

## О специфике измерений параметров слаборассеивающих нанобъектов на плоских подложках

С. И. Расмагин, Л. А. Апресян, В. И. Крыштоб

*В последние годы активно развивается исследование наноразмерных объектов, представляющий собой группу атомов или супрамолекулярную структуру, для которых понятие диэлектрической проницаемости имеет весьма условный смысл и, как правило, требует уточнения, а иногда и отдельного анализа. В настоящей работе проанализировано изменение интенсивности комбинационного рассеяния объектов, помещенных на плоскую подложку, и показаны некоторые ситуации, в которых рассеяние может изменяться более чем на порядок. В частности, на идеальной металлической подложке область пучности стоячей световой волны, образованной при отражении, не распространяется на приповерхностный слой, в котором находится слой графена, за счет чего рамановское (комбинационное) рассеяние может уменьшиться более чем на порядок. В случае прозрачных подложек рассматриваемый наноразмерный эффект может значительно проявиться при помещении рассеивателя в экспоненциально затухающую неоднородную волну в области полного внутреннего отражения, либо при использовании продольной по отношению к плоскости падения поляризации при зондировании волной, падающей на подложку под углом Брюстера.*

*Ключевые слова:* комбинационное рассеяние, усиление комбинационного рассеяния, графен, нанобъекты.

### Введение

Оптическая спектроскопия нанобъектов представляет собой промежуточную область между атомно-молекулярной спектроскопией [1], связанной с определением элементного и химического состава анализируемых веществ, и спектроскопией макроскопических рассеивателей [2], таких как, например, дымы, аэрозоли или суспензии, когда требуется определить характеристики ансамблей макроскопических частиц.

При спектроскопии нанорассеивателей, наряду с использованием рассеяния в объеме, часто приходится рассматривать объекты, помещенные на подложки. Это может быть связано либо с соображениями удобства, как в случае стандартных измерений комбинационного рассеяния (КР), либо

с тем, что анализируемые образцы часто синтезируются непосредственно на металлических или диэлектрических подложках, как, например, при CVD-синтезе углеродных наноструктур типа углеродных нанотрубок [3] и графенов [4].

Особое значение влияние подложек имеет для открытого более 30 лет назад [5] эффекта усиления поверхностью рамановского (комбинационного) рассеяния (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering). Он проявляется, прежде всего, на шероховатых металлических поверхностях толщиной 10–100 нм и связан, в первую очередь, с возбуждением поверхностных плазмонов и известным усилением локальных значений квазистатического поля вблизи сильно искривленных поверхностей (в качестве второй независимой причины усиления обычно рассматривается химический механизм, связанный с хемисорбцией молекул на поверхность металла [6]).

В данной методической статье мы не затрагиваем случая SERS на шероховатых поверхностях, а приведем лишь некоторые простые соображения для случая рассеяния на нанорассеивателях вблизи плоских подложек. Другими словами, целью представленной работы являлось исследование специфики измерений параметров слаборассеивающих нанобъектов на плоских подложках.

Расмагин Сергей Иофифович, научный сотрудник, к.ф.-м.н.  
Апресян Леон Арсенович, старший научный сотрудник,  
к.ф.-м.н.

Крыштоб Виталий Ильич, старший научный сотрудник,  
к.х.н.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.  
Тел. 8 (499) 503-87-22. E-mail: krystob@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16 марта 2017 г.

## Результаты и их обсуждение

В случае наноразмерных рассеивателей, помещенных на плоские подложки, существенную роль играет качество подложки или, точнее, микроструктура поверхностного слоя, непосредственно примыкающего к рассеивателю. Это относится как к наличию шероховатостей поверхности подложки, так и примесей, особенно важных из-за возможностей образования химических связей, которые могут влиять на характеристики рассеяния. Здесь мы оценим влияние значительно более грубых эффектов, связанных непосредственно со структурой возбуждающей рассеяние волны, при этом рассматривая сам рассеиватель как «оптически мягкий» и слабозадействующий с материалом подложки.

