

The impact of physical properties of tip and substrate on electric field enhancement in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)

Maryam Bahreini¹, Adele Noori², Seyed Hashem Aref^{2,*}

¹School of Physics, Iran University of Science and Technology, Tehran, I.R. Iran

²Department of Physics, Faculty of Science, University of Qom, Qom, I.R. Iran

Received: 01.08.2021 Revised: 10.01.2022 Accepted: 08.02.2022

Doi link: [10.22055/jrmbms.2022.17413](https://doi.org/10.22055/jrmbms.2022.17413)

Abstract

In this paper, the finite difference time domain (FDTD) method is used to estimate the intensity and distribution of localized electric field enhancement in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) in the vicinity of a conical tip with a diameter of 10 nm. While comparing the enhancement of electric field in two configurations with and without substrate, the effect of using different tip materials in the vicinity of the substrate and also the effect of different thin film coatings on the tip in the amount of electric field enhancement have been investigated. Tips in TERS systems are made of materials such as gold, silver, aluminum, copper, and silicon, as well as a combination of these materials as a coating. Our simulation results can be used to predict the intensity and distribution of a localized electric field enhancement using a suitable geometric and physical structure design for the experimental implementation of TERS.

Keywords: Raman spectroscopy, Electric field enhancement, Tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS, Finite difference time domain.

* Corresponding Author: h-aref@qom.ac.ir



تأثیر ویژگی‌های فیزیکی تیپ و زیرلایه بر تقویت میدان الکتريکی در

طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده با تیپ

مریم بحرینی^۱، عادلہ نوری^۲، سید هاشم عارف^{۲*}^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۱۰ ویرایش نهائی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۹

Doi link: [10.22055/jrms.2022.17413](https://doi.org/10.22055/jrms.2022.17413)

چکیده

در این مقاله از روش تفاضل محدود در حوزه زمان برای تخمین شدت و توزیع میدان الکتريکی تقویت شده به صورت موضعی در طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ (TERS) در مجاورت تیپ مخروطی شکل به قطر نوک ۱۰ نانومتر استفاده شده است. ضمن مقایسه میدان الکتريکی تقویت شده در دو پیکربندی با زیرلایه و بدون زیرلایه، تأثیر استفاده از مواد مختلف برای تیپ در مجاورت زیر لایه و همچنین اثر لایه‌نشانی نازک فلزهای مختلف بر روی تیپ در میزان تقویت میدان الکتريکی بررسی شده است. جنس تیپ در سیستم TERS از موادی نظیر طلا، نقره، آلومینیوم، مس و سیلیکون و همچنین حالت ترکیبی از این مواد به صورت لایه‌نشانی در نظر گرفته شده است. از نتایج شبیه‌سازی به دست آمده می‌توان برای پیش‌بینی شدت و توزیع میدان الکتريکی تقویت شده موضعی در طراحی ساختار هندسی و فیزیکی مناسب برای پیاده سازی تجربی TERS استفاده کرد.

کلیدواژگان: طیف سنجی رامان، تقویت میدان الکتريکی، طیف سنجی رامان تقویت شده با تیپ، TERS، تفاضل محدود در

حوزه زمان

مقدمه

سیگنال‌های رامان، نیازمند رویکردی جدید است [۴].

توسعه روش طیف‌سنجی رامان تقویت شده با تیپ^۱ (TERS) یک پیشرفت انقلابی در طیف‌سنجی ارتعاشی مواد و بیومواد است که وضوح مکانی و حساسیت بالا در مقیاس چند نانومتر و در نتیجه امکان بررسی طیفی تک مولکول را فراهم می‌کند [۵]. به‌طور خلاصه، در این روش یک تیپ SPM^۲ تحت تابش نور

انواع روش‌های طیف‌سنجی امروزه به‌طور گسترده‌ای برای آنالیز مواد مختلف به کار می‌روند [۱-۳]. طیف‌سنجی رامان یک روش آنالیز قدرتمند است که می‌تواند اطلاعات شیمیایی قابل توجهی در مورد مولکول‌های هدف ارائه دهد. اما از آنجا که سیگنال‌های رامان ضعیف هستند، تمایل به افزایش

* نویسنده مسئول: h-aref@qom.ac.ir

^۱ Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS)^۲ Scanning Probe Microscopy (SPM)

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی ۴.۰ بین‌المللی می‌باشد



لیزر متمرکز شده قرار می‌گیرد و شدت پراکندگی رامان از سطح نمونه در مجاورت تیپ می‌تواند به دو دلیل: ۱. تشدید پلاسمون سطحی موضعی^۱ (LSPR) و ۲. اثر رعد و برق میله^۲ تقویت شود [۶]. در واقع زمانی که فرکانس نوسان پلاسمون ایجاد شده با امواج الکترومغناطیسی برخوردی همسان باشد پدیده^۳ LSPR اتفاق می‌افتد. برای طراحی یک سیستم TERS بهینه، تمامی عوامل مؤثر 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 و طول موج آن، جنس و هندسه تیپ فلزی و همچنین جنس بستر نمونه بستگی دارد [۷].

