

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА РЕЗОНАНСНОЙ КРЕМНИЙ-СЕРЕБРЯНОЙ МЕТАПОВЕРХНОСТИ

**Сарычев А.К.^{1*}, Иванов А.В.¹, Быков И.В.¹, Богинская И.А.¹, Лагарьков А.Н.¹,
Рыжиков И.А.¹, Нечаева Н.Л.^{2,3}, Курочкин И.Н.^{2,3}, Бондаренко А.В.⁴, Гирель К.В.⁴**

¹ *Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*

² *Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

³ *Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия*

⁴ *Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники, Минск, Беларусь*

*E-mail: sarychev_andrey@yahoo.com

DOI 10.24411/2308-6920-2019-16138

Усиление комбинационного рассеяния различными поверхностями известно, как гигантское комбинационное рассеяние (ГКР). Исследование и использование ГКР лимитировано фоновой люминесценцией, излучаемой той же поверхностью. Мы исследуем резонансную метаповерхность, изготовленную из периодических кремниевых микрогребней (см Рис. 1,2). Кремниевые гребни покрыты серебряным нанослоем. Реальный эксперимент и компьютерное моделирование демонстрируют аномальную оптическую реакцию метаповерхности, которая обусловлена возбуждением различных металл-диэлектрических поверхностных резонансов.

Мы обнаружили усиление сигнала ГКР от моно слоя 4-Меркаптофенилбороновой кислоты (4-МФБК) при нанесении на микро гребневую кремниевую метаповерхность. Очень важно, что полученный таким образом спектр 4-МФБК характеризуется большим отношением комбинационного рассеяния к люминесценции (отношение сигнал/шум). В результате метаповерхность работает как эффективный ГКР сенсор.

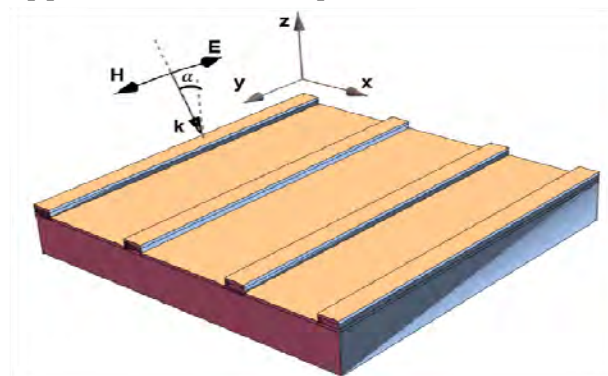


Рис. 1. Регулярная, гребневая, кремний-серебряная метаповерхность

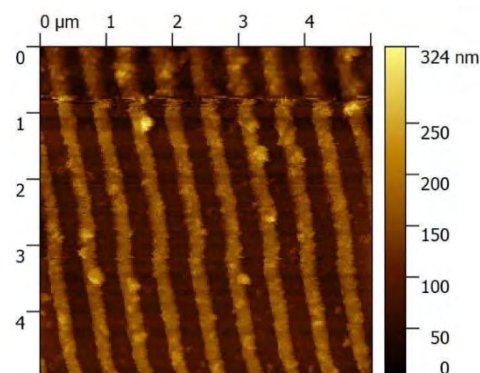


Рис. 2. Атомно-силовая микроскопия метаповерхности, гребни видны как светлые полосы

Основным преимуществом кремния как материала для ГКР сенсоров является практически полное отсутствие сигнала люминесценции. Более того, кремний имеет высокий показатель преломления с относительно низким коэффициентом поглощения в красной и ближней инфракрасной (ИК) части оптического спектра ($n \approx 3.8$, $\kappa \approx 0.01$; $\lambda = 700$ нм). Оптические потери в кремнии увеличиваются в синей части оптического спектра. Коэффициент усиления ГКР пропорционален четвертой степени локального электрического поля $G \sim |E(r)|^4 \text{ dr} \sim Q^4$ (см., например, [1]), и достаточно иметь добротность резонатора $Q \approx n/\kappa > 6$ для увеличения сигнала ГКР на три порядка величины. Поэтому кремниевые метаповерхности могут быть использованы в качестве ГКР сенсора на длине волны большей, чем зеленый свет. В нашей работе мы исследуем взаимодействие света с метаповерхностью из посеребренных кремниевых гребней, которая проявляет металл-диэлектрические резонансы в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. Параметры гребней и нанотолщина серебряного слоя подобраны так, что метаповерхность имеет аномальные оптические свойства в диапазоне $\lambda = 700 \div 800$ нм. Молекулы 4-МФБК, иммобилизованные на поверхности, используются в качестве индикатора усиления электрического поля и явления ГКР. Структура метаповерхности, показанная на Рис.1 и 2, формируется с использованием высокоразрешающей электронно-лучевой литографии и последующего ионного травления кремния. Период гребней

