

УДК 543.424.2/535.372

ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОЕ РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ НА СЕТКАХ С СУБМИКРОННЫМ СЕРЕБРЯНЫМ ПОКРЫТИЕМ

© 2025 г. С. В. Зайцев*

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

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

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Предложен новый способ получения эффективных сеточных подложек сnanostructuredирован-
ным серебряным покрытием путем электроосаждения из раствора электролита для исследования
рамановски-активных молекул методом поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния
света SERS без химически пассивного разделительного слоя. Эффект усиления на два порядка и
более превышает усиление в так называемых «горячих точках» металлических подложек до покры-
тия серебром.

Ключевые слова: nanostructured подложки, поверхностно-усиленное рассеяние света,
комбинационное рассеяние света, эффект Рамана.

DOI: 10.31857/S0367676525020241, **EDN:** DTRIGQ

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в анализе сложных органиче-
ских соединений, особенно в биофизике и в ме-
дицине, играют методы оптической спектроско-
пии [1]. Среди аналитических методов особое ме-
сто занимает спектроскопия комбинационного
рассеяния света (КРС) или рамановская спек-
троскопия, которая позволяет распознавать орга-
нические молекулы по спектрам неупругого рас-
сеяния света благодаря возбуждению большого
количество разных специфических колебатель-
ных и вращательных мод. Основная проблема
использования метода КРС для анализа микро-
доз органических веществ состоит в недостаточ-
но высоком сечении рассеяния света на молекулярных
воздействиях. В этой связи актуальна
разработка высокочувствительных эксперимен-
тальных методов, позволяющих эффективно де-
тектировать подобные соединения, особенно в
водных растворах или в биологических структу-
рах.

Явление поверхностного усиления раманов-
ского рассеяния, именуемого в англоязычной
литературе Surface Enhanced Raman Scattering
(SERS), обнаруженное на металлических под-
ложках с nanostructuredированным покрытием
(НСП) [2–4], обеспечивает увеличение сигнала
неупругого рассеяния света в миллионы раз и бо-
лее, что делает реальным применение раманов-

ских методов в аналитической практике. Начи-
ная с самых первых работ, обнаруживших фун-
даментальный эффект поверхностного усиления,
это явление всесторонне исследовалось как тео-
ретически, так и экспериментально [4–6]. До
работ [7, 8] была общепринятой точка зрения,
согласно которой эффект SERS на металлических
nanostructuredурах обусловлен комбинирован-
ным действием двух механизмов усиления: элек-
тромагнитного и химического [4, 6]. При этом
электромагнитное усиление вызвано действием
на изучаемые молекулы ближнего оптического
 поля, усиленного в приповерхностной области
nanostructuredуры за счет резонансного возбужде-
ния поверхностных плазменных колебаний в ме-
таллических кластерах. Параметры резонансно-
го возбуждения плазмонов и масштаб усиления
ближнего оптического поля зависят от морфо-
логии nanostructuredуры, параметров металла и ди-
электрического окружения. Для изолированных
серебряных наночастиц сферической формы об-
ласть резонансного возбуждения плазменных ко-
лебаний лежит в диапазоне ≈ 350 – 450 нм, а мак-
симальные значения коэффициента электромаг-
нитного усиления K_{em} сигнала SERS имеют по-
рядок 10^6 – 10^7 [6, 9]. Напряженность элек-
тромагнитного поля при этом быстро спадает как
функция расстояния от поверхности металлической
наночастицы Ag: для сферы радиусом 10 нм

