

# ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ ДИСКОВЫХ РЕЗОНАТОРОВ

Иванов А.В. \*<sup>1</sup>, Быков И.В.<sup>1</sup>, Барбийон Г.<sup>2</sup>, Сарычев А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> EPF-Ecole d'Ingenieurs, Co, Франция

Статья поступила в редакцию 11.07.2023

Одобрена после рецензирования 26.07.2023

Принята к публикации 31.07.2023

## Аннотация

Создана и изучается периодическая система дисковых резонаторов, выполненная из кристаллического кремния с поверхностным нанослоем серебра. Измеренные угловые зависимости коэффициента отражения от дисковых резонаторов демонстрируют глубокие провалы в видимом и инфракрасном диапазонах, причем слабо зависящие от угла падения. Измеренные спектры коэффициента отражения свидетельствуют о возбуждении в периодической системе дисковых резонаторов коллективных плазмонных колебаний, в том числе стоячих волн, усиливающих локальное электромагнитное поле. Проведены работы по измерению сигнала комбинационного рассеяния в системе кремниевых дисковых резонаторов. Сигнал комбинационного рассеяния в системе дисков на частоте возбуждения оптического фона кремния усилен более чем в  $10^2$  раз по отношению к сигналу на гладкой области образца. Результаты картирования сигнала комбинационного рассеяния косвенно демонстрируют распределение усиленных полей комбинационного рассеяния по поверхности системы дисковых резонаторов. Преимуществом предложенной системы дисковых резонаторов является возможность получить воспроизводимый стабильный сигнал комбинационного рассеяния на заданных частотах, которые можно варьировать изменением периода и диаметра дисков.

**Ключевые слова:** плазмонный резонанс, дисковые резонаторы, кремний, гигантское комбинационное рассеяние

EDN QQWGCX

DOI: 10.24412/2949-0553-2023-35-38-45

## Введение

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) является мощным аналитическим инструментом молекулярного анализа благодаря высокой чувствительности при обнаружении различных молекулярных комплексов [1]. Реализация эффекта ГКР требует создания резонансной плазмонной поверхности, усиливающей падающее электромагнитное поле. Современные технологии позволяют получать разнообразные плазмонные поверхности, включая регулярные, со сложной геометрией. К таким технологиям относятся сфокусированная ионно-лучевая литография [2], электронно-лучевая литография [3, 4], рентгеновская литография, УФ, плазмонная (PCL) и интерференционная литография [5, 6], литография наноимпринтом (NIL) [7], литография наносферами (NSL) [8], лазерно-индуцированный перенос металла [9]. Резонансные ГКР подложки представляют массивы металлических и диэлектрических наноструктур самой разной формы и, как правило, имеют металлическую ГКР-активную внешнюю поверхность для непосредственного контакта анализируемого вещества с этой поверхностью посредством химических связей. Форма и геометрия резонансных поверхностей определяют положение локализованных плазмонных резонансов и степень электромагнитного усиления ГКР, влияющего на чувствительность ГКР спектроскопии. Такие поверхности могут быть выполнены в виде регулярных массивов серебряных стержней [10], кремниевых гребенок с нанослоем серебра [11], золотых или гибридных золото-серебряных нанодисков с подслоем золота [4, 12], сверхузких нанощелей, образованных серебряными поверхностями [13, 14], нанопирамид кремния с золотыми частицами [15], нанотверстий [16], наноямок [17]

\*Автор, ответственный за переписку: Андрей Валериевич Иванов, av.ivanov@physics.msu.ru

и др. Резонансные ГКР поверхности могут быть выполнены в виде островковых или шероховатых кластеров металлов, распределенных случайным образом [18, 19], однако такие структуры обладают ограниченной селективностью с позиции настройки положения резонансных частот на специфические стоксовые частоты анализируемых веществ. Кроме того, важна воспроизводимость, стабильность сигнала комбинационного рассеяния и отсутствие паразитных сигналов, включая люминесценцию.

В настоящей работе мы исследуем взаимодействие света с диэлектрической резонансной метаповерхностью, состоящей из периодических кремниевых дисков с тонким поверхностным слоем серебра. В такой структуре могут реализовываться металлodieлектрические резонансы в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. 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:  $G \sim |E(r)/E_0|^4 \sim Q^4$  [20], для увеличения сигнала КР на четыре порядка достаточно иметь добротность  $Q \sim n/k > 5$ .

