

Усиленное инфракрасное поглощение света красителем на металлической дифракционной решетке

Д. А. Заярный⁺, А. А. Ионин⁺, И. В. Киселева*, С. И. Кудряшов^{+×1)}, С. В. Макаров⁺, А. А. Руденко⁺,
И. А. Тимкин^{+×}, Р. А. Хмельницкий⁺, Ч. Т. Х. Нгуен^{+*}

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

* Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[×] Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2014 г.

Двумерная квадратная трансмиссионная дифракционная решетка из микронных отверстий в золотой пленке с периодом около 6 мкм демонстрирует усиленное ИК-поглощение родамина 6Ж в диапазоне 1400–1600 см⁻¹ вблизи края нижней разрешенной зоны с фактором усиления порядка 10.

DOI: 10.7868/S0370274X14170020

1. С момента обнаружения эффекта экстраординарного пропускания света через массив упорядоченных субволновых отверстий в тонкой металлической пленке [1] по сравнению с пропусканием через единичные (или невзаимодействующие) отверстия [2–4] не прекращаются исследования возможности применения данного эффекта для задач сенсорики [5]. Действительно, основной причиной экстраординарного пропускания является возбуждение поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) [6], которые приводят к усилению локального электромагнитного поля у поверхности. Создание высокочувствительных сенсоров для молекулярных соединений или даже биологических объектов на массивах нанотверстий осуществлялось за счет таких эффектов, как гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [7, 8], гигантское инфракрасное поглощение света (ГИПС) [9], а также за счет зависимости положения максимума пропускания света от эффективной диэлектрической проницаемости окружения металлической пленки [10]. Главным преимуществом использования массива упорядоченных субволновых отверстий является возможность селективного по спектру усиления сигнала от молекул, контролируемого периодом решетки из отверстий [11]. Интересно, что в ряде случаев отмечалась возможность неоднородного усиления ансамбля линий поглощения внутри спектральной области усиления, механизм которого остается темой дискуссий [12]. Довольно чувствительным является метод ГИПС, позволяющий детектировать монослой осажденного вещества, а также использо-

вать не только благородные металлы (что необходимо для ГКР), но и переходные или даже некоторые сплавы, так как в ИК-диапазоне они имеют схожие оптические свойства [12].

С точки зрения технологии изготовления подобных массивов периодически упорядоченных субволновых отверстий сталкивается с проблемой невозможности их массового производства с использованием метода ионно-лучевой литографии, при помощи которого они получаются для лабораторных исследований. С другой стороны, высокопроизводительный метод лазерной абляции позволяет создавать в тонких металлических пленках массивы наноразмерных [13] и микроразмерных [14] отверстий. Важно отметить, что ультракороткие лазерные импульсы (УКИ) позволяют получать высококачественные отверстия в широком диапазоне их размеров (вплоть до 0.1–0.2 мкм, что в несколько раз меньше длины волны) без использования ближнепольных оптических элементов [15, 16].

В настоящей работе на поверхности тонкой золотой пленки под действием УКИ видимого диапазона в режиме одноимпульсного воздействия сформирована двумерная квадратная трансмиссионная дифракционная решетка из микронных отверстий с периодом около 6 мкм. Нанесенный слой родамина демонстрирует ИК-поглощение, нарастающее в диапазоне 1400–1600 см⁻¹ при приближении к краю первой запрещенной зоны, с максимальным фактором усиления порядка 10 раз.

2. В качестве образца использовалась пленка сплава золота с палладием (80/20 %) толщиной $h \approx 60$ нм, напыленная в атмосфере аргона на поверх-

¹⁾ e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru; makser@sci.lebedev.ru

ности подложки CaF_2 путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies), с размером зерна около 10 нм. В качестве источника УКИ применялась волоконная лазерная установка на ионах Yb^+ (Satsuma, Amplitude Systemes) [16]. Излучение основной гармоники лазера (1030 нм) удваивалось по частоте в кристалле ВВО с выходом УКИ второй гармоники на длине волны 515 нм с длительностью на полувывсоте около 200 фс и максимальной энергией в импульсе до 4 мкДж. Пространственное распределение на выходе из одномодового волокна соответствовало TEM_{00} -моду. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив оптического микроскопа Levenhuk 870T с числовой апертурой $\text{NA} = 0.25$ в пятно радиусом $R_{1/e} \approx 1.5$ мкм. Отверстия диаметром $D \approx 3$ мкм (рис. 1) в пленке, расположенной на трехмерной мо-

