Усиление электрического поля металлодиэлектрической метаповерхностью на основе периодических нанорезонаторов

А.В.Иванов, Н.В.Бахолдин, М.С.Михайлов, А.Н.Лагарьков, И.А.Рыжиков, К.Н.Афанасьев, И.В.Быков, А.Ф.Смык, А.В.Шурыгин, А.Н.Шалыгин, Г.Барбийон, А.К.Сарычев

Рассмотрена оптическая метаповерхность, фокусирующая свет в нанометровых масштабах. Метаповерхность выполнена из периодических диэлектрических наноямок с поверхностным слоем серебра. При взаимодействии со светом на метаповерхности возбуждаются плазмонные резонансы, приводящие к усилению напряженности оптического электрического поля. Рассчитанные и экспериментальные спектры отражения демонстрируют минимумы, свидетельствующие о локализации света на метаповерхности. Мы полагаем, что представленная метаповерхность может выступать в роли эффективной подложки, усиливающей сигнал гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для идентификации различных белков, бактерий, вирусов и их метаболитов.

Ключевые слова: *метаповерхность, усиление электрического поля, гигантское комбинационное рассеяние, оптические химические сенсоры.*

1. Введение

Ключевым фактором повышения чувствительности и селективности оптической спектроскопии, в частности метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), является создание резонансных структур с заданной формой и пространственным расположением нанорезонаторов, фокусирующих падающий свет [1, 2]. Современные технологии позволяют получать разнообразные резонансные структуры со сложной геометрией [3]. Методы изготовления таких структур включают различные виды литографии – сфокусированную ионно-лучевую [4], электронно-лучевую [5, 6], рентгеновскую, УФ, плазмонную (PCL) и интерференционную [7, 8], литографию наноимпринтов (NIL) [9], литографию наносферами (NSL) [10], лазерно-индуцированный перенос металла [11]. Упомянутая интерференционная литография позволяет существенно снизить стоимость производства ГКР-подложек и сделать возможным их массовое производство.

В работе [7] рассмотрен массив золотых, а также гибридных золото-серебряных нанодисков, которые изготавливались методом рентгеновской литографии. Эффективность таких наноструктур была подтверждена обнаружением низкой концентрации родамина 6G (R6G) методом ГКР с коэффициентом усиления $10^5 – 10^6$. В работе [8] предложена ГКР-подложка, которая состоит из нанорезонаторов в виде массива серебряных отверстий поверх фоторезиста с дополнительным оптически непрозрачным подслоем серебра, изготовленных методом субдифракционной плазмонной литографии. В такой конфигурации слой фоторезиста, расположенный между двумя слоями серебра, увеличивает добротность нанорезонаторов и чувствительность зондирования молекул. С помощью этих ГКР-подложек удалось достичь коэффициента усиления комбинационного рассеяния 10^7 от нанесенного на поверхность монослоя молекул R6G.

Такой подход к формированию оптически зеркального металлического подслоя для увеличения добротности был теоретически предсказан и экспериментально исследован в том числе авторами настоящей статьи [2, 12, 13]. Теоретические предсказания и экспериментальные исследования продемонстрировали гигантские флуктуации электромагнитного поля в случае почти соприкасающихся плазмонных наночастиц цилиндрической формы [14, 15]. Было показано, что плазмонные нанорезонаторы, фокусирующие свет в экстремально малых объемах, реализуют генерацию разных типов электромагнитных мод. Различная природа этих мод может приводить к биениям мод внутри нанорезонатора и осцилляциям Раби [16].

