

Двумерные фотонные кристаллы на основе оксида кремния и оксида циркония для дополнительного усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния.

К.Н. Афанасьев¹, И. А. Богинская¹, И.В. Быков¹, И.А. Будашов², М.В. Седова¹,

И.Н. Курочкин², А.В. Дорофеев¹, И.А. Рыжиков¹, Р. А. Сиразов³

¹ ИТПЭ РАН

² МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

³ МФТИ (ГУ)

На сегодняшний день является актуальным создание подложек различного типа для усиления сигнала комбинационного рассеяния опасных веществ. Существует несколько основных типов электродинамически активных подложек:

- Электрохимически заглубленная поверхность металлического электрода;
- Коллоидные металлические наночастицы, иммобилизованные из раствора на поверхность;
- Металлические островковые плёнки;
- Подложки из периодических наноструктур

Мы предлагаем диэлектрические подложки для дополнительного усиления SERS-сигнала на основе фотонных кристаллов. Данные подложки обладают рядом существенных преимуществ, таких как:

- Возможность нанесения любых SERS меток;
- Дешевизна;
- Отсутствие деградации;
- Химическая стабильность

Фотонный кристалл – это твердотельная структура с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью.

В качестве задачи рассматривали возможность использования одномерных фотонных кристаллов в качестве электродинамически активных подложек для сенсоров, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния. В работе исследовали плёнки из чередующихся пар слоёв диоксида кремния (SiO_2) и оксида циркония (ZrO_2) (рис. 1):

- 1) $(N-1) \times \{\text{ZrO}_2, 130 \text{ нм} - \text{SiO}_2, 280 \text{ нм}\} / \{\text{ZrO}_2, 130 \text{ нм} - \text{SiO}_2, 260 \text{ нм}\}, N \times \{\text{ZrO}_2, 105 \text{ нм} - \text{SiO}_2, 250 \text{ нм}\}$, где N составляет 2 и 4,
- 2) $N \times \{\text{ZrO}_2, 105 \text{ нм} - \text{SiO}_2, 250 \text{ нм}\} / \{\text{ZrO}_2, 105 \text{ нм} - \text{SiO}_2, 250 \text{ нм}\}$, где N составляет 3 и 4,

полученные методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Теоретический расчёт коэффициента усиления электрического поля на поверхности кристалла предполагает увеличение интенсивности сигнала органической метки в 260-370 раз. [1]

Данные пленки были получены путем электронно-лучевого испарения в вакууме при давлении 10^{-5} Па. Предварительно производилась очистка подложек в плазме на остаточной атмосфере. Контроль толщины пленок производили при помощи оптического контроля по пропусканию на свидетеле.

В лабораторных условиях контроль проводили при помощи эллипсометрических исследований. В результате получили хорошее совпадение для пленок с $N=1,2$, далее в результате накопления ошибки из-за шероховатости поверхностей получается более сильное расхождение с расчетом (рис. 2-5).

Для сравнения подложек использовали контрольную метку. В качестве метки использовали 5-тио-2-нитробензойную кислоту, хемосорбированную на наночастицах золота размером 56 нм (рис. 6). Метку наносили одинаковым способом на фотонные кристаллы и на образец сравнения (рис. 7-8), после чего измеряли спектр комбинационного рассеяния 5-тио-2-нитробензойной кислоты. Сравнение вели по амплитудам полос колебаний группы NO_2 .

В качестве прибора для исследования спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр WiTec, в котором реализован метод конфокальной микроскопии. Преимуществами данного спектрометра является: диэлектрическая фазовая решетка, безлинзовая схема передачи излучения, охлаждение до -60°C , что минимизирует темновой ток. В целом это позволяет уменьшить количество потерь на 80% по сравнению с другими спектрометрами. Для реализации условий, необходимых для наблюдения эффекта усиления электромагнитного поля, а в следствии и комбинационного рассеяния, была собрана приставка, позволяющая направить лазерный луч под необходимым углом к поверхности.

Для возбуждения рассеяния использовали лазер с длиной волны 785 нм, шириной линии 1 нм и выходной мощностью 100 мВт.

