

Оптические свойства пленок синтетического опала с подрешеткой пор, заполненных медью

© А.С. Саласюк, А.В. Щербаков, А.В. Акимов, С.А. Грудинкин, А.А. Дукин,
С.Ф. Каплан, А.Б. Певцов, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dookin@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2009 г.)

С использованием автокаталитического метода изготовлены композитные структуры опал–медь, в которых поверхность сфер α -SiO₂, образующих поры опаловой матрицы, покрыта пленкой меди. Исследованы спектры отражения этих структур в оптическом и ближнем инфракрасном диапазонах в зависимости от степени заполнения пор медью и от угла падения света. При малой степени заполнения в спектре наблюдается брэгговская линия отражения, сдвинутая в длинноволновую сторону по сравнению с исходным опалом. При больших степенях заполнения в спектре появляется несколько особенностей, положение которых не зависит от угла падения света. Эти особенности приписаны возбуждению гибридных плазменных Ми-мод периодического ансамбля наноболочек. Расчет спектров отражения, выполненный методом конечных разностей во временной области, позволяет качественно воспроизвести наблюдаемые спектральные особенности при больших степенях заполнения.

Работа выполнена при поддержке ОФН РАН, РФФИ (гранты № 08-02-00450, 08-02-01171) и ФАНИ (ГК 02.513.11.3379).

1. Введение

В течение последнего десятилетия при исследовании металлодиэлектрических структур обнаружены новые эффекты, обусловленные взаимодействием света с поверхностными плазмонами. Это дало начало наноплазмонике — направлению исследований [1–3], целью которого является создание нового поколения приборов нанооптоэлектроники и нанофотоники. К числу наиболее востребованных объектов наноплазмоники относятся наноболочки (НО), состоящие из сферического диэлектрического ядра и концентрической металлической пленки на его поверхности [4–7].

Под действием электромагнитного излучения на внутренней и внешней поверхностях металлической болочки возникают коллективные колебания свободных электронов (плазмоны) двух типов с разными частотами и временами жизни [8]. За счет взаимодействия данных плазмонов происходит их гибридизация [9,10]. Вследствие гибридизации свойства плазменных резонансов (частота и время жизни) могут быть изменены выбором геометрических параметров НО (радиуса ядра, толщины пленки) и составляющих ее материалов (диэлектрических проницаемостей ядра и пленки). Это позволяет перестраивать частоты плазменного резонанса в широкой области видимого и инфракрасного спектра [11–13]. Частота плазменного резонанса сильно зависит от диэлектрического окружения НО [14,15]. За счет гибридизации усиление локального электромагнитного поля вблизи поверхности НО значительно больше, чем для металлических наночастиц [7,8,16].

Благодаря своим свойствам НО могут применяться для уменьшения скорости фотоокисления полупрово-

дящих полимеров [17], в качестве наноантенн [18], для усиления рамановского рассеяния [7,19,20], для отображения и фототермической терапии раковых клеток [4–6,21,22], как сенсоры химических веществ [6] и биологических молекул [6,23].

В периодическом ансамбле, состоящем из изолированных НО, взаимодействие индивидуальных плазменных резонансов каждой НО приводит к образованию узких плазменных зон [24–26].

Для синтеза трехмерных периодических металлодиэлектрических структур широко используются различные шаблоны, одним из которых является синтетический опал. Опал представляет собой трехмерную периодическую гранцентрированную кубическую структуру из плотноупакованных субмикронных диэлектрических сфер аморфного диоксида кремния α -SiO₂ и является модельным объектом для исследования оптических свойств трехмерных фотонных кристаллов [27]. Пространство между сферами образует подрешетку взаимосвязанных пор, которая доступна для заполнения различными материалами, включая металлы, которые могут осаждаться на поверхность сфер. Полученную структуру можно рассматривать как ансамбль, состоящий из множества соприкасающихся и взаимопроникающих НО.