Плазмонные метаповерхности, которые состоят из субволновой тонкой диэлектрической пленки, помещенной между оптически непрозрачной металлической пленкой и периодическими массивами субволновых металлических элементов, обладают способностью управлять амплитудой, фазой и поляризацией отраженного света [14]. Открытые резонаторы могут эффективно накапливать электромагнитную энергию (см., напр., [17]). Гофрированная металлическая поверхность может работать как открытый резонатор в оптическом диапазоне и генерировать усиленное локальное электрическое поле [18]. Метод трансформационной оптики был разработан для расчета

А.В.Иванов, А.Н.Лагарьков, И.А.Рыжиков, К.Н.Афанасьев, А.К.Сарычев. Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская , 13;
e-mail: av.ivanov@physics.msu.ru, sarychev_andrey@yahoo.com
Н.В.Бахолдин, М.С.Михайлов. Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Россия, 111250 Москва, ул. Красноказарменная, 14
И.В.Быков. Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31
А.Ф.Смык, А.В.Шурыгин. ООО «Джеймс Ривер Бранч», Россия, 123458 Москва, ул. Твардовского, 8
А.Н.Шалыгин. Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы
G.Barbillon. EPF-Ecole d'Ingénieurs, 55 Avenue du Président Wilson, 94230 Cachan, France

Поступила в редакцию 14 февраля 2022 г., после доработки – 18 апреля 2022 г.

оптических свойств метаматериалов [19]. Этот метод применялся для исследования отражения от металлических решеток в недавних работах [20, 21]. Авторы разработали конформное преобразование, переводящее металлическую пластину с волнистым рельефом в гладкую пластину, оптические свойства которой можно определить аналитически. Разработанный метод был использован для теоретического изучения широкополосного терагерцевого поглощения в графеновых метаповерхностях [22], оптических свойств металлических поверхностей [21], нелокальных эффектов [23], а также для расчета потерь энергии электрона, летящего над модулированной металлической поверхностью [24].

Мотивацией для изучения открытых плазмонных резонаторов в настоящей работе является эффект ГКР, который возникает вследствие гигантского усиления локального электрического поля. ГКР позволяет идентифицировать малые концентрации молекул, размещенных на профилированной металлической поверхности. Этот эффект чрезвычайно важен для медицинской диагностики и фармакологии, например для раннего выявления рака неинвазивным методом, мониторинга доставки лекарств в организм человека, обнаружения и количественного контроля специфических биомаркеров, таких как кардиоваскулярные биомаркеры и гликированные белки [25, 26]. Недавно нами были зарегистрированы характерные спектры комбинационного рассеяния (КР) и ГКР от рецептор-связывающего домена (RBD) гликопротеина S, который является ключевым вирусным антигеном нового коронавируса (SARS-CoV-2), связанного с тяжелым острым респираторным синдромом. Спектры получены путем прямого измерения сигнала ГКР без использования каких-либо низкомолекулярных молекул-репортеров [27].

В настоящей работе мы представляем компьютерное моделирование состоящей из наноямок метаповерхности и экспериментальное наблюдение плазмонов, которые возбуждаются в этих наноямках, образованных металлической модулированной поверхностью. Открытый плазмонный нанорезонатор устроен таким образом, что можно добиться большого усиления электромагнитного поля как вблизи плазмонной решетки, так и внутри нее. В перспективе это может быть использовано для увеличения чувствительности ГКР-спектроскопии. Представленные метаповерхности относительно просты в изготовлении и недороги для массового производства. Ранее с использованием метаповерхностей удалось достичь низкого предела обнаружения молекулярных комплексов методом ГКР [28]. Важными преимуществами метаповерхностей являются простая морфология с заданными параметрами, а также возможность подбора параметров, например периода и глубины модуляции, для эффективного размещения на поверхности вирусов, размер вирионов которых составляет несколько сотен нанометров.

2. Моделирование

Компьютерное моделирование периодических нанорезонаторов выполнено нами в среде «COMSOL». Предполагается, что свет падает по нормали к плоскости пленки. Уравнения Максвелла решались методом конечных элементов. Геометрические параметры модели: период L = 760 нм, глубина модуляции пленки h = 30 нм, толщина верхнего слоя серебра ~20 нм. Предполагается, что наноямки образованы слабопрофилированной металлической пленкой, расположенной над модулированным диэлектрическим слоем с показателем преломления n = 1.41. Диэлектрическая постоянная серебра взята из экспериментальных данных [29]. Конструкция верхнего серебряного слоя учитывает тот факт, что в процессе электронно-лучевого осаждения металлических покрытий в тонких пленках толщина металла неоднородна – на поверхности металла больше, чем на боковых стенках и

