

УДК 535.016

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОСТРОВКОВЫХ SERS-СТРУКТУР НА ПОДЛОЖКЕ GaP ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОГО НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ИНФРАКРАСНОМ ЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

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

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

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

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Изучены свойства периодических диэлектрических структур из фосфида галлия (GaP), покрытых слоем серебра, и позволяющих усиливать сигнал поверхности-усиленного неупругого рассеяния света (SERS). Получены зависимости интенсивности сигнала рассеяния от периода для разных высот структуры. Проведено сравнение интенсивностей сигнала рассеяния для SERS-структур на подложках SiO₂ и GaP для длин волн лазерного возбуждения 532, 785 и 1064 нм. Обнаружена способность структур на подложке GaP с тонким слоем металла усиливать сигнал более чем на 7 порядков в инфракрасном частотном диапазоне. Изучена зависимость коэффициента усиления рамановского сигнала от толщины напыленного слоя.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, поверхности-усиленная спектроскопия, гигантское усиление рамановского рассеяния, поверхностный плазмонный резонанс, фосфид галлия, наноинженерия

DOI: 10.31857/S0367676525020143, EDN: CWRYRZ

В настоящее время актуальной задачей является совершенствование методов детектирования сверхмалых количеств вещества, а также анализа его состава, и одним из таких методов является спектроскопия поверхности-усиленного неупругого рассеяния света, или спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (surface-enhanced Raman scattering, SERS). Данный вид диагностики широко применяется в таких передовых отраслях, как медицина, фармакология, геология, химия и системы безопасности [1]. В данный момент рамановская спектроскопия, основанная на явлении гигантского комбинационного рассеяния [2], находит применение преимущественно на длинах волн лазерного возбуждения в диапазоне 450–785 нм из-за обратной зависимости интенсивности неупругого рассеяния от длины волны света и широкой доступности детекторов излучения [3]. Выбор такого диапазона порождает несколько существенных проблем, таких как сильная фоновая люминесценция, деградация органических молекул из-за сильного поглощения света, также – в случае поверхности-усиленного рассеяния – фундаментальное ограничение на коэффициент уси-

ления ввиду уменьшения параметра добротности плазменных волн в более коротковолновом диапазоне вследствие их затухания. Эти недостатки видимого диапазона лазерного возбуждения вынуждают смещаться в сторону инфракрасного излучения, где снижается затухание плазменных волн в металлах, практически исчезает фоновая люминесценция и деградация молекул. Однако чувствительность детекторов в инфракрасном частотном диапазоне ниже, чем детекторов видимого света, следовательно, необходимо дальнейшее усиление рамановского сигнала для получения возможности детектировать малые концентрации исследуемых веществ. Ввиду этого, разработка стабильных SERS-активных наноструктур, работающих в ближней ИК-области и обеспечивающих максимальное усиление сигнала, является актуальной задачей современной рамановской спектроскопии.

Традиционно основой для SERS-активных наноструктур служит подложка из SiO₂ [4]. В данной работе были рассмотрены структуры, сформированные на подложке фосфид галлия (GaP), который имеет показатель преломления 3.2 для длины волны в 785 нм, в то время как диоксид

кремния при аналогичной длине волны имеет показатель преломления 1.5 [5]. Данная характеристика материала обуславливает степень сжатия локального электрического поля в поверхностной плазменной волне у границы раздела металл-диэлектрик, что в свою очередь влияет на интенсивность рассеяния и, следовательно, потенциально может позволить улучшить чувствительность метода [6]. Смещение плазменного резонанса в более длинноволновую область при увеличении показателя преломления диэлектрика нагляднее всего иллюстрируется формулой (1):

$$k_{\text{spp}} = \sqrt{\frac{\mathcal{E}_m(\omega)\mathcal{E}_d}{\mathcal{E}_m(\omega) + \mathcal{E}_d}} k_0 \quad (1)$$

где k_{spp} — волновой вектор поверхностного плазмон-поляритона (surface plasmon polariton), k_0 — волновой вектор падающей световой волны, \mathcal{E}_m и \mathcal{E}_d — диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика соответственно.

Для поверхностного усиления рамановского сигнала в ИК диапазоне в данный момент разработаны металл-диэлектрические метаповерхности на SiO_2 представляющие собой структурированную поверхность оксида кремния в виде столбиков с квадратным сечением, с напыленным сверху металлическим слоем [3]. В качестве первого этапа экспериментов по анализу усиливающих свойств были изготовлены аналогичные структуры на поверхности GaP.

