

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры

В.И. Балыкин, П.Н. Мелентьев

Рассматривается взаимодействие лазерного света с единичными плазмонными наноструктурами. Из-за чрезвычайно слабого оптического отклика единичной наноструктуры исследования в наноплазмонике до недавнего времени осуществлялись с ансамблями наночастиц. В ансамбле наночастиц как структурные, так и материальные параметры варьируются от одной наночастицы к другой, поэтому оптический отклик является усреднённым по ансамблю. Измерения на уровне единичных наноструктур являются эффективным методом исследования фундаментальных оптических и спектроскопических свойств наноструктур, позволяющим определить механизмы элементарных физических процессов и избежать усреднения с неизбежной потерей физической информации. Рассмотрено многообразие оптических явлений в слабых световых полях (линейное взаимодействие), а также взаимодействие с излучением высокой интенсивности (нелинейное взаимодействие).

**Ключевые слова:** наноплазмоника, единичные плазмонные наноструктуры, нелинейная наноплазмоника, применения единичных плазмонных наноструктур

PACS numbers: 68.65. – k, 73.20.Mf, 78.67. – n

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.06.038163>

## Содержание

1. Введение (143).
  2. Оптические свойства единичной наноструктуры (144).
    - 2.1. Электромагнитные свойства металлических наночастиц.
    - 2.2. Наноструктура, комплементарная к наночастице: принцип Бабинне.
    - 2.3. Оптические свойства единичного наноотверстия.
    - 2.4. Тепловые явления на наноуровне: наночастицы в сравнении с нанодоверстиями.
  3. Оптическая нелинейность единичной плазмонной наноструктуры (153).
    - 3.1. Нелинейные свойства единичной плазмонной наноструктуры.
    - 3.2. Генерация второй гармоники от нанодоверстия.
    - 3.3. Генерация третьей гармоники от нанодоверстия.
  4. Фотолюминесценция единичной наноструктуры (158).
    - 4.1. Однофотонная фотолюминесценция.
    - 4.2. Многофотонная люминесценция.
  5. Применения (161).
    - 5.1. Оптический диод.
    - 5.2. Нанозонд фемтосекундного лазерного импульса.
    - 5.3. Полностью оптический нанодисплей.
    - 5.4. Термоплазмоника.
    - 5.5. Нелинейная микроскопия.
    - 5.6. Оптический пинцет на основе единичной плазмонной наноструктуры.
  6. Заключение (166).
- Список литературы (167).

В.И. Балыкин, П.Н. Мелентьев. Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация  
Тел. (495) 851-02-33. Факс (495) 851-08-86  
E-mail: balykin@isan.troitsk.ru, melentiev@isan.troitsk.ru

Статья поступила 25 октября 2016 г.,  
после доработки 23 июня 2017 г.

## 1. Введение

В силу чрезвычайно слабого оптического отклика единичной наноструктуры до недавнего времени основные исследования в наноплазмонике осуществлялись с ансамблями наночастиц (типично  $10^4$ – $10^6$  наноструктур) [1, 2]. В ансамблях наночастиц и структурные, и материальные параметры, как правило, варьируются от одной наночастицы к другой, поэтому оптический отклик является усреднённым по ансамблю.

Несмотря на впечатляющие достижения современной нанотехнологии (электронная и ионная литография, методы ионной оптики и т.д.), создание идентичных по своим геометрическим и физическим параметрам наноструктур представляется до настоящего времени нерешённой задачей. С другой стороны, современное состояние экспериментальной оптической и спектроскопической техники позволяет проводить исследования на уровне единичных атомов и молекул [3, 4]. Измерения на уровне *единичных* наноструктур являются эффективным методом исследования фундаментальных оптических и спектроскопических свойств наноструктур, позволяющим определить механизмы элементарных физических процессов и избежать усреднения при проведении исследований по ансамблю с неизбежной потерей физической информации о параметрах наночастиц, таких как сечение поглощения, квантовая эффективность излучения, поляризационная анизотропия излучения и поглощения и др.

Оптические и спектроскопические свойства наноструктур напрямую связаны как с их внутренними характеристиками (состав, структура, размер и форма), так и с окружающей наноструктуру средой (адсорбированных молекул, матриц, других частиц). Поэтому изменение внутренних параметров наночастицы и её окру-

жения позволяет контролируемым образом управлять оптическими и спектроскопическими свойствами наноструктур. Всё это делает развитие оптических методов по обнаружению и характеристике отдельных наноструктур центральным местом в фундаментальных и прикладных нанотехнологических исследованиях.

Интерес к единичным плазмонным наноструктурам во многом был обусловлен возможностью их использования в разрабатываемых схемах полностью оптического управления и передачи информации [5], где плазмонные наночастицы позволят реализовывать как регистрацию, так и управление с нанометровой пространственной точностью и субфемтосекундным временным разрешением [6]. Однако современные исследования показали, что возможности использования единичной плазмонной наноструктуры значительно шире. Они включают и исследование оптических свойств металлов на наномасштабах, структуры их электронных уровней, в том числе квантовые эффекты, различные типы оптических нелинейных взаимодействий. Единичная плазмонная наноструктура может быть использована для исследования временных свойств импульсного лазерного излучения, для создания оптических пинцетов и во многих других приложениях.

Целью настоящего обзора является рассмотрение взаимодействия лазерного света с единичными плазмонными наноструктурами, многообразия оптических явлений, которые при этом возникают, и возможностей их практического применения. Рассмотрен случай слабых световых полей (линейное оптическое взаимодействие), а также взаимодействие с излучением высокой интенсивности (нелинейное оптическое взаимодействие).

Обзор имеет следующую структуру. В разделе 2 рассмотрены теоретические основы оптического взаимодействия света с наноструктурами, а также оптические свойства единичных плазмонных наноструктур. В разделах 3 и 4 обсуждаются свойства сильного нелинейного оптического взаимодействия единичных плазмонных наноструктур с лазерным излучением. В разделе 5 представлены примеры практического использования единичных плазмонных наноструктур. В заключении даётся оценка научной значимости использования единичной плазмонной наноструктуры в современной оптической лаборатории, а также приведены перспективы её практического применения.

## 2. Оптические свойства единичной наноструктуры

### 2.1. Электромагнитные свойства металлических наночастиц

Оптика металлических наноструктур достаточно хорошо описывается в рамках классической электродинамики, основанной на уравнениях Максвелла. Общепринято, что уравнения Максвелла применимы для наночастиц размером до 1 нм. В общем случае оптический отклик металлов является нелокальным и в пространстве, и во времени, а также анизотропным. Нелокальность в пространстве может быть достаточно сильна для металлов, но локальное приближение даёт довольно точное описание во всех случаях, когда длина волны  $\lambda$  в материале значительно больше, чем все остальные характерные размеры (такие как длина свободного пробега электронов). Локальное приближение даёт довольно точное описание обычно во всём спектральном диапазоне вплоть до частот ультрафиолетового

спектрального диапазона. В этом приближении связь между поляризацией и полем имеет вид [7]

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \chi(\mathbf{r}; t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t'), \quad (1)$$

где  $\chi$  — скалярная диэлектрическая восприимчивость. Связь между частотными компонентами поляризации и поля после применения преобразования Фурье к соотношению (1) принимает вид

$$\tilde{P}(\mathbf{r}, \omega) = \tilde{\chi}(\mathbf{r}, \omega) \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2)$$

$$\tilde{D}(\mathbf{r}, \omega) = \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3)$$

где  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Диэлектрическая восприимчивость и диэлектрическая проницаемость среды связаны соотношением

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) = 1 + 4\pi\tilde{\chi}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4)$$

Таким образом, нахождение оптического отклика металлической наноструктуры сводится к вычислению и измерению диэлектрической проницаемости среды.

**2.1.1. Диэлектрическая проницаемость металла (модель Друде).** Оптические свойства металлов определяются в значительной мере поведением свободных электронов в металле. Поэтому диэлектрическая проницаемость металла может быть получена из рассмотрения отклика на электромагнитное воздействие свободных электронов. В модели свободных электронов отправной точкой является уравнение движения электрона с учётом затухания из-за столкновений с покоящимися ионами путём введения феноменологической константы затухания. В такой модели мы приходим к выражению для диэлектрической функции металла (модель свободных электронов Друде):

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (5)$$

где  $N$  — концентрация электронов,  $\Gamma$  — константа затухания,  $\omega_p$  — плазменная частота, определяемая выражением

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_e}. \quad (6)$$

Физический смысл плазменной частоты состоит в следующем. В выражении для диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  при значении частоты, равной плазменной частоте, имеем  $\tilde{\epsilon}(\omega) = 0$ . Тогда из выражения для электрической индукции  $\mathbf{D}$  получаем для поляризации среды следующее выражение:

$$\mathbf{P} = -\frac{\mathbf{E}}{4\pi}, \quad (7)$$

т.е. в среде существует деполяризующее поле. При смещении свободных электронов в некотором направлении возникает кулоновская сила из-за макроскопического смещения электронов по отношению к положительным ионам, которая стремится вернуть электроны назад, и возникает коллективное колебательное движение электронов, называемое объёмными плазменными колебаниями. То есть объёмные плазмоны — это свободные колебания (в отсутствие внешнего поля) электронов в металле, которые характеризуются частото-

той  $\omega_p$  и нулевым волновым вектором. Эти колебания являются продольными колебаниями и не могут возбуждаться оптическими полями, которые по своей природе являются поперечными. Такие колебания могут возбуждаться, например, электронным пучком, проникающим внутрь материала [8]. Именно при таком возбуждении были впервые зарегистрированы объёмные плазмоны в металле [9–11].

После принятия концепции объёмных плазмонов в металлах пришло осознание того, что поверхностные плазмоны также возможны в тонких плёнках [12, 13]. И если энергия объёмных плазмонов равна  $\hbar\omega_p$ , то энергия плазмонов в тонких плёнках равна  $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$ . Дальнейшее пространственное ограничение движения колебаний электронов в металле приводит к новому семейству локализованных плазмонов с энергией  $\hbar\omega_p/\sqrt{3}$ .

Диэлектрическая проницаемость металла является комплексной функцией и может быть записана через её действительную и мнимую части в следующем виде [14]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \equiv \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (8)$$

Диэлектрическая проницаемость зависит в значительной мере от частотного диапазона, в котором рассматривается металл. При выполнении условия  $\omega \gg \Gamma$  диэлектрическая проницаемость преимущественно является действительной функцией (поглощение незначительно) и свойства металла близки к свойствам диэлектрика:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (9)$$

При выполнении условия  $\omega < \omega_p$  действительная часть диэлектрической проницаемости близка к нулю (сильные потери) и металл является сильно поглощающим и сильно отражающим материалом. В диапазоне высоких частот  $\omega \gg \omega_p$  электроны в металле не успевают следовать быстрым осцилляциям внешнего поля и металл поглощает мало, поэтому диэлектрическая проницаемость снова становится действительной функцией.

Несмотря на свою простоту, модель Друде достаточно хорошо описывает многие оптические свойства простых металлов. Однако на высоких частотах в реальных металлах межзонные переходы становятся существенными в оптическом отклике материала и дают дополнительные потери, которые могут быть описаны введением дополнительного члена  $\epsilon_\infty$  в выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}. \quad (10)$$

Типичные значения  $\epsilon_\infty$  находятся в диапазоне  $1 \leq \epsilon_\infty \leq 10$ . Следует также отметить, что в реальных металлах плазменные колебания возникают не только на частоте  $\omega_p$ , но и при других значениях, при которых диэлектрическая проницаемость обращается в нуль.

**2.1.2. Локализованные плазменные колебания.** В изолированных металлических наночастицах с размерами, меньшими глубины проникновения электромагнитного поля внутрь металла, внешнее электромагнитное поле вызывает смещение всего облака свободных электронов по отношению к ионам решётки. Поверхностные заряды, возникающие на противоположных сторонах наночастицы, создают внутри частицы восстанавливающее поле,

которое приводит к колебаниям облака электронов на частотах, определяемых их плотностью и геометрией наночастицы. Такие резонансы получили название *локализованных поверхностных плазменных резонансов* (*localized surface plasmon resonance*, LSPR). Возбуждение таких резонансов приводит к увеличению амплитуды поля как внутри наночастиц, так и вблизи наночастицы (ближне-полювое усиление оптического поля). LSPR являются нераспространяющимися возбуждениями электронов проводимости металлических наноструктур и, в отличие от распространяющихся поверхностных плазменных волн, могут быть возбуждены внешним электромагнитным полем. LSPR обычно имеют более чем одну моду колебаний. Разные моды различаются распределением плотности заряда и электромагнитного поля. В моде низшего порядка распределение имеет дипольный характер, а моды более высоких порядков могут быть описаны мультипольными распределениями зарядов.

Для случая наночастиц с размером, меньшим длины волны возбуждающего поля, фаза осциллирующего внешнего поля может рассматриваться как постоянная на размере частицы. В этом случае справедливо так называемое электродинамическое квазистатическое приближение, в котором возможно вычисление пространственного распределения поля с помощью решения упрощённой задачи рассмотрения поведения частицы в постоянном электростатическом поле  $E_0$ . Диэлектрический отклик наночастицы описывается комплексной диэлектрической функцией  $\epsilon_p(\omega)$ , в то время как окружающая среда считается изотропной и описывается действительной диэлектрической постоянной  $\epsilon_{out}$ . Внешнее поле  $E_0$  индуцирует дипольный момент внутри сферы с величиной, пропорциональной величине поля:

$$\mathbf{p}_{sph} = \epsilon_{out} \alpha_{sph}(\omega) \mathbf{E}_0, \quad (11)$$

где  $\alpha_{sph}$  — эффективная поляризуемость сферы радиуса  $R$ ,

$$\alpha_{sph}(\omega) = R^3 \frac{\tilde{\epsilon}_p(\omega) - \epsilon_{out}}{\tilde{\epsilon}_p(\omega) + 2\epsilon_{out}}. \quad (12)$$

При рассмотрении наночастиц с удлинённой формой (таких как наностержни) частицу можно аппроксимировать эллипсоидом, поскольку в этом случае имеется точное решение уравнения Лапласа. Для эллипсоидальной наночастицы поле внутри частицы является однородным, но уже не коллинеарным приложенному внешнему полю [15]. Поляризуемость эллипсоида в поле, параллельном одной из его главных осей, можно выразить как [16]

$$\alpha_i(\omega) = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\tilde{\epsilon}_p(\omega) - \epsilon_{out}}{3\tilde{\epsilon}_{out} + 3L_i(\tilde{\epsilon}_p(\omega) - \epsilon_{out})}, \quad (13)$$

где  $L_i$  — фактор деполаризации, который зависит от формы частицы, и индекс  $i = 1, 2, 3$  обозначает поляризацию внешнего поля, направленную вдоль одной из осей частицы [16]. Общеизвестно, что квазистатическое приближение адекватно описывает основные оптические процессы в металлических наночастицах с размерами, меньшими 100 нм.

*Усиление поля.* Как следует из выражения для поляризуемости сферической наночастицы, при выполнении условия

$$\text{Re}[\tilde{\epsilon}_p(\omega)] \approx -2\epsilon_{out} \quad (14)$$

её величина достигает максимального значения и возникает усиление электромагнитного поля. А мода, в которой выполняется это условие, называется *дипольной поверхностной плазмонной модой*. Условие (14) выполняется при отрицательном значении диэлектрической постоянной. В модели свободных электронов Друде выражение для резонансной частоты принимает вид

$$\omega_{\text{LSP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_{\text{out}}}}. \quad (15)$$

Как следует из выражения (12), поляризуемость наночастицы зависит от частоты и для сферической наночастицы принимает максимальное значение при выполнении условия  $\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + 2\varepsilon_{\text{out}} = 0$ . При этом возникает резонансное усиление поля на её поверхности. Принято характеризовать усиление вдоль направления возбуждающего поля (параллельное) и в перпендикулярном направлении в зависимости от расстояния  $d$  до поверхности:

$$A_{\perp}(\omega, d) = \left| 1 - \frac{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) - \varepsilon_{\text{out}}}{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + 2\varepsilon_{\text{out}}} \frac{R^3}{(R + d)^3} \right|, \quad (16)$$

$$A_{\parallel}(\omega, d) = \left| 1 + 2 \frac{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) - \varepsilon_{\text{out}}}{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + 2\varepsilon_{\text{out}}} \frac{R^3}{(R + d)^3} \right|. \quad (17)$$

Из приведённых выражений следует, что на поверхности металлических наноструктур наблюдается значительное усиление поля, величина которого зависит от потерь в металле.

### 2.1.3. Зависимость локализованных поверхностных плазмонных резонансов от размера и формы наночастиц.

*Размер частицы.* Собственные частоты резонансов локализованных плазмонов определяются размером, формой и материальным составом наночастиц [16]. Оптический отклик наночастиц определяется возбуждением локализованных плазмонных резонансов различного порядка [17, 18]. Характер коллективных осцилляций зависит в значительной мере от размеров металлических наночастиц. Для малых частиц — это коллективные электронные осцилляции. Для больших частиц электронное движение имеет природу индуцированных полем сферических плазмонных поляритонов. Отличительной особенностью двух типов электронных движений является так называемый эффект "горячих" электронов: в больших частицах кинетическая энергия индивидуальных электронов незначительна по сравнению с энергией коллективного движения. В малых частицах энергия индивидуальных электронов может быть значительной по величине и играть определяющую роль в оптических свойствах частиц. "Горячие" электроны испытывают сильное электрон-электронное рассеяние [19], что приводит к нарушению фазовой когерентности коллективного движения.

Для больших наночастиц возбуждаются моды более высокого порядка. Решение уравнения Лапласа с соответствующими граничными условиями показывает возникновение эффективной мультиполярной поляризуемости в сфере [20]:

$$\tilde{\alpha}_l(\omega) = R^{2l+1} \frac{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) - \varepsilon_{\text{out}}}{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + ((l+1)/l)\varepsilon_{\text{out}}}, \quad (18)$$

где параметр  $l$  определяет порядок мультиполярности:  $l = 1$  — дипольный резонанс,  $l = 2$  — квадрупольный и т.д.

Для больших наночастиц электрическое поле возбуждающего излучения уже не является однородным, так как в этом случае  $\lambda < d$ . Поскольку любое внешнее поле может быть разложено по мультиполям, для больших наночастиц возможно возбуждение мультиполей в наночастице. Вклад квадрупольного члена в оптический отклик наночастицы становится заметным уже при её размере порядка 30 нм. Квадрупольный резонанс в модели Друде возникает при частоте

$$\omega_{\text{LSP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + (3/2)\varepsilon_{\text{out}}}}, \quad (19)$$

т.е. при более высокой энергии по сравнению с дипольным резонансом. Спектральный отклик наночастицы всё ещё определяется дипольным резонансом, но при увеличении размера наночастицы вклады мультиполярных резонансов становятся более заметными. Для резонансов высокого порядка резонансное условие приближается к резонансному условию для поверхностных плазмонных поляритонов:  $\varepsilon_p(\omega) = -\varepsilon_{\text{out}}$ . В дополнение к появлению мультиполярности в больших наночастицах возникают также *эффекты запаздывания*. Одним из проявлений этого эффекта является смещение частоты резонанса. Кроме того, становится существенным радиационное рассеяние наночастицей. Оно становится заметным при радиусе порядка 20 нм и доминирующим в экстинкции при радиусах более 100 нм.