Исследованию оптических свойств опалов, в которых поверхность сфер, образующих поры, покрыты металлическим слоем, посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [28–30]. В спектрах оптического отражения опалов с большой степенью металлического заполнения наблюдается практически полное отражение от поверхности образца для фотонов с энергией ниже некоторого порога [28]. Энергия этого спектрального

порога ассоциируется с плазменным резонансом композитной структуры, который по сравнению со случаем объемного плазмона соответствующего металла сильно смещен в сторону низких энергий. В оптических спектрах отражения опалов, в которых металлический слой состоит из наночастиц, появляются широкие полосы с отличающейся от наблюдаемой в случае незаполненного опала угловой зависимостью положения спектральных пиков [29]. Обнаружено, что дифракция света в опалах с металлическим заполнением имеет угловую дисперсию, которая обусловлена присутствием линейных дефектов в синтезированных структурах [30]. В большинстве работ авторы пытаются объяснить наблюдаемые оптические явления, опираясь на концепцию плазменных резонансов.

Настоящая работа ставит целью подробное исследование спектров оптического отражения пленок синтетического опала с различной степенью заполнения пор медью и сравнение экспериментальных результатов с расчетами, выполненными методом конечных разностей во временной области (FDTD — Finite-Difference Time-Domain) [31]. Исследуются оптические свойства структуры, в которой трехмерно-упорядоченные НО частично взаимопроникают друг в друга за счет изначального спекания шаров в незаполненной металлом опаловой пленке [32], так что их диэлектрические ядра касаются, что приводит к сильному взаимодействию плазменных резонансов и их гибридизации.

В качестве материала для металлической оболочки была выбрана медь. С одной стороны, это широко распространенный металл, с другой стороны, его основные оптические параметры близки к параметрам серебра и золота [33]. В медных НО могут эффективно возбуждаться поверхностные плазмоны под действием видимого света. В этом качестве медь хорошо заменяет золото и серебро в видимом (более 600 nm) и инфракрасном диапазоне длин волн. В то же время медь дешевле для приложений, требующих создания большой площади поверхности или широкомасштабного производства. Медь, так же как золото, серебро и алюминий, позволяет достигать высокого коэффициента усиления электромагнитного поля вблизи поверхности отдельной НО [16].

2. Эксперимент

Высокоупорядоченные опаловые пленки синтезировались методом жидкофазной коллоидной эпитаксии [34] из водных и водно-спиртовых суспензий монодисперсных сферических частиц α -SiO₂ на подложках из полированного стекла (марки Teget) и полированного плавленого кварца. Частицы α -SiO₂, полученные модифицированным методом Штобера [35], имели диаметр 285 nm (среднеквадратическое отклонение по диаметру меньше либо равно 2.2%). Толщины пленок составляли 15–25 слоев сфер α -SiO₂. Плоскость (111)

гранцентрированной кубической упаковки сфер была ориентирована параллельно подложке.

Подрешетка пор пленочного опала заполнялась медью автокаталитическим методом. Металл формировался из прекурсора, содержащего медь и восстановители, на наноразмерных кластерах катализатора Au, предварительно привитых на поверхности сфер α -SiO₂. Активные медные кластеры, образованные на катализаторе-инициаторе, запускали реакцию осаждения металла на их поверхности (автокатализ), а характер покрытия оказывался преимущественно связанным с исходным распределением кластеров катализатора. В нашем случае медь постепенно покрывала поверхность сфер, образующих поры опаловой матрицы. Гипотетически таким методом возможно полное заполнение пространства пустот, однако практически реакция заканчивается, когда закрываются наиболее узкие места — перешейки, соединяющие поры, и затрудняется транспорт реагентов в зону реакции. Максимальная степень заполнения составляла около 70% объема пор. Кроме того, степень заполнения контролируется изменялась соответственно градиенту исходного распределения катализатора-инициатора, что позволяло на одной пленке исследовать области с различным заполнением пор металлом.

Спектры отражения измерялись при помощи автоматизированного спектрометра оборудованного CCD (Charge-Coupled Device) матрицей для регистрации оптического сигнала. В качестве источника света использовался коллимированный луч от лампы накаливания, который фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 1 mm. Зеркально отраженный луч фокусировался на скрещенные промежуточные оптические щели, служащие пространственным фильтром, для выделения на образце исследуемой области размером 50×50 μm. Это позволяло находить на поверхности опаловой пленки область с максимально однородным заполнением медью. Угол падения луча на образец θ мог изменяться от 1 до 45°. При этом угловое разрешение менее 1° обеспечивалось апертурами фокусирующей и собирающей линз.

