

Лазерно-индуцированный линейный дихроизм в планарных самоорганизованных серебряных наноструктурах

© И.А. Гладских, Д.Р. Дададжанов, Р.А. Заколдаев, Т.А. Вартанян

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: 138020@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.
В окончательной редакции 05.05.2022 г.
Принята к публикации 20.05.2022 г.

Предложен метод получения металлических плазмонных наноструктур с линейным дихроизмом, основанный на методе выжигания постоянных спектральных провалов. Изотропные гранулированные серебряные пленки, полученные физическим осаждением паров в вакууме, облучались линейно поляризованным лазерным излучением в спектральной области плазмонного резонанса составляющих их наночастиц. В результате облучения серебряные наноструктуры изменяют свои размеры и формы, а пленки приобретают явно выраженный линейный дихроизм. Как величина, так и спектр линейного дихроизма зависят от состояния изотропной пленки до облучения, которое можно изменять с помощью термообработки. У неотожженных пленок дихроизм не меняет знака во всем исследованном спектральном диапазоне и соответствует ожидаемому увеличению глубины спектрального провала для света, поляризованного параллельно плоскости поляризации лазерного излучения. У отожженных пленок, состоящих из более четко оформленных и лучше разделенных наночастиц, величина дихроизма больше, а спектр оказывается знакопеременным. Возникновение линейного дихроизма после лазерного облучения обусловлено различиями в изменении формы и размеров исходно анизотропных наночастиц, составляющих в целом изотропную пленку, в зависимости от их ориентации относительно плоскости поляризации лазерного пучка.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, серебряные наноструктуры, линейный дихроизм, лазерное излучение.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53307.3649-22

Введение

Оптические свойства металлических наночастиц главным образом определяются локализованным поверхностным плазмонным резонансом — коллективными колебаниями электронов проводимости относительно ионного остова [1]. Положение плазмонного резонанса зависит от размера, формы, пространственного расположения наночастиц и диэлектрического окружения [2,3]. Для сферических наночастиц наиболее широко используемых плазмонных металлов (золото, серебро и медь) плазмонный резонанс находится в видимом диапазоне, причем основное дипольное колебание является трижды вырожденным. При отклонении формы наночастиц от сферической полоса плазмонного поглощения расщепляется. Ярким примером служат металлические наностержни, у которых наблюдается две полосы поглощения, соответствующие возбуждению плазмонного резонанса вдоль и поперек стержня [4,5]. Вырождение снимается также при приближении сферической наночастицы к границе двух сред [6]. Смещение плазмонного резонанса может быть обусловлено и взаимодействием между частицами, что приводит к зависимости резонансных частот от периода в упорядоченных массивах наночастиц, расположенных на поверхности диэлектриков [7].

Отклонение формы металлической наночастицы от сферической приводит не только к изменению резонансных частот плазмонных колебаний, но к зависимости спектров поглощения от ориентации частицы относительно поляризации падающего света. В последнее время активно исследуются линейный и круговой дихроизм плазмонных наночастиц и наноструктур [8–10]. Актуальность таких исследований связана с созданием метаповерхностей для управления поляризацией света, модуляторов, устройств для хранения данных, шифрования, спектроскопии в поляризованном свете и оптической обработки информации.

Наибольшая величина линейного и кругового дихроизма на данный момент достигается у металлических метаповерхностей, полученных литографическими методами [11–13]. Высокая стоимость и малая площадь обработки делают эти структуры пока малоприменимыми для масштабного производства. Поэтому поиск новых методов получения металлических плазмонных структур с необходимыми характеристиками является актуальной задачей.

В данной работе предлагается метод модификации металлических наноструктур с помощью мощного линейно-поляризованного излучения. Метод заключается в выжигании провалов в неоднородно уширенных спектрах плазмонных наноструктур [14]. В применении к

Плотность энергии при облучении образцов

Образец	Плотность энергии, mJ/cm^2
<i>w/o</i>	0
1	4
2	8
3	14
4	21
5	29
6	41
7	50

ансамблям металлических наночастиц метод выжигания провалов имеет ряд особенностей, так как под действием лазерного излучения резонансные частицы нагреваются и в зависимости от интенсивности нагрева изменяют свою форму и/или размер, а также теряют массу вследствие испарения. Это приводит к соответствующим изменениям в спектрах поглощения. Действие поляризованного излучения на анизотропные частицы зависит не только от их размера и формы, но и от их ориентации. Поэтому спектральные провалы для различно поляризованного излучения оказываются неодинаковыми, что и проявляется в спектрах дихроизма. Настоящая работа посвящена исследованию разности пропускания света при зондировании излучением, поляризованным коллинеарно и ортогонально лазерному излучению, т. е. индуцированному линейному дихроизму серебряных наноструктур.