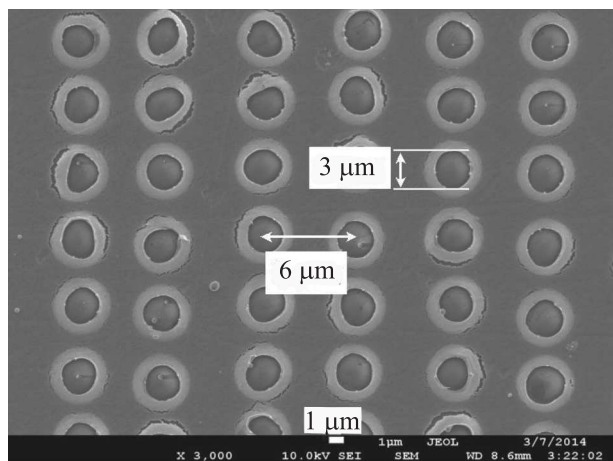


Рис. 1. СЭМ-снимок участка трансмиссионной дифракционной решетки (диаметр $D \approx 3$ мкм, период $\Lambda \approx 6$ мкм) из микроотверстий на поверхности золотой пленки, сформированных в одноимпульсном абляционном режиме жесткофокусированными УКИ с плотностью энергии $F = 0.5$ Дж/см²

торизованной подвижке с компьютерным управлением, формировались с периодом $\Lambda \approx 6$ мкм под действием одиночных лазерных импульсов, сфокусированных микрообъективом с числовой апертурой $\text{NA} = 0.25$, при постоянной энергии $E = 32$ нДж. Визуализация решетки осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F с увеличением до 500000 \times , а также оптического металлографического микроскопа Альтами-6 с приборным увеличением до 2000 \times . Инфракрасные спектры пропускающей способности дифракционной решетки без и с нанесенным слоем родамина (рис. 2 и 3) измерялись в диапазоне 2–10 мкм с помощью ИК

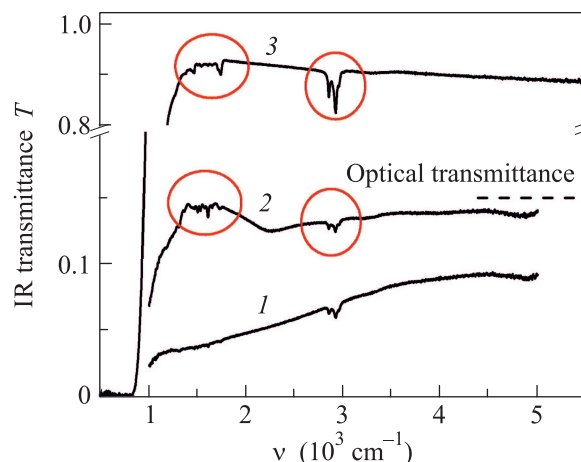


Рис. 2. ИК-спектры пропускающей способности T исходной пленки (кривая 1) и дифракционной решетки на этой пленке (кривая 2), а также слоя красителя на подложке CaF_2 (кривая 3). Штриховая линия показывает асимптотическое значение пропускающей способности решетки в видимом диапазоне. Кружками выделены спектральные особенности, связанные с нанесенным слоем красителя

фурье-спектрометра Vertex V-70 (Bruker) в условиях вакуумирования измерительной ячейки.

3. После нормировки на величину пропускающей способности ИК-прозрачной подложки из CaF_2 (кривая 3 на рис. 2) ИК-спектр пропускающей способности T дифракционной решетки (кривая 2) демонстрирует ряд особенностей по сравнению с исходной пленкой (кривая 1). Во-первых, наблюдаются характерный нелинейный рост в области малых спектральных волновых чисел ν [2–4] и последующий максимум вблизи $q_{\text{max}} \approx 1500$ см⁻¹ (кривая 2 на рис. 2), положение которого может быть связано с размером отверстий решетки как $1/(2D)$ [2–4], не исключая некоторого вклада плазмон-поляритонных эффектов [9] (см. ниже). Относительно низкая по сравнению с расчетными кривыми [2–4] амплитуда максимума в нашем случае связана с неколлимированным лучом ИК-излучения источника фурье-спектрометра. Наклонное падение излучения быстро уменьшает амплитуду максимума [9]. Последующее насыщение T на уровне 0.14 в более коротковолновом диапазоне (2000–5000 см⁻¹) качественно согласуется с предшествующими теоретическими расчетами [2–4] и количественно – с величиной T , измеренной непосредственно в оптическом диапазоне (≈ 0.15).

