

# Гигантская оптическая нелинейность плазмонных наноструктур

П.Н.Мелентьев, А.Е.Афанасьев, В.И.Балыкин

*Представлен краткий обзор экспериментальных исследований гигантской оптической нелинейности единичных металлических наноструктур. Исследована новая гибридная наноструктура split-hole resonator (SHR), обладающая рекордно высокой эффективностью генерации третьей гармоники и многофотонной люминесценции (превышает нелинейность единичного нанодоверстия на пять порядков), а также рекордно высокой чувствительностью к поляризации излучения (коэффициент экстинкции  $4 \times 10^4$ ).*

**Ключевые слова:** наноплазмоника, нелинейная оптика, генерация третьей гармоники, нанолокализованный источник излучения.

## 1. Введение

Важным свойством металлических наноструктур (НС) является их сильная оптическая нелинейность, обусловленная коллективным движением свободных электронов в металле. Например, нелинейная восприимчивость 3-го порядка золота на три порядка больше, чем у нелинейных кристаллов KDP, KTP или LiNbO<sub>3</sub> [1]. К настоящему времени в области нелинейной наноплазмоники исследованными процессами в наноструктурах являются генерация второй гармоники [2–7], четырехволновое смешение [8], генерация высоких гармоник [9, 10], ультрабыстрая оптическая модуляция, основанная на оптической нелинейности 3-го порядка [11–14], многофотонная люминесценция [15–19].

В настоящей работе предложен и исследован новый элемент наноплазмоники с уникальными свойствами – гибридная наноструктура split-hole resonator (SHR), позволяющая реализовать рекордно высокую эффективность нелинейных процессов генерации третьей гармоники (ГТГ) и многофотонной люминесценции (порядка единицы для единичной наноструктуры) и рекордно высокую чувствительность к поляризации излучения (коэффициент экстинкции  $\sim 4 \times 10^4$ ). Наличие сильного плазмонного резонанса SHR-наноструктуры позволяет создать нанолокализованный эффективный источник ГТГ. Нами продемонстрирован полностью оптический контроль излучения таких SHR-наноструктур (SHR-НС) с пространственным разрешением около  $\lambda/3$  без применения техники острой фокусировки излучения.

## 2. SHR-наноструктура как эффективный элемент наноплазмоники

На рис.1 проиллюстрирована основная идея построения и функционирования SHR-НС [20], которая состоит

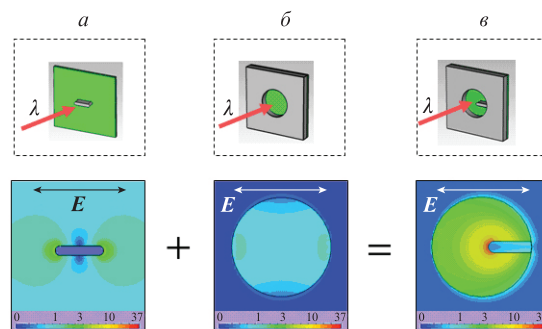


Рис.1. Принцип построения SHR-наноструктуры и ее функционирование [20]. Структура SHR (в) формируется на основе наностержня (а) и нанодоверстия (б) в металлической нанопленке. Внизу приведены рассчитанные методом FDTD пространственные распределения интенсивности ближнего поля: для алюминиевого наностержня  $50 \times 180$  нм, нанодоверстия диаметром 380 нм в алюминиевой пленке толщиной 100 нм и собственно SHR-наноструктуры. Длина волны облучающего излучения  $\lambda = 1560$  нм.

из наностержня (рис.1,а) и нанодоверстия (рис.1,б), формируемых в металлической нанопленке. В нижней части рис.1 приведены рассчитанные распределения интенсивности электрического поля в этих наноструктурах при их облучении плоской монохроматической волной на  $\lambda = 1.5$  мкм, соответствующей плазмонному резонансу SHR-НС: наностержня, нанодоверстия и самой SHR-НС (рис.1,в).

