

ОСЦИЛЛЯЦИИ ГИГАНТСКОГО УСИЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ

© 2025 г. Т. Д. Рудаков, А. С. Астраханцева, С. М. Макаровская,
В. В. Соловьев, И. В. Кукушкин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kukush@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.
После доработки 18.10.2024 г.
Принята к публикации 28.10.2024 г.

Обнаружено, что в металлических пленках с периодическими отверстиями (размер квадратного отверстия составлял половину периода) наблюдается эффект гигантского усиления интенсивности неупругого рассеяния света, причем коэффициент усиления значительно зависит от толщины металла (серебра). Показано, что при изменении толщины серебряной пленки в диапазоне от 5 до 140 нм наблюдаются сильные осцилляции коэффициента усиления, амплитуда которых может превышать порядок по величине. Обнаруженные осцилляции объясняются в терминах резонансного возбуждения стоячих плазмон-поляритонных волн в металлических пленках, дисперсия которых сильно меняется при вариации толщины металла.

Ключевые слова: неупругое рассеяние света, периодическая плазмонная структура, плазмон-поляритоны

DOI: 10.31857/S0367676525020136, EDN: CWWWAU

После пионерских работ Рамана и Кришнана [1] и независимо Ландсберга и Мандельштама [2] неупругое рассеяние света стало одним из мощных методов спектроскопии [3–5]. Существенным недостатком этого метода по сравнению с упругим рассеянием света является его слабая интенсивность. В некоторых практических случаях этот недостаток может быть преодолен за счет эффекта гигантского усиления сигнала комбинационного рассеяния света, который был обнаружен по увеличению на несколько порядков интенсивности рамановского рассеяния молекул пиридина, расположенных на шероховатых серебряных электродах [6].

Последующий теоретический и экспериментальный анализ показал, что такое усиление вызвано главным образом возбуждением локализованных плазмонных резонансов на металлических электродах. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (SERS) показало отличные результаты для возможности зондирования свойств малого количества молекул, вплоть до обнаружения одиночных молекул [7, 8]. Кроме того, применение SERS-эффекта показало высо-

кую эффективность по его применению в медицине для быстрого и надежного детектирования различных вирусов и молекул [9–11]. Несмотря на многочисленные исследования, направленные на улучшение возможностей применения SERS-эффекта, все еще необходимы дальнейшие усилия, чтобы этот метод спектроскопии стал пригодным для массового применения в медицине, биологии и промышленности. Наиболее распространенные SERS-структуры приготавливаются путем термического напыления серебра на кварцевые подложки. При средней толщине серебра около 5 нм пленка оказывается состоящей из гранул с характерным размером 30 нм в плоскости и 10 нм по высоте, так что гранулы в основном не касаются друг друга (перкаляционный предел при этом не реализуется). Наличие гранул приводит к возможности возбуждать поверхность плазменные волны с помощью света (поскольку передаваемый импульс в такой системе имеет неопределенность порядка обратного размера гранул).

Молекулярный слой, лежащий, например, на стекле, прозрачен, и световой поток без метал-

лической подложки практически не поглощается, а проходит насквозь. Наноструктурированная (гранулированная) металлическая подложка обеспечивает преобразование электромагнитной волны (ЭМВ) в поверхностный плазмон-поляритон (ППП), что обеспечивает поглощение, а также поджатие поля в ≈ 50 раз (по сравнению с длиной волны света), что означает увеличение амплитуды ЭМВ в 50–100 раз и мощности на 3–4 порядка. Отметим, что при большое толщине, после перколоции гранул, возбуждение ППП становится затруднительным, и SERS-эффект пропадает. В некоторых областях между гранулами серебра могут образовываться очень узкие щели, и тогда в этих так называемых «горячих точках» усиление поля возрастает дополнительно. Считается, что наиболее эффективное SERS-усиление достигается именно вблизи таких «горячих точек» [12]. К сожалению, «горячие точки» трудно воспроизвести из-за их чувствительности к морфологии поверхности системы и их локализация в нанометровом масштабе, что требует развития более надежных и воспроизведимых SERS-структур. Позже нами было показано, что наиболее сильный SERS-эффект может быть достигнут на периодических диэлектрических решетках, покрытых толстым слоем металла (без гранул) [13–16]. Важно, что при этом структуры были покрыты толстым слоем металла, что обеспечивало их высокую надежность и повторяемость измерений. В частности, в таких структурах отсутствуют «горячие точки», которые неизбежно ведут к сильной неоднородности структур и к отсутствию повторяемости результатов измерений.

