

# Плазмонный электрооптический эффект в субволновой металлической нанорешетке с нематическим жидким кристаллов

С. П. Палто<sup>1)</sup>, М. И. Барник, И. В. Касьянова, А. Р. Гейвандов, Н. М. Штыков, В. В. Артемов, М. В. Горкунов

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 октября 2015 г.

После переработки 11 ноября 2015 г.

Экспериментально изучен электрооптический эффект в гибридных структурах на основе субволновых металлических нанорешеток, находящихся в контакте со слоем нематического жидкого кристалла. Металлические решетки изготовлены в виде встречно-штыревых электродов, что позволяет использовать их не только в качестве оптических элементов, но и для создания электрического поля в тонкой приповерхностной области слоя жидкого кристалла. Показано, что благодаря индуцированной электрическим полем переориентации молекул жидкого кристалла вблизи поверхности решетки можно в значительной степени управлять спектральными особенностями пропускания света, обусловленными возбуждением поверхностных плазмонов. Для жидкокристаллических устройств электрооптический эффект является сверхбыстрым, так как для изменения оптических свойств системы требуется переориентация молекул лишь в очень тонком приповерхностном слое жидкого кристалла.

DOI: 10.7868/S0370274X16010057

В последнее время оптические свойства тонких металлических пленок, структурированных на субволновых масштабах, активно исследуются благодаря большому набору интересных и практически значимых явлений [1, 2]. В частности, спектры пропускания света периодическими наборами щелей или отверстий в металле имеют большое количество аномалий, возникающих как результат наложения различных резонансных эффектов: плазмонных резонансов (как локализованных, так и распространяющихся поверхностных) [3, 4], резонансов Фабри-Перо волноводных мод [5], а также дифракционных аномалий Рэлея–Вуда, имеющих вид резонансов Фано [6].

Конкретный вид и спектральное положение аномалий пропускания определяются параметрами металлических структур (диэлектрическая проницаемость металла, период, толщина, форма отверстий и щелей). Они очень чувствительны к свойствам ближайшего (на масштабах сотен нанометров) окружения. Связанные с этим возможности создания материалов с перестраиваемыми оптическими аномалиями имеют большое прикладное значение. Одним из перспективных путей является комбинирование наноструктур с жидкими кристаллами (ЖК) [7]. Конструкция таких гибридных систем может быть существенно упрощена за счет совмещения субволновой металлической структуры с электродом, к ко-

торому прикладывается напряжение, управляющее ориентацией ЖК в электрооптической ячейке [8, 9]. Использование же разных элементов металлической структуры в качестве электродов позволяет локально менять ориентацию ЖК в местах непосредственного контакта со структурой, т.е. именно в тех областях, которые определяют её плазмонные свойства [10–12].

В данной работе мы представляем результаты исследования спектров пропускания металлических субволновых нанорешеток в условиях, когда они находятся в непосредственном контакте со слоем жидкого кристалла. В отличие от работы [12], в которой представлены электрооптические исследования для ТЕ-поляризованного света, здесь изучается электрооптика для ТМ-поляризации. Именно ТМ-поляризованный свет способен возбуждать плазмонный резонанс, что в корне меняет механизм электрооптического эффекта. Как и в работе [12], субволновые нанорешетки изготовлены в виде системы встречно-штыревых электродов (ВШЭ) (рис. 1), т.е. позволяют прикладывать электрическое поле непосредственно к прилегающему приповерхностному слою ЖК. Нами исследовались системы с двумя решетками, G1 и G2, которые отличаются пространственным периодом  $p$  и расстоянием между металлическими электродами  $\delta$ . При этом отношение ширины электродов к щелям составляет  $(p - \delta)/\delta \cong 3$ . Пространственные периоды решеток G1 и G2 рав-

