

## Оценка резонансных характеристик однослойных плазмонных сенсоров в жидких средах аппроксимацией Фано в видимом и инфракрасном диапазонах

Д.В. Нестеренко<sup>1,2</sup>, Р.А. Павелкин<sup>2</sup>, Ш. Хаяши<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> ИСОИ РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 443001, Россия, Самарская область, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 151;

<sup>2</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Россия, Самарская область, Самара, Московское шоссе, д. 34;

<sup>3</sup> Университет г. Кобе, Кобе 657-8501, Япония;

<sup>4</sup> Марокканская организация для науки, инноваций и исследований (MASCIR), Рабат 10100, Марокко

### Аннотация

В работе рассматриваются слоистые сенсорные структуры, поддерживающие возбуждение мод поверхностных плазмон-поляритонов в задачах детекции изменений в средах таких растворителей, как вода, этанол, изопропанол. В рассматриваемых структурах моды плазмон-поляритонов распространяются вдоль границ раздела сред металл/растворитель. Анализ характеристик резонансного отклика мод плазмон-поляритонов проводится на основе аппроксимации Фано в рамках теории связанных мод в видимом и инфракрасном диапазонах. В случае использования этанола и изопропанола как детектируемых сред выявлены области достижения максимальной чувствительности и усиления поля в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне, что открывает возможности применения плазмонных структур в сенсорике вне областей поглощения воды.

**Ключевые слова:** нанофотоника, плазмоники, мода поверхностного плазмон-поляритона, слоистые структуры, резонанс Фано, сенсорика.

**Цитирование:** Нестеренко, Д.В. Оценка резонансных характеристик однослойных плазмонных сенсоров в жидких средах аппроксимацией Фано в видимом и инфракрасном диапазонах / Д.В. Нестеренко, Р.А. Павелкин, Ш. Хаяши // Компьютерная оптика. – 2019. – Т. 43, № 4. – С. 596-604. – DOI: 10.18287/2412-6179-2019-43-4-596-604.

### Введение

В последнее десятилетие большое число работ в области нанофотоники было направлено на изучение распространения собственных мод в оптических структурах. Связанные с возбуждением мод резонансные эффекты, такие как усиление электромагнитного (ЭМ) поля и узкие резонансные линии в спектрах, представляют большой интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований.

Возбуждение мод поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), поддерживаемых металло-диэлектрическими слоистыми структурами, приводит к появлению резонансных линий в пространственных спектрах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [1]. Чувствительность резонансного отклика к изменениям оптических характеристик внешней среды широко используется в сенсорных устройствах для определения качественных и количественных изменений среды, а также низких концентраций веществ, адсорбированных на поверхности [2–6].

Исследования по усилению ближнего поля и резонансных явлений, возникающих на границе металл-диэлектрик, важны для различных применений, например, для создания наноразмерных локальных источников света или создания управляемых одиночных плазмонов в интегральных оптических схемах, усиления и затухания флуоресценции одиночных молекул, расположенных вблизи металлической поверхности. Существенный интерес вызывает исполь-

зование резонансных эффектов плазмонных структур в сенсорике инфракрасного (ИК) диапазона для возбуждения колебательных мод молекул органических соединений [7–10]. ИК-диапазон содержит важную информацию о молекулярном строении веществ, поскольку колебательные моды молекул, резонансно возбуждаемые ИК-излучением, непосредственно связаны с элементами молекул, их химическими связями и их конфигурацией, что делает ИК-спектроскопию мощным и необходимым инструментом. В частности, ИК Фурье-спектроскопия широко используется в различных областях исследований и в промышленности. Однако вследствие низкого молекулярного поглощения в ИК-диапазоне требуются достаточно большой объём материала и применение громоздкого и дорогого чувствительного оборудования. Исследования в области поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии, в основе которой лежит резонансное усиление ближнего поля и, как следствие, усиление поглощения света детектируемыми молекулами, направлены на преодоление этих ограничений.

Моды ППП в видимом диапазоне характеризуются большими энергетическими потерями, связанными с поглощением в металле. Вследствие низкой добротности, широкие резонансы были обнаружены в прошлом веке в спектрах НПВО слоистых планарных плазмонных структур в конфигурациях Отто [11] и Кречмана [12]. Авторами были проведены расчёты и анализ резонансных характеристик мод ППП трёх-

слоистых структур в водной среде в конфигурации Кречмана в рамках ЭМ теории на основе матричного метода  $2 \times 2$  [13] в ультрафиолетовом (УФ), видимом и ближнем ИК-диапазонах (до 2000 нм) [14]. Было выявлено повышение максимальной чувствительности и усиление поля на поверхности сенсорных структур в ближнем ИК-диапазоне для серебра (Ag), алюминия (Al), золота (Au) и меди (Cu).

Однако необходимость расчётов пространственных спектров и их последующей обработки для получения характеристик резонансных линий и поля приводит к громоздким и ресурсоёмким вычислениям.

В недавней работе авторов [15] были получены аппроксимации формулой Фано асимметричных резонансных линий в пространственных спектрах НПВО двуслойных и трёхслойных плазмонных структур в конфигурациях Кречмана и Отто. Аналитическое представление коэффициентов аппроксимаций Фано и усиление поля моды на поверхности структуры найдено на основе ЭМ теории и теории связанных мод. Показано, что такие характеристики резонансного отклика, как ширина, высота, сдвиг резонанса, могут быть выражены с использованием коэффициентов, выражения которых получены аналитически.

В настоящей работе проводится анализ резонансных характеристик отклика мод ППП и чувствительности трёхслойных структур в конфигурации Кречмана на основе аппроксимации резонанса Фано для жидких сред на основе воды, этанола, изопропанола в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах. В расчётах рассматриваются плазмонные структуры на основе Ag, Al и Au.

### 1. Описание численного эксперимента

Исследуемая в численном эксперименте структура изображена на рис. 1. Она используется в известных техниках возбуждения затухающими волнами мод ППП в планарных структурах при условиях НПВО. В конфигурациях Отто [11] и Кречмана [12] генерация затухающих волн происходит в среде с низким показателем преломления при падении луча в высокоиндексной призме на их границу раздела под большим углом, чем критический угол. При этом затухающие волны генерируются как в слое металла, так и в слое детектируемой среды, что приводит к возбуждению моды ППП на границе раздела сред металл-диэлектрик. Эти конфигурации НПВО на основе планарных структур отличаются простотой изготовления и использования. Так, конфигурацию Кречмана можно представить как трёхслойную структуру, включающую полубесконечный слой высокоиндексного непоглощающего диэлектрика  $L_0$  с показателем преломления  $n_0$ , металлический слой  $L_1$  конечной ширины  $h$  с комплексным показателем преломления  $n_1$  и полубесконечный диэлектрический слой  $L_2$  с комплексным показателем преломления  $n_2$ , представляющий собой детектируемую среду.

