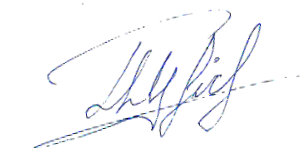


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО»
Физико-технический институт

На правах рукописи



ТОМИЛИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**МУЛЬТИРЕЗОНАНСНЫЕ
МАГНИТОПЛАЗМОННЫЕ КОМПОЗИТЫ И
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Симферополь
2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»

Научный консультант: **Бержанский Владимир Наумович**

доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики, Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского

Официальные оппоненты: **Барышев Александр Валерьевич**

доктор физ.-мат. наук, начальник оптической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института автоматизации им. Н.Л. Духова

Липовский Андрей Александрович

доктор физ.-мат. наук, профессор, учёный секретарь, заведующий кафедрой физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета им. Ж.И. Алфёрова РАН

Мерзликин Александр Михайлович

доктор физ.-мат. наук, заместитель директора по науке Института теоретической и прикладной электродинамики РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

Защита состоится « 28 » июня 2024 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.318.06 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 20, зал для защиты диссертаций (аудитория 301).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

по адресу: 295007, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского, д.4, корпус А, или на сайте <https://science.cfuv.ru/gosudarstvennaya-nauchnaya-attestaciya/dissertacionnye-sovety/dissertacionnye-raboty-sovety-d-900-006-12/tomilin-sergej-vladimirovich-dd>

Телефон учёного секретаря +7 (978) 772-19-86

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.318.06,
к.ф.-м.н.

Лапин Б.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена фундаментальным и прикладным исследованиям в рамках общего направления мультрезонансной плазмоники и магнитоплазмоники, а в частности, особенностям возбуждения резонансных состояний разного порядка и типа. В работе представлены результаты синтеза и исследования мультрезонансных плазмонных нанокомпозитов и гетероструктур. Предложены, изготовлены и исследованы структуры, в которых помимо оптических резонансных состояний также реализуются локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные колебания. Исследована возможность совмещения и гибридизации резонансных мод различных типов и одного типа разных порядков. Также исследованы особенности резонансного усиления магнитооптических эффектов различными модами в мультрезонансных композитах и гетероструктурах. Рассмотрены и исследованы особенности применения мультрезонансных плазмонных композитов и гетероструктур в качестве сенсоров разного типа. Приведено математическое обоснование и интерпретация основных магнитоплазмонных эффектов наблюдаемых экспериментально. Таким образом, результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие научного направления плазмоники и магнитоплазмоники в части создания и исследования мультрезонансных плазмонных композитов и гетероструктур.

Актуальность работы.

Плазмоника в последнее время приобретает всё более широкое распространение не только как альтернатива классической полупроводниковой электронике, но и как самостоятельное научно-инженерное направление со своим специфическим кругом направлений, задач и приложений, таких как обработка сигналов на оптических частотах, спектроскопия поверхностей, датчики физических величин, и др. Так плазмонные нанокомпозиты и наноструктуры, содержащие металлические плёнки и наночастицы широко применяются в фотонных и магнитофотонных устройствах для ближнепольного усиления оптических эффектов (фильтры, нелинейные фазовые дисперсионные среды, метаматериалы и т.д.) и магнитооптических эффектов (Фарадея, Керра, Коттона-Мутона), при конструировании плазмонных сенсоров и биосенсоров.

Уникальные функциональные возможности имеют фотонные кристаллы с плазмонными свойствами. Среди таких структур выделяют Таммовские структуры, которые позволяют усилить амплитуду электромагнитной волны в активном слое, размещённом на границе фотонного кристалла и металла и возбудить плазмон-поляритоны распространяющиеся на дальнее расстояние.

Принципиально новые возможности могут иметь мультрезонансные (многомодовые) системы, в том числе многослойные структуры, в которых возможно возбуждение различных типов резонансов, перекрытие которых приводит к появлению новых связанных и гибридных мод плазмонных колебаний. Гибридизация двух и более разных резонансных состояний предполагает образование смешанного состояния, обладающего как одновременно характеристиками, присущими каждому из состояний в отдельности, так и новыми уникальными характеристиками. Подобные мнгорезонансные структуры позволят существенно расширить спектр применения поверхностного, локализованного и таммовского плазмонного резонансов. В частности, повысить чувствительность и стабильность сенсорных систем на их основе за счёт применения дифференциальных измерений при сравнении различных мод.

Очевидно, что новые смешанные и гибридизованные резонансные состояния способны порождать новые эффекты в фотонике и магнитоплазмонике. Исследование подобных эффектов позволит как расширить фундаментальные знания в области мультрезонансной магнитоплазмоники и сенсорики, так и увеличить возможный спектр практического применения таких мультрезонансных композитов и гетероструктур.

В связи с этим очевидно, что поиск и синтез новых современных мультрезонансных функциональных наноматериалов, композитов и структур, а также глубокое исследование их

физических свойств является приоритетной научно-технической задачей в области плазмоники. Поэтому **основным научным направлением в настоящей работе является развитие направления мультрезонансной плазмоники, включающее комплексное исследование различных мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокomпозитов и гетероструктур**, в которых реализуются все основные типы плазмонных резонансных мод (локализованные, поверхностные и Таммовские). В работе исследованы эффекты гибридизации различных резонансных мод, а также обнаружены и исследованы новые магнитооптические эффекты и приведено их математическое обоснование.

Цель работы: развитие физических принципов направления мультрезонансной плазмоники и магнитоплазмоники на базе нанокomпозитов и гетероструктур, в которых помимо оптических резонансных состояний, реализуются также локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные моды, а также систематическое исследование происходящих в таких структурах процессов и анализ наблюдаемых эффектов.

Для достижения поставленной цели, решались следующие **задачи**:

1. Исследовать структурные особенности функциональных слоёв, тонких плёнок и массивов наночастиц, входящих в состав мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокomпозитов и гетероструктур. Проанализировать особенности формирования наноструктурированных и пространственно-неоднородных слоёв, а также исследовать свойства межслойных интерфейсов.

2. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных нанокomпозитов и гетероструктур, в которых реализуются локализованные плазмонные состояния. Исследовать влияние индивидуальных, связанных и гибридизированных мод локализованного плазмонного резонанса на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение нанокomпозитов и гетероструктур с локализованными плазмонами.

3. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных гетероструктур, в которых реализуются поверхностные плазмонные состояния. Исследовать влияние поверхностного плазмонного резонанса на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение мультрезонансных гетероструктур с поверхностными плазмонами.

4. Исследовать физические свойства мультрезонансных плазмонных и магнитоплазмонных гетероструктур, в которых реализуются Таммовские плазмонные состояния. Исследовать влияние оптических, Таммовских и гибридизированных мод на усиление магнитооптических эффектов. Исследовать сенсорное применение мультрезонансных гетероструктур с Таммовскими плазмонами.

5. Исследовать физические механизмы влияния плазмонных резонансных мод на усиление магнитооптических эффектов, исследовать явления асимметричного магнитооптического вращения и гибридизации резонансных мод, а также построить соответствующие математические модели.

Научная новизна полученных результатов.

1. **Впервые** выполнен термодинамический анализ прямого (при конденсации) и обратного (при грануляции) перколяционных переходов в тонких плазмонных слоях как фазового перехода второго рода, а также построена модель и выполнен анализ вклада ионно-стимулированной диффузии в распределение химических элементов в области межслойных интерфейсов.

2. **Впервые** исследована возможность и продемонстрировано одновременное возбуждение различных мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе мод связанных колебаний, в магнитоплазмонных нанокomпозитах, исследовано влияние мод

высших порядков, а также связанных мод на усиление магнитооптического эффекта Фарадея, получено рекордное усиление фарадеевского вращения в 21 раз.

3. **Впервые** обнаружен и исследован эффект вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе моды связанных колебаний, в магнитоплазмонных нанокompозитах. Предложена феноменологическая модель интерпретации эффекта вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса на основании эффекта Коттона-Мутона.

4. **Впервые** исследованы мультрезонансные структуры, в которых одновременно реализуются несколько мод поверхностного плазмонного резонанса, предложена и исследована гетероструктура, в которой возможно возбуждение поверхностного плазмонного резонанса как по механизму Кретчманна, так и по механизму Отто на противоположных поверхностях плазмонного слоя. Исследованы особенности использования данной структуры в качестве плазмонного сенсора.

5. **Впервые** исследованы физические принципы возбуждения и взаимодействия различных резонансных мод в мультрезонансных гетероструктурах на основе многослойных магнитофотонных кристаллов с плазмонным покрытием в которых реализуются Таммовские плазмонные состояния, предложена и изготовлена пространственно-неоднородная плазмонная гетероструктура, в которой Таммовская резонансная мода гибридизируется с тремя микрорезонаторными модами Фабри-Перро. Предложена модель гибридизации мод Фабри-Перро и Таммовского плазмонного резонанса за счёт формирования связанного состояния, обусловленного формированием стоячих волн при синфазных и противофазных колебаниях

6. При анализе тензора эффективной диэлектрической проницаемости магнитоплазмонного композита **впервые** обнаружено, что помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, имеет место также ослабление магнитооптического вращения в области коротких, относительно резонанса, длин волн, при этом аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральное поведение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Научная и практическая значимость работы.

В диссертационной работе приведены обобщённые результаты по моделированию, разработке, изготовлению и исследованию мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и гетероструктур, в которых реализуются различные фотонные, локализованные, поверхностные и Таммовские плазмонные состояния. Выявлены фундаментальные закономерности возбуждения, взаимодействия и гибридизации различных фотонных и плазмонных мод, а также влияния различных резонансных мод, в том числе гибридизированных, на усиление магнитооптических эффектов. Продемонстрирована возможность использования мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и гетероструктур в качестве сенсоров. Основываясь на полученных данных, можно проектировать и изготавливать мультрезонансные плазмонные нанокompозиты и гетероструктуры с заранее заданными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. При конденсации плазмонных плёнок из паровой фазы (перколяция) и при самоорганизации плазмонных наночастиц в результате термической грануляции плёнок (деперколяция) вторая производная от полного термодинамического потенциала претерпевает разрыв, при этом энергия активации барьерной проводимости и дипольный момент на межчастичных барьерах могут выступать в качестве параметра порядка.

2. При ионной бомбардировке тонких плёнок и многослойных структур на межслойном интерфейсе возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, приводящая к проникновению элементов бомбардируемого слоя в нижележащую область структуры и, как следствие, к асимметричному размытию границы интерфейса.

3. В мультрезонансных магнитоплазмонных нанокompозитах помимо собственных локализованных плазмонных мод разного порядка возможно также возникновение мод связанных плазмонных колебаний. Наличие мод связанных плазмонных колебаний, как и собственных локализованных мод, приводит к усилению магнитооптических эффектов.

4. В магнитоплазмонных нанокompозитах в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе мод связанных колебаний, наблюдается асимметричное магнитооптическое вращение, которое проявляется как вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса, спектральное изменение такого сдвига определяется резонансной линией локализованной плазмонной моды.

5. Возможно совмещение в одной гетероструктуре двух мод поверхностного плазмонного резонанса, возбуждаемых в одном плазмонном слое на противоположных его поверхностях по схемам Отто и Кретчманна. При сенсорном применении такой гетероструктуры резонанс по Кретчманну является сенсорным (реагирует на изменение окружающей среды), а резонанс по Отто является опорным (практически не реагирует на изменение окружающей среды).

6. В магнитофотонных кристаллах с плазмонным покрытием при спектральном сближении плазмонной Таммовской и оптической микрорезонаторной мод происходит их гибридизация, которая проявляется в аномальном усилении оптического пропускания и «расталкивании» (отсутствии спектрального совмещения) резонансных пиков, что свидетельствует об образовании связанной колебательной системы с двумя собственными модами. Все резонансные моды, в том числе гибридизованные моды, в магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея. Эффективность усиления фарадеевского вращения в значительной мере зависит от удалённости области пространственной локализации резонансной моды относительно магнитооптического слоя.

7. Усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счёт мод локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом и описывается спектральной зависимостью модуля комплексного индекса гирации в недиагональных членах эффективного тензора диэлектрической проницаемости, при этом, помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, наблюдается также его ослабление в области коротких, относительно резонансных, длин волн. Аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральную зависимость знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Достоверность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью полученных результатов, использованием современного оборудования и методик для исследований, согласованием с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты исследований, полученные и описанные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях:

1. XXIV, XXV, XXVI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» ВИП-2019, ВИП-2021, ВИП-2023 (Москва, РФ, 2019, 2021, 2023);

2. IV, V научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ, 2018, 2019);

3. VI, VII, VIII школа-конференция с международным участием «Saint-Petersburg OPEN» (Санкт-Петербург, РФ, 2019, 2020, 2021);

4. XVII, XVIII, XIX Международная конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» (Алушта, РФ, 2018, 2020, 2022);

5. Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» (Севастополь, РФ, 2019);

6. Международная конференция «Функциональные материалы» ICFM-2021, ICFM-2023 (Алушта, РФ, 2021, 2023).

Личный вклад автора является лидирующим в рамках развиваемого направления мультрезонансной плазмоники и заключается в формировании концепции и постановке задач исследований, руководстве процессами синтеза и исследования всех без исключения мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и подавляющего большинства многослойных гетероструктур. Соискатель лично предложил все представленные в работе математические модели и руководил их анализом и интерпретацией полученных результатов. Соискатель лично принимал участие в синтезе плазмонных и функциональных слоёв, проведении лабораторных исследований структурных, морфологических, оптических и магнитооптических свойств мультрезонансных плазмонных нанокompозитов и гетероструктур.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 57 научных трудов, из которых: 1 монография, 20 статей в рецензируемых научных журналах, 6 патентов, 1 ноу-хау и 29 тезисов докладов в сборниках научных конференций. Полный список публикаций приведен в конце работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из вступления, литературного обзора по теме исследования (Глава 1), описания экспериментальных методов и методик (Глава 2), пяти оригинальных глав, которые посвящены основным результатам работы, выводов и списка использованных источников, который включает 161 библиографическую ссылку. Диссертация изложена на 260 страницах текста, содержит 139 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, выбор направления и методов исследований, формулируются цели и задачи диссертационной работы, отображаются защищаемые положения, научная новизна и практическое значение полученных результатов, приводится информация о личном вкладе соискателя и апробации работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных о современных методах получения и исследования плазмонных сверхтонких плёнок и наночастиц. Рассмотрены основы плазмоники и основные типы плазмонных мод, методы возбуждения и регистрации плазмонного резонанса. В этой же главе рассмотрены особенности плазмонного усиления магнитооптических эффектов, а также сенсорное применение плазмонных резонансов различного типа.

Анализ литературных источников показал, что наиболее перспективным направлением развития фундаментальной и прикладной плазмоники является разработка и исследование мультрезонансных плазмонных композитов и гетероструктур, а также пространственно-неоднородных структур и структур с перестраиваемыми свойствами. Фундаментальный и практический интерес представляет исследование возможностей совмещения резонансных мод различных типов и их гибридизации.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы и методики получения плазмонных сверхтонких металлических покрытий и наночастиц на подложках различного типа, а также композитов и гетероструктур на их основе. Приведено описание оборудования для практической реализации описанных методов. В этой же главе приводится описание экспериментального оборудования и методик проведения лабораторных исследований структурных, оптических, магнитооптических, плазмонных свойств полученных образцов мультрезонансных нанокompозитов и гетероструктур. Приводятся математические модели для моделирования плазмонных структур и процессов.

Третья глава посвящена исследованию особенностей структуры плазмонных покрытий и функциональных слоёв. Исследованы структурные особенности плёнок при напылении, грануляции, ионном травлении, исследована структура межслойных интерфейсов.

Показано, что ключевым фактором, определяющим структурное состояние покрытия, является количество конденсированного вещества, т.е. эффективная толщина h_{eff} . Для исследования зависимости структуры покрытия от количества конденсированного вещества была синтезирована плёнка золота (Au) на подложке из монокристаллического гадолиний галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) с градиентом эффективной толщины. Напыление осуществлялось термическим методом в вакууме при давлении остаточных газов не более $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для формирования градиента h_{eff} применялась оригинальная схема «тонкой заслонки».

На рис. 1 показаны результаты РЭМ-исследования структурной морфологии плёнки $Au_{(grad\ h)}/GGG$ в различных участках градиента h_{eff} . Видно, что при изменении количества конденсированного вещества (эффективной толщины h_{eff}) плёнка изменяет свою структуру от островковой к сплошной в полном соответствии с классической теорией островкового роста, включая стадию перколяции.

Рисунки 1а, 1б и 1в демонстрируют последовательные этапы развития зародышевой, а за тем островковой структуры по мере увеличения количества конденсата. Так на рис. 1а (h_{eff} стремится к 0 нм) наблюдаются отдельные зародыши и островки с формой близкой к круглой и диаметром до 20 нм, отстоящие друг от друга на значительном расстоянии порядка 100–150 нм. На рис. 1б ($h_{eff} \approx 1$ нм) наблюдаются более крупные островки до 50 нм, которые уже заполняют всю поверхность подложки. Далее при $h_{eff} \approx 2$ нм (рис. 1в) наступает стадия коагуляции, при которой мелкие островки объединяются в крупные кластеры неправильной формы, разделённые промежутками до 20 нм.

Для данного образца плёнки $Au_{(grad\ h)}/GGG$ перколяционный переход наступает при значении эффективной толщины около 3 нм (рис. 1г), когда сложные кластеры начинают объединяться в замкнутые перколяционные каналы. Далее увеличение количества конденсата приводит к развитию перколяционной структуры (рис. 1д), которая, коагулируя, формирует сплошное металлическое покрытие при эффективной толщине более 5 нм (рис. 1е).

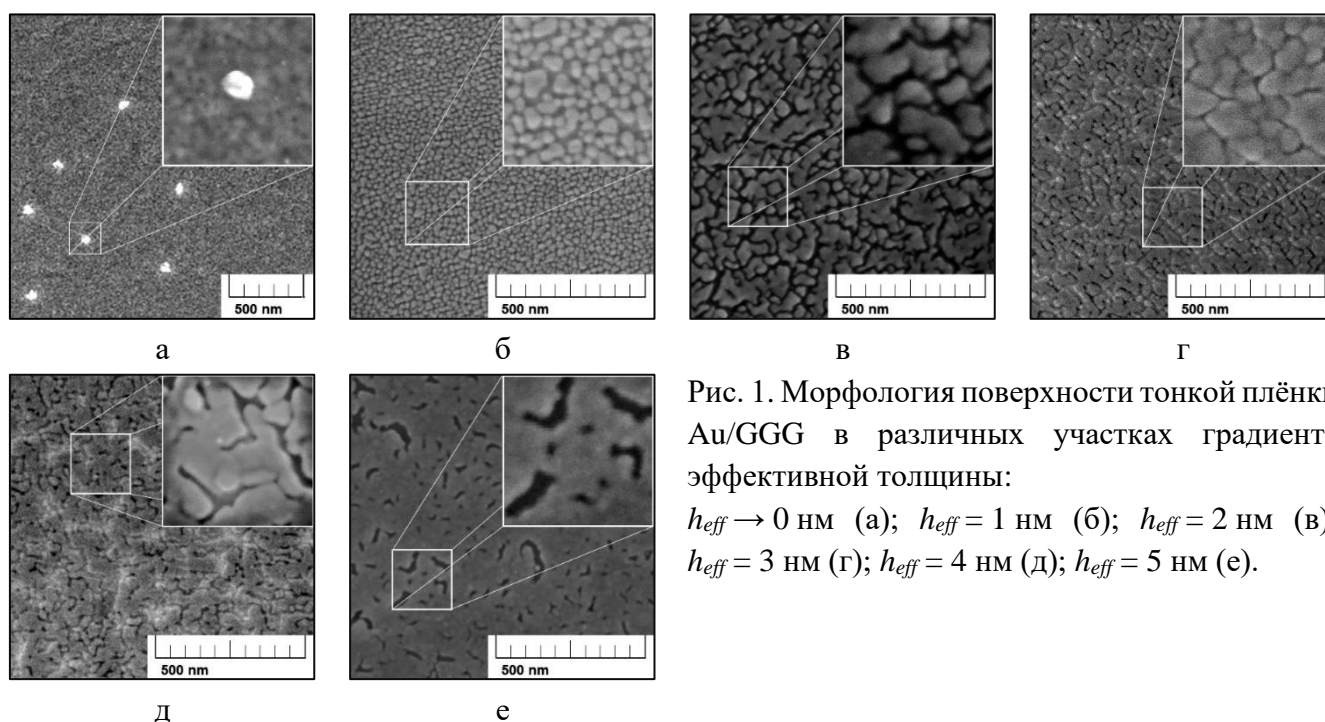


Рис. 1. Морфология поверхности тонкой плёнки Au/GGG в различных участках градиента эффективной толщины:
 $h_{eff} \rightarrow 0$ нм (а); $h_{eff} = 1$ нм (б); $h_{eff} = 2$ нм (в);
 $h_{eff} = 3$ нм (г); $h_{eff} = 4$ нм (д); $h_{eff} = 5$ нм (е).

Подобный перколяционный переход представляет собой структурный фазовый переход второго рода. Данный фазовый переход определяется долей проводящей компоненты, которая в

случае тонкой плёнки определяется как поверхностная концентрация или доля заполнения площади поверхности подложки. Т.е. точка фазового перехода при перколяции не температура T , а доля проводящей компоненты x .

Рассмотрим термодинамику прямого перколяционного перехода на примере изменения параметров немагнитной системы «металлический островок – вакуумный промежуток – металлический островок». Полный дифференциал от термодинамического потенциала Φ для такой системы:

$$d\Phi = (VdP - SdT - MdH) - pdE + \mu dN. \quad (1)$$

Учитывая, что перколяция в тонких проводящих плёнках есть процесс, определяемый долей металлической компоненты и не зависящий от температуры и давления, будем считать P и T постоянными величинами, а их изменение dP и dT равным нулю. Тогда в (1) члены в скобках обнуляются.

При наблюдении прямого перколяционного перехода с точки зрения проводимости напыляемая плёнка помещается в постоянное электрическое поле и измеряется ток, возникающий в системе. Следовательно, полагаем $dE = 0$. Учитывая, что хим. потенциал атома μ состоит из химического потенциала электрона $\mu_- = E_a$, химического потенциал иона μ_+ и энергии диссоциации E_{dis} атома на электрон и ион, т.е. $\mu = \mu_- + \mu_+ - E_{dis}$, получим для работы выхода электрона

$$E_a \equiv \mu_- = \frac{d\Phi}{dN} - \mu_+ + E_{dis}. \quad (2)$$

В работе [A2] также показано, что энергия активации проводимости монотонно уменьшается при уменьшении расстояния между островками и обращается в нуль в момент их соединения (т.е. в момент образования сплошного перколяционного канала с металлическим типом проводимости). Очевидно, что при увеличении числа атомов N в системе (процесс конденсации), размеры островков будут увеличиваться, а межостровковые расстояния уменьшаться. На рис. 2а показана динамика изменения энергии активации E_a при изменении количества атомов в системе.

