

Возбуждение плазмонного резонанса в металлических цилиндрах неоднородной волной*

А.В.Немыкин, С.В.Перминов, Л.Л.Фруммин, Д.А.Шапиро

Найдено распределение магнитного поля и коэффициент усиления электрического поля в зазоре между периодически расположенными параллельными металлическими цилиндрами при рассеянии на них неоднородной волны. Такая волна появляется, если исходная плоская волна падает из диэлектрической подложки на границу под углом полного внутреннего отражения. Обнаружена существенная перестройка структуры ближнего поля при малом изменении угла падения. Приведены оценки угловой зависимости локального поля, объясняющие сдвиг и уширение плазмонного резонанса при уменьшении длины волны.

Ключевые слова: поверхностный плазмон, массив нанопроволок, полное внутреннее отражение.

1. Введение

В нанофотонике исследуется взаимодействие излучения с объектами, размеры которых гораздо меньше длины световой волны. В этом случае пространственная частота неоднородности поля (например, рассеянного поля вблизи малой частицы) превышает волновое число в вакууме $k_0 = \omega/c$, и, как известно, такое возмущение не может распространяться в виде бегущей волны. Поэтому неоднородные (эванесцентные или исчезающие) волны, амплитуда которых экспоненциально уменьшается вдоль волнового вектора, играют в нанофотонике ключевую роль. Таким образом, оптические процессы оказываются существенно локализованными в области, размер которой меньше либо порядка длины световой волны, т. е. в ближней зоне по отношению к изучаемому объекту.

Особый интерес представляют локализованные оптические процессы вблизи металлических объектов. Локализация возбуждения по одному измерению имеет место уже в простейшем случае плоской границы металл–диэлектрик: такие волны, распространяющиеся вдоль границы, называют поверхностными плазмонами. Вместе с тем дополнительная локализация возникает в случае металлических объектов малых размеров (значительно меньших длины волны падающего света) [1].

Плазмонные наноструктуры имеют целый ряд применений. Так, существенное усиление локального поля вблизи шероховатой металлической поверхности повышает чувствительность спектроскопии комбинационного рас-

сеяния [2, 3], а сопутствующие большие значения градиентов поля находят применение в оптическом микроманипулировании [4–6]. Сильная дисперсия оптического отклика металлических наночастиц в области плазмонного резонанса позволяет управлять показателем преломления композитных материалов в широких пределах, в частности создавать метаматериалы с отрицательным показателем преломления [7, 8]. Критическая зависимость коэффициентов Френеля от частоты при полном внутреннем отражении на границе металл–диэлектрик используется в плазмонной эллипсометрии [9, 10]. В работе [11] обсуждается концепция оптической наноантенны, повышающей эффективность детектирования света, испущенного (либо рассеянного) объектами малых размеров, например квантовыми точками или органоидами клеток. Среди важных применений плазмонных структур можно выделить использование их для усиления локального поля вблизи поверхности с целью увеличения КПД солнечных батарей [12, 13] либо ускорения нерелятивистских частиц [14].

Возможности аналитических методов при рассмотрении плазмонных наноструктур весьма ограничены даже в простейших случаях (например, рассеяние металлическими объектами, лежащими на диэлектрической подложке), что делает актуальным развитие эффективных численных методов. В работе [15] была предложена модификация метода граничных элементов, учитывающая наличие диэлектрического полупространства посредством функции Грина специального вида, удовлетворяющей граничному условию на границе раздела полупространств, что позволяет свести задачу к рассеянию телом, находящимся в однородном пространстве. Далее данный подход был обобщен на случай периодического массива тел вблизи границы раздела двух сред [16], что позволило выполнить численное моделирование рассеяния неоднородной волны бесконечной решеткой.

Цель настоящей работы – расчет распределения локального поля в зазоре между соседними параллельными цилиндрами периодической решетки для разных углов падения волны из диэлектрика. Перестроечные характеристики субволновой решетки сравниваются с таковыми для упрощенной модели, в которой решетка заменяется металлическим слоем. Результаты численного расчета

* Доложена на 6-м Российском семинаре по волоконным лазерам, Новосибирск, апрель 2014 г.

