

УДК 535.375.54

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

А.Н. Лагарьков¹, И.А. Рыжиков¹, А.В. Васькин¹, К.Н. Афанасьев¹, И.А. Богинская¹,
И.В. Быков¹, И.Н. Курочкин², И.А. Будашов³, В. С. Горелик⁴, А.К. Сарычев¹

*(¹Институт теоретической и прикладной электродинамики, ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля⁴, Физический институт имени П.Н. Лебедева;
e-mail: sarychev_andrey@yahoo.com)*

Рассмотрена возможность усиления локального электрического поля на поверхности тонких диэлектрических пленок со сложной структурой. Усиление оптического поля ведет к усилению сигнала комбинационного рассеяния и открывает возможности в разработке новых биохимических сенсоров.

Ключевые слова: гигантское усиление комбинационного рассеяния, SERS, DiERS, диэлектрические материалы, комбинационное рассеяние, биологические и химические сенсоры.

На базе Института теоретической и прикладной электродинамики и химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в настоящее время разрабатываются портативные высокочувствительные сенсоры для детектирования биологических и химических агентов. В сенсорах используются специально разработанные для этой цели оптические метаматериалы, включающие резонансные металлические и диэлектрические микро- и наноструктуры. Высокая чувствительность и селективность достигается за счет усиления электромагнитного поля в метаматериалах при возбуждении коллективных плазмонных и диэлектрических резонансов. Сенсоры позволяют определять предельно малые концентрации белков, метаболитов и лекарственных препаратов. Ранее неизвестные локализованные диэлектрические резонансы были предсказаны теоретически, а затем обнаружены в численных экспериментах и в специально сконструированных микроструктурах.

Усиление локального электрического поля, которое наблюдается в исследуемых структурах, применимо для детектирования микроскопических количеств различных химических и биологических веществ, нанесенных на поверхность сенсора. Изучаемое вещество осаждается на пленку метаматериала, после чего фиксируется изменение светового поля, рассеянного пленкой. В отличие от известного эффекта гигантского комбинационного рассеяния, основанного на плазмонном резонансе, диэлектрические сенсоры могут быть настроены на детектирование определенных молекул, что связано с дискретным спектром диэлектрических резонаторов.

Настройка предполагаемых сенсоров осуществляется заданием параметров структур и не требует математической обработки сигнала. Микроскопический сенсор размером в несколько сотен микрон может работать по принципу «да-нет». Это открывает, в частности, возможность дистанционного зондирования, когда микро-сенсор вводится в организм, а оптическое зондирование осуществляется извне.

Линия метаматериалов, предназначенных для детектирования биологических агентов, включает профилированные диэлектрические пленки (периодические, квазипериодические и случайно-профилированные), получаемые вакуумным напылением и с помощью других тонкопленочных технологий, развитых при производстве компонентов для современной микро- и оптоэлектроники. Наибольшее усиление поверхностного электромагнитного поля, а следовательно, и сигнала комбинационного рассеяния было получено в многослойном метаматериале, включающем металлическое зеркало, на поверхности которого формируется микро-структурированная диэлектрическая пленка с фасеточной структурой. На поверхность диэлектрической пленки наносятся металлические наночастицы, образующие фрактальные структуры.

Дополнительное усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит вследствие взаимодействия молекул с локальным электрическим полем, которое формируется благодаря тому, что падающий свет возбуждает диэлектрические микро-резонаторы, на которые разделена фасеточная диэлектрическая пленка. Фактически мы имеем совокупность резонаторов Фабри–Перо, настроенных на разные резо-

нансные частоты. Электромагнитные колебания в отдельных резонаторах взаимодействуют, образуя новые коллективные моды. Эти новые электромагнитные колебания были первоначально обнаружены в результате компьютерного эксперимента. Ниже будет показано, что колебания локализованы, а радиус локализации зависит от неоднородности диэлектрической пленки и потерь в диэлектрике. Энергия падающего света аккумулируется в локализованных модах, что приводит к возрастанию электрического поля на поверхности диэлектрической пленки. Нам удалось найти структуру диэлектрического метаматериала, которая приводит к гигантскому увеличению локального электромагнитного поля по сравнению с полем падающего света.

Гигантское локальное электрическое поле действует на металлические наночастицы, нанесенные на поверхность метаматериала, и возбуждает в них плазмонные резонансы. Эффективный коэффициент усиления поля получается умножением усиления поля в диэлектрических резонансах на коэффициент усиления в плазмонных резонансах. Таким образом, удается получить эффективное усиление (на шесть–девять порядков) в широком диапазоне частот, включающем оптический и инфракрасный.

Разработаны и исследованы периодические диэлектрические метаматериалы, которые позволяют усиливать строго определенные линии комбинационного рассеяния. При этом коэффициент усиления может достигать десятков и сотен тысяч. При разработке структур были использованы полномасштабные компьютерные эксперименты, в которых изучали оптические свойства фасеточных диэлектрических пленок.

Проведена серия СВЧ-экспериментов на структурах, масштабированных соответственно длине волны. В этих экспериментах удалось изучить спектры отражения от периодических структур. Полученные результаты подтвердили существование локализованных диэлектрических резонансов.

В результате проведенных работ показана возможность создания новых биологических сенсоров, основанных на взаимодействии анализируемых молекул с гигантским локальным полем и измерении возникающего комбинационного рассеяния. Обнаруженное явление можно назвать резонансно усиленным комбинационным рассеянием. Разработанные метаматериалы, в частности периодические и квазипериодические структуры, могут быть сформированы так, чтобы максимальное усиление достигалось именно в характерных спектральных линиях. Таким образом,

удается создать специфические сенсоры для определения физиологически-активных веществ и биомолекул.

Теория и эксперимент

Тонкие диэлектрические пленки со сложным профилем

Наиболее простой (для численных расчетов и постановки эксперимента) структурой из диэлектрика, где присутствуют гигантские флуктуации локального поля на поверхности воздух–диэлектрик, является структура, состоящая из чередующихся диэлектрических брусков, нанесенных на металлическую подложку (рис. 1). В качестве диэлектрика рассматриваются широкозонные полупроводники.

Полосы диэлектрика, представленного на рис. 1, приняты бесконечными в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка. Между соседними полосами может присутствовать узкая щель. Волна падает перпендикулярно структуре, т.е. электрическое поле падающей волны параллельно поверхности металлической подложки в плоскости рис. 1.