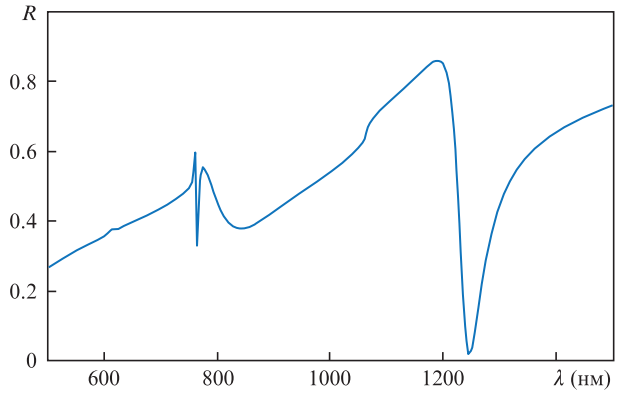

Рис.1. Рассчитанный спектр отражения (нулевой порядок дифракции) для метаповерхности при нормальном падении; L = 760 нм, h = 30 нм, толщина верхнего слоя серебра 18 нм.

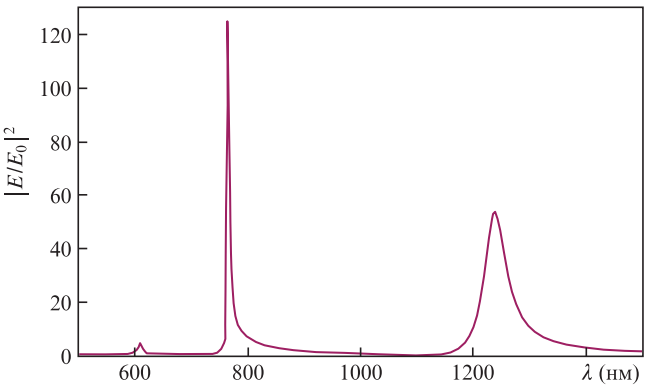

Рис.2. Расчетное усиление электрического поля $|E/E_0|^2$ для метаповерхности при нормальном падении; L = 760 нм, h = 30 нм, толщина верхнего слоя серебра 18 нм.

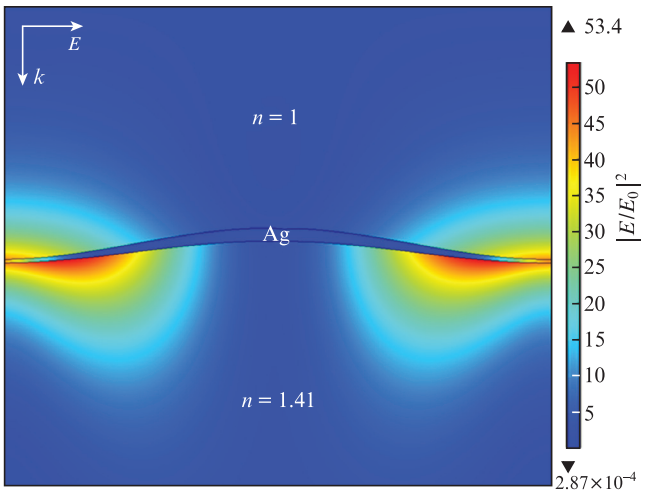

Рис.3. Распределение электрического поля $|E/E_0|^2$ для резонансной длины волны λ = 1250 нм; L = 760 нм, h = 30 нм, толщина верхнего слоя серебра 18 нм.

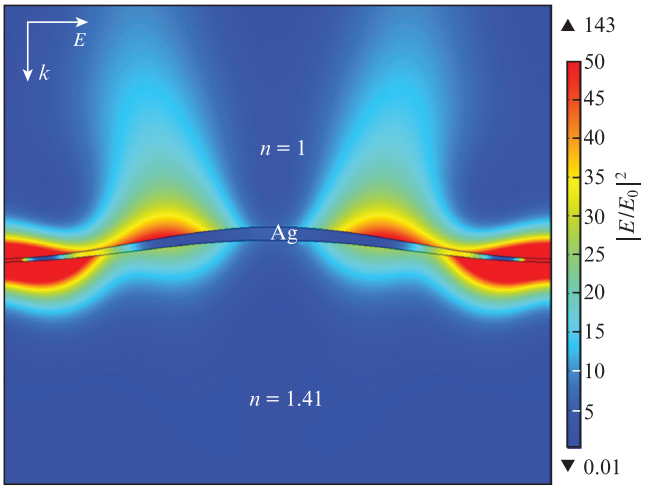

Рис.4. Распределение электрического поля $|E/E_0|^2$ для резонансной длины волны λ = 765 нм; L = 760 нм, h = 30 нм, толщина верхнего слоя серебра 18 нм.