Распространяющаяся в  $L_0$  монохроматическая  $p$ -поляризованная плоская волна  $H(x, z) = u \exp[ik_0(\alpha x + \beta z)]$

падает на границу раздела  $I_{01}$  слоев  $L_0$  и  $L_1$  под углом  $\theta$  к её нормали,  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  – волновое число падающего излучения с длиной волны  $\lambda_0$  в свободном пространстве,  $u$  – комплексная амплитуда волны. Для случая распространяющейся волны ( $\alpha^2 < \epsilon_0$ ) константа распространения волны вдоль оси  $x$  (рис. 1) находится как  $k_0\alpha = k_0\sqrt{\epsilon_0} \sin \theta$ . Константа распространения падающего излучения вдоль оси  $z$  в  $i$ -м слое будет определяться как  $k_0\beta_i = k_0\sqrt{\epsilon_i - \alpha^2}$ , где  $\epsilon_i = n_i^2$  – диэлектрическая проницаемость слоя  $L_i$ . В условиях НПВО  $\alpha > \text{Re}n_1, \text{Re}n_2$ , где  $\text{Re}$  обозначает действительную часть комплексного числа,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  имеют ненулевую мнимую часть. При этом амплитуда волн экспоненциально затухает в слоях  $L_1$  и  $L_2$  вдоль оси  $z$  при удалении от границы  $I_{12}$ , и такие волны относятся к затухающим волнам.

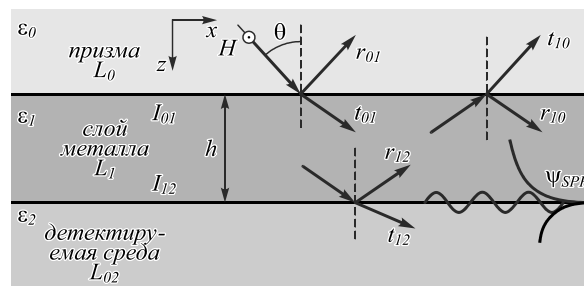


Рис. 1. Возбуждение моды ППП в конфигурации Кречмана

Распространение моды ППП вдоль границы  $I_{12}$  возможно в случае, если действительные части диэлектрических проницаемостей слоев  $L_1$  и  $L_2$  удовлетворяют условиям  $\epsilon'_1\epsilon'_2 < 0$ ,  $\epsilon'_1 + \epsilon'_2 < 0$ ,  $|\epsilon'_2| > |\epsilon'_1|$ . Поле моды ППП в слое  $L_j$  может быть представлено в виде  $\psi(x, z) = \psi_j(z) \exp(i\gamma_{SPP}k_0x)$ , где  $\psi$  – комплексная амплитуда моды ППП,  $\psi_j = \psi \exp(-b_j|z|)$ ,  $b_j = [-\epsilon_j^2 / (\epsilon_1 + \epsilon_2)]^{1/2}$ ,  $k_0\gamma_{SPP}$  – константа распространения моды ППП вдоль границы  $I_{12}$ ,  $j = 1, 2$ . Константа распространения моды вдоль оси  $x$ , нормированная на  $k_0$ ,  $\gamma_{SPP}$  может быть интерпретирована как эффективный показатель преломления моды, характеризующийся отношением скорости света к фазовой скорости моды. Для границ раздела сред металл-диэлектрик с комплексными диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  выражение для комплексной нормированной константы распространения  $\gamma_{SPP} = \gamma'_{SPP} + i\gamma''_{SPP}$  моды ППП находится как [1]:

$$\gamma_{SPP} = \sqrt{\frac{\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \tag{1}$$

где  $\gamma'_{SPP}$  соответствует фазовой скорости моды ППП,  $\gamma''_{SPP}$  – коэффициент затухания моды ППП.

ЭМ поле затухающей волны генерирует моду ППП, распространяющуюся вдоль границы  $I_{12}$ . Амплитуда поля моды ППП максимальна на границе  $I_{12}$  и экспоненциально убывает с расстоянием от границы раздела в обеих средах и исчезает при  $|z| \rightarrow \infty$ , как схематично изображено на рис. 1. В акустике такие поверхностные волны классифицируют как неоднород-

ные [16]. В условиях возбуждения моды ППП часть энергии поглощается, а часть отражается в слой  $L_0$ . Энергия, перешедшая в моду ППП, приводит к резонансу в угловом спектре отражательной способности. При этом зависимость отклика поля моды ППП, как дискретной моды, от нормированной константы распространения падающей волны  $\alpha$  характеризуется асимптотическим резонансным поведением  $(\gamma_{SPP}^2 - \alpha^2)^{-1}$  [17]. Угол, на котором наблюдается минимум интенсивности отражённого света в пространственных спектрах, называется резонансным и обозначается  $\theta_{res}$ . Резонансному углу соответствует значение нормированной константы распространения падающей волны  $\alpha_{min}$ .

В общем случае коэффициент отражения  $r_{012}$  трёхслойной структуры находится как [1]

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12} v^2}{1 + r_{01} r_{12} v^2}, \quad (2)$$

где

$$r_{ij} = \frac{\beta_i / \varepsilon_i - \beta_j / \varepsilon_j}{\beta_i / \varepsilon_i + \beta_j / \varepsilon_j} -$$

коэффициент отражения для границы раздела слоев  $L_i$  и  $L_j$  в случае падения  $p$ -поляризованной волны из слоя  $L_i$ ,  $v = \exp(ik_0 \beta_1 h)$  – коэффициент затухания ЭМ поля в слое  $L_1$ .

