне $E^2 \approx I \cdot [\mu_0/\epsilon_0]^{1/2}$ (μ_0 и ϵ_0 – магнитная и диэлектрическая проницаемости вакуума) оказывается порядка $E \approx 2 \cdot 10^4$ В/см. Таким образом, поскольку в условиях SERS-эффекта может наблюдаться усиление амплитуды электрического поля на 2–3 порядка [2–4], то уже при типичных накачках можно ожидать, что нелинейные эффекты будут доминировать. Одним из возможных проявлений нелинейных эффектов в рамановском рассеянии с гигантским усилением является наблюдение вынужденного (стимулированного) рассеяния света. В литературе уже много лет обсуждается этот механизм в случае SERS и сообщалось о некоторых нелинейных зависимостях отношения интенсивностей антистоксовой (АС) и стоксовой (С) компонент рассеяния АС/С от мощности лазерной накачки, которые были объяснены в терминах вынужденного рассеяния [5–10]. Следует отметить, что обнаруженное нелинейное поведение наблюдалось лишь для длинноволновой лазерной накачки (для длин волн около 830 нм) и отсутствовало при меньших длинах волн (например, в случае типичных для SERS-экспериментов длин волн 450–500 нм). Вместе с тем, в последующих статьях высказывались сомнения в правильности этой интерпретации, поскольку обнаруженные зависимости не были убедительными [9, 10]. Действительно, общепринятыми признаками вынужденного рамановского рассеяния является наблюдение порогового роста интенсивности антистоксовской компоненты рассеяния на

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

фоне сублинейной зависимости интенсивности стоксовского канала рассеяния от мощности [5, 9].

В настоящей работе мы исследовали SERS структуры в ИК области, дизайн которых обеспечивал отсутствие "горячих точек", и нами было обнаружено, что интенсивность антистоксового канала рассеяния растет сверхлинейно с мощностью возбуждения, а после некоторого значения мощности начинает расти пороговым образом. При этом интенсивность стоксового рассеяния демонстрирует линейное и сублинейное (при больших накачках) поведение от мощности лазерного возбуждения. Показано, что значение пороговой мощности зависит от концентрации органических молекул, нанесенных на SERS-структуру, а также от коэффициента SERS-усиления. Обнаруженное поведение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра рамановского рассеяния указывает на важность стимулированного механизма рассеяния света в SERS-структурах.

Из теории неупругого рассеяния света следует, что вероятность процесса рассеяния содержит линейный член, пропорциональный плотности возбуждающего излучения, а также нелинейный член, пропорциональный произведению плотности возбуждающего излучения и плотности излучения на смещенной частоте, возникающей в результате процесса неупругого рассеяния. Именно нелинейный член, который становится существенным только при больших амплитудах электрической компоненты электромагнитной волны, описывает индуцированное или вынужденное рассеяние света. Следует отметить, что яркие плазменные свойства металлов проявляются именно в ИК-области спектра, где из-за подавления затухания плазменных волн их добротность увеличивается на порядки (по сравнению с видимой областью спектра) и достигает нескольких тысяч (например, в серебре добротность равна 5000 при длине волны 1064 нм [11–13]). Этот факт обеспечивает максимальное усиление электромагнитного поля (более чем в 100 раз) в ИК-области спектра, что делает наиболее перспективными поиски вынужденного неупругого рассеяния света на SERS-структурах именно для длин волн лазерного излучения в области 1000–1500 нм [13–15]. Кроме того, в таких структурах важным параметром является высота модуляции микроструктур, и, как было показано в нашей работе [16], за счет эффекта типа Фабри–Перо можно получать дополнительное усиление амплитуды электромагнитного поля и увеличивать SERS-сигнал еще в несколько десятков раз. Важно, в таких структурах расстояние между толстыми металлическими слоями составляло около 800 нм, что позволяет исключить из рассмотрения вклад от горячих точек в усиление сигнала рамановского рассеяния.