تاکنون پژوهش‌های بسیاری در خصوص بررسی خصوصیات و افزایش کارایی سیستم TERS انجام شده است. چن و همکاران [۸] به صورت تجربی نشان داده‌اند که تصاویر TERS تک مولکولی را می‌توان با تغییرات چگالی زیر-مولکولی موضعی القا شده که توسط ناحیه میدان نزدیک در طی فرآیند رامان محدود شده است توضیح داد. تغییرات چگالی زیر-مولکولی موضعی، تفکیک پذیری فضایی در TERS و قانون انتخاب مبتنی بر گرادیان را تعیین می‌کند [۸]. منگ و همکاران [۹] نشان داده‌اند با اندازه‌گیری در محل از TERS و فلورسانس تقویت شده با تیپ^۴ (TEF) می‌توان از خاصیت تشدید پلاسمون سطحی^۴ (SPR)، ویژگی‌های سیستم تیپ-فیلم را درک کرد. محاسبات

نشان می‌دهد فاصله^۵ بهینه تیپ-فیلم ۲ نانومتری، امکان دستیابی کارآمد TERS و TEF در محل را نشان می‌دهد [۹]. همچنین لی و همکاران [۱۰] تصاویر نانو رامان تقویت شده با تیپ از یک لایه دی‌سولفید تنگستن با روش ساخت نانو تیپ طلا با کنترل غلظت حک کننده^۵ در یک فرایند حک الکتروشیمیایی را ارائه داده‌اند. همچنین به تازگی تأثیر بستر در سیستم TERS [۱۱]، وابستگی افزایش میدان الکتریکی به پارامترهای تیپ در TERS [۱۲]، بررسی اثر جفت‌شدگی الکترومغناطیسی میدان نزدیک تیپ-بستر در TERS [۱۳] و طراحی و بهینه‌سازی سیستم TERS [۱۴] مورد بررسی قرار گرفته است.

تاکنون، مدل‌سازی تفاضل محدود در حوزه^۶ زمان (FDTD) با موفقیت برای بهینه‌سازی پارامترهای TERS مانند طول و شعاع تیپ، جنس تیپ و فاصله تیپ-نمونه استفاده شده است [۱۵]. در کارهای گذشته به طور جداگانه به بررسی اثر لایه‌نشانی بر روی تیپ و همچنین تأثیر زیرلایه پرداخته شده است. در این مقاله قصد داریم به طور هم‌زمان به بررسی و مقایسه^۶ تأثیر لایه‌نشانی تیپ و زیرلایه بپردازیم. از روش FDTD برای تخمین دقیق تأثیر منبع نور قطبیده خطی در تقویت میدان الکتریکی استفاده شده است. شبیه‌سازی‌های ارائه شده در طول موج‌های مشخص ۵۳۲، ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر برای تحریک LSPR تیپ انجام شده است. در این مقاله از فلزاتی همچون طلا، نقره، آلومینیوم و مس و همچنین از سیلیکون به‌عنوان

⁴ Surface plasmon resonance

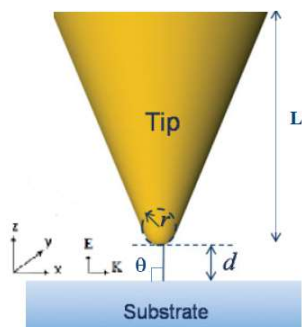
⁵ Etchant

⁶ Finite-Difference Time-Domain

¹ Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)

² Lightning Rod Effect

³ Tip-enhanced fluorescence



شکل ۱. ساختار هندسی تیپ.

در این شبیه‌سازی، از یک موج تخت که عمود بر محور تیپ بر نانو کاواک تشکیل شده بین تیپ و زیرلایه فرود می‌آید، برای تحریک رامان استفاده می‌شود. در TERS، مؤلفه قطبش نور تابشی عمود بر محور تیپ باعث افزایش چگالی بار سطحی در لبه تیز تیپ فلزی می‌شود که یک شرط لازم برای تقویت‌های موضعی است. لذا در شبیه‌سازی قطبش به صورت عمودی در نظر گرفته شده است. دامنه میدان الکتریکی موج فرودی نیز $1v/m$ لحاظ شده است.

نتایج و بحث

پارامترهای مؤثر بر عملکرد سیستم TERS شامل جنس و ابعاد هندسی تیپ، جنس زیرلایه، جنس لایه‌نشانی تیپ و برخی عوامل دیگر است. برای شبیه‌سازی تیپ TERS از یک مخروط دارای نوک دایره‌ای با قطر تیپ ۱۰ نانومتر و زاویه رأس ۲۵ درجه استفاده می‌شود. این پارامترها بر اساس تصاویر SEM^۲ از تیپ معمولی که در اندازه‌گیری TERS استفاده می‌شوند تخمین زده می‌شود. تقویت میدان الکتریکی،

تیپ و یا لایه‌نشانی تیپ استفاده شده و نتایج مربوط به میزان تقویت میدان الکتریکی در حالت‌های مختلف بررسی و مقایسه شده‌اند.

بررسی ساختار TERS و روش شبیه‌سازی

رویکرد تفاضل محدود در حوزه زمان، یک روش مؤثر برای حل معادلات ماکسول در هندسه‌های پیچیده است. در FDTD، میدان الکترومغناطیسی و ساختار ماده مورد نظر، بر روی یک شبکه گسسته متشکل از سلول‌های یی^۱ توصیف می‌شوند. معادلات ماکسول مستقیماً در زمان حل می‌شوند و گام زمانی از طریق معیار پایداری^۲ به اندازه‌گیری مش وابسته است. این روش، یک نمایش دقیق از معادلات ماکسول می‌باشد در حدی که فاصله‌گذاری مش را به صفر می‌رساند. منطقه شبیه‌سازی به صورت یک سیستم سه‌بعدی توسط شرایط مرزی لایه کاملاً همسان^۳ (PML) احاطه شده است تا تأثیر آن بر تشدید سیستم را محدود کند. ثابت‌های اپتیکی برای آلومینیوم، طلا و نقره، مس و سیلیکون در طول موج‌های مورد نظر از مراجع مرتبط گرفته شده‌اند [۱۸ و ۱۹]. تیپ مطابق شکل ۱ از یک مخروط دارای نوک دایره‌ای به شعاع r و طول L به طوری که در فاصله d از سطح زیرلایه قرار گرفته، مدل‌سازی می‌شود.