Ранее мы показали, что в случае двуслойной структуры металл-диэлектрик в области резонанса  $\alpha \rightarrow \gamma'_{SPP}$  интерференция резонансной компоненты отражённого поля, возникающей вследствие возбуждения моды ППП, и нерезонансной компоненты приводит к возникновению асимметричных резонансных линий Фано в пространственных спектрах коэффициента отражения  $r_{12}$  [15]. Аппроксимация  $\tilde{r}_{12}$  коэффициента отражения  $r_{12}$  на границе  $I_{12}$  может быть получена для  $\gamma'_{SPP} \gg \gamma''_{SPP}$  или  $\gamma''_{SPP} \rightarrow 0$  в виде

$$\tilde{r}_{12} = r_{12}^c \frac{\alpha - \bar{\gamma}_{zero}}{\alpha - \bar{\gamma}_{pole}}, \quad (3)$$

где

$$r_{12}^c = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \frac{\gamma_{SPP}^2}{\alpha^2} -$$

коэффициент нерезонансного отражения от границы раздела слоев  $L_1$  и  $L_2$ ,  $\bar{\gamma}_{pole} = \gamma_{SPP}$  – полюс и  $\bar{\gamma}_{zero} = \gamma_{SPP} + p_{12} / r_{12}^c$  – ноль аппроксимации  $\tilde{r}_{12}$  для двуслойной структуры,  $p_{12} = 2\gamma_{SPP}^3 / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$  – амплитуда моды ППП.

Для трёхслойной структуры Фано аппроксимация полного коэффициента отражения  $r_{012}$  может быть получена подстановкой аппроксимации (3) коэффициента отражения  $r_{12}$  в выражение (2) в виде произведения медленно меняющегося континуума и резонансной компоненты

$$\tilde{r}_{012} = r_{012}^c \frac{\alpha - \gamma_{zero}}{\alpha - \gamma_{pole}}, \quad (4)$$

где

$$r_{012}^c = \frac{r_{01} + r_{12}^c v^2}{1 + r_{01} r_{12}^c v^2} -$$

коэффициент нерезонансного отражения трёхслойной структуры. Аналитические выражения для полюса и ноля резонансной компоненты функции Фано (4) могут быть найдены для  $\gamma'_{SPP} \gg \gamma''_{SPP}$  в виде [15]

$$\gamma_{pole} = (\gamma_{SPP}^2 + b)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\gamma_{zero} = \gamma_{pole} + (a - b) \gamma_{pole}^{-1} / 2, \quad (6)$$

соответственно, как результат, где

$$a = 2\gamma_{SPP} v^2 p_{12} (r_{01} + r_{12}^c v^2)^{-1},$$

$$b = 2\gamma_{SPP} r_{01} v^2 p_{12} (1 + r_{01} r_{12}^c v^2)^{-1}.$$

Таким образом, отражательная способность трёхслойной структуры  $|r_{012}|^2$  описывается аппроксимацией Фано

$$|\tilde{r}_{012}|^2 = |r_{012}^c|^2 \frac{(\alpha - \gamma'_{zero})^2 + \gamma_{zero}''^2}{(\alpha - \gamma'_{pole})^2 + \gamma_{pole}''^2}, \quad (7)$$

где  $\gamma_{zero} = \gamma'_{zero} + i\gamma''_{zero}$ ,  $\gamma_{pole} = \gamma'_{pole} + i\gamma''_{pole}$ . С помощью параметров Фано аппроксимации  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma_{pole}$  и  $\gamma_{zero}$  возможно провести оценку таких характеристик формы линии ППП резонансов, как ширины резонанса на полувысоте (FWHM), высоты резонанса, положения резонанса в пространственном спектре  $\theta_{res}$ , усиления поля.

В рамках аппроксимации формулой Фано ширина резонанса на полувысоте  $\Gamma$  вычисляется как

$$\Gamma = 2\gamma'_{SPP} \gamma''_{SPP} + b''. \quad (8)$$

В соответствии с выражением (8), ширина резонанса в первом приближении прямо пропорциональна потерям в слоях  $L_1$  и  $L_2$ . Пространственные спектры отражательной способности, полученные экспериментально, являются зависимостями от угла падения  $\theta$  падающей волны и выражаются в градусах. В этом случае может быть определена необходимая для измерений угловая точность оптической установки. Учитывая  $\alpha = \sqrt{\varepsilon_0} \sin \theta$ , выражение для FWHM, выражаемое в градусах, примет вид:

$$FWHM = \frac{180^\circ}{\pi} (n_0^2 - \gamma_{zero}'^2)^{-1/2} \Gamma. \quad (9)$$

Условие возможности возбуждения моды ППП в рассматриваемой трёхслойной структуре формулируется на основе выражения (9) в виде ограничения на выбор показателя преломления призмы  $n_0 > \gamma'_{zero}$ .

Возбуждение моды ППП на границе  $I_{12}$  сопровождается усилением ближнего поля. На основе теории связанных мод можно записать усиление магнитного поля  $FE = |\psi(z)|^2 / |z|^2$  на  $I_{12}$  в виде [15]

$$FE = |v t_{01} p_{12}|^2 / |\gamma_{pole}''|^2. \quad (10)$$

Здесь коэффициент пропускания  $t_{01} = r_{01} + 1$  для случая падения плоской волны в слое  $L_0$  на границу раздела сред  $I_{01}$ .

Трёхслойные резонансные плазмонные структуры нашли множество применений в детекции окружающей среды. Резонансы в спектрах отклика сенсорных структур меняются в зависимости от характеристик окружающей сенсор среды, например, растворов или газов [18]. Одной из важных характеристик сенсора является его чувствительность  $S_y = \Delta y / \Delta x$  к изменению характеристики  $x$ , выраженная как отношение изменения  $\Delta y = y - y_0$  выходной величины  $y_0$  сенсора вследствие изменения  $\Delta x = x - x_0$  детектируемой характеристики  $x_0$ , где  $x$  и  $y$  – значения изменённых входной детектируемой характеристики и выходного параметра сенсора соответственно [5]. Если входным параметром оптического сенсора является показатель преломления детектируемой среды, то рефрактометрическая чувствительность характеризует изменение выходного параметра сенсора, вызванное изменением показателя преломления детектируемой среды. Выходным параметром оптических сенсоров могут быть резонансный угол  $\theta_{\text{res}}$ , резонансная длина волны  $\lambda_{\text{res}}$ , интенсивность отражённого света. В зависимости от вида выходного параметра чувствительность оптических сенсоров подразделяется на соответствующие типы. Так, при измерении интенсивности отражённого света  $I(\theta, \lambda) = |r_{012}(\theta, \lambda)|^2$ , детектируемого при некотором угле падения (отражения)  $\theta$  и некоторой длине волны  $\lambda$ , выходным параметром сенсора является интенсивность. Рефрактометрическая чувствительность сенсора в этом случае может быть записана в следующем виде:

$$S_I(\theta, \lambda) = \left| \Delta I(\theta, \lambda) / \Delta n_2 \right|. \quad (11)$$