## Разработка оптических сенсоров на основе кремниевых дисковых резонаторов

Оптические сенсоры изготовлены из периодически расположенных дисков, выполненных из кристаллического кремния Si(100). 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, при длине волны  $\lambda = 785$  нм вещественная часть показателя преломления  $n = 3.7$ , мнимая  $k = 0.007$ . Структуры были изготовлены с использованием высокоразрешающей электронно-лучевой литографии (установка Crestec CABL 9000C) и последующего ионного травления кремния (установка CORIAL 200I). Для того чтобы достичь требуемых размеров дисков и углублений, травление осуществлялось через слой электронного резиста ARP 6200.04 в газовой смеси SF6 / Ar с высоким напряжением смещения. Резистивный слой предварительно подвергся воздействию ускоряющего напряжения 50 кВ и дозы облучения 160 мкКл/см<sup>2</sup>, после чего обработан проявителем AR 600-546. На поверхность кремниевых структур был нанесен тонкий слой серебра толщиной  $\sim 30$  нм методом электронно-лучевого испарения после удаления резиста. В итоге были изготовлены структуры с периодом 500 нм, диаметром дисков 350 нм, высотой 110 нм. Морфология структур с геометрическими параметрами представлена на Рис. 1.

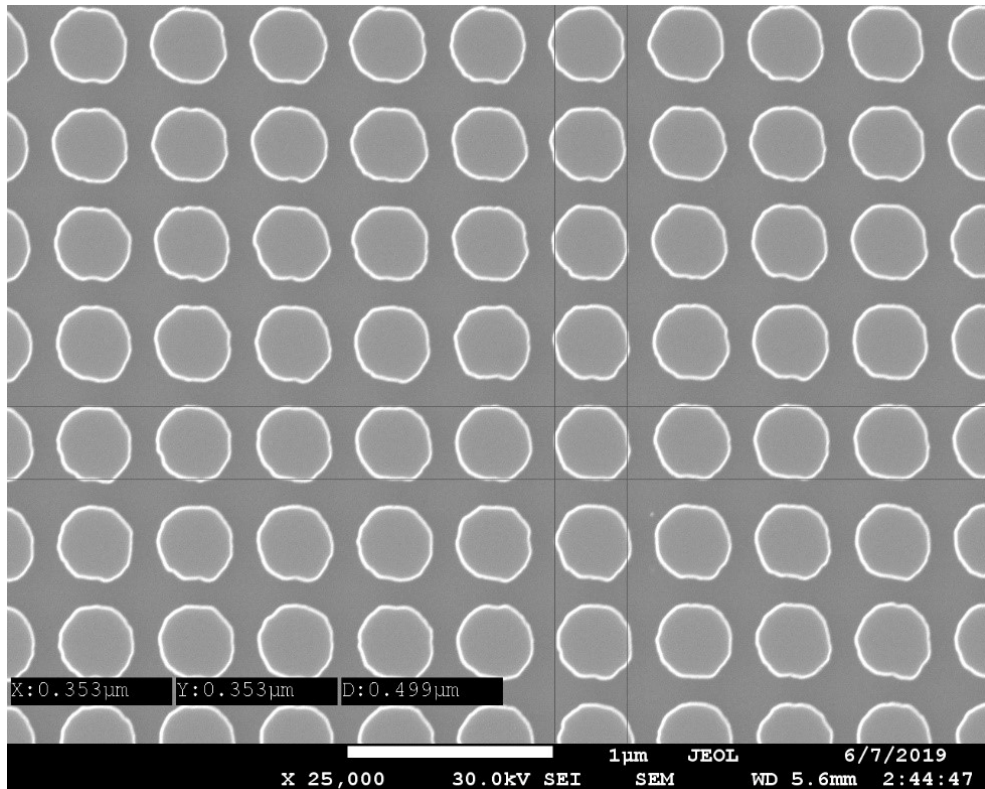


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образца кремниевых дисков с периодом  $D = 500$  нм, диаметром  $d = 350$  нм

## Коэффициент отражения от кремниевых дисковых резонаторов

Численные расчеты проведены методом конечных элементов в программе COMSOL. На Рис. 2 показаны результаты компьютерного моделирования коэффициента отражения  $R$  от длины волны при нормальном падении для структуры с периодом  $D = 500$  нм, диаметром дисков  $d = 350$  нм, толщине поверхностного слоя серебра  $d_{Ag} = 35$  нм, высоте  $h = 110$  нм. Хорошо видны плазмонные резонансы на длине волны 974 нм и 737 нм. Распределения напряженности электрического поля на резонансных длинах волн (974 нм и 737 нм) представлены на Рис. 3. Длинноволновый резонанс на 974 нм соответствует дипольному резонансу на границе верхнего слоя серебра и кремния.

