

Генерация третьей гармоники в плазмонных метаповерхностях, изготовленных методом прямой фемтосекундной лазерной печати

Д. В. Павлов⁺, А. Б. Черепашин⁺, А. Ю. Жижченко⁺, А. А. Сергеев^{†*}, Е. В. Мицай⁺, А. А. Кучмижак^{+×1)},
С. И. Кудряшов^{°1)}

⁺Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, 690041 Владивосток, Россия

^{*}The Hong Kong University of Science and Technology, 999077 Hong Kong SAR, China

[×]Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия

[°]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 апреля 2024 г.

После переработки 12 апреля 2024 г.

Принята к публикации 13 апреля 2024 г.

Метод прямой безабляционной фемтосекундной лазерной печати был использован для изготовления метаповерхности в виде упорядоченных массивов полых нановыпуклостей на поверхности тонкой пленки золота. Наличие резонансных провалов в спектрах отражения изготовленных метаповерхностей, а также 100-кратное резонансное усиление интенсивности генерации третьей гармоники при спектральном согласовании наблюдаемых оптических резонансов структуры и длины волны накачки основной гармоники указывает на наличие в таких упорядоченных наноструктурах высокодобротных коллективных плазмонных резонансов, связанных с возбуждением и деструктивной интерференцией плазмон-поляритонных волн.

DOI: 10.31857/S1234567824100057, EDN: PDFVGM

1. Явление возбуждения индуцированных внешним электромагнитным полем резонансных колебаний электронной плотности на границе металл–диэлектрик, так называемых поверхностных плазмон-поляритонных (ПП) волн, широко применяется в передовых оптоэлектронных и сенсорных устройствах для усиления взаимодействия оптического излучения с веществом на наномасштабе [1–3]. Такие колебания могут поддерживаться как единичными наноструктурами, как правило, изготовленными из благородных металлов (локализованные плазмонные резонансы), так и возбуждаться в специальном образом спроектированных массивах таких наноструктур, часто называемых метаповерхностями. Когерентное согласование рассеянных на наноструктурах электромагнитных волн, с бегущими и локализованными в наноструктурах ПП волнами позволяет частично компенсировать, за счет интерференционного подавления радиационных потерь, высокие омические потери в используемых металлах, обеспечивая возбуждение коллективных плазмонных мод с высокой добротностью [4]. К таким типам мод можно отнести так называемые квази-связанные состояния в континууме (КССК), возможность возбужде-

ния которых в плазмонных наноструктурах, а также практического использования ряда передовых задач в нелинейной оптике, наноплазмонике и сенсорике активно исследуется в последние годы [5–9]. Вместе с тем, практическое использование поддерживающих высокодобротные моды плазмонных метаповерхностей, очевидно, уже в ближайшем будущем потребует наличия масштабируемых и эффективных методов изготовления и тиражирования, остающегося прерогативой дорогостоящих многостадийных литографических методов.

В данной работе сообщается об изготовлении плазмонных метаповерхностей поддерживающей высокодобротные коллективные моды в ближней ИК области спектра, методом безабляционной фемтосекундной лазерной печати. Наличие указанных мод подтверждается сравнительными результатами исследования оптических (инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия) и нелинейно-оптических (генерация третьей гармоники, ГТГ) свойств изготовленных наноструктур.

2. Изготовление упорядоченных массивов нановыпуклостей осуществлялось с использованием метода прямой фс лазерной печати на поверхности тонких (толщиной 50 нм) пленок золота, нанесенных на стеклянные подложки методом термического оса-

