

# Нанолокализованный источник фемтосекундного излучения

Т.В.Константинова, П.Н.Мелентьев, А.Е.Афанасьев, А.А.Кузин, П.А.Стариков, А.С.Батурич, А.В.Таусенев, А.В.Конященко, В.И.Балыкин

*Исследована возможность создания пространственной локализации фемтосекундного лазерного излучения до размеров порядка 50 нм. Одним из подходов к локализации фемтосекундного лазерного излучения на нанометровом масштабе является использование нелинейных процессов в металлических наноструктурах. Показано, что чрезвычайно высокая оптическая восприимчивость 3-го порядка в металлических наноструктурах и наличие сильных плазмонных резонансов позволяют реализовать эффективный нанолокализованный источник излучения на частоте генерации третьей гармоники и широкополосное фемтосекундное излучение на основе фотолюминесценции металла.*

**Ключевые слова:** наноплазмоника, нелинейная оптика, генерация гармоник, ультрабыстрая фотоника, источники света.

## 1. Введение

Уникальным свойством фемтосекундного лазерного излучения является масштаб его локализации на временной шкале вплоть до одного светового периода. В то же время на пространственной шкале масштаб этой локализации не превышает длину волны излучения, что обусловлено дифракционным ограничением. В настоящей работе ставится задача достижения пространственной локализации фемтосекундного лазерного излучения до размеров  $\sim 50$  нм, имеющая большое фундаментальное и прикладное значение. К числу важных прикладных задач, решение которых зависит от возможности пространственной локализации света, относится возможность сочетания современной кремниевой электроники с оптическими компонентами (направление, известное под названием «кремниевая фотоника») и получение коротковолнового лазерного излучения для оптической литографии в диапазоне длин волн 10–20 нм.

Одним из подходов к созданию пространственной локализации фемтосекундного лазерного излучения на нанометровом масштабе является использование нелинейных процессов в металлических наноструктурах [1–3]. Возможность реализации нелинейных фото процессов в металлических наноструктурах основана на трех основных факторах. Это возможность концентрировать электромагнитную энергию в пространстве с характерным нанометровым размером с помощью поверхностных плазмонов, наличие в металлах ультрамалых (в диапазоне 0.1–10 фс)

времен релаксации и наличие лазерных систем с УКИ, обеспечивающих оптическое возбуждение наноструктур за фемтосекундные времена.

К настоящему времени в металлических наноструктурах исследованы различные нелинейные фото процессы, такие как генерация второй гармоники [4, 5], четырехволновое смешение на металлических поверхностях [6], ультрабыстрая оптическая модуляция на основе оптической нелинейности 3-го порядка [7–9] и генерация высоких гармоник [10].

В отличие от объемных сред, генерация гармоник в наноструктурах не требует соблюдения условия синхронизма. Генерация третьей гармоники (ГТГ) является простейшим нелинейным эффектом, который разрешен для наноструктур любой геометрии и не зависит от их симметрии. В теоретической работе [11] было показано, что при интенсивности излучения  $\sim 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup> амплитуда электрического поля на частоте третьей гармоники может быть уже того же порядка, что и амплитуда поля на фундаментальной частоте.

В эксперименте [12] ГТГ наблюдалась при воздействии относительно слабого светового поля лазерного излучения (интенсивность  $10^{10}$ – $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) на наночастицы золота. Для увеличения эффективности процесса частота возбуждающего поля в этих экспериментах была выбрана равной одной трети частоты резонанса Ми для наночастиц, т. е. она находилась в резонансе с частотой третьей гармоники. Тем не менее эффективность ГТГ на наночастицах была невысокой.

Оптические антенны принадлежат к такому типу наночастиц, в которых можно получить эффективное нелинейное оптическое преобразование. В работе [13] показано, что наноплазмонные антенны могут быть эффективными нелинейными источниками излучения. Одной из мотиваций исследований с наночастицами является возможность построения на их основе наноразмерного источника излучения. Однако как источники наноразмерного излучения наночастицы обладают двумя существенными недостатками. Это, во-первых, сопутствующий большой фон возбуждающего излучения и, во-вторых, разрушение наноструктур при высокой мощности падающего излучения. Ограни-

Т.В.Константинова, П.Н.Мелентьев, А.Е.Афанасьев, В.И.Балыкин. Институт спектроскопии РАН, Россия, Москва, 142190 Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: balykin@isan.troitsk.ru

А.А.Кузин, П.А.Стариков, А.С.Батурич. Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

А.В.Таусенев, А.В.Конященко. ООО «Авеста-Проект», Россия, Москва, 142190 Троицк, ул. Физическая, 5

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г., после доработки – 28 февраля 2013 г.

чения на мощность возбуждающего излучения приводят к ограничению эффективности ГТГ. К наноразмерным объектам, также способным генерировать третью гармонику и одновременно лишенным этих недостатков, относится наноотверстие в металлической пленке, которое и является предметом настоящего исследования.

В данной работе представлены исследования ГТГ на единичных нанометровых объектах в виде отверстий круглой формы и в форме щели, изготовленных в золотой и алюминиевой пленках. Проведено исследование влияния материала пленки и геометрии отверстий на эффективность ГТГ, а также зависимости эффективности генерации от интенсивности возбуждающего лазерного излучения. Показаны ограничения на предельную интенсивность возбуждающего излучения, еще не приводящего к плавлению наноструктур. Выявлена возможность построения нано локализованного источника излучения на частоте третьей гармоники свободного от фона возбуждающего лазерного излучения. Также показана возможность генерации широкополосного фемтосекундного излучения, основанная на фотолюминесценции металла.

## 2. Экспериментальная установка и методика измерений

Для исследования возможности создания нано локализованного фемтосекундного источника излучения использовалась установка на основе инвертированного микроскопа Nikon Eclipse Ti/U (рис.1). Лазерное излучение, сфокусированное объективом ( $10\times$ ,  $NA = 0.25$ ) в пятно диаметром 4.3 мкм в плоскости образца, направлялось перпендикулярно поверхности пленки с наноотверстиями. Для возбуждения третьей гармоники и фотолюминесценции в металлических наноструктурах использовался фемтосекундный импульсный лазер (длина волны излучения 1560 нм, длительность импульса 120 фс, частота следования импульсов 70 МГц, средняя мощность излучения, падающего на образец, 15 мВт). Пиковая интенсивность излучения на образце составила  $\sim 1.1 \times 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Для контроля поляризации падающего излучения перед фокусирующим объективом устанавливалась фазовая пластинка  $\lambda/2$  нулевого порядка на длину волны 1560 нм. Сигналы третьей гармоники и фотолюминесценции собирались объективом ( $40\times$ ,  $NA = 0.65$ ). Для подавления возбужда-

ющего излучения использовался набор из интерференционных и цветных фильтров. В результате сигнал на основной частоте был подавлен более чем на 13 порядков. Пространственное распределение интенсивности излучения от наноструктур регистрировалось при помощи охлаждаемой двумерной CCD-камеры Photon-MAX (Princeton Instruments) с лавинным размножением электронов. Спектральные измерения проводились при помощи спектрометра с охлаждаемой CCD-матрицей NTE/CCD-1340/100 (Princeton Instruments). На входе в спектрометр осуществлялась пространственная фильтрация излучения, что позволило снизить вклад паразитного фонового сигнала в спектр регистрируемого излучения. Для устранения влияния механических возмущений установка находилась на виброизолированном столе.