Угловая рефрактометрическая чувствительность определяется как отношение величины сдвига  $\Delta \theta_{\text{res}}$  резонансного угла  $\theta_{\text{res}}$  вследствие изменения  $\Delta n_2$  показателя преломления детектируемой среды  $n_2$ :

$$S_\theta = \left| \Delta \theta_{\text{res}} / \Delta n_2 \right|. \quad (12)$$

В случае трёхслойной резонансной структуры чувствительность положения резонанса в спектре по нормированной константе распространения  $S_\gamma$  может быть определена как отношение изменения положения нуля  $\gamma'_{\text{zero}}$  функции Фано (5), вызванного изменением показателя преломления  $n_2$ :

$$S_\gamma = \left| \Delta \gamma'_{\text{zero}} / \Delta n_2 \right|. \quad (13)$$

Учитывая, что  $\theta_{\text{res}} \approx \arcsin(\gamma'_{\text{zero}} / n_0)$ , угловая рефрактометрическая чувствительность может быть вычислена через параметры аппроксимации по формуле:

$$S_\theta = S_\gamma \left( n_0^2 - \gamma'^2_{\text{zero}} \right)^{-1/2} 180^\circ / \pi. \quad (14)$$

Чтобы подчеркнуть тип рефрактометрической чувствительности и ввести отличие безразмерных величин, входящих в выражения чувствительности, для единиц показателя преломления детектируемой среды  $n_2$  вводится обозначение RIU (*refractive index units*) [5].

Характеристика чувствительности (FOM) сенсора на основе резонанса ППП, дающая оценку снизу максимальной рефрактометрической чувствительности по интенсивности  $\max_{\theta} S_I(\theta, \lambda)$ , определяется как:

$$\text{FOM}(\theta, \lambda) = S_\gamma \frac{\left| \tilde{r}_{012}(\alpha_{\text{max}}) \right|^2 - \left| \tilde{r}_{012}(\alpha_{\text{min}}) \right|^2}{\Gamma}, \quad (15)$$

где  $\alpha_{\text{max}}$  и  $\alpha_{\text{min}}$  – положения максимума и минимума отражательной способности трёхслойной структуры, рассчитываемые как положения экстремумов первой производной выражения (7).

## 2. Численные результаты

Для численного моделирования резонансных характеристик однослойных сенсорных структур рассматривались следующие параметры. В расчётах полубесконечный слой  $L_0$  представляет собой высокоиндексную призму из материала ZnSe с показателем преломления  $n_0$  [19], обладающую низким поглощением от зелёной части видимого диапазона до среднего ИК-диапазона. В вычислениях поглощение призмы считается малым, и  $n_0$  принимает только действительные значения. Значения показателя преломления  $n_1$  слоя  $L_1$  соответствовали таким плазмонным материалам, как Ag и Au [20], Al [21]. В качестве материалов полубесконечного слоя  $L_2$ , представляющего собой детектируемую среду, с показателем преломления  $n_2$  рассматривались вода [22], растворы 99,9 % этанола и 99,8 % изопропанола [23].

Вычисление ширины резонанса на полувысоте проводилось на основе выражения (9), FOM – на основе (16), усиления поля – на основе (10). Расчёты проводились для значений длин волн в диапазоне прозрачности ZnSe от 500 до 10000 нм с шагом 10 нм для различных значений толщины  $h$  слоя металла  $L_1$  в диапазоне от 1 до 100 нм с шагом 1 нм. Зависимости максимальных значений FOM, достигаемых для оптимальных значений  $h_{\text{opt}}$  толщины слоя металла, от длины волны приводятся на рис. 2. Чувствительность положения резонанса численно оценивалась по формуле (14) с использованием формулы (13) для изменения действительной части показателя преломления  $\Delta n_2 = 10^{-6}$  RIU.

Для некоторых значений  $h$  и  $\lambda$  рассчитываемые коэффициенты принимают значения, приводящие к нефизичной интерпретации результатов. Так, действительные части коэффициентов  $\gamma'_{\text{SPP}}$ ,  $\gamma'_{\text{pole}}$ ,  $\gamma'_{\text{zero}}$  могут принимать значения меньше  $n_2$ . В этом случае возбуждение моды ППП на границе  $I_{12}$  невозможно, и эта серия расчётов не принимается во внимание. В соответствии с формулами (5) и (6) корректные значения коэффициентов достигаются при  $h > 5$  нм для Al и  $h > 10$  нм для Ag и Au. В расчётах рассматриваются серии, для которых положение полюса  $\gamma'_{\text{pole}} = \alpha_{\text{max}}$  аппроксимации Фано лежит на шкале левее относительно значения её нуля  $\gamma'_{\text{zero}} = \alpha_{\text{min}}$  в соответствии с выражениями (5) и (6). Серии, для которых  $|\tilde{r}_{012}(\alpha_{\text{min}})|^2 > 1$ ,  $|\tilde{r}_{012}(\alpha_{\text{max}})|^2 < |\tilde{r}_{012}(\alpha_{\text{min}})|^2$ , являются

нефизическими и не рассматриваются. Кроме того, не рассматриваются серии, для которых усиление поля моды ППП  $FE < 1,0$ . Для расчетов угловой ширины резонанса с учетом показателя преломления призмы  $n_0$  коэффициенты, описывающие положение минимума резонанса, должны удовлетворять условиям  $\gamma'_{zero}, \alpha_{min} < n_0$ .

