

Гибридные резонансные металлодиэлектрические наноструктуры для локального окрашивания

Э. И. Агеев⁺¹⁾, В. А. Иудин⁺, Я. Сун⁺²⁾, Е. А. Петрова⁺, П. Н. Кустов⁺, В. В. Ярошенко⁺, Ю. В. Михайлова⁺, А. С. Гудовских*, И. С. Мухин^{+*}, Д. А. Зуев⁺

⁺ Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж. И. Алферова РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 2021 г.

После переработки 12 января 2022 г.

Принята к публикации 12 января 2022 г.

В настоящей работе экспериментально и теоретически продемонстрировано лазерно-индуцированное изменение локального цвета за счет изменения формы золото-кремниевых асимметричных наноструктур. Изменение характеристик рассеяния, происходящее вследствие изменения формы, показывает потенциал гибридных металл-диэлектрических наноструктур для приложений цветной печати. За счет изменения формы можно настроить положение резонанса наноструктуры в диапазоне длин волн от 500 до 800 нм, что приводит к разным цветам освещенных наноструктур. Более того, моделирование диаграмм рассеяния гибридных наночастиц до и после изменения формы под воздействием излучения фемтосекундного лазера показывает, что изменение цвета одновременно сопровождается существенной перестройкой диаграммы рассеяния для обоих спектральных пиков.

DOI: 10.31857/S1234567822040024

Возникновение структурных цветов, большое количество которых можно найти в природе и повседневной жизни, основано на взаимодействии между видимым светом и периодическими микроструктурами с размером порядка длины волны. Не так давно было показано получение структурных цветов при взаимодействии света с отдельными субволновыми резонаторами, такими как наноантенны [1]. Формирование цвета связано либо с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (LSPR) в случае взаимодействия света с металлическими наноструктурами [2, 3], либо может происходить за счет резонансов Ми в полностью диэлектрических структурах [4, 5].

В случае металлических структур, поддерживающих LSPR, результирующий цвет (резонансная частота) зависит от геометрии, размера и окружения частицы [6]. Типичные металлы, используемые для генерации плазмонных цветов (золото, серебро и алюминий [7–9]), по своей природе страдают от омических потерь, которые влияют на оптические резонансы, что ограничивает палитру возможных цветов. Однако при использовании целевых плазмон-

ных резонаторов [9] сообщалось о цветовом охвате $\approx 50\%$ sRGB цветового пространства.

Альтернативой плазмонным структурам являются диэлектрики/полупроводники с высоким показателем преломления, поддерживающие резонансы Ми и обладающие пренебрежимо малыми оптическими потерями. Типичными материалами здесь являются нитрид кремния (SiN) [10], кремний (как гидрогенизированный аморфный (α -Si:H) [11], так и кристаллический (c-Si) [12]) и оксид титана (TiO₂) [13], где могут возникать резонансы высокой добротности.

Металлодиэлектрические (гибридные) наноструктуры сочетают в себе преимущества диэлектрических и плазмонных частей и обладают рядом свойств (например, сильные нелинейно-оптические свойства [14]), которые необходимы для практических приложений. Для таких структур возможно перекрытие плазмонной моды с электрическим дипольным (ED) и магнитным дипольным (MD) резонансами кремниевого наноконуса за счет постепенного изменения формы металлического компонента под действием локального лазерно-индуцированного плавления на наномасштабе. Это было продемонстрировано для одиночных наночастиц металл-диэлектрик (Au/Si) [15], димеров [16] и олигомеров [17], что обеспечивает возможность

¹⁾ e-mail: eiageev@itmo.ru

²⁾ Y. Sun.

управления их оптическими свойствами, такими как рассеяние и распределение ближнего поля.

При этом идентичные наноструктуры можно использовать для локального окрашивания поверхности с возможностью изменения цвета после изготовления. Такая настройка может быть усилена наличием резонансов как от золотых, так и от кремниевых частей. Более того, изменение цвета одновременно сопровождается модификацией картины рассеяния света. В данной работе мы как экспериментально, так и теоретически демонстрируем лазерно-индуцированное изменение локального цвета с помощью гибридных наноструктур.

В левой части рис. 1 представлена концепция лазерно-индуцированного изменения формы. Исходные наночастицы золота в форме нанодисков располагаются на усеченных кремниевых конусах, и вместе образуют гибридную асимметричную наноструктуру. Метод изготовления гибридных наноструктур был разработан в [15] с использованием электронно-лучевой литографии для получения массивов металлических нанодисков, состоящих из слоев Cr/Au, и технологии высокочастотной индуктивно-связанной плазмы для травления слоя кремния через изготовленную металлическую маску. Типичное изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), исходной гибридной структуры представлено на рис. 1d, желтая рамка.