во впадинах. Таким образом, пленка во впадинах в четыре раза тоньше, чем в верхней части.

Период ячеек пленки выбран так, чтобы достичь возбуждения плазмонного резонанса вблизи длины волны лазерной накачки 785 нм, которая используется в спектрометрах комбинационного рассеяния. При близком к длине волны периоде в периодической системе наноямок, представляющей дифракционную решетку, ожидается распространение поверхностного плазмон-поляритонного возбуждения. Кроме того, выбранная геометрия пленки позволяет разместить в наноямках с усиленными электрическими полями исследуемые глобулы белков или вирусы с характерными размерами в сотни нанометров.

Стоит отметить, что резонансные параметры такой пленки, такие как период L, амплитуда модуляции h, толщина пленки d, полностью определяют ее геометрию и могут быть найдены аналитически с использованием метода конформных преобразований, представленного в работах [15, 28]. Электрическое поле в пленке определяется следующей формулой:

$$E = E_0(1 - x_0)\left[\frac{1}{1 + x_0}\right.$$

$$\left. + \sum_{k=1}^{\infty}(-x_0)^k \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_m)(\varepsilon_m - 1) + (d_0 + 1)^{2k}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + \varepsilon_m)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_m - 1) + (d_0 + 1)^{2k}(\varepsilon_1 + \varepsilon_m)(1 + \varepsilon_m)}\right],$$

$$x_0 = \tanh\left(\frac{h_1}{2}\right), \quad d_0 = 2\frac{\exp(d_1) - 1}{\exp(d_1) + 1},$$

$$h_1 = h\frac{2\pi}{L}, \quad d_1 = d\frac{2\pi}{L},$$

где E_0 – амплитуда падающего поля; ε_1 – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, поверх которого расположена металлическая пленка; ε_m – диэлектрическая проницаемость металла пленки; k – номер моды.

Рассчитанные коэффициент отражения и напряженность электрического поля представлены на рис.1,2. Видно, что минимумы отражения соответствуют максимумам напряженности электрического поля. Продемонстрировано возбуждение дипольных и мультипольных

