Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ - ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МЕХАНИКИ И ОПТИКИ»

(Университет ИТМО)

УДК № 535.131 № госрегистрации 116012010147 Инв. №



ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ОТЧЕТ

О ПРИКЛАДНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

по теме:

НАНОАНТЕННЫ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ БИООБЪЕКТОВ: РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ

Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники

Этап 3

ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы"

Соглашение о предоставлении субсидии от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018

Руководитель проекта, г.н.с., к.ф.- м.н.

подпись, дата 29.12.2017

Кившар Ю.С.

г. Санкт-Петербург 2017

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта, г.н.с., к.ф.- м.н.

Исполнители:

научный сотрудник

старший научный сотрудник

научный сотрудник

инженерисследователь

лаборант

научный сотрудник

инженерисследователь

инженерисследователь

пфлнись

Кившар Ю. С (введение, заключение, разделы 1–4)

подпись

toe подпись

7

подпись

подпись

подпис

подпись

подпись

подпись

Петров М.И. (раздел 1,4, Приложение А)

Макаров С.В. (раздел 3)

Иорш И.В. (раздел 2)

Пермяков Д.В. (раздел 2-3)

Фризюк К.С. (раздел 2)

Зюзин М.В. (раздел 1)

Тофтул И.Д. (раздел 1)

Корнован Д.Ф. (раздел 1)

$PE\Phi EPAT$

Отчёт, 63 стр., 7 разделов, 27 рисунков, 1 приложение, 43 источника.

ОПТИКА, БИОФОТОНИКА, ПЛАЗМОНИКА, НАНОАНТЕННЫ, ДИЭЛЕКТРИК, ПО-ЛУПРОВОДНИК, ДИАГРАММА НАПРАВЛЕННОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТ НАПРАВЛЕН-НОСТИ.

В соответствии с планом-графиком исполнения обязательств по проекту от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018 по теме: «Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники», настоящий отчет содержит итоги работ по третьему этапу выполнения проекта.

На 3 этапе работ по проекту «Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники»», выполняемой в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по проекту от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018, заключенному между министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» были получены результаты в соответствие с планом-графиком работ.

Была сформулирована теоретическая модель усиления комбинационного рассеяния света за счет подавления упругого отражения с помощью метаповерхности, состоящей их сферических и цилиндрических наноструктур на основе кремния. Подобная система демонстрирует подавление отражения в широком спектральном диапазоне, что может быть использовано для исследования сигнала комбинационного рассеяния, генерируемого атомами и молекулами. Сформулированная модель позволяет с помощью просто аналитического подхода определить спектральное положения минимума отражения в зависимости от коэффициента преломления диэлектрической подложки, а также оценить геометрические параметры наносфер и наноцилиндров, из которых состоит метаповерхность.

Были сформулированы теоретические модели, описывающие усиление скорости спонтанной эмиссии флюоресцентных источников вблизи элементов диэлектрической и гибридной метаповерхностей – мета-атомов (наноантенн). Предложенные модели основывались на методе функций Грина и позволяют аналитически и численно моделировать усиление скорости спонтанной эмиссии вблизи наноструктур. Было показано, что подобный подход позволяет моделировать увеличение скорости спонтанной эмиссии вблизи систем со сложной геометрией. Также с помощью модели было предсказана возможность усиливать скорость спонтанной эмиссии вблизи диэлектрических систем на основе кремниевых наносфер в 50-70 раз. Кроме того, эффект резонансного переноса энергии был использован для усиления нелинейного излучения от нанодимеров, в которых энергия поглощенная на фундаментальной частоте в наночастице крмения эффективно переносится в наночастицу титаната бария и позволяет добиться последующего усиления излучаемого сигнала второй гармоники.

Были разработаны диэлектрические метаповерхности для усиления рамановского сигнала,

а также для усиления резонансного флюоресцентного переноса. Подобные метаповерхности были созданы с помощью современных методик наноструктурирования, а также исследованы с помощью методов оптической характеризации. Кроме того, было показано, что подобные метаповерхности могут служить для усиления рамановского сигнала, а также для усиления люминесценции и детектирования биообъектов.

В рамках работы по проекту Швейцарской стороной были выполнены экспериментальные работы по исследованию линейных и нелинейных оптических свойств гибридных метаповерхностей на основе наночастиц золота и титаната бария. Была продемонстрирована модификация линейного спектра подобной метаповерхности, состоящей лишь из наночастиц золота и наночастиц золота и титаната бария. Наличие поверхностного плазмонного резонанса в подобной системе позволило добиться усиления эффективности генерации нелинейного сигнала второй гармоники от метаповерхности в 4-5 раз.

Результаты проведенных на 3 этапе совместных российско-швейцарских исследований были доложены на четырех международных конференциях, а также опубликованы в 3 научных работах, входящих в список Web of Science и Scopus.

Объекты исследования. Объектами исследования в данном проекте являются диэлектрические и гибридные наноантенны. Диэлектрические наноантенны представляют собой систему наноразмерных диэлектрических объектов искусственного происхождения, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением в пространстве. Гибридные наноантенны представляют собой наноструктуры, состоящие из диэлектрических и металлических наноразмерных объектов.

Методология проведения исследований. Теоретический анализ наноструктур выполнялся путем сочетания современных аналитических и численных методов. Аналитическое описание взаимодействия системы кремниевых наночастиц было проведено с помощью программного пакета Matlab, используя метод системы связанных дипольных уравнений. Преимуществом этого метода является наиболее полное описание ближнепольного взаимодействия системы наночастиц обладающих электрическим и магнитным откликом.

Для численного расчета сложных задач дифракции электромагнитнтых волн мы использовали коммерческий программный продукт Comsol Multyphiscs. Для проведения численных расчетов мы использовали методы конечных разностей во временной области, конечных элементов, вычисления собственных мод. Численное моделирование проводилось на уникальных в России кластере для параллельных вычислений и суперкомпьютере с графическим ускорителем nVidia (BladeCenter 4,5,6 Supercomputer SMN11+MBC–15000BM). Эти программные пакеты и методы зарекомендовали себя на мировом уровне как эффективные средства моделирования планарных и объемных структур, в том числе сложных метаматериалов. Они позволили нам точно рассчитывать характеристики исследуемых объектов.

Основные характеристики созданной научной продукции.

Теоретическая модель, описывающая подавление отражения от метаповерхности, сформулирована в терминах матриц переноса, что упрощает анализ спектров упруго отраженного излучения и позволяет получить зависимость коэффициента отражения метаповерхности от различных параметров системы. Данные результаты подтверждены как аналитическимим расчетами, так и результатами численного моделироавния в среде Comsol Multyphisics.

Была разработана численная модель, позволяющая моделировать процесс некогерентного рассеяния в нанострукутрах. Метод расчета основывается на использования среды моделирования Comsol Multiphysics и позволяет исследовать некогерентное рассеяния или излучение света в наноструктурах произвольной геометрии. Этот метод расчета был апробирован при анализе рамановского рассеяния и дал хорошее согласие аналитическими результатами в случае рассеяния на сферической кремниевой наночастице.

Была разработана численная модель, позволяющая определять и исследовать линейные и нелинейные оптические свойства наноантенн, на основе диэлектрических или гибридных наноструктур. Данная модель основана на численном методе моделирования с помощью коммерческого пакета Comsol Multyphisics. Использование этой модели позволило установить, в частности, что генерация второй гармоники из нелинейных наночастиц титананта бария (BaTiO₃) может быть усилена за счет резонансев наночастиц и усиления эффекта Парселла на разонансе второй гармоники. Кроме того, анализ оптических свойств наноантенн на основе димеров наночастиц титанат бария - кремний (BaTiO₃-Si) показал возможность управления рассеянием и генерацией второй гароники из нелинейной наночастицы с помощью кремниевой наночастицы.

Рекомендации по внедрению. Для внедрения результатов проекта рекомендуется выполнить следующий перечень дополнительных исследований:

Применение полученных теоретических моделей для разработки наноантенн оптимальных для применения в биофотонике и для детектирвоания биообъектов;

Проведение дополнительных патентных исследований в области наноантенн;

Построение модели взаимодействия существующих коммерческих флуоресцентных беклов с диэлектрическими и гибридными наноантеннами на основе фундаментальных моделей разработанных на данном этапе;

Область применения полученных результатов. Результаты данного этапа и проекта в целом смогут найти применение в следующих областях: биофотоника, биология, биохимические технологии, нанофотоника.

Экономическая эффективность и значимость проекта. Данный научный проект обладает высокой значимостью благодаря перспективности применения новых фотонных систем для применения в области биофотоники и для детектирования биохимических объектов. Новое поколение нанофотонных устройств, разрабатываемое в данном проекте, использует диэлектрические и гибридные наноструктуры, что является абсолютно новым для рассматриваемой области применений. Стоит отметить, что экономическая эффективность определяется гигантским объемом рынка продукции для детектирования биообъектов. По данным Frost&Sullivan общемировой объем рынка составляет около 15 млрд. долларов. По тем же оценкам российский рынок уже сегодня растет на 10% ежегодно, и к 2018 году его объем превысит 1 млрд. долларов. Появление на рынке новой технологии и систем детектирования биохимических объектов, а также новой методики виузализации биообъектов, на основе высокоэффективных оптических наносистем позволяет рассчитывать возможность успешного внедрения предлагаемой методики на рынок.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

BI	ВЕДЕНИЕ	10		
1	Формулировка теоретической модели усиления комбинационного рассеяния с помощью			
	диэлектрических и гибридных наноструктур			
	1.1 Массив наночастиц на подложке с высоким показателем преломления: по-			
	луаналитическая модель	14		
	1.2 Массив наносфер на кремниевой подложке	21		
	1.3 Неупорядоченный массив наночастиц	22		
	1.4 Массив нанопилларов	25		
2	Формулировка теоретической модели усиления флюоресценции и флюоресцентного ре-			
	зонансного переноса энергии от диэлектрических и гибридных метаповерхностей	29		
	2.1 Усиление флюоресценции вблизи диэлектрических наноструктур	29		
	2.2 Усиление флюоресценции вблизи гибридных наноструктур	33		
	2.3 Резонансный перенос энергии между диэлектрическими наноантеннами	35		
3	Разработка диэлектрических и гибридных метаповерхностей 38			
4	Исследование линейных оптических свойств метаповерхностей 4			
5	Экспериментальное исследование усиления рамановского рассеяния вблизи метапо- верхностей	45		
6 Экспериментальное исследование флюоресцентного резонансного переноса энер				
вблизи метаповерхностей		48		
7	Подготовка и публикация научных статей	51		
ЗA	ЗАКЛЮЧЕНИЕ			
CI	ПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	54		
ΠI	РИЛОЖЕНИЕ А. РАБОТЫ, ПРОВЕДЕННЫЕ ИНОСТРАННЫМ ПАРТНЕРОМ А.1 Экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических	57		
	свойств гибридных и диэлектрических метаповерхностей А.2 Экспериментальное исследование разработанных метаповерхностей для де-	57		
	тектирования биообъектов и усиления переноса возбуждения между флюорес-			
	центными белками вблизи метаповерхности	59		
	А.3 Моделирование одномерного фотонно-кристаллического резонатора с нано-			
	частицами ВаТіО ₃	60		

А.4 Создание фотонного кристалла и позиционирование наночастицы	61
А.5 Оптические измерения созданной структуры с помощью методов линейной	
спектроскопии	62
А.6 Нелинейная оптическая спектроскопия разработанных образцов	62

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Микроволновый диапазон частот – от 300 МГц до 300 ГГц;

Наночастица – изолированный твёрдофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трех измерениях составляют от 1 до 100 нм;

Нанометр (нм, nm) – единица измерения длины в метрической системе, равная одной миллиардной части метра (т. е. 10⁻⁹ метра);

Наноатенна – устройство, которое способно эффективно преобразовывать падающее на нее оптическое излучение в сильно локализованное ближнее поле, а так же в волноводные моды плазмонных нанопроводов;

Нанофотоника – раздел фотоники, изучающий физические процессы, возникающие при взаимодействии фотонов с нанометровыми объектами;

Олигомер – симметрично упорядоченный массив конечного числа наночастиц;

Оптический диапазон частот (видимый)– электромагнитные волны, воспринимаемые человеческим глазом. Находится между ультрафиолетовым и инфракрасным излучением в диапазоне 380 - 780 нм или 3, 94 · 10¹⁴ – 7, 49 · 10¹⁴ Гц.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий проект ставит перед собой задачу решения следующих научных задач:

1) отойти от использования сильно диссипативных металлических (плазмонных) наноантенн и использовать новое направление в нанофотонике под названием «диэлектрическая нанофотоника»;

2) спроектировать диэлектрические и гибридные наноантенны для использования их в системах визуализации биологических систем со сверхразрешением (меньшим дифракционного предела) и в сверхчувствительных датчиках одиночных молекул;

3) использовать магнитный отклик диэлектрических наноструктур для достижения управления возбуждением и флюоресцентным детектированием одиночных молекул в биологических системах.

Проект направлен на применение новых подходов диэлектрической нанофотоники в области биофотоники, в частности, в области визуализации и детектирования биообъектов. В области визуализации биообъектов предполагается использовать наноантенные свойства диэлектрических наноструктур. Основой визуализации биообъектов являются флюоресцентные белки, которые могут быть генетически закодированы в различные части организма, или избирательно прикрепляться к биотканям. Основным рабочим диапазоном флюоресцентных белков является область видимого света 500-650 нм. Однако, несмотря на бурное развитие этой области науки, существует ряд фундаментальных ограничений для наблюдений единичных биообъектов на микро- и нано-уровне. Одним из таких ограничений является сильное рассеяние света видимого диапазона в биологических тканях, что снижает как допустимую толщину исследуемой ткани, так и разрешающую способность микроскопии. Однако известно, что биологические ткани имеют «окно» в инфракрасном (ИК) и ближнем ИК диапазоне, в котором потери на рассеяние оказываются минимальны. Это позволяет преодолеть проблему сильного рассеяния используя нелинейные наночастицы на основе BaTiO₃ и LiNbO₃, позволяющие локально преобразовать свет («накачку») из ИК диапазона в видимый свет за счет эффекта генерации второй гармоники. Тем самым, удается преодолеть проблему ослабления возбуждающего пучка в биотканях. Однако, эффективность нелинейной конверсии оказывается достаточно низкой из-за малого сечения поглощения нелинейных наночастиц. Одной из целей этого проекта является использование диэлектрических и гибридных наноструктур в качестве наноантени для усиления генерации сигнала от нелинейных наночастиц. В заявляемом проекте предполагается, что наличие двух резонансов у диэлектрических наночастиц - магнитного и электрического - позволит использовать их как для резонансного усиления накачки, так и для усиления генерации нелинейного отклика, настраивая магнитный и электрический резонанс на частоту накачки и второй гармоники соответственно. Кроме того, в ходе проекта предполагается изучить возможность применения гибридных - металл-диэлектрических наноантенн - для усиления генерации нелинейного сигнала. Наличие двух плазмонных резонансов в таких системах возможно за счет металл- диэлектрической природы наноантенн, что активно используется для усиления флуоресцентного сигнала, сигнала комбинационного рассеяния и ИК-поглощения, а также даже для усиления нелинейных свойств. Кроме того, уже разрабатывается новое поколение флюоресцентных белков, работающих в ИК диапазоне. Однако на сегодняшний день их квантовая эффективность весьма мала. Тем не менее, квантовый выход таких материалов может быть значительно увеличена с помощью наноантенн на основе кремния.

