

Усиление локального электромагнитного поля металлическими поверхностными периодическими структурами, сформированными при помощи фемтосекундных лазерных импульсов

А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, А.Е.Лигачев, С.В.Макаров, Н.Н.Мельник,
А.А.Руденко, Л.В.Селезнев, Д.В.Синицын, Р.А.Хмельницкий

Показано, что запись периодических поверхностных структур на металле (алюминии) при помощи одиночного пучка фемтосекундных лазерных импульсов позволяет создавать профиль рельефа, который эффективно преобразует падающий на него остророфокусированный объективом ($NA = 0.5$) лазерный пучок на другой длине волны в поверхностные электромагнитные волны. Экспериментально определен коэффициент усиления локального электромагнитного поля на созданной металлической структуре путем измерения сигнала комбинационного рассеяния от осажденных на нее молекул пиридина.

Ключевые слова: фемтосекундные лазерные импульсы, периодические поверхностные нано- и микроструктуры, усиление локального поля, гигантское комбинационное рассеяние.

1. Введение

В настоящее время активно развивается технология фемтосекундной лазерной записи периодических поверхностных структур (ППС) нано- и микромасштаба на различных материалах (металлах, полупроводниках, диэлектриках, полимерах, керамиках и пр.). В ряде работ продемонстрирован и развит высокопроизводительный метод формирования подобных структур [1–10]. Основную роль в процессе записи ППС играют процесс возбуждения поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) при рассеянии единичного ультракороткого лазерного импульса (УКИ) на неоднородностях поверхности и дальнейший процесс интерференции УКИ–ПЭВ [3, 4, 7, 8].

К преимуществам данного метода записи ППС относится то, что он не требует дополнительного литографического оборудования (масок, фоторезистов и пр.) и позволяет, например, формировать массивы решеток (ППС) с плотностью более 1000 штрих./мм за несколько импульсов по всей площади лазерного пучка (10^2 – 10^6 мкм²). Основные параметры ППС (ориентация, период, глубина рельефа) можно изменять, выбирая поляризацию, длину волны излучения и дозу облучения лазерными импульсами, что позволяет создавать сложные массивы ППС.

В ряде работ показано, что получаемые таким образом ППС демонстрируют дифракционные свойства, которые используются для окрашивания поверхности [8, 9], а субволновые ППС – антиотражающие свойства [10]. Также существует ряд приложений в плазмонике, для реализации которых необходим данный высокопроизводительный метод записи ППС.

Однако до сих пор экспериментальных исследований плазмонных свойств ППС, создаваемых УКИ, не проводилось.

Одной из актуальных задач плазмоники является изготовление периодических металлических структур для получения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от осажденных молекул [11–14]. Эффект ГКР возникает главным образом в результате действия двух физических механизмов: увеличения локальных электромагнитных полей вблизи металлической поверхности (дальнодействующий электромагнитный вклад) и переноса зарядов между молекулой и металлом при их непосредственном контакте (близкодействующий «молекулярный» вклад).

Для успешной реализации задачи получения высокоэффективных подложек для ГКР необходимо выполнить следующие требования: техника записи ППС должна быть максимально высокопроизводительной, недорогой и позволять регистрировать сигнал комбинационного рассеяния (КР) при сверхнизких концентрациях молекул. Этим требованиям хорошо соответствует используемый в наших исследованиях метод записи ППС, основанный на интерференции УКИ–ПЭВ. Другой задачей современной плазмоники является получение сверхсильных электромагнитных полей на поверхности металлов для эмиссии высокоэнергетических заряженных частиц, а также для генерации УКИ в различных диапазонах частот (от терагерцевого до УФ диапазонов) за счет усиленных нелинейно-оптических поверхностных эффектов.

В настоящей работе с помощью вышеописанного метода записи ППС на алюминии созданы подложки для изучения КР-спектров молекул пиридина с концентрациями менее 10^{10} см⁻², причем параметры рельефа ППС подобраны таким образом, чтобы достичь максимальной эффективности возбуждения ПЭВ в режиме облучения остророфокусированным пучком лазера накачки. Сравнение КР-сигналов отдельных усиленных линий пиридина на ровной и структурированной поверхностях позволило экспериментально определить коэффициент усиления ло-

А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, А.Е.Лигачев, С.В.Макаров, Н.Н.Мельник, А.А.Руденко, Л.В.Селезнев, Д.В.Синицын, Р.А.Хмельницкий. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: aion@sci.lebedev.ru, makarov_sergey_vl@mail.ru, sikudr@sci.lebedev.ru

кального поля на поверхности ППС для используемой длины волны излучения.