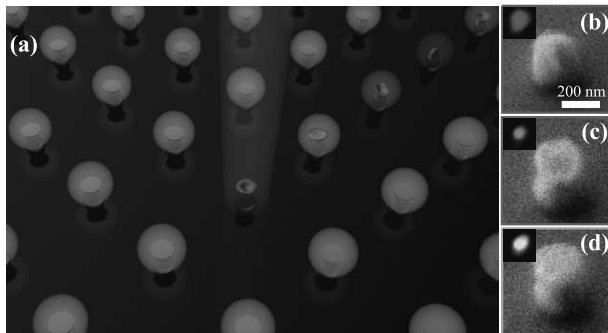


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Концепция лазерно-индуцированного изменения формы и характерные СЭМ-изображения гибридных наноструктур после (b), (c) и до (d) модификации. На вставках показано микроизображение, наблюдаемое при освещении в темном поле

Для изменения формы гибридных наноструктур использовалась коммерчески доступная фемтосекундная лазерная система (фемтосекундный генератор TiF-100F, Avesta Project), генерирующая лазерные импульсы на центральной длине волны 790 нм (FWHM ≈ 11 нм) с максимальной энергией

импульса 5 нДж, длительностью импульса 100 фс при частоте следования 80 МГц. Энергия лазера варьировалась и контролировалась акустооптическим модулятором (R23080-3-LTD, Gooch и Housego) и измерителем мощности (FieldMax II, Coherent), соответственно. Облучение происходило в импульсно-периодическом режиме с помощью акустооптического модулятора, открывавшегося на 2 мкс, с одновременным сканированием лазерного пятна по поверхности. Таким образом, на одну структуру в области лазерного пятна приходилось $\approx 10^5$ импульсов. Длительность лазерного импульса измерялась автокоррелятором (Avesta Project). Лазерное излучение фокусировалось объективом Olympus 40x с числовой апертурой (NA), равной 0.75. Образцы помещались на трехмерный трансляционный столик на воздушном подшипнике, приводимом в движение бесщеточными серводвигателями (ABL1000, Aerotech), что позволяло перемещать образцы с точностью около 0.1 мкм.

Изменение формы наночастиц золота в гибридных наноструктурах с помощью фемтосекундного лазера основано на процессе распада тонкой пленки при нагреве. Эксперимент показал, что можно подобрать такой режим облучения, при котором усеченный кремниевый конус остается неизменным, а преобразуются только наночастицы золота из нанодисков в наночашечки. Это связано с относительно более высокими температурой плавления и энтальпией плавления кремния (около 1687 К и 50.21 кДж/моль в отличие от 1337 К и 12.55 кДж/моль для золота). Кроме того, очень тонкая пленка Cr толщиной 2 нм предотвращает изменение объема наночастиц золота. Для изменения формы наночастицы были облучены при различных плотностях энергии в диапазоне 20–100 мДж/см² (рис. 1b, c).

Предварительное оптическое изображение структур обеспечивалось непосредственно во время лазерной обработки встроенной ПЗС-камерой. Характеризация морфологии с высоким разрешением была проведена с помощью сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss, Neon 40). Измерения спектров рассеяния проводились в темнопольной схеме. Облучение массивов проводилось неполяризованным светом галогенной лампы (Avantes AvaLight-HAL-S-Mini) под углом падения 70° к нормали поверхности, сфокусированным с помощью объектива Mitutoyo Plan Apo NIR, 10x, NA = 0.26. Сбор рассеянного сигнала осуществлялся с использованием объектива Mitutoyo Plan Apo NIR HR, 100x, NA = 0.7, который направлял свет в спектрометр (Horiba LabRam HR) с дифракционными решетками 150 л/мм и 600 л/мм,

оснащенный ПЗС-камерой (Andor DU 420A-OE 325). Конфокальная оптическая схема была оптимизирована для сбора сигналов от отдельных наноструктур.

На рисунке 2а показаны СЭМ-изображения (вид сбоку) типичных структур после обработки с различной плотностью энергии лазерного излучения, значения которой представлены в подписи к рисунку. Можно увидеть, что гибридные структуры лишь незначительно видоизменяются при воздействии 20 мДж/см^2 . Однако, когда наноструктуры облучаются с плотностью энергии выше 40 мДж/см^2 , они начинают плавиться и принимают форму наночашек. Более того, при дальнейшем увеличении плотности энергии до 80 мДж/см^2 золотые нанополоски трансформируются в полусферы. Также можно отметить, что немодифицированные кремниевые наноструктуры сохраняют свою первоначальную форму. В то же время возможна прецизионная модификация геометрических параметров золотых компонентов за счет изменения их формы под действием фемтосекундного лазера.