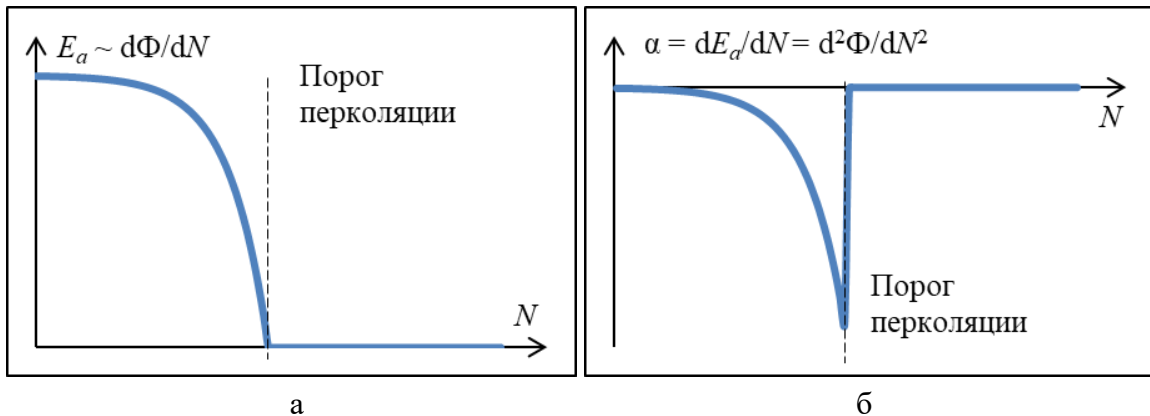


Рис. 2. Термодинамика перколяционного перехода, как фазового перехода второго рода: а – зависимость энергии активации проводимости в системе «металл-вакуум-металл» (островковая плёнка) при изменении количества атомов в системе (конденсация), первая производная от термодинамического потенциала; б – вторая производная от термодинамического потенциала.

Видно, что до перколяционного перехода (до коагуляции островков) энергия активации проводимости монотонно убывает, а после перколяционного перехода (после образования сплошного перколяционного канала с металлическим типом проводимости) энергия активации равна нулю. В этом смысле энергия активации проводимости выступает в качестве параметра порядка, изменение которого полностью соответствует фазовому переходу второго рода. На рис. 2б показана зависимость первой производной от энергии активации проводимости по числу атомов в системе dE_a/dN , т.е. вторая производная от термодинамического потенциала $d^2\Phi/dN^2$. Видно, что в

точке перколяционного перехода функция претерпевает разрыв, что также полностью соответствует фазовому переходу второго рода. Величина $\alpha = dE_a/dN = d^2\Phi/dN^2$ имеет размерность энергии и характеризует скорость изменения энергии активации при конденсации металлического покрытия ниже порога перколяции.

При синтезе плазмонных самоорганизующихся наночастиц по принципу «сверху-вниз» методом термоактивированной грануляции (ТАГ) тонких металлических плёнок происходит обратный перколяционный переход, при котором структура покрытия меняется со сплошной на островковую.

На рис. 3 представлены РЭМ-снимки морфологии плёнки Au/GGG, демонстрирующие последовательные стадии обратного перколяционного перехода. Плёнка Au/GGG толщиной $h_{eff} = 10$ нм была напылена термическим методом на 6 подложек в едином цикле. Полученные образцы гранулировались методом отжига на воздухе при температуре 550°C в течении разного времени от 1 до 60 мин.

Видно, что на начальной стадии грануляции (рис. 3а) плёнка имеет сплошную однородную структуру. Далее по мере грануляции на поверхности сплошной плёнки начинают образовываться отдельные nanoостровки (рис. 3б). Следует подчеркнуть, что островки образуются именно на поверхности сплошной плёнки, т.е. происходит релаксации напряжения на поверхности «плёнка-воздух» за счёт механизма поверхностной самодиффузии. Дальнейшая грануляция приводит к увеличению числа поверхностных островков (рис. 3в), при этом толщина сплошной плёнки уменьшается и в ней начинают образовываться разрывы (рис. 3г). Данная стадия и представляет собой начало обратного перколяционного перехода, при котором релаксация объёмных напряжений и напряжений на интерфейсе «плёнка-подложка» приводит к уменьшению площади интерфейса за счёт механизма объёмной самодиффузии. Далее большая часть покрытия переходит в островковую структуру (рис. 3д) и на завершающей стадии грануляции всё покрытие представляет собой систему термодинамически-равновесных самоорганизующихся плазмонных наночастиц (рис. 3е).

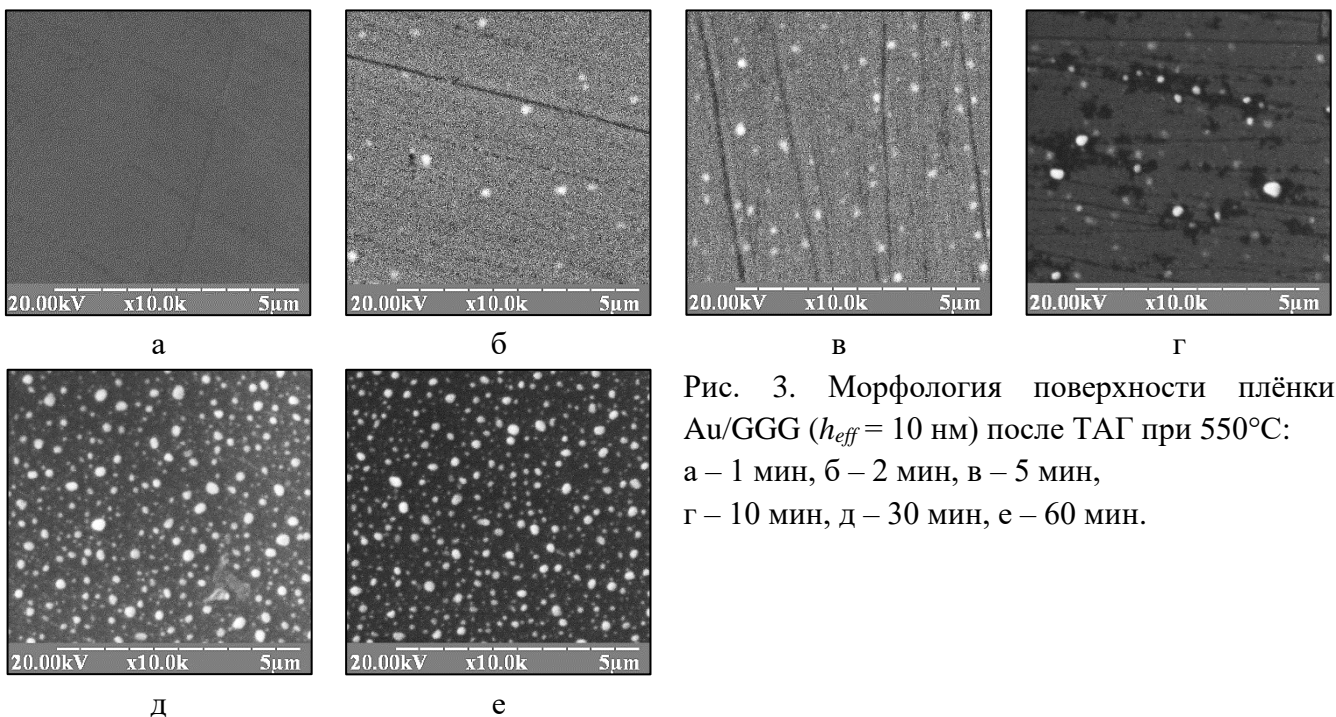


Рис. 3. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после ТАГ при 550°C : а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин.

Рассмотрим термодинамику обратного перколяционного перехода также на примере изменения параметров немагнитной системы «металлический островок – вакуумный промежуток – металлический островок». При обратной перколяции методом термической грануляции плёнки количество частиц в системе не изменяется, поэтому в (1) положим $dN = 0$.

Тогда диэлектрическая поляризуемость (и связанная с ней диэлектрическая проницаемость):

$$\chi_e = \varepsilon - 1 = \frac{dp}{dE} = \frac{d^2\Phi}{dE^2}. \quad (3)$$

Как видно из (3) диэлектрическая поляризуемость представляет собой первую производную от дипольного момента по полю (по определению) и, соответственно, вторую производную от термодинамического потенциала Φ . Совершенно очевидно, что при обратном перколяционном переходе (т.е. в момент разрыва металлического канала проводимости с образованием диэлектрического барьера) величина χ_e будет изменять знак, т.е. в точке перехода на второй производной от термодинамического потенциала по напряжённости электрического поля будет наблюдаться разрыв, что также свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Отдельного изучения заслуживает вопрос о влиянии эффективной толщины гранулируемого покрытия на структуру и размерные параметры образующихся саморганизованных наночастиц.

На рис. 4 показаны результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ в различных участках градиента h_{eff} (от 0 до 10 нм). Плёнка была гранулирована при температуре 950°C , в течение 10 мин.

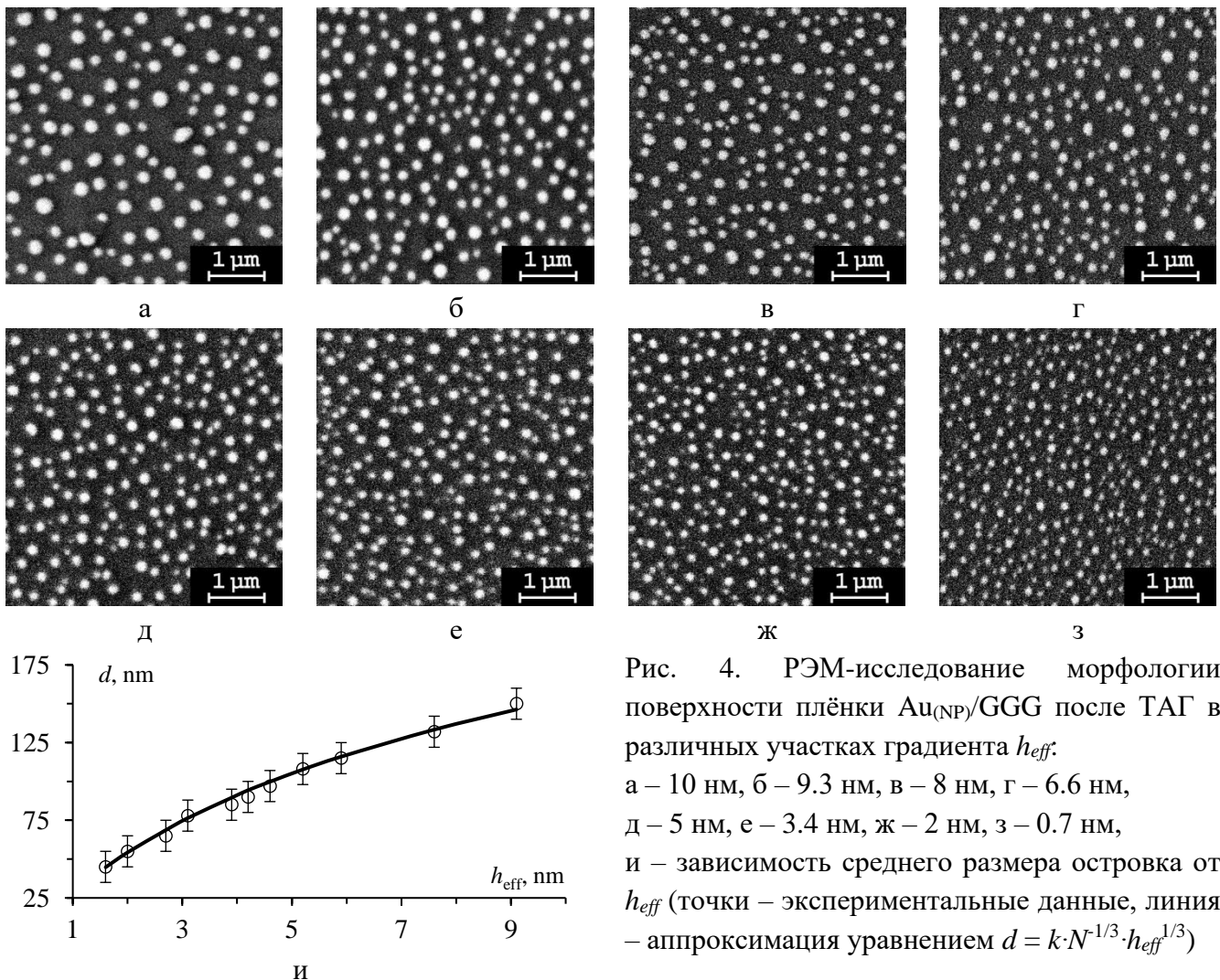


Рис. 4. РЭМ-исследование морфологии поверхности плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ в различных участках градиента h_{eff} : а – 10 нм, б – 9.3 нм, в – 8 нм, г – 6.6 нм, д – 5 нм, е – 3.4 нм, ж – 2 нм, з – 0.7 нм, и – зависимость среднего размера островка от h_{eff} (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация уравнением $d = k \cdot N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$)

Как видно из рисунка в плёнке $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ после ТАГ с уменьшением h_{eff} размер наночастиц также уменьшается (рис. 4и). На рис. 4и точками показаны экспериментальные данные, полученные из анализа РЭМ-снимков, сплошной линией показана аппроксимация на основании уравнения $d = k \cdot N^{-1/3} \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$, где N – поверхностная концентрация наночастиц, k – коэффициент пропорциональности.

Для создания структурно неоднородных функциональных слоёв помимо неоднородного напыления применяется также методика пространственно-неоднородного ионно-плазменного

травления через маску. Возникающие на краю маски неоднородные плазменные потоки приводят к неоднородному распределению скорости травления и, как следствие, к формированию градиентного профиля травления. На рис. 5 представлены результаты исследования формы гладкого профиля края магнитооптической эпитаксиальной плёнки $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной 150 нм после ионного травления через маску толщиной 500 мкм.

Видно, что при размещении маски толщиной 500 мкм непосредственно на поверхности плёнки (рис. 5а) ширина области сглаженного профиля травления составила порядка 10 мкм при общей глубине травления 160 нм. При размещении маски над поверхностью плёнки так, что между плёнкой и маской образовывался регулируемый щелевой зазор 300 мкм (рис. 5б) ширина гладкого профиля травления составила около 140 мкм при глубине травления 180 нм [А6].

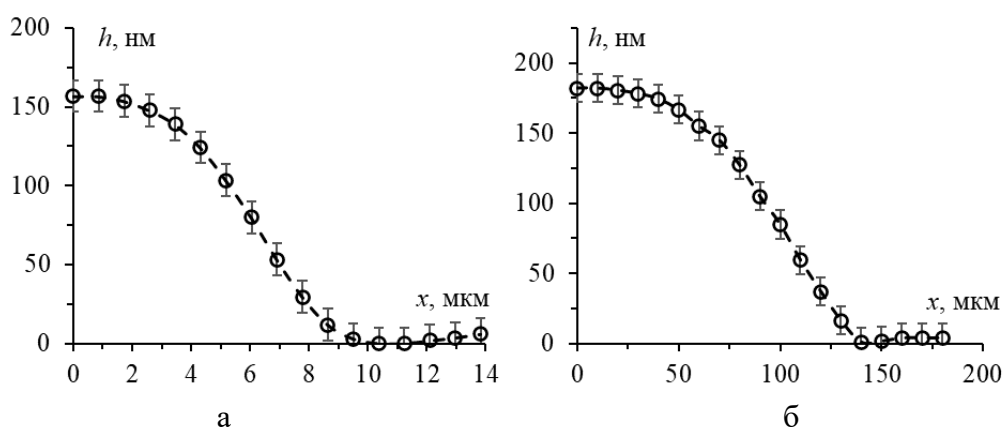


Рис. 5. Форма профиля края плёнки при ионном травлении через маску: а – маска на поверхности плёнки, б – маска над поверхностью плёнки на высоте 300 мкм.

При бомбардировке поверхности тонких плёнок ионами Ag^+ возможно частичное изменение распределения элементов на интерфейсе пленки и подложки. Подобные изменения возникают как при ионном травлении, так и при определении профиля элементного состава тонких пленок методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Для исследования профиля распределения химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка» использован спектрометр тлеющего ВЧ-разряда Horiba GD Profiler 2 [А7]. Исследования проводились в тонких напылённых магнитооптических плёнках висмут-замещённого феррит-граната $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ (BiIG) толщиной 100 ± 5 нм на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Кристаллизация плёнок осуществлялась методом отжига на воздухе при 700°C в течении 20 мин.

На рис. 6 показаны профили распределения различных химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG непосредственно после напыления на подложку при комнатной температуре (а) и после термообработки (б). Профили получены при ионном распылении плёнки с последующим спектральным анализом элементного состава.

Существенное изменение концентрации химических элементов наблюдается в двух областях (выделены на рисунке пунктиром). Область 1 – внешняя поверхность гранатовой плёнки (“surface”), область 2 – граница раздела «плёнка-подложка» (“interface”). Анализ профилей в области 2 показывает, что интерфейс имеет размытие, а распределение элементов по глубине имеет асимметричный вид (со стороны плёнки более резкое, со стороны подложки более пологое). Асимметрия является следствием ионно-стимулированной (ударной) диффузии в результате бомбардировки поверхности плёнки высокоэнергетичными ионами Ag^+ в процессе её распыления.

На рис. 7 представлены результаты анализа профилей распределения отдельных химических элементов на интерфейсе «плёнка-подложка» до и после термообработки.

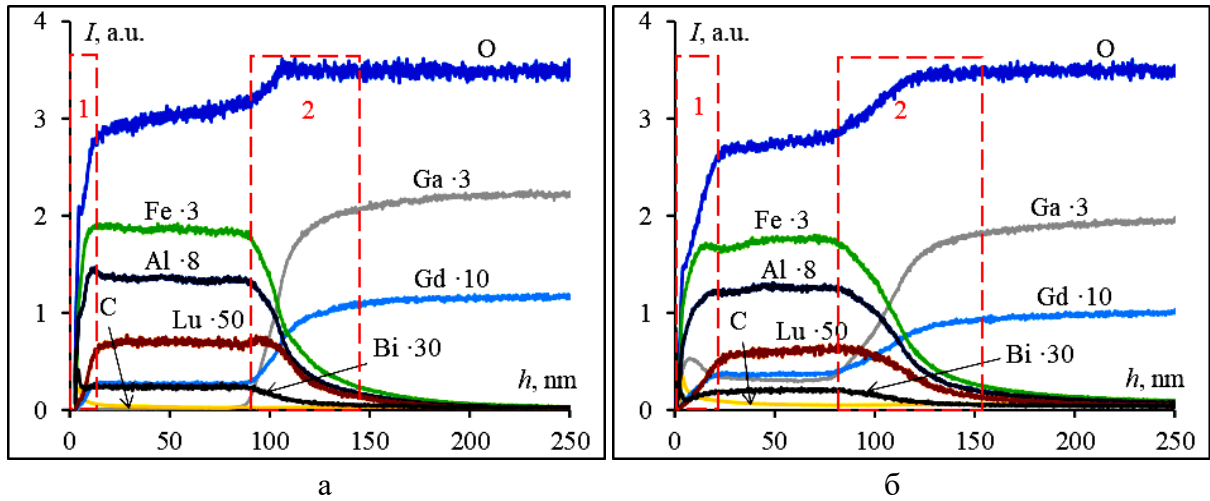


Рис. 6. Профили распределения химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG: а) после напыления на подложку при комнатной температуре, б) после термообработки на воздухе при 700°C, 20 мин. (возле элементов указаны множители кратного увеличения интенсивности).

Здесь точки соответствуют экспериментальным результатам, а сплошная линия – результаты модельного анализа. Пунктирной линией показаны начальные условия для расчёта ионно-стимулированной диффузии, т.е. «реальный» профиль распределения элементов: ступенчатый профиль, сформированный непосредственно после напыления на холодную подложку, либо «размытый» профиль в результате термодиффузии при отжиге.

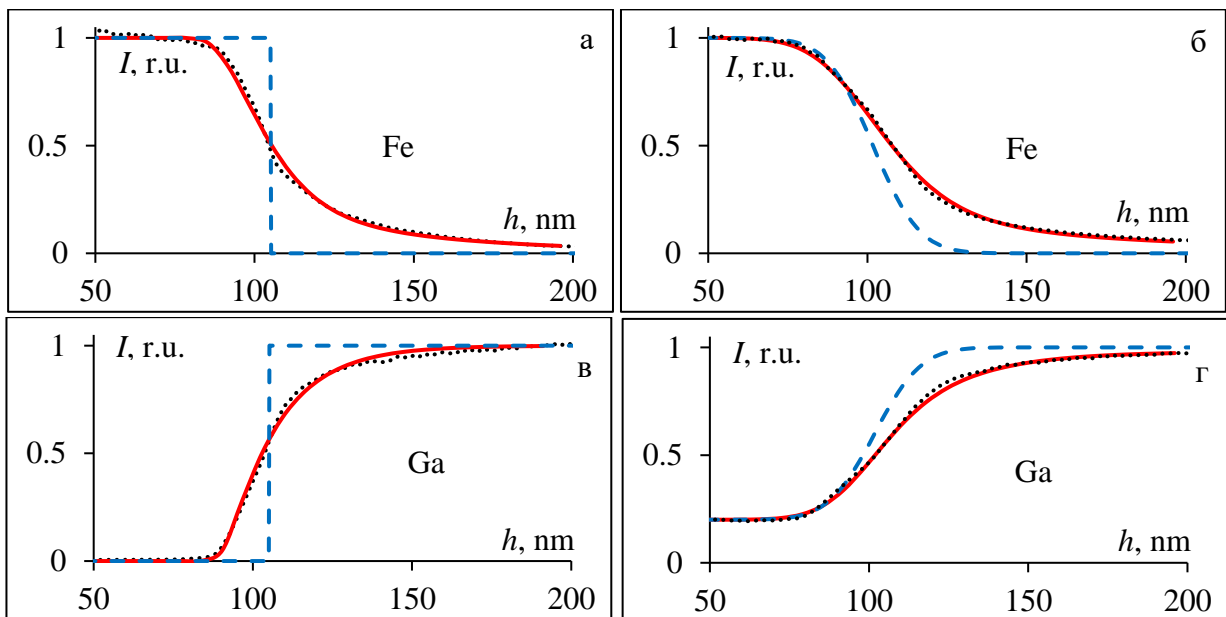


Рис. 7. Профили распределения некоторых химических элементов (указаны на рисунках) на интерфейсе «плёнка-подложка»: а, в – до термообработки, б, г – после термообработки (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – модельный анализ, пунктирная линия – «реальная» форма профиля без учёта ионно-стимулированной диффузии).

Для анализа диффузионных процессов на интерфейсе «плёнка-подложка», возникающих при ионном травлении плёнок, выполняется численное решение одномерного уравнения диффузии в приближении пространственно-временной дискретизации, т.е. изменение концентрации химического элемента δC на интервале δx через промежуток времени δt находится через разность потоков $\delta \varphi$ на границах этого интервала (градиент потока). Для этого создаётся двумерный массив элементов размерностью $[k; 2k]$:

$$C_{i,j} = \begin{matrix} & & & 12 \\ & & & \left(\begin{matrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,2k} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{k,1} & C_{k,2} & \dots & C_{k,2k} \end{matrix} \right), \end{matrix} \quad (4)$$

где столбцы задают разбиение пространства на интервалы ∂x в направлении нормальном к плоскости интерфейса, а строки задают разбиение на единичные интервалы времени ∂t .

В элементы массива (4) записывается вероятность нахождения химического элемента в данном интервале пространства в данный момент времени. В (4) столбцы от 0 до k соответствуют плёнке, а от $k+1$ до $2k$ – подложке. В строке 1 задаются начальные условия распределения элементов в плёнке и подложке в условно нулевой момент времени, это может быть, как ступенчатый, так и любой заданный профиль (например, сформированный после термоотжига). В столбцы 1 и $2k$ записываются граничные условия (как правило, максимальная вероятность нахождения элемента в плёнке и подложке соответственно).

Заполнение остальных элементов массива осуществляется согласно формуле:

$$C_{i,j} = C_{i-1,j} + D'_x(C_{i-1,j-1} + C_{i-1,j+1} - 2C_{i-1,j}), \quad (5)$$

где $D'_x = D_x / \partial x$ – коэффициент диффузии в направлении нормальном к плоскости интерфейса, нормированный на интервал пространственного разбиения.

