

УДК 535.14; 535.34

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОАНТЕНН НА ОСНОВЕ МАССИВОВ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ V-ОБРАЗНЫХ СТРУКТУР В СРЕДНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

Д. А. Чубич¹, Р. Д. Звагельский^{1,2}, А. В. Писаренко¹, Е. С. Жукова¹,
А. Г. Витухновский^{1,2}

В работе проведены экспериментальные исследования поляриационно-разрешенных спектров ИК-пропускания, ИК-отражения и ИК-поглощения массивов золотых V-образных структур при различных периодах структур. Для формирования локальной области усиленного электромагнитного поля в субволновых нанозазорах также использовались массивы, в которых элементарная ячейка состояла из двух V-образных структур, обращенных друг к другу острыми углами с зазорами 0, 50, 100 нм. Представлены результаты сопоставления спектральных данных с результатами измерений размерных параметров с помощью методов атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, а также показана возможность применения изготовленных структур для достижения эффекта поверхностно-усиленного ИК-поглощения на квантовых точках.

Ключевые слова: плазмонные наноантенны, линейный дихроизм, поверхностно-усиленная ИК-спектроскопия.

Введение. Перспективным направлением для улучшения чувствительности детекторов излучения для среднего ИК-диапазона, работающих при температуре окружающей среды, является объединение достаточно простой и недорогой технологии коллоидных квантовых точек [1] с оптическими металлическими наноантеннами, которые за последнее время нашли широкое применение в качестве сенсоров [2], в солнечной энергетике

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Россия, Долгопрудный, Институтский пер., д. 9; e-mail: chubich.conference@gmail.com.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

[3] и в нелинейной оптике [4]. Благодаря изменению геометрии плазмонных наноплазмонных антенн возможно регулировать их резонансный отклик и тем самым вносить различные фазовые сдвиги в оптический путь. В этой связи двулучепреломляющие массивы двумерных V -образных оптических антенн, имеющих две ортогональные моды колебаний, представляют особый интерес в качестве широкополосных анизотропных оптических элементов [5].

Существующий интерес в объединении коллоидных квантовых точек с оптическими наноплазмонными структурами связан со способностью последних локализовать в своей окрестности усиленное за счет плазмонных эффектов электромагнитное поле [6–10]. Так, совмещение чувствительных в среднем ИК-диапазоне квантовых точек с золотыми наностержнями позволило увеличить чувствительность детектирования на несколько порядков [11]. Также согласование области поглощения коллоидных квантовых точек с плазмонными структурами [12, 13] позволяет существенно увеличить поглощение в тонких пленках коллоидных квантовых точек за счет эффекта поверхностно-усиленного инфракрасного поглощения [14].

Актуальность исследования оптических свойств плазмонных наноплазмонных антенн обусловлена возможностью применения эффекта SEIRA (Surface Enhanced Infra Red Absorption, поверхностно-усиленное ИК-поглощение) [16, 17] для создания эффективных ИК-детекторов [18] для диапазона 3–6 мкм.

Изготовление плазмонных структур и контроль их размерных параметров. Для создания плазмонных структур использовался следующий подход: создание шаблона с помощью метода электронно-лучевой литографии с последующей взрывной металлизацией (lift-off). Электронно-лучевая литография с резистом AR-P и тонким адгезивным слоем хрома осуществлялась с помощью установки Crestec CABL-9000C по специально разработанному шаблону, обеспечивающему требуемые размерные параметры структур. Затем напылялся слой золота заданной толщины (80 нм) и осуществлялась операция взрывной металлизации (lift-off) в изопропиловом спирте и N -метил-2-пирролидоне. Морфология полученных структур была исследована при помощи атомно-силового микроскопа (Solver Pro M, NT-MDT) в контактном и полуконтактном режимах для прецизионного определения высоты сформированных структур, а также при помощи растрового электронного микроскопа (рис. 1) и темнопольного оптического микроскопа.

На рис. 1 представлено РЭМ-изображение фрагмента массива встречных плазмонных V -образных золотых структур с зазором 100 нм.