Рассчитанные пространственные распределения амплитуды электрического поля показывают характерные особенности SHR-НС. Как видно из рис.1, SHR формирует однополюсную антенну с локализацией поля вблизи кончика наностержня. Кроме того, максимальное значение поля в SHR-НС на порядок превышает максимальные значения поля для отдельного наностержня. Это возникает из-за того, что его длина значительно меньше резонансной длины для выбранной частоты падающего излучения, а плазмонный резонанс в наностержне реализуется только при его длине, примерно равной половине длины плазмонной волны. Таким образом, геометрия SHR-НС позволяет реализовать плазмонный резонанс при меньших линейных геометрических размерах наноструктуры.

Сравнение SHR-НС с другими известными однополюсными нанодискретными антеннами (сдвоенные нанодиски, нано-

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

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г., после доработки – 14 марта 2014 г.

антенны типа «бабочка» и т. д.) показывает, что при прочих равных условиях она (как наноплазменная) имеет меньшие геометрические размеры для реализации плазмонного резонанса, что важно с практической точки зрения.

SHR-НС, наравне с другими наноструктурами, можно рассматривать как нанолокализованный источник излучения, который также обладает рядом преимуществ. Во-первых, это отсутствие сопутствующего фона возбуждающего излучения (обычно чрезвычайно высокого), которое всегда присутствует при работе с нанообъектами в виде наночастиц. Во-вторых, коэффициент прохождения излучения через SHR-НС существенно выше, чем через наноплазменную такую же размера. Кроме того, поскольку SHR создается в металлической пленке, то он способен выдерживать большую интенсивность падающего на него излучения, чем изолированные наночастицы, и, соответственно, как нелинейный элемент может быть более эффективным при преобразовании излучения.

### 3. Создание SHR и его оптические и спектральные характеристики

В качестве материала для создания SHR мы использовали алюминий. Исследования проводились на длине волны  $\lambda = 1560$  нм, вблизи которой алюминий характеризуется сильными оптическими нелинейными свойствами – коэффициент оптической нелинейности  $\chi^{(3)}$  алюминия примерно в 1000 раз превышает соответствующий коэффициент для золота [21, 22]. Кроме того, излучение на  $\lambda = 1560$  нм широко используется в современных телекоммуникационных системах. SHR-наноструктуры в геометрии рис.1,в создавались с помощью сфокусированного ионного пучка в алюминиевой пленке толщиной 100 нм.

При исследовании оптических и спектральных свойств SHR-НС они облучались излучением импульсного лазера ( $\tau = 120$  фс, мощность 15 мВт), сфокусированным в пятно диаметром 4.5 мкм. Все измерения проводились с единичными SHR. Исследовались такие нелинейно-оптические процессы, как ГТГ и многофотонная фотолуминесценция. Детали изготовления образцов, методика регистрации и обработки сигналов представлены в работах [20–23].

#### 3.1. Генерация 3-й гармоники

На рис.2 представлены результаты измерений ГТГ от единичной SHR-НС с диаметром отверстия 380 нм. Расчетное пространственное распределение интенсивности

электрического поля при облучении наноструктуры плоской монохроматической волной показано на рис.2,б. Видно, что это распределение на основной частоте имеет четко выраженный максимум и локализовано внутри SHR-НС, вблизи кончика ее наностержня. В свою очередь, это поле является источником наведенной поляризации 3-го порядка, что приводит к ГТГ излучения. Как видно из рис.2,б, пространственная локализация источника излучения 3-й гармоники определяется поперечным размером наностержня, составляющим около 120 нм. В оптическом изображении наноструктуры (полученном с помощью инвертируемого микроскопа Nikon Ti) при его регистрации на длине волны 520 нм наблюдается дифракционно-ограниченное пятно с шириной на полувысоте около 230 нм (рис.2,в). Эллиптическая форма этого пятна свидетельствует о поляризации регистрируемого излучения в направлении, ортогональном поляризации возбуждающего излучения. Спектр излучения SHR-НС состоит из узкой линии на частоте ГТГ возбуждающего излучения (рис.2,г).