K_{em} падает на порядок на расстояниях 2–3 нм. Однако для агломератов или кластеров наночастиц взаимодействие диполей отдельных наночастиц приводит к образованию коллективных мод плазменных возбуждений, охватывающих кластер целиком, что приводит к изменению картины поля [6]. При этом усиление ближнего поля коллективных плазменных волн, согласно теоретическим моделям, распределено неоднородно: поле концентрируется в так называемых «горячих точках», например, в зазорах между наночастицами [6, 9]. Предполагалось, что именно эти участки дают основной вклад в общий усредненный коэффициент усиления, несмотря на их относительно малое количество. Во всех случаях электромагнитный механизм усиления определяется морфологией наноструктуры, а также условиями оптического возбуждения и детектирования, поэтому K_{em} не зависит от рода тестовых молекул или объектов. Однако в работах [7, 8] в систематических детальных исследованиях было установлено, что такой резкий спад наблюдается не всегда. Так, в случае широко применяемых планарных серебряных НСП, покрытых прозрачным диэлектрическим слоем контролируемой толщины R_{em} между серебряной поверхностью наноструктуры и слоем тестовых органических молекул, путем прямого измерения зависимости коэффициента усиления $K_{\text{em}}(R_{\text{em}})$ найдено, что масштаб дальнодействия SERS ≈ 30 нм существенно превосходит средний радиус серебряных наноструктур (~ 8 нм). В эксперименте наблюдалось, что $K_{\text{em}}(R_{\text{em}})$ сохраняется практически неизменным вплоть до расстояний $R_{\text{em}} = 30$ нм, а затем коэффициент усиления резко уменьшается [7, 8]. Полученная зависимость ни качественно, ни количественно не объясняется теоретической моделью со степенным законом убывания $K_{\text{em}}(R_{\text{em}})$ с расстоянием SERS, выведенным для монослоя невзаимодействующих наносфер [10]. Слабое изменение коэффициента усиления вплоть до расстояний ≈ 25–30 нм с последующим резким убыванием эффективности SERS, установленное в работах [7, 8], является проявлением специфического масштаба длины в ансамблях взаимодействующих наноструктур. Обнаруженный масштаб длины эффективного усиления SERS оказывается порядка глубины проникновения поля в материал диэлектрика и сравним с длиной волны поверхностных плазмон-поляритонных волн в серебряной подложке. Таким образом, было показано, что в металлических НСП высокая чувствительность метода SERS достигается за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности благодаря резонансному возбуждению коллективных поверхностных плазмон-поляритонных мод [7–9].

Для достижения одномолекулярной чувствительности рамановских методов требуется дальнейшее усиление локального электромагнитного

поля. Для этого применяют не только плазменный резонанс в металлических наноструктурах, но и комбинированное воздействие, в котором используется также диэлектрический резонанс, возникающий в диэлектрических метаматериалах. В работах [11, 12] было показано, что сочетание плазменного и диэлектрического резонансов в комбинированных метаматериалах может позволить получать контролируемое усиление рамановского сигнала на 6–9 порядков, что в принципе позволяет обеспечить одномолекулярную чувствительность метода неупругого рассеяния света. В этих работах структуры на оксидированной кремниевой подложке в виде диэлектрических столбиков с фиксированной высотой и планарными размерами были изготовлены методом электронной литографии и плазменного травления. Далее структуры покрывались слоем металла (серебро, золото или медь) от 10 до 80 нм. Таким образом, достижение рекордных значений усиления требует применение достаточно сложных технологий, что затрудняет их широкое применение. В этой связи актуальным направлением исследований является создание и оптимизация простых, эффективных и дешевых подложек для практического применения SERS. В настоящей работе предложены простые и экономичные варианты создания НСП для SERS методом электролитического осаждения серебра, которые обеспечивают увеличение сигнала неупругого рассеяния света на 3–4 порядка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рамановская спектроскопия образцов проведена в нормальных условиях при комнатной температуре $T \approx 300$ К. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрометра МДР-12 с голограммической решеткой 2400 штрихов/мм и CCD-детектора Roper Instrument, охлаждаемого жидким азотом. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный лазер $\lambda = 532$ нм с диодной насадкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 10x в пятно диаметром ≈ 20 мкм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для $\lambda = 532$ нм с оптической плотностью OD = 6 и сдвигом полосы пропускания ≈ 250 см⁻¹. Разрешение установки ≈ 1 см⁻¹. Интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед образцом составляла ≈ 1 мВт. Время экспозиции при измерении спектров составляло 5 с.

Сеточные подложки с серебряным НСП для исследования рамановски-активных молекул в эффекте поверхностно-усиленного КРС были получены методом электрохимического осаждения. На никелевую сетку с золотым покрытием толщиной 0.1 мкм (толщина проволоки 0.1 мм,

Таблица 1. Режимы электроосаждения серебряного покрытия импульсным током. I – амплитуда тока в импульсе, n – число импульсов тока, v – частота импульсов, d.c. – скважность импульсов (duty cycle), d.c. = 100 $T_{on}/(T_{on} + T_{off})\%$, где T_{on} – продолжительность импульса, а T_{off} – пауза между импульсами.

