

Г. А. Петровська, І. Я. Яремчук, І. М. Мурвай,
В. М. Фітьо, Я. В. Бобицький
Національний університет “Львівська політехніка”

ПІДСИЛЕННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ ПЕРІОДИЧНИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У РАМАНІВСЬКІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ

© Петровська Г. А., Яремчук І. Я., Мурвай І. М., Фітьо В. М., Бобицький Я. В., 2017

Досліджено періодичні структури на основі прямокутних дифракційних металевих (срібло) ґраток на діелектричній (полікарбонат) та металевій (срібло) підкладках для їх застосування як SERS-підкладок. Оптимізовано геометричні параметри ґраток для різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання. Для оптимізованих структур з заданими параметрами і на різних довжинах хвилі збудження розраховано розподіл концентрації електромагнітного поля та коефіцієнт підсилення методом скінченних елементів.

Ключові слова: ґратка, періодична структура, електромагнітне поле, SERS-підкладка.

H. A. Petrovska, I. Ya. Yaremchuk, I. M. Murvai,
V. M. Fitio, Ya. V. Bobitski
Lviv Polytechnic National University, Department of Photonics

ENHANCEMENT OF THE ELECTROMAGNETIC FIELD BY PERIODIC STRUCTURES FOR RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATION

© Petrovska H. A., Yaremchuk I. Ya., Murvai I. M., Fitio V. M., Bobitski Ya. V., 2017

Raman spectroscopy is an extremely sensitive and effective method for studying the structure of macromolecules and their changes. The specially designed SERS substrates are one of the ways to enhance Raman signals. Such substrates can significantly increase the sensitivity of optical diagnostics of materials in the ultra-small quantities. It is important for different applications in science, industry and human activity. At present time, the problem of design and optimization of the different substrates for enhance Raman signals remains relevant. The periodic structures on base of, both metal gratings on a dielectric substrate and metal gratings on a metal substrate can be used as SERS-substrates.

In this work, modeling of the distribution of an electromagnetic field and an enhanced factor by periodic structures consisting of rectangular diffraction metal (silver) gratings on a dielectric (polycarbonate) and metal (silver) substrates have been carried out for excitation wavelengths of 532 nm (Nd: YAG laser on the second harmonics), 633 nm (He-Ne-laser) and 785 nm (diode laser) for maximum enhancing of Raman signals. The optimal grating parameters are determined which provide maximum concentration of electromagnetic field for these wavelengths of exciting radiation. The modeling results showed that maximum enhanced field is obtained for the given wavelength and grating period only at certain values of the grating thickness and the filling factor. Periodic structures on the basis of the metal grating on the metal substrate showed significantly higher enhance of the electromagnetic field (90 units) compared to structures based on the metal grating on the dielectric substrate

(15 units). Consequently, such structures are more suitable for effective application as SERS-substrates.

Key words: grating, periodic structure, electromagnetic field, SERS-substrate.

Вступ

Раманівська спектроскопія є надзвичайно чутливим і ефективним методом вивчення будови макромолекул і їх конформаційних змін, вона успішно використовується також для ідентифікації та визначення дуже малих кількостей речовини, що актуально для фармації, екології, аналітичної хімії [1], біосенсорики [2], біомедичної діагностики та наномедицини [3]. Одним зі способів підсилення раманівських сигналів є використання спеціально спроектованих SERS-підкладок [4]. SERS-підкладки дадуть змогу значно збільшити чутливість оптичної діагностики речовин в ультрамалих кількостях, що важливо як для матеріалів, які вже використовуються, так і для тих, які будуть синтезовані для різних галузей науки, виробництва і життєдіяльності людей, зокрема хімії, матеріалознавства, медицини, біології, розроблення та контролю якості ліків, екології, криміналістики тощо [5]. Найчастіше як підкладки використовують золоті, срібні (рідше платинові, паладієві, мідні) шорсткі поверхні або нанопористі плівки [6], ґратки [7], фотонні кристали [8], хвилеводи [9], резонатори [10] та наночастинки благородних металів, розміри яких набагато менші від довжини хвилі світла, що падає [11]. Під час проходження лазерного променя по поверхні зразка виникає сильно локалізоване світлове поле. Підсилення зумовлене двома механізмами – електромагнітним і хімічним. Підсилення локалізованого електричного поля є найефективнішим методом підвищення чутливості спектроскопічних методів дослідження. Коли молекула поглинає або розміщена дуже близько до підсиленого поля, то на поверхні спостерігається підсилення раманівського сигналу. У випадку раманівського розсіювання світла у спектрі розсіяного випромінювання з'являються нові спектральні лінії, відсутні у спектрі первинного (збуджуючого) випромінювання. Кількість і розташування нових ліній визначаються хімічним складом і молекулярною будовою речовини, тому кожна речовина має унікальний раманівський спектр, який може використовуватися для її ідентифікації. Крім того, аналіз зразків методом раманівської спектроскопії є безконтактним і неруйнівним.