Следует отметить, что методы оптической спектроскопии играют все большую роль в медицине и в биофизике, и 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. Как отмечалось выше, основная проблема непосредственного использования рамановских методов для анализа микро- и нанодоз органических веществ состоит в малом сечении рассеяния света на молекуллярных возбуждениях, и эта проблема может быть решена методами гигантского усиления рамановского рассеяния с использованием наноструктурированных металлических подложек. 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, в которых реализуются добротности около миллиона и усиление локального поля в сотни раз. Сочетание плазмонных и диэлектрических резонансов в комбинированных метаматериалах может позволить получать контролируемое усиление рамановского сигнала на 8–10 порядков, что обеспечит одномолекулярную чувствительность метода неупругого рассеяния света.

В наших предыдущих работах [13–16] были разработаны и исследованы свойства комбинированных диэлектрических и металлических резонаторов, предназначенных для получения гигантского усиления сигнала неупругого рассеяния света. В этом случае диэлектрические резонаторы создавались на подложках Si/SiO_2 , в которых с помощью электронной литографии и плазменного травления изготавливались периодические структуры (диэлектрические квадратные столбики высотой 10–900 нм) с планарным размером a (и периодом $p = 2a$), 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 слой металла, толщина которого менялась в диапазоне от 5 до 100 нм. В этих работах [13–16] было установлено, что для разных длин волн лазерного возбуждения при разных фиксированных высотах диэлектрических столбиков наблюдаются осцилляции коэффициента усиления рамановского сигнала в зависимости от периода (и планарного размера) столбиков. Обнаруженные осцилляции усиления рамановского сигнала определяются модами комбинированного резонатора, и максимальное усиление достигается, когда параметр a равняется половине длине волны излучения лазера. В настоящей работе мы исследовали в этих периодических плазмон-диэлектрических структурах зависимости коэффициента усиления рамановского рассеяния от толщины металлического покрытия. Обнаружено, что при изменении толщины металлической пленки в диапазоне от 5 до 140 нм наблюдаются сильные осцилляции коэффициента усиления, амплитуда которых может превышать 10 раз. Показано, что обнаруженные осцилляции зависят от периода структур, длины волны лазера, а также от высоты диэлектрических столбиков в структуре. Обнаруженные осцилляции объясняются в терминах резонансного образования стоячих плазменных волн в металлических пленках на полупериоде диэлектрической структуры, при этом важным фактором

является то, что дисперсия и скорость плазменных волн зависит от толщины металлической пленки.

На рис. 1 a представлен спектр рамановского рассеяния света, измеренный на лазере с длиной волны 785 нм для органического вещества 4АВТ (4-аминобензентиол) с концентрацией 10^{-5} на структуре, фотография которой также представ-

лена на вставке к этому рисунку. Структура представляла собой толстую серебряную пленку толщиной 125 нм (отметим, что толщина серебра в традиционных SERS-структурках с гранулами более чем на порядок меньше и составляет 6 нм), в которой были сделаны периодические квадратные отверстия (см. вставку к рис. 1 a). Период отверстий составлял около 1060 нм, а сторона квадратного отверстия была около 530 нм. Следует отметить, что коэффициент SERS-усиления в этой структуре составлял около 10^6 , что на три порядка больше, чем дают традиционные SERS-структурки с гранулами для лазера 785 нм и вполне сопоставим с рекордными значениями усиления (10^7), полученными в структурах со столбиками для лазера с длиной волны 785 нм. Оказалось, что если при всех фиксированных параметрах эксперимента (длина волны и мощность лазера, концентрация аналита 4АВТ, период структуры и размер квадратных отверстий) изменять толщину серебряной пленки в диапазоне от 5 до 140 нм, то наблюдаются осцилляции интенсивности рамановского рассеяния, причем амплитуда этих осцилляций может быть более одного порядка. Зависимость интенсивности рамановского рассеяния от толщины серебряной пленки представлена на рис. 1 b . Из этого рисунка следует, что максимальное SERS-усиление в этой структуре наблюдается при толщине серебряной пленки равной 15, 30, 50, 80 и 125 нм.