По мере заполнения опаловых пор металлом спектры отражения претерпевают сильные изменения (рис. 1). Введение даже небольшого (L) количества меди в поры опала вызывает смещение исходного брэгговского пика отражения в длинноволновую сторону на величину ~ 30 nm. Спектральная линия отражения заметно уширяется и пропадают осцилляции, связанные с интерференцией Фабри–Перо на толщине опаловой пленки. Увеличение степени заполнения пор (M) приводит к появлению дублета с минимумами на 620 и 780 nm. Спектральные положения минимумов практически не изменяются при дальнейшем увеличении степени заполнения до максимальной величины (H). Одновременно с изменениями в спектральной области 500–800 nm увеличение степени заполнения вызывает монотонный рост коэффициента отражения в длинноволновой области спектра, которое выражается в появлении края

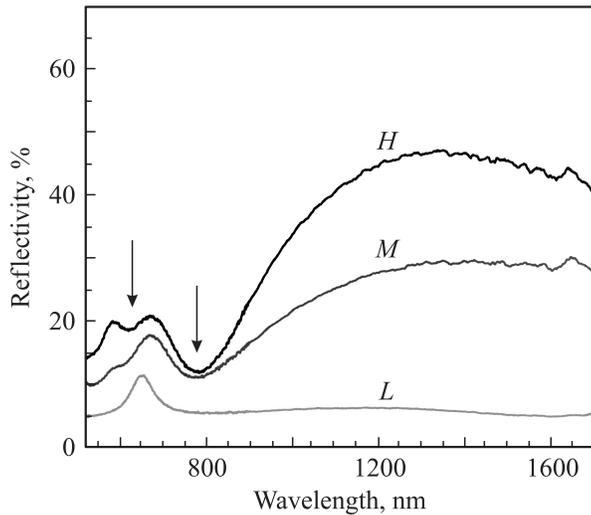


Рис. 1. Спектры отражения от пленки опала для трех различных степеней заполнения пор медью: малой (*L*), средней (*M*) и большой (*H*). Стрелками отмечены минимумы отражения.

отражения. Коэффициент отражения в спектральной области края для максимальных степеней заполнения пор достигает величины, близкой к 50%, и намного превышает значения коэффициентов отражения в диапазоне 500–800 nm, где наблюдаются относительно узкие спектральные полосы.

Спектральные контуры отражения и их зависимости от угла падения света θ существенно трансформируются по мере увеличения степени заполнения опаловых пор металлом. На рис. 2 представлены угловые зависимости спектров отражения в области 500–900 nm для незаполненной опаловой пленки (*a*) и пленок с малым (*L*) и большим (*H*) заполнением медью (*b* и *c* соответственно). Результаты измерений показывают, что спектры, измеренные для *s*- и *p*-поляризаций, практически не различаются. Поэтому в дальнейшем мы представляем спектры, измеренные в одной из поляризаций. Угловая зависимость положения спектрального пика для незаполненного опала, представленная на рис. 2, *a*, удовлетворяет хорошо известной формуле для брэгговского отражения

$$\lambda_B = 2d_{111} \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где λ_B — длина волны, соответствующая максимуму брэгговского отражения, d_{111} — период кристаллической решетки опала вдоль направления [111], θ — угол падения, $\langle \epsilon \rangle$ — средняя диэлектрическая проницаемость опала, которая определяется диэлектрическими проницаемостями материалов сфер *a*-SiO₂ и пор опала [32]. Хорошее согласие с (1) наблюдается на опыте и в опале с малой степенью заполнения (*L*) металлом (рис. 2, *b*). При этом среднее значение диэлектрической проницаемости, определенное из угловой зависимости спектрального положения максимума брэгговского отражения (вставки на рис. 2), имеет значение 2.05, что

заметно превышает соответствующее значение 1.86 для незаполненного опала.

