

НАНООТВЕРСТИЕ В ТОНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

*Т. В. Константинова^a, П. Н. Мелентьев^a, А. Е. Афанасьев^a, А. А. Кузин^b,
П. А. Стариков^b, А. С. Батурин^b, А. В. Таусенев^c, А. В. Конященко^c, В. И. Балькин^{a*}*

^a *Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия*

^b *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^c *ООО «Авеста-проект»
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2012 г.

На примере генерации третьей гармоники исследованы нелинейные оптические свойства следующих нанообъектов: единичных нанодоверстий и нанощелей, изготовленных в золотой и алюминиевой нанопленках. Показано, что чрезвычайно высокая оптическая восприимчивость третьего порядка алюминия и наличие сильного плазмонного резонанса единичной нанощели в алюминиевой пленке позволяют реализовать эффективный нано локализованный источник излучения на частоте генерации третьей гармоники. Эффективность генерации третьей гармоники от единичного нанодоверстия в тонкой металлической пленке может достигать значения, близкого к единице, при интенсивности возбуждающего лазерного излучения порядка 10^{13} Вт/см².

DOI: 10.7868/S0044451013070031

1. ВВЕДЕНИЕ

Важными направлениями исследований в нанооптике и нанолазмонике являются нелинейные фотопроцессы [1–4]. Нелинейные фотопроцессы в нанолазмонике основаны на следующих трех основных факторах: 1) возможность концентрировать электромагнитную энергию в нанометровый размер с помощью поверхностных плазмонов, что приводит к увеличению локального поля, и, как следствие, к увеличению нелинейных эффектов, 2) присущие металлам ультракороткие времена релаксаций в диапазоне 0.1–10 фс, 3) наличие лазерного излучения ультракороткой длительности, которое обеспечивает возможность оптического возбуждения наноструктур на фемтосекундной временной шкале.

К настоящему времени в нанолазмонике исследованы разнообразные нелинейные фотопроцессы,

такие как генерация второй гармоники от металлических наноструктур [5–10], четырехволновое смешение на металлических поверхностях [11], ультрабыстрая оптическая модуляция на основе оптической нелинейности третьего порядка [12–14], генерация высоких гармоник [15, 16].

Генерация третьей гармоники является простейшим нелинейным эффектом, который разрешен во всех средах и не зависит от симметрии наноструктур. За нелинейную восприимчивость в металле ответственны свободные электроны, а физика генерации третьей гармоники в металлах заключается в том, что облако электронов во время осцилляций под действием электромагнитного поля смещается за границу ионного остова. Результирующая возвращающая сила перестает быть линейной функцией смещения центра массы облака электронов от его положения равновесия и содержит нелинейные члены, начиная с члена третьего порядка по величине смещения. Такое коллективное движение электронов вблизи поверхности наноструктур ответственно за генерацию третьей гармоники [17].

*E-mail: balykin@isan.troitsk.ru

Как было показано в работе [18], увеличение эффективности генерации третьей гармоники можно ожидать при увеличении интенсивности возбуждающего излучения на основной частоте. При интенсивности поля порядка 10^{16} Вт·см⁻² амплитуда электрического поля на частоте третьей гармоники уже может быть такого же порядка, как и амплитуда поля возбуждающего излучения. Как будет показано в данной работе, тепловые эффекты препятствуют использованию столь высоких интенсивностей полей для наночастиц.

Важнейшими параметрами генерации третьей гармоники являются следующие: 1) эффективность процесса генерации третьей гармоники (отношение мощности излучения гармоники к мощности возбуждающего излучения) и 2) эффективность данного процесса на единицу массы вещества. В эксперименте [19] генерация третьей гармоники наблюдалась на золотых наночастицах при использовании относительно слабого возбуждающего светового поля лазерного излучения (интенсивность 10^{10} – 10^{11} Вт/см²). Для увеличения эффективности генерации частота возбуждающего поля в этих экспериментах была выбрана равной одной трети частоты резонанса Ми для наночастиц, т. е. в резонансе с частотой третьей гармоники. Тем не менее эффективность генерации третьей гармоники от наночастиц была невысокой.

Одним из примеров наночастиц, в которых можно получать эффективное нелинейное оптическое преобразование, являются оптические антенны [1]. Недавно, в работе [20] было показано, что наноантенны могут быть эффективными нелинейными источниками излучения. Одной из мотиваций оптических исследований с наночастицами (в данном случае — с наноантеннами) является возможность построения на их основе наноразмерного источника излучения. Однако наночастицы как источники наноразмерного излучения обладают двумя существенными недостатками. Во-первых, ему сопутствует большой фон возбуждающего излучения и, во-вторых, при высокой мощности падающего излучения разрушаются наноструктуры. Ограничения мощности возбуждающего излучения приводят к ограничению эффективности генерации третьей гармоники. Нанообъектом, который может генерировать третью гармонику и одновременно лишен данных недостатков, является наноотверстие в металлической пленке, оно и является объектом исследования данной статьи.

В данной работе представлены результаты исследований генерации третьей гармоники на инди-

видуальных наноразмерных объектах в виде отверстий круглой формы и в форме щели, изготовленных в золотой и алюминиевой пленках. Проведено исследование влияния материала пленки и геометрии отверстий на эффективность генерации третьей гармоники. Показаны ограничения на предельную интенсивность возбуждающего излучения, приводящие к плавлению наноструктур. Показана возможность построения нано локализованного источника излучения на частоте третьей гармоники, свободно от фона возбуждающего лазерного излучения.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 приведено описание экспериментальной установки, используемых подходов и методик проведения эксперимента, а также приведены основные характеристики образцов с наноотверстиями. В разд. 3 представлены результаты исследований генерации третьей гармоники в тонких пленках золота и алюминия. В разд. 4 представлены исследования генерации третьей гармоники на круглых наноотверстиях, в разд. 5 — на нанощелях. В разд. 6 проведен сравнительный анализ эффективности генерации третьей гармоники в золоте и алюминии для целей создания нано локализованного интенсивного источника излучения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Возбуждение третьей гармоники осуществлялось импульсным фемтосекундным лазером [21] (длина волны излучения 1560 нм, дли-

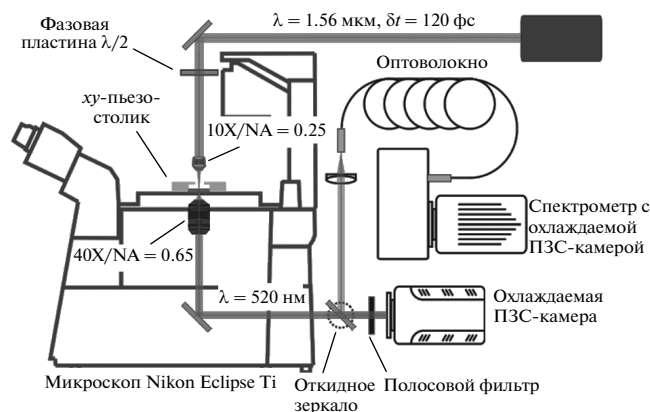


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования генерации третьей гармоники в одиночных наноотверстиях

