

Картирование спектров комбинационного рассеяния реперного вещества DTNB на
SERS-активной структуре

О.Р. Сафина^{2,1}, С.С. Маклаков¹, А.С. Набоко¹

¹Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

Усиление интенсивности сигнала комбинационного рассеяния (КР) на поверхности наночастиц благородных металлов (SERS) является перспективным, стремительно набирающим популярность методом детектирования биогенных и неорганических веществ малой концентрации. Большой интерес для современной медицины представляет создание удобных в использовании, недорогих и компактных SERS-структур, позволяющих проводить экспресс тесты на содержание в пробах ядовитых веществ, патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности в ультрамалых количествах (пМ). Для получения больших показателей усиления сигнала используют комплексные SERS-структуры, представляющие собой наночастицы металлов (Ag, Au) размером до 100 нм, осажденные на поверхность подложки с периодически структурированным рельефом поверхности, благодаря чему достигается усиление сигнала КР в несколько сотен раз[1].

В представленной работе проведена оценка усиления SERS-структурой на основе CeO_2 , сигнала комбинационного рассеяния тионитробензойной кислоты (TNB), сорбированной на поверхности наночастиц Au размером 56 нм. Для сравнения были выбраны структуры с толщиной CeO_2 1200 нм и 2400 нм, поскольку на них наблюдалось значительное отличие интенсивности сигнала в рассматриваемой области спектра[2]. Для визуализации распределения интенсивности по поверхности SERS-структуры были построены карты комбинационного рассеяния с применением фильтра, определяющего интеграл интенсивности в диапазоне частот $1320\text{-}1345\text{ см}^{-1}$, соответствующих ширине на полувысоте (FWHM) пика в спектре TNB. Выбранная полоса отвечает самому интенсивному пику спектра и соответствует моде валентных колебаний ν_1 функциональной группы $[\text{NO}_2]$ в молекуле тионитробензойной кислоты. Область сканирования – участок поверхности 50×50 мкм. Картирование проводилось на конфокальном микроскопе Witec Alpha300, в качестве возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны $\lambda=785$ нм, разрешающая способность

спектрографа обеспечивалась дифракционной решеткой с периодом $d=1,7 \times 10^{-3}$ мм, фокусировка лазерного пучка осуществлялась объективом $\times 10$ ($NA=0.25$) и $\times 100$ ($NA=0.9$), диаметр пятна детектора составлял 2 мкм и 0.5 мкм соответственно, время накопления сигнала в каждой точке карты $t_{\text{инт}}=0.5$ сек. Сравнение яркости карт производилась построением гистограмм яркости с учетом вклада интенсивностей всех точек карты комбинационного рассеяния.

Полученные на объективе $\times 10$ карты неоднородны по интенсивности, обладают выраженной контрастностью чередующихся темных и светлых областей размером до 10 мкм, вместе с тем корреляция КР карты с фасетчатым рельефом поверхности CeO_2 не выявлена. Яркость карт SERS-структур с толщиной CeO_2 1200 нм и 2400 нм отличаются более чем в 3 раза.

Картирование участков поверхности, соответствующих ярким областям на картах при десятикратном увеличении, на объективе $\times 100$ ($NA=0.9$) при диаметре пятна детектора 0,5 мкм позволило разрешить крупные области на более мелкие размером от 0,5 до 2 мкм. В пределах ярких областей на картах высокого разрешения фиксируется высокая интенсивность анализируемого сигнала, а за пределами областей сигнал полностью отсутствует.

Показано, что интенсивность сигнала на картах, полученных с использованием объектива $\times 10$, включает в себя сумму интенсивностей отдельных участков (размером около 500 нм) поверхности SERS-структуры, попавших в область пятна детектора. Высокая локальная интенсивность сигнала наблюдается на участках поверхности, площадь и расположение которых соответствует картине распределения конгломератов наночастиц Au, полученной на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Участки, в которых наблюдается усиление сигнала TNB, распределены по поверхности произвольно, и на большой площади сенсора обеспечивают равномерное усиление сигнала по всей поверхности SERS-структуры.

Литература

- [1] *Kurochkin I.N. et al.*, The 5th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2014), Singapore
- [2] *Kurochkin I.N. et al.*, J. Advanced Electromagnetics, vol.3, 2014, P.57-60