

Усиление локальных электромагнитных полей оптическими периодическими резонаторами

А.К.Сарычев, А.В.Иванов, К.Н.Афанасьев, И.В.Быков, И.А.Богинская, И.Н.Курочкин, А.Н.Лагарьков, А.М.Мерзликин, В.В.Михеев, Д.В.Негров, И.А.Рыжиков, М.В.Седова

Исследованы периодически профилированные метаповерхности кремния и такие же поверхности, покрытые тонким слоем серебра, с целью увеличения отношения сигнал/шум при наблюдении комбинационного рассеяния света от молекулярных соединений. Шумом при этом является неизбежная фоновая люминесценция молекул. Экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования демонстрируют аномальный оптический отклик, возникающий вследствие возбуждения металлодиэлектрических поверхностных резонансов. Продемонстрирован усиленный сигнал комбинационного рассеяния от органических молекул 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной) кислоты (ДТНБ), нанесенных на метаповерхность. Предложенная метаповерхность позволяет достичь значительного увеличения сигнала КР по сравнению с сигналом люминесценции и является эффективной подложкой для реализации гигантского комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: метаповерхность, плазмонный резонанс, диэлектрические резонаторы, кремний, наноструктуры, гигантское комбинационное рассеяние света.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к высокодобротным оптическим резонаторам с низкими потерями в связи с их широким использованием как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Возбуждение поверхностных плазмонов в металлических наночастицах часто используется для усиления локального электрического поля [1]. Однако оптический отклик металлов демпфируется большими омическими потерями, которые вызваны межзонными и внутризонными переходами, а также поверхностным рассеянием электронов. Общим недостатком всех наноструктурированных металлов, используемых при исследовании гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, является химическая нестабильность и деградация на воздухе, что приводит к неконтролируемому изменению их поверхностей. Наиболее стабильны золотые наноструктуры, однако золото имеет большие межзонные потери в большей части видимого диапазона ($\lambda < 600$ нм) [2]. Диэлектрические резонаторы являются очевидной альтернативой металлическим наночастицам. Электромагнитные резонансы можно возбудить в любом образце диэлектрика с низкими потерями. Среди всех электромагнитных мод наи-

большей добротности ($Q = 10^7 - 10^9$ [3–8]) достигают моды шепчущей галереи. Оптические резонаторы, в которых реализуются моды шепчущей галереи, могут быть изготовлены из кремния, а также из полупроводников III–V групп и иметь форму диска, сферы, цилиндра или тора.

Впервые общее аналитическое решение для поверхностного плазмона, возбужденного в тонкой металлической пленке с модулированной толщиной, было получено в работе [9], где показано, что в пленке происходит усиление оптических эффектов, в том числе возникновение оптической бистабильности. Плазмонные моды, возбуждаемые в металлодиэлектрических многослойных структурах, исследованы в работах [10–23]. В работе [16] авторы рассматривают кольцо металлических наночастиц, взаимодействующих друг с другом, а также со смежным диэлектрическим микрорезонатором. Плазмонный резонанс в кольце приводит к значительному увеличению электромагнитного поля вблизи поверхности диэлектрического микрорезонатора вдали от кольца. Стоит отметить, что это поле усиливается в меньшей степени в случае разделенных металлических наночастиц и диэлектрических микрорезонаторов [15]. Распространение света в диэлектрических метаматериалах обсуждается в обзоре [22]. Усиление электрического поля и эффект ГКР в периодических метапленках на основе диэлектрических микрогребней в микроволновом и оптических диапазонах исследованы в работах [13, 21, 24–28]. Диэлектрические резонансы в случайных фасетчатых метапленках на основе церия были рассмотрены в [29]. Экспериментальное наблюдение усиления эффекта ГКР в серебряных наночастицах на поверхности пористого кремния обсуждается в работе [30].

В настоящей работе мы исследуем взаимодействие света с диэлектрической метаповерхностью, образованной из периодических кремниевых гребней с тонким поверхностным слоем серебра. На метаповерхности могут реализовываться металлодиэлектрические резонансы в

А.К.Сарычев, А.В.Иванов, К.Н.Афанасьев, И.В.Быков, И.А.Богинская, А.Н.Лагарьков, А.М.Мерзликин, И.А.Рыжиков, М.В.Седова. Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13; e-mail: sarychev_andrey@yahoo.com

И.Н.Курочкин. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

В.В.Михеев, Д.В.Негров. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, ул. Первомайская, 5

Поступила в редакцию 9 октября 2018 г., после доработки – 18 октября 2018 г.

видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Исследуются аномальные оптические свойства метаповерхности. Демонстрируется эффект ГКР на такой кремниевой метаповерхности с нанесенными на нее молекулами 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной) кислоты (ДТНБ), которые выполняют роль индикатора локального усиления оптического электромагнитного поля.

