

УДК 537.876

УСИЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОЛНОЙ В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

И.А. Нечепуренко^{1,2}, А.В. Дорофеев^{1,2,3}, А.П. Виноградов^{1,2,3},
И.Н. Курочкин⁴

¹Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова;

²Московский физико-технический институт (Государственный университет);

³Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН; ⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; email: adorofeenko@yandex.ru

Предложен метод усиления гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) с использованием одномерного фотонного кристалла в качестве подложки. Свет падает через фотонный кристалл под углом, обеспечивающим полное отражение от дальней границы фотонного кристалла. На этой границе возбуждается поверхностная волна, приводящая к увеличению локальной интенсивности поля и к усилению SERS. Путем численных расчетов показано, что предлагаемый метод может повысить чувствительность традиционных методов SERS на три порядка.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, фотонные кристаллы, поверхностная волна, метаматериалы.

Возможности современной диагностики заболеваний на ранних стадиях во многом зависят от способности обнаружить органические вещества в очень низкой концентрации. Один из основных методов создания сенсоров единичных молекул – гигантское комбинационное рассеяние (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) [1–3], потому что именно SERS-спектроскопия способна обеспечить необходимую чувствительность [4, 5].

В основе SERS лежит процесс комбинационного рассеяния, позволяющий получить информацию о степенях свободы молекул, недоступных для исследования методом ИК-спектроскопии. Поскольку одной из трудностей, ограничивающих применение эффекта комбинационного рассеяния, является малая интенсивность сигнала, существует необходимость в его усилении. По некоторым данным, метод SERS дает усиление комбинационного рассеяния в 10^{10} – 10^{14} раз [2, 6–9], что делает его одним из основных методов идентификации органических молекул. Можно выделить два ключевых механизма, обеспечивающих такое усиление. Первый механизм связан с химическим взаимодействием исследуемого вещества с поверхностью [10], второй – с локальным усилением ближних полей, взаимодействующих с исследуемым веществом, за счет плазмонного резонанса [11, 12].

Электродинамический эффект усиления комбинационного рассеяния обычно возникает при усилении поля в окрестности плазмонной частицы на частоте плазмонного резонанса. Для получения этого эффекта металлические (как правило, золотые) наночастицы с прикрепленными к ним исследуемыми молекулами наносятся на диэлектрическую подложку¹.

Влияние диэлектрической подложки на свойства поверхностных плазмонов изучали экспериментально и теоретически [15]. Как выяснилось, подложка влияет на частоту и добротность плазмонного резонанса, что связано с частичным проникновением поля в подложку. Более существенное усиление за счет подложки возможно при использовании поверхностных плазмон-поляритонов; данный эффект продемонстрирован в работах [16, 17] в геометрии Кречмана без использования слоя наночастиц. Заметим, что в схеме Кречмана на частотах видимого спектра максимально возможное расчетное усиление интенсивности поля может происходить не более, чем в 60 раз, что связано с потерями в металле. Поэтому имеет смысл использовать чисто диэлектрические резонансные структуры, усиление в которых ограничивается лишь поглощением в самом слое SERS и точностью изготовления структуры. Следует заметить,

¹Другие варианты схемы: помещение образца на шероховатую поверхность серебра или золота [13] или смешивание с раствором металлических наночастиц [14].

что в настоящее время точность изготовления одномерных слоистых структур (фотонных кристаллов) достаточно высока.

В настоящей работе предлагается новая схема SERS со сложной подложкой в виде слоистой диэлектрической структуры (фотонного кристалла), дающей существенно большее усиление локального поля, чем традиционная схема Кречмана.

При падении луча через призму на фотонный кристалл (ФК) происходит резонансное возбуждение поверхностной волны на его противоположной стороне, что приводит к локальному увеличению интенсивности электромагнитного поля. Поле локализовано в окрестности поверхности ФК/вакуум: убывание внутрь ФК обусловлено запрещенной зоной, убывание в вакуум – полным внутренним отражением, для чего и используется призма.

Таким образом, система с поверхностной волной на границе ФК/вакуум представляется наиболее удобной для усиления поверхностных эффектов, например, поглощения тонкими пленками [18]. Мы предлагаем использовать такую систему для усиления эффекта SERS. Ниже приведен расчет, предсказывающий усиление SERS в сотни раз.