Мы получили сильные угловые зависимости интенсивности сигнала на разных кристаллах и на контрольном образце (рис. 9). Полученные результаты согласуются с приведенным ниже теоретическим расчетом. В целом наблюдали увеличение сигнала с ростом количества пар слоев вплоть до 50 раз (рис. 10).

Мы заметили, что полученные результаты меньше теоретических, и связываем это с потерями на золоте. Для проверки данного условия мы вводим в теоретическую модель эффективный поглощающий слой. Если в расчётную модель ввести потери из-за слоя золотых наночастиц в виде эффективного слоя $\epsilon_{\text{SERS}}=0.9+0.019i$, то расчётная величина эффекта падает с 80 до 40 раз для фотонного кристалла с 3 парами слоев ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$). Если в расчётную модель ввести потери из-за слоя золотых наночастиц в виде эффективного слоя $\epsilon_{\text{SERS}}=0.85+0.13i$, то расчётная величина эффекта падает с 250 до 12 раз для фотонного кристалла с 4 парами слоев ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$). Данные результаты хорошо согласуются с измеренными значениями.

Таким образом, во время работы были рассчитаны и получены подложки для дополнительного усиления сигнала комбинационного рассеяния метки и была показана эффективность подложек при возбуждении под углом 45 градусов и продемонстрировано максимальное увеличение сигнала в 50 раз. Так же была создана схема позиционирования образца, которая позволяет возбуждать образцы под произвольным углом с точностью до 0.5° .

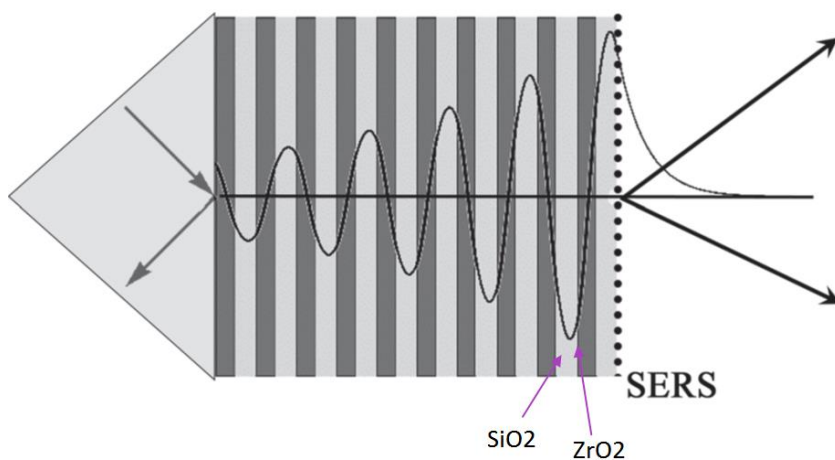


Рис. 1. Схема исследования.