А.В.Немыкин, Л.Л.Фруммин, Д.А.Шапиро. Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Коптюга, 1; Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; e-mail: shapiro@iae.nsk.su
С.В.Перминов. Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева, 13

Поступила в редакцию 16 июля 2014 г., после доработки – 8 сентября 2014 г.

коэффициента усиления локального поля приведены в разд.2. Оценки коэффициента прохождения света через трехслойную структуру диэлектрик–металл–диэлектрик представлены в разд.3.

2. Усиление локального поля

Рассматривается задача о взаимодействии неоднородной волны с периодической системой параллельных цилиндров. Неоднородная волна в среде 2 генерируется плоской волной, приходящей из подложки (среда 1) и падающей на границу раздела под углом θ (рис.1). Если угол па-

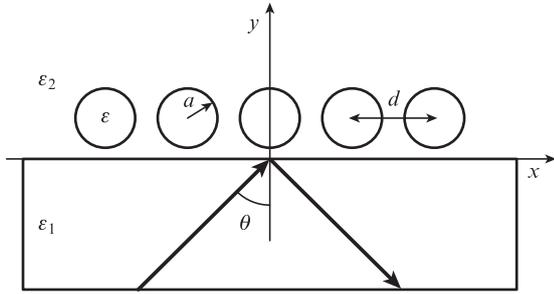


Рис.1. Постановка задачи: a – радиус цилиндра; ε – его диэлектрическая проницаемость; d – период решетки; ε_1 – диэлектрическая проницаемость подложки; ε_2 – диэлектрическая проницаемость среды 2; θ – угол падения.

дения превышает угол полного внутреннего отражения θ_0 , в среде 2 имеется только неоднородная или эванесцентная волна. Такая волна экспоненциально затухает вдоль оси y и не уносит энергию на бесконечность. При наличии рассеивателей, например тонких металлических цилиндров, каждый из них генерирует расходящуюся цилиндрическую волну. Появляется поток энергии при $y \rightarrow +\infty$, и полное внутреннее отражение нарушается. Ниже приведены решения задачи рассеяния модифицированным методом граничных элементов, который понижает размерность задачи и превращает ее в одномерную, поскольку используются только граничные интегральные уравнения.

Мы искали функцию Грина $G(x, y; x', y')$, удовлетворяющую неоднородному уравнению Гельмгольца

$$\Delta G + k_{1,2}^2 G = \delta(x - x')\delta(y - y'), \tag{1}$$

где $k_{1,2} = \omega\sqrt{\varepsilon_{1,2}}/c$; ω – частота света; $\varepsilon_{1,2}$ – диэлектрические проницаемости соответствующих сред. Функция G зависит только от разности $x - x'$ благодаря трансляционной симметрии уравнения (1). Граничное условие при $y = 0$ для случая р-поляризованной волны дается формулой

$$[G(x, y; x', y')]_{y=0} = \left[\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial G(x, y; x', y')}{\partial y} \right]_{y=0} = 0, \tag{2}$$

где квадратные скобки обозначают скачок функции при $y = 0$.