1. Методы и материалы

Гранулированные серебряные пленки были получены методом физического осаждения паров серебра (99.99%) на поверхность стеклянных подложек (СП-7101) в вакуумной камере PVD-75 (Kurt J. Lesker). Эквивалентная толщина пленок — 12 нм, скорость напыления — $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$, температура подложки — комнатная, давление остаточных паров в камере $5 \cdot 10^{-7}$ Торр. После напыления часть образцов подвергались термическому отжигу при температуре 200°C в течение одного часа.

После напыления образцы облучались второй гармоникой пикосекундного Nd:YAG-лазера (EXPLA PL2143) с линейной поляризацией: длина волны $\lambda = 532 \text{ nm}$ длительность импульса $\tau = 30 \text{ ps}$, частота следования импульсов $\nu = 10 \text{ Hz}$, плотность энергии от 4 до $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (таблица). Диаметр лазерного пучка составлял $500 \text{ }\mu\text{m}$.

Во время облучения производилось сканирование лазерного излучения по поверхности с помощью двухкоординатного прецизионного столика (ThorLabs) со скоростью $1 \text{ mm}/\text{s}$. Площадь облучаемой поверхности составляла 0.49 cm^2 .

До и после облучения измерялись спектры оптической плотности образцов и спектры линейного дихроизма с помощью спектрометра кругового и линейного ди-

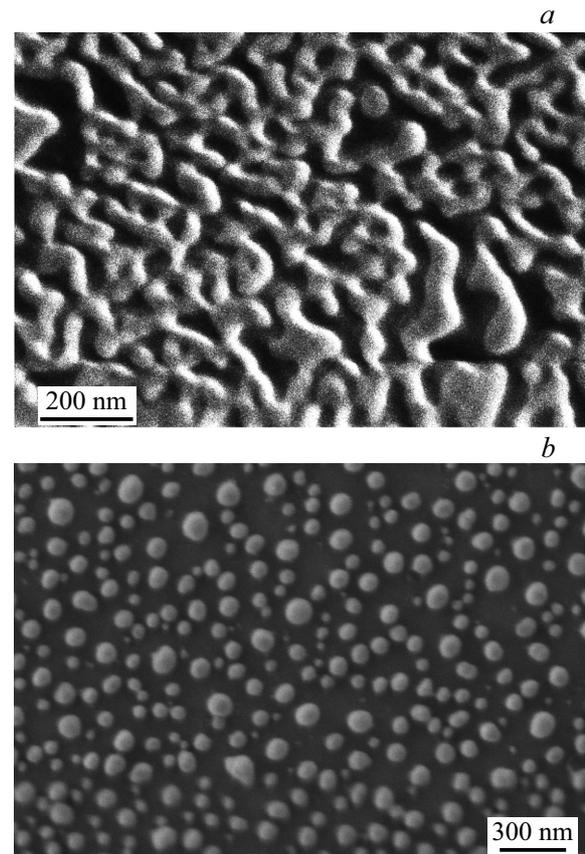


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение гранулированной серебряной пленки, сформированной на поверхности стекла, до (a) и после (b) отжига при 200°C . Эквивалентная толщина пленки 12 нм.

хроизма (Jasco-1500) при зондирующем излучении, поляризованным коллинеарно и ортогонально лазерному излучению. Интенсивность зондирующего излучения была несоизмеримо меньше, чем интенсивность лазерного излучения и не приводила ни к каким изменениям пленок. Спектры линейного дихроизма показаны в виде $LD = OD_{\parallel} - OD_{\perp}$, где OD_{\parallel} — оптическая плотность для поляризации света параллельной поляризации лазерного излучения, а OD_{\perp} — перпендикулярной ей. Морфология образцов исследовалась с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Merlin (Zeiss).

