



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک
ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و
فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه سیستان و بلوچستان،
زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۱-۲۵۲۹-۱۰-A

تقویت موضعی میدان الکتریکی در طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ با استفاده از نور قطبیده خطی

عادلہ نوری، مریم بحرینی، سید هاشم عارف

دانشگاه قم، قم، ایمیل: a.noori1374@gmail.com

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایمیل: M_Bahreini@iust.ac.ir

دانشگاه قم، قم، ایمیل: h-aref@qom.ac.ir

چکیده - در این مقاله از محاسبات تفاضل محدود در حوزه زمان (FDTD) برای تخمین شدت و توزیع میدان الکتریکی بصورت موضعی تقویت شده در طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ (TERS) در مجاورت تیپ نقره ای به قطر ۱۰ نانومتر استفاده شده است. از شبیه سازی‌ها برای پیش بینی شدت و توزیع میدان الکتریکی بصورت تقویت شده موضعی در طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ (TERS) استفاده می‌شود. میدان الکتریکی تقویت شده ناشی از یک نور قطبیده خطی در دو پیکربندی (TERS) با زیرلایه و بدون زیرلایه در کنار هم مقایسه شده است. برای این منظور، یک منبع نور قطبیده خطی در مدل سازی FDTD بکار رفته است. علاوه بر این، تأثیر استفاده از یک لایه محافظ نازک آلومینا در میزان تقویت میدان الکتریکی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از یک لایه نازک از جنس طلا به عنوان یک بستر برای اندازه گیری TERS، می‌تواند افزایش قابل توجهی در حساسیت به دست دهد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن یک لایه محافظ نازک به تیپ TERS، شدت میدان الکتریکی را کاهش می‌دهد.

کلید واژه - تقویت میدان الکتریکی، طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ، تفاضل محدود در حوزه زمان

Localized enhancement of electric field in tip-enhanced-Raman spectroscopy using linearly polarized light

AdelehNoori, Maryam Bahreini, Seyed Hashem Aref

Qom University, Qom, Email:a.noori1374@gmail.com

Iran University of Science and Technology, Tehran, Email:M_Bahreini@iust.ac.ir

Qom University, Qom, Email:h-aref@qom.ac.ir

Abstract-Finite-Difference Time-Domain (FDTD) calculations are used to estimate the electric field in the vicinity of a sharp silver cone with an apex diameter of 10 nm. The simulations are utilized to predict the intensity and the distribution of the locally enhanced electric field in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS). A side-by-side comparison of the enhanced electric field induced by a linearly polarized light in both gap-mode and conventional TERS setup is performed. For this purpose, a linearly polarized source is introduced and integrated into the FDTD modelling. Additionally, the optical effect of a thin protective layer of alumina on the enhancement of the electric field is investigated. Results show that by utilizing a thin film of alumina as a substrate for TERS measurements, a considerable increase in the sensitivity can be achieved. Additionally, results show that adding a thin protective layer to the TERS tip decreases the intensity of the electric field.

Keywords: Electric Field Enhancement, Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, Finite-Difference Time-Domain.

مقدمه

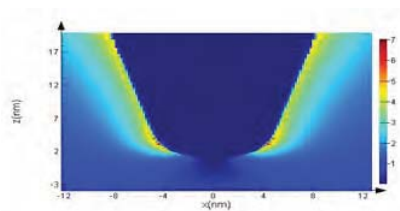
توسعه طیف‌سنجی رامان تقویت شده با تیپ^۱ (TERS) یک پیشرفت انقلابی در طیف‌سنجی ارتعاشی مواد و بیومواد است که وضوح مکانی و حساسیت بالا را در مقیاس چند نانومتر ارائه می‌دهد. به طور خلاصه، در این روش یک تیپ^۲ SPM تحت تابش نور لیزر متمرکز شده قرار می‌گیرد و شدت پراکندگی رامان از سطح نمونه در مجاورت تیپ می‌تواند به دو دلیل: ۱. تشدید پلاسمون سطحی موضعی^۳ و ۲. اثر رعد و برق میله^۴ تقویت شود. برای طراحی یک سیستم TERS بهینه، تمام عامل‌های موثر بر دو ویژگی حساسیت آشکارسازی و قدرت تفکیک مکانی باید مورد توجه قرار گیرند. تقویت میدان الکتریکی در TERS به پارامترهای مختلفی از جمله قطبش پرتو تحریکی، جنس فلز و هندسه تیپ فلزی و همچنین بستر نمونه بستگی دارد [۱]. تاکنون، مدل‌سازی تفاضل محدود در حوزه زمان^۵ (FDTD) با موفقیت برای بهینه‌سازی پارامترهای TERS مانند طول و شعاع تیپ، جنس تیپ و فاصله تیپ-نمونه استفاده شده است [۲]. در این پژوهش، از روش FDTD برای تخمین دقیق تاثیر منبع نور قطبیده خطی در تقویت میدان الکتریکی استفاده شده است. در TERS، مولفه قطبش نور تابشی در امتداد محور تیپ باعث افزایش چگالی بار سطحی در لبه تیپ فلزی می‌شود که یک شرط لازم برای تقویت‌های موضعی است. شبیه‌سازی‌های ارائه‌شده در طول موج مشخص ۵۳۲ نانومتر برای تحریک LSPR تیپ نقره‌ای انجام شده است.