Эффективность ГТГ зависит от интенсивности излучения на возбуждающей частоте в 3-й степени, поэтому в эксперименте производился тщательный контроль положения и размера пятна возбуждающего излучения по отношению к положению наноотверстия, на котором исследовалась ГТГ. Для этого наноотверстие подводилось под сфокусированный лазерный пучок при помощи двухкоординатного пьезостолика с обратной связью CAP201XY (Piezo Jena), обеспечивающего долговременный контроль пространственного положения измеряемого наноотверстия с точностью  $\sim 10$  нм. Размер пятна сфокусированного лазерного излучения измерялся путем пространственного сканирования наноотверстия через лазерный пучок и регистрации прошедшего через него излучения.

Для проведения абсолютных измерений мощности излучения третьей гармоники и фотолюминесценции осуществлялась калибровка 2D CCD-камеры микроскопа. С этой целью излучение лазера на длине волны 1560 нм направлялось в нелинейный кристалл  $LiNbO_3$  с периодической доменной структурой для получения в нем излучения на частоте третьей гармоники. Далее это излучение заводилось в микроскоп, фокусировалось объективом ( $10\times$ ,  $NA = 0.25$ ) и освещало наноотверстие диаметром 400 нм, изготовленное в алюминиевой пленке толщиной 100 нм. При этом излучения на основной частоте, а также на частотах второй и четвертой гармоник отрезались интерференционными и цветными фильтрами. Прошедшее через наноотверстие излучение собиралось объективом ( $40\times$ ,  $NA = 0.65$ ) и регистрировалось 2D CCD-камерой. Измеренный CCD-камерой сигнал калибровался с помощью коммерческого измерителя мощности.

Наноотверстия и нанощели создавались в алюминиевых и золотых пленках наноразмерной толщины, нанесенных на поверхности ультратонких (40 нм) мембран из  $SiO_2$  [14]. Данные мембраны обладают чрезвычайно низкой шероховатостью поверхности (менее 1.5 Å), что в свою очередь позволяет достичь высокого качества поверхностей металлических пленок со стороны, прилегающей к мембране, а следовательно, минимизировать вклад люминесценции (паразитной для наших измерений), обусловленной шероховатостью металлической поверхности: при всех измерениях более гладкая сторона пленок была обращена к излучению на возбуждающей частоте.

Пленки из золота создавались методом термического испарения при температуре 1240 °C в условиях высокого вакуума, пленки из алюминия – методом электроосаждения. Толщина пленок составляла  $50 \pm 5$  нм и измерялась с помощью атомно-силового микроскопа. Приготовление образцов осуществлялось в условиях чистого помещения

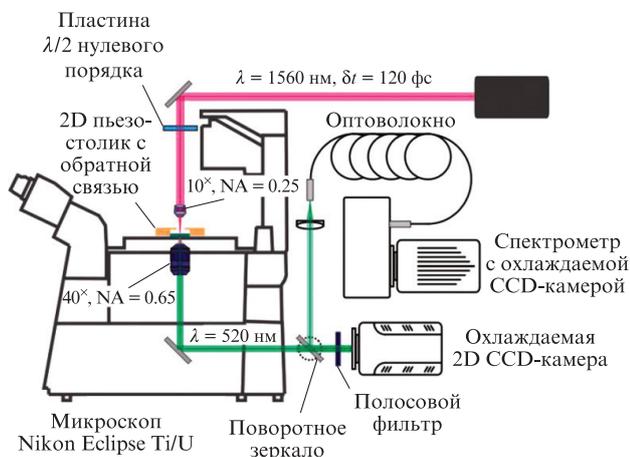


Рис.1. Схема экспериментальной установки для исследования локализации фемтосекундного излучения в единичных наноотверстиях.

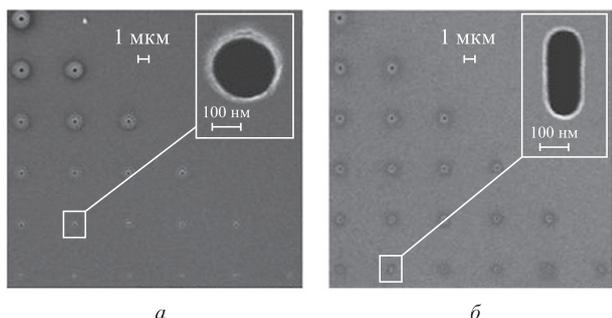


Рис.2. Изображения наноотверстий круглой формы (а) и в форме nanoщели (б) в пленке Al толщиной 50 нм, полученные с помощью электронного растрового микроскопа. Увеличенные изображения наноотверстий приведены на вставках.

класса 100, оптические измерения проводились в условиях чистого помещения класса 1000.

В работе исследовались наноотверстия круглой формы и в форме щелей. Диаметр наноотверстий изменялся в диапазоне 50–560 нм. Nanoщели имели разное отношение длины к ширине и площадь, равную площади наноотверстий. Это позволяло сравнивать эффективность ГТГ на наноотверстиях и nanoщелях.

Для изготовления наноотверстий мы использовали пучок ионов Ga<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ в установке FEI Quanta 3D, сфокусированный в пятно диаметром ~10 нм. Микроскопия созданных наноотверстий проводилась с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с пространственным разрешением 5 нм при относительно малых энергиях пучка (~5 кэВ). Это позволяло существенно уменьшить паразитный процесс осаждения углерода на поверхность металлических пленок, сопутствующий электронной микроскопии металлических поверхностей.

На рис.2 в качестве примера представлены изображения типичных образцов с наноотверстиями и nanoщелями, использованных в исследованиях. Во избежание влияния коллективных плазмонных эффектов расстояние между наноотверстиями было выбрано равным 5 мкм. Оно также превышало диаметр пятна лазерного излучения на основной частоте. Последовательность расположения наноотверстий позволяла идентифицировать каждое отверстие и далее работать с ним.