Выбор алюминия обусловлен его значительно меньшей стоимостью по сравнению с золотом или серебром, которые используются гораздо чаще. Другим достоинством алюминия является наличие естественного оксидного поверхностного слоя (толщиной около 3 нм), который практически полностью устраняет возможность перекрытия электронных оболочек молекул пиридина и атомов металла и подавляет «молекулярный» вклад в сигнал КР, что позволяет более точно выделить усиление КР за счет усиления локального электромагнитного поля вблизи поверхности. Данная оценка усиления может быть полезна для решения задачи получения экстремальных локальных полей, которую мы планируем исследовать в дальнейших работах.

2. Техника эксперимента

В эксперименте использовалось линейно поляризованное излучение основной частоты фемтосекундной Ti:сапфировой лазерной системы (Авеста Проект) с параметрами: центральная длина волны $\lambda \approx 744$ нм, ширина спектра на полувысоте ~ 12 нм, TEM_{00} -мода (диаметр пятна на уровне e^{-1} около 14 мм), длительность импульсов (в области взаимодействия) τ_{las} (FWHM) ≈ 100 фс, энергия E_{inc} до 6 мДж и частота следования 10 Гц. Энергия лазерных импульсов регулировалась с помощью отражательного поляризационного ослабителя (Авеста Проект) и контролировалась калиброванным фотодиодом DET-210 (Thorlab), который засвечивался слабым бликом через поворотное диэлектрическое зеркало. Запись структур выполнялась следующим образом: лазерное излучение слегка фокусировалось (образец располагался перед фокальной плоскостью линзы) с помощью сферической линзы с фокусным расстоянием 11.5 см на поверхность алюминиевого образца оптического качества в пятно радиусом 420 мкм по уровню интенсивности e^{-1} . Сканирование образца, размещенного на моторизованной трехосной подвижке, осуществлялось со скоростью 80 мкм/с. Визуализация поверхности проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JEOL 7001f) и атомно-силового микроскопа (Nano DST).

Для исследования КР-спектров был выбран пиридин (C_5H_7N), который сначала растворяли (в 10^8 раз) в изопропанол, а затем полученный раствор осаждали на подготовленные образцы из алюминия с ровной поверхностью или с записанными ППС. Концентрация пиридина на поверхности в области пучка лазера накачки (радиусом 10 мкм) составляла примерно 10^8 см $^{-2}$. КР-спектры снимались при помощи Ag^+ -лазера (длина волны $\lambda = 514$ нм, мощность излучения 0.1 мВт) через объектив с числовой апертурой $NA = 0.5$.

Для исследования оптических свойств ППС на алюминии использовалась вторая гармоника ($\lambda = 532$ нм) непрерывного Nd:YAG-лазера. Мощность дифрагированного излучения измерялась калиброванным фотодиодом DET-110 (Thorlab). Угловое позиционирование образца осуществлялось при помощи механического поворотного столика с точностью выставления угла 0.25° .

3. Результаты и их обсуждение

С учетом зависимости периода и качества ППС от числа падающих УКИ, длины волны, а также плотности

энергии излучения были созданы структуры, демонстрирующие резонансные свойства для возбуждения ПЭВ непрерывным излучением ($\lambda = 514$ нм), которое фокусировалось объективом с $NA = 0.5$ (угол схождения лучей в фокусе $\Delta\theta_{\text{фоc}} \approx 30^\circ$). На рис.1 изображен СЭМ-снимок полученной ППС на алюминии, записанной путем сканирования поверхности лазерным пучком УКИ (пиковая плотность энергии $F \approx 0.48$ Дж/см 2) со скоростью, соответствующей приблизительно 100 импульсам на точку. Период решетки $\Lambda = 600 \pm 60$ нм (волновое число $q = 1/\Lambda \approx 1.67$ мкм $^{-1}$), средняя глубина бороздок составляет около 30 нм. Содержание кислорода в приповерхностном слое алюминия в данном режиме записи рельефа, как показано в работе [8], увеличивается лишь на 1% – 2%.

Резонансные свойства полученных периодических структур предварительно исследовались на длине волны $\lambda = 532$ нм путем измерения интенсивностей нулевого и первого порядков дифракции (рис.2). Оказалось, что в области угла падения лазерного пучка $\theta \approx 10^\circ$ потери на возбуждение ПЭВ были максимальны и составили примерно 8% от интенсивности падающего излучения, при этом угловая ширина дифракционного минимума по полувысоте $\Delta\theta \approx 13^\circ$.