При большой степени заполнения (*H*) угловая зависимость спектрального положения пиков отражения

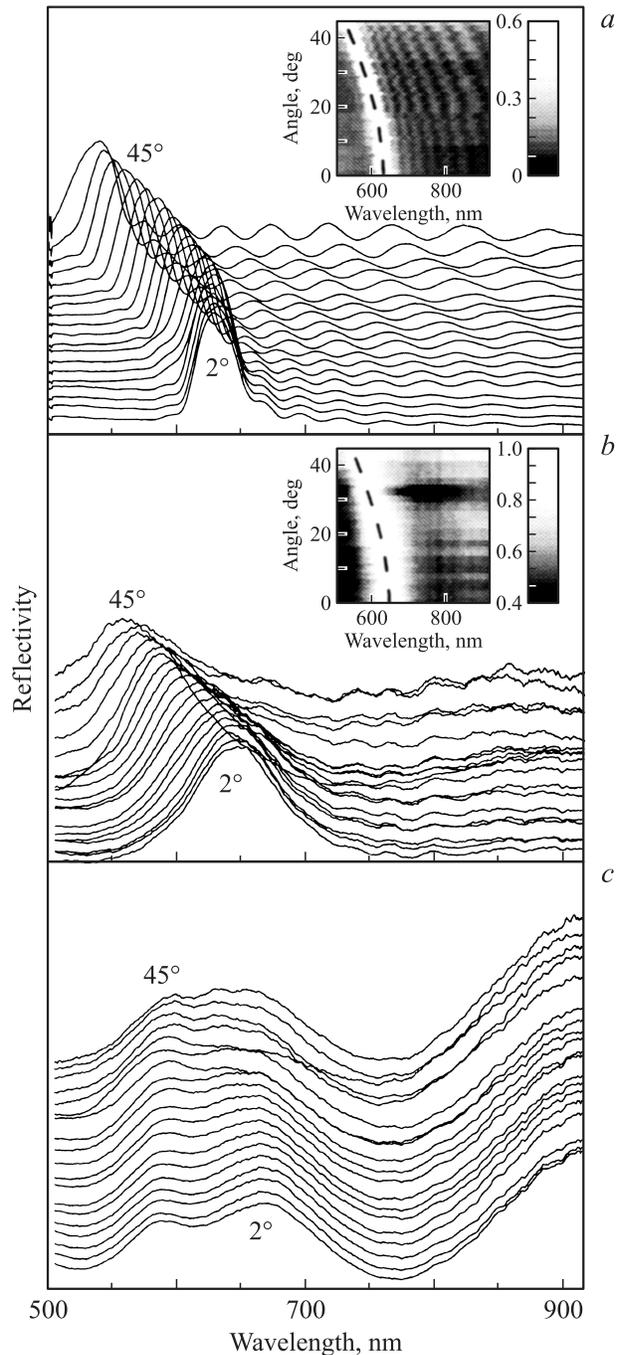


Рис. 2. Спектры отражения при различных углах падения света для незаполненной опаловой пленки (*a*) и пленок с малым (*L*) и большим (*H*) заполнением медью (*b* и *c* соответственно). Приведены спектры для случая *p*-поляризации. На вставках показана спектрально-угловая зависимость величины коэффициента отражения света. Значения коэффициента отражения показаны на вертикальных шкалах справа. Штриховыми линиями на вставках обозначен теоретический ход угловой зависимости, рассчитанный по формуле Брегга.

(рис. 2, *c*) существенно отличается от случая незаполненного опала и не описывается выражением (1). Спектральные положения максимумов и минимумов практически не изменяются при изменении угла падения.

3. Теоретический анализ спектров отражения

Расчет спектров отражения и пропускания пленки композита опал–медь проводился решением уравнений Максвелла методом FDTD [31]. При этом использовалось субпиксельное усреднение диэлектрической проницаемости, которое увеличивает точность моделирования структур, содержащих резкие границы между различными материалами [36].