Схема усиления SERS поверхностной волной в ФК

Для усиления эффекта SERS мы предлагаем схему, состоящую из призмы, ФК и плазмонных наночастиц, расположенных на поверхности ФК (рис. 1). Свет падает на поверхность ФК через призму. Угол падения, частота и параметры ФК подбираются таким образом, чтобы на границе ФК/вакуум было выполнено условие существования поверхностной волны [19]. Поверхностная волна усиливает локальную интенсивность поля на границе ФК/вакуум, где расположены

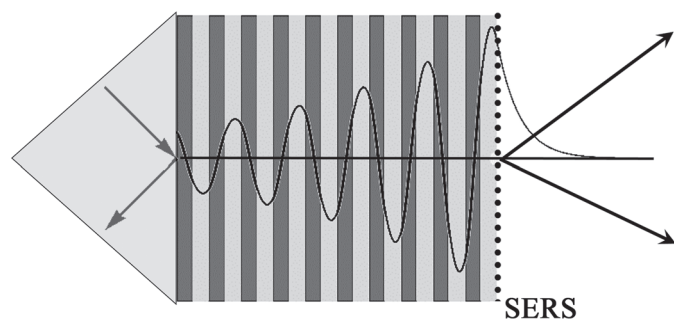


Рис. 1. Геометрия системы

плазмонные наночастицы. В результате значительно повышается эффективность возбуждения плазмонов на наночастицах, и молекулы исследуемого вещества, находящиеся вблизи наночастиц, дают усиленный рамановский отклик².

Ввод луча через призму необходим для выполнения условия полного внутреннего отражения от вакуума на дальней границе ФК, в результате чего поле экспоненциально убывает в вакуум. Поле экспоненциально убывает также и в глубь ФК при удалении от этой границы, что связано с использованием частоты из запрещенной зоны ФК. Угол падения и параметры ФК подбираются таким образом, чтобы обеспечить равенство поверхностных импедансов ФК и вакуума, что и является условием возбуждения поверхностной волны [20].

При указанном условии ФК и вакуум фактически становятся распределенными зеркалами резонатора, не имеющего полости. Добротность этого резонатора определяется как радиационными потерями (излучением обратно в призму), связанными как с ограниченностью числа (N) периодов ФК, так и потерями на поглощение, возникающими при наличии поглощающих плазмонных частиц в максимуме поля.

Если частота поверхностной волны совпадает с частотой плазмонного резонанса, то усиление локальной интенсивности поля приводит к усилению плазмонных колебаний наночастиц [21] и, как следствие, к усилению отклика (в том числе рамановского) молекул, находящихся вблизи наночастиц.

Рамановский сигнал излучается в три канала: первый – возбуждение поверхностной волны, второй – возбуждение объемных блоховских волн в направлениях разрешенной зоны, третий – в свободное пространство. Наличие этих каналов удобно определять по диаграмме, изображающей дисперсию объемных и поверхностных волн в ФК (рис. 2). Пересечение горизонтальной линии, соответствующей частоте падающей волны, с разрешенными зонами (отмечено «РВ» на рис. 2) и с дисперсионной кривой поверхностной волны (отмечено «SW» на рис. 2) обуславливает наличие каналов излучения в объемные и в поверхностные волны соответственно. Интенсивность излучения в поверхностную волну обратно пропорциональна групповой скорости, которая, в свою очередь, определяется наклоном дис-

Аналогичная схема была предложена ранее в качестве чувствительного элемента, реагирующего на изменение диэлектрической проницаемости на поверхности ФК [18].

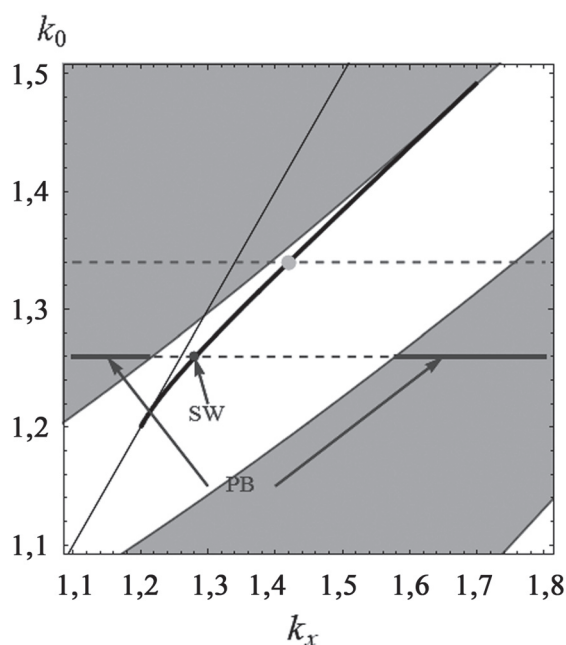


Рис. 2. Зонная структура фотонного кристалла (разрешенные зоны затемнены). Дисперсионная кривая поверхностной волны показана толстой сплошной линией в запрещенной зоне (незатемненная область). Горизонтальная линия соответствует частоте падающей волны; эта линия пересекает дисперсионную кривую поверхностной волны (пересечение отмечено «SW») и разрешенную зону («PB»)