Третий этап работ по проекту посвящен разработке теоретических моделей усиления комбинационного излучения и флюоресцентного излучения с помощью метаповерхностей. В соответствие с планом работ и техническим заданием, целями данного этапа являлись:

- формулировка теоретической модели усиления комбинационного рассеяния с помощью диэлектрических и гибридных метаповерхностей

- формулировка теоретической модели усиления флюоресценции и флюоресцентного резонансного переноса энергии от диэлектрических и гибридных метаповерхностей.

- проведение дополнительных патентных исследований

- патентование полезной модели
- подготовка и публикация научных статей.

Кроме того, по ходу выполнения работ по проекту иностранным партнером были поставлены цели создания и экспериментального исследования линейных и нелинейных оптических свойств разработанных диэлектрических и гибридных метаповерхнсотей. В частности, были выолнены следующие задачи:

- экспериментальное исследование линейных оптических свойств созданных гибридных метаповерхностей;

- экспериментальное исследование нелинейных оптических свойств созданных гибридных метаповерхностей;

В качестве компонент диэлектрических метаповерхностей были использованы наночастицы BaTiO₃ и Si, а в качестве металлических компонент гибридных наноантенн - золотые наночастицы. Диэлектрические димерные наноантенны были созданы с помощью методов "бритвенного" наненсения с использование литографического шаблона. Данный метод был разработан на предыдущих этапе выполнения проекта.

Достижение заявленных целей позволяет реализовать подходы предложенные на первом этапе исследования и создать наноатненны эффективные для визуализации биообъектов. 1 Формулировка теоретической модели усиления комбинационного рассеяния с помощью диэлектрических и гибридных наноструктур

Комбинационное рассеяние света активно используется для детектирования биохимических объектов, а также для определения структурных свойств твердых тел. Однако комбинационное рассеяние является весьма слабым эффектом и требует использования сложных спектральных устройств для детектирования сигнала. Одной из важных проблем является подавление сигнала упругого рассеяния, что позволит увеличить соотношение сигнал/шум при измерении интенсивности комбинационного рассеяния. Одним из возможных решений является использование покрытий на основе метаповерхностей с эффектом подавленного отражения. В данной главе формулируется теоретическая модель, позволяющая разрабатывать метаповерхности на основе диэлектрических структур, которые позволяют подавить отражение, что делает их перспективными для измерения сигнала комбинационного рассеяния от биохимических объектов.

Множество плазмонных наноструктурированных покрытий было предложено для манипулирования светом на наноуровне (см. Обзоры [1-3] и ссылки там), что особенно важно для контроля отражения от границы раздела материалов [4, 5] и улучшения фотовольтаических свойств [6,7]. Наночастицы с высоким показателем преломления считаются одной из наиболее перспективных альтернатив плазмонным наноструктурам, применяемым в фотовольтаических устройствах и ультратонких функциональных элементах, так называемых, метаповерхностях [8,9]. При типичных линейных размерах 50-200 нм такие наночастицы имеют резонансы Ми в видимом спектральном диапазоне и обладают индуцированными электрическими и магнитными моментами [8,10–12]. Это дает возможность получить магнитный оптический отклик без использования металлических включений, таких как разорванные кольцевые резонаторы, и избежать дополнительных омических потерь, связанных с металлом. Такие диэлектрические наноструктуры, например, массивы наночастиц, демонстрируют множество уникальных эффектов, включая подавление отражения в конкретных направлениях [13, 14], эффект Брюстера [15], комбинационное рассеяние, усиленное магнитными резонансами [16], би- анизотропия [17], в том числе и бианизотропия из-за наличия подложки [18], которая может быть полезна для эффективного сбора света [19] или для улучшения характеристик ультратонких элементов на основе метаповерхностей [20].

Чтобы подавить рассеяние в обратном направлении от одной наночастицы в воздухе, должно быть выполнено первое условие Керкера [21], при котором электрические и магнитные моменты должны быть равны по величине и фазе. В результате для сферического массива наночастиц антиотражающие свойства наблюдаются на длине волны, которая больше длины волны магнитного резонанса или меньше длины волны электрического резонанса [13, 22]. Проектируя геометрию наночастиц, можно получить спектральное перекрытие электрических и магнитных дипольных резонансов [23]. Существует ряд исследований, которые предполагают использование наночастиц более сложной формы, таких как диски [22–24] или кубы [25], или меньший показатель преломления для уменьшения обратного рассеяния в широком спектральном диапазоне. С другой стороны, высокое отражение между резонансами может быть использовано для создания идеального отражателя на основе полностью диэлектрической метаповерхности (для конструкций ближнего инфракрасного диапазона см., например, [26]). Большинство из этих исследований проводились с наночастицами в воздухе [25] или метаповерхностями, помещенными поверх подложки с низким показателем преломления и покрытыми материалом с аналогичным показателем преломления [24], чтобы избежать влияния подложки. Однако во многих случаях наночастицы следует наносить поверх другого материала (эксперименты с подложками [27] или проектирование метаповерхностей [28] и фотовольтаических элементов [19,29,30]), и оптические свойства таких наноструктур должны быть исследованы.

Изменение рассеивающих свойств, включая направленность, наночастиц без подложки, было детально изучено ранее [22, 31, 32], и в последнее время большое внимание уделялось как плазмонным, так и диэлектрическим наночастицам [33]. Напротив, только в немногих работах экспериментально исследуется проблема наночастиц на подложке, но ни одна из работ не затрагивает важную роль интерференции волн, рассеянных на мультиполях наночастиц, и волны отраженной от подложки. В частности, экспериментальные результаты, представленные в , показывают подавление отражения от наночастиц кремния/германия на подложке кремния/германия, но не учитывают роль подложки. В настоящей работе мы показываем, что в отражении может быть один или два провала, а их положения изменяются с периодом массива и не обязательно совпадают с длиной волны резонансов Ми в одиночной наносфере.

Мы предлагаем полуаналитическую модель, отделяющую вклады массива наночастиц и чистой подложки и сравниваем ее с численным моделированием целостной структуры, получая хорошее согласование. Это позволяет продемонстрировать, что подавление отражения происходит из-за деструктивной интерференции между волнами, рассеянными электрическими и магнитными дипольными моментами, и волной, отраженной от самой подложки. Несмотря на то, что обратное рассеяние из массива наночастиц (отражение) велико, можно получить почти нулевое полное отражение от структуры путем деструктивного согласования отраженной от метаповерхности волны с волной, отраженной подложкой. Подчеркнем, что хорошее согласие между численным моделированием цельной структуры и полуаналитическими результатами означает, что простая модель несвязанных элементов достаточна для описания спектров отражения частиц кремния на подложке с высоким индексом и, в частности, бианизотропия, индуцированной подложкой, не играет никакой роли.

Мы выполняем расчеты для различных диэлектрических проницаемостей подложки и указываем, какими свойствами должна обладать структура для подавления отражения от сильно

13

отражающей подложки. В частности, мы показываем, что для массива наночастиц на подложке с диэлектрической проницаемостью ε ≥ 4, Сильное подавление отражения происходит спектрально между магнитным и электрическим дипольными резонансами, что противоположно случаю с однородной средой, где длина волны почти нулевого отражения всегда с одной стороны обоих резонансов [13,22]. Также показано хорошее совпадение численных и полуаналитических моделей для массивов сферических и дисковых наночастиц, хотя в случае дисков, взаимодействие резонансной моды и подложки сильно и требует дополнительного слоя с низким показателем преломления. Наблюдаемый эффект антиотражения представляет собой кумулятивное действие элементов массива - каждая наночастица функционирует как антиотражающая единица, коллективный эффект решетки отсутствует. Это свойство позволяет достичь широкополосного антиотражения кремниевой подложки с неупорядоченным массивом из наносфер.

1.1 Массив наночастиц на подложке с высоким показателем преломления: полуаналитическая модель

Для начала рассмотрим кремниевую решетку из наносфер на подложке с диэлектрической проницаемостью ε_s от 1 до 20 (Рисунок 1.1 а)). Мы произвели численное моделирование (CST Microwave Studio) массива, состоящего из наносфер с радиусом R = 60 нм, расположенных в простой квадратной решетке с периодом d = 335 нм. Наночастицы размещены на подложке без верхнего покрытия или встраивания наночастиц в подложку. Выбранные параметры позволяют наблюдать эффекты антиотражения в области поглощения кремния, которым можно найти применение в фотовольтаике и оптоэлектронике. Однако эффекты могут наблюдаться и в других спектральных диапазонах из-за масштабируемости резонансной длины волны Ми с размером наночастиц. В этой статье мы в основном рассматриваем нормальное падение света, но мы также показываем, что исследуемый эффект можно наблюдать при наклонном падении. В тексте мы используем термин «метаповерхность» для массива наночастиц без подложки и «цельной структуры» для массива наночастиц на подложке. Спектры поглощения показывают два отдельных пика на длинах волн $\lambda_{ED} = 435$ нм и $\lambda_{MD} = 517$ нм, что соответствует электрическим (ЭДР) и магнитным дипольным резонансам (МДР) соответственно [Рисунок 1.1 в)]. Оба резонанса приводят к провалу в спектрах пропускания [Рисунок 1.1 б)]. Увеличение ε_s вызывает небольшие немонотонные изменения в обоих пиках: они имеют минимальную высоту, когда $\varepsilon_s = 4$ -6, а затем увеличение при $\varepsilon_s = 20$. Небольшие вариации положения и интенсивности пиков поглощения происходят, потому что на поляризуемость каждой наночастицы влияет присутствие подложки и рассеянные поля других частиц, суммированных по решетке. В качестве альтернативы, изменения могут быть объяснены как результат эффекта бианизотропии [33]. Однако слабая связь мод сфер с подложкой [22] оказывает незначительное влияние на резонансы поглощения наночастиц. По той же причине мы не ожидаем сильных резонансов



а) Схематический вид квадратного периодического массива наносфер на подложке с диэлектрической проницаемостью ε_s .

- б) Прохождение через метаповерхность, в случае ε_s (d = 335 нм и R = 60 нм). Между ЭДР и МДР, прохождение высоко ($T \approx 0.8$).
 - в) Поглощение сферической матрицы для диэлектрической проницаемости подложки є (результаты численного моделирования всей структуры, d = 335 нм и R = 60 нм).
- г) Отражение метаповерхностей из наносфер для тех же параметров, что и поглощение в (c).

Рисунок 1.1 – Схематическое изображение метаповерхности на основе сферических наночастиц и спектры оптического отражения

решетки или дифракционных эффектов на $\lambda_{eff} = \lambda/\sqrt{\varepsilon_s} \approx d$ так как поле, рассеянное внутри подложки, пренебрежимо мало. Для $\lambda < 380$ нм и $\varepsilon_s = 1$, можно наблюдать дополнительные пики, которые также являются ЭДР и происходят из-за высокой дисперсионной диэлектрической проницаемости кремния, но мы не рассматриваем эти пики в этой работе, потому что они находятся вне видимого спектрального диапазона.

В отличие от поглощения, профиль отражения сильно изменяется [Рисунок 1.1 г)]. Для $\varepsilon_s = 1$ мы видим два пика, которые соответствуют ЭДР и МДР, небольшое снижение между ЭДР и МДР, и два провала на $\lambda_{K1} = 559$ нм и $\lambda_{K2} = 417$ нм с близким к нулю отражением. Провал при λ_{K1} исчезает уже для малой диэлектрической проницаемости подложки, например



Рисунок 1.2 – Соотношение обратной и прямой рассеянной энергии отдельной кремниевой наночастицы с R = 60 нм в воздухе по сравнению с нормированным спектром поглощения. Верхняя вставка: графики направленности для разных длин волн с выраженным рассеянием вперед/назад: отношение является самым высоким в AK и самым низким в K1 и K2, а также вблизи дипольных резонансов (ЭДР и МДР).

 $\varepsilon_s = 2.5$. Наиболее яркой особенностью является уменьшение коэффициента отражения между ЭДР и МДР до значения, близкого к нулю для $\varepsilon_s \approx 4 - 6$. Он наиболее выражен для $\varepsilon_s = 4$ (помечено как ε_{s1}) и наблюдается $\lambda_A = 482$ нм. При дальнейшем увеличении ε_s , можно увидеть расщепление на два провала, спектрально близкие к ЭДР и МДР. Каждый график сдвигается на 0,2 по сравнению с предыдущим. Сплошные линии: численное моделирование. Два провала при $\lambda_{K1} = 559$ нм и $\lambda_{K2} = 417$ нм ($\varepsilon_s = 1$) соответствуют длинам волн почти нулевого отражения, где выполняется первое условие Керкера. Пунктирные линии: расчеты по модели, где вклады голых субстратов и массива наночастиц в воздухе [$\varepsilon_s = 1$] рассчитываются отдельно и добавляются по формуле (3). "s1" обозначает подложку, когда отражение между ЭДР и МДР близко к нулю. Соответствующая антифазовая точка Керкера показана на (d) для $\varepsilon_s = \varepsilon_{s1} = 4$ и $\lambda_A = 482$ нм. Деструктивная интерференция возникает для $2.5 < \varepsilon_s < 6$, и высокая отражательная способность наблюдается для случая $\varepsilon_s = \varepsilon_{s2} = 20$, где "s2" обозначает подложку с наивысшим коэффициентом отражения между ЭДР и МДР.

Поясним явление изменения спектрального положения антиотражения с увеличением диэлектрической проницаемости подложки. Без подложки (т.е. $\varepsilon_s = 1$) при λ_{K1} и λ_{K2} выполняется первое условие Керкера [21], то есть **р** и **m**, электрические (ЭД) и магнитные дипольные (МД) моменты, индуцированные в наночастицах в фазе (нулевой сдвиг фазы) и равные по величине, подавляют обратное рассеяние и обеспечивают высокое прохождение. На длинах волн λ_{K1} и λ_{K2} . Дипольные моменты синфазны, вектор Пойнтинга поля, рассеянного диполями, $\mathbf{S} \sim [\mathbf{p} \times \mathbf{m}]$ указывает вниз, что означает, что диполь эффективно рассеивает волны в прямом направлении, и отражения не наблюдается [см точки K1 и K2 на Рисунок 1.2]. Для длины волны между ЭДР и МДР **р** и **m** имеют разность фаз π , вектор Пойнтинга **S** указывает вверх [см. точка AK на Рисунок1.2], и отражение от метаповерхности увеличивается [$\lambda \approx 440 - 510$ нм, $\varepsilon_s = 1$ на Рисунок1.1 г)].