Диэлектрическая проницаемость металла описывалась с помощью формулы Друде со следующими параметрами: плазменная частота $\hbar\omega_{pl} = 7.91$ eV, частота рассеяния $\hbar\omega_{sc} = 0.155$ eV. Значение диэлектрической проницаемости, полученное с использованием этих параметров, близко к величине комплексной диэлектрической проницаемости объемной меди, определенной из эксперимента в области длин волн 600–1300 nm. В области длин волн меньше 600 nm это приближение неприменимо из-за большого поглощения, связанного с межзонными переходами в меди [37].

Другие параметры расчета: диэлектрическая проницаемость подложки — 2.15, диаметр сфер *a*-SiO₂ — 285 nm, диэлектрическая проницаемость *a*-SiO₂ — 1.98, число слоев в пленке опала — 5, толщина пленки меди, покрывающей поверхность сфер опаловой матрицы, — 20 nm. Расстояние между центрами двух соседних шаров принято равным 0.995 от диаметра сфер, что позволило учесть перекрытие сфер, обусловленное их спеканием.

При расчете использовалась сетка Йе (Yee), в которой сетки электрического и магнитного поля сдвинуты друг относительно друга так, что магнитное поле считается в точках, расположенных точно посередине между точками, в которых рассчитывается электрическое поле. Гауссов импульс электромагнитного поля, падающий перпендикулярно на поверхность структуры со стороны подложки, задавал начальное распределение поля. Расчет спектра отражения *R* осуществлялся Фурье-преобразованием временной зависимости отклика, накопленного в плоскости, расположенной над моделируемой структурой со стороны подложки (параллельно пленке опала), на начальный гауссов импульс. Расчет спектра пропускания *T* осуществлялся Фурье-преобразованием временной зависимости отклика, накопленного в плоскости, расположенной под моделируемой структурой. Спектр поглощения *A* рассчитывался как $A = 1 - R - T$.

Для сравнения тем же методом рассчитан спектр отражения от пленки меди толщиной 50 nm, лежащей на поверхности подложки.

4. Обсуждение результатов

Переходя к обсуждению экспериментальных результатов и сравнению их с теоретическим анализом, в первую очередь следует отметить, что оптические спектры отражения и их угловые зависимости имеют существенные различия для малых *L*, промежуточных *M* и больших *N* степеней заполнения опаловых пор металлом.

Качественная интерпретация измеряемых спектров и их угловых зависимостей для малых *L* степеней заполнения в основном представляется очевидной. Действительно, введение небольшого количества меди в опаловые поры должно приводить к увеличению среднего значения диэлектрической проницаемости пор и соответственно значения $\langle \epsilon \rangle$. В соответствии с (1) это увеличение должно приводить к длинноволновому сдвигу линии брэгговского отражения, что и наблюдается в эксперименте. Уширение линии брэгговского отражения, а также исчезновение в спектрах осцилляций Фабри–Перо (рис. 1, 2), возникающих из-за интерференции на плоскопараллельных границах пленки опала, вызвано дополнительным затуханием света в трехмерной структуре после введения металла в поры опала. Следует отметить два вклада, вызывающих затухание: во-первых, вклад от мнимой компоненты диэлектрической проницаемости меди; во-вторых, влияние неоднородности заполнения различных пор, что вызывает флуктуацию среднего значения диэлектрической проницаемости в порах. Оба эти фактора приводят к увеличению мнимой части $\langle \epsilon \rangle$, усиливая в результате поглощение и рассеяние света в опале с металлическим заполнением по сравнению с незаполненным опалом.

Спектральные особенности для больших заполнений существенно отличаются от брэгговских резонансов, наблюдаемых для малых заполнений. Одной из отличительных особенностей больших заполнений является независимость положения спектральных максимумов и минимумов от угла падения света (рис. 2, *c*), т. е. отсутствие дисперсии электромагнитных волн.