Исследованные структуры создавались методом, подробно описанным в работах [13, 15, 17] с той лишь разницей, что вместо термически оксидированной кремниевой подложки использовались пластины кристаллического кварца толщиной 600 микрон. На кварцевой пластине были изготовлены активные (содержащие периодическую структуру со столбиками) поля размером 2 мм $\times$ 2 мм. Активные поля содержали квадратные столбики размером $a = 500$ нм, периодом $p = 1000$ нм и высотой $h = 800$ нм, что отвечало максимальному усилению рамановского сигнала при длине волны лазерного излучения 1064 нм [13]. Вся структура (активные и неактивные поля) покрывалась толстым слоем серебра с толщиной $t = 80$ нм с помощью метода термического напыления. Исследования пространственного распределения интенсивности рамановского рассеяния на таких структурах проводились с помощью рамановского микроскопа, который позволял получать пространственное разрешение до 1 микрона, однако в качестве оптимального диаметра пятна сфокусированного лазерного луча мы выбрали размер 10 микрон (шаг сканирования при этом также составлял 10 микрон). Рамановский микроскоп, который использовался в настоящей работе, позволял проводить измерения стоксовой и антистоксовой компонент рамановского спектра при лазерной накачке на длине волны 1064 нм. Было установлено, что на площади 2 мм $\times$ 2 мм, в которой были расположены 2000 $\times$ 2000 столбиков, после высыхания капли спиртового раствора аналита 4ABT (4-аминобензентиол) с типичной весовой концентрацией ($\approx 10^{-5}$), наблюдался практически идентичный в каждой точке структуры спектр рамановского рассеяния света. При этом в местах с гладким металлическим покрытием, которые располагались между активными областями, не наблюдалось никакого усиления интенсивности рамановского рассеяния, а вместо этого происходило его подавление, сопровождавшееся уменьшением сигнала люминесценции. Напротив, в местах, где присутствовали периодические структуры со столбиками, покрытые толстым слоем серебра, наблюдалось гигантское (более 8 порядков) усиление стоксового сигнала рамановского рассеяния. Ранее было установлено [13, 15, 17], что наблюдаемое резонансное усиление рамановского сигнала связано с преобразованием электромагнитного излучения в плазмон-поляритонные моды, и эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды с периодом структуры, а также с высотой диэлектрических столбиков. Все измерения проводились в условиях непрерывного лазерного возбуждения, и вплоть до максимальных плотностей мощности обеспечивалась неизменность рамановского сигнала (как в стоксовой, так и в антистоксовой компонентах спектра) в течение всего эксперимента.

На рисунке 1 представлены стоксовая (S) и антистоксовая (AS) компоненты спектра неупругого рассеяния света, измеренные при мощности фотовозбуждения 280 мВт на SERS-структуре, параметры которой были описаны выше. Из этого рисунка видно, что все основные линии рассеяния наблюдаются в обеих компонентах SERS-спектра, причем интенсивности соответствующих линий оказываются одного порядка. Ключевой результат состоит в том, что при уменьшении мощности лазерной накачки примерно в два раза интенсивности всех линий в стоксовой компоненте спектра уменьшаются почти линейно (также в два раза), в то время как интенсивность основных рамановских линий в антистоксовой компоненте падает более чем в 10 раз (см. рис. 2). Этот факт однозначно указывает на аномально большую нелинейность в зависимости интенсивности антистоксовых линий рассеяния от мощности лазерной накачки. На рисунке 3 представлены зависимости интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент линий, у которых рамановский сдвиг составляет ≈ 1144 и $\approx 1136\,\text{см}^{-1}$ соответственно, от мощности фотовозбуждения. Из этого рисунка видно, что в пределе больших накачек стоксовая компонента демонстрирует сублинейную зависимость от мощности, в то время как для антистоксовой компоненты наблюдается яркая сверхлинейная зависимость.

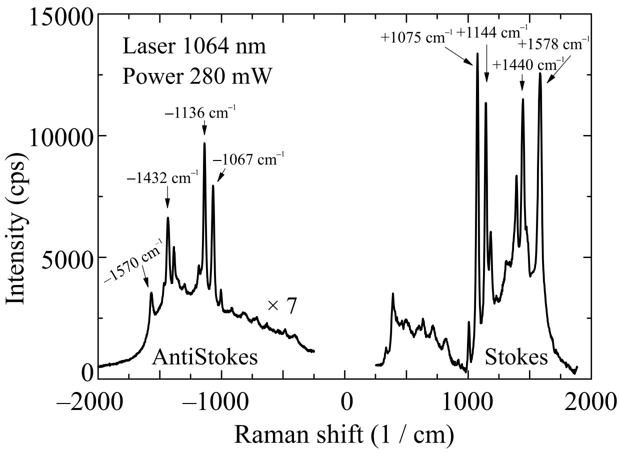

Рис. 1. Стоксовая и антистоксовая компоненты спектра неупругого рассеяния света, измеренные на SERS-структуре для аналита 4ABT на лазере с длиной волны 1064 нм при мощности фотовозбуждения 280 мВт