Оптический отклик наночастицы экспериментально определяется по измерению трех её основных характеристик: *экстинкция, поглощение и рассеяние*. Если наночастица помещена в пучок светового поля, то уменьшение светового потока пучка из-за взаимодействия с наночастицей называют *экстинкцией* падающего светового поля. Экстинкция возникает за счёт поглощения света и его рассеяния. Поглощение, рассеяние и экстинкция зависят от природы наночастиц, их размера и формы, а также материала, окружающего их. Количественно эти процессы характеризуются введением соответствующих сечений: сечения поглощения  $C_{\text{abs}}$ , сечения рассеяния  $C_{\text{scat}}$  и сечения экстинкции  $C_{\text{ext}}$ . Из физики процессов следует очевидное соотношение, связывающее три сечения:

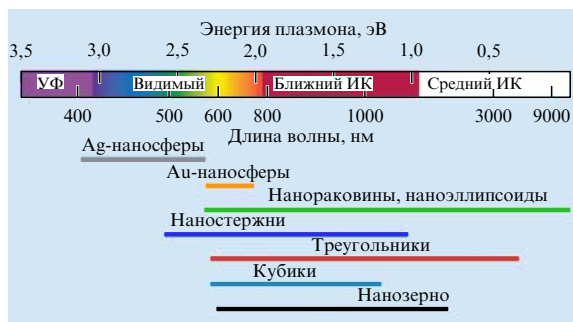
$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{scat}}. \quad (20)$$

Для сферической наночастицы радиусом  $R$ , много меньшим длины волны, выражения для сечений поглощения и рассеяния определяются из соответствующих выражений для поляризуемостей и имеют вид [16, 19]

$$C_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} [\tilde{\alpha}_{\text{sph}}(\omega)] = 9k \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\text{Im} [\tilde{\varepsilon}_p(\omega)]}{[\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + 2]^2}, \quad (21)$$

$$C_{\text{scat}}(\omega) = \frac{8\pi}{c} \frac{\omega^4}{3c^3} |\tilde{\alpha}_{\text{sph}}(\omega)|^2 = \frac{8\pi k^4}{3} R^6 \left| \frac{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) - 1}{\tilde{\varepsilon}_p(\omega) + 2} \right|^2. \quad (22)$$

При малом размере наночастицы ( $d < 30$  нм) процессы поглощения/экстинкции в основном определяются дипольным плазмонным резонансом. В этом случае процесс рассеяния пренебрежимо мал по сравнению с поглощением, поскольку радиационные процессы требуют связи электрических и магнитных компонент поля. Таким образом, экстинкция полностью определяется поглощением, спектральные характеристики определяются материальными характеристиками среды наночастицы и не зависят от геометрии наночастицы.



**Рис. 1.** (В цвете онлайн.) Спектр локализованного поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц различной формы. Плазмонный резонанс возможен в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетового (УФ) до среднего инфракрасного (ИК)) от металлических наночастиц различных форм и размеров [21]. © Nature Publishing Group. Воспроизводится с разрешения.

Резонансная частотная зависимость сечения поглощения приводит к тому, что малые наночастицы могут поглощать поток света, как больший, так и меньший, чем поток света, падающий на площадку, соответствующую геометрическому сечению наночастицы. Например, алюминиевая наночастица размера  $kR = 0,3$  при энергии фотона 8,8 эВ имеет сечение поглощения, в 18 раз большее её геометрического сечения. При энергии фотона 5 эВ эффективность поглощения наночастицы равна всего лишь 0,1.

**Форма наноструктур.** Оптические и спектральные свойства наноструктур зависят в существенной мере от формы наноструктур. Форма наноструктуры определяет интенсивность, количество и ширину плазмонных резонансов. Их резонансные частоты могут быть настроены в диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного спектра в зависимости от их формы, размера и окружающей среды (рис. 1). Для металлических наночастиц с формой, отличной от сферы, в общем случае не существует точного аналитического решения для отклика наночастицы на внешнее электромагнитное поле. Наиболее близким по форме к сфере является эллипсоид. Для эллипсоида размером, много меньшим длины волны, можно определить в квазистатическом приближении поляризуемость наночастицы [16] (см. (13)), которая зависит от размеров его осей  $a_1, a_2, a_3$ , диэлектрической постоянной металла наночастицы, её окружения и геометрического фактора  $L$ . Для эллипсоида существуют три плазмонных резонанса, связанных с возможным направлением вектора поляризации света вдоль главных осей эллипсоида. Ширина, высота и положение резонансов зависят от геометрического фактора  $L$  и диэлектрических постоянных металла наночастицы и её окружения и могут варьироваться в широких пределах.

Частным случаем эллипсоида является сфероид, в котором две оси равны. Для сфероида наблюдается два плазмонных резонанса — продольный и поперечный — на частотах, соответствующих колебаниям электронного облака вдоль большой и малой осей соответственно [22]. Продольный резонанс в сфероиде смещён в длинноволновую часть спектра по сравнению со сферой такого же объёма.

**2.1.4. Спектральная ширина мод плазмонных резонансов.** Ширина плазмонных резонансов определяется как материальными параметрами наночастицы (диэлектрическая проницаемость), так и её геометрией. Для не слишком

маленьких металлических частиц диэлектрическая проницаемость достаточно хорошо описывается диэлектрической проницаемостью объёмного материала, которую можно представить как состоящую из межзонной части  $\varepsilon = \varepsilon_\infty$  и внутризонной (формула (10)).

Поведение квазисвободных электронов видоизменяется в силу их взаимодействия с поверхностью и нарушения периодичности системы. Однако для металлических наночастиц этот эффект мал и может быть учтён как поправка к константе затухания [23]. Константа затухания может быть представлена как сумма константы в объёмном материале ( $\gamma_0$ ) и дополнительной размерной части ( $\gamma_s$ ) [24]:  $\gamma = \gamma_0 + \gamma_s$ . Здесь первый член  $\gamma_0$  определяется поведением электронов в объёмном материале [25], второй член  $\gamma_s$  обратно пропорционален диаметру  $D$  наночастицы  $\gamma_s = 2g_s(v_F/D)$ , где  $v_F$  — скорость Ферми,  $g_s$  — константа величины порядка единицы. Для несферических наночастиц справедливо аналогичное выражение с заменой диаметра на эффективный размер локализации электрона  $L_{\text{eff}}$ , который зависит от размерных параметров наночастицы. Теоретические рассуждения для несферических наночастиц показывают, что нерадикационный член константы затухания для LSPR представляется в виде суммы члена от межзонного вклада и члена, определяемого зоной проводимости.

Экспериментальные данные свидетельствуют о сильном увеличении ширины резонанса и смещении его пикового значения с уменьшением размера наночастицы. В значительной мере это определяется взаимодействием электронов с поверхностью. В случае свободной наночастицы предполагается зеркальное (упругое) отражение электрона от чистой поверхности. В этом случае не ожидается передачи импульса и (или) энергии электрона при столкновении с поверхностью и соответственно не ожидается зависимости параметра  $\gamma$  от размера наночастицы. Вклад свободной поверхности в диссипацию зависит только от количества зеркальных отражений от поверхности. В этом случае диссипация плазмонных колебаний полностью определяется рассеянием на фонах, примесях и дефектах решётки, а также возбуждением электрон-дырочных пар.

Для несвободной наночастицы характер столкновения электрона может быть уже неупругим. Неупругое столкновение зависит в сильной мере от физических и химических свойств поверхности раздела и определяет эффективный механизм диссипации энергии электрона при его столкновении с границей раздела [26].

Для несферических наночастиц влияние поверхности на уширение резонанса является ещё более сложным. Оптические спектры обычно интерпретируются введением приведённой длины свободного пробега, которая определяет эффективную длину локализации электрона. Найдено удовлетворительное объяснение ширин резонансов в наночастицах в форме наностержней [27]. Для частиц иной формы предсказания классической баллистической модели и квантово-механического рассмотрения находятся в противоречии [28].

Следует отметить, что для несферических наночастиц наблюдается сильная зависимость частоты резонанса от их формы, что приводит к значительному неоднородному уширению при исследованиях с ансамблями наночастиц. Экспериментальные исследования [29], выполненные с индивидуальными наностержнями, показали, что резонансы продольных локализованных плазмонных мод могут быть охарактеризованы тремя независимыми параметрами: центральной частотой резонанса  $\Omega_R$ , его шириной  $\Gamma$  и площадью  $S$ . Сечение экстинкции

наностержня выражается через эти параметры следующим образом:

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = S \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \Omega_R)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (23)$$

Спектральная ширина  $\Gamma$  определяется радиационными и нерадационными механизмами затухания продольных локализованных плазмонных колебаний с соответствующими ширинами  $\Gamma_r$  и  $\Gamma_{nr}$ . Нерадационная ширина  $\Gamma_{nr}$  определяется поглощением в металле наночастицы, и её величина связана с мнимой частью диэлектрической проницаемости.

Как отмечалось выше, для наночастицы с размерами меньше скин-слоя внешнее электромагнитное поле проникает через всю наночастицу и вызывает осцилляции всех свободных электронов наночастицы. Откликом на внешнее электромагнитное поле является возбуждение локальных полей вблизи наночастицы, которые превышают внешнее возбуждающее поле на  $Q$ -фактор. На рисунке 2 показано максимальное усиление поля на поверхности сферических наночастиц из золота, серебра, нитрида титана, нитрида циркония, прозрачных проводящих оксидов [30]. Увеличение поля на поверхности наночастицы усиливает его взаимодействие с окружающей наночастицу средой. В резонансе сечение поглощения наночастицы значительно увеличивается и достигает своего максимума.

Из рисунка 2 видно, что серебро превосходит все другие материалы по своим свойствам усиливать электромагнитное поле в голубой области видимого спектрального диапазона. Другие материалы показывают сравнимые характеристики в некоторых областях видимого и инфракрасного участков спектра.

### 2.1.5. Плазмонные резонансы квантово-размерных частиц.

Свойства плазмонных резонансов наночастиц размером больше 10 нм достаточно хорошо изучены [31]. При меньших размерах, когда становится существенным

квантовый характер поведения электронов проводимости, возникают проблемы в измерении слабых оптических сигналов от наночастиц. Эти проблемы возникают при детектировании как рассеяния, так и поглощения таких наночастиц, поскольку эффективность процессов убывает как шестая и третья степени диаметра наночастицы соответственно [16].

Одним из методов теоретического описания оптических свойств таких малых наночастиц является метод на основе модели Друде с включением в выражения для объёмной диэлектрической проницаемости дополнительных членов, учитывающих рассеяние электронов на поверхности наночастицы. Такой метод приводит к предсказанию незначительного длинноволнового смещения плазмонных резонансов, которые, однако, противоречат экспериментальным результатам [32, 33].

Теоретическая модель [34], которая адекватно описывает плазмонные свойства квантово-размерных частиц, основывается на обобщении модели свободных электронов Друде с учётом вклада в диэлектрическую проницаемость трёх эффектов: межзонных переходов, электронных столкновений с поверхностью и квантово-размерного эффекта. Квантовая размерность наночастиц учитывается рассмотрением облака электронов в бесконечно глубокой потенциальной яме на физических границах наночастицы. Для таких частиц энергетические уровни в зоне проводимости становятся дискретными и только определённые электронные и плазмонные переходы являются разрешёнными. Частоты этих переходов  $\omega_{if}$  соответствуют разрешённым между квантовыми уровнями энергии переходам электронов проводимости из занятых  $i$ -состояний в  $k$ -пространстве сферы Ферми в незаполненные  $f$ -состояния непосредственно за её пределами [34].

Квантово-размерные частицы интересны не только с общефизической точки зрения, но и с практической, поскольку если плазмонные резонансы таких частиц будут поняты, то их использование обещает беспрецедентные возможности в биологии, катализе и квантовой оптике [35–37].

### 2.2. Наноструктура, комплементарная к наночастице: принцип Бабине

Принцип Бабине является классической концепцией волновой теории света [7]. Первоначально принцип Бабине использовался для упрощения анализа некоторых задач дифракции [38]. В скалярной формулировке принцип Бабине устанавливает соответствие между дифракционным полем на некотором экране с полем на так называемом "дополнительном" экране. В более строгой формулировке принцип Бабине предполагает, что магнитные и электрические поля взаимно заменяются по отношению к идеально проводящему, планарному, структурированному экрану и "дополнительному" к нему [7]. Принцип Бабине является принципом, который позволяет решать задачу классической электродинамики по рассеянию электромагнитной волны, заменив её другой эквивалентной задачей, для которой известно решение или можно найти решение с меньшими трудностями.

Принцип Бабине строго применим только для идеально проводящих и бесконечно тонких металлических экранов. Поэтому он успешно применялся в течение многих лет микроволновым сообществом, главным образом потому, что проводимость большинства металлов достаточно велика в микроволновом диапазоне частот и длина волны существенно больше характерных

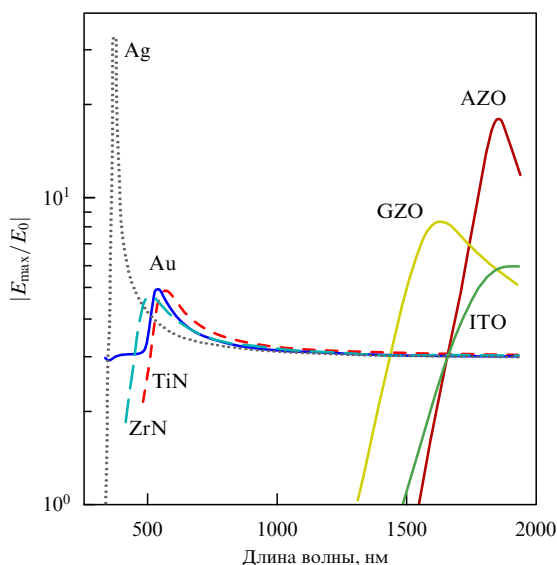


Рис. 2. Максимально достижимое усиление поля на поверхности сферических наночастиц из золота, серебра, нитрида титана (titanium nitride), нитрида циркония (zirconium nitride) и прозрачных проводящих оксидов (GZO, AZO, ITO) [30]. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Воспроизводится с разрешения.

размеров структур. Простой пример, который показывает эквивалентность задачи дифракции между комплементарными наноструктурами, — это задача дифракции на отверстиях в идеально проводящем экране и комплементарная задача по дифракции на бесконечно тонком, идеально проводящем диске, имеющем ту же форму, что и отверстие в экране.

В соответствии с принципом Бабины, массив металлических наночастиц и комплементарная матрица отверстий имеют комплементарные оптические спектры при освещении этих структур излучением с соответствующими (ортогональными друг другу) поляризациями: максимальное пропускание в массиве отверстий наблюдается на той же длине волны света, что и положение пика гашения в пропускании света через массив комплементарных частиц.

За последнее десятилетие объектами экспериментальных и теоретических исследований стало большое многообразие металлических наноструктур, таких как единичные наночастицы и массивы металлических наночастиц [39, 40], металлические наноструктурированные плёнки [41, 42]. Они рассматриваются в качестве строительных блоков более сложных структур в нанооптике и нанофотонике [43, 44]. Возможность использования принципа Бабины для создания и исследования новых конструкций металлических наночастиц или тонких металлических наноструктурированных плёнок является весьма привлекательной. Принцип Бабины нашёл широкое применение, например, при проектировании метаматериалов и наноантенн в различных спектральных диапазонах, от видимого до микроволнового [45, 46].

Однако в оптическом диапазоне существуют принципиальные физические ограничения на применимость принципа Бабины. Граничные условия для металла не являются строго применимыми, так как глубина проникновения поля сравнима с размером структуры. Кроме того, наноструктуры в оптическом диапазоне страдают от относительно высоких потерь. Возникает вопрос: насколько применим принцип Бабины в *оптическом диапазоне* для металлических наноструктур?

Оптический отклик наноструктур и комплементарных к ним наноструктур может быть исследован в двух режимах: в дальнем поле (на расстоянии от наноструктуры, гораздо большем, чем длина волны) и в ближнем поле (на расстоянии, меньшем 100 нм). Исследования в дальнем поле показывают, что при определённых условиях (при комплементарно-поляризованном возбуждении и при соответствующей регистрации отражения и пропускания  $|r(\theta)|^2 \leftrightarrow T_c(\pi/2 - \theta)$ ) принцип Бабины выполняется в оптической области и комплементарные наноструктуры имеют одинаковые оптические и спектральные характеристики.

Исследование ближнего поля для комплементарных наноструктур показывает разницу в характеристиках оптического отклика в ближней зоне. Это проявляется, например, при исследовании явления гигантского комбинационного рассеяния (SERS), которое в значительной мере определяется именно величиной напряжённости электромагнитного поля в ближней зоне [47].

Использование принципа Бабины для предсказания отклика металлических плазмонных наноструктур, размеры которых существенно меньше длины волны в оптическом диапазоне, не всегда приводит к согласующимся с экспериментальными данными выводами. Это объясняется рядом факторов. Как правило, принцип Бабины традиционно применяется к измерению ампли-

туд пропускания через структуры, при этом не учитывается наличие резонансных собственных мод. Локализованные собственные моды могут вносить существенный вклад в оптические свойства широкого спектра нано- и микрооптических устройств, таких как субволновые отверстия, оптические антенны или материалы с новыми электромагнитными свойствами.

Ситуация представляется ещё более сложной при рассмотрении нелинейных свойств металлических наноструктур. Примером может служить экспериментальное исследование генерации второй гармоники в двух комплементарных наноструктурах: магнитные металлические расщеплённые кольцевые резонаторы и комплементарные к ним расщеплённые кольцевые резонаторы, изготовленные в металлической наноплёнке (magnetic splitting resonators и complementary split-ring resonators, SRR и CSRR). SRR является почти замкнутым контуром из металлической проволоки, который можно рассматривать как субволновой электромагнит, в котором поле падающего света вызывает циркулирующий колебательный электрический ток, что, в свою очередь, приводит к локализованному магнитному полю (магнитный дипольный момент, перпендикулярный плоскости SRR). В микроволновой области спектра SRR является наиболее распространённым резонансным элементом для построения метаматериалов [48]. С уменьшением размеров SRR до нанометровых значений можно ожидать получения собственных мод такого резонатора в оптическом диапазоне, что и было продемонстрировано в работах [49–51].

Принцип действия Бабины, который связывает оптические свойства комплементарных наноструктур, является ценным ориентиром в дизайне металлических наноструктур, однако необходимо помнить о том, что его применимость ограничена.

### 2.3. Оптические свойства единичного наноотверстия

Единичное субволновое и нанометровое отверстие в проводящем экране является комплементарной наноструктурой к наночастице (нанодиску). Впервые взаимодействие электромагнитного излучения с субволновым отверстием было рассмотрено в пионерской работе Бете [52]. Исследовалось прохождение излучения через субволновое отверстие в бесконечно тонком и идеально проводящем экране. Было получено выражение для сечения пропускания отверстия в длинноволновом приближении ( $a \ll \lambda$ ), которое позднее было уточнено в работе [53] с учётом членов более высокого порядка:

$$\frac{\sigma}{\pi a^2} = \frac{64(ka)^4}{27\pi^2} \left[ 1 + \frac{22}{25}(ka)^2 + \dots \right], \quad (24)$$

где  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $a$  — радиус отверстия. Выражение (24) показывает, что сечение пропускания зависит от длины волны как  $(a/\lambda)^4$ , при  $a < \lambda$  оно быстро убывает и для субволновых отверстий становится малой величиной по сравнению с геометрическим сечением наноотверстия.

Из принципа Бабины следует, что наноразмерное отверстие в проводящем экране, как и наночастицу (нанодиск), можно характеризовать эквивалентным наведённым электрическим и/или магнитным моментами. Действительно, как было показано [52], поле на большом расстоянии от отверстия эквивалентно полю от двух диполей: магнитного диполя, параллельного экрану, и электрического диполя, перпендикулярного экрану.

Строгие численные расчёты [54, 55] подтвердили основные выводы относительно оптического отклика

наноотверстия и также показали, что сечение рассеяния меньше, чем геометрическое сечение при радиусе  $a < 0,2\lambda$ . В реальных металлических экранах могут возникать локализованные плазмонные резонансы, которые влияют на величину сечения пропускания [56].

Значительные усилия были предприняты при поисках возможности увеличения пропускания излучения через субволновое отверстие. Возможность увеличения прохождения света через наноотверстие по сравнению с предсказанием теории Бете впервые была продемонстрирована для *периодической матрицы* наноотверстий [57, 58]. В случае *единичного* наноотверстия также возможно увеличение прохождения света. Известны два физических механизма увеличения пропускания света. Первый основан на использовании внутри наноотверстия материала с высоким значением диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  [59]. При этом возникают моды типа мод резонатора Фабри–Перо на длине наноканала из-за уменьшения в  $\sqrt{\varepsilon}$  раз эффективной длины волны излучения внутри канала [60]. Эти моды частично связаны с континуумом световых состояний вне металлического экрана, что и приводит к увеличению пропускания наноотверстия. Ширина резонансов определяется силой связи мод резонатора с модами непрерывного спектра.

