

Усиление генерации второй оптической гармоники гибридными плазмон-фотонными микрорезонаторами

В. Б. Новиков¹⁾, А. А. Насонов, А. И. Майдыковский, Т. В. Мурзина

МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.

Предложена и реализована 1D комбинированная плазмон-фотонная структура для усиления нелинейно-оптических эффектов, в которой слой плазмонных наночастиц серебра расположен в микрорезонаторной области фотонно-кристаллического микрорезонатора из пористого кремния. На примере генерации второй оптической гармоники обнаружено многократное усиление нелинейного сигнала по сравнению со структурой без плазмонных наночастиц.

DOI: 10.1134/S0370274X18170046

Нелинейно-оптические процессы, сопровождающиеся изменением частоты света, вызывают большой интерес уже в течение более полувека. Одним из наиболее изученных нелинейных эффектов является генерация второй оптической гармоники (ГВГ), которая позволяет проводить высокочувствительную диагностику границ раздела сред, исследовать эффекты локализации и усиления света в фотонных микроструктурах, является основой метода нелинейно-оптической микроскопии высокого разрешения и др. В то же время, ввиду относительной малости оптических нелинейностей большинства сред, важной задачей является поиск методов повышения эффективности нелинейно-оптического преобразования, для чего предлагались различные подходы, основанные, например, на использовании фотонных кристаллов (ФК) или наночастиц металла.

Так, увеличение нелинейного сигнала в случае применения ФК основано на выполнении условий квазисинхронизма [1], замедлении света внутри ФК [2], роста плотности состояний электромагнитного (ЭМ) поля, а также его резонансном усилении в случае фотоннокристаллических микрорезонаторов (ФК-МР) [3]. Применение металлических структур для усиления ГВГ обусловлено возбуждением в них локальных поверхностных плазмонов [4], а также эффектом “громоотвода” – концентрацией поля вблизи металлического наноострия [5, 6]. Оба эффекта приводят к увеличению напряженности ЭМ поля около поверхности металлического нанообъекта (E_{loc}) по сравнению с амплитудой поля падающей волны (E_0), которое характеризуется так называемым фактором локального поля

$L(\omega) = |E_{\text{loc}}(\omega)/E_0(\omega)|$. Это приводит к возрастанию интенсивности ГВГ согласно [7]:

$$I_{SH} \sim |L(2\omega)L^2(\omega)|^2, \quad (1)$$

где $L(2\omega)$ и $L(\omega)$ – факторы локального поля на основной и удвоенной частотах.

Впервые гигантское (до 10^4) усиление ГВГ, связанное с ростом локальных полей на шероховатой поверхности серебра, было продемонстрировано в [8]. Оно наблюдалось также в островковой пленке серебра при возбуждении локализованных или бегущих поверхностных плазмонов [9, 10]. Определяющая роль металлических нанонеоднородностей в увеличении ГВГ была установлена методами оптической [11] и ближнепольной микроскопии [6, 12]. При этом на примере островковой пленки металла было показано, что “гигантский” нелинейный сигнал, в соответствии с (1), достигается при одновременном возбуждении собственных состояний света на основной и удвоенной частотах [11].

По сравнению с упомянутыми выше островковыми пленками и шероховатой поверхностью металла, коллоидные растворы химически синтезированных металлических наночастиц являются удобным объектом исследования, так как могут иметь монодисперсный состав. В качестве материала плазмонных частиц обычно используют серебро, золото, медь, алюминий [13]. Резонансное увеличение нелинейного сигнала при наличии плазмонного резонанса на частоте ВГ исследовалось, например, для наночастиц золота, расположенных в жидкости [14], на границе жидкость–воздух [15], а также в матрице оксида алюминия [16] и кварца [17]. При этом было показано, что ГВГ является эффективным методом контроля агрегации наночастиц, чувствительность ко-