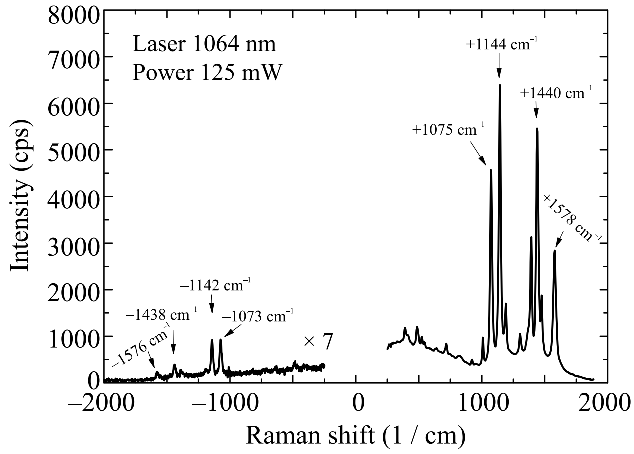

Рис. 2. Стоксовая и антистоксовая компоненты спектра неупругого рассеяния света, измеренные на SERS-структуре для аналита 4ABT на лазере с длиной волны 1064 нм при мощности фотовозбуждения 125 мВт

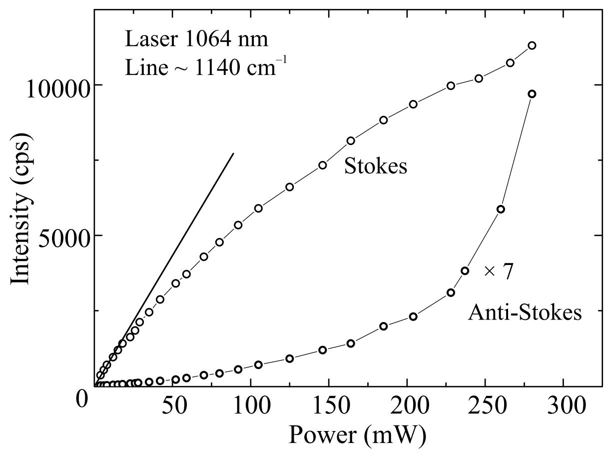

Рис. 3. Зависимости интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент линий, у которых рамановский сдвиг составляет $\approx 1140\,\text{см}^{-1}$ от мощности фотовозбуждения

Хорошо известно, что отношение интенсивностей стоксовой (I_S) и антистоксовой (I_{AS}) компонент спонтанного неупругого рассеяния света с рамановским сдвигом E при температуре T описывается соотношением: $I_{AS}/I_S = \exp(-E/kT)$, которое отражает температурную заселенность энергетических состояний системы. Поэтому, анализируя зависимость отношения I_{AS}/I_S от мощности лазерной накачки, можно оценивать характерную температуру системы или выявлять несоответствие спонтанному механизму рассеяния. На рисунке 4 представлена зависимость отношения I_{AS}/I_S от мощности, измерен-

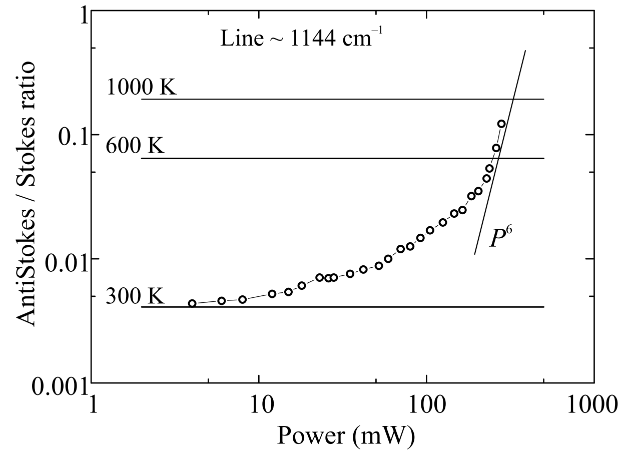

Рис. 4. Зависимость отношения I_{AS}/I_S от мощности, измеренная для “родственных” линий с рамановским сдвигом около 1140 см$^{-1}$