Проведенные нами расчеты и измерения показали, что эффективность ГТГ SHR-НС сильно зависит от ее геометрии (диаметр наноструктуры, длина наностержня, толщина пленки), материала пленки и показателя преломления среды, окружающей SHR [20, 23]. Такое поведение объясняется известной сильной зависимостью эффективности возбуждения локализованных плазмонных колебаний от геометрии наноструктуры и ее локального окружения, которые определяют распределение и амплитуду электромагнитного поля вблизи наноструктуры. Отметим существование сильного резонансного характера зависимости ГТГ от диаметра отверстия SHR и длины образующего ее наностержня. Полученное в расчетах резонансное поведение SHR-НС может быть интерпретировано следующим образом. Плазменная волна распространяется в наноструктуре по границе металл–диэлектрик, образованной периметром отверстия SHR. Наностержень играет роль зеркал, на которых происходит отражение плазмонной волны. Если длина периметра образующего наноструктуру отверстия равна целому числу полуволн плазмонной волны, то в наноструктуре возбуждаются резонансы типа Фабри–Перо. Длина наностержня определяет коэффициент отражения и сдвиг фазы плазмонной волны.

Мы провели измерения ГТГ для двух наноструктур: с наноплазменными отверстиями диаметром 200 нм и SHR-НС [20]. Обе наноструктуры имеют примерно одинаковую площадь открытой поверхности, однако, как показали измерения,

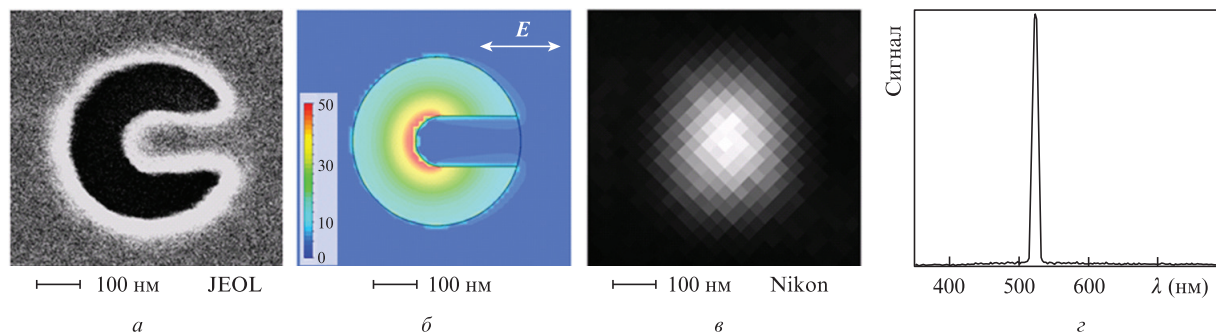


Рис.2. Генерация третьей гармоники с использованием SHR-НС, изготовленной в алюминиевой пленке толщиной 100 нм [20]: изображение наноструктуры в электронном микроскопе (а), расчетное распределение интенсивности поля при облучении наноструктуры плоской монохроматической волной с  $\lambda = 1560$  нм (б), оптическое изображение наноструктуры при ее облучении излучением на  $\lambda = 1560$  нм с регистрацией на длине волны ГТГ (520 нм) (в), измеренный спектр ГТГ (г). Поляризация излучения направлена вдоль наностержня, образующего наноструктуру.

у SHR-НС эффективность преобразования излучения в 3-ю гармонику почти на пять порядков выше, чем у нанотверстия. Абсолютное значение эффективности преобразования возбуждающего излучения в 3-ю гармонику (отношение интенсивности излучения 3-й гармоники к интенсивности излучения на фундаментальной частоте), отнесенное к единице площади, составляет  $10^{-5}$ , что является рекордным значением в экспериментах по ГТГ для единичных наноструктур.

Отметим, что увеличение интенсивности возбуждающего излучения в 50 раз (до  $5 \times 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) должно привести к увеличению эффективности ГТГ до значения, близкого к единице. При такой интенсивности падающего излучения, как показывают расчеты, не происходит разрушения наноструктуры из-за термического нагрева. Максимальная температура на поверхности SHR-НС не превышает 300 К, что существенно ниже температуры плавления наноструктуры. Заметим также, что интенсивность излучения находится ниже порога разрушения металла из-за образования плазмы под воздействием интенсивного фемтосекундного излучения. Таким образом, наноструктура в форме SHR является хорошим кандидатом для создания нанолокализованного источника излучения 3-й гармоники с эффективностью, близкой к единице.