2. Изготовление образцов

При исследовании КР света наблюдение полезного сигнала КР затруднено присутствием фоновой люминесценции. Поэтому используются различные способы и методы, позволяющие увеличить отношение интенсивностей КР и люминесценции (отношение сигнал/шум). Мы предлагаем новый подход к решению такой задачи и для этого исследуем метаповерхность кремния, выполненную в виде микрогребней. Основное преимущество использования кремния в роли базового материала заключается в том, что в нем практически отсутствует люминесценция при взаимодействии с оптическим излучением. Кроме того, показатель преломления кремния $n + ik$ для видимой области спектра велик, а потери малы, например, для $\lambda = 700$ нм $n \approx 3.8$, $k \approx 0.01$ (рис.1).

Оптические потери в кремнии в видимой части спектра увеличиваются при уменьшении длины волны. Поскольку коэффициент усиления G сигнала ГКР приблизительно пропорционален четвертой степени локального электрического поля: $G \cong |E(r)/E_0|^4 \sim Q^4$ (см. [1], Разд. 3.6), для увеличения сигнала КР на три порядка достаточно иметь добротность $Q > 5$. Кремниевые гребни (рис.2)

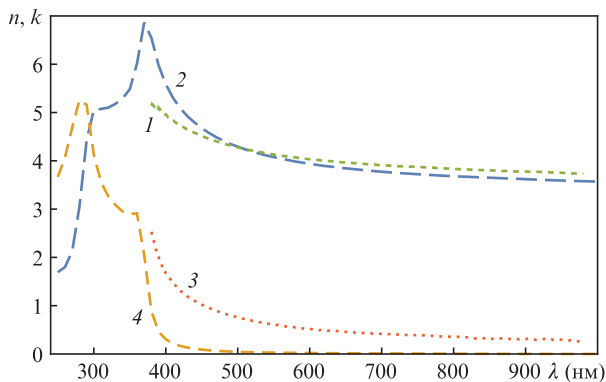


Рис.1. Экспериментально измеренные вещественные n (1, 2) и мнимые k (3, 4) части показателя преломления кремния; (1, 3) – настоящая работа, (2, 4) – данные из [31].

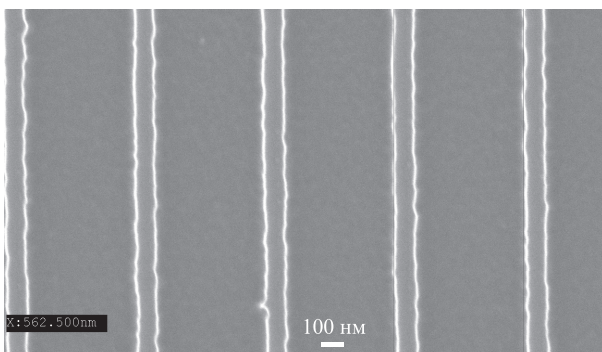


Рис.2. СЭМ-изображение метаповерхности из кремния со следующими параметрами: период 560 нм, высота гребня 70 нм, ширина 120 нм.

можно рассматривать как «диэлектрические» резонаторы. При любой конфигурации добротность кремниевого резонатора ограничена омическими потерями, т.к. добротность оценивается как $Q \approx n/k > 5$. Таким образом, метаповерхности на основе кремния могут быть использованы в качестве подложек для увеличения интенсивности ГКР (ГКР-подложки) в области длин волн, больших ~ 550 нм.

Рассмотрим метаповерхность в виде микрогребней из кремния Si (100) (рис.2). Структура сформирована на подложке Si (100) с использованием высокоразрешающей электронно-лучевой литографии (установка Crestec CABL 9000C) и последующего ионного травления кремния (установка CORIAL 200I). Для того чтобы достичь требуемых размеров гребней и углублений, травление осуществлялось через слой электронного резиста ARP 6200.04 в газовой смеси SF_6/Ar с высоким напряжением смещения. Высокое напряжение смещения в сухом процессе травления приводит к высокой скорости травления резиста, поэтому глубина выемок ограничена его толщиной (80 нм). Резистивный слой предварительно подвергся воздействию ускоряющего напряжения 50 кВ и дозы облучения 160 мкКл/см², после чего обработан проявителем AR 600-546. На поверхность кремниевых подложек в одной из серий был нанесен тонкий слой серебра толщиной ~ 20 нм методом электронно-лучевого испарения после удаления резиста. Морфология метаповерхности с геометрическими параметрами показана на рис.2.