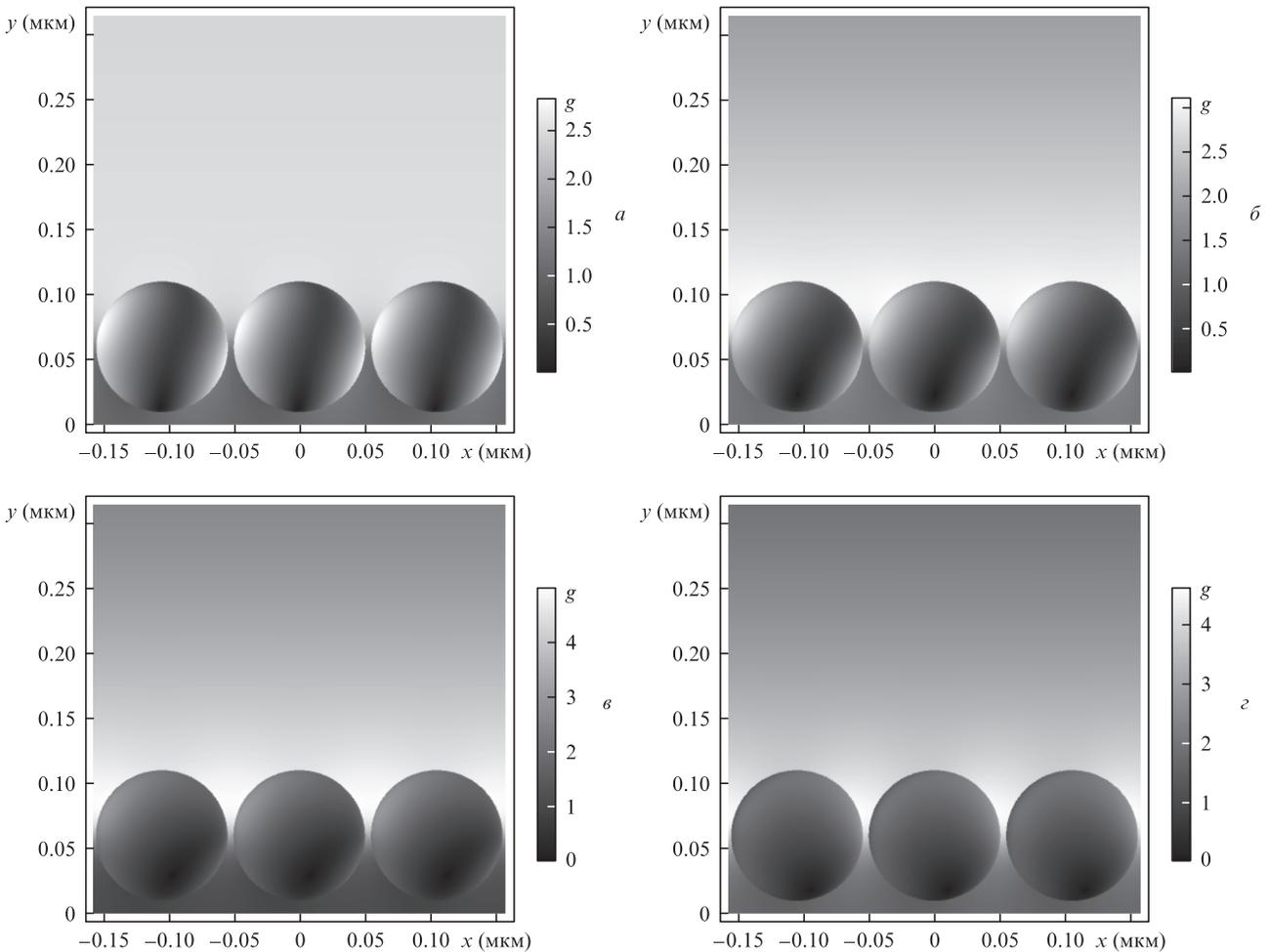


Рис.2. Распределения коэффициента усиления локального магнитного поля р-поляризованной волны при $\lambda = 652.6$ нм, $a = 50$ нм и размере щели 5 нм для $\theta = 42^\circ$ (а), 43° (б), 44° (в) и 45° (з).

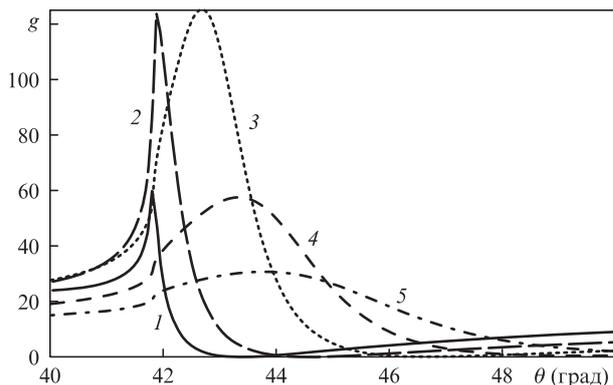
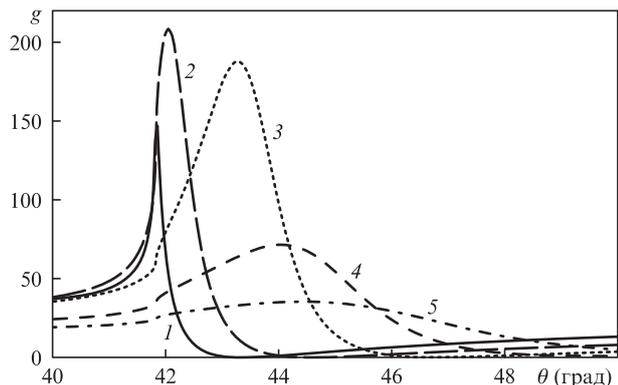