Если для рассеивателей с размерами порядка или больше световой волны структура поля непосредственно на поверхности подложки часто бывает не особенно существенной, поскольку при рассеянии происходит «усреднение» поля по всему объему частицы, то в случае нанообъектов с размерами, меньшими длины световой волны, важными оказываются фактически именно локальные значения поля на поверхности. Так, например, при исследовании рассеяния света графеном, помещенным на плоскую подложку, существенны значения поля в тонком (порядка 1 нм) слое, содержащем графен, т. е., другими словами, непосредственно вблизи поверхности. При этом, «с точки зрения падающей волны», это выглядит как непосредственно на поверхности подложки.

В случае прозрачных подложек с низким коэффициентом отражения влиянием отраженной от подложки волны в первом приближении можно пренебречь, считая амплитуду волны, возбуждающей рассеиватель, равной амплитуде падающей волны. Однако для металлических подложек с близким по модулю к единице коэффициентом отражения, этого делать, очевидно, нельзя. Действительно, при нормальном падении плоской волны на металлическую поверхность падающая волна почти полностью отражается, причем электрическое поле на поверхности подложки оказывается близким к нулю (а для идеального проводника – строго равным нулю). Поэтому, если поместить на металлическую поверхность наноразмерный в направлении нормали к поверхности рассеивающий объект (например, графеновый листок), то рассеяние на таком объекте будет сильно подавлено. Простые оценки величины такого подавления можно получить, используя известные экспериментальные значения эффективных показателей преломления  $n$  и затухания  $k$  (имея в виду эффективный комплексный показатель преломления  $n' = n + ik$ ), которые пригодны как в области нор-

мального, так и аномального скин-эффекта [7]. Так, для падающей плоской волны с единичными амплитудой  $E_0$  и интенсивностью  $I_0 = |E_0|^2 = 1$  величина напряженности электрического поля на поверхности металла при нормальном падении выражается хорошо известным соотношением

$$E = 1 + R, \text{ где } R = \frac{1 - n'}{1 + n'}$$

Подставляя в выражение для интенсивности  $I = |E|^2 = |1 + R|^2$  взятые из [8] экспериментальные значения  $n$  и  $k$  при длинах волн 0,5 и 5 мкм, для различных металлов получаем оценки, приведенные в таблице. Из представленной таблицы видно, что интенсивность  $I$  поля вблизи поверхности металлов уменьшается по сравнению с (принятой здесь за единицу) интенсивностью падающей волны в 2–5 раз в видимом диапазоне и в сотни раз в диапазоне инфракрасного (ИК) излучения, где коэффициент отражения оказывается особенно близким к минус единице. Указанное уменьшение можно скомпенсировать и даже обратить в выигрыш, если поместить рассеивающий объект не прямо на поверхность металла, а отступив от этой поверхности примерно на четверть длины волны, т. е. использовать пучность образованной у поверхности стоячей световой волны. Технически это можно осуществить, нанеся на поверхность металла тонкую прозрачную пленку из диэлектрика и поместив рассеиватель на поверхность этой пленки (естественно, при этом нужно учесть изменение длины волны света в материале пленки). Так, в случае свободного пространства для интенсивности поля в пучности стоячей волны над поверхностью металла нетрудно получить выражение  $I_M = (1 + |R|)^2$ . Оценки этой величины, приведенные в таблице, показывают, что для различных металлов при этом получается выигрыш по интенсивности в 3–4 раза даже по сравнению со случаем отсутствия отражения падающей волны. По сравнению же со значением интенсивности поля на поверхности металла, выигрыш оказывается еще большим – порядка 6–20 раз – в видимом диапазоне, и в сотни и теоретически тысячи раз – в ИК-диапазоне, где особенно существенно погашение поля на поверхности металла.

Для примера на рис. 1 приведем результаты измерения комбинационного рассеяния на графене, полученного методом магнетронного напыления. Длина возбуждающего света была  $\lambda = 514$  нм. 1 – металлическая подложка с тонким слоем прозрачного диэлектрика толщиной  $(1/4)\lambda \approx 130$  нм, 2 – металлическая подложка без слоя диэлектрика. Из рис. 1 видно, что усиление интенсивности комбинационного рассеяния на графене, расположенном на металлической подложке с тонким слоем диэлектрика, составляет порядка 8–12 раз в видимом диапазоне.