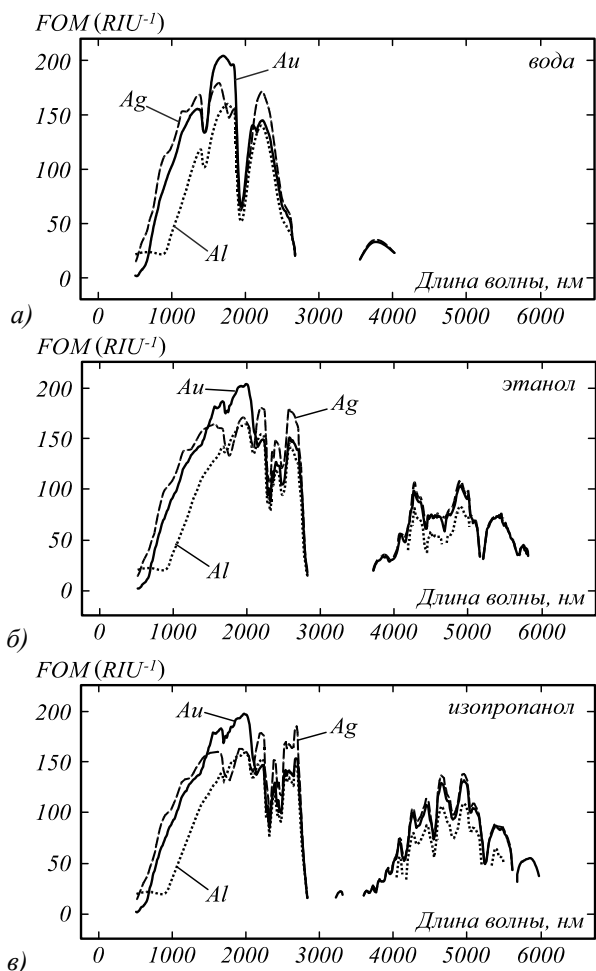


Рис. 2. Зависимость оценки чувствительности FOM от длины волны для структур в средах воды (а), этанола (б), изопропанола (в)

В спектрах FOM наблюдаются три области с высокими значениями. Чувствительность сенсорных структур возрастает с возрастанием длины волны со значений около  $20 \text{ RIU}^{-1}$  при  $500 \text{ nm}$  до значений  $150\text{--}200 \text{ RIU}^{-1}$  на длинах волн от  $1500$  до  $1900 \text{ nm}$  для воды и до  $2300 \text{ nm}$  для этанола и изопропанола. В случае детекции воды области высоких значений FOM около  $170 \text{ RIU}^{-1}$  наблюдаются в диапазоне  $1500\text{--}1900 \text{ nm}$ , около  $150 \text{ RIU}^{-1}$  наблюдаются в диапазоне  $2000\text{--}2500 \text{ nm}$ , около  $30 \text{ RIU}^{-1}$  наблюдаются в диапазоне  $3500\text{--}4000 \text{ nm}$ . В случае детекции этанола и изопропанола первый диапазон высокой чувствительности расширяется по сравнению с детекцией воды до  $2100 \text{ nm}$ , средний диапазон сдвигается к  $2200\text{--}2700 \text{ nm}$ , третий диапазон значительно расширен от  $3500$  до  $6000 \text{ nm}$  со средними значениями чувствительности  $75\text{--}100 \text{ RIU}^{-1}$ . Поглощение в детектируемых средах вызывает ослабление и исчезновение

чувствительности в областях  $2000 \text{ nm}$ ,  $2800\text{--}3500 \text{ nm}$  и более  $4000 \text{ nm}$  для воды, в областях  $2800\text{--}3600 \text{ nm}$  и более  $6000 \text{ nm}$  для этанола, в областях  $2900\text{--}3600 \text{ nm}$  и более  $6100 \text{ nm}$  для изопропанола.

Структуры на основе Ag и Au показывают близкие значения чувствительности, большие значений структур на основе Al на  $20\text{--}30\%$ .

Значения оптимальных толщин  $h_{opt}$  слоя металла трёхслойной структуры, для которых оценки чувствительности FOM являются максимальными, показаны на рис. 3 как функции длин волн. Оптимальные толщины близки для случаев детекции рассматриваемых растворителей. Вариации наблюдаются для воды на длине волны усиления поглощения воды около  $2000 \text{ nm}$ .

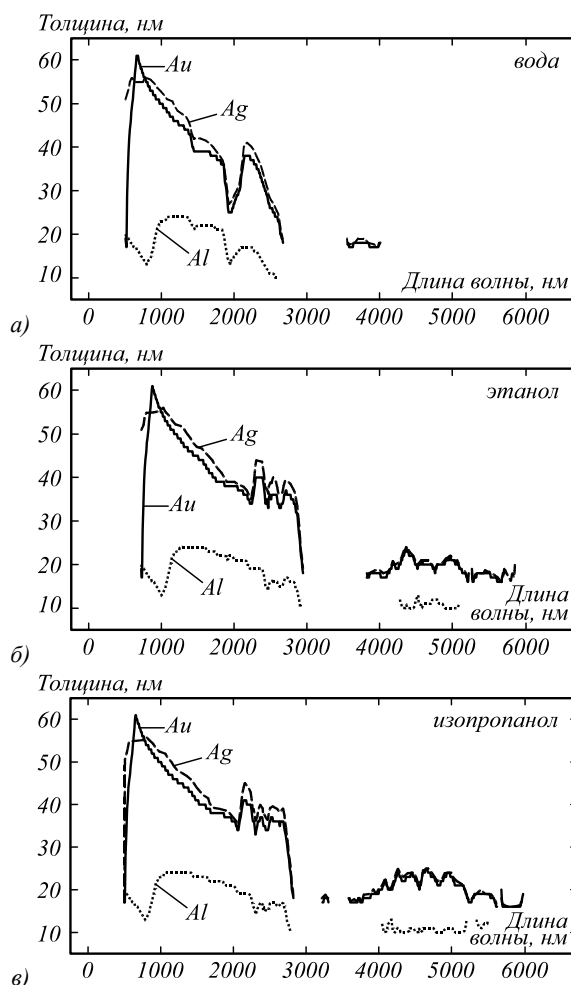


Рис. 3. Зависимости оптимальных толщин слоя металла от длин волн для максимизации FOM структур в средах воды (а), этанола (б), изопропанола (в)

Близкие значения оптимальной толщины Au и Ag возрастают от  $20 \text{ nm}$  при длине волны  $500 \text{ nm}$  до  $55\text{--}60 \text{ nm}$  при длине волны  $650 \text{ nm}$  и спадают до  $20 \text{ nm}$  при увеличении длины волны. Вариации толщины для Al происходят в диапазоне от  $10$  до  $22 \text{ nm}$ , что объясняется большей величиной абсолютной действительной части диэлектрической постоянной Al.

Для найденных значений оптимальных толщин  $h_{opt}$  были рассчитаны зависимости значений FWHM в спектрах от длины волны, приведённые на рис. 4.