¹⁾e-mail: alex.iacp.dvo@mail.ru; sikudr@lebedev.ru

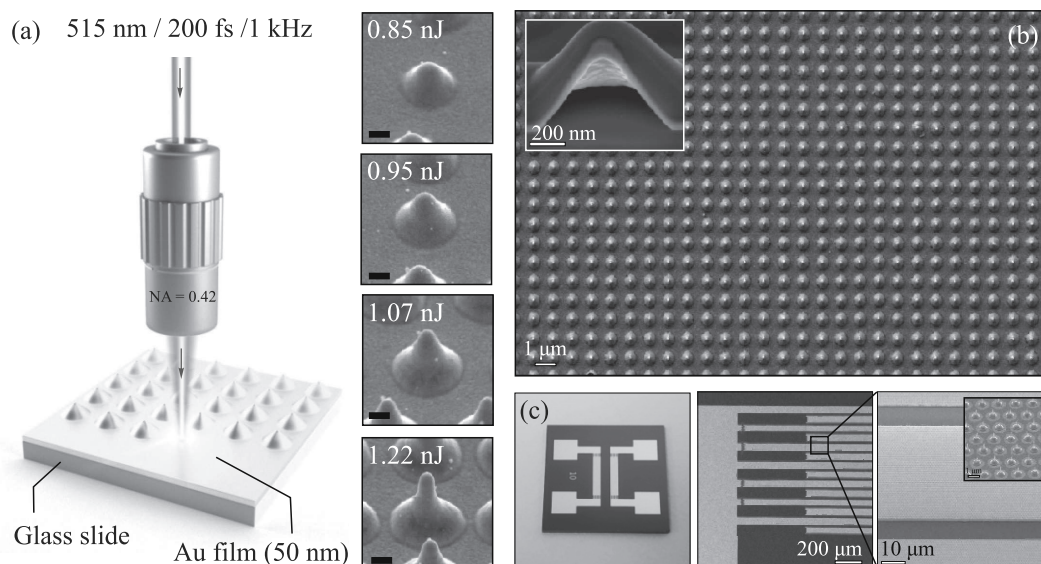


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Схематическое изображение процесса изготовления плазмонных метаповерхностей методом безабляционной фемтосекундной лазерной печати на поверхности тонких пленок золота (слева), а также серия СЭМ-изображений, иллюстрирующих эволюцию геометрии единичной нановыпуклости при увеличении энергии в импульсе E от 0.85 до 1.22 нДж. Масштабная метка – 200 нм. (б) – СЭМ-снимок упорядоченного массива нановыпуклостей, изготовленных при $E = 1.22$ нДж и межструктурным расстоянием $d = 1$ мкм. (с) – Оптическое (слева), а также СЭМ-изображения поверхности встречно-щелевых золотых электродов на кремниевой подложке с записанными на них массивами плазмонных нановыпуклостей

ждения в вакууме со скоростью 0.7 нм/с. Излучение второй гармоники (515 нм) фс-лазерного Yb:KGW-источника (Pharos, Light Conversion; 200 фс, 1 КГц) фокусировалось на поверхность золотой пленки объективом с числовой апертурой $NA = 0.42$, обеспечивая возможность контролируемой печати массивов нановыпуклостей с минимальным периодом до $d = 0.9$ мкм по принципу один импульс – одна структура. Развертка лазерного пучка по поверхности пленки осуществлялась при помощи системы линейных нанопозиционеров (Aerotech), обеспечивающих возможность перемещения мишени с золотой пленкой с точностью до 0.12 мкм (рис. 1а). Энергия в импульсе (E) контролировалась с помощью фотоприемника и варьировалась в диапазоне от 0.7 до 2 нДж, обеспечивая вариацию геометрической формы нановыпуклостей.