Второй способ увеличения пропускания света через наноотверстие состоит в создании на поверхности вокруг наноотверстия периодического рифления [61]. Рифление на передней поверхности экрана (например, использование периодической структуры) позволяет реализовать достижение эффективной связи падающего на экран излучения с поверхностными плазмонами. Выбором параметров оптической системы можно достигнуть конструктивной интерференции между плазмонной поверхностной волной и волной, проходящей через наноканал, что и приводит к увеличению интенсивности поля внутри канала и, соответственно, к увеличению прошедшего света. Создание соответствующего рифления на задней поверхности экрана позволяет реализовать обратный процесс, который помимо дальнейшего увеличения прохождения света обеспечивает также его высокую направленность [61].

В работах [62–64] предложен и реализован иной механизм увеличения прохождения света через отверстия субволнового диаметра. Он основан на помещении наноотверстия в поле моды одномерного фотонного кристалла. Фотонные кристаллы были предложены более двух десятилетий назад [65]. Одним из свойств фотонных кристаллов является возможность сильной пространственной локализации электромагнитного поля [66]. Это свойство делает микро- и нанорезонаторы на основе фотонных кристаллов одним из наиболее многообещающих устройств для изучения квантово-электродинамических эффектов, так как добротность резонаторов на их основе может достигать огромной величины (до  $10^6$ ). Квантово-механическая система, помещённая в резонатор фотонного кристалла, обладает иными физическими свойствами по сравнению с системой в свободном пространстве.

Основная идея работы [62] по увеличению прохождения света через наноотверстие (рис. 3а) сводится к реализации условий, в которых наноотверстие (эффективный диполь) помещается в область максимального поля одномерного фотонного кристалла (рис. 3б). При этом создаются условия, при которых скорость переизлучения эффективного диполя возрастает и, соответственно, возрастает прошедшая через наноотверстие мощность.

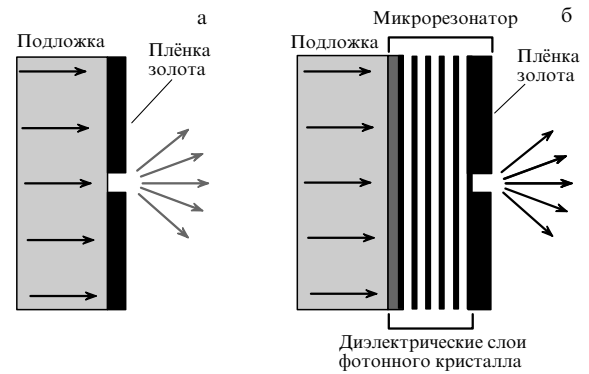


Рис. 3. (а) Наноотверстие в золотой плёнке, нанесённой на кварцевую подложку. (б) Наноотверстие в золотой плёнке, являющейся частью микрорезонатора, образованного на кварцевой подложке с помощью фотонного кристалла [62]. Права на рисунок принадлежат МАИК Наука/Интерпериодика и Springer. Используется с разрешения издательства.

Микрорезонатор (рис. 3б) создаётся на основе одномерного фотонного кристалла, образованного чередующимися диэлектрическими слоями с одинаковыми оптическими толщинами  $h = \lambda/(4n)$ , где  $\lambda$  — длина волны света,  $n$  — показатель преломления материала слоёв. Диэлектрические слои расположены таким образом, что за слоем с высоким показателем преломления следует слой с низким показателем преломления [62]. Слои из диэлектрика образуют одномерный фотонный кристалл, реализующий малое пропускание света в спектральном диапазоне, который является запрещённой зоной фотонного кристалла. Для создания микрорезонатора на диэлектрические слои наносится слой золота (рис. 3б). Добротность микрорезонатора составляет величину около 100, и эта величина определяется поглощением в золоте.

Микрорезонатор формирует внутри запрещённой зоны фотонного кристалла узкую спектральную моду. В экспериментах [62, 63] резонанс моды возникал на длине волны  $\lambda_{\text{res}} = 792$  нм и это являлось прямым доказательством формирования микрорезонатора. Ширина резонанса составляла 8,8 нм, что соответствует добротности микрорезонатора  $Q = \omega/\Delta\omega \approx 90$ . Несмотря на умеренное значение добротности микрорезонатора, рассматриваемая конфигурация микрорезонатора обладает важным свойством: *световое поле значительно усиливается вблизи поверхности золотой плёнки*.

Проведённые измерения пропускания отверстий диаметром 60 нм в контрольной золотой плёнке показали, что увеличение пропускания наноотверстия при увеличении его диаметра хорошо согласуется с теорией Бете. Для наноотверстий в микрорезонаторе зависимость пропускания наноотверстия от его диаметра уже не описывается теорией Бете и определяется следующими процессами: 1) усилением светового поля в микрорезонаторе, 2) прохождением света через наноотверстие, 3) изменением характеристик резонансной моды микрорезонатора из-за наличия наноотверстия, 4) влиянием микрорезонатора на прохождение света через наноотверстие.

Достигнутое в работе [63] пропускание единичного наноотверстия диаметром 60 нм в микрорезонаторе составило величину порядка  $T_1 \approx 41\%$  (рис. 4), в то время как в контрольной золотой плёнке — только  $T_1 \approx 1,5\%$ . Таким образом, использование микрорезонатора позволяет реализовать высокую спектральную



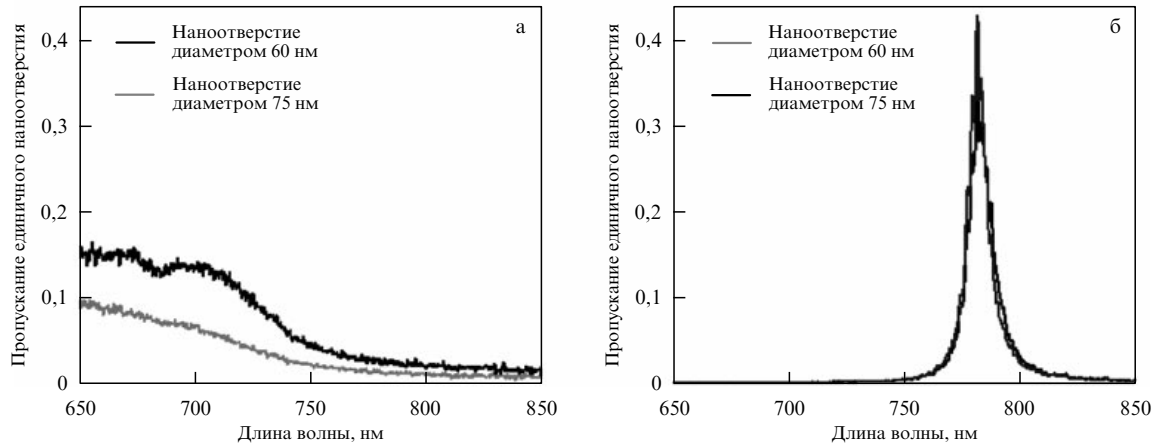


Рис. 4. Спектры пропускания наноотверстий различных диаметров: (а) в реперной золотой плёнке, (б) в золотой плёнке микрорезонатора [63]. Права на рисунок принадлежат МАИК Наука/Интерпериодика и Springer. Используется с разрешения издательств.

селективность пропускания света единичным наноотверстием.

#### 2.4. Тепловые явления на наноуровне: наночастицы в сравнении с наноотверстиями

Физические законы, используемые для моделирования макроскопических систем, как правило, непригодны, когда размеры системы приближаются к характерным размерам физической задачи, таким как средняя длина свободного пробега носителей. В этом случае физическое описание систем должно быть пересмотрено. Это общее утверждение справедливо и при описании тепловых явлений для микроразмерных систем, и тем более для наноразмерных систем.

Феноменология переноса тепла довольно сильно отличается на макро- и микропространственных масштабах. В то время как передача тепла на макромасштабах рассматривается как медленный процесс, например, временная шкала для теплопроводности в макроскопических системах размера  $\sim 1$  м составляет несколько минут, распространение тепла на микроуровне является чрезвычайно быстрым и эффективным процессом с временной шкалой  $\sim 10$  нс. Передача тепла на микромасштабе происходит практически без инерции. Такое утверждение тем более справедливо при рассмотрении передачи тепла на наноразмерах.

Теплопроводность в однородной среде определяется следующим уравнением диффузии [67]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T, \quad (25)$$

которое при использовании выражения для теплопроводности  $a = k/\rho c_p$  принимает вид

$$\nabla^2 T = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (26)$$

Уравнение теплопроводности в безразмерном виде при замене переменных  $t = t^+ t_0$  и  $x = x^+ L$  записывается как

$$\nabla_+^2 T = \frac{L^2}{a t_0} \frac{\partial T}{\partial t^+}, \quad (27)$$

где  $t_0$  и  $L$  являются характерным временем и пространственным размером рассматриваемой задачи. Из уравнения (27) следует, что проблема формирования тепло-

вого поля зависит только от безразмерной величины  $a t_0 / L^2$ , известной как число Фурье. Для того чтобы визуализировать типичное поведение диффузного явления, рассматривают поведение системы под действием дельта-импульсов во времени и в пространстве:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = S \delta(t) \delta(r). \quad (28)$$

Уравнение (28) описывает распределение температурного поля, созданного тепловым импульсом в пространственно-временной точке  $r = 0$ ,  $t = 0$ . Решением уравнения (27) является следующая функция:

$$T(r, t) = \frac{S}{(4\pi a t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right). \quad (29)$$

Это решение описывает гауссово распределение энергии в пространстве с характерной шириной  $2\sqrt{at}$ . По прошествии времени  $t$  тепловая энергия занимает объём сферы радиуса  $2\sqrt{at}$ . Когда тело радиуса  $R$  нагревается поглощением энергии на поверхности, время, которое требуется для его термализации, определяется временем диффузии тепла через его объём:  $t_{cd} \sim R^2/a$ . Для сферы диаметром 1 см это время имеет порядок 100 с. Для наносферы диаметром 100 нм время уменьшается на много порядков и становится порядка 10 нс. Для сферы диаметром 1 нм оценки для времени термализации дают величину  $\sim 1$  пс. Однако приведённые выше соображения на нанометровой пространственной шкале, строго говоря, уже не являются применимыми. Мы достигли границы применимости макроскопических моделей теплопередачи. Появляется другое характерное время физической задачи — время релаксации фононов, которое находится в пикосекундном диапазоне. Следовательно, уравнение диффузии должно быть изменено. Физической причиной возникновения проблемы является то, что закон Фурье описывает мгновенную реакцию на внешнее возбуждение. В описании системы на наномасштабе мы пренебрегли временем отклика системы, которое определяется микроскопическими процессами столкновений.

Другое физическое ограничение возникает, когда мы рассматриваем геометрические размеры системы, сравнимые с длиной волны фонона. В этой ситуации эффекты квантования уже становятся актуальными и это, в свою

очередь, может привести к квантованию теплопроводности [68], явлению, хорошо известному для электрической проводимости [69].

Резонансные металлические наночастицы являются очень эффективными поглотителями излучения. Как отмечалось выше, на частоте резонанса сечение поглощения наночастицы может значительно превышать её геометрическое поперечное сечение. Сечение рассеяния металлической наночастицы также увеличивается на частоте резонанса. В зависимости от размера наночастицы могут доминировать или рассеяние, или поглощение. Для наночастиц небольших размеров (менее 15 нм) поглощение превышает рассеяние. Обратное наблюдается при увеличении размера наночастицы. Поэтому металлические наночастицы являются очень неэффективными флуорофорами с квантовым выходом флуоресценции порядка  $10^{-5}$  или менее. Таким образом, почти весь падающий на наночастицу свет поглощается и преобразуется в тепло, и наночастицу можно рассматривать как эффективный генератор тепла на наномасштабных размерах [70, 71]. Поскольку резонансные частоты наночастиц могут быть настроены на определённую длину волны (выбором материала, их топологии и их окружения) в широком — от видимого до инфракрасного — диапазоне частот, преобразование лазерного излучения в тепло является также и частотно селективным.

Важными характеристиками процесса поглощения лазерного излучения наночастицей является её температура после поглощения, временная и пространственная зависимости температуры наночастицы и её окружения. Данные параметры существенным образом зависят от режима освещения наночастицы: непрерывного или импульсного. Типичная экспериментальная ситуация, при которой происходит (намеренный или нежелательный) нагрев металлической наночастицы, реализуется при облучении наночастицы лазерным светом. Тепловыделение после светового возбуждения возникает из быстрой дефазировки когерентного электронного движения в сочетании с быстрой передачей энергии металлической кристаллической решётке. Генерация тепла происходит чрезвычайно быстро, и термализация развивается за время порядка нескольких пикосекунд. С другой стороны, повышение температуры окружающей среды происходит за значительно большие времена, которые определяются физическими процессами теплопроводности.

При размере наночастицы, существенно меньшем длины волны, оптический отклик наночастицы достаточно хорошо описывается электромагнитным диполем с поляризуемостью, определяемой выражением (12). Эффективность оптического отклика (рассеяние и поглощение) характеризуется соответствующими сечениями поглощения и рассеяния [16]:

$$\sigma_{\text{abs}} = k \operatorname{Im}(\alpha) - \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad (30)$$

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad (31)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}} = k \operatorname{Im}(\alpha). \quad (32)$$

Мощность, поглощаемая наночастицей, выражается с помощью сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  как  $Q = \sigma_{\text{abs}} I$ , где  $I$  — интенсивность излучения, падающего на наночастицу. Для плоской волны интенсивность связана с напряжённостью поля соотношением  $I = n_s c_0 \epsilon_0 |E_0|^2 / 2$ . Мощность, поглощаемая наночастицей, может быть также получена из плотности тепловой энергии  $q(\mathbf{r})$  внутри наночастицы,

а генерируемое тепло прямо пропорционально квадрату электрического поля *внутри* металла [72].

Различают два режима освещения наночастицы лазерным излучением: непрерывный режим и импульсный режим.

*Режим непрерывного освещения.* Нахождение стационарного распределения температуры  $T(\mathbf{r})$  внутри и снаружи наночастицы основано на решении уравнения диффузии тепла. В стационарном режиме уравнение термодиффузии сводится к виду [73]

$$\nabla \cdot [\kappa(\mathbf{r}) \nabla T(\mathbf{r})] = -q(\mathbf{r}), \quad (33)$$

где  $q$  — плотность мощности внешнего источника тепла,  $\kappa(\mathbf{r})$  — теплопроводность. Вне наночастицы  $q = 0$ . Для сферической наночастицы радиуса  $R$  увеличение температуры определяется соотношением [74]

$$\delta T_{\text{NP}} = \frac{Q}{4\pi\kappa_S R}. \quad (34)$$

Пространственная зависимость распределения температуры внутри и вне наночастицы имеет вид [74]

$$\delta T(r) = \delta T_{\text{NP}} \frac{R}{r}, \quad r > R, \quad (35)$$

$$\delta T(r) \approx \delta T_{\text{NP}}, \quad r < R. \quad (36)$$

Как отмечалось выше, достижение стационарного температурного режима происходит очень быстро. Длительность  $\tau_{\text{tr}}$  переходного режима не зависит от величины повышения температуры, а определяется характерным размером  $L$  системы [75]:

$$\tau_{\text{tr}} \sim L^2 \frac{\rho c_p}{3\kappa_S}, \quad (37)$$

где  $\rho$  — плотность материала наночастицы,  $c_p$  — его удельная теплоёмкость при постоянном давлении. Например, для сферических наночастиц диаметрами 10 нм, 100 нм и 1 мкм из выражения (37) получаем для длительности  $\tau_{\text{tr}}$  значения порядка 0,1 нс, 10 нс и 1 мкс соответственно. Для несферических наночастиц не существует простого аналитического выражения для увеличения температуры в зависимости от поглощённой энергии и необходимо проводить численное моделирование процесса.

*Режим импульсного освещения.* В режиме импульсного освещения наночастицы возникают дополнительные эффекты: 1) быстрое изменение температуры и давления, 2) большая локализация температурного поля [75], 3) модификация топологии наночастиц и наноструктур [31] и 4) возможное их плавление. В этом режиме процесс поглощения энергии лазерного импульса металлической наночастицей может быть описан как трёхэтапный процесс [76, 77].

*Первый этап* представляет собой электронное поглощение излучения. На этом этапе взаимодействия наночастицы с лазерным импульсом часть энергии падающего импульса поглощается газом свободных электронов наночастицы. Электронный газ в течение очень короткого времени ( $\sim 100$  фс) термализуется к распределению Ферми – Дирака с характерной электронной температурой  $T_e$  [76, 77]. Это приводит к состоянию температурного неравновесия в наночастице, поскольку температура решётки  $T_p$  на таких временах остаётся неизменной.

*На втором этапе* происходит электрон-фононная термализация. В течение этого процесса горячей электронный газ остывает за счёт электрон-фононного взаи-

модействования в течение времени  $\tau_{e-ph}$ , и после этого происходит выравнивание температур электронной и ионной подсистем металла наночастицы ( $T_e = T_p$ ). Характерные времена этого этапа не зависят от размера наночастицы вплоть до размеров, меньших 5 нм [78]. При больших размерах и при умеренной энергии импульса масштаб времени данного процесса составляет величину  $\tau_{e-ph} \sim 1,7$  пс [79].

На третьем этапе происходит диффузия тепла в среду, окружающую наночастицу. Диффузия тепла от наночастицы в окружающее пространство, как правило, происходит на более длительных временных масштабах  $\tau_{tr}$  (соотношение (37)) и приводит к охлаждению наночастицы и нагреву окружающей среды. Временной масштаб этого процесса зависит от размера наночастицы и находится в диапазоне от 100 пс до нескольких наносекунд. Для малых наночастиц (< 20 нм) третий этап может по времени частично совпадать с этапом электрон-фононной термализации [80].

Длительность лазерного импульса по сравнению с временем  $\tau_{tr}$  определяет варианты возможного сценария развития трёхэтапного процесса. Для очень короткого импульса (< 0,1 нс) и/или достаточно малой наночастицы (< 100 нм) можно считать, что три процесса происходят последовательно. В этом режиме температура наночастицы определяется плотностью энергии лазерного импульса  $F$ , сечением поглощения  $\sigma_{abs}$ , объёмом наночастицы  $V$  и её материальными характеристиками (плотностью  $\rho_{met}$  и теплоёмкостью  $c_{met}$  металла). Температура достигает максимального значения, равного [75]

$$\delta T_{NP}^0 = \frac{\sigma_{abs} F}{V \rho_{Au} c_{Au}}. \quad (38)$$

В этом случае длительность нагрева среды составляет величину порядка  $\tau_{tr}$ .

Если рассматривается режим, когда длительность импульса превышает  $\tau_{tr}$ , то три процесса будут перекрываться во времени. Другими словами, тепло поглощается и доставляется в окружающую среду одновременно. В этом случае максимальное повышение температуры внутри наночастицы не достигнет значения  $\delta T_{NP}^0$  и длительность нагрева равна длительности импульса. Такая ситуация реализуется при длительностях лазерного импульса порядка наносекунды.

Другим важным аспектом нагрева наночастицы является пространственное распределение температуры в окрестностях наночастицы. В то время как профиль температуры изменяется по закону  $1/r$  при непрерывном освещении, импульсное освещение даёт возможность дополнительного пространственного ограничения температурного поля вблизи наночастицы. Например, для сферической наночастицы радиуса  $R$  температурный профиль изменяется как  $1/r^3$  при  $r \ll R$ . В то же время он может быть аппроксимирован экспоненциальной зависимостью в непосредственной близости от наночастицы (при  $r \sim R$ ), эта зависимость имеет вид [75]

$$F(r) = \exp \left[ - \left( \frac{r-1}{r} \right)^n \right], \quad (39)$$

где  $n$  является подгоночным параметром.

Две основные особенности характеризуют оптический нагрев металлической наночастицы: 1) нагрев сильно локализован в пространстве в непосредственной близости от наночастицы с характерными размерами от нескольких десятков до сотен нанометров, 2) нагревание

происходит чрезвычайно быстро, и максимальная температура достигается менее чем за 50 нс. При таких высоких скоростях поглощения энергии лазерного излучения (длительность импульса в диапазоне от наносекунд до фемтосекунд) наночастица накапливает большое количество тепла и может расплавиться [81]. Если наночастица находится на поверхности, то может произойти абляция наночастицы с поверхности без её расплавления [82].