### 3.2. Многофотонная люминесценция

Многофотонная люминесценция является следствием возбуждения локализованных на поверхности металла поверхностных состояний электронов, возникших на наноразмерных неоднородностях поверхности алюминиевой пленки [15–19]. Для возбуждения многофотонной люминесценции в SHR были созданы наноразмерные неоднородности на кончике наностержня, где наблюдается максимум интенсивности поля на основной частоте. Неоднородности создавались с помощью ионного пучка (FEI Quanta 3D) и имели размер в диапазоне 5–15 нм (рис.3). Остальные геометрические размеры SHR с неоднородностями были такие же, как и у «гладкой» SHR-НС, представленной на рис.2. Наши расчеты показали, что оптические линейные свойства (пропускание света, рассеяние) этой наноструктуры не отличаются от оптических свойств наноструктуры, имеющей гладкий наностержень.

Такая SHR-НС облучалась излучением с теми же параметрами, что и наноструктура на рис.2. На рис.3 представлены результаты исследований по генерации многофотонной люминесценции единичной SHR-НС с неровностями. Расчетное распределение поля наноструктуры

показано на рис.3,б. Видно, что в пространственном распределении поля на основной частоте есть четко выраженный максимум поля вблизи кончика наностержня SHR. При оптической регистрации изображения SHR с помощью микроскопа (Nikon Ti/U, объектив 40 $\times$ , NA = 0.65) на длине волны люминесценции наблюдается дифракционно-ограниченное пятно (рис.3,в). Это пятно, в отличие от оптического изображения на рис.2,в, имеет круглую форму, что является следствием деполаризованности излучения люминесценции. Спектр излучения SHR-НС состоит из узкого пика, соответствующего ГТГ излучения, и широкополосного излучения, которое простирается от 390 до 800 нм и более (рис.3,г). Такое широкополосное излучение является результатом многофотонной люминесценции. Как показали измерения, его мощность зависит от интенсивности  $I$  возбуждающего излучения как  $I^{3.3}$ .

В наноплазмонике размеры и форма наноструктуры в значительной мере определяют значения резонансных частот плазмонных колебаний и, как следствие, ее спектр рассеяния. Для создания наноструктуры с заданными оптическими свойствами ее геометрия должна контролироваться с точностью  $\sim \lambda/10$ . Показанное кардинальное изменение спектра нелинейного оптического преобразования SHR-НС при изменении ее геометрии убедительно доказывает, что в нелинейной наноплазмонике необходимо контролировать геометрию наноструктуры с точностью  $\lambda/100$ .

### 3.3. Поляризационные эффекты в SHR

Геометрия SHR-НС имеет явно выраженную анизотропию, определяемую направлением наностержня. Наличие анизотропии, в свою очередь, предполагает зависимость оптического отклика SHR от поляризации падающего излучения. Нами исследована поляризационная зависимость отклика SHR на примере ГТГ. Было рассчитано распределение ближнего поля на возбуждающей частоте при поляризации излучения ортогонально наностержню и вдоль него. Относительное изменение интенсивности поля на основной частоте при изменении поляризации не превышает 40. Экспериментально измеренная зависимость сигнала ГТГ SHR-НС от поляризации возбуждающего излучения показана на рис.4. Видно, что при поляризации излучения, ортогональной наностержню, сигнал ГТГ минимален. При повороте вектора поляризации на 90 $^\circ$  мощность излучения на частоте 3-й гармоники увеличивается в 40000 раз! Такая чрезвычайно высокая чувствительность к поляризации падающего излучения