Исследуемые периодические структуры создавались следующим образом. На монокристалле GaP с ориентацией (110) путем электронной литографии и плазмохимического травления были созданы активные области размером

$100 \times 100 \text{ мкм}$ в виде периодических столбиков с различными периодами и двумя высотами. Диапазон периодов составлял 300–2400 нм с шагом 50 и 100 нм, и планарный размер столбика составлял половину от величины периода. Были реализованы структуры с глубинами травления 230 и 500 нм. Далее для усиления рамановского рассеяния структуры покрывались слоем серебра толщиной 40 нм путем термического напыления в вакууме.

Исследование усиливающих свойств изготовленных структур проводилось следующим образом. Сначала их поверхность покрывалась одномолекулярным слоем органического вещества 4-АБТ (4-аминобензентиол). Это производилось посредством нанесения капли анализа на активную область подложки и последующего ее высыхания. Затем проводилась оценка величины сигнала рамановского рассеяния при длине волны лазерного возбуждения 1064 нм. Наиболее отличительный пик в спектре неупругого рассеяния 4-АБТ, характеризующий возбуждение колебательной моды бензольного кольца C_6H_6 [7], находится на величине рамановского сдвига 1073 см^{-1} . Интенсивность этого пика служила для оценки коэффициента усиления рамановского сигнала.

Были получены зависимости интенсивности рамановского сигнала от периода структур. На рис. 1а продемонстрирована зависимость интенсивности сигнала неупрого рассеяния света для спектральной компоненты со сдвигом 1073 см^{-1} и структуры с глубиной травления 500 нм. В этом случае максимумы усиления рамановского сигнала были достигнуты на областях с

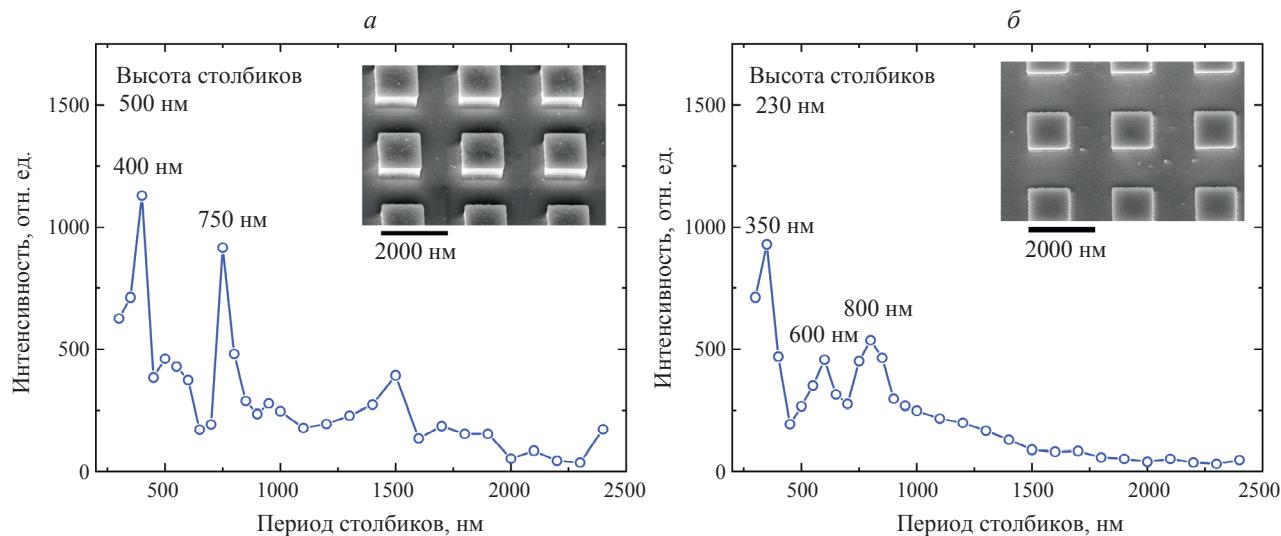


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала неупрого рассеяния света для спектральной компоненты со сдвигом 1073 см^{-1} от периода структуры «столбики» с высотой 500 (а) и 230 нм (б) на объемном GaP. СЭМ изображения активной области структурированного GaP с периодом 2400 нм с высотой 500 и 230 нм приведены на вставках.