<sup>1)</sup>e-mail: kasiridum@gmail.com

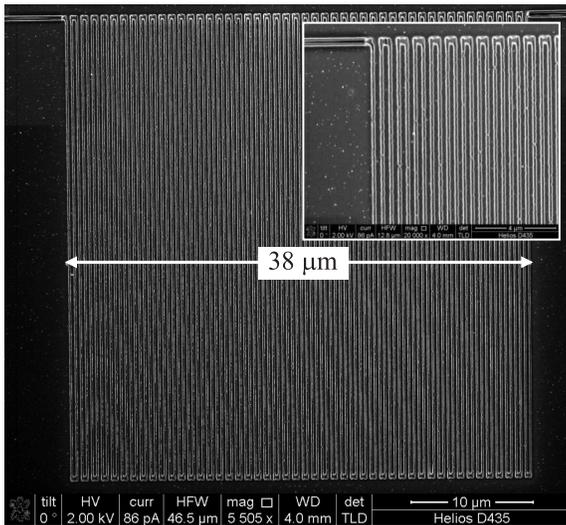


Рис. 1. Изображение решетки G2, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

ны 350 и 400 нм соответственно, а расстояние между электродами оценивается как 90 и 100 нм. В сравнении с [12] в данной работе период решеток увеличен, что позволило сместить коротковолновые плазменные резонансы в доступную для наблюдений спектральную область 400–450 нм.

Решетки изготавливались методом ионного травления алюминиевых пленок толщиной примерно 70 нм. Пленки алюминия были нанесены методом вакуумного напыления на подложку из кварцевого стекла. Для травления алюминия использовался электронно-ионный микроскоп FEI Helios NanoLab 650 с галлиевой ионной пушкой при ускоряющем напряжении 30 кВ и диаметре пучка ионов порядка 10 нм.

Для изготовления жидкокристаллической ячейки, помимо кварцевой подложки с двумя упомянутыми нанорешетками, использовалась вторая стеклянная подложка с нанесенной пленкой полиимида. Пленка полиимида натиралась, что обеспечивало планарную ориентацию молекул ЖК у ее поверхности. Жидкокристаллическая ячейка собиралась таким образом, что направление планарной ориентации директора ЖК на этой подложке совпадало с направлением электродов в нанорешетке. Зазор для заполнения жидким кристаллом между стеклянной и кварцевой подложками задавался с помощью тefлоновых прокладок и составлял примерно 3 мкм. Оптический анализ ячейки с помощью поляризационного микроскопа после ее заполнения жидким кристаллом E7 (Merck) показал, что в слое ЖК реализуется однородная планарная ориентация с направ-

лением директора ЖК вдоль ВШЭ. При комнатной температуре E7 характеризуется низкочастотной диэлектрической анизотропией  $\Delta\epsilon = 14.4$  и главными показателями преломления  $n_{\parallel} = 1.73$  и  $n_{\perp} = 1.53$  на длине волны 589 нм.

Оптические измерения проводились на установке с поляризационным микроскопом Olympus CX31PF-5 (U-CTR 30-2). В качестве источника света использовалась галогенная лампа микроскопа. Линейно поляризованный свет в широком спектральном диапазоне (350–1000 нм) получали с помощью поляризатора Moxtek wire-grid polarizer UVB01A. В случае спектральных измерений на микроскоп устанавливался оптоволоконный кабель от спектрометра AvaSpec-2048-USB2-UA. Спектры пропускания регистрировались как в стационарном режиме (измерения без ЖК и электрического поля), так и в триггерном режиме (в ячейке ЖК) на интервале 20 мс после переднего фронта импульса запуска. Синхронно с импульсами запуска к встречно-штыревым электродам субволновой нанорешетки прикладывались импульсы электрического напряжения длительностью 20 мс с частотой повторения 20 Гц, которые вызывали переориентацию директора ЖК у поверхности решетки. Амплитуда напряжения  $U$  не превышала 6 В, а его знак напряжения в периодической последовательности импульсов чередовался, чтобы исключить наличие постоянной составляющей напряжения и минимизировать вклад от ионной проводимости ЖК. Использование импульсного режима уменьшало вероятность электрического пробоя ВШЭ. Спектры коэффициента пропускания регистрировались по отношению к полностью вытравленным участкам в алюминиевой пленке на той же подложке (так называемым белым квадратам). Белые квадраты имели те же линейные размеры, что и решетки. Кроме того, поскольку сам процесс травления создает неоднородности на поверхности кварцевого стекла, которые заметно рассеивают свет в коротковолновой области спектра, то при нормировке спектров принималась во внимание типичная спектральная зависимость коэффициента пропускания самих белых квадратов по отношению к воздуху [12]. Таким образом, представленные ниже спектры пропускания следует рассматривать как измеренные по отношению к воздуху.