В отличие от однородной среды ($\varepsilon_s = 1$), в случае подложки с высоким индексом наблюдается сильное отражение от поверхности подложки. Из спектров поглощения [Рисунок1.1 в)] известно, что присутствие подложки слабо влияет на ЭД и МД индуцированные моменты, И можно ожидать, что примерно такая же разность фаз между колебаниями **p** и **m** будет в случае $\varepsilon \neq 1$. Действительно, моделирование показывает, что для $\varepsilon_s = \varepsilon_{s1}$. Дипольные моменты имеют разность фаз π при $\lambda_A = 482$ нм, и соответственно их вектор Пойнтинга указывает вверх, и отражение увеличивается от наночастиц. Это мотивирует нас рассматривать полуаналитическую модель, где метаповерхность и подложка рассматриваются независимо [48].

Оптический отклик метаповерхности, состоящей из взаимодействующих электрических и магнитных диполей, можно описать с помощью коэффициентов отражения и пропускания Френеля (подробнее см. в [10,24]):

$$r_{MS} = \frac{ik_0}{2d^2} \left(\alpha_e^{eff} - \alpha_m^{eff} \right) \qquad t_{MS} = 1 + \frac{ik_0}{2d^2} \left(\alpha_e^{eff} + \alpha_m^{eff} \right) \tag{1.1}$$

где $k_0 = 2\pi/\lambda$ – волновое число в свободном пространстве, и – эффективные электрическая и магнитная поляризуемости, которые учитывают взаимодействие между наночастицами в решетке, и d – период массива. Электрическое поле, отраженное от метаповерхности, равно $E_{MS}^r = r_{MS}E_0$, где E_0 - амплитуда поля нормально падающей плоской волны, вычисленная на плоскости z = 0 (E_0 является комплексным с абсолютным значением, равным напряженности поля и комплексным аргументом, обозначающим фазу). Таким образом,

$$E_{MS}^{r} = E_{MS,e}^{r} + E_{MS,m}^{r}, (1.2)$$

где

$$E_{MS,e}^{r} = \frac{ik_{0}}{2d^{2}}\alpha_{e}^{eff}E_{0} \qquad E_{MS,m}^{r} = -\frac{ik_{0}}{2d^{2}}\alpha_{m}^{eff}E_{0}$$
(1.3)

представляют собой компоненты электрического поля, вызванные электрическим и магнитным дипольным рассеянием, соответственно. Отражение от диэлектрической подложки характеризуется собственным коэффициентом Френеля, который мы обозначим как r_s . Предполагая, что метаповерхности и подложка действуют как независимые линейные оптические элементы, мы можем вычислить поле, отраженное от подложки в плоскости z = 0 [Рисунок 3(a)], как серия Фабри-Перо резонансов:

$$E_s^r = t_{MS}^2 r_s e^{2ik_0 R} E_0 + t_{MS}^2 r_{MS} r_s e^{4ik_0 R} E_0 + \dots = t_{MS}^2 r_s e^{2ik_0 R} E_0 / (1 - r_{MS} r_s e^{2ik_0 R})$$
(1.4)

Наконец, полное отражение поля может быть рассчитано путем суммирования полей, отраженных непосредственно от метаповерхностей и от подложки:

$$E_{tot}^r = E_{MS}^r + E_s^r \tag{1.5}$$

Используя формулу (3) для амплитуды отраженного поля, можно выразить отражение просто как $|E_{tot}^r/E_0|^2$. Чтобы вычислить поле $|E_{tot}^r|$, мы извлекли коэффициенты Френеля метаповерхности r_{MS} и t_{MS} из численного моделирования метаповерхностей без подложки и r_s из моделирования чистой подложки отдельно. В качестве альтернативы можно найти r_s как $r_s = (1 - \sqrt{\varepsilon_s})/(1 + \sqrt{\varepsilon_s})$. Из Рисунок 1.1 г) можно увидеть хорошее согласие между результатами моделирования всей структуры и расчетами с моделью (1.3) и, в частности, наличием точки антиотражания при $\lambda_A \approx 482$ нм для оптимального значения $\varepsilon_s = \varepsilon_{s1}$. Далее, увеличивая диэлектрическую проницаемость подложки, мы наблюдаем разделение точки антиотражения на две точки, которые спектрально близки к ЭДР и МДР, также представленные на Рисунок 1.1 г) моделирования всей структуры-массива наночастиц с подложкой.

На качественном уровне эффект антиотражения, наблюдаемый между ЭДР и МДР, можно понять из диаграммы, изображенной на Рисунок 1.3 б), в). Фаза поляризуемостей α_{eff}^e (α_{eff}^m) постепенно изменяется от 0 до π по мере сдвига длины волны ЭДР (МДР) из длинноволновой в коротковолновую область. Таким образом, между ЭДР и МДР, почти синфазна с падающей волной E_0 , и имеет сдвиг фаз почти π относительно E_0 . Исходя из выражения (1.3), обратно рассеянное электрическим диполем поле имеет сдвиг $\pi/2$ относительно падающей волны E_0 [показано фиолетовой стрелкой на Рисунок 1.3 г)]. По аналогии, согласно выражениям (1.3), электрическое поле сдвинуто менее чем на $\pi/2$ относительно падающей волны E_0 [показано зеленой стрелкой на Рисунок 1.3 б)]. Отметим, что наше численное моделирование не позволяет отделить вклад ЭД и МД в общем поле при λ_A , и следовательно, точные комплексные значения компонент и неизвестны и изображены схематично. ЭД и МД в общем поле при λ_A , и следовательно, точные комплексные значения компонент и неизвестны и изображены схематично.

Волна, отраженная от подложки, показана синей стрелкой на Рисунок1.3 б), в). Для простоты на диаграмме мы строим только первый член в серии уравнений (2). Приближение единственного отражения хорошо согласуется с моделированием всей структуры. В этом случае, имеет сдвиг фаз π относительно падающего поля из-за отражения от оптически плотной подложки, показанного черной пунктирной стрелкой. Дополнительный набег фазы $2k_0R$ приобре-



а) Разложение структуры на метаповерхность (т. е. массив наночастиц, слева) и подложку (справа)

(б),(в) Художественный вид векторных диаграмм, изображающих электрическое поле падающей волны и отраженное поле при z = 0, а также разложение поля, отраженного от метаповерхности на вклады от электрического и магнитного дипольных моментов и соответственно, для двух различных случаев: б) ε_s = ε_{s1} = 4, λ_A = 482 нм (Идеальное соответствие отраженных волн и около нулевого отражения) и в) ε_s = ε_{s2} = 4, λ_A = 482 nm (ненулевое отражение).

Рисунок 1.3 – Схема, поясняющая формулировку аналитической модели.

тается за счет света, проходящего от плоскости центра наночастиц к поверхности подложки и обратно [см вид сбоку на Рисунок1.3 а)], и этот набег фазы приблизительно равен $\pi/2$ для рассматриваемого диапазона параметров (ровно $\pi/2$ для R = 60 нм и $\lambda = 480$ нм). Наконец, поскольку ЭДР и МДР спектрально разделены, а плотность массива наночастиц невелика, компонента $t_M^2 S$?1 между ЭДР и МДР [Рисунок1.1 б)]. Это дает полный сдвиг фазы π между E_{MS}^r и E_s^r что приводит к деструктивной интерференции волн, отраженных от метаповерхности и подложки.

В целом можно увидеть, что высокое обратное рассеяние от метаповерхности дает почти нулевое отражение от всей структуры (массив наночастиц на подложке), когда отраженная метаповерхностью волна согласуется с отраженной подложкой волной. Увеличивая показатель преломления подложки (т.е. $\varepsilon_s = 20$), мы получаем более высокую амплитуду отраженной волны по формуле Френеля [больший внутренний круг на Рисунок 1.3 в)], и полная компенсация



а) численное моделирование и б) расчеты по полуаналитической модели (для массива из наносфер R = 60 нм и разных периодов массива d = 130 - 400 нм). Определенные как максимум поперечного сечения рассеяния, МДР и ЭДР одиночной наносферы с R = 60 нм показаны пунктирными линиями: синей и голубой соответственно.

в) Поглощение массива наносфер на подложке Si.

г) Коэффициент прохождения метаповерхности (массив наносфер без подложки)

Рисунок 1.4 – Спектры отражения от метаповерхностей на Si подложке.

отраженной от подложки волны на той же длине волны обратно рассеянной волной метаповерхности невозможна. Минимальное отражение смещено в сторону ЭДР и МДР ($\lambda_{A1} = 438$ нм и $\lambda_{A2} = 504$ нм На кривой, соответствующей $\varepsilon_s = 20 = \varepsilon_{s2}$). В этих точках, ближе к резонансам, амплитуда волны, обратно рассеянной на метаповерхности, больше и компенсация лучше.

Период массива наночастиц резко влияет на амплитуду отраженной от метаповерхности волны согласно уравнению (1.3). В рамках исследования мы провели численное моделирование для разных периодов массива: d = 335 нм выбрано в качестве наиболее типичного случая, а результаты для других периодов можно найти во Вспомогательной информации. Чтобы подавить отражение от подложки с низким показателем преломления с $\varepsilon_s \approx 2 - 3$, требуется структура с большим периодом, например, d = 417 нм; для более высокой диэлектрической проницаемости подложки $\varepsilon_s \approx 4 - 6$ наиболее подходящим является период массива d = 335 нм (см. Рисунок1.1); и для еще более высокой диэлектрической проницаемости подложки $\varepsilon_s \approx 7 - 20$ требуются плотные метаповерхности с периодом $d \approx 250$ нм. Таким образом, структура обладает высокой перестраиваемостью, и соответствующий период всегда можно найти в соответствии с диэлектрической проницаемостью подложки.

В недавней работе [33] изучалась сферическая кремниевая частица с аналогичным размером (R = 65 нм) на различных подложках, а также была проанализирована роль бианизотропии в спектральном сдвиге резонансов. Было показано, что кремниевая подложка модифицирует сечение экстинкции наносферы, и, в частности, сечение экстинкции становится в два раза выше на ЭДР. Это изменение сечения экстинкции может объяснять отклонения между нашей полуаналитической моделью и численными расчетами, хотя оно и не оказывает существенного влияния на отражение.

1.2 Массив наносфер на кремниевой подложке

Для рассмотрения практических аспектов эффекта антиотражения мы выполнили расчеты массива из наносфер (R = 60 нм) на кремниевой подложке. В нашем анализе диэлектрическая проницаемость кремниевой подложки такая же, как и для наночастиц (данные из работы).

Здесь мы изучили массивы наночастиц с разным периодом и показали, что антиотражение может наблюдаться в широком диапазоне периодов массива. Более того, сравнение результатов численного моделирования и расчетов по полуаналитической модели показывает очень хорошее согласие [Рисунок1.4 a), b)], в том числе и для периодов до 130 нм (обратите внимание, что диаметр наносферы 2R = 120 нм). Можно различить наличие трех разных режимов: (i) при d = 130-180 нм есть один спад, спектрально близкий к ЭДР и один широкий пик между ЭДР и МДР; Провал объясняется деструктивной интерференцией ЭД с отраженной от подложки волной; (ii) при d = 180-250 нм имеется один широкий провал между ЭДР и МДР; и (iii) для d = 250-400 нм имеются два провала в отражении. Можно также увидеть дифракционный резонанс при $\lambda_d = d$, а его пики и провалы количественно не описываются полуаналитической моделью. Деструктивная интерференция различных мультиполей с отраженной от подложки волной может наблюдаться почти для всех периодов как узкий провал на длине волны около 360 нм.

Из-за интерференционной природы антиотражающий эффект наблюдается для наночастицы на Si подложке для различных углов падения света (R = 60 нм, d = 335 нм, Рисунок(1.5)). Были изучены обе TE (электрическое поле параллельно подложке) и TM (магнитное поле параллельно подложке) поляризации. В случае поляризации TE профили спектра точно такие же в широком диапазоне углов, то есть для $\alpha < 60^{\circ}$, что и ожидалось для волны с электрическим полем в плоскости. В случае поляризации TM (Рисунок 5) коэффициент отражения от самой подложки уменьшается с увеличением угла, поэтому спектр изменяется от профиля с двумя провалами $\alpha < 30^{\circ}$ до профиля с одним провалом ($30^{\circ} < \alpha < 60^{\circ}$), что аналогично эффекту, наблюдаемому для подложек с небольшим показателем преломления на Рисунок 1.1 г) или



Рисунок 1.5 – Спектры отражения метаповерхности на Si подложке для разных углов падения α и ТМ поляризации (массив наносфер с R = 60 нм и d = 335 нм). МДР и ЭДР одиночной наносферы показаны пунктирными линиями: синим и голубым соответственно.
Дифракционный эффект определяется как λd = d (1 + sin(α)) и показан красной сплошной линией.

для массивов малой плотности (d = 130-180 нм) на Рисунок1.4 (а). Данная поляризация также сильно подвержена влиянию дифракционных эффектов: обратите внимание на модификацию профиля в окрестности красной сплошной линии на Рисунок 1.5.

1.3 Неупорядоченный массив наночастиц

С точки зрения применения, неупорядоченные структуры могут быть более полезными, чем периодические. Самоорганизованные и неупорядоченные структуры уже были предложены для возможного применения в фотовольтаике, что стимулировало нас рассматривать беспорядочную метаповерхность. Мы также отмечаем, что изготовление таких структур не требует литографического процесса и, следовательно, может быть менее дорогостоящим по сравнению с изготовлением упорядоченной матрицы наночастиц. В частности, существует несколько методов изготовления структур, которые не требуют точной, но дорогостоящей оптической или электронно-лучевой литографии и последующей обработки. В качестве альтернативы литографии экономичные методы самоорганизации привлекли интерес исследователей и их промышленных партнеров. Недостатком самоорганизации является неупорядоченность сфабрикованных структур, что связано со стохастическим характером процесса. Известные методы



Рисунок 1.6 – Спектр отражения для неупорядоченного массива кремниевых наносфер поверх Si подложки (синяя сплошная линия) по сравнению с отражением чистой Si подложки (черная пунктирная линия) и слоя Si₃N₄ толщиной 55 нм поверх Si подложки (светло-голубая сплошная линия). Вставка: вид сверху области моделирования с 49 наносферами с радиусами R = 50-80 нм (приблизительно равное распределение), общая площадь равна 1.7 × 1.7 мкм² (приблизительно 240 x 240 нм² на одну наночастицу). В качестве оптимального однослойного антиотражающего покрытия был выбран слой Si₃N₄ толщиной 55 нм, который обеспечивает минимум отражения на длине волны 470 нм и соответствует минимуму отражения

рассматриваемой матрицы наночастиц.

самоорганизации для изготовления массивов наночастиц с большой площадью сферических кремниевых сплавов основаны на коллоидных методах [34] и термической деформации [35,36]. Более того, недавние достижения методов спин-покрытия [37,38] могут быть использованы для простого изготовления неупорядоченных массивов наночастиц с использованием коммерчески доступных наночастиц [39].