³ Perfectly matched layer

⁴ Scanning electron microscope

¹ Yee cell

² Stability criterion

با نماد M^2 نمایش داده شده است. در جدول ۱ به طور مختصر به ساختارهای مختلف در نظر گرفته شده برای شبیه‌سازی به همراه ذکر اهداف آن اشاره شده است.

جدول ۱. ساختارهای مختلف در نظر گرفته شده در شبیه‌سازی‌ها.

شماره	ساختار	اهداف
۱	تیپ نقره نور در امتداد محور تیپ	بررسی میزان تقویت میدان در حالت عدم وجود زیرلایه
۲	تیپ نقره، زیرلایه طلا نور در امتداد محور تیپ	بررسی اثر حضور زیرلایه و ایجاد یک ناحیه محصور و موضعی در رأس تیپ
۳	تیپ نقره نور عمود بر محور تیپ	بررسی میزان تقویت میدان در حالت عدم وجود زیرلایه
۴	تیپ نقره، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر حضور زیرلایه و ایجاد یک ناحیه محصور و موضعی در رأس تیپ
۵	تیپ نقره، لایه‌نشانی آلومینا، زیرلایه طلا نور در امتداد محور تیپ	بررسی اثر لایه‌نشانی آلومینا به عنوان محافظ و ارزیابی میزان کاهش تقویت میدان الکتریکی
۶	تیپ نقره، لایه‌نشانی آلومینا، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر لایه‌نشانی آلومینا به عنوان محافظ و ارزیابی میزان کاهش تقویت میدان الکتریکی
۷	تیپ سیلیکون، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی تقویت میدان الکتریکی برای تیپ سیلیکونی غیر پلاسماونی با حضور یک زیرلایه فعال پلاسماونی
۸	تیپ سیلیکون با لایه‌نشانی طلا، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی تقویت میدان الکتریکی ایجاد شده ناشی از اثر جفت‌شدگی دو قطبی-دوقطبی بین لایه‌نشانی طلا و زیرلایه طلا
۹	تیپ سیلیکون با لایه‌نشانی نقره و زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و نقره. هر دو فلز دارای چگالی الکترونی آزاد بالا و اثر LSPR قوی در ناحیه مرئی هستند
۱۰	تیپ سیلیکون با لایه‌نشانی طلا، زیرلایه نقره نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و نقره. هر دو فلز دارای چگالی الکترونی آزاد بالا و اثر LSPR قوی در ناحیه مرئی هستند
۱۱	تیپ طلا، زیرلایه نقره نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و نقره. هر دو فلز دارای چگالی الکترونی آزاد بالا و اثر LSPR قوی در ناحیه مرئی هستند
۱۲	تیپ آلومینیوم، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و آلومینیوم. آلومینیوم دارای LSPR قوی نزدیک به UV است.
۱۳	تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی نقره، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و نقره و آلومینیوم. آلومینیوم دارای LSPR قوی نزدیک به UV است.
۱۴	تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی طلا، زیرلایه نقره نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا، نقره و آلومینیوم.
۱۵	تیپ نقره با لایه‌نشانی مس، زیرلایه طلا نور عمود بر محور تیپ	بررسی اثر ترکیبی طلا و مس و نقره.

تیپ تا زیرلایه^۱ نانومتر است. مش مکانی، ۰/۲ نانومتر تنظیم شده و همگرایی عددی نتایج را تضمین می‌کند. همچنین از میدان پراکنده-میدان کل^۱ (TFSF) برای جلوگیری از اتصال 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 ۲ ارائه شده است.

شکل ۲ الف، نشان‌دهنده تقویت میدان الکتریکی موضعی در رأس تیپ برای قطبش خطی است. 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 ۲ الف و ۲ ج هنگامی که فقط تیپ در شبیه‌سازی نقش دارد و در شکل ۲ ب و ۲ د برای TERS در حالت شکاف نمایش داده شده است. در حالت شکاف TERS، معمولاً از نانوپلات‌های^۲ طلای نازک و مسطح به‌عنوان 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 [۱۶]. در شکل ۲ الف و ۲ ب که پرتو قطبیده خطی

در ادامه به‌ارائه نتایج حاصل از شبیه‌سازی ساختارهای مختلف در نظر گرفته شده پرداخته و توضیحات و بحث‌های مربوطه نیز ارائه می‌گردد. ۱۵ ساختار در نظر گرفته شده در جدول ۱ در بخش‌های زیر با عنوان شماره شبیه‌سازی مورد اشاره قرار خواهند گرفت و بررسی خواهند شد.

ثابت‌های نوری مواد استفاده شده در شبیه‌سازی به‌ازای طول‌موج‌های ۵۳۲ nm، ۶۳۳ nm و ۷۸۵ nm در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. معرفی ثابت‌های نوری مواد استفاده شده در شبیه‌سازی در طول‌موج‌های ۵۳۲ nm، ۶۳۳ nm و ۷۸۵ nm [۱۵ و ۱۶].

