

УДК 539.21, 621.3

О.Д. Вольпян¹, А.И. Кузьмичёв², канд. техн. наук

Наноразмерные электронно-фотонные устройства на основе локализованных плазмонов

Рассмотрены основные реализации нанофотонных устройств, основанных на локализованных плазмонах, и их применения.

Principal realizations and applications of nanophotonic devices based on localized plasmons are considered.

Ключевые слова: *плазмон, плазмоника, наноплазмоника, нанофотоника, нанолазер, фотонные метаматериалы.*

Введение

Использование плазмонных эффектов в наноразмерной области позволило объединить нанoeлектронику и нанофотонику и создать то, что сейчас называют наноплазмоникой [1,2]. Наноплазмоника одновременно использует электроны, генерирующие плазмоны, и фотоны, взаимодействующие с электронами и, соответственно, с плазмонами. Благодаря плазмонам мы получаем электромагнитную волну оптического диапазона частот, но с наноразмерной длиной, характерной для рентгеновских лучей! Это является стимулом для использования плазмонных эффектов в наноразмерных электронно-фотонных устройствах. В статье рассматривается реализация эффектов с участием локализованных плазмонов с целью создания наноразмерных электронно-фотонных устройств и их применение. Задача авторов – представление информации, которая сосредоточена в труднодоступных для отечественного читателя источниках, и её обсуждение с целью стимулирования интереса к новой области науки и техники.

1. Локализованные поверхностные плазмоны

Локализованные поверхностные плазмоны (ЛПП) являются колебаниями заряда в малой металлической частице или наноструктуре и обусловлены колебательным движением электронов зоны проводимости. Локализованные плазмоны привязаны к наночастице в отличие от распространяющихся поверхностных плазмонных поляритонов или плазмонов в объёме твёрдого тела [1]. Плазмоны могут существовать только на определённых частотах – частотах плазмонных резонансов, зависящих от формы и размеров наночастицы, т.е. металли-

ческая наночастица ведёт себя как своеобразный резонатор для плазмонных колебаний. Пусть единичная металлическая наночастица помещена в диэлектрическую среду с положительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{дс}$ и напряженностью поля $E_{дс}$, а наночастица имеет отрицательную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{нч}$ и напряженность поля $E_{нч}$. Тогда при наложении внешнего поля $E_{дс}$ имеем $E_{нч} = 3\epsilon_{дс}E_{дс}/(2\epsilon_{дс} + \epsilon_{нч})$. Когда $\epsilon_{нч} = -2\epsilon_{дс}$, $E_{нч} \rightarrow \infty$, т.е. особенностью плазмонных эффектов в наночастицах является возможность сильного локального повышения электрического поля и реализация многих нелинейных явлений, в частности, эффективной генерации гармоник.

Здесь следует отметить, что физика поверхностных поляритонов и объёмных плазмонных колебаний в наночастицах изучена слабее, но непрерывно развивается. Было исследовано возбуждение ЛПП и плазмонных резонансов в наночастицах различной формы (см., например, [1]):

- сферических частицах, включая слоистые сферические структуры;
- наносфероидах, включая вытянутые и сплюснутые сфероиды и сфероидальные оболочки; трёхосных наноэллипсоидах;
- многогранных наночастицах (нанокубиках, десятигранниках, тетраэдрах, призмах и т.д.);
- кластерах и каскадах наночастиц;
- нанотаблетках и нанопроволочках.

Наночастицы могут образовывать плоскую или объёмную решётку, в таком качестве они служат строительными «кирпичиками» для получения фотонных метаматериалов с отрицательным показателем преломления [3]. В метаматериалах наночастицы имеют форму продолговатых проводников или таблеток и могут образовывать структуру типа «рыбацкая сеть». Наночастицы в среде-матрице могут располагаться упорядоченно или случайным образом. Кроме того, ЛПП можно генерировать в наноотверстиях, точнее, на ограничивающей их поверхности.