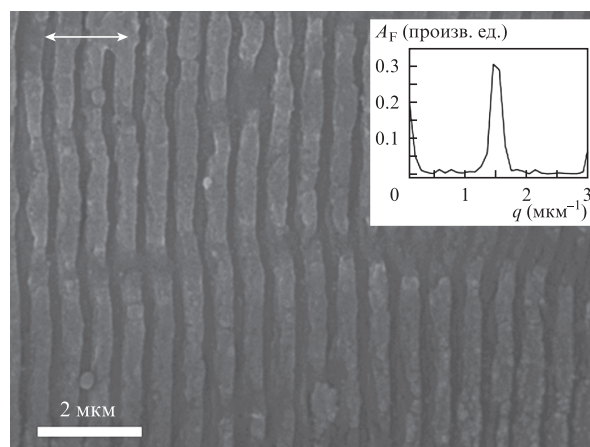


Рис.1. СЭМ-снимок ППС на поверхности алюминия. На вставке изображен одномерный пространственный фурье-спектр профиля ППС. Белая стрелка указывает направление поляризации УКИ при структурировании.

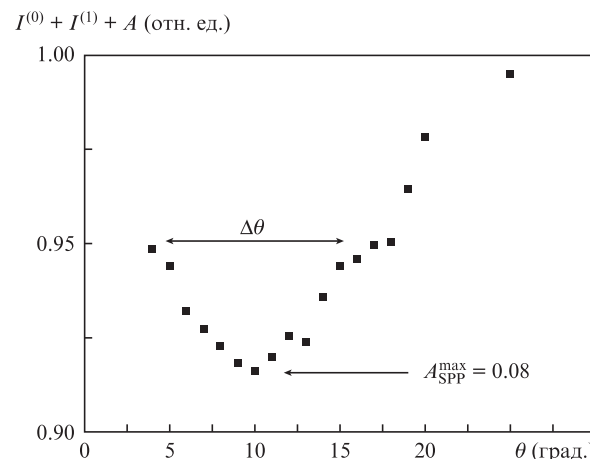


Рис.2. Суммарная нормированная интенсивность нулевого ($I^{(0)}$) и первого ($I^{(1)}$) порядков дифракции с учетом собственного поглощения A алюминия для $\lambda = 532$ нм.

В линейном приближении теории дифракции для поверхностной металлической решетки условие резонансного возбуждения ПЭВ излучением в первом порядке дифракции имеет следующий вид [14]:

$$\sin \theta_{\text{res}} = \lambda \left(\frac{1}{\lambda_{\text{SPP}}} - \frac{1}{\Lambda} \right), \quad (1)$$

где λ – длина волны падающего излучения; Λ – период резонансной решетки; λ_{SPP} – длина волны ПЭВ (для диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = -42 + i12$ [15] $\lambda_{\text{SPP}} \sim \lambda$). Из данного условия следует, что резонансный угол θ_{res} при $\lambda = \lambda_{\text{SPP}} = 532$ нм и $\Lambda = 600$ нм составляет примерно 6° , а угловая ширина $\Delta\theta \sim \theta_{\text{res}}(\Delta\Lambda/\Lambda) \sim 1^\circ$.

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются моделью, которая учитывает рассеяние ПЭВ на относительно глубоких неоднородностях поверхности, что приводит к изменению дисперсионного соотношения ПЭВ [14, 16]. В рамках данной модели комплексный волновой вектор ПЭВ ($k_{\text{SPP}} = 1/\lambda_{\text{SPP}}$) изменяет как свою действительную часть $\text{Re}(k_{\text{SPP}}) + \text{Re}(\Delta k)$, так и мнимую часть $\text{Im}(k_{\text{SPP}}) + \text{Im}(\Delta k)$. Для глубины рельефа 30 нм и $\lambda = 532$ нм вычисленное увеличение реальной части волнового вектора $\text{Re}(\Delta k) = 0.1$ мкм⁻¹, что соответствует изменению λ_{SPP} до значения 505 нм. Подставляя это измененное значение λ_{SPP} в формулу (1), находим, что резонансный угол $\theta_{\text{res}} \approx 10^\circ$, что совпадает с экспериментальным значением (рис.2). Значительное увеличение ширины резонансного угла мы связываем не только с увеличением глубины рельефа, но и со структурными дефектами в возникающих ППС.