Эффект антиотражения, наблюдаемый в широком диапазоне углов, определяется диаграммой направленности каждой отдельной наночастицы в массиве. В общем случае на резонансные положения наночастиц влияет присутствие подложки и соседних частиц в массиве, но для рассматриваемой структуры оба эффекта слабы. Малые сдвиги спектральных положений ЭДР и МДР с изменением диэлектрической проницаемости подложки (например, Рисунок 1.1 в)) или расстояния между частицами (например, Рисунок 1.4) указывают на их слабое влияние. Таким образом, в первом приближении массив можно рассматривать как набор невзаимодействующих наноантенн, локально подавляющих отражение от подложки. Следовательно, можно ожидать, что наблюдаемый эффект антиотражения будет сохраняться в отсутствие порядка и периодичности, и что общие оптические свойства неупорядоченной матрицы наночастиц будут оставаться аналогичными тем, что имеют периодичность.

Мы численно рассчитали коэффициент отражения от поверхности кремния, покрытой 49 неупорядоченными наносферами (Рисунок 1.6) с радиусами R, равномерно распределенными в диапазоне от 50 до 80 нм (см. вставку на Рисунок 1.6) на площади 1.7 х 1.7 мкм² (приблизительно 240 х 240 нм² на одну наночастицу). МДР и ЭДР наносфер с такими радиусами возбуждаются в широком спектральном диапазоне (для поперечных сечений рассеяния и поглощения). Из-за высокого отражения от каждой наносферы и деструктивной интерференции с отраженной от подложки волной полное отражение от структуры значительно уменьшается. В спектральном диапазоне 300-800 нм отражение от поверхности кремния с наносферным покрытием меньше, чем от поверхности кремния с Si₃N₄ толщиной 55 нм, что является оптимальным для нулевого отражения на 470 нм (одноквадратичное покрытие). В целом, коэффициент отражения уменьшается до 10% на длинах волн 300-650 нм.

Мы не оптимизировали структурные параметры, но согласно выполненным расчетам (не показано здесь) дальнейшее снижение коэффициента отражения на широком провале (длины волн 380-650 нм) можно эффективно контролировать за счет изменения размеров и плотности наночастиц. Из-за сферической формы наночастиц эффект антиотражения, скорее всего, остается неизменным при наклонном падении света в широком диапазоне углов (аналогично тому, что мы показывали для периодического массива, Рисунок 1.5, [61]).

Можно отметить, что размывание резонансов в подобной наноструктуре (матрица кремниевых дисков [20]) вызвало увеличение пропускания через массив из-за лучшего перекрытия ЭДР и МДР. Таким образом, эффект неупорядоченности может быть не интуитивно понятным, и случай настоящей работы, то есть метаповерхности в неоднородной среде, требует большего изучения. В целом, размер и средняя плотность наночастиц являются параметрами, оказывающими наибольшее влияние, в то время как точное положение наночастиц влияет меньше. Небольшое расхождение наночастиц по размеру и расстоянию между ними может вызвать размывание резонансов, но наш подход все еще может быть применен с использованием коэффициентов отражения и пропускания метаповерхностей с учетом неупорядоченности [40, 41]

1.4 Массив нанопилларов

Сегодня литография является одним из наиболее распространенных способов изготовления планарных структур и метаповерхностей, и подавляющее большинство практических применений диэлектрических метаповерхностей было предложено на основе литографии массивов наночастиц. В частности, типичным метаатомом является кремниевый нанопиллар на подложке или в однородной среде с низким показателем преломления. Размещение кремниевых нанопилларов непосредственно поверх подложки с высоким показателем преломления подавляет их резонансы из-за утечки мод в подложку [22]. В дальнейшем мы предлагаем структуру, в которой свойства метаповерхности сохраняются, несмотря на наличие области контакта наночастиц с подложкой. Чтобы избежать утечки мод наночастиц, нужно отделить их от подложки с высоким показателем преломления тонким промежуточным слоем с низким показателем преломления.

Мы изучили структуру, состоящую из периодического массива нанодисков поверх буферного слоя SiO₂ с различной толщины *s* [Рисунок 1.7 (a)]. Радиус нанодисков R = 50 нм, высота h = 120 нм, а период структуры d = 350 нм. В отличие от предыдущих работ, в которых размеры нанодисков были выбраны для максимального перекрытия резонансов [20,23,24], наши размеры позволяют различить ED и MD резонансы, $\lambda_{ED} = 440$ нм и $\lambda_{MD} = 510$ нм [Рисунок 1.7 (б)]. Путем включения буферного слоя мы также подавляем распространение волны внутри подложки и устраняем дифракционные эффекты [42].

В предыдущем разделе мы разработали полуаналитическую модель для массива наночастиц на бесконечно толстом слое с высоким показателем преломления (подложкой). Оптические свойства массивов наночастиц могут быть изучены различными методами (см., например, недавний обзор [43]), и наша полуаналитическая модель может быть непосредственно выведена из стандартного метода матрицы переноса, где рассматривается распространение света отдельно через каждый элемент (система с невзаимодействующими элементами). Метод матрицы переноса может быть использован для учета дополнительных отражений от буферного слоя и получения уравнения (3) для многослойной структуры (метаповерхность/воздушный зазор/ буферный слой SiO₂/Si подложка).

Для s > 15 нм как МДР, так и ЭДР хорошо определены [Рисунок1.7 б)-д)] и согласие между численным моделированием и полуаналитическими расчетами спектра отражения является хорошим [Рисунок1.7 ж), и)]. Хотя провал в отражении, связанный с МД-резонансами, исчезает при s > 30 нм, он хорошо описывается моделью системы невзаимодействующих элементов и связан с интерференцией волн, отраженных от буферного слоя.

Подводя итог, мы доказали, что можно получить нулевой коэффициент отражения от высокоотражающей подложки с наноструктурированным покрытием для длины волны между



а) Схематический вид квадратного периодического массива нанодисков поверх Si подложки с тонким промежуточным слоем SiO₂ (толщиной *s*)

б) Пропускание метаповерхности без подложки и буферного слоя (d = 350 нм)
в) Поглощение массива нанодисков на подложке для различной толщины буферного слоя s = 0-50 нм (результаты численного моделирования всей структуры, d = 350 нм)
г)-ж) Моды наночастиц в отсутствие г),е) и присутствие д),ж) буферного слоя диоксида кремния (s_c = 15 нм): г),д) Амплитуда магнитного поля на длине волны МДР (λ_{MD} = 513 нм)
в обоих случаях с одинаковой цветовой палитрой и е),ж) амплитуда электрического поля на длине волны ЭДР (λ_D = 448 нм) в обоих случаях с одинаковой цветовой палитрой и е),ж) амплитуда улектрического поля на длине волны ЭДР (λ_D = 448 нм) в обоих случаях с одинаковой цветовой палитрой.
з)-и) Спектры отражения для массива из нанодисков на буферном слое SiO₂ и Si подложке для различной толщины буферного слоя: з) численное моделирование и и) вычисления методом матрицы переноса (цветовая палитра одинакова для обеих панелей). Красная пунктирная линия соответствует s_c = 15 нм, так что для s > s_c представлены оба резонанса, а полуаналитическая модель дает результаты, которые хорошо согласуются с численным моделированием.

Рисунок 1.7 – Отражение от метаповерхности на основе кремниевых дисков

ЭДР и МДР наночастиц. Эффект наблюдается из-за деструктивной интерференции волн, отраженных от метаповерхности и подложки, что подтверждается полуаналитической моделью. Мы численно продемонстрировали возможность широкополосного антиотражающего эффекта (длина волны 300-800 нм) с покрытием из неупорядоченного массива наночастиц на кремниевой подложке. Наконец, мы показали, что для массива нанодисков на буферном слое с низким показателем преломления толщиной 15-30 нм моды не просачиваются в кремниевую подложку, а наша модель достаточно хорошо описывает антиотражающие свойства метаповерхности. В заключение этой главы, можно заключить, что мы теоретически изучили магнитные кремниевые поверхности на диэлектрических подложках с различной диэлектрической проницаемостью и проанализировали роль высокого отражения подложки. Мы применили полуаналитическую модель несвязанных элементов для описания антиотражающего эффекта, и было показано, что модель действительна для всех диэлектрических метаповерхностей поверх подложек с высоким показателем преломления и хорошо согласуется с численными результатами. Подчеркнем, что отстутствие взаимодействия вкладов метаповерхностей и подложек и простота модели позволяют понять основной механизм подавления отражения от сильно рассеивающих наночастиц поверх подложки с высоким показателем преломления. Мы показали, что такая система демонстрирует широкополосную нулевую отражательную способность для длин волн между электрическим и магнитным дипольными резонансами. Это происходит из-за деструктивной интерференции между отраженной от подложки волной и волнами, рассеянными индуцированными электрическими и магнитными дипольными моментами наночастиц. Мы показали, что это условие выполняется для длины волны между электрическим и магнитным дипольными резонансами, когда их моменты сдвинуты по фазе на ?. Этот режим приводит к сильному обратному рассеянию от метаповерхности, что позволяет компенсировать отраженное от подложки поле и достигать почти нулевого полного отражения от метаповерхностей на подложке с высоким показателем преломления. Антифазное условие Керкера противоположно более частому синфазному условию, которое приводит к сильному прямому рассеянию от метаповерхности, когда электрические и магнитные диполи находятся в фазе. Мы продемонстрировали, что эффект антиотражения можно наблюдать и для нанозерной метаповерхности поверх кремниевой подложки. Для этого мы предложили отделить нанодиски от подложки с высоким индексом тонким промежуточным слоем кремнезема толщиной 15-30 нм и продемонстрировать возможность получения деструктивной интерференции между отраженными от метаповерхности и субстратом волнами. Совокупное отражение почти независимых наночастицрассеивателей обеспечивает антиотражающий эффект и делает его нечувствительным по отношению к искажениям межчастичного расстояния. В частности, мы разработали структуру с неупорядоченным массивом наносфер и численно продемонстрировали подавление широкополосного отражения: коэффициент отражения составляет менее 10% на длине волны 300-650 нм, что лучше, чем стандартный четвертьволновый слой нитрида кремния. Основной механизм, а именно возможность деструктивной интерференции между волнами, отраженными от подложки и рассеянными мультиполями, может быть использован для подавления отражения в узких или широких спектральных полосах. Это означает, что наибольшее влияние оказывают размер и средняя плотность наночастиц, в то время как точное местонахождение наночастиц оказывает меньшее влияние. Эффекты антиотражения, рассмотренные в этой главе, подтверждаются недавними экспериментальными результатами [43-46], которые, среди прочего, подтверждают важность физической модели, предложенной в настоящей работе. Влияние подложки с высоким показателем преломления имеет решающее значение для проектирования оптических метаповерхностей и фотовольтаических элементов, обогащенных наночастицами.

В результате, нами сформулирована теоретическая модель, позволяющая разрабатывать метаповерхности усиливающие сигнал комбинационного рассеяния за счет подавления отражения упруго рассеянного оптического сигнала. В текущей главе представлена полуаналитическая модель, позволяющая определять параметры метаповерхности, с помощью которой можно будет достичь максимального усиления комбинационного рассеяния света. Модель основывается на использовании метода матриц переноса и позволяет рассматривать сферические и цилиндрические массивы диэлектрических структур на подложке из диэлектрика с высоким показателем преломления. 2 Формулировка теоретической модели усиления флюоресценции и флюоресцентного резонансного переноса энергии от диэлектрических и гибридных метаповерхностей

Метаповерхности – это двумерные аналоги метаматериалов, упорядоченных искусственных структур с характерным масштабом меньшими, чем длина волны. Оптическими свойствами подобных структур можно управлять за счет модификации их параметров, ключевую роль среди которых играет структура и форма каждого мета-атома – элементарной ячейки в метаматериале. Для исследования свойств взаимодействия флюоресцентных иснточников с метаповерхносятми мы прежде всего изучили свойства взаимодействия квантовых источников с отдельными мета-атомами.

2.1 Усиление флюоресценции вблизи диэлектрических наноструктур

Мета-атом (или наноантенна), взаимодействующая с наноразмерным источником одиночных фотонов, например, флюоресцентным атомом или молекулой, может обеспечить увеличение интенсивности излучения и изменить диаграмму направленности излучения, тем самым повысив эффективность вывода излучения. Взаимодействие источника излучения с сильно локализованным полем вблизи наноструктуры может привести к увеличению фактора Парселла, который задается отношением:

$$F = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P_{rad}}{P_{rad}^0} \tag{2.1}$$

, где γ – скорость распада, $P_{rad} = \int_{\Omega} p(\theta, \varphi) d\Omega$ – полная мощность, излученная в дальнюю зону θ и φ – углы сферической системы координат, $d\Omega$ – телесный угол, индекс 0 обозначает соответствующую величину в свободном пространстве. В свою очередь направленность наноантенны определяется как

$$D = \frac{4\pi}{P_{rad}} \max(p(\theta, \varphi)), \qquad (2.2)$$

где $\max(p(\theta, \varphi))$ – плотность потока энергии, излученной в направлении основного лепестка диаграммы направленности.

Предположим, что флюоресцентный источник квантовый излучатель. Рассмотрим произвольно излучающий электрический диполь с дипольным моментом *d* в присутствии произвольно неизлучающего объекта. Общее электрическое поле, созданное диполем, может быть разложено на две части:

$$E(r_d) = E_{11}(r_d) + E_{12}(r_d)$$

Здесь $E_{11}(r_d)$ – поле, созданное диполем ("1") в отсутствии объекта ("2") и $E_{12}(r_d)$ – поле, рассеянное объектом.

Таким образом, полная мощность, излучаемая в среду, будет определяться объемом Vизлучающего диполя и плотностью электрического тока j в этом объеме. Таким образом, $P = P_{11} + P_{12}$, где $P_{11} = P_{rad}^0$, а $P_{12} = -1/2Re \left[E_{12}(r_d) \int_V j_1^*(r) dV \right]$.

С учетом того, что размер квантовый источник достаточно мал, то его можно рассматривать как точечный дипольный излучатель (объем мал), поэтому

$$P_{12} = -\frac{\omega}{2} Im(d_1^* E_{12}(r_d)).$$
(2.3)

При этом выражение для фактора Парселла может быть записано как

$$F = \frac{P_{11} + P_{12}}{P_{11}} = 1 + \frac{6\pi\varepsilon_0}{|d_1|^2 q^3} Im(d_1^* E_{12}(r_d)).$$
(2.4)

где d – величина дипольного момента перехода. Переписав полученное выражение в терминах входных импедансов и функции Грина, получим $P = P_{11} + P_{12} = |I_1|^2 (R_{0,rad} + R_{12})$, где $I_1 = i\omega d_1/l_1$ – эффективные токи, а l_1 – эффективная длина диполя 1.