При ионно-стимулированной диффузии, коэффициент диффузии меняется между слоями по экспоненте начиная от поверхности плёнки.

$$D'_x = D'_{0x} \exp(-\lambda / x), \quad (6)$$

где D'_{0x} и λ – вариативные константы, величина которых определяется энергетикой бомбардирующих ионов, пространственным разбиением и подбирается для каждого химического элемента индивидуально.

Таким образом, элементы массива в каждой строке i задают пространственное распределение химического элемента на участке пространства $0 - 2k$ через условный промежуток времени $i - 1$. Соответственно, анализируя вклад различных механизмов диффузии в формирование наблюдаемого профиля распределения элементов, возможно восстановить «реальный» профиль распределения элементов без влияния ионно-стимулированной диффузии

В **четвёртой главе** представлены результаты экспериментальных и модельных исследований мультрезонансных композитов и гетероструктур с локализованными плазмонными состояниями.

С помощью эллипсометрических исследований определена эффективная диэлектрическая проницаемость плазмонных нанокompозитов. Нанокompозит в виде системы самоорганизующихся наночастиц золота $Au_{(NP)}$ в «воздушной» матрице на подложке из монокристаллического гадолиний-галлиевого граната GGG был получен методом грануляции золотой плёнки на воздухе при температуре 800°C , 120 мин. Плёнка Au/GGG была получена методом термического напыления с применением методики нанесения покрытия с градиентом эффективной толщины.

На рис. 8а,б показаны РЭМ-снимки морфологии поверхности гранулированной плёнки $Au_{(NP)}/GGG$ в «толстой» ($h_{eff} \approx 8$ нм) и «тонкой» ($h_{eff} \approx 2$ нм) частях градиента. Для наглядности показан увеличенный участок размером 1×1 мкм. Видно, что после грануляции плёнки Au образовались ансамбли самоорганизующихся плазмонных наночастиц $Au_{(NP)}$.

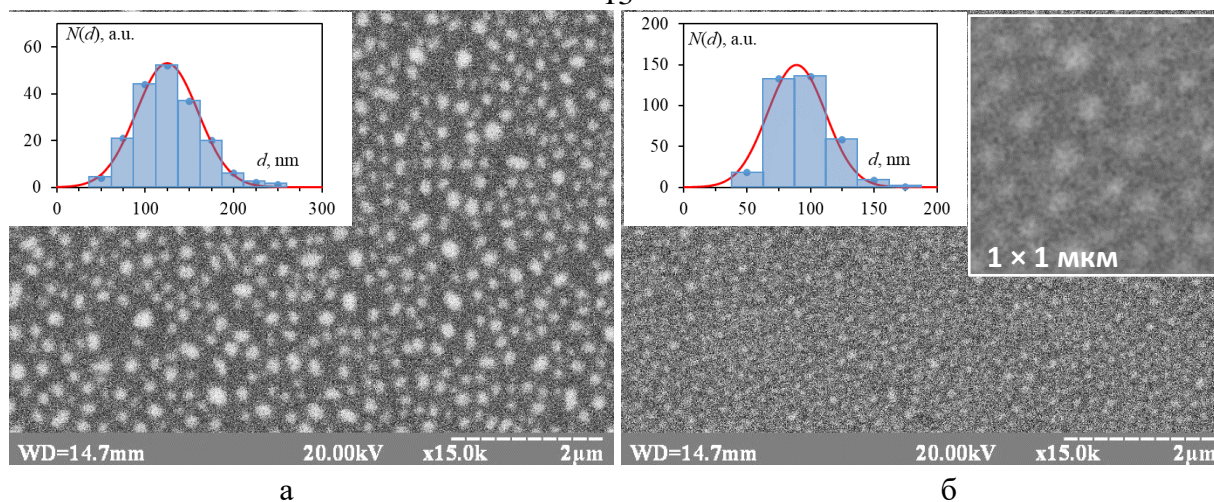


Рис. 8. Морфологии поверхности разных участков гранулированной плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$: а – $h_{\text{eff}} \approx 8$ нм, б – $h_{\text{eff}} \approx 2$ нм (на вставках – распределение самоорганизующихся наночастиц).

На вставках показаны диаграммы распределения самоорганизующихся плазмонных наночастиц по размерам. Видно, что распределение наночастиц хорошо описывается функцией Гаусса с наиболее вероятным размером наночастиц $d_0 = 125$ нм на участке с $h_{\text{eff}} \approx 8$ нм и $d_0 = 89$ нм на участке с $h_{\text{eff}} \approx 2$ нм, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 35$ нм и $\sigma = 23$ нм, соответственно.

На рис. 9а показаны спектры пропускания системы самоорганизующихся наночастиц в «тонкой» ($h_{\text{eff}} \approx 2$ нм) части (сплошная линия) и в «толстой» ($h_{\text{eff}} \approx 8$ нм) части образца (пунктирная линия). На вставке к рисунку показаны спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$. Точки минимума на спектре пропускания (точки пересечения с осью абсцисс на спектре $dT/d\lambda$) соответствуют возбуждению различных мод локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) в наночастицах. Видно, что в «тонкой» области образца возбуждается только дипольная плазмонная мода на длине волны $\lambda = 620$ нм. В «толстой» части образца возбуждаются два типа плазмонных мод: дипольная мода на длине волны $\lambda = 750$ нм и квадрупольная – при $\lambda = 536$ нм. На рис. 9б,в показаны результаты эллипсометрических исследований структуры $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в «тонкой» и «толстой» части плёнки, соответственно.

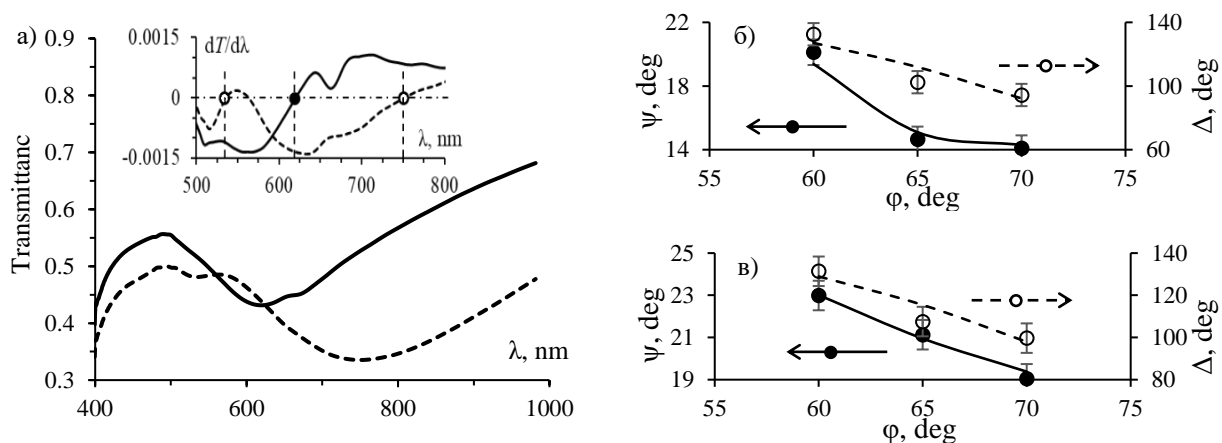


Рис. 9. Оптические свойства гранулированной структуры $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$: а) спектры пропускания при $h_{\text{eff}} \approx 2$ нм (сплошная линия) и $h_{\text{eff}} \approx 8$ нм (пунктирная линия), на вставке – спектры производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$; б) результаты эллипсометрии в «тонкой» части; в) результаты эллипсометрии в «толстой» части (круги – результаты эксперимента, линии – модельный анализ).

Анализ показал, что систему плазмонных самоорганизующихся наночастиц можно представить как слой определённой толщины с соответствующей эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} . В частности, для «тонкой» части образца ($h_{\text{eff}} \approx 2$ нм) получены значения

толщины $h = 39$ нм и эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{eff} = -2.36 + 5i$. Для «толстой» части образца ($h_{eff} \approx 8$ нм), соответственно, $h = 87$ нм, а $\epsilon_{eff} = -3.5 + 7.1i$. Полученные значения толщины h соответствуют гипотетической толщине композитного слоя (наночастицы золота в воздухе) и приблизительно равны средней высоте плазмонных самоорганизующихся наночастиц.

Для анализа влияния размерных факторов на особенности возбуждения различных резонансных мод ЛПП была синтезирована плёнка Au/GGG методом термического напыления в вакууме с градиентом эффективной толщины h_{eff} . Плёнка гранулировалась посредством отжига на воздухе при 950°C , 10 мин. На рис. 10 представлены РЭМ-снимки морфологии поверхности ансамблей самоорганизующихся наночастиц Au_(NP)/GGG на различных участках градиента h_{eff} .

Вид спектров пропускания полученной структуры до и после грануляции на различных участках h_{eff} показан на рис. 11. Как видно на рис. 11а до грануляции в спектрах пропускания плёнки Au/GGG толщиной до 8 нм присутствуют спектральные минимумы, связанные с резонансным возбуждением локализованных плазмонов. При толщинах плёнки 10 нм и более спектры пропускания соответствуют объёмному поглощению в сплошной плёнке золота.

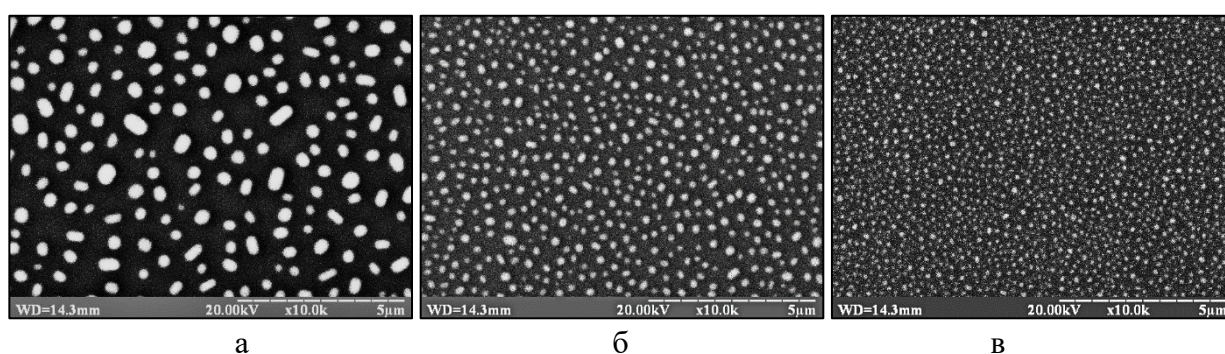


Рис. 10. Морфология поверхности гранулированной плёнки Au_(NP)/GGG на различных участках градиента h_{eff} : а – 20 нм, б – 10 нм, в – 2 нм

После грануляции (рис. 11б) на всех участках градиента наблюдаются линии ЛПП. При этом на «тонких» участках, при значениях h_{eff} от 2 до 12 нм, в спектрах наблюдается только дипольный резонанс, который испытывает «красный» спектральный сдвиг по мере увеличения h_{eff} . Для «толстых» участков градиента h_{eff} (более 14 нм) на спектрах пропускания помимо дипольной наблюдается также возбуждение квадрупольной моды ЛПП. Сравнивая спектры на рис. 11 и РЭМ-снимки на рис. 10 можно сделать вывод, что эффективное возбуждение квадрупольных резонансных мод в плазмонных частицах золота наблюдается при размерах частиц свыше 200 нм.

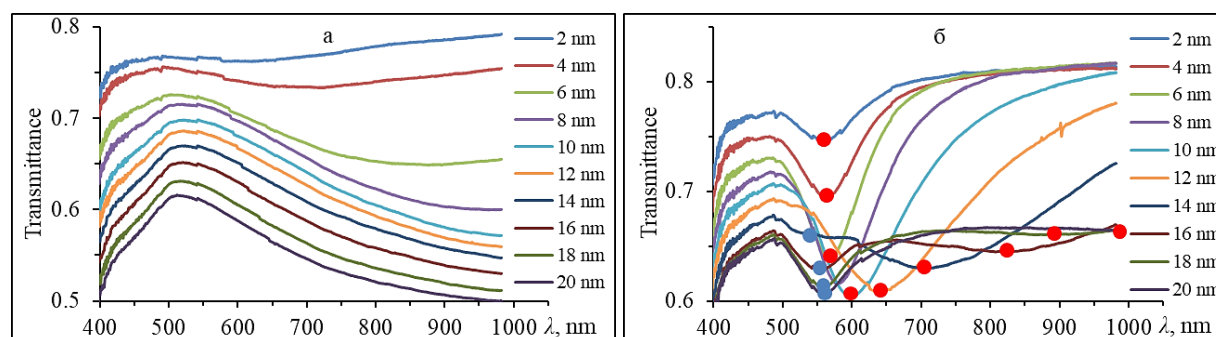


Рис. 11. Спектры пропускания плазмонной структуры на различных участках h_{eff} (указана в легенде): а – Au/GGG до грануляции, б – Au_(NP)/GGG после грануляции.

Таким образом, в крупных плазмонных наночастицах возможно возбуждение нескольких плазмонных мод с различной мультипольностью на соответствующих резонансных частотах. Однако, помимо собственных плазмонных мод, в отдельных наночастицах в магнитоплазмонных нанокompозитах возможно возникновение связанных резонансных мод, например диполь-

дипольных ($d-d$ -мод) [A12]. Для исследования возбуждения связанных $d-d$ -мод были синтезированы самоорганизующиеся наночастицы золота ($\text{Au}_{(\text{NP})}$) на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) (рис. 12б). Наночастицы получены методом грануляции плёнки Au на воздухе при 950°C , 10 мин. Плёнка Au/GGG толщиной $h_{\text{eff}} = 5$ нм получена методом термического напыления в вакууме.

На вставке к рис. 12б показано распределение самоорганизующихся плазмонных наночастиц Au по размеру. Видно, что распределение хорошо аппроксимируется функцией Гаусса с наиболее вероятным размером (диаметром) $d_0 = 135$ нм и среднеквадратичным отклонением $\sigma = 45$ нм.

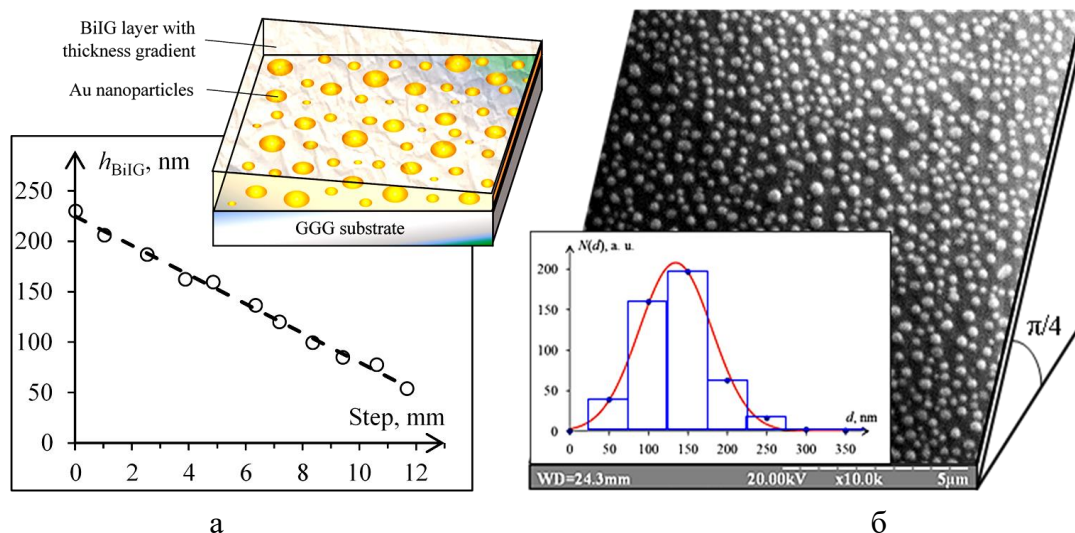


Рис. 12. (а) Распределение толщины пленки BiIG по градиенту, вставка – схема магнитоплазмонного нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$; (б) Морфология поверхности самоорганизующихся МНЧ $\text{Au}_{(\text{NP})}$, вставка – распределение $\text{Au}_{(\text{NP})}$ по размерам.

Для получения магнитоплазмонного нанокompозита на поверхность наночастиц Au наносился слой висмут-замещённого феррит-граната (BiIG) состава $\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$. Слой BiIG наносился с градиентом толщины вдоль образца как показано на рис. 12а. После напыления слой BiIG кристаллизовался методом отжига на воздухе при температуре 680°C в течение 20 мин.

Спектры пропускания тонкой плёнки Au/GGG (до отжига) и самоорганизующихся плазмонных наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (после отжига) представлены на рис. 13а. Видно, что после отжига в спектре пропускания наблюдается характерный минимум, связанный с резонансным возбуждением дипольной моды ЛПР в самоорганизующихся наночастицах $\text{Au}_{(\text{NP})}$ (d -мода), резонансная длина волны которой составляет $\lambda_{\text{LPR}} = 660$ нм.

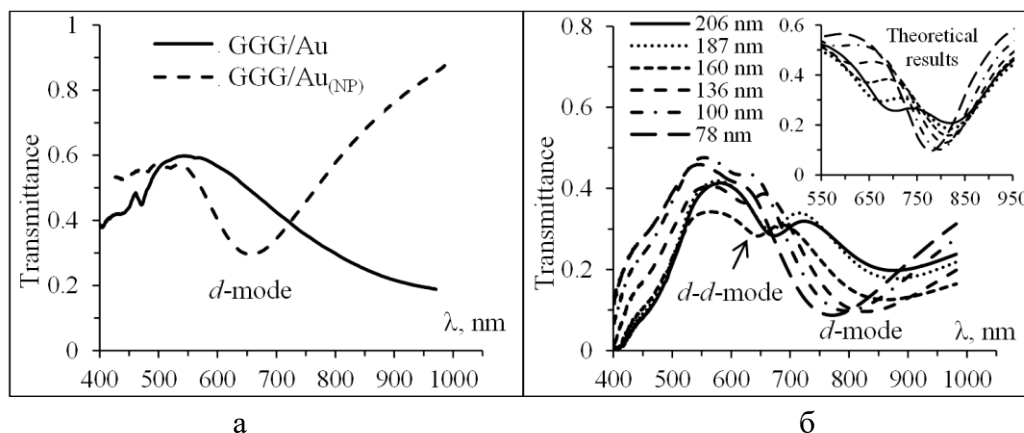


Рис. 13. Оптические свойства нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ на различных стадиях синтеза: а – спектры пропускания плёнки золота Au/GGG (до отжига) и самоорганизующихся наночастиц $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (после отжига); б – спектры пропускания нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при различной толщине слоя BiIG (h_{BiIG} указана в легенде), на вставке – результаты теор. анализа.

На рис. 13б представлены спектры оптического пропускания плазмонного нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в различных участках градиента толщины слоя феррит-граната (толщина слоя h_{BiIG} указана в легенде).

Видно, что после нанесения слоя BiIG поверх плазмонных наночастиц дипольная d -мода ЛПП смещается в инфракрасную часть спектра. Кроме того, в спектрах появляется второй «высокочастотный» локальный минимум, обусловленный возбуждением дополнительной диполь-дипольной моды ЛПП (d - d -мода).

С увеличением толщины слоя BiIG обе резонансные моды испытывают существенный «красный» сдвиг, при этом эффективность возбуждения «высокочастотной» d - d -моды возрастает (увеличивается эффективность ближнепольного взаимодействия между соседними резонирующими частицами), а эффективность «низкочастотной» d -моды – снижается.

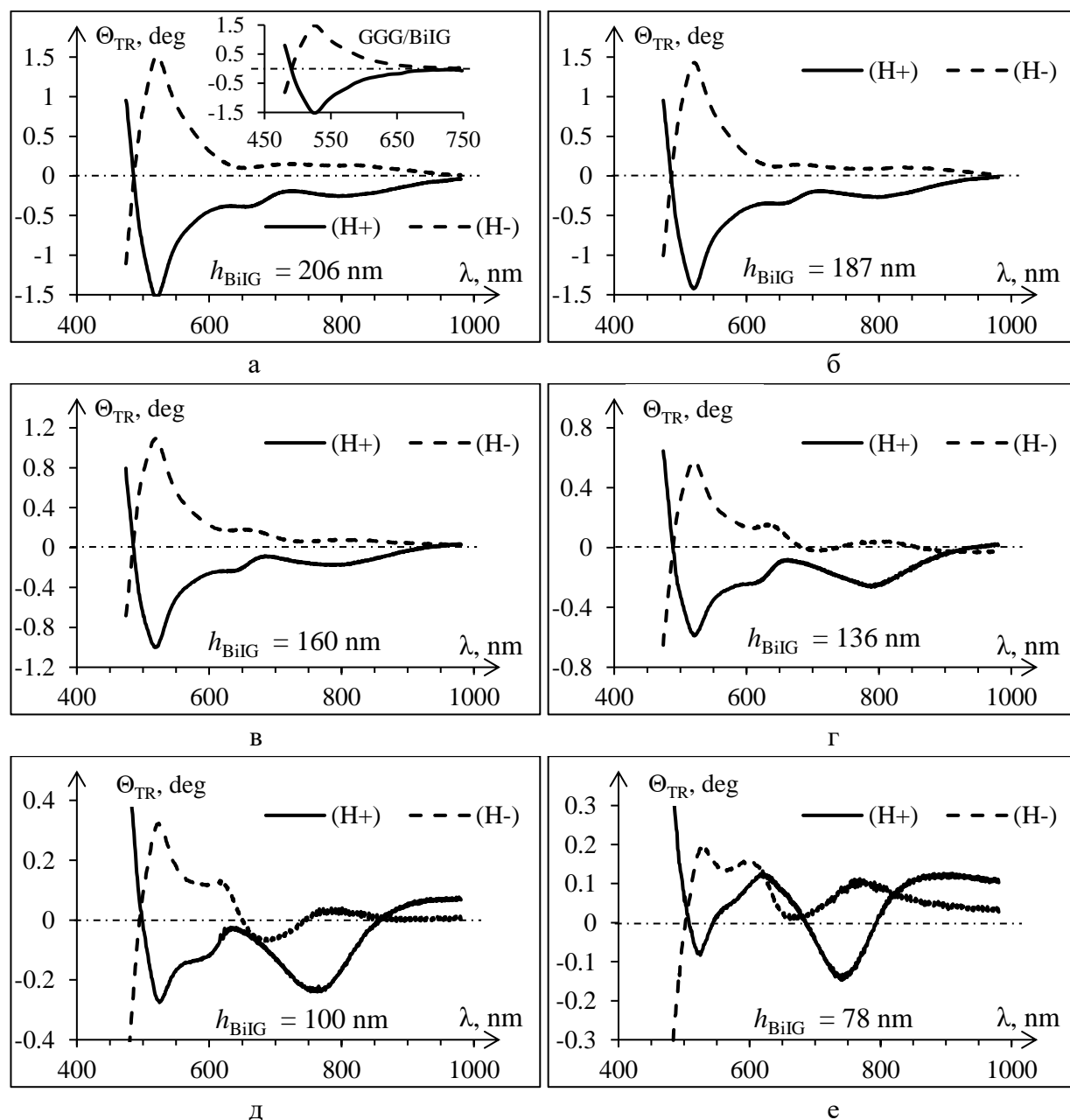


Рис. 14. Магнитооптическое вращение плоскости поляризации света в нанокompозите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, намагниченном вдоль волнового вектора (H^+) и против (H^-) при разном значении толщины h_{BiIG} : а – 206 нм (на вставке – измерения для плёнки GGG/BiIG толщиной 200 нм без плазмонной подсистемы); б – 187 нм; в – 160 нм; г – 136 нм; д – 100 нм; е – 78 нм.