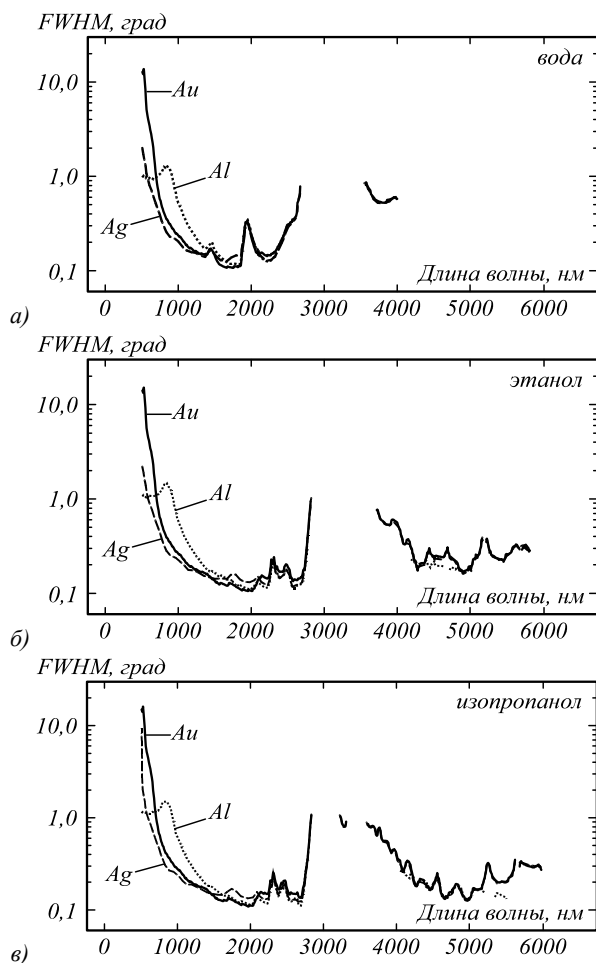


Рис. 4. Ширина на полувысоте ППП резонанса в спектрах структур на основе Ag, Au и Al в средах воды (а), этанола (б), изопропанола (в)

При увеличении длины волны от 500 нм FWHM уменьшается со значений  $10^\circ$  в случае Au,  $2^\circ$  в случае Ag и  $1^\circ$  в случае Al до около  $0,1^\circ$  при длине волны около 1800–2000 нм для всех рассматриваемых металлов.

Значения максимального усиления ближнего поля на границе  $I_{12}$ , рассчитанные с помощью выражения (10) для заданных длин волн, достигаются при толщинах слоя  $L_1$ , отличных от  $h_{\text{опт}}$ . Таким образом, резонансная структура, оптимизированная для получения максимального усиления поля моды ППП на границе  $I_{12}$ , не проявляет максимальную чувствительность. Области максимального усиления поля на поверхности структуры, зависимости значений которого от длины волны представлены на рис. 5, составляют около 60 в диапазоне 900–1100 нм для Ag, около 50 в диапазоне 1000–1100 нм для Au и около 20 в диапазоне 1300–1600 нм для Al. В среднем ИК-диапазоне наблюдается максимальное усиление моды ППП около 2 в случае водной среды в диапазоне 3500–4000 нм для всех металлов, в случае этанола и изопропанола – около 3–5 в диапазоне 3500–6000 нм.

Увеличение FWHM до  $0,2^\circ$ – $0,3^\circ$  наблюдается около 2000 нм в случае детекции воды и в диапазоне 2300–2500 нм в случае детекции этанола и изопропанола вследствие повышения поглощения в этих растворите-

лях. В диапазоне 2700–3500 нм для всех растворителей наблюдается деградация резонанса. Резонанс шириной около  $0,7^\circ$ , что достигается для красного видимого диапазона, может быть также получен и в диапазоне 3500–4000 нм в случае воды. Для среднего ИК-диапазона в случаях этанола и изопропанола значения ширины  $0,1^\circ$ – $0,3^\circ$  достигаются в диапазоне 4000–6000 нм. Al показывает большую ширину резонанса в ближнем ИК-диапазоне по сравнению с Ag и Au. В среднем ИК-диапазоне (более 3000 нм) значения ширины близки для всех рассматриваемых металлов.

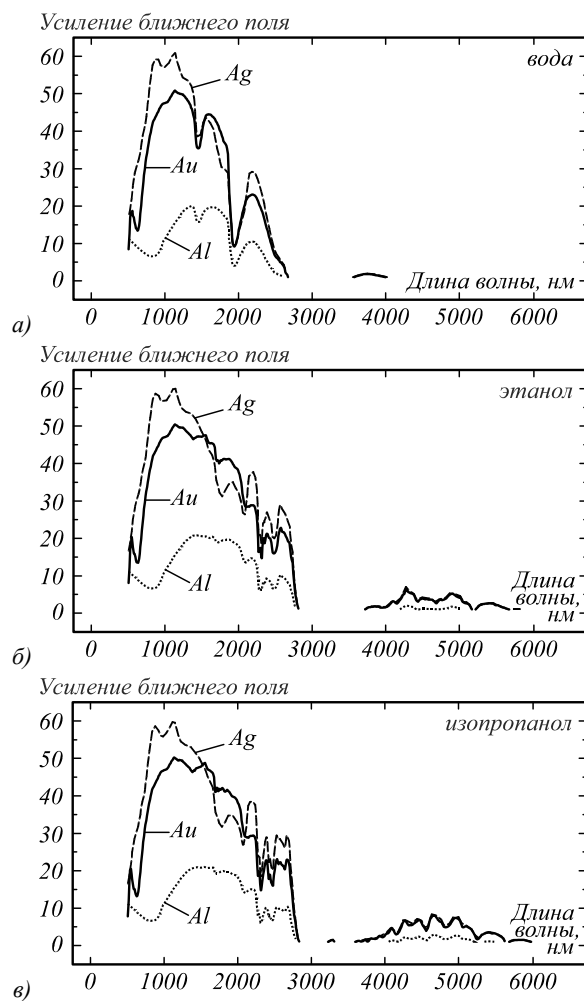


Рис. 5. Зависимости максимального усиления ближнего поля на поверхности металла в средах воды (а), этанола (б), изопропанола (в)

В области длин волн от 4000 до 6000 нм величины усиления поля близки для структур со слоями Ag и Au. Структуры со слоем алюминия демонстрируют меньшие величины усиления поля на всем рассматриваемом диапазоне длин волн.