¹⁾e-mail: vb.novikov@physics.msu.ru

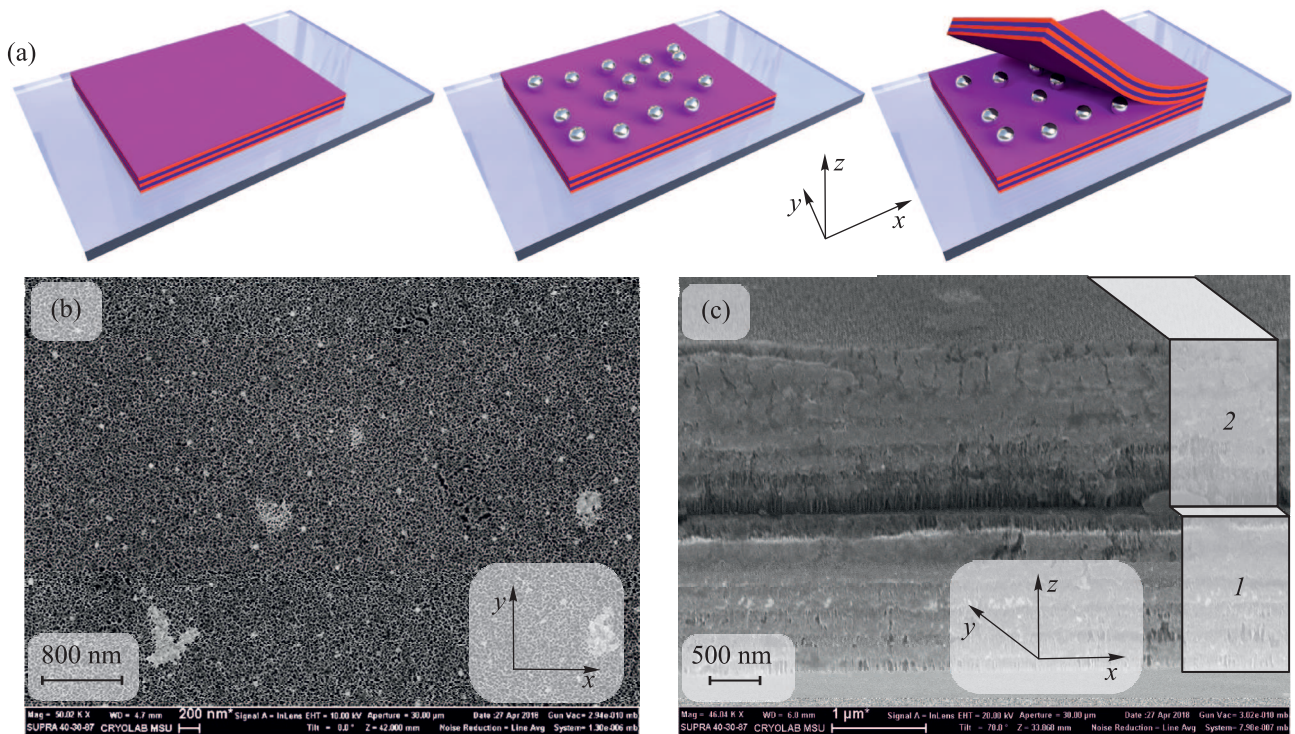


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Схема получения ФК микрорезонатора с плазмонными наночастицами. (б) – РЭМ поверхности пористого кремния с нанесенными наночастицами серебра. (с) – РЭМ торца ФК микрорезонатора. Области 1 и 2 соответствуют изображениям поперечного сечения первого и второго брэгговских зеркал

торого во много раз выше, чем чувствительность метода, основанного на измерении спектра экстинкции их коллоидного раствора [14, 18]. Более того, нелинейное рассеяние света может быть использовано для определения размеров и гиперполяризуемости металлических частиц различных размеров [19, 20].

Плазмонные наночастицы широко применяются для усиления комбинационного (рамановского) рассеяния [21]. Поскольку рамановский сдвиг, как правило, невелик ($\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$), резонансные условия могут быть выполнены одновременно на частотах накачки и рамановского отклика, в результате усиление полезного сигнала достигает 10^6 . В то же время, в случае ГВГ различие частот накачки и нелинейного сигнала очень велико, поэтому одновременное возбуждение плазмонных резонансов на основной и удвоенной частотах затруднительно. Тем не менее, при использовании плазмонных наноструктур – металлических наноструктур со специально подобранной геометрией – частоты плазмонных резонансов могут быть подстроены под обе частоты – накачки и ВГ [22].