Если при измерении КР-спектров используется лазерное излучение с $\lambda = 514$ нм ($\varepsilon = -39 + i10$ [15]), то длина волны ПЭВ на ППС с теми же параметрами изменяется за счет рассеяния [16]: $\lambda_{\text{SPP}} = 1/[\text{Re}(k_{\text{SPP}}) + \text{Re}(\Delta k)] \approx 480$ нм, что соответствует согласно (1) $\theta_{\text{res}} \approx 12^\circ$. Принимая во внимание, что полный угол схождения излучения лазера накачки из объектива $\Delta\theta_{\text{loc}} \approx 30^\circ$, а возбуждение ПЭВ обнаруживается вплоть до углов падения $25^\circ - 30^\circ$ (рис.2), можно сказать, что при такой геометрии ППС практически все излучение острогофокусированного лазерного пучка накачки задействовано в процессе возбуждения ПЭВ.

Для исследования сигнала КР от молекул пиридина использовался разбавленный приблизительно в 10^8 раз раствор пиридина, который осаждали на изготовленные при помощи фемтосекундных лазерных импульсов ППС на алюминии. Для сравнения пиридин такой же концентрации был осажден на ровную поверхность алюминия. Полученные КР-спектры показаны на рис.3.

Из сравнения КР-спектров от молекул пиридина на ППС и на ровной поверхности образцов (РПО) определен электродинамический вклад решетки в усиление КР $(\text{EF})_{\text{EM}} = I_{\text{RS}}(\text{ППС})/I_{\text{RS}}(\text{РПО})$, который в области стоксова сдвига $\Delta\nu \sim 3000$ см⁻¹ составил ~ 50 . Именно вклад от возбуждения ПЭВ на решетке позволил увидеть КР-сигнал, т.к. на ровной поверхности в диапазоне $\Delta\nu = 2000 - 4000$ см⁻¹ КР-спектр представляет собой едва различимый на фоне шумов широкий максимум в области 3000 см⁻¹. Стоит отметить, что в случае, когда падающее лазерное излучение накачки поляризовано вдоль ориентации бороздок решетки, полученный сигнал КР был существенно меньше, чем при перпендикулярной ориентации поляризации поля и бороздок решетки, а также не

наблюдалось отчетливого максимума в области стоксова сдвига $\Delta\nu \sim 3000$ см⁻¹. Все это говорит о существенной роли возбуждаемых ПЭВ при измерении КР-спектров на ППС.

Оценить сверху полученное значение усиления сигнала КР можно, если использовать известное соотношение для квадрата модуля отношения локального поля ПЭВ E_{loc} на поверхности к падающему электромагнитному полю E_0 [14]:

$$T^{\text{el}} = \left| \frac{E_{\text{loc}}}{E_0} \right|^2 = \frac{2|\varepsilon_1|^2 \cos \theta_{\text{res}} A_{\text{tot}}}{\varepsilon_2(|\varepsilon_1| - 1)^{1/2}}, \quad (2)$$

где ε_1 (ε_2) – действительная (мнимая) часть диэлектрической проницаемости алюминия; A_{tot} – полный коэффициент поглощения, включающий в себя поглощение на возбуждение ПЭВ и собственное поглощение алюминия. Подставляя экспериментальные и табличные [15] значения $\lambda = 514$ нм, $\varepsilon_1 = -39$ и $\varepsilon_2 = 10$, $A_{\text{tot}} = A_{\text{SPP}} + A \approx 0.16$, $\theta_{\text{res}} = 12^\circ$, получаем $T^{\text{el}} \approx 7.5$. А так как коэффициент усиления КР за счет усиления локального поля [11]

$$(\text{EF})_{\text{EM}} = \left| \frac{E_{\text{loc}}}{E_0} \right|^4, \quad (3)$$

то полученное значение $(\text{EF})_{\text{EM}} \sim (7.5)^2 \sim 56$ примерно соответствует полученному экспериментальному значению $\text{EF}_{\text{EM}} \approx 50$. Данные оценки показывают, что созданные в настоящей работе ППС на алюминии позволяют достичь максимального коэффициента усиления КР в режиме острой фокусировки излучения лазера накачки. Как известно из ряда теоретических и экспериментальных работ [11, 13], максимально возможный коэффициент усиления КР $(\text{EF})_{\text{EM}}$ для молекул на идеальной периодической поверхностной решетке из металла (при условии, что $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$) не превышает 10^4 . Однако такие значения достигаются при использовании трудоемких технологий создания рельефа на благородных металлах (Au и Ag), не имеющих оксидного слоя, что мешает отделить вклад ПЭВ в ГКР от «молекулярного» из-за сильного взаимодействия осажденных молекул с атомами металла.