При сопоставлении рассчитанного спектра (рис. 3) с экспериментальным (рис. 1, *H*) видно, что на рассчитанном спектре имеются все те же особенности, что и на экспериментальном. Коэффициент отражения увеличивается с ростом длины волны (в области $\lambda > 800$ nm) и достигает насыщения в области $\lambda > 1000$ nm. Спектральное положение двух минимумов на рассчитанном спектре (780 и 635 nm) близко к положению двух минимумов на экспериментальном спектре (780 и 620 nm). Таким образом, использованное в расчете приближение позволяет воспроизвести основные особенности, наблюдаемые в экспериментальных спектрах отражения: два минимума и увеличение коэффициента отражения в длинноволновой области, достигающее насыщения. Это подтверждает правильность использованного модельного приближения, в котором медь расположена на поверхности сфер опала в виде пленки постоянной толщины.

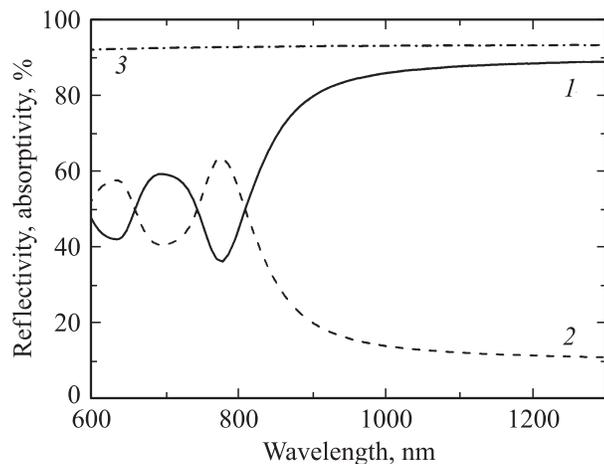


Рис. 3. Спектр отражения (1) и поглощения (2) для композита опал–медь, рассчитанный методом конечных разностей во временной области, 3 — спектр отражения медной пленки толщиной 50 nm, рассчитанный тем же методом.

Величина коэффициента отражения в рассчитанном спектре (0.89) в области насыщения (на длине волны 1300 nm) больше, чем в экспериментальном спектре (0.47 на той же длине волны). Это различие можно объяснить дополнительным рассеянием света на неоднородностях образца, неучитываемым в расчете.

Расчет показывает, что двум минимумам коэффициента отражения соответствуют два максимума коэффициента поглощения (рис. 3). Известно, что в ансамблях металлических НО существует спектр возбуждений гибридных плазменных мод Ми-резонансов [20]. Самой длинноволновой является дипольная мода, за ней следует квадрупольная. На этих длинах волн наблюдаются максимумы коэффициента поглощения. Характерным признаком плазменных Ми-мод является отсутствие угловой зависимости их частоты [25,26]. Отсутствие такой зависимости в эксперименте (для степеней заполнения M и H) также подтверждает сделанное предположение о природе наблюдаемых спектральных особенностей.

Таким образом, при увеличении степени заполнения происходит переход от режима брэгговского отражения к режиму, в котором спектральные особенности отражения определяются характером и поведением плазменных Ми-мод периодического ансамбля НО.

5. Заключение

Изготовлены пленочные композитные структуры опал–медь, в которых поверхность сфер α -SiO₂ покрыта пленкой меди автокаталитическим методом. Изучены спектры отражения этих структур в диапазоне 500–1500 nm. Продемонстрировано сильное влияние степени заполнения опаловых пор медью на структуру

спектров брэгговского отражения синтезированных композитов.

Показано, что при малой степени заполнения в спектре отражения наблюдается максимум, спектральное положение которого в зависимости от угла падения света подчиняется закону Брэгга.

При больших степенях заполнения в спектре отражения появляется край (монотонное увеличение коэффициента отражения с ростом длины волны в области больше 800 nm) и два минимума (620 и 780 nm). Положение этих спектральных особенностей не зависит от угла падения света. Появление минимумов приписано возбуждению гибридных плазменных Ми-мод периодического ансамбля наноболочек.

Спектры отражения композитной структуры опал–медь рассчитаны методом FDTD при нормальном падении света. В рассчитанных спектрах качественно воспроизводятся те особенности, которые имеются в экспериментальных спектрах при больших степенях заполнения.