В последние годы активно развиваются комбинированные системы, объединяющие ФК-МР высокой добротности и плазмонные структуры, позволя-

ющие локализовать свет на наномасштабе. В результате комбинации этих двух типов структур удалось эффективно возбудить поверхностный плазмон в металлическом наноструе и с его помощью провести рамановскую спектроскопию с субволновым разрешением [23, 24], значительно увеличить интенсивность флуоресценции [25, 26]. Однако до настоящего времени нелинейные эффекты в подобных комбинированных системах изучены не были. Данная работа посвящена исследованию усиления ГВГ одномерными гибридными плазмон-фотонными микрорезонаторами, обладающими резонансными оптическими свойствами на частотах лазерной накачки (ФК-МР) и второй гармоники (наночастицы серебра, расположенные в микрорезонаторной области).

Экспериментальные структуры представляли собой 1D ФК-МР из мезопористого кремния, внутри резонаторного слоя которого расположены наночастицы серебра. Структуры были изготовлены в три этапа (рис. 1а). Сначала были получены два отдельных ФК из пористого кремния, состоящих из 11 чередующихся слоев с показателями преломления $n_1(900 \text{ нм}) = 1.5$, $n_2(900 \text{ нм}) = 2.0$. ФК были изготовлены методом электрохимического травления [27] p^{++} кристаллического кремния Si(001), легированного бором, с удельным сопротивлением

$\rho = 0.005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, являвшегося анодом в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электролита использовался 28% водно-спиртовой раствор фтороводородной кислоты, катодом ячейки служила вольфрамовая спираль. При пропускании электрического тока образовывались поры, растущие вдоль направления $[100]$ и хаотично расположенные в латеральной плоскости пластины кремния.

Для изготовления ФК из пористого кремния была использована зависимость пористости от плотности тока травления, периодическая модуляция которого во времени приводила к формированию слоистой структуры с периодическим распределением пористости и, соответственно, показателя преломления, т.е. ФК. Пористости чередующихся слоев ФК составляли $p_1 = 0.73$ и $p_2 = 0.57$ соответственно; диаметры пор, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, $\delta_1 = 12 - 28 \text{ нм}$, $\delta_2 = 30 - 90 \text{ нм}$. Толщины слоев ФК ($d_1 = 151 \text{ нм}$ и $d_2 = 115 \text{ нм}$) выбирались с тем, чтобы они были $\lambda/4$ -брэгговскими зеркалами для света с длиной волны $\lambda = 900 \text{ нм}$. Важно, что первый и последний (11-й) слои структур имели одинаковый показатель преломления n_1 . Затем полученные ФК отделялись от кремниевой пластины путем подачи импульса тока с плотностью 1 А/см^2 и один из них переносился на стеклянную подложку.

На втором этапе на этот ФК осаждались наночастицы серебра диаметром $10 - 20 \text{ нм}$ из их водного коллоидного раствора с концентрацией $C = 4 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, спектр экстинкции которого представлен на рис. 2. Изображения структуры, полученные ме-

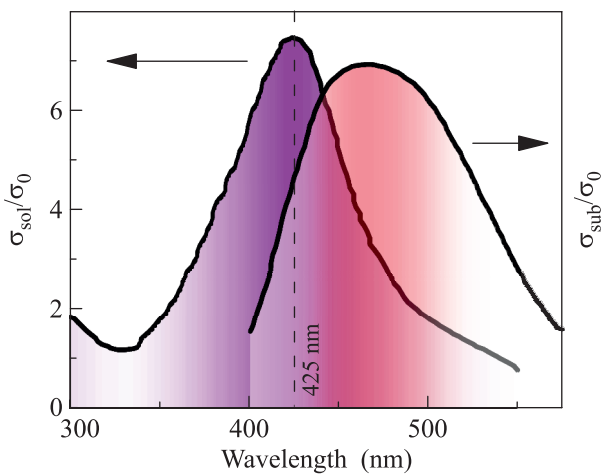


Рис. 2. (Цветной онлайн) Относительные сечения экстинкции наночастиц серебра в растворе σ_{sol} и на кварцевой подложке σ_{sub} . σ_0 — геометрическое сечение частиц

тодом растровой электронной микроскопии (РЭМ), показывают, что помимо отдельных наночастиц на поверхности пористого кремния образуются их скопления (рис. 1b). Это приводит к сдвигу спектрального положения плазмонного резонанса и его уширению при осаждении частиц на подложку по сравнению с их раствором, максимум экстинкции которого наблюдается при длине волны 425 нм (рис. 2).