Полученное выражение может быть переписано как $F = P/P_{11} = R_{rad}/R_{0,rad}$. Известно, что входное сопротивление короткого диполя эквивалентно сопротивлению излучения, когда диссипативные потери внутри антенны пренебрежимо малы. Таким образом, если излучатель мал, можно записать эквивалентное уравнение фактора Парселла произвольного объекта для эмиттера с низкими потерями (эквивалентно для квантового или классического эмиттера):

$$F = \frac{R_{in}}{R_{0,in}} = \frac{Re(Z_{in})}{Re(Z_{0,in})}.$$
(2.5)

Таким образом, в некоторых случаях, можно измерять или рассчитывать входные импедансы ($Z_{0,in}$ и Z_{in}) эмиттера в отсутствии и присутствии объекта. Также полученное отношение позволяет проводить прямые измерения/вычисления фактора Парселла через действительную часть импедансов. Так, фактор Парселла для дипольного излучателя альтернативно определяется изменением резистивной части его входного импеданса. Безызлучательные потери сосредоточены внутри R_{in} , так как добавочное сопротивление R_{12} не является полностью излучательным. Взаимная связь эффективно перераспределяет потери объекта в излучатель. Это позволяет применять расчетные пакеты и моделировать точечный диполь как очень короткий диполь идеально проводящей нити, возбуждаемой идеальным источником тока. Так как она имеет конечную длину, этот диполь имеет определенный конечный импеданс, с реальной частью $R_{0,in}$ как входное сопротивление. В присутствие произвольного объекта, входное сопротивление диполя меняется. Входной импеданс получается из точного моделирования с использованием любого расчетного пакета. Этот метод применим для нанооптики, а также применим к системам с потерями и без них.

В ходе выполнения проекта было проведено численное моделирование взаимодействия флю-



а) – схематическое изображение модели,

b) - фактор Перселла в предложенной геометрии,

c) - распределение амплитудного значения электрического поля на длине волны излучения квантового истоника (637 нм),

d) - коэффициент вывода излучения кремниевой наноантенной в сравнении со стеклянной подложкой.

Рисунок 2.1 – Результаты численного моделирования взаимодействия одиночного флюоресцентного источника с диэлектрической наноантенной.

оресцентных источников, расположенных на поверхности кремниевой наноантенны представлено на Рисунок 2.1. Геометрия наноантенны - высота диска = 220 нм, диаметр диска = 460 нм. Установлена, что такая геометрия позволяет получить большое значение фактора Парселла (более 5) Рисунок 2.1. Распределение амплитудного значения электрического поля показывает, что большая часть излучения излучается от подложки Рисунок 2.1 с). В свою очередь отношение мощности, излучаемой строго вверх флюоресцентным источником, лежащим на кремниевом диске и мощности излучаемой таким же флюоресцентным источником, лежащим на стеклянной подложке, демонстрирует увеличение сигнала в 3 раза, на рабочей частоте Рисунок 2.1 d). Проведенное моделирование показывает, что при помощи диэлектрических (кремниевых) наноантенн можно получить увеличение коэффициента вывода излучения в 3 раза больше по сравнению со стеклянной подложкой. Это достигается за счет увеличения фактора Парселла, управления диаграммой направленности и большой эффективности наноантенны ввиду малых потерь. Кроме того, наноантенна работает как приемная, увеличивая вероятность взаимодействия фотона и флюоресцентного источника.

Стоит отметить, что эффект Парселла, обычно описывающийся как изменение скорости

спонтанного испускания осциллятора в присутствие резонатора, в плазмонике обычно связан с большим усилением локального поля в областях с повышенной интенсивностью электромагнитного поля, возникающих благодаря возбуждению поверхностных плазмонов. В свою очередь, в высокоиндексных диэлектрических наноантеннах ввиду больших излучательных потерь, такая локализация недостижима. В ходе выполнения проекта, было продемонстрировано достижение больших значений фактора Парселла в конечной цепочке кремниевых наноантенн, которая может рассматриваться в качестве составного элемента диэлектрической метаповерхности (Рисунок 2.2). Такой эффект становится возможным благодаря усилению темных мод на краях наночастиц (как схематически представлено на Рисунок2.2 а), которые представляют особый тип мод, невозбуждаемых плоской волной. Когда наноструктура облучается точечным дипольным источником, эти моды возбуждаются, влияя на локальную плотность состояний. Почти нулевая групповая скорость на краях приводит к существенному увеличению локальной плотности состояний. Таким образом, если локальное усиление поля наноструктурой не достаточно большое, большое значение фактора Парселла может быть достигнуто через пространственное расположение наноантенн и источника излучения. Также установлено, что количество наноантенн в цепочке оказывает влияние на величину Фактора Парселла (Рисунок 2.2 b). Так увеличение наноантенн от 2 до 14 приводит к увеличению фактора Парселла с 10 до 120. Распределение магнитного поля и диаграмма направленности излучения для 8 наноантенн в цепочке показывают, что при максимальном значении фактора Парселла, магнитные диполи каждой пары наночастиц осциллируют в противофазе. В этом режиме излученный свет локализован в цепочке, и диаграмма рассеяния имеет два узких лепестка, направленных вдоль цепочки.

Например, на Рисунок 2.2 представлены зависимости фактора Парселла от частоты для цепочки из 14 наноантенн для параллельной (L-диполь) и перпендикулярной (T-диполь) ориентации дипольного излучателя, при этом каждая наноантенна поляризована в противофазе относительно соседних наноантенн. Объяснить природу узкого резонанса фактора Парселла помогает случай бесконечной цепочки диэлектрических наноантенн в форме сфер с периодом 200 нм и радиусом 70 нм. В этом случае использована модель диполь-дипольного взаимодействия. Набор собственных мод состоит из 4 ветвей: поперечные электрическая и магнитные моды - TE и TM соответственно, продольные электрические и магнитные моды - LE и LM соответственно. Соответствующие дисперсионные кривые $\omega(q)$ показаны для этих мод на Рисунок 2.2 с). Фактор Парселла для диполя, поляризованного вдоль (L-диполь) и перпендикулярно (T-диполь) к оси цепочки, состоящей из 14 наноантенн, легко сравнить с собственными модами. Многократное усиление фактора Парселла предсказано для T-диполя на частоте соответствующей TM-моде краевого состояния. Имея почти нулевую групповую скорость, моды цепочки имеют дивергентную плотность состояний из-за сингулярности Ван Хова в бесконечной 1D структуре, что может приводит к большим значениям фактора Парселла. Однако высокое значение фак-



а) Схематическое изображение модели (период 200 нм, радиус наночастиц 70 нм)

б) Зависимость фактора Парселла от количества наноантенн в цепочке, распределение магнитного поля для цепочки из 8 наноантенн, а также диаграмма направленности для той же структуры

с) Спектр усиления фактора Парселла для Т и L поляризаций дипольного излучателя для конечной цепочки из 4 наноантенн, а также дисперсионные кривые собственных колебаний в бесконечной цепочке наноантенн

d) Экспериментальная верификация эффекта усиления фактора Парселла для цепочки из 10 наноантенн.

Рисунок 2.2 – Исследование эффекта Парселла в цепочках диэлектрических наноантенн.

тора Парселла наблюдается для ТМ-мод и не наблюдается для L-поляризованного диполя во всем спектре. Объяснение этого эффекта лежит в симметрии мод краевых состояний. Результаты численного моделирования были верифицированы в модельном эксперименте и показали хорошее согласование с экспериментальными данными Рисунок 2.2 d). Небольшое отличие численных и экспериментальных данных может быть объяснено небольшим отличием в условиях возбуждения наноантенн.

2.2 Усиление флюоресценции вблизи гибридных наноструктур

Особый интерес для реализации проекта имеют гибридные системы, состоящие из металлических и диэлектрических компонент. В рамках работы над проектом были сформулированы модели, описывающие оптические свойства гибридных наноатненн как основных элементов метаповерхности.

В качестве наиболее простой системы была рассмотрена гибридная система на основе кремниевой частицы с металлической оболочкой. Численный анализ оптических свойств такой наноантенны в коммерческом программном обеспечении CST Microwave Studio показал, что распределение электромагнитного поля вокруг наночастицы содержит три пика, соответствующих трем резонансам (Рисунок 2.3 a) - электрический дипольный (ED), магнитный дипольный (MD)



а) Рассчитанная карта рассеяния для симметричной гибридной наноантенны с отношением $R_2/R_1 = 1.5$ и переменным внутренним радиусом R_1 .

b) Рассчитанная зависимость фактора Парселла для диполя внутри кремниевой оболочки, расположенным на расстоянии dr от поверхности золотого ядра. $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 90$ нм.

Вставка отображает рассчитываемую геометрию и спектр рассеяния наноантенны.

Рисунок 2.3 – Спектр рассеяния и коэффициент усиления темпа спонтанной эмиссии в гибридных слоистых наночастицах.

и магнитный квадрупольный (MQ) резонанс.

Кроме того, численные расчеты показывают, что симметричная наноантенна обладает большим значением фактора Парселла в диэлектрической оболочке вследствие возбуждения мультипольных мод в металлическом ядре. На рисунке 2.3 b) показано, что симметричная гибридная наноантенна демонстрирует большое значение фактора Парселла на длине волны около 700 нм для точечных диполей внутри кремниевой оболочки, а также сравнительно маленький вклад MD и MQ резонансов в фактор Парселла.

В отличие от концепции симметричной гибридной наноантенны, антисимметричная (Рисунок 2.4) имеет ряд преимуществ. Такие наноантенны могут быть изготовлены стандартными методами литографии, а оптические свойства ее (рассеяние, пропускание, диаграмма направленности и др.) могут быть необратимо перестроены за счет изменения конфигурации плазмонной компоненты – от дисковой конфигурации к сферической конфигурации плазмонной компоненты.

Возможность широкомасштабного изготовления таких наноструктур методом литографии открывает возможность создания гибридной метаповерхности с изменяемыми оптическими свойствами. В качестве составного элемента такой метаповерхности можно рассматривать систему из двух гибридных наноантенн – гибридных димеров (Рисунок 2.4).

Численное моделирование показывает, что последовательная модификация золотой наночастицы приводит к сдвигу электрического дипольного резонанса золотой наночастицы к магнитному дипольному резонансу кремниевой, а также усилению электрического поля в зазоре между наночастицами в 3 раза.



 а) Численно рассчитанные спектр отражения от гибридной наноантенны с дисковой конфигурацией плазмонной части

 б) Численно рассчитанное распределение электрического поля наноантенны с дисковой конфигурацией плазмонной части

в) Численно рассчитанные спектр отражения от гибридной наноантенны со сферической конфигурацией плазмонной части

г) Численно рассчитанное распределение электрического поля наноантенны со сферической конфигурацией плазмонной части

Рисунок 2.4 – Коэффициент отражения и распределение полей в асимметричных гибридных системах

2.3 Резонансный перенос энергии между диэлектрическими наноантеннами

Для целей реализации проекта необходима разработка наноантенн, позволяющих эффективно производить энергии света в излучение высших гармоник, в частности, для генерации второй гармоники. В принципе, эффективность нелинейного преобразования оказывается относительно низкой из-за малого сечения поглощения нелинейных наночастиц. Для решения этой проблемы предлагается использовать перенос энергии между двумя резонансными диэлектрических наноантенами по аналоги с эффектом флюоресцентного резонансного переноса возбуждения между двумя квантовыми излучателями.

Мы предлагаем теоретическую модель системы нанодимера, состоящего из наночастицы из титаната бария $BaTiO_3$ и кремниевой наночастицы ($BaTiO_3$ – диматер 260 нм/ Si – диаметр 360нм). Такой димер работает как наноантенна, эффективно аккумулируя свет на фундаментальной длине волны благодаря магнитному дипольному резонансу кремниевой наночастицы, и испуская вторую гармонику на резонансе частицы из титаната бария (Рисунок 2.6 а)). Мы



 a) Спектры рассеяния гибридных димеров с разной степенью модификации золотой наночастицы

b) Распределение локального электрического поля для длины волны 670 нм.

Рисунок 2.5 – Коэффициент отражения в димерах на основе асимметричных гибридных наноантенн

рассмотрели две различных ориентации кристаллической решетки частицы BaTiO₃, от которой зависит эффективность генерации второй гармоники. Результаты моделирования показали, что использование кремниевой наночастицы как собирающей антенны приводит к значительному усилению генерации второй гаромники наночастицей BaTiO₃ (Рисунок 2.6 b)) и к изменению в структуре мод нанодимера. Численные расчеты были проведены с использованием среды численного моделирования COMSOL Multiphysics.

Аналогичный подход может быть реализован при рассмотрении резонансного переноса энергии в гибридной системе между плазмонной наночастицей, обладающей поверхностным плазмонным резонансом, и диэлектрической частицей титаната бария. При этом наблюдается эффективный перенос возбуждения между наночастицами, а также повышение эффективности генерации второй гармоники от нелинейной диэлектрической наночастицы.

Результаты данных исследований были представлены на двух международных конференциях:

- Days on diffraction 2017, 19-23 июня, г. Санкт-Петербург, Россия;

– 9th International conference on materials for advanced technologies 2017, 18-23 июня, Сингапур.





- b) Усиление генерации второй гармоники в ВаТіО₃-Si нанодимере по сравнению с одиночной частицей ВаТіО₃.
- Рисунок 2.6 Спектры рассеяния и коэффицент усиления генерации второй гармоники за счет переноса энергии между двумя диэлектрическими наночастицами в димере

3 Разработка диэлектрических и гибридных метаповерхностей

На данном этапе работы были разработаны и изготовлены диэлектрические и гибридные метаповерхности на основе кремниевых и золотых наносистем. Сферические диэлектрические частицы в вакууме обладают вырожденными электрическим и магнитным дипольными резонансами. Для эллипсоидов или цилиндров конечной высоты с эллиптическим основанием, расположенных на диэлектрической подложке, вырождение снимается. Режим гиперболической метаповерхности (наиболее интересной с точки зрения практических применений) реализуется в частотной области между электрическими резонансами рассеивателей.

Положение электрических и магнитных дипольных резонансов диэлектрических частиц определяется их линейными размерами и показателем преломления. Оценить положение резонансов можно как:

$$\lambda_{\rm res} \sim n_{\rm p} L$$
 (3.1)

Здесь L - характерный линейный размер диэлектрической частицы, $n_{\rm p}$ - ее показатель преломления.

Для отсутствия радиационных потерь поверхностных волн, обусловленных дифракцией в подложку с показателем преломления n_s необходимо, чтобы их дисперсионные ветви лежали под световым конусом в первой зоне Бриллюэна, т.е. должно быть выполнено условие

$$\frac{a}{L} < \frac{n_p}{2n_s}.\tag{3.2}$$

Для кремниевых наночастиц на подложке SiO₂ в диапазоне длин волн 500-700 нм должно выполняться условие

$$a < \frac{4}{3}L. \tag{3.3}$$

Например, для кремниевых цилиндров высотой и диаметром 100 нм зазор между ними не должен превышать 30 нм. Технологически создать такую метаповерхность крайне сложно.

Избежать этих ограничений можно, используя в качестве рассеивателей, составляющих метаповерхность, металлические частицы. Их резонансные частоты определяются главным образом не размерами частиц, как в случае диэлектрических рассеивателей, а плазменной частотой металла.

Важным отличием металлических рассеивателей от диэлектрических является отсутствие магнитного дипольного резонанса, что существенно упрощает аналитическое описание такой системы.