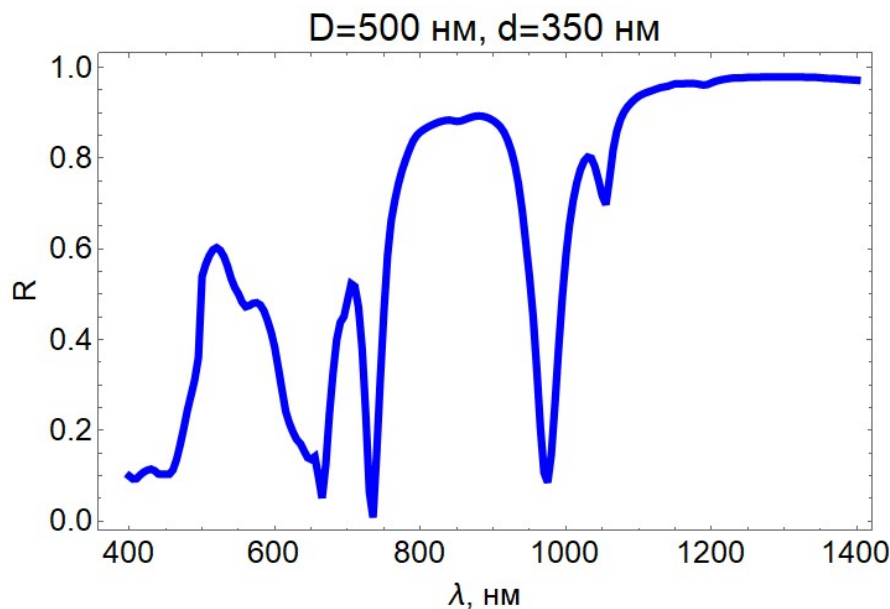


Рисунок 2 – Расчетный коэффициент отражения  $R$  от длины волны при нормальном падении для структуры с периодом  $D = 500$  нм, диаметром дисков  $d = 350$  нм

Проведен эксперимент по регистрации угловых зависимостей коэффициента отражения от поверхности сенсоров в диапазоне углов падения  $\alpha$  от  $20^\circ$  до  $70^\circ$  при различных поляризациях падающего света (Рис. 4). Результаты экспериментов для угловых зависимостей коэффициента отражения демонстрируют минимумы в коэффициенте отражения, характеризующие аккумуляцию энергии поверхностью созданных образцов.

Экспериментальные измерения коэффициентов отражения для дисковых структур демонстрируют различные типы резонансов. Угловое положение наблюдаемых минимумов отражения в случае р-поляризации ( $R_p$ ) определяется периодом структур вследствие дифракции, в то время как для s-резонансы ( $R_s$ ) генерируется из-за возникновения стоячей волны в металлодиэлектрическом диске и практически не зависят от угла падения и периода структуры (Рис. 4).

## Усиление локального электрического поля оптическими сенсорами на основе кремниевых дисковых резонаторов

Разработанные и созданные структуры выполнены из кремния, у которого имеется собственная характерная частота комбинационного рассеяния  $527 \text{ см}^{-1}$ . Эта частота соответствует возбуждению оптического фонона в кремнии. Элементарная ячейка кремния имеет форму тетраэдра и содержит четыре атома, которые все вместе имеют 12 степеней свободы. Три степени свободы относятся к длинноволновым акустическим фононам, а оставшиеся 9 степеней свободы - это колебания атомов кремния внутри элементарной ячейки. Часть таких колебаний обладает дипольным моментом и взаимодействует с лазерным излучением. Это взаимодействие приводит к КР света. Наибольшую амплитуду имеет спектральная линия, которая имеет Стоксовский сдвиг  $\sim 527 \text{ см}^{-1}$ . Обнаруженные резонансы в спектрах коэффициента отражения от поверхности дисковых структур приводят к аккумуляции энергии структурами. С целью оценки эффективности созданной структуры для задач усиления сигнала КР проведены экспериментальные работы по созданию пространственных карт сигнала КР на стоксовой частоте кремния  $527 \text{ см}^{-1}$ . Регистрация спектров КР проведена с помощью спектрометра КР Wites 500 Alpha при возбуждении лазером 785 нм в режиме картирования. Другими словами измерялось локальное излучение на длине волны 820 нм большей, чем длина волны лазера 785 нм. Использован объектив 100x.