Отже, щоб зробити цю методику загальноживаною, необхідно, щоб SERS-підкладки ефективно підсилювали раманівське розсіювання для широкого класу молекулярних сполук, причому підсилення було приблизно однаковим по всій поверхні підкладок, окрім того, підкладки були порівняно дешевими та була можливість їх багаторазового застосування. Тому сьогодні залишається актуальним завдання проектування та оптимізації періодичних структур для максимального підсилення раманівських сигналів. Як періодичні структури для SERS-підкладок можна використовувати металеві ґратки і на діелектричній підкладці, і на металевій підкладці [12, 13]. Треба врахувати, що для ефективного підсилення раманівських сигналів необхідно збудити поверхневі плазмони, які підсилюють не лише випромінювання, що падає, а й випромінювання диполя на стоксовій довжині хвилі. Залежно від типу періодичної структури і довжини хвилі збудження необхідно підібрати такі параметри ґратки, за яких коефіцієнт підсилення буде максимальним [14].

У роботі теоретично досліджено періодичні структури на основі дифракційних прямокутних ґраток типу підкладка з полікарбонату, ґратка зі срібла та підкладка і ґратка зі срібла для застосування їх як SERS-підкладок. Для цих структур з різними параметрами і на різних довжинах хвиль розраховано коефіцієнти підсилення електромагнітного поля методом скінченних елементів.

Теоретичне обґрунтування

Оскільки інтенсивність раманівського розсіювання дуже мала, то для спостереження раманівських спектрів необхідно використовувати дуже чутливу апаратуру, потужні джерела випромінювання, а також SERS-підкладки для підсилення поля. Окрім того, під час вибору джерел випромінювання необхідно врахувати, що головним джерелом перешкод у раманівській спектроскопії є флуоресценція. Щоб уникнути цієї перешкоди, для збудження треба вибирати

лазери з довжинами хвиль, що перебувають за межами смуги збудження люмінесценції. У цій роботі розрахунки виконано для таких довжин хвиль: 532 нм (Nd: YAG на другій гармоніці), 633 нм (He-Ne лазер) та 785 нм (діодний лазер), оскільки у разі використання коротших довжин хвиль збільшується ймовірність виникнення флуоресценції.

Під час вибору періоду ґраток враховувались такі обмеження: якщо підкладкою є діелектрик, то максимально допустимий період ґратки визначається довжиною хвилі збудження та діелектричною проникністю діелектрика $\lambda \leq l/\sqrt{\epsilon_d}$, де λ – довжина хвилі збудження, ϵ_d – діелектрична проникність діелектрика; якщо матеріалом підкладки є метал, то максимально допустимий період ґратки залежить лише від довжини хвилі збудження $\lambda \leq l$.

Інтенсивність підсиленого сигналу залежить від підсилення на довжині хвилі збудження і стоксовій довжині хвилі відповідної молекули [14]

$$I_{SERS} = |\alpha_R|^2 |g_1 g_2|^2 I_0, \quad (1)$$

де α_R – коефіцієнт, який виражає ефективність раманівського процесу; g_1 – коефіцієнт підсилення на довжині хвилі збудження; g_2 – коефіцієнт підсилення на стоксовій довжині хвилі молекули; I_0 – інтенсивність збуджуючого випромінювання.

Результати числових експериментів

Об'єктом дослідження вибрано періодичні структури на основі прямокутних металевих (срібло) дифракційних ґраток на діелектричній (полікарбонат) та металевій (срібло) підкладках. Діелектрична проникність полікарбонату дорівнює 2,9. Діелектричні сталі срібла використано з роботи [15].