### Заключение

В работе продемонстрировано, что плазмонные сенсоры в конфигурации Кречмана на основе одного слоя Ag, Au или Al в средах воды, этанола и изопропанола проявляют в 6 раз большую чувствительность, в 10 раз более узкий резонанс в ближнем ИК-диапазоне по сравнению с длиной волны 632,8 нм.

Усиление поля на поверхности сенсора на основе Ag или Au достигает в 3 раза больших значений, чем для сенсоров на основе Al. В среднем ИК-диапазоне применение водных сред в сенсорике ограничено областью относительно низкого поглощения воды 3500–4000 нм. Расширение области детектирования в жидких средах до 3500–6000 нм возможно с использованием этанола и изопропанола. Полученные результаты могут быть применены для разработки и оптимизации высокочувствительных сенсоров на основе слоистых плазмонных структур для ИК-диапазона.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части постановки задачи численного эксперимента, РФФ (проект № 19-19-00514) в части реализации численных экспериментов и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-20006) в части численных результатов.

#### Литература

1. **Raether, H.** Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings / H. Raether. – Berlin, New York: Springer-Verlag, 1988.
2. **Homola, J.** Present and future of surface plasmon resonance biosensors / J. Homola // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2003. – Vol. 377, Issue 3. – P. 528-539.
3. **Nenninger, G.G.** Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons / G.G. Nenninger, M. Piliarik, J. Homola // Measurement Science and Technology. – 2002. – Vol. 13. – P. 2038-2046.
4. **Chen, Y.** Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor / Y. Chen, H. Ming // Photonic Sensors. – 2012. – Vol. 2, Issue 1. – P. 37-49.
5. **Homola, J.** Surface plasmon resonance based sensors / J. Homola, J. Dostálek. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. – 251 p.
6. **Agranovich, V.M.** Surface polaritons: electromagnetic waves at surfaces and interfaces / V.M. Agranovich, D.L. Mills. – Amsterdam, New York: North-Holland Publishing Company, 1982. – 717 p.
7. **Adato, R.** In-situ ultra-sensitive infrared absorption spectroscopy of biomolecule interactions in real time with plasmonic nanoantennas / R. Adato, H. Altug // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – 2154.
8. **Herminjard, S.** Surface plasmon resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO<sub>2</sub> detection in the mid-infrared range / S. Herminjard, L. Sirigu, H.P. Herzig, E. Studemann, A. Crottini, J.P. Pellaux, T. Gresch, M. Fischer, J. Faist // Optics Express. – 2009. – Vol. 17, Issue 1. – P. 293-303.
9. **Neubrech, F.** Plasmonic enhancement of vibrational excitations in the infrared / F. Neubrech, A. Pucci // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2013. – Vol. 19, Issue 3. – 4600809.
10. **Sondergaard, T.** Surface-plasmon polariton resonances in triangular-groove metal gratings / T. Sondergaard, S.I. Bozhevolnyi // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80, Issue 19. – 195407.
11. **Otto, A.** Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection / A. Otto // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1968. – Vol. 216, Issue 4. – P. 398-410.
12. **Kretschmann, E.** Notizen: Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light / E. Kretschmann, H. Raether // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1968. – Vol. 23. – P. 2135-2136.
13. **Katsidis, C.C.** General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference / C.C. Katsidis, D.I. Siapkas // Applied Optics. – 2002. – Vol. 41, Issue 19. – P. 3978-3987.
14. **Nesterenko, D.V.** Resolution estimation of the Au, Ag, Cu, and Al single- and double-layer surface plasmon sensors in the ultraviolet, visible, and infrared regions / D.V. Nesterenko, Z. Sekkat // Plasmonics. – 2013. – Vol. 8, Issue 4. – P. 1585-1595. – DOI: 10.1007/s11468-013-9575-1.
15. **Nesterenko, D.V.** Asymmetric surface plasmon resonances revisited as Fano resonances / D.V. Nesterenko, S. Hayashi, Z. Sekkat // Physical Review B. – 2018. – Vol. 97, Issue 23. – 235437. – DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235437.
16. **Physical acoustics: Principles and methods** / W.P. Mason, R.N. Thurston. – Vol. 6. – New York: Academic Press, 1970. – 386 p.
17. **Gallinet, B.** *Ab initio* theory of Fano resonances in plasmonic nanostructures and metamaterials / B. Gallinet, O.J.F. Martin // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83, Issue 23. – 235427.
18. **Homola, J.** Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species / J. Homola // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108, Issue 2. – P. 462-493.
19. **Querry, M.R.** Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet / M.R. Querry. – Aberdeen Proving Ground, Md.: US Army Armament, Munitions & Chemical Research, Development & Engineering Center, 1987.
20. **Palik, E.D.** Handbook of optical constants of solids / E.D. Palik. – Orlando: Academic Press, 1984.
21. **Rakić, A.D.** Algorithm for the determination of intrinsic optical-constants of metal-films: application to aluminum / A.D. Rakić // Applied Optics. – 1995. – Vol. 34, Issue 22. – P. 4755-4767.
22. **Segelstein, D.J.** The complex refractive index of water: M.S. thesis / D.J. Segelstein. – Kansas City: Department of Physics, University of Missouri, 1981. – 166 p.
23. **Sani, E.** Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared / E. Sani, A. Dell'Oro // Optical Materials. – 2016. – Vol. 60. – P. 137-141.

#### Сведения об авторах

**Нестеренко Дмитрий Владимирович**, кандидат физико-математических наук, и.о. старшего научного сотрудника лаборатории дифракционной оптики ИСОИ РАН – филиала ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. E-mail: [nesterenko@smr.ru](mailto:nesterenko@smr.ru).

**Павелкин Роман Анатольевич** в настоящее время обучается в Самарском университете по направлению «Электроника и наноэлектроника». E-mail: [roma.pavelkin@mail.ru](mailto:roma.pavelkin@mail.ru).

**Хаяши Шинджи** в настоящее время почетный профессор Университета г. Кобе (Япония) и старший исследователь Марокканской организации для науки, инноваций и исследований (Марокко). Научные интересы включают области синтеза и изучения оптических характеристик наноматериалов, усиленной спектроскопии, плазмоники, нанофотоники.

ГРПТИ: 29.31.26

Поступила в редакцию 31 мая 2019 г. Окончательный вариант – 31 июля 2019 г.