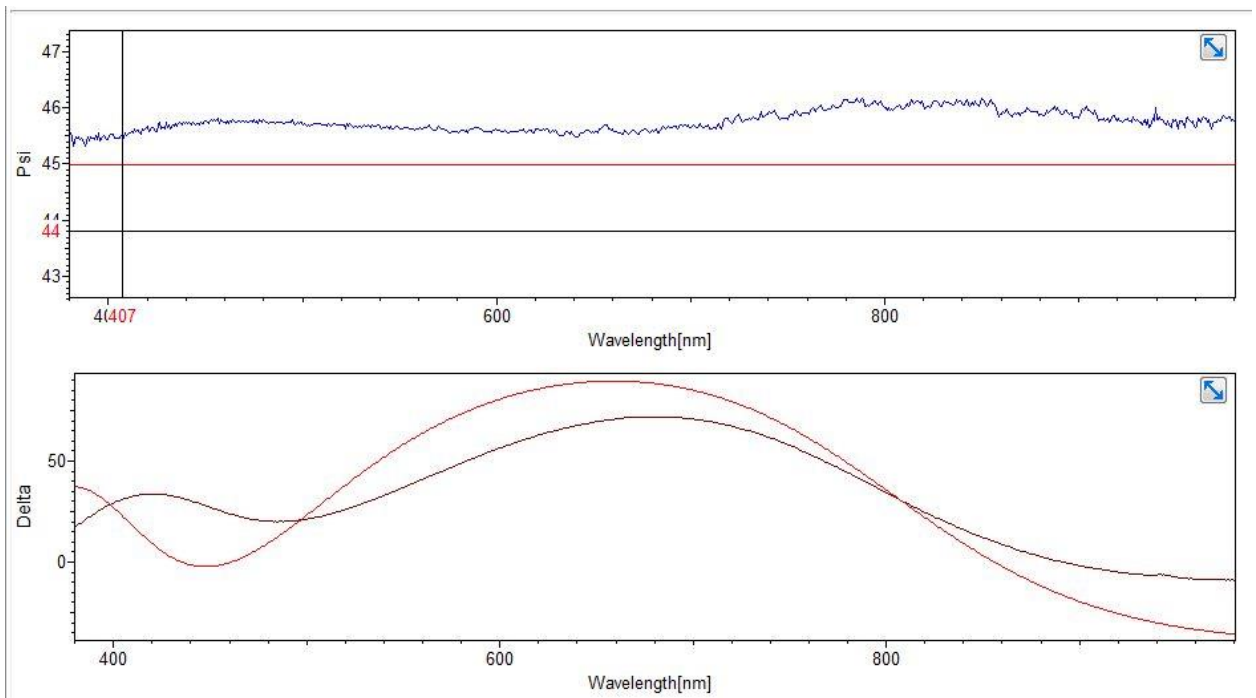


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные спектры Ψ и Δ для фотонного кристалла с одной парой слоёв (красная линия - расчёт).

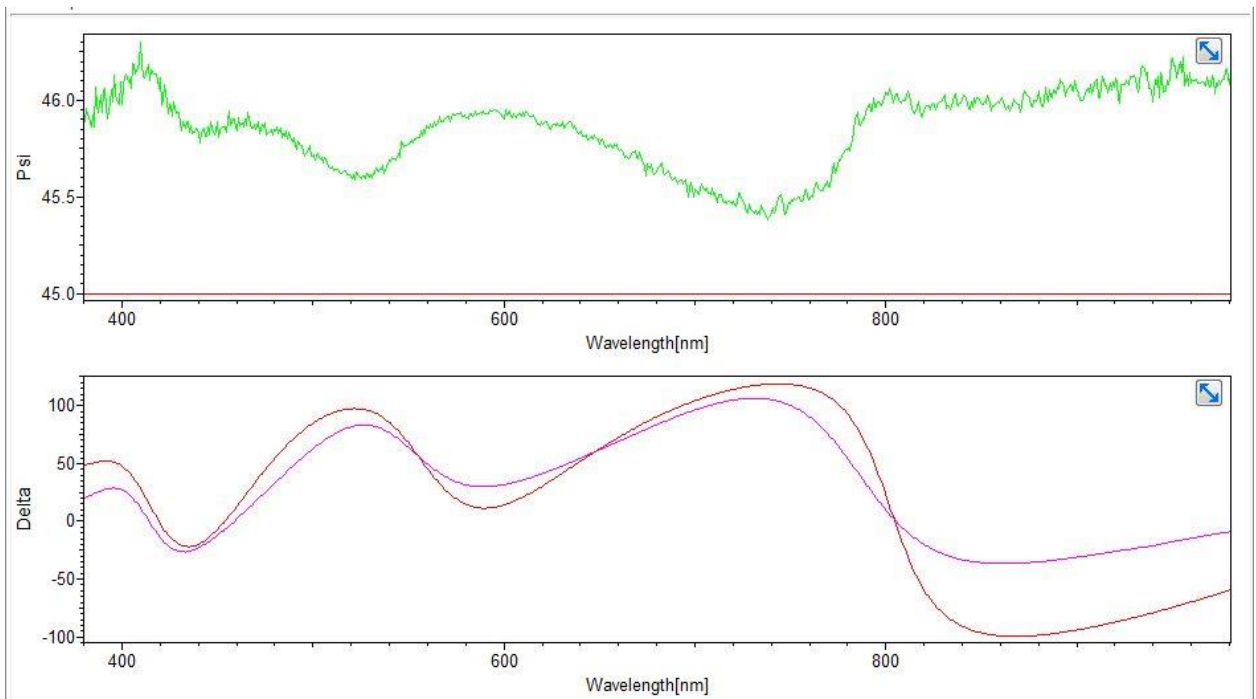


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные спектры Ψ и Δ для фотонного кристалла с двумя парами слоёв (красная линия - расчёт).