Усиление

Предполагается, что комбинационно-активные молекулы равномерно распределены по поверхности пленки и выступают только как источник рассеянного сигнала. Локальное поле $E(r)$ возбуждает комбина-

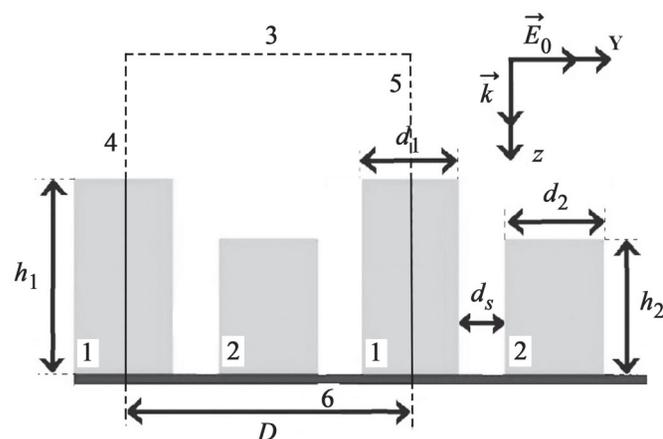


Рис. 1. Схема структуры. Тонкая пленка состоит из бесконечных чередующихся диэлектрических полос (в данной работе рассматривались структуры из двух видов полос 1, 2, отличающихся размерами) помещенных на металлическую подложку. Ширина и высота диэлектрических полос и ширина щелей обозначены $d_{1,2}$, $h_{1,2}$ и d_s . Ширина элементарной ячейки (структура может быть получена трансляцией периодической ячейки) обозначена D . Вектор E_0 является амплитудой электрического поля падающего излучения (плоская волна). Вектор k – волновой вектор падающей волны

национно-активные молекулы. Эти молекулы в свою очередь генерируют излучение $E_s(r) = \alpha_s(r) E(r)$ на сдвинутой частоте $\omega_s = \omega - \Omega$, где Ω – стоксов сдвиг частоты, соответствующий частоте вращательного или колебательного перехода. Как правило, частота стоксова излучения ω_s близка к частоте внешнего поля. Параметр $\alpha_s(r)$ – соотношение между комбинационной и линейной поляризуемостью молекулы, находящейся в точке с координатой r . Стоксово поле $E_s(r)$ индуцирует в композите локальные токи $j_s(r^*)$.

Интенсивность (I) электромагнитной волны, рассеянной произвольной неоднородной системой, пропорциональна флуктуациям тока в ней [4].

Следовательно, для величины I можно написать следующие выражение:

$$I \propto \langle | \int [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \langle \mathbf{j} \rangle] dr |^2 \rangle, \quad (1)$$

где интегрирование проводится по всей системе, а угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. В случае комбинационного рассеяния эта процедура представляет собой усреднение по всему некогерентному стоксову излучению, рассеянному ансамблем молекул. И усреднение плотности тока, осциллирующие на частоте ω_s , дают ноль ($\langle j_s \rangle = 0$). Тогда из (1) мы можем получить выражение для интенсивности сигнала комбинационного рассеяния I_s :

$$I_s \propto \langle | \int [\mathbf{j}_s(\mathbf{r})] dr |^2 \rangle, \quad (2)$$

Используя (2) можно показать [4]:

$$I_s \propto | \alpha_s |^2 | E_0 |^{-2} \int | \varepsilon_d(\mathbf{r}) |^2 | \mathbf{E}(\mathbf{r}) |^4 dr, \quad (3)$$

где ε_d диэлектрическая проницаемость материала пленки, E_0 – поле падающей волны. В случае однослойной пленки:

$$I_s^0 \propto | \alpha_s |^2 \int | \varepsilon_d(\mathbf{r}) |^2 | E_0(\mathbf{r}) |^2 dr. \quad (4)$$

Из (3) и (4) можно получить следующее выражение для коэффициента усиления интенсивности комбинационного рассеяния:

$$G = \frac{I_s}{I_s^0} \propto \frac{\langle | \mathbf{E}(\mathbf{r}) |^4 \rangle}{| E_0 |^4}, \quad (5)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по всей системе.

Следовательно, если на поверхности пленки присутствуют флуктуации локального поля, то такая пленка позволяет получить усиленный сигнал комбинационно активных молекул.

Поля

Предполагается, что на систему (рис. 1) падает плоская волна

$$E = E_0 \exp(ikz), \text{ где } k = \omega/c = 2\pi/\lambda.$$

Поле E_0 направлено по оси y . Отраженная волна выражается (вдали от структуры) как $E = rE_0 \exp(-ikz)$, где r – комплексный коэффициент отражения.

Интерференционное усиление

Пусть структура имеет вид однородного слоя диэлектрика (толщины d и показателем преломления n) на металлической подложке ($z = 0$), на который падает плоская волна

$$E = E_0 \exp(ikz),$$

а отражается

$$E = rE_0 \exp(-ikz).$$

Тогда локальное поле на поверхности воздух–диэлектрик ($z = -d$) выражается как

$$E_s = E_0 (\exp(-ikd) + r \exp(ikd)).$$

Найдя коэффициент отражения, получим

$$E_s = 2 \exp(-ikd) / (1 + in \operatorname{ctg}(dkn)).$$

Тогда при выполнении условия $d = (2m + 1)\lambda/4n$

$$E_s = -2 E_0,$$

т.е. локальное поле в два раза превышает амплитуду падающей волны. Согласно (5), коэффициент усиления G выше в 16 раз. Этот эффект иногда называют интерференционным усилением гигантского комбинационного рассеяния [30]. В работе [30] проведен ряд экспериментов по изучению влияния интерференционно-усиленного эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Изучали четырехслойные структуры: стеклянная подложка – алюминиевое зеркало (200 нм) – резонатор (слой SiO_2) – ГКР-активный слой (золотая пленка толщиной 5–15 нм с нанесенным на ее поверхность тестовым веществом (ВРЕ)). В ходе работы показано, что при оптимальном подборе параметров системы использование данной методики позволяет повысить ГКР-сигнал в 10–40 раз, по сравнению с сигналом от аналогичной пленки ГКР-активного слоя на стеклянной пластине.