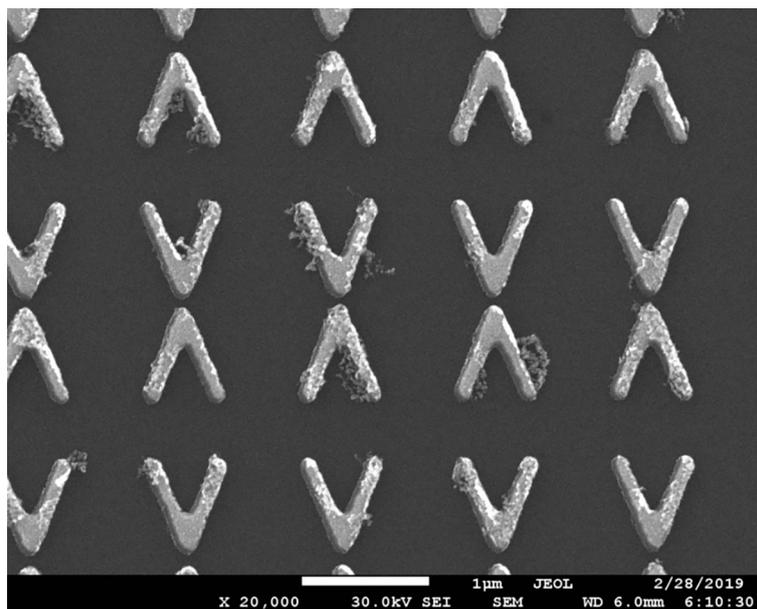


Рис. 1: Изображение в растровом электронном микроскопе фрагмента массива плазмонных V-образных структур.

Создание тестового аналитического слоя (20 нм и более) для возможности применения эффекта SEIRA на плазмонных структурах осуществлялось олигомером PETA и квантовыми точками PbS и PbS/CdS с помощью метода спин-коатинга (spin-coating) аналогично описанному в [19]. Для создания модельного органического слоя с толщиной менее 20 нм в контрольных экспериментах использовалось термическое вакуумное напыление. Контроль толщины аналитических слоев квантовых точек и органических слоев модельного вещества осуществлялся с помощью АСМ-микроскопии (рис. 2). По этим данным толщина слоя квантовых точек составила 20 нм и 40 нм для однослойного и двухслойного осаждения соответственно.

Результаты фурье ИК-спектроскопии и их обсуждение. Спектральные исследования проводились с применением инфракрасного фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v с микроскопной приставкой Nuregion 2000. Были измерены абсолютные величины коэффициентов пропускания и отражения и на их основе рассчитан коэффициент поглощения массивов V-образных структур, расположенных на подложке из монокристаллического кремния, в диапазоне частот от 500 до 8000 см^{-1} (1.25–20 $\mu\text{м}$) для двух ортогональных линейных поляризаций вектора **E** электромагнитной волны, ориентированного вдоль и перпендикулярно направлению зазора между плазмонными структурами, как показано на рис. 3. Экспериментальные исследования спектральных свойств

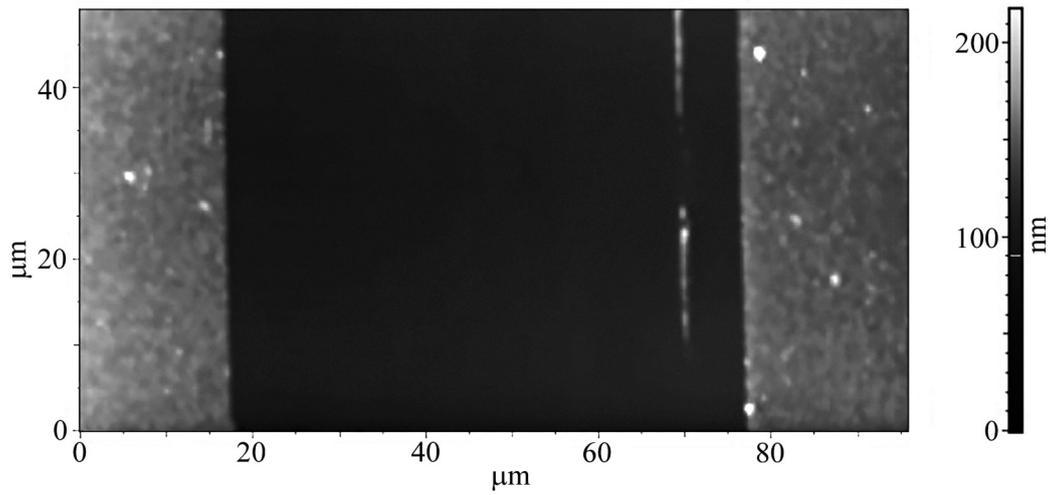


Рис. 2: АСМ-изображение аналитического слоя квантовых точек PbS/CdS толщиной 20 нм.