Рис.3. Коэффициент усиления локального электрического поля $g = |E/E_0|^2$ в центре зазора между золотыми цилиндрами как функция угла падения θ на $\lambda = 885.6$ (1), 729.3 (2), 652.6 (3), 563.6 (4) и 539.1 нм (5). Размер щели 7.5 (а) и 10 нм (б).

Согласно теореме Флоке [17] в решетке с периодом d магнитное поле $H_z = H(x, y)$ как функция координат представляет собой произведение периодической функции на экспоненту:

$$H(x + md, y) = H(x, y) \exp(ik_x md), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

Здесь $k_x = \omega \sqrt{\epsilon_1} \sin \theta / c$ – тангенциальная компонента волнового вектора в диэлектрике 1, которая сохраняется на границе сред 1 и 2. Используя равенство (3), можно найти эффективную функцию Грина, учитывающую подложку, в виде ряда:

$$G(x, y; x', y') = -\frac{1}{2d} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \mu_{2m}^{-1} \{ \exp(-\mu_{2m} |y - y'|) + \rho_m \exp[-\mu_{2m}(y + y')] \} \exp[i(k_x + mk_d)(x - x')], \quad (4)$$

где $k_d = 2\pi/d$ – вектор обратной решетки периодического массива цилиндров;

$$\rho_m = \frac{\epsilon_1 \mu_{2m} - \epsilon_2 \mu_{1m}}{\epsilon_1 \mu_{2m} + \epsilon_2 \mu_{1m}}; \quad \mu_{1m, 2m} = \sqrt{(k_x + mk_d)^2 - \omega^2 \epsilon_{1,2} / c^2}.$$

Первое слагаемое в фигурных скобках описывает расходящуюся цилиндрическую волну от источника в точке (x', y') , а второе – изображение, расположенное в точке $(x', -y')$. С помощью эффективной функции Грина (4) задача для бесконечной структуры сводится к расчету в одной элементарной ячейке, содержащей один цилиндр. В частности, возможно решение при произвольном отношении тангенциальной компоненты волнового вектора k_x к вектору обратной решетки k_d . Другими словами, возможно исследование общего неперидического случая, когда период поля не кратен периоду решетки. В работе [16] метод проверялся на известных асимметричных резонансах в дальнем поле (аномалиях Рэлея–Вуда).

Решается задача о волне с амплитудой E_0 , падающей на границу под произвольным углом θ . Распределение коэффициента усиления магнитного поля $g = |H/H_0|^2$ в ближней зоне для трех соседних цилиндров показано на рис.2. Расчет проведен для цилиндра из золота на длине волны $\lambda = 652.6$ нм при $\epsilon_1 = 2.25, \epsilon_2 = 1, \epsilon = -9.9 + 1.05i$ [18]. Видно, что поле в металле достигает максимума вблизи боковой поверхности цилиндра в тех точках, где расстояние до соседнего цилиндра мало. Минимум поля находится внутри цилиндра вблизи точки, близкой к подлож-

ке. При малом изменении угла падения вблизи угла полного отражения θ_0 происходит радикальная перестройка картины ближнего поля. Следовательно, именно в этом интервале углов следует искать особенности коэффициента усиления локального поля.

Результаты расчета коэффициента усиления электрического поля для золотых цилиндров радиусом $a = 50$ нм приведены на рис.3. Вычислялось поле в центре зазора шириной 7.5 и 10 нм в зависимости от угла падения. Использовались диэлектрические проницаемости $\epsilon_2 = 1$ для воздуха и $\epsilon_1 = 2.25$ для стеклянной подложки; для золота (на разных частотах) данные взяты из справочника [18]. Вблизи угла полного внутреннего отражения, $\theta \approx \theta_0 = 42^\circ$, видно резкое изменение поля. В длинноволновом случае, для излучения с $\lambda = 700-900$ нм, поле изменяется особенно резко. Данное свойство делает перспективным использо-