Для різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання визначали оптимальні параметри ґраток, які забезпечують максимальне підсилення поля. Результати моделювання показали, що для заданих довжини хвилі й періоду ґратки досягти максимального підсилення поля можливо лише за певних значень висоти ґратки і фактора заповнення (рис. 1).

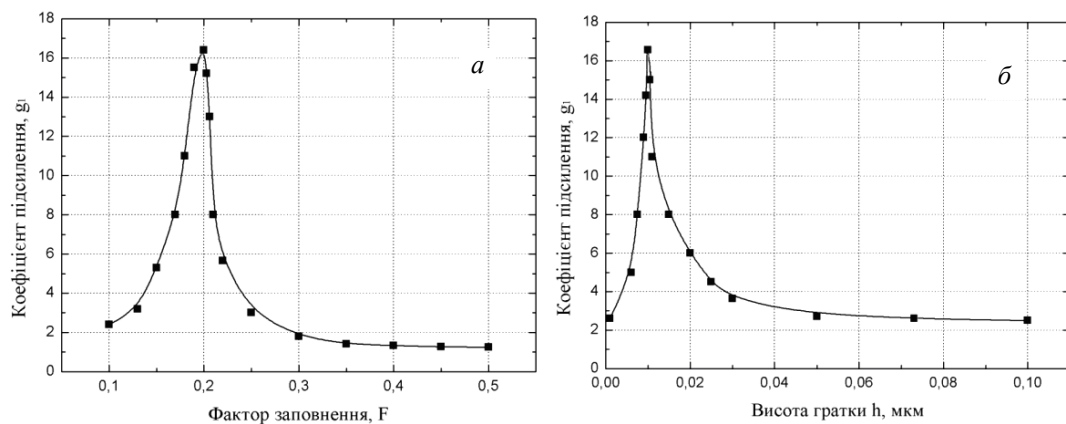


Рис. 1. Залежність коефіцієнта підсилення від товщини ґратки для $\lambda_{зб}=0,633$ мкм для ґратки з періодом $\Lambda=0,37$ мкм за фактора заповнення 0,2 (а) та залежність коефіцієнта підсилення від фактора заповнення для ґратки з періодом $\Lambda=0,37$ мкм і товщиною 0,01 мкм

У результаті числових експериментів встановлено, що максимально допустимі періоди для металевих (срібло) ґраток на діелектричній (полікарбонат) підкладці залежно від довжини хвилі збудження згідно з [14] становлять: 0,3 мкм для $\lambda_{зб}=0,532$ мкм, 0,37 мкм для $\lambda_{зб}=0,633$ мкм та 0,46 мкм для $\lambda_{зб}=0,785$ мкм. Товщина ґратки змінювалась у межах від 0,001 мкм до 0,1 мкм, фактор заповнення – від 0,1 до 0,5. Оптимальними параметрами ґратки для максимального підсилення електромагнітного поля є: за довжини хвилі збудження 0,532 мкм і періоду $\Lambda=0,3$ мкм – висота ґратки $h=0,005$ мкм і фактор заповнення $F=0,1$; для $\lambda_{зб}=0,633$ мкм і періоду 0,37 мкм – $h=0,01$ мкм і $F=0,2$; для $\lambda_{зб}=0,785$ мкм і періоду 0,46 мкм – $h=0,005$ мкм і $F=0,16$. У розрахунках обмежимося

лише хвилею збудження 0,633 мкм. На рис. 2 наведено розподіл концентрації електромагнітного поля та розподіл коефіцієнта підсилення у межах одного періоду для довжини хвилі збудження 0,633 мкм за оптимальних параметрів ґратки. Моделювання електромагнітного поля у ґратках здійснено методом скінченних елементів.