ماده	ثابت دی الکتریک					
	بخش حقیقی			بخش موهومی (ضریب خاموشی)		
	۷۸۵	۶۳۳	۵۳۲	۷۸۵	۶۳۳	۵۳۲
	nm	nm	nm	nm	nm	nm
سیلیکون	۰/۰۰۶	۰/۰۱۵	۰/۰۳	۳/۶۸	۳/۸۶	۴/۱۳
طلا	۴/۷۳	۳/۳۶	۲/۱۸	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۴۴
نقره	۵/۶	۴/۳۹	۳/۵	۰/۰۳۸	۰/۰۳۱	۰/۳۳
آلومینیوم	۷	۶/۰۶	۵/۱	۱/۷۵	۰/۸۴	۰/۵۴
مس	۵/۰۲	۳/۵۸	۲/۶	۰/۱۰۲	۰/۱۰۹	۰/۹۴

مقایسه تقویت میدان الکتریکی در دو پیکربندی TERS با زیرلایه و بدون زیرلایه برای نشان دادن پیکربندی TERS با زیرلایه (حالت شکاف)، بستری از جنس طلا با ضخامت ۵ نانومتر در داخل منطقه شبیه‌سازی در نظر گرفته شده است. فاصله

² Nano plates

¹ Total field scattered field

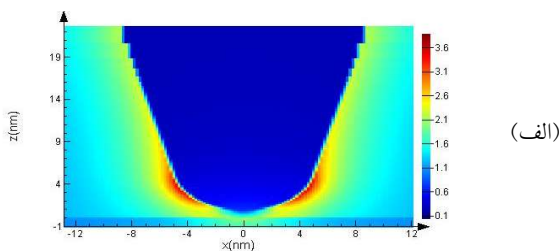
شکل ۲. توزیع میدان الکتریکی در رأس تیپ نقره تحت تابش طول‌موج ۵۳۲ نانومتر توسط الف: نور در امتداد محور تیپ (شبیه‌سازی شماره ۱) ب: نور قطبیده خطی در امتداد محور تیپ با فاصله ۱ نانومتر از یک بستر طلا (شبیه‌سازی شماره ۲) ج: نور قطبیده خطی عمود بر محور تیپ (شبیه‌سازی شماره ۳) و د: نور قطبیده خطی عمود بر محور تیپ با فاصله ۱ نانومتر از یک بستر طلا (شبیه‌سازی شماره ۴).

وجود لایه نازک فلزی به‌عنوان بستر شکل ۲ب و ۲د در مقایسه با چیدمان معمولی TERS شکل ۲الف و ۲ج باعث می‌شود که یک ناحیه محصور موضعی‌تر در اطراف رأس تیپ ایجاد شود. شبیه‌سازی‌ها افزایش شدت میدان الکتریکی را در محل اتصال بین تیپ و بستر فلزی نشان می‌دهند.

بررسی تأثیر استفاده از لایه محافظ نازک

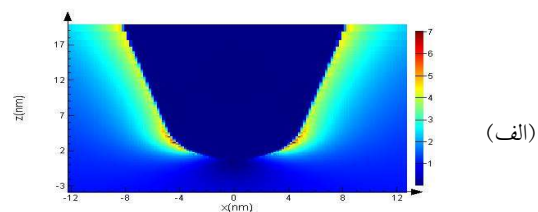
آلومینا در میزان تقویت میدان الکتریکی

اثر اپتیکی یک لایه محافظ دی‌الکتریک با افزودن یک لایه آلومینا به ضخامت نانومتر بر روی سطح مخروط فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به‌دست آمده در شکل ۳الف و ۳ب نشان داده شده است.

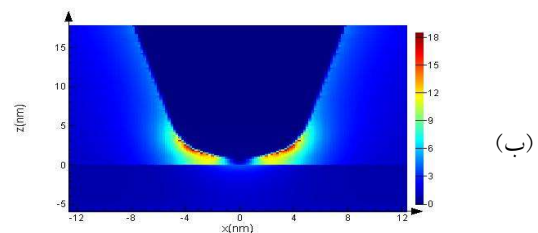


(الف)

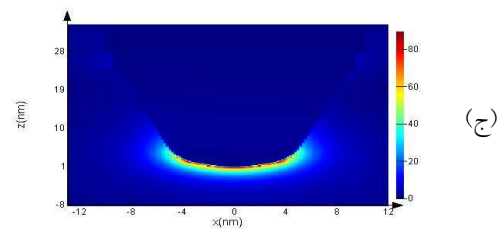
با پیکربندی تابش محوری می‌باشد، وجود تیپ باعث می‌شود که شدت میدان الکتریکی در رأس تیپ برابر صفر شود. هنگامی که نور قطبیده خطی از کنار به تیپ تابش می‌شود، میدان الکتریکی در سر تیپ محصور می‌شود شکل ۲ج و ۲د. تابش از کنار به‌طور خاص در هنگام بررسی نمونه‌های غیرشفاف (کدر) مفید است. در این حالت (تابش از کنار)، از عدسی میکروسکوپ^۱ با فاصله کاری بزرگ^۲ و در نتیجه توان تمرکز کم، در چیدمان تجربی استفاده می‌شود [۲۰].



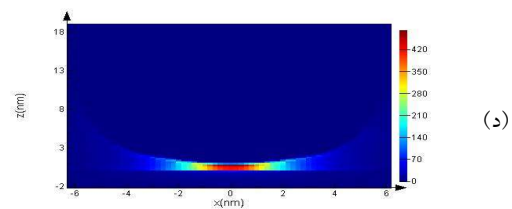
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

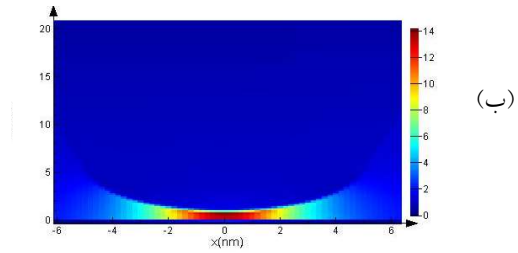
² Long working distances

¹ Microscope objectives

ورودی و میدان الکتریکی پراکنده از پیکربندی‌های مختلف شود.