### 3. Источник фемтосекундного нанолокализованного излучения на основе ГТГ на наноотверстиях

#### 3.1. Нелинейные свойства металлических пленок

Наведенная в среде под действием поля  $E(t)$  поляризация описывается выражением [15]

$$P(t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots), \quad (1)$$

где  $\chi^{(i)}$  – нелинейная восприимчивость  $i$ -го порядка. При учете векторного характера поля  $E(t)$  нелинейные восприимчивости 1-го, 2-го и 3-го порядков являются тензорами 2-го, 3-го и 4-го ранга соответственно. За генерацию третьей гармоники излучения ответствен член  $P^{(3)}(t) = \epsilon_0\chi^{(3)}E^3(t)$ , описывающий нелинейную поляризацию среды, который в случае возбуждения среды монохроматической волной  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  имеет следующий вид:

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0\chi^{(3)}E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \epsilon_0\chi^{(3)}E_0^3 \cos(\omega t). \quad (2)$$

Выражение (2) описывает отклик системы на воздействие поля на частоте  $\omega$  и возникновение генерации излучения на частоте  $3\omega$ . Эффективность процесса определяется восприимчивостью  $\chi^{(3)}$ :

$$\chi^{(3)} = \frac{\chi^{(1)}(3\omega)E(3\omega)}{E^3(\omega)}. \quad (3)$$

Для выбранных нами пленок, толщина которых значительно меньше  $\lambda/4\pi$ , вклад в нелинейную восприимчивость от границы раздела диэлектрик/металл доминирует над соответствующим вкладом от объема материала пленки [15]. Поэтому, пользуясь выражением (3), можно определить коэффициент нелинейности  $\chi^{(3)}$  по измерениям интенсивностей излучения на основной частоте  $I(\omega)$  и на частоте генерации третьей гармоники  $I(3\omega)$  [16]; при этом поле в металле определяется следующими выражениями:

$$E(\omega) = \left| \frac{2}{n(\omega) + 1} \right| \left( \frac{2I(\omega)}{\epsilon_0 c} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$E(3\omega) = \left| \frac{n(3\omega) + 1}{2n(3\omega)} \right| \left( \frac{2I(3\omega)}{\epsilon_0 c} \right)^{1/2} \exp \left[ \frac{\alpha(3\omega)}{2} \delta h \right], \quad (5)$$

где  $n(\omega)$  – комплексный показатель преломления металлической пленки;  $\delta h$  – толщина пленки;  $\alpha(3\omega)$  – коэффициент затухания излучения на частоте  $3\omega$  в металлической пленке ( $\alpha_{Au} = 0.047 \text{ нм}^{-1}$  ( $\lambda = 520 \text{ нм}$ ),  $\alpha_{Al} = 0.15 \text{ нм}^{-1}$  (520 нм)). Множители перед квадратным корнем в выражениях (4), (5) являются френелевскими амплитудными коэффициентами пропускания пленки.

Для исследования влияния свойств материала пленок (Al и Au), в которых создавались наноотверстия и nanoщели, на нелинейные свойства этих nanoобъектов нами исследовались нелинейные свойства самих материалов. Для этого возбуждающее лазерное излучение фокусировалось на поверхность металлических пленок. Возникающая ГТГ регистрировалась 2D CCD-камерой как прошедшее через пленки излучение на частоте этой гармоники. Диаметр сфокусированного лазерного пятна составлял ~2 мкм. Излучение на частоте третьей гармоники регистрировалось 2D CCD-камерой в виде пятна диаметром 2.5 мкм, что в  $\sqrt{3}$  раз меньше, чем диаметр фокусировки излучения на основной гармонике, из-за кубической зависимости сигнала третьей гармоники от интенсивности излучения на основной частоте.

В измеренных спектрах интенсивность сигнала на частоте третьей гармоники для пленки из алюминия толщиной 50 нм была примерно в пять раз больше, чем для пленки из золота такой же толщины (наноотверстия в пленках отсутствовали). Расчеты, проведенные с использованием данных работ [17, 18], показывают, что пропускание пленки Au на длине волны 520 нм превышает пропускание пленки Al в 700 раз. Это означает, что эффективность ГТГ в алюминии существенно, на несколько порядков, превышает соответствующую эффективность в золоте. Абсолютные значения мощности излучения третьей гармоники составили:  $P_{Au} = 2 \times 10^{-15} \text{ Вт}$ ,  $P_{Al} = 9.8 \times 10^{-15} \text{ Вт}$ . Используя коэффициенты линейной восприимчивости

$\chi_{Au}^{(1)}(3\omega) = -4.17 + 3.2i$  [17] и  $\chi_{Al}^{(1)}(3\omega) = -39.2 + 10.9i$  [18], получаем коэффициенты нелинейной восприимчивости  $\chi_{Au}^{(3)} = (2.3 \pm 0.7) \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{В}^2$  и  $\chi_{Al}^{(3)} = (2.6 \pm 0.8) \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{В}^2$ . В расчетах форма лазерного импульса на основной частоте принималась гауссовой с длительностью 120 фс, а на частоте третьей гармоники – также гауссовой с длительностью  $120/\sqrt{3}$  фс. Отметим, что в объемных образцах на длине волны 1.5 мкм кубическая оптическая нелинейность может быть измерена другими методами, не требующими использования излучения высокой интенсивности [19, 20].

Измеренное в нашей работе отношение нелинейных восприимчивостей 3-го порядка для золота и алюминия на длине волны 1.56 мкм составляет  $\sim 10^3$ . Такое сильное различие нелинейных свойств золота и алюминия можно объяснить их разными физическими и оптическими свойствами: размер нанокристаллов поликристаллических структур пленок алюминия равен  $\sim 80$  нм, золота – около 20 нм, энергетические структуры двух металлов также существенно различаются.

### 3.2. Наноотверстия как нелинейные элементы

Наличие плазмонных резонансов в металлических наноструктурах позволяет значительно увеличить эффективность ГТГ на них по сравнению с металлической пленкой вследствие локального увеличения амплитуды поля вблизи наноструктур. В работе [21] показано, что максимальная эффективность ГТГ достигается при наличии одновременно двух резонансов: на возбуждающей частоте и на частоте ГТГ.

В работе [22] экспериментально продемонстрировано влияние плазмонных резонансов на ГТГ на большом массиве наноотверстий в пленке золота. В этом эксперименте максимальная эффективность преобразования излучения в третью гармонику достигалась при возникновении резонанса на длине волны возбуждающего излучения. В настоящей работе мы впервые демонстрируем ГТГ на единичных наноотверстиях, а также увеличение ее эффективности за счет плазмонного резонанса на длине волны ГТГ.

Для единичных наноотверстий с диаметрами 50–300 нм, изготовленных в золотой пленке, плазмонный резонанс находится в диапазоне длин волн 500–550 нм [23]. При облучении такого наноотверстия излучением с длиной волны 1560 нм частота излучения третьей гармоники совпадает с частотой плазмонного резонанса в золоте. Наличие такого резонанса приводит к росту эффективности ГТГ от наноотверстий по сравнению с золотой пленкой без отверстий. Для отверстий в алюминиевой пленке плазмонный резонанс находится на длине волны 150 нм, поэтому при возбуждении наноотверстия в алюминии излучением с длиной волны 1560 нм плазмонный резонанс не возникает и плазмонный механизм увеличения эффективности ГТГ не реализуется. На рис.3 представлен измеренный спектр излучения наноотверстия диаметром 150 нм в пленке Au при ее облучении фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 1560 нм. На вставке приведено изображение отверстия в электронном микроскопе. На рис.4 представлены сигналы третьей гармоники в зависимости от диаметра отверстий в золотой и алюминиевой пленках.