персионной кривой. Заметим, что дисперсионная кривая поверхностной волны почти параллельна границе зоны. Наклон границы зоны определяет групповую скорость объемной блоховской волны. Таким образом, излучение в разрешенную зону и в поверхностную волну примерно одинаково. Того же порядка мощность излучения в свободное пространство (групповая скорость определяется наклоном светового конуса, показанного на рис. 2). Канал излучения в поверхностную волну малопригоден для регистрации рамановского эффекта, поскольку требует измерения полей на поверхности ФК. Наиболее удобным для регистрации рамановского сигнала является канал излучения в свободное пространство, куда уходит существенная часть излучаемой мощности. Мощность того же порядка уходит в разрешенные зоны ФК и также может использоваться для регистрации рамановского сигнала.

Оценка величины усиления эффекта SERS

Коэффициент усиления комбинационного рассеяния в присутствии металлических наночастиц (SERS) ξ_{SERS} имеет величину порядка 10^{10} – 10^{14} ; объяснению этого эффекта посвящено множество работ [10, 11]. Мы предлагаем оценку величины

дополнительного усиления ξ_{SW} , связанного с использованием ФК вместо обыкновенной диэлектрической подложки.

Преобразование излучения в системе можно представить следующей схемой: падающая волна \rightarrow поверхностная волна в ФК \rightarrow плазмоны наночастиц \rightarrow SERS \rightarrow излучение (в свободное пространство, в поверхностную волну, в разрешенную зону ФК). Будем считать, что регистрируется та часть рамановского сигнала, которая излучена непосредственно в свободное пространство.

Для оценки величины ξ_{SW} в качестве опорной системы рассмотрим схему SERS с наночастицами, находящимися на поверхности диэлектрической подложки [22]. Система наночастиц, находящаяся в поле падающей и отраженной волн, дает резонансный отклик на это поле. В предлагаемой нами схеме наночастицы находятся в поле поверхностной волны ФК, создающей локальное усиление его интенсивности. В этом случае коэффициент усиления ξ_{SW} можно оценить как локальную интенсивность поля поверхностной волны на поверхности ФК/вакуум, рассчитанную с учетом поглощения в слое наночастиц и нормированную на интенсивность поля в падающей волне.

Увеличение интенсивности поля в месте расположения плазмонных наночастиц в присутствии ФК обусловлено возбуждением поверхностной волны на дальней границе ФК, что приводит к экспоненциальному росту поля в ФК вместо экспоненциального убывания, которое обычно имеет место в условиях запрещенной зоны.

Показатель экспоненты можно определить из дисперсионного уравнения, задающего блоховское волновое число k_B (будем выражать его в безразмерных единицах, нормируя на период ФК). Если ФК имеет вид чередующихся слоев двух диэлектриков, для s -поляризованного излучения k_B задается дисперсионным уравнением [23]

$$\cos k_B = \cos k_{z1}d_1 \cos k_{z2}d_2 - \frac{1}{2} \left(\frac{k_{z1}}{k_{z2}} + \frac{k_{z2}}{k_{z1}} \right) \sin k_{z1}d_1 \sin k_{z2}d_2. \quad (1)$$

Здесь $k_{z1,2} = \sqrt{\varepsilon_{1,2}k_0^2 - k_x^2}$ – нормальная к границам слоев компонента волнового вектора в первом и втором слоях, k_x – тангенциальная компонента (одинаковая во всех слоях), $k_0 = \omega/c$. В определенных диапазонах частот (запрещенных зонах) абсолютная величина $\cos k_B$ оказывается больше единицы, что означает наличие мнимой части у блоховского волнового чис-