2. Результаты экспериментов

В результате вакуумного напыления серебра на поверхности подложки образуются сложные лабиринтные структуры (рис. 1, a). Как видно из рис. 1, b, последующий отжиг серебряной пленки при 200°C приводит к формированию отдельных наночастиц, отличающихся по форме и ориентации.

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности серебряных наноструктур непосредственно после

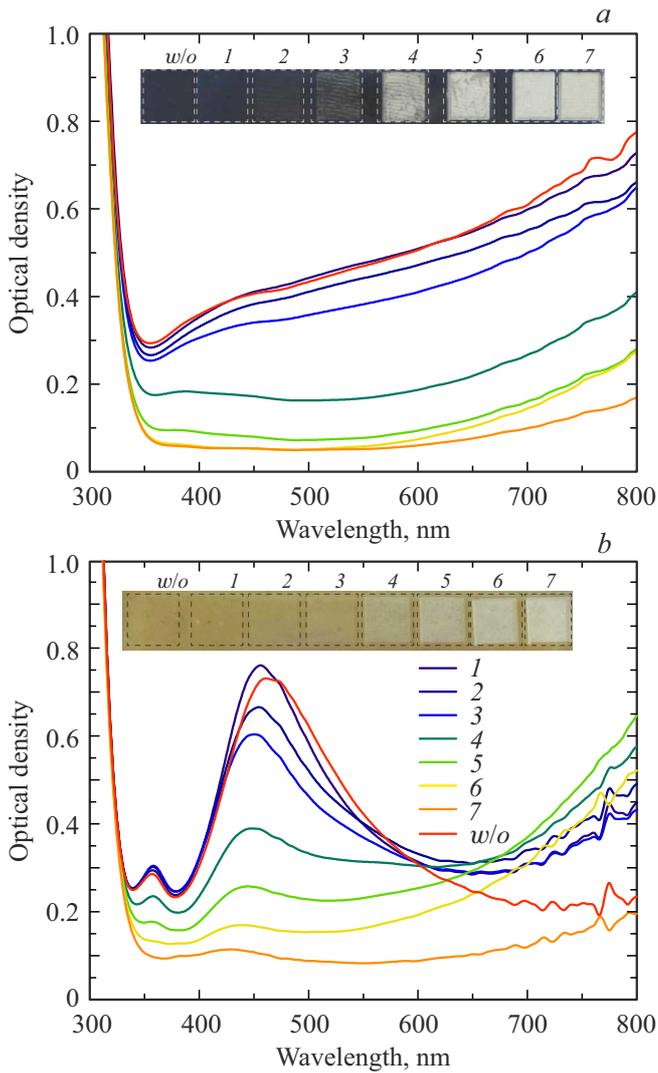


Рис. 2. Изменение оптической плотности серебряных пленок под действием лазерного облучения: неотожженная пленка (а), пленка, отоженная при 200°C (b). *w/o* — до облучения (красные кривые), 1–7 — после облучении с нарастающей плотностью энергии импульсов (1 — минимальная энергия, 7 — максимальная). На вставках приведены фотографии образцов.

напыления (рис. 2, а — красная кривая) и после отжига (рис. 2, б — красная кривая). Для неотожженных пленок характерна слабо выраженная широкая полоса плазмонного резонанса, что обусловлено сложной формой металлических наночастиц и их взаимодействием из-за близкого расположения друг к другу [15]. Отжиг приводит к сужению спектра поглощения и формированию явно выраженной полосы плазмонного резонанса. Ширина спектра плазмонного поглощения обусловлена большим разбросом наночастиц по формам и размерам.

Лазерное излучение попадает в длинноволновое плечо плазмонного резонанса отоженной пленки и в коротковолновое плечо неотожженной. На рис. 2 представлены спектры оптической плотности образцов после облу-

чения лазерными импульсами с различной плотностью энергии. Нагрев и испарение серебра приводит к уменьшению оптической плотности неотожженных пленок с увеличением интенсивности излучения во всем спектральном диапазоне. Для отоженных пленок помимо уменьшения оптической плотности наблюдается коротковолновый сдвиг плазмонного резонанса. Значительное изменение оптической плотности может быть связано с процессами абляции металлических наночастиц под действием интенсивных лазерных импульсов.