Вычисления

При использовании метода конечных элементов проведены расчеты распределения в структуре полей, возникающих в следствии внешнего излучения (падающая плоская волна k , E_0 на рис. 1). Поле рассчитано внутри элементарной ячейки (рис. 1) с периодическими условиями на границах 4 и 5. На границе 3 расположен поглощающий слой. Граница 6 с металлической подложкой принята за идеальный электри-

ческий проводник. Все расчеты проводили в двумерной системе.

При определенных значениях длин волн и параметров системы в ней наблюдались локализации различных мод (рис. 2). Такие моды ведут к огромным полям на поверхности воздух–диэлектрик.

Полные спектры усиления $G = \langle |E|^4 \rangle$ (усреднение проводится по поверхности воздух–диэлектрик, E – электрическое поле) для разных образцов представлены на рис. 3, *a*, *b*. Важно, что такие структуры позволяют получить усиление сигнала комбинационно активных молекул, осажденных на поверхности структуры (усиление выше 10^4). При изменении параметров структуры ($h_{1,2}$, $d_{1,2}$, d_s , D , ϵ), возможно изменение положения пиков на спектре. Такие структуры могут быть адаптированы для разных типов изучаемых молекул. Спектр коэффициента отражения $R = |r|^2$ приведен на рис. 4, *a*. Сравнивая его со спектром усиления комбинационного рассеяния (рис. 4, *b*), можно увидеть, что каждый пик в спектре усиления комбинационного рассеяния соответствует минимуму в спектре коэффициента отражения.

Тонкие диэлектрические пленки с фасеточной структурой

В этом разделе рассмотрены случайно-профилированные диэлектрические пленки. В ходе выполнения программы впервые экспериментально и теоре-

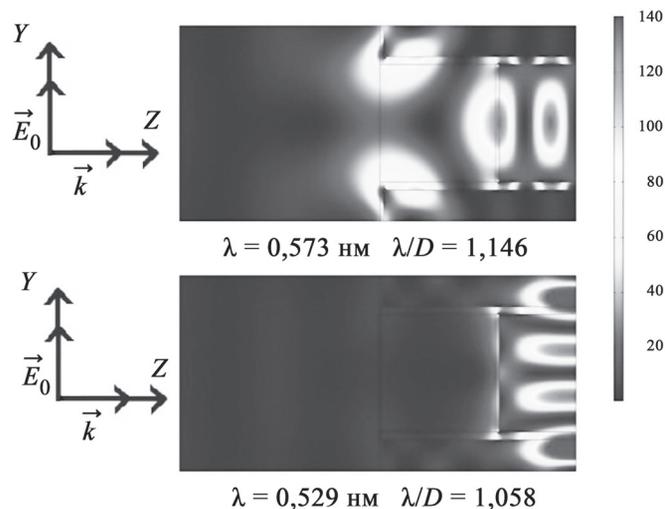


Рис. 2. Рассчитанная картина интенсивности полей внутри элементарной ячейки (пунктир на рис. 1) образца ($h_1 = 0,5$ мкм, $h_2 = 0,2$ мкм, $d_1 = 0,16$ мкм, $d_2 = 0,3$ мкм, $d_s = 0,02$ мкм, $D = 0,5$ мкм, $\epsilon = 5,3$) нормированной на интенсивность падающего излучения. Примечательно, что интенсивность электрических полей имеет большие значения на поверхностях воздух–диэлектрик. Вектор E_0 – электрическое поле падающей волны. Вектор k – волновой вектор падающей волны

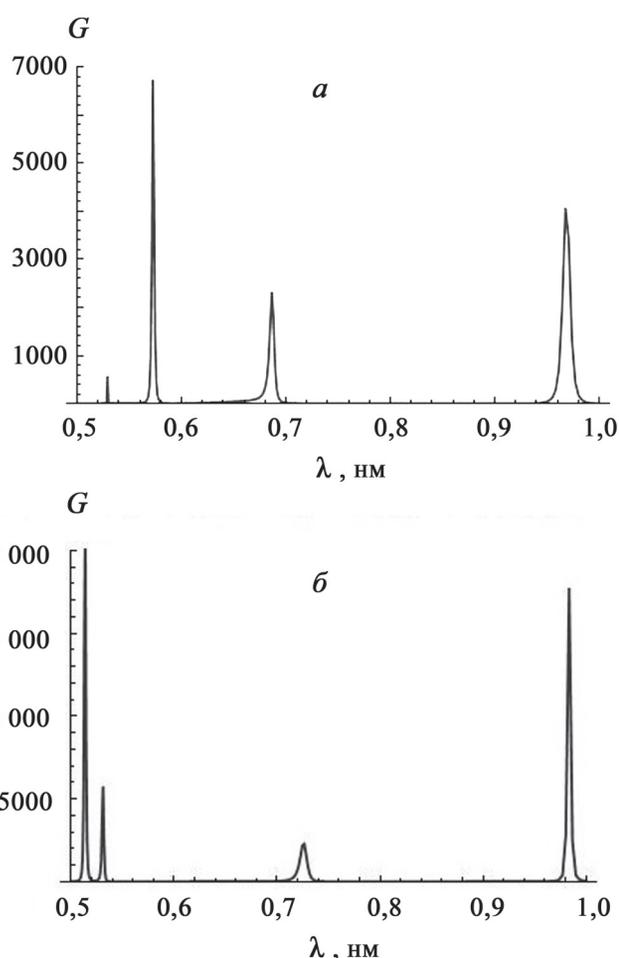


Рис. 3. Спектр усиления комбинационного рассеяния $G = \langle |E|^4 \rangle$ (усреднение проводится по поверхности воздух–диэлектрик, E – электрическое поле): *a* – образец ($h_1 = 0,5$ мкм, $h_2 = 0,2$ мкм, $d_1 = 0,16$ мкм, $d_2 = 0,3$ мкм, $d_s = 0,02$ мкм, $D = 0,5$ мкм, $\epsilon = 5,3$); *b* – образец ($h_1 = 0,4$ мкм, $h_2 = 0,15$ мкм, $d_1 = 0,225$ мкм, $d_2 = 0,225$ мкм, $d_s = 0,025$ мкм, $D = 0,5$ мкм, $\epsilon = 5,3$ см. рис. 1). Важно, что такие структуры позволяют получить усиление сигнала комбинационно активных молекул, осажденных на поверхности структуры (усиление выше 10^4). Более того, изменяя параметры структуры ($h_{1,2}$, $d_{1,2}$, d_s , D , ϵ), возможно изменить положение пиков на спектре, такие структуры могут быть адаптированы для разных типов изучаемых молекул