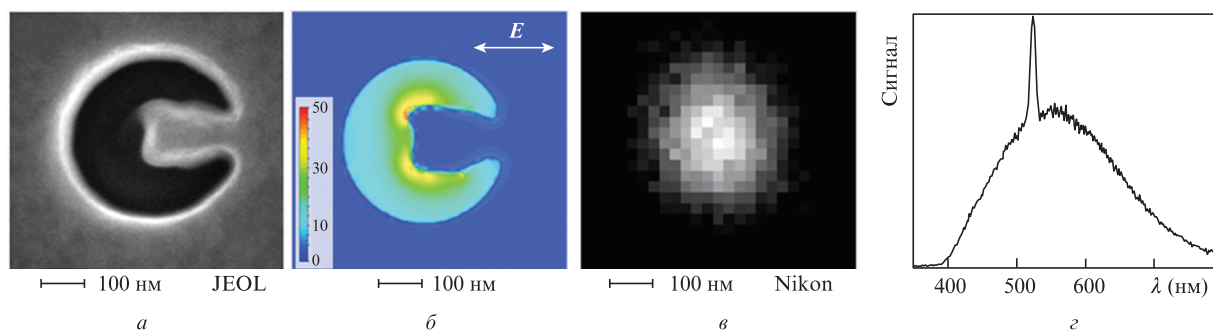


Рис.3. Многофотонная люминесценция SHR-НС, изготовленной в алюминиевой пленке толщиной 100 нм [20]: изображение наноструктуры в электронном микроскопе (а), результат расчета усиления интенсивности электрического поля внутри SHR при облучении наноструктуры плоской монохроматической волной на  $\lambda = 1560$  нм (б), оптическое изображение наноструктуры при ее облучении лазерным излучением на  $\lambda = 1560$  нм с регистрацией в спектральном диапазоне 400–800 нм (в) и спектр излучения многофотонной люминесценции (г).

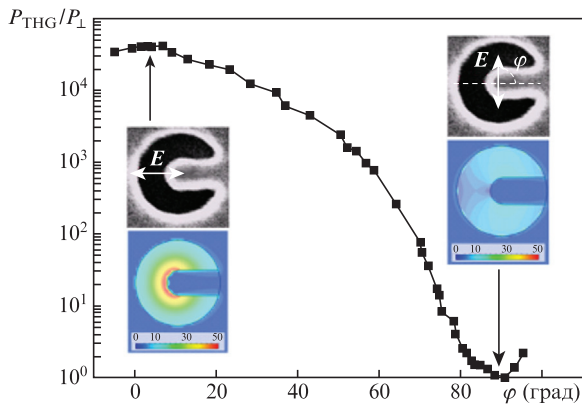


Рис.4. Зависимость интенсивности ГТГ от поляризации возбуждающего излучения для SHR-НС. На вставках приведены результаты расчетов усиления интенсивности электрического поля падающего излучения внутри SHR для максимальной и минимальной мощности ГТГ. Максимальное относительное изменение интенсивности поля вблизи наностержня SHR при вращении поляризации падающего излучения составляет около 50.

является следствием кубической зависимости эффективности ГТГ от интенсивности падающего излучения.

Сильная зависимость ГТГ SHR-НС может иметь важное практическое применение для оптической сенсорики и сверхбыстрых оптических переключателей. Нами продемонстрировано использование SHR-НС для создания прототипа полностью оптического дисплея, в котором пикселями являются отдельные SHR-НС.

Реализованный оптический дисплей представляет собой матрицу  $4 \times 4$  идентичных SHR-НС с расстоянием 1 мкм между SHR (рис.5). Наноструктуры изготовлены в пленке алюминия толщиной 100 нм. Наностержень каждой SHR-НС повернут по отношению к наностержню соседней (следующей) наноструктуры на угол  $11.5^\circ$  (рис.5,а). Функционирует такой оптический дисплей следующим образом. Все SHR-НС освещаются фемтосекундным излучением с  $\lambda = 1560$  нм. Для линейной поляризации излучения вдоль наностержня одной из SHR-НС только эта наноструктура дисплея оказывается в точном резонансе с полем на основной частоте фемтосекундного излучения и именно она становится эффективным источником излу-

чения 3-й гармоники. Таким образом, выбирая определенное направление вектора поляризации излучения можно «включать» определенные пиксели дисплея.

На рис.5,б и в показаны результаты измерений, демонстрирующих принцип работы полностью оптического дисплея. При вращении вектора поляризации фемтосекундного излучения происходит настройка его в резонанс с одной из SHR-НС дисплея, и она становится источником излучения на частоте 3-й гармоники. Например, для адресного обращения к верхнему левому пикселю дисплея на рис.5,а (эта SHR-НС выделена рамкой) вектор поляризации выбран вдоль наностержня. Освещение дисплея в этом случае приводит к возникновению свечения только этого пикселя (на частоте 3-й гармоники) (рис.5,б). При повороте вектора поляризации на  $90^\circ$  он совпадает с направлением наностержня другого SHR (на рис.5,а эта наноструктура в правом столбце выделена рамкой), устанавливается резонанс наноструктуры с падающим излучением, и возникает свечение только этого пикселя (рис.5,в).