Помимо спектральных изменений, действие линейно поляризованного лазерного излучения приводит к неодинаковому поглощению света, поляризованного параллельно и перпендикулярно поляризации лазерного пучка. На рис. 3 и 4 представлены спектры линейного дихроизма образцов при различных энергиях лазерного

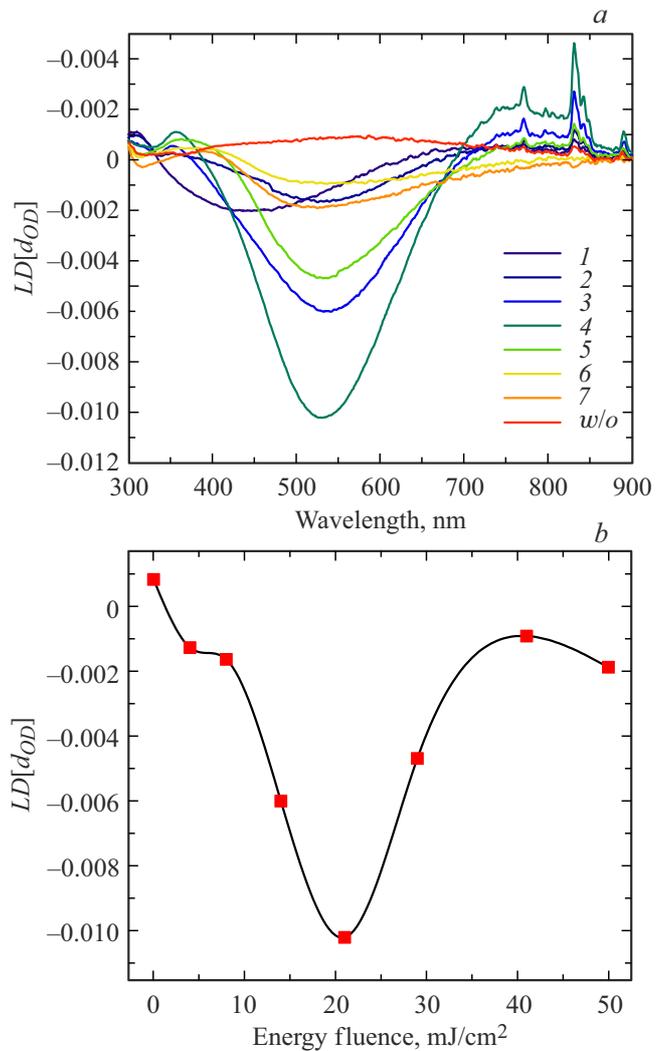


Рис. 3. а — спектры линейного дихроизма неотожженных серебряных пленок до (*w/o*) и после облучения с увеличивающейся энергией лазерных импульсов (1–7). б — зависимость линейного дихроизма на длине волны 532 nm от плотности энергии лазерных импульсов.