Таблица

Оценки для различных металлов и длин волн значения эффективных показателей преломления  $n$  и затухания  $\kappa$

	$\lambda = 500 \text{ нм}$				$\lambda = 5 \text{ мкм}$			
	$n$	$\kappa$	$I =  E ^2$	$I_M$	$n$	$\kappa$	$I =  E ^2$	$I_M$
Qu	1,06	2,70	0,548	3,22	3,1	32,8	0,0037	3,97
Ag	0,11	2,94	0,424	3,91	2,4	34,0	0,0035	3,98
Au	0,50	2,04	0,907	3,35	3,3	35,2	0,0032	3,99
Al	0,50	4,59	0,188	3,83	6,7	37,6	0,0028	3,96
Ni	1,54	3,10	0,404	3,19	4,95	18,5	0,011	3,89
Pt	1,76	3,59	0,297	3,28	7,7	20,2	0,0088	3,87

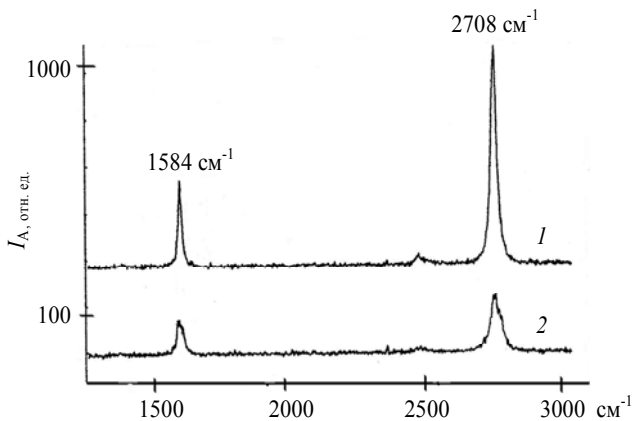


Рис. 1. Результаты измерения комбинационного рассеяния на графене, полученного методом магнетронного напыления. Длина возбуждающего света  $\lambda = 514 \text{ нм}$ . 1 – металлическая подложка с тонким слоем прозрачного диэлектрика толщиной  $(1/4)\lambda$ , 2 – металлическая подложка без слоя диэлектрика.

Другим вариантом увеличения напряженности поля падающей волны вблизи металлической поверхности является использование наклонного падения. При этом в случае линейно поляризованной падающей волны с амплитудой  $E_0 = 1$  компонента с перпендикулярной плоскости падения поляризацией на поверхности металла остается малой, тогда как нормальная по отношению к подложке компонента  $E_z$  (отличная от нуля для продольно поляризованной падающей волны) удваивается. В последнем случае при угле падения  $\varphi$  для поля на поверхности (в приближении идеально проводящей подложки) имеем  $E_z = 2 E_0 \sin\varphi$ , так что интенсивность  $I = |E_z|^2 = 4 \sin^2\varphi$ . Использование такой геометрии позволяет целенаправленно исследовать влияние возбуждения рассеивателя (в частности, графена) волной, поляризованной перпендикулярно подложке.

В случае прозрачных подложек, для которых при обычных условиях отражение падающей волны невелико, определенные трудности может вызывать исключение из рассеянного поля влияния прошедшей волны, в частности, в связи с наличием паразитных отражений от стенок измерительного прибора. В этом случае для исключения

прошедшей волны можно использовать показанную на рис. 2 геометрию призмы с полным внутренним отражением. При этом поле неоднородной волны над поверхностью призмы спадает как  $\exp(-z/d)$ , где глубина проникновения  $d = \lambda / (2\pi \sqrt{n^2 \sin^2 \varphi - 1})$  имеет порядок длины волны (здесь  $\varphi$  – угол падения лучей на плоскости  $z = 0$ , а  $n$  – показатель преломления призмы). Если размер помещенного на поверхность призмы  $z = 0$  рассеивателя много меньше  $d$ , что для наноразмерных рассеивателей легко выполняется даже в видимом диапазоне, то поле на рассеивателе можно приближенно считать однородным, измеряя рассеянное поле в области  $z > 0$ , где прямая волна отсутствует.