В работе [83] показано существенное влияние и геометрии наночастицы, и её окружения на её нагрев. Так, при облучении наноструктуры импульсным лазерным излучением тепловое разрушение металлической наноструктуры происходит при более низких интенсивностях лазерного излучения, в сравнении с бабине-комплементарной структурой, изготовленной в металлической плёнке. Рисунок 5 иллюстрирует это существенное различие: на рис. 5а показано рассчитанное распределение температуры в наностержне из алюминия размером  $50 \times 570$  нм<sup>2</sup>, а на рис. 5б — аналогичное распределение для нанощели тех же размеров, изготовленной в плёнке алюминия толщиной 50 нм. Обе структуры освещаются плоской монохроматической волной с длиной волны 1560 нм и интенсивностью излучения, равной  $8 \times 10^{13}$  Вт см<sup>-2</sup>. Поляризация излучения для наностержня направлена вдоль его оси, а для нанощели — поперёк большего размера наностержня, так что в обоих случаях реализуется резонанное возбуждение плазмонных колебаний. Из рисунка 5 видно, что при одинаковой интенсивности наностержень разогревается до существенно больших значений температур (более чем на порядок) в сравнении с нанощелью.

### 3. Оптическая нелинейность единичной плазмонной наноструктуры

#### 3.1. Нелинейные свойства единичной плазмонной наноструктуры

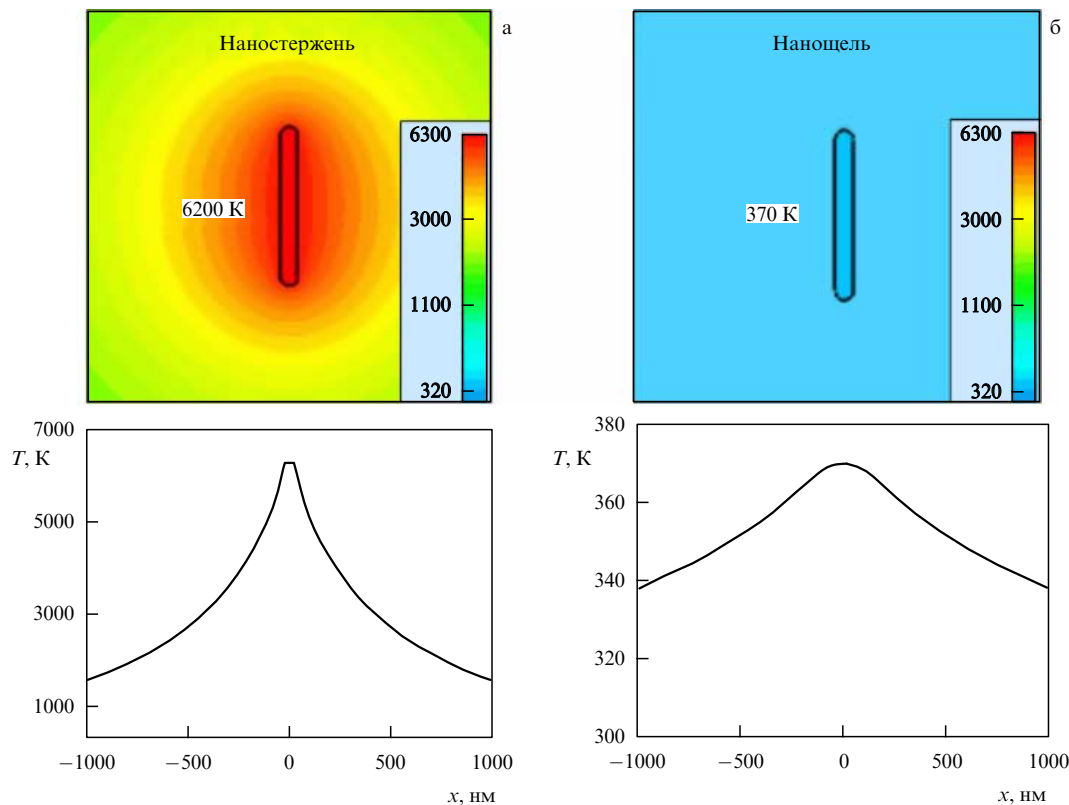
Общепринятое описание нелинейных оптических явлений основывается на использовании понятия наведённой в среде (наноструктуре) поляризации  $P(t)$  внешним электромагнитным полем  $E(t)$  [84]. Причина, по которой поляризация играет ключевую роль в описании нелинейных оптических явлений, заключается в том, что изменяющаяся во времени поляризация выступает в качестве источника новых компонент электромагнитного поля. Волновое уравнение в нелинейной оптической среде принимает вид [84]

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2}, \quad (40)$$

где  $n$  — линейный коэффициент преломления,  $c$  — скорость света в вакууме. Мы можем интерпретировать это уравнение как неоднородное волновое уравнение, в котором поляризация  $P_{NL}$  связана с нелинейным откликом среды под действием внешнего поля  $E$ . Наведённую в среде поляризацию  $P(t)$  можно описать путём представления поляризации в виде степенного ряда по напряжённости поля  $E(t)$ :

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \equiv \\ &\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (41)$$

Величины  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  известны как нелинейные оптические восприимчивости второго и третьего порядка соот-



**Рис. 5.** (В цвете онлайн.) Расчётное пространственное двумерное распределение температуры и его одномерный срез в следующих наноструктурах: (а) алюминиевый наностержень размером  $50 \times 50 \times 570$  нм<sup>3</sup>, (б) наношель размером  $50 \times 570$  нм<sup>2</sup>, изготовленная в алюминиевой плёнке толщиной 50 нм [83]. © IOP Publishing. Воспроизводится с разрешения.

ответственно, а члены разложения  $P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$  — нелинейная поляризация второго порядка и  $P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$  — нелинейная поляризация третьего порядка.

Нелинейная оптика металлов — это оптика поверхностей, наноструктурированных поверхностей и наноструктур, поскольку излучение проникает в металл только на глубину порядка скин-слоя. С физической точки зрения возникновение оптической нелинейности в металлических наноразмерных структурах возникает из-за движения электронов в сильных лазерных полях. В сильных лазерных полях движение свободных электронов плазмонных наноструктур характеризуется большими амплитудами колебаний. Это приводит к проявлению ангармонизма в движении *облака* электронов и, как следствие, к возникновению эффективного нелинейного дипольного момента [85]. Известными эффектами нелинейно-оптического взаимодействия лазерного излучения с наноструктурами являются генерация гармоник [86–91], параметрическое сложение частот [92–94]. Примером проявления динамики *единичных* электронов в плазмонных наноструктурах является однофотонная [95–97] и многофотонная люминесценция [98–101].

Контроль геометрии наноразмерных структур позволяет управлять характером их нелинейно-оптического взаимодействия с лазерным излучением [102, 103]. Так, при взаимодействии лазерного излучения с наноструктурами с "гладкой" поверхностью оно характеризуется в основном когерентной динамикой ансамбля свободных электронов (плазмонов). Результатом такого взаимодействия является генерация гармоник излучения. Принципиально другой сценарий реализуется при формировании в наноструктуре изменений её поверхности с харак-

терным размером порядка 10 нм. Это может приводить к доминированию динамики *единичных* электронов, и нелинейно-оптическое взаимодействие проявляется как многофотонная люминесценция.

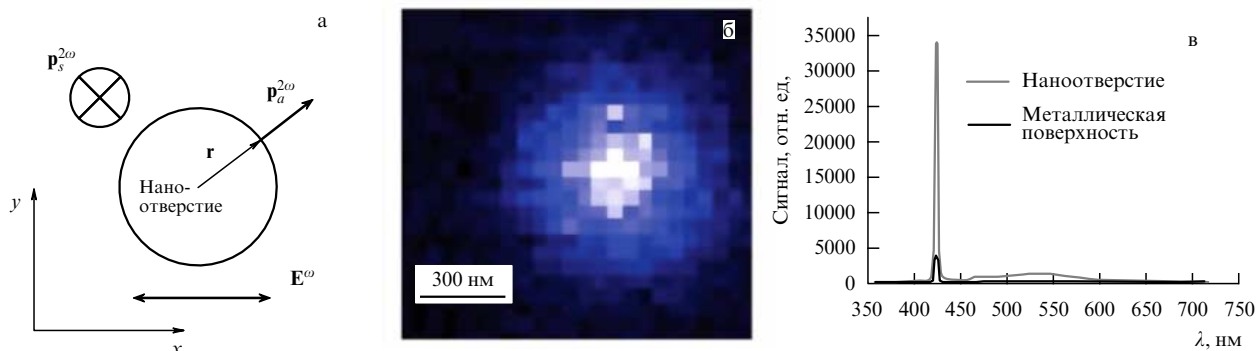
### 3.2. Генерация второй гармоники от нанотверстия

Одним из наиболее известных и используемых на практике результатов возникновения поляризации второго порядка под действием внешнего поля является генерация второй гармоники. При частоте возбуждающего поля  $\omega$  генерируемая частота второй гармоники  $2\omega$  определяется наведённой в среде поляризацией второго порядка:

$$P_i(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_2) E_k(\omega_1). \quad (42)$$

Свойства симметрии оптической среды налагают ограничения на значения тензоров линейных и нелинейных восприимчивостей. Например, для оптической среды, которая является центросимметричной, нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  должна обращаться тождественно в нуль. С другой стороны, нелинейные оптические взаимодействия третьего порядка могут реализоваться как в центросимметричной, так и в нецентросимметричной средах.

Генерация второй гармоники является запрещённым процессом для центросимметричных материалов, поэтому переход от объёмного материала к использованию поверхности материала приводит к снятию условия инверсионной симметрии и, таким образом, допускает генерацию второй гармоники на поверхности материала с любой группой симметрии. Нелинейные квадра-



**Рис. 6.** (а) Нелинейно индуцированные диполи в нанотверстии в металлической плёнке, (б) изображение наноапертуры на длине волны второй гармоники, которое представляет собой дифракционно-ограниченное пятно субволнового размера, (в) спектр излучения от наноапертуры и металлической поверхности [109]. © OSA. Воспроизводится с разрешения.

тичные эффекты на металлических поверхностях, где нарушается свойство centrosymmetry, были известны в течение многих десятилетий [104].

Морфология поверхности также влияет на эффективность генерации второй гармоники на поверхности. Современные нанолитографические методы позволяют создавать желаемую морфологию поверхности и значительно усиливать оптические поля и, как следствие, позволяют реализовать эффективную генерацию второй гармоники [105].

Для наночастиц рекордные значения эффективности генерации гармоник составляют величину  $\sim 10^{-7}$  [102, 106]. Добавление наноструктур из диэлектрических материалов с высокой оптической нелинейностью вблизи плазмонных наноструктур может в несколько раз увеличить эту эффективность [106]. Кроме того, наличие межзонных переходов на длине волны гармоник также может значительно увеличить эффективность генерации гармоник [94]. Несмотря на то что реализованные значения эффективности представляются чрезвычайно малыми величинами, приведённая к объёму наноструктуры эффективность генерации гармоник от наноструктуры составляет рекордно большую величину, превышающую более чем на шесть порядков соответствующее значение для широко применяемых в оптике нелинейных материалов, таких как  $\text{LiIO}_3$ , KDP, KTP и  $\text{LiNbO}_3$  [107].

Существует два подхода в исследовании нелинейно-оптического взаимодействия света с наноструктурой. Один из них основан на использовании наночастицы в качестве наноструктуры. Другой подход основан на использовании комплементарной наноструктуры — нанотверстия. Использование наночастиц приводит к ряду существенных ограничений, таких как 1) наличие сопутствующего значительного фона возбуждающего излучения на частоте возбуждения, 2) как отмечалось выше, возможное разрушение наноструктур при высокой мощности лазерного излучения. Нанотверстие, сделанное в металлической поверхности, позволяет использовать высокую интенсивность лазерного излучения без разрушения поверхности, и в то же время нанотверстие на поверхности металла обеспечивает значительное усиление оптического поля в нанобъёме вблизи отверстия [108]. Нанотверстие в металлическом экране обладает рядом преимуществ по сравнению с наночастицей в её применении в наноплазмонике, особенно в нелинейной [102, 103], к которым относятся 1) незначительный фон от возбуждающего излучения, сильно ослабленного малым

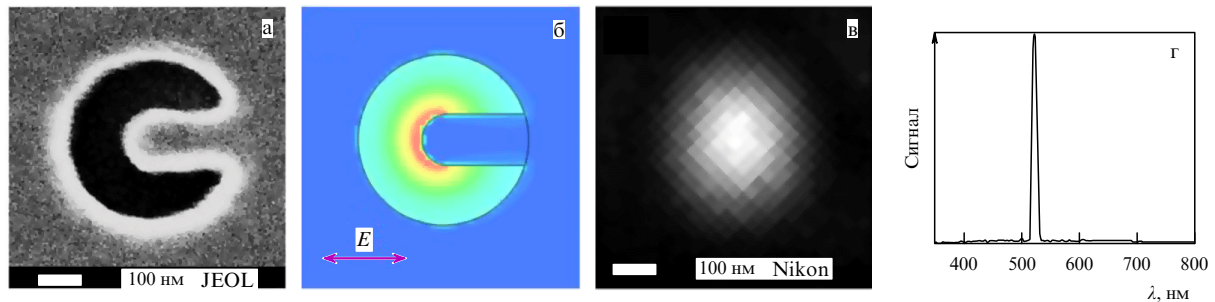
пропусканием нанотверстия, 2) устойчивость к излучению высокой интенсивности, обусловленная эффективным теплопроводом металлической плёнки, в которой изготовлено нанотверстие [83].

Оптические свойства нанотверстия на металлической поверхности можно рассматривать через свойства наноструктурированной поверхности. Иной подход основан на использовании принципа Бабинне. Согласно принципу Бабинне, оптические свойства нанотверстия в металле могут быть напрямую связаны со свойствами металлического нанодиска (имеющего те же размеры, что и нанотверстие) [38].

В работе [109] продемонстрирована эффективная генерация второй гармоники от единичного отверстия, созданного в золотой наноплёнке толщиной 200 нм с нанотверстиями, диаметр которых варьируется от 125 нм до 425 нм. Исследования были проведены с использованием перестраиваемого фемтосекундного лазера (150 фс, 80 МГц, длина волны 850 нм). Генерация второй гармоники от нанотверстий наблюдалась на длине волны 425 нм (рис. 6в).

Генерация второй гармоники от нанотверстия может быть смоделирована с помощью нелинейного тензора, имеющего наибольший диагональный коэффициент  $\chi_{nn}^{(2)}$  ( $n$  — направление к поверхности металл-воздух) и с меньшими по величине недиагональными коэффициентами ( $\chi_{nt}^{(2)}$ ,  $\chi_{nt}^{(2)}$ ,  $\chi_{tn}^{(2)}$ ) [110]. Для нанотверстия (рис. 6а) компоненты нелинейного диполя, ответственного за генерацию гармоники,  $p_i^{2\omega} = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega$  определяют генерацию в двух областях: 1) на краю апертуры нанотверстия и 2) на поверхности металлической плёнки, освещённой вокруг отверстия. Расчёты [111, 112] показывают, что вклад от края отверстия на порядок превышает величину вклада от поверхности. Фактор усиления второй гармоники для нанотверстия диаметром 220 нм по отношению к сигналу от металлической поверхности составил величину около 2, хотя структура является centrosymmetrical. Большой фактор усиления ожидается в нанотверстиях иной формы, что было подтверждено для треугольных отверстий, форма которых нецентросимметрична [109, 113].

На рисунке 6б показано изображение нанотверстия в оптическом микроскопе на длине волны второй гармоники, которое представляет собой дифракционно-ограниченное пятно субволнового размера. Спектр излучения от такого нанотверстия содержит доминирующий сигнал второй гармоники и сигнал от спектрально смещённой двухфотонной люминесцен-



**Рис. 7.** (В цвете онлайн.) Генерация третьей гармоники от SHR-наноструктуры, изготовленной в алюминиевой плёнке толщиной 50 нм: (а) изображение наноструктуры в электронном микроскопе, (б) расчётное распределение поля при облучении наноструктуры плоской монохроматической волной на длине волны 1560 нм, (в) оптическое изображение наноструктуры при её облучении лазерным излучением на длине волны 1560 нм и регистрации на длине волны генерации третьей гармоники (520 нм), (г) измеренный спектр генерации третьей гармоники. Поляризация излучения направлена вдоль образующего наноструктуру наностержня [102]. © OSA. Воспроизводится с разрешения.

ции (рис. 6в), возникающей из-за межзонных переходов в золоте.

### 3.3. Генерация третьей гармоники от nanoотверстия

Нелинейные оптические процессы третьего порядка определяются следующим членом наведённой нелинейной поляризации:

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t). \quad (43)$$

Если возбуждающее поле является монохроматической световой волной  $\vec{E}(t) = E \cos(\omega t)$ , то наведённая поляризация может быть представлена в виде

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \cos(\omega t). \quad (44)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (44) описывает отклик системы на частоте  $3\omega$  и ответственно за генерацию третьей гармоники. Второе слагаемое описывает нелинейный вклад в поляризацию на частоте падающего поля и оно ответственно за нелинейный вклад в показателе преломления на частоте  $\omega$ .

К настоящему времени в нанооплазмонике проведены многочисленные исследования по генерации третьей гармоники от металлических поверхностей [114–118], металлических наноструктурированных поверхностей [114, 116, 119, 120], от ансамбля наночастиц [51, 103, 121–123], от единичных наноструктур [18, 102, 124, 125]. Выполнены работы с металлическими наноструктурами в виде наностержней (наноантенн) [106, 124] и в виде nanoотверстий [18, 126]. Эффективность нелинейных процессов зависит в существенной мере от формы и размеров наноструктур. Так, в круглом nanoотверстии эффективность на несколько порядков меньше в сравнении с наноструктурой в форме наностержня [127] или нанощели [83, 126]. Различие обусловлено большой разницей в усилении поля локализованными вблизи наноструктур плазмонными колебаниями.

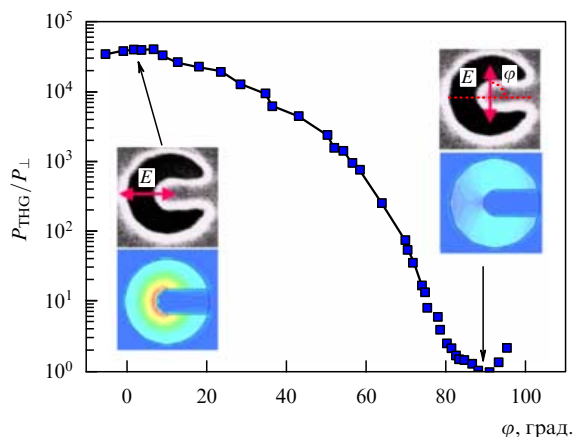
Эффективная генерация третьей гармоники достигнута с использованием гибридной наноструктуры, предложенной в работе [102]. Данная наноструктура объединяет в себе преимущества наноструктуры типа наностержней (сильные нелинейные свойства) и nanoотверстия в металлическом экране (отсутствие фоновой засветки, устойчивость к высокой интенсивности излучения). На рисунке 7а показана геометрия такой наноструктуры, которая представляет собой nanoотверстие, изготовленное в металлической плёнке, с расположенным

внутри nanoотверстия наностержнем. Данная наноструктура получила название Split-Hole Resonator (SHR) [102].

Расчёты показали, что эффективность преобразования излучения в SHR-наноструктуре сильно зависит от её геометрии (диаметра наноструктуры, длины её наностержня), материала плёнки и показателя преломления окружающей наноструктуру среды. Это объясняется сильной зависимостью эффективности возбуждения локализованных плазмонных колебаний от геометрии наноструктуры и её локального окружения [58], которые определяют распределение и амплитуду электромагнитного поля вблизи наноструктуры. Существует сильная резонансная зависимость генерации третьей гармоники от параметров наноструктуры: диаметра отверстия и длины образующего её наностержня. Резонансное поведение SHR-наноструктуры интерпретируется следующим образом [102]. Плазмонная волна распространяется в наноструктуре по периметру наноструктуры — границе металл/диэлектрик. Отражение плазмонной волны от наностержня SHR-наноструктуры эквивалентно отражению от зеркала. В результате, если длина периметра отверстия наноструктуры равна целому числу половин плазмонной волны, то в наноструктуре возбуждаются резонансы типа Фабри–Перо. Длина наностержня SHR-наноструктуры определяет коэффициент отражения и сдвиг фазы плазмонной волны.