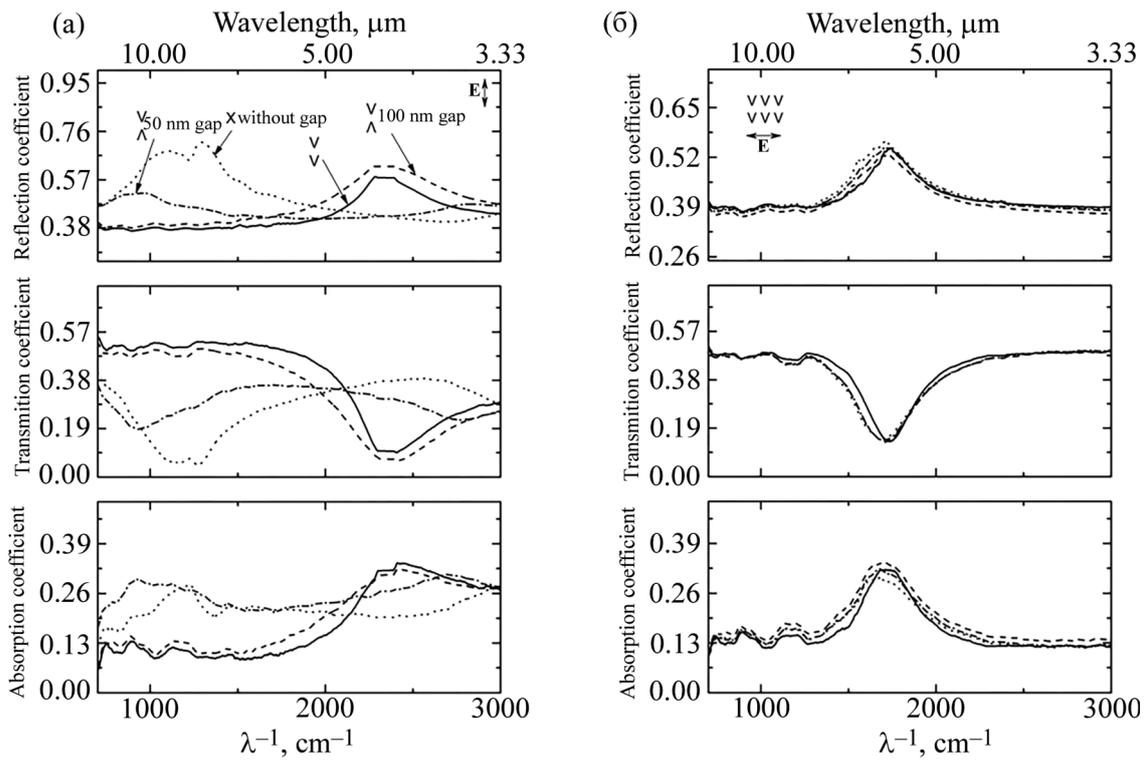


Рис. 3: Поляризационно-разрешенные спектры ИК-отражения, пропускания и поглощения массивов V-образных структур с направлением поляризации падающего излучения вдоль зазора (а) и перпендикулярно зазору (б).

были проведены для массивов плазмонных “встречных” V -образных структур с различными величинами зазоров: без зазоров (“ X ”), 50 нм, 100 нм и 1.5 мкм (“ V ”). На спектральных зависимостях (рис. 3) отчетливо видно проявление линейного дихроизма для массива V -образных структур, в виде смещения пика частотной зависимости поглощения в спектрах отражения и провала в спектрах пропускания. При этом только для вертикальной поляризации вектора напряженности электрического поля (рис. 3(а)) наблюдается зависимость положения пика от величины зазора между структурами. Эта особенность в спектрах появляется в результате плазмонного резонанса в наномантеннах, интенсивность и частотное положение которого сильно зависят как от геометрических параметров единичных структур, так и от расстояния между структурами и их периодичности, когда локально усиленные электромагнитные поля в ближней волновой зоне отдельных структур начинают взаимодействовать и приводить к коллективным эффектам. Поскольку, как показывает моделирование в COMSOL Multiphysics, горячие точки находятся именно в местах зазора, эффекты коллективного взаимодействия должны проявляться при уменьшении расстояния между структурами. Из рис. 3 видно, что для двух дизайнов структур – регулярного массива V -образных структур (“ V ”, сплошная кривая) и встречных V -образных структур с расстояниями между вершинами сопряженных V -структур около 100 нм (пунктирная кривая) – положения плазмонных резонансов совпадают как для поляризации вдоль зазора, так и для поляризации, перпендикулярной зазору, из чего можно сделать вывод об отсутствии взаимодействия между локальными полями. Взаимодействие между структурами становится существенным при расстоянии в 50 нм (пунктир с точкой), когда в ИК-спектрах для вертикальной ориентации напряженности электрического поля линейно-поляризованного падающего ИК-излучения появляются две особенности: резонанс на независимых антеннах и более низкочастотный коллективный отклик. Для структур без зазора (“ X ”, точечная кривая на рис. 3) низкочастотный пик дополнительно расщепляется на два. Подобные спектральные особенности могут указывать на реализацию режима сильной связи для взаимодействующих структур (50 нм и менее) при освещении линейно-поляризованным ИК-излучением с направлением поляризации вдоль зазора. При этом для обоих массивов (50 нм зазор и в его отсутствие) никаких дополнительных особенностей по сравнению с невзаимодействующими структурами (V -образные) для горизонтальной ориентации \mathbf{E} не наблюдается.

