Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 12, с. 772 – 776

Вынужденное комбинационное рассеяние света в нанокомпозитах металл–диэлектрик со спектрально вырожденной диэлектрической проницаемостью

М. Д. Тюгаев[+], А. В. Харитонов[+], А. Р. Газизов[+], А. И. Фишман[+], М. Х. Салахов[+*], А. А. Дедкова[×], А. М. Алексеев[+×], А. В. Шелаев[+○], С. С. Харинцев[+*1)]*

[+]*Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия*

[*]*Институт прикладных исследований, Академия наук РТ, 420111 Казань, Россия*

[×]*Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498 Зеленоград, Москва, Россия*

[○]*ООО "НТ-МДТ", 124460 Зеленоград, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 октября 2019 г.
После переработки 9 ноября 2019 г.
Принята к публикации 12 ноября 2019 г.

В работе рассматриваются эффекты усиления вынужденного комбинационного рассеяния света в наноразмерных пленках оксинитрида титана (TiON). В основе механизма гигантского усиления стоксовой волны лежат: 1) локализованный плазмонный резонанс в наночастицах нитрида титана (TiN) и 2) спектрально вырожденное поведение вещественной части диэлектрической проницаемости нанокомпозитной пленки. В работе экспериментально демонстрируется усиление вынужденного комбинационного рассеяния на пленке TiON с помощью плазмонной наноантенны и наноструктурированной поверхности пленки TiON.

DOI: 10.1134/S0370274X19240020

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) света относится к классу нелинейно-оптических эффектов третьего порядка – когда в среде могут когерентно возбуждаться низкочастотные колебания молекул благодаря нелинейному взаимодействию волны лазерной накачки на частоте ω_0 и стоксовой волны рассеяного света на частоте $\omega_s = \omega_0 - s\Omega$ (где Ω – частота фонона, $s = 1, 2, \ldots$, см. рис. 1b). В результате такого четырехволнового смешения энергия из волны накачки переходит в стоксову волну до тех пор, пока их амплитуды не сравняются. В приближении незатухающей волны накачки ($I_0 \approx \mathrm{const}$), интенсивность стоксовой волны имеет следующий вид [1]:

$$I_s(L) = I_s(0)\exp[\chi_R I_0 L], \tag{1}$$

где L – длина взаимодействия, χ_R – фактор усиления комбинационного рассеяния (КР) света, который определяется следующим образом [1]:

$$\chi_R = -\frac{3\omega_s}{n_0 n_s \varepsilon_0 c^2}\,\mathrm{Im}[\chi^{(3)}], \tag{2}$$

где $\chi^{(3)}$ – кубическая восприимчивость среды, n_0 и n_s – вещественные показатели преломления среды для накачки и стоксовой волны (предполагается, что среда является непоглощающей), ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, c – скорость света в вакууме. Для большинства материалов, встречающихся в природе, выполняется следующее неравенство: $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$ (например, $\chi^{(1)} \sim 1$, $\chi^{(2)} \sim \sim 10^{-9} \div 10^{-13}$ м/В, $\chi^{(3)} \sim 10^{-18} \div 10^{-23}$ м^2/В^2). Это значит, что нелинейные эффекты являются слабыми и для их наблюдения необходимо увеличивать длину взаимодействия L (например, с помощью оптических волокон) и/или усиливать мощность лазерной накачки I_0 (используя высокомощные импульсные лазеры). Это обстоятельство делает невозможным генерацию ВКР в пространственно-ограниченных материалах (наноструктурах) или на одиночных молекулах, освещаемых слабоинтенсивным лазерным светом ($I_0 < 1$ МВт/см^2). Однако, помещая одиночную молекулу вблизи металлической (плазмонной) наноантенны или в объемный нано-резонатор, удалось экспериментально наблюдать когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) [2] и ВКР [3]. Усиление нелинейно-оптических эффектов возникает бла-