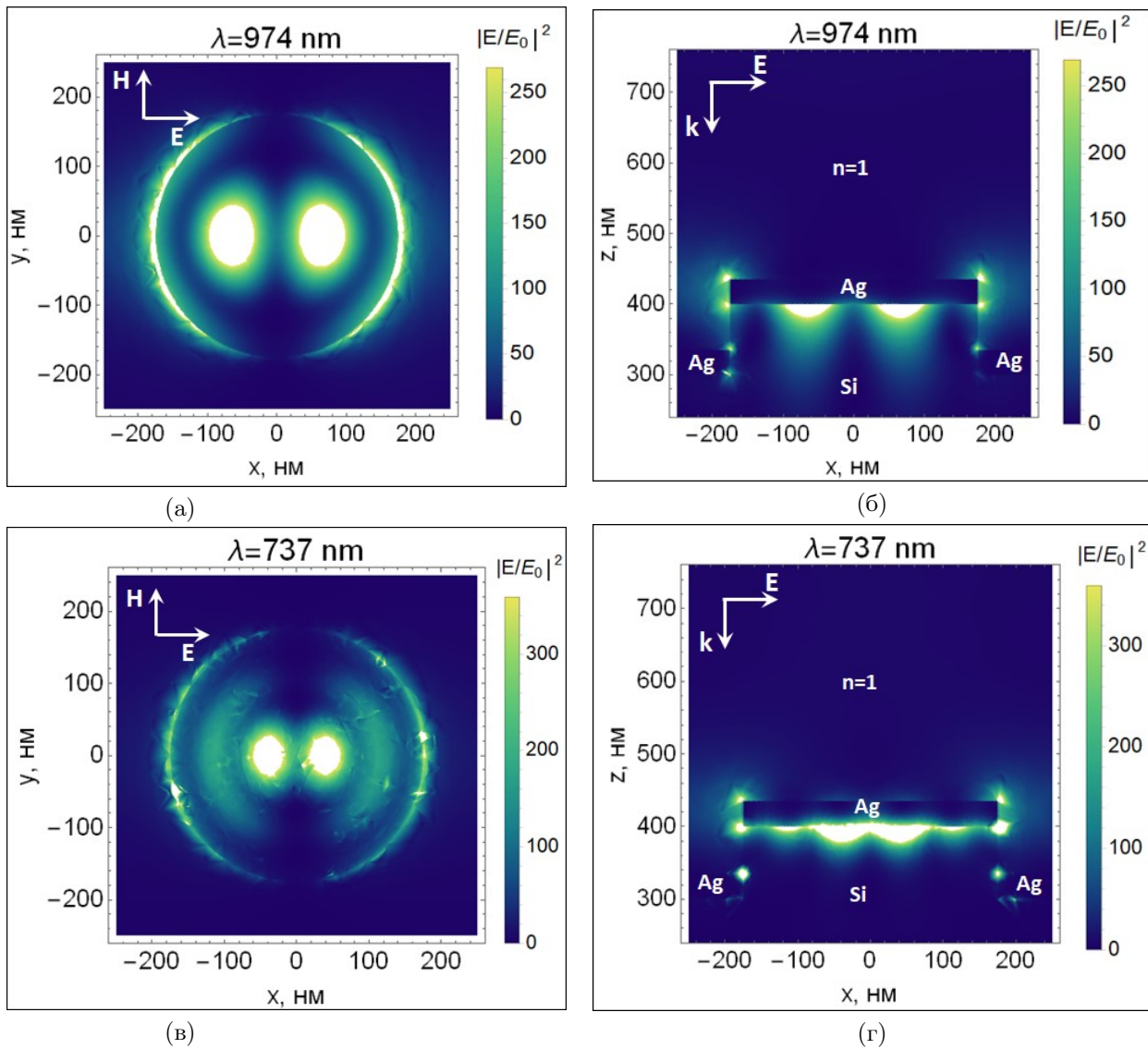
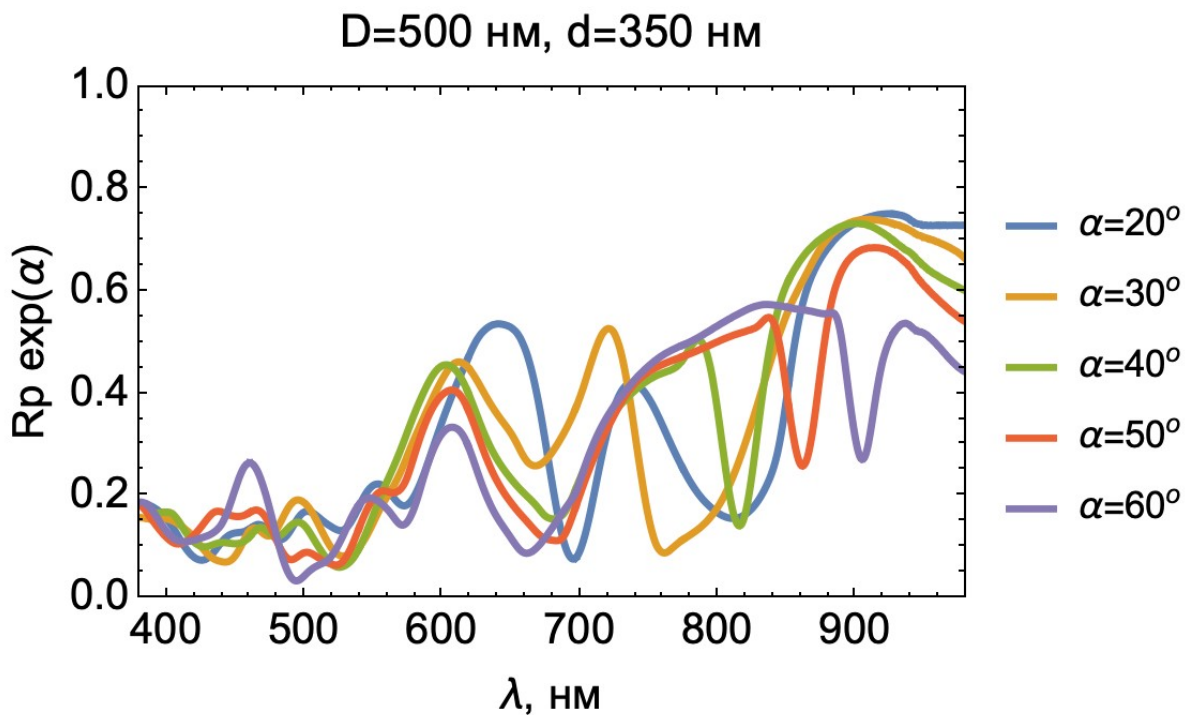