Образец	Размер образца, см	I_1/I_2 , мА	$n_1/n_2/n$	v_1/v_2 , Гц	d.c. ₁ /d.c. ₂ , %	Рис.
1	2×0.9	20/10	500/200/50	167/44	50/87	1
2	2×0.9	50/20	200/200/30	167/77	50/77	2

просвет между проволоками 0.1×0.1 мм²) наносили серебряное покрытие электроосаждением импульсным током из раствора при температуре 40–50°C. Электролит серебрения содержал следующие компоненты (г/л): AgNO₃ – 15, NH₄Cl – 15, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O – 30 в ДМСО. Анодом служила серебряная пластина. Катод (сетка) и анод, включенные в цепь с генератором импульсного тока, помещали в ванну с электролитом и пропускали прямоугольные импульсы тока. При этом амплитуда, длительность и количество импульсов, а также длительность пауз между импульсами задавались программно. Частота импульсов (v) варьировалась в диапазоне от 30 до 77 Гц, а скважность импульсов (d.c.) меняли от 77 до 97%. Для получения серебряного НСП в раствор пропускали n серий импульсов, в каждой из них было сначала n_1 импульсов с параметрами I_1 , v_1 , d.c.₁ и затем n_2 импульсов с параметрами I_2 , v_2 , d.c.₂. Серебряное покрытие на образцы №1 и №2 наносили при различных режимах импульсного тока (табл.1). Морфологию поверхности образцов с серебряным покрытием исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA–50VP.

Образцы готовили следующим образом. От каждого из образцов с серебряным покрытием отрезали по 3 части размером 0.4×0.9 см². Спектры КРС в образцах 1-1 и 2-1 снимали без дополнительной обработки образцов. Образцы 1-2 и 2-2 погружали в спиртовой раствор органического красителя родамина-6Ж (Р-6Ж) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ г/л и сушили на воздухе. Для молекул этого красителя длина волны используемого лазерного источника находится вблизи пика собственного поглощения (≈ 523 нм). Таким образом, фотовозбуждение являлось резонансным и позволяло наблюдать сигнал люминесценции и рамановского рассеяния с большим квантовым выходом и в одном спектральном диапазоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 снимки представлены снимки поверхности образцов с нанесенным серебряным покрытием на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что морфология поверхности образцов №1 и №2 существенно различается. В образце №1 зерна покрытия имеют форму многоугольных пластинок со стороной 1–2 мкм, толщина пластинок 150–200 нм. Пачки пласти-

нок уложены в покрытии ортогонально плоскости так, что поверхность покрытия образована их боковыми гранями, грани ориентированы в различных направлениях. В образце №2 (рис. 2) зерна покрытия имеют форму, близкую к сферической, размеры зерен 100 – 300 нм.

На рис. 3 показаны спектры КРС для Р6Ж с разных участков сетки подложки №1 без серебряного покрытия (область 2 на рисунке) и с нанесенным серебряным НСП (область 3). Для сравнения также приведен характерный спектр КРС с сетки подложки с серебряным покрытием, но без красителя Р-6Ж (спектр I). На сетке с серебряным покрытием видны сильные рамановские линии ≈ 615 см⁻¹ и ≈ 778 см⁻¹ молекул Р-6Ж. В то же время спектры КРС для Р-6Ж на исходной сетке (без nano-Ag покрытия) имеют только ровный остаточный фон фотолюминесценции без заметных рамановских линий. Отметим, что интенсивность спектров КРС на сетке каждого из изучаемых образцов №1 и №2 (красные или синие спектры на рис. 3 для образца №1) может изменяться от точки к точке на порядок величины, что связано с разными локальными геометрическими условиями возбуждения и сбора сигнала КРС. Также отметим, что в среднем интенсивность спектров КРС образца №2 была в 2–3 раза ниже, чем интенсивность спектров образца №1 (на отдельном рисунке не приводится), что свидетельствует о более сильном эффекте усиления SERS при данной пластинчатой, а не сферической морфологии серебряного НСП (сравни рис. 1 и 2).

Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что только на одном участке сетки без серебряного покрытия из примерно 50 просканированных мест сетки можно заметить очень слабую линию ≈ 615 см⁻¹ молекул красителя Р-6Ж (самый верхний спектр в области 2 на рис. 3, показан зеленым цветом). С увеличение в $\times 3$ раза эта линия ≈ 615 см⁻¹ приведена дополнительно над исходным спектром. По-видимому, именно на этом участке сетки без серебряного покрытия, в так называемой «горячей точке», возникло усиление локального электромагнитного поля, например, в зазоре между металлическими неоднородностями сетки, согласно теоретическим моделям [6, 9]. Интенсивность линии ≈ 615 см⁻¹ в этой «горячей точке» после вычитания люминесцентного