1)e-mail: skharint@gmail.com

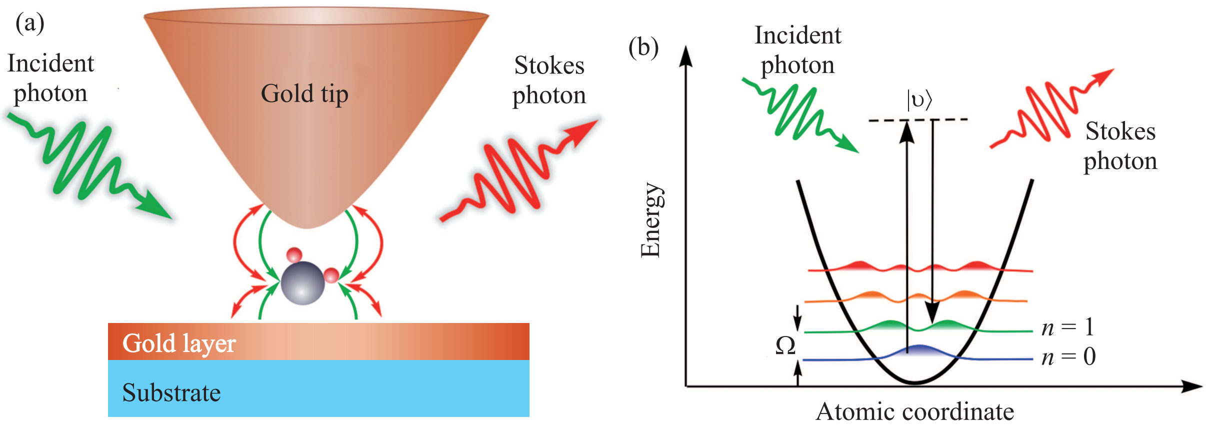

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема взаимодействия молекулы с локально-усиленным оптическим полем, создаваемым плазмонной наноантенной и металлической подложкой. (b) – Энергетическая диаграмма для демонстрации КР, парабола указывает на отсутствие ангармонизма

годаря гигантским локальным электрическим полям и изменению свойств излучающей/поглощающей системы (см. рис. 1a).

В приближении $\omega_0 \approx \omega_s$, локальный фактор усиления КР может быть представлен в виде:

$$G(\mathbf{r},\omega) \simeq g_0^4(\mathbf{r},\omega) g_1^4(\mathbf{r},\omega) g_2^4(\mathbf{r},\omega). \quad (3)$$

Четвертая степень указывает на тот факт, что влияние локализации лазерного света на усиление нелинейно-оптических эффектов описывается произведением средних локальных факторов усиления оптических полей, принимающих участие в рассеянии света. Первый множитель соответствует локальному усилению оптического поля благодаря действию наноантенны (зеленые стрелки на рис. 1a) и определяется следующим образом:

$$g_0(\mathbf{r},\omega) = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)|}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega)|}, \quad (4)$$

где $\mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)$ – напряженность падающего и усиленного оптического поля в точке $\mathbf{r}$, ω – частота падающей волны. Второй множитель учитывает эффект многократного самовоздействия рассеянного оптического поля (красные стрелки на рис. 1a) на молекулу и имеет следующий вид [4]:

$$g_1(\mathbf{r},\omega) \simeq 1/3\mathrm{Tr}\{[\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - \beta\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_s(\mathbf{r},\mathbf{r},\omega)]^{-1}\}, \quad (5)$$

где $\mathrm{Tr}\{\dots\}$ означает след матрицы, $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ – единичная матрица, β – поляризуемость молекулы, $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_s(\mathbf{r},\mathbf{r},\omega)$ – диадная функция Грина для многократного рассеяния. Третий множитель $g_2(\mathbf{r},\omega)$ отвечает за резонансное обменное взаимодействие между вибронной модой молекулы и оптической модой нанорезонатора и соответствует режиму сильной связи [5]. Благодаря этому вкладу становится возможной генерация сигнала ВКР от одной молекулы.