ная для “родственных” линий с рамановским сдвигом около 1140 см$^{-1}$. Видно, что в пределе малых накачек отношение интенсивностей I_{AS}/I_S хорошо отвечает температуре, при которой проводился эксперимент (300 K). Также на рис. 4 указаны значения отношения I_{AS}/I_S, которые должны достигаться для линии с рамановским сдвигом 1140 см$^{-1}$ при температурах 300, 600 и 1000 K. Видно, что в пределе больших мощностей эффективная температура системы, определенная из отношения интенсивностей I_{AS}/I_S, превышает 600 K и даже приближается к 1000 K. Отметим, что молекулы 4ABT разлагаются при температуре около 470 K, поэтому значение эффективной температуры не имеет особого смысла. Кроме того, температура, определенная из отношения интенсивностей I_{AS}/I_S для пар линий с другим рамановским сдвигом, оказывается разной при одной и той же мощности фотовозбуждения, что также указывает на бессмысленность параметра эффективной температуры и переход от спонтанного к вынужденному механизму рассеяния. Из рисунка 3 также следует, что в пределе сильной накачки зависимость отношения интенсивностей I_{AS}/I_S от мощности отвечает шестой степени, что указывает на гигантскую нелинейность и позволяет говорить о пороговой зависимости интенсивности антистоксовой компоненты спектра рассеяния от мощности лазерной накачки.

Рост отношения интенсивностей I_{AS}/I_S от мощности вплоть до значений 0.2–0.5 означает макроскопическое заполнение возбужденных молекулярных состояний. Из-за ангармоничности спектра колебаний молекул, которая всегда существует в реальных системах, следует ожидать неэквидистантность уровней энергий и разность в расщеплении между соответствующими энергетическими уровнями. Таким образом, при больших накачках, по мере увеличения номера колебательного уровня возбужденных состояний молекул, можно ожидать изменения рамановского сдвига линий неупругого рассеяния, особенно в антистоксовой компоненте спектра. На рисунке 5 показаны спектры антистоксового рассеяния,

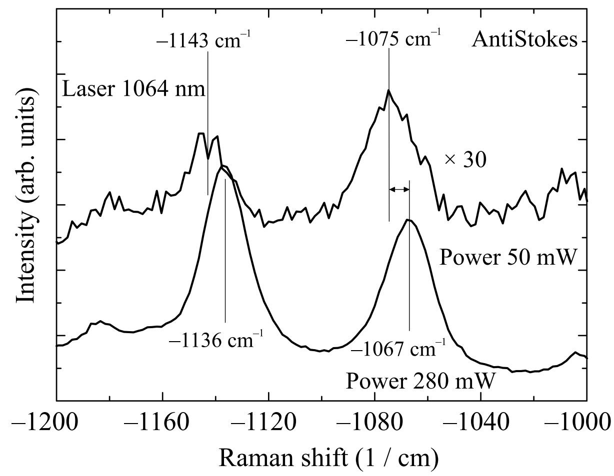

Рис. 5. Спектры антистоксового рассеяния, измеренные при разной мощности лазерной накачки. Видно, что с ростом мощности наблюдается сдвиг рамановских линий на 7–8 см$^{-1}$ в область меньших энергий

измеренные при разной мощности лазерной накачки. Действительно, как видно из этого рисунка, с ростом мощности наблюдается характерный сдвиг рамановских линий на 7–8 см$^{-1}$ в область меньших энергий. Этот факт означает, что уровни возбужденных состояний молекул 4ABT сгущаются по мере роста энергии. Зависимость энергетического сдвига антистоксовой линии рассеяния (сдвиг 1144 см$^{-1}$) от накачки показана на рис. 6. Видно, что существенный энергетический сдвиг рамановской линии происходит сверхлинейным образом при мощностях лазерной накачки более 200 мВт. Отметим, что в стоксовой компоненте спектра рамановского рассеяния никакого спектрального сдвига обнаружено не было вплоть до самых больших мощностей.

Дополнительно мы исследовали, как влияют два важных параметра эксперимента на значение критической мощности, при которой наблюдается пороговое поведение отношения интенсивностей I_{AS}/I_S от накачки. Первый параметр – это коэффициент усиления SERS-подложки, который можно было менять с помощью, например, высоты столбиков или толщины серебряного покрытия. Второй параметр – это концентрация органических молекул 4ABT. В предварительных исследованиях было установлено,