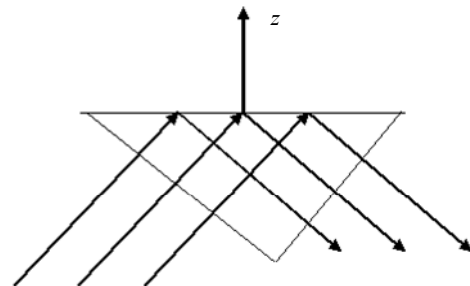


Рис. 2. Использование геометрии призмы с полным внутренним отражением для исключения прошедшей волны.

Еще один простой способ подавления отраженного луча в случае прозрачной подложки состоит в использовании в качестве падающей волны с продольной поляризацией, направленной на подложку под углом Брюстера. В этом случае отраженная волна будет существенно подавлена и отлична от нуля лишь из-за возникающих вблизи угла Брюстера отступлений от формул Френеля, которые связаны с наличием вблизи поверхности подложки тонких переходных слоев [9]. Помещенный на подложку наноразмерный рассеиватель в этом случае можно приближенно рассматривать как находящийся в поле одиночной падающей волны, пренебрегая наличием слабой компоненты. При этом при измерении рассеянного поля со стороны падающей волны влияние отраженной волны существенно уменьшается.

## Заклучение

В результате анализа вышеприведенных данных приходим к следующему заключению.

1. Усиление интенсивности комбинационного рассеяния на графене, расположенном на металлической подложке с тонким слоем диэлектрика, теоретически составляет порядка 6–20 раз (практически 8–12 раз) в видимом диапазоне.

2. Усиление интенсивности комбинационного рассеяния нанобъекта, расположенного на прозрачной подложке, достигается также за счет исключения падающей волны с помощью призмы и подавления отраженного света, если падающая волна с продольной поляризацией направлена на подложку под углом Брюстера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.
2. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.
3. Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., et al. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 260.
4. Ismach A., Druzgalski C., Penwell S., et al. // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 1542.
5. Fleischman M., Hendra P. J., McQuillan A. J. // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 26. P. 163.
6. Aroca R. Surface-enhanced vibrational spectroscopy. – J. Wiley&Sons. 2006.
7. Гинзбург В. Л., Мотулевич Г. П. // УФН. 1955. Т. 55 (4). С. 469.
8. Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 409.
9. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 4. – М.: Физматлит, 2002.

PACS: 42.65.Dr

## Specifics of measurements of the parameters for weakly scattering nanoobjects on flat substrates

S. I. Rasmagin, L. A. Apresjan, and V. I. Krysh Tob

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences  
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: krystob@mail.ru

Received March 16, 2017

*In recent years, the study of nanoscale objects, which is a group of atoms or a supramolecular structure, for which the concept of dielectric permittivity has a very conventional meaning, is actively developing and, as a rule, requires a refinement and sometimes a separate analysis. In this paper, we analyze the change in the intensity of Raman scattering of objects placed on a flat substrate and show some situations in which the scattering can vary by more than an order of magnitude. In particular, on an ideal metal substrate, the antinode region of a standing light wave formed upon reflection does not extend to the near-surface layer in which the graphene layer is located, whereby the Raman scattering can decrease by more than an order of magnitude. In the case of transparent substrates, the nano-size effect under consideration can be significantly manifested when the scatterer is placed in an exponentially decaying inhomogeneous wave in the region of total internal reflection, or by using a longitudinal polarization with respect to the plane of incidence when probing with a wave incident on the substrate at the Brewster angle.*

**Keywords:** Raman scattering, Raman amplification, graphene, nanoobjects.

## REFERENCES

1. S. Stenholm, *Foundations of Laser Spectroscopy* (Wiley, New York, 1984; Moscow, Mir, 1987).
2. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1998; Moscow, Mir, 1986).
3. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, et al., *Chem. Mater.* **10**, 260 (1998).
4. A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, et al., *Nano Lett.* **10**, 1542 (2010).
5. M. Fleischman, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
6. R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy* (J. Wiley&Sons. 2006).
7. V. L. Ginzburg and G. P. Motulevich, *Phys. Usp. (Sov. UFN)* **55** (4), 469 (1955).
8. *Physical Encyclopedic Dictionary*, Ed. A. M. Prohorov (Sov. Entsiklopediya, Moscow, 1983) [in Russian].
9. D. V. Sivukhin, *General Course of Physics. Vol. 4.* (Fizmatlit, Moscow, 2002) [in Russian].