## Estimation of resonance characteristics of single-layer surface-plasmon sensors in liquid solutions using Fano's approximation in the visible and infrared regions

D.V. Nesterenko<sup>1,2</sup>, R.A. Pavelkin<sup>2</sup>, S. Hayashi<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> IPISI RAS – Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Molodogvardeyskaya 151, 443001, Samara, Russia;

<sup>2</sup> Samara National Research University, Moskovskoye Shosse 34, 443086, Samara, Russia;

<sup>3</sup> Kobe University, Kobe 657-8501, Japan;

<sup>4</sup> Moroccan Foundation for Science, Innovation and Research (MAScIR), Rabat 10100, Morocco

### Abstract

In this work, we consider the use of planar sensing structures, which support excitation of surface plasmon polariton (SPP) modes, for detecting changes in solvents, i.e. water, ethanol, isopropanol. In the structures under study, SPP modes propagate along the interfaces between metals and general solvents. The analysis of characteristics of the resonance response is based on Fano's approximation within the coupled-mode theory in the visible and infrared regions. The maximum sensitivity and field enhancement are revealed in the near- and mid-infrared regions in the case of ethanol and isopropanol, which enables sensing applications beyond the regions of water absorption.

**Keywords:** nanophotonics, plasmonics, planar structures, surface plasmon-polariton mode, optical resonances, sensing, Fano's approximation.

**Citation:** Nesterenko DV, Pavelkin RA, Hayashi S. Estimation of resonance characteristics of single-layer surface-plasmon sensors in liquid solutions using Fano's approximation in the visible and infrared regions. *Computer Optics* 2019; 43(4): 596-604. DOI: 10.18287/2412-6179-2019-43-4-596-604.

**Acknowledgements:** The work was partly funded by the Russian Federation Ministry of Science and Higher Education within a state contract with the "Crystallography and Photonics" Research Center of the RAS under agreement 007-Г3/Ч3363/26 (Design of the experiment), the Russian Science Foundation under project No. 19-19-00514 (Realization of numerical experiments), and the Russian Foundation for Basic Research under project No. 18-29-20006 (Numerical results).

### References

- [1] Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. Berlin, New York: Springer-Verlag; 1988.
- [2] Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Anal Bioanal Chem* 2003; 377(3): 528-539.
- [3] Nenninger GG, Piliarik M, Homola J. Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons. *Measurement Science & Technology* 2002; 13: 2038-2046.
- [4] Chen Y, Ming H. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor. *Photonic Sensors* 2012; 2(1): 37-49.
- [5] Homola J, Dostálek J. Surface plasmon resonance based sensors. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; 2006.
- [6] Agranovich VM, Mills DL. Surface polaritons: electromagnetic waves at surfaces and interfaces. Amsterdam, New York: North-Holland Publishing Company; 1982.
- [7] Adato R, Altug H. In-situ ultra-sensitive infrared absorption spectroscopy of biomolecule interactions in real time with plasmonic nanoantennas. *Nat Commun* 2013; 4: 2154.
- [8] Herminjard S, Sirigu L, Herzig HP, Studemann E, Crottini A, Pellaux JP, Gresch T, Fischer M, Faist J. Surface plasmon resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO<sub>2</sub> detection in the mid-infrared range. *Opt Express* 2009; 17(1): 293-303.
- [9] Neubrech F, Pucci A. Plasmonic enhancement of vibrational excitations in the infrared. *IEEE J Sel Top Quant* 2013; 19(3): 4600809.
- [10] Sondergaard T, Bozhevolnyi SI. Surface-plasmon polariton resonances in triangular-groove metal gratings. *Phys Rev B* 2009; 80(19): 195407.
- [11] Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A* 1968; 216(4): 398-410.
- [12] Kretschmann E, Raether H. Notizen: Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A* 1968; 23: 2135-2136.
- [13] Katsidis CC, Siapkas DI. General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially co-



- herent, and incoherent interference. *Appl Opt* 2002; 41(19): 3978-3987.
- [14] Nesterenko DV, Sekkat Z. Resolution estimation of the Au, Ag, Cu, and Al single- and double-layer surface plasmon sensors in the ultraviolet, visible, and infrared regions. *Plasmonics* 2013; 8(4): 1585-1595. DOI: 10.1007/s11468-013-9575-1.
- [15] Nesterenko DV, Hayashi S, Sekkat Z. Asymmetric surface plasmon resonances revisited as Fano resonances. *Phys Rev B* 2018; 97(23): 235437. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235437.
- [16] Mason WP, Thurston RN. *Physical acoustics: Principles and methods*. Vol 6. New York: Academic Press; 1970.
- [17] Gallinet B, Martin OJF. *Ab initio* theory of Fano resonances in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Phys Rev B* 2011; 83(23): 235427.
- [18] Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem Rev* 2008; 108(2): 462-493.
- [19] Querry MR. *Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet*. Aberdeen Proving Ground, Md: US Army Armament, Munitions & Chemical Research, Development & Engineering Center; 1987.
- [20] Palik ED. *Handbook of optical constants of solids*. Orlando: Academic Press; 1984.
- [21] Rakić AD. Algorithm for the determination of intrinsic optical-constants of metal-films: application to aluminum. *Appl Opt* 1995; 34(22): 4755-4767.
- [22] Segelstein DJ. *The complex refractive index of water*. M.S. thesis. Kansas City: University of Missouri; 1981.
- [23] Sani E, Dell'Oro A. Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared. *Opt Mater* 2016; 60: 137-141.

#### *Author's information*

**Dmitry V. Nesterenko** graduated with honours (1999) from Samara State Aerospace University (Samara, Russia), majoring in Physics. Candidate in Optics (2002). Currently he is a senior researcher at Diffractive Optics laboratory of Image Processing Systems Institute RAS – Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS (Samara, Russia). His current research interests include nanophotonics, plasmonics, and electromagnetic theory. E-mail: [nesterenko@smr.ru](mailto:nesterenko@smr.ru).

**Roman A. Pavelkin** currently studying at Samara National Research University (Samara, Russia) in the direction of "Electronics and Nanoelectronics". E-mail: [roma.pavelkin@mail.ru](mailto:roma.pavelkin@mail.ru).

**Shinji Hayashi** is an emeritus professor at Kobe University (Kobe, Japan) and a senior researcher at Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR) (Rabat, Morocco). His current research interests include synthesis and optical properties of nanomaterials, enhanced spectroscopies, plasmonics, nanophotonics.

*Received May 31, 2019. The final version – July 31, 2019.*