В магнитных феррит-гранатах за счёт добавления к ним плазмонной подсистемы самоорганизующихся металлических наночастиц наблюдается усиление эффекта Фарадея. Для

магнитоплазмонного нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ измерялся угол вращения плоскости поляризации излучения Θ_{TR} («полное» вращение) после прохождения его через образец, намагниченный до насыщения (внешнее поле $H_0 = 170 \text{ мТ}$, поле насыщения $H_S \approx 80 \text{ мТ}$). Измерения проводились в конфигурации Фарадея, при этом вектор магнитного поля был ориентирован как вдоль волнового вектора излучения (поле H^+), так и против него (поле H^-). На рис. 14 показаны спектры магнитооптического вращения плоскости поляризации в полях H^+ и H^- при различной толщине магнитооптического слоя h_{BiIG} .

Как видно из рисунка спектры магнитооптического вращения в полях H^+ и H^- не являются симметричными по сравнению с чистым слоем граната BiIG/GGG без плазмонной подсистемы (см. вставку на рис. 14а) [A14]. Данная асимметрия тем более значительна, чем меньше толщина слоя феррит-граната.

Непосредственно Фарадеевское вращение $\Theta_{\text{FR}}(\lambda)$ может быть найдено как полувысота магнитооптической петли гистерезиса (МОПГ), либо как половина расстояния между спектрами полного магнитооптического вращения $\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda)$ и $\Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)$ в полях H^+ и H^- , соответственно, и определяется выражением:

$$\Theta_{\text{FR}}(\lambda) = \left[\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda) - \Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda) \right] / 2 - \Theta_{\text{FR}(\text{GGG})}(\lambda), \quad (7)$$

где $\Theta_{\text{FR}(\text{GGG})}(\lambda)$ – спектр фарадеевского вращения от парамагнитной подложки GGG.

На рис. 15а-д показаны спектры фарадеевского вращения $\Theta_{\text{FR}}(\lambda)$, полученные на основании (7) для нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, при различной толщине магнитооптического слоя h_{BiIG} . На рисунках также приведены спектры фарадеевского вращения $\Theta_{\text{FR}}'(\lambda)$ для чистой плёнки BiIG/GGG без плазмонной подсистемы (пунктирная линия).

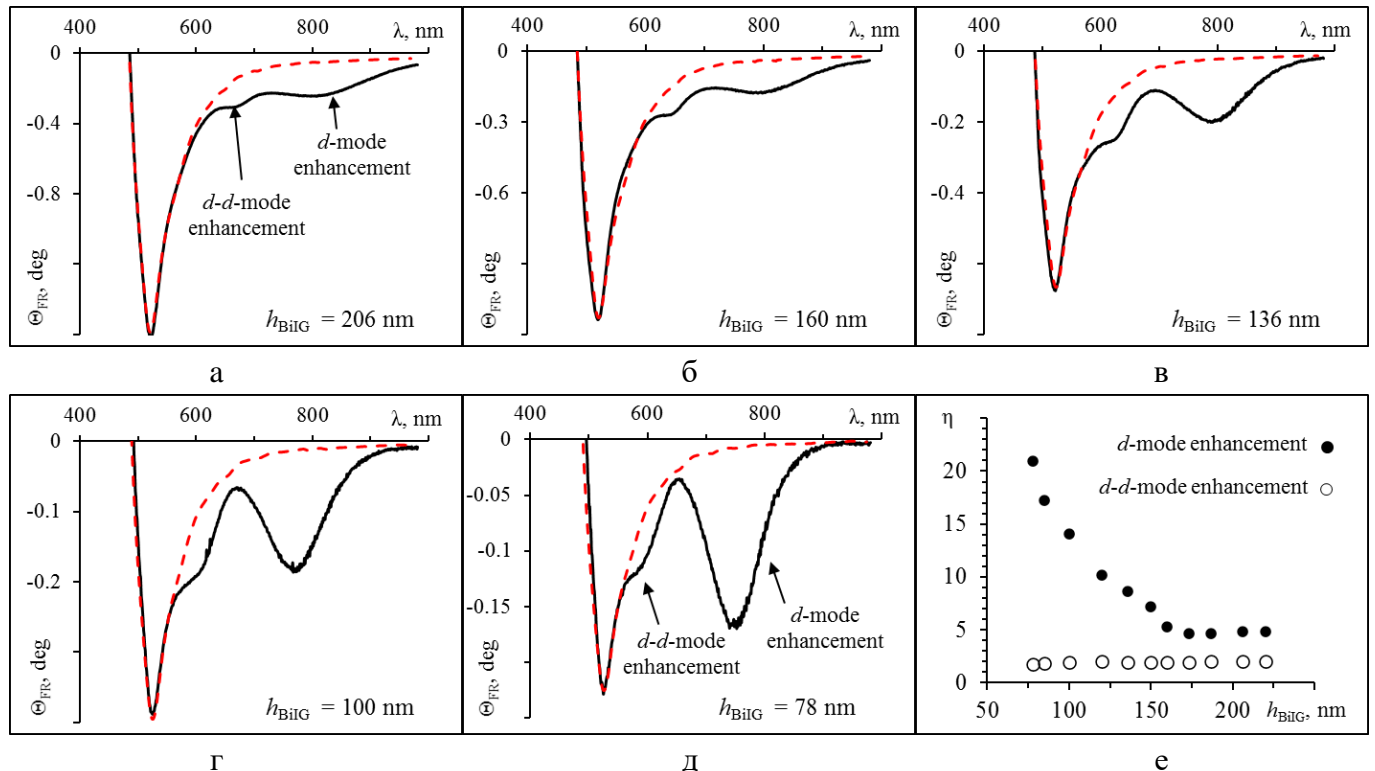


Рис. 15. (а-д) Спектры эффекта Фарадея в магнитоплазмонном нанокompозите

$\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ (сплошная линия) и в магнитной плёнке без плазмонных наночастиц $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{GGG}$ (пунктирная линия) при различной толщине слоя BiIG : а – 206 нм; б – 160 нм; в – 136 нм; г – 100 нм; д – 78 нм. (е) Коэффициент усиления эффекта Фарадея разными модами ЛПР в зависимости от толщины слоя BiIG .

Как видно из рис. 15 в магнитоплазмонном композите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ в области обеих мод ЛПП наблюдается усиление Фарадеевского вращения по сравнению с чистой плёнкой BiIG/GGG . Для анализа такого усиления за счёт различных мод ЛПП рассчитывался коэффициент усиления (рис. 15e):

$$\eta = \Omega_{\text{FR}}(\lambda_{\text{LPR}}) / \Omega_{\text{FR}}'(\lambda_{\text{LPR}}). \quad (8)$$

Величина коэффициента усиления определяется эффективностью возбуждения плазмонной моды и эффективностью ближнепольного взаимодействия магнитной и плазмонной подсистем в композите. Так усиление за счет d -моды ЛПП значительно увеличивается с уменьшением толщины слоя BiIG и достигает гигантского значения $\eta = 21$ для толщины BiIG $h_{\text{BiIG}} = 78$ нм. В спектральной области возбуждения d -моды ЛПП усиление эффекта Фарадея менее выражено, η составляет порядка 1.42 – 1.56.

Проанализируем величину $\Delta\Theta(\lambda)$ эффекта асимметрии магнитооптического вращения (АМОВ), которую можно получить из спектров полного вращения $\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda)$ и $\Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)$ в полях H^+ и H^- , соответственно, на основании уравнения:

$$\Delta\Theta(\lambda) = [\Theta_{\text{TR}(H^+)}(\lambda) + \Theta_{\text{TR}(H^-)}(\lambda)] / 2. \quad (9)$$

Подобная асимметрия возникает в результате вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса. Анализ спектров АМОВ $\Delta\Theta(\lambda)$ (рис. 16а) показывает, что наибольшее вертикальное смещение наблюдается в окрестности обеих мод ЛПП. При этом смещение $\Delta\Theta$, как правило, меняет знак при спектральном переходе через ЛПП, а в самом резонансе $\Delta\Theta(\lambda_{\text{LPR}}) = 0$. В более общем случае при наличии нескольких близко расположенных резонансных мод на графике $\Delta\Theta(\lambda)$ в условии резонанса наблюдается точка перегиба.

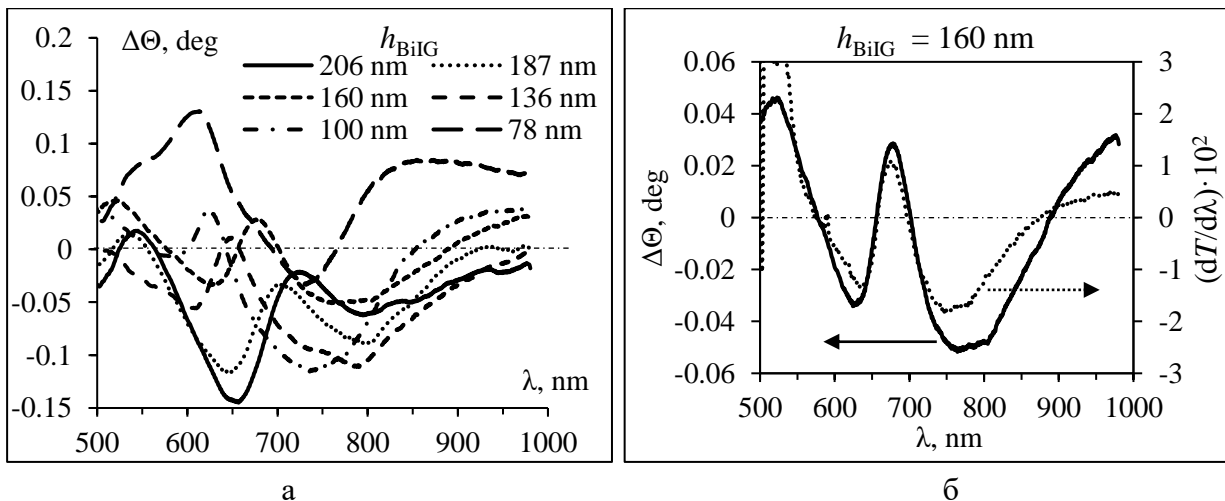


Рис. 16. (а) Спектры АМОВ $\Delta\Theta(\lambda)$ в нанокompозите $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при различном значении толщины слоя h_{BiIG} (указана в легенде). (б) Сравнительный анализ спектральных зависимостей $\Delta\Theta(\lambda)$ и $dT/d\lambda(\lambda)$, полученных при толщине магнитного слоя $h_{\text{BiIG}} = 160$ нм.

Выявлена корреляция между спектрами вертикального смещения МОПГ $\Delta\Theta(\lambda)$ и спектрами первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda(\lambda)$ (положением резонансных мод ЛПП и шириной резонансных линий), результаты исследования которой описаны в том числе в работе [A26]. Подобная корреляция прослеживается и в спектрах АМОВ на рис. 16а. Так на рис. 16б показано сравнение спектральных зависимостей $\Delta\Theta$ и $dT/d\lambda$ в окрестности плазмонной d -моды (650 нм) и d -моды (890 нм) для нанокompозита $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при толщине $h_{\text{BiIG}} = 160$ нм.

Для анализа асимметрии спектров Фарадеевского вращения исследованы петли магнитооптического гистерезиса $\Theta_{\text{TR}}(H)$ для образца $\text{BiIG}_{(\text{grad } h)}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ при толщине слоя феррит-граната $h_{\text{BiIG}} = 90$ нм (рис. 17). На рис. 17а представлены спектры магнитооптического вращения плоскости поляризации при намагничивании образца в полях H^+ и H^- , штриховыми

линиями и цифрами показаны участки спектра, в которых исследовались МОПГ, а именно: $\lambda = 640$ нм – вблизи d - d -моды ЛПП, $\lambda = 750$ нм – вблизи d -моды ЛПП, $\lambda = 920$ нм – на пересечении кривых $\Theta_{TR(H+)}(\lambda)$ и $\Theta_{TR(H-)}(\lambda)$. На вставке к рис. 17а показана соответствующая форма МОПГ при перемагничивании образца в поле $H = \pm 170$ мТл. Как видно из рисунка, форма МОПГ имеет деформацию, линейные участки выше поля насыщения имеют «отрицательный» наклон. Наибольшая деформация наблюдается у МОПГ, полученной при $\lambda = 920$ нм (в максимальном поле величина деформации превышает высоту самой петли).

Для анализа характера и величины деформации и восстановления «истинной» формы МОПГ $\Theta_i'(H)$ из экспериментальной зависимости $\Theta_i(H)$ вычиталась «подгоночная» прямая $k \cdot H + \Delta\Theta$. На рис. 17б,в,г показаны соответствующие «подгоночные» прямые и их уравнения, а также вид МОПГ $\Theta_i'(H)$ после вычитания этих прямых. В уравнении линейной «подгонки» свободный член $\Delta\Theta$ характеризует вертикальное смещение МОПГ и легко находится из уравнения (9), а угловой коэффициент k характеризует степень деформации петли. Видно, что степень деформации МОПГ различна в разных областях спектра. Максимальный коэффициент деформации петли гистерезиса $k = -2,7 \cdot 10^{-4}$ град/мТл наблюдается при $\lambda = 640$ нм и уменьшается с увеличением длины волны ($k = -2,4 \cdot 10^{-4}$ град/мТл и $k = -2,25 \cdot 10^{-4}$ град/мТл при $\lambda = 750$ нм и $\lambda = 920$ нм, соответственно).

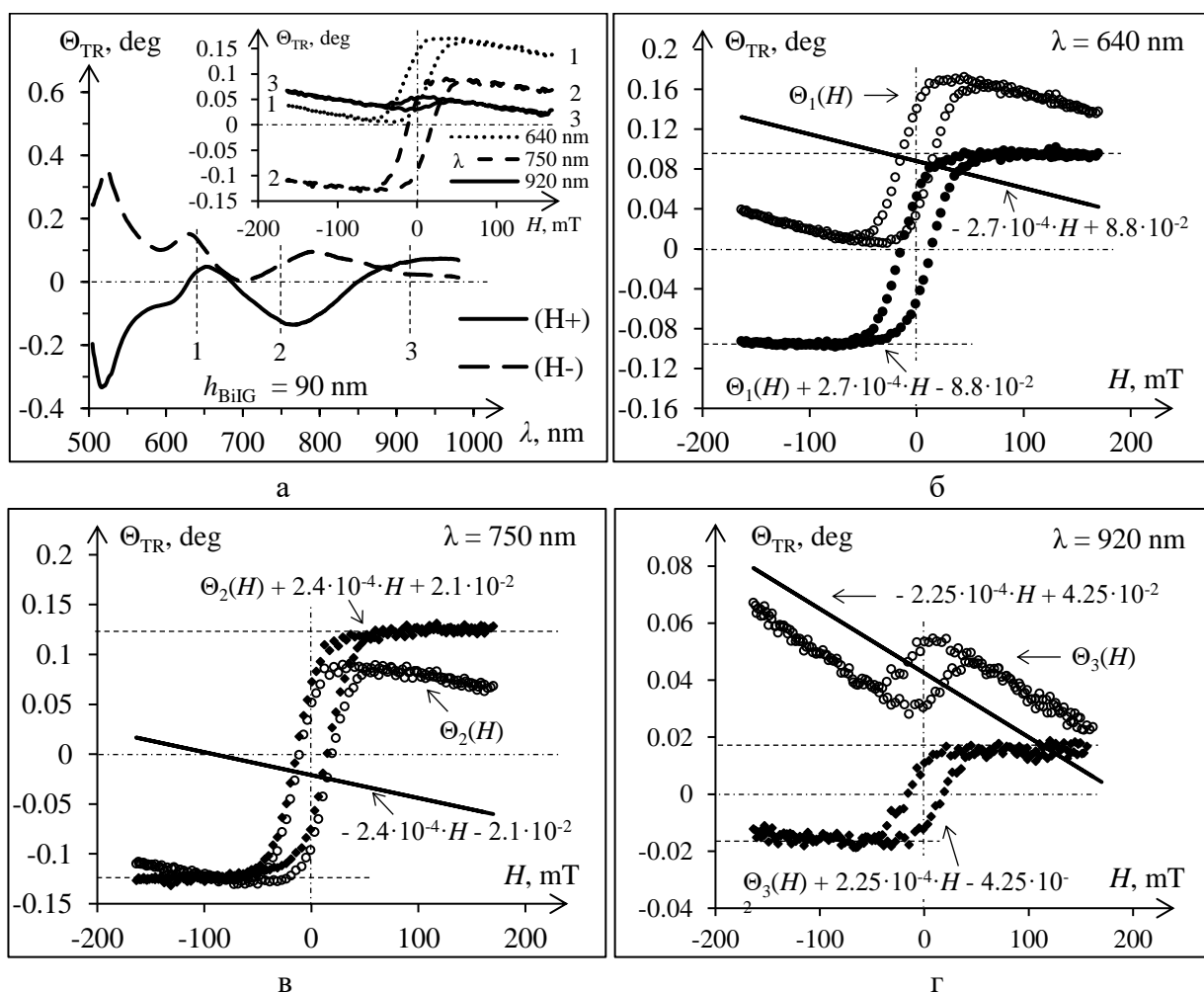


Рис. 17. Результаты анализа МОПГ, при различных значениях λ для образца $BiIG_{(grad\ h)}/Au(NP)/GGG$ толщиной $h_{BiIG} = 90$ нм: а – спектры магнитооптического вращения в полях $H+$ и $H-$ (штриховой линией и цифрами показаны спектральные области, в которых изучались МОПГ, на вставке – соответствующий вид МОПГ); б, в, г - анализ смещений и деформаций МОПГ $\Theta_i(H)$.

Анализ показывает, что после вычитания «подгоночной» прямой вид всех МОПГ становится одинаковым с точностью до кратного множителя, то есть $a_1 \cdot \Theta_1'(H) = a_2 \cdot \Theta_2'(H) = a_3 \cdot \Theta_3'(H)$. Это указывает на то, что природа всех МОПГ идентична и обусловлена истинным эффектом Фарадея с

учетом резонансного усиления в области разных мод ЛПП в плазмонной подсистеме нанокompозита. Деформация же формы МОПГ связана с парамагнитным вкладом подложки GGG (достаточно толстой по сравнению с магнитооптическим слоем BiIG).

Физический смысл асимметричного магнитооптического вращения (вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса $\Delta\Theta$) обусловлен появлением дополнительной эллиптичности и заключается в проявлении эффекта двулучепреломления Коттона–Мутона. При этом намагниченность образца в направлении, нормальном к волновому вектору излучения, возникает за счёт магнитной составляющей электромагнитного поля резонирующих наночастиц.

Возможно создание трёхрезонансных композитных структур на ЛПП, в которых помимо дипольной и квадрупольной мод наблюдается также диполь-дипольная мода связанных колебаний. На рис. 18 представлены РЭМ-снимки поверхности нанокompозита BiIG/Au_(NP)/GGG, который представляет собой плазмонные самоорганизующиеся наночастицы Au, заключённые в матрице (плёнке) висмут-замещённого феррит-граната Bi_{1,5}Gd_{1,5}Fe_{4,5}Ga_{0,5}O₁₂. На вставках к снимкам показаны участки поверхности с наночастицами Au_(NP)/GGG до напыления феррит-граната.

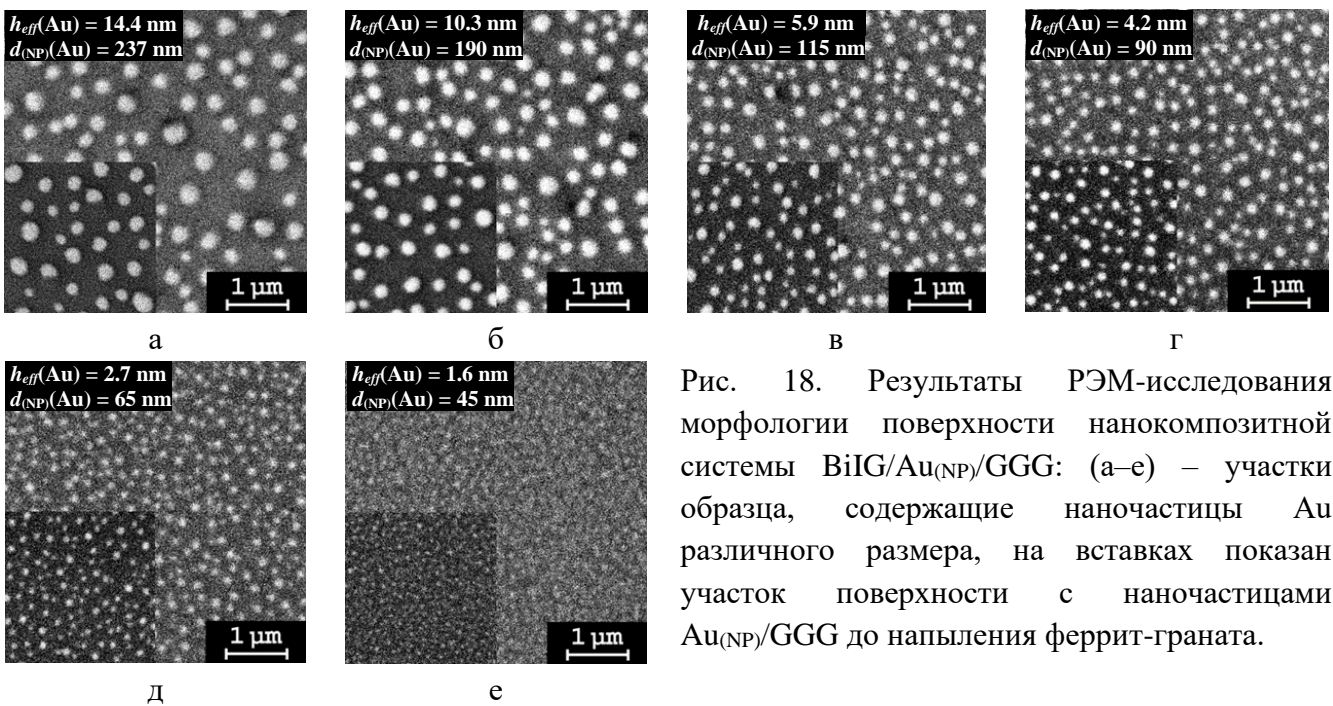


Рис. 18. Результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности нанокompозитной системы BiIG/Au_(NP)/GGG: (а–е) – участки образца, содержащие наночастицы Au различного размера, на вставках показан участок поверхности с наночастицами Au_(NP)/GGG до напыления феррит-граната.

На рис. 19а и 19в приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания системы самоорганизованных золотых наночастиц Au_(NP)/GGG разного размера (до напыления феррит-граната) и магнитоплазмонного нанокompозита BiIG/Au_(NP)/GGG. В легенде указан наиболее вероятный диаметр наночастиц золота d_{NP} . На рис. 19б и 19г показаны соответствующие графики спектрального смещения различных мод плазмонного резонанса при изменении d_{NP} .

На спектрах пропускания образца Au_(NP)/GGG (рис. 19а) видно, что для крупных наночастиц наблюдается возбуждение двух типов резонансных колебаний (две резонансные моды): первый «высокочастотный резонанс» (500–540 нм) соответствует квадрупольной плазмонной моде, а второй «низкочастотный резонанс» – дипольной. В спектрах нанокompозита BiIG/Au_(NP)/GGG (рис. 19в) присутствуют три «линии» плазмонного резонанса (возбуждаются три резонансные моды). Две из них соответствуют дипольной и квадрупольной модам локализованного плазмонного резонанса. Третья линия появляется в результате резонансного возбуждения моды связанных диполь-дипольных колебаний.