Электрооптический отклик регистрировался для решетки G2 с помощью кремниевого фотодиода, включенного в электрическую схему преобразователя ток–напряжение (коэффициент преобразования 0.8 В/мкА). Это обеспечивало как высокую чувствительность, так и необходимое быстродействие (время отклика менее 1 мкс). В случае измерений электро-

оптического отклика мы также использовали интерференционный светофильтр, который вырезал спектральный участок шириной  $\sim 10$  нм на длине волны 690 нм. Как будет показано ниже, длина волны 690 нм соответствует значительному электрооптическому отклику в случае решетки G2.

На рис. 2 показаны спектры пропускания решеток G1 и G2 без ЖК, измеренные при нормаль-

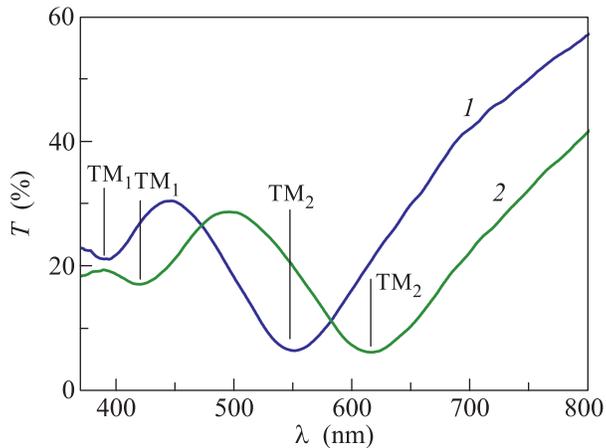


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры пропускания решеток G1 (кривая 1) и G2 (кривая 2), измеренные до изготовления жидкокристаллической ячейки

ном падении ТМ-поляризованного света, когда направление колебаний вектора электрического поля в световой волне совпадает с направлением волнового вектора решеток. В каждом из спектров наблюдаются два характерных минимума пропускания, которые обозначены как  $TM_1$  и  $TM_2$ . Эти минимумы соответствуют длинам волн 390, 550 нм для решетки G1 и 420, 615 нм для решетки G2. Известно, что возникновение таких минимумов пропускания света ТМ-поляризации решетками с узкими щелями связано с возбуждением поверхностных плазмонов, распространяющихся по границам разделов решетка-подложка и решетка-окружающая среда [4, 6, 12]. Их спектральное положение дается соотношением

$$\lambda_{\min, TM} \cong p \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_i}{\varepsilon_m + \varepsilon_i}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_m$  – реальная часть диэлектрической проницаемости металла (в нашем случае алюминия);  $\varepsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, граничащего с металлом. Так как с металлом граничат два диэлектрика (в отсутствие ЖК это воздух и кварцевое стекло), индекс “ $i$ ” в формуле (1) принимает два значения, 1 и 2:  $\varepsilon_1 = 1$  (воздух) и  $\varepsilon_2 = 2.13$  (кварц). Для решетки G1, с учетом спектрального положения