тельность импульса 120 фс, частота повторения импульсов 70 МГц, средняя мощность излучения, падающая на образец, равна 15 мВт). Измерения генерации третьей гармоники проводились при помощи инвертированного микроскопа Nikon Eclipse Ti/U. Лазерное излучение, сфокусированное объективом 10X, NA = 0.25 в пятно диаметром 4.3 мкм в плоскости образца, направлялось перпендикулярно поверхности пленки с наноотверстиями (отклонение от вертикали менее 1°). Пиковая интенсивность излучения на образце составила значение порядка $1.1 \cdot 10^{10}$ Вт/см². Для контроля поляризации падающего излучения перед фокусирующим объективом использовалась фазовая пластинка $\lambda/2$ нулевого порядка на длине волны света $\lambda = 1560$ нм. Сигнал третьей гармоники собирался объективом 40X, NA = 0.65. Для подавления возбуждающего излучения использовались интерференционный и цветной фильтры. Дополнительное подавление излучения на основной частоте достигалось за счет хроматической аберрации объектива, которая значительна из-за большой разницы длин волн излучения на основной частоте и на частоте излучения третьей гармоники. Использование фильтров и эффекта хроматической аберрации позволило подавить сигнал на основной частоте более чем на 13 порядков. Исследование пространственного распределения излучения от нанообъектов осуществлялось при помощи охлаждаемой двумерной ПЗС-камеры (Princeton Instruments, Photon-MAX) с лавинным размножением электронов. Измерения спектрального состава регистрируемого излучения проводились при помощи спектрометра с охлаждаемой ПЗС-матрицей (Princeton Instruments, NTE/CCD-1340/100). На входе в спектрометр реализована пространственная фильтрация излучения с помощью диафрагмы диаметром 40 мкм, что позволило снизить вклад паразитного фонового сигнала в спектре регистрируемого излучения. Вся установка была расположена на виброизолированном столе для устранения влияния механических возмущений.

Эффективность генерации третьей гармоники зависит от куба интенсивности излучения на возбуждающей частоте, поэтому в эксперименте проводился тщательный контроль положения и размера пятна возбуждающего излучения по отношению к положению наноотверстия, на котором исследовалась генерация третьей гармоники. Для этого наноотверстие подводилось под сфокусированное лазерное излучение при помощи двухкоординатного пьезостоллика с обратной связью (CAP201XY, Piezo

Jeepa), обеспечивающего долговременный контроль пространственного положения измеряемого наноотверстия с точностью около 10 нм. Размер пятна лазерного излучения на образце измерялся сканированием в плоскости образца наноотверстия диаметром 100 нм и регистрацией прошедшего через него излучения.

Для проведения абсолютных измерений мощности излучения на третьей гармонике проводилась калибровка ПЗС-камеры микроскопа. С этой целью излучение лазера на длине волны 1.56 мкм заводилось в нелинейный кристалл LiNbO₃ с периодической доменной структурой для получения в нем излучения на частоте третьей гармоники. Далее это излучение заводилось в микроскоп, фокусировалось объективом 10X, NA = 0.25 и освещало наноотверстие диаметром 400 нм, изготовленное в алюминиевой пленке толщиной 100 нм. При этом излучения на основной возбуждающей частоте, второй гармонике и четвертой гармонике (возникших в нелинейном кристалле) отрезались оптическими фильтрами. Прошедшее через наноотверстие излучение собиралось объективом 40X, NA = 0.65 и регистрировалось ПЗС-камерой. Измеренный ПЗС-камерой сигнал калибровался с помощью коммерческого измерителя мощности.

Генерация третьей гармоники исследовалась в нанометровых отверстиях в золотых и алюминиевых пленках толщиной 50 нм. Толщина пленок двояко влияет на эффективность генерации третьей гармоники на наноотверстии. Небольшая толщина пленок позволяет уменьшить ослабление излучения в канале наноотверстия малого диаметра, что, как будет показано ниже, является существенным для реализации высокой эффективности генерации третьей гармоники на наноотверстии. С другой стороны, при определенной толщине пленки возможно возникновение резонансов типа Фабри–Перо, формируемых отражением излучения внутри пленки от границы раздела металл/диэлектрик, которые приводят к изменению эффективности соответствующих нелинейных процессов [22, 23].

Наноотверстия и нанощели создавались в алюминиевых и золотых пленках наноразмерной толщины. Эти металлические пленки были созданы на поверхности ультратонких (толщина 40 нм) мембран из SiO₂ [24]. Данные мембраны обладают чрезвычайно низкой шероховатостью поверхности ($< 1.5 \text{ \AA}$), что, в свою очередь, позволило достичь высокого качества металлических пленок со стороны, прилегающей к мембране. Высокое качество металлической поверхности позволило минимизировать вклад ин-

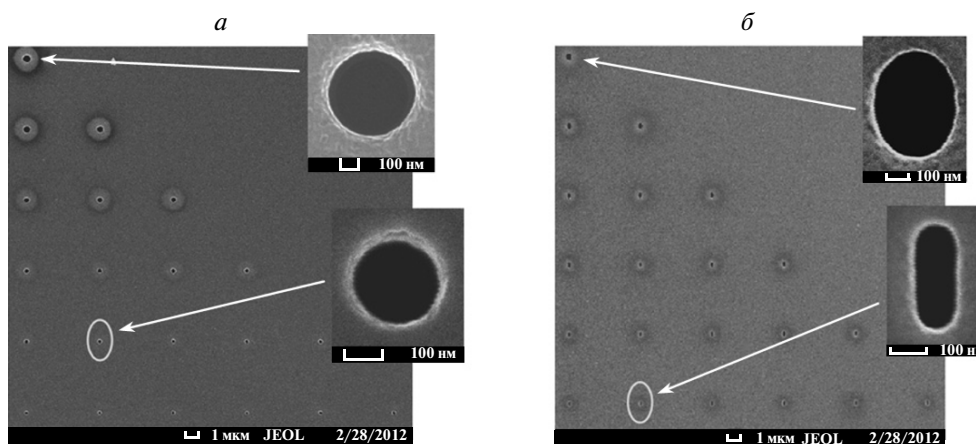


Рис. 2. Изображения в растровом электронном микроскопе нанотверстий в пленке Al толщиной 50 нм: нанотверстия круглой формы (а), в форме нанощелей (б). На вставках приведены увеличенные изображения нанотверстий

тенсивной люминесценции (паразитной для наших измерений) [25], присущей шероховатым металлическим поверхностям [26]. Для этого во всех измерениях гладкая сторона пленок была обращена к возбуждающему излучению.

Пленки золота создавались методом термического испарения при температуре 1240 °С в условиях вакуума $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Пленки алюминия создавались испарением мишени с помощью электронного луча в условиях вакуума $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Толщина пленок равна 50 ± 5 нм и измерялась в атомно-силовом микроскопе. Приготовление образцов осуществлялось в условиях чистого помещения класса 100, оптические измерения образцов — в условиях чистого помещения класса 1000.

В работе исследовалась генерация третьей гармоники от нанотверстий круглой формы и в форме нанощелей. Диаметр круглых нанотверстий изменялся в диапазоне $d = 50\text{--}560$ нм. Нанотверстия в виде щелей создавались с разным отношением длины к ширине, однако площадь открытой поверхности нанощели была одинакова и равна площади открытой поверхности нанотверстия. Это позволило сравнить эффективность генерации третьей гармоники от нанотверстий и нанощелей, а также выяснить влияние геометрии отверстия при фиксированной площади его открытой поверхности.

Для изготовления нанотверстий мы использовали пучок ионов Ga^+ , 30 кэВ (FEI Quanta 3D), сфокусированный в пятно диаметром около 10 нм. Микроскопия созданных нанотверстий проводилась в электронном микроскопе JEOL JSM-7001F с разрешением 5 нм при относительно малых значениях

энергии пучка (около 5 кэВ). Малое значение энергии электронов пучка позволило минимизировать паразитный процесс осаждения углерода на поверхность металлических пленок, сопутствующий электронной микроскопии металлических поверхностей.