На заключительном, третьем, этапе второй ФК размещался поверх описанной выше структуры. Оптический контакт двух ФК зеркал достигался за счет эффекта поверхностного натяжения воды, используемой при их наложении друг на друга и удаленной при последующей сушке образца. Хороший контакт двух ФК виден из РЭМ изображения торца полученной структуры (рис. 1c) и подтверждается также наличием максимума пропускания внутри первой фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) при $\lambda = 900 \text{ нм}$ (рис. 3).

Таким образом, конечная структура состояла из 20 четвертьволновых слоев и центрального полуволнового микрорезонаторного слоя, в середине которого находились наночастицы серебра. Существенно, что центральный слой имел низкое значение показателя преломления n_1 . Именно в этом случае при возбуждении структуры излучением с резонансной для нее длиной волны в центре микрорезонаторного слоя, где локализованы плазмонные наночастицы, образуется пучность ЭМ поля (рис. 4a).

Это подтверждается расчетами, выполненными методом матриц распространения. Полученные результаты представлены на рис. 4a. Видно, что при нормальном падении света с длиной волны 900 нм амплитуда электрического поля в ФК в 2.5 раза превышает амплитуду волны, падающей на структуру, т.е. $L(\omega) = 2.5$. При исследовании ГВГ в качестве образца сравнения использовался участок той же структуры, составленной из двух брэгговских зеркал, но без наночастиц серебра. Следует отметить, что микрорезонатор изготовлен таким образом, что спектральное положение резонаторной моды приблизительно соответствует двухфотонному резонансу плазмонных наночастиц серебра. При этом угловая зависимость положения резонанса структуры (рис. 3a) позволяет точно согласовывать ее с резонансом наночастиц для усиления ГВГ, что будет использовано далее.

Оптимальное положение наночастиц внутри микрорезонатора определялось путем расчета мощности ВГ, генерируемой дельта-слоем нелинейного вещества, в зависимости от координаты z (рис. 4b). На рисунке 4b координата дельта-слоя указана в отно-

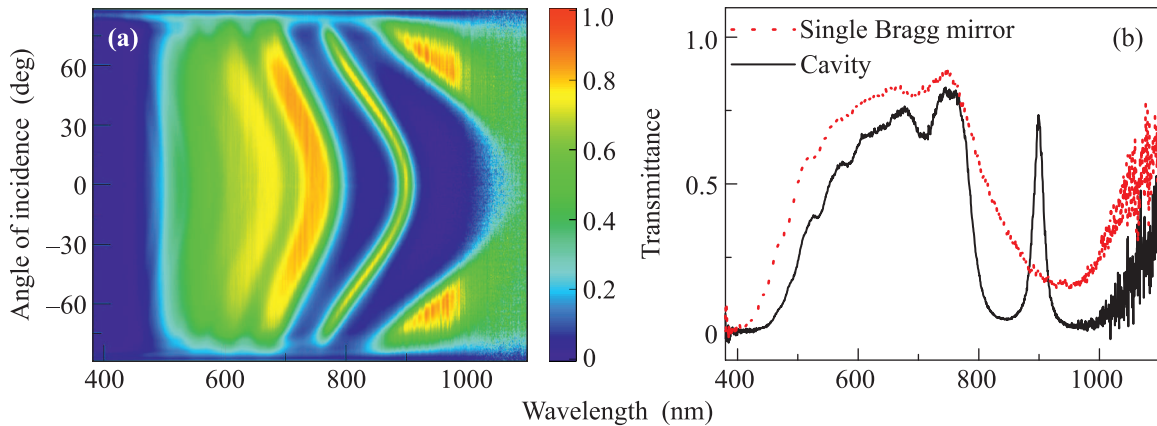


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектрально-угловая зависимость коэффициента пропускания p -поляризованного света микрорезонатором. (б) – Срез правого графика для микрорезонатора и одного из брэгговских зеркал при угле падения излучения 0°