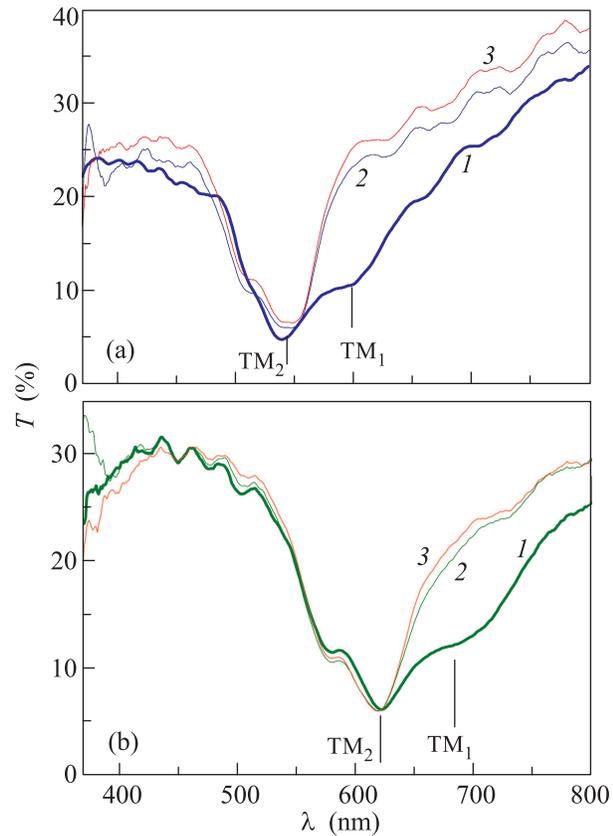


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры пропускания решеток G1 (a) и G2 (b) в жидкокристаллической ячейке при различных значениях амплитуды электрического напряжения  $U$ : 1 – 0 В; 2 – 4 В; 3 – 6 В

минимумов пропускания  $TM_1$  и  $TM_2$  оценка по формуле (1) дает  $\varepsilon_m, 390 \text{ нм} \cong -5$ ,  $\varepsilon_m, 550 \text{ нм} \cong -15$ . Для решетки G2 имеем  $\varepsilon_m, 420 \text{ нм} \cong -10$ ,  $\varepsilon_m, 615 \text{ нм} \cong -22$ . Найденные значения диэлектрической проницаемости отрицательны. С ростом длины волны света они монотонно уменьшаются. Это качественно соответствует поведению, типичному для металлов. Тем не менее отметим, что приведенные выше значения существенно завышены по сравнению с табличными данными для пленок алюминия [13]. Подобное расхождение ожидаемо, так как формула (1) является количественно точной лишь для решеток, у которых ширина щелей намного меньше периода решетки [4]. В нашем случае решеток с относительно широкими щелями она дает некоторую эффективную диэлектрическую проницаемость решетки как слоя из “смеси” металла с диэлектриком. Кроме того, эффективная диэлектрическая проницаемость алюминия в напыленных нами пленках может зависеть от условий напыления (глубины вакуума и скорости напыления) из-за образования окиси алюминия. Влияние окиси