глубинами травления диэлектрических столбиков 400 и 750 нм. На рис. 1б приведена аналогичная зависимость уже для глубины травления 230 нм. Соответственно, максимумы усиления сигнала реализовывались на периодах структур 350, 600 и 800 нм. Это связано с тем, что зависимость интенсивности сигнала рамановского рассеяния от соотношения периода и высоты структуры сильнее, чем от каждого из этих параметров по отдельности. Также на вставках к рис. 1а и 1б показаны изображения исследуемых структур, полученные сканирующей электронной микроскопией.

Главной характеристикой SERS-структур является коэффициент усиления, который определяется соотношением интенсивностей поверхности усиленного и объемного не усиленного рамановских сигналов, приведенных к единой концентрации вещества. В данной работе коэффициент усиления был оценен путем сравнения спектра, снятого с изготовленной подложки, со спектром, полученным с метаструктурой на подложке SiO_2 с известным коэффициентом усиления [3], с поправками на режимы съемки. Для сравнения была взята структура на подложке из GaP с периодом столбиков 400 нм и высотой 500 нм, как наиболее подходящая для усиления из рассмотренных ранее. Обнаружено, что коэффициент усиления сигнала имеет тот же порядок, что и лучшие структуры на SiO_2 , а именно порядка 10^7 . Можно ожидать, что увеличение коэффициента усиления может быть достигнуто путем выбора более подходящего периода и высоты структуры, а также толщины и состава металлического слоя.

Во второй части экспериментов по анализу усиливающих свойств было проведено иссле-

дование неструктурированной поверхности GaP с тонким слоем серебра, то есть островковые SERS-структуры. Известно, что структуры с островковым серебром на гладкой поверхности SiO_2 работают в видимом диапазоне возбуждения на длине волны лазера 532 нм [7], а в ИК области усиление не наблюдается. Это подтверждают результаты, приведенные на рис. 2а. Отличия в положениях линий возбуждения в спектрах, полученных для разных длин волн возбуждения и для разных структур, объясняются особенностью механизма SERS – усиление различных колебательных и вращательных мод вещества происходит с различной интенсивностью, а также частоты мод испытывают сдвиги. Для смещения резонанса в сторону инфракрасного диапазона на структурах из SiO_2 требуется создавать металлизированные структуры, описанные в первой части работы, для изготовления которых требуется применять такие сложные технологические операции, как электронно-лучевая литография и плазмохимическое травление.

Исследуемые структуры создавались путем термического напыления на монокристалл GaP тонкого металлического слоя толщиной 10–70 Å, где в качестве металла также использовалось серебро. В процессе снятия спектров с полученных структур вещества 4-АБТ на длинах волн лазерного возбуждения 532 нм, 785 нм и 1064 нм была обнаружена способность островковых SERS-структур на поверхности GaP усиливать и в инфракрасном частотном диапазоне, в отличии от структур на поверхности SiO_2 (рис. 2б). Данный эффект объясняется тем, что у GaP в два раза больше коэффициент преломления, чем у SiO_2 , следовательно, плазменная частота наночастиц серебра смещается в длинноволновую