На рисунке 2б представлены измеренные спектры рассеяния гибридных наноструктур с различной степенью модификации. Как показано на рис. 2, немодифицированные наноструктуры и модифицированные при плотности энергии ниже 20 мДж/см^2 имеют один и тот же резонанс, в то время как спектры рассеяния начинают менять свой профиль для структур, облученных с плотностью энергии выше 40 мДж/см^2 . В частности, эта модификация приводит к коротковолновому сдвигу положения оптического резонанса, что хорошо согласуется с результатами моделирования.

Для подтверждения полученных экспериментальных результатов было проведено численное моделирование оптических свойств. С помощью программного пакета CST Microwave Studio были численно исследованы свойства гибридных наноструктур в оптическом диапазоне частот и диаграммы рассеяния. Параметры моделирования были согласованы с экспериментальными размерами. Исследуемая гибридная наноструктура на стеклянной подложке освещалась плоской электромагнитной волной под углом 68 градусов вдоль оси z , т.е. оси симметрии структуры. Область сбора была ограничена небольшой дистанцией сверху от структуры в соответствии с собирающим объективом, использованным в эксперименте.

Для численного моделирования мы рассматриваем рассеивающие свойства отдельной гибридной наночастицы, состоящей из кремниевого наноконуса и золотого нанодиска. Диаметры нижнего и верхнего

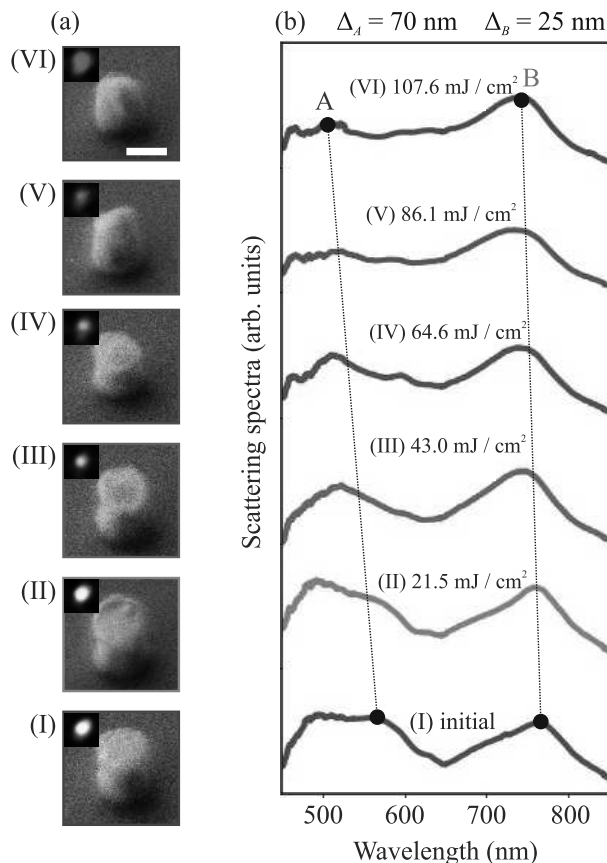


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – СЭМ-изображения (вид сбоку) и (б) измеренные спектры рассеяния типичных гибридных структур до и после облучения с различными плотностями энергии: (I) – исходная, (II) – 21.5 мДж/см^2 , (III) – 43.0 мДж/см^2 , (IV) – 64.6 мДж/см^2 , (V) – 86.1 мДж/см^2 , (VI) – 107.6 мДж/см^2 . Масштабный отрезок соответствует 200 нм

основания наноконуса равны 240 и 160 нм соответственно. Будем считать, что диаметр золотого нанодиска равен диаметру нижнего основания кремниевого наноконуса, что диктуется процессом литографии (т.е. 240 нм , рис. 3а). Высота наноконуса равна 200 нм . Примем также, что толщина нанодиска Au равна 20 нм . Учитывая, что объем золота постоянен, в качестве чашеобразной формы золотого компонента примем полу сферу с толщиной стенки 20 нм и внешним радиусом 94.7 нм . Геометрическим параметром формы полусферы является радиус, равный 75.6 нм . Свойства материалов взяты из [18] для золота и [19] для аморфного кремния. На рисунке 3 показаны результаты моделирования для сечения рассеяния и диаграмма направленности излучения гибридных наноструктур с различной степенью модификации.