На рисунке 7б представлено рассчитанное распределение поля в SHR-наноструктуре при её облучении плоской волной на длине волны 1,5 мкм, соответствующей плазмонному резонансу наноструктуры. Как видно из пространственного распределения поля, такая наноструктура формирует однополюсную антенну с полем, локализованным вблизи кончика её наностержня. Важным свойством SHR-наноструктуры является сильная зависимость от размера и формы наноструктуры её резонансных частот плазмонных колебаний и, как следствие, её оптических свойств. Для создания наноструктуры с заданными оптическими свойствами её геометрия должна контролироваться с точностью порядка  $\lambda/10$ . Как было показано в работе [102], в нелинейной оптике единичной наноструктуры необходимо контролировать её геометрию с ещё более высокой точностью, порядка  $\lambda/100$ . Такая высокая точность необходима для контроля поверхностных состояний электронов, задаваемых неровностями на поверхности наноструктуры.

Экспериментально исследовалась [102] генерация третьей гармоники от SHR-наноструктуры (рис. 7в). Наноструктуры изготавливались с помощью сфокусиро-



**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) Зависимость амплитуды генерации третьей гармоники от поляризации возбуждающего излучения. На вставках приведены расчётные распределения ближнего поля на основной частоте для максимального и минимального эффектов генерации третьей гармоники [128]. © OSA. Воспроизводится с разрешения.

ванного ионного пучка в алюминиевой плёнке толщиной 50 нм и облучались импульсным лазерным излучением длительностью 120 фс и длиной волны 1560 нм, мощностью 15 мВт, сфокусированного в пятно диаметром 4,5 мкм. Выбранный материал плёнки обладает сильными оптическими нелинейными свойствами: на длине волны 1560 нм коэффициент оптической нелинейности  $\chi^{(3)}$  у алюминия примерно в 1000 раз превышает соответствующий коэффициент для золота [83]. Выбор длины волны излучения обусловлен использованием её в современных телекоммуникациях.

Другим важным свойством SHR-наноструктуры является сильная зависимость её нелинейного оптического отклика от поляризации падающего излучения. На рисунке 8 представлена зависимость сигнала генерации третьей гармоники от поляризации возбуждающего излучения. Рисунок показывает, что при поляризации излучения, ортогональной наностержню, эффективность генерации третьей гармоники имеет минимальное значение. При повороте поляризации на  $90^\circ$  мощность излучения на частоте третьей гармоники увеличивается в 40000 раз. Высокая чувствительность к поляризации является следствием степенной (кубической) зависимости эффективности процесса генерации третьей гармоники от интенсивности падающего излучения. Следует отметить, что измеренная поляризационная зависимость генерации третьей гармоники от SHR-наноструктур оказывается столь же эффективной, как и у призмы Глана — одного из самых лучших поляризационных оптических элементов.

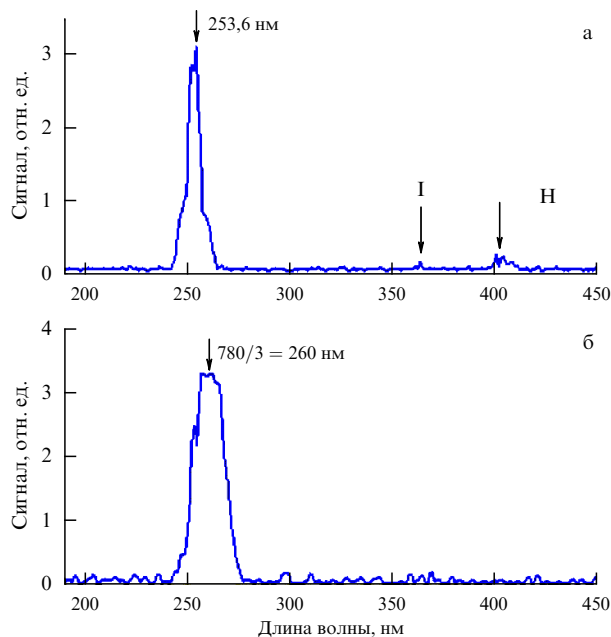
*Генерация третьей гармоники в ультрафиолетовом спектральном диапазоне.* Особый практический интерес представляет получение генерации гармоник от наноструктур на частотах ультрафиолетового (УФ) диапазона. Во-первых, это позволяет реализовать нанолокализованные источники УФ-излучения, необходимые для нанодиагностики и в нанолитографии. Во-вторых, высокая оптическая нелинейность наночастиц в спектральном УФ-диапазоне может использоваться в фототерапии клеток [129].

Генерация УФ-излучения плазмонными наноструктурами слабо изучена. Существует всего несколько экспериментальных работ [130, 131], демонстрирующих генерацию третьей гармоники при возбуждении нанострук-

тур излучением фемтосекундного лазера. Так, в работе [132] от единичной золотой наноструктуры был получен поток УФ-фотонов, равный  $10^4$  фотон.  $\text{с}^{-1}$ . В работе [132] генерация третьей гармоники в УФ-области спектра исследовалась от наноструктуры в виде нанощели, изготовленной в металлической плёнке золота и алюминия. Такие наноструктуры являются бабине-комплементарными к наиболее часто используемым в наноплазмонике наноструктурам — наностержням. Как и наностержень, нанощель может обладать двумя плазмонными резонансами, возбуждаемыми излучением с поляризацией вдоль и перпендикулярно нанощели [133].

Золото является наиболее распространённым плазмонным материалом. Однако недавние исследования показали, что алюминий обладает значительно большей оптической нелинейностью по сравнению с золотом. Так, в работах [83, 126] показано, что на длине волны 1550 нм коэффициент восприимчивости  $\chi^{(3)}$  алюминия на три порядка выше, чем в золоте. На длине волны 780 нм это отличие достигает значения около  $10^2$  [134]. Таким образом, наноструктуры, сделанные из алюминия, могут быть более эффективными (в сравнении с золотыми наночастицами) источниками генераций третьей гармоники в УФ-области спектра. Однако на длине волны 780 нм, несмотря на то что коэффициент восприимчивости  $\chi^{(3)}$  алюминия выше, чем в золоте, наблюдается большее усиление амплитуды поля в золотой наноструктуре в сравнении с наноструктурой из алюминия. Это объясняется тем, что золото обладает лучшими плазмонными свойствами на длине волны 780 нм в сравнении с алюминием [83, 126].

Рисунок 9 иллюстрирует получение излучения в ультрафиолетовой области спектра от наноструктуры в виде нанощели в металлической плёнке. Показан спектр генерации третьей гармоники (рис. 9б). Спектр характери-



**Рис. 9.** Генерация третьей гармоники в ультрафиолетовой области спектра от нанощели в металлической плёнке: (а) спектр излучения ртутной лампы, прошедшей через нанотверстие диаметром 150 нм, изготовленное в плёнке золота толщиной 200 нм; (б) генерация третьей гармоники от единичной нанощели [132]. © Turpion-Moscow Ltd. Воспроизводится с разрешения.

зается пиком на длине волны 260 нм, что составляет 1/3 от длины волны излучения на фундаментальной частоте. Проведённые измерения зависимости мощности генерации третьей гармоники от мощности накачки показали, что сигнал хорошо аппроксимируется кубической зависимостью, что также подтверждает наблюдение генерации третьей гармоники. Для калибровки частотной шкалы на рис. 9а показан спектр пропускания единичного нанотверстия [135] от излучения ртутной лампы в ультрафиолетовом спектральном диапазоне.

В работе [18] исследовалась оптическая нелинейность индивидуальной золотой наноструктуры в форме SHR с целью получения излучения второй и третьей гармоник в спектральном УФ-диапазоне. Для получения высокой эффективности генерации гармоник в спектральном УФ-диапазоне использовались предельно реализуемые экспериментальные условия: 1) сверхмалая длительность лазерного излучения (два периода световой волны) [136], 2) ультравысокая интенсивность лазерного излучения (вблизи порога ионизации воздуха), 3) наноструктура с максимальной эффективностью нелинейного оптического отклика, 4) однородность поверхности SHR-наноструктуры на атомарном уровне.

Для получения многих частот генерации от SHR-наноструктуры за счёт её оптической нелинейности использовалась мультипольность этой структуры. Как показано в работе [102], плазмонные моды в SHR-наноструктуре возникают при установленном соотношении диаметра отверстия и длины наностержня, которые определяют возникновение различной мультипольности в отклике наноструктуры. Число возбуждаемых мод определяется шириной спектра возбуждающего лазерного излучения. При малых размерах наноструктуры количество возбуждаемых мод определяется только размером наноструктуры и их количество невелико. Напротив, при больших размерах наноструктуры число возбуждённых плазмонных мод может быть значительным и для их эффективного возбуждения требуется значительная ширина спектра лазерного излучения [18].

Рисунок 10 иллюстрирует характер генерации гармоник излучения в SHR-наноструктуре. Лазерное излучение возбуждает в SHR-наноструктуре четыре плазмонные моды: дипольная мода —  $\omega_1$  ( $\lambda_1 = 750$  нм), мультипольная мода с  $n = 3$  ( $\omega_2$ ,  $\lambda_2 = 770$  нм), мультипольная мода с  $n = 4$  ( $\omega_3$ ,  $\lambda_3 = 800$  нм), мультипольная мода с  $n = 5$  ( $\omega_4$ ,  $\lambda_4 = 880$  нм). Спектральные зависимости интенсивности поля в этих модах представлены на рис. 10а. Высокая интенсивность и большая ширина спектра лазерного излучения (в два периода световой волны) позволяют одновременно возбудить четыре мультипольные плазмонные моды в SHR-наноструктуре.

На вставках рис. 10а приведены результаты численного моделирования (с использованием метода конечных разностей во временной области, FDTD) распределения амплитуды ближнего поля SHR-наноструктуры при её облучении монохроматическим излучением. Полученные распределения амплитуды ближнего поля подтверждают мультипольный характер возбуждаемых резонансов. Большая спектральная ширина плазмонных мод объясняет различие числа мультиполей (представленных на вставках рис. 10а) и найденных значений мультипольности для каждой моды.

Возбуждение плазмонных мод приводит к увеличению локального поля на соответствующих этим модам длинах волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$ , поэтому излучение второй и третьей гармоник реализуется на удвоенных и утроенных частотах этих резонансов. На рисунке 10б представлены

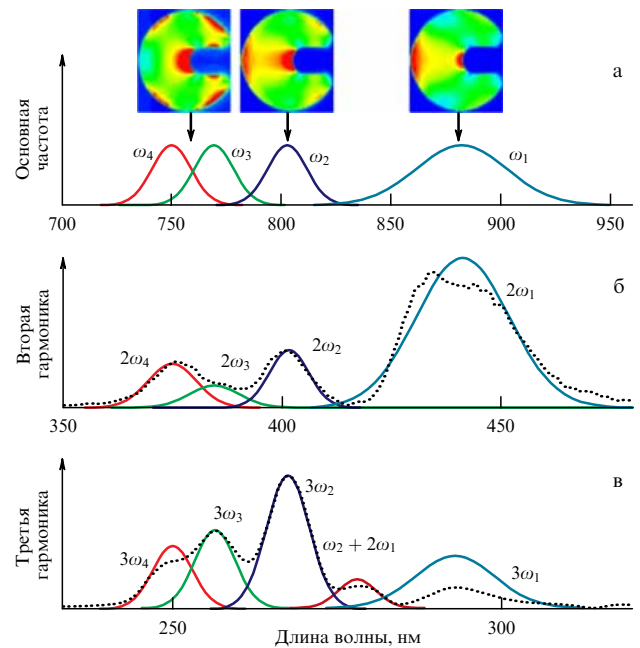


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Генерация гармоник излучения в SHR-наноструктуре: (а) спектральные зависимости интенсивности поля плазмонных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_4$  и соответствующие им расчётные распределения ближнего поля SHR-наноструктуры, (б) измеренный спектр излучения второй гармоники (пунктирная кривая) и расчётные спектры генерации второй гармоники, соответствующие возбуждению в SHR плазмонных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_4$ , (в) измеренный спектр излучения на частоте третьей гармоники и расчётные спектры генерации третьей гармоники, соответствующие возбуждению в SHR плазмонных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_4$  [18]. © American Chemical Society. Воспроизводится с разрешения.

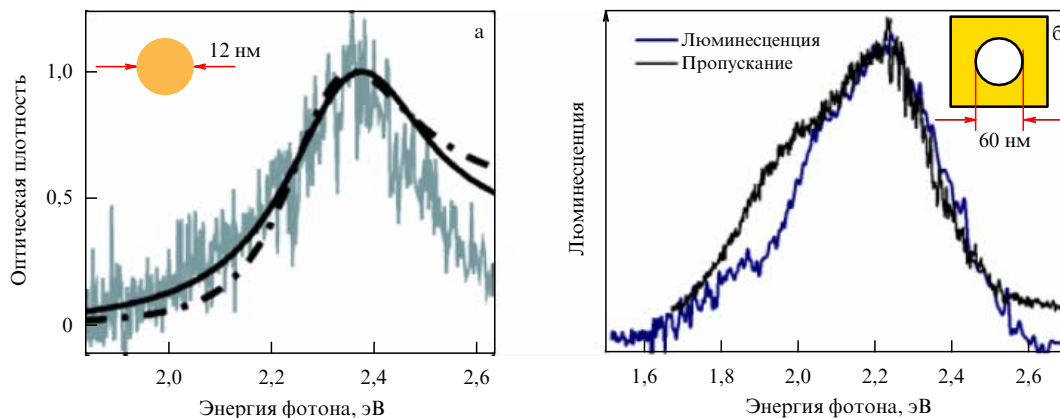
спектр генерации второй гармоники и расчётный спектр генерации второй гармоники, соответствующие возбуждению в SHR-наноструктуре плазмонных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  и  $\omega_4$ . На рисунке 10в приведён спектр излучения на частоте третьей гармоники и расчётные спектры генерации третьей гармоники, соответствующие возбуждению плазмонных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  и  $\omega_4$ . Пиковое значение мощности имело величину  $I_{3\omega, \text{peak}} = 3,4 \times 10^7$  Вт см<sup>-2</sup>, а амплитуда поля излучения на частоте третьей гармоники составила значительную часть амплитуды поля на фундаментальной частоте:  $E_{3\omega} = 0,006E_{\omega}$ . В настоящее время в таком нанолокализованном источнике УФ-излучения реализована рекордно высокая интенсивность и эффективность преобразования света с потоком фотонов в спектральном УФ-диапазоне, равным  $4 \times 10^8$  фотон. с<sup>-1</sup> [18].

## 4. Фотолюминесценция единичной наноструктуры

### 4.1. Однофотонная фотолюминесценция

В благородных металлах два физических механизма ответственны за фотолюминесценцию (ФЛ). Первый механизм — это межзонный переход, при котором происходит возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости [95]. При этом фотолюминесценция в металле может быть описана как трёхступенчатый процесс: 1) возбуждение электронов и генерация электрон-дырочных пар, 2) рассеяние электронов и дырок с частичной передачей энергии фононам решётки, 3) электрон-





**Рис. 11.** Сравнение фотолюминесценции от золотых наноструктур: (а) измеренные оптическая плотность (чёрная линия) и фотолюминесценция (серая линия) золотых наноструктур в форме шара диаметром 12 нм, штрихпунктирная линия показывает рассчитанный с использованием теории Ми соответствующий спектр экстинкции [96]; (б) измеренные спектры пропускания и фотолюминесценции нанодоверстия диаметром 60 нм, изготовленного в плёнке золота толщиной 200 нм [97]. В обоих случаях пик фотолюминесценции близко расположен к спектральному положению пика плазмонного резонанса. © American Physical Society and OSA. Воспроизводится с разрешения.

дырочная рекомбинация с испусканием фотона. Второй механизм — это внутризонный переход, в котором возбуждение электрона описывается в модели поглощения излучения почти свободным электроном. В этом процессе один фотон поглощается электроном в присутствии третьей частицы (для выполнения закона сохранения энергии и импульса) [137]. Впервые ФЛ была обнаружена в работе [95] в 1969 г. от поверхности золота.

Фотолюминесценция в благородных металлах простирается от инфракрасного диапазона длин волн до глубокого ультрафиолета [137]. Физика образования такого экстремально широкого спектра люминесценции лежит в самой природе электрон-фотонного механизма поглощения излучения металлом. Явление ФЛ активно исследовалось в различных металлах [138]. В настоящее время одной из основных причин интереса к фотолюминесценции золота является возможность использовать золотые наночастицы в качестве биомаркеров в задачах диагностики (theragnostic biomarkers). Фотолюминесценция позволяет одновременно осуществлять микроскопию ткани и локальный нагрев для фототермической терапии [139]. До появления технологий создания наноструктур возможность практического применения ФЛ оставалась маловероятной из-за чрезвычайно малой эффективности ФЛ: квантовая эффективность ФЛ от металлической поверхности составляет величину порядка  $10^{-10}$  [95].

Процесс поглощения излучения в металле с последующей фотолюминесценцией возможен только на размерах порядка скин-слоя, т.е. на наноразмерных масштабах, поэтому с развитием техники создания наноструктурированных объектов возродился интерес к ФЛ теперь уже для наноразмерных структур. Продemonстрировано экстремальное увеличение ФЛ от нанодоверстий. Так, получена ФЛ от сферических наночастиц с эффективностью порядка  $10^{-6}$  [140]. Эффективность ФЛ от наностержней достигает величины  $10^{-4}$  [141]. Механизм экстремального увеличения ФЛ в нанодоверстиях из золота состоит в поглощении фотона и возбуждении электрона на межзонном d–sp-переходе с последующим процессом, в котором возбуждённые дырки d-зоны нерадиационно рекомбинируют с sp-электронами с возбуждением плазмона наночастицы. Эти локализованные плазмоны и являются источником эффективной ФЛ [96].

Сферические наночастицы демонстрируют размерно-независимый характер ФЛ. Такое поведение объясняется размерной зависимостью  $\sim R^{-3}$  скорости испускания фотонов, которая в точности компенсируется такой же зависимостью  $\sim R^{-3}$  скорости радиационного распада. ФЛ зависит также от поляризуемости наночастицы [142], которая, в свою очередь, зависит от её размера и геометрии. Эффективность ФЛ для Au-наностержней выше по сравнению со случаем сферических наночастиц Au из-за возбуждения плазмонных резонансов со значительно большей поляризуемостью [140].

ФЛ от нанодоверстия в виде нанодоверстия в металлическом экране представляет интерес с точки зрения создания нанолокализованного источника излучения. Как было продемонстрировано в работе [97], ФЛ от единичного нанодоверстия позволяет реализовать нанолокализованный источник со следующими свойствами: 1) экстремально широкая полоса излучения; 2) высокий квантовый выход ФЛ, 3) источник может быть узкополосным и перестраиваемым в широком спектральном диапазоне длин волн.

Механизм образования фотолюминесценции в золотых наноструктурах и нанодоверстиях, изготовленных в золотой плёнке, идентичен (рис. 11) и отличается от механизма образования ФЛ в золотой плёнке. Это проявляется в форме спектров ФЛ от нанодоверстий и от поверхности металлической плёнки [97]. В золотой плёнке ФЛ возникает при возбуждении и последующей рекомбинации электрон-дырочной пары с последующим актом испускания фотона фотолюминесценции [96]. Для нанодоверстий фотолюминесценция возникает при возбуждении локализованных плазмонов. Как видно из рис. 11б, максимальное значение сигнала фотолюминесценции для нанодоверстий соответствует плазмонному резонансу ( $\approx 2,2$  эВ, 550 нм) в нанодоверстиях, изготовленном в золотой плёнке. Спектральные свойства этого резонанса представлены на рис. 11б. Для золотой плёнки пиковая энергия люминесцентных фотонов связана с разницей энергий между возбуждаемыми дырками в d-полосе и электронами на поверхности Ферми, которая вблизи точки симметрии X первой зоны Брёллюэна в золоте равна примерно 690 нм (1,8 эВ), и вблизи точки симметрии L — 510 нм (2,4 эВ) [137].