Человечество с давних пор использовало эффекты, вызванные ЛПП, правда, не понимая

их сути, в первую очередь для окрашивания стекла с помощью наночастиц, вводимых в расплав: как пример, упомянем знаменитую вазу Ликурга, цветные стёкла для витражей, стёкла, выплавляемые М.В. Ломоносовым, рубиновое стекло для Кремлёвских звёзд. В настоящее время эффекты с участием локализованных плазмонов используются в фотонных метаматериалах, нанолазерах, оптических наноантеннах, различных датчиках, сенсорах и других приборах.

Рассмотрим два примера нанолазеров, в которых используются эффекты, связанные с ЛПП. Первый нанолазер выполнен в виде сферической системы: металлическое ядро из золота, покрытое диэлектриком SiO₂ (рис. 1, а) [4]. Диэлектрик содержит молекулы органического красителя, обеспечивающие эффект лазерного усиления света. Энергия внешней накачки трансформируется в ЛПП на поверхности золотого ядра и стимулирует когерентную эмиссию и усиление поверхностных плазмонных волн при взаимодействии с молекулами красителя. Усиленная энергия ЛПП конвертируется в видимое лазерное световое излучение на $\lambda = 531$ нм, которое и выходит из сферы наружу. Таким образом, удаётся компенсировать резистивные потери в ядре благодаря усилению плазмонных волн при размещении металлической наночастицы в оптической усиливающей среде. Рассмотренный нанолазер с плазмонным резонансом является наименьшим из известных в настоящее время. Но можно ли ещё уменьшить размеры нанолазера? Ответ дал один из создателей нанолазера – М. Ногинов: теоретически можно уменьшать размеры металлической наночастицы до тех пор, пока ещё сохраняется коллективный характер поведения электронов в металле, т.е. диаметр частицы можно уменьшить до 1-2 нм.

Во втором примере (рис. 1, б) используется гибридная плазмонная система типа резонатор/волновод, где усиливающей средой является

полупроводниковый нанопровод из CdS, а генерация плазмонов происходит в слое Ag, отделённого от нанопровода тонким слоем диэлектрика MgF₂ [5]. Здесь излучение выходит из пятна ~25 нм, что почти в 20 раз меньше длины волны $\lambda = 489$ нм. Размер светового пятна определяется диаметром нанопровода и толщиной диэлектрика.

Впервые вопрос о генерации и усилении когерентных плазмонных волн за счёт стимулированной эмиссии излучения был рассмотрен в работе [6], где был введён термин “spaser” для квантового усилителя плазмонных волн как сокращение от “surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation” по аналогии с названиями других квантовых усилителей/генераторов “мазер” и “лазер”. Было показано [6], что можно построить наноприбор, в котором создаётся сильное когерентное поле в пространственной области гораздо меньшей, чем длина волны. При этом надо понимать, что spaser не является лазером, а есть его аналог, и на его основе можно построить лазер, что и продемонстрировано на рис. 1.

В [7] представлено дальнейшее развитие spaser-концепции, а именно: при объединении фотонного метаматериала и spaser’a можно создать когерентный источник узконаправленного электромагнитного излучения, которое “подпитывается” плазмонными колебаниями. Для этого используется двумерная решётка из определённого класса плазмонных резонаторов, поддерживающая когерентные колебания тока с высокой добротностью. Решётка выступает в качестве плоского источника когерентного излучения. Этот источник назвали “lasing spaser”. Его схема представлена на рис. 2, там же показана элементарная ячейка фотонного метаматериала, составленного из плоских резонаторов типа “кольцо с разрезами”. Разрезы асимметричны; стрелки вдоль дужек кольца на изображении ячейки показывают асимметричные токи плазмонных колебаний.