Типичный снимок сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), иллюстрирующий морфологию поверхности золотой пленки с напечатанным массивом нановыпуклостей (размером 300×300 мкм² при $d = 1$ мкм) приведен на рис. 1б, демонстрируя высокую воспроизводимость геометрии отдельных структур в массиве. Во многом, это связано с отсутствием при формировании нановыпуклостей абляционного выноса материала в виде расплавленных наночастиц и их последующего переосаждения на поверхность

пленки. С учетом использованной частоты следования импульсов в 1 КГц, процесс изготовления занимает не больше 2-х минут и может быть существенно ускорен при использовании более высокочастотных лазерных источников в сочетании с методами мультиплексирования лазерных пучков. Нановыпуклости имеют полую геометрию, что подтверждается результатами СЭМ-визуализации поперечных разрезов отдельных структур, изготовленных с использованием сфокусированного ионного пучка (вставка на рис. 1б). Формирование таких полых наноструктур происходит вследствие акустической релаксации локального расплавленного под действием лазерного облучения участка золотой пленки и его последующей рекристаллизации [10–12]. Энергия вложенного в пленку лазерного импульса позволяет контролировать геометрию наноструктур, варьирующуюся от небольших нановыпуклостей параболической формы (при E несколько выше порога модификации пленки $E_{th} = 0.7$ нДж) до высокоаспектных нано-острий (при $E > 1.2$ нДж), как показано на серии СЭМ-снимков на вставке рис. 1а. Метод фс-лазерной печати обеспечивает возможность прецизионной поточечной нанофабрикации массивов нановыпуклостей контролируемой геометрии и периода с высокой точностью и повторяемостью (стабильность энергии в импульсе для использованного лазерного источника

составляет 0.5 %) даже на мишенях с нетривиальной геометрией. В качестве примера, на рис. 1с приведен результат формирования различных массивов нановыпуклостей на поверхности встречно-щелевых контактов из золота, нанесенных через маску на поверхность объемной монокристаллической кремниевой подложки со слоем диоксида кремния толщиной 0.1 мкм.

3. Упорядоченные массивы нановыпуклостей поддерживают возбуждение и деструктивную интерференцию когерентных колебаний свободных электронов (или ПП волн), которые можно идентифицировать в ближнем и среднем ИК диапазонах по характерным провалам, наблюдаемым в спектрах отражения указанных структур [13–15]. Проведенные в работе [16] численные расчеты локальной структуры электромагнитных полей вблизи поверхности массива нановыпуклостей при их резонансном возбуждении, а также результаты моделирования модового состава таких структур указывают, что наблюдаемый резонансный плазмонный отклик может быть связан с возбуждением высокодобротных мод типа квази-связанных состояний в континууме (КССК). Частично данный факт подтверждается наблюдаемым нетривиальным поведением резонансного отклика, наблюдаемого в эксперименте при одновременной вариации периода расположения нановыпуклостей в массиве d , а также их геометрии. В частности, для фиксированной геометрии нановыпуклостей положение наблюдаемого на длине волны λ_R резонанса ожидаемо линейно масштабируется с периодом расположения наноструктур в массиве d , что является типичным при возбуждении коллективных плазмонных мод в периодических структурах [4]. Вместе с тем, при фиксированном периоде d , описанная выше эволюция геометрии наноструктур, достигающаяся за счет увеличения вложенной энергии в импульсе E (как показано на рис. 1а), также приводит к существенному смещению наблюдаемого резонансного отклика в сторону больших длин волн. Это указывает на существенный вклад геометрии единичных структур, поддерживающих собственные локализованные плазмонные моды, как на эффективность возбуждения/интерференции ПП волн, так и на спектральное положение наблюдаемого резонанса. Две серии Фурье-ИК спектров отражения (Bruker, Vertex 70v и Hyperion 1000) массивов (размером 300×300 мкм²) золотых нановыпуклостей (рис. 2а, б), изготовленных при фиксированной $E = 0.85$ нДж и $d = 0.9$ – 1.2 мкм, а также фиксированном $d = 0.9$ мкм и $E = 0.85$ – 1.22 нДж, иллюстрируют описанные тренды, указывая на