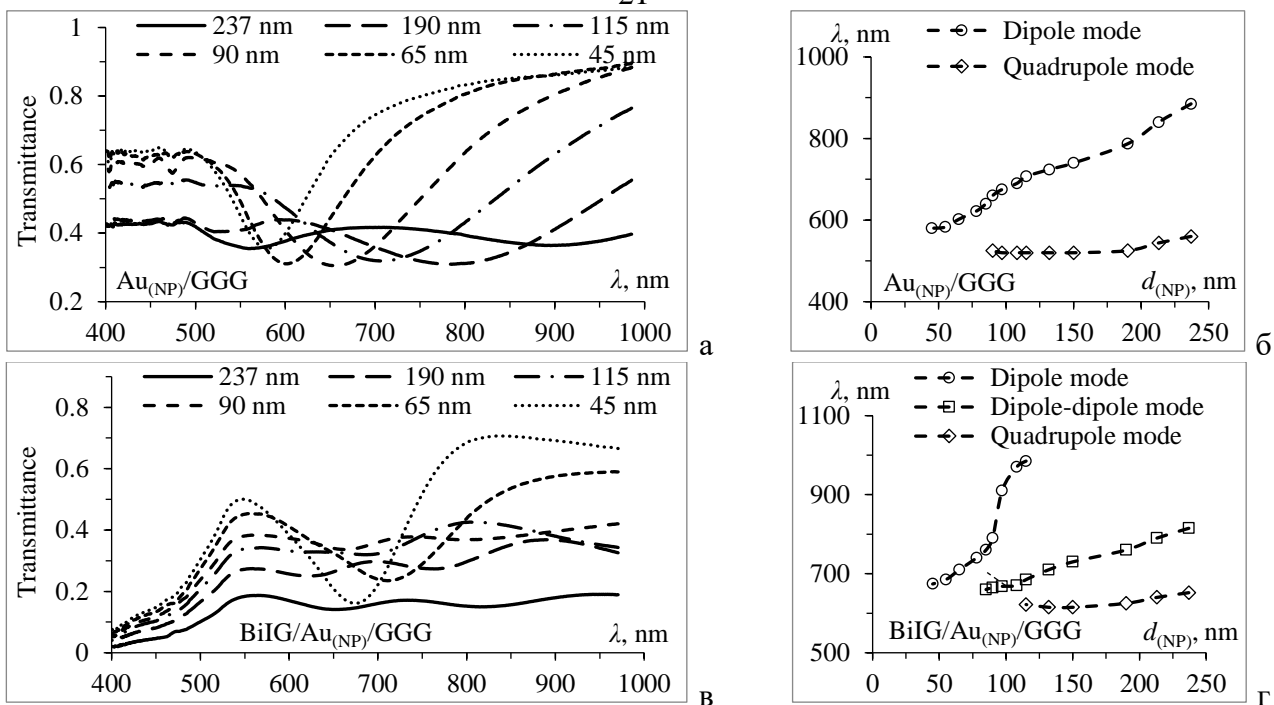


Рис. 19. Спектры пропускания наночастиц золота $Au_{(NP)}/GGG$ разного размера (а) и нанокompозита $BiIG/Au_{(NP)}/GGG$ (в) (наиболее вероятный размер наночастиц $d_{(NP)}$ указан в легенде); спектральное положение разных мод ЛПП при изменении $d_{(NP)}$ для образца $Au_{(NP)}/GGG$ (б) и для нанокompозита $BiIG/Au_{(NP)}/GGG$ (г).

Исследовалось влияние диэлектрического окружения на сдвиг резонансной частоты ЛПП в металлических наночастицах, в качестве сенсорного приложения. Наночастицы $Au_{(NP)}$ на подложке GGG получены методом ТАГ сплошной плёнки толщиной 3 нм (отжиг на воздухе при $950^\circ C$, 10 мин) [A26].

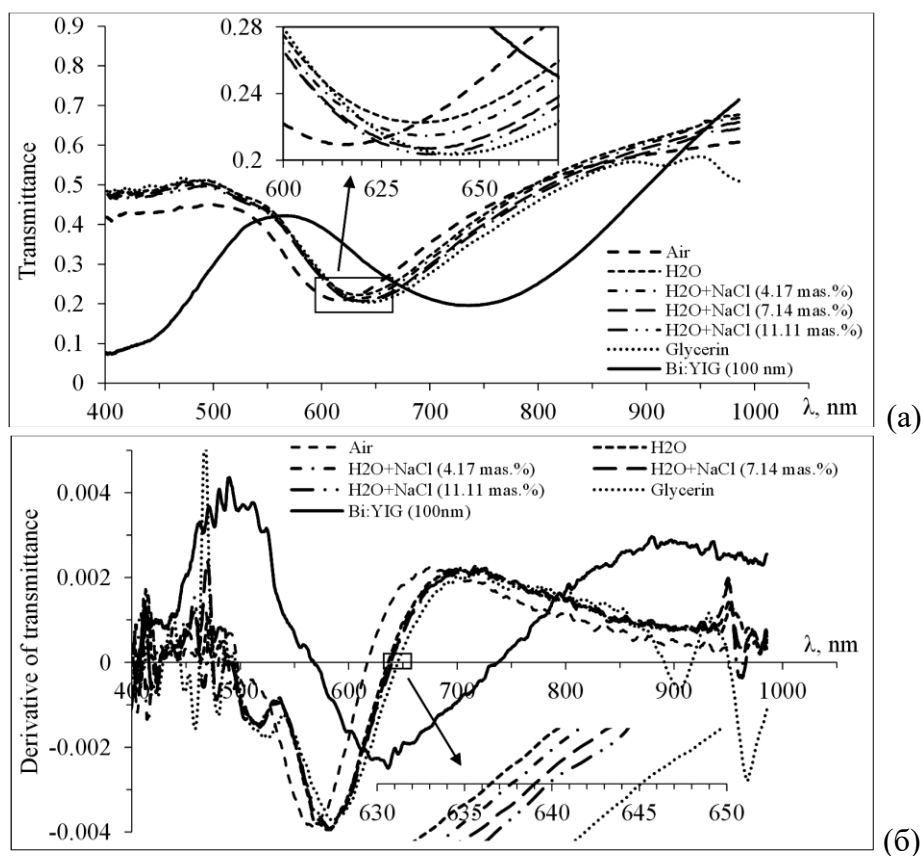


Рис. 20. Спектральная зависимость коэффициента пропускания плазмонной системы $Au_{(NP)}/GGG$ при различном диэлектрическом окружении (а) и её производная $dT/d\lambda$ (б).

Плазмонная система помещалась в кювету, заполненную прозрачной диэлектрической средой. В качестве диэлектрической среды применялись изотропные материалы с различной диэлектрической проницаемостью ϵ_{env} (в порядке увеличения): воздух, дистиллированная вода, водный раствор NaCl (с массовой долей 4.17%, 7.14%, 11.11%) и глицерин. Для сравнения также использованы спектры пропускания нанокompозита Bi:YIG/Au_(NP)/GGG [A27]. Результаты исследования влияния диэлектрического окружения на оптическое пропускание плазмонной системы Au_(NP)/GGG представлены на рис. 20а.

Видно, что увеличение диэлектрической проницаемости окружающей среды ϵ_{env} приводит к «красному» сдвигу плазмонного резонанса, однако при малых изменениях ϵ_{env} (например, дистиллированная вода и водные растворы NaCl) наблюдение смещения плазмонного резонанса затруднено вследствие «гладкого» дна резонансного пика ЛПР. Для удобства наблюдения спектрального смещения плазмонного резонанса на рис. 20б представлены спектральные зависимости первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$, где точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует резонансной длине волны ЛПР. Анализ показал, что зависимость спектрального сдвига ЛПР от показателя преломления окружающей среды близка к линейной ($\lambda_{LPR} = 63.64 \cdot n_{env} + 552.68$).

Исследовалось влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на спектральный сдвиг различных мод ЛПР в мультрезонансном плазмонном биосенсоре (рис. 21). Расчёт выполнен для наночастиц Au_(NP) радиусом 80 нм. Толщина слоя лиганда в данном случае составляла $h_{lig} = 100$ нм, значения диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} варьировались в диапазоне от 1 (воздух) до 4.2.

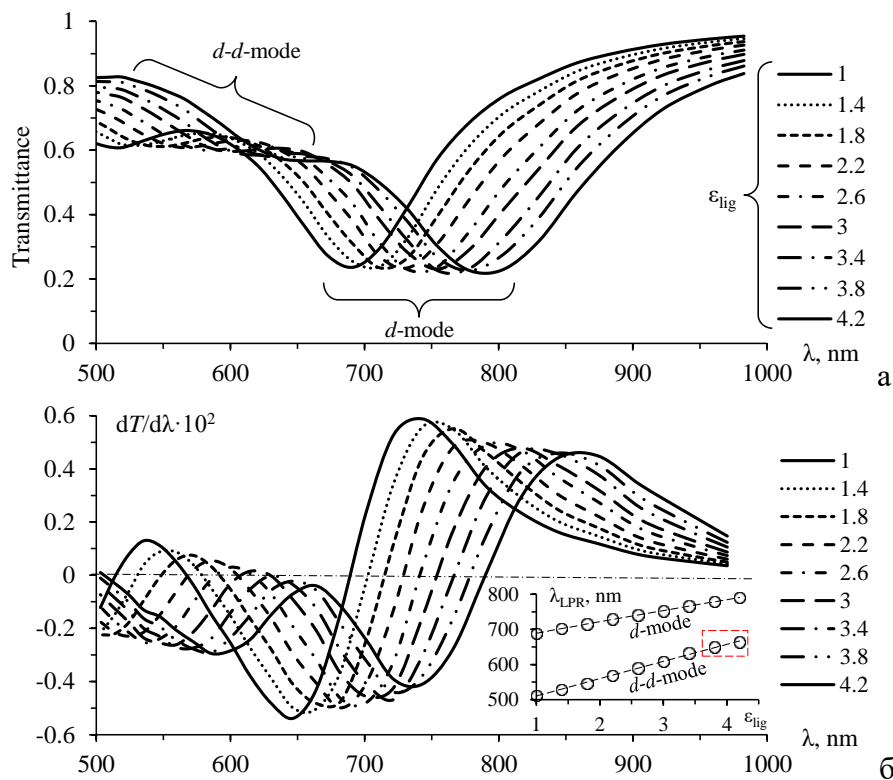


Рис. 21. Влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} на резонансный сдвиг различных мод ЛПР в мультрезонансном биосенсоре на основе наночастиц Au_(NP) радиусом 80 нм ($h_{lig} = 100$ нм): а – спектры пропускания при различном значении ϵ_{lig} (указана в легенде), б – первая производная от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$ (на вставке – зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} от ϵ_{lig} для дипольной d -моды и связанной $d-d$ -моды).

Видно, что спектры пропускания исследуемой плазмонной мультрезонансной системы, содержат локальные спектральные минимумы, обусловленные резонансным возбуждением дипольной d -моды ЛПР (в диапазоне от 690 до 790 нм) и связанной диполь-дипольной $d-d$ -моды (в

диапазоне от 510 до 665 нм). Для анализа сдвига резонансной длины волны на рис. 21б представлены спектры первой производной от коэффициента пропускания $dT/d\lambda$.

На вставке к рис. 21б показана зависимость резонансной длины волны λ_{LPR} для различных мод ЛПР от диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{lig} . Видно, что с увеличением ϵ_{lig} резонансная длина волны обеих мод ЛПР монотонно сдвигается в длинноволновую область спектра. При этом связанная $d-d$ -мода претерпевает более сильный сдвиг (около 145 нм/RIU) по сравнению с d -модой (96 нм/RIU). Таким образом, использование связанной $d-d$ -моды ЛПР для сенсорного детектирования изменения диэлектрической проницаемости чувствительного слоя лиганда на 50 % эффективнее, по сравнению с дипольной модой.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию мультирезонансных тонкоплёночных структур, в которых реализуются поверхностные плазмон-поляритонные состояния. Поверхностный плазмон-поляритонный резонанс (ППР) возбуждался призмным способом.

На рис. 22 показаны экспериментальные угловые спектры ППР в плёнке Au на подложке SiO₂ (стекло) при различном значении толщины плёнки (указана в легенде). Плёнка была нанесена методом термического испарения в вакууме на подложку из оптического стекла ($n = 1.51$) с градиентом толщины. Возбуждение и регистрация ППР выполнены по схеме Кретчманна.

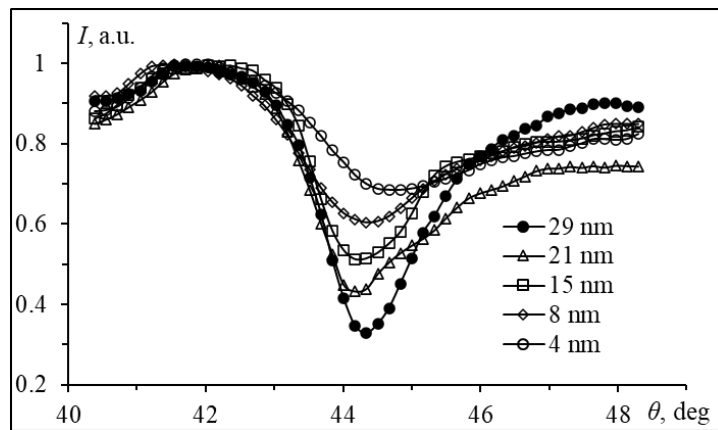


Рис. 22. Угловые спектры ППР в плёнке Au на подложке SiO₂ (стекло) при различном значении толщины плёнки.

Повышение эффективности и точности детектирования ППР возможно не только за счёт оптимизации конструктивных особенностей плазмонной структуры, но и за счёт изменения принципа детектирования. Взаимодействие электромагнитной и плазмонной волны приводит к фазовому сдвигу p -компоненты относительно s -компоненты. Такой фазовый сдвиг может быть определён с помощью эллипсометрических исследований в окрестности ППР. Сдвиг фазы p -компоненты относительно s -компоненты соответствует эллипсометрическому параметру Δ .

Для исследования влияния ППР на фазовый сдвиг отражённой электромагнитной волны в конфигурации Кретчманна была предложена модель (рис. 23а). В данной модели используется треугольная оптическая призма из стекла ($\epsilon_{prism} = 2.28$, мнимой частью пренебрегаем) с плоским углом при вершине 120°. На грань в основании призмы наносится тонкий слой золота толщиной 50 нм ($\epsilon_{Au} = -11.647 + 1.263i$). Диэлектрическая проницаемость внешней среды ϵ_{env} может варьироваться для моделирования сенсорных свойств плазмонной структуры.

В качестве возбуждающей волны используется лазерный пучок с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Луч имеет циркулярную правую поляризацию, т.е. набег фазы для p - и s -компоненты изначально составляет $\Delta = 90^\circ$.

На рис. 23б представлены резонансные кривые в виде угловых зависимостей коэффициента Френеля R_p для p -компоненты и эллипсометрического параметра Δ . Видно, что условие резонанса наступает при угле падения возбуждающего пучка 51.44°. При этом в точке резонанса находится минимум функции $R_p(\theta)$, а функция $\Delta(\theta) = 90^\circ$, что и соответствует фазовому синхронизму p -

компоненты возбуждающего поля и плазмонной волны. При отклонении луча от резонансного положения p -компонента получает прирост фазы (положительный или отрицательный), а s -компонента остаётся без изменения, т.е. параметр Δ становится отличным от 90 град.

На рис. 23в показано сравнение ширины резонансных линий ППР при его детектировании в виде коэффициента Френеля $R_p(\theta)$ и эллипсометрического параметра $\Delta(\theta)$. Видно, что ширина резонансной линии на кривой $\Delta(\theta)$ в 4.2 раза меньше, чем ширина резонанса на полувысоте пика на кривой $R_p(\theta)$. На рис. 23г представлены результаты сравнения ширины резонансных линий ППР при его детектировании в виде производной от коэффициента Френеля $dR_p(\theta)/d\theta$ и эллипсометрического параметра $\Delta(\theta)$. В данном случае ширина резонансной линии на кривой $\Delta(\theta)$ в 2.1 раза меньше, чем ширина резонансной линии на кривой $dR_p(\theta)/d\theta$.

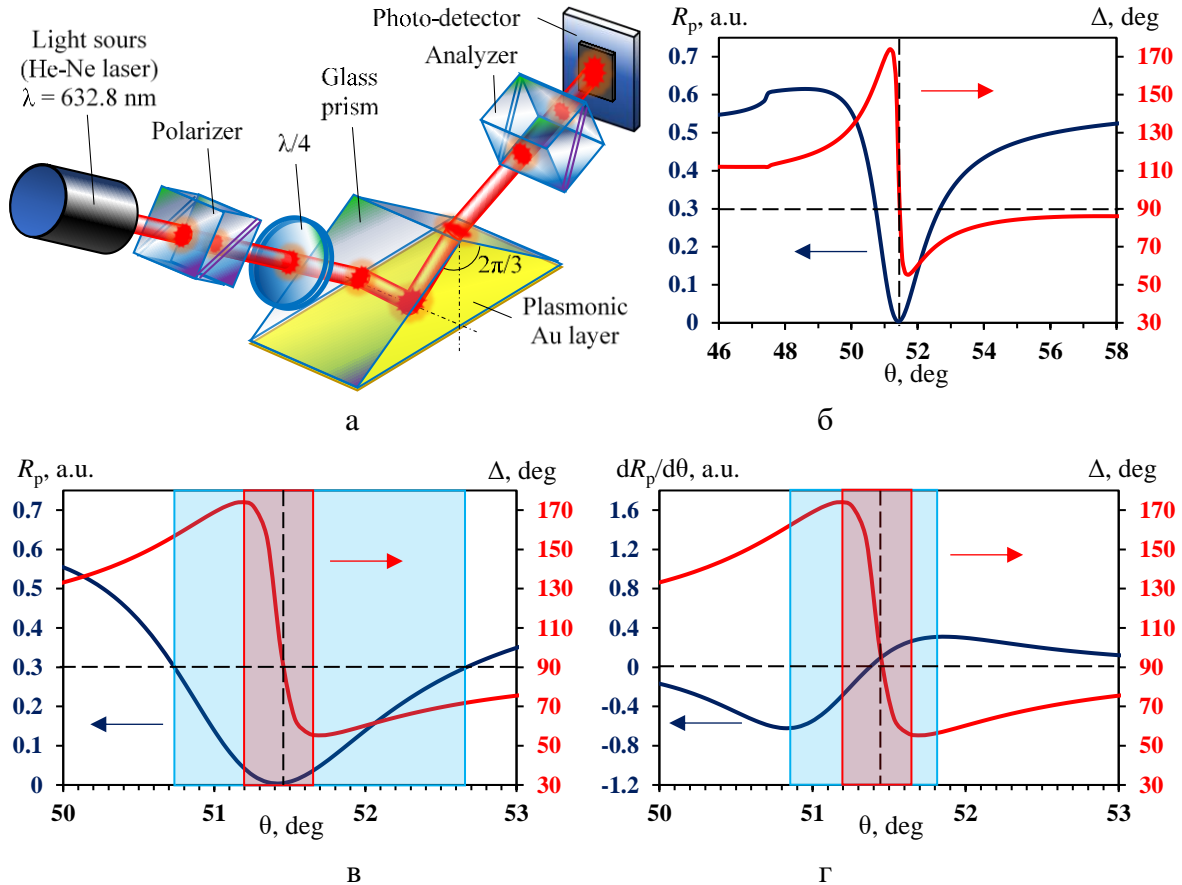


Рис. 23. Результаты модельного анализа различных способов регистрации ППР: а – схема исследуемой модели, б – угловая зависимость коэффициента Френеля R_p для p -компоненты и эллипсометрического параметра Δ , в – сравнение ширины резонансных линий ППР в виде $R_p(\theta)$ и $\Delta(\theta)$, г – сравнение ширины резонансных линий ППР в виде $dR_p(\theta)/d\theta$ и $\Delta(\theta)$.

Таким образом видно, что детектирование поверхностного плазмонного резонанса за счёт фазового смещения p -компоненты отражённого луча способно в несколько раз увеличить точность измерений и, как следствие, повысить чувствительность плазмонной структуры.

Существуют конфигурации, позволяющие возбуждать в одном плазмонном покрытии независимые плазмонные моды. Например, на рис. 24 показана конфигурация многослойной структуры, для которой возможно совмещение мод, возбуждаемых как по схеме Кретцманна, так и по схеме Отто [A5, A15].

Особенность такой плазмонной структуры состоит в том, что между призмой и плазмонной металлической плёнкой располагается дополнительный (буферный) слой прозрачного диэлектрика с показателем преломления меньше, чем у призмы, но больше, чем у окружающей среды. Таким образом, полное внутреннее отражение (ПВО) на границе диэлектрического слоя и окружающей

среды возникает при малых углах падения луча, при этом возбуждается плазмон-поляритонная волна на внешней поверхности плазмонной плёнки аналогично конфигурации Кретчманна (резонанс по Кретчманну). При больших углах падения луча ПВО наблюдается на границе призмы и диэлектрического слоя, при этом возбуждается плазмон-поляритонная волна на внутренней поверхности плазмонной плёнки аналогично конфигурации Отто (резонанс по Отто).

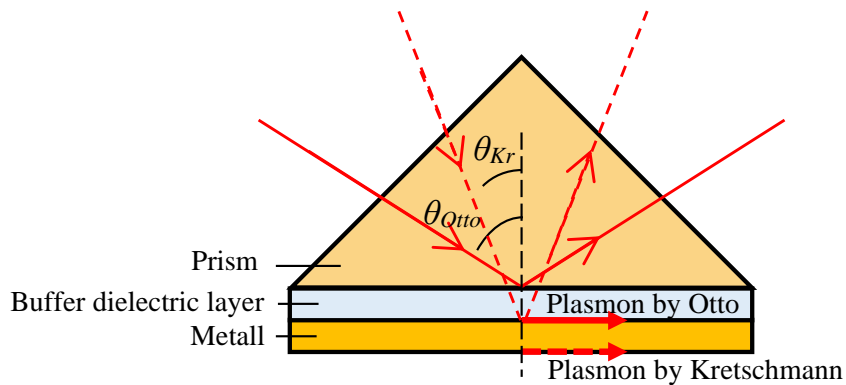


Рис. 24. Схема двухрезонансной плазмонной структуры для возбуждения различных мод плазмон-поляритонов за счёт совмещения конфигураций Отто и Кретчманна.

Предложенная двухрезонансная структура для возбуждения различных мод ППР была реализована на основе оптической схемы с применением прямоугольной призмы полного внутреннего отражения из монокристалла гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG_{prism}) с высоким показателем преломления $n = 1.960$ для $\lambda = 632.8$ нм, на которую был напылен буферный слой диэлектрика толщиной 20 – 350 нм (с градиентом толщины) с показателем преломления меньше, чем у призмы, но больше, чем у окружающей среды (кварц SiO_2 , $n = 1.456$ для $\lambda = 632.8$ нм). Поверх буферного слоя была нанесена плазмонная металлическая плёнка Au чистотой не хуже 99.95%.

В результате моделирования была определена оптимальная конфигурация двухрезонансной структуры Отто-Кретчманна, для возбуждения различных мод ППР: толщина буферного слоя кварца (SiO_2) 200 – 220 нм, толщина плазмонного слоя Au 45 – 50 нм. На рис. 25 показаны резонансные кривые, измеренные на изготовленной структуре $GGG_{\text{prism}}/SiO_2(\text{grad } h)/Au(50)$ при различной толщине буферного слоя h_{SiO_2} .

При малой толщине буферного слоя $h_{SiO_2} = 20$ нм (рис. 25а) на резонансной кривой наблюдается только один пик резонанса по Кретчманну. Резонансный угол при этом составляет 19.5 deg и незначительно меняется в дальнейшем при изменении h_{SiO_2} .