тически изучены оптические свойства таких пленок. Тонкие диэлектрические пленки обычно производятся с помощью термического испарения или напыления на подложки. Изучали тонкие диэлектрические пленки, нанесенные на алюминиевые подложки. По мере того как пленка растет на подложке, фактор заполнения увеличивается, и диэлектрические кластеры неправильной формы формируются на металлической поверхности. Затем отдельные диэлектрические кластеры объединяются и образуют двумерные фрактальные структуры. При более высокой степени заполнения пленки в основном состоят из диэлектрика со

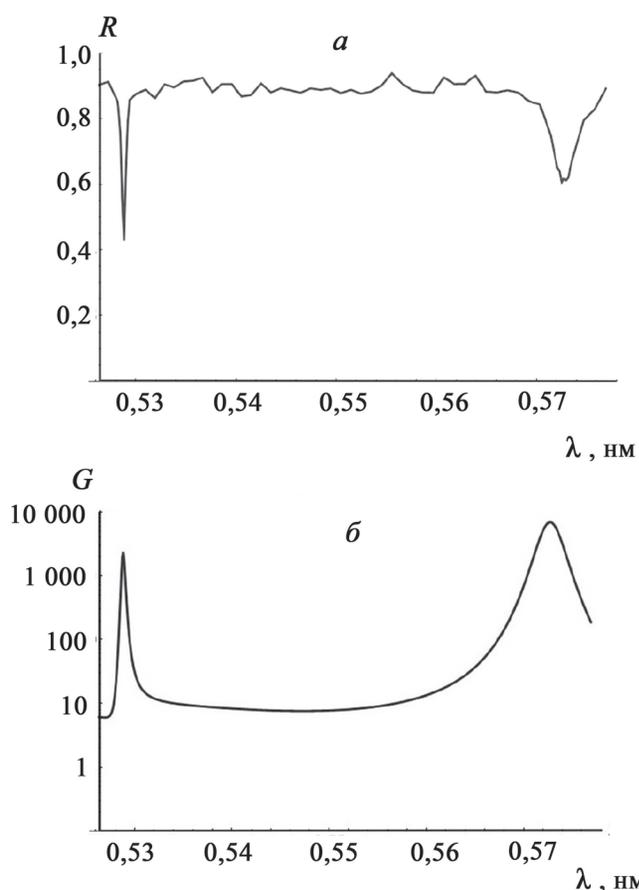


Рис. 4. Спектр усиления комбинационного рассеяния $G = \langle |E|^4 \rangle$ (усреднение проводится по поверхности воздух-диэлектрик, E – электрическое поле) и спектр коэффициента отражения ($R = |r|^2$) образца ($h_1 = 0,5$ мкм, $h_2 = 0,2$ мкм, $d_1 = 0,16$ мкм, $d_2 = 0,3$ мкм, $d_s = 0,02$ мкм, $D = 0,5$ мкм, $\epsilon = 5,3$). Каждый пик в спектре усиления комбинационного рассеяния соответствует минимуму в спектре коэффициента отражения

случайной формой поверхности, как это схематически показано на рис. 5. В численном эксперименте было обнаружено, что в профилированных диэлектрических пленках локальные электрические поля сильно флуктуируют, принимая гигантские значения (рис. 6).

Интенсивность $I(x,y) = |E(x,y)|^2$ локального электрического поля может превышать до 10^4 раз величину интенсивности $I_0 = |E_0|^2$ падающего света, здесь x и y это координаты в плоскости поверхности пленки.

Большие значения электромагнитного поля приводят к гигантскому усилению комбинационного рассеяния в молекулах исследуемого вещества, осажденных на поверхность диэлектрической пленки [23–25]. Происходит также усиление нелинейных оптических явлений [4]. Мы полагаем, что профилированные диэлектрические пленки в ближайшее время станут активно исследовать, поскольку они имеют высокий потенциал в разных областях применения.

Показано, что ток смещения и электрические поля сосредоточены в некоторых «горячих» точках пленки, что может привести к изменению диэлектрической проницаемости при относительно небольших внешних полях. Это означает, что профилированные диэлектрические пленки имеют существенно большую нелинейную восприимчивость, чем нелинейность исходного диэлектрика. Другими словами, случайно-профилированные диэлектрические пленки приобретают новые оптические свойства. В оптическом

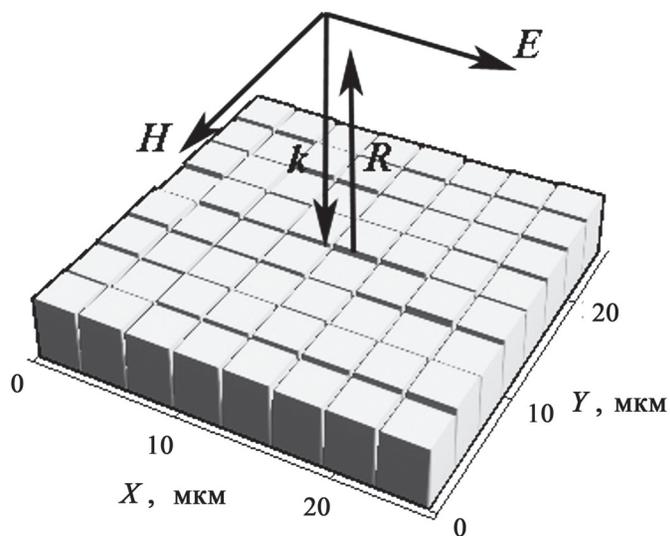


Рис. 5. Случайно-профилированная диэлектрическая пленка, нанесенная на металлическую подложку; свет падает перпендикулярно к пленке вдоль оси z ; поверхность металлической подложки совпадает с плоскостью $z = 0$