В нашей работе в качестве пространственно-ограниченной нелинейной среды была выбрана пленка нитрида титана (TiN) толщиной 50 нм, для которой кубическая нелинейность может достигать величины $\chi^{(3)} = -(5.3+0.2\mathrm{i})\times 10^{-18}$ м^2/В^2 [6]. Пленка была синтезирована на подложке SiO_2/Si методом магнетронного напыления в атмосфере $Ar:N_2 = 50:50$ при температуре 350 °C. Окисление пленки на воздухе приводит к формированию кристаллических и аморфных фаз TiO_xN_y. На рисунке 2a показано изображение поверхности пленки, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Как было показано в работах [7, 8], химическая структура пленки может быть приближенно представлена в виде бинарной смеси металлических наночастиц TiN и диэлектрических наночастиц (TiO_2): TiON = $= f\mathrm{TiN} + (1-f)\mathrm{TiO_2}$ (где f – объемный фактор заполнения, $0 < f < 1$). На рисунке 2b приведена карта проводимости пленки TiON в логарифмическом масштабе, которая показывает перколяционное поведение – яркие области соответствуют наличию непрерывных проводящих цепочек в среде. Уникальным свойством такой нанокомпозитной пленки является необычное поведение вещественной части диэлектрической проницаемости TiON, которая дважды принимает нулевое значение в видимой и ближней инфракрасной области на ENZ (англ. *epsilon-near-zero*) частотах, как показано на рис. 2c. Как следует из рис. 2c, пленка TiN демонстрирует металлическое поведение с бо́льшими оптическими потерями (мнимая

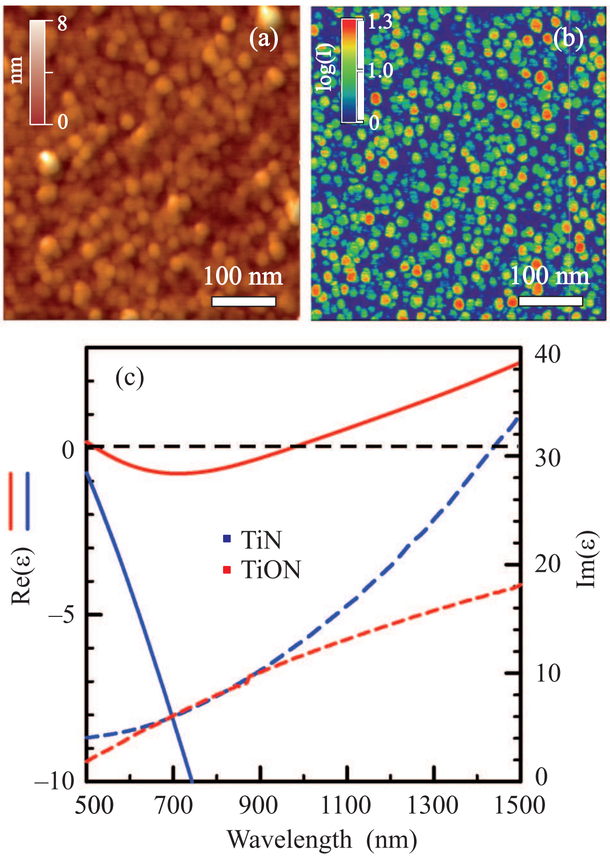

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – АСМ топография 50 нм пленки TiON. (b) – Карта проводимости пленки TiON в логарифмическом масштабе. (c) – Вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости TiN и TiON

часть диэлектрической проницаемости) по сравнению с TiON.

Эффективная кубическая нелинейная восприимчивость нанокомпозитных пленок металл-диэлектрик может быть представлена путем усреднения вкладов от металлических и диэлектрических включений [9]:

$$\chi_{\rm eff}^{(3)} = f\hat{g}_0^2\hat{g}_k^2\,\chi_m^{(3)} + (1-f)\hat{G}_0^2\hat{G}_k^2\chi_d^{(3)}, \qquad (6)$$

где $\chi_m^{(3)}$ и $\chi_d^{(3)}$ – кубическая нелинейность для TiN и TiO_2 соответственно; $\hat{g}_i = \hat{g}(\omega_i)$ и $\hat{G}_i = \hat{G}(\omega_i)$ $(i = (0, s))$ – комплексные локальные факторы усиления оптического поля, определяемые следующим образом:

$$\hat{g}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\rm eff}(\omega) + 2\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d(\omega)},\ \ \hat{G}(\omega) = \frac{\varepsilon_{\rm eff}(\omega) + 2\varepsilon_d(\omega)}{3\varepsilon_d(\omega)}, \qquad (7)$$