Для выяснения природы обнаруженных осцилляций SERS-усиления в зависимости от толщины металлической пленки мы рассмотрим, как меняется дисперсия плазмон-поляритонных волн при вариации толщины металла.

Хорошо известно, что дисперсия плазменных возбуждений в тонких металлических пленках (без учета эффектов запаздывания) описывается формулой двумерных плазмонов [17]:

$$\omega^2 = (e^2 n d / m) q, \quad (1)$$

где ω — частота плазмонов, q — волновой вектор, n, m — концентрация и масса электронов в металле, e — заряд электрона, d — толщина металлической пленки.

Поскольку для стоячей плазменной волны в структуре с периодом p волновой вектор квантуется как $q = 2\pi N/p$ ($N = 1, 2, 3, \dots$), то из формулы (1) получается выражение для номера моды стоячей волны N :

$$N = \omega^2 m p / 2\pi e^2 n d. \quad (2)$$

Учитывая, что плазменная частота в металле ω_p (энергия ≈ 8 эВ) равна:

$$\omega_p^2 = e^2 n / m,$$

можно получить выражение для номера резонанса N :

$$N = (\omega^2 / \omega_p^2) (p / 2\pi d). \quad (3)$$

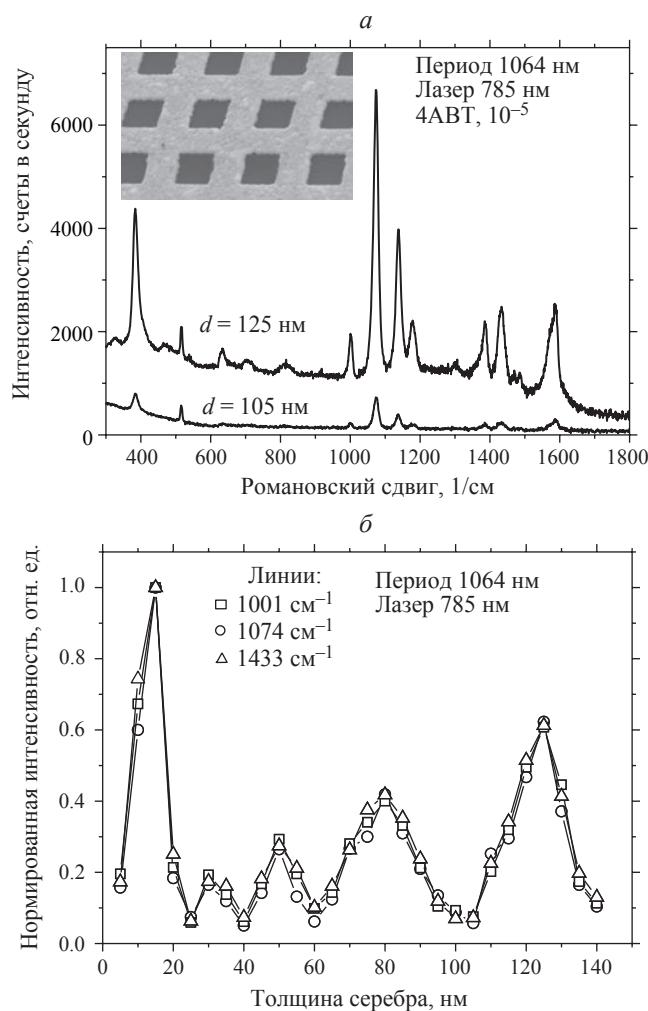


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния с гигантским SERS-усиlementом, измеренные на серебряных пленках с периодическими отверстиями (a) (размер квадратного отверстия составлял половину периода) для двух толщин серебра: 125 и 105 нм. Длина волны лазерного излучения — 785 нм. Период структур — 1064 нм. Для анализа спектров рассеяния использовался анализ — 4АВТ (4-аминобензентиол) с концентрацией 10^{-5} . На вставке к рисунку представлена фотография структуры. Нормированные зависимости интенсивностей трех рамановских линий с частотными сдвигами $1001, 1074$ и 1433 cm^{-1} (б) (показаны разными символами) от толщины серебряной пленки. Длина волны лазерного излучения — 785 нм. Период структур — 1064 нм. Размер квадратного отверстия составлял половину периода. Максимальное SERS-усиlementо достигается при толщине серебряной пленки 30, 50, 80 и 125 нм.

Из выражения (3) следует, что для частоты лазера ω и периода структуры p следует ожидать резонансного возбуждения мод плазменных волн при толщине металла равной:

$$d = (\omega^2/\omega_p^2)(p/2\pi N) \approx 1/N. \quad (4)$$