بررسی تقویت میدان الکتریکی با استفاده از تپ سیلیکون

در اندازه‌گیری‌های TERS، نمونه باید روی یک زیرلایه مشخص قرار بگیرد. حضور زیرلایه شرایطی را فراهم می‌کند که جفت‌شدگی الکترومغناطیسی میدان-نزدیک بین تپ و زیر لایه به وجود آید. این جفت‌شدگی می‌تواند منجر به یک میدان الکتریکی تقویت شده شود که راه مؤثری را برای بهبود حساسیت آشکارسازی در سیستم TERS فراهم می‌کند. از بین تمام فلزات، طلا و نقره به دلیل دارا بودن چگالی الکترونی آزاد بالا و اثر LSPR قوی در ناحیه مرئی، به‌عنوان بهترین مواد برای ساخت تپ در سیستم TERS محسوب می‌شوند [۲۳]. به‌همین منظور، در شبیه‌سازی‌های صورت گرفته در این قسمت از طلا و نقره به‌عنوان زیرلایه با لایه‌نشانی استفاده شده است. ضخامت لایه‌نشانی ۱ نانومتر در نظر گرفته شده است. در شکل ۴ نمودارهای قرمز، مشکی و سبز زیرلایه از جنس طلا و در نمودار آبی زیرلایه از جنس نقره می‌باشد. در این قسمت از شبیه‌سازی، به مقایسه ماده سیلیکون با دو فلز نقره و طلا پرداخته شده است. همان‌طور که از نتایج شبیه‌سازی مشخص است، تپ سیلیکون به‌تنهایی نمی‌تواند میدان الکتریکی را زیاد تقویت کند. در اینجا تقویت ناچیزی که صورت می‌گیرد به دلیل اثر رعد و برق میله‌ای است [۱۱].



شکل ۳. توزیع میدان الکتریکی در رأس یک تپ از جنس نقره با شعاع تپ ۱۰ نانومتر و لایه‌نشانی ۱ نانومتر از جنس آلومینا واقع در فاصله ۱ نانومتری از یک بستر طلا. تپ در طول موج ۵۳۲ نانومتر توسط الف: نور قطبیده خطی در امتداد محور تپ (شبیه‌سازی شماره ۵) و ب: نور قطبیده خطی عمود بر محور تپ تحت تابش قرار می‌گیرد (شبیه‌سازی شماره ۶).

با توجه به شکل توزیع میدان، به نظر می‌رسد میزان جایگزیده شدن انرژی هم با اضافه شدن لایه آلومینا تحت تأثیر می‌باشد. افزودن ۱ نانومتر لایه محافظ دی‌الکتریک آلومینا به‌منظور کاهش اکسیداسیون و ساییدگی مکانیکی تپ، میزان افزایش میدان الکتریکی تقویت‌شده را کاهش می‌دهد. کاهش مشاهده شده می‌تواند ناشی از تغییر در بسامد تشدید پلاسمون سطحی باشد. اگر رأس تپ فلزی به‌عنوان یک نانو کره در نظر گرفته شود، شرایط تشدید پلاسمون شبه‌استاتیکی دوقطبی برای این تپ عبارتست از [۲۱]:

$$\varepsilon_{metal} = -2\varepsilon_{medium} \quad ۱$$

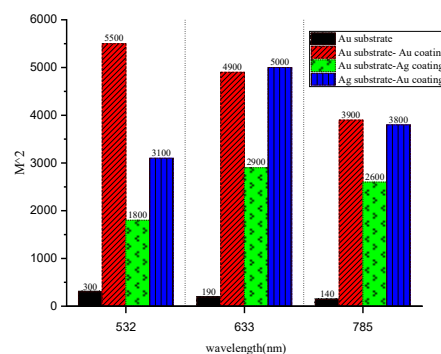
که در آن ε_{medium} و ε_{metal} به ترتیب گذردهی کره فلزی و محیط اطراف است. در نتیجه، افزودن یک لایه دی‌الکتریک می‌تواند تشدید پلاسمونی محل اتصال تپ-بستر را تغییر دهد، بنابراین باعث کاهش تقویت میدان الکتریکی موضعی شود. وجود لایه دی‌الکتریک آلومینا همچنین می‌تواند باعث تداخل مخرب نور

جنس لایه‌نشانی با ضریب خاموشی کمتر نسبت به جنس زیرلایه در افزایش میزان تقویت میدان اهمیت ویژه‌ای دارد. واضح است که بیشترین تقویت با استفاده از زیر لایه طلا و لایه‌نشانی طلا اتفاق می‌افتد که این تقویت میدان الکتریکی ناشی از اثر جفت‌شدگی دو قطبی-دوقطبی بین لایه‌نشانی طلا و زیرلایه طلا می‌باشد. در کارهای قبلی، تیپ سیلیکون تحت زاویه تابش ۵۰ درجه به‌تنهایی شدتی در حدود ۳۵ ایجاد کرده است [۱۱]. ولی در اینجا، برای تیپ سیلیکون با زیرلایه و لایه‌نشانی از جنس طلا، تحت تابش ۹۰ درجه شدتی در حدود ۵۵۰۰ را مشاهده می‌کنیم.