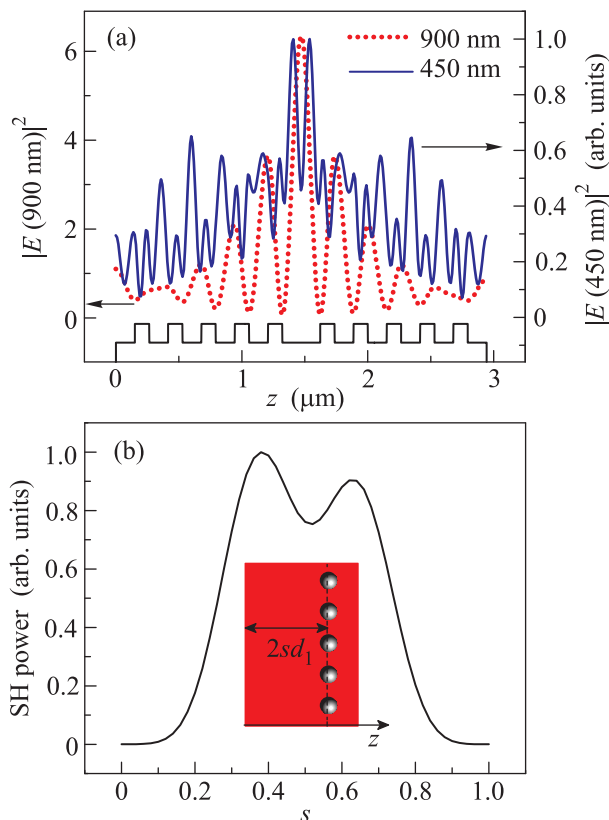


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Рассчитанные пространственные распределения квадрата напряженности электрического поля накачки с $\lambda = 900$ нм и ВГ, генерируемой слоем наночастиц, расположенных в центре микрорезонатора. Черная кривая – профиль показателя преломления ФК. (б) – Рассчитанная зависимость мощности ВГ в проходящем пучке света от положения частиц в микрорезонаторе. Врезка иллюстрирует расположение наночастиц в микрорезонаторном слое

сительных единицах так, что параметр $s = 0(1)$ соответствует левой (правой) границе микрорезонатора. Видно, что для рассматриваемой структуры допустим широкий диапазон положения слоя частиц, при котором сигнал ВГ велик. Ширина и форма зависимости мощности ВГ от параметра s определяются пространственным распределением полей накачки и ВГ в ФК. Для простоты получения структур эксперименты проводились при величине $s = 0.5$. В этом случае рассчитанное распределение поля ВГ внутри микрорезонатора имеет вид, изображенный на рис. 4а. Незначительное уменьшение амплитуды поля при удалении от центра структуры вызвано поглощением ВГ пористым кремнием, для которого $n_1(450 \text{ нм}) = 1.6 + i1.5 \cdot 10^{-2}$, $n_2(450 \text{ нм}) = 2.3 + i4.9 \times 10^{-2}$. Отметим, что вторая (коротковолновая) ФЗЗ не влияет на ГВГ данной структурой, что связано с 1) материальной дисперсией пористого кремния и 2) вообще говоря, с ее вырождением для четвертьволнового брэгговского зеркала.

Экспериментальное исследование ГВГ выполнено при использовании в качестве накачки p -поляризованного излучения титан-сапфирового лазера с длиной волны, перестраиваемой в диапазоне $\lambda = 720\text{--}890$ нм, спектральной шириной 15 нм, длительностью импульсов 60 фс и частотой их повторения 80 МГц. Излучение лазера со средней мощностью 30 мВт фокусировалось на образец линзой с $f = 5$ см в пятно диаметром 20 мкм, при этом пиковая интенсивность излучения составляла $4.6 \text{ ГВт}/\text{см}^2$. Сигнал ВГ в прошедшем пучке детектировался фотоэлектронным умножителем, работавшем в режиме счета фотонов.