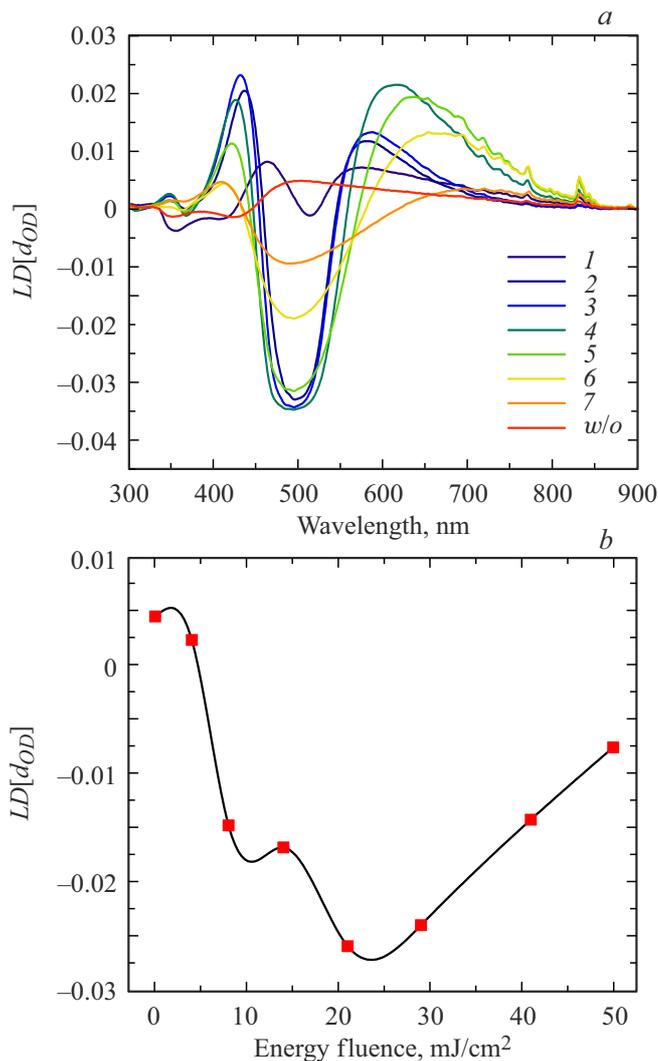


Рис. 4. *a* — спектры линейного дихроизма серебряных наноструктур до (w/o) и после облучения (1–7). *b* — зависимость линейного дихроизма на длине волны 532 nm от плотности энергии лазерных импульсов.

излучения. До облучения сигнал линейного дихроизма близок к нулю для всех образцов.

Лазерное облучение приводит к росту сигнала линейного дихроизма с увеличением энергии лазерного излучения. Во всех случаях основные особенности наблюдаются на длинах волн, близких к лазерному излучению. Однако есть принципиальные различия спектров линейного дихроизма для неотожженных и отожженных пленок.

В спектрах линейного дихроизма неотожженных пленок (рис. 3, *a*) наблюдается один широкий пик на длине волны лазерного излучения, что соответствует большому пропусканию света, поляризованного коллинеарно поляризации лазерного излучения. На рис. 3, *b* представлены значения линейного дихроизма в зависимости от плотности энергии излучения на длине волны 532 nm. Наибольшее значение линейного дихроизма $LD = -0.01$

было достигнуто при плотности энергии лазерного излучения 21 mJ/cm^2 , при превышении которой начался спад сигнала линейного дихроизма. При облучении лазерными импульсами с большей плотностью энергии пленка истончается, и дихроизм уменьшается вместе с оптической плотностью.

Спектр линейного дихроизма отожженных пленок является знакопеременным с изменением знака по обе стороны от длины волны лазерного излучения (рис. 4, *a*). Также было исследована зависимость линейного дихроизма от плотности энергии излучения, как показано на рис. 4, *b*. Максимальная величина линейного дихроизма отожженных пленок на длине волны 532 nm в 2.5 раза больше, неотожженных при тех же значениях энергий лазерных импульсов. Максимум сигнала ($LD = -0.035$) несколько смещен в коротковолновую область относительно длины волны лазерного излучения, с небольшим коротковолновым сдвигом при увеличении энергии импульса, в то время как коротковолновый и длинноволновый пики противоположного знака с увеличением энергии лазерных импульсов смещаются в коротковолновую и длинноволновую область спектра соответственно.

3. Обсуждение результатов

Как было сказано, лазерное излучение селективно нагревает частицы, для которых плазмонный резонанс совпадает с длиной волны излучения. При этом в спектрах оптической плотности на длине волны лазерного излучения появляется провал. Если частицы анизотропны, а лазерное излучение, вызывающее нагрев и модификацию частиц, линейно поляризовано, то глубина провала зависит от ориентации частиц относительно плоскости поляризации излучения. Это означает, что для слабого зондирующего излучения ансамбль частиц после облучения проявит линейный дихроизм. В случае анизотропных частиц достаточно простой формы, например наностержней, взаимодействие со светом оказывается максимальным при поляризации света вдоль оси наностержня [16]. Линейный дихроизм наблюдался и в более сложных частицах, имеющих поворотные оси третьего порядка [17]. В таких частицах возбуждаются несколько спектральных мод плазмонного резонанса, соответствующих различным „неоднородностям“ крупной частицы.