نتایج و بحث

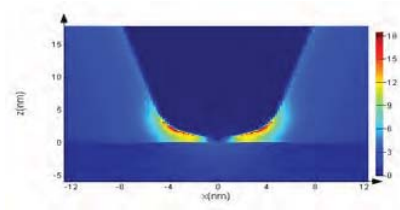
رویکرد تفاضل محدود در حوزه زمان، یک روش موثر برای حل معادلات ماکسول در هندسه‌های پیچیده است. روش FDTD با ارائه اطلاعاتی در مورد الکتروپدینامیک سیستم، اطلاعات حوزه زمانی را ارائه می‌دهد. در FDTD، میدان الکترومغناطیسی و مواد ساختاری مورد نظر بر روی یک شبکه گسسته متشکل از سلول‌هایی به اصطلاحی توصیف می‌شوند. معادلات ماکسول مستقیماً در زمان حل می‌شوند و جایی که گام زمانی استفاده شده از طریق معیار پایداری^۶ به اندازه‌اش مربوط می‌شود. این روش، یک نمایش دقیق از معادلات ماکسول می‌باشد در حدی که فاصله‌گذاری‌اش را به صفر می‌رساند. منطقه شبیه‌سازی به صورت یک سیستم سه‌بعدی توسط شرایط مرزی لایه کاملاً همسان^۸ احاطه شده است تا تاثیر آن بر تشدید سیستم را محدود کند. برای شبیه‌سازی تیپ TERS از یک مخروط گرد از جنس نقره با قطر تیپ ۱۰ نانومتر و زاویه مخروط ۲۵ درجه استفاده می‌شود. دامنه میدان الکتریکی موج فرودی 1 V/m در نظر گرفته می‌شود. این پارامترها بر اساس تصاویر^۹ SEM از تیپ معمولی که در اندازه‌گیری TERS استفاده می‌شوند تخمین زده می‌شود. برای نشان دادن هندسه‌های حالت شکاف^{۱۰}، بستری از جنس طلا با ضخامت ۵ نانومتر در داخل منطقه شبیه‌سازی معرفی شده و ۱ نانومتر در زیر راس مخروط قرار می‌گیرد. مش مکانی، ۰.۲ نانومتر تنظیم شده است که همگرایی عددی نتایج را تضمین می‌کند. از میدان پراکنده-میدان کل^{۱۱} (TFSF) برای جلوگیری از اتصال

⁶Yee cell⁷Stability Criterion⁸Perfectly Matched Layer (PML)⁹Scanning electron microscope¹⁰gap-mode¹¹Total field scattered field¹Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS)²Scanning Probe Microscopy (SPM)³Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)⁴Lightning Rod Effect⁵Finite-Difference Time-Domain

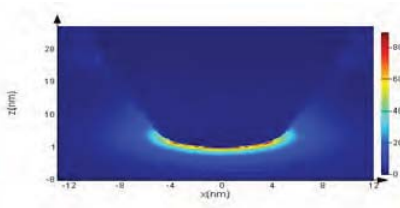
بررسی نمونه‌های غیرشفاف (کدر) مفید است. در این حالت (تابش از