Увеличение толщины буферного слоя до 70 нм (рис. 25б) приводит к возникновению локального минимума, соответствующего поглощению энергии при резонансном возбуждении плазмонных волн по механизму Отто. Однако, резонанс пока имеет крайне низкую добротность и малую эффективность возбуждения ППР. Увеличение толщины буферного слоя h_{SiO_2} до 125 нм (рис. 25в) приводит к увеличению глубины резонансного пика и добротности резонанса по Отто. В данном случае резонансный угол пика по Отто составляет 79 deg. При толщине буферного слоя $h_{SiO_2} = 160$ нм (рис. 25г) чёткий пик плазмон-поляритонного резонанса по Отто наблюдается при угле падения возбуждающего пучка 69.5 deg. Увеличение толщины буферного слоя до 220 нм (рис. 25д) приводит к возрастанию добротности резонанса по Отто, а сам резонанс наблюдается при угле падения луча 64 deg.

Дальнейшее увеличение толщины h_{SiO_2} приводит к уменьшению высоты резонансного пика по Отто. Так при $h_{SiO_2} = 350$ нм (рис. 25е) резонансный пик по Отто становится слабо различим, при этом буферный слой SiO_2 приобретает свойства планарного оптического волновода и на

рефлектометрической зависимости вблизи угла падения светового луча 30 deg наблюдается локальный минимум, связанный с появлением интерференционных волноводных мод.

Целесообразно применение многомодовых плазмонных структур для повышения стабильности работы плазмонных сенсоров. Рассмотрим модель двухрезонансной структуры Отто-Кретцманна $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(220)/\text{Au}(50)$ с толщиной буферного слоя 220 нм и толщиной плазмонного слоя 50 нм. В качестве изменяемого параметра в модели выступает действительная часть диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} (рис. 26а).

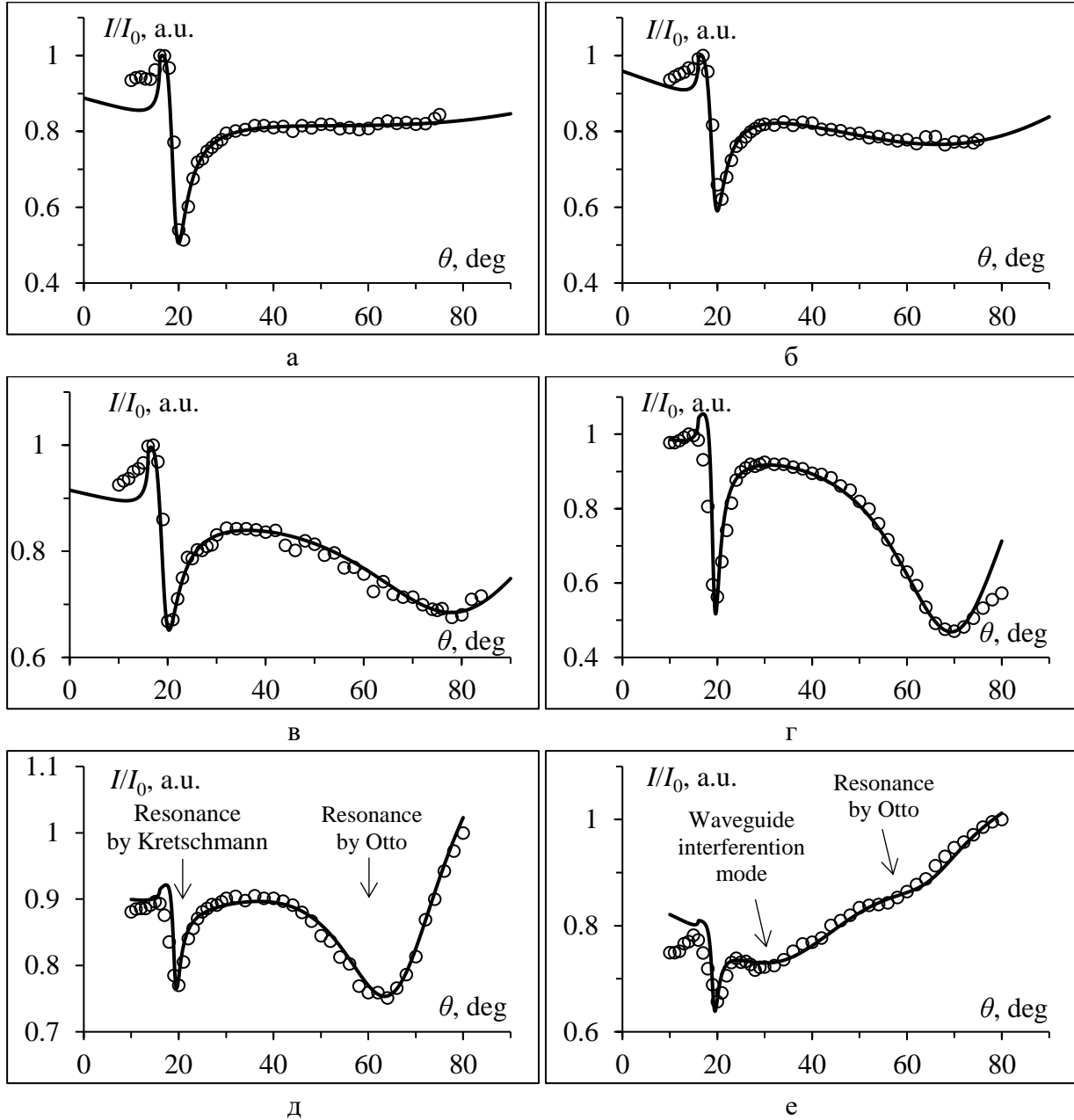


Рис. 25. Резонансные свойства двухрезонансной плазмонной структуры $GGG_{\text{prism}}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}(50)$ на различных участках градиента толщины буферного слоя h_{SiO_2} : а – 20 нм; б – 70 нм; в – 125 нм; г – 160 нм; д – 220 нм; е – 350 нм (круги – экспериментальные точки, сплошная линия – моделирование в пакете WinSpall).

Как видно из рис. 26а, изменение диэлектрической проницаемости среды ϵ_{env} существенно влияет на изменение резонансных свойств двухрезонансной структуры. При малых значениях ϵ_{env} ($\epsilon_{\text{env}} \ll \epsilon_{\text{SiO}_2}$) резонансный пик по Кретцманну испытывает сильное смещение. Так изменение ϵ_{env} на 0.05 (изменение показателя преломления n_{env} примерно на 0.025) приводит к смещению резонансного пика по Кретцманну на 2 градуса, т.е. на ширину пика на полувысоте. В то же время пик резонанса по Отто слабо изменяет своё положение вплоть до значения $\epsilon_{\text{env}} = 1.6$. Анализ

показывает, что изменение ϵ_{env} на 0.05 приводит к изменению расстояния между сенсорным (по Кретчманну) и опорным (по Отто) резонансными пиками на 1.9 deg. Это соответствует чувствительности датчика 80.1 deg/RIU (RIU – refractive index unit).

Исследована возможность применения двухмодовой плазмонной структуры Отто-Кретчманна в качестве биосенсора. Результаты модельного анализа влияния диэлектрической проницаемости внешнего лигандного слоя ϵ_{Lg} (указана в легенде) на резонансные свойства двухрезонансной структуры $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)/Lg(200)$ представлены на рис. 26б. В данной модели толщина внешнего слоя h_{Lg} составляла 200 нм, а ϵ_{Lg} изменялась в диапазоне от 1 до 2.

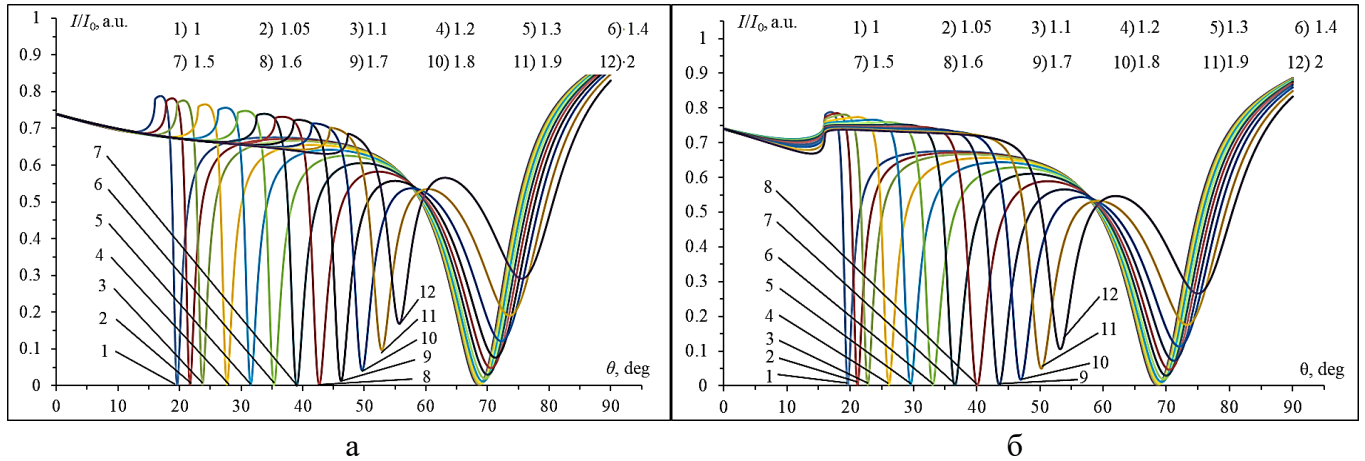


Рис. 26. (а) Влияние диэлектрической проницаемости внешней среды ϵ_{env} на резонансные свойства плазмонной структуры $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)$. (б) Влияние диэлектрической проницаемости слоя лиганда ϵ_{Lg} на резонансные свойства структуры $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)/Lg(200)$

Видно, что характер изменения условий резонансного возбуждения различных мод ППР в плазмонной структуре $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)/Lg(200)$ при изменении ϵ_{Lg} практически аналогичен изменению условий возбуждения ППР в структуре $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)$ при изменении диэлектрической проницаемостью внешней среды ϵ_{env} . Отличие составляет лишь изменение угла ПВО. Чувствительность плазмонного биосенсора в данном случае составляет 70.3 deg/RIU.

Особой проблемой при конструировании плазмонных биосенсоров является выбор толщины лигандного слоя. Для повышения чувствительности сенсора слой лиганда должен быть достаточно толстым, это приводит к более значительному смещению резонанса. Однако при взаимодействии лиганда с аналитом изменение его диэлектрической проницаемости ϵ_{Lg} происходит не сразу по всему объему слоя, а ϵ_{Lg} изменяется со временем от поверхности в объем слоя в процессе диффузии аналита в лиганд, что приводит к задержке реакции сенсора на появление аналита. Наоборот, уменьшение толщины слоя лиганда приводит к увеличению быстродействия сенсора, однако его чувствительность при этом снижается.

Исследована временная зависимость сигнала плазмонного сенсора при различной толщине слоя лиганда с учетом диффузионного профиля распределения аналита в слое лиганда. В качестве модели рассмотрена двухмодовая структура $G\bar{G}G_{prism}/SiO_2(220)/Au(50)/Lg$, в которой чувствительный слой лиганда расположен на поверхности плазмонного слоя Au (рис. 27а). Толщина слоя h_{Lg} варьируется в пределах 20–100 нм для изучения особенностей временной динамики реакции сенсора на появление аналита. Диэлектрическая проницаемость лиганда ϵ_{Lg} в модели варьируется от 1.7 до 1.8, при этом $\epsilon_{Lg} = 1.7$ соответствует нулевому содержанию аналита в лиганде, а $\epsilon_{Lg} = 1.8$ соответствует максимальной реакции лиганда на присутствие аналита.

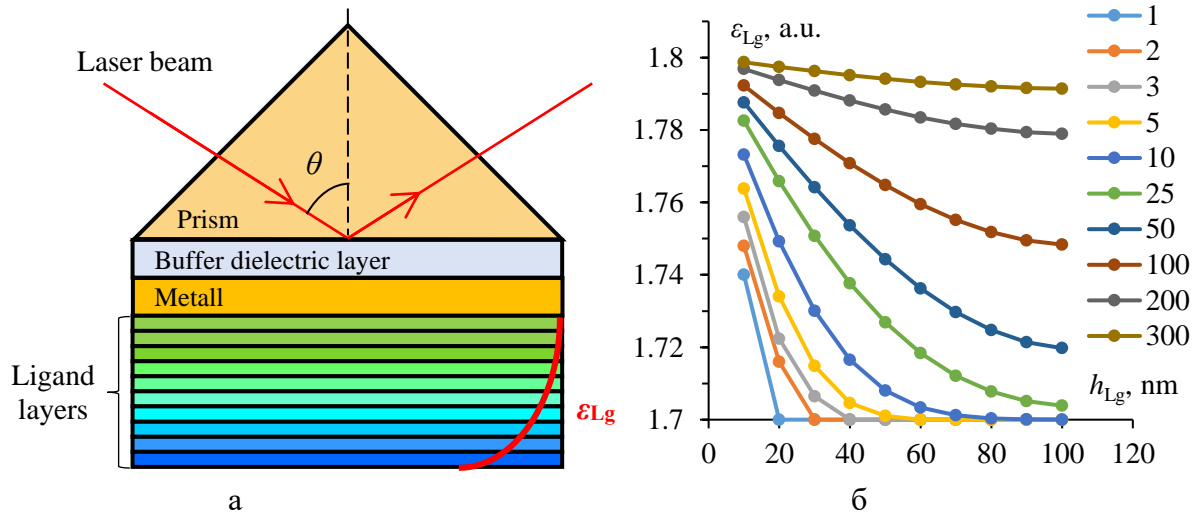


Рис. 27. Схема исследуемой модели биосенсора на базе двухмодовой плазмонной структуры Отто-Кретцманна (а), распределение диэлектрической проницаемости в слое лиганда в разные моменты времени τ (время указано в легенде в условных единицах) (б).

На рис. 27б показано распределение ϵ_{Lg} в слое лиганда толщиной 100 нм в различные моменты времени τ (в условных единицах).

На рис. 28а приведены модельные резонансные кривые в разные моменты времени τ (указанные в легенде) для плазмонного сенсора с толщиной лигандного слоя 100 нм при условии распределения диэлектрической проницаемости в лигандном слое, как показано на рис. 27б.

Видно, что с течением времени резонансный пик Кретцманна испытывает значительный сдвиг, а пик Отто смещается относительно слабо. На рис. 28б показано изменение положения резонансного пика по Кретцманну во времени. Видно, что по мере «насыщения» лиганда аналитом смещение резонансного пика замедляется, приближаясь к постоянному значению 38,87 град (в рамках исследуемой модели).

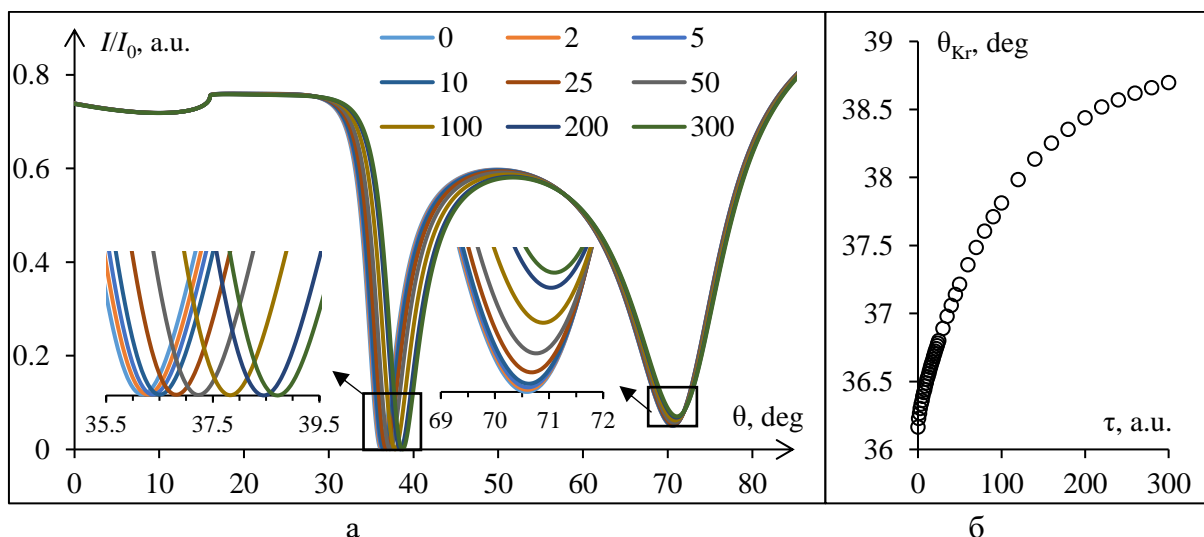


Рис. 28. Временная динамика изменения условий возбуждения ППП в двухрезонансном датчике: а – общий вид резонансных кривых в разные моменты времени τ (указаны в легенде); б – временная зависимость положения резонансного пика по Кретцманну.

На рис. 29а показано изменение во времени сигнала плазмонного сенсора с разной толщиной слоя лиганда (указано в легенде), а на рис. 29б – скорость изменения сигнала сенсора в разные моменты времени (производная по времени сигнала dI/dt). Анализ показывает, что на начальном этапе (сразу после появления аналита) сигнал сенсора со слоем лиганда толщиной 40 нм более чем

в 5 раз превышает сигнал сенсора со слоем лиганда толщиной 100 нм. Но в режиме насыщения лиганда аналитом соотношение сигналов составляет 1/3 в пользу сенсора со слоем лиганда 100 нм.

Дальнейшее уменьшение толщины слоя лиганда до 20 нм не приводит к увеличению скорости реакции сенсора на появление аналита, но максимальный сигнал сенсора (в насыщении) становится на порядок ниже, чем у сенсора с толщиной слоя лиганда 100 нм. Таким образом, для получения наиболее чувствительного плазмонного сенсора в режиме насыщения целесообразно использовать слой лиганда толщиной 100 нм и более, а для создания сенсора с минимальным временем реакции на появление аналита эффективно использовать слой лиганда толщиной 40 нм.

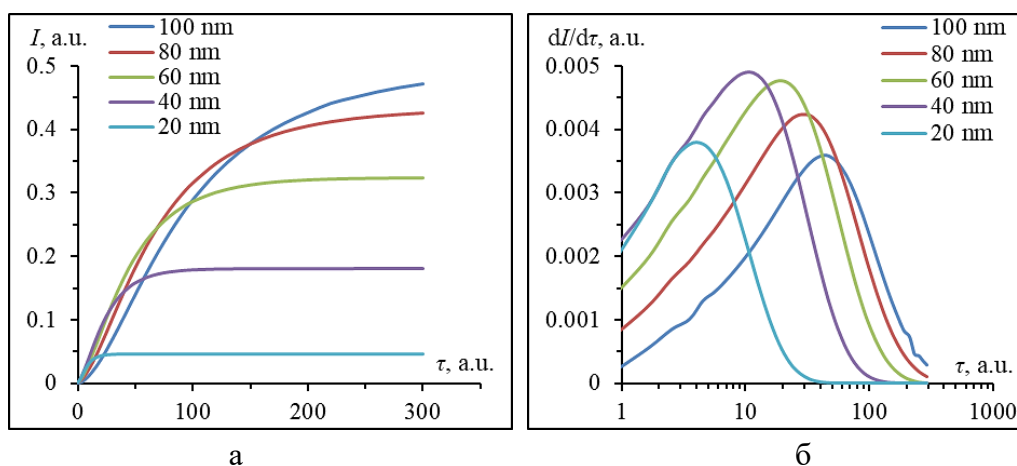


Рис. 29. Временная зависимость сигнала плазмонного датчика при угле падения, равном углу ППР (без аналита): изменение интенсивности отраженного пучка во времени (а), скорость изменения интенсивности dI/dt (б)

Чувствительность и скорость реакции плазмонного сенсора на появление аналита можно повысить, изменив угол падения возбуждающего луча на небольшую величину (0.3–0.6 град) относительно угла резонанса (без аналита), чтобы первичный сигнал датчика отличался от резонансного сигнала на 5 – 10 %. Это выведет за пределы области пологого дна пика плазмонного резонанса, а малейшее изменение диэлектрической проницаемости лиганда приведет к изменению сигнала датчика.

Исследовалось влияние поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) на усиление МО отклика в магнитоплазмонной структуре. Структура была создана на основе эпитаксиальной пленки феррит-граната (ЭФГ) толщиной 11 мкм на монокристаллической подложке $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), покрытой плазмонной пленкой золота (Au) толщиной 38 нм. Общая структура образца может быть представлена в виде GGG(500 мкм)/ЭФГ(11 мкм)/Au(38 нм). Пленка ЭФГ состава $(Bi, Lu)_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ имела магнитную анизотропию типа «легкая плоскость» с полем насыщения в плоскости вдоль оси трудного намагничивания (ОТН) – 12 Э, вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) – 1.5 Э, а в направлении, нормальном к плоскости пленки – 1500 Э. Удельное Фарадеевское вращение составляло 1 град/мкм при $\lambda = 640$ нм.

Возбуждение ППР осуществлялось по схеме Кретчманна. ЭФГ ориентирована так, что ОТН перпендикулярна плоскости падения света, а ОЛН параллельна проекции волнового вектора света k на плоскость ЭФГ. В плоскости ЭФГ вдоль ОТН действовало постоянное внешнее магнитное поле напряженностью ≥ 25 Э для снятия остаточной намагниченности ЭФГ в направлении ОЛН. Эффект Фарадея измерялся при намагничивании ЭФГ внешним магнитным полем, которое прикладывалось в плоскости ЭФГ вдоль ОЛН $\parallel k$.

На рис. 30а представлены нормированные угловые зависимости интенсивности отраженного р-поляризованного пучка I_{RP} с длиной волны 640 нм и 1550 нм. Возбуждающее излучение представляло собой линейно поляризованный лазерный пучок (диаметр около 2 мм), который фокусировался на структуру линзой ($D = 5$ м⁻¹).

Как видно на рис. 30а поглощение света с $\lambda = 640$ нм происходит в широком диапазоне углов (примерно 45–65 deg), при этом наблюдаются периодические колебания интенсивности, связанные с интерференцией лучей, отраженных от нижней и верхней границ слоя ЭПФГ (возбуждение волноводных мод). Период этих колебаний может изменяться при изменении длины волны света или толщины ЭПФГ, что видно на рис. 29а на примере резонансной кривой, измеренной для $\lambda = 1550$ нм.

На рис. 30б представлена полевая зависимость интенсивности s-поляризованной составляющей отраженного света I_{RS} , нормированная на интенсивность r-поляризованной составляющей $I_{RP(TIR)}$, отраженной при угле ПВО (длина волны $\lambda = 640$ нм, угол падения луча указан в легенде, внешнее магнитное поле приложено вдоль ОЛН).

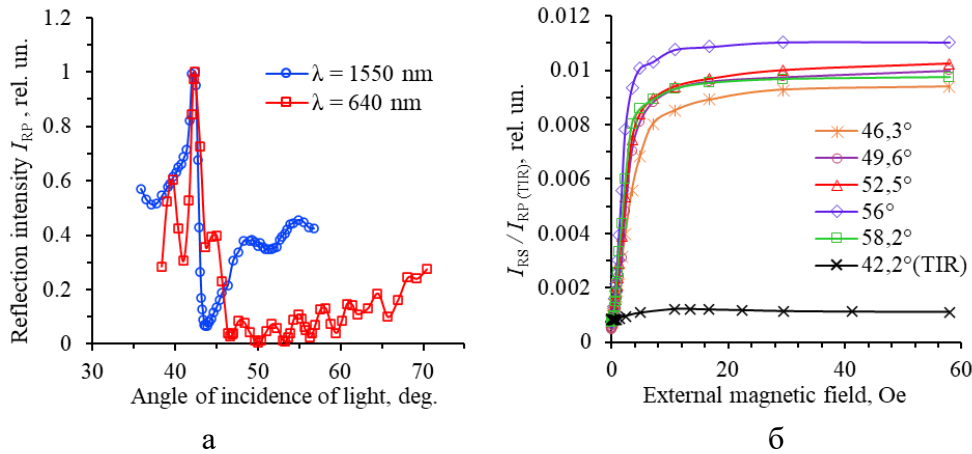


Рис. 30. Магнитооптические и плазмонные свойства магнитоплазмонной структуры GGG(500 мкм)/ЭПФГ(11 мкм)/Au(38 нм): а – угловые зависимости отражения r-поляризованного луча при $\lambda = 640$ нм и $\lambda = 1550$ нм; б – зависимость магнитооптического отклика от величины магнитного поля при различных углах падения света ($\lambda = 640$ нм).