На рис. 2а показаны частотные зависимости разных стоячих мод ($N = 1, 2, 3$ и 4) плазменных возбуждений от толщины металла, полученные из формулы (1) для $\hbar\omega_p = 8$ эВ и $p = 1064$ нм. Напомним, что пока все формулы получены без учета эффектов запаздывания. Из этого рисунка видно, что для длины волны лазера 785 нм (энергия 1.579 эВ) резонансы должны наблюдаться при толщине металлической пленки 6.6, 3.3, 2.2, 1.65 нм и меньше. Таким образом, в рамках представленной модели все плазменные резонансы ожидаются при очень малой толщине металла, в то время как в эксперименте резонансы SERS-усиления наблюдаются вплоть до 140 нм.

Очевидно, что для объяснения экспериментальных результатов требуется учет эффектов запаздывания [17], которые существенно модифицируют дисперсию плазмон-поляритонных возбуждений, особенно в области больших толщин металла, когда скорость плазменных возбуждений приближается к скорости света. Согласно Стерну [17], учет эффектов запаздывания модифицирует формулу (1) следующим образом:

$$q^2 = (\omega\kappa/c)^2 + [\omega^2/(e^2nd/m)]^2, \quad (5)$$

где κ — диэлектрическая проницаемость подложки, на которой лежит металлическая пленка. Эта формула обеспечивает выполнение двух требований: в пределе малых q дисперсия плазмон-поляритонных возбуждений приближается к дисперсии света ($\omega \approx q$), а в пределе больших q дисперсия гибридных возбуждений отвечает дисперсии плазмонов ($\omega \approx q^{1/2}$). Другим следствием формулы (5) является то, что при малой толщине металла частота плазмон-поляритонных возбуждений пропорциональна $d^{1/2}$, а при большой толщине металлической пленки частота возбуждений перестает зависеть от d и стремится к частоте света $\omega = cq/\kappa = 2\pi c N / kp$ ($N = 1, 2, 3, \dots$).

На рис. 2б показаны зависимости энергий разных стоячих мод плазмон-поляритонных возбуждений от толщины металла, полученные из формулы (5) для $\hbar\omega_p = 8$ эВ и $p = 1064$ нм. Необходимо отметить, что при вычислении по формуле (5) использовались два значения параметра κ : 1 и 2.16 поскольку металлическая пленка граничит с двумя средами — воздухом и квартцем. Моды с $\kappa = 2.16$ указаны в квадратных скобках, а моды с $\kappa = 1$ указаны в фигурных скобках. Кроме того, поскольку мы рассчитывали двумерный случай квадратной решетки, то моды в ней характеризуются двумя параметрами i и j . Как извест-