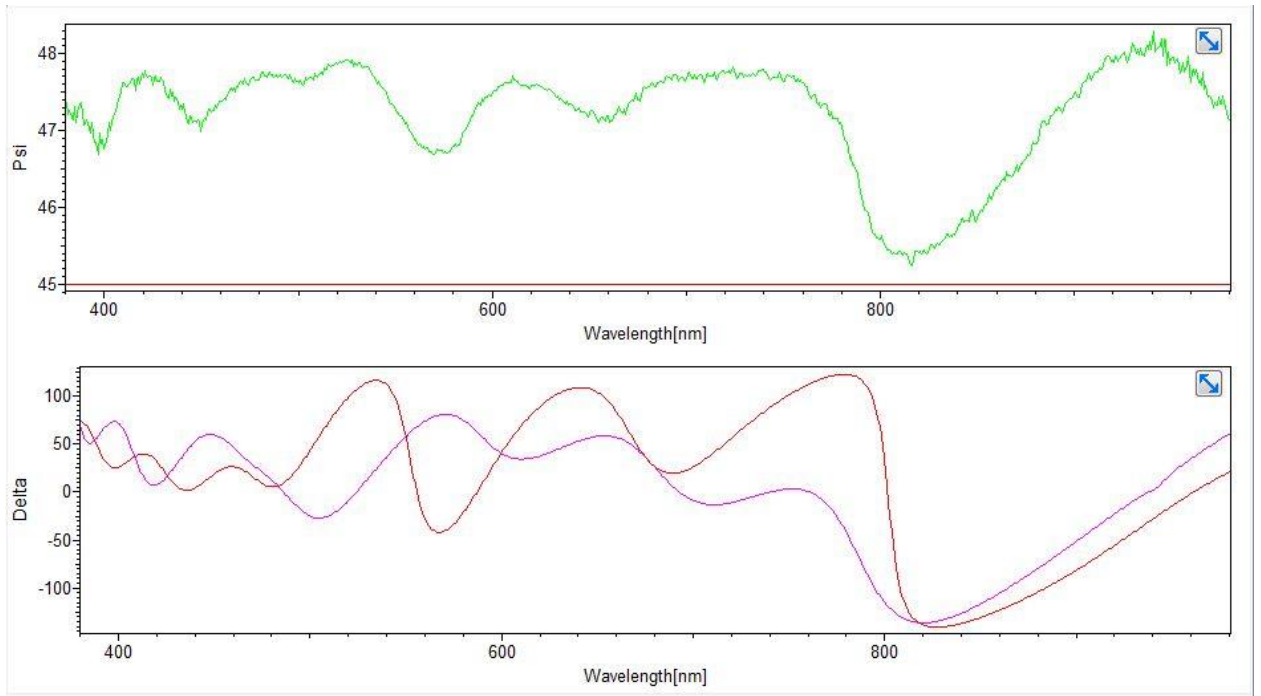


Рис. 4. Экспериментальные и рассчитанные спектры Ψ и Δ для фотонного кристалла с тремя парами слоёв (красная линия - расчёт).