На рис. 2 в качестве примера представлены изображения типичных образцов с нанотверстиями (рис. 2а) и нанощелями (рис. 2б). Во избежание влияния коллективных плазмонных эффектов расстояние между нанотверстиями было выбрано равным 5 мкм. Расстояние между нанотверстиями также превышало диаметр пятна лазерного излучения на основной частоте. Последовательность расположения нанотверстий позволяла идентифицировать каждое отверстие и далее работать с ним индивидуально.

3. ГЕНЕРАЦИЯ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Au И Al

Для исследования влияния свойств материала пленок (Al и Au), в которых создавались нанобъекты (нанотверстия и нанощели), на нелинейные свойства этих объектов, нами исследовались нелинейные свойства самих материалов.

Наведенная в среде поляризация под воздействием поля $E(t)$ описывается выражением [27, стр. 2]):

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \right), \quad (1)$$

где $\chi^{(i)}$ — нелинейная восприимчивость i -го порядка. В общем случае необходимо учитывать вектор-

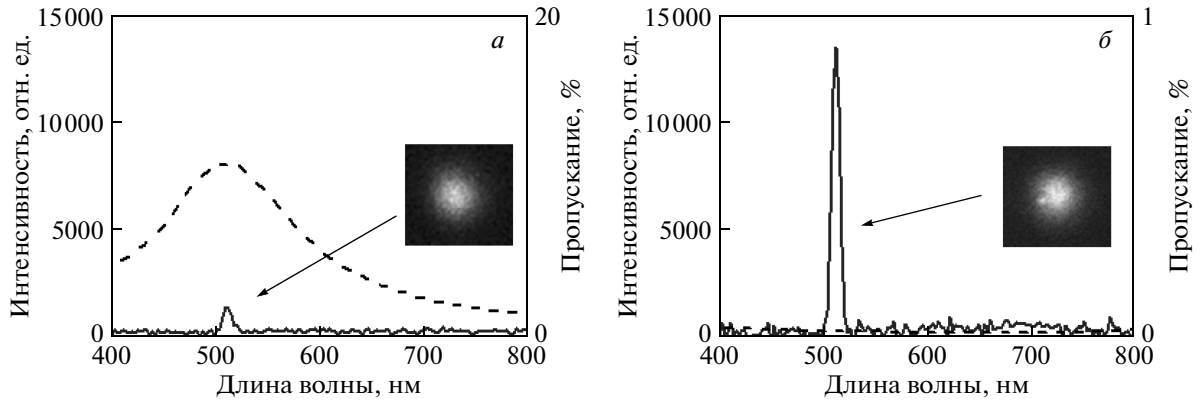


Рис. 3. Спектры излучения (сплошные кривые) пленок Au (а) и Al (б) при их облучении фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 1560 нм. Штриховые линии показывают расчетные спектры пропускания этих пленок. На вставках приведены двумерные оптические изображения наноотверстий

ный характер поля $E(t)$, поэтому нелинейные восприимчивости первого, второго и третьего порядков являются тензорами соответственно второй, третьей и четвертой степени. За генерацию третьей гармоники ответствен член нелинейной поляризации среды $P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$, который в случае возбуждения среды монохроматической волной $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, равен

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t). \quad (2)$$

Выражение (2) дает отклик системы под воздействием поля на частоте ω и описывает возникновение генерации излучения на частоте 3ω . Эффективность процесса определяется коэффициентом нелинейности третьего порядка $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{\chi^{(1)}(3\omega) E(3\omega)}{E^3(\omega)}. \quad (3)$$

Выбранная в эксперименте толщина пленок существенно меньше $\lambda/4\pi$, поэтому вклад в нелинейную восприимчивость от границы раздела диэлектрик/металл доминирует над соответствующим вкладом от объема материала пленки [27]. В таком приближении можно считать, что наведенный нелинейный дипольный момент локализован в металле, вблизи границы раздела металл/диэлектрик. В этом случае коэффициент нелинейности $\chi^{(3)}$ можно определить из выражения (3), используя экспериментально измеренные значения интенсивности излучения на основной частоте $I(\omega)$ и частоте генерации третьей гармоники $I(3\omega)$. При этом поля на

основной частоте и частоте генерации гармоники, входящие в (3), определяются из измерений следующими выражениями:

$$E(\omega) = \left| \frac{2}{n(\omega) + 1} \right| \sqrt{\frac{2I(\omega)}{\epsilon_0 c}}, \quad (4)$$

$$E(3\omega) = \left| \frac{n(3\omega) + 1}{2n(3\omega)} \right| \sqrt{\frac{2I(3\omega)}{\epsilon_0 c}} \times \exp\left(\frac{\alpha(3\omega)}{2} \delta h\right), \quad (5)$$

где $n(\omega)$ — комплексный показатель преломления металлической пленки, δh — толщина пленки, $\alpha(3\omega)$ — коэффициент затухания излучения на частоте 3ω в металлической пленке ($\alpha_{Au}(520 \text{ нм}) = 0.047 \text{ нм}^{-1}$, $\alpha_{Al}(520 \text{ нм}) = 0.15 \text{ нм}^{-1}$). Стоящие в выражениях (4), (5) перед квадратным корнем множители являются френелевскими амплитудными коэффициентами пропускания, учитывающими ослабление поля металлом.

Для исследования нелинейных свойств Al и Au возбуждающее лазерное излучение фокусировалось на поверхность металлических пленок. Возникающая при этом генерация третьей гармоники регистрировалась ПЗС-матрицей. На вставках рис. 3 приведены соответствующие оптические двумерные изображения наноотверстий (на длине волны третьей гармоники). Отметим, что из-за кубичной зависимости интенсивности генерации третьей гармоники от интенсивности излучения на основной частоте излучение на третьей гармонике регистрируется на ПЗС-матрице в виде пятна диаметром 2.5 мкм, что

в $\sqrt{3}$ раз меньше, чем диаметр фокусировки излучения на основной гармонике.

На рис. 3 представлены измеренные спектры генерации третьей гармоники в пленках Au и Al толщиной 50 нм при одинаковой интенсивности возбуждающего излучения (в пленках нанотверстия отсутствовали). Из рисунка видно, что интенсивность сигнала на частоте третьей гармоники в пленке Al примерно в 12 раз больше, чем для пленки Au. На рис. 3 также представлены рассчитанные по данным работ [28, 29] спектры пропускания пленок Au и Al, использованных в эксперименте. Как видно из рисунка, пропускание пленки Au на длине волны 520 нм превышает пропускание пленки Al в 700 раз! Таким образом, проведенные нами измерения показывают, что эффективность генерации третьей гармоники в алюминии значительно, на несколько порядков, превышает соответствующую эффективность в золоте. Используя численные значения для коэффициентов линейной восприимчивости $\chi^{(1)}(3\omega) = -4.17 + 3.2i$ для Au [28] и $\chi^{(1)}(3\omega) = -39.2 + 10.9i$ для Al [29], получаем соответствующие значения коэффициентов нелинейной восприимчивости: $\chi_{Au}^{(3)} = (2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{В}^2$, $\chi_{Al}^{(3)} = (2.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{В}^2$. В расчетах временная форма импульса лазерного импульса на основной частоте принималась в виде гауссова распределения с длительностью импульса 120 фс, а на частоте третьей гармоники — с той же гауссовой формой распределения, но длительностью импульса $120/\sqrt{3}$ фс. Используемые в расчетах экспериментальные данные представлены в таблице.