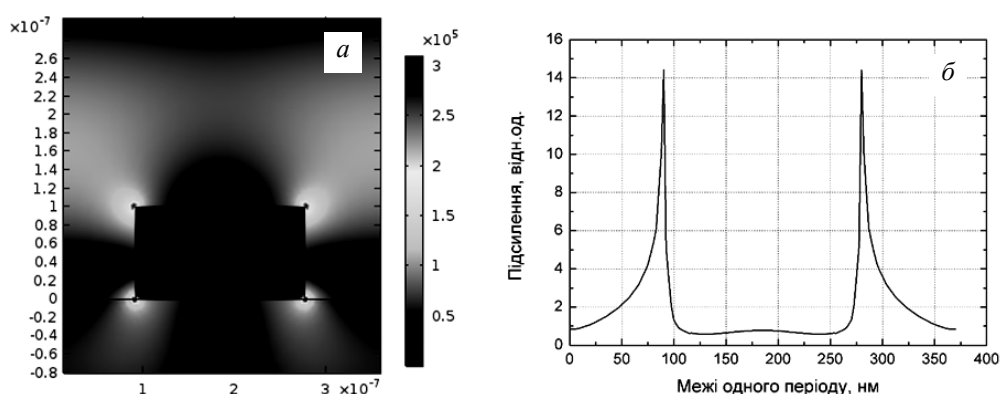


Рис. 2. Розподіл електромагнітного поля (а) і коефіцієнта підсилення (б) у межах одного періоду за довжини хвилі збудження 0,633 мкм у ґратці з $\Lambda=0,37$ мкм $h=0,1$ мкм і $F=0,2$

Для періодичних структур на основі металевої дифракційної ґратки та металевої (срібло) підкладки оптимальні параметри такі: за довжини хвилі збудження 0,532 мкм і періоду $\Lambda=0,5$ мкм – висота ґратки $h=0,02$ мкм і фактор заповнення $F=0,5$; для $\lambda_{зб}=0,633$ мкм і періоду 0,6 мкм – $h=0,03$ мкм і $F=0,5$; для $\lambda_{зб}=0,785$ мкм і періоду 0,75 мкм – $h=0,05$ мкм і $F=0,5$. На рис. 3 наведено розподіл концентрації електромагнітного поля та розподіл коефіцієнта підсилення в межах одного періоду для довжини хвилі збудження 0,633 мкм за оптимальних параметрів ґратки.

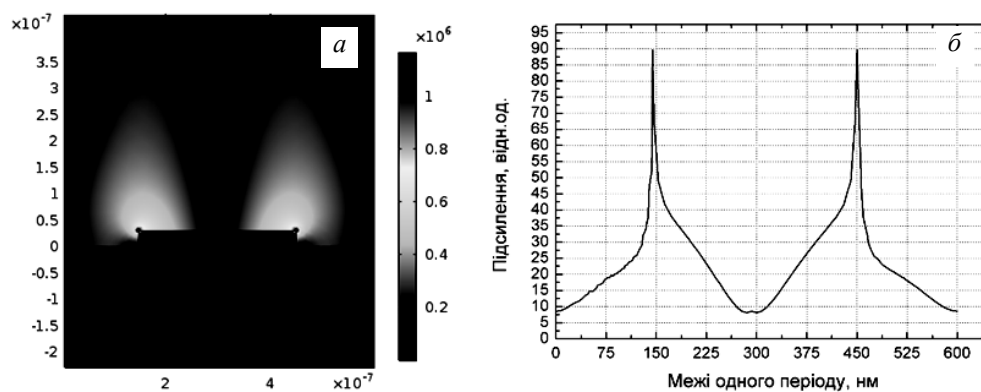


Рис. 3. Розподіл електромагнітного поля (а) і коефіцієнта підсилення (б) в межах одного періоду за довжини хвилі збудження 0,633 мкм у ґратці з $\Lambda=0,6$ мкм, $h=0,03$ мкм, $F=0,5$

Металеві періодичні структури показали значно вище підсилення електромагнітного поля (90 відн. од.) порівняно з металодіелектричними структурами (15 відн. од.). Такий самий результат впливає з досліджень розподілу концентрації електромагнітного поля на ґратці (рис. 2, а і рис. 3, а).