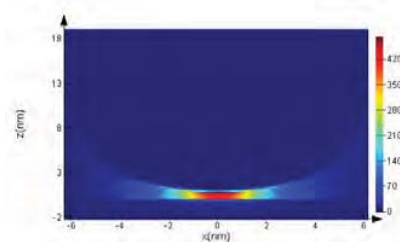
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۱- توزیع میدان الکتریکی در راس تیپ نقره تحت تابش طول موج ۵۳۲ نانومتر توسط (الف) نور قطبیده خطی در امتداد محور تیپ (ب) نور قطبیده خطی در امتداد محور تیپ با فاصله ۱ نانومتر از یک بستر طلا، (ج) نور قطبیده خطی عمود بر محور تیپ و (د) نور قطبیده خطی عمود بر محور تیپ با فاصله ۱ نانومتر از یک بستر طلا.

احتمالی با مرزهای منطقه شبیه‌سازی استفاده شده است. TFSF یک مورد خاص از موج تخت است که منطقه محاسبه را به دو منطقه مجزا تفکیک می‌کند. یکی شامل کل میدان است که مجموع میدان ورودی و میدان پراکنده است، در حالی که منطقه دوم فقط شامل میدان پراکنده است. نتایج مربوط به این شبیه‌سازی در شکل ۱ ارائه شده است.

شکل ۱ (الف)، نشان‌دهنده تقویت میدان الکتریکی موضعی در راس تیپ برای قطبش خطی می‌باشد. یک نور قطبیده خطی در امتداد محور تیپ (تابش محوری) یا عمود بر آن (تابش از کنار) بر نوک تیپ تابیده می‌شود. در تابش از کنار، نور در امتداد محور تیپ قطبیده خطی است، در حالی که در تابش محوری، قطبیدگی نور عمود بر محور تیپ (قطبش خطی) است. نتایج حاصل از این شبیه‌سازی‌ها در شکل ۱ (الف) و (ج) هنگامی که فقط تیپ در شبیه‌سازی نقش دارد و در شکل ۱ (ب) و (د) برای حالت TERS شکاف نمایش داده شده است. در حالت شکاف TERS، معمولاً از نانوپلاتهای 12 طلای نازک و مسطح به عنوان بستر برای نمونه استفاده می‌شود. از آنجا که مولکول‌ها یا نانوذرات مورد نظر بین تیپ و نانوپلات فلزی قرار داده می‌شود، می‌توان به تقویت موضعی بزرگتری برای سیگنال رامان دست یافت [۳]. در شکل ۱ (الف) و (ب) که پرتو قطبیده خطی با پیکربندی تابش محوری می‌باشد، وجود تیپ باعث می‌شود که شدت میدان الکتریکی در راس تیپ برابر صفر شود.

هنگامی که نور قطبیده خطی از کنار به تیپ تابش می‌شود، میدان الکتریکی در سر تیپ محصور می‌شود (شکل ۱ (ج) و (د)). تابش از کنار به طور خاص در هنگام

۱ نانومتر لایه محافظ دی الکتریک آلومینا به منظور کاهش اکسیداسیون و ساییدگی مکانیکی تیپ، میزان افزایش میدان الکتریکی تقویت شده را کاهش می دهد. کاهش مشاهده شده می تواند ناشی از تغییر در فرکانس تشدید پلاسمون سطحی باشد. اگر راس تیپ فلزی به عنوان یک نانو کره در نظر گرفته شود، شرایط تشدید پلاسمون شبه-استاتیک دوقطبی برای این تیپ عبارتست از

$$\varepsilon_{metal} = -2\varepsilon_{medium} \quad (1)$$

که در آن ε_{medium} و ε_{metal} به ترتیب گذردهی کره فلزی و محیط اطراف هستند. در نتیجه، افزودن یک لایه دی-الکتریک می تواند تشدید پلاسمونی محل اتصال تیپ-بستر را تغییر دهد، بنابراین باعث کاهش تقویت میدان الکتریکی موضعی می شود. وجود لایه دی الکتریک آلومینا همچنین می تواند باعث تداخل مخرب نور ورودی و میدان الکتریکی پراکنده از پیکربندی های مختلف شود.