Насколько нам известно, это первые измерения коэффициентов нелинейности третьего порядка для золота и алюминия при возбуждении на длине волны 1560 нм. Теоретические расчеты [30], проведенные для длины волны излучения на возбуждающей частоте, равной 1.06 мкм, предсказывают значение нелинейной восприимчивости третьего порядка для алюминия в 40 больше, чем для золота. Измеренное в нашей работе отношение нелинейных восприимчивостей на длине волны 1.56 мкм составляет значение около 10^3 . Такое сильное различие нелинейных свойств золота и алюминия может быть объяснено различием физических и оптических свойств двух металлов: 1) в поликристаллической структуре пленок Al и Au разный размер нанокристаллов [31], для золота ~ 20 нм и для алюминия ~ 80 нм; 2) разные энергетические структуры уровней электронов и разные частоты соответствующих межзонных переходов [32].

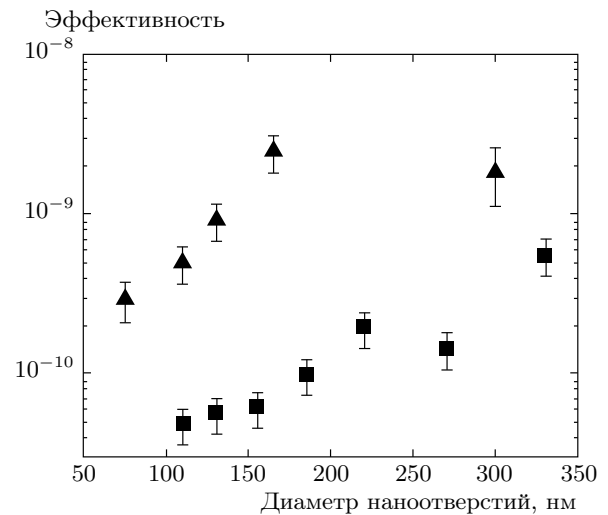


Рис. 4. Измеренная эффективность генерации третьей гармоники от единичных нанотверстий в зависимости от диаметра отверстий, изготовленных в золотой (треугольники) и алюминиевой (квадраты) пленках

4. ГЕНЕРАЦИЯ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ НА НАНОТВЕРСТИЯХ В ПЛЕНКАХ Au И Al

Наличие плазмонных резонансов в металлических наноструктурах позволяет значительно увеличить эффективность генерации третьей гармоники в сравнении с металлической пленкой из-за локального увеличения амплитуды поля. В работе [33] показано, что максимальная эффективность генерации третьей гармоники достигается при наличии одновременно двух резонансов: на возбуждающей частоте и на частоте генерации третьей гармоники.

В работе [34] экспериментально продемонстрировано влияние плазмонных резонансов на генерацию третьей гармоники на большом массиве нанотверстий в пленке золота. В данной работе максимальная эффективность преобразования излучения в третью гармонику достигалась при резонансе на длине волны возбуждающего излучения. Мы продемонстрировали генерацию третьей гармоники на единичных нанотверстиях, а также увеличение эффективности генерации за счет плазмонного резонанса на длине волны генерации третьей гармоники.

Для единичных нанотверстий с диаметром в диапазоне 50–300 нм, изготовленных в золотой пленке, плазмонный резонанс [35] находится в диапазоне длин волн 500–550 нм. При облучении такого нанотверстия излучением с длиной волны 1560 нм частота излучения третьей гармоники равна частоте плаз-

Таблица. Используемые в эксперименте интенсивности возбуждающего излучения (1560 нм) и измеренные излучения генерации третьей гармоники от пленок золота и алюминия толщиной 50 нм, а также рассчитанные по этим данным коэффициенты оптической нелинейной восприимчивости третьего порядка

Материал пленки	Пиковая интенсивность возбуждающего излучения, Вт/м ²	Пиковая интенсивность излучения на третьей гармонике, Вт/м ²	$\chi^{(3)}$, м ² /В ²
Au (50 нм)	$1.12 \cdot 10^{14}$	$3.3 \cdot 10^2$	$(2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-20}$
Al (50 нм)	$1.12 \cdot 10^{14}$	$4.1 \cdot 10^3$	$(2.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-17}$

монного резонанса в золоте. Наличие такого резонанса приводит к росту эффективности преобразования излучения третьей гармоники от наноотверстий в сравнении с золотой пленкой без отверстий. Для отверстий в алюминиевой пленке (тех же диаметров) плазмонный резонанс находится на длине волны 200 нм, поэтому при возбуждении наноотверстия в Al на длине волны 1560 нм плазмонный резонанс не возникает, что не позволяет реализовать плазмонный механизм увеличения эффективности генерации третьей гармоники. На рис. 4 представлены результаты измерений эффективности генерации третьей гармоники в зависимости от диаметра отверстий, изготовленных в золотой и алюминиевой пленках. Эффективность генерации определялась из следующего выражения:

$$\eta_{THG} = \frac{1}{\kappa} \frac{P_{THG}}{I(\omega)S_{hole}}, \quad (6)$$

где $\kappa = 0.24$ — эффективность сбора излучения объективом, P_{THG} — регистрируемая мощность излучения на третьей гармонике от наноотверстия, $I(\omega)$ — интенсивность излучения на возбуждающей частоте, S_{hole} — площадь наноотверстия.

Регистрируемый в эксперименте сигнал генерации третьей гармоники складывается из генерации гармоники от тонкой пленки и от наноотверстия. Мощность излучения генерации третьей гармоники от пленки может быть существенно выше соответствующей мощности от наноотверстия, так как на пленку попадает значительно большая мощность возбуждающего излучения. В настоящей работе вклад в генерацию третьей гармоники от наноотверстия определялся с помощью дополнительной обработки профиля изображения наноотверстия в оптическом микроскопе, полученного регистрацией излучения на длине волны третьей гармоники. Используемый нами подход основан на наличии струк-

туры в регистрируемых оптических изображениях: 1) относительно широкого пьедестала, образованного генерацией гармоники на металлической пленке, размер которого определяется размером пятна возбуждающего лазерного излучения, и 2) дифракционно-ограниченного пятна, образованного генерацией гармоники на наноотверстии. Мощность излучения, соответствующая генерации гармоники на наноотверстии, вычислялась из числа фотоотсчетов, образующих оптическое изображение этого дифракционно-ограниченного пятна. Такой подход позволяет определить сигнал генерации третьей гармоники только от наноотверстия (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что для отверстий в золотой пленке эффективность генерации третьей гармоники более чем на порядок превышает соответствующую эффективность для отверстий такого же размера, но изготовленных в алюминиевой пленке. Максимальная эффективность генерации третьей гармоники на золотом наноотверстии составила значение $8 \cdot 10^{-10}$, она реализуется на наноотверстии диаметром 150 нм.

Из измеренных данных видно, что эффективность генерации третьей гармоники растет с увеличением диаметра отверстия до значений около 200 нм. Измеренные данные противоречат данным работы [20] по генерации третьей гармоники на единичных наночастицах из золота. В этой работе было показано, что при уменьшении объема наночастиц происходит увеличение эффективности генерации третьей гармоники из-за увеличения времени затухания локализованных плазмонов. Отличие наших результатов от результатов работы [20] может быть объяснено зависимостью пропускания наноотверстий от их диаметра: слабое пропускание света наноотверстиями малых диаметров приводит к низкой регистрируемой мощности излучения генерации третьей гармоники. Кроме того, на рис. 4 вид-

но уменьшение эффективности генерации гармоники для нанотверстий диаметром более 200 нм. Мы объясняем такое поведение острой фокусировкой используемого в эксперименте возбуждающего лазерного излучения, что приводит в случае отверстий больших диаметров к уменьшению амплитуды поля, в котором оказывается часть металлической пленки, образующей отверстие.