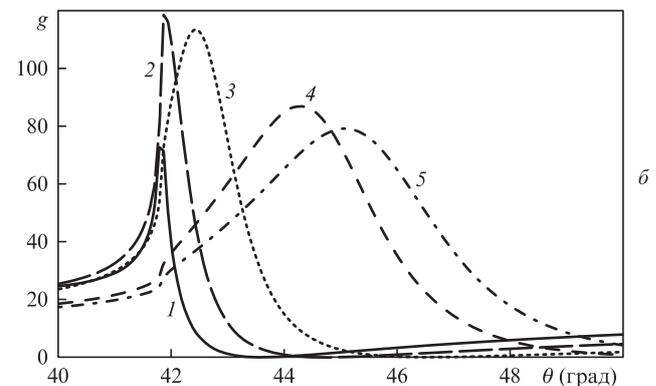
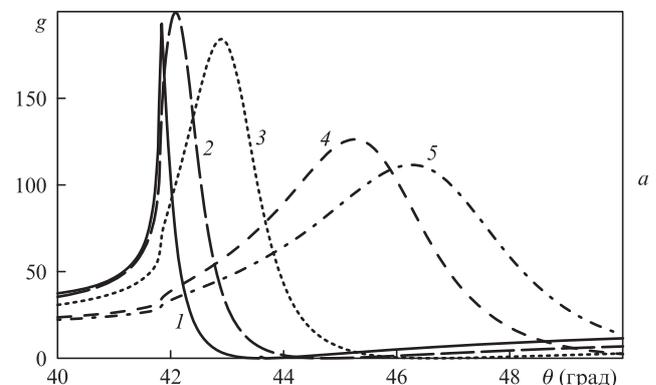


Рис.4. Коэффициент усиления локального электрического поля $g = |E/E_0|^2$ в центре зазора между серебряными цилиндрами как функция угла падения θ на $\lambda = 826.6$ (1), 688.8 (2), 590.4 (3), 495.9 (4) и 476.9 нм (5). Размер щели 7.5 (а) и 10 нм (б).

вание этого резонанса в перестраиваемых устройствах плазмоники. В коротковолновом случае резонанс сдвигается в область больших углов и заметно уширяется. На рис.3 видно также, как при уменьшении зазора между цилиндрами на 25% локальное поле увеличивается почти вдвое. Похожий плазмонный резонанс проявляется и в зазоре между серебряными цилиндрами (рис.4). При уменьшении зазора коэффициент усиления заметно увеличивается, как и в случае золотых цилиндров.

В следующем разделе представлены оценки положения и ширины плазмонного резонанса, позволяющие качественно интерпретировать полученные зависимости. С точки зрения общей теории дифракционных решеток [19] рассматриваемая задача относится к типу длинноволновых, когда безразмерный параметр $\kappa = dl\lambda$ мал ($\kappa \ll 1$). Решетка без подложки ранее изучалась в этом предельном случае в электростатическом приближении, когда двумерное уравнение Лапласа можно решить с помощью конформных преобразований [20].

3. Возбуждение плазмона

Рассмотрим простейшую модель, в которой решетка цилиндров заменена однородным металлическим слоем. Поскольку расстояние между цилиндрами много меньше длины волны, такая модель должна дать похожие результаты. В то же время резонансы в этой модели описываются простой формулой, и их расчет не требует численного моделирования. Проверим, получаются ли в данной модели резонансы в угловой зависимости, обнаруженные при численном расчете в предыдущем разделе. Рассмотрим слой металла с диэлектрической проницаемостью ε , расположенный между диэлектриками 1 и 2. Найдем угловую зависимость коэффициента прохождения волны через слой и сравним форму, ширину и положение резонансов с найденными в предыдущем разделе.