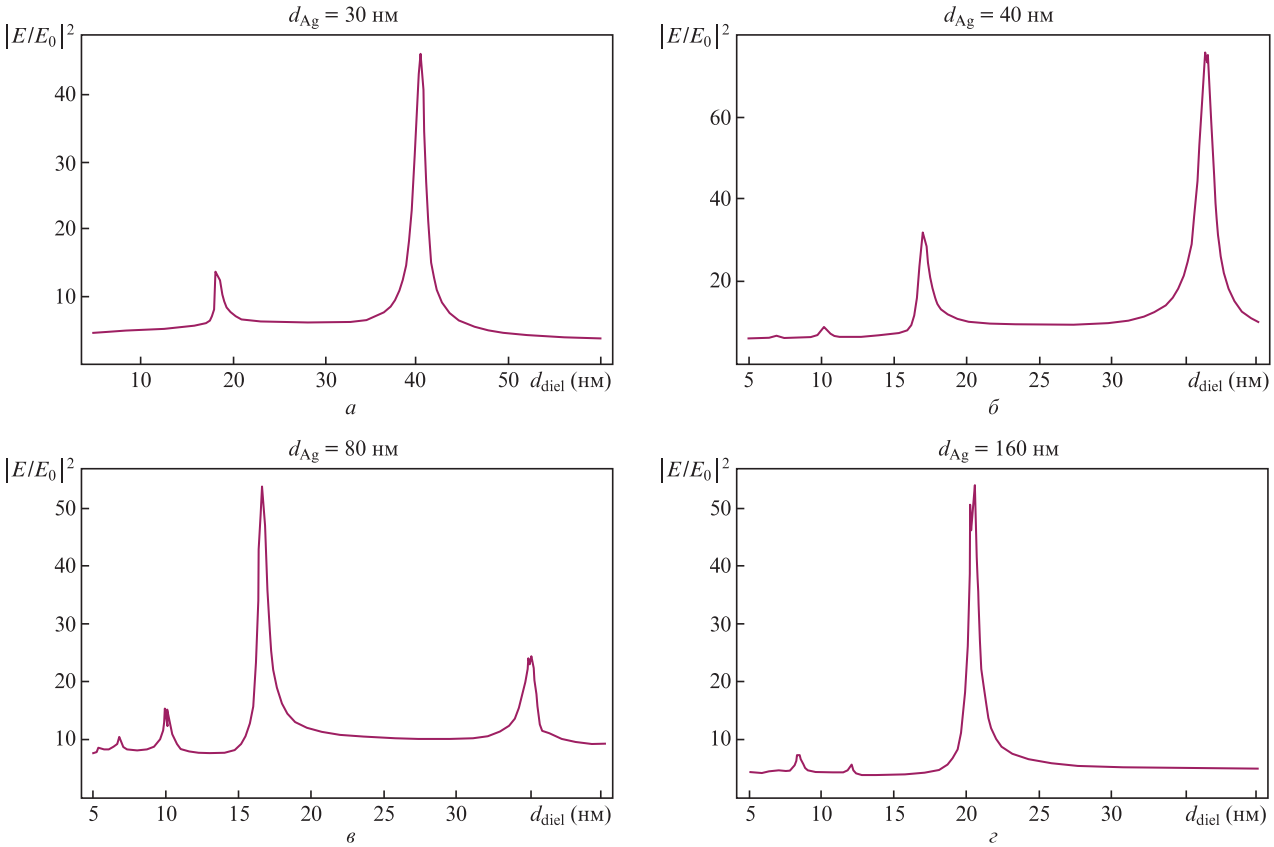

Рис.5. Напряженность электрического поля $|E/E_0|^2$ в зависимости от толщины диэлектрического слоя при толщине подслоя серебра d_{Ag} = 30 (*а*), 40 (*б*), 80 (*в*) и 160 нм (*г*); резонансная длина волны λ = 785 нм, L = 760 нм, d_{Ag2} = 10 нм.

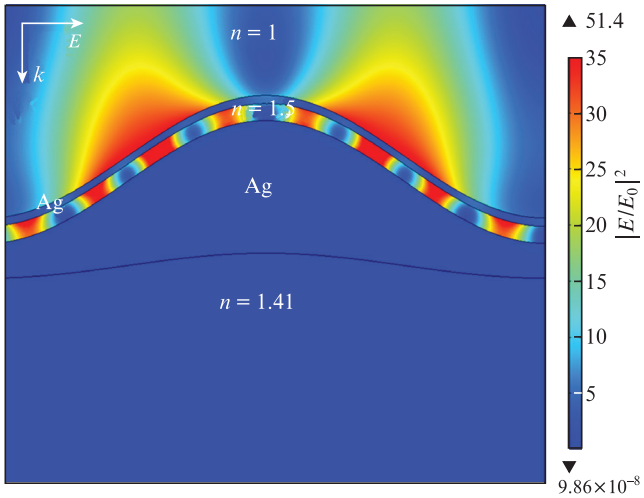

Рис.6. Распределение электрического поля $|E/E_0|^2$ для резонансной длины волны λ = 785 нм; d_{Ag} = 160 нм, L = 760 нм, d_{Ag2} = 10 нм, толщина диэлектрического слоя 20 нм.