Эффективность фотолюминесценции от нанодоверстия существенно выше в сравнении с золотой плёнкой.

Измерения показали, что эффективность фотолюминесценции для отверстий диаметром от 20 нм до 1 мкм примерно одинакова и составляет значение около  $10^{-6}$ , что примерно в  $10^4$  раз выше в сравнении с фотолюминесценцией от поверхности золотой плёнки [97]. Полученные данные хорошо согласуются с измерениями фотолюминесценции для золотых наночастиц сферической геометрии [96].

#### 4.2. Многофотонная люминесценция

В металлических наноструктурах из-за резонансного поведения плазменных колебаний свободных электронов в возбуждающем оптическом поле становится возможной реализация нелинейной многофотонной ФЛ. Вероятность реализации этого процесса на гладкой поверхности золота чрезвычайно мала и ФЛ на гладкой поверхности не наблюдалась до сих пор.

Среди нелинейных процессов фотолюминесценции наиболее детально изученным является двухфотонный процесс (2ФЛ) в золотых наночастицах. На рисунке 12а показана схема 2ФЛ при возбуждении золотой наночастицы излучением длиной волны 780 нм [143]. Первый фотон возбуждает электрон через внутрizonный переход *sp*-зоны проводимости (1). Второй фотон возбуждает электрон из зоны *d*, и электрон рекомбинирует с *sp*-дыркой в зоне проводимости (2). ФЛ возникает в результате двухфотонного процесса создания дырки в *d*-зоне и последующей рекомбинации с электроном из *sp*-зоны. Из-за повышенной плотности состояний межзонная излучательная рекомбинация в 2ФЛ, как и в обычной ФЛ, происходит вблизи точек *L* и *X* обратного пространства, приводя к двум полосам излучения в зелёном и красном спектральных диапазонах соответственно [143]. Временная динамика 2ФЛ определяется временем релаксации возбуждённого в *sp*-зоне проводимости распределения носителей после поглощения первого фотона. Характерное время находится в пикосекундном диапазоне [143].

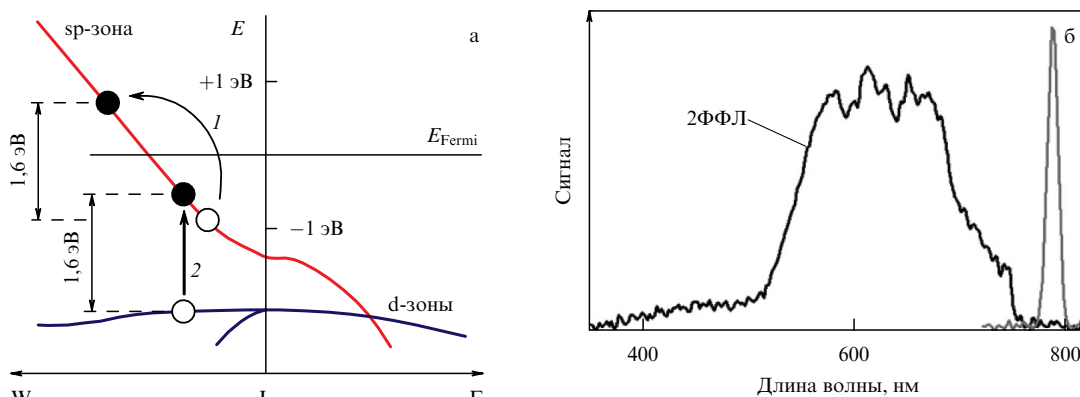
Как уже отмечалось, эффективность нелинейной ФЛ может быть существенно увеличена за счёт использования плазмонного резонанса наноструктуры. Кроме того, скорость квантового излучательного процесса может быть изменена за счёт изменения оптических свойств окружения. Так, в работе [101] продемонстрировано увеличение скорости излучательного процесса ФЛ в металлическом нанобъекте, когда *одновременно* три физи-

ческих эффекта участвуют в увеличении скорости излучательного процесса: 1) размерный эффект, 2) плазмонный резонанс, 3) оптическое таммовское состояние. В качестве люминесцирующего нанобъекта исследовалось единичное нанотвердое отверстие в металлической плёнке, нанесённой на фотонный кристалл.

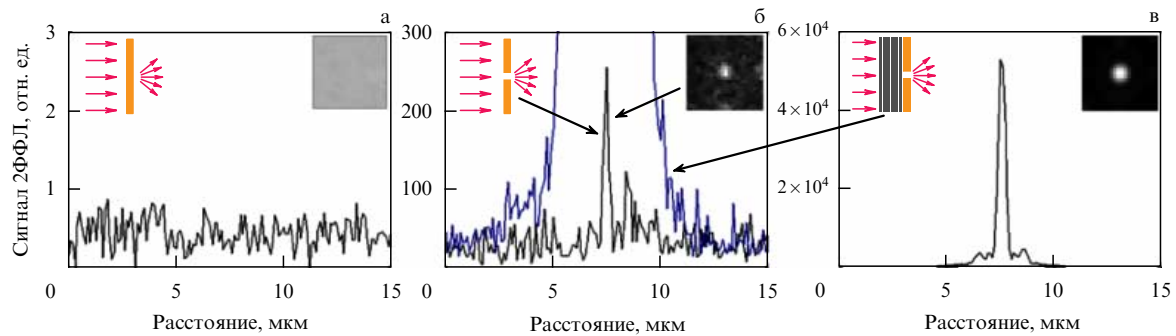
Экспериментальная реализация такой схемы осуществлялась путём нанесения на поверхность фотонного кристалла (ФК) металлической наноплёнки из золота, в которой создавалось нанотвердое отверстие. При облучении системы ФК – наноплёнка резонансным оптическим излучением на внутренней поверхности металлической плёнки возникает оптическое таммовское состояние (ОТС) [144]. Нанотвердое отверстие оказывается погружённым в электромагнитную моду ОТС. В такой схеме возможна не только поверхностная локализация электромагнитного поля, но и значительное его усиление по сравнению с величиной падающего на систему ФК – металлическая наноплёнка светового поля [62].

Хорошо известно, что плазмонный механизм усиления поля основан на малоинерционном отклике электронной подсистемы металла с характерным временем в несколько фемтосекунд [145]. Физическая природа механизма возникновения ОТС иная и она основана на конструктивной интерференции электромагнитных волн в ФК. Время формирования ОТС определяется добротностью (*Q*-фактор) соответствующего ОТС резонанса и находится во временном диапазоне 150 – 200 фс [145]. Для одновременной реализации 1) плазмонного механизма усиления электромагнитного поля и 2) усиления электромагнитного поля с помощью ОТС длительность возбуждающего излучения должна быть около одной пикосекунды. В эксперименте [101] использовалось лазерное излучение длительностью 1,2 пс, перестраиваемое в спектральном диапазоне 700 – 900 нм.

На рисунке 12б представлен измеренный спектр многофотонной люминесценции от единичного нанотвердого отверстия диаметром 60 нм, изготовленного в плёнке Au на подложке кварца, при его облучении импульсным лазерным излучением мощностью 10 мВт. Узкий пик справа соответствует возбуждающему излучению. Пиковое значение спектра ФЛ расположено на длине волны 570 нм и примерно соответствует энергии запрещённой зоны золота вблизи точки симметрии *L* первой зоны Брлюэна (550 нм). Коротковолновое крыло простирается до 380 нм. Многофотонная фотолюминесценция доста-



**Рис. 12.** Двухфотонная люминесценция в золоте. (а) Схема зонной структуры золота вблизи точки симметрии *L* первой бриллюэновской зоны. Многофотонное возбуждение переводит электрон из зоны *d* в зону *sp*. После безызлучательной релаксации дырки и электрона возможна электрон-дырочная рекомбинация со спонтанным излучением фотона (фотолюминесценция). (б) Измеренный спектр двухфотонной ФЛ (чёрная кривая), серой кривой представлен спектр возбуждающего лазерного излучения [101]. © OSA. Воспроизводится с разрешения.



**Рис. 13.** (В цвете онлайн.) 2ФФЛ наноплёнки и единичного наноотверстия при одинаковых параметрах облучения лазерным излучением: (а) 2ФФЛ от наноплёнки; (б) 2ФФЛ от наноотверстия в металлической наноплёнке (чёрная кривая) и 2ФФЛ от наноотверстия в системе ФК – металлическая наноплёнка (синяя кривая); (в) 2ФФЛ от наноотверстия в системе ФК – металлическая наноплёнка в полном масштабе. На вставках рисунков показаны схемы возбуждения и соответствующие двумерные изображения [101]. © OSA. Воспроизводится с разрешения.

точно хорошо аппроксимируется степенной квадратичной зависимостью.

Рисунок 13 иллюстрирует увеличение эффективности многофотонной ФЛ. На вставках рис. 13 показаны схемы возбуждения наноотверстий лазерным излучением и соответствующие двумерные изображения. На рисунке 13а показаны результаты измерений 2ФФЛ чрезвычайно гладкой металлической наноплёнки золота. В эксперименте не удалось зарегистрировать сигнал, соответствующий 2ФФЛ, в силу его малости. Отсутствие 2ФФЛ от гладкой металлической наноплёнки золота объясняется наличием дипольного запрета на внутризонные переходы в металле. Эффективность процесса 2ФФЛ от гладкой поверхности золота оценивается не более чем  $10^{-13}$  при мощности излучения, равной 1 мВт.

На рисунке 13б показаны результаты таких же измерений для золотой плёнки с наноотверстием, а на рис. 13в — для наноотверстия в системе ФК – металлическая наноплёнка. Размерный эффект (наноотверстие) приводит к значительному усилению ФЛ (рис. 13б). Измеренная эффективность 2ФФЛ составила значение  $10^{-9}$ . Помещение наноотверстия в моду ОТС приводит к дальнейшему значительному усилению сигнала ФЛ более чем в 200 раз по сравнению с наноотверстием. На рисунке 13б одновременно с сигналом ФЛ от наноотверстия в золотой плёнке (чёрная кривая) приведён сигнал ФЛ от наноотверстия в системе ФК – металлическая наноплёнка (синяя кривая).

Таким образом, на примере процесса двухфотонной фотолюминесценции нанобъекта из золота, помещённого вблизи фотонного кристалла, поддерживающего оптическое таммовское состояние на длине волны возбуждения фотолюминесценции, продемонстрировано усиление радиационных возможностей нанобъекта при реализации одновременно трёх эффектов в  $10^6$  раз. Одним из возможных практических применений 2ФФЛ является создание нанолокализованных широкополосных источников лазерного излучения [146].

## 5. Применения

### 5.1. Оптический диод

Среди активно исследуемых оптических систем для управления светом на наномасштабах [147, 148] важными являются системы типа "оптического диода", в которых коэффициент прохождения света через устройство зависит от направления распространения света.

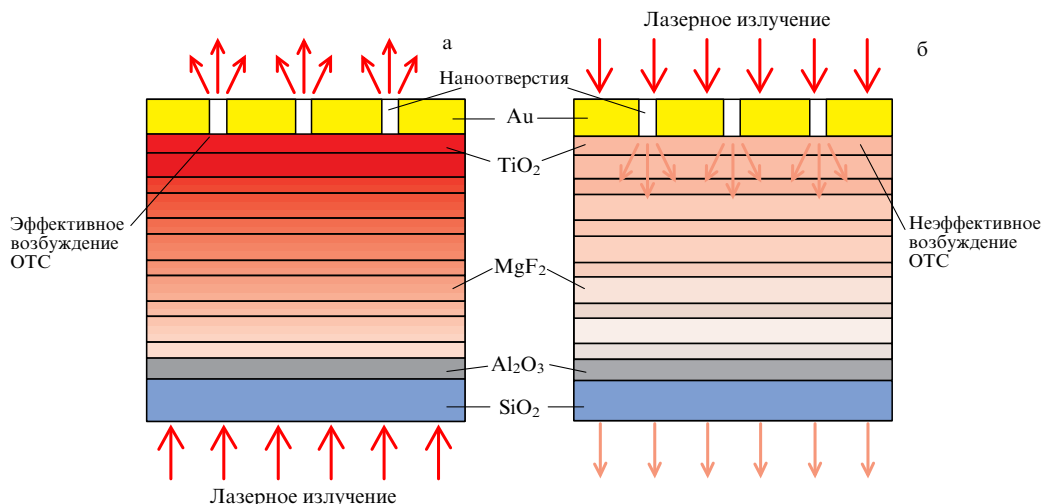
При создании "оптического диода" используются различные физические эффекты получения асимметрии прохождения света. Наиболее часто для получения асимметрии в устройстве используют элементы, в которых диэлектрическая проницаемость либо является несимметричным тензором (из-за эффекта Фарадея) [147], либо обладает нелинейной зависимостью от интенсивности возбуждающего поля [149], явно зависит от времени [150, 151]. Такие устройства являются не взаимными, так как нарушается лемма Лоренца о взаимности [152].

Существует класс оптических систем, которые удовлетворяют теореме Лоренца о взаимности, но которые обладают разными значениями пропускания при их облучении светом с различных сторон (свойство так называемой асимметрии прохождения света). Как было показано в работе [153], такие устройства не могут считаться оптически невзаимными. Однако на практике некоторые из таких устройств могут быть использованы для построения оптического диода [154].

Асимметрию прохождения можно получить на основе использования планарных структур и линейно поляризованного света. Планарные структуры могут эффективно конвертировать одну линейную поляризацию в другую [155, 156]. В таких системах прохождение света для выбранной поляризации зависит от направления облучения оптической системы, т.е. имеет место асимметрия прохождения для поляризованного света.

Другим примером использования планарной структуры для достижения асимметрии прохождения света является планарная оптическая система [157], состоящая из решётки наноотверстий в металлической плёнке, нанесённой на поверхность планарного фотонного кристалла (рис. 14). Схематическое изображение такого устройства показано на рис. 14.

Оптическая структура представляет собой матрицу отверстий в металлической наноплёнке, нанесённой на поверхность планарного диэлектрического немагнитного фотонного кристалла (метаповерхность). Фотонный кристалл образован диэлектрическими слоями и имеет запрещённую зону для пропускания света, распространяющегося по нормали к его слоям. Нанесение металлической наноплёнки на поверхность фотонного кристалла приводит к образованию особенности в спектре пропускания света: в запрещённой зоне фотонного кристалла образуется узкий пик пропускания. Появление пика пропускания связано с нарушением трансляционной симметрии фотонного кристалла металличе-

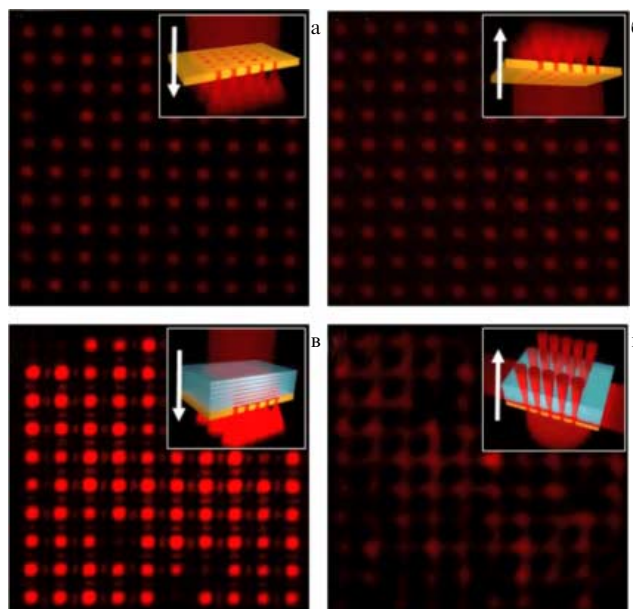


**Рис. 14.** (В цвете онлайн.) Схематическое изображение геометрии и принципа работы устройства типа оптического диода, состоящего из металлической решётки нанотверстий на поверхности планарного фотонного кристалла. (а) Свет падает со стороны фотонного кристалла, (б) свет падает со стороны металлической плёнки [157]. © American Physical Society. Воспроизводится с разрешения.

ской наноплёнкой. Оптическая мода электромагнитного поля на границе раздела металл/диэлектрические периодические структуры называется в литературе оптическим таммовским состоянием [62–64, 158, 159].

В рассматриваемой геометрии оптического диода независимо от направления распространения света заметное пропускание реализуется только на длинах волн, соответствующих возбуждению ОТС. При этом механизм асимметрии прохождения света заключается в следующем. При падении света на оптический диод со стороны фотонного кристалла происходит возбуждение ОТС (случай прямого прохождения в терминологии диода) и это, в свою очередь, приводит к эффективному прохождению света через нанотверстия металлической наноплёнки. При падении плоской волны со стороны золотой плёнки (случай обратного прохождения в терминологии диода) ОТС может возбуждаться за счёт излучения, прошедшего через нанотверстия. Нанотверстия сильно меняют волновой фронт плоской падающей волны и падающее на образец излучение оказывается несогласованным с модой ОТС, поэтому мода возбуждается неэффективно. Это приводит к неэффективному пропусканию света через нанотверстия. Именно *различие в эффективности возбуждения ОТС* приводит к сильной асимметрии пропускания света.

Рисунок 15 демонстрирует оптическую асимметрию метаповерхности. На рисунке 15 показаны изображения контрольной золотой перфорированной наноплёнки (рис. 15а, б) и метаповерхности (рис. 15в, г), полученные с помощью оптического микроскопа и двумерной CCD-камеры. Наноплёнка и метаповерхность освещались лазерным лучом ( $\lambda = 795$  нм). Вставки на рисунках показывают направление падающего света по отношению к поверхностям образцов. Как видно из рис. 15, для случая образца из простой золотой плёнки (рис. 15а, б) изменение направления излучения не изменяет величину прошедшего света. Для метаповерхности наблюдается сильное различие в прохождении света в зависимости от направления излучения: при падении излучения со стороны фотонного кристалла, как видно из рис. 15в, каждое нанотверстие представляет собой яркий светящийся источник излучения. При падении излучения со стороны золотой наноплёнки наблюдается слабое излучение от

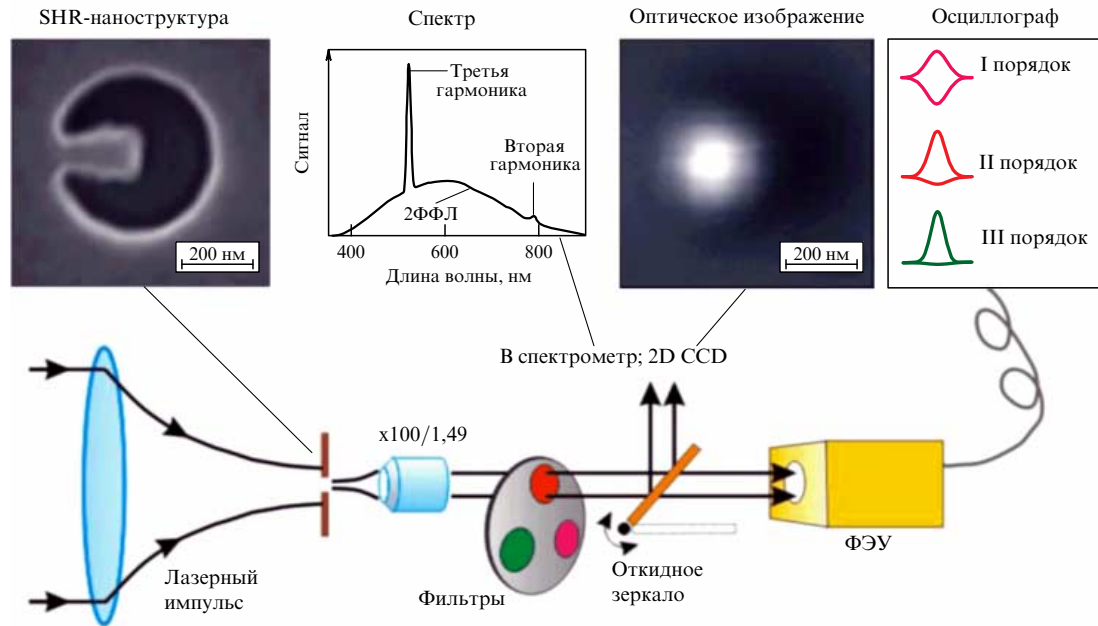


**Рис. 15.** (В цвете онлайн.) Асимметрия пропускания света метаповерхностью. Показаны изображения контрольной золотой перфорированной наноплёнки (а, б) и метаповерхности (в, г) при их освещении лазерным светом. Вставки на рисунках показывают направление падающего света. Для образца из простой золотой плёнки (а, б) изменение направления излучения не изменяет величину прошедшего света. Для метаповерхности наблюдается сильное различие в прохождении света в зависимости от направления излучения. © American Physical Society. Воспроизводится с разрешения.