где $\varepsilon_{\rm eff}(\omega)$ – эффективная диэлектрическая проницаемость нанокомпозита, которая может быть найдена из теории эффективной среды [10]. Поскольку $\varepsilon_{\rm eff}(\omega) \to 0$ ($\varepsilon_{\rm eff} = \varepsilon'_{\rm eff} + {\rm i}\varepsilon''_{\rm eff}$, где $\varepsilon'_{\rm eff}$ и $\varepsilon''_{\rm eff}$ – вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости), мы имеем $\hat{G}(\omega) \approx 1$ и, таким образом, плазмонный вклад $\hat{g}(\omega)$ становится доминирующим в нелинейном усилении оптического сигнала. С другой стороны, когда $\varepsilon'_{\rm eff} \approx 0$, вещественная n'_k и мнимая n''_k части показателя преломления среды для стоксовой волны удовлетворяют следующему соотношению: $n'_k \simeq n''_k = \sqrt{\varepsilon''_{\rm eff}/2}$. Таким образом, на ENZ-частотах появляется дополнительный механизм нелинейного усиления оптического поля [9]:

$$\chi_R(\omega_k) = -\frac{3\omega_m}{n_0\varepsilon_0 c^2}\,{\rm Im}\left[\frac{\chi_{\rm eff}^{(3)}}{n_k}\right] = \frac{3\omega_k}{n_0\varepsilon_0 c^2}\times$$
$$\times\frac{\chi'^{(3)}_{\rm eff}n''_k - \chi''^{(3)}_{\rm eff}n'_k}{n'^{\,2}_k + n''^{2}_k} \simeq \frac{3\omega_k}{n_0\varepsilon_0 c^2}\frac{\chi'^{(3)}_{\rm eff} - \chi''^{(3)}_{\rm eff}}{\sqrt{2\varepsilon''_{\rm eff}}}. \qquad (8)$$

Это значит, что создание нанокомпозита с исчезающе малыми оптическими потерями $\varepsilon''_{\rm eff} \to 0$ приведет к усилению стоксовой волны. В отличие от ур. (2), ВКР определяется как мнимой, так и вещественной составляющей кубической нелинейности $\chi^{(3)}$. Последняя отвечает за изменение фазы стоксовой волны и, как следствие, возникает нелинейный вклад в показатель преломления среды (аналог оптического эффект Керра).

Рисунок 3a показывает спектры КР 50 нм-пленки TiON с и без плазмонной (золотой) наноантенны. Спектр КР (синяя кривая) указывает на появление широкой полосы 600–700 см$^{-1}$, которая относится к полиморфным модификациям TiO_2. С помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) (англ. *tip-enhanced Raman scattering* (TERS)) света (красная кривая) удалось разрешить сильно-перекрытые спектральные компоненты и отнести их к рутилу (600 и 630 см$^{-1}$), и анатазу (655 и 680 см$^{-1}$) [8]. Таким образом, спектроскопические данные подтверждают бинарную структуру пленки TiON [7].

Важным наблюдением является появление линии 480 см$^{-1}$, которая может быть отнесена к линии ВКР, поскольку второй обертон TiN наблюдается вблизи 460 см$^{-1}$. В работе [11] этот эффект впервые наблюдался на квадратной наноантенне размером 500×500 нм^2. Появление эффекта ВКР на пленке TiON при наличии оптической наноантенны можно объяснить усиленной кубической нелинейностью благодаря возбуждению плазмонной щелевой моды (англ. *gap mode*). Рисунок 3b показывает карту ГКР для пленки TiON. Эта карта коррелирует с результатами для проводимости (см. рис. 2b). На обеих картах размеры наночастиц TiN оцениваются в диапа-