Были измерены спектрально-угловые зависимости мощности ВГ для двух структур, эталонной и

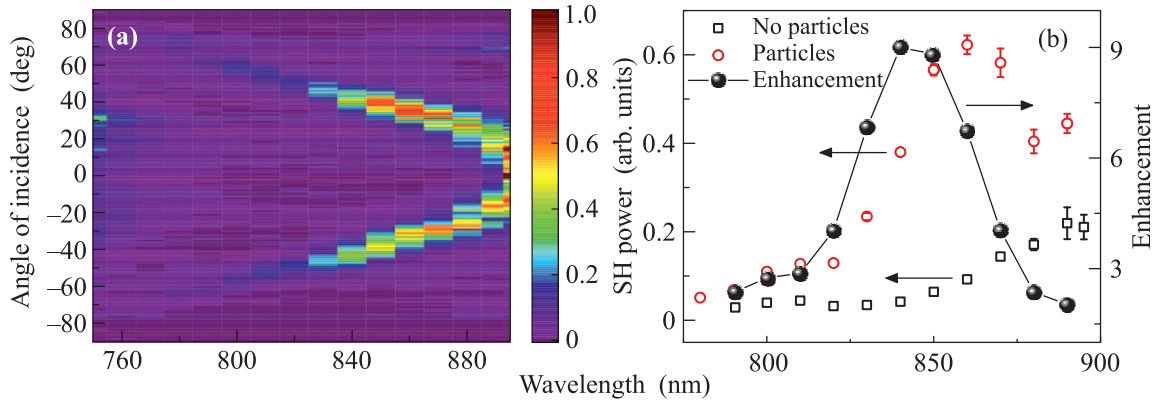


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Спектрально-угловая зависимость мощности ВГ для ФК с плазмонными частицами. (б) – Спектральные зависимости максимальной мощности ВГ для ФК с частицами и без них, спектральная зависимость усиления ГВГ

содержащей наночастицы серебра (рис. 5а). На рисунке 5а видно, что при увеличении угла падения излучения максимум нелинейного сигнала сдвигается в коротковолновую область спектра. Из сравнения линейных и нелинейных спектров пропускания (рис. 3а и 5а) видно, что спектральное положение максимума ВГ соответствует микрорезонаторной моде. В этом случае поле накачки проникает внутрь структуры и усиливается в резонаторной области, где расположены наночастицы серебра, что приводит к росту интенсивности ВГ.

На рисунке 5b приведена спектральная зависимость максимальной мощности ВГ для ФК-МР с наночастицами серебра и без них. Наблюдаемое уменьшение нелинейного сигнала при уменьшении длины волны накачки связано 1) с уменьшением фактора локального поля в структуре при увеличении угла падения и 2) с повышением поглощения на частоте ВГ. Так, усиленное плазмонными частицами излучение ВГ частично поглощается одним из брэгговских зеркал микрорезонатора (рис. 3b), а коэффициент усиления интенсивности накачки в резонаторе уменьшается с 6.3 до 1.7 при увеличении угла падения света от 0° до 60° .

Сравнение максимальных мощностей ВГ для обеих структур (рис. 5b) показывает девятикратное увеличение нелинейного сигнала в окрестности длины волны накачки $\lambda = 845$ нм при наличии в микрорезонаторной области наночастиц серебра. При этом усиление ГВГ, определяемое отношением величин нелинейных сигналов для структур с плазмонными частицами и без них, имеет резонансный характер, соответствующий двухфотонному плазмонному резонансу (рис. 5b).

Имеющиеся в настоящее время модели ГВГ металлосистемами наночастицами учитывают их поверх-

ностную и объемную нелинейности [28–31]. При этом последняя связана с градиентами ЭМ поля вблизи поверхности частицы и в большинстве случаев меньше поверхностной нелинейности [32]. Согласно результатам работы [30], при наличии поверхностной нелинейности мощность ВГ испытывает резонансное усиление, связанное с фактором локального поля на частоте ВГ. В рассматриваемом случае ГВГ в композитной структуре эффективная поверхностная нелинейность наночастиц увеличивается за счет расположенного вокруг частиц кремния. Поэтому источником второй гармоники, усиленной плазмонным резонансом, являются наночастицы серебра, расположенные в несимметричном окружении стенок пор, и пористый кремний в непосредственной близости от наночастиц.