3. Отражение от метаповерхности

Экспериментально были определены спектральные зависимости коэффициентов отражения света от метаповерхности с нанесенным слоем серебра и без такого слоя в диапазоне углов падения α от 20° до 70° и для различных направлений поляризации падающего света. Можно выделить четыре таких направления. Введем вектор q , который является проекцией волнового вектора света k на плоскость метаповерхности. Направление поляризации, когда вектор q перпендикулярен направлению гребней, а электрическое поле E находится в плоскости падения, обозначим R_{\perp} , а коэффициент отражения света в этом случае – R_{\perp} . Коэффициент отражения R_{\parallel} соответствует случаю, когда q и E параллельны направлению гребней, $R_{S\parallel}$ – случаю, когда q параллелен, а E перпендикулярен направлению гребней, $R_{S\perp}$ – случаю, когда q перпендикулярен, а E параллелен направлению гребней. Результаты экспериментов и расчетов для четырех поляризаций падающего света демонстрируют минимумы в зависимостях, которые смещаются при изменении угла падения (рис.3–5).

На рис.3 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения света от структуры без поверхностного слоя серебра, на рис.4 – аналогичные зависимости при наличии поверхностного слоя серебра толщиной 20 нм, а на рис.5 – результаты экспериментов и результаты численных расчетов для структуры с поверхностным слоем серебра. Численные расчеты проведены методом конечных элементов в системе COMSOL.

Спектральные положения основных резонансов приблизительно совпадают с длиной волны, соответствующей возникновению первого порядка дифракции, и приближенно описываются уравнением $\lambda = L(1 + \sin\alpha)$, где L – период структуры. Можно предположить, что наблю-

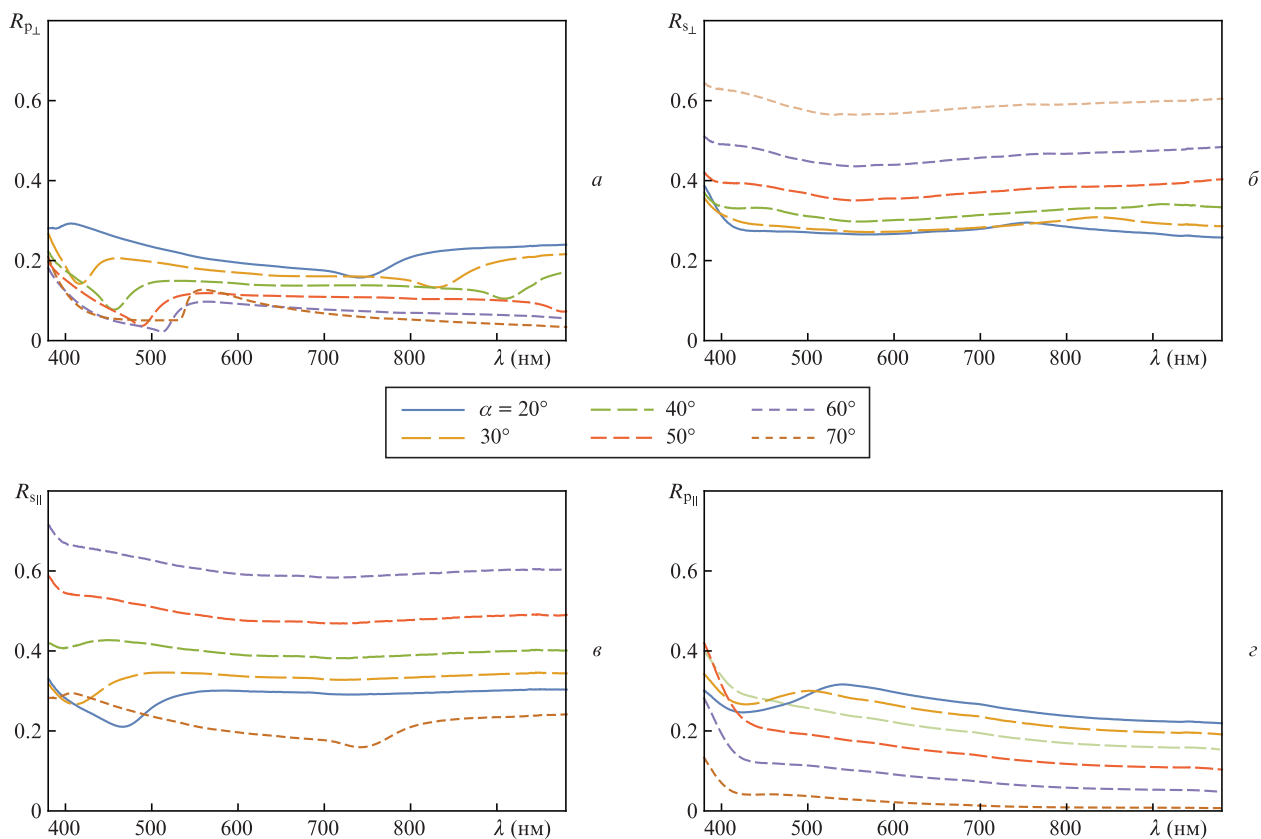


Рис.3. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения света от металлов поверхности (рис.2) без серебряного напыления для различных углов падения света и разных его поляризаций.