В данной работе было рассмотрено два случая. Первый — неотожженные пленки — соответствует сложным структурам, для которых плазмонные свойства определяются небольшими шероховатостями, взаимодействием между близкорасположенными частицами и по аналогии с метаповерхностями отверстиями в пленке. При этом из-за такой комплексности каждому структурному элементу может соответствовать несколько плазмонных мод на разных частотах и характерен очень широкий спектр экстинкции. Лазерное излучение будет взаимодействовать сразу с множеством различных

частиц, максимальное взаимодействие будет для частиц и структур, у которых совпадают как длина волны плазмонного резонанса с длиной волны излучения, так и ориентация относительно поляризации света.

При достаточно низких энергиях взаимодействие лазерного излучения с наночастицами аналогично термическому, в результате которого изменяется форма частиц и они становятся более округлыми, т.е. уменьшаются их анизотропные свойства. Дальнейшее увеличение энергии приводит к таким эффектам как фрагментация металлических частиц и их абляция [18–20]. В нашем случае абляция играет важную роль, так как оптическая плотность значительно уменьшается с увеличением энергии импульсов. И тот, и другой процессы приводят к селективному изменению морфологии пленки и появлению линейного дихроизма, достигающего максимума при значениях плотности энергии лазерных импульсов порядка 20–25 мДж/см². При дальнейшем увеличении энергии лазерное излучение все больше взаимодействует с длинноволновым плечом полосы поглощения нерезонансных частиц, изменяя общую морфологию пленки благодаря процессам абляции. Это приводит к кардинальному уменьшению экстинкции образцов (рис. 2) и уменьшению линейного дихроизма (рис. 3).

В случае отоженных образцов максимальный дихроизм облученных пленок оказывается больше, а спектр дифференциального поглощения более сложным. Во-первых, максимальная величина линейного дихроизма 0.035 достигается не точно на длине волны лазерного излучения. Максимум сдвинут в сторону центра плазмонной полосы поглощения, так как в отоженной пленке плазмонная полоса выражена более четко, чем в случае неотоженной пленки. Во-вторых, вдали от длины волны лазерного излучения знак линейного дихроизма оказывается противоположным ожидаемому с точки зрения преимущественного выжигания резонансных частиц. Для интерпретации обнаруженного явления необходимо учесть более сложные процессы, сопровождающие выжигание резонансных частиц, в частности фрагментацию крупных частиц, рассмотренную в [21,22]. Если разрыв происходит в направлении поляризации действующего излучения, то образовавшиеся близко расположенные фрагменты обеспечат увеличенное поглощение излучения той же поляризации в длинноволновой области. С другой стороны, плавление вытянутой частицы приводит не только к уменьшению поглощения света соответствующей поляризации на резонансной частоте, но и появлению частицы, резонансно поглощающей излучение той же поляризации, но уже в коротковолновой области. Не входя здесь в подробное рассмотрение различных механизмов, в результате которых может образоваться избыток частиц, поглощающих излучение той же поляризации, что и действующее лазерное излучение, отметим, что в нем необходимо детально описывать форму наночастиц, так как даже в простейшей модели наноразмерного трехосного эллипсоида частоты плаз-

монных возбуждений зависят от соотношения всех трех полюсов, что и было использовано выше.

Заключение

Экспериментально продемонстрирована возможность создания линейного дихроизма в изотропной гранулированной металлической пленке под действием интенсивного линейно-поляризованного излучения, частота которого попадает в полосу плазмонного поглощения составляющих пленку наночастиц. Возникновение анизотропии вызвано селективностью светового воздействия в зависимости не только от частот коллективных электронных возбуждений отдельных частиц, но и от их ориентации относительно плоскости поляризации излучения.