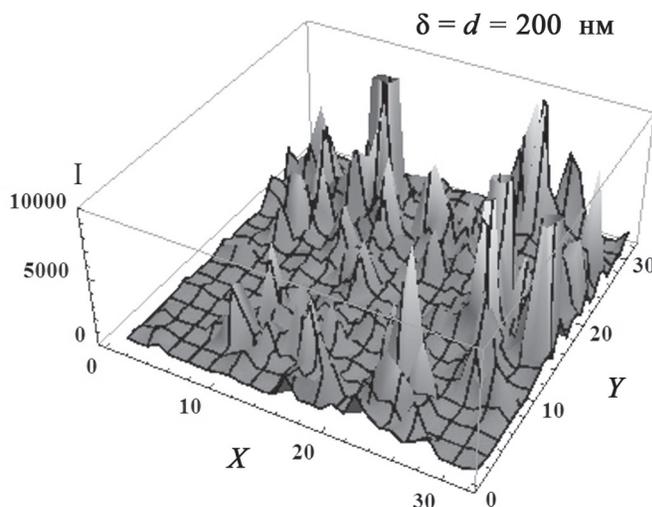


Рис. 6. Интенсивность локального электрического поля $I(x,y) = |E(x,y)/E_0|^2$, отнесенная к интенсивности $I_0 = |E_0|^2$ падающего света; длина волны $\lambda = 800$ нм. x и y – координаты в плоскости поверхности пленки. Толщина отдельных столбиков диэлектрика, из которых состоит пленка, принимает значения от 0 нм до 200 нм (d)

диапазоне даже слабая нелинейность может привести к качественно новым эффектам. Например, генерация высших гармоник может быть усилена в случайно-профилированной диэлектрической пленке, и может наблюдаться бистабильное поведение эффективной диэлектрической проницаемости, когда диэлектрическая проницаемость переключается между двумя стабильными значениями [26].

Можно также ожидать, что случайно-профилированные диэлектрические пленки, приготовленные из активной (лазерной) среды, могут излучать как случайный лазер с распределенной обратной связью, в котором снижается порог генерации за счет усиленной перекачки электромагнитной энергии в энергию активной среды. Однако мы полагаем, что наиболее перспективно использование случайно-профилированных диэлектрических пленок для создания датчиков комбинационного рассеяния.

Хорошо известно, что электрическое поле может быть усилено в диэлектрических резонаторах в оптической, инфракрасной и микроволновой областях спектра. Например, в резонаторах Фабри–Перо внутреннее электрическое поле может достигать произвольно больших значений в пучностях поля. Однако на внешнем интерфейсе, где внешняя электромагнитная волна сопрягается с внутренним полем, электрическое поле можно представить так:

$$E = E_0 \exp(ikz \sin \theta) (1 + r),$$

где r – комплексный коэффициент отражения, $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор, и θ – угол падения. Следовательно, на поверхности резонатора интенсивность поля не может быть больше $4I_0$. Мы можем сравнить этот результат с поверхностным электрическим полем, распределение которого показано на рис. 6.

На сегодняшний день наиболее разработанным методом расчета электромагнитных полей в случайных плазмонных системах является квазистатическое приближение. В данном случае наиболее интересные результаты получаются для диэлектрических пленок, толщина которых порядка длины волны. Поэтому теоретические подходы были расширены за рамки квазистатического приближения. Предлагаемый подход основан на решении полного набора уравнений Максвелла для определения локального электрического и магнитных полей. При этом поля в случайно-профилированной диэлектрической пленке не предполагаются потенциальными, а рассматриваются как суперпозиция плоских волн, распространяющихся вдоль оси z ,

перпендикулярной плоскости пленки. Хотя теория была разработана в основном для тонких диэлектрических пленок, наши подходы носят общий характер и могут быть применены к любой неоднородной пленке при соответствующих условиях.

Такая теория похожа на так называемый «обобщенный закон Ома», используемый для описания островковых металлических пленок [4]. В данной работе рассматривается случай, когда электрическое и магнитное поля в падающей и в отраженной электромагнитных волнах параллельны плоскости пленки. Это означает, что падающая и отраженная волны распространяются в направлении z , перпендикулярном к плоскости пленки.

Рассмотрим подробно электрическое и магнитное поля на внешнем интерфейсе диэлектрической пленки. Эти внешние поля связаны с полями и токами смещения, протекающими внутри пленки. Поскольку мы пренебрегаем магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки, ротор электрического поля $E(x,y)$, рассматриваемого в плоскости интерфейса, равен нулю $\text{rot } E(x,y) = 0$. Значит, поле $E(x,y)$ может быть выражено в виде градиента скалярного потенциала $\phi(x,y)$. Электрическая индукция $D(x,y)$, усредненная по толщине пленки, подчиняется обычному, двумерному уравнению непрерывности. Поэтому уравнения для поля $\nabla \times E = 0$ и для индукции $\nabla \cdot D = 0$ такие же, как и в квазистатическом случае. Разница только в том, что поле и электрическая индукция теперь связаны новыми материальными уравнениями.

Для определения этого материального уравнения сначала найдем распределение электрического и магнитного полей внутри диэлектрической пленки. Граничные условия полностью определяют решения уравнений Максвелла для поля в пленке, когда частота фиксирована. Следовательно, внутренние поля, которые меняются в z -направлении (перпендикулярно к поверхности пленки), линейно зависят от электрического и магнитного полей за пределами пленки. Электрическая индукция является линейной функцией электрического поля внутри пленки

$$D = \varepsilon(x,y) E,$$

где $\varepsilon(x,y)$ локальная диэлектрическая проницаемость. Следовательно, токи смещения, протекающие внутри пленки, также линейно зависят от электрического поля в плоскости интерфейса. Ниже показано, как оценить флуктуации локального электрического поля и, следовательно, усиление комбинационного рассеяния.

Основные уравнения

Напомним, что рассматривается для простоты случай, когда все компоненты внешнего поля параллельны (x,y) плоскости (рис. 5). Это означает, что плоские волны распространяются вдоль оси z . Пленка имеет толщину d . Внешняя электромагнитная волна набегаёт вдоль оси z на интерфейс пленки при $z = -d$. Глубина типичной шероховатости δ предполагается меньшей длины волны падающего света $\delta < \lambda$.