В заключение этого раздела отметим тот интересный факт, что удаление части металла пленки (создание нанотверстий) приводит не к уменьшению нелинейного отклика металла, а к его увеличению и, как следствие, к значительному увеличению эффективности генерации третьей гармоники.

5. ГЕНЕРАЦИЯ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ НА НАНОЩЕЛЯХ В ПЛЕНКАХ Au И Al

В отличие от нанотверстия, nanoшель, изготовленная в металлической пленке, может обладать не одним, а несколькими резонансами, поскольку резонансная частота определяется не только оптическими свойствами материала пленки и ее окружения, но и выбранной геометрией nanoшели [36]. В работе [37] было показано, что выбором геометрии nanoструктуры можно реализовать условия резонанса в nanoструктуре как на возбуждающей частоте, так и на частоте генерации второй гармоники. Это, в свою очередь, приводит к значительному увеличению эффективности генерации второй гармоники излучения. Подход использования двойного резонанса применим и для увеличения генерации третьей гармоники от nanoструктур [33].

Как показали наши расчеты, резонанс в nanoшели на длине волны возбуждающего излучения 1.56 мкм в пленке алюминия реализуется при ее длине около 600 нм. Щель такого большого размера не представляет интереса для создания источника излучения с нанометровой пространственной локализацией. В то же время в nanoшели возможно возбуждение плазмонного резонанса на длине волны генерации третьей гармоники излучения (520 нм) при ее длине приблизительно 200 нм. Nanoшель такого размера уже может рассматриваться как источник излучения с нанометровой пространственной локализацией. В данной работе возбуждение такого резонанса использовалось для увеличения эффективности генерации третьей гармоники излучения на единичной nanoшели.

Оптимальная геометрия nanoшели была определена в результате компьютерного моделирования

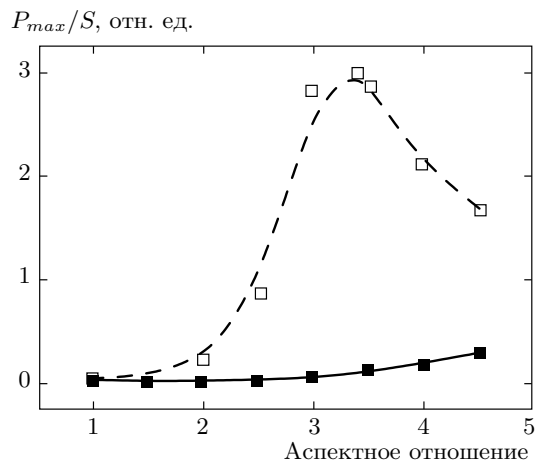


Рис. 5. Пропускание света P_{max} единичной nanoшелью на длинах волн 520 нм (штриховая кривая) и 1560 нм (сплошная) в зависимости от соотношения размеров сторон щели. Пропускание нормировано на площадь S nanoшели. Nanoшель изготовлена в алюминиевой пленке толщиной 50 нм. Ширина щели фиксирована (50 нм), а длина изменялась от 50 нм до 250 нм. Вектор поляризации падающего излучения перпендикулярен длинной оси nanoшели

методом FIT (Finite Integration Technique). Рассчитывались зависимости пропускания щелью поля плоской монохроматической волны с длиной волны соответствующей генерации третьей гармоники (520 нм) с направлением волнового вектора ортогонально плоскости щели. Поляризация падающего излучения выбиралась поперек длинной оси щели. На рис. 5 представлены рассчитанные зависимости пропускания света на длинах волн 520 нм и 1560 нм nanoшелью в алюминиевой пленке (толщина пленки равна 50 нм), с фиксированным значением ширины щели (50 нм) и варьируемой длиной. Из рисунка видно, что для щели длиной около 170 нм реализуется резонанс в пропускании на длине волны третьей гармоники (520 нм). На рис. 5 также видно, что на длине волны возбуждения (1.56 мкм) резонанс в выбранной геометрии nanoшели отсутствует. На рис. 6а,б представлены распределения поля при освещении щели монохроматическим излучением на длине волны 520 нм при различных направлениях поляризации поля — вдоль и поперек большей оси щели. Из рис. 6 видно, что поле усиливается сильнее при выборе поляризации излучения поперек большей оси щели.

Для экспериментального исследования генерации третьей гармоники на nanoщелях мы изгото-

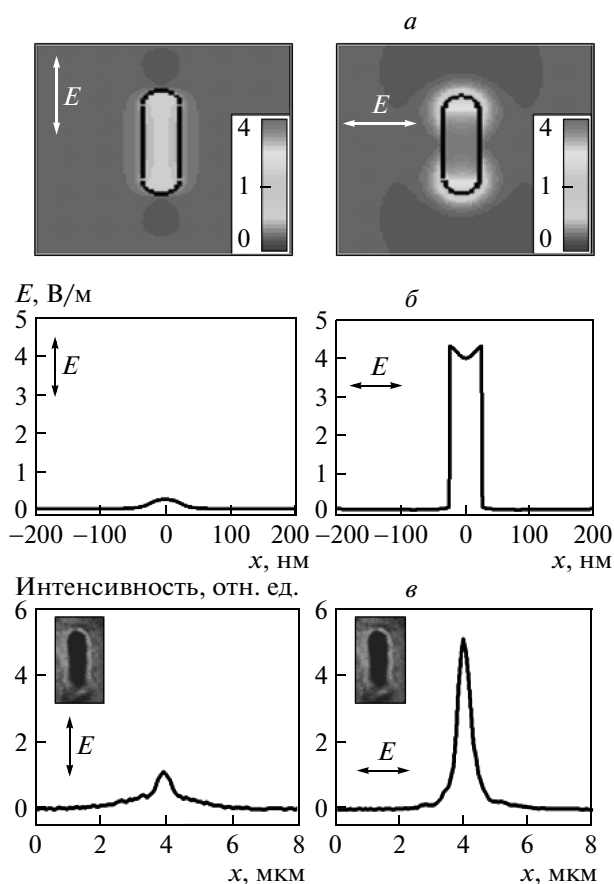


Рис. 6. Генерация третьей гармоники от нанощели при различных поляризациях возбуждающего излучения. Левая колонка — поляризация излучения направлена вдоль большой оси нанощели, правая колонка — для ортогональной поляризации. а) Расчетное двумерное распределение усиления амплитуды электрического поля на нанощели при ее облучении плоской монохроматической волной на частоте генерации третьей гармоники, б) соответствующие срезы расчетного распределения усиления амплитуды электрического поля. в) Срезы измеренного оптического изображения нанощели при ее регистрации на частоте генерации третьей гармоники. Размер щели $50 \text{ нм} \times 170 \text{ нм}$, изготовлена в алюминиевой пленке толщиной 50 нм

вили в алюминиевой фольге толщиной 50 нм серию нанощелей размером $50 \text{ нм} \times 170 \text{ нм}$. Результат измерений генерации третьей гармоники на одном из таких отверстий представлен на рис. 6в. Видно, что сигнал состоит из двух частей: 1) широкий пьедестал, образованный генерацией третьей гармоники в металлической пленке, и 2) узкий дифракционно-ограниченный пик, образованный гене-

рацией третьей гармоники излучения на нанощели. Из рис. 6в также видно, что сигнал генерации третьей гармоники, при поляризации падающего излучения соответствующей возбуждению плазмонного резонанса (поляризация вдоль малой оси щели), значительно превышает сигнал для ортогональной поляризации, при которой не происходит возбуждения плазмонного резонанса. Аналогичные соотношения сигналов получены и на других щелях такой же геометрии. Эффективность генерации третьей гармоники составила значение около 10^{-9} .