مقایسه تقویت میدان الکتریکی در تیپ طلا

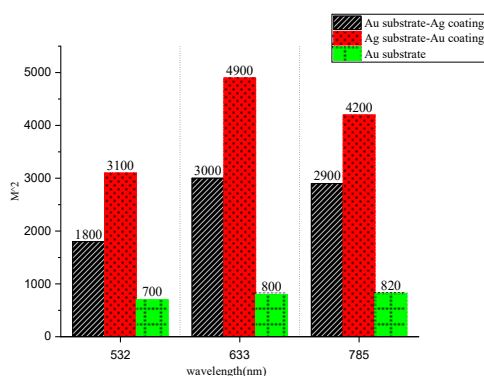
زیرلایه نقره و بالعکس

در این بخش، تأثیر قرار دادن زیرلایه طلا در فاصله ۱ نانومتری از تیپ نقره و بالعکس در تقویت میدان الکتریکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج مقایسه‌ای مربوط به تقویت میدان در حالت تیپ نقره، زیرلایه طلا و تیپ طلا، زیرلایه نقره در شکل ۵ ارائه شده است. مطابق شکل ۵، میزان تقویت میدان الکتریکی هنگامی که تیپ طلا و زیرلایه نقره است نسبت به حالتی که تیپ نقره و زیرلایه طلا است بسیار بیشتر است. در اینجا نیز استنباط می‌شود جنس لایه‌نشانی تیپ با ضریب خاموشی کمتر نسبت به جنس زیرلایه، در افزایش میزان تقویت میدان الکتریکی تأثیر بیشتری دارد.



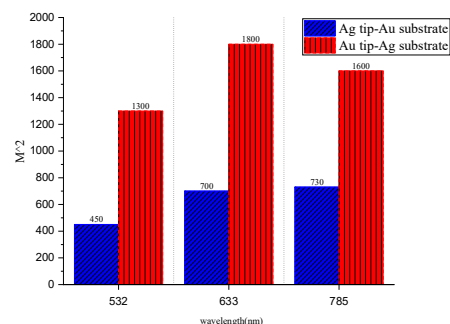
شکل ۴. وابستگی تقویت میدان الکتریکی (M^2) در طول موج‌های مختلف به جنس زیرلایه و لایه‌نشانی روی تیپ سیلیکون. دلیل آن این است که با پایین بودن غلظت بار آزاد در سیلیکون خالص، SPR ($10^{16} - 10^{13} cm^{-3}$) به‌سختی می‌تواند در ناحیه مرئی برانگیخته شود. وجود زیرلایه طلا به‌دلیل اثرات پلاسمونیک باعث بهبود تقویت میدان الکتریکی شده است. در شکل ۳ نمودار مشکی نسبت به سایر نمودارها تقویت میدان الکتریکی کمتری را ایجاد کرده است. به‌منظور بهبود حساسیت سیستم TERS، از لایه‌نشانی فلز روی تیپ سیلیکون استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود لایه‌نشانی طلا نسبت به لایه‌نشانی نقره تقویت میدان الکتریکی بیشتری را نشان می‌دهد. این مشاهدات می‌تواند به‌دلیل ضرایب خاموشی برای نقره و طلا باشد. نقره سهم بزرگی از نور ورودی را در مقایسه با طلا جذب می‌کند، در نتیجه تقویت میدان الکتریکی را کاهش می‌دهد. پس هر چه ضریب خاموشی فلز کوچکتر باشد، تقویت میدان الکتریکی آن بیشتر است. در نمودار قرمز لایه‌نشانی طلا و زیر لایه نقره است و نسبت به نمودار سبز تقویت میدان الکتریکی بیشتری را نیز ایجاد کرده است. با مقایسه نتایج به‌نظر می‌رسد

با افزایش طول‌موج تقویت میدان الکتریکی افزایش یافته است. در [۱۲] از لایه‌نشانی آلومینیوم بر روی تیپ سیلیکونی AFM برای اندازه‌گیری TERS استفاده شده است و یک سیگنال واضح TERS نزدیک به UV مشاهده شده است. وجود زیرلایه طلا باعث تقویت بیشتر میدان الکتریکی می‌شود. هنگامی که تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی نقره و زیرلایه طلا باشد تقویت میدان الکتریکی به خوبی بهبود یافته و تقویتی در حدود ۳۰۰۰ ایجاد می‌شود.



شکل ۶. وابستگی تقویت میدان الکتریکی (M^2) در طول موج‌های مختلف به جنس زیرلایه و لایه‌نشانی روی تیپ آلومینیوم.

مطابق جدول ۲، ضریب خاموشی نقره کمتر از آلومینیوم می‌باشد در نتیجه نقره تقویت بهتری ایجاد می‌کند. در حالتی که تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی طلا و زیرلایه نقره باشد، تقویتی در حدود ۴۹۰۰ را ایجاد می‌کند. با مقایسه این سه حالت با یکدیگر، از آنجایی که ضریب خاموشی طلا کمتر از نقره می‌باشد هنگامی که طلا به‌عنوان لایه‌نشانی استفاده شود، تقویت بهتری را از خود نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد همان‌طور که نتایج قبلی هم نشان می‌دادند جنس لایه‌نشانی تیپ با ضریب



شکل ۵. مقایسه تقویت میدان الکتریکی (M^2) در طول موج‌های مختلف برای تیپ نقره، زیرلایه طلا و بالعکس.

در شکل ۵ نمودار آبی، با افزایش طول‌موج شدت میدان الکتریکی افزایش می‌یابد ولی در نمودار قرمز با افزایش طول‌موج شدت ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. از آنجایی که ضریب خاموشی طلا کمتر از نقره می‌باشد، در نتیجه تقویت بهتری را از خود نشان می‌دهد. در کارهای قبلی، تیپ طلا به‌تنهایی افزایشی در حدود ۲۵۰ و تیپ نقره به‌تنهایی افزایشی در حدود ۱۷۰ را ایجاد می‌کند [۱۴] ولی در اینجا تیپ طلا با زیرلایه نقره، افزایشی در حدود ۱۸۰۰ و تیپ نقره با زیرلایه طلا، افزایشی در حدود ۷۳۰ ایجاد می‌کند.