В качестве первого шага рассмотрим электрическое и магнитное поля в плоскости $z = -d$:

$$E_1(r) = E(r, -d), H_1(r) = H(r, -d).$$

Электрическое поле на поверхности металлической подложки равно нулю $E(r,0) = 0$. Все поля являются монохроматическими с обычной зависимостью $\exp(-i\omega t)$ от времени; вектор $r = \{x,y\}$ – двумерный вектор в плоскости (x,y) .

Мы вводим усредненную электрическую индукцию

$$D(r) = k \int_{-d}^0 D(r,z) dz = k \int_{-d}^0 \epsilon(r,z) dz = E(r,z) dz, \quad (6)$$

где $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ – волновой вектор в свободном пространстве. В случае неоднородной пленки вектор D зависит от r . Вектор $D(r)$, определенный уравнением (6), имеет размерность электрической индукции. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(r,z)$ принимает разные значения для разных участков пленки:

$$\begin{aligned} \epsilon(r,z) &= \epsilon_p \text{ если } -d + \delta_l(r) < z < 0; \\ \epsilon(r,z) &= 1, \text{ если } -d > z > -d + \delta_l(r), \end{aligned} \quad (7)$$

где локальная шероховатость пленки $\delta_l(r)$ принимает значения в диапазоне $0 < \delta_l(r) < \delta$. Таким образом, принята простейшая модель шероховатости: толщина пленки изменяется от d до $d - \delta_l(r)$. Средняя толщина пленки составляет $d - \delta/2$, и средний квадрат шероховатости составляет $\delta^2/12$. Далее для простоты предполагается, что диэлектрическая проницаемость – скаляр, и магнитная проницаемость равна единице.

В таком приближении локальное электромагнитное поле представляет собой суперпозицию двух плоских волн, распространяющихся в направлениях $+z$ и $-z$. Это суперпозиция различна для разных областей пленки. Пренебрегаем рассеянием и нераспространяющимися волнами, поскольку их амплитуда пропорциональна $\delta/\lambda < 1$. Это позволяет использовать двухволновое приближение, когда и электрическое и магнитное поля внутри пленки имеют компоненты только в (x,y) -плоскости.

Уравнения Максвелла $\text{rot } E(r,z) = ik H(r,z)$ и $\text{rot } H(r,z) = -ik D(r,z)$ принимают следующую форму:

$$d[\mathbf{n} \times E(r,z)]/dz = ik \mathbf{H}(r,z), \quad (8a)$$

$$d[\mathbf{n} \times H(r,z)]/dz = -ik \epsilon(r,z) E(r,z). \quad (8б)$$

Единичный вектор $n = \{0,0,1\}$ является нормальным к поверхности пленки, диэлектрическая проницаемость $\epsilon(r,z)$ определяется по уравнению (7). Решение системы уравнений (8) представляет собой суперпозицию двух плоских волн, которые полностью определяются полем $E_1(r) = E(r,-d)$ на передней поверхности пленки, поскольку $E(r,0) = 0$. Электрическое поле $E_1(r)$ имеет компоненты только в плоскости (x,y) и $\text{rot } E_1(r) = 0$ (в противном случае магнитное поле H имело бы ненулевую z -компоненту согласно уравнениям Максвелла).

Средняя электрическая индукция $D(r)$ получается из уравнения (6), а именно, $D(r) = w(r) E_1(r)$, где эффективная, зависящая от координат диэлектрическая проницаемость выражена следующим уравнением:

$$\begin{aligned} w(r) &= \frac{\tan[k\delta_l(r)] \tan[knd_l(r)]}{\tan[knd_l(r)] + n \tan[k\delta_l(r)]} + \\ &+ n \frac{[\sec[k\delta_l(r)] \sec[knd_l(r)] - 1]}{\tan[knd_l(r)] + n \tan[k\delta_l(r)]}, \end{aligned}$$

где $d_l(r) = d - \delta_l(r)$ и показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon_d}$.

Уравнение непрерывности для электрической индукции $D(r)$ получается путем интегрирования локального трехмерного уравнения $\text{div } D(r,z) = 0$ между плоскостями $z = -d$ и $z = 0$, что дает $\text{div } D(r) = 0$ (рис. 5). При выводе этого уравнения мы использовали граничное условие $D_z = 0$ при $z = -d$ и $z = 0$. Уравнения

$$\text{rot } E(r) = 0, \quad (9a)$$

$$\text{div } w(r) E(r) = 0 \quad (9б)$$

представляют собой систему двумерных уравнений, эквивалентных уравнениям Кирхгоффа. Таким образом, вся электродинамика неоднородной пленки, которая описывается полным набором уравнений Максвелла, свелась к решению простых квазистатических уравнений (9). Эти уравнения могут быть решены стандартными методами компьютерного моделирования металл-диэлектрических композитов [19, 20, 27]. Например, можно определить токи смещения и локальные поля путем решения уравнений Кирхгофа, определенных на квадратной решетке. Диэлектрическая проницаемость ребер решетки принимает значения, полученные уравнением (7), где шероховатость δ_l с одинаковой вероятностью принимает зна-

чения в интервале $(0, \delta)$. Результаты моделирования представлены на рис. 6. Можно наблюдать гигантские электрические поля на поверхности случайно-профилированной диэлектрической пленки.

Оптические свойства пленок и усиление комбинационного рассеяния

Развиваемые подходы были реализованы при создании экспериментальных образцов SERS-активных подложек. На подложки из поликора методом электронно-лучевого распыления в вакууме осаждалась двухслойная структура. Первый слой – алюминиевая пленка толщиной порядка 0,1 мкм, второй – пленка диоксида церия толщиной от 0,1 до 2,5 мкм. В процессе формирования пленки диоксида церия в результате релаксации возникающей напряженности в условиях специально подобранных параметров нанесения и поверхностных характеристик подложки формировалась фасеточная структура пленки, характерный размер которой составил 2–3 мкм.

На рис. 7 показан пример сканирующей микроскопии поверхности случайно-профилированной пленки из диоксида церия (CeO_2). Результаты измерения коэффициента отражения от случайно-профилированной диэлектрической пленки, изготовленной на основе CeO_2 приведены на рис. 8. Здесь можно наблюдать серию очень глубоких минимумов в отражении, которые не могут возникать с малыми потерями в однородной диэлектрической пленке. Похожая картина спектра отражения, полученного в результате численного эксперимента, приведена на рис. 9.