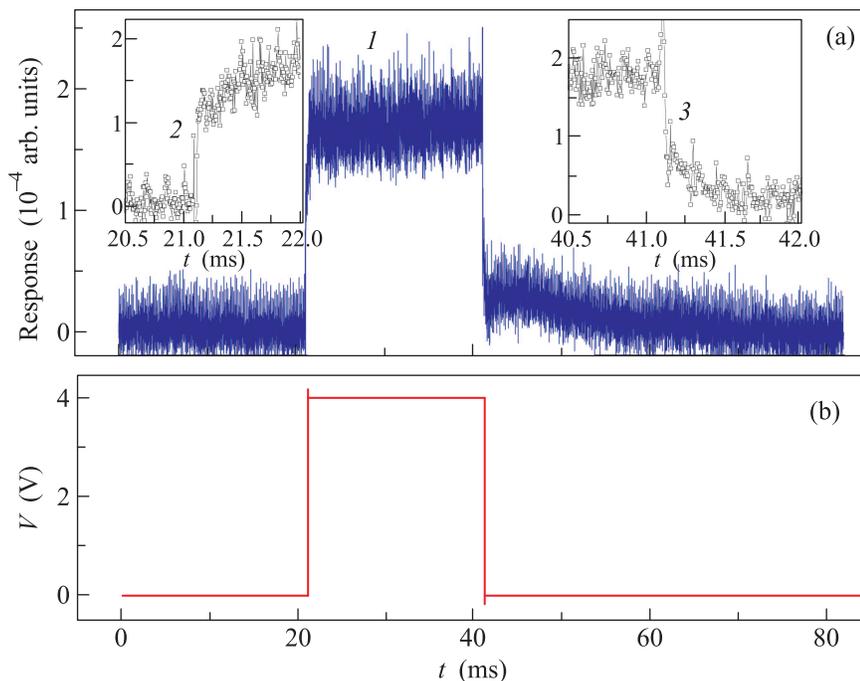


Рис. 4. (Цветной онлайн) Электрооптический отклик<sup>2)</sup> (а) на длине волны 690 нм (кривая 1), измеренный для решетки G2 при амплитуде импульса напряжения  $U = 4$  В (б). На вставках показаны передний и задний фронты электрооптического отклика (кривые 2, 3). Временное расстояние между двумя соседними временными отсчетами (квадратные символы) равно 5 мкс

алюминия должно быть наиболее существенным в случае внешней границы, контактирующей с атмосферой, для которой и получены самые завышенные значения отрицательной диэлектрической проницаемости.

Следует также отметить, что проведенное нами численное моделирование методом FDTD (Finite Difference Time Domain Method) с использованием программного обеспечения OptiFDTD [14] показало, что данные провалы в спектре пропускания соответствуют максимумам в спектрах отражения. Таким образом, спектральные провалы  $TM_1$  и  $TM_2$  в спектрах пропускания могут быть интерпретированы в терминах возбуждения плазмонов с последующим преобразованием их энергии в отраженную световую волну.

На рис. 3 показаны спектральные зависимости пропускания решеток в жидкокристаллической ячейке при отсутствии (кривые 1) и наличии (кривые 2, 3) электрического поля. Сравнивая спектры

<sup>2)</sup>В показанном электрооптическом отклике вычтена постоянная составляющая, связанная с ненулевым коэффициентом пропускания при отсутствии поля (см. рис. 3). Повышенный уровень шума связан с необходимостью для регистрации светового потока именно от решеток значительного диафрагмирования площади фотоприемника (значение  $10^{-4}$  в отклике соответствует мощности светового потока  $\sim 3 \cdot 10^{-10}$  Вт).

на рис. 3 с соответствующими спектрами без слоя ЖК на рис. 2, мы видим, что характерные провалы на длинах волн 390 и 420 нм, связанные с плазмонным резонансом на границе металл–воздух, исчезли. Дело в том, что теперь вместо границы металл–воздух имеет место граница металл–ЖК. Так как главный показатель преломления однородно ориентированного ЖК для ТМ-поляризованного света составляет  $n_{\perp} = 1.53$  ( $\epsilon = n_{\perp}^2 = 2.34$ ), соответствующие коротковолновые провалы  $TM_1$  на 390 и 420 нм в спектрах на рис. 2 согласно (1) переместились в области длин волн 570–600 нм для G1 и 660–700 нм для G2 (см. рис. 3). Если приложить между ВШЭ электрическое напряжение, то однородная планарная ориентация молекул ЖК нарушится. Как было показано в [12], электрическое поле приводит к периодическому возмущению распределения поля директора ЖК у поверхности решетки на расстоянии порядка периода решетки  $p$ . Это возмущение распределения поля директора и, как следствие, показателя преломления приводит к тому, что спектральные провалы  $TM_1$  исчезают (кривые 3, 4 на рис. 3), т.е. решетки просветляются. Таким образом, в спектральной области провалов  $TM_1$  электрическое поле приводит к значительной модуляции светового потока. На рис. 4 показан элек-