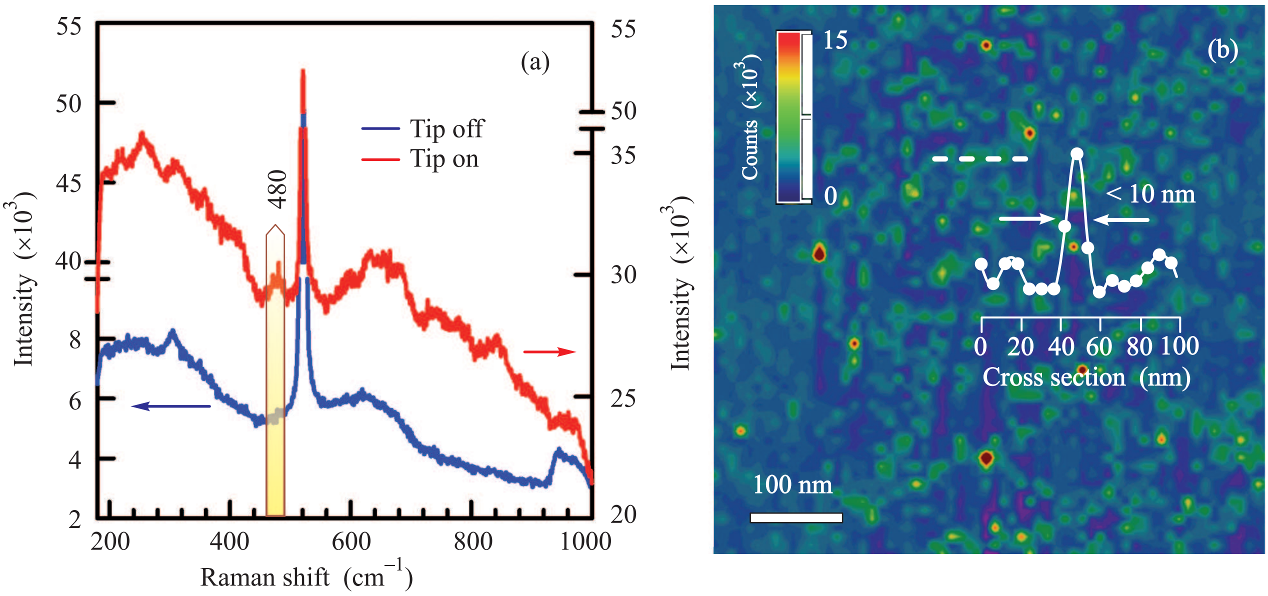

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектры КР 50 нм-пленки TiON с и без плазмонной антенны. (b) – Карта ГКР 50 нм пленки TiON

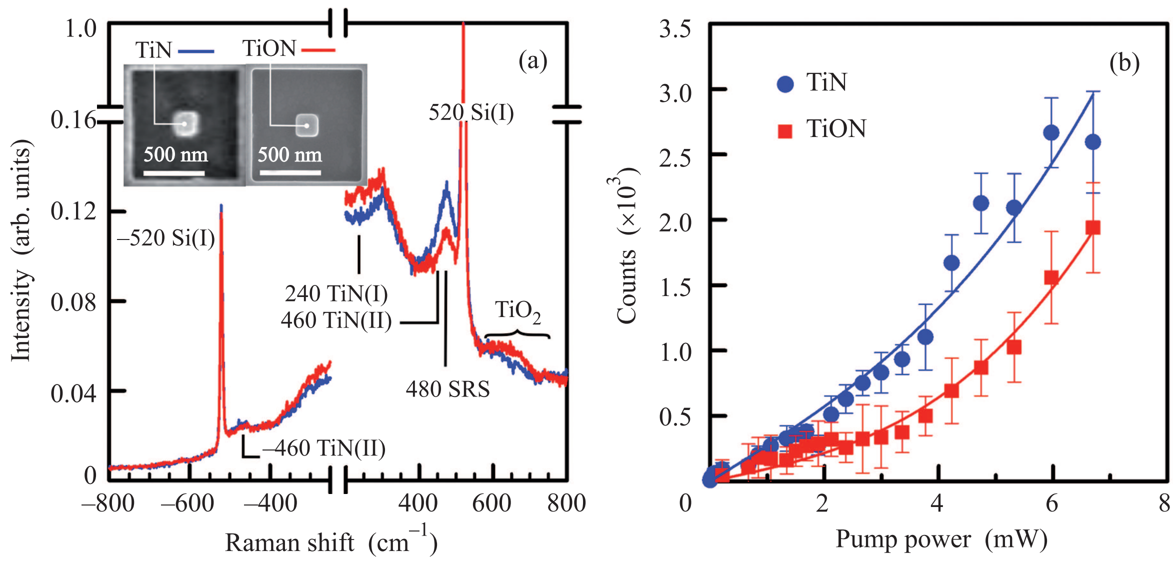

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Спектры КР от квадратных 200×200 нм^2 наноантенн, созданных на пленке TiN (синяя кривая) и TiON (красная кривая) толщиной 50 нм с помощью ионного пучка. На вставке показаны СЭМ-изображения наноантенн. (b) – График зависимости интенсивности стоксовой волны от интенсивности падающего света

зоне 10–20 нм. В частности, с помощью ГКР карты удалось получить высокое пространственное разрешение, меньшее 10 нм.