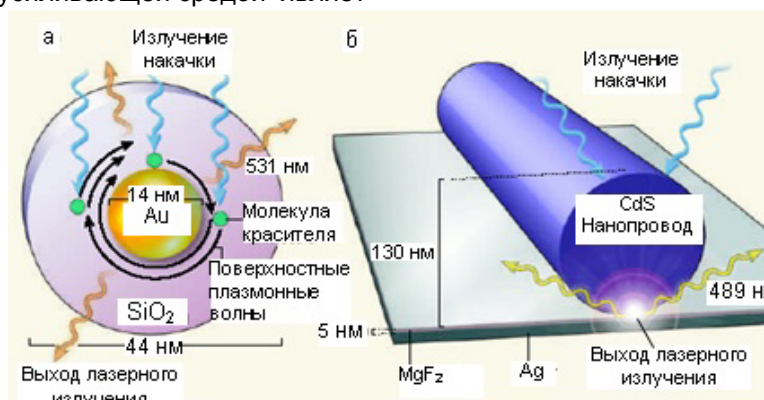


Рис. 1. Нанолазеры на локализованных поверхностных плазмонах (адаптировано из [4,5])

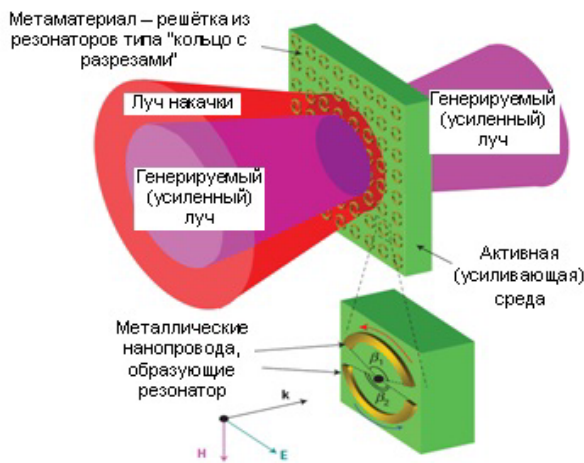


Рис. 2. Схема "lasing spaser" (адаптировано из [7])

Сфазированность колебаний в отдельных резонаторах приводит к излучению когерентного света, распространяющегося по нормали к решётке. Это было подтверждено путём моделирования. В системе для ближней ИК-области диаметр резонатора составлял 140 нм, а размер элементарных ячеек — 210×210 нм. Угловые длины металлических сегментов соответствуют углам $\beta_1 = 160^\circ$ и $\beta_2 = 125^\circ$, а их поперечное сечение — 20×50 нм. Материал нанопроводов — Ag. Подложки имели толщину 100 нм и активную часть диэлектрической проницаемости $\epsilon' = 9,5$, а усиление учитывалось через мнимую часть ϵ'' . Сейчас проводится работа по практической реализации системы.

2. Вопросы технологии устройств на локализованных плазмонах

В настоящее время существует ряд методов синтеза металлических, диэлектрических и полупроводниковых наночастиц, структур и приборов нанофотоники [1, 3, 8, 9]. Условно их можно разделить на методы "снизу-вверх" — "bottom-up" и "сверху-вниз" — "top-down". Метод "снизу-вверх" (метод "строителя") основан на химическом и физическом подходе. Первый — это химия (нанохимия) в твёрдом теле, жидкой и газовой среде, осаждение из коллоидных растворов; газовая термохимия — CVD, CVD в плазме — PE(PA) CVD; фотополимеризация в газе; осаждение из газа на поверхность, облучаемую электронами, ионами и фотонами. Физический подход — это осаждение атомов в оптическом поле, из ионных пучков, с помощью зонда-носителя и атомно/молекулярно-лучевое осаждение через маски. Метод "сверху-вниз" (метод "скульптора") основан на литографической обработке высокого разрешения и ионно-лучевом распылении слоёв. Кратко рассмотрим только отдельные аспекты технологии

наноплазмоники. Технология фотонных метаматериалов на основе локализованных плазмонов была рассмотрена в [3].