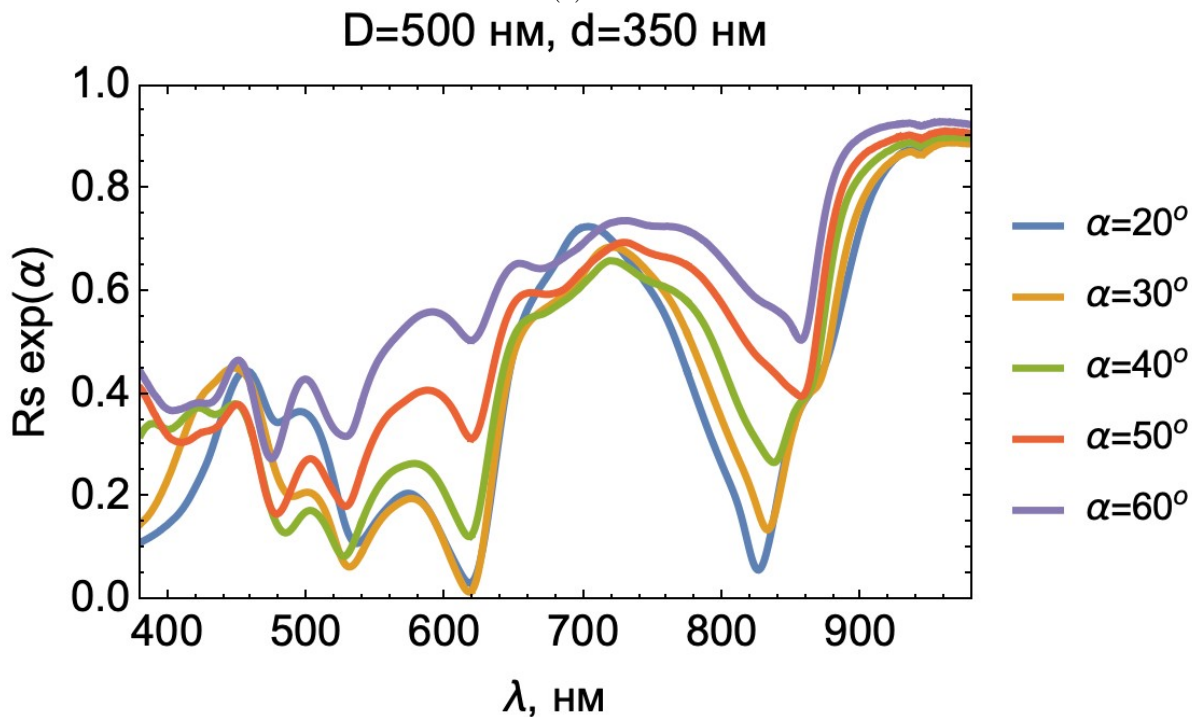