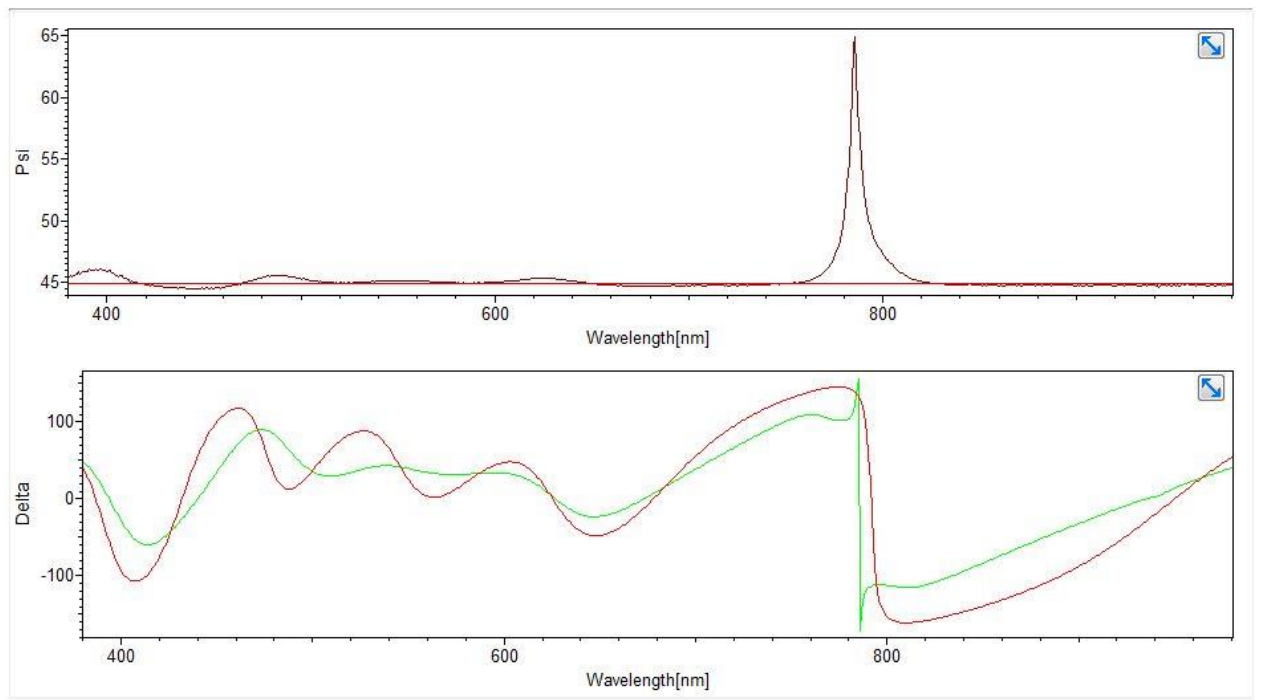


Рис. 5. Экспериментальные и рассчитанные спектры Ψ и Δ для фотонного кристалла с четырьмя парами слоёв (красная линия - расчёт).

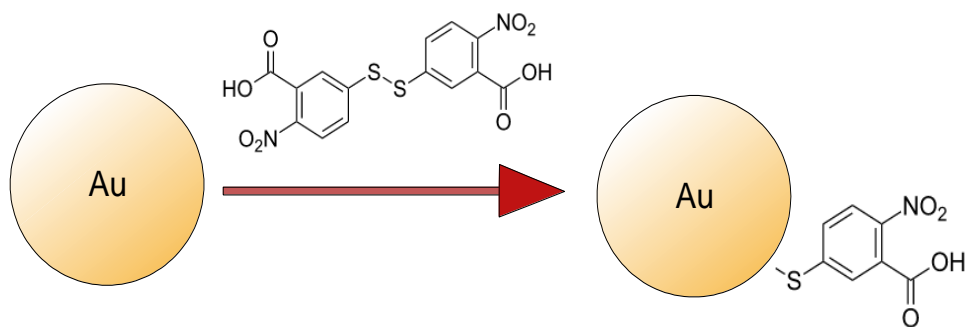


Рис. 6. Модификация наночастицы золота 5,5'-дителио-бис(2-нитробензойной кислотой) – реактив Элмана (ДТНБ).