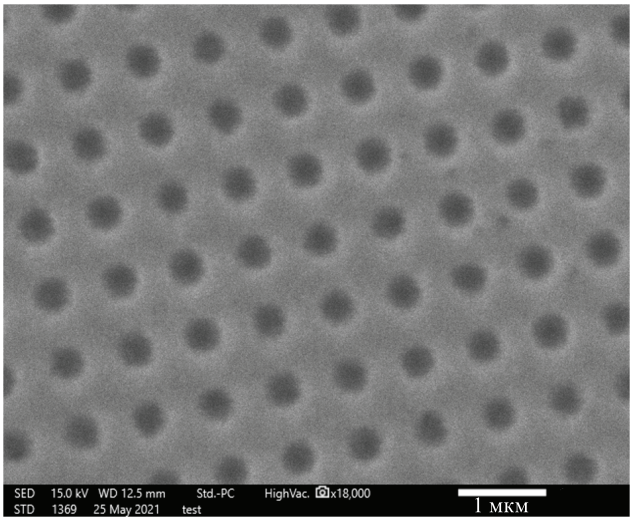

Рис.7. Фотография поверхности, полученная при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ); L = 760 нм, h = 30 нм.

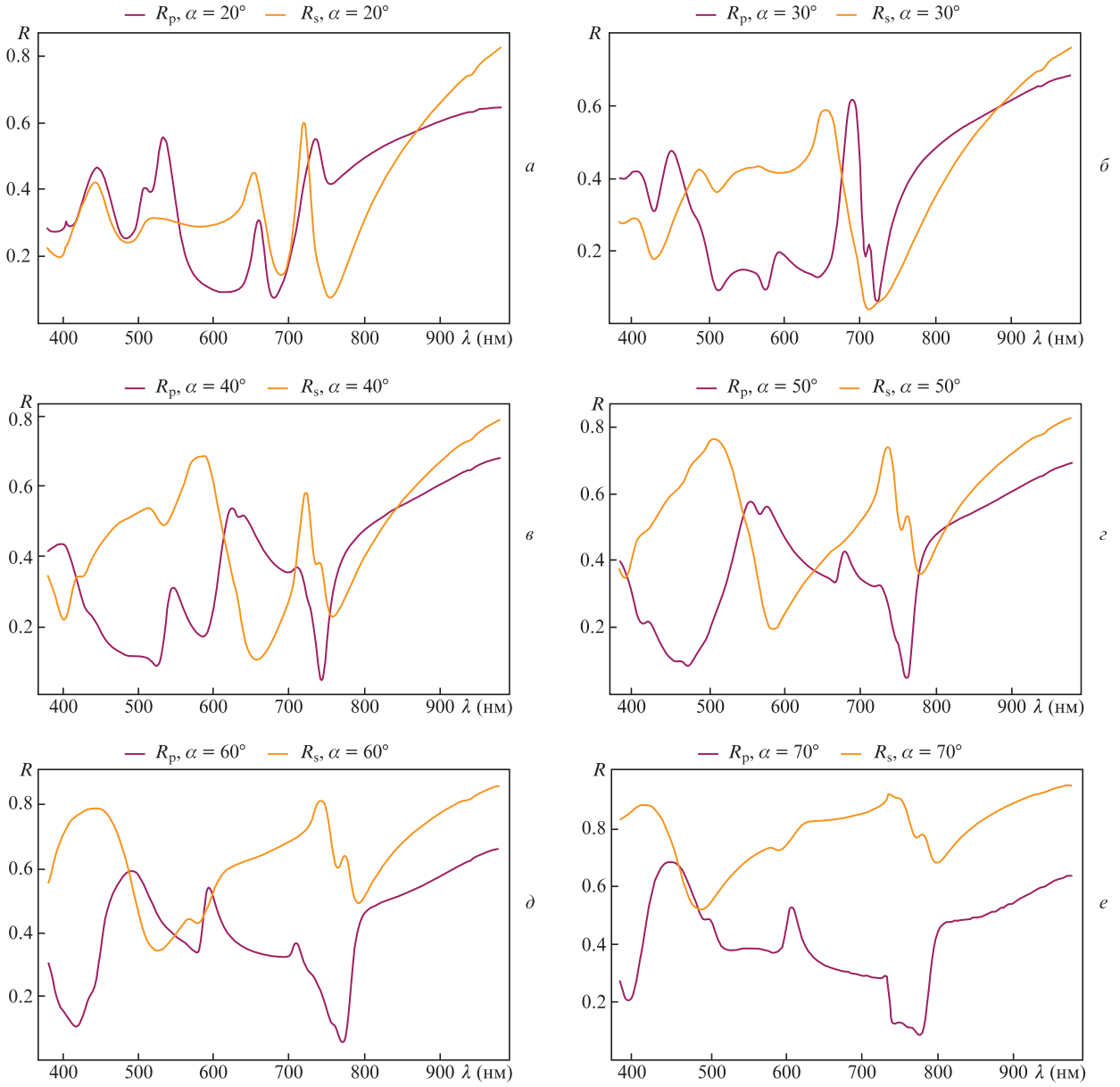

Рис.8. Экспериментальные спектры отражения от метаповерхности для различных углов падения света; L = 720 нм, $h \approx$ 30 нм.

плазмонных резонансов, приводящих к усилению электрического поля в нанорезонаторах. Распределение электрического поля в дипольных и мультипольных плазмонных резонансах показано на рис.3,4. Видно, что для выбранных параметров метаповерхности длина волны мультипольного резонанса близка к 785 нм. При мультипольном резонансе электрическое поле усиливается по всей поверхности металлической пленки. Мы полагаем, что полученное распределение поля играет ключевую роль в усилении сигнала ГКР.

Представим, что на такую метаповерхность нанесены дополнительный диэлектрический слой с показателем преломления $n = 1.5$ и дополнительный тонкий серебряный слой ($d_{Ag2} = 10$ нм). Диэлектрическим слоем могут имитироваться молекулярный слой или, например, слой диоксида кремния (SiO_2). Зависимости напряженности электрического поля от толщины диэлектрического слоя при фиксированной длине волны 785 нм и различной толщине серебряного подслоя d_{Ag} представлены на рис.5. Показано, что существует резонансная толщина диэлектрического слоя, при котором электрическое поле усилено и сильно зависит от толщины серебра. На рис.6 представлено распределение электрического поля при резонансной толщине диэлектрического слоя.

3. Экспериментальное исследование метаповерхности

Модулированная диэлектрическая поверхность была изготовлена методом голографической интерференционной литографии [28]. После этого были нанесены два слоя диоксида кремния SiO_2 толщиной 80 нм, а также слой серебра толщиной 20–30 нм, который был сформирован методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Таким образом изготовлены метаповерхности с периодом от 720 до 770 нм и глубиной модуляции от 8 до 30 нм (рис.7).