Были также проведены измерения с нанощелями той же геометрии, но изготовленными в золотой пленке толщиной 50 нм . Эффективность в этом случае составила приблизительно $7 \cdot 10^{-10}$.

Для выяснения влияния роли материала пленки на эффективность генерации третьей гармоники от нанощели, как нелинейного элемента, мы провели измерения генерации третьей гармоники на щелях различной длины от 50 нм до 300 нм в алюминиевой и золотой пленках. Измеренные значения эффективности подтвердили резонансные свойства щели размером $50 \text{ нм} \times 170 \text{ нм}$ в алюминиевой фольге.

В отдельном эксперименте мы провели сравнительные измерения эффективности генерации третьей гармоники от круглого отверстия и нанощели такой же площади при различных размерах отверстия и геометрии нанощели. Для круглого отверстия и нанощели, изготовленных в золотой пленке, измеренные эффективности генерации третьей гармоники оказались примерно одинаковыми. В алюминиевой пленке ситуация кардинально отличается. Различия между сигналами от круглого отверстия и от нанощели оптимальной геометрии значительны: сигнал третьей гармоники от щели превышает сигнал от круглого отверстия почти в 20 раз. Результат измерения подтверждает вклад плазмонного резонанса в увеличение эффективности генерации третьей гармоники.

6. СРАВНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА И АЛЮМИНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОСТРОЕНИЯ ИНТЕНСИВНОГО НАНОЛОКАЛИЗОВАННОГО ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕНЕРАЦИИ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ

Золото является одним из основных материалов для построения элементов наноплазмоники. Однако недавно в работе [38] было показано, что алюминий имеет определенные преимущества перед золотом для задач наноплазмоники, поскольку обла-

дает более сильными нелинейными свойствами. Исследования с алюминием [38] проводились на длине волны 780 нм, попадающей в его полосу поглощения. Используемое в настоящей работе возбуждающее излучение на длине волны $\lambda = 1560$ нм сильно отстроено от межзонных электронных переходов в алюминии, что объясняет обнаруженные сильные нелинейные свойства алюминия.

Сравнение нелинейных свойств золота и алюминия проводилось по измерению эффективности генерации третьей гармоники на наноструктурах разного размера и формы (круглые отверстия, щели). Как показано выше, эффективность генерации третьей гармоники зависит не только от материала, в котором созданы нанобъекты, но и от их геометрии, позволяющей в определенных случаях реализовать плазмонные резонансы в наноструктурах. На рис. 7 суммированы результаты проведенных в настоящей работе измерений эффективности генерации третьей гармоники излучения в наноструктурах из золота и алюминия при одинаковой интенсивности лазерного излучения на следующих нанобъектах: 1) нанопленках толщиной 50 нм, 2) наноструктурах диаметром 150 нм, 3) нанощелях размером 50 нм \times 170 нм. Для нанобъектов в виде тонких пленок доминирующим фактором в эффективности генерации третьей гармоники является оптическая нелинейная восприимчивость материала пленок, поэтому эффективность генерации третьей гармоники в алюминиевых пленках оказывается существенно выше, чем в золотых пленках.

В наноструктурах возможно возбуждение плазмонного резонанса, который увеличивает локальное поле, что, в свою очередь, приводит к большей эффективности генерации третьей гармоники излучения. Частота такого резонанса в наноструктурах зависит от оптических свойств материала пленки отверстия и практически не зависит от его диаметра. Как хорошо известно, в наноструктурах, изготовленных в золотой пленке, плазмонный резонанс реализуется на длине волны в диапазоне 500–600 нм. Для отверстий в алюминиевой пленке плазмонный резонанс реализуется на длинах волн ультрафиолетового диапазона, т. е. этот резонанс далеко отстроен от длины волны исследуемой в данной работе генерации третьей гармоники. Измеренные нами эффективности генерации третьей гармоники показали большую эффективность нелинейного оптического преобразования для наноструктур, изготовленных в золотых пленках. Таким образом, влияние плазмонного резонанса в золотых наноструктурах на увеличение эффективности генерации третьей гармоники ока-

залось сильнее влияния большого значения оптической нелинейности алюминия.

В нанобъекте в виде щелей, в силу их высокой поляризуемости, плазмонный резонанс зависит не только от материала, но и от геометрии нанобъекта. В этом случае возможно реализовать плазмонный резонанс в щелях из алюминия на длине волны генерации третьей гармоники. Поскольку оптические нелинейные свойства алюминия сильнее, чем у золота, эффективность генерации третьей гармоники на щелях в алюминии оказалась выше и составила значение около 10^{-9} (рис. 7).

Дальнейшее увеличение этого значения возможно при увеличении интенсивности излучения на возбуждающей частоте [18], поскольку величина наведенного нелинейного дипольного момента на утроенной частоте зависит от амплитуды падающего поля в третьей степени. В работах [16, 17, 19, 39] было найдено, что при облучении наноструктур из золота излучением интенсивностью выше 10^{10} Вт/см² происходит их сильный нагрев, приводящий к плавлению наноструктур и изменению их геометрии. Нагрев наноструктур приводит к увеличению рассеяния электронов на фонах, что приводит к уменьшению добротности плазмонных резонансов [40]. При достижении температуры плавления наноструктуры меняют свою геометрическую форму, что приводит к существенному изменению их оптических свойств. В частности, это проявляется в уменьшении амплитуды локальных полей, что ведет к значительному уменьшению эффективности нелинейных процессов. Ниже представлены результаты проведенных в настоящей работе исследований нагрева наноструктур при их облучении лазерным излучением высокой интенсивности, показывающие значительные различия температур нагрева для наночастиц и наноструктур.

В наноплазмонике основными объектами исследований являются наночастицы и комплементарные к ним наноструктуры. Согласно принципу Бабинне, оптические свойства наночастиц и комплементарных наноструктур близки. Поэтому для создания нанолокализованных источников излучения могут быть использованы как наночастицы, так и наноструктуры. На рис. 8а показано распределение температуры наноструктуры в форме нанодиска диаметром 100 нм, изготовленного из алюминия. Распределение получено в результате численного решения уравнений теплопроводности с учетом поглощения электромагнитного поля возбуждающего излучения, пространственное распределение которого получено с помощью расчетов методом ФТТ. На