На рисунке 4a показаны спектры КР от квадратных 200×200 нм^2 наноантенн для TiN (синяя кривая) и TiON (красная кривая), которые были вырезаны сфокусированным ионным пучком на соответствующих пленках. На вставке рис. 4a приведены изображения антенн, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На КР-спектрах от TiON также наблюдается широкая полоса 600–700 см$^{-1}$, которая позволяет однозначно идентифицировать исходный материал. Благодаря наноструктуризации пленки становится возможным наблюдение полосы ВКР на 480 см$^{-1}$ без использования техники ГКР. В данном случае роль усиливающей антенны играет сама анализируемая структура. Одним из признаков ВКР является отсутствие полосы в антистоксовой области. На рисунке 4a в этой области наблюдается только второй обертон TiN на

$-460\,\text{см}^{-1}$. В отличие от TiN, интенсивность полосы ВКР на $480\,\text{см}^{-1}$ для TiON ослабевает благодаря меньшему числу металлических наночастиц TiN. Традиционным признаком ВКР является нелинейная зависимость интенсивности стоксовой волны от интенсивности волны накачки (см. рис. 4b). Для наглядности эти экспериментальные данные были аппроксимированы следующей функцией:

$$I_k \equiv I(\omega_k) \sim \sigma_1 I_p + \sigma_3 I_p^3, \tag{9}$$

где σ_1 и σ_3 – коэффициенты, пропорциональные сечениям для спонтанного и вынужденного рассеяния света. Такое разделение является условным и зависит от чувствительности регистрирующей системы.

Сечения для спонтанного КР двух образцов равны: 271(TiN) и 91(TiON), тогда как сечения для ВКР – 3.79 (TiN) и 4.32 (TiON). Это значит, что несмотря на меньшее число нелинейных осцилляторов в TiON, наблюдаемое усиление превышает нелинейный вклад для TiN. Этот эффект можно объяснить возникновением в среде металл-диэлектрик локализации Андерсона, которая выполняет роль дополнительной оптической накачки. Эта гипотеза требует проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

В заключение отметим, что экспериментально наблюдаемые эффекты ВКР в наноразмерных пленках оксинитрида титана (TiON) возникают благодаря усилению эффективной кубической нелинейности среды через механизм возбуждения локализованных плазмонных резонансов в наночастицах нитрида титана (TiN) и квазинулевого показателя преломления эффективной среды для стоксовой волны. Нанокомпозитные пленки металл-диэлектрик, имеющие несколько ENZ-частот в видимой и инфракрасной области, нашли применение в области создания широкополосных металинз, обеспечивающих субдифракционное разрешение [8], а также широкополосных высокоэффективных поглотителей солнечного света для термофотовольтаики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (# 19-12-00066).

Авторы благодарны компаниям: Ostec group и ScanSens за техническую поддержку.

1. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (2008).
2. S. Yampolsky, D. A. Fishman, S. Dey, E. Hulkko, M. Banik, E. O. Potma, and V. A. Apkarian, Nat. Photonics **8**, 650 (2014).
3. R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, and J. G. Hou, Nat. Nanotechnol. **498**, 82 (2013).
4. C. Zhang, B. Q. Chen, and Z. Y. Li, J. Phys. Chem. C **119**, 11858 (2015).
5. M. K. Schmidt, R. Esteban, A. González-Tudela, G. Giedke, and J. Aizpurua, ACS Nano **10**, 6291 (2016).
6. N. Kinsey, A. A. Syed, D. Courtwright, C. DeVault, C. E. Bonner, V. I. Gavrilenko, V. M. Shalaev, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, and A. Boltasseva, Opt. Mater. Express **5**, 2395 (2015).
7. L. Braic, N. Vasilantonakis, A. Mihai, I. J. V. Garcia, S. Fearn, B. Zou, N. McN. Alford, B. Doiron, R. F. Oulton, S. A. Maier, A. V. Zayats, and P. K. Petrov, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 29857 (2017).
8. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nanoscale **11**, 7710 (2019).
9. S. S. Kharintsev, Opt. Lett. **44**(24), 5909 (2019).
10. V. Shalaev and W. Cai, *Optical metamaterials: Fundamentals and applications*, Springer Science and Business Media, N.Y. (2009), 200 p.
11. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, S. K. Saikin, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nano Lett. **17**, 5533 (2017).