Варто зазначити, що під час розгляду питання, пов'язаного з підсиленням раманівського розсіювання адсорбованих молекул, треба враховувати дві очевидні обставини. По-перше, поблизу поверхні металу, випромінювання, що падає, і розсіяне, будуть підсилені порівняно з об'ємом. Це відбувається за рахунок резонансного збудження поверхневих електромагнітних хвиль на шорсткій поверхні. Крім того, в окремих структурах на поверхні, а також у малих ізольованих частинках існують локальні резонанси, пов'язані з порушенням під дією світла колективної електронної осциляції. Це призведе до збільшення індукованого дипольного моменту молекули, розміщеної

поблизу металу. По-друге, якщо в разі ізольованої молекули раманівське розсіювання є наслідком модуляції коливання молекули її електронної поляризації, то під час адсорбції необхідно розглядати поляризованість системи молекула – метал, що означає появу нових збуджених станів, зумовлених можливістю перенесення заряду, а також локальними змінами щільності електронного заряду поблизу поверхні, що виникають внаслідок хімічного зв'язку, або тунелювання електронів металу до місця розташування молекули.

Висновки

Здійснено моделювання розподілу електромагнітного поля і коефіцієнта підсилення на періодичних структурах, що складаються з прямокутних дифракційних металевих (срібло) ґраток на діелектричній (полікарбонат) підкладці та металевій ґратки на металевій підкладці для довжин хвиль збудження 532 нм (Nd: YAG на другій гармоніці), 633 нм (He-Ne лазер) та 785 нм (діодний лазер) для максимального підсилення раманівських сигналів. Максимального підсилення поля для заданих значень довжини хвилі збуджуючого випромінювання можливо досягти лише за певних значень висоти ґратки і фактора заповнення. В результаті числових експериментів вибрано оптимальні параметри ґраток для різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання.

Повністю металеві періодичні структури придатніші для ефективного застосування як SERS-підкладки, оскільки за їх допомогою можна значно більше підсилити електромагнітне поле порівняно з метал-діелектричними періодичними структурами.

1. Fan M. *Surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry* / M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo / *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 693. – No. 7. – P. 56–61.
2. Yonzon C. R. *Applications of Raman Spectroscopy to Biology* / C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang / *Talanta.* – 2005. – Vol. 67. – No. 4385. – P. 67–71.
3. Bálint Š. *Diffusion and cellular uptake of drugs in live cells studied with surface-enhanced Raman scattering probes* / Š. Bálint, S. Rao, M. M. Sánchez, V. Huntošová, P. Miškovský, D. Petrov / *Journal of biomedical optics.* – 2010. – Vol. 15. – No. 2. – P. 027005-027005.
4. Tian Z. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Advancements and Applications* / Z. Tian / *J. Raman Spectrosc.* – 2005. – Vol. 36. – P. 466–470.
5. Wang A. X. *Review of recent progress of plasmonic materials and nano-structures for surface-enhanced Raman scattering* / A. X. Wang, K. Xianming / *Materials.* – 2015. – Vol. 8.6. – P. 3024–3052.
6. Qian L. *Giant Raman enhancement on nanoporous gold film by conjugating with nanoparticles for single-molecule detection* / L. Qian, B. Das, Y. Li, Z. Yang / *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – Vol. 20. – P. 6891–6895.
7. Xu X. *Guided-mode-resonance-coupled plasmonic-active SiO₂ nanotubes for surface enhanced raman spectroscopy* / X. Xu, D. Hasan, L. Wang, S. Chakravarty, R. T. Chen, D. Fan, A.X Wang / *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 191114–191119.
8. Kim S. *Photonic crystals with SiO₂-Ag “post-Cap” nanostructure coatings for surface enhanced Raman spectroscopy* / S. Kim, W. Zhang, B. T. Cunningham / *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 143112–143117.
9. Yan H. *Hollow core photonic crystal fiber surface-enhanced Raman probe* / H. Yan, C. Gu, C. Yang, J. Liu, G. Jin, J. Zhang, L. Hou, Y Yao / *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 204101–204208.
10. Perney N. *Tuning localized plasmon cavities for optimized surface-enhanced Raman scattering* / N. Perney, F.G de Abajo, J. Baumberg, A. Tang, M. Netti, M. Charlton, M. Zoorob / *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – P. 035426–035431.
11. Nie S. *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering* / S. Nie, S. R. Emory / *Science.* – 1997. – Vol. 275. – P. 1102–1106.
12. Petrovska H. A. *Optimization Metal-Coated Gratings for Sensors Applications* / H.A. Petrovska, I. Ya. Yaremchuk, V.M. Fitio, O.D. Suriadova, Ya.V. Bobitski / *13th International Conference on Laser and Fiber Optical Networks Modeling LFNM*2016, 13–15 September, 2016, Odessa, Ukraine.* – P. 30–31.
13. Bobitski Ya. *Gold-Coated Gratings for SERS Applications* / Ya. Bobitski, I. Yaremchuk, E. Sheregii, R. Wojnarowska-Nowak / *7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers CAOL*2016, 12–15 September, 2016, Odessa, Ukraine.* – P.46–47.
14. Yaremchuk I. *Optimization of the Grating-Based Structures for the Efficient SERS Substrates* / I. Yaremchuk, H. Petrovska, I. Karelko, V. Fitio, Ya. Bobitski / *IEEE 37th Proc. International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2017), 18-20 April, 2017, Kyiv, Ukraine.* – P. 119–123.