Часто используют электронно-лучевую литографию в варианте взрывной (lift-off) литографии. Как безмасочный метод используют распыление сфокусированным ионным лучом и прямое химическое осаждение (формирование) наноструктур с использованием электронных, ионных и лазерных лучей для инициирования локальных химических реакций. Однако все эти методы, а также зондовый метод "строительства" характеризуются низкой производительностью. Повышенную производительность формирования рисунка способны обеспечить интерференционная и наноимпринтная литографии, при которых параллельно обрабатываются все элементы поверхности.

В качестве проводящего материала обычно используют Ag и Au, а диэлектриков — SiO_2 , MgF_2 , или Al_2O_3 , обеспечивающие относительно малые потери и устойчивость к внешней среде. При их нанесении надо создавать плотную малодефектную структуру и низкую шероховатость поверхности наночастиц и их оболочек. Электронно-лучевое испарение превалирует как метод осаждения; сейчас внедряется метод импульсного магнетронного распыления [9], который обеспечивает повышенную энергетическую активацию процесса конденсации. Методы химического осаждения из растворов и CVD также имеют определённый потенциал. Так, например, плазмонный резонатор Фабри-Перо, изготовленный осаждением в электролите нанопроволочки со структурой, состоящей из пяти монокристаллических наностержней, имел намного лучшие характеристики, чем в случае испарения и литографии с получением поликристаллической структуры нанопроволочки [10].

3. Применение элементов и приборов нанофотоники на ЛПП

Элементы и приборы нанофотоники/наноплазмоники на ЛПП потенциально имеют широкую область применения, и некоторые применения мы уже отмечали: нанолазеры, spaser'ы, фотонные метаматериалы с отрицательным преломлением.

Поскольку резонанс ЛПП чувствителен к локальному показателю преломления, эти плазмоны могут применяться в технике зондирования поверхности. Одним из преимуществ данного метода является то, что анализируемый объём сводится к локальному окружению наночастицы, и поэтому возможны как меньший пре-

дел обнаружения, так и высокое пространственное разрешение.

Наночастицы с возбуждёнными ЛПП сильно концентрируют и повышают поле, это стимулирует слабые процессы подобные комбинационному (Рамановскому) рассеянию света (КРС), и был разработан очень чувствительный метод диагностики – КРС, стимулированное поверхностно (Surface-Enhanced Raman Scattering – SERS), позволяющее детектировать вещество на уровне единичных молекул.

Флуоресценция (как и другие оптические процессы, например, поглощение) могут усиливаться благодаря присутствию на поверхности металлических наноструктур, которые изменяют локальную электромагнитную обстановку вокруг молекул. При этом надо учесть, что флуоресценция является важной технологией для экологии, медицины и биологии, например, для расшифровки структуры генома.

Таким образом, наноплазмоника может быть основой для очень чувствительной сенсорной и биосенсорной техники, а её роль в предупреждении террористической деятельности трудно переоценить.

Эффект плазмонного усиления поглощения представляет интерес для повышения эффективности сбора энергии в солнечных элементах.

Поверхностные плазмоны могут использоваться для сжатия длин волн оптической частоты и для улавливания затухающих нераспространяющихся (evanescent) волн, которые теряются при формировании обычных изображений, что является причиной дифракционных ограничений. Поэтому напрашивается применить плазмонную технику в субволновой нанолитографии.