В эксперименте наблюдение за работой дисплея проводилось с использованием дополнительной галогеновой лампы, которая осуществляла подсветку дисплея и позволяла однозначно идентифицировать пространственное положение светящегося пикселя. Из спектра излучения лампы с помощью полосового фильтра (шириной 10 нм) вырезалась длина волны 520 нм, и это излучение заводилось на образец через тот же объектив ( $NA = 1.49$ ), который использовался для сбора излучения ГТГ. Освещение на частоте вблизи частоты ГТГ позволяло устранить влияние хроматической aberrации объектива. Благодаря подсветке можно было видеть в рассеянном свете все SHR-НС, образующие оптический дисплей, в виде темных пятен на фоне сигнала рассеяния от алюминиевой пленки (рис.5,б и в).

На рис.6 показана реализация с помощью представленного дисплея простейшего изображения в форме буквы h. В эксперименте поляризация возбуждающего излучения поворачивалась на определенные углы для достижения резонанса фемтосекундного излучения с «нужными» SHR-НС дисплея (на рис.6 даны пунктиром). Как видно из рисунка, изображение, полученное на частоте ГТГ, состоит из дифракционно-ограниченных пятен, образующих букву h.

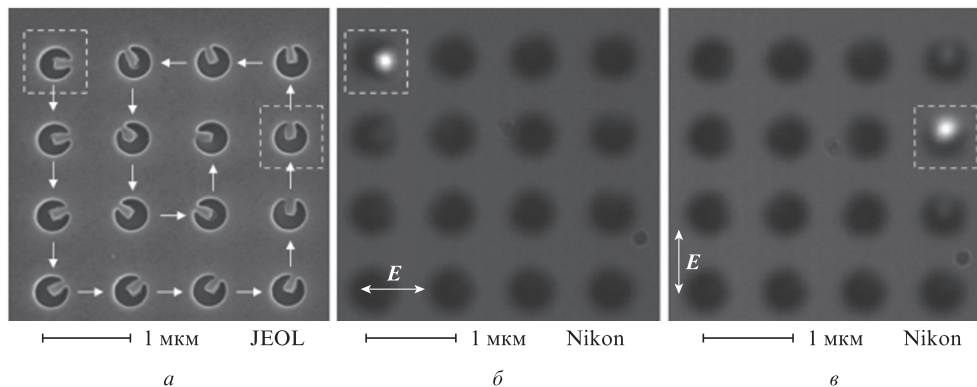


Рис.5. Полностью оптический дисплей на основе SHR-НС [23]: а – изображение оптического дисплея в электронном микроскопе: SHR-наноструктуры сформированы в пленке алюминия толщиной 100 нм в виде матрицы  $4 \times 4$  с шагом 1 мкм (наноструктуры изготавливались в очередности указанной стрелками, при этом стержень каждой последующей наноструктуры повернут на угол около  $11.5^\circ$ ); б – изображение оптического дисплея в оптическом микроскопе при его освещении излучением с поляризацией вдоль наностержня первой SHR-НС (указана рамкой); в – изображение оптического дисплея в оптическом микроскопе при его облучении излучением с поляризацией вдоль направления наностержня последней SHR-НС (указана рамкой). Стрелки на рис.5,б и в показывают направления поляризации возбуждающего излучения.

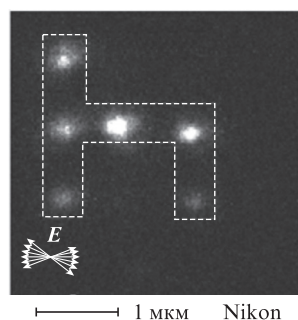


Рис.6. Получение простейшего изображения в форме буквы h с помощью полностью оптического дисплея [23], возбуждаемого излучением на 1560 нм (поляризации указаны стрелками). Пунктирной линией выделены SHR-НС, резонансные к возбуждающему излучению.