Вообще говоря, если слой тонкий, то процессы на границах металл–воздух и диэлектрик–металл нельзя рассматривать независимо. В такой трехслойной среде можно найти коэффициенты отражения и прохождения для произвольной поляризации падающей волны. Если вектор поляризации лежит в плоскости падения, то коэффициент прохождения дается формулой [21]

$$t = \frac{4\alpha}{(\alpha + \beta)(i\alpha + 1)\exp(h\kappa) - (\alpha - \beta)(i\alpha - 1)\exp(-h\kappa)}, \quad (5)$$

где

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon};$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon)}}{\varepsilon \cos \theta}; \quad \beta = \frac{\sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - 1}}{\cos \theta};$$

h – толщина металла; $\varepsilon_2 = 1$. Взаимодействие плазмонов на верхней и нижней границах металла определяется параметром $\tau = \exp(-\kappa h)$ и исследовалось в работе [22]. В данном случае параметр $|\tau| \lesssim 0.1$, поэтому при оценках плазмоны можно рассматривать независимо.

Плазмон может распространяться вдоль границы металл–воздух ($\varepsilon_2 = 1$), если $\varepsilon_2 \varepsilon < 0$ и $\varepsilon_2 + \varepsilon < 0$. При этом амплитуда волны экспоненциально затухает в глубь металла и воздуха, а частота ω и волновое число k связаны соотношением [23]

$$k^2 = \frac{\omega^2 \varepsilon_2 |\varepsilon|}{c^2 (|\varepsilon| - \varepsilon_2)}. \quad (6)$$

Примем во внимание зависимость диэлектрической проницаемости ε от частоты ω в модели Друде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (7)$$

где ε_∞ – предельная диэлектрическая проницаемость на высоких частотах; $\omega_p = (4\pi n e^2 / m_e)^{1/2}$ – плазменная частота; n – концентрация свободных электронов; m_e и e – эффективная масса и заряд электрона. Если пренебречь затуханием γ , то соотношение (6) сводится к биквадратному уравнению, из которого находится закон дисперсии:

$$\omega_{1,2}(k) = \frac{\omega_p}{2\sqrt{\varepsilon_\infty}} \left[\sqrt{1 + 2q\sqrt{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_2} + q^2\left(1 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_2}\right)}} \pm \sqrt{1 - 2q\sqrt{\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_2} + q^2\left(1 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_2}\right)}} \right], \quad (8)$$

где $q = kc/\omega_p$ – безразмерное волновое число поверхностной волны. Закон дисперсии представлен на рис.5. Поверхностному плазмону отвечает нижняя ветвь. При расчете использовались данные, взятые из литературы: $\varepsilon_\infty = 9.84$, $\hbar\omega_p = 9.1$ эВ [24, 25].

Из рис.5 видно, что фазовая скорость возбуждающей волны должна быть меньше некоторого порогового значения. Порог можно найти из формулы (8) в пределе $q \rightarrow 0$: $\omega_2 = (kc/\omega_p)(1 - q^2/2) + O(q^4)$. Отсюда при $\varepsilon_2 = 1$ получаем $\omega_2/k \leq c$, поэтому поверхностный плазмон может возбудить только волна, падающая из оптически более плотной среды, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Такая схема называется схемой возбуждения Кречмана [22]. Частота поверхностной волны совпадает с частотой возбуждающего света, а волновое число задается проекцией волнового вектора на границу раздела $\omega\sqrt{\varepsilon_1} \sin \theta / c$. Из уравнения (6) находим угол возбуждения:

$$\sin^2 \theta_1 = \frac{|\varepsilon|}{\varepsilon_1(|\varepsilon| - 1)}. \quad (9)$$

Угол возбуждения θ_1 всегда больше угла полного внутреннего отражения, для которого $\sin^2 \theta_0 = 1/\varepsilon_1$ (в отсутствие металлического слоя). Поскольку у металла $|\varepsilon| \gg 1$, угол возбуждения θ_1 превышает угол полного внутреннего отражения θ_0 незначительно. Так, при $\varepsilon_1 = 2.25$ полу-

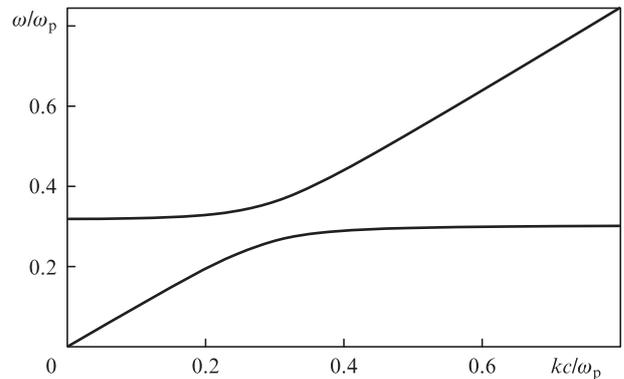


Рис.5. Закон дисперсии для плазменных волн на границе металла и воздуха: объемного (верхняя ветвь) и поверхностного (нижняя ветвь) плазмонов.