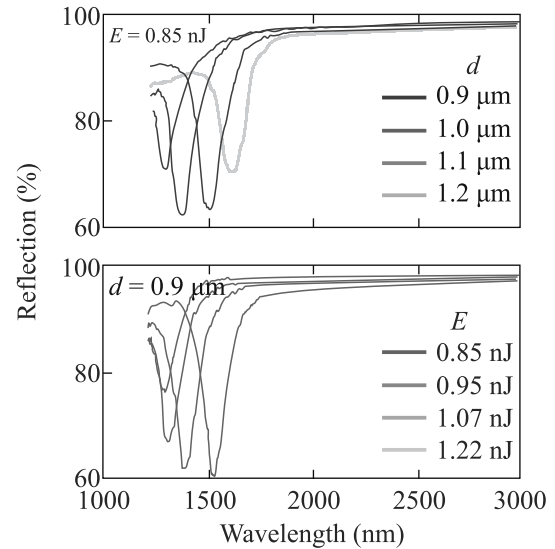


Рис. 2. (Цветной онлайн) Серия спектров Фурье-ИК отражения, измеренных от серии плазмонных метаповерхностей размером 300×300 мкм², изготовленных при фиксированной энергии в импульсе $E = 0.85$ нДж и варьирующемся периоде расположения структур в массиве $d = 0.9$ – 1.2 мкм (верхняя панель), а также фиксированном периоде $d = 0.9$ мкм и варьирующейся энергией $E = 0.85$ – 1.22 нДж (нижняя панель)

необходимость согласования спектрального положения локальных (геометрических) плазмонных резонансов, определяемых геометрией единичных нановыпуклостей, и характерного расстояния d между ними для обеспечения детектирования интенсивного резонансного отклика. Следует отметить, что при таком согласовании характерная амплитуда наблюдаемого в спектре Фурье-ИК отражении резонанса достигает 40 % при добротности $\sim \lambda_R/\Delta\lambda \approx 10$ – 13 ($\Delta\lambda$ – спектральная полуширина провала). Систематические исследования оптических свойств метаповерхностей, изготовленных при одинаковых параметрах, указывают на воспроизводимость спектрального положения коллективного резонанса с точностью ± 25 нм при вариации его амплитуды в пределах ± 3 %.

4. Резонансное возбуждение ПП сопровождается локализацией и усилением амплитуды электромагнитных полей вблизи поверхности плазмонных нановыпуклостей. Наличие таких полей подтверждается проведенными ранее результатами численного моделирования [16], а также экспериментально продемонстрированным усилением спонтанной эмиссии нанесенного на массив структур нанослоя квантовых точек теллурида ртути при спектральном согласовании спектра эмиссии и коллективного резо-