Максимальная полученная в эксперименте эффективность ГТГ на наноотверстии в пленке золота составляет

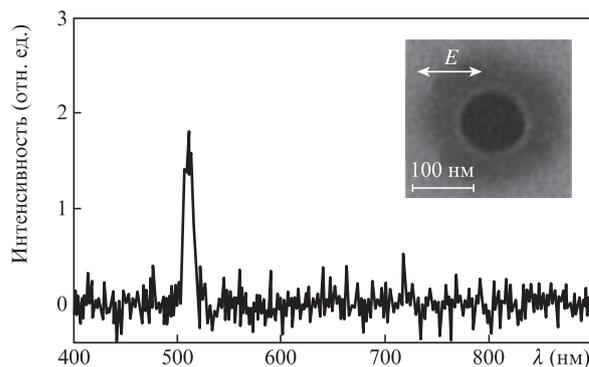


Рис.3. Спектр излучения единичного наноотверстия в пленке Au при ее возбуждении фемтосекундным лазерным излучением на длине волны 1560 нм. На вставке – изображение отверстия в электронном микроскопе. Здесь и на рис.5,6 стрелка указывает направление электрического поля возбуждающего излучения.

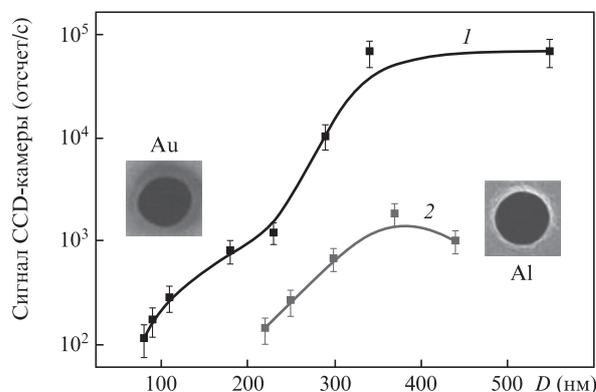


Рис.4. Интенсивность излучения третьей гармоники в зависимости от диаметра  $D$  наноотверстий, изготовленных в золотой (1) и алюминиевой (2) пленках толщиной 100 нм.

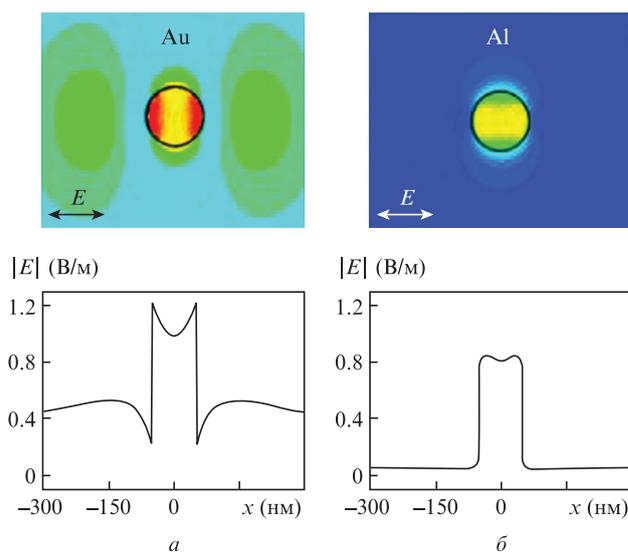


Рис.5. Рассчитанные пространственные распределения амплитуды электрического поля на длине волны 520 нм вблизи отверстия диаметром 100 нм в золотой (а) и алюминиевой (б) пленках толщиной 50 нм.

$8 \times 10^{-10}$  и реализуется при его диаметре 150 нм. Из рисунка видно, что для отверстий в золотой пленке измеренная интенсивность излучения третьей гармоники более чем

на порядок превышает соответствующее значение для отверстий такого же диаметра, но изготовленных в алюминиевой пленке. Это объясняется наличием плазмонного резонанса в пленке золота с отверстием на длине волны ГТГ (рис.5).

Отметим существующую проблему введения коэффициентов, характеризующих оптическую нелинейную восприимчивость для нанобъектов в виде нанотверстий. Так, во многих точках пленки с отверстиями излучение на длине волны третьей гармоники формируется с разными амплитудами поля на основной частоте. Вблизи отверстия поле велико, но его объем мал. На некотором удалении от отверстия поля слабее, но их объем велик и вклад в нелинейный сигнал тоже оказывается существенным и может быть даже доминирующим. Однако из-за большого увеличения локального поля наноструктурой, сильной кубической зависимости эффективности ГТГ от амплитуды поля на возбуждающей частоте, острой фокусировки лазерного излучения на образце и использования конфокального принципа регистрации сигнала третьей гармоники в эксперименте можно регистрировать ее сигнал, рожденный только на нанотверстии.

### 3.3. Нанощель как нелинейный элемент

В отличие от нанотверстия, нанощель, изготовленная в металлической пленке, может обладать не одним, а несколькими резонансами, поскольку резонансная частота определяется не только оптическими свойствами материала пленки и ее окружения, но и геометрией нанощели [24]. В работе [25] было показано, что выбором геометрии наноструктуры можно реализовать в ней условия резонанса как на возбуждающей частоте, так и на частоте второй гармоники. Это, в свою очередь, приводит к значительному увеличению эффективности генерации излучения на второй гармоники. Двойной резонанс можно использовать и для увеличения эффективности ГТГ на наноструктурах, в том числе и на нанощелях.

Как показали наши расчеты, резонанс в нанощели на длине волны 1.56 мкм в пленке алюминия реализуется при ее длине  $\sim 600$  нм. Щель такой большой длины не представляет особого интереса для создания источника излучения с нанометровой пространственной локализацией, поэтому нами она не исследовалась. В то же время можно возбудить плазмонный резонанс на длине волны ГТГ ( $\lambda = 520$  нм) на нанощели длиной менее 200 нм. Такой размер уже представляет значительный интерес для создания источника излучения с нанометровой пространственной локализацией. В настоящей работе возбуждение такого резонанса использовалось для увеличения эффективности ГТГ на единичной нанощели.

Оптимальная геометрия нанощели была определена в результате компьютерного моделирования методом FIT (Finite Integration Technique) пропускания щелью поля плоской монохроматической волны ( $\lambda = 520$  нм), соответствующей ГТГ, и с волновым вектором, направленным ортогонально плоскости щели. Вектор поля падающего излучения был ортогонален «длинной» оси щели. Расчеты показали, что плазмонный резонанс возникает на длине волны третьей гармоники ( $\lambda = 520$  нм) при длине щели  $\sim 170$  нм.