Список литературы

- [1] S.A. Maier, H.A. Atwater. *J. Appl. Phys.* **98**, 0111 101 (2005).
- [2] C. Genet, T.W. Ebbesen. *Nature* **445**, 39 (2007).
- [3] F.J. Garcia de Abajo. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267 (2007).
- [4] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, J. Drezek. *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**, 33 (2004).
- [5] L.R. Hirsch, A.M. Gobin, A.R. Lowery, F. Tam, R.A. Drezek, N.J. Halas, J.L. West. *Annals Biomed. Eng.* **34**, 15 (2006).
- [6] S. Kalele, S.W. Gosavi, J. Urban, S.K. Kulkarni. *Current Sci.* **91**, 1038 (2006).
- [7] S. Lal, N.K. Grady, J. Kundu, C.S. Levin, J.B. Lassiter, N.J. Halas. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 898 (2008).
- [8] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. Garcia de Abajo. *Phys. Rev. B* **69**, 155 402 (2004).
- [9] E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander. *Science* **302**, 419 (2003).
- [10] C. Radloff, N.J. Halas. *Nano Lett.* **4**, 1323 (2004).
- [11] S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 243 (1998).
- [12] F. Tam, C. Moran, N. Halas. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17 290 (2004).
- [13] W. Shi, Y. Sahoo, M.T. Swihart, P.N. Prasad. *Langmuir* **21**, 1610 (2005).
- [14] Y. Sun, Y. Xia. *Anal. Chem.* **74**, 5297 (2002).
- [15] B.N. Khlebtsov, V.A. Khanadeyev, J. Ye, D.W. Mackowski, G. Borghs, N.N. Khlebtsov. *Phys. Rev. B* **77**, 035 440 (2008).
- [16] K. Tanabe. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15 721 (2008).
- [17] G.D. Hale, J.B. Jackson, O.E. Shmakova, T.R. Lee, N.J. Halas. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1502 (2001).
- [18] H. Wang, K. Fu, R.A. Drezek, N.J. Halas. *Appl. Phys. B* **84**, 191 (2006).
- [19] J.B. Jackson, S.L. Westcott, L.R. Hirsch, J.L. West, N.J. Halas. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 257 (2003).
- [20] F. Le, D.W. Brandl, Y.A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N.J. Halas, J. Aizpurua, P. Nordlander. *ACS Nano* **2**, 707 (2008).
- [21] S.R. Sershen, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.L. West, J. Biomed. Mat. Res. A **51**, 293 (2000).

- [22] A.M. Gobin, M.H. Lee, N.J. Halas, W.D. James, R.A. Drezek, J.L. West. *Nano Lett.* **7**, 1929 (2007).
- [23] L.R. Hirsch, J.B. Jackson, A. Lee, N.J. Halas, J.L. West. *Anal. Chem.* **75**, 2377 (2003).
- [24] Y. Jiang, C. Whitehouse, J. Li, W.Y. Tam, C.T. Chan, P. Sheng. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 5871 (2003).
- [25] J. Li, G. Sun, C.T. Chan. *Phys. Rev. B* **73**, 075 117 (2006).
- [26] C. Tserkezis, G. Gantzounis, N. Stefanou. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 075 232 (2008).
- [27] C. Lopez. *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).
- [28] A.L. Pokrovsky, V. Kamaev, C.Y. Li, Z.V. Vardeny, A.L. Efros, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *Phys. Rev. B* **71**, 165 114 (2005).
- [29] S.G. Romanov, A.S. Susha, C.M. Sotomayor Torres, Z. Liang, F. Caruso. *J. Appl. Phys.* **97**, 086 103 (2005).
- [30] A.V. Akimov, A.A. Meluchev, D.A. Kurdyukov, A.V. Scherbakov, A. Holst, V.G. Golubev. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171 108 (2007).
- [31] A. Taflove, S.C. Hagness. *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. Artech, Norwood, MA (2000). 1038 p.
- [32] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B* **72**, 205 115 (2005).
- [33] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [34] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin. *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [35] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [36] A. Farjadpour, D. Roundy, A. Rodriguez, M. Ibanescu, P. Bermel, J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, G. Burr. *Opt. Lett.* **31**, 2972 (2006).
- [37] H. Wang, F. Tam, N.K. Grady, N.J. Halas. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18 218 (2005).