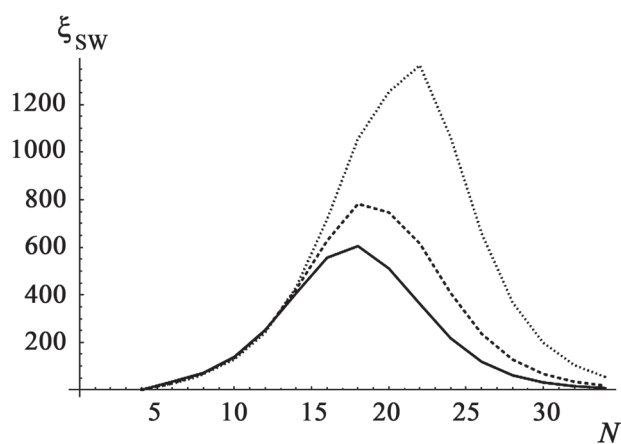


Рис. 3. Коэффициент усиления эффекта SERS (локальная интенсивность поля на поверхности ФК, нормированная на интенсивность поля в падающей волне) как функция числа слоев в ФК при 5-, 8- и 10%-м заполнении поверхности золотыми шариками диаметром 56 нм (соответствующие диэлектрические проницаемости гомогенизированного слоя равны $1,18 + 0,0017i$, $1,30 + 0,0030i$, $1,38 + 0,0039i$)

ла ($\kappa_B'' \neq 0$). Как правило, на частотах запрещенной зоны ФК ведет себя как диэлектрическое зеркало: волна, падающая на поверхность, убывает в глубь ФК как $\exp(i\kappa_B n) \sim \exp(-\kappa_B'' n)$, где n – номер слоя. Однако специальный подбор параметров (толщины слоев) позволяет обеспечить условие сшивки возрастающей волны в ФК с убывающей волной в вакууме. В результате этой сшивки возбуждается волна, амплитуда которой возрастает как $\exp(i\kappa_B n) \sim \exp(-\kappa_B'' n)$. Это приводит к экспоненциальному по числу периодов ФК (N) усилению интенсивности поля на границе ФК/вакуум: $\xi_{SW} \propto \exp(2\kappa_B'' N)$.

Экспоненциальный рост $\xi_{SW}(N)$ должен ограничиваться неидеальностью структуры. Даже если точность изготовления ФК достаточно высока, неидеальность возникает за счет поглощения в слое наночастиц, обеспечивающих эффект SERS. Для оцен-

ки максимальной величины $\xi_{SW}(N)$ распределение поля в системе рассчитывали методом T -матриц [24, 25]. Рассмотрена структура вида (подложка SiO_2)/ $N \times (\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2)$, в которой значения диэлектрической проницаемости слоев ZrO_2 и SiO_2 взяты равными 2,3 и 4,8 соответственно [26]. В результате оптимизации системы получено, что при толщине каждого слоя 139 нм в рассматриваемой системе поверхностная волна возникает при значении $\lambda = 785$ нм и угле падения 43° относительно нормали к слоям ФК.

Оказалось, что экспоненциальная зависимость ξ_{SW} от N действительно прослеживается при достаточно малом числе слоев (рис. 3). При расчете мы учли поглощение в наночастицах, образующих слой усиления комбинационного рассеяния (SERS). Предполагалось, что золотые наночастицы со средним диаметром 56 нм располагаются монослоем с плотностью заполнения 5–10%. Эти частицы заменялись однородным слоем толщиной 56 нм с диэлектрической проницаемостью, которую оценивали по формуле Гарнетта [27]. В результате поглощения в таком эффективном слое рост ξ_{SW} с увеличением N сменяется убыванием (рис. 3). Таким образом, существует оптимальное значение числа слоев, обеспечивающее максимальную интенсивность поля на поверхности ФК/вакуум и, следовательно, максимальное значение усиления ξ_{SW}^{\max} .

Таким образом, предложен метод повышения эффективности SERS за счет использования поверхностных волн фотонного кристалла. Проведен расчет величины усиления методом T -матриц. Показано, что существует оптимальное число слоев, дающее максимальное усиление. Предложенная схема может добавить три порядка амплитуды рамановского сигнала к тому, что дает схема SERS.