В алюминиевой пленке толщиной 50 нм мы изготовили серию нанощелей с размерами  $50 \times 170$  нм. Результаты, полученные при ГТГ на одном из таких отверстий, пред-

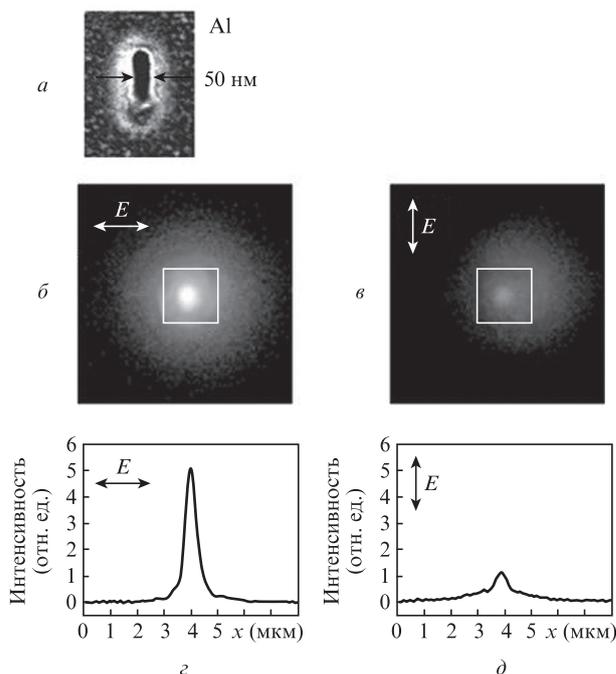


Рис.6. ГТГ на нанощели с размерами  $50 \times 170$  нм, изготовленной в пленке алюминия толщиной 50 нм. Изображение щели, полученное с помощью электронного микроскопа (а), а также изображение щели на длине волны ГТГ, полученное с помощью оптического микроскопа при поляризации возбуждающего излучения перпендикулярно (б) и параллельно (в) длинной оси щели; z, d – соответствующие распределения интенсивности.

ставлены на рис.6. Видно, что распределение интенсивности излучения третьей гармоники состоит из двух частей: широкого пьедестала, обусловленного ГТГ в металлической пленке, и узкого дифракционно ограниченного пика, обусловленного ГТГ на нанощели. Из рис.6 также видно, что сигнал третьей гармоники при поляризации падающего излучения, соответствующей возбуждению плазмонного резонанса (поляризации вдоль малой оси щели), значительно превышает сигнал при ортогональной поляризации, когда не происходит возбуждения плазмонного резонанса. Аналогичные соотношения сигналов получены и на других щелях такой же геометрии. Эффективность ГТГ составила  $\sim 10^{-9}$ . Эффективность генерации для нанощели такой же геометрии, но изготовленной в пленке золота толщиной 50 нм, равна  $\sim 7 \times 10^{-10}$ .

Для выявления влияния материала пленки на эффективность ГТГ мы исследовали ГТГ на щелях различной длины (от 50 до 300 нм) в алюминиевой и золотой пленках. Измеренные значения эффективности подтвердили резонансные свойства щели размером  $50 \times 170$  нм в алюминиевой фольге. Для щелей в золотой фольге резонансов, связанных с геометрией щели, обнаружено не было.

В отдельном эксперименте мы провели сравнительные измерения эффективности ГТГ на круглом отверстии и нанощели равных площадей при различных размерах отверстия и геометрии нанощели. Для круглого отверстия и нанощели, изготовленных в золотой пленке, измеренные эффективности ГТГ оказались примерно равными. В случае алюминиевой пленки это соотношение иное: сигнал третьей гармоники от нанощели превышает сигнал от круглого отверстия почти в 20 раз. Этот результат подтверждает вклад плазмонного резонанса в увеличение эффективности ГТГ.

### 3.4. Сравнение нелинейных свойств золота и алюминия с целью построения интенсивного нанолокализованного источника излучения третьей гармоники

Золото является одним из основных материалов для создания элементов, используемых в наноплазмонике. Однако недавно в работе [26] было показано, что в ряде случаев алюминий имеет определенные преимущества перед золотом, поскольку обладает более сильными нелинейными свойствами. Исследования с алюминием [26] проводились на длине волны 780 нм, попадающей в полосу его поглощения. Частота использованного в настоящей работе возбуждающего излучения на  $\lambda = 1560$  нм существенно отстроена от частот межзонных электронных переходов в алюминии, что позволяет надеяться на более сильные нелинейные свойства алюминия в этом частотном интервале.

Сравнение нелинейных свойств золота и алюминия проводилось по эффективности ГТГ на различных наноструктурированных объектах. Как было показано выше, она зависит не только от материала, в котором созданы нанообъекты, но и от их геометрии, позволяющей в определенных случаях реализовать плазмонные резонансы в наноструктурах. Проведенные в настоящей работе измерения показали, что для нанообъектов в виде тонких пленок основным фактором, влияющим на эффективность ГТГ, являются нелинейные свойства материала пленок, и поэтому эффективность ГТГ в алюминии оказывается существенно выше, чем в золоте.

В нанодоверстиях может возникать плазмонный резонанс, который увеличивает локальное поле, что в свою очередь приводит к большей эффективности ГТГ. Частота такого резонанса зависит от материала пленки, в которой имеется отверстие, и не зависит от его геометрии. Как хорошо известно, плазмонный резонанс на нанодоверстиях в золотой пленке возникает на длинах волн 500–600 нм, а на нанодоверстиях в алюминиевой пленке в этом диапазоне длин волн он отсутствует. Измеренные нами эффективности ГТГ на нанодоверстиях в пленках Al и Au показали, что эффект от плазмонного резонанса на наноструктуре из золота доминирует над эффектом от более сильной, чем в золоте, нелинейности алюминия.

В нанообъектах в виде щелей в алюминиевой пленке можно реализовать плазмонный резонанс на длине волны третьей гармоники, который к тому же будет чувствителен к поляризации лазерного излучения. Поскольку нелинейные свойства алюминия сильнее, чем у золота, то при реализации плазмонного резонанса в щелях в золотой и алюминиевой пленках эффективность ГТГ на щелях в алюминии оказалась выше и составила  $\sim 6 \times 10^{-10}$ .

Дальнейший рост эффективности возможен при увеличении интенсивности излучения на возбуждающей частоте [11], поскольку величина наведенного нелинейного дипольного момента в нанообъекте на утроенной частоте зависит от амплитуды падающего поля в 3-й степени.