чаем $\theta_0 = 42^\circ$. При этом угол возбуждения для $\text{Re}\epsilon = -25$ (в случае слоя из золота на $\lambda = 840$ нм) равен 43° .

На рис.6,а приведена зависимость коэффициента прохождения по интенсивности через слой золота от угла падения. На рис.6,б показана угловая зависимость для слоя из серебра. Толщина слоя для оценки выбрана «по массе», т.е. из условия равного количества металла в слое и массиве цилиндров. В угловой зависимости получились резонансы, а их положение, амплитуда и ширина зависят от длины волны. Резкие зависимости от угла и длины волны коэффициента отражения от металлической пленки на диэлектрической подложке и коэффициента усиления поля вследствие возбуждения поверхностного плазмона изучались экспериментально [22]. В работе [26] предлагалось использовать узкий резонанс в угловой зависимости коэффициента отражения от пленки или многослойной структуры вблизи угла полного внутреннего отражения для измерения показателя преломления среды 2 с высокой чувствительностью.

Из рис.6 также видно, что с уменьшением длины волны плазмонный резонанс сдвигается в область больших углов. Этот же сдвиг можно увидеть из формулы (9). На более высоких частотах диэлектрическая проницаемость металла уменьшается по абсолютной величине. Тогда в соответствии с формулой (9) увеличивается угол резонансного возбуждения θ_1 . Эффекты сужения и сдвига резонансов в серебряном слое толщиной 70 нм на стеклянной подложке проверены на $\lambda = 514, 633$ и 670 нм в эксперименте с помощью сканирующего туннельного оптического микроскопа [27].

Вместе с тем положение резонанса для металлического слоя смещено по отношению к таковому для субволновой решетки на несколько градусов в область больших углов падения. Сравнение рис.6 с рис.3 и 4 показывает,

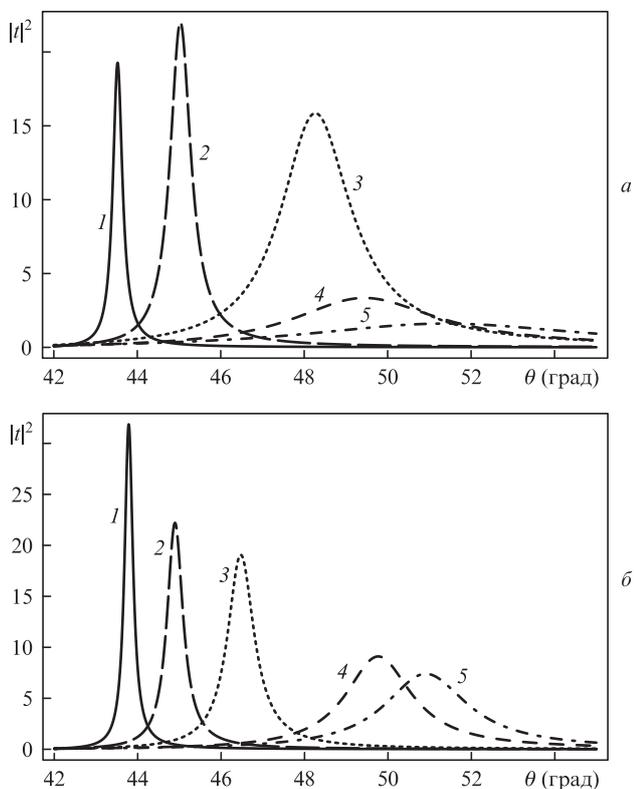


Рис.6. Коэффициенты прохождения $|t|^2$ через слои из золота (а) и серебра (б) толщиной $h = 72$ нм, рассчитанные по формуле (5), в зависимости от угла падения θ . Номера кривых для золота те же, что и на рис.3, а для серебра – те же, что и на рис.4.