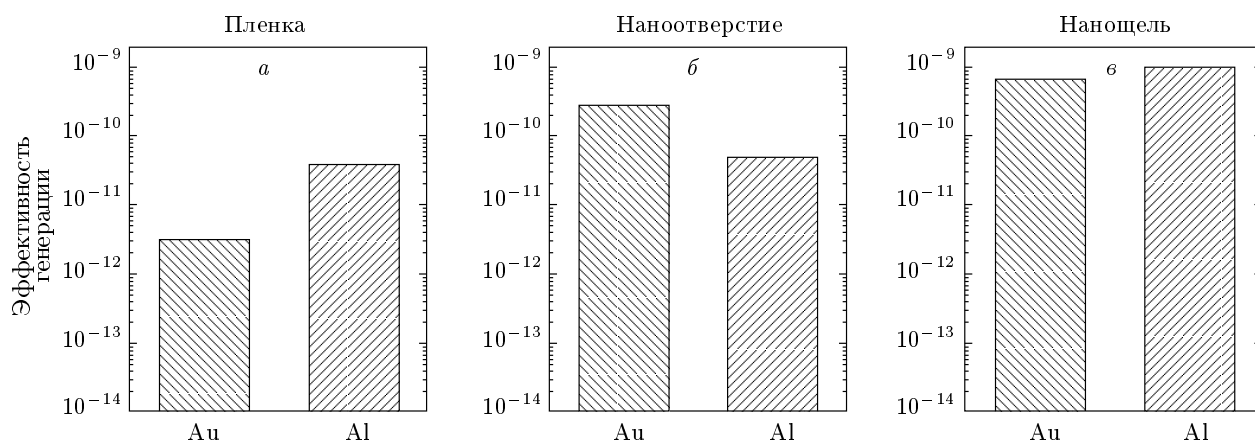


Рис. 7. Сравнение эффективности генерации третьей гармоники в золоте и алюминии от следующих нанообъектов: а) нанопленка толщиной 50 нм, б) наноотверстие диаметром 150 нм, в) нанощель размером 50 нм × 170 нм

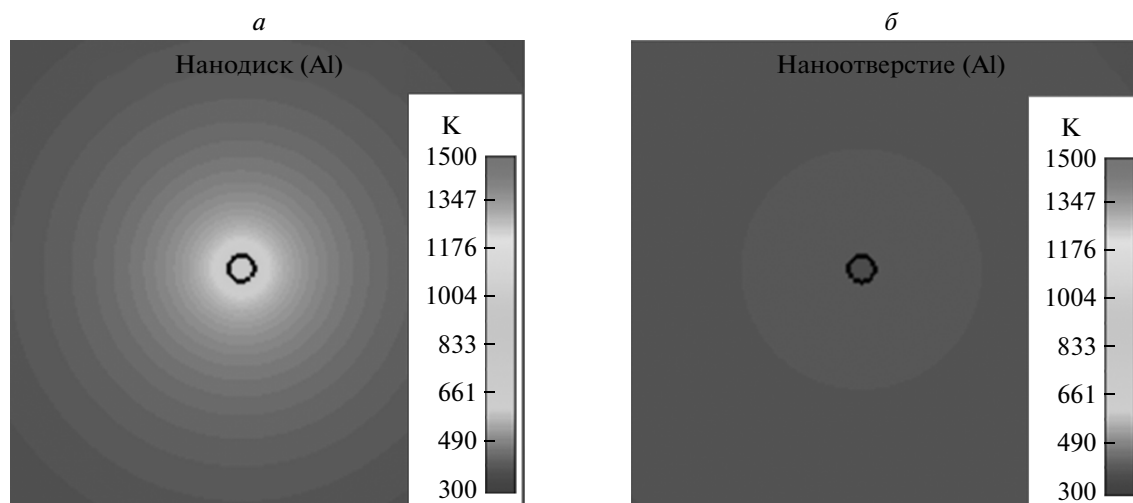


Рис. 8. Расчетное пространственное распределение температуры в следующих наноструктурах: а) нанодиск из алюминия диаметром 100 нм и толщиной 50 нм, б) наноотверстие диаметром 100 нм в алюминиевой пленке толщиной 50 нм

рис. 8б показано аналогичное распределение для наноотверстия таких же размеров, изготовленного в пленке алюминия толщиной 50 нм. Обе структуры освещаются плоской монохроматической волной с длиной волны 520 нм и волновым вектором, направленным ортогонально плоскости расположения наноструктур. Интенсивность излучения равна $8 \cdot 10^{13}$ Вт/см². Как видно из рис. 8, воздействие лазерного излучения приводит к локальному увеличению температуры вблизи наноструктур. При этом абсолютное значение температуры нанодиска превышает соответствующее значение для наноотверстия из-за большой разницы в теплоотводе материала:

а) нанодиск окружен плохо проводящим тепло диэлектриком, б) металлическая пленка с наноотверстием осуществляет эффективный отвод тепла. Отметим, что для таких наноструктур из алюминия длина волны излучения оказывается далеко отстройенной от плазмонных резонансов.

Существенное различие в температурном распределении в наноструктурах возникает при замене алюминия золотом. На рис. 9а показано распределение температуры в наноструктурах из золота (нанодиск и наноотверстие), идентичных наноструктурам на рис. 8. Параметры возбуждающего излучения те же, что в расчетах по распределению температуры в

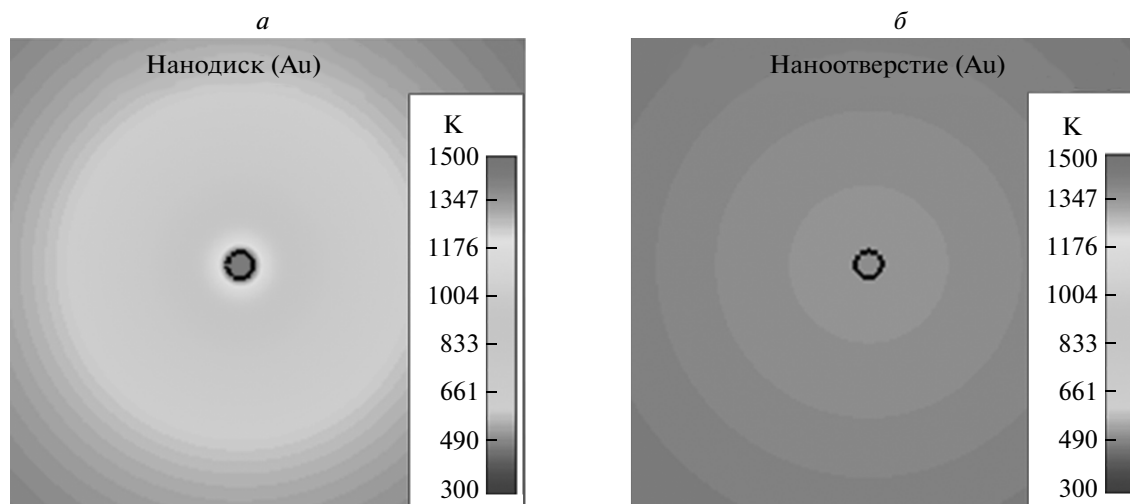


Рис. 9. Расчетное пространственное распределение температуры в следующих наноструктурах: а) нанодиск из золота диаметром 100 нм и толщиной 50 нм, б) наноотверстие диаметром 100 нм в золотой пленке толщиной 50 нм

наноструктурах на рис. 8, однако замена алюминия на золото приводит к возбуждению плазмонных резонансов таким излучением. Из рис. 9а видно, что при одинаковой интенсивности нанодиск нагревается до значительно больших температур, чем наноотверстие. Наличие сильного плазмонного резонанса в золоте на длине волны возбуждения приводит к большим локальным полям и, как следствие, к сильному локальному нагреву. Лучшие условия теплоотвода в наноотверстии обеспечивают более низкие локальные температуры в сравнении с нанодиском. Этот факт имеет важное следствие: в нанодиске достижение температуры, при которой происходит плавление металла, происходит при более низких интенсивностях лазерного излучения, чем в наноструктурах в форме наноотверстия. Это, в свою очередь, позволит реализовать на наноотверстии большие значения эффективности генерации третьей гармоники, в сравнении с комплементарной наноотверстии наноструктуре в форме нанодиска.