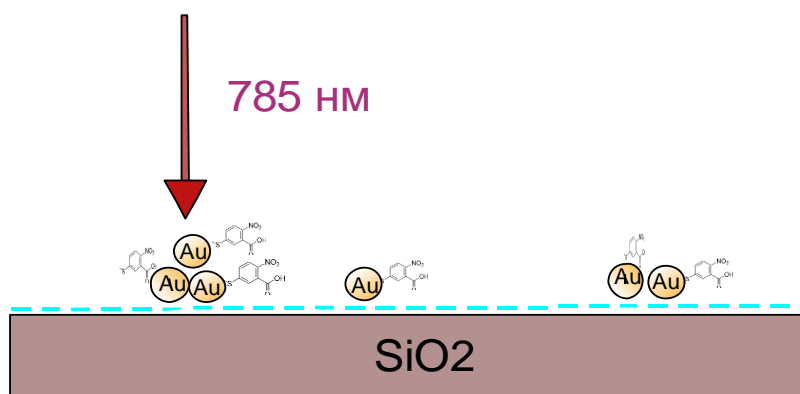


Рис. 7. Схема расположения метки на адгезионном слое ПДДА на поверхности подложки.

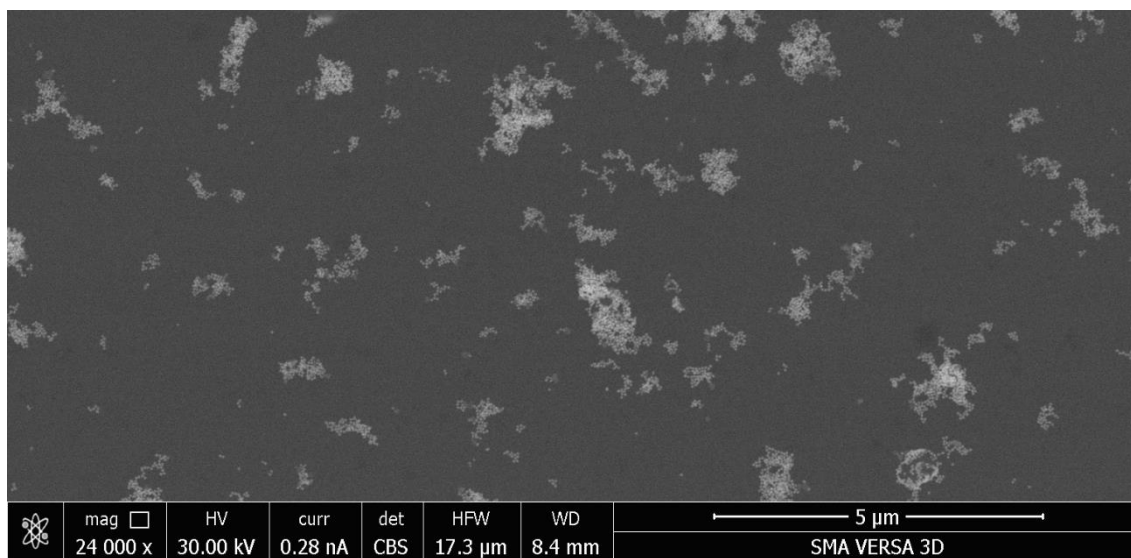


Рис. 8. СЭМ поверхности подложки с нанесённой меткой.