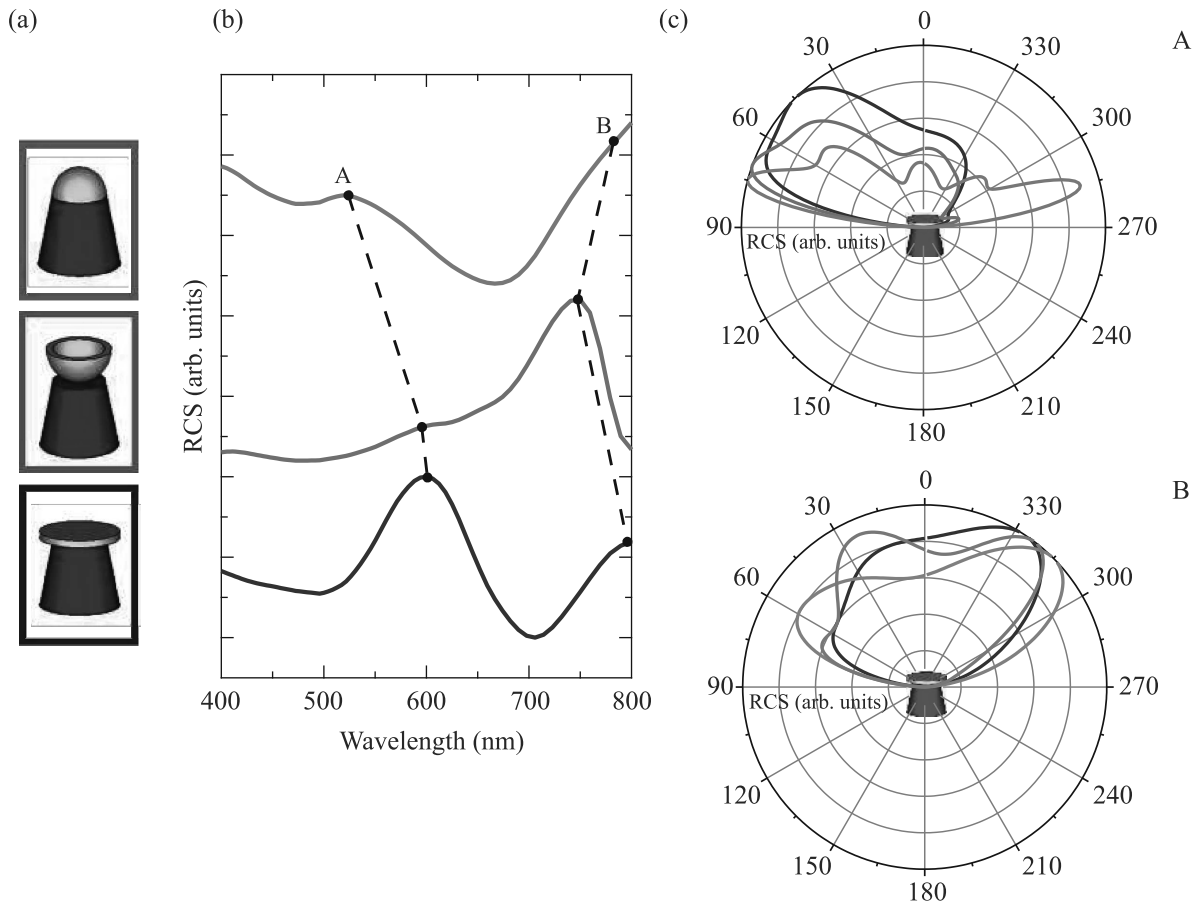


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Схематичное изображение гибридных структур при различных формах золотого компонента: диск, чаша и полусфера (т.е. до и после изменения формы), его расчетные сечения рассеяния (б) и диаграммы рассеяния света для спектральных позиций “А” и “В” (с). “А” и “В” соответствуют точкам локального максимума; цвет спектра на (б) соответствует состоянию гибридной структуры, показанному на (а)

Как показано на рис. 3, при изменении формы золотого компонента от диска к чашке локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR), возникающий в золотых наноструктурах, а также взаимодействие между модами металлических и диэлектрических компонент, изменяются. Пик LSPR демонстрирует умеренное коротковолновое смещение, в то время как режим взаимодействия перестраивается. Это явление наблюдается и в процессе изменения формы от чашки к полусфере. LSPR сильно зависит от формы металлических наночастиц; таким образом, положение LSPR в видимом диапазоне можно точно настроить, изменяя интенсивность фемтосекундного лазера, который облучает гибридную наноструктуру и определяет возникновение различных форм металлического компонента. Кроме того, LSPR обычно является широкополосным резонансом без возможности управления излучением, как показано на рис. 3с. Диаграммы рассеяния для трех гибридных

конфигураций в резонансе В являются идентичными в дальней зоне. Напротив, резонанс А соответствует взаимодействию плазмонных и электрических мод и демонстрирует более узкополосное излучение в процессе изменения формы при лазерном воздействии, как показано на рис. 3с.