В наноплазмонике основными объектами исследований являются наночастицы и комплементарные к ним нанодоверстия. Согласно принципу Бабины оптические свойства наночастиц и комплементарных нанодоверстий близки. Поэтому для создания нанолокализованных источников излучения могут быть использованы как наночастицы, так и нанодоверстия. Как уже было показано в настоящей работе, наночастицы и нанодоверстия могут служить нелинейными источниками излучения. Источни-

ки возбуждающего излучения имеют высокую интенсивность, что приводит к нагреву и последующему изменению геометрической формы металлических наноструктур, а следовательно, к изменению их резонансных свойств. При этом происходит драматическое изменение оптических свойств наноструктур, в частности значительное уменьшение эффективности нелинейных процессов. Нами были исследованы эти процессы.

В работах [10–12] показано, что при воздействии на наноструктуры из золота излучением большой интенсивности происходит их сильный нагрев, приводящий к плавлению наноструктур и изменению их геометрии. Такие изменения наступают при интенсивностях излучения, превышающих  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Нами исследовался нагрев наноструктур (как наночастиц, так и нанодоверстий) при их облучении излучением большой интенсивности.

Были рассчитаны распределение температуры в нанодиске из алюминия диаметром 570 нм и толщиной 50 нм (методом FEM) и аналогичное распределение для нанодоверстия такого же размера, изготовленного в пленке алюминия толщиной 50 нм. Обе структуры освещались плоской монохроматической волной с длиной волны 520 нм и волновым вектором, направленным ортогонально плоскости расположения наноструктур. Интенсивность излучения составляла  $8 \times 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>, а выбранная длина волны не попадала в область плазмонных резонансов. Расчеты показали, что вблизи наноструктур происходит локальное увеличение температуры. При этом абсолютные значения температур как для нанодиска, так и для нанощели оказываются невысокими и сравнимыми по величине.

Совсем другое распределение температуры реализуется при возбуждении наноструктур излучением, частота которого совпадает с частотами плазмонных резонансов в этих наноструктурах. Нанодиск нагревается до больших температур, чем нанодоверстия. Наличие сильного плазмонного резонанса в золоте на длине волны возбуждения приводит к большим локальным полям и, как следствие, к сильному локальному нагреву. В случае же нанодоверстия возникает эффективный отвод тепла в металлическую пленку, в которой оно изготовлено, и это обеспечивает более низкие локальные температуры, чем в нанодиске, находящемся на плохо проводящем тепло диэлектрическом материале. Таким образом, в нанодиске температура, при которой происходит плавление металла, достигается при более низких интенсивностях лазерного излучения, чем в случае нанодоверстия. Это в свою очередь позволяет получать более высокие эффективности ГТГ на нанодоверстиях, чем на нанодисках той же геометрии.

## 4. Источник фемтосекундного нанолокализованного излучения на основе фотолюминесценции от нанодоверстий

Нами исследовалась также возможность создания нанолокализованного и широкополосного источника фемтосекундного излучения на основе фотолюминесценции (ФЛ) металла. Процесс поглощения излучения в металле с последующей ФЛ возможен только на размерах порядка скин-слоя, т. е. на наноразмерных масштабах, поэтому с развитием техники создания наноструктурированных объектов возродился интерес к ФЛ теперь уже для наноразмерных структур. Эффективность ФЛ сферических наночастиц составляет  $\sim 10^{-6}$  [27], тогда как в случае нано-

стержней она может достигать  $10^{-4}$  [28]. Эффективность ФЛ молекулярных кластеров достигает десятков процентов. Механизм большого увеличения эффективности ФЛ нанобъектов из золота заключается в оптическом возбуждении межзонного d–sp-перехода, в последующем процессе рекомбинации дырки d-полосы с sp-электроном и в испускании фотона плазмонной наночастицы [29]. Дальнейшее увеличение эффективности ФЛ возможно в нанобъектах в форме наностержней, где оно вызывается усилением электрического поля падающего и испущенного излучения резонансными плазмонными эффектами [28, 30, 31].

Нами исследовалась ФЛ нанобъекта – единичного нанотверстия, и были обнаружены экстремально широкая полоса ФЛ нанотверстия и значительный квантовый выход ФЛ, а также показано, что совокупность этих двух физических свойств открывает возможность построения на их основе нанолокализованного широкополосного и перестраиваемого наноисточника излучения. Мы продемонстрировали функционирование такого источника с помощью микрорезонатора на основе одномерного фотонного кристалла.

Выбор в качестве нанолокализованного источника излучения нанотверстия, а не нанодиска, дает существенное преимущество – реализацию свободного от фона источника света. Она возможна, поскольку в случае нанотверстия отсутствует фон от возбуждающего излучения, тогда как в случае наночастицы (как правило, нанесенной на поверхность диэлектрика) кроме ФЛ всегда присутствуют интенсивное возбуждающее излучение и значительное фоновое рассеяние от поверхности. Кроме того, порог разрушения для нанотверстий существенно выше из-за более эффективного теплоотвода металлической пленкой, в которой изготовлено отверстие, что позволяет использовать существенно большие интенсивности возбуждающего излучения.

Схема эксперимента по исследованию ФЛ единичного нанотверстия и построения на ее основе нанолокализованного источника света показана на рис.7,а. Эксперимент проводился следующим образом. Излучение диодного лазера ( $\lambda = 406$  нм) использовалось для возбуждения

межзонных d–sp-переходов в золотой пленке с нанотверстием. Лазерное излучение мощностью 22 мВт фокусировалось с помощью объектива ( $20\times$ ,  $NA = 0.45$ ) на поверхность образца с нанотверстием, расположенного на предметном столе инвертированного оптического микроскопа Nikon Eclipse Ti. Диаметр лазерного пучка в плоскости образца составлял 830 нм. Излучение ФЛ от нанотверстия фокусировалось с помощью объектива микроскопа ( $40\times$ ,  $NA = 0.65$ ) с другой стороны золотой пленки с нанотверстием на двумерную охлаждаемую ПЗС-матрицу с лавинным размножением электронов (Princeton Instruments) или на входную щель дифракционного спектрометра с охлаждаемой ПЗС-линейкой (Princeton Instruments). Излучение на основной частоте было подавлено с помощью интерференционного барьерного фильтра. Экспериментальная установка позволяла получать двумерные оптические изображения единичных нанотверстий с пространственным разрешением  $\sim 1$  мкм и исследовать спектральный состав излучения в диапазоне длин волн 480–825 нм с разрешением  $\sim 1$  нм. Образцы были приготовлены в условиях чистого помещения класса 100.

Нанотверстия изготавливались с помощью острофокусированного ионного пучка в пленках золота разной толщины (50, 100 и 200 нм), созданных на ультратонкой (40 нм) SiO<sub>2</sub>-мембране [14]. Диаметр нанотверстий варьировался от 20 нм до 1 мкм. Следует отметить, что в данной работе измерения проводились с единичными отверстиями. Каждое отверстие имело свой маркер, позволяющий однозначно найти нанотверстие на золотой пленке, его форма и размер измерялись электронным микроскопом JEOL JSM-7001F с пространственным разрешением  $\sim 5$  нм. Минимальное расстояние между нанотверстиями составляло  $\sim 5$  мкм.