С ростом интенсивности облучения дихроизм облученной пленки нарастает до определенного предела, после которого начинается спад вследствие полной абляции материала при больших энергиях импульсов. Использованный метод выжигания спектральных провалов позволил получить серебряные наноструктуры с разностью оптических плотностей в отношении света со взаимно перпендикулярными направлениями поляризации равными 0.035. Несмотря на относительно небольшую величину обнаруженного эффекта, возможность наведения светом анизотропии в исходно изотропных самоорганизованных металлических наноструктурах представляет принципиальный интерес и открывает возможность получения плазмонных наноструктур с различными видами анизотропии оптических свойств на больших площадях без использования низкопроизводительных и затратных методов электронной литографии.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-72-10098, <https://rscf.ru/project/21-72-10098/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Moores, F. Goettmann. *New J. Chem.*, **30** (8), 1121 (2006). DOI: 10.1039/b604038c
- [2] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B*, **107** (3), 668 (2003). DOI: 10.1021/jp026731y
- [3] K.S. Lee, M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **110** (39), 19220 (2006). DOI: 10.1021/jp026731y
- [4] J. Zheng, X. Cheng, H. Zhang, X. Bai, R. Ai, L. Shao, J. Wang. *Chem. Rev.*, **121** (21), 13342 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00422

- [5] G.A. Wurtz, R. Pollard, W. Hendren, G.P. Wiederrecht, D.J. Gosztola, V.A. Podolskiy, A.V. Zayats. *Nature Nanotechnology*, **6** (2), 107 (2011). DOI: 10.1038/nnano.2010.278
- [6] K.V. Baryshnikova, M.I. Petrov, T.A. Vartanyan. *Phys. Stat. Sol. (RRL) Rapid Research Lett.*, **9** (12), 711 (2015). DOI: 10.1002/pssr.201510330
- [7] D.R. Dadadzhyanov, T.A. Vartanyan, A. Karabchevsky. *Nanomaterials*, **10** (7), 1265 (2020). DOI: 10.3390/nano10071265
- [8] M.R. Shcherbakov, B.B. Tsema, A.A.E. Ezhov, V.I. Panov, A.A.E. Fedyanin. *JETP Lett.*, **93** (12), 720 (2011). DOI: 10.1134/S0021364011120149
- [9] S. Requena, H. Doan, S. Raut, A. D'Achille, Z. Gryczynski, I. Gryczynski, Y.M. Strzhemechny. *Nanotechnology*, **27** (32), 325704 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/32/325704
- [10] X.T. Kong, L.V. Besteiro, Z. Wang, A.O. Govorov. *Advanced Materials*, **32** (41), 1801790 (2020). DOI: 10.1002/adma.201801790
- [11] Y. Chen, X. Yang, J. Gao. *Light: Sci. & Appl.*, **8** (1), 1 (2019). DOI: 10.1038/s41377-019-0156-8
- [12] M.R. Shcherbakov, P.P. Vabishchevich, M.I. Dobynde, T.V. Dolgova, A.S. Sigov, C.M. Wang, A.A.E. Fedyanin. *JETP Lett.*, **90** (6), 433 (2009). DOI: 10.1134/S0021364009180064
- [13] M. Ren, E. Plum, J. Xu, N.I. Zheludev. *Nature Commun.*, **3** (1), 1 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1805
- [14] T. Vartanyan, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger. *Appl. Phys. B*, **73** (4), 391 (2001). DOI: 10.1007/s003400100714
- [15] K.L. Góeken, V. Subramaniam, R. Gill. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (1), 422 (2015). DOI: 10.1039/c4cp03739a
- [16] B.N. Khlebtsov, N.G. Khlebtsov. *J. Phys. Chem. C*, **111** (31), 11516 (2007). DOI: 10.1021/jp072707e
- [17] G.Q. Wallace, S.T. Read, D.M. McRae, S.M. Rosendahl, F. Lagugn-Labarthe. *Advanced Optical Materials*, **6** (6), 1701336 (2018). DOI: 10.1002/adom.201701336
- [18] G. González-Rubio, A. Guerrero-Martínez, L.M. Liz-Marzán. *Accounts of Chem. Research*, **49** (4), 678 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00041
- [19] L. Delfour, T.E. Itina. *J. Phys. Chem. C*, **119** (24), 13893 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02084
- [20] N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar. *Appl. Surface Science*, **247** (1–4), 418 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.093
- [21] N.A. Toropov, I.A. Gladskikh, P.S. Parfenov, T.A. Vartanyan. *Optical and Quantum Electronics*, **49** (4), 1 (2017). DOI: 10.1007/s11082-017-0996-5
- [22] P.V. Gladskikh, I.A. Gladskikh, M.A. Baranov, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **128** (6), 713 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20060065