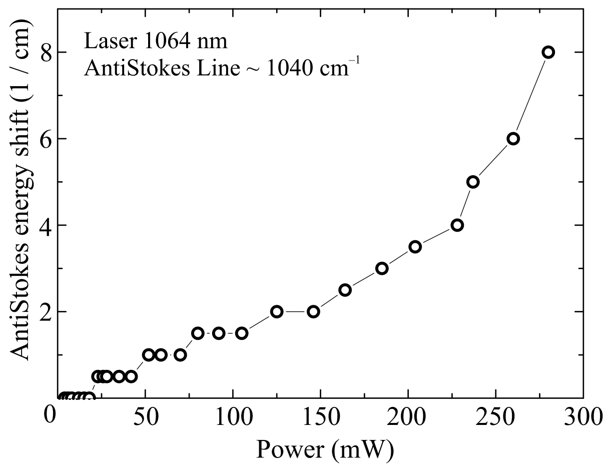

Рис. 6. Зависимость энергетического сдвига антистоксовой линии рассеяния (сдвиг 1144 см$^{-1}$) от накачки

что при уменьшении коэффициента усиления SERS-подложки величина пороговой мощности сдвигалась в область больших накачек. Этот факт представляется естественным, поскольку уменьшение коэффициента усиления означает ослабление амплитуды электрического поля и, следовательно, уменьшение вклада от нелинейных эффектов. При уменьшении концентрации органических молекул 4ABT на SERS-подложке наблюдался сдвиг пороговой мощности в область меньших накачек. Однако этот факт можно считать лишь качественно установленным, поскольку в условиях непрерывной лазерной накачки требование неизменности (во времени) рамановского сигнала (как в стоксовой, так и в антистоксовой компонентах спектра) надежно выполнялось лишь при высоких концентрациях молекул. Подобные исследования требуют проведения измерений в условиях импульсной лазерной накачки, и подробные результаты по изучению зависимости пороговой мощности от концентрации молекул и от коэффициента усиления SERS-подложки будут опубликованы отдельно.

Обсуждая возможность когерентного рамановского рассеяния, нельзя не отметить, что SERS-структуры были изготовлены из кварца, прозрачного в ИК-области спектра, который имел толщину 0.6 мм, и обратная сторона структуры была покрыта слоем металла. В результате структуру можно рассматривать как резонатор, в котором возможно дополнительное усиление сигнала с выделенным направлением рассеяния назад.

Отметим также, что обнаруженное гигантское усиление сигнала рамановского рассеяния в антистоксовой компоненте позволяет создавать массово доступные рамановские приборы с SERS усилением, анализирующие антистоксовую часть спектра при использовании лазера с длиной волны 1064 нм (и даже 1550 нм), в то время как в стоксовом канале рассеяния отсутствуют достаточно чувствительные и недорогие матрицы детекторов.

Таким образом, в настоящей работе в плазмон-диэлектрических структурах, оптимизированных для получения гигантского усиления рамановского рассеяния света в ИК-области спектра, исследованы зависимости интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра рассеяния от мощности лазера. Обнаружено, что интенсивность антистоксового канала рассеяния растет сверхлинейно с мощностью возбуждения, а после некоторого значения мощности начинает расти пороговым образом. Обнаруженное поведение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра рамановского рассеяния указывает на важность стимулированного механизма рассеяния света в SERS-структурах.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ-19-72-30003).

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. **26**(2), 163 (1974).
2. R. B. M. Schasfoort and A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2008).
3. J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (2006).
4. J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. van Duyne, Nat. Mater. **7**, 442 (2008).
5. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, Phys. Phys. Lett. **76**, 2444 (1996).
6. K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, J. Raman Spectrosc. **29**, 743 (1998).
7. K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E. B. Hanlon, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, Appl. Spectrosc. **52**, 1493 (1998).
8. K. Kneipp, H. Kneipp, G. Denim, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, Appl. Spectrosc. **52**, 175 (1998).
9. R. C. Maher, L. F. Cohen, P. Etchegoin, H. J. N. Hartigan, R. J. C. Brown, and M. J. T. Milton, J. Chem. Phys. **120**, 11746 (2004).
10. T. L. Haslett, L. Tay, and M. Moskovits, J. Chem. Phys. **113**, 1641 (2000).
11. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, Nature **424**, 824 (2003).
12. P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).

13. Ya. V. Fedotova, V. I. Kukushkin, V. V. Solov'ev, and I. V. Kukushkin, Opt. Express **27**, 32578 (2019).
14. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **98**, 72 (2013).
15. В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **105**, 637 (2017).
16. D. A. Gromyko, S. A. Dyakov, N. A. Gippius, T. Weiss, S. G. Tikhodeev, A. S. Astrakhantseva, Y. V. Fedotova, V. V. Solovyev, and I. V. Kukushkin, Phys. Rev. Appl. **17**, 024015 (2022).
17. В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, С. В. Егоров, В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **103**, 508 (2016).