Использование ультратонкой мембраны в качестве подложки для золотой пленки имеет следующие принципиальные преимущества: пленка золота со стороны, прилегающей к мембране, имеет гладкую поверхность, что обусловлено высоким качеством поверхности мембраны; из-за малой толщины мембраны сигнал ФЛ от нее на три порядка меньше сигнала люминесценции от гладкой поверхности золота.

Из-за возбуждения на отверстиях локализованных плазмонных колебаний интенсивность люминесценции золота вблизи нанотверстия в  $\sim 10^4$  раз больше, чем поверхности золота, поэтому люминесценция от нанотверстия имеет высокую пространственную локализацию.

На рис.8 приведены спектры ФЛ единичных нанотверстий диаметром 65 и 560 нм, изготовленных в пленке золота толщиной 100 нм. Спектры регистрировались с использованием интерференционного барьерного фильтра с длиной волны отсечки 480 нм. Как видно из рисунка, спектр излучения от нанотверстия является непрерывным в спектральном диапазоне 480–825 нм. На рис.9 приведена зависимость мощности широкополосного излучения (ФЛ) от единичного нанотверстия в золотой пленке толщиной 200 нм от его диаметра. Мощность широкополосного излучения от единичного нанотверстия составляет единицы нановатт. Для отверстия диаметром 200 нм мощность излучения равна 0.3 нВт, а интенсивность излучения вблизи нанотверстия – около 1 Вт/см<sup>2</sup>.

В настоящей работе реализована также схема управления спектральным составом и эффективностью локализованного источника света с помощью 1D фотонного

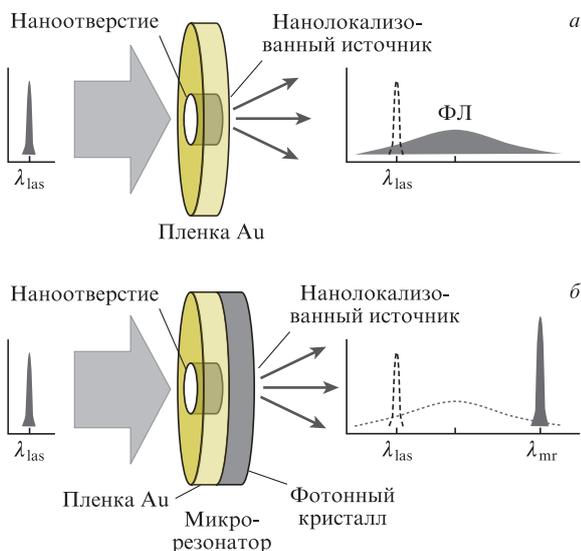


Рис.7. Схема нанолокализованного и широкополосного источника излучения на основе ФЛ металла (а), а также схема такого источника с использованием фотонного кристалла (б).

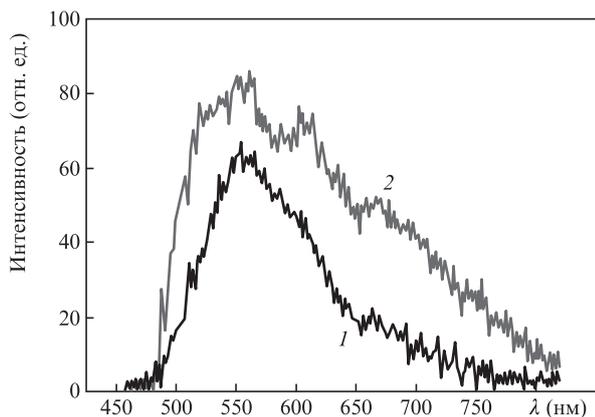


Рис.8. Спектры ФЛ единичных нанотверстий диаметром 65 (1) и 560 нм (2), изготовленных в пленке золота толщиной 100 нм.

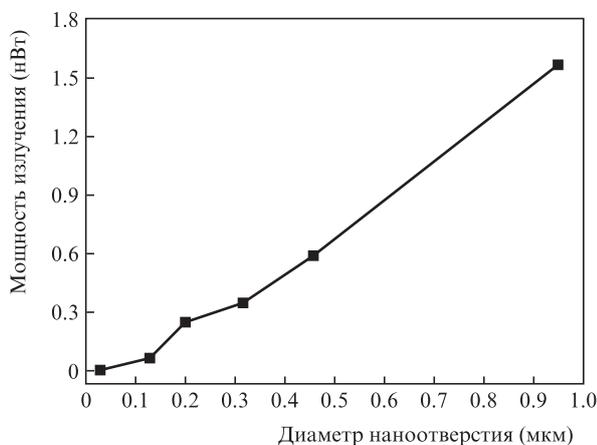


Рис.9. Зависимость мощности широкополосного излучения (ФЛ) единичного нанотверстия в золотой пленке толщиной 200 нм от диаметра нанотверстия.

кристалла (см. рис.7,б). Его нанесение на поверхность золота позволяет реализовать микрорезонатор с добротностью  $\sim 100$ . Излучение локализованного источника света на длине волны резонанса микрорезонатора усиливается в нем, тогда как излучение на других длинах волн ослабляется. Мы продемонстрировали управление спектром и эффективностью нанолокализованного источника света [32, 33]. Микрорезонатор был образован оптически толстым слоем золота (200 нм) и двенадцатью чередующимися диэлектрическими слоями  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MgF}_2$  толщиной  $\lambda/4n$  ( $\lambda = 730$  нм) с разными показателями преломления: слой  $\text{TiO}_2$  имел большой показатель преломления ( $n = 2.23$ ), слой  $\text{MgF}_2$  – малый ( $n = 1.38$ ). Двенадцать диэлектрических слоев образовывали одномерный фотонный кристалл с низким ( $\sim 2\%$ ) пропусканием света в спектральном диапазоне 650–800 нм (запрещенная зона фотонного кристалла).

Возбуждающее лазерное излучение освещало нанотверстие диаметром 60 нм, образуя пространственно локализованный источник широкополосного излучения (ФЛ) внутри микрорезонатора. На рис.10,а представлен спектр ФЛ от нанотверстия диаметром 60 нм в пленке золота толщиной 200 нм (без фотонного кристалла) и рассчитанный спектр пропускания нанотверстия с таким же диаметром, изготовленного в микрорезонаторе (в слое золота). Узкий резонанс в спектре пропускания на длине волны 782 нм является следствием образования микро-