Для увеличения пространственного разрешения дисплея мы исследовали возможность уменьшения расстояния между SHR-НС. Хорошо известно, что резонансные плазмонные наноструктуры чувствительны к оптическим свойствам своего окружения. Близкое расположение идентичных наноструктур приводит к смещению их частоты резонанса относительно резонансной частоты отдельной наноструктуры. В эксперименте использовались образцы с матрицами из SHR с различными расстояниями между центрами наноструктур. Измерения показали, что даже для близко расположенных SHR-НС (расстояние между наноструктурами 500 нм, что составляет около  $1/3$  длины волны возбуждающего излучения) возможно независимое управление ГТГ путем изменения поляризации излучения. Измеренный контраст составил около 5. Отметим также возможность сверхбыстрого управления пикселями представленного оптического дисплея: характерные времена релаксации плазмонных колебаний в алюминии могут составлять около 100 ас [24].

#### 4. Заключение

Исследованы нелинейные свойства единичных плазмонных наноструктур. Наибольший интерес представляет новый элемент нанооптики и нанофотоники – SHR, который обладает следующими уникальными свойствами: позволяет реализовать рекордно высокую эффективность генерации третьей гармоники излучения от единичной наноструктуры, превышающую эффективность генерации от наноотверстия на пять порядков, и рекордно высокую

эффективность генерации многофотонной люминесценции; обладает сильно выраженными поляризационными свойствами; позволяет реализовать нано локализованный источник излучения с пространственной локализацией около  $\lambda/15$ ; осуществить полностью оптический контроль нано локализованных источников излучения, расположенных на расстоянии до  $\lambda/3$ . Отметим также возможности дальнейшего повышения эффективности функционирования SHR-наноструктуры с помощью микрорезонаторов на основе фотонных кристаллов [25–28].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №11-02-00804-а, 12-02-00784-а и 13-02-01281), Российского научного фонда и Программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения».

1. Boyd R.W. *Nonlinear Optics* (London: Acad. Press, 2003, p. 127).
2. Palomba S., Danckwerts M., Novotny L. *J. Opt. A*, **11**, 114030 (2009).
3. Bouhelier A., Beversluis M., Hartschuh A., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 013903 (2003).
4. Labardi M. et al. *Opt. Lett.*, **29**, 62 (2004).
5. Stockman M.I. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 057402 (2004).
6. Zheludev N.I., Emelyanov V.I. *J. Opt. A*, **6**, 26 (2004).
7. Canfield B.K. et al. *Nano Lett.*, **7**, 1251 (2007).
8. Renger J., Quidant R., van Hulst N., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 046803 (2010).
9. Kim S. et al. *Nature*, **453**, 757 (2008).
10. Park I.Y. et al. *Nature Photon.*, **5**, 677 (2011).
11. Utikal T. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 113903 (2010).
12. Pacifici D., Lezec H.J., Atwater H.A. *Nature Photon.*, **1**, 402 (2007).
13. MacDonald K.F., Samson Z.L., Stockman M.I., Zheludev N.I. *Nature Photon.*, **3**, 55 (2009).
14. Liu Z.Y. et al. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 649 (2012).
15. Imura K., Nagahara T. and Okamoto H. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13214 (2005).
16. Farrer R.A., Buttereld F.L., Chen V.W., Fourkas J.T. *Nano Lett.*, **5**, 1139 (2005).
17. Biagioni P. et al. *Phys. Rev. B*, **80**, 045411 (2009).
18. Biagioni P. et al. *Nano Lett.*, **12**, 2941 (2012).
19. Shahbazyan T.V. *Nano Lett.*, **13**, 194 (2003).
20. Melentiev P.N. et al. *Opt. Express*, **21**, 13896 (2013).
21. Melentiev P.N. et al. *Laser Phys. Lett.*, **10**, 075901 (2013).
22. Константинова Т.В. и др. *ЖЭТФ*, **144**, 27 (2013).
23. Melentiev P.N. et al. *Opt. Lett.*, **38**, 2274 (2013).
24. Stockman M.I., Kling M.F., Kleiberg U., Krausz F. *Nature Photon.*, **1**, 539 (2007).
25. Melentiev P.N. et al. *Opt. Express*, **19**, 22743 (2011).
26. Melentiev P.N. et al. *Opt. Express*, **20**, 19474 (2012).
27. Melentiev P.N., Afanasiev A.E., Balykin V.I. *Phys. Rev. A*, **88**, 053841 (2013).
28. Treshin I.V., Klimov V.V., Melentiev P.N., Balykin V.I. *Phys. Rev. A*, **88**, 023832 (2013).