меняется от 520 до 600 нм, все гребни имеют почти одинаковую высоту 80 нм, и ширину 120 нм, как показано на Рис. 2. Метаповерхность покрыта 30 нм серебряной пленкой с помощью электронно-лучевого испарения. Компьютерное моделирование и реальный эксперимент показывают, что метаповерхность обычно имеет два типа резонансов: один из них обусловлен возбуждением поверхностных плазмонов, длина волны которых приблизительно совпадает с периодом гребней [2], второй резонанс — это специфический металлодиэлектрический резонанс типа Фабри-Перо [1]. Поле поверхностных плазмонов в основном концентрируется на поверхности серебра в области между гребнями, в металлодиэлектрическом резонансе электромагнитное поле концентрируется внутри кремниевых гребней. Поскольку ширина гребня много меньше длины волны то частота металлодиэлектрического резонанса не зависит от угла падения α . Эти резонансы видны как горизонтальные линии на Рис. 3. При падении электромагнитной волны под некоторым углом, металлодиэлектрические и плазмонные резонансы гибридизируются, как показано черным кругом на Рис. 3. Совпадение резонансов дает максимальное усиление локального электрического поля. Примечательно, что серебро также наносится на боковые грани гребней, хотя в данный момент мы не полностью контролируем толщину боковой серебряной пленки.

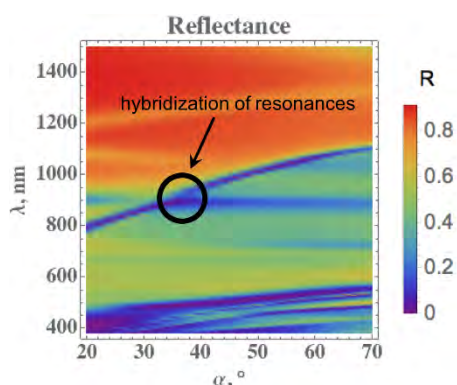


Рис. 3. Компьютерное моделирование углового отражения; период гребней 560 нм, высота 80 нм, ширина 120 нм

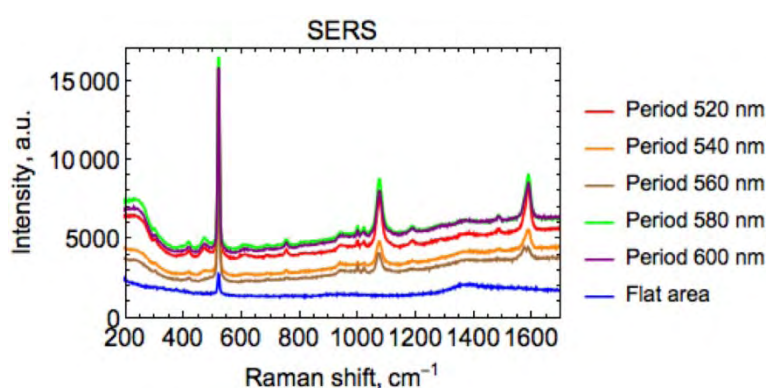


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния от молекул 4-МФБК, иммобилизованных на метаповерхностях с различными периодами гребней; сравнение с 4-МФБК на гладкой серебряной пленке

Нами исследованы спектры комбинационного рассеяния молекул 4-МФБК, нанесенных на образец, а также проведен сравнительный анализ сигнала комбинационного рассеяния от структурированных областей, состоящих из периодических гребней, с сигналом от молекул 4-МФБК, осажденных на неструктурированную область образца (Рис. 4). Молекулы 4-МФБК через атомы серы ковалентно связаны с серебряной пленкой. Спектры ГКР, возбужденные лазерным излучением $\lambda=785$ нм (использован объектив 10X, мощность излучения $P=140$ мВт), регистрировались с помощью WiTec спектрометра. Спектральные линии обнаружены на частотах 690 см^{-1} , 1010 см^{-1} , 1020 см^{-1} , 1080 см^{-1} , 1500 см^{-1} , 1580 см^{-1} , что соответствует спектру 4-МФБК. Мы оцениваем усиление комбинационного рассеяния как $G \sim 10^4 \div 10^5$. Наблюдаемое усиление сигнала ГКР указывает, что метаповерхность может использоваться в качестве сенсора комбинационного рассеяния света.

В заключение, нами исследованы оптические свойства кремниевой метаповерхности, покрытой тонким слоем серебра. Результаты эксперимента и компьютерного моделирования указывают на возбуждения металлодиэлектрических резонансов, которые проявляются в усилении локального электрического поля и соответственных провалах в спектрах отражения. Достигнутое соотношение сигнала комбинационного рассеяния света к люминесценции позволяет рассматривать разработанные метаповерхности как эффективные ГКР сенсоры. Мы считаем, что усиление комбинационного рассеяния связано с большим локальным оптическим полем и образованием ковалентной связи между молекулами 4-МФБК и слоем серебра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Гранты № 17-08-01448 и 18-58-00048) и Президиума Российской академии наук (программа № 56).

Литература

1. Sarychev A.K., Ivanov A.V., Lagarkov A.N., Barbillon G., *Materials*, 12, 103-142 (2019)
2. Dykhne A.M., Sarychev A.K., Shalaev V.M., *Phys. Rev. B* 67, 195402 (2003)