На рис. 30б видно, что увеличение внешнего поля в диапазоне от 0 до 10 Э приводит к росту I_{RS} . При напряженности поля более 10 Э пленка ЭПФГ намагничивается до насыщения, и сигнал I_{RS} принимает постоянное значение. Хорошо видно, что магнитооптический отклик на углах возбуждения ППР в 10 раз больше, чем на угле ПВО, где плазмонный резонанс отсутствует.

Таким образом, величина магнитооптического отклика в магнитоплазмонной структуре GGG(500 мкм)/ЭПФГ(11 мкм)/Au(38 нм) возрастает на порядок при условии возбуждения ППР.

В шестой главе рассмотрены многослойные магнитофотонные гетероструктуры в которых реализуются Таммовские плазмонные состояния. Структуры для возбуждения Таммовских плазмонных мод представляют собой фотонный кристалл (зеркало Брэгга) с нанесённым на него буферным согласующим слоем прозрачного диэлектрика, поверх которого нанесён плазмонный слой.

На рис. 31а показан РЭМ-снимок поперечной структуры четырёх-парного зеркала Брэгга на кварцевой подложке $\text{SiO}_2/[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]^4$ («светлые» слои соответствуют TiO_2 , «тёмные» слои – SiO_2 , нижний функциональный слой SiO_2 сливается с подложкой из плавленого кварца SiO_2).

На рис. 31б показаны спектры оптического пропускания магнитофотонного «полу»-кристалла $\text{GGG}/[\text{TiO}_2/\text{SiO}_2]^7/\text{M1}/\text{M3}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ ($h_{\text{TiO}_2} = 73$ нм, $h_{\text{SiO}_2} = 115$ нм, $h_{\text{M1}} = 55$ нм, $h_{\text{M3}} = 178$ нм, $h_{\text{SiO}_2(\text{buff})} = 80$ нм, h_{Au} – указана в легенде).

Видно, что внутри ФЗЗ наблюдается локальный пик пропускания на длине волны 665–668 нм, обусловленный возбуждением Таммовского плазмонного резонанса (ТПР). Максимальная эффективность возбуждения Таммовской моды, наблюдается при толщине слоя Au 28 нм.

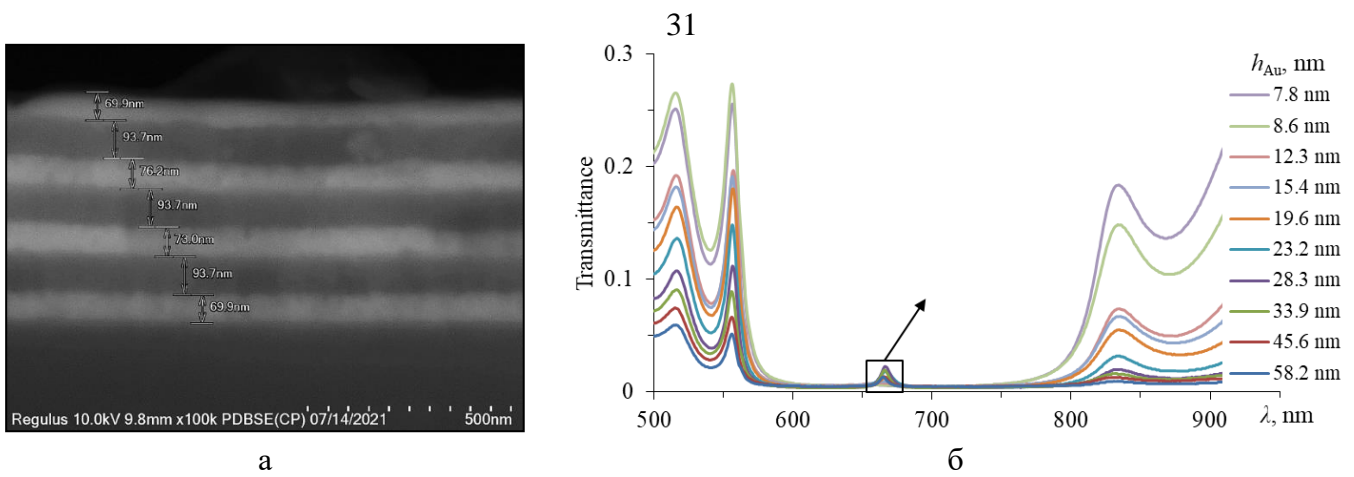


Рис. 31. РЭМ-снимок поперечного среза четырёх-парного зеркала Брэгга на плавленом кварце $\text{SiO}_2/[\text{SiO}_2/\text{TiO}_2]^4$ (а). Спектры пропускания магнитофотонного «полу»-кристалла с нанесённым плазмонным слоем Au (с градиентом h_{Au}), толщина указана в легенде.

Таким образом, изменяя условия формирования стоячей волны за счёт варьирования толщины функциональных слоёв магнитофотонного кристалла (МФК) и буферного слоя можно изменять спектральное положение Таммовской моды. На рис. 32а показаны спектры пропускания мультимодовой структуры в виде МФК с градиентным буферным слоем и однородным слоем Au. Общая схема такой структуры $\text{GGG}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M3}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{SiO}_2(\text{grad})/\text{Au}$, где $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ – 4-парное зеркало Брэгга с толщиной функциональных слоёв $h_{\text{TiO}_2} = 73$ нм и $h_{\text{SiO}_2} = 115$ нм, M1 и M3 – магнитооптические слои $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ ($h_{\text{M1}} = 66$ нм) и $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($h_{\text{M1}} = 166$ нм), соответственно. Буферный слой SiO_2 выполнен с градиентом толщины вдоль образца от 125 до 230 нм (толщина $h_{\text{SiO}_2(\text{buff})}$ указана в легенде к рис. 32). Толщина плазмонного слоя $h_{\text{Au}} = 40$ нм.

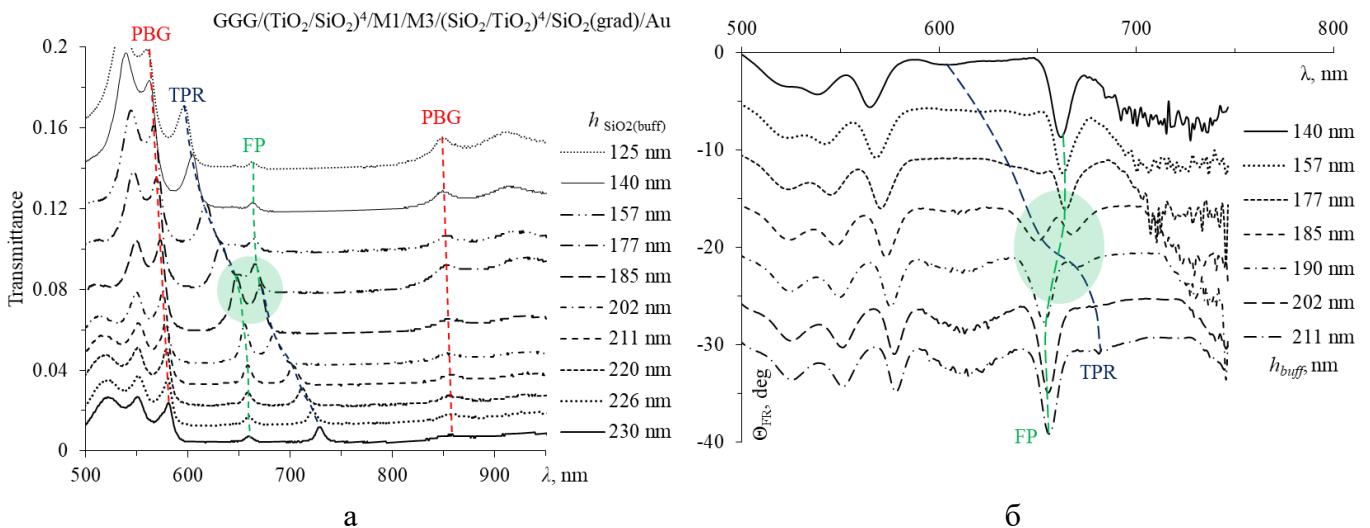


Рис. 32. Магнитооптические свойства мультимодовой структуры в виде МФК с градиентным буферным слоем (толщина буфера указана в легенде) и однородным слоем Au: а – спектры пропускания, б – спектры эффекта Фарадея.

Видно, что на спектрах оптического пропускания внутри ФЗЗ наблюдаются два разрешённых состояния. Первое разрешённое состояние соответствует резонансной моде Фабри-Перо (ФП, FP) и наблюдается в виде пика пропускания на длине волны 660 ± 3 нм. Второе разрешённое состояние соответствует моде Таммовского плазмонного резонанса (ТПР, TPR). За счёт наличия градиента толщины буферного слоя SiO_2 Таммовская мода в зависимости от участка градиента меняет своё спектральное положение и «перемещается» в пределах ФЗЗ в диапазоне от 600 до 730 нм.

При толщине буферного слоя 185 ± 15 нм происходит спектральное сближение Таммовской моды и моды Фабри-Перо, приводящее к их гибридизации. Это проявляется в аномальном усилении пропускания, которое не может быть описано аддитивным сложением двух резонансных пиков. Также следует отметить, что резонансные пики мод ФП и ТПР спектрально не совмещаются, а как бы «расталкиваются» и при толщине буфера 185 нм Таммовский резонанс переходит в резонанс Фабри-Перо, а Фабри-Перо – переходит в Таммовский. Это свидетельствует о том, что в области гибридизации магнитоплазменная структура представляет собой связанную колебательную систему с двумя собственными модами, а не систему из двух независимых колебательных подсистем.

Спектры эффекта Фарадея для магнитофотонной Таммовской структуры с градиентным буфером показаны на рис. 32б (для удобства восприятия спектры сдвинуты относительно оси ординат). Видно, что обе резонансные моды Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводят к усилению эффекта Фарадея с разной эффективностью. Микрорезонаторная мода Фабри-Перо более эффективно усиливает Фарадеевское вращение, поскольку локализация поля световой волны происходит между двумя зеркалами Брэгга непосредственно в области магнитооптического функционального слоя. Таммовская плазменная мода усиливает эффект Фарадея менее эффективно, поскольку плазмонное усиление поля происходит на границе металлического слоя Au и окружающего его диэлектрика, т.е. область усиления отделена от магнитооптических слоёв Брэгговским зеркалом (слой диэлектрика толщиной около 750 нм). Однако в области гибридизации мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов оба резонанса приводят к значительному усилению эффекта Фарадея (меньше чем чистая мода Фабри-Перо, но существенно больше чем Таммовская мода), что также свидетельствует о наличии не отдельных резонансов двух независимых осциллирующих систем, а двух собственных мод единой связанной колебательной системы Фабри-Перо-Тамм.

Иной подход может быть реализован, если функциональные слои МФК выполнить с градиентом толщины (пространственно-неоднородный МФК), а буферный и плазмонный слой сделать однородными по толщине (рис. 33).

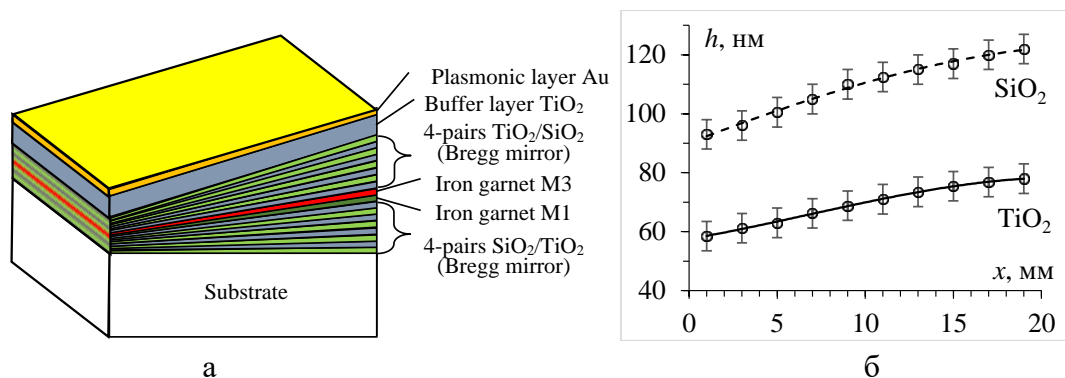


Рис. 33. Структура пространственно-неоднородного МФК с градиентными функциональными слоями: а – общая схема, б – распределение толщины функциональных слоёв вдоль градиента.

Параметры синтеза подбирались таким образом, чтоб в тонкой части градиента толщины слоёв были равны 60 нм для TiO₂ и 92 нм для SiO₂, а в толстой части – 76 нм и 120 нм, соответственно. Распределение толщины слоёв вдоль градиента показано на рис. 33б. Магнитооптические слои М1 состава Bi_{1.0}Lu_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O₁₂ и М3 состава Bi_{2.8}Y_{0.2}Fe₅O₁₂. В «тонкой» части градиента толщины составляли 55 нм для слоя М1 и 140 нм для слоя М3, а в «толстой» части – 71 нм и 177 нм, соответственно. Буферный и плазмонный слой выполнены в виде сплошного однородного покрытия, толщиной 125 нм и 20 нм, соответственно.

На рис. 34а представлены спектры пропускания пространственно-неоднородного МФК GGG/(SiO₂/TiO₂)⁴/M1/M2/(TiO₂/SiO₂)⁴/TiO₂/Au, состоящего из двух зеркал Брэгга с

магнитооптическими слоями, буферного слоя TiO_2 и плазмонного слоя Au (для наглядности восприятия спектры смещены относительно друг друга по вертикали на 0.1).

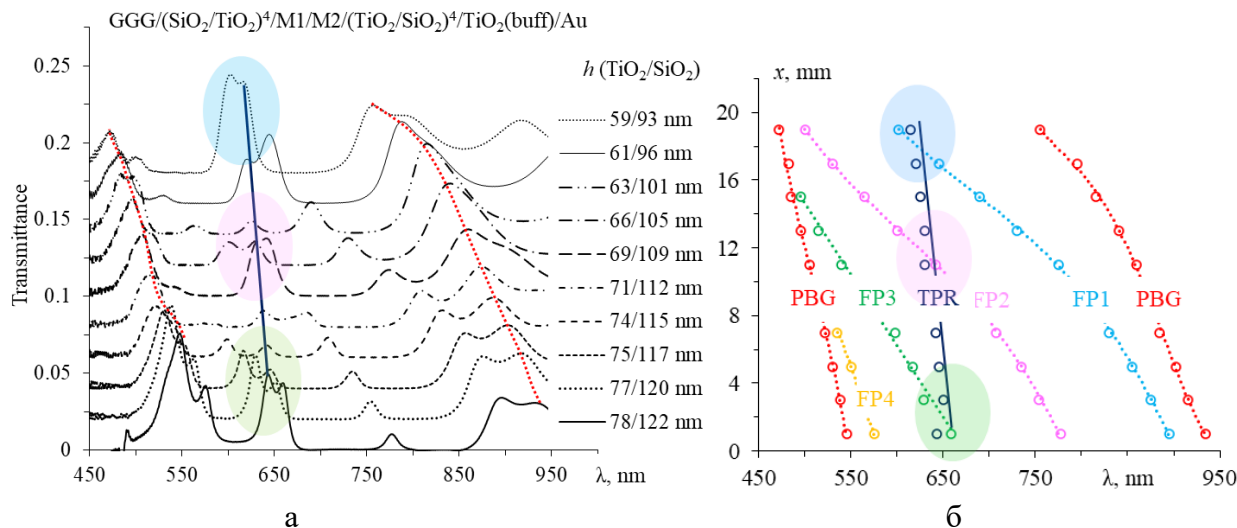


Рис. 34. (а) Спектры оптического пропускания пространственно-неоднородного МФК с плазмонным покрытием на различных участках градиента (толщины слоёв $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.02). (б) Спектральное положение резонансных мод Фабри-Перо (FP) и Таммовских плазмонов (TPR) в различных участках МФК.

Спектральное положение различных резонансных мод при смещении точки исследования вдоль градиента пространственно-неоднородного МФК показано на рис. 34б. Участки спектрального перекрытия и гибридизации различных мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов обозначены как закрашенные области. Также следует отметить, что резонансные пики различных мод ФП и ТПР спектрально не совмещаются, а как бы «расталкиваются». Данный факт снова подтверждает, что исследованная мультирезонансная структура в области гибридизации представляет собой не набор независимых колебательных подсистем, а связанную систему осцилляторов с набором собственных резонансных мод.

Для пространственно-неоднородной мультирезонансной структуры с буферным и плазмонным слоем $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ спектры магнитооптического эффекта Фарадея на различных участках градиента толщины функциональных слоёв представлены на рис. 35.

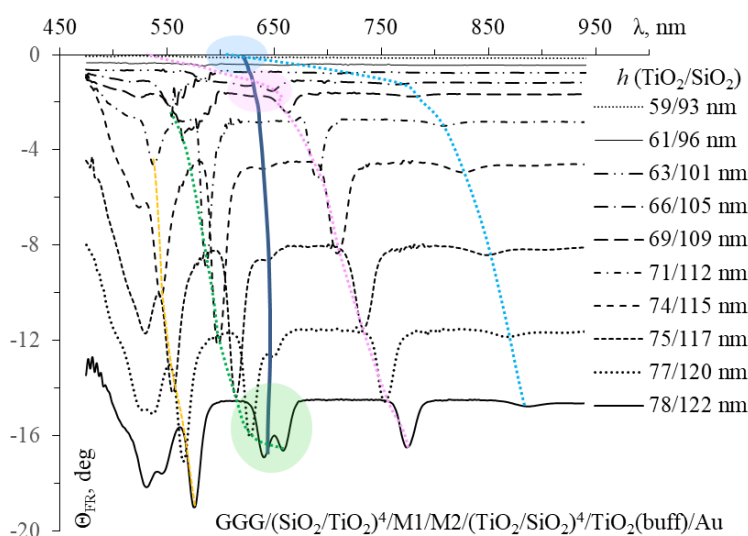


Рис. 35. Спектры эффекта Фарадея в пространственно-неоднородном МФК $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ на различных участках градиента.

Видно, что в области возбуждения Таммовской плазмонной моды также наблюдается усиление магнитооптического вращения, однако величина такого усиления не высока. Это объясняется тем, что область возбуждения Таммовского плазмонного резонанса и активные магнитооптические слои феррит-граната разделены 4-парным зеркалом Брэгга.

Интерес представляет изменение эффекта Фарадея в области гибридизации мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов. На рис. 36 показано сравнение спектров фарадеевского вращения в образце МФК до нанесения слоя Au (Фабри-Перо) и после нанесения слоя Au (Фабри-Перо + Тамм).

Видно, что после нанесения плазмонного слоя вне Таммовского резонанса наблюдается некоторое усиление магнитооптического вращения, то есть слой золота в данном случае работает как дополнительное металлическое зеркало улучшая локализацию света в резонаторе Фабри-Перо между зеркалами Брэгга. В случае гибридизации мод, наоборот, наблюдается ослабление Эффекта Фарадея (рис. 36а,г), что также связано с перераспределением энергии на возбуждение Таммовских плазмонов вне магнитооптических слоёв.

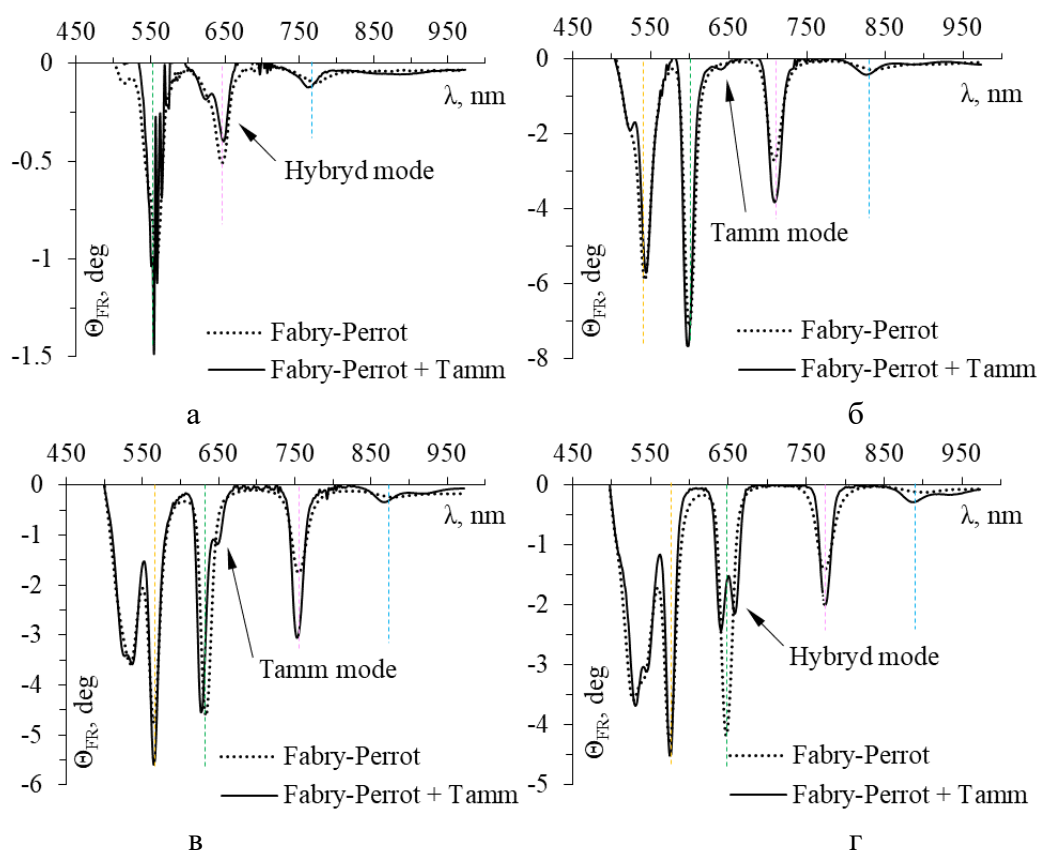


Рис. 36. Спектры магнитооптического вращения в МФК без плазмонного слоя (Фабри-Перо) и с плазмонным слоем (Фабри-Перо + Тамм) на участках:

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 69/109/64/159$ нм (а); $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм (б);

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 77/120/70/174$ нм (в); $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 78/122/71/177$ нм (г)

В случае, когда мультрезонансные структуры на основе МФК содержат плазмонные элементы в виде упорядоченных или самоорганизующихся наночастиц благородных металлов возможно дополнительное усиление эффекта фарадея за счёт моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). На рис. 37 представлены спектры пропускания и эффекта Фарадея для структуры $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{SiO}_2(\text{buff})/\text{Au}_{\text{NP}}$.

В спектрах пропускания (рис. 37а) наблюдаются разрешённые состояния резонанса Фабри-Перо и Таммовского плазмонного резонанса, а также оптическое поглощение при возбуждении локализованных плазмонных состояний. Видно, что и микрорезонаторная и Таммовская моды приводят к усилению эффекта Фарадея (рис. 37б), мода ЛПР лежит очень близко к точке экстремума

на спектре Фарадеевского вращения, поэтому усиление эффекта Фарадея наблюдается в виде увеличения глубины спектрального «минимума».