В литературе часто обсуждаются вопросы, касающиеся совершенной, идеальной линзы Дж. Пендри (J. Pendry's perfect lens) для получения субволновых изображений [11]. Однако, поскольку имеются определённые технологические трудности в её практической реализации (требуется метаматериал с малыми потерями и отрицательным показателем преломления), был предложен упрощённый вариант – серебряная суперлинза ближнего поля (Near-field Silver Superlens) [12]. Она использует очень тонкую плёнку (35 нм) из Ag, удалённую от объекта (рисунка из плёнки Si на прозрачной подложке) всего лишь на 40 нм. Изображение формировалось в слое фоторезиста толщиной 120 нм, нанесённом на слой Ag. Суперлинза работает вблизи локализованного плазмонного резонанса тонкой плёнки, в ней используется эффект наличия у серебра отрицательной диэлектриче-

ской постоянной. Платой за отсутствие отрицательной магнитной проницаемости является функционирование только в ближнем поле. Серебряная суперлинза позволила получить изображение с разрешением в $1/6$ длины волны ($\lambda = 365$ нм). Но недавно была предложена оптическая гиперлинза (Optical Hyperlens) [13], позволяющая формировать изображение в дальней области без дифракционных ограничений. Она представляет собой искусственный анизотропный метаматериал с тщательно выдержанной гиперболической дисперсией, её экспериментальные образцы изготавливались из метаматериала, представляющего собой систему из многих слоёв Ag/Al₂O₃ с изогнутой полуповерхностной поверхностью. Эксперимент подтвердил пространственное разрешение 125 нм в дальней области на рабочей длине волны 365 нм, т.е. ниже дифракционного предела. Таким образом, имеется огромный потенциал при использовании плазмонных наноструктур для достижения сильной субволновой фокусировки.

Как перспективные применения следует также отметить наноплазмонные устройства на нелинейных оптических эффектах, оптический захват и манипулирование наночастицами (оптический пинцет), различные применения фотонных метаматериалов, лазерные наноантенны и многое другое.

Выводы

Рассмотрена реализация наноразмерных электронно-фотонных элементов и приборов на основе плазмонных эффектов в наночастицах. Наноплазмоника/наноплазмоника стала реальной областью науки и техники, и, хотя прошло не очень много времени с момента начала интенсивных исследований в данной области, учёные уже достигли существенных полезных результатов, но впереди ещё очень много интересной и многообещающей работы.

Литература

1. *Климов В.В.* Наноплазмоника. – М.: Физматлит., 2009. – 480 с.
2. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И.* Наноразмерные электронно-фотонные устройства на основе поверхностных плазмонных поляритонов // *Электроника и связь*. – 2011. *Тематический выпуск “Электроника и нанотехнологии”*.
3. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И.* Вопросы технологии наноструктурных фотонных

- метаматериалов // Электроника и связь. – 2009. № 2-3. Ч. 1. – С. 50–55.
4. *Noginov M.A. et al.* Demonstration of a spaser-based nanolaser // *Nature*. – 2009. – F. 08318 (Lett.). P. 1-3.
 5. *Oulton R.F. et al.* Plasmon laser at deep sub-wavelength scale // *Nature*. – 2009. – Vol. 461. – No. 7264. – F. 08364 (Lett.). – P. 629-632.
 6. *Bergman D.J., Stockman M.I.* Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90. – No. 2. – P. 027402 (1-4).
 7. *Zheludev N.I. et al.* Lasing spaser // *Nature Photon.* – 2008. – Vol. 2. – P. 351-354.
 8. *Старостин В.В.* Материалы и методы нанотехнологии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
 9. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И.* Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты // *Прикладная физика*. – 2008. – № 3. – С. 34–52.
 10. *Ditlbacher H. et al.* Silver nanowires as surface plasmon resonators // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 257403 (1-4).
 11. *Pendry J.B.* Negative refraction makes a perfect lens // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – No. 18. – P. 3966-3969.
 12. *Fang N. et al.* Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens // *Science*. – 2005. – Vol. 308. – P. 534-537.
 13. *Lee H. et al.* Development of optical hyperlens for imaging below the diffraction limit // *Opt. Exp.* – 2007. – Vol. 15. – No. 24. – P. 15886-15891.

¹ ФГУП «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», Москва, Российская Федерация

² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»