Таким образом, обнаружено многократное усиление ГВГ плазмонными наночастицами серебра, расположенными внутри фотонно-кристаллического микрорезонатора из пористого кремния. Комбинирование плазмонной и ФК структур позволило использовать для усиления нелинейного взаимодействия два типа резонансов на основной и удвоенной частотах, связанные с фотонно-кристаллическим резонатором Фабри–Перо и плазмонными наночастицами, соответственно. При этом первая структура усиливает локальные поля на основной частоте, а плазмонные наночастицы эффективно перерассеивают сигнал на удвоенной частоте за счет индуцирования в них дипольного момента при плазмонном резонансе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 16-02-01046. Использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова. Авторы выражают благодарность научному сотруднику химическо-

го факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, к.х.н. А.А. Кудринскому за синтез наночастиц серебра.

1. A. V. Balakin, V. A. Bushuev, B. I. Mantsyzov, I. A. Ozheredov, E. V. Petrov, A. P. Shkurinov, P. Masselin, and G. Mouret, *Phys. Rev. E* **63**, 046609 (2001).
2. B. Corcoran, C. Monat, C. Grillet, D. J. Moss, B. J. Eggleton, T. P. White, L. O'Faolain, and T. F. Krauss, *Nature Photon.* **3**, 206 (2009).
3. T. V. Dolgova, A. I. Maidykovski, M. G. Martemyanov, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, G. Marowsky, V. A. Yakovlev, and G. Mattei, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2725 (2002).
4. D. Sarid and W. A. Challener, *Modern introduction to surface plasmons: theory, Mathematica modeling, and applications*, Cambridge University Press (2010).
5. J. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **73**, 3023 (1980).
6. A. V. Zayats, T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar, and J. Mlynek, *Phys. Rev. B* **61**, 4545 (2000).
7. C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **27**, 1965 (1983).
8. C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 145 (1981).
9. A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, *Phys. Rev. B* **24**, 849 (1981).
10. P. F. Liao and A. Wokaun, *J. Chem. Phys.* **76**, 751 (1982).
11. S. I. Bozhevolnyi, J. Beermann, and V. Coello, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 197403 (2003).
12. I. I. Smolyaninov, A. V. Zayats, and C. C. Davis, *Phys. Rev. B* **56**, 9290 (1997).
13. B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. V. Duyne, *Materials Today* **15**, 16 (2012).
14. F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10091 (1998).
15. R. Antoine, P. F. Brevet, H. H. Girault, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, *Chem. Commun.* 1901 (1997).
16. R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, P. Galletto, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *J. Appl. Phys.* **84**, 4532 (1998).
17. N. V. Mitetelo, S. E. Svyakhovskiy, A. D. Gartman, A. A. Kudrinskii, T. V. Murzina, and A. I. Maydykovskiy, *JETP Lett.* **107**, 297 (2018).
18. P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8706 (1999).
19. K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, and A. Persoons, *J. Molecular Liquids* **67**, 133 (1995).
20. P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer, *Chem. Commun.* 581 (1999).
21. P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, *Rev. Analytical Chemistry* **1**, 601 (2008).
22. K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. Martin, *Opt. Express* **20**, 12860 (2012).
23. F. De Angelis, M. Patrini, G. Das, I. Maksymov, M. Galli, L. Businaro, L. C. Andreani, and E. Di Fabrizio, *Nano Lett.* **8**, 2321 (2008).
24. F. De Angelis, G. Das, P. Candeloro, M. Patrini, M. Galli, A. Bek, M. Lazzarino, I. Maksymov, C. Liberale, L. C. Andreani, E. Di Fabrizio, *Nature Nanotechnology* **5**, 67 (2010).
25. M. Barth, S. Schietinger, S. Fischer, J. Becker, N. Nüsse, T. Aichele, B. Löchel, C. Sönnichsen, and O. Benson, *Nano Lett.* **10**, 891 (2010).
26. I. Mukherjee, G. Hajisalem, and R. Gordon, *Opt. Express* **19**, 22462 (2011).
27. S. E. Svyakhovskiy, A. I. Maydykovsky, and T. V. Murzina, *J. Appl. Phys.* **112**, 013106 (2012).
28. G. Agarwal and S. Jha, *Solid State Commun.* **41**, 499 (1982).
29. J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1328 (2004).
30. J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4045 (1999).
31. D. Östling, P. Stampfli, and K. H. Bennemann, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **28**, 169 (1993).
32. J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Martin, *ACS Nano* **9**, 10545 (2015).