بررسی تقویت میدان الکتریکی با استفاده از

تیپ آلومینیوم

در این قسمت به مقایسه سه حالت مختلف الف: تیپ آلومینیوم و زیرلایه طلا، ب: تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی نقره و زیرلایه طلا، و ج: تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی طلا و زیرلایه نقره می‌پردازیم. همان‌طور که در شکل ۶ نمودار سبز مشخص است تیپ آلومینیوم به‌تنهایی تقویت الکتریکی در حدود ۸۲۰ را ایجاد کرده است و

مسئله می‌تواند این باشد که مطابق جدول ۲، ضریب خاموشی مس کمتر از نقره است، در نتیجه مس تقویت بهتری را ایجاد می‌کند. مطابق شکل ۷، نمودار قرمز ترکیب دو فلز نقره و مس تقویتی در حدود ۳۵۰۰ را ایجاد می‌کنند. نقره و مس ضریب خاموشی کوچکی دارند و استفاده از این دو فلز با هم تقویت بهتری ایجاد می‌کند.

در جدول ۳ نتایج شبیه‌سازی‌هایی که در بخش‌های قبل مورد بحث قرار گرفت به اختصار ارائه شده است. در این جدول بهترین تقویت‌های به دست آمده (بخش‌های تیره شده) به ازای شبیه‌سازی‌های شماره ۸، ۱۰، ۱۴ و ۱۵ معرفی شده در جدول ۲ است.

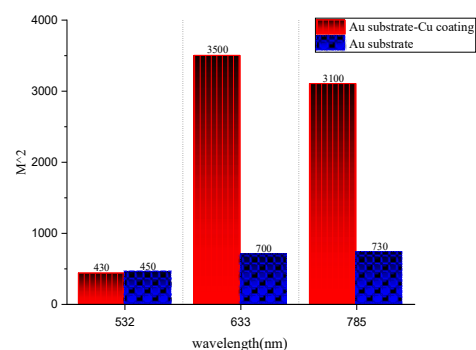
جدول ۳. خلاصه نتایج حاصل از ۳۵ ترکیب انجام شده در شبیه‌سازی‌ها.

Tip	Substrate	Coating	λ (nm)	$M^2 = \frac{ E ^2}{ E_0 ^2}$	
Ag	Au	-	532	450	
			633	700	
			785	730	
		-	532	80	
		Al ₂ O ₃	532	14	
			Al	532	1300
	633			1600	
	Cu	532	430		
		633	3500		
		785	3100		
	Au	Ag	-	532	1300
			633	1800	
785			1600		
Si	Au	-	532	300	
			633	190	
			785	140	
		Au	532	5500	
			633	4900	
			785	3900	
	Ag	532	1800		
		633	2900		
		785	2600		
	Ag	Au	532	3100	
			633	5000	
			785	3800	
Al	Au	-	532	799	
		633	800		

خاموشی کمتر نسبت به جنس زیرلایه، در افزایش میزان تقویت میدان تأثیر بیشتری دارد. در کارهای قبلی، برای تیپ آلومینیوم به تنهایی افزایش در حدود ۴۳ را مشاهده کردیم [۱۴] ولی در اینجا تیپ آلومینیوم با لایه‌نشانی طلا و زیرلایه نقره افزایشی در حدود ۴۹۰۰ را ایجاد می‌کند.

مقایسه تقویت میدان الکتریکی در دو حالت الف- تیپ نقره، زیرلایه طلا و ب- تیپ نقره با لایه‌نشانی مس، زیرلایه طلا

در این مرحله به بررسی اثر استفاده از مس به عنوان لایه‌نشانی بر روی تیپ نقره می‌پردازیم. در هر دو حالت زیرلایه از جنس طلا می‌باشد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷. تقویت میدان الکتریکی (M^2) در طول موج‌های مختلف برای تیپ نقره، زیرلایه طلا در دو حالت با لایه‌نشانی مس و بدون لایه‌نشانی.

همان‌طور که از شکل مشخص است تیپ نقره تقویتی در حدود ۷۳۰ را ایجاد می‌کند. ولی هنگامی که تیپ نقره باشد و از مس به عنوان لایه‌نشانی استفاده شود، تقویت میدان الکتریکی بهتری را ایجاد می‌کند. دلیل این

آلومینیوم کمتر است. در نتیجه تقویت بهتری را از خود نشان می‌دهد.

مرجع‌ها

- [1] R.S. de Jong, A spectroscopy facility for many. *Nature Astronomy* **3** (2019) 574.
<https://doi.org/10.1038/s41550-019-0808-x>.
- [2] A. Safi, Bahreini, M. Tavassoli, S.H. Comparative Study of Two Methods of Orthogonal Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Aluminum. *Optics and Spectroscopy* **120** (2016) 367–378.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X16030024>.
- [3] M Bahreini, Role of optical spectroscopic methods in neuro-oncological sciences, *Journal of Lasers in Medical Science* **6** (2015) 51–61.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4431964>.
- [4] C. Gao, W. Lin, J. Wang, R. Wang, J. Wang, Principle and application of tip-enhanced raman scattering, *Plasmonics* **13** (2018) 1343-1358.
<https://doi.org/10.1007/s11468-017-0638-6>.
- [5] J. Wessel, Surface-enhanced optical microscopy, *Journal of Optical Society of America B* **2** (1985) 1538-1541.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.001538>
- [6] G.L. Bartolomeo, Y. Zhang, N. Kumar, R. Zenobi, Molecular Perturbation Effects in AFM-Based Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Contact versus Tapping Mode. *Analytical Chemistry* **93** (2021) 15358-15364.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c03004>

			785	820
		Ag	532	1800
			633	3000
			785	2900
	Ag	Au	532	3100
			633	4900
			785	4200