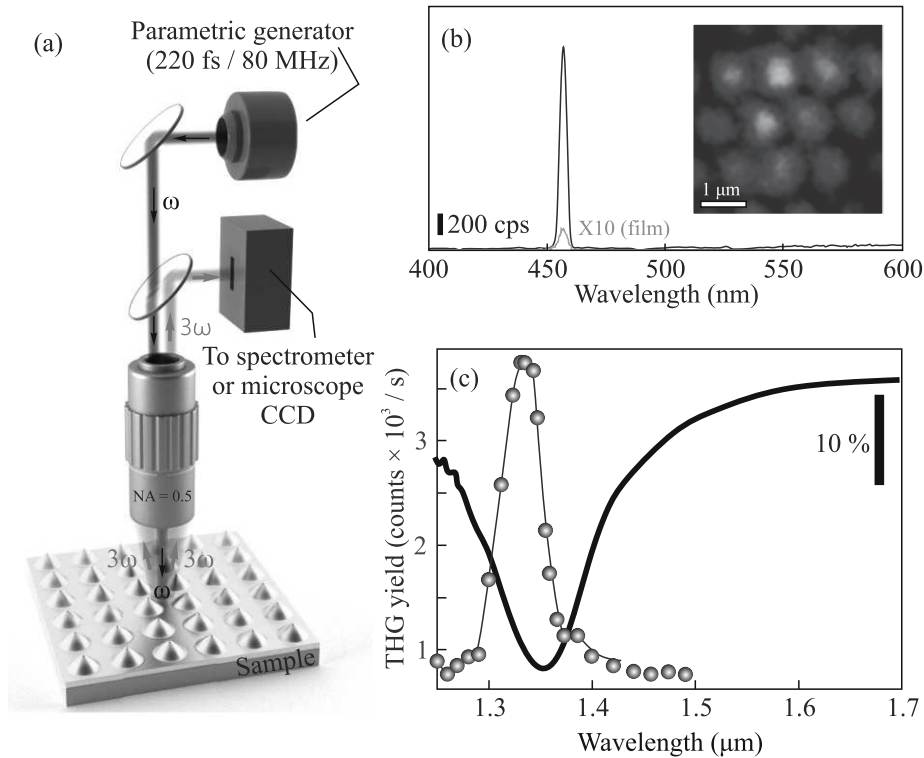


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Схема накачки и регистрации сигнала ГТГ от плазмонных метаповерхностей, состоящих из массивов полых нановыпуклостей на поверхности золотой пленки ($d = 0.9 \mu\text{м}$; $E = 0.95 \text{ нДж}$). (б) – Типичный спектр ГТГ указанных наноструктур в сравнении с аналогичным спектром, измеренным от ровной поверхности золотой пленки. Длина волны и средняя мощность излучения накачки наноструктур на основной гармонике – 1370 нм и 40 мВт , соответственно. На вставке приведено микроскопическое изображение плазмонной метаповерхности в режиме ГТГ. (с) – Зависимость интенсивности сигнала ГТГ от длины волны накачки на основной гармонике (синие маркеры), а также спектр Фурье-ИК отражения соответствующей метаповерхности (серая кривая)

нанса структуры [17]. В данной работе, исследование плазмонного отклика массивов нановыпуклостей, изготовленных методом безабляционной лазерной печати, впервые проводилось методом измерения интенсивности ГТГ, возбуждавшейся параметрическим фс-лазерным генератором (ТОРОЛ, Авеста-проект), обеспечивающим возможность перестройки длины волны накачки в спектральном диапазоне возбуждения коллективного плазмонного резонанса. В данных экспериментах излучение накачки (220 фс , 80 МГц) на длине волны основной гармоники ($\lambda_\omega = 1230\text{--}1500 \text{ нм}$) фокусировалось посредством объектива с числовой апертурой $\text{NA} = 0.5$, обеспечивая возбуждение участка поверхности образца с плазмонными нановыпуклостями диаметром в $15 \mu\text{м}$, при соответствующей настройке размера входного лазерного пучка в объектив при помощи системы из двух линз (рис. 3а). Сигнал третьей гармоники собирался указанным объективом и направлялся посредством спектрально-селективного светоделительного куба на ПЗС-камеру оптического микроскопа или

на конфокально-связанный спектрометр, объединяющий монохроматор и чувствительную охлаждаемую ПЗС-камеру (Shamrock 303i/Newton, Andor). Типичный спектр ГТГ, полученный при возбуждении массива плазмонных нановыпуклостей ($d = 0.9 \mu\text{м}$; $E = 0.95 \text{ нДж}$) на длине волны накачки $\lambda_\omega = \lambda_R = 1370 \text{ нм}$ приведен на рис. 3б, демонстрируя нелинейную эмиссию на длине волны $\lambda_{3\omega} = \lambda_\omega/3 \approx 456.6 \text{ нм}$ и интенсивность сигнала, превышающую таковую от поверхности ровной золотой пленки практически на 2 порядка. Оптическая визуализация плазмонной метаповерхности в режиме генерации третьей гармоники указывает, что поверхность нановыпуклостей являются наиболее интенсивным источником детектируемого сигнала вследствие ожидаемого усиления локальной амплитуды электромагнитного поля на длине волны возбуждения, согласованной с λ_R (вставка, рис. 3с). Следует отметить, что особенности пропускания спектрально-селективных элементов в используемой оптической установке не позволяют регистри-

ровать эффект генерации второй гармоники, также наблюдающийся в плазмонных наноструктурах вследствие нарушения симметрии на границе раздела [18].