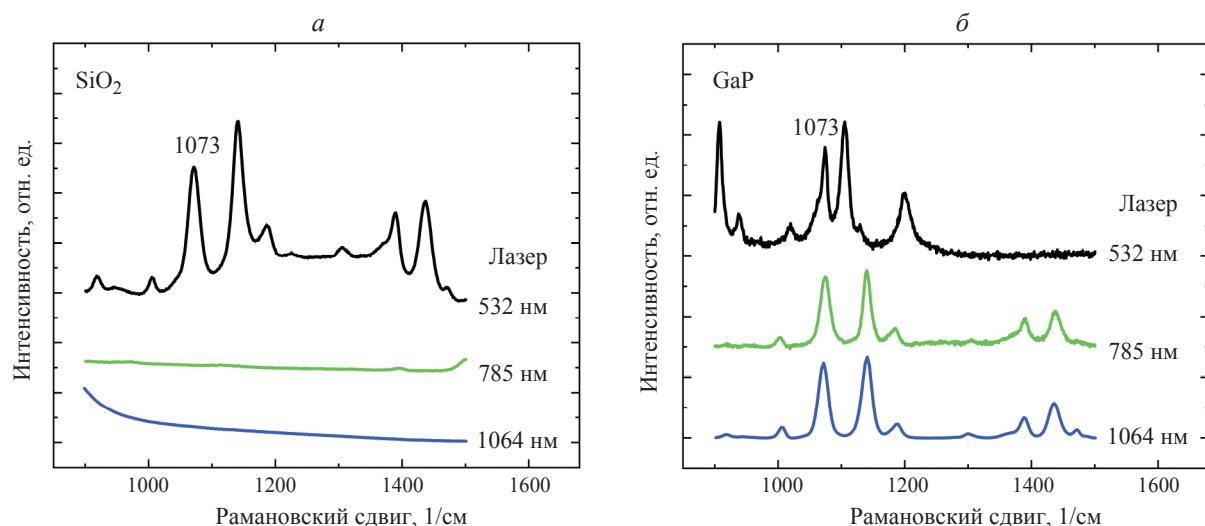


Рис. 2. Рамановские спектры вещества 4-АБТ, полученные на наноостровковых SERS-структурах на SiO_2 (а) и GaP (б) с толщиной наноструктурированного слоя серебра 60 Å. Длины волн лазерного возбуждения: 532, 785 и 1064 нм.

область, что позволяет нам наблюдать эффект гигантского комбинационного рассеяния на этих структурах в ближнем ИК диапазоне.

На рис. 3 представлен график зависимости интенсивности сигнала неупругого рассеяния света для спектральной компоненты с рамановским сдвигом 1073 см^{-1} при возбуждении лазером с длиной волны излучения 1064 нм от толщины металлического слоя. На величине $50\text{--}60 \text{ \AA}$ наблюдается наибольшая интенсивность сигнала, что связано с тем, что при дальнейшем увеличении толщины Ag пленка становится сплошной, и это

препятствует возможности возбуждения поверхности плазмонного резонанса.

Анализ коэффициента усиления изготовленных островковых SERS-структур на поверхности GaP, проведенный аналогично вышеописанной процедуре, показал значение, превышающее 7 порядков. На рис. 4 представлены спектры характерного вещества 4-АВТ, полученные на длине волны лазерного излучения 1064 нм с трех типов подложек: структурированные поверхности SiO_2 и GaP с напыленным толстым слоем серебра и островковая структура на гладкой поверхности GaP с тонким слоем серебра.

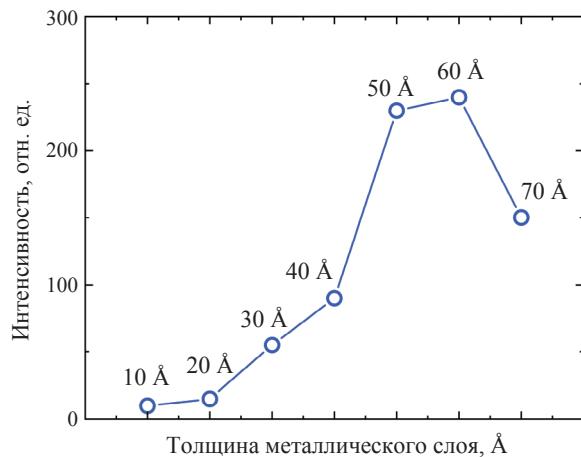


Рис. 3. Интенсивность сигнала неупругого рассеяния света для спектральной компоненты со сдвигом 1073 см^{-1} , полученного наnanoостровковых структурах на GaP с толщиной серебра $10\text{--}70 \text{ \AA}$. Длина волны лазерного возбуждения 1064 нм