Для определения макроскопических свойств метаповерхностей с помощью спектроскопического эллипсометра SE 850 DUV (Sentech, Германия) были измерены спектры отражения при двух поляризациях: R_p для p-поляризованного падающего света и R_s для s-поляризованного падающего света в диапазоне углов от 20° до 70° с шагом 10°. На рис.8 показаны измеренные спектры отражения R_p и R_s для поперечной и продольной поляризаций.

Экспериментально продемонстрировано, что в спектрах отражения имеются минимумы в широком диапазоне длин волн при различных углах падения света. Минимумы наблюдаются в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм и, в частности, вблизи длины волны возбуждения 785 нм. При малых углах падения разница в коэффициентах отражения между поперечной p- и продольной s-поляризацией исчезает в силу симметрии ямок. Мы полагаем, что эти минимумы в спектрах отражения, близкие по длине волны к длине волны возбуждения 785 нм, соответствуют плазмонным резонансам, позволяющим на несколько порядков усилить сигнал ГКР от иммобилизованных на метаповерхность молекул.

4. Выводы

Представлена резонансная метаповерхность, состоящая из периодически модулированной металлической пленки. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что металлодиэлектрическая структура демонстрирует гигантский оптический отклик из-за возбуждения локализованных поверхностных плазмонов. Распределение усиленного электрического поля, создаваемого модулированной тонкой серебряной пленкой, равномерно по всей поверхности пленки. Таким образом, предложенные метаповерхности, недорогие и относительно простые для массового производства, могут быть использованы для качественного и количественного анализа различных биохимических агентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-21-00080). Измерения отражения выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30048). Авторы выражают благодарность С.С.Маклакову и А.П.Губареву за существенный вклад в работу.

