

03:09

Усиление сигналов комбинационного рассеяния света газовой среды вблизи поверхности голографической алюминиевой дифракционной решетки

© Д.В. Петров^{1,2}, Д.О. Сединкин¹, А.Р. Зарипов¹¹ Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск² Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: linigrez@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2016 г.

Исследована возможность применения эффекта гигантского комбинационного рассеяния (КР) для усиления интенсивности спектров КР газовых сред. Экспериментально зарегистрировано более чем 6-кратное усиление сигналов КР основных компонентов атмосферного воздуха при взаимодействии непрерывного лазерного излучения с голографической алюминиевой дифракционной решеткой. Усредненный коэффициент усиления сигналов КР в приповерхностном слое величиной 30 nm на границе раздела „дифракционная решетка–газовая среда“ составил $\sim 3 \cdot 10^3$.

На настоящий момент наблюдается активное развитие газоанализа, основанного на спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [1]. Данный метод не имеет расходных материалов, обладает высокой селективностью, позволяет проводить комплексную диагностику многокомпонентных газовых смесей в реальном масштабе времени, а также является единственным оптическим методом анализа газовых сред, качественный состав которых заранее неизвестен. Основным его недостатком является крайне низкий уровень интенсивности сигналов КР, что ограничивает его применение во многих областях.

Одним из способов усиления сигналов КР является использование эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), именуемого в зарубежной литературе Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). Суть данного эффекта заключается в значительном возрастании (по

разным оценкам до 10^{10} раз [2]) сигналов КР молекул, находящихся на металлической „шероховатой“ поверхности. Основу ГКР создают 2 механизма, действующие мультипликативно: химический и электромагнитный. Первый связан с переносом зарядов между молекулой и металлом при их непосредственном контакте, что приводит к увеличению поляризуемости молекулы, обеспечивая усиление до 10^2 раз. Второй механизм связан с усилением локального электромагнитного поля в приповерхностном слое металла и обеспечивает усиление до 10^8 раз.

Анализ литературы показывает, что на сегодняшний день практически все экспериментальные работы по ГКР посвящены регистрации спектров молекул, адсорбированных на поверхности. Необходимо отметить, что для задач газоанализа, ввиду различной степени адсорбции молекул, это малоперспективно, хотя и есть несколько примеров использования данного эффекта для решения подобных задач [3,4]. Основной целью данной работы являлась регистрация сигналов КР от свободно ориентированных (неадсорбированных на поверхности) молекул, усиленных за счет электромагнитного механизма, величина дальнего действия которого достигает 30 nm [5].

Известно, что усиление локального электромагнитного поля в приповерхностном слое вблизи шероховатых или регулярно модулированных металлических поверхностей может быть обеспечено за счет резонансного возбуждения бегущих плазмонов, называемых также поверхностными плазмон-поляритонами (ППП), представляющих собой связанные колебания электромагнитного поля световой волны и электронного газа в металле.

Прямое преобразование электромагнитной волны в ППП на гладкой поверхности металла возможно только в случае падающего излучения, вектор электрического поля которого направлен в плоскости падения (*P*-поляризация). Однако в случае использования шероховатой или периодической структуры металла возбуждение ППП возможно и с помощью излучения с *S*-поляризацией. При этом необходимо отметить, что волновой вектор ППП (k_p) всегда больше волнового вектора объемной электромагнитной волны в свободном пространстве (k_0). Однако их согласование возможно путем использования определенным образом подобранной и ориентированной в пространстве периодической металлической структуры. Таким образом, при выполнении условия фазового синхронизма (1) для лазерного излучения, падающего на

поверхность такой структуры под определенным углом падения θ , имеет место возбуждение ППП

$$k_p = k_0 \sqrt{\varepsilon_{gas}} \sin \theta + m \frac{2\pi}{T}, \quad (1)$$

где

$$k_p = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{gas} \varepsilon_{metal}}{\varepsilon_{gas} + \varepsilon_{metal}}}, \quad (2)$$

m — целое число (порядок дифракции); ε_{metal} — диэлектрическая проницаемость металла; ε_{gas} — диэлектрическая проницаемость газовой среды, граничащей с металлом; T — период структуры.

Также стоит отметить, что для эффективного возбуждения ППП на периодических структурах необходимо, чтобы их период был близок к длине волны возбуждающего излучения, а ориентация штрихов была перпендикулярна плоскости падения в случае P -поляризованного излучения и параллельна в случае S -поляризованного излучения [6].