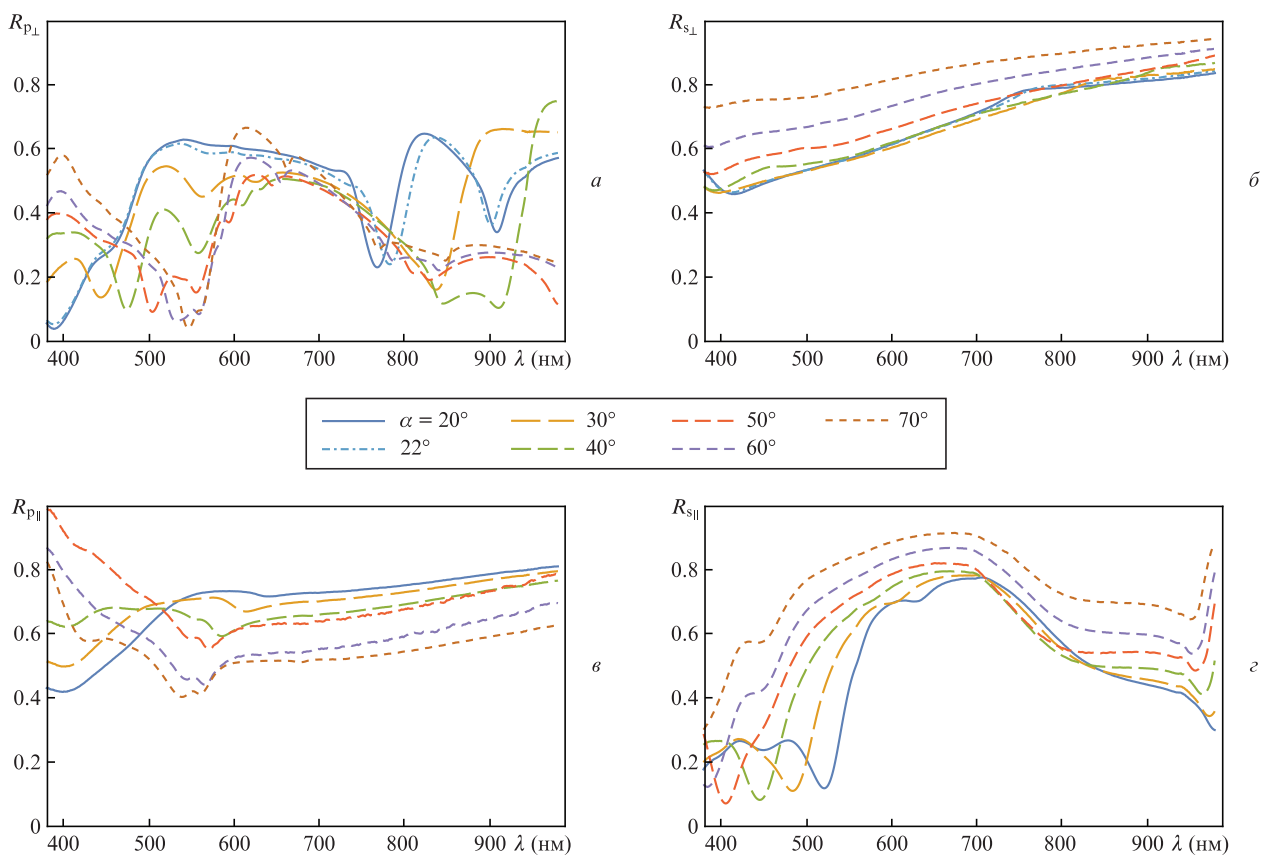


Рис.4. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения света от металлов поверхности (рис.2) с напыленным слоем серебра толщиной 20 нм для различных углов падения света и разных его поляризаций.