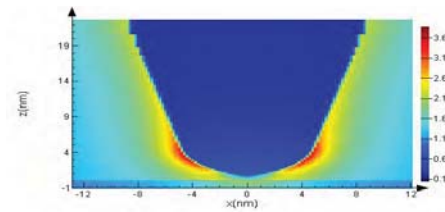
نتیجه گیری

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر حضور یک بستر فلزی نازک در ساختار طیفسنجی تقویت شده با تیپ می باشد. نتایج نشان می دهد با استفاده از یک لایه نازک از جنس طلا شفاف به عنوان یک بستر برای اندازه گیری TERS، می توان افزایش قابل توجهی در حساسیت به دست آورد. برای قطبش فرودی خطی، تابش از کنار برتابش در امتداد با محور ترجیح داده می شود. همچنین تحریک به خواص اپتیکی محل اتصال تشکیل شده توسط تیپ فلزی و بستر بستگی دارد. محل اتصالی که توسط یک تیپ نقره-ای و یک بستر نازک از طلا تشکیل شده است، بسیار کارآمد است. علاوه بر این، نتایج نشان می دهد که اضافه کردن یک لایه محافظ نازک به تیپ TERS به منظور کاهش اکسیداسیون و ساییدگی مکانیکی، شدت میدان الکتریکی را کاهش می دهد.

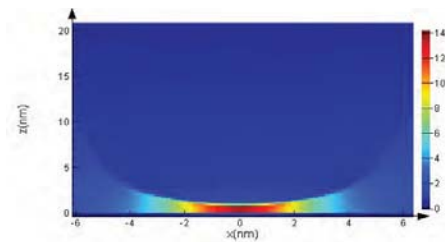
مرجع ها

[1] J. Stadler, B. Oswald, T. Schmid, and R. Zenobi, "Characterizing unusual metal substrates for gap-mode

کنار)، عدسی میکروسکوپ^{۱۳} با فاصله کاری بزرگ^{۱۴}، و در نتیجه توان تمرکز کم، در چیدمان تجربی استفاده می شود.



(الف)



(ب)

شکل ۲- توزیع میدان الکتریکی در راس یک تیپ از جنس نقره با شعاع نوک ۱۰ نانومتر و لایه نشانی ۱ نانومتر از جنس Al_2O_3 واقع در فاصله ۱ نانومتری از یک بستر طلا. تیپ در طول موج ۵۳۲ نانومتر توسط (الف) نور قطبیده خطی در امتداد محور تیپ و (ب) نور قطبیده خطی عمود بر محور تیپ تحت تابش قرار می گیرد.

وجود لایه نازک فلزی به عنوان بستر (شکل ۱(ب) و ۱(د)) در مقایسه با چیدمان معمولی (TERS) شکل ۱(الف) و ۱(ج)) باعث می شود که یک ناحیه محصور موضعی تر در اطراف راس تیپ ایجاد شود. شبیه سازی ها افزایش شدت میدان الکتریکی را در محل اتصال بین تیپ و بستر فلزی نشان می دهد. اثر اپتیکی یک لایه محافظ دی الکتریک با افزودن یک لایه آلومینا به ضخامت ۱ نانومتر بر روی سطح مخروط فلزی همانطور که در شکل ۲(الف) و ۲(ب) نشان داده شده است، بررسی شده است [۴]. با توجه به شکل توزیع میدان به نظر می رسد میزان جایگزیده شدن انرژی هم با اضافه شدن لایه آلومینا تحت تاثیر می باشد. افزودن

¹³Microscope objectives

¹⁴Long working distances

tipenhanced Raman spectroscopy", Raman Spectrosc, Vol. 44, No. 2, pp. 227-233, 2013.

- [2] N. K. Zanjani, S. Vedraïne, and F. Lagugné-Labarthet, "Localized enhancement of electric field in tip-enhanced Raman spectroscopy using radially and linearly polarized light", Opt. Exp, vol. 21, no. 21, pp. 25271-25276, 2013.
- [3] T. Deckert-Gaudig and V. Deckert, "Ultraflat transparent gold nanoplates - ideal substrates for tip-enhanced Raman scattering experiments", Small, Vol. 5, No. 4, pp. 432-436, 2009.
- [4] C. A. Barrios, A. V. Malkovskiy, A. M. Kisliuk, A. P. Sokolov, and M. D. Foster, "Highly stable, protected plasmonic nanostructures for tip enhanced Raman spectroscopy", Phys.Chem. C, Vol. 113, No. 19, pp. 8158-8161, 2009.