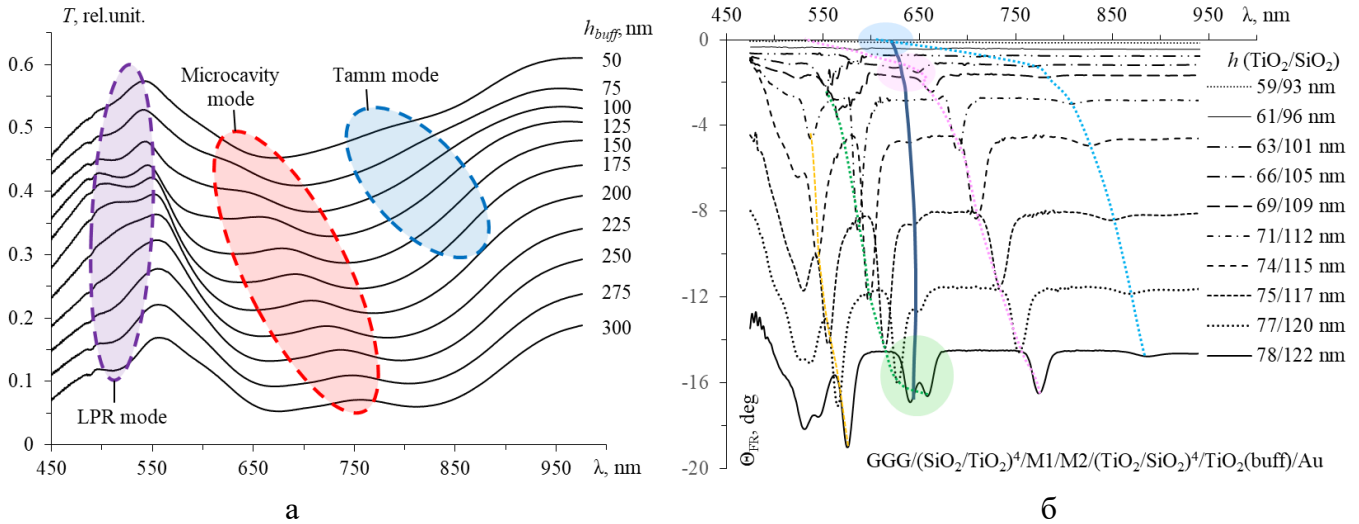


Рис. 37. Магнитооптические свойства кристалла $GGG/(SiO_2/TiO_2)^4/M1/SiO_2(buff)/Au_{NP}$ с наноструктурированным плазмонным слоем при разной толщине буферного слоя: а – спектры пропускания, б – спектры эффекта Фарадея.

Таким образом, показано, что все резонансные моды в магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея, в том числе гибридные моды. Эффективность усиления Фарадеевского вращения в значительной мере зависит от удалённости области пространственной локализации резонансного поля относительно магнитооптического слоя.

Седьмая глава посвящена математическому описанию магнитоплазмонных эффектов (плазмонное усиление эффекта Фарадея и асимметрия магнитооптического вращения или вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса) в нанокompозитах и гибридизации резонансных мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов в магнитофотонных кристаллах с плазмонным покрытием.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что при изменении направления магнитного поля H меняется и знак эффекта Фарадея (МО вращение меняет направление). Однако направление волнового вектора излучения при этом не меняется, следовательно колебания возбуждающего излучения и резонансные колебания плазмонной подсистемы происходят синфазно и взаимное направление векторов E излучения и поля плазмонной волны не меняется. Таким образом, усиление эффекта только за счёт резонансных полей не должно менять знак при изменении направления вектора внешнего магнитного поля, что противоречит эксперименту. Следовательно, усиление магнитооптического эффекта Фарадея непосредственно не связано с резонансным усилением ближнего поля в окрестности плазмонных наночастиц, а определяется воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом.

Предложена электродинамическая модель, позволяющая с высокой степенью достоверности описать механизм усиления эффекта Фарадея в магнитоплазмонных композитных системах, состоящих из плазмонных наночастиц в магнитооптической матрице висмут-замещенного феррит-граната. В основе этой модели лежит математический расчёт тензора эффективной диэлектрической проницаемости с учетом модели эффективной среды Максвелла Гарнетта.

Недиагональные члены тензора эффективной диэлектрической проницаемости композита позволяют оценить индекс инерции магнитоплазмонной системы:

$$g_{eff} = \frac{1}{i} \left[ig + \frac{3f_m}{\det B} \left(-2ig(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + ig(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right) \right], \quad (7)$$

где g – индекс гирации феррит-граната, ε – диэлектрическая проницаемость граната, $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ – комплексная диэлектрическая проницаемость плазмонных наночастиц, f_m – объемная доля плазмонной компоненты, $\det B$ – определитель матрицы.

$$B = \varepsilon_m + 2\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_m + 2\varepsilon & -i2g & 0 \\ i2g & \varepsilon_m + 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m + 2\varepsilon \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Учитывая, что угол вращения Фарадея пропорционален индексу гирации, можно рассчитать коэффициент усиления эффекта Фарадея в магнитоплазмонном композите по отношению к чистой магнитооптической среде в виде:

$$\eta = \frac{g_{eff}}{g} = 1 + \frac{3f_m}{\det B} \left[-2(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon\varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + (\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right] = \eta' + i\eta'' = |\eta|e^{i\varphi}. \quad (9)$$

На рис. 38 показаны кривые спектральной зависимости модуля $|\eta|$ и аргумента φ усиления эффекта Фарадея для различных значений доли металлического компонента f_m (указано в легенде). Видно, что модуль коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ (рис. 38а) в области плазмонного резонанса ($\lambda = 655$ нм) имеет локальный спектральный максимум. Значение $|\eta|$ в максимуме увеличивается с увеличением доли металлической составляющей f_m (с уменьшением доли диэлектрической составляющей).

Следует также отметить, что в области коротких волн относительно ЛПР модуль усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ становится меньше 1, что указывает на ослабление эффекта Фарадея.

Физическим смыслом аргумента φ комплексного коэффициента усиления является угол эллиптичности. Из рис. 38б видно, что эллиптичность в окрестности плазмонного резонанса меняет знак при переходе от малых длин волн к большим относительно резонансной длины волны, а в самом резонансе $\varphi = 0$ для любой доли металлической фазы.

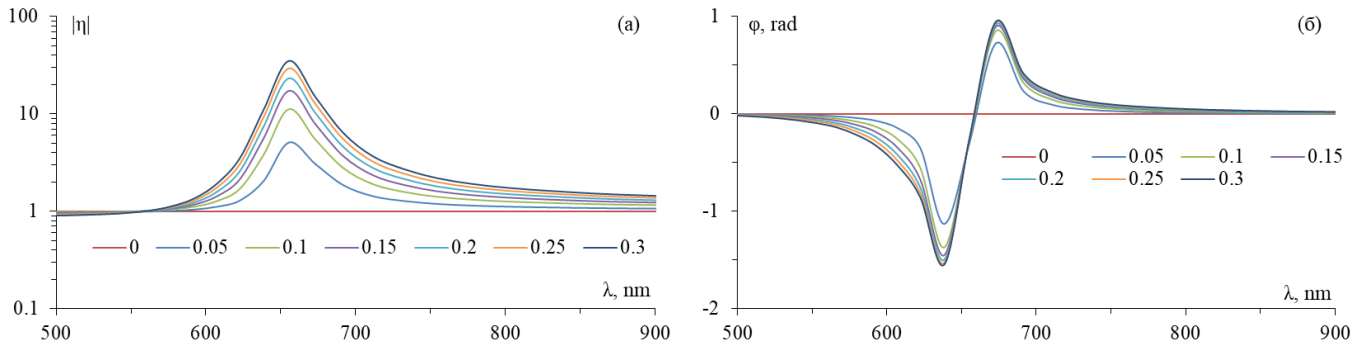


Рис. 38. Расчётная спектральная зависимость для модуля $|\eta|$ (а) и аргумента φ (б) коэффициента усиления эффекта Фарадея при разном значении f_m .

Таким образом, комплексный индекс гирации в магнитоплазмонном композите помимо вращения плоскости поляризации описывает спектральное поведение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса. Наличие такой знакопеременной эллиптичности в окрестности ЛПР в магнитоплазмонном нанокompозите является причиной эффекта асимметрии фарадеевского вращения при намагничивании среды вдоль и назад вектора распространения световой волны.

Для анализа гибридизации мод резонанса Фабри-Перо (ФП) и Таммовского плазмонного резонанса (ТПР) предложено рассматривать магнитоплазмонную систему на примере модели двух связанных осцилляторов с разным коэффициентом затухания и коэффициентом связи g_b . Показано,

что разница резонансных длин волн для собственных мод гибридной системы определяется набегом фазы δ , который зависит от коэффициента связи g_b .

$$\delta = \frac{-2\pi \pm \sqrt{4\pi^2 + (2\pi^2 g_b / \omega_1^2)}}{2} = \pi \left[-1 \pm \sqrt{1 + \left(\frac{g_b}{2\omega_1^2} \right)} \right] \approx \frac{g_b}{4\omega_1^2} \pi, \quad (10.1)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda \cdot \delta / \pi}{1 + \delta / \pi}. \quad (10.2)$$

То есть, наличие связи g_b приводит к фазовому сдвигу δ для отражённой волны, что приводит к сдвигу резонансной длины волны и появлению двух собственных мод в связанной системе ФП–ТПР.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе приведены результаты экспериментальных и модельных исследований трёх типов мультрезонансных плазмонных структур и наноконструкций, в которых реализуются моды локализованного, поверхностного и Таммовского плазмонного резонанса. Исследованы структурные, оптические, плазмонные, магнитооптические и сенсорные свойства мультрезонансных плазмонных структур и композитов, а также построены соответствующие математические модели. По итогам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При формировании плазмонных покрытий методом конденсации из паровой фазы (перколяция) и при самоорганизации плазмонных наночастиц в результате термоактивированной грануляции плёнок (деперколяция) вторая производная от полного термодинамического потенциала в точке фазового перехода имеет разрыв, при этом энергия активации барьерной проводимости и дипольный момент на межчастичных барьерах могут выступать в качестве параметра порядка.

2. На примере плёнок висмут-замещённого феррит-граната показано, что при распылении поверхности тонкоплёночного образца высокоэнергетичными ионами Ag^+ возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, которая приводит к искажению экспериментально наблюдаемого профиля распределения элементов на интерфейсе по отношению к «реальному». Предложена методика аналитического анализа, которая позволяет восстановить «реальный» вид профиля без учёта воздействия ионно-стимулированной диффузии.

3. В мультрезонансных магнитоплазмонных наноконструкциях и гибридных структурах на основе плазмонных наночастиц помимо возбуждения мод локализованного плазмонного резонанса разного порядка возможно также образование локализованных мод связанных диполь-дипольных колебаний и гибридных мод локализованных и распространяющихся плазмонов. Все моды локализованного плазмонного резонанса, в том числе связанные и гибридные моды, приводят к усилению магнитооптических эффектов. Экспериментально получено рекордное усиление эффекта Фарадея в 21 раз в магнитоплазмонном наноконструкте за счёт дипольной моды плазмонного резонанса.

4. Показано, что усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счёт мод локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом и описывается модулем комплексного индекса гирации в недиагональных членах эффективного тензора диэлектрической проницаемости. При этом в магнитоплазмонном наноконструкте помимо усиления эффекта Фарадея на резонансных длинах волн локализованного плазмонного резонанса, наблюдается также его ослабление в области коротких, относительно резонанса, длин волн. Аргумент комплексного индекса гирации описывает спектральное поведение знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса. Данная эллиптичность приводит к возникновению асимметрии магнитооптического вращения.

5. В мультрезонансных магнитоплазмонных наноконструкциях экспериментально обнаружен эффект вертикального смещения магнитооптической петли гистерезиса (асимметричное магнитооптическое вращение) в окрестности мод локализованного плазмонного резонанса разных порядков, в том числе связанных диполь-дипольных мод. Показано, что асимметричное

магнитооптическое вращение полностью определяется параметрами резонансной линии локализованного плазмонного резонанса и меняет знак при переходе через точку резонанса.

6. Исследование влияния окружающей среды и диэлектрического слоя на особенности возбуждения различных мод локализованного плазмонного резонанса для сенсорных применений показало, что зависимость положения спектральных линий различных мод локализованного плазмонного резонанса от показателя преломления среды или чувствительного слоя лиганда имеет линейный характер. Показано, что использование связанной *d-d*-моды ЛПП для сенсорного детектирования изменения диэлектрической проницаемости чувствительного слоя лиганда на 50 % эффективнее, по сравнению с дипольной модой. Аналитически и экспериментально показано, что эффективная глубина проникновения ближнего поля резонирующих плазмонных наночастиц не превышает 150–160 нм.

7. Аналитически и экспериментально показана возможность создания мультрезонансных плазмонных структур на поверхностных плазмон-поляритонных модах. На основе результатов модельной оптимизации разработана и изготовлена структура, позволяющая совместить на одном устройстве плазмонные моды Кретчманна и Отто с оптимальной эффективностью возбуждения различных мод.

8. Продемонстрирована возможность использования двухмодовой плазмонной структуры Отто–Кретчманна в качестве дифференциального плазмонного сенсора (биосенсора) за счёт сравнения спектрального положения двух резонансных пиков: «сенсорного» по Кретчманну и «опорного» по Отто. Показано, что скорость срабатывания плазмонного биосенсора зависит от толщины внешнего диэлектрического слоя (лиганда), при этом максимальную скорость срабатывания имеет плазмонный сенсор с толщиной слоя лиганда около 40 нм. Скорость срабатывания плазмонного сенсора зависит от угла падения возбуждающего луча и может быть увеличена более чем в 3 раза при его отклонении на 0.3–0.6 град относительно угла резонанса.

9. Обнаружено усиление на порядок магнитооптического эффекта Фарадея в эпитаксиальных плёнках феррит-граната за счёт моды поверхностного плазмон-поляритонного резонанса в плазмонном покрытии, нанесённом поверх магнитооптической плёнки. Выявлены основные закономерности этого явления.

10. Экспериментально изготовлены и исследованы различные типы мультрезонансных структур на базе фотонных (магнитофотонных) кристаллов и плазмонных покрытий (Таммовские плазмонные структуры). Показано, что в таких структурах помимо оптических мод Фабри-Перо разного порядка возбуждаются также Таммовские плазмонные моды, при этом попытка спектрального сближения мод Фабри-Перо и Таммовских плазмонов приводит к их гибридизации. Показано, что гибридизация мод Фабри-Перо и Таммовского плазмонного резонанса обусловлена образованием единой связанной колебательной системы с двумя собственными модами. Физическая суть данной связи обусловлена изменением условий их одновременного возбуждения, а именно условиями формирования стоячей волны для синфазных и противофазных колебаний.

11. Показано, что все резонансные моды в мультрезонансных магнитоплазмонных Таммовских структурах приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея, в том числе гибридизованные моды. Эффективность усиления Фарадеевского вращения в значительной мере зависит от удалённости области пространственной локализации резонансной моды относительно магнитооптического слоя. Определены оптимальные параметры структур, позволяющие добиться максимального оптического резонансного пропускания, максимального усиления эффекта Фарадея и максимальной магнитооптической добротности.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монография

A1. Дзедолик И.В., Михайлова Т.В., Томилин С.В. Плазмоника микро и наноструктур. От теории к эксперименту // Монография – Симферополь: «Полипринт», 2022 – 284 с. ISBN 978-5-6048939-1-3

Статьи в журналах из перечня ВАК:

A2. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Yanovsky A.S. Conductivity Features of Nanoislet Metal Films // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60, N. 7. – P. 1255–1262.

- A3. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., **Tomilin S.V.** The Influence of the Percolation Transition on the Electric Conductive and Optical Properties of Ultrathin Metallic Films // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62, N. 4. – P. 700–707.
- A4. **Tomilin S.V.**, Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., et al. Vertical Displacement of the Magneto-optical Hysteresis Loop in the Magnetoplasmonic Nanocomposite // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62, N. 1. – P. 144–152.
- A5. **Tomilin S.V.**, Karavaynikov A.V., Tomilina O.A., Berzhansky V.N. Otto–Kretschmann Hybrid Configuration for Excitation of Different Modes of Surface Plasmon–Polaritons // *Technical Physics*. – 2021. – V. 66, N. 2. – P. 333–342.
- A6. Tomilina O.A., Syrov A.A., **Tomilin S.V.**, Berzhansky V.N.. Formation of Microstructures with a Given 3D-Profile Based on Epitaxial Films of Rare-Earth Iron-Garnet Using the Method of Ionic Etching // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2022, V. 16, N. 5, P. 843–846.
- A7. **Tomilin S.V.**, Fedorenko A.A., Berzhansky V.N., Tomilina O.A. Effect of Ion-Stimulated Diffusion on the Distribution Profile of Elements on a Film–Substrate Interface // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2022. – V. 86, N. 5. – P. 546–551.
- A8. **Tomilin S.V.**, Karavainikov A.V., Lyashko S.D., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Berzhanskii V.N. Effect of Nanostructuring on Excitation of Different Resonant Modes in a Magnetoplasmonic Crystal // *Physics of Metals and Metallography* – 2022. – V. 123, N. 7. – P. 668–673.
- A9. Tomilina O.A., Konshyn A.A., Milyukova E.T., **Tomilin S.V.**, Berzhansky V.N.. Correlation of the Size Factors of Nanocatalyzer and Carbon Nanotubes // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – V. 123, N. 11. – P. 1112–1116.
- A10. Dzedolik I.V., **Tomilin S.V.**, Polulyakh S.N., Yakubenko B.M. Logic Gates Based on Carbon Nanotubes // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. – 2023. – V. 16, N. 3.1. – P. 163–169.
- Статьи в зарубежных журналах:**
- A11. Mikhailova T.V., Lyashko S.D., **Tomilin S.V.**, Karavainikov A.V., Prokopov A.R., Shaposhnikov A.N., Berzhansky V.N. Magneto-optical microcavity with Au plasmonic layer // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. – N. 917. – P. 062053. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/917/6/062053
- A12. Mikhailova T., **Tomilin S.**, Lyashko S., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Bokova A., Berzhansky V. Tamm magnetophotonic structures with Bi-substituted iron garnet layers at oblique incidence // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. – N. 1124. – P. 051062. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1124/5/051062
- A13. Mikhailova T., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., **Tomilin S.**, Lyashko S., Berzhansky V. Tamm plasmon-polaritons structures with Bi-substituted garnet layers // *EPJ Web of Conferences*. – 2018. – N. 185. – P. 02016 (4 pp). <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818502016>
- A14. Mikhailova T.V., Shaposhnikov A.N., **Tomilin S.V.**, Alentiev D.V. Nanostructures with magneto-optical and plasmonic response for optical sensors and nanophotonic devices // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – N. 1410. – P. 012163 (6pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012163>.
- A15. **Tomilin S.V.**, Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Lyashko S.D., Mikhailova T.V., Tomilina O.A. Spectral Properties of Magneto-plasmonic Nanocomposite. Vertical Shift of Magneto-Optical Hysteresis Loop // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – N. 1410. – P. 012122 (6pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012122>.
- A16. Khranova A.E., Ignatyeva D.O., Kozhaev M.A., Dagesyan S.A., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., **Tomilin S.V.**, Belotelov V.I. Resonances of the magneto-optical intensity effect mediated by interaction of different modes in a hybrid magnetoplasmonic heterostructure with gold nanoparticles // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27, No. 23. – P. 33170 (10pp). <https://doi.org/10.1364/OE.27.033170>

A17. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., **Tomilin S.V.** The Influence of Dielectric Environment on Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – N. 1695. – P. 012138. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012138

A18. **Tomilin S.V.**, Karavaynikov A.V., Tomilina O.A., Berzhansky V.N. Sensitivity Features of Double-Resonance Plasmonic Sensor // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – N. 1695. – P. 012137. IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012137

A19. **S.V. Tomilin**, A.V. Karavaynikov, S.D. Lyashko, E.T. Milyukova, O.A. Tomilina, A.S. Yanovsky, V.I. Belotelov, V.N. Berzhansky. Giant enhancement of the Faraday effect in a magnetoplasmonic nanocomposite // Optical Materials Express, 2022, Vol. 12, No. 4, pp. 1522–1530. <https://doi.org/10.1364/OME.446392>

A20. T. Mikhailova, **S. Tomilin**, S. Lyashko, M. Kozhaev, A. Shaposhnikov, A. Karavainikov, V. Berzhansky, V. Belotelov. Tamm plasmon-polaritons and Fabry-Perot excitation in a magnetophotonic structure // Optical Materials Express, 2022, Vol. 12, No. 2, pp. 685–696. <https://doi.org/10.1364/OME.446811>

A21. **Tomilin S.**, Karavaynikov A., Lyashko S., Tomilina O., Berzhansky V., Gusev A., Linert W., Yanovsky A. Asymmetric Magneto-Optical Rotation in Magnetoplasmonic Nanocomposites // J. Compos. Sci. – 2023. – V. 7. – P. 287. <https://doi.org/10.3390/jcs7070287>

Патенты:

A22. **Томили́н С.В.**, Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Басиладзе Г.Д. Плазмон-поляритонный двухрезонансный датчик // Патент на полезную модель RU 169 687 U1, МПК G01N 21/00 (2006.01), Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 28.03.2017 Бюл. № 13.

A23. Шапошников А.Н., Прокопов А.Р., Каравайников А.В., **Томили́н С.В.**, Михайлова Т.В., Бержанский В.Н., Бокова А.П. Плазмонный магнитофотонный кристалл // Патент на полезную модель RU 179 135 U1, МПК G02F 1/09 (2006.01), Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 28.04.2018 Бюл. № 13.

A24. **Томили́н С.В.**, Бержанский В.Н., Томилина О.А. Способ измерения толщины нанометровых эпитаксиальных плёнок феррит-гранатов // Ноу-хау, Россия, правообладатель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского"; Оpubл. 28.12.2021, свидетельство № 4.

A25. С.Н. Полулях, Е.Ю. Семук, **С.В. Томили́н**. Способ управления магнитоупругой связью с помощью когерентного оптического лазерного излучения в эпитаксиальных плёнках феррит-граната // Патент на изобретение RU 2 767 375 С1, МПК С30В 29/28 (2006.01), G01R 33/12 (2006.01), G01R 33/20 (2006.01), С30В 19/02 (2006.01), С30В 19/12 (2006.01). Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 17.03.2022 Бюл. № 8

A26. В.И. Белотелов, В.Н. Бержанский, Д.О. Игнатъева, **С.В. Томили́н**, А.И. Чернов. Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных плёнках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов // Патент на изобретение RU 2 777 497 С1, МПК Н01Р 1/19 (2006.01), В82У 30/00 (2011.01), С23С 26/00 (2006.01). Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 04.08.2022 Бюл. № 22.

A27. Шумилов А.Г., Федоренко А.А., Недвига А.С., Семук Е.Ю., Наухацкий И.А., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., **Томили́н С.В.** Способ получения монокристаллических плёнок железо-иттриевого граната с нулевым рассогласованием параметров кристаллической решётки плёнки и подложки // Патент на изобретение RU 2 791 730 С1, МПК С30В 19/02 (2006.01), С30В 19/12 (2006.01), С30В 29/28 (2006.01). Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 13.03.2023 Бюл. № 8.

A28. **Томили́н С.В.**, Бержанский В.Н., Томилина О.А., Кудряшов А.Л., Сыров А.А. Способ градиентного ионно-плазменного травления через маску // Патент на изобретение RU 2 805 030 С1, МПК Н01L 21/3065 (2006.01) Н01L 21/308 (2006.01). Патентообладатель: ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", Оpubл. 10.10.2023 Бюл. № 28.