Рисунок 3 – Распределение интенсивности поля  $|E/E_0|^2$  при дипольном резонансе на длине волны 974 нм (а,б) и квадрупольном на длине волны 737 нм (в,г); период дисков  $D = 500 \text{ nm}$ , диаметр дисков  $d = 350 \text{ nm}$ , толщина поверхностного слоя серебра  $d_{\text{Ag}} = 35 \text{ nm}$



(а)



(б)

Рисунок 4 – Экспериментальные угловые зависимости коэффициента отражения R от длины волны для поперечной и продольной поляризаций электромагнитной волны. Параметры: период  $D = 500$  нм, диаметр дисков  $d = 350$  нм, толщина поверхностного слоя серебра  $dAg = 30$  нм

Мощность  $P \sim 2 \text{ мВт}$ . Спектры КР измерены в структурированных областях образцов (периодических дисков) и неструктурированных областях (пленки серебра) в качестве контроля. Сигнал КР в каждой точке карты получен путем интегрирования сигнала в диапазоне частот  $510\text{--}550 \text{ см}^{-1}$  для «захвата» основной частоты кремния с учетом вычета базовой линии. Картирование проводилось по площади  $20 \times 20 \text{ мкм}$  с шагом в  $0.4 \text{ мкм}$ . Результаты картирования представлены на Рис. 5. Относительное усиление сигнала комбинационного рассеяния для дисковых резонаторов (по отношению к гладкой области образца) достигает значения в  $10^2$  раз. На Рис. 5 отчетливо отображается профиль поверхности структуры. Фактически можно наблюдать координатное распределение усиления локального поля комбинационного рассеяния, создаваемого дисковыми резонаторами. Мы полагаем, что этот результат можно рассматривать как свидетельство локального характера явления ГКР, по крайней мере, в случае системы плазмонных резонаторов. Возможно, каждое колебание элементарной ячейки кремния взаимодействует с локальным электрическим полем независимо или радиус синхронизации  $\xi_s$  различных колебаний меньше диаметра дискового резонатора  $\sim 500 \text{ нм}$ . Вопрос о величине и зависимости радиуса синхронизации  $\xi_s$  от параметров системы нуждается в дальнейшем изучении.