Ранее нами показано (уравнения (1)–(5)), что интенсивность комбинационного рассеяния моле-

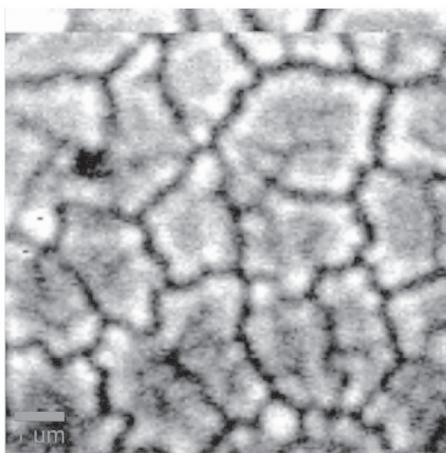


Рис. 7. АСМ изображение поверхности случайно-профилированной пленки CeO_2

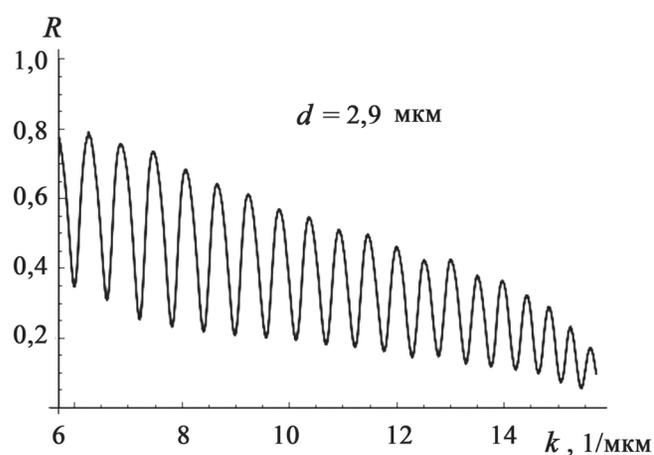


Рис. 8. Экспериментальный спектр отражения излучения от тонкой случайной пленки диоксида церия, нанесенной на слой алюминия как функция волнового вектора $k = 2\pi/\lambda$.

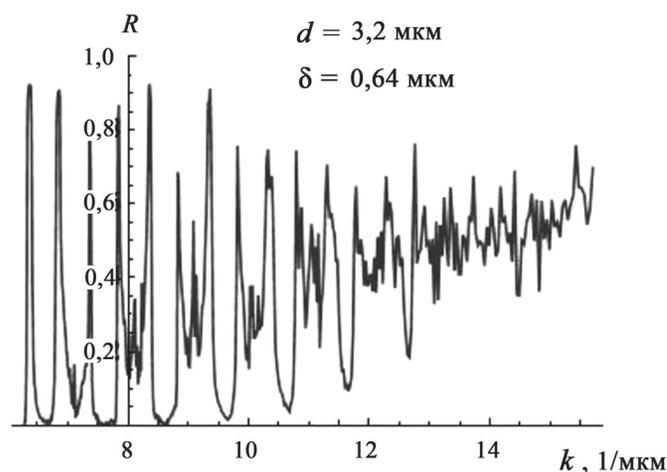


Рис. 9. Коэффициент отражения ($R = |r|^2$) от случайно-профилированной пленки диоксида церия компьютерное моделирование). Толщина пленки диэлектрика принимает значения от $d - \delta$ до d .

кулами исследуемого вещества, нанесенными на поверхность неоднородной пленки, существенно усиливается. При нанесении на поверхность сформированной случайной пленки золотых наночастиц с ковалентно-имобилизованными на их поверхности молекулами дитионитробензойной кислоты наблюдалось дополнительное усиление интенсивности ГКР. Значения усиления ГКР для пленок разной толщины приведены на рис. 10.

Проведенные измерения показывают, что влияние толщины пленки на величину сигнала ГКР носит немонотонный характер и достигает максимального значения при толщине пленки, равной 2 мкм.

Результаты компьютерного моделирования, приведенные на рис. 11, показывают, что комби-

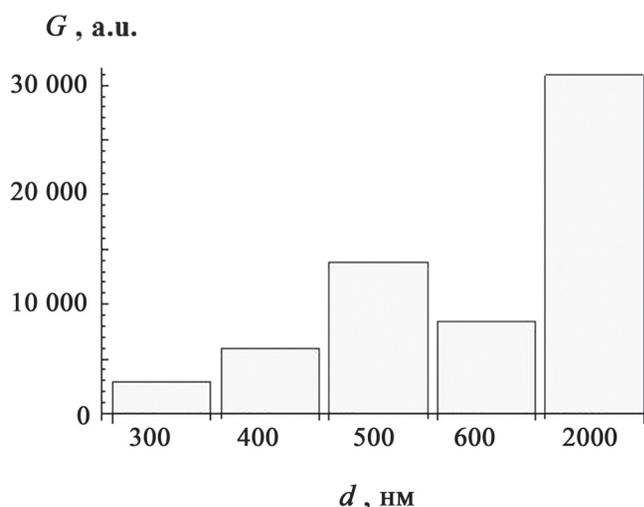


Рис. 10. Сигналы ГКР молекул DTNB, ковалентно-имобилизованных на поверхности наночастиц золота (диаметр 50 нм), нанесенных на поверхность случайно-профилированной пленки диоксида церия при различных толщинах пленки d (величина сигнала нормирована на поверхностную концентрацию частиц золота)

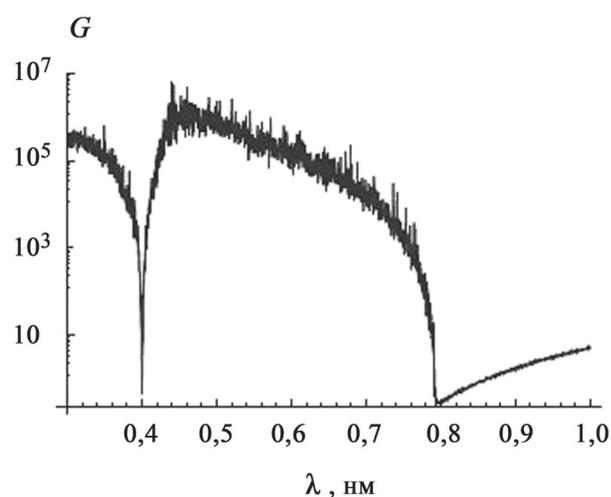


Рис. 11. Коэффициент усиления комбинационного рассеяния G ($|E|^4$ усредненная по поверхности воздух-диэлектрик, где E – электрическое поле) в случайной пленке окиси церия (компьютерное моделирование) в зависимости от длины волны возбуждающего света. Толщина пленки диэлектрика принимает значения от $d - \delta$ до d

национное рассеяние в случайных пленках, изготовленных их оксида церия может быть усилено в тысячи раз. Таким образом, такие случайные ди-

электрические пленки могут быть использованы для создания сверхчувствительных химических и биологических сенсоров.