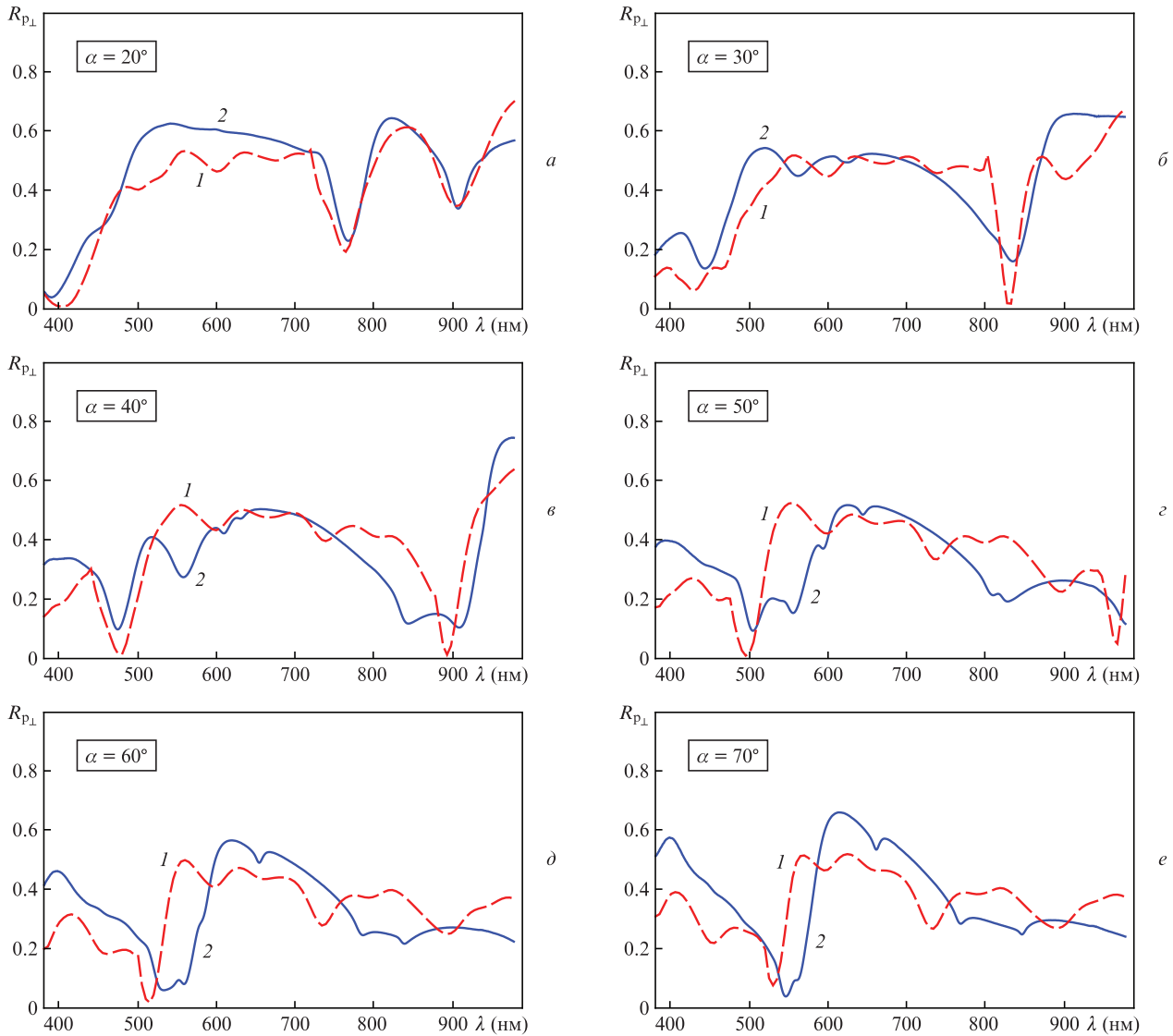


Рис.5. Результаты компьютерного моделирования (1) и экспериментального измерения (2) спектральных зависимостей коэффициента отражения света от метаповерхности с напыленным слоем серебра. Эксперименты и расчеты проводились при следующих параметрах метаповерхности: период структуры 536 нм, высота гребней 70 нм, ширина гребней 120 нм, толщина поверхностного слоя серебра 25 нм, толщина слоя серебра на боковых сторонах гребней ~10 нм.