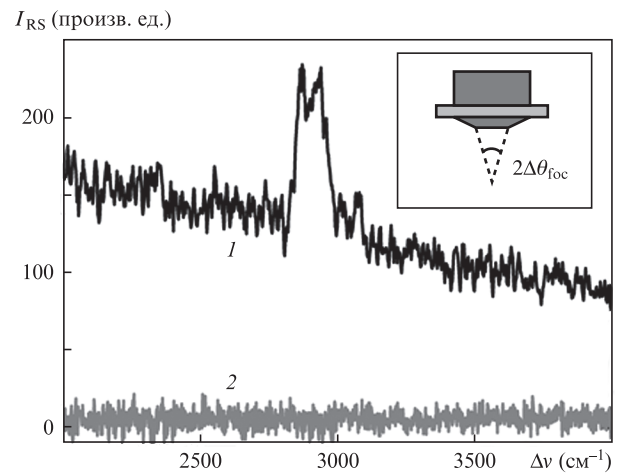


Рис.3. Область стоксовой части КР-спектра от молекул пиридина, осажденных на ППС в случае поперечной взаимной ориентации между поляризацией излучения накачки и направлением бороздок рельефа (1), и спектр от молекул пиридина, осажденных на ровную поверхность алюминия (2). На вставке схематически изображен объектив, фокусирующий лазерное излучение с углом схождения $\Delta\theta_{\text{loc}}$.

4. Заключение

Таким образом, предложен оптимальный профиль ППС, создаваемых при многоимпульсном воздействии УКИ на поверхность алюминия за счет интерференции УКИ–ПЭВ, для дальнейшего эффективного преобразования падающего остросфокусированного ($NA = 0.5$) лазерного излучения на другой длине волны в ПЭВ. Продемонстрировано, что полученные ППС позволяют детектировать низкие (менее 10^{10} см⁻²) концентрации молекул пиридина. Использование именно алюминия позволило экспериментально оценить коэффициент усиления сигнала КР, который составил ~ 50 , что находится в хорошем согласии с теоретической моделью, рассматривающей возбуждение ПЭВ излучением лазера накачки. Данную геометрию в дальнейшем планируется использовать и на образцах других материалов для достижения экстремальных значений локального электромагнитного поля.

Авторы выражают благодарность А.В.Непомнящему (ДВО РАН, Владивосток) за визуализацию образцов с помощью атомно-силового микроскопа.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК»), Учебно-научного комплекса ФИАН, РФФИ (гранты № 11-02-01202 и 11-08-01165), а также программ Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и «Фундаментальные основы технологий наноструктур и материалов».

1. Borowiec A., Naugen H.K. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4462 (2003).
2. Голосов Е.В., Емельянов В.И., Ионин А.А., Колобов Ю.Р., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 116 (2009).
3. Bonse J., Kruger J.J. *Appl. Phys.*, **108**, 034903 (2010).
4. Golosov E.V., Ionin A.A., Kolobov Yu.R., Kudryashov S.I., Ligachev A.E., Makarov S.V., Novoselov Yu.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Sharipov A.R. *Phys. Rev. B*, **83**, 115426 (2011).
5. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Голосов Е.В., Голосова О.А., Колобов Ю.Р., Лигачев А.Е. *Квантовая электроника*, **41** (9), 829 (2011).
6. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В. *Письма в ЖЭТФ*, **94**, 289 (2011).
7. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Голосов Е.В., Колобов Ю.Р., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н. *Рос. нанотехнологии*, **6** (3–4), 82 (2011).
8. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V. *Appl. Phys. A*, **107**, 301 (2012).
9. Lochbihler H. *Opt. Express*, **17**, 12189 (2009).
10. Корольков В.П., Ионин А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Самсонов Р.В., Маслий А.И., Медведев А.Ж., Гольденберг Б.Г. *Квантовая электроника*, **41** (4), 387 (2011).
11. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. *УФН*, **135** (2), 345 (1981).
12. Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, **57** (3), 783 (1985).
13. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. *УФН*, **154** (3), 459 (1988).
14. Raether H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* (Berlin: Springer, 1988).
15. *Handbook of Optical Constants of Solids*. E.D.Palik (ed.) (Orlando: Academic, 1998).
16. Kroger E., Kretschmann E. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **76**, 515 (1976).