что для узкого длинноволнового резонанса смещение составляет 2° , а для широких коротковолновых резонансов достигает 6° . Меньший критический угол возбуждения плазмонной моды в решетке, по-видимому, объясняется изменением закона дисперсии для поверхностного плазмона в периодической структуре.

Таким образом, в модели металлического слоя тоже появляются резонансы в угловой зависимости коэффициента усиления. Модель качественно объясняет угловой сдвиг резонансов при изменении длины волны излучения. Однако количественного согласия с численным расчетом нет, потому что закон дисперсии для периодической цепочки отличается от закона дисперсии для металлического слоя.

4. Заключение

Таким образом, рассмотрена задача о рассеянии неоднородной волны на периодической системе параллельных металлических цилиндров. При численном расчете обнаружена радикальная перестройка ближнего поля при малом изменении угла падения вблизи угла полного внутреннего отражения. В частности, наблюдалось резкое изменение локального электрического поля в щели между соседними цилиндрами в зависимости от угла падения волны из диэлектрика. Приведены оценки сдвига и ширины резонанса, возникающего в результате возбуждения поверхностного плазмона на границе металл–воздух.

Работа выполнена при поддержке гранта Президентской РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ № НШ-4447.2014.2, а также Президиума и Отделения физических наук РАН.

1. Stockman M.I. *Phys. Today*, **64**, 39 (2011).
2. Nie S.M., Emory S.R. *Science*, **275**, 1102 (1997).
3. Willets K.A., van Duyne R.P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 267 (2007).
4. Lester M., Nieto-Vesperinas M. *Opt. Lett.*, **24**, 936 (1999).
5. Novotny L., Bian R.X., Xie X.S. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 645 (1997).
6. Okamoto K., Kawata S. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4534 (1999).
7. Shalaev V.M., Cai W., Chettiar U.K., Yuan H.-K., Sarychev A.K., Drachev V.P., Kildishev A.V. *Opt. Lett.*, **30**, 3356 (2005).
8. Soukoulis C.M., Wegener M. *Nat. Photonics*, **5**, 523 (2011).
9. Arwin H., Poksinski M., Johansen K. *Appl. Opt.*, **43**, 3028 (2004).
10. Hooper I.R., Sambles J.R. *J. Appl. Phys.*, **96**, 3004 (2004).
11. Novotny L., van Hulst N. *Nat. Photonics*, **5**, 83 (2011).
12. Rockstuhl C., Fahr S., Lederer F. *J. Appl. Phys.*, **104**, 123102 (2008).
13. Dmitruk N.L., Korovin A.V. *Semicond. Sci. Technol.*, **28**, 055013 (2013).
14. Breuer J., Hommelhoff P. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 134803 (2013).
15. Belai O.V., Frummin L.L., Perminov S.V., Shapiro D.A. *Opt. Lett.*, **36**, 954 (2011).
16. Frummin L.L., Nemykin A.V., Perminov S.V., Shapiro D.A. *J. Opt.*, **15**, 085002 (2013).
17. Арнольд В.И. *Обыкновенные дифференциальные уравнения* (Ижевск: Изд-во «Регулярная и хаотическая динамика», 2000).
18. Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (London: Academic Press, 1998).
19. Шестопалов В.П., Кириленко А.А., Масалов С.А., Сидоренко Ю.К. *Резонансное рассеяние волн. Т.1. Дифракционные решетки* (Киев: Наукова думка, 1986).
20. Ivanov A., Shalygin A., Lebedev V., Vorobev P., Vergiles S., Sarychev A.K. *Appl. Phys. A*, **107**, 17 (2012).
21. Коткин Г.Л. *Физика металлов и металловедение*, **21**, 479 (1966).
22. Raether H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Berlin: Springer, 1988).
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982).
24. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2010).
25. Астапенко В.А. *Электромагнитные процессы в среде, наноплазмоника и метаматериалы* (М.: Интеллект, 2012).
26. Голдина Н.Д. *Автоматрия*, **45**, 99 (2009).
27. Marti O., Bielefeldt H., Hecht B., Herminghaus S., Leiderer P., Mlynek J. *Opt. Commun.*, **96**, 225 (1993).