индивидуальных нанотверстий. Рисунки 15в, г убедительно демонстрируют эффект невзаимности метаповерхности.

## 5.2. Нанозонд фемтосекундного лазерного импульса

В настоящее время измерение сверхбыстрого, на фемтосекундной временной шкале, оптического поля с нанометровым пространственным разрешением по-прежнему представляется трудновыполнимой задачей. Такие измерения являются принципиально важными как для понимания пространственно-временной динамики сверх-



**Рис. 16.** (В цвете онлайн.) Принципиальная схема измерения пространственно-временных свойств фемтосекундного лазерного излучения с помощью единичной плазмонной наноструктуры SHR. Вверху схемы приведены (слева направо) электронное изображение SHR-наноструктуры, спектр излучения SHR-наноструктуры при возбуждении излучением длиной волны 1560 нм, оптическое изображение SHR-наноструктуры на длине волны генерации третьей гармоники [167]. © IOP Publishing. Воспроизводится с разрешения.

коротких импульсов [160], так и для многих научных и практических применений, таких как изучение взаимодействия света и вещества на наномасштабе [161, 162].

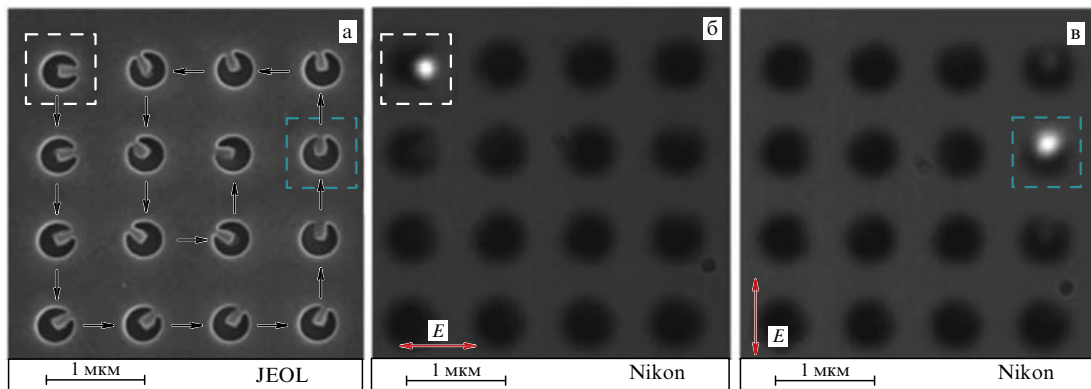
Хорошо известно, что полное знание параметров лазерного импульса  $E(t)$  может быть достигнуто путём измерения автокорреляционных функций всех порядков  $G_n(\tau)$  [160]. Экспериментально корреляционные функции высших порядков могут быть получены с использованием многофотонных процессов. На практике, как правило, ограничиваются измерениями автокорреляционной функции второго порядка и последующим анализом результатов в предположении априорного знания вида огибающей функции лазерного импульса. Метод по измерению автокорреляционной функции второго порядка даёт ограниченную информацию о длительности импульса и его форме, и только корреляции более высоких порядков чувствительны к асимметрии импульса [163]. Однако на практике большинство методов, основанных на использовании корреляций высших порядков, характеризуются низкой чувствительностью, ограниченным временным разрешением, а также сложностью их экспериментальной реализации. Современные методы измерения параметров лазерных импульсов включают автокорреляционный метод, частотно-разрешённое оптическое стробирование (frequency resolved optical gating, FROG) и спектральную интерферометрию фазы (spectral phase interferometry) для прямого восстановления формы электрического поля в импульсе [160].

Ещё более сложной задачей является измерение сверхкороткого оптического импульса с наноразмерным пространственным разрешением. Сообщалось об интерферометрическом методе [164], в котором оптическое волокно используется для исследования сверхбыстрых лазерных импульсов. Разработаны методы характеристики лазерного импульса, в которых нелинейные нанокристаллы на подложке использовались в качестве зонда [165], и нелинейный нанозонд, состоящий из конусообразного кремниевое волокна, нанопровода и нелинейных флуоресцентных сфер [166].

Хорошо известно, что локализация электромагнитного поля в металлической наноструктуре определяется её размерами и может быть порядка нескольких нанометров. Эта величина определяет эффективный размер нанозонда на основе металлической наноструктуры. Временная динамика поверхностных плазмонов характеризуется масштабами в несколько сотен аттосекунд [6], определяя субфемтосекундное временное разрешение нанозонда. При высокой интенсивности лазерного излучения реализуется эффективное нелинейное взаимодействие излучения с наноструктурой, приводящее к генерации гармоник. Излучение гармоник возможно использовать для проведения автокорреляционных измерений длительности возбуждающего наноструктуру лазерного импульса. Оптические ближние поля, соответствующие генерации второй и третьей гармоник, локализованы на нанометровом масштабе и, соответственно, эффективный размер зонда также нанометровый.

В качестве нанозонда для измерения пространственно-временных свойств фемтосекундного лазерного излучения в работе [167] использовалась SHR-структура. Структура была изготовлена в плёнке алюминия (100 нм), нанесённой на ультратонкую мембрану (40 нм) с помощью острогофокусированного ионного пучка [102]. Геометрические размеры наноструктуры выбраны для реализации максимального усиления амплитуды ближнего поля на фундаментальной частоте [102]. Излучение от SHR-наноструктуры при возбуждении её лазером с длиной волны 1560 нм содержит вторую и третью гармоники (рис. 16). Оптическое изображение SHR-наноструктуры на длине волны генерации третьей гармоники также показано на рис. 16.

Для проведения автокорреляционных измерений использовался интерферометр Майкельсона. Схема измерения пространственно-временных свойств фемтосекундного лазерного излучения с помощью единичной плазмонной наноструктуры SHR показана на рис. 16. После интерферометра два импульса заходились в микроскоп и фокусировались на SHR-наноструктуру. Прошедшее че-



**Рис. 17.** (В цвете онлайн.) Полностью оптический дисплей на основе SHR-наноструктур. (а) Изображение оптического дисплея в электронном микроскопе: SHR-наноструктуры изготовлены в плёнке алюминия толщиной 50 нм в виде матрицы  $4 \times 4$  с шагом 1 мкм. (б) Изображение оптического дисплея в оптическом микроскопе при его освещении излучением с поляризацией вдоль наностержня первой SHR-наноструктуры (указанной рамкой жёлтого цвета). (в) Изображение оптического дисплея в оптическом микроскопе при его облучении излучением с поляризацией вдоль направления наностержня SHR-наноструктуры, указанной рамкой синего цвета. Красные стрелки показывают направления поляризации возбуждающего излучения [128]. © IOP Publishing. Воспроизводится с разрешения.

рез наноструктуру излучение на фундаментальной частоте, а также излучение второй и третьей гармоник собиралось на фотодетектор. Прошедшее через наноструктуру излучение на основной частоте позволяло проводить автокорреляционные измерения первого порядка, на частоте второй гармоники — автокорреляционные измерения второго порядка, на частоте третьей гармоники — автокорреляционные измерения третьего порядка. Таким образом, нанозонд на основе SHR-наноструктуры даёт возможность измерения длительности фемтосекундных импульсов с нанометровым пространственным разрешением.

### 5.3. Полностью оптический нанодисплей

Наличие анизотропии геометрии наноструктуры предполагает зависимость её оптического отклика от поляризации падающего на неё излучения. Геометрия SHR-наноструктуры имеет явно выраженную анизотропию, определяемую направлением её наностержня, что предполагает поляризационную зависимость оптического отклика SHR-наноструктуры на внешнее лазерное поле [128].

Теоретические расчёты распределения ближнего поля SHR-наноструктуры при её лазерном возбуждении показали, что изменение поляризации излучения с параллельного наностержню на ортогональное приводит к изменению интенсивности поля на основной частоте в 50 раз. Однако при том же изменении поляризации мощность излучения на частоте третьей гармоники увеличивается в 40000 раз (см. рис. 8) [128]. Такая сильная зависимость генерации третьей гармоники от SHR-наноструктуры может иметь важное практическое применение для оптической сенсорики и ультрабыстрых оптических переключателей. Было продемонстрировано использование SHR-наноструктур для создания прототипа *полностью оптического дисплея*, в котором "пикселями" являются SHR-наноструктуры [128]. Оптический дисплей представляет собой матрицу SHR-наноструктур с расстоянием между наноструктурами, равным 1 мкм (рис. 17). Размер оптического дисплея определяется минимальным расстоянием между наноструктурами, которое составляло 500 нм ( $1/3$  длины волны возбуждающего излучения). Наноструктуры изготавливались в плёнке алюминия толщиной 50 нм. Направление наностержня каждой SHR-

наноструктуры повернуто по отношению к соседней наноструктуре на угол  $11,5^\circ$  (рис. 17а). Функционирование такого оптического дисплея происходит следующим образом. Все SHR-наноструктуры освещаются полем фемтосекундного излучения длиной волны 1,56 мкм. Если поляризация излучения выбрана вдоль наностержня одной из SHR-наноструктур, тогда только эта наноструктура находится в точном резонансе с лазерным полем и именно эта наноструктура становится эффективным источником третьей гармоники. Таким образом, выбирая определённое направление вектора поляризации излучения, можно "включать" определённые "пиксели" дисплея.

Рисунки 17б, в иллюстрируют функционирование оптического нанодисплея. Нанодисплей освещается излучением фемтосекундного лазерного импульса. При вращении вектора поляризации возникает резонанс с одной из SHR-структур дисплея, и эта SHR-структура становится источником излучения на частоте третьей гармоники. Например, для адресного обращения к первому пикселю дисплея (на рис. 17а жёлтый штриховой квадрат) вектор поляризации выбран вдоль наностержня этой SHR-наноструктуры. Освещение дисплея в данном случае приводит к возникновению свечения только этого пикселя (рис. 17б). При повороте вектора поляризации направление вектора поляризации совпадает с направлением наностержня другой SHR-наноструктуры (на рис. 17а синий штриховой квадрат). При этом возникает его резонанс с падающим излучением и возникает свечение только этого пикселя (рис. 17в).

### 5.4. Термоплазмоника

Область наноплазмоники, исследующая тепловыделение в наночастицах под действием лазерного облучения, получила название *термоплазмоники*. К настоящему времени термоплазмоника нашла практическое применение в таких областях, как медицина и биология.

**5.4.1. Терапия раковых клеток [168].** Основная идея этого нового вида терапии заключается в достижении оптического контраста поглощения между большими (раковыми) и здоровыми тканями. Металлическую наночастицу можно избирательно прикрепить к большой клетке и облучить их лазерным светом. Нагрев наночастицы

светом позволяет использовать её в терапевтических целях: достигается повреждение больных клеток и при этом не затрагиваются здоровые ткани [82, 169]. Среди доступных фототермических агентов плазмонные наночастицы являются наилучшими кандидатами для достижения избирательного фотоповреждения с использованием умеренной интенсивности лазерного излучения. Наибольший положительный эффект достигается при использовании золотых наностержней и наноболонок, так как они могут быть эффективно нагреты излучением с длиной волны в так называемом "биологическом окне прозрачности" ближнего инфракрасного диапазона [170].

**5.4.2. Нанохирургия.** Лазерный луч может быть использован в качестве инструмента для трансфекции отдельных клеток путём формирования в клеточной мембране переходной поры с помощью нагретой наночастицы, что позволяет ввести в клетку либо терапевтические агенты (белки, ДНК, РНК), либо агенты для визуализации (флуорофоры, квантовые точки, наночастицы) через клеточную мембрану [171, 172].

**5.4.3. Адресная доставка лекарственных препаратов.** Другое биомедицинское применение в термоплазмонике связано с адресной доставкой лекарственных препаратов или генов в терапевтических целях. Терапевтические агенты прикрепляются к золотым наночастицам, которые действуют в качестве наносителей в теле человека. После того как терапевтические агенты доставлены в нужное место, они могут быть отделены и освобождены с помощью дистанционного нагрева наночастицы лазерным излучением [173].

**5.4.4. Фототермическая визуализация.** Термоплазмоника используется в фототермической визуализации. При облучении металлической наночастицы происходит повышение температуры окружающей среды, которое, в свою очередь, вызывает локальное изменение показателя преломления. Локальное изменение показателя преломления (эффект наноплинзы) может быть обнаружено путём интерферометрических измерений [70, 174].

Визуализация возможна также с использованием акустических волн [175]. В основе фотоакустической томографии лежит генерация акустических сигналов с помощью коротких лазерных импульсов. Поглощение импульсного лазерного излучения наночастицей приводит к быстрому, локализованному повышению температуры. Последующее термическое расширение ткани вызывает образование и распространение акустических волн, которые могут быть обнаружены с помощью акустических детекторов.

**5.4.5. Контроль химических реакций на наноуровне.** Термоплазмоника стала эффективным методом по контролю химических реакций на наноуровне. Согласно эмпирическому закону Аррениуса скорость химической реакции зависит от температуры  $T$  через константу скорости реакции  $K$ :

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (45)$$

где  $A$  — константа,  $E_a$  — энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Возможность контроля выделения тепла во времени и пространстве с беспрецедентным уровнем точности рассматривается как средство эффек-

тивного контроля химических реакций на наноуровне [176].

### 5.5. Нелинейная микроскопия

Важным применением генерации гармоник от нанобъектов является нелинейная микроскопия. Одной из мотиваций использования нелинейных эффектов, и в частности генерации гармоник, является увеличение поперечного и продольного разрешения оптической микроскопии. Разрешение увеличивается вследствие того, что нелинейные процессы происходят наиболее эффективно в области максимальной интенсивности сфокусированного лазерного луча. Другим преимуществом микроскопии, основанной на генерации гармоник, является то, что оптический сигнал далеко отстоит по частоте от нежелательного фонового светового сигнала, который возникает в результате рассеяния падающего лазерного луча [177].

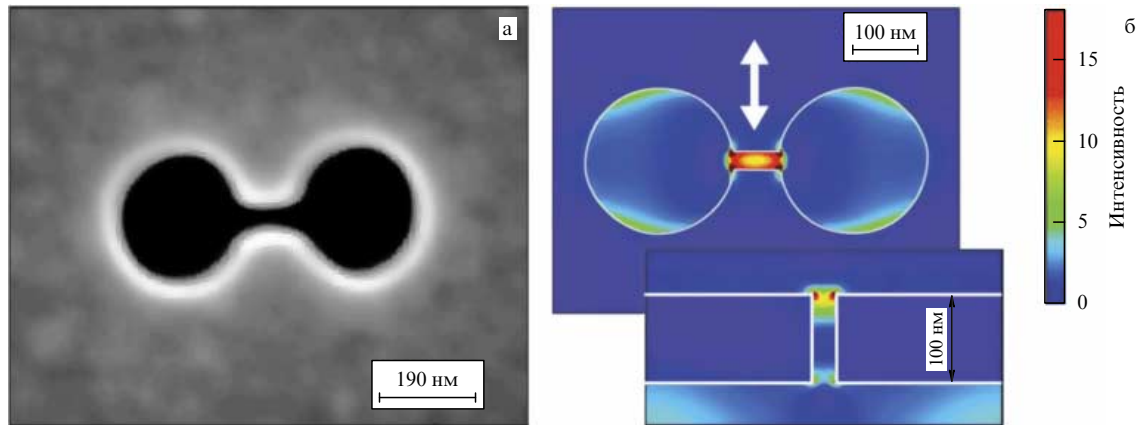
### 5.6. Оптический пинцет на основе

#### единичной плазмонной наноструктуры

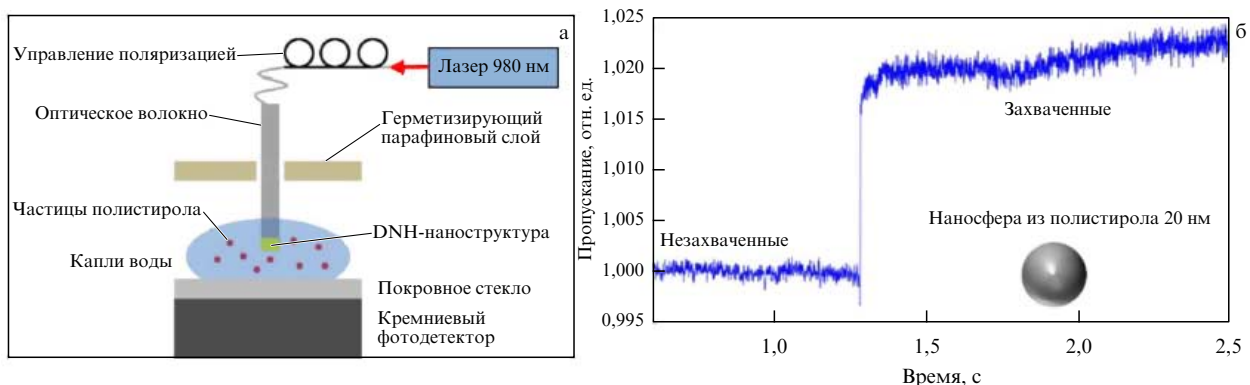
Возможность концентрировать свет в очень малом объёме открывает принципиально новые возможности в манипуляции нанообъектами с помощью так называемых оптических пинцетов. В традиционных оптических пинцетах локализация микро- и наночастиц реализуется за счёт градиентной силы, возникающей в области фокуса лазерного луча [178]. Точность контроля оптическим пинцетом пространственного положения микро- и наночастиц определяется размером перетяжки лазерного излучения в фокусе объектива микроскопа и в лучшем случае равна доле длины волны лазерного излучения [179].

С помощью плазмонных наноструктур возможно реализовать локализацию светового поля в пространстве в нанометровом диапазоне [8, 16, 47] и использовать это поле для создания оптического пинцета [181]. В работе [182] был предложен оптический пинцет на основе единичной плазмонной наноструктуры в форме двух наноотверстий, соединённых нанощелью, получившей название "сдвоенное наноотверстие" (double nano hole, DNH) (рис. 18). Наноструктура была создана в тонкой металлической наноплёнке. Отличительной особенностью такой наноструктуры является сочетание большого усиления поля, а также присущего наноструктурам в форме наноотверстий эффективного подавления лазерного излучения, возбуждающего плазмонные резонансы. DNH-наноструктура проявляет резонансные свойства, которые определяются её геометрией: диаметром и расстоянием между наноотверстиями [183]. Как было показано в работе [180], с помощью такой наноструктуры возможно локализовать свет в объёме  $70 \lambda^3$  ( $10^{-21}$  л), что примерно в 7000 раз меньше дифракционно ограниченного объёма, получаемого в оптическом микроскопе.

В работе [184] была продемонстрирована возможность захвата диэлектрических наночастиц с помощью оптического пинцета на основе DNH-наноструктуры. На рисунке 19а представлена схема такого оптического пинцета. Наноструктура создавалась на торце оптического волокна [185]. На торце волокна вначале была сформирована плёнка золота, в которой с помощью остросфокусированного ионного пучка была создана DNH-наноструктура. Конец волокна с DNH-наноструктурой погружался в водный раствор диэлектрических наночастиц (наносферы из полистирола диаметром 20 нм). В другой конец волокна заводилось лазерное излучение (980 нм),



**Рис. 18.** (В цвете онлайн.) Плазмонная наноструктура в виде двоянного нанодоверстия (DNN): (а) электронная микроскопия структуры, созданной в золотой наноплёнке толщиной 100 нм с помощью острогофокусированного ионного пучка, (б) усиление ближнего поля (линейная шкала) для DNN-наноструктуры, образованной нанодоверстиями диаметром 633 нм и зазором 25 нм, при её освещении лазерным излучением длиной волны 633 нм с линейной поляризацией, направленной перпендикулярно соединяющей нанодоверстия щели. На вставке показано усиление интенсивности вдоль вертикального среза по центру DNN-наноструктуры [180]. © Nature Publishing Group. Воспроизводится с разрешения.