Авторы выражают благодарность И.А. Рыжикову за обсуждение результатов статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-08-01062, № 12-02-01093, № 13-02-00407, № 13-02-92660, № 14-02-00850).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. // *Physical Review Lett.* 1997. Vol. 78. N 9. P. 1667.
2. Nie S., Emory S.R. // *Science.* 1997. Vol. 275. N 5303. P. 1102.
3. Kneipp K., Kneipp H., Kartha V.B., Manoharan R., Deinum G., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. // *Phys. Rev. E.* 1998. Vol. 57. N 6. P. R6281.
4. Jarvis R.M., Goodacre R. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. N 5. P. 931.
5. Porter M.D., Lipert R.J., Siperko L.M., Wang G., Narayanan R. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. N 5. P. 1001.
6. Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1977. Vol. 84. N 1. P. 1.
7. Otto A. // *Surface Science.* 1978. Vol. 75. N 2. P. L392.
8. Eesley G.L. // *Physical Review B.* 1981. Vol. 24. N 10. P. 5477.
9. Tsang J.C., Kirtley J.R., Bradley J.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43. N 11. P. 772.
10. Liang E.J., Kiefer W. // *J. of Raman Spectroscopy.* 1996. Vol. 27. N 12. P. 879.
11. Schatz G.C., Van Duyne R.P. / *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* N.Y., 2006.

12. Stockman M.I. / Surface-Enhanced Raman Scattering. N.Y., 2006. P. 47
13. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 26. N 2. P. 163.
14. Kneipp J., Kneipp H., Kneipp K. // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 26. N 5. P. 1052.
15. Duval Malinsky M., Kelly K.L., Schatz G.C., Van Duyne R.P. // J. of Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. N 12. P. 2343.
16. Meyer S.A., Auguie B., Le Ru E.C., Etchegoin P.G. // J. of Phys. Chem. A. 2011. Vol. 116. N 3. P. 1000.
17. Meyer S.A., Le Ru E.C., Etchegoin P.G. // Analyt. Chem. 2011. Vol. 83. N 6. P. 2337.
18. Villa F., Regalado L.E., Ramos-Mendieta F., Gaspar-Armenta J., Lopez-Rios T. // Optics Lett. 2002. Vol. 27 N 8. P. 646.
19. Meade R.D., Brommer K.D., Rappe A.M., Joannopoulos J.D. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 19. P. 10961.
20. Виноградов А.П., Дорофеев А.В., Мерзликин А.М., Лисянский А.А. // Усп. физ. наук. 2010. Vol. 180. N 3. P. 249.
21. Treshin I.V., Klimov V.V., Melentiev P.N., Balykin V.I. // Phys. Rev. A. 2013. Vol. 88. N 2. P. 023832.
22. Freeman R.G., Grabar K.C., Allison K.J., Bright R.M., Davis J.A., Guthrie A.P., Hommer M.B., Jackson M.A., Smith P.C., Walter D.G., Natan M.J. // Science. 1995. Vol. 267. N 5204. P. 1629.
23. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. М., 1957.
24. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., 1973.
25. Dorofeenko A., Lisyansky A., Merzlikin A., Vinogradov A. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. N 23. P. 235126.
26. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. San Diego, 1998.
27. Виноградов А.П., Дорофеев А.В., Зухди С. // Усп. физ. наук. 2008. Vol. 178. N 5. P. 511.

Поступила в редакцию 10.10.14

SERS ENHANCEMENT BY SURFACE WAVE IN PHOTONIC CRYSTAL

I.A. Nечепуренко^{1,2}, A.V. Dorofeenko^{1,2,3}, A.P. Vinogradov^{1,2,3}, I.N. Kurochkin⁴

(¹The Federal State Unitary Enterprise All-Russia Research Institute of Automatics, Moscow, Russia; ²Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, Russia; ³Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics RAS, Moscow, Russia; ⁴M.V. Lomonosov Moscow State University: e-mail: adorofeenko@yandex.ru)

We propose a method of SERS enhancement by surface wave at a photonic crystal/vacuum interface. The enhancement is due to the local field enhancement in the surface wave. Numerical methods predict three orders of magnitude increase in sensitivity of SERS methods.

Key words: Raman scattering, photonic crystals, surface waves, metamaterials.

Сведения об авторах: Нечепуренко Игорь Александрович – науч. сотр. лаборатории разработки оптических устройств нового поколения Всероссийского научно-исследовательского института автоматики им. Н.Л. Духова (i-nechepurenko@mail.ru); Дорофеев Александр Викторович – вед. науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, канд. физ.-матем. наук (adorofeenko@yandex.ru); Виноградов Алексей Петрович – глав. науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, докт. физ.-матем. наук (a-vinogr@yandex.ru); Курочкин Илья Николаевич – зав. лаб. кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ikur@genebee.msu.su).