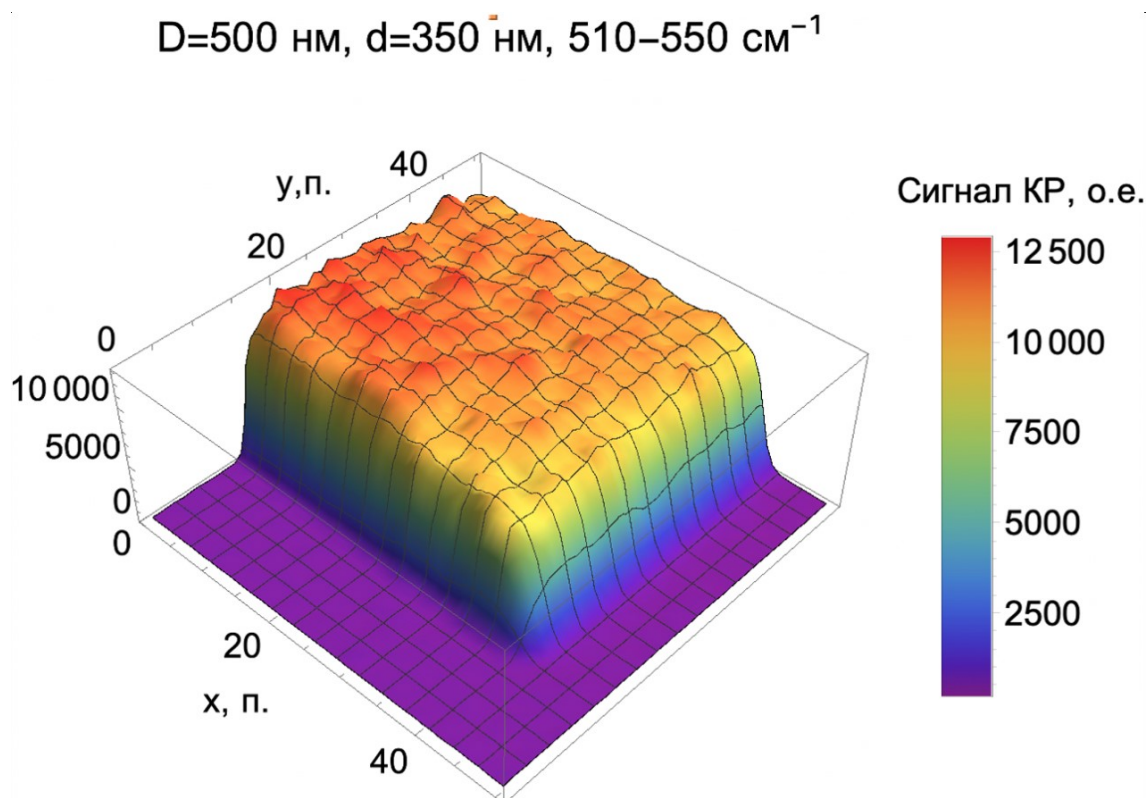


Рисунок 5 – Интегральный сигнал КР в диапазоне частот  $510\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ , в структурированной и гладкой области образца. Масштаб: 1 пиксель =  $0.4 \text{ мкм}$ . Параметры: период  $D = 500 \text{ нм}$ , диаметр дисков  $d = 350 \text{ нм}$ , толщина поверхностного слоя серебра  $d\text{Ag} = 30 \text{ нм}$

## Заключение

Исследованы оптические свойства резонаторной метаповерхности на основе кремния, с нанесенным на поверхность кремния тонким нанослоем серебра. Результаты физических экспериментов и компьютерного моделирования продемонстрировали возбуждение металлодиэлектрических резонансов, что проявляется в провалах в спектрах углового отражения. Возбуждение резонансов соответствует исчезновению первого порядка дифракции и определяется периодом решетки и углом падения света. Возбужденные в металлодиэлектрической системе резонансы коррелируют с аномалиями Вуда, связанными с возбуждением поверхностных волн в результате дифракции. Резонансы могут быть настроены на необходимые длины волн изменением формы, геометрических параметров и расположения периодических элементов на поверхности, а также угла падения света. С целью оценки эффективности созданной структуры для задач усиления сигнала КР проведены экспериментальные работы по созданию пространственных карт сигнала КР на стоксовой частоте кремния. Относительное усиление сигнала комбинационного рассеяния для дисковых резонаторов (по отношению к гладкой области образца) достигает значения в  $10^2$  раз. Мы демонстрируем на примере системы периодических плазмонных резонаторов, что явление гигантского комбинационного рассеяния может иметь локальный характер. В

работе вводится понятие радиуса синхронизации.

Электронно-лучевая литография выполнена в ЦКП МФТИ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПЭ РАН.