1. Sharma B., Frontiera R.R., Henry A.-I., Ringe E., Van Duyne R.P. *Mater. Today*, **15**, 16 (2012).
2. Sarychev A.K., Ivanov A., Lagarkov A., Barbillon G. *Materials*, **12**, 103 (2019).
3. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. *Symmetry*, **12**, 896 (2020).
4. Henzie J., Lee J., Lee M.H., Hasan W., Odom T.W. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **60**, 147 (2009).
5. Yu Q., Guan P., Qin D., Golden G., Wallace P.M. *Nano Lett.*, **8**, 1923 (2008).
6. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. *Nanomaterials*, **11**, 1521 (2021).
7. Zhang P., Yang S., Wang L., Zhao J., Zhu Z., Liu B., Zhong J., Sun X. *Nanotechnology*, **25**, 245301 (2014).
8. Gong T., Luo Y., Zhao C., Yue W., Zhang J., Zhu Y., Pu M., Zhuojun Z., Wang C., Luo X. *OSA Continuum*, **2**, 582 (2019).
9. Ding T., Sigle D.O., Herrmann L.O., Wolverson D., Baumberg J.J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17358 (2014).
10. Masson J.F., Gibson K.F., Provencher-Girard A. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 22406 (2010).
11. Kuznetsov A.I., Kiyan R., Chichkov B.N. *Opt. Express*, **18**, 21198 (2010).
12. 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).
13. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. *Nanomaterials*, **9**, 1588 (2019).
14. Ivanov A., Shalygin A., Lebedev V., Vorobev P., Vergiles S., Sarychev A.K. *Appl. Phys. A*, **107**, 17 (2012).
15. Сарычев А.К., Иванов А.В., Барбильон Г. *Квантовая электроника*, **51** (1), 79 (2021) [*Quantum Electron.*, **51** (1), 79 (2021)].
16. Demetriadou A., Hamm J.M., Luo Y., Pendry J.B., Baumberg J.J., Hess O. *ACS Photonics*, **4**, 2410 (2010).
17. Vainshtein L.A. *Open Resonators and Open Waveguides* (Boulder, Colo.: Golem. Press, 1969).
18. Dykhne A.M., Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Phys. Rev. B*, **67**, 195402 (2003).
19. Leonhardt U. *Science*, **312**, 1777 (2006).
20. Kraft M., Luo Y., Maier S.A., Pendry J.B. *Phys. Rev. X*, **5**, 031029 (2015).
21. Pendry J.B., Huidobro P.A., Luo Y., Galiffi E. *Science*, **358**, 915 (2017).
22. Galiffi E., Pendry J.B., Huidobro P.A. *ACS Nano*, **12**, 1006 (2018).
23. Yang F., Galiffi E., Huidobro P.A., Pendry J.B. *Phys. Rev. B*, **101**, 075434 (2020).
24. Yang F., Huidobro P.A., Pendry J.B. *Laser Photonics Rev.*, **14**, 2000055 (2020).
25. Nechaeva N.L., Boginskaya I.A., Ivanov A.V., Sarychev A.K., Eremenko A.V., Ryzhikov I.A., Lagarkov A.N., Kurochkin I.N. *Anal. Chim. Acta*, **1100**, 250 (2020).
26. Chon H., Lee S., Yoon S.-Y., Lee E.K., Chang S.-I., Choo J. *Chem. Commun.*, **50** (9), 1033 (2014).
27. Sarychev A.K., Sukhanova A., Ivanov A.V., Bykov I.V., Bakholdin N.V., Vasina D.V., Gushchin V.A., Tkachuk A.P., Nifontova G., Samokhvalov P.S., Karaulov A., Nabiev I. *Biosensors*, **12**, 300 (2022).
28. Sarychev A.K., Ivanov A., Lagarkov A.N., Ryzhikov I, Afanasev K., Bykov I., Barbillon G., Bakholdin N., Mikhailov M., Smyk A., Shurygin A., Shalygin A. *Phys. Rev. Appl.*, **17**, 044029 (2022)
29. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).