Для проведения экспериментов в качестве периодической металлической структуры, нанесенной на диэлектрическую подложку, была использована дифракционная решетка (период 625 nm, высота профиля ~ 200 nm), изготовленная голографическим способом с алюминиевым покрытием (~ 500 nm). На данную решетку (рис. 1), штрихи которой были расположены перпендикулярно плоскости падения, направлялось излучение от малогабаритного твердотельного лазера с диодной накачкой, генерирующего непрерывное линейно поляризованное излучение мощностью 0.5 W ($\lambda = 532$ nm). Данное излучение фокусировалось на дифракционную решетку цилиндрической линзой ($f = 100$ mm) таким образом, что рассеивающий объем, формируемый на поверхности решетки, располагался в одной плоскости со щелью спектрометра. Из приповерхностной области производился сбор рассеянного света фотообъективом Canon EF с относительным отверстием $f/1.2$ при $f = 50$ mm. Для разложения света в спектр был использован $f/5$ -спектрометр „МКР-1“ [7], перед щелью для ослабления света на частоте лазерного излучения на 6 порядков был установлен голографический Notch-фильтр. Для регистрации спектров КР использовалась ПЗС-матрица Hamamatsu S10141 с охлаждением Пельтье до -10°C , работающая в режиме ПЗС-линейки за счет использования вертикального биннинга зарядов. Решетка была

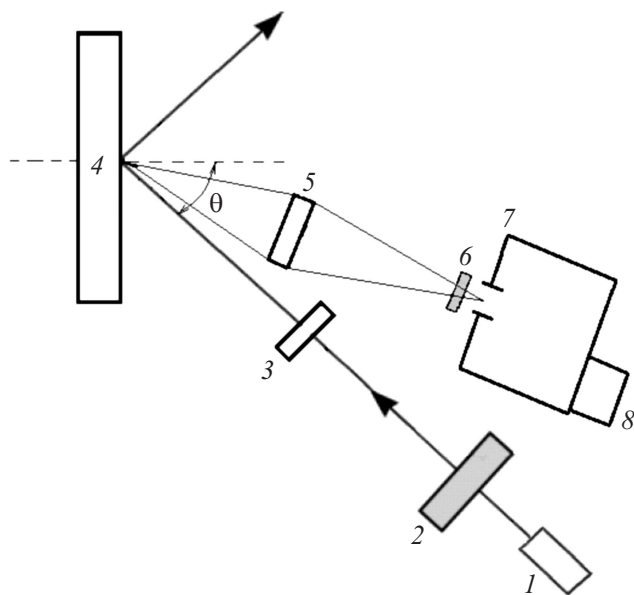


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — полуволновая пластинка, 3 — цилиндрическая линза, 4 — дифракционная решетка, 5 — собирающий объектив, 6 — Notch-фильтр, 7 — спектрометр, 8 — ПЗС-матрица.

установлена на поворотном столике, что позволяло с шагом 1° менять угол падения на нее лазерного излучения, которое направлялось на ее ось вращения для неизменности положения изображения рассеивающего объема на входной щели спектрометра. Полуволновая пластинка позволяла изменять плоскость поляризации падающего излучения.

Экспериментальная проверка усиления сигналов КР была начата с регистрации спектров КР атмосферного воздуха в случае отсутствия дифракционной решетки. В зарегистрированных спектрах наблюдались Q -ветви колебательно-вращательных полос кислорода (1555 cm^{-1}) и азота (2331 cm^{-1}), при этом необходимо отметить, что как для P -, так и для S -поляризации лазерного излучения их интенсивности были идентичны. После этого были проведены эксперименты, где в режиме ре-