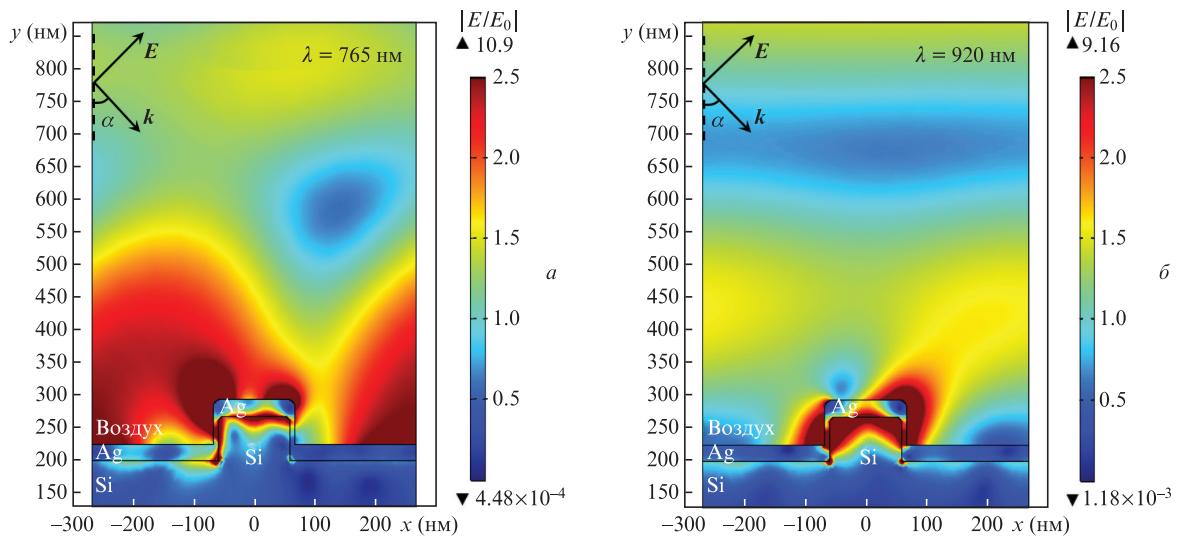


Рис.6. Распределения напряженности электрического поля E на резонансных длинах волн (рис.5) в поперечном сечении элементарной ячейки метаповерхности для отражения света с поляризацией p_{\perp} и углом падения 20° ; E_0 – напряженность поля падающей световой волны. Цветное изображение помещено на нашем сайте www.quantum-electron.ru.

даемые резонансы схожи с аномалиями Вуда и связаны с возбуждением поверхностных волн в метаповерхности при дифракции падающей волны на периодической решетке. Возбуждение плазмонных мод и аномалий Вуда в металлических и металлodieлектрических периодических решетках обсуждалось в работах [23, 32–34]. Оптические потери в серебре, как и в кремнии, малы при $\lambda > 500$ нм, поэтому падение коэффициентов отражения ниже 20%, демонстрируемое на рис.4,а, обусловлено усилением электрического поля в метаповерхности (рис.6). Рассмотрим коэффициент отражения при малом угле падения ($\alpha = 20^\circ$) (рис.5,а). Ярко выраженные минимумы вблизи длин волн $\lambda = 765$ и 920 нм демонстрируют два различных типа резонансов, показанных на рис.6. Угловое положение наблюдаемого минимума отражения при $\lambda = 765$ нм определяется периодом решетки. Первый резонанс (рис.6,а) возбуждается вследствие дифракции и концентрируется преимущественно в области между гребнями, в то время как второй резонанс генерируется из-за возникновения стоячей волны в металлodieлектрическом гребне. Следует отметить, что в процессе напыления серебра происходит осаждение его частиц не только на вершину структурированной области, но также и на боковые границы гребней. Полученные результаты показывают, что можно варьировать положение областей на метаповерхности, в которых возбуждаются электромагнитные резонансы, изменяя период структуры и угол падения света на нее.

4. Сигнал комбинационного рассеяния света

В результате экспериментов было получено усиление сигнала КР света молекулами ДТНБ, распределенными по метаповерхности. Молекула ДТНБ имеет хорошо известный спектр КР и выступает в роли индикатора ГКР. Для эксперимента был приготовлен спиртовой раствор ДТНБ с концентрацией 4 г/л. Нанесение ДТНБ на метаповерхность осуществлялось через силиконовую маску, выполненную в виде идентичных отверстий диаметром 1.2 мм и глубиной 1 мм. Такой процесс нанесения анализита обусловлен необходимостью равномерного распределения ДТНБ по метаповерхности.

Спектры КР при возбуждении лазерным излучением на $\lambda = 785$ нм регистрировались с помощью спектрометра WiTec. Использовался объектив с увеличением $50\times$ и разрешением 500 нм. Исследовались спектры КР для молекул ДТНБ, которые были нанесены на структурированные области образцов, состоящие из периодических гребней. Измерялся сигнал от кремниевой метаповерхности и от метаповерхности, покрытой тонкой (20 нм) серебряной пленкой. Полученные результаты сравнивались с сигналом КР от молекул ДТНБ, нанесенных на неструктурированную часть образцов. Использовалось возбуждающее лазерное излучение с двумя типами поляризации – с векторами напряженности электрического поля, направленными вдоль и поперек гребней. Время каждого измерения составляло 10 с, мощность лазерного излучения равнялась ~ 2 мВт. Сигнал КР регистрировался при частоте стоксова сдвига равной 1338 см^{-1} . Линия КР с таким сдвигом относительно частоты падающего света является наиболее интенсивной в спектре КР молекул ДТНБ. Экспериментальный сигнал КР был усреднен по нескольким областям метаповерхности (рис.7). Полученные предварительные результаты демонстрируют существенно большую интенсивность сигнала КР от молекул ДТНБ в слу-