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر حضور یک بستر فلزی نازک و همچنین اثر لایه‌نشانی تیپ در ساختار طیف‌سنجی تقویت شده با تیپ است. در این مقاله سیستم TERS با ساختارهایی متشکل از پنج ماده طلا، نقره، آلومینیوم، مس و سیلیکون بررسی و نتایج مربوط به میزان تقویت محاسبه و ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد با استفاده از یک لایه نازک از جنس طلا به‌عنوان یک بستر برای اندازه‌گیری TERS، می‌توان افزایش قابل توجهی در حساسیت به‌دست آورد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن یک لایه محافظ نازک به تیپ TERS به‌منظور کاهش اکسیداسیون و ساییدگی مکانیکی، شدت میدان الکتریکی را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد. همچنین به‌منظور تقویت میدان الکتریکی و در نتیجه بهبود حساسیت سیستم TERS، اثر لایه‌نشانی فلز طلا و نقره روی تیپ‌های سیلیکونی رایج در SPM بررسی شده است. مطابق نتایج به‌دست آمده، در حالتی که لایه‌نشانی و بستر هر دو از جنس طلا باشند، بیشترین تقویت میدان ایجاد می‌شود. در موارد دیگر اثر لایه‌نشانی فلز بر روی تیپ فلزی در حضور زیرلایه فلزی بررسی شد. همان‌طور که مشاهده شد هر چه ضریب خاموشی ماده فلزی کمتر باشد تقویت میدان الکتریکی بیشتری ایجاد می‌شود. ضریب خاموشی طلا نسبت به مس، نقره و

- M. Bahreini, Investigating the effect of gold coating on the silicon tip in electric field enhancement of tip-enhanced Raman spectroscopy system, *1th Conference on Optoelectronics, Applied Optics and Microelectronics (OAM)* Ardabil, Iran (2019).
<http://repository.uma.ac.ir/id/eprint/11040>
- [11] M. Bahreini, Design and optimization of tip-enhanced Raman spectroscopy system, *25th Iranian conference of optic and photonic (ICOP2019)* (2019).
<http://opsi.ir/article-1-1670-en.html>
- [12] N.K. Zanjani, S. Vedraïne, F. Lagugné-Labarhet, Localized enhancement of electric field in tip-enhanced Raman spectroscopy using radially and linearly polarized light, *Optics Express* **21** (2013) 25271-25276.
<https://doi.org/10.1364/oe.21.025271>
- [13] M.M. Sartin, H. Su, X. Wang, B. Rena, Tip-enhanced Raman spectroscopy for nanoscale probing of dynamic chemical systems, *The Journal of Chemical Physics* **153** (2020) 170901.
<https://doi.org/10.1063/5.0027917>
- [14] C.A. Barrios, A.V. Malkovskiy, A.M. Kisliuk, A.P. Sokolov, M.D. Foster, Highly stable, protected plasmonic nanostructures for tip enhanced Raman spectroscopy, *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **113** (2009) 8158–8161.
<https://doi.org/10.1021/jp8098126>
- [15] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Physical review B* **6** (1972) 4370.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>
- E.D. Palik, Gallium Arsenide (GaAs), *Handbook of optical constants of solids* (1985) 429-443.
- [7] J. Stadler, B. Oswald, T. Schmid, R. Zenobi, Characterizing unusual metal substrates for gap-mode tipenhanced Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* **44** (2013) 227-233.
<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4169>
- [8] X. Chen, P. Liu, Z. Hu, L. Jensen, High-resolution tip-enhanced Raman scattering probes sub-molecular density changes, *Nature communications* **10** (2019) 1-9.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10618-x>
- [9] L. Meng, M. Sun, J. Chen, Z. Yang, A nanoplasmonic strategy for precision in-situ measurements of tip-enhanced Raman and fluorescence spectroscopy, *Scientific reports* **6** (2016) 1-7.
<https://doi.org/10.1038/srep19558>
- [10] C. Lee, S.T. Kim, B.G. Jeong, S.J. Yun, Y.J. Song, Y.H. Lee, D.J. Park, M.S. Jeong, Tip-enhanced Raman scattering imaging of two-dimensional tungsten disulfide with optimized tip fabrication process, *Scientific reports* **7** (2017) 1-7.
<https://doi.org/10.1038/srep40810>
- M. Bahreini, The effect of substrate on electric field enhancement of tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), *The 6th Biennial International Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials (UFGNSM)*, Kish, Iran (2017).
<https://doi.org/10.1063/1.5018945>
- M. Bahreini, The dependence of electric field enhancement on the tip parameters in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), *1st national conference on nano from synthesis to industry* (2017).
https://www.civilica.com/Paper-NFSI01-NFSI01_183.html

<https://doi.org/10.1016/B978-012544415-6.50018-2>

[16] N. Kazemi-Zanjani, S. Vedraïne, F. Lagugné-Labarthe, Localized enhancement of electric field in tip-enhanced Raman spectroscopy using radially and linearly polarized light, *Optics Express* **21** (2013) 25271-25276.

<https://doi.org/10.1364/OE.21.025271>

[17] S. Vedraïne, P. Torchio, D. Duche, F. Flory, J.J. Simon, J. Le Rouzo, L. Escoubas, Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* **95** (2011) S57-S64.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.045>

[18] C. Huber, A. Trügler, U. Hohenester, Y. Prior, W. Kautek, Optical near-field excitation at commercial scanning probe microscopy tips: a theoretical and experimental investigation, *Physical chemistry chemical physics* **16** (2014) 2289-2296.

<https://doi.org/10.1039/C3CP51730F>

[19] D. Kim, C. Lee, B.G. Jeong, S.H. Kim, M.S. Jeong, Fabrication of highly uniform nanoprobe via the automated process for tip-enhanced Raman spectroscopy, *Nanophotonics* **9** (2020) 2989-2996.

<https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0210>