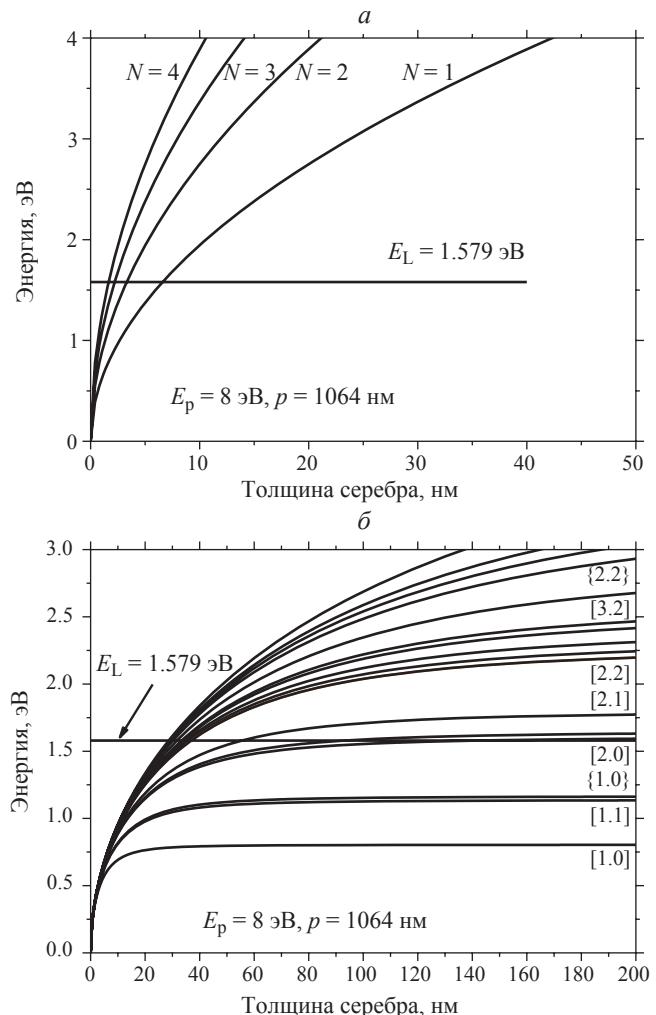


Рис. 2. Зависимости энергий различных плазменных мод ($N = 1, 2, 3, 4$) от толщины металлической пленки, вычисленные без учета эффектов запаздывания по формуле (1) для $\hbar\omega_p = 8$ эВ и периода структуры 1064 нм (а). Видно, что для длины волны лазера 785 нм (энергия 1.579 эВ) резонансы должны наблюдаться при толщине металлической пленки 6.6, 3.3, 2.2, 1.65 нм и меньше. Зависимости энергий различных плазмон-поляритонных мод от толщины металлической пленки, вычисленные с учетом эффектов запаздывания по формуле (5) для $\hbar\omega_p = 8$ эВ и периода структуры 1064 нм (б). В случае двумерной квадратной решетки моды характеризуются двумя параметрами i и j , кроме того, при вычислениях использовались два значения параметра κ : 1 и 2.16 поскольку металлическая пленка граничит с двумя средами — воздухом и квартцем. Моды с $\kappa = 2.16$ указаны в квадратных скобках, а моды с $\kappa = 1$ указаны в фигурных скобках.

но, в этом случае условие возбуждения плазмон-поляритонных мод соответствует формуле:

$$[2\pi c/\omega](i^2 + j^2)^{1/2} = p[\epsilon\kappa/(\epsilon + \kappa)]^{1/2}, \quad (6)$$

где ϵ — действительная часть диэлектрической проницаемости металла. При этом волновой

вектор описывается формулой:

$$q = 2\pi[i^2 + j^2]^{1/2}/p, \quad (7)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

На рис. 3а подробнее представлены дисперсии наиболее интересных мод вблизи энергии лазерного излучения (1.579 эВ). Видно, что резонансные условия для возбуждения различных