Зависимость интенсивности ГТГ от интенсивности накачки следует кубическому степенному закону, подтверждая трехфотонный характер поглощения для данного нелинейного процесса. Вместе с тем, даже незначительная спектральная отстройка длины волны накачки λ_ω от положения коллективного плазмонного резонанса на ± 30 нм приводит к драматическому снижению величины $I_{3\omega}$ практически на порядок (синяя кривая, рис. 3с). Систематические измерения зависимости сигнала генерации третьей гармоники от длины волны накачки λ_ω позволили восстановить спектральную форму резонанса, которая оказалась практически в 2 раза более узкой ($\Delta\lambda_{NL} \approx 50$ нм) в сравнении с наблюдаемой в спектре Фурье-ИК отражения полуширины провала ($\Delta\lambda \approx 110$ нм). Указанное несоответствие может быть связано с использованием отражательного объектива с достаточно высокой числовой апертурой ($NA = 0.5$) для измерения Фурье-ИК спектров отражения массивов нановыпуклостей размером 300×300 мкм². Это приводит к возбуждению наноструктур под углами, отличными от нормального падения, приводя к увеличению полуширины $\Delta\lambda$ детектируемого резонансного пика. Следует отметить, что об уменьшении добротности $Q \sim \lambda_R/\Delta\lambda$ коллективных резонанса типа КССК массива плазмонных наноструктур при увеличении числовой апертуры объектива, использующегося для сбора оптического сигнала, сообщалось в работах [19, 20]. Кроме того, измерения плазмонного отклика методом генерации третьей гармоники носят более локальный характер, минимизирующий возможную вариацию геометрической формы нановыпуклостей от структуры к структуре. Небольшое рассогласование максимумов плазмонного отклика в линейных и нелинейных оптических измерениях может быть связано с небольшим отклонением угла падения излучения накачки основной гармоники относительно нормали к поверхности золотой пленки, а также наличием угловой дисперсии коллективной плазмонной моды. Вместе с тем, измеренная по вариации нелинейного ГТГ отклика добротность коллективного плазмонного резонанса массива плазмонных нановыпуклостей, изготовленных методом прямой фемтосекундной лазерной печати, достигает значения $Q \sim \lambda_R/\Delta\lambda_{NL} \approx 27$, что находится на уровне лучших экспериментальных демонстраций поддерживающих КССК плазмонных метаповерхностей, реализованных с исполь-

зованием дорогостоящих многостадийных литографических методов [19–21].

5. В заключение, представлены результаты по изготовлению с использованием методов прямой фемтосекундной лазерной печати плазмонных метаповерхностей, состоящих из упорядоченных полых золотых нановыпуклостей, а также исследованию их оптических и нелинейных оптических свойств. Продемонстрировано, что изготовленная метаповерхность демонстрирует регистрируемые в спектре Фурье-ИК отражения высокодобротные коллективные плазмонные резонансы, обеспечивающие усиление ГТГ на два порядка в сравнении ровной золотой пленки при спектральном согласовании резонанса структуры с длиной волны накачки основной гармоники. Анализ интенсивности ГТГ как функции длины волны накачки указывает на достижение величины добротности коллективного плазмонного резонанса на уровне передовых метаповерхностей поддерживающих квази-связанные состояния в континууме, указывая на перспективность применения масштабируемых методов фс-лазерной печати для изготовления резонансных наноструктур под различные задачи реализации передовых сенсорных устройств, а также нано- и нелинейной оптики.