На основе анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что смена характера взаимодействия с режима сильной связи к режиму слабой связи происхо-

дит на масштабах от 50 нм до 100 нм, что находится в соответствии с теоретическими расчетами для плазмонных димеров [20].

Заключение. В работе проведены экспериментальные исследования поляризационно-разрешенных спектров ИК-пропускания, ИК-отражения и ИК-поглощения массивов золотых V -образных структур при различных периодах структур. Для формирования локальной области усиленного электромагнитного поля в субволновых нанозазорах также использовались массивы, в которых элементарная ячейка состояла из двух V -образных структур, обращенных друг к другу “острыми” углами с зазорами (0 нм, 50 нм, 100 нм). Представлены результаты сопоставления спектральных данных с результатами измерений размерных параметров структур с помощью методов атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Рассмотрена возможность применения изготовленных массивов плазмонных наноплазмонных антенн в качестве подложек для достижения эффекта SEIRA на квантовых точках PbS и PbS/CdS. Эффект поверхностно-усиленного ИК-поглощения [21] для подобных структур объясняется с точки зрения эффекта Фано при взаимодействии плазмонного резонанса в наноплазмонных антеннах на основе массивов V -образных структур с молекулярным резонансом в случае модельного аналитического органического вещества, а также взаимодействием основной моды плазмонного резонанса в наноплазмонных антеннах с экситонным резонансом квантовой точки, соответственно.

Исследования спектральных свойств и изготовление структур выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 17–79–20418. Возможность проведения тонких экспериментов по анализу морфологии созданных структур с помощью АСМ и РЭМ-микроскопии дали гранты РФФИ № 18–32–01051 и 17–02–01408 соответственно.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Guyot-Sionnest and J. A. Roberts, *Appl. Phys. Lett.* **107**(25), 253104 (2015).
- [2] Y. Yifat, M. Eitan, Z. Iluz, et al., *Nano Lett.* **14**(5), 2485 (2014).
- [3] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, et al., *Science* **332**(6030), 702 (2011).
- [4] K. D. Ko, A. Kumar, K. H. Fung, et al., *Nano Lett.* **11**(1), 61 (2011).
- [5] M. A. Kats, P. Genevet, G. Aoust, et al., *PNAS* **109**(31), 12364 (2012).
- [6] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, *Adv. Opt. Photonics* **1**(3), 438 (2009).
- [7] L. Novotny and N. van Hulst, *Nat. Photonics* **5**(2), 83 (2011).
- [8] P. Biagioni, J.-S. Huang, and B. Hecht, *Rep. Prog. Phys.* **75**(2), 24402 (2012).

- [9] T. Lewi, P. P. Iyer, N. A. Butakov, et al., *Nano Lett.* **15**(12), 8188 (2015).
- [10] A. Bonakdar and H. Mohseni, *Opt. Lett.* **38**(15), 2726 (2013).
- [11] M. Chen, L. Shao, S. V. Kershaw, et al., *ACS Nano* **8**, 8208 (2014).
- [12] E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, et al., *Nano Lett.* **14**, 2715 (2014).
- [13] Xin Tang, Xiaobing Tang, and King Wai Chiu Lai, *ACS Photonics* **3**, 2396 (2016).
- [14] K. Weber, M. L. Nesterov, T. Weiss, et al., *ACS Photonics* **4**, 45 (2017).
- [15] A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 201 (1980).
- [16] D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, R. D. Zvagelsky, et al., *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* **1092**, 012021 (2018).
- [17] S. Bagheri, K. Weber, T. Gissibl, et al., *ACS Photonics* **2**(6), 779 (2015).
- [18] S. Keuleyan, E. Lhuillier, V. Brajuskovic, et al., *Nat. Photonics* **5**(8), 489 (2011).
- [19] А. Г. Витухновский, Р. Д. Звагельский, Д. А. Колымагин и др., *Опт. и спектр.* **126**(1), 62 (2019).
- [20] Sergey Belan, Vladimir Parfenyev, and Sergey S. Vergeles, *Optical Materials Express* **5**, 2843 (2015).
- [21] Thomas G. Mayerhöfer and Jürgen Popp, *Nanophotonics* **7**(1), 39 (2018).

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.

После доработки 24 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 ноября 2019 г.