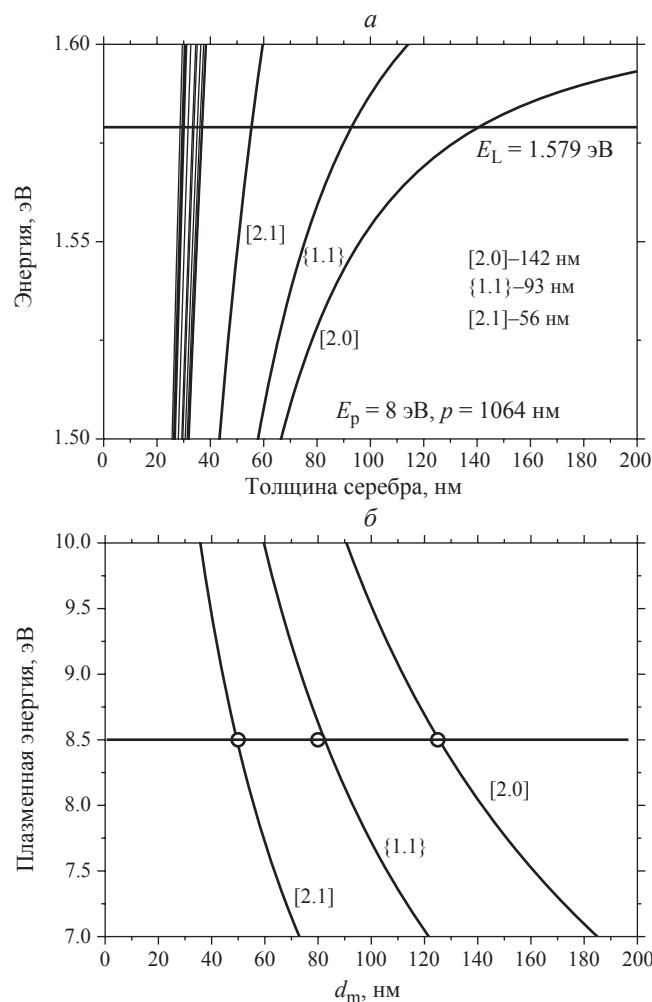


Рис. 3. Более подробное представление зависимостей энергий наиболее интересных мод плазмон-поляритонных мод от толщины металлической пленки, вычисленные с учетом эффектов запаздывания вблизи энергии лазерного излучения (1.579 эВ) (а). Моды с $k = 2.16$ указаны в квадратных скобках, а моды с $k = 1$ указаны в фигурных скобках. Видно, что резонансные условия для возбуждения различных плазмон-поляритонных мод выполняются при толщине металлической пленки d_m : 142, 93 и 56 нм. Зависимости для разных плазмон-поляритонных мод вычисленной резонансной толщины металлической пленки d_m от плазменной энергии металла ω_p (б). Моды с $k = 2.16$ указаны в квадратных скобках, а моды с $k = 1$ указаны в фигурных скобках. Круглыми символами показаны основные резонансы, обнаруженные в эксперименте. Видно, что наилучшее согласие между экспериментом и вычислениями достигаются при значении плазменной энергии ≈ 8.5 эВ.

плазмон-поляритонных мод с учетом эффектов запаздывания выполняются при толщине металлической пленки d_m : 142, 93 и 56 нм. Кроме того, при толщине менее 40 нм имеется большое количество очень близких резонансов, анализ которых затруднен из-за их близости по толщине металлической пленки.

Прежде всего, из рис. 3а видно, что учет эффектов запаздывания привел к тому, что значения толщин металла, при которых резонансно возбуждаются плазмон-поляритонные моды, сдвинулись в область значительно больших значений резонансных толщин d_m по сравнению с ответом, полученным без учета запаздывания. При этом основные резонансные значения параметра d_m , полученные из формулы (5), оказываются уже довольно близкими к экспериментальным значениям. Дополнительно следует отметить, что дисперсии плазмон-поляритонных мод существенно зависят от величины плазменной частоты в металле ω_p (энергия ≈ 8 эВ). Поэтому, изменения плазменную энергию, можно приблизить вычисленные значения параметра d_m к экспериментальным данным. На рис. 3б представлена зависимость параметра d_m от плазменной энергии, из которой видно, что наилучшее согласие между вычисленными значениями d_m и экспериментальными данными достигаются при значении плазменной энергии 8.5 эВ, которая оказывается очень близка к значению, ожидаемому для плазменной энергии в серебре.