Финансирование работы. Работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда (проект 21-79-10197).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **9**(3), 193 (2010).
2. H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
3. A. G. Brolo, *Nat. Photon.* **6**(11), 709 (2012).
4. V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, *Chem. Rev.* **118**, 5912 (2018).
5. C. W. Hsu, B. Zhen, A. D. Stone, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 13 (2016).
6. C. Huang, C. Huang, C. Zhang, S. Xiao, Y. Wang, Y. Fan, Y. Liu, N. Zhang, G. Qu, H. Ji, J. Han, L. Ge, Y. Kivshar, and Q. Song, *Science* **367**, 1018 (2020).
7. A. Tittl, A. Leitis, M. Liu, F. Yesilkoy, D. Y. Choi, D. N. Neshev, Y. S. Kivshar, and H. Altug, *Science* **360**, 1105 (2018).
8. K. Koshelev, S. Kruk, E. Melik-Gaykazyan, J.-H. Choi, A. Bogdanov, H.-G. Park, and Y. Kivshar, *Science* **6475**, 288 (2020).
9. K. L. Koshelev, Z. F. Sadrieva, A. A. Shcherbakov, Y. S. Kivshar, and A. A. Bogdanov, *Phys.-Uspekhi* **93**, 528 (2023).

10. X.W. Wang, A.A. Kuchmizhak, X. Li, S. Juodkazis, O.B. Vitrik, Yu.N. Kulchin, V.V. Zhakhovsky, P.A. Danilov, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, and N.A. Inogamov, *Phys. Rev. Appl.* **8**, 044016 (2017).
11. P.A. Danilov, D.A. Zayarny, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, A.A. Kuchmizhak, O.B. Vitrik, Yu.N. Kulchin, V.V. Zhakhovsky, and N.A. Inogamov, *JETP Lett.* **104**, 759 (2017).
12. N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovsky, and V.A. Khokhlov, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 1 (2016).
13. D. Pavlov, S. Syubaev, A. Kuchmizhak, S. Gurbatov, O. Vitrik, E. Modin, S. Kudryashov, X. Wang, S. Juodkazis, and M. Lapine, *Appl. Surf. Sci.* **469**, 514 (2019).
14. D. Pavlov, S. Gurbatov, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.P. Porfirev, S.N. Khonina, O.B. Vitrik, S.A. Kulinich, M. Lapine, and A.A. Kuchmizhak, *Opt. Lett.* **44**, 283 (2019).
15. E. Stankevicius, K. Vilkevicius, M. Gedvilas, E. Bužavaitė-Vertelienė, A. Selskis, and Z. Balevicius, *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2100027 (2021).
16. K.A. Sergeeva, D.V. Pavlov, A.A. Seredin, E.V. Mitsai, A.A. Sergeev, E.B. Modin, A.V. Sokolova, T.C. Lau, K.V. Baryshnikova, M.I. Petrov, S.V. Kershaw, A.A. Kuchmizhak, K.S. Wong, AND A.L. Rogach, *Adv. Func. Mater.* **33**, 2307660 (2023).
17. A.A. Sergeev, D.V. Pavlov, A.A. Kuchmizhak, M.V. Lapine, W.K. Yiu, Y. Dong, N. Ke, S. Juodkazis, N. Zhao, S.V. Kershaw, and A.L. Rogach, *Light Sci. Appl.* **9**, 16 (2021).
18. J. Butet, P.F. Brevet, and O.J.F. Martin, *ACS Nano* **9**, 10545 (2015).
19. Y. Liang, H. Lin, S. Lin, J. Wu, W. Li, F. Meng, Y. Yang, X. Huang, B. Jia, and Y. Kivshar, *Nano Lett.* **21**, 8917 (2021).
20. Y. Liang, K. Koshelev, F. Zhang, H. Lin, S. Lin, J. Wu, B. Jia, and Y. Kivshar, *Nano Lett.* **20**, 6351 (2020).
21. W. Jung, Y.-H. Jung, P.V. Pikhitsa, J. Feng, Y. Yang, M. Kim, H.-Y. Tsai, T. Tanaka, J. Shin, K.-Y. Kim, H. Choi, J. Rho, and M. Choi, *Nature* **592**, 7852 (2021).