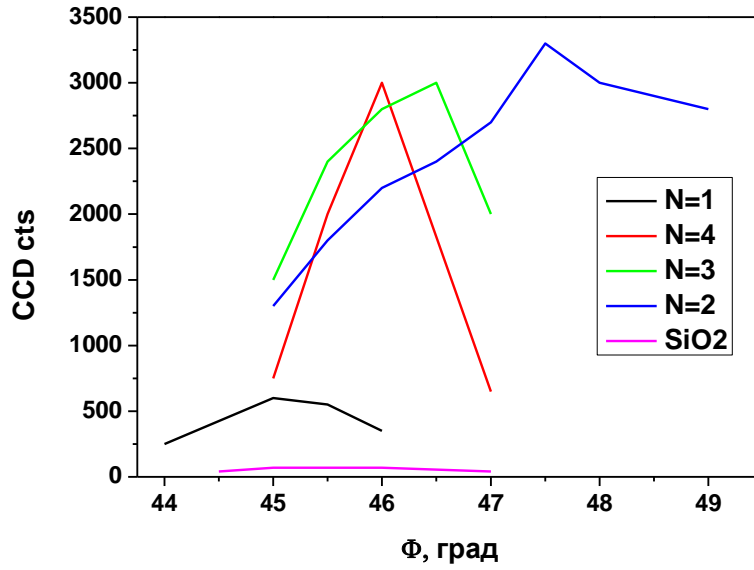


Рис. 9. Угловые зависимости интенсивности сигнала на разных кристаллах и на контрольном образце.

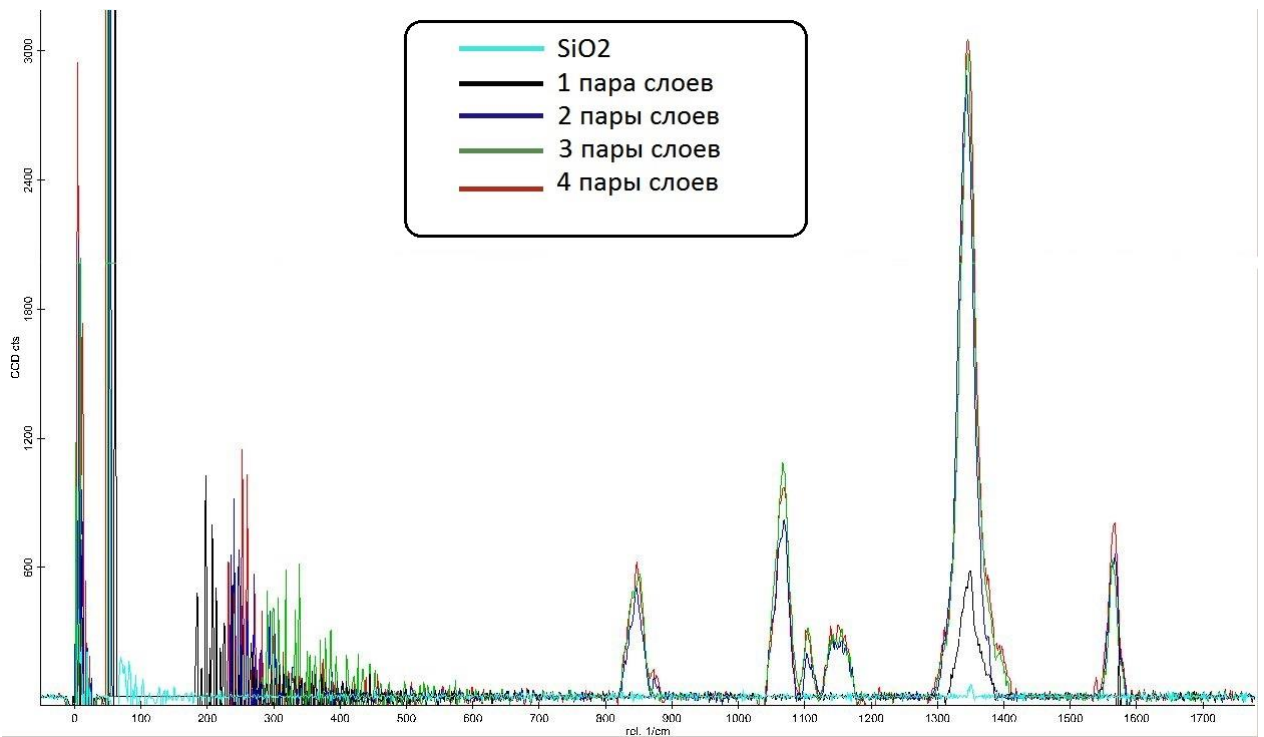


Рис. 10. Сравнение спектров комбинационного рассеяния ТНБ на стекле и на кристаллах.

Литература

1. Нечепуренко И.А., Дорофеев А.В., Виноградов А.П., Курочкин И.Н. Усиление комбинационного рассеяния поверхностной волной в фотонном кристалле // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. №3