Металлическая некиральная наночастица обладает тремя плазмонными резонансами, от-

вечающими колебаниям электронного газа в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Уменьшая один из линейных размеров частицы (например, высоту) можно сместить соответсвующий плазмонный резонанс в более коротковолновую область, исключив его из диапазона рассматриваемых частот. Таким образом, малость поляризуемости металлических частиц в направлении, перпендикулярном плоскости интерфейса, позволяет рассматривать массив металлических наночастиц как метаповерхность.

Дизайн метаповерхности, состоящей из металлических анизотропных частиц, был определен в результате серии численных экспериментов по пропусканию и отражению.

Параметры метаповерхности				
Период	300	$_{\rm HM}$		
Высота цилиндров	40	$_{\rm HM}$		
Материал подложки	SiO_2			
Больший диаметр цилиндров	200	$_{\rm HM}$		
Меньший диаметр цилиндров	100	$_{\rm HM}$		

Таблица 3.1 – Параметры плазмонной метаповерхности



Рисунок 3.1 – Дизайн гиперболической метаповерхности на основе золотых анизотропных наночастиц.

Требования к параметрам метаповерхности (период структуры, длины полуосей и высота цилиндрических частиц) выбирались, в частности, руководствуясь располагаемыми технологическими возможностями, а также требованиями к высокому качеству напыляемых золотых пленок. Исходя из этих требований, высота золотых нанодисков была выбрана равной 40 нм. Меньшая и большая оси эллиптического основания анизотропных частиц были выбраны равными 100 нм и 200 нм соответственно. Такой выбор обеспечил резонансные плазмонные отклики в направлениях осей X и Y, лежащие в видимом спектральном диапазоне, при этом максимально разнесенные по частоте. Параметры метаповерхности, сформулированные в результате серии численных экспериментов, приведены в таблице 3.1. Эскиз дизайна гиперболической метаповерхности на основе золотых анизотропных наночастиц показан на Рисунок 3.1.



Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения изготовленных метаповерхностей, образованных цилинрическими дисками с круглым основанием диаметром 100 нм (слева), с эллиптическим основанием 100 нм X 200 нм (в центре), с круглым основанием 200 нм (справа).



Рисунок 3.3 – (a), (b) и (c) Изображения метаповерхностей из золота с различными периодами, полученные в сканирующем электронном микроскопе.

(d) и (e) Темнопольное изображение метаповерхности в s и p поляризованном свете, соответственно

Метаповерхности, образованные субволновыми золотыми наночастицами в форме цилиндров с эллиптическим основанием на подложке кварца низкой шероховатости (порядка 2.5 нм), изготавливались методом литографии сфокусированным электронным пучком. Перед проведением экспонирования электронного резиста на основе полиметилметакрилата (ПММА), нанесенного на непроводящую подложку, для снятия заряда методом термического распыления осаждался тонкий золота. Слой металла толщиной 10 нм не задерживает электроны высокой энергии (25 кэВ), при этом обладает достаточной проводимостью и предотвращает локальное накопление заряда в местах проведения экспонирования. Перед проявлением проэкспонированного резиста слой золота селективно удалялся в растворе йодида калия (КІ). После проявления резиста с помощью метода термического распыления проводилось нанесение золота. Толщина наносимой пленки золота определяла высоту наночастиц, образующих метаповерхность. Затем проводилась процедура взрывного удаления (lift off) остатков резиста. Параметры полученных образцов метаповерхностей контролировались при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для создания упорядоченных массивов наночастиц из кремния, золота и гибридов (кремнийзолото), как отражено в плане на 2017 год, необходимо было использовать комбинацию методов электронно-лучевой литографии, металлического напыления, взрывной литографии и газофазного химического травления. В результате получены упорядоченные массива золотых и кремниевых (Рисунок 3.1) наночастиц на поверхности плавленого кварца. Данные структуры можно назвать метоповерхностями, поскольку в дальнейшем они использовались в оптических экспериментах, где наблюдался процесс взаимодействия с излучением, длина волны (600-900 нм) которого была больше периода ряда полученных наноструктур. Характеризация метаповерхностей проводилась как сканирующей электронной микроскопией (Carl Zeiss, Neon 40), так и спектроскопией пропускания и рассеяния на уникальной установке в Университете ИТМО (Система ввода-вывода излучения с тремя независимыми оптическими каналами и вспомогательными оптико-механическими элементами для стыковки сканирующего зондового микроскопа с микроспектрометром Horiba LabRam). Характерные периоды полученных структур составили от 200 до 900 нм с вариацией диаметров отдельных наночастиц от 100 до 300 нм и высотой структур 100-150 нм. Площади изготовленных метаповерхностей также варьировались от 10 мкм² до 2 мм² для удобства в дальнейшем культивирования на них клеточных культур. Для кремниевых и гибридных метаповерхностей Рамановской спектроскопией было установлено, что кремниевые элементы имеют аморфную природу. Исследование метаповерхностей оптическими методами было необходимо для установления резонансных эффектов, выраженных в виде узких провалов в оптических спектрах в ближнем ИК диапазоне. Данная особенность метаповерхностей была достигнута для дальнейших задач проекта по высаживанию биологических объектов на поверхности и резонансного их взаимодействия с излучением.

4 Исследование линейных оптических свойств метаповерхностей

Для последующего изучения линейных оптических свойств анизотропных метаповерхностей в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах, была изготовлена серия образцов, представляющих собой периодические массивы субволновых наночастиц из золота на подложках плавленного кварца. Оптические свойства образцов метаповерхностей характеризовались методами спектроскопии отражения и пропускания в геометрии нормального падения с поляризационным разрешением. Схема реализованной установки приведена на Рисунок 4.1.

Экспериментальные данные сопоставлялись с результатами численного моделирования, позволявшего получить данные не только об амплитуде, но и о фазе комплексного коэффициента отражения S₁₁. На основании полученных значений S-параметра производилась экстракция вещественной и мнимой частей эффективной поверхностной проводимости, в свою очередь опи-



Рисунок 4.1 – Схема установки спектроскопии отражения. Коллимированный луч, поступающий из источника суперконтинуума, после аттенюации мощности с помощью ряда параболических зеркал фокусируется сквозь полуцилиндр из селенида цинка на поверхности образца, находящегося в оптическом контакте с плоской поверхностью полуцилиндра и закрепленного на поворотном устройстве. Свет, отраженный от поверхности образца, улавливается еще одним параболическим зеркалом, находящимся на внешнем поворотном устройстве, и фокусируется на торце оптического волокна, отправляющего сигнал на

спектрометр.

сывающей свойства интерфейсных состояний, поддерживаемых метаповерхностью.



wavelength (nm)

Рисунок 4.2 – (a), (b) Оптические спектры пропускания диэлектрических метаповерхностей. (c) и (d) Рассчитанные и измеренные спектры отражения метаповерхностей на основе золота для различных поляризаций излучения.

Исследование метаповерхностей оптическими методами было необходимо для установления резонансных эффектов, выраженных в виде узких провалов в оптических спектрах в ближнем ИК диапазоне (Рисунок 4.2). Данная особенность метаповерхностей была достигнута для дальнейших задач проекта по высаживанию биологических объектов на поверхности и резонансного их взаимодействия с излучением.

Для исследования дисперсии поверхностных волн на метаповерхностях исследовательским коллективом была реализована установка спектроскопии отражения в геометрии Отто с угловым разрешением. В этой конфигурации свет падает на образец сквозь полусферическую или полуцилиндрическую призму с показателем преломления, превышающим показатель преломления подложки, на которую нанесена метаповерхность. Поверхностные волны при этом возбуждаются за счет нарушения полного внутреннего отражения на границе призмы и воздушного зазора между призмой и метаповерхностью. Эффективность возбуждения определяется толщиной воздушного зазора и может контролироваться путем регулирования силы прижима образца к плоской стороне призмы.

5 Экспериментальное исследование усиления рамановского рассеяния вблизи метаповерхностей

Чтобы выявить особое влияние электрических (ED) и магнитных (MD) дипольных резонансов изготовленных метаповерхностей на упругое и неупругое рассеяние оптического излучения, были исследованы две геометрии пдадения света: нормальное и угловое. В первом случае исследование проводится в схеме отражения (R-схема), где объектив Mitutoyo M Plan Apo NIR 50 × 0,42 NA используется как для освещения диска, так и для сбора обратно рассеянного света. В качестве источника света используется белая галогеновая лампа HL-2000 FHSA Ocean Optics; в качестве спектранализатора мы используем коммерческий конфокальный спектрофотометр Horiba LabRam с охлаждаемой ПЗС-матрицей камеры (Andor DU 420A-OE-325) и дифракционной решеткой с разрешением 600 штр/мм. Полученные спектры показывают выраженное красное смещение пика отражения с увеличением диаметра дисков, указывающего, что чем больше диск, тем меньше частота их резонансов, что коррелирует с теорией Ми-резонансов.

Неупругое или комбинационное рассеяние (КР) на кремниевых нанодисках изучается на одной и той же установке, но источником света является Не-Ne-лазер с длиной волны 632,8 нм, который разрезается полосным фильтром при отражении. Поскольку сигнал КС содержит информацию о энергии фононов, он является неотъемлемым свойством кристаллических твердых веществ. В нашем случае диски в кристаллическом кремнии ожидается линия, связанная с возбуждением фононов в диапазоне ≈520 см⁻¹ и шириной 4,5 см⁻¹ (Рисунок 5.1 (с)). Интригует то, что эффективность сигнала КР может быть модулирована геометрией: при попадании возбуждающего излучения на резонанс происходит локальные усиление электромагнитного поля, что приводит к усилению неупругого рассеяния; при отходе от резонанса КР оказывается подавленным. Здесь мы показываем что кремниевые нанодиски удовлетворяют одной и той же ситуации (Рисунок 5.1 (d)): когда поглощение (1-R) возбужденного свет увеличивается, сигнал КС должен увеличиваться линейно; однако мы видим пик КС для дисков с диаметром ≈350 нм и 1,5-кратное усиление относительно самых маленьких и самых больших дисков.

Изучение упругого и неупругого рассеяния в угловой геометрия отличается от нормальной тем, что угол дает дополнительные степени свободы для возбуждения иных мод дисковых резонансов. Это может быть легко изучено в схеме микроскопии темного поля, где верхний объектив Mitutoyo M Plan Apo NIR 10×0.26 NA используется для освещения образца поляризованным светом при угле 65° к нормали поверхности, а второй Mitutoyo M Plan Apo NIR 50×0.42 NA используется для сбора рассеянного света. Световой источник и анализатор спектра остаются неизменными.

В отличие от отражения (Рисунок 5.1 (b)), упругое рассеяние в геометрии темного поля (ТП) содержит информацию о более широком спектре возможных резонансах интересующего образца. Здесь s- и p-поляризованный белый свет предназначен для идентификации различных резонансов кремниевых нанодисков с варьирующимися диаметрами (Рисунок 5.2 (a, b)). Малая модуляция кривых TП обусловлены геометрическими дефектами дисков, таких как остатки резиста и склон боковых поверхностей. Красное смещение TП с увеличением размера нанодисков обнаруживают существование резонансов Ми в этих наночастицах, которые сильно зависят от их геометрии и размеров. Что касается КР, то в нем этот эффект также отражен: s- и p-



Рисунок 5.1 – (а) Изображения сканирующей электронной микроскопии для нанодисков кремния с диаметром (периодом) 140 (390) нм, 190 (446) нм, 230 (490) нм, 300 (540) нм, 350 (600) нм, 390 (640) нм, 460 (680) нм, 500 (730) нм и 560 (790) нм.

(b) Спектры отражения для дисков с соответствующими диаметрами.

(с) Рамановское (неупругое) рассеяние света на объемном кремнии (поверхность) и кремниевых нанодисках с соответствующими диаметрами при нормальном падении света.

(d) сигнал КР и поглощения (1-R) дисков по сравнению с их диаметрами.

поляризованный когерентный свет (632,6 нм) инициирует неупругое рассеяние, но резонансный характер дисков, изменяющихся для s- и p-света может модулировать сигнал KP (Pucyhok 5.2 (c, d)). Для s-поляризованного света мы видим один максимум для 350 нм, которые коррелируют с нормальной геометрией (Pucyhok 5.1(c, d)). Однако p-поляризованный свет инициирует два отдельных пика в RS для 140 нм и 460-нм диски.



Рисунок 5.2 – (a, b) Упругое рассеяние поляризованного белого света на кремниевых нанодисках с соответствующими диаметры в схеме спектроскопии темного поля. (c, d) Рамановское (неупругое) рассеяние света на объемной кремниевой подложке (поверхностьи) и кремниевых нанодисках с соответствующими диаметрами в геометрии темного поля.

6 Экспериментальное исследование флюоресцентного резонансного переноса энергии вблизи метаповерхностей

Для исследования флюоресценции объектов, в том числе ее усиления с помощью диэлектрических и гибридных систем и метаповерхностей был проведен ряд исследований. В частности, были подготовлены образцы, наночастиц, функционализированные молекулярными соединениями.

Для функционализации кремниевых и германиевых наночастиц высокомолекулярными соединениями (альбумин, двухцепочечная ДНК), белки переводились в буферные растворы с рН 7 с концентрацией не более 10 г/л. Альбумин и ДНК высаживались капиллярным методом на вращающуюся кварцевую подложку с 60 нм слоем золота, на которое заранее наносились кремниевые или германиевые наночастицы лазерным методом печати, либо после осаждения белков наносились наночастицы методом переноса. В процессе вращения в воздушной атмосфере, излишки буфера испарялись, а белки осаждаться на поверхностях наночастиц или чистого золота с частичным сохранением активности при комнатной температуре. В результате формировались 2 типа структур – наночастицы, покрытые слоем белков (протеиновая корона), и нанополости с монослоем белка внутри. Оптическая характеризация проводилась методами конфокального Рамановского рассеяния и темнопольной оптической спектроскопией (Рисунок 6.1). Было установлено, что альбумин сохранял свою структуру, а, следовательно, частичную активность, в процессе осаждения на наночастицы и золото (Рисунок 6.1), однако двуцепочечная ДНК не демонстрировала характерных пиков в рассеянии, что могло означать слабую адгезию с наночастицами, в результате которой наблюдалось малое количество контактов между наночастицами и белком. Спектры рассеяния (Рисунок 6.1 (с)) кремниевых наночастиц, покрытых альбумином, в темнопольной геометрии демонстрировали перекрытие оптических резонансов Ми типа наночастиц, лазерной накачки 632.8 нм и Рамановских линий рассеяния альбумина. Это достигалось перебором наночастиц с требуемыми резонансами, расположенных на золотой пленке, выбором лазерной линии и было необходимо для эффективного взаимодействия структуры наночастица-белок со светом.

Функционализация наночастиц кремния в воде красителем Dy505 выполнялась следующим образом. Полиэлектролитный слой поли(аллиламин гидрохлорид) РАН наносился на поверхность кремниевых наночастиц (для сравнения также использовались приобретенные в компании SigmaAldrich наночастицы золота и YVO4), следующим образом: 300 мкл водного раствора РАН (10 мг/мл, 0.05 M в NaCl, pH 6.5) добавлялся к 500 мкл водной дисперсии, содержащей $2 \cdot 10^9$ наночастиц. Полученные дисперсии обрабатывались ультразвуком в холодной воде в течение 5 минут, а затем встряхивались в течение 15 минут. Наночастицы с покрытием затем промывались и центрифугировались три раза в воде и вновь диспергировались в 200 мкл воды.