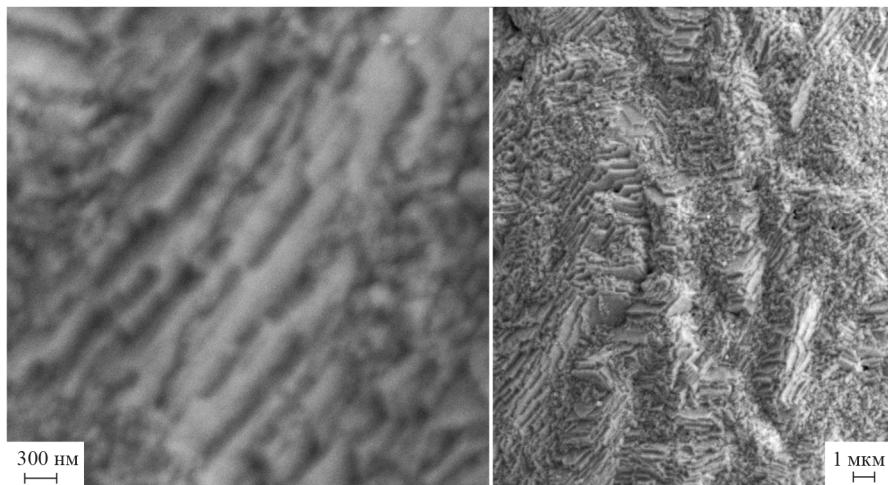


Рис. 1. Морфология поверхности образца №1 сетки подложки с нанесенным серебряным покрытием (СЭМ).

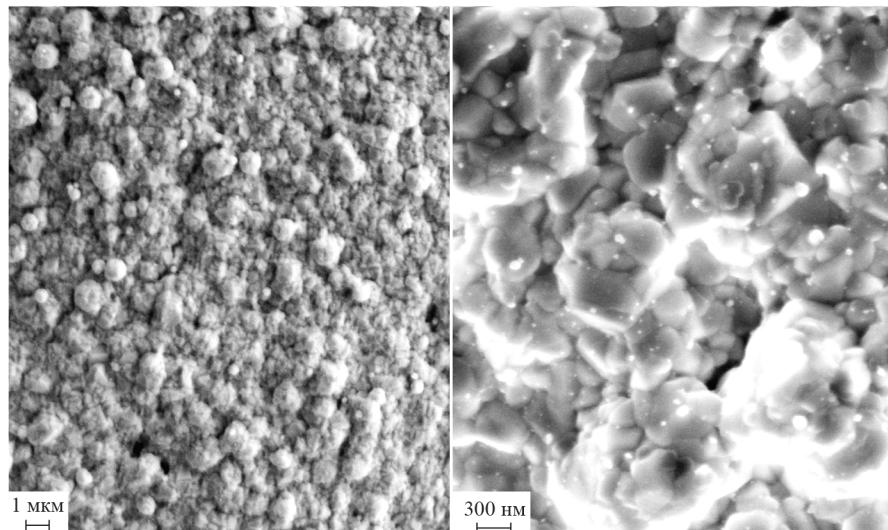


Рис. 2. Морфология поверхности образца №2 сетки подложки с нанесенным серебряным покрытием (СЭМ).

фона оказывается на порядок слабее интенсивности этой линии в самом слабом спектре КРС на сетке с нанесенным серебряным НСП (красные спектры на рис. 3). Как отмечалось во введении, масштаб длины эффективного усиления SERS $R_{\text{em}} \approx 30$ нм, сравнимый с длиной волны поверхностных плазмон-поляритонных волн в серебряной подложке [7, 8], предъявляет особые требования к выбору подложки для применения SERS на практике. Резкое убывание эффективности SERS на расстояниях $R > R_{\text{em}}$ от подложки, представляющей собой взаимодействующие ансамблиnano-островков металла (Ag), накладывает существенные ограничения на геометрические и технологические концепции в технике и методике применения SERS. В этом отношении подложки с серебряным НСП, полученные технологически простым способом электроосаждения из раствора электролита, и без до-

полнительно нанесенного химически пассивного разделительного слоя (спейсера), показывают высокую эффективность для исследования рамановски-активных молекул с применением эффекта поверхностью-усиленного комбинационного рассеяния света. Таким образом, из проведенного в настоящей работе детального сравнительного исследования эффекта SERS на сотовых подложках (i) до нанесения серебряного НСП и (ii) после его нанесения можно сделать вывод об эффективности применения таких технологически простых подложек даже при использовании рамановских лазеров вдали от области резонансного возбуждения мод плазменных колебаний (≈ 350 – 450 нм), типичной для серебряных подложек [9]. Максимальные значения коэффициента электромагнитного усиления K_{em} сигнала имеют порядок ≈ 100 , если сравнить линию ≈ 615 см $^{-1}$ молекул красителя Р-6Ж в спек-