Мы обнаружили, что в металлических пленках с периодическими отверстиями (размер квадратного отверстия составлял половину периода) наблюдается эффект гигантского усиления интенсивности неупругого рассеяния света, причем коэффициент усиления значительно зависит от толщины металла (серебра). Показано, что при изменении толщины серебряной пленки в диапазоне от 5 до 140 нм наблюдаются сильные осцилляции коэффициента усиления, амплитуда которых может превышать 10 раз. Обнаруженные осцилляции объясняются в терминах резонансного образования стоячих плазменных волн в металлических пленках на полупериоде диэлектрической структуры, при этом важным фактором является то, что дисперсия и скорость плазменных волн зависит от толщины металлической пленки.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-30003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raman C., Krishnan K. // Nature. 1928. V. 121. P. 501.
2. Landsberg G., Mandelstam L. // Naturwissenschaften. 1928. V. 16. P. 557.
3. Langer J., Jimenez de Aberasturi D., Aizpurua J. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. No. 1. P. 28.
4. Ding S., You E., Tian Z., Moskovits M. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 4042.

5. *Sharma B., Frontiera R.R., Henry A.I. et al.* // Mater. Today. 2012. V. 15. No. 1-2. P. 16.
6. *Fleischmann M., Hendra P., McQuillan A.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 163.
7. *Nie S., Emory S.* // Science. 1997. V. 275. P. 1102.
8. *Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1667.
9. *Жданов Г.А., Грибанов Д.А., Гамбaryан А.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 4. С. 527; *Zhdanov G.A., Gribanyov D.A., Gambaryan A.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 4. P. 434.
10. *Кукушкин В.И., Криставчук О.В., Жданов Г.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 2. С. 201; *Kukushkin V.I., Kristavchuk O.V., Zhdanov G.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 2. P. 172.
11. *Субекин А.Ю., Пылаев Т.Е., Кукушкин В.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 211; *Subekin A.Yu., Pylaev T.V., Kukushkin V.I. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 178.
12. *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 668.
13. *Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 8. С. 572; *Kukushkin V.I., Grishina Y.V., Egorov S.V. et al.* // JETP Lett. 2016. V. 103. No. 8. P. 508.
14. *Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Соловьев В.В., Кукушкин И.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 10. С. 637; *Kukushkin V.I., Grishina Y.V., Solov'yev V.V., Kukushkin I.V.* // JETP Lett. 2017. V. 105. P. 677.
15. *Fedotova Ya.V., Kukushkin V.I., Solov'yev V.V., Kukushkin I.V.* // Opt. Express. 2019. V. 27. P. 32578.
16. *Кукушкин В.И., Кирпичев В.Е., Морозова Е.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. С. 38; *Kukushkin V.I., Kirpichev V.E., Morozova E.N. et al.* // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 31.
17. *Stern F.* // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. P. 546.

Oscillations of a giant enhancement of inelastic light scattering in periodic plasmonic structures as a function of metallic film thickness

T. D. Rudakov, A. S. Astrakhantseva, S. M. Makarovskaya, V. V. Soloviev, I. V. Kukushkin*

Osipyan Institute of Solid-State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

**e-mail: kukush@issp.ac.ru*

It was discovered that in metallic films with periodic holes (the size of the square hole was half the period) the effect of a giant enhancement of the intensity of inelastic light scattering is observed, and the enhancement coefficient depends significantly on the thickness of the metal (silver). It is shown that when the thickness of the silver film changes in the range from 5 nm to 140 nm, strong oscillations of the enhancement coefficient are observed, and the amplitude of the oscillations can be more than an order of magnitude. The observed oscillations are explained in terms of the resonant excitation of standing plasmon-polariton waves in metal films, which dispersion varies significantly with variation of the metal thickness.

Keywords: inelastic light scattering, periodic plasmonic structure, plasmon-polaritons