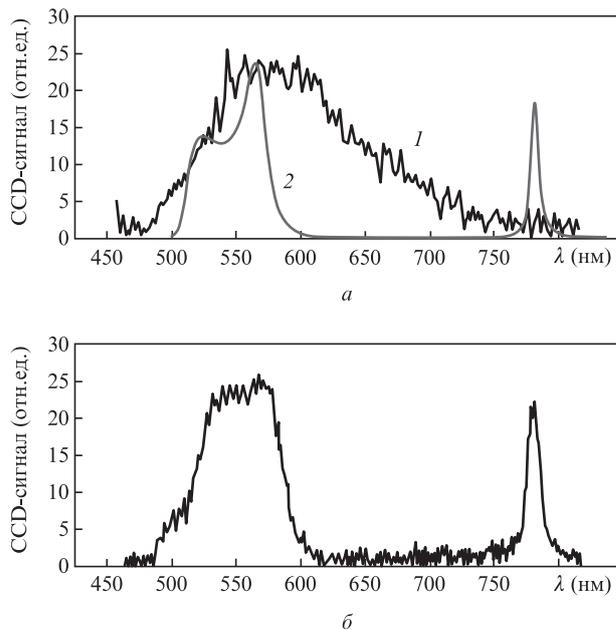


Рис.10. Спектр ФЛ от нанотверстия диаметром 60 нм в золотой пленке толщиной 200 нм (1) и рассчитанный спектр пропускания нанотверстия внутри микрорезонатора (2) (а), а также измеренный спектр излучения нанотверстия внутри микрорезонатора [34] (б).

резонатора с добротностью  $Q \approx 120$ . Подавление света в спектральном диапазоне 600–750 нм обусловлено малым коэффициентом пропускания света на длинах волн, соответствующих запрещенной зоне фотонного кристалла. На рис.10,б представлен измеренный спектр излучения нанотверстия в микрорезонаторе, который хорошо согласуется с расчетным спектром на рис.10,а. Отметим, что использование микрорезонатора позволяет реализовать 30-кратное увеличение мощности излучения нанотверстия на резонансной частоте микрорезонатора. Проведенные в работе [34] измерения выявили другое важное свойство объекта «нанотверстие + микрорезонатор» в схеме рис.7,б: излучение от нанотверстия имеет направленность – оно сконцентрировано в конусе с полным углом  $\sim 60^\circ$ .

## 5. Заключение

Исследована возможность пространственной локализации фемтосекундного лазерного излучения до размеров  $\sim 50$  нм. Реализованы два подхода к нанометровой локализации фемтосекундного лазерного излучения: использование нелинейных процессов в металлических наноструктурах для ГТГ и использование нелинейных процессов в нанобъектах для возбуждения фотолуминесценции. Показано, что чрезвычайно высокая оптическая восприимчивость 3-го порядка в металлических наноструктурах и наличие сильных плазмонных резонансов позволяют реализовать эффективный нанолокализованный источник излучения на частоте ГТГ и широкополосное фемтосекундное излучение на основе фотолуминесценции металла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-02-00804-а, 12-02-00784-а, 12-02-33073) и программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения». Работа проведена с использованием оборудования ЦКП ИСАН, ЦКП МФТИ

(проект 16.552.11.7022), и НОЦ «Нанотехнологии» МФТИ, а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

- Schuller J.A., Barnard E.S., Cai W., Jun Y.C., White J.S., Brongersma M.L. *Nat. Mater.*, **9**, 193 (2010).
- Schumacher T., Kratzer K., Molnar D., Hentschel M., Giessen H., Lippitz M. *Nat. Commun.*, **2**, 333 (2011).
- Novotny L., van Hulst N. *Nat. Photon.*, **5**, 83 (2011).
- Bouhelier A., Beversluis M., Hartschuh A., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 013903 (2003).
- Canfield B.K., Husu H., Laukkanen J., Bai B.F., Kuittinen M., Turunen J., Kauranen M. *Nano Lett.*, **7**, 1251 (2007).
- Renger J., Quidant R., van Hulst N., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 046803 (2010).
- Utikal T., Stockman M.I., Heberle A.P., Lippitz M., Giessen H. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 113903 (2010).
- Pacifici D., Lezec H.J., Atwater H.A. *Nat. Photon.*, **1**, 402 (2007).
- MacDonald K.F., Samson Z.L., Stockman M.I., Zheludev N.I. *Nat. Photon.*, **3**, 55 (2009).
- Park I.Y., Kim S., Choi J., Lee D.H., Kim Y.J., Kling M.F., Stockman M.I., Kim S.W. *Nat. Photon.*, **5**, 677 (2011).
- Fomichev S.V., Popruzhenko S.V., Zaretsky D.F., Becker W. *J. Phys. B.*, **36**, 3817 (2003).
- Lippitz M., Dijk M., Orrit M. *Nano Lett.*, **5**, 799 (2005).
- Hanke T. et al. *Nano Lett.*, **12**, 992 (2012).
- Melentiev P.N., Zablotskiy A.V., Lapshin D.A., Sheshin E.P., Baturin A.S., Balykin V.I. *Nanotechnol.*, **20**, 235301 (2009).
- Boyd R.W. *Nonlinear Optics* (London: Acad. Press, 2003).
- Burns W.K., Bloembergen N. *Phys. Rev. B*, **4**, 3437 (1971).
- Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
- Rakic A.D. *Appl. Opt.*, **34**, 4755 (1995).
- Afanasiev A.V. et al. *J. Opt. Technol.*, **78**, 537 (2011).
- Bityurin N. et al. *Appl. Phys. A*, DOI:10.1007/s00339-012-7213-y.
- Reintjes J.F. *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases* (Orlando, Florida: Acad. Press, 1984).
- Xu T., Jiao X., Blair S. *Opt. Express*, **17**, 23582 (2009).
- Mie G. *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).
- Климов В.В., *Наноплазмоника* (М.: Наука, 2009, разд. 12.2).
- Nakanishi T., Tamayama Y., Kitano M. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 044103 (2012).
- Castro-Lopez M., Brinks D., Sapienza R., van Hulst N.F. *Nano Lett.*, **11**, 4674 (2011).
- Varnavski O.P. et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3101 (2003).
- Mohamed M.B., Volkov V., Link S., El-Sayed M.A. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 517 (2000).
- Dulkeith E., Niedereichholz T., Klar T.A., Feldmann J., von Plessen G., Gittins D.I., Mayya K.S., Caruso F. *Phys. Rev. B*, **70**, 205424 (2004).
- Boyd G.T., Yu Z.H., Shen Y.R. *Phys. Rev. B*, **33**, 7923 (1986).
- Bouhelier A., Bachelot R., Lerondel G., Kostcheev S., Royer P., Wiederrecht G.P. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 267405 (2005).
- Melentiev P.N., Afanasiev A.E., Kuzin A.A., Zablotskiy A.V., Baturin A.S., Balykin V.I. *Opt. Express*, **9**, 22743 (2011).
- Мелентьев П.Н., Афанасьев А.Е., Кузин А.А., Зabloцкий А.В., Батуринов А.С., Балыкин В.И. *ЖЭТФ*, **142**, 211 (2012).
- Melentiev P.N., Konstantinova T.V., Afanasiev A.E., Kuzin A.A., Baturin A.S., Balykin V.I. *Opt. Express*, **20** (17), 19474 (2012).