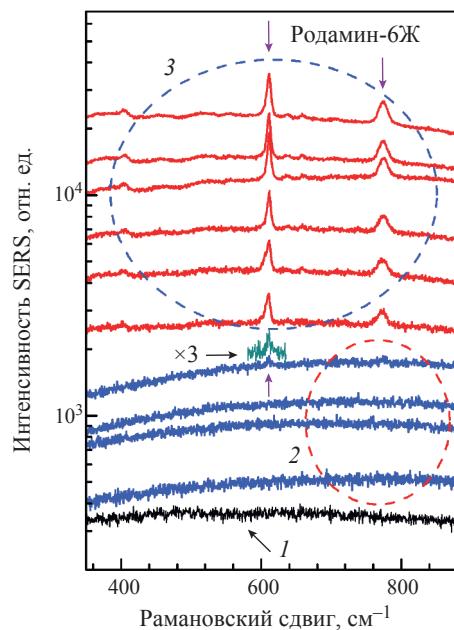


Рис. 3. Спектры SERS красителя Р-6Ж в разных участках сетки подложки №1 с серебряным покрытием (область 3, красный цвет). Вертикальными стрелками отмечены рamanовские линии ≈ 615 и $\approx 778 \text{ см}^{-1}$ молекул Р-6Ж. Синим цветом показаны спектры на исходной сетке без серебряного покрытия, покрытой красителем Р-6Ж (область 2). С увеличение в $\times 3$ раза зеленым цветом в области 2 над исходным спектром показана линия $\approx 615 \text{ см}^{-1}$. Снизу для сравнения приведен спектр КРС с участка сетки подложки с серебряным покрытием, но без красителя Р-6Ж (спектр 1, черный цвет).

трех из точки с максимальной интенсивностью на подложке №1 с серебряным покрытием и из т.н. «горячей точки» на такой же подложке до нанесения НСП (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами был разработан и апробирован новый способ получения эффективных сеточных подложек без химически пассивного слоя спейсера для исследования рamanовски-активных соединений методом поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света (рамановского рассеяния SERS). Наноструктурированное серебряное покрытие было нанесено методом импульсного электроосажде-

ния из раствора электролита. В зависимости от параметров импульсного режима получены подложки различной морфологии с различной эффективностью усиления, на один-два порядка превышающей усиление сигнала КРС в наилучших отдельных «горячих точках» металлических подложек до их покрытия серебром. Важной технологической особенностью изученных подложек с химически инертным серебряным покрытием является отсутствие необходимости термического нанесения пассивного разделятельного слоя.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Автор благодарит Струкову Г.В. и Струкова Г.К. за помощь в приготовлении образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горячев Н.С., Кукушкин В.И., Белик А.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 4. С. 510; Goryachev N.S., Kukushkin V.I., Belik A.Yu. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 4. P. 418.
- Fleischmann M., Henda P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. No. 2. P. 163.
- Kneipp K., Fassler D. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 498.
- Moskovits M. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 783.
- Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1667.
- Otto A. Light scattering in solids IV. Electronic scattering, spin effects, SERS and morphic effects. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 2. С. 72; Kukushkin V.I., Van'kov A.B., Kukushkin I.V. // JETP Lett. 2013. V. 98. No. 2. P. 64.
- Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 6. С. 383; Kukushkin V.I., Van'kov A.B., Kukushkin I.V. // JETP Lett. 2013. V. 98. No. 6. P. 342.
- Shalaev V.M. // Phys. Reports. 1996. V. 272 P. 61.
- Kennedy B. J., Spaeth S., Dickey M., Carron K.T. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3640.
- Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Соловьев В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 10. С. 637; Kukushkin V.I., Grishina Y.V., Solov'ev V.V. et al. // JETP Lett. 2017. V. 105. No. 10. P. 677.
- 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.

Surface enhanced Raman scattering on grids with submicron silver coating**S. V. Zaitsev****Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia***e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

A new method for obtaining effective grid substrates with a nanostructured silver coating by electrodeposition from an electrolyte solution for the study of Raman-active molecules by surface-enhanced Raman scattering (SERS) without a chemically passive separation layer is proposed. The amplification effect is two orders of magnitude higher than the amplification in the so-called “hot spots” of metal substrates before silver coating.

Keywords: nanostructured substrates, surface-enhanced light scattering, Raman scattering, Raman effect.

Волновые явления: физика и применения

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **А. Н. Калиш**