Проведенные нами расчеты температурного распределения в наноструктурах под воздействием высоких интенсивностей излучения показали, что наностержень из алюминия размером 50 нм × 170 нм начинает плавиться при интенсивности лазерного излучения около 10^{10} Вт/см², что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [16, 17, 19, 39]. Для щели в алюминии с геометрией, представленной на рис. 6, расчеты показывают, что плавления не происходит при интенсивности возбуждающего излучения до 10^{13} Вт/см² (при длине

волны излучения 1.56 мкм). Это значение интенсивности на три порядка выше, чем интенсивность, использованная в измерениях, представленных на рис. 6. Проведенные нами расчеты (без учета температурного роста потерь в металле), основанные на сделанных в данной работе измерениях, показывают, что в выбранной геометрии нанощелей в алюминии использование интенсивности возбуждающего излучения 10^{13} Вт/см² позволит реализовать значения эффективности процесса генерации третьей гармоники, близкие к единице.

Отметим важность учета температуры плавления материала при создании наноструктур при построении элементов нанооптики в приложениях, использующих интенсивные оптические поля. Например, температура плавления алюминия ($T = 933$ К) значительно ниже соответствующей температуры для золота ($T = 1337$ К). Низкая теплоустойчивость алюминия по сравнению с золотом приводит к тому, что наноструктуры из алюминия будут разрушаться при меньших интенсивностях лазерного излучения, ограничивая значения эффективности нелинейных оптических процессов, реализуемых в таких наноструктурах.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами продемонстрировано функционирование единичного наноотверстия в тонких металлических пленках из золота и алюминия как эффективного оптического нелинейного элемента. На единичных

наноотверстиях круглой формы и в форме щели получена генерация третьей гармоники излучения. Проведены исследования эффективности генерации третьей гармоники на наноотверстиях, а также на тонких пленках из золота и алюминия. Получены абсолютные значения нелинейных восприимчивостей третьего порядка для золота и алюминия на длине волны 1560 нм. Найдено, что наличие плазмонных резонансов в круглых наноотверстиях и нанощелях позволяет значительно увеличить эффективность генерации третьей гармоники. Излучение на третьей гармонике от таких наноструктур формирует нанолокализованный источник излучения, свободный от фонового возбуждающего излучения. В заключение отметим, что нелинейно-оптические элементы наноразмерных объектов могут иметь большую практическую ценность в оптической нанолитографии [16, 41], при оптической обработке информации, нанометровой оптической микроскопии и в нелинейных оптических приборах [42–44].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 11-02-00804-а, 12-02-00784-а, 12-02-33073) и программы Президиума Российской академии наук «Экстремальные световые поля». Работа проведена с использованием оборудования ЦКП ИСАН, ЦКП МФТИ (проект 16.552.11.7022) и НОЦ «Нанотехнологии» МФТИ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Novotny and N. van Hulst, *Nat. Photon.* **5**, 83 (2011).
2. T. Schumacher, K. Kratzer, D. Molnar et al., *Nat. Commun.* **2**, 333 (2011).
3. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai et al., *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
4. M. Kauranen and A. V. Zayats, *Nature Photonics* **6**, 737 (2012).
5. S. Palomba, M. Danckwerts, and L. Novotny, *J. Opt. A* **11**, 114030 (2009).
6. A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 013903 (2003).
7. M. Labardi, M. Allegrini, M. Zavelani-Rossi et al., *Opt. Lett.* **29**, 62 (2004).
8. M. I. Stockman, D. J. Bergman, C. Anceau et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057402 (2004).
9. N. I. Zheludev and V. I. Emelyanov, *J. Opt. A* **6**, 26 (2004).
10. B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen et al., *Nano Lett.* **7**, 1251 (2007).
11. J. Renger, R. Quidant, N. van Hulst et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 046803 (2010).
12. T. Utikal, M. I. Stockman, A. P. Heberle et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 113903 (2010).
13. D. Pacifici, H. J. Lezec, and H. A. Atwater, *Nature Photonics* **1**, 402 (2007).
14. K. F. MacDonald, Z. L. Samson, M. I. Stockman et al., *Nat. Photonics* **3**, 55 (2009).
15. S. Kim, J. H. Jin, Y. J. Kim et al., *Nature* **453**, 757 (2008).
16. I. Y. Park, S. Kim, J. Choi et al., *Nature Photonics* **5**, 677 (2011).
17. S. V. Fomichev and W. Becker, *Phys. Rev. A* **81**, 063201 (2010).
18. S. V. Fomichev, S. V. Popruzhenko, D. F. Zaretsky et al., *J. Phys. B* **36**, 3817 (2003).
19. M. Lippitz, M. Dijk, and M. Orrit, *Nano Lett.* **5**, 799 (2005).
20. T. Hanke, J. Cesar, V. Knittel et al., *Nano Lett.* **12**, 992 (2012).
21. Femtosecond laser EFOA-SH, Avesta Ltd, <http://www.avesta.ru/pageseng/Femtosecond-Fiber-Laser-EFOA-SH/-172.htm>.
22. J. Renger, R. Quidant, and L. Novotny, *Opt. Express* **19**, 1777 (2011).
23. S. V. Fomichev, D. F. Zaretsky, and W. Becker, *Phys. Rev. B* **79**, 085431 (2009).
24. P. N. Melentiev, A. V. Zablotskiy, D. A. Lapshin et al., *Nanotechnology* **20**, 235301 (2009).
25. P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev et al., *Opt. Express* **20**, 19474 (2012).
26. G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **33**, 7923 (1986).
27. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Acad. Press, London (2003), p. 127.
28. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
29. A. D. Rakic, *Appl. Opt.* **34**, 4755 (1995).

30. W. K. Burns and N. Bloembergen, *Phys. Rev. B* **4**, 3437 (1971).
31. G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **33**, 7923 (1986).
32. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Acad. Press, Orlando (1985), Vol. I.
33. J. F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Acad. Press, Orlando (1984).
34. T. Xu, X. Jiao, and S. Blair, *Opt. Express* **17**, 23582 (2009).
35. G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
36. E. Popov and N. Bonod, in *Structured Surfaces as Optical Metamaterials*, ed. by A. A. Maradudin, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2011), p. 1.
37. T. Nakanishi, Y. Tamayama, and M. Kitano, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 044103 (2012).
38. M. Castro-Lopez, D. Brinks, R. Sapienza et al., *Nano Lett.* **11**, 4674 (2011).
39. S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7867 (2000).
40. P. N. Melentiev, T. V. Konstantinova, A. E. Afanasiev et al., *Laser Phys. Lett.*, accepted (2013).
41. В. И. Балыкин, П. Н. Мелентьев, *Российские нанотехнологии* **4**, 68 (2009) [V. I. Balykin and P. N. Melentiev, *Nanotechnologies in Russia* **4**, 425 (2009)].
42. N. N. Lepeshkin, W. Kim, V. P. Safonov et al., *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **8**, 191 (1999).
43. P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin et al., *Opt. Express* **19**, 22743 (2011).
44. П. Н. Мелентьев, А. Е. Афанасьев, А. А. Кузин и др., *ЖЭТФ* **142**, 211 (2012) [P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin et al., *JETP* **115**, 185 (2012)].