Кроме указанных спектральных особенностей, характерных для дифракционной решетки, при нанесении слоя красителя родамина в ИК-спектрах появляются спектральные линии ИК-активных колеба-

ний его молекул в областях $\nu = 1400\text{--}1800$ и $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). В “красной” области ИК-спектры

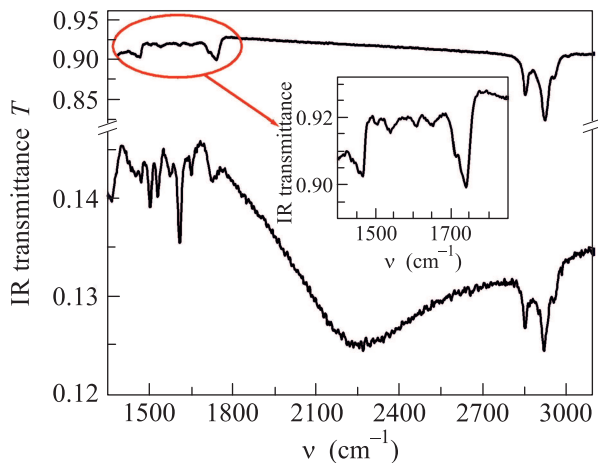


Рис. 3. ИК-спектры пропускающей способности T слоя красителя на дифракционной решетке (нижняя кривая) и на подложке CaF_2 (верхняя кривая). Вставка – увеличенное изображение низкочастотного спектра красителя на подложке

красителя драматически различаются для его слоев на поверхности подложки и на решетке. В первом случае интенсивность линий быстро падает с ростом волнового числа (рис. 3 и 4). Для решетки же наблюдается обратная тенденция к росту интенсивности линий с монотонно растущим фактором усиления, достигающим ~ 10 . Однако линия поглощения вблизи 1750 см^{-1} в последнем случае подавлена и частично обрезана. В “синей” области ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) соотношение интенсивностей линий на 2850 и 2920 см^{-1} для подложки и решетки не меняется (рис. 3 и 4), тогда как их абсолютные интенсивности (амплитуды минимумов на рис. 3) для подложки и решетки пропорциональны величине пропускающей способности.

Наблюдаемые спектральные особенности можно связать с особенностями зонной структуры данной решетки, схематично представленной на рис. 5. Для предельного волнового числа решетки $q_\infty \approx 1700\text{ см}^{-1}$ на краю самой первой, нижней разрешенной зоны плотность спектральных состояний быстро нарастает при приближении к этому краю, что приводит к увеличению скорости фотопроцессов (в данном случае ИК-поглощения) [17, 18]. В результате в области $\nu = (1400\text{--}1600)\text{ см}^{-1}$ наблюдается инверсия ИК-спектра красителя на решетке в сравнении с его спектром на подложке с нарастанием интенсивности линий поглощения с ростом волнового числа ν (рис. 4).

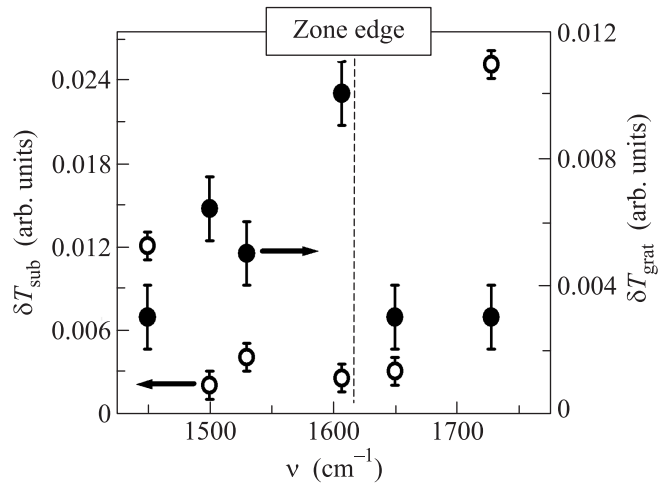


Рис. 4. Интенсивности линий ИК-поглощения (модуляции пропускающей способности) слоя красителя для подложки CaF_2 (δT_{sub} , светлые кружки) и решетки (δT_{grat} , темные кружки), проявляющихся на рис. 3 при соответствующих значениях ν . Краем зоны по “энергетической” оси ν обозначена область обрыва инверсии