Рисунок 6.1 – (a) Рамановское рассеяния слоя альбумина при комнатной температуре на поверхности золота с наночастицами кремния.

- (b) Темнопольное изображение слоя альбумина (зеленый слой) на наночастицах кремния (желто-красные элементы)
- (c) Спектры рассеяния наночастиц кремния на поверхности золота, чьи собственные моды перекрываются с длиной волны накачки He-Ne лазера 632.8 нм для выполнения

экспериментов по усиленному Рамановскому рассеянию и светоиндуцированному нагреву, а также с рассеянным Рамановским излучением от альбумина (красная полоса от 650 до 710

нм).

Затем добавлялся 200 мкл водного раствора NHS эфир-полиэтиленгликоля PEG (11 мг/мл) и смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 3 ч. После промывки, центрифугирования и повторного диспергирования в 200 мкл воды, добавлялось 300 мкл водного раствора поли(натрий 4-стиролсульфонат) PSS (10 мг/мл, 0.05 M в NaCl, pH 6.5) и снова обрабатывалось ультразвуком в холодной воде в течение 5 минут, а затем встряхивается в течение 15 минут. Наночастицы промывались и вновь центрифугировались три раза, повторно диспергировались в 200 мкл воды, и, наконец, к ним добавлялось 300 мкл водного раствора поли(аллиламин гидрохлорид) - Dy505 (4 мг/мл). Дисперсия снова обрабатывалась ультразвуком в холодной воде в течение 5 мин, встряхивалась в течение 15 мин и затем промывалась и центрифугировалась. Наночастицы с нанесенным покрытием имели конечную архитектуру ядра @ PAH @ PEG @ PSS@ PAH - Dy505. Характеризация наночастиц проводилась методом просвечивающей электронной микроскопии на установке Zeiss Libra 200FE для выявления размеров, формы и кристалличности наночастиц, а также люминесцентной спектроскопией для оценки усиления люминесценции красителя на поверхности кремниевых наночастиц в растворе.

В результате проведенных исследований были сравнены спектры люминесценции наночастиц кремния со спектрами люминесценции других наночастиц, в том числе на основе золота и YVO₄. Из полученных спектров (см. Рисунок 6.2) было установлено, что кремниевые наночастицы, функционализированные красителем демонстрировали наиболее оптимальные параметры усиленной люминесценции за счет своих резонансных свойств, связанных с возбуждением Ми мод. Это послужило основанием для их выбора для дальнейшего внедрения в клеточную культуру HeLa.



Рисунок 6.2 – Спектры люминесценции различных наночастиц, функционализированных красителем Dy505

7 Подготовка и публикация научных статей

По результатам работ по проекту была написана и опубликована одна статья по теме исследований в журналах, входящих в базу данных Web of Science и Scopus:

– Reflection compensation mediated by electric and magnetic resonances of all-dielectric metasurfaces [Invited]/ Babicheva V. E., Petrov M. I., Baryshnikova K. V., Belov, P. A. // Journal of Optical Society of America. – 2017– T. 34(7). – C. 18–28.

- Reflection compensation with all-dielectric metasurfaces / M. Petrov, V. Babicheva, K. Baryshnikova, P. Belov // *IEEE Conference series*

Результаты опубликованные в этих работах изложены в главе 1 настоящего отчета.

– Enhanced Second-Harmonic Generation from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly of Hybrid Nanodimers/ F. Timpu, N. R. Hendricks, M. I. Petrov, S. Ni, C. Renaut, H. Wolf, L. Isa, Yu. S. Kivshar, R. Grange // Nano Letters, - 2017 – T. 17 (9), – C. 5381-5388.

Результаты опубликованные в этой работе изложены в приложении настоящего отчета, содержащее описание работ иностранного партнера.

Результаты исследований по проекту были также представлены на двух международных конференциях:

– Days on diffraction 2017, 19-23 июня, г. Санкт-Петербург, Россия;

– 9th International conference on materials for advanced technologies 2017, 18-23 июня, Сингапур.

– Nanophotonics and plasmonics 2017, 13-15 сентября, 2017, Барселона, Испания.

- IEEE Comcas 2017, 13-15 ноября, 2017, Тель-Авив, Израиль.

Результаты доложенные на указанных конференциях изложены в разделе 1 и 2.3, а также в приложении настоящего отчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На 3 этапе работ по проекту «Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники»», выполняемой в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по проекту от 30.11.2015 г. №14.584.21.0018, заключенному между министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» были получены результаты в соответствие с планом-графиком работ.

Была сформулирована теоретическая модель усиления комбинационного рассеяния света за счет подавления упругого отражения с помощью метаповерхности, состоящей их сферических и цилиндрических наноструктур на основе кремния. Подобная система демонстрирует подавление отражения в широком спектральном диапазоне, что может быть использовано для исследования сигнала комбинационного рассеяния, генерируемого атомами и молекулами. Сформулированная модель позволяет с помощью просто аналитического подхода определить спектральное положения минимума отражения в зависимости от коэффициента преломления диэлектрической подложки, а также оценить геометрические параметры наносфер и наноцилиндров, из которых состоит метаповерхность.

Были сформулированы теоретические модели, описывающие усиление скорости спонтанной эмиссии флюоресцентных источников вблизи элементов диэлектрической и гибридной метаповерхностей – мета-атомов (наноантенн). Предложенные модели основывались на методе функций Грина и позволяют аналитически и численно моделировать усиление скорости спонтанной эмиссии вблизи наноструктур. Было показано, что подобный подход позволяет моделировать увеличение скорости спонтанной эмиссии вблизи систем со сложной геометрией. Также с помощью модели было предсказана возможность усиливать скорость спонтанной эмиссии вблизи диэлектрических систем на основе кремниевых наносфер в 50-70 раз. Кроме того, эффект резонансного переноса энергии был использован для усиления нелинейного излучения от нанодимеров, в которых энергия поглощенная на фундаментальной частоте в наночастице кремния эффективно переносится в наночастицу титаната бария и позволяет добиться последующего усиления излучаемого сигнала второй гармоники.

Были разработаны диэлектрические метаповерхности для усиления рамановского сигнала, а также для усиления резонансного флюоресцентного переноса. Подобные метаповерхности были созданы с помощью современных методик наноструктурирования, а также исследованы с помощью методов оптической характеризации. Кроме того, было показано, что подобные метаповерхности могут служить для усиления рамановского сигнала на порядок, а также для

52

усиления люминесценции и детектирования биообъектов.

В рамках работы по проекту Швейцарской стороной были выполнены экспериментальные работы по исследованию линейных и нелинейных оптических свойств гибридных метаповерхностей на основе наночастиц золота и титаната бария. Была продемонстрирована модификация линейного спектра подобной метаповерхности, состоящей лишь из наночастиц золота и наночастиц золота и титаната бария. Наличие поверхностного плазмонного резонанса в подобной системе позволило добиться усиления эффективности генерации нелинейного сигнала второй гармоники от метаповерхности в 4-5 раз. Кроме того, были установлено, что гибридные системы на основе кремниевых наночастиц вблизи металлической подложки позволяют усилить эффективность детектирования биообъектов за счет усиления сигнала вблизи областей локализации поля.

Также были разработаны и созданы системы на основе одномерных фотоннокристаллических резонаторов для повышения эффективности генерации сигнала второй гармоники из наночастиц титаната бария за счет эффекта локализации поля внутри нанорезонатора. Были проведены исследования линейных и нелинейных оптических свойств разработанных структур и определены основные оптические свойства.

Результаты проведенных на 3 этапе совместных российско-швейцарских исследований были доложены на четырех международных конференциях, а также опубликованы в трех научных работах, входящих в список Web of Science и Scopus. По результатам работы проекта была подана заявка на патентование полезной модели.

Оценка полноты решенных задач. Все задачи, запланированны на тертий этап данного проекта "Диэлектрические и гибридные наноструктуры для биофотоники" выполнены в полном объеме как с российской так и с швейцарской стороны.

Результаты выполнения работ по проекту можно найти на сайте Центра нанофотоники и метаматериалов Университета ИТМО по адресу в сети Интернет: http://metalab.ifmo.ru/program/.

53

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Kildishev A. V., Boltasseva A., Shalaev V. M. Planar photonics with metasurfaces // Science. 2012. – T. 11. – C. 917–24.
- Yu N., Capasso F. Flat optics with designer metasurfaces. // Nature materials. 2014. T. 13. — C. 139–50.
- Meinzer N., Barnes W. L., Hooper I. R. Plasmonic meta-atoms and metasurfaces // Nat Photon. - 2014. - T. 8, no. 12. - C. 889-898.
- 4. Broadband high-efficiency half-wave plate: A supercell-based plasmonic metasurface approach / F. Ding, Z. Wang, S. He et al. // ACS Nano. 2015. T. 9, no. 4. C. 4111-4119.
- Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. / A. Moreau, C. Ciraci,
 J. J. Mock et al. // Nature. 2012. T. 492, no. 7427. C. 86–9.
- Atwater H. a., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. // Nature materials. 2010. – T. 9, no. 3. – C. 205–13.
- Optical Impedance Matching Using Coupled Plasmonic Nanoparticle Arrays / P. Spinelli, M. Hebbink, R. D. Waele et al. // Nano letters. - 2011. - T. 11. - C. 1760-1765.
- All-dielectric optical nanoantennas. / A. E. Krasnok, A. E. Miroshnichenko, P. a. Belov, Y. S. Kivshar // Optics express. - 2012. - T. 20, no. 18. - C. 20599–604.
- Dielectric gradient metasurface optical elements / D. Lin, P. Fan, E. Hasman, M. L. Brongersma // Science. - 2014. - T. 345, no. 6194. - C. 298-302.
- Optical response features of Si-nanoparticle arrays / A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel et al. // *Physical Review B.* – 2010. – T. 82, no. 4. – C. 045404.
- Demonstration of Magnetic Dipole Resonances of Dielectric Nanospheres in the Visible Region / A. B. Evlyukhin, S. M. Novikov, U. Zywietz et al. // Nano letters. - 2012. - T. 12. - C. 3749-3755.
- Towards all-dielectric metamaterials and nanophotonics / A. Krasnok, S. Makarov, M. Petrov et al. // *Proceedings of SPIE*. – 2015. – T. 9502. – C. 950203.
- Directional visible light scattering by silicon nanoparticles / Y. H. Fu, A. I. Kuznetsov,
 A. E. Miroshnichenko et al. // Nature Communications. 2013. T. 4. C. 1527.
- Demonstration of Zero Optical Backscattering from Single Nanoparticles / S. Person, M. Jain,
 Z. Lapin et al. // Nano letters. 2013. T. 13, no. 4. C. 1806–1809.
- Generalized Brewster effect in dielectric metasurfaces / R. Paniagua-Domínguez, Y. F. Yu,
 A. E. Miroshnichenko et al. // Nature Communications. 2016. T. 7. C. 10362.
- 16. Resonant Raman scattering from silicon nanoparticles enhanced by magnetic response /

P. A. Dmitriev, D. G. Baranov, V. A. Milichko et al. // Nanoscale. — 2016. — T. 8. — C. 9721–9726.

- 17. All-dielectric reciprocal bianisotropic nanoparticles / R. Alaee, M. Albooyeh, A. Rahimzadegan et al. // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2015. T. 92, no. 24.
- Magnetic dipole radiation tailored by substrates: numerical investigation / D. L. Markovich,
 P. Ginzburg, a. K. Samusev et al. // Optics Express. 2014. T. 22, no. 9. C. 10693-10702.
- Spinelli P., Verschuuren M. a., Polman a. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. // Nature communications. - 2012. - T. 3. -C. 692.
- High-transmission dielectric metasurface with 2π phase control at visible wavelengths / Y. F. Yu,
 A. Y. Zhu, R. Paniagua-Domínguez et al. // Laser & Photonics Reviews. 2015. T. 9, no. 4. —
 C. 412–418.
- Kerker M., Wang D.-S., Giles C. L. Electromagnetic scattering by magnetic spheres // Journal of the Optical Society of America. - 1983. - T. 73, no. 6. - C. 765.
- 22. Groep J. V. D., Polman A. Designing dielectric resonators on substrates : Combining magnetic and electric resonances Abstract : // Optics express. 2013. T. 21, no. 22. C. 1253-1257.
- 23. Tailoring directional scattering through Magnetic and Electric Resonances in Subwavelength Silicon Nanodisks / I. Staude, A. E. Miroshnichenko, M. Decker et al. // ACS nano. – 2013. – T. 7, no. 9. – C. 7824–7832.
- 24. High-Efficiency Dielectric Huygens' Surfaces / M. Decker, I. Staude, M. Falkner et al. // Advanced Optical Materials. 2015. T. 3. C. 813-820.
- Sikdar D., Cheng W., Premaratne M. Optically resonant magneto-electric cubic nanoantennas for ultra-directional light scattering // Journal of Applied Physics. — 2015. — T. 117, no. 8. — C. 1–14.
- 26. Large-Scale All-Dielectric Metamaterial Perfect Reflectors / P. Moitra, B. a. Slovick, W. Li et al. // ACS Photonics. 2015. T. 2, no. 6. C. 692–698.
- 27. Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H. et al. Magnetic light. 2012.
- Cheng J., Ansari-Oghol-Beig D., Mosallaei H. Wave manipulation with designer dielectric metasurfaces // Optics Letters. - 2014. - T. 39, no. 21. - C. 6285.
- 29. Brongersma M. L., Cui Y., Fan S. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures. // Nature materials. 2014. T. 13, no. 5. C. 451-60.
- 30. Plasmonic and silicon spherical nanoparticle anti-reflective coatings / K. V. Baryshnikova, M. I. Petrov, V. E. Babicheva, P. a. Belov // Scientific reports. - 2016. - T. 6, no. 22136. -C. 1.
- 31. Multipole analysis of light scattering by arbitrary-shaped nanoparticles on a plane surface /

A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, E. Evlyukhin, B. N. Chichkov // Journal of the Optical Society of America B. - 2013. - T. 30, no. 10. - C. 2589.