Работа поддержана Отделением энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН (программа ЭМУ-3) и РФФИ (проект № 12-02-01365)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 1667.
2. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 26. C. 163.
3. Moskovits M. // Rev. Mod. Phys. 1985. Vol. 57. P. 783.
4. Sarychev A.K., Shalaev V.M. // Electrodynamics of metamaterials. Singapore, 2007. 247 p.
5. Garcia-Vidal F.J., Pendry J.B. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 1163.
6. Brouers F., Blacher S., Lagarkov A.N. et al. // Phys. Rev. 1997. Vol. B55. P. 13234.
7. Gresillon S., Aigouy L., Boccara A.C., Rivoal J.C., Quelin X., Desmarest C., Gadenne P., Shubin V.A., Sarychev A.K., Shalaev V.M. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 4520.
8. Dykhne A.M. // Sov. Phys. JETP. 1971. Vol. 32. P. 348.
9. Johnson B., Christy R. // Phys. Rev. 1972. Vol. B6. P. 4370.
10. Palik E.D. Hand Book of Optical Constants of Solids. N.Y., 1985. 999 p.
11. Brouers F., Sarychev A.K., Blacher S. et al. // Physica. 1997. Vol. A241. P. 146.
12. Reynolds P.J., Klein W., Stanley H.E. // J. Phys. 1977. C10, L167.
13. Sarychev A.K. // Sov. Phys. JETP. 1977. Vol. 45. P. 524.
14. Bergman D.J., Stroud D. // Solid State Physics. 1992. Vol. 46. P. 147.
15. Yagil Y., Yosefin M., Bergman D.J., Deutscher G., Gadenne P. // Phys. Rev. 1991. Vol. B 43. P. 11342.
16. Yagil Y., Gadenne P., Julien C., Deutscher G. // Phys. Rev. 1992. Vol. B 46. P. 2503.
17. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. L., 1994.
18. Lagarkov A.N., Rozanov K.N., Sarychev A.K., Simonov N.A. Physica. 1997. Vol. A 241. P. 199.
19. Sarychev A.K., Lagarkov A.N., Rozanov K.N., Simonov N.A. Complex Mediums (Ed. A. Lakhtakia). 2000. Vol. 4097. P. 167.
20. Clerc J., Podolskiy V., Sarychev A. // Euro. Phys. J. 2000. Vol. B15. P. 507.
21. Xiong Y., Shen S., Xie X. // Phys. Rev. 2001. Vol. B63. P. 140418.
22. Park S., Hur N., Guha S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 167206.
23. Суцинский М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., 1969.
24. Gadenne P., Gagnot D., Masson M. // Physica. 1997. Vol. A 241. P. 161; Drachev V.P., Thoreson M.D., Khaliullin E.N., Sarychev A.K., Zhang D., Ben-Amotz D., Shalaev V.M. // Proc. SPIE. 2003. Vol. 5221. P. 7.
25. Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications. Berlin, 2006.

26. Dykhne A.M., Sarychev A.K., Shalaev V.M. // Phys. Rev. 2003. Vol. B 67. P. 195402.
27. Бояринцев С.И., Сарычев А.К. // ЖЭТФ. 2011. Vol. 140. P. 1103.
28. Craig R.A. Interference-enhanced Raman scattering from TiO₂/SiO₂ multilayers: measurement and theory [Text] / T.A. Craig, G.J. Exarhos, W.T. Rawlwich, R.E. Williford // Applied Optics. 1987. Vol. 26. N 19. P. 4193.
29. Борн М. Основы оптики. М., 1973.
30. Коцеев С.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2006.

Поступила в редакцию 20.11.14

SENSORS BASED ON DIELECTRIC METAMATERIALS

A.N. Lagarkov¹, I.A. Ryzhikov¹, A.V. Vaskin¹, K.N. Afanasiev¹, I.A. Boginskaya¹,
I.V. Bykov¹, I.N. Kurochkin², I.A. Budashov³, V. S. Gorelik⁴, A.K. Sarychev¹

(*1Institute for theoretical and applied electrodynamics, Moscow, Russia. 2Moscow state university, Moscow, Russia. 3Emanuel Institute of Biochemical Physics, Moscow, Russia. 4Lebedev Institute, Moscow, Russia; e-mail: sarychev_andrey@yahoo.com*)

We propose multiple resonances in thin profiled dielectric films. The excitation of the dielectric resonances results in giant electric and magnetic field fluctuations. We have obtained dielectric enhanced Raman scattering (DIERS) in the profiled dielectric films that have facet structure.

Key words: SERS, DiERS, metamaterials, Raman scattering, biochemical detection.

Сведения об авторах: Лагарьков Андрей Николаевич – директор Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, академик, докт. физ.-матем. наук (itae@itae.ru); Рыжиков Илья Анатольевич – зав. лабораторией № 4 Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, канд. техн. наук (nanosom@mail.ru); Васькин Александр Владимирович – лаборант Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, студент МФТИ (half23@mail.ru); Афанасьев Константин Николаевич – ст. науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, (kavacuum@mail.ru); Богинская Ирина Анатольевна – науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, канд. техн. наук (i.boginskaya@bk.ru); Быков Игорь Валентинович – науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН (bykov.i.v@yandex.ru); Курочкин Илья Николаевич – профессор химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ikur@genebee.msu.su); Будашов Игорь Анатольевич – вед. инженер химического факультета МГУ, канд. биол. наук (budashov@gambler.ru); Сарычев Андрей Карлович – глав. науч. сотр. Института теоретической и прикладной электродинамики РАН, профессор, докт. физ.-матем. наук (sarychev_andrey@yahoo.com).