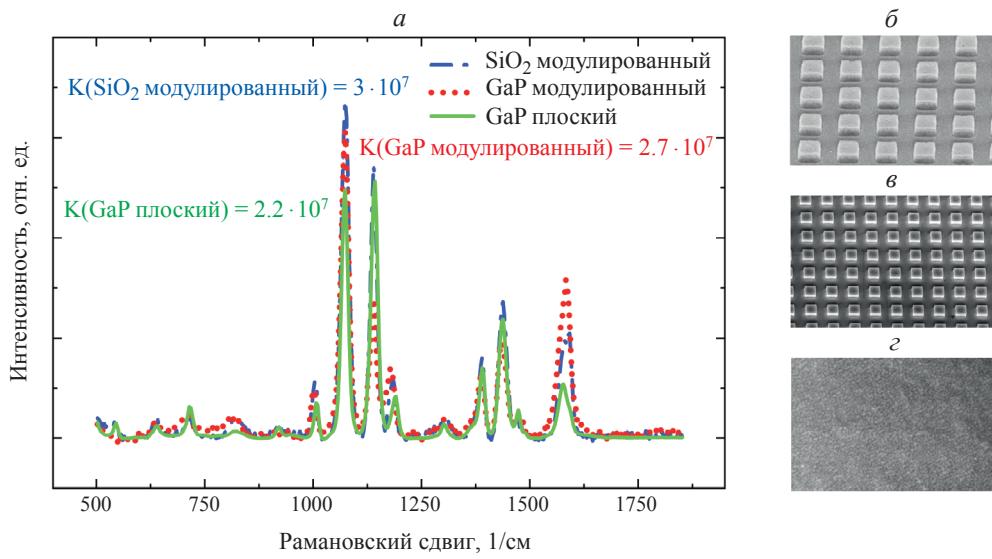


Рис. 4. Рамановские спектры характерного вещества 4-АВТ, полученные для лазерного возбуждения с длиной волны 1064 нм на структурированных поверхностях SiO_2 и GaP и островковой структуре на гладкой поверхности GaP (a). СЭМ изображение SERS-структуры «столбики» на SiO_2 с периодом 1000 нм, высотой 200 нм и напыленным слоем серебра толщиной 40 нм [3] (б). СЭМ изображение SERS-структуры «столбики» на GaP с периодом 1000 нм, высотой 500 нм и напыленным слоем серебра толщиной 40 нм (в). СЭМ изображение островковой SERS-структуры из GaP со слоем серебра толщиной 60 \AA (г).

Таким образом, нами были исследованы поверхностно-усиливающие свойства различных структур, изготовленных на основе GaP, и выполнено сравнение с существующими структурами на основе SiO₂. Показано, что коэффициент усиления исследуемых структур имеет сравнимую величину, а именно – более, чем 7 порядков. Обнаружена возможность поверхностного усиления рамановского сигнала в инфракрасном частотном диапазоне островковыми SERS-структурными на гладкой поверхности GaP. Этот результат открывает перспективы применения структур на основе GaP для поверхностно-усиленной спектроскопии неупругого рассеяния света в инфракрасном частотном диапазоне, изготовленных без необходимости использования трудоемких процедур литографии и травления.

В работе использовано оборудование ЦКП НО ИФТТ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-30003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perez-Jimenez A.I., Lyi D., Lu Z. et al. // Royal Soc. Chem. 2020. No. 11. P. 4563.
2. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. No. 2. P. 163.
3. 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.
4. 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.
5. Aspnes D.E., Studna A.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. No. 2. P. 985.
6. Шлюкер С. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и биомедицинские приложения. М.: Техносфера, 2017. 332 с.
7. Kim K., Yoon J.-K., Lee H.B. et al. // Langmuir. 2011. V. 27. No. 8. P. 4526.
8. Кукушкин В.И., Астраханцева А.С., Морозова Е.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 182; Kukushkin V.I., Astrakhantseva A.S., Morozova E.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 133.

Investigation of the possibility of using island SERS-structures on a GaP substrate for surface-enhanced inelastic light scattering in the infrared frequency range

S. M. Makarovskaya*, V. V. Solovyev, T. D. Rudakov, I. V. Kukushkin

Osipyan Institute of Solid-State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia
**e-mail: svetlandij@issp.ac.ru*

We studied the properties of GaP-based periodic dielectric structures with a silver layer coating which can enhance the signal of surface-enhanced inelastic light scattering (SERS). The dependences of the scattering signal intensity on the period for different structure heights were obtained. A comparison of the scattering signal intensities for SiO₂ and GaP SERS-structures for laser excitation wavelengths of 532, 785 and 1064 nm was performed. The ability of GaP-based structures with a thin metal layer to enhance the signal by more than 7 orders of magnitude in the infrared frequency range was found. The dependence of the Raman signal enhancement on the thickness of the deposited layer was studied.

Keywords: Raman spectroscopy, surface-enhanced spectroscopy, giant Raman scattering enhancement, surface plasmon resonance, gallium phosphide, nanoengineering