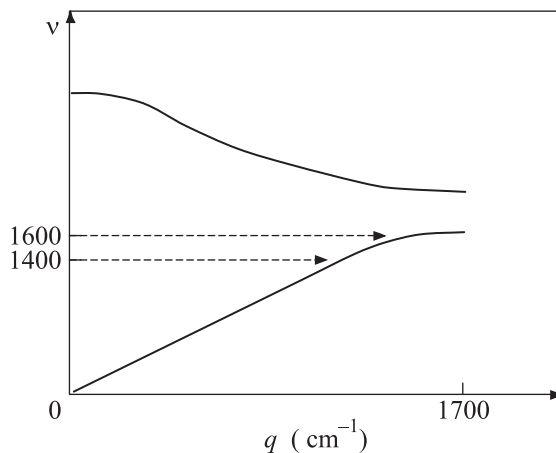


Рис. 5. Схематическая зонная структура ν – q для использованной дифракционной решетки в ИК-диапазоне. Стрелками показана область низкочастотной ИК-спектроскопии родамина 6Ж

Напротив, спектральный диапазон $\nu = (2800\text{--}3000)\text{ см}^{-1}$, в котором эффект решетки отсутствует, с одной стороны, может отвечать волноводной моде прохождения более коротковолнового света через отверстия решетки.

Наблюдаемое значительное усиление поглощения молекул красителя для определенных участков ИК-спектра пропускающей способности трансмиссионной дифракционной решетки, отвечающих ее краю разрешенной зоны с высокой плотностью состояний, может представлять значительный интерес для

нанофотоники. Данный эффект предполагает возможность создания ИК-сенсоров по отношению к определенным функциональным группам или даже парным сочетаниям функциональных групп органических или неорганических молекул путем соответствующего подбора разных периодов двумерной трансмиссионной дифракционной решетки и неполяризованного ИК-излучения.

4. Итак, в настоящей работе экспериментально обнаружено нарастание ИК-поглощения слоя родамина в диапазоне $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ при приближении к краю первой запрещенной зоны двумерной квадратной трансмиссионной дифракционной решетки на поверхности тонкой золотой пленки с максимальным фактором усиления порядка 10.

Работа поддержана РФФИ (грант # 13-02-00971a) и президиумом РАН (программа # 24).

-
1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Nature* **391**, 6668 (1998).
 2. H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **66**, 163 (1944).
 3. C. J. Bouwkamp, *Philips Res. Rep.* **5**, 5 (1950).
 4. H. Levine and J. Schwinger, *Comm. Pure Appl. Math.* **3**, 4 (1950).
 5. R. Gordon, D. Sinton, K. L. Kavanagh, and A. G. Brolo, *Acc. Chem. Res.* **41**, 8 (2008).
 6. H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, *Phys. Rev. B* **58**, 11 (1998).
 7. A. G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, *Nano Lett.* **4**, 10 (2004).

8. T. H. Reilly, S. H. Chang, and J. D. Corbman, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4 (2007).
9. S. M. Williams, A. D. Stafford, K. R. Rodriguez, T. M. Rogers, and J. V. Coe, *J. Phys. Chem. B* **107**, 43 (2003).
10. A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, *Langmuir* **20**, 12 (2004).
11. T. H. Reilly, S. H. Chang, J. D. Corbman, G. C. Schatz, and K. L. Rowlen, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4 (2007).
12. M. Osawa, in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Topics in Applied Physics*, (2001), v. 81.
13. Yu. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak, A. V. Nepomnyashchii, A. G. Savchuk, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, and S. V. Makarov, *Opt. Lett.* **38**, 9 (2013).
14. В. И. Емельянов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, И. В. Киселева, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Ч. Т. Х. Нгуен, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 601 (2014).
15. Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. А. Кучмижак, А. Г. Савчук, А. А. Непомнящий, П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, В. И. Юровских, А. А. Самохин, *ЖЭТФ* **146**, 21 (2014).
16. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, В. И. Юровских, Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. А. Кучмижак, Е. А. Дроздова, С. Б. Одинок, *Квант. Электроника* **44**, 540 (2014).
17. W. L. Barnes, *J. Modern Optics* **45**, 4 (1998).
18. A. G. Brolo, Sh. C. Kwok, M. G. Moffitt, R. Gordon, J. Riordon, and K. L. Kavanagh, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 42 (2005).