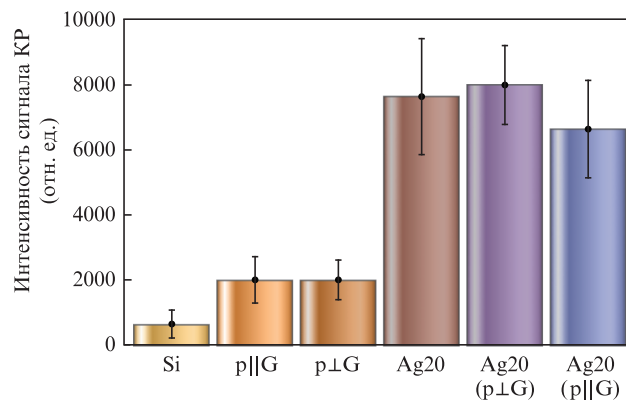


Рис.7. Гистограмма интенсивности сигналов КР от различных поверхностей на основной стоксовой частоте ДТНБ 1338 см^{-1} : Si – гладкая поверхность пленки кремния без поверхностного слоя серебра; p||G и p⊥G – структурированные области образца без поверхностного слоя серебра (метаповерхности), электрические поля направлены вдоль гребней и перпендикулярно к ним соответственно; Ag20 – область гладкой пленки кремния с поверхностным слоем серебра толщиной 20 нм; Ag20(p⊥G) и Ag20(p||G) – структурированные области образца с поверхностным слоем серебра (метаповерхности), электрические поля направлены перпендикулярно гребням и вдоль них соответственно.

чае гребенчатой метаповерхности без серебра (p||G, p⊥G на гистограмме) по сравнению с сигналом, полученным в области плоской пленки (Si на гистограмме). Более того, сигнал КР света зависит от направления поляризации света по отношению к направлению гребней. Следует отметить, что основной вклад в увеличение сигнала ГКР вносит электромагнитный фактор усиления. «Химический» вклад в усиление за счет образования химической связи между молекулами и подложкой сильно зависит от электронной структуры как поверхности, так и подложки [35–37]. Процесс образования химической связи «ТНБ–металл» происходит в результате разрыва дисульфидных мостиков в молекуле ДТНБ. Однако мы зарегистрировали усиление сигнала КР и в случае образца без серебряного напыления, что можно рассматривать как демонстрацию чисто электромагнитного усиления сигнала КР. Отметим, что результаты измерения сигнала КР, полученные в случае образцов с серебряным покрытием, неоднозначны (обозначения Ag20, Ag20(p⊥G), Ag20(p||G) на гистограмме рис.7). Во-первых, существовала значительная погрешность результатов измерений, во-вторых, не решена проблема, связанная с неравномерной адсорбцией анализита на поверхности.

5. Заключение

Исследованы оптические свойства полностью диэлектрической метаповерхности на основе кремния, а также металлodieлектрической метаповерхности с тонким слоем серебра на поверхности кремния. Результаты экспериментов и компьютерного моделирования продемонстрировали возбуждение металлodieлектрических резонансов, что проявляется в провалах в спектрах отражения образцов. Возбуждение резонансов соответствует исчезновению первого порядка дифракции и определяется периодом решетки и углом падения света. Возбужденные в металлodieлектрической системе резонансы коррелируют с аномалиями Вуда, связанными с возбуждением поверхностных волн на метаповерхности в результате диф-

реакции падающего света на периодической решетке. Резонансы могут быть настроены на необходимые длины волн изменением формы, геометрических параметров и расположения периодических элементов на метаповерхности, а также угла падения света на нее. В метаповерхности достигается большое значение отношения сигналов КР и люминесценции, что позволяет рассматривать ее как эффективную ГКР-подложку. Сигнал КР от молекул ДТНБ, иммобилизованных на метаповерхность, существенно усилен по сравнению с сигналом на гладкой пленке за счет электромагнитного усиления локального оптического поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №17-08-01448 и 18-58-00048), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН №40 «Создание сверхчувствительных методов идентификации биологических объектов с помощью оптических метаматериалов» и №56 «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности», а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с привлечением оборудования «Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий» (ЦКП МФТИ) (Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0014).

- Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of Metamaterials* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007).
- Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
- Armani D.K., Kippenberg T.J., Spillane S.M., Vahala K.J. *Nature*, **421**, 925 (2003).
- Herr T., Brasch V., Jost J.D., Mirgorodskiy I., Lihachev G., Gorodetsky M.L., Kippenberg T.J. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 123901 (2014).
- Savchenkov A.A., Matsko A.B., Ilchenko V.S., Maleki L. *Opt. Express*, **15**, 67 (2007).
- Dumeige Y., Trebaol S., Ghisa L., Nguyen T.K., Tavernier H., Feron P. *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, 2073 (2008).
- Gorodetsky M.L., Savchenkov A.A., Ilchenko V.S. *Opt. Lett.*, **21**, 453 (1996).
- Sumetsky M. *Opt. Lett.*, **35**, 2385 (2010).
- Dyknhe A.M., Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Phys. Rev. B*, **67**, 195402 (2003).
- Avrutsky I., Soref R., Buchwald W. *Opt. Express*, **18**, 348 (2010).
- Avrutsky I., Salakhutdinov I., Elser J., Podolskiy V. *Phys. Rev. B*, **75**, 241402 (2007).
- Sreekanth K.V., De Luca A., Strangi G. *Sci. Rep.*, **3**, 3291 (2013).
- Lagarkov A., Budashov I., Chistyayev V., Ezhov A., Fedyanin A., Ivanov A., Kurochkin I., Kosolobov S., Latyshev A., Nasimov D., Ryzhikov I., Shcherbakov M., Vaskin A., Sarychev A.K. *Opt. Express*, **24**, 7133 (2016).
- Hong Y., Qiu Y., Chen T., Reinhard B.M. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 739 (2014).
- Hong Y., Pourmand M., Boriskina S.V., Reinhard B.M. *Adv. Mater.*, **25**, 115 (2013).
- Hong Y., Reinhard B.M. *Opt. Mater. Express*, **4**, 2409 (2014).
- Pi S., Zeng X., Zhang N., Ji D., Chen B., Song H., Cheney A., Xu Y., Jiang S., Sun D., Song Y., Gan Q. *IEEE Photonics J.*, **8**, 4800207 (2016).
- Bryche J.-F., Gillibert R., Barbillon G., Gogol P., Moreau J., Lamy de la Chapelle M., Bartenlian B., Canva M. *Plasmonics*, **11**, 601 (2016).
- Barbillon G., Sandana V.E., Humbert C., Belier B., Rogers D.J., Teherani F.H., Bove P., McClintock R., Razeghi M. *J. Mater. Chem. C*, **5**, 3528 (2017).
- Sarychev A.K., Afanasev K.N., Bykov I.V., Boginskaya I.A., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Lagarkov A.N., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., in *Proc. 2018 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2018, p. 558).
- Sarychev A.K., Afanasev K.N., Bykov I.V., Boginskaya I.A., Evtushenko E.G., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Lagarkov A.N., Merzlikin A.M., Mikheev V.V., Negrov D.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., in *Proc. 2018 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2018, p. 549).
- Jahani S., Jacob Z. *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 23 (2016).
- Roccapriore K.M., Lyvers D.P., Brown D.P., Poutrina E., Urbas A.M., Germer T.A., Drachev V.P. *Appl. Sci.*, **8**, 617 (2018).
- Lagarkov A., Boginskaya I., Bykov I., Budashov I., Ivanov A., Kurochkin I., Ryzhikov I., Rodionov I., Sedova M., Zverev A., Sarychev A.K. *Opt. Express*, **25**, 17021 (2017).
- Sarychev A.K., Lagarkov A.N., Ivanov A.V., Boginskaya I.A., Bykov I.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V., Vaskin A.V., Kurochkin I.N., Rodionov I.A., Negrov D.V. *Proc. SPIE*, **10346**, 103460C1 (2017).
- Afanasiev K.N., Boginskaya I.A., Budashov I.A., Ivanov A.V., Kurochkin I.S., Lagarkov A.N., Ryzhikov I.A., Sarychev A.K. *Proc. SPIE*, **9544**, 95441Y (2015).
- Ivanov A.V., Boginskaya I.A., Vaskin A.V., Afanas'ev K.N., Ryzhikov I.A., Lagarkov A.N., Sarychev A., in *Proc. Int. Conf. «Days on Diffraction 2015»* (IEEE, 2015, p. 146).
- Ivanov A.V., Vaskin A.V., Lagarkov A.N., Sarychev A.K. *Proc. SPIE*, **9163**, 91633C (2014).
- Kurochkin I.S., Ryzhikov I.A., Sarychev A.K., Afanasiev K.N., Budashov I.A., Sedova M.S., Boginskaya I.A., Amitonov S., Lagarkov A.N. *Adv. Electromagn.*, **3** (1), 57 (2014).
- Bandarenka H.V., Girel K.V., Bondarenko V.P., Khodasevich I.A., Panarin A.Y., Terekhov S.N. *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 262 (2016).
- Green M.A. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 1305 (2008).
- Ignatov A.I., Merzlikin A.M., Baryshev A.V. *Phys. Rev. A*, **95**, 053843 (2017).
- Maurel A., Felix S., Mercier J.-F., Ourir A., Djeflal Z.E. *J. Eur. Opt. Soc. Rap. Public.*, **9**, 14001 (2014).
- Christ A., Tikhodeev S.G., Gippius N.A., Kuhl J., Giessen H. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 183901 (2003).
- Campion A., Ivanecky J.E., Child C.M., Foster M. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11807 (1995).
- Kambhampati P., Child C.M., Foster M.C., Champion A. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5013 (1998).
- Otto A. *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 497 (2005).