трооптический отклик, измеренный для решетки G2 на длине волны 690 нм. Характерное время отклика составляет около 20 мкс, что на три порядка меньше характерных времен вязкоупругой релаксации в объемных слоях данного ЖК толщиной  $\sim 3$  мкм [12]. Столь быстрый электрооптический отклик объясняется двумя причинами. Во-первых, размер щели между электродами составляет около 100 нм, что приводит к чрезвычайно высокой напряженности электрического поля ( $\sim 40$  В/мкм) и, соответственно, к высокой скорости переориентации директора ЖК в самих щелях, а также в небольшой области над щелями и электродами при включении поля. Во-вторых, благодаря тому что деформация поля директора ЖК происходит в областях с малым характерным размером (менее периода решетки), время выключения (релаксации вязкоупругой деформации) также оказывается весьма коротким. Оно может быть оценено как

$$\tau_{\text{off}} \cong \frac{\gamma}{Kq^2} = \frac{\gamma p^2}{4\pi^2 K}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – вращательная вязкость ЖК,  $K$  – эффективный модуль упругости,  $q$  – волновое число периодического пространственного возмущения поля директора ЖК. Для значений  $\gamma = 0.1$  Па·с,  $K = 2 \cdot 10^{-11}$  Н, полагая  $p = 4 \cdot 10^{-7}$  м, получаем значение времени выключения  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  с, которое согласуется с наблюдаемым в эксперименте.

Таким образом, изменение ориентации молекул ЖК электрическим полем в сочетании с плазмонным эффектом в субволновых нанорешетках позволяет управлять коэффициентом пропускания гибридной системы решетка–ЖК. При этом для заметного изменения плазмонного резонанса достаточно переориентации директора ЖК в чрезвычайно тонком слое. Последнее позволяет реализовать скорости модуляции светового потока, которые существенно превышающие скорости модуляции в классических жидкокристаллических устройствах, в которых использу-

ется переориентация директора ЖК в сравнительно толстых слоях.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ # 14-12-00553 (С.П.П., М.И.Б., И.В.К., А.Р.Г., Н.М.Ш.), а также при финансовой поддержке в рамках проекта РФФИ # 13-02-12151 ofi\_m (В.В.А., М.В.Г.).

1. J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
2. W. Cai and V. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*, Springer (2009).
3. C. Genet and T. W. Ebbesen, *Nature* **445**, 39 (2007).
4. Q. Cao and P. Lalanne, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057403 (2003).
5. B. Sturman, E. Podivilov, and M. Gorkunov, *Phys. Rev. B* **77**, 075106 (2008).
6. J. W. Yoon, M. J. Jung, S. H. Song, and R. Magnusson, *IEEE J. Quant. El.* **48**, 852 (2012).
7. M. V. Gorkunov, A. E. Miroshnichenko, and Yu. S. Kivshar, *Metamaterials Tunable with Liquid Crystals, in Nonlinear, Tunable and Active Metamaterials*, Springer Ser. Mater. Sc., v.200, Springer Int. Pub. (2015).
8. M. Decker, C. Kremers, A. Minovich, I. Staude, A. E. Miroshnichenko, D. Chigrin, D. N. Neshev, C. Jagadish, and Y. S. Kivshar, *Opt. Expr.* **21**, 8879 (2013).
9. D. Franklin, Y. Chen, A. Vazquez-Guardado, S. Modak, J. Boroumand, D. Xu, S.-T. Wu, and D. Chanda, *Nature Comm.* **6**, 7337 (2015).
10. M. V. Gorkunov and M. A. Osipov, *J. Appl. Phys.* **103**, 036101 (2008).
11. O. Buchnev, J. Y. Ou, M. Kaczmarek, N. I. Zheludev, and V. A. Fedotov, *Opt. Express* **21**(2), 1633 (2013).
12. S. P. Palto, M. I. Barnik, V. V. Artemov, N. M. Shtykov, A. R. Geivandov, S. G. Yudin, and M. V. Gorkunov, *J. Appl. Phys.* **117**, 223108 (2015).
13. A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, *Appl. Opt.* **37**, 5271 (1998).
14. www.optiwave.com.