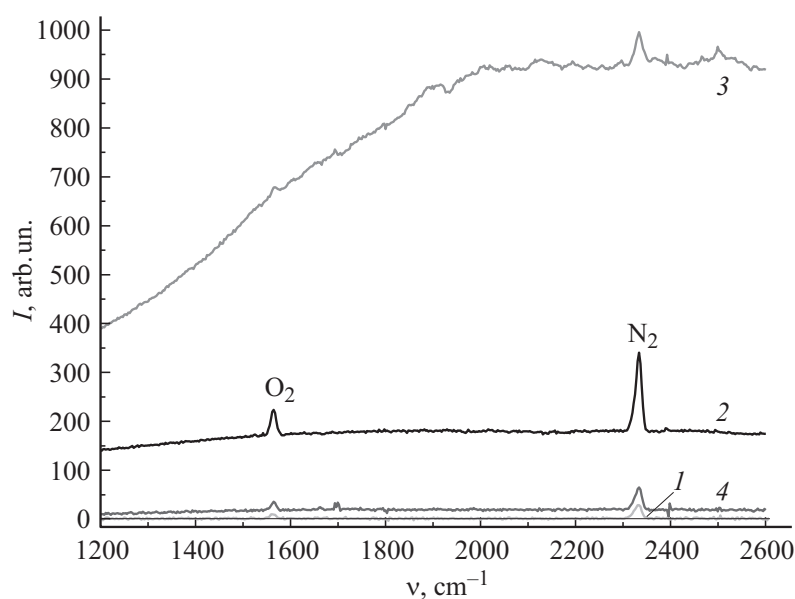


Рис. 2. Зарегистрированные спектры КР атмосферного воздуха. 1 — лазерное излучение не взаимодействует с металлом (классический режим регистрации), (*P*- и *S*-поляризация), 2 — лазерное излучение (*S*-поляризация) взаимодействует с дифракционной решеткой под углом $\theta = 34^\circ$, 3 — лазерное излучение (*P*-поляризация) взаимодействует с дифракционной решеткой под углом $\theta = 34^\circ$, 4 — лазерное излучение (*S*-поляризация) взаимодействует с гладкой алюминиевой поверхностью.

ального времени осуществлялся контроль интенсивности сигналов КР компонентов атмосферного воздуха, находящихся в приповерхностной области решетки, в зависимости от угла падения на нее лазерного излучения. При этом в первом случае возбуждающее излучение имело *P*-поляризацию, во втором — *S*-поляризацию.

В ходе проведения эксперимента с *P*-поляризацией лазерного излучения наблюдалось значительное увеличение фонового излучения, при этом абсолютные величины сигналов КР азота и кислорода оставались практически неизменными, хотя такой интенсивный фон является характерным свойством усиливающих металлических струк-

тур, активных в отношении усиления сигналов КР [8]. В свою очередь, при использовании *S*-поляризованного лазерного излучения фоновое излучение было значительно меньше (рис. 2), при этом при угле падения $\theta = 34^\circ$ наблюдалось увеличение сигналов КР (более чем в 6 раз). Согласно наблюдаемой зависимости интенсивности сигналов КР от поляризации лазерного излучения следует, что имел место именно электромагнитный механизм усиления. Полагаем, что во втором случае полученный результат, вероятнее всего, объясняется локализованным плазмонным резонансом, возникающим на неоднородностях на вершинах штрихов решетки. Данные неоднородности обуславливаются спецификой изготовления голографических дифракционных решеток и имеют размеры до 10 nm.

Для подтверждения данной гипотезы на место решетки была установлена гладкая алюминиевая поверхность (зеркало), исключая усиление электромагнитного поля за счет возбуждения ППП. В зарегистрированном спектре КР при *S*-поляризации лазерного излучения интенсивность *Q*-ветви азота была только в ~ 1.5 раза больше по сравнению с первоначальным спектром атмосферы, что объясняется наличием отраженной от поверхности волны.

Согласно зарегистрированным интенсивностям *Q*-ветвей азота, с учетом того, что глубина поля собирающего объектива $15 \mu\text{m}$, а величина дальнего действия усиленного электромагнитного поля $\sim 30 \text{ nm}$, усредненный коэффициент усиления сигналов КР в непосредственной близости от поверхности дифракционной решетки составил $\sim 3 \cdot 10^3$.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что электромагнитный механизм усиления может быть использован для увеличения интенсивности регистрируемых сигналов КР газовых сред. Мы полагаем, что полученный коэффициент усиления может быть существенно увеличен путем использования серебряного покрытия, а также путем подбора оптимальных параметров периодической структуры (форма и высота профиля, толщина металлического слоя).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (соглашение № 14.607.21.0030, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60714X0030).

Список литературы

- [1] Булдаков М.А., Матросов И.И., Корольков В.А., Петров Д.В., Тихомиров А.А. // Датчики и системы. 2012. № 4. С. 10–13.
- [2] Berg J.M., Rau K.C., Veirs D.K. McFarlan J.T., Hill D.D. // Appl. Spectr. 2002. V. 56. P. 83–90.
- [3] Rae S.I., Khan I. // Analyst. 2010. V. 135. P. 1365–1369.
- [4] Sylvia J.M., Janni J.A., Klein J.D., Spencer K.M. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 5834–5840.
- [5] Кукушкин В.И., Ваньков А.Б., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 2. С. 72–77.
- [6] Гандельман Г.М., Кондратенко П.С. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 5. С. 246–248.
- [7] Петров Д.В., Матросов И.И., Сединкин Д.О., Тихомиров А.А. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 8. С. 756–760.
- [8] Ибрагимов Э.И., Мальшуков А.Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2568–2571.