## Список литературы

- [1] Sarychev, A. K., Ivanov, A., Lagarkov, A., Barbillon, G., Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing // *Materials*. – 2019. – № 12 (103). – P. 1-39.
- [2] Henzie, J., Lee, J., Lee, M. H., Hasan, W., Odom, T. W., Nanofabrication of plasmonic structures // *Annu Rev Phys Chem*. – 2009. – № 60. – P. 147-165.
- [3] Yu, Q., Guan, P., Qin, D., Golden, G., Wallace, P.M., Inverted Size Dependence of Surface Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays // *Nano Letters*. – 2008. – № 8. – P. 1923-1928.
- [4] Barbillon, G., Ivanov, A., Sarychev, A.K., SERS Amplification in Au/Si Asymmetric Dimer Array Coupled to Efficient Adsorption of Thiophenol Molecules // *Nanomaterials*. – 2021. – № 11(6). – P. 1-10.
- [5] Zhang, P., Yang, S., Wang, L., Zhao, J., Zhu, Z., Liu, B., Zhong, J., Sun, X. Large-scale uniform Au nanodisk arrays fabricated via x-ray interference lithography for reproducible and sensitive SERS substrate // *Nanotechnology*. – 2014. – № 25 (24). – P. 245301.
- [6] Gong, T., Luo, Y., Zhao, C., Yue, W., Zhang, J., Zhu, Y., Pu, M., Zhuojun, Z., Wang, C., Luo, X. Highly reproducible and stable surface-enhanced Raman scattering substrates of graphene-Ag nanohole arrays fabricated by sub-diffraction plasmonic lithography // *OSA Continuum*. – 2019. – № 2(3). – P. 582-594.
- [7] Ding, T., Sigle, D. O., Herrmann, L. O., Wolverson, D., Baumberg, J. J. Nanoimprint lithography of Al Nanovoids for Deep-UV SERS // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – № 6 (20). – P. 17358-17363.
- [8] Masson, J. F., Gibson, K. F., Provencher-Girard, A. J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Amplification with Film over Etched Nanospheres // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – № 114 (51). – P. 22406-22412.
- [9] Kuznetsov, A. I., Kiyan, R., Chichkov, B. N. Laser fabrication of 2D and 3D metal nanoparticle structures and arrays // *Optics Express* – 2010. – № 18 (20). – P. 21198-21203.
- [10] Ivanov, A., Shalygin, A., Lebedev, V., Vorobev, P., Vergiles, S., Sarychev, A. K. // *Appl. Phys. A*. – 2012. – № 107. – P. 17-21.
- [11] Сарычев, А. К., Иванов А. В., Афанасьев, К. Н., Быков, И. В., Богинская И. А., Курочкин, И. Н., Лагарьков, А. Н., Мерзлякин, А. М., Михеев, В. В., Негров, Д. В., Рыжиков, И. А., Седова, М. В. // *Квантовая электроника*. – 2018. – № 48 (12). – P. 1147-1152.
- [12] Barbillon, G., Ivanov, A., Sarychev, A.K., Hybrid Au/Si Disk-Shaped Nanoresonators on Gold Film for Amplified SERS Chemical Sensing // *Nanomaterials*. – 2019. – № 9 (1588) – P. 1-12.
- [13] Сарычев, А. К., Иванов А. В., Барбильон, Г. // *Квантовая электроника*. – 2021. – № 51 (1) – P. 1-5.
- [14] 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., Label-Free Detection of the Receptor- Binding Domain of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein at Physiologically Relevant Concentrations Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Biosensors*. – 2020.– № 12(300) – P. 1-20.
- [15] Lagarkov, A., Boginskaya, I., Bykov, I., Budashov, I., Ivanov, A., Kurochkin, I., Ryzhikov, I., Rodionov, I., Sedova, M., Zverev, A., Sarychev, A. K. // *Optics Express*. – 2017.– № 25(15) – P. 17021-17038.
- [16] Mahigir, A., Chang, T.-W., Behnam, A., Liu, G. L., Ranjan, G., Veronis, G. Plasmonic nanohole array for enhancing the SERS signal of a single layer of graphene in water // *Sci. Rep.* – 2017.– № 7(14044) – P. 1-9.
- [17] 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., Plasmon Localization and Giant Fields in an Open-Resonator Metasurface for Surface-Enhanced- Raman-Scattering Sensors // *Phys. Rev. Appl.* – 2022. – № 17. – P. 044029-1-044029-16.
- [18] Lee, J., Hua, B., Park, S., Ha, M., Lee, Y., Fan, Z., Ko, H., Tailoring surface plasmons of high-density gold nanostar assemblies on metal films for surfaceenhanced Raman spectroscopy // *Nanoscale*. – 2013. – № 17 (6). – P. 616-623.
- [19] Nechaeva, N. L., Boginskaya, I. A., Ivanov, A. V., Sarychev, A. K., Eremenko, A. V., Ryzhikov, I.

A., Lagarkov, A. N., Kurochkin, I. N., Multiscale Flaked Silver SERS-substrate for Glycated Human Albumin Biosensing // *Analytica Chimica Acta.*– 2020. – № 1100. – P. 250-257.

[20] Boyarintsev, S. O., Sarychev, A. K., Computer simulation of surface-enhanced Raman scattering in nanostructured metamaterials. – 2011. – № 113 (6). – P. 963-971.

---

## OPTICAL SENSORS BASED ON SILICON DISKS RESONATORS

Ivanov A.V.<sup>1\*</sup>, Bykov I.V.<sup>1</sup>, Barbillon G.<sup>2</sup>, Sarychev A.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup> EPF-Ecole d'Ingenieurs, 3 bis rue Lakanal, France

\* av.ivanov@physics.msu.ru

### Abstract

A periodic system of disk resonators is researched and developed. The system is made of crystalline silicon with a surface nanolayer of silver. The measured angular dependences of the reflectance of the disk resonators demonstrate deep dips in a wide range of the visible and infrared spectral ranges. The spectrum of the reflectance weakly depends on the angle of incidence. The measured reflectance spectra indicate the excitation of collective plasmon oscillations in the periodic system of disk resonators, including standing waves that amplify the local electromagnetic field. Work has been carried out to measure the Raman signal in a system of silicon disk resonators. The Raman scattering signal in the system of disks at the excitation frequency of the silicon optical phonon is amplified by more than  $10^2$  times with respect to the signal on the smooth region of the sample. The results of mapping the Raman signal indirectly demonstrate the distribution of amplified local fields over the entire surface of the system of disk resonators. The advantage of the proposed system of disk resonators is ability to obtain a reproducible stable Raman signal at given frequencies, which can be varied by changing the period and the diameter of the disks.

**Key words:** plasmon resonance, disk resonators, silicon, SERS

---