- 32. Mirror-image-induced magnetic modes / E. Xifré-Pérez, L. Shi, U. Tuzer et al. // ACS Nano. 2013. T. 7, no. 1. C. 664–668.
- 33. Substrate-induced resonant magnetoelectric effects with dielectric nanoparticles / A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. S. Kivshar, B. N. Chichkov // ACS Photonics. – 2015. – T. 2. – C. 1423–1428.
- 34. A new dielectric metamaterial building block with a strong magnetic response in the sub-1.5micrometer region: Silicon colloid nanocavities / L. Shi, T. U. Tuzer, R. Fenollosa, F. Meseguer // Advanced Materials. - 2012. - T. 24, no. 44. - C. 5934-5938.
- 35. Wafer scale formation of monocrystalline silicon-based Mie resonators via silicon-on-insulator dewetting / M. Abbarchi, M. Naffouti, B. Vial et al. // ACS Nano. — 2014. — T. 8, no. 11. — C. 11181–11190.
- 36. Fabrication of poly-crystalline Si-based Mie resonators via amorphous Si on SiO ₂ dewetting / M. Naffouti, T. David, A. Benkouider et al. // Nanoscale. 2016. T. 8, no. 5. C. 2844–2849.
- 37. Toward plasmonic polymers. / L. S. Slaughter, B. A. Willingham, W.-S. Chang et al. // Nano letters. - 2012. - T. 12, no. 8. - C. 3967-72.
- 38. Electromagnetic energy transport in nanoparticle chains via dark plasmon modes. / D. Solis,
 B. Willingham, S. L. Nauert et al. // Nano letters. 2012. T. 12, no. 3. C. 1349–53.
- 39. Solar water heating and vaporization with silicon nanoparticles at mie resonances / S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen et al. // Optical Materials Express. — 2016. — T. 6, no. 2. — C. 640.
- 40. Albooyeh M., Morits D., Tretyakov S. A. Effective electric and magnetic properties of metasurfaces in transition from crystalline to amorphous state // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. - 2012. - T. 85, no. 20. - C. 205110.
- Homogenization of metasurfaces formed by random resonant particles in periodical lattices / A. Andryieuski, A. V. Lavrinenko, M. Petrov, S. a. Tretyakov // *Physical Review B.* – 2016. – T. 93. – C. 205127.
- Spinelli P., Polman A. Light Trapping in Thin Crystalline Si Solar Cells Using Surface Mie Scatterers // IEEE Journal of Photovoltaics. — 2013. — T. 4, no. 2. — C. 554–559.
- 43. Collin S. Nanostructure arrays in free-space: optical properties and applications. // Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain). 2014. T. 77, no. 12. C. 126402.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. РАБОТЫ, ПРОВЕДЕННЫЕ ИНОСТРАННЫМ ПАРТНЕРОМ

В период с февраля 2017 года по декабрь 2017 года швейцарская сторона выполнила задачи, запланированные на второй период проекта, в частности:

-экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных и диэлектрических метаповерхностей.

-экспериментальное исследование разработанных метаповерхностей для детектирования биообъектов и усиления переноса возбуждения между флюоресцентными белками вблизи метаповерхности;

-моделирование одномерного фотонно-кристаллического резонатора с наночастицами BaTiO₃;

-создание фотонного кристалла и позиционирование наночастицы;

-оптические измерения созданной структуры с помощью методов линейной спектроскопии; -нелинейная оптическая спектроскопия разработанных образцов.

A.1 Экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных и диэлектрических метаповерхностей

Метаповерхности были изготовлены с использованием «бритвенной» технологии укладки наночастиц, которая была разработана на первом этапе реализации проекта. Это было сделано в двухэтапном процессе: в первую очередь, наночастицы золота были собраны в органическую пленку с наноразмерными лунками (см. Рисунок А.1 а)), первоначально приготовленными с использованием технологии шаблонной механической печати; на втором этапе наночастицы BaTiO₃ добавлялись в наноотверстия, где уже находились частицы золота как показано на Рисунок А.1 б). Линейные оптические измерения показали, что метаповерхности меняют свои спектральные характеристики после добавления диэлектрических частиц к наночастицам золота. Это хорошо видно с помощью полученных изображений микроскопии темного поля, что является явным признаком оптического взаимодействия между наночастицами в димере. Измеренный спектр рассеяния представлен на Рисунок А.1 в), из которого видно, что происходит некоторое уширение резонанса, что и влияет на изменение спектральных характеристик.

Затем, выполнив линейные измерения, были проведены исследования нелинейных оптических свойства исследуемых метаповерхностей. Для обнаружения нелинейного оптического отклика использовался фемтосекундный импульсный Ti-canфировый лазер. Сигнал второй гаромники измерялся в коммерческом двухфотонном микроскопе (Leica SP8). Фемтосекундный лазерный луч (MaiTai XD от Spectra Physics) фокусировался на образце через 20-кратный объектив (Leica HC Plan Apochromat) и сканировался на площади 144 мкм². Испускаемый сиг-



 а) Первая фаза создания метаповерхности за счет укладки золотых наночастиц в предварительно подготовленные наноотверстия

- б) Вторая фаза создания метаповерхности за счет последовательной укладки частиц титаната бария
 - в) Исследования линейных оптических свойств созданных метаповерхностей г) Результаты исследований по генерации второй гармоники от созданных метаповерхностей.

Рисунок А.1 – Схема создания гибридных метаповерхностей и результаты исследований их оптических свойств

нал собирался по той же цели и детектировлася с помощью гибридного детектора (детектор GaAsP от Hamamatsu). Отраженный лазерный луч блокируется фильтрами короткого замыкания (SP680 ET от Chroma Technology). Исходные данные нормируются на квантовую эффективность гибридного детектора и оптическую функцию передачи оптических компонентов в установке.

Измеренные сигналы ГСП показывают квадратичную зависимость от падающей мощности (Рисунок А.1 г), зеленые и синие пунктирные линии). Сигнал SHG в положении линейного резонанса нанодимера BaTiO3-Au (580 нм) усиливается по сравнению с сигналом второй гармоники вне резонанса (640 нм). Например, при 15 мВт сигнал второй гармоники в резонансе в 4 раза выше, чем сигнал второй гармоники вдали от резонанса.

Нелинейные измерения показали, что генерация второй гармоники из гибридных метаповерхностей может быть обусловлена возбуждением поверхностного плазмона внутри золотых наночастиц гибридного димера. Для этого мы рассмотрели резонансную и нерезонансную накачку, когда фундаментальная длина волны была вдвое длиннее длины волны поверхностного



(a) и (b) Теоретические расчеты коэффициентов усиления поля накачки в гибридной нанополости.

(c) Экпериментальная демонстрация усиления Рамановского сигнала с молекул алльбумина в гибридной нанополости с кристаллической кремниевой наночастицей 190 нм.

Рисунок А.2 – Результаты теоретических и экспериментальных исследований детектирования биообъектов в гибридных нанополостях

плазмонного резонанса. Когда резонансное условие было выполнено, мы обнаружили усиление интенсивности излучения второй гармоники на порядок по сравнению с нерезонансным возбуждением. Таким образом, мы показали, что гибридные метаповерхности могут повысить излучение второй гармоники, что, в свою очередь, позволяет использовать их в биофотонных приложениях.

A.2 Экспериментальное исследование разработанных метаповерхностей для детектирования биообъектов и усиления переноса возбуждения между флюоресцентными белками вблизи метаповерхности

Разработанные метаповерхности были исследованы на предмет возможности их использования для усиления люминесценции биологических и биохимических объектов. Гибридные метаповерхности состояли из золотой пленки и нанесенных на них кремниевых наночастиц. В подобных системах формируются области локализации поля между кремниевой наночастицей и металлической пленкой – в гибридной нанополости.

Экспериментально и теоретически было показано, что гибридная нанополость (кристаллическая кремниевая наночастица с нанометровым слоем оксида на поверхности, расположенная на 60-нм золотой пленке, покрытой тонким слоем 5-нм белка альбумин) выступает в качестве усилителя рассеянного сигнала с молекул-аналитов, расположенных в полости.

Теоретически рассчитанная зависимость усиления Рамановского рассеяния с молекул (500-1700 см⁻¹) при возбуждении линией He-Ne лазера (632.8 нм) зависит от диаметра наночастиц (Рисунок A.2 a,b) и их кристалличности. Показано, что наиболее оптимальными для SERS эффекта в гибридной нанополости является диаметр наночастицы 190 нм, для которого, за счет собственного гибридизированного золотой подложкой электрического дипольного момента, ожидается коэффициент усиления 3 · 10⁵ для рассеянного Рамановского сигнала. Гибридизированные магнитные моменты и диполи более высоких порядков также дают усиленный рассеянный сигнал, но с меньшим коэффициентом (менее 1.5·10⁵). Кристалличность наночастиц способствует увеличению добротности собственных оптических резонансов, а, следовательно, и степени локализации излучения накачки в нанополости. Экспериментально был достигнут коэффициент усиления 2 · 10⁴ для Рамановского сигнала с молекул альбумина в нанополости с наночастицой 190 нм (Рисунок А.2 с)). Величина коэффициента усиления была оценена относительно сигнала пленки альбумина с большей толщиной (более 5 нм) с поверхности золота. Соответственно, объективное значение усиления должно приближаться к теоретически рассчитанному. Показано, что наночастицы с другими диаметрами обеспечивают существенно меньшее усиление поля накачки в нанополости и не позволяют детектировать рассеянный сигнал с молекул-аналитов в ней.

Таким образом, все запланированные на данном этапе цели успешно выполнены в соответствии с планом исследований.

А.3 Моделирование одномерного фотонно-кристаллического резонатора с наночастицами ${\rm BaTiO}_3$

На данном этапе было проведено численное моделирование субволновых резонаторов на основе одномерного периодического волновода. За счет сформированных брэгговских отражателей удается локализовать поле электромагнитной волны в области между отражателями. Такая система обладает характерными резонансными свойствами и спектр пропускания такого волновода изображен на Рисунок А.З а). Видно, что добротность такого резонатора составляет величину около 1000-2000, за счет которой внутри резонатора происходит значительное усиление полей (см. Рисунок А.З б)). Этот эффект предполагается использовать для усиления полей внутри наночастицы, которая может быть помещена внутрь такого резонатора. Однако помещение наночастицы может привести к дополнительным потерями и уменьшению добротности. Так, для анализа этого эффекта были проведены дополнительные расчеты спектра пропускания резонатора с помещенной на его поверхности наночастицей. Спектр пропускания резонатора с наночастицей и без нее изображен на Рисунок А.З а). Видно, что добротность почти изменяется, что также подтверждается расчетами распределения полей, построенными на Рисунок А.З с), из которых видно, что наночастица не изменяет структуры моды. А значит усиление поля



- a) Рассчитанный спектр пропускания одномерного волновода, а также одномерного волновода с размещенной на нем наночастицей;
 - б) Распределение различных компонент поля в одномерном резонаторе;
 - в) Распределение интенсивности поля в резонаторе, а также в резонаторе с размещенной наночастицей.

Рисунок А.3 – Результаты моделирования резонатора на основе одномерного волновода



a) Изображение созданного резонатора с указанием различных его элементов;б) Одномерный резонатор с размещенной на нем наночастицей.

Рисунок А.4 – Изображение созданного одномерного волновода, созданного с помощью электронной литографии.

может быть эффективно использовано для усиления поля внутри наночастицы.

А.4 Создание фотонного кристалла и позиционирование наночастицы

На основании проведенных расчетов были созданы резонаторы на основе одномерных периодических волноводов. В изображении сделанном в сканирующем электронном микроскопе видно, что структура волновода обладает высоким качеством поверхности и вертикальности стенок отверстий. На Рисунок А.4 а) изображены отдельные элементы резонатора – зеркала, область сужения, а также сам резонатор. Структура была создана с помощью методов электронной литографии с последующим плазменным травлением.

На следующем этапе с помощью метода наноманипуляции наночастица BaTiO₃ была размещена на созданном резонаторе. Для этого наночастица была захвачена с помощью проводящего



 a) Спектр рассеяния наночастиц, полученный с помощью темнопольной микроскопии
 б) Измеренный спектр генерации второй гармоники из созданных наноструктур для наночастиц размера 260 нм и 280 нм. На вставке изображена зависимость интенсивности сигнала от поляризации накачивающего поля

Рисунок А.5 – Результаты исследований линейных и нелинейных оптических свойств созданных наноструктур

зонда с остротой заточки в несколько десятков нанометров и перемещена на волновод. Сама управление и притяжение к зонду, как и отталкивание от него при переносе на поверхность связано с электростатическими и флуктуационными эффектами. В результате, наночастицы была помещена на созданный резонатор (см. Рисунок А.4 б)), причем расположена она не симметрично и попадает в пунчость электрического поля в основной моде резонатора (см. распределение поля на Рисунок А.3).

A.5 Оптические измерения созданной структуры с помощью методов линейной спектроскопии

Спектры созданных наносистем были измерены с помощью методов линейной спектроскопии. В частности были исследованы спектры наночастиц титаната бария, которые были помещены на волноводный резонатор. С помощью методики темнопольной оптической микроскопии были исследованы спектры рассеяния изолированных наночастиц размером около 280 нм в диаметре. Результаты этих измерений представлены на Рисунок А.5 (a) дя геометрии рассеяния вперед и назад. Из приведенного спектра видно, что наночастица обладает характерными резонансами на длинах волны 650 и 450 нм, которые соответствуют магнитно-дипольному и квадрупольному резонансу. Эти результаты показывают возможность резонансного усиления генерации второй гармоники из рассматриваемой системы.

А.6 Нелинейная оптическая спектроскопия разработанных образцов

Дальнейшей исследование созданных структур было проведено с помощью методики нелинейной спектроскопии, в которой система возбуждалась с помощью сверхмощного лазерного импульсного излучения с длиной импульса около 120 фс. При это с помощью конфокальной си-

62

стемы сигнал второй гармоники собирался в объектив и в дальнейшем был проанализирован на спектрометре. Результаты этих измерений представлены на Рисунок А.5 (b) для двух различных наночастиц. Видно, что наблюдается генерация сигнала второй гармоники, интенсивность которой растет с уменьшением длины волны, и достигает максимального значения для одной из наночастиц, что связано с наличием дипольного резонанса нанчоастицы титаната бария. Отсутствие резонанса для другой частицы связано, возможно, с отличием в размере наночастиц - макисму находится в более кортоковолновой области не представленном на графике.

Кроме того, для дальнейшего исследования свойств нелинейной генерации были проведены исследования поляризационной зависимости эффективности генереации второй гармоники в зависимости от поляризации накачивающего излучения. На вставке Рисунок А.5 (b) представлена угловая зависимость эффективности генерации. Видно, что он имеет характерную зависимость в виде восьмерки, что говорит о наличии выделенного направления в системе.

В результате выполнения работ по проекту иностранным партнерами были получены все основные результаты, заявленные на текущий этап. В частности, были проведены экспериментальные исследования линейных и нелинейных оптических свойств гибридных метаповерхностей, и были обнаружены эффекты усиления генерации второй гармоники вблизи плазмонных резонансов металлических компонент. Кроме того, были установлено, что гибридные системы на основе кремниевых наночастиц вблизи металлической подложки позволяют усилить эффективность детектирования биообъектов за счет усиления сигнала вблизи областей локализации поля. Также были разработаны и созданы системы на основе одномерных фотоннокристаллических резонаторов для повышения эффективности генерации сигнала второй гармоники из наночастиц титаната бария за счет эффекта локализации поля внутри нанорезонатора. Были проведены исследования линейных и нелинейных оптических свойств разработанных структур и определены основные оптические свойства. Нормоконтролер

подпись

Беззубик В.В.

Иностранный партнер: Высшая техническая школа Цюриха