Как экспериментальные результаты, так и теоретические расчеты указывают на сильное коротковолновое смещение широкополосного магнитного резонанса ($\Delta_A > 70$ нм), обозначенного как “А”, и незначительное смещение для плазмонного резонанса ($\Delta_B \approx 20$ нм), обозначенного “В” на рис. 2 и 3.

В заключение, модификация рассеивающих свойств, обеспечиваемая изменением формы золотого компонента при облучении фемтосекундным лазером, показывает потенциал гибридных металл-диэлектрических наноструктур для приложений цветной печати. Процесс изменения формы может настроить положение резонанса наноструктуры во

всем видимом диапазоне длин волн, что приводит к различным цветам освещенных наноструктур в диапазоне от желтого до зеленого и красного. Поэтому становится возможным изменение цвета после изготовления исходных наноструктур литографическими методами. Такая настройка может быть усилена наличием резонансов как от золотых, так и от кремниевых частей. Более того, настройка цвета одновременно сопровождается изменением диаграммы рассеяния света. Такой тип настраиваемых гибридных наноструктур обладает перспективами не только для приложений цветной печати, но и для разработки сенсоров или биомедицинских приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 19-79-10259).

1. S. Daqiqeh Rezaei, Z. Dong, J. You En Chan, J. Trisno, R. J. H. Ng, Q. Ruan, C.-W. Qiu, N. A. Mortensen, and J. K. W. Yang, *ACS Photonics* **8**, 18 (2020).
2. M. Song, D. Wang, S. Peana, S. Choudhury, P. Nyga, Z. A. Kudyshev, H. Yu, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, and A. V. Kildishev, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041308 (2019).
3. A. Kristensen, J. K. W. Yang, S. I. Bozhevolnyi, S. Link, P. Nordlander, N. J. Halas, and N. A. Mortensen, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1 (2016).
4. T. Lee, J. Jang, H. Jeong, and J. Rho, *Nano Convergence* **5**, 1 (2018).
5. B. Yang, H. Cheng, S. Chen, and J. Tian, *Mater. Chem. Front.* **3**, 750 (2019).
6. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2002).
7. C. U. Hail, G. Schnoering, M. Damak, D. Poulidakos, and H. Eghlidi, *ACS Nano* **14**, 1783 (2020).
8. T. Chen and B. M. Reinhard, *Adv. Mater.* **28**, 3522 (2016).
9. S. D. Rezaei, R. J. Hong Ng, Z. Dong, J. Ho, E. H. H. Koay, S. Ramakrishna, and J. K. W. Yang, *ACS Nano* **13**, 3580 (2019).
10. J.-H. Yang, V. E. Babicheva, M.-W. Yu, T.-C. Lu, T.-R. Lin, and K.-P. Chen, *ACS Nano* **14**, 5678 (2020).
11. V. Flauraud, M. Reyes, R. Paniagua-Domínguez, A. I. Kuznetsov, and J. Brugger, *ACS Photonics* **4**, 1913 (2017).
12. Y. Nagasaki, M. Suzuki, I. Hotta, and J. Takahara, *ACS Photonics* **5**, 1460 (2018).
13. S. Sun, Z. Zhou, C. Zhang, Y. Gao, Z. Duan, S. Xiao, and Q. Song, *ACS Nano* **11**, 4445 (2017).
14. N. Maccaferri, A. Zilli, T. Isoniemi, L. Ghirardini, M. Iarossi, M. Finazzi, M. Celebrano, and F. De Angelis, *ACS Photonics* **8**, 512 (2021).
15. D. A. Zuev, S. V. Makarov, I. S. Mukhin, V. A. Milichko, S. V. Starikov, I. A. Morozov, I. I. Shishkin, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, *Adv. Mater.* **28**, 3087 (2016).
16. Y. Sun, S. Kolodny, S. Lepeshov, D. Zuev, L. Huang, P. Belov, and A. Krasnok, *Annalen der Physik* **529**, 1600272 (2016).
17. S. Lepeshov, A. Krasnok, I. Mukhin, D. Zuev, A. Gudovskikh, V. Milichko, P. Belov, and A. Miroschnichenko, *ACS Photonics* **4**, 536 (2017).
18. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
19. D. T. Pierce and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **5**, 3017 (1972).