15. Johnson P. B. *Optical constants of the noble metals* / P. B. Johnson, R-W Christy/ *Physical review B*. – 1972. – Vol. 6. – No. 12. – P. 4370.

References

1. Fan M., Andrade G. F.S., Brolo A. G. (2011), “Surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry”, *Anal. Chim. Acta*, vol 693, pp.56–61.
2. Yonzon C. R., Stuart D. A., Zhang X. (2005), “Applications of Raman Spectroscopy to Biology”, *Talanta*, vol. 67, pp. 67–71.
3. Bálint Š., Rao S., Sánchez M. M., Huntošová V., Miškovský P., Petrov D. (2010) “Diffusion and cellular uptake of drugs in live cells studied with surface-enhanced Raman scattering probes”, *Journal of biomedical optics*, vol. 15, no 2, pp. 027005-027005.
4. Tian Z. (2005), “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Advancements and Applications”, *J. Raman Spectrosc.*, vol 36, pp. 466–470.
5. Wang A. X., Xianming K. (2015), “Review of recent progress of plasmonic materials and nano-structures for surface-enhanced Raman scattering.” *Materials*, vol. 8.6, pp. 3024–3052.
6. Qian L., Das B., Li Y., Yang Z. (2010), “Giant Raman enhancement on nanoporous gold film by conjugating with nanoparticles for single-molecule detection”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 6891–6895.
7. Xu X., Hasan D., Wang L., Chakravarty S., Chen R. T., Fan D., Wang A. X. (2012) “Guided-mode-resonance-coupled plasmonic-active SiO₂ nanotubes for surface enhanced raman spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 191114–191119.
8. Kim S., Zhang W., Cunningham B. T. (2008), “Photonic crystals with SiO₂-Ag “post-Cap” nanostructure coatings for surface enhanced Raman spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 143112–143117.
9. Yan H., Gu C., Yang C., Liu J., Jin G., Zhang J., Hou L., Yao Y. (2006), “Hollow core photonic crystal fiber surface-enhanced Raman probe”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 204101–204208.
10. Perney N., de Abajo F.G, Baumberg J., Tang A., Netti M., Charlton M., Zoorob M. (2007), “Tuning localized plasmon cavities for optimized surface-enhanced Raman scattering”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 035426–035431.
11. Nie S., Emory S. R. (1997), “Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering”, *Science*, vol. 275, pp. 1102–1106.
12. Petrovska H. A., Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., Suriadova O. D., Bobitski Ya. V. (2016) “Optimization Metal-Coated Gratings for Sensors Applications”, *IEEE 13th International Conference on Laser and Fiber Optical Networks Modeling LFNM*2016*, 13–15 September, 2016, Odessa, Ukraine, pp.30–31.
13. Bobitski Ya., Yaremchuk I., Sheregii E., Wojnarowska-Nowak R. (2016) “Gold-Coated Gratings for SERS Applications”, *IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers CAOL*2016*, 12–15 September, 2016, Odessa, Ukraine, pp.46–47.
14. Yaremchuk I., Petrovska H., Karelko I., Fitio V., Bobitski Ya. (2017), *Optimization of the Grating-Based Structures for the Efficient SERS Substrates*, *IEEE 37th Proc. International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2017)*, 18-20 April, 2017, Kyiv, Ukraine. – P. 119–123.
15. Johnson P. B., Christy R-W., (1972), “Optical constants of the noble metals”, *Physical review B*, vol. 6, no 12, pp. 4370.