**Рис. 19.** (В цвете онлайн.) Локализация наночастиц с помощью DNN-наноструктуры. (а) Схематическое представление экспериментальной установки, основанной на использовании DNN-наноструктуры, созданной на конце волновода. При локализации наноструктуры происходит увеличение пропускания света через DNN. (б) Пример локализации наносфер из полистирола (polystyrene) диаметром 20 нм на кончике оптического нановолокна, на котором создана DNN-наноструктура. Резкое увеличение сигнала пропускания через DNN-структуру на 2 % свидетельствует о захвате наночастицы вблизи DNN-наноструктуры [184]. © IOP Publishing. Воспроизводится с разрешения.

которое создавало вблизи DNN-наноструктуры пространственно-локализованное поле, способное захватывать и удерживать диэлектрические наночастицы. Локализация наночастицы контролировалась по изменению пропускания света через DNN-наноструктуру: при захвате наносферы происходит увеличение пропускания света через DNN. На рисунке 19б представлен пример локализации наносфер из полистирола. Увеличение сигнала пропускания через DNN-структуру на 2 % свидетельствует о захвате наносферы. Измеренное время удержания такой наносферы в оптическом пинцете составило несколько минут. Оптический пинцет был использован для локализации наносфер диаметром 20 нм из разного материала и измерения их рамановского спектра [186], для локализации магнитных наночастиц [187], для захвата и исследования единичной молекулы ДНК [188].

## 6. Заключение

Развитие экспериментальной техники позволяет проводить исследования с использованием единичной наноструктуры. Измерение на уровне *единичных* нанострук-

тур является эффективным методом исследования фундаментальных оптических и спектроскопических свойств наноструктур, определения элементарных физических механизмов, ответственных за процессы, происходящие в них, а также позволяет избежать усреднения при проведении исследований по ансамблю с неизбежной потерей физической информации о параметрах наночастиц, таких как сечение поглощения, квантовая эффективность излучения, поляризационная анизотропия излучения и поглощения и др.

Единичная плазмонная наноструктура обладает рядом уникальных свойств, таких как малый пространственный размер, возможность усиления светового поля за счёт возбуждения плазмонных резонансов, высокая оптическая нелинейность. Оптические и спектральные свойства плазмонных резонансов напрямую связаны как с внутренними материальными и геометрическими характеристиками наноструктур, так и с внешней окружающей средой. Исследование свойств единичных плазмонных наноструктур представляет интерес не только с общезначимой точки зрения, но и с практической, так как их использование обещает беспрецедентные возмож-



ности в биологии, катализе, квантовой оптике, информационных технологиях.

Таким образом, развитие оптических методов по обнаружению и характеристике отдельных наноструктур занимает центральное место в фундаментальных и прикладных нанотехнологических исследованиях. Использование единичной плазмонной наноструктуры позволяет проводить исследования оптических свойств металлов на наномасштабах, структуры их электронных уровней, включая квантовые эффекты, различные типы оптических нелинейных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (контракт № 14-12-00729).

## Список литературы

- Kauranen M, Zayats A V *Nature Photon.* **6** 737 (2012)
- Lapine M, Shadrivov I V, Kivshar Yu S *Rev. Mod. Phys.* **86** 1093 (2014)
- Балькин В И *УФН* **184** 656 (2014); Balykin V I *Phys. Usp.* **57** 607 (2014)
- Moerner W E *Rev. Mod. Phys.* **87** 1183 (2015)
- Brongersma M L, Shalaev V M *Science* **328** 440 (2010)
- Stockman M I et al. *Nature Photon.* **1** 539 (2007)
- Jackson J D *Classical Electrodynamics* 3rd ed. (New York: Wiley, 1999)
- Maier S A *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Berlin: Springer, 2007)
- Kloos T Z. *Phys. A* **265** 225 (1973)
- Höbberger H J, Otto A, Petri E *Solid State Commun.* **16** 175 (1975)
- Petri E, Otto A *Phys. Rev. Lett.* **34** 1283 (1975)
- Ritchie R H *Phys. Rev.* **106** 874 (1957)
- Stern E A, Ferrell R A *Phys. Rev.* **120** 130 (1960)
- Tanner D B "Optical effects in solids" (Gainesville, FL: Department of Physics, Univ. of Florida); <https://www.phys.ufl.edu/~tanner/notes.pdf>
- Osborn J A *Phys. Rev.* **67** 351 (1945)
- Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1998)
- Khlebtsov B N, Khlebtsov N G *J. Phys. Chem. C* **111** 11516 (2007)
- Melentiev P N et al. *Nano Lett.* **16** 1138 (2016)
- Kreibig U, Vollmer M *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995)
- Fuchs R, Claro F *Phys. Rev. B* **35** 3722 (1987)
- Lal S, Link S, Halas N J *Nature Photon.* **1** 641 (2007)
- González A L, Reyes-Esqueda J A, Noguez C *J. Phys. Chem. C* **112** 7356 (2008)
- Flytzanis C et al., in *Progress in Optics* Vol. 29 (Ed. E Wolf) (Amsterdam: North-Holland, 1991) p. 321
- Baida H et al. *Nano Lett.* **9** 3463 (2009)
- Voisin C et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 2264 (2001)
- Otto A *J. Raman Spectrosc.* **22** 743 (1991)
- Hu M et al. *J. Mater. Chem.* **18** 1949 (2008)
- Blaber M G *J. Phys. Chem. C* **116** 393 (2012)
- Juvé V et al. *Nano Lett.* **13** 2234 (2013)
- Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A *Adv. Mat.* **25** 3264 (2013)
- Link S, El-Sayed M A *J. Phys. Chem. B* **103** 8410 (1999)
- Lindfors K et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 037401 (2004)
- Berciaud S et al. *Nano Lett.* **5** 515 (2005)
- Scholl J A, Koh A L, Dionne J A *Nature* **483** 421 (2012)
- Sperling R A et al. *Chem. Soc. Rev.* **37** 1896 (2008)
- Anker J N et al. *Nature Mater.* **7** 442 (2008)
- Akimov A V et al. *Nature* **450** 402 (2007)
- Born M, Wolf E *Principles of Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002)
- Jain P K et al. *Plasmonics* **2** 107 (2007)
- Garcia M A *J. Phys. D* **44** 283001 (2011)
- Sarychev A K, Shalaev V M *Electrodynamics of Metamaterials* (Singapore: World Scientific, 2007)
- Kumar C S S R (Ed.) *Nanostructured Thin Films and Surfaces* (Nanomaterials for the Life Sciences, Vol. 5) (Weinheim: Wiley-VCH, 2010)
- Lal S, Link S, Halas N J *Nature Photon.* **1** 641 (2007)
- Atwater H A, Polman A *Nature Mater.* **9** 205 (2010)
- Feth N et al. *Opt. Lett.* **33** 1975 (2008)
- Rockstuhl C et al. *Opt. Express* **16** 2080 (2008)
- Shahbazyan T V, Stockman M I (Eds) *Plasmonics: Theory and Applications* (Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Vol. 15) (Dordrecht: Springer, 2013)
- Pendry J B et al. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **47** 2075 (1999)
- Linden S et al. *Science* **306** 1351 (2004)
- Klein M W et al. *Science* **313** 502 (2006)
- Klein M W et al. *Opt. Express* **15** 5238 (2007)
- Bethe H A *Phys. Rev.* **66** 163 (1944)
- Bouwkamp C J *Rep. Prog. Phys.* **17** 35 (1954)
- García de Abajo F J et al. *Opt. Express* **14** 7 (2006)
- Roberts A J. *Opt. Soc. Am. A* **4** 1970 (1987)
- Rindzevicius T et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 1207 (2007)
- Ebbesen T W et al. *Nature* **391** 667 (1998)
- García-Vidal F J et al. *Rev. Mod. Phys.* **82** 729 (2010)
- Webb K J, Li J *Phys. Rev. B* **73** 033401 (2006)
- García-Vidal F J et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 103901 (2005)
- Lezec H J et al. *Science* **297** 820 (2002)
- Melentiev P N et al. *Opt. Express* **19** 22743 (2011)
- Мелентьев И др. *ЖЭТФ* **142** 211 (2012); Melentiev P N et al. *JETP* **115** 185 (2012)
- Treshin I V et al. *Phys. Rev. A* **88** 023832 (2013)
- Yablonovitch E *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059 (1987)
- Notomi M *Rep. Prog. Phys.* **73** 096501 (2010)
- Carlsaw H S, Jaeger J C *Conduction of Heat in Solids* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1959)
- Schwab K et al. *Nature* **404** 974 (2000)
- Agraït N, Yeyati A L, van Ruitenbeek J M *Phys. Rep.* **377** 81 (2003)
- Boyer D et al. *Science* **297** 1160 (2002)
- Richardson H H et al. *Nano Lett.* **9** 1139 (2009)
- Baffou G, Girard C, Quidant R *Phys. Rev. Lett.* **104** 136805 (2010)
- Govorov A O, Richardson H H *Nano Today* **2** (1) 30 (2007)
- Baffou G, Quidant R, García de Abajo F J *ACS Nano* **4** 709 (2010)
- Baffou G, Rigneault H *Phys. Rev. B* **84** 035415 (2011)
- Inoué H et al. *Phys. Rev. B* **57** 11334 (1998)
- Grua P et al. *Phys. Rev. B* **68** 035424 (2003)
- Arbouet A et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 177401 (2003)
- Huang W et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 10751 (2007)
- Hu M, Hartland G V *J. Phys. Chem. B* **106** 7029 (2002)
- Habenicht A et al. *Science* **309** 2043 (2005)
- Huang W, Qian W, El-Sayed M A *J. Am. Chem. Soc.* **128** 13330 (2006)
- Melentiev P N et al. *Laser Phys. Lett.* **10** 075901 (2013)
- Boyd R W *Nonlinear Optics* 2nd ed. (San Diego, CA: Academic Press, 2003)
- Fomichev S V et al. *Opt. Express* **11** 2433 (2003)
- Capretti A et al. *Phys. Rev. B* **89** 125414 (2014)
- Czaplicki R et al. *Nano Lett.* **15** 530 (2015)
- Bouhelier A et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 013903 (2003)
- Kim S et al. *Nature* **453** 757 (2008)
- Bar-Elli O et al. *ACS Nano* **9** 8064 (2015)
- Aouani H et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 290 (2014)
- Palomba S, Novotny L *Nano Lett.* **9** 3801 (2009)
- Danckwerts M, Novotny L *Phys. Rev. Lett.* **98** 026104 (2007)
- Hajisalem G, Hore D K, Gordon R *Opt. Mater. Express* **5** 2217 (2015)
- Mooradian A *Phys. Rev. Lett.* **22** 185 (1969)
- Dulkeith E et al. *Phys. Rev. B* **70** 205424 (2004)
- Melentiev P N et al. *Opt. Express* **20** 19474 (2012)
- Ghenuche P et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 116805 (2008)
- Bouhelier A, Beversluis M R, Novotny L *Appl. Phys. Lett.* **83** 5041 (2003)
- Schuck P J et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 017402 (2005)
- Melentiev P N et al. *Opt. Express* **23** 11444 (2015)
- Melentiev P N et al. *Opt. Express* **21** 13896 (2013)
- Nezami M S, Gordon R *Opt. Express* **23** 32006 (2015)
- Guyot-Sionnest P, Chen W, Shen Y R *Phys. Rev. B* **33** 8254 (1986)
- Butet J et al. *Nano Lett.* **10** 1717 (2010)
- Metzger B et al. *Nano Lett.* **14** 2867 (2014)
- Ren M et al. *Nature Commun.* **3** 833 (2012)
- Genet C, Ebbesen T W *Nature* **445** 39 (2007)
- Schön P et al. *Opt. Lett.* **35** 4063 (2010)
- Krause D, Teplin C W, Rogers C T J. *Appl. Phys.* **96** 3626 (2004)

111. Richards B, Wolf E *Proc. R. Soc. Lond. A* **253** 358 (1959)
112. Dadap J I, Shan J, Heinz T F *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 1328 (2004)
113. Краснок А Е и др. *УФН* **183** 561 (2013); Krasnok A E et al. *Phys. Usp.* **56** 539 (2013)
114. Kim E M et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 227402 (2005)
115. Константинова Т В и др. *Квантовая электроника* **43** 379 (2013); Konstantinova T V et al. *Quantum Electron.* **43** 379 (2013)
116. Shalaev V M *Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 158) (Berlin: Springer, 2000)
117. Fomichev S V, Zaretsky D F, Becker W *Phys. Rev. B* **79** 085431 (2009)
118. Petrov G I et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 3993 (2003)
119. Wang L et al. *ACS Photon.* **3** 1494 (2016)
120. Hajisalem G, Nezami M S, Gordon R *Nano Lett.* **14** 6651 (2014)
121. Metzger B et al. *ACS Photon.* **1** 471 (2014)
122. Reinhold J et al. *Phys. Rev. B* **86** 115401 (2012)
123. Scalora M et al. *Phys. Rev. A* **82** 043828 (2010)
124. Hanke T et al. *Nano Lett.* **12** 992 (2012)
125. Huang L, Cheng J-X *Annu. Rev. Mater. Res.* **43** 213 (2013)
126. Константинова Т В и др. *ЖЭТФ* **144** 27 (2013); Konstantinova T V et al. *JETP* **117** 21 (2013)
127. Hanke T et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 257404 (2009)
128. Melentiev P N et al. *Opt. Lett.* **38** 2274 (2013)
129. Sasanpour P et al. *Nano* **5** 325 (2010)
130. N'Gom M et al., in *Proc. of the Conf. on Lasers and Electro-Optics/Intern. Quantum Electronics, Baltimore, MD, USA, 2009, OSA Technical Digest* (Washington, DC: Optical Society of America, 2009) paper IMK4
131. Schwartz O, Oron D *Nano Lett.* **9** 4093 (2009)
132. Мелентьев П Н и др. *Квантовая электроника* **46** 414 (2016); Melentiev P N et al. *Quantum Electron.* **46** 414 (2016)
133. Novotny L, van Hulst N *Nature Photon.* **5** 83 (2011)
134. Castro-Lopez M et al. *Nano Lett.* **11** 4674 (2011)
135. Melentiev P N et al. *Nanotechnology* **20** 235301 (2009)
136. Melentiev P N et al. *Opt. Commun.* **382** 509 (2017)
137. Beversluis M R, Bouhelier A, Novotny L *Phys. Rev. B* **68** 115433 (2003)
138. Boyd G T, Yu Z H, Shen Y R *Phys. Rev. B* **33** 7923 (1986)
139. Durr N J et al. *Nano Lett.* **7** 941 (2007)
140. Dulkeith E et al. *Phys. Rev. B* **70** 205424 (2004)
141. Mohamed M B et al. *Chem. Phys. Lett.* **317** 517 (2000)
142. Shahbazyan T V, Perakis I E, Bigot J-Y *Phys. Rev. Lett.* **81** 3120 (1998)
143. Biagioni P et al. *Nano Lett.* **12** 2941 (2012)
144. Vinogradov A P et al. *Phys. Rev. B* **74** 045128 (2006)
145. Melentiev P, Afanasiev A, Balykin V *Phys. Rev. A* **88** 053841 (2013)
146. Biagioni P, Huang J-S, Hecht B *Rep. Prog. Phys.* **75** 024402 (2012)
147. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006)
148. Chon J W M, Iniewski K (Eds) *Nanoplasmonics: Advanced Device Applications* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2014)
149. Feise M W, Shadrivov I V, Kivshar Yu S *Phys. Rev. E* **71** 037602 (2005)
150. Tzuang L D et al. *Nature Photon.* **8** 701 (2014)
151. Shaltout A, Kildishev A, Shalaev V *Opt. Mater. Express* **5** 2459 (2015)
152. de Hoop A T *Appl. Sci. Res. B* **8** 135 (1960)
153. Jalas D et al. *Nature Photon.* **7** 579 (2013)
154. Melentiev P N et al. *Eur. Phys. J. D* **71** 152 (2017)
155. Mutlu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 213905 (2012)
156. Menzel C et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 253902 (2010)
157. Klimov V V et al. *Phys. Rev. A* **92** 063842 (2015)
158. Kaliteevski M et al. *Phys. Rev. B* **76** 165415 (2007)
159. Виноградов А П и др. *УФН* **180** 249 (2010); Vinogradov A P et al. *Phys. Usp.* **53** 243 (2010)
160. Sarger L, Oberlé J, in *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments* (Advanced Texts in Physics, Ed. C Rullière) (Berlin: Springer, 2005) p. 195
161. Mårzell E et al. *Nano Lett.* **15** 6601 (2015)
162. Lange J et al., in *Photonics Europe 2006, Strasbourg, France, 3–7 April 2006* (Bellingham, WA: SPIE Press, 2006) p. 61950Z
163. Auston D H *Appl. Phys. Lett.* **18** 249 (1971)
164. Bowlan P, Gabolde P, Trebino R *Opt. Express* **15** 10219 (2007)
165. Extermann J et al. *Opt. Express* **16** 10405 (2008)
166. Li H et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 021103 (2010)
167. Melentiev P N et al. *Laser Phys. Lett.* **11** 105301 (2014)
168. Gu F X et al. *Nano Today* **2** (3) 14 (2007)
169. Huang X et al. *Lasers Med. Sci.* **23** 217 (2008)
170. Huang X, Neretina S, El-Sayed M A *Adv. Mater.* **21** 4880 (2009)
171. Berns M W et al. *Science* **213** 505 (1981)
172. Yanik M F et al. *Nature* **432** 822 (2004)
173. Timko B T, Dvir T, Kohane D S *Adv. Mater.* **22** 4925 (2010)
174. Selmeke M, Braun M, Cichos F *ACS Nano* **6** 2741 (2012)
175. Beard P *Interface Focus* **1** 602 (2011)
176. Robert H M L et al. *ACS Omega* **1** 2 (2016)
177. Deka G et al. *Nanophotonics* **6** (1) 31 (2017)
178. Ashkin A, Dziedzic J M *Science* **235** 1517 (1987)
179. Moffitt J R et al. *Annu. Rev. Biochem.* **77** 205 (2008)
180. Regmi R et al. *Sci. Rep.* **5** 15852 (2015)
181. Novotny L, Bian R X, Xie X S *Phys. Rev. Lett.* **79** 645 (1997)
182. Pang Y, Gordon R *Nano Lett.* **11** 3763 (2011)
183. Chen Y et al. *Opt. Express* **23** 30227 (2015)
184. Gelfand R M, Wheaton S, Gordon R *Opt. Lett.* **39** 6415 (2014)
185. Zehntabi-Oskuie A et al. *Nanotechnology* **25** 495301 (2014)
186. Jones S, Al Balushi A A, Gordon R J. *Opt.* **17** 102001 (2015)
187. Xu H et al. *Nano Lett.* **16** 2639 (2016)
188. Al Balushi A A et al. *Analyst* **140** 4760 (2015)

## Optics and spectroscopy of a single plasmonic nanostructure

V.I. Balykin, P.N. Melentiev

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation*

*Tel. + 7 (495) 851 02 33. Fax + 7 (495) 851 08 86*

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

This paper reviews the interaction of laser light with a single plasmonic nanostructure. Until recently, the extremely weak optical response of a single nanostructure has only allowed spectroscopic research on ensembles of nanoparticles, where both structural and material parameters vary from one nanoparticle to another, and the optical response is therefore averaged over the ensemble. Measurements at the level of single nanostructures provide an effective tool for investigating the fundamental optical and spectroscopic properties of nanostructures, allowing insight into the mechanisms of elementary physical processes and permitting one to avoid the averaging procedure with an inevitable loss of physical information. The diverse range of linear-interaction optical phenomena occurring in a weak light field is reviewed and nonlinear interaction with high intensity radiation is discussed.

**Keywords:** nanoplasmonics, single plasmonic nanostructures, nonlinear nanoplasmonics, applications of single plasmonic nanostructures

PACS numbers: **68.65** – k, **73.20**.Mf, **78.67** – n

Bibliography — 188 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **188** (2) 143–168 (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.06.038163>

*Received 25 October 2016, revised 23 June 2017*

*Physics – Uspekhi* **61** (2) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.06.038163>