

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

*На правах рукописи*



**Шайманов Алексей Николаевич**

**Оптические исследования плазмонных магнитооптических  
и люминесцирующих наноструктур**

Специальность:  
01.04.05 — оптика

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в оптической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института автоматики имени Н.Л. Духова (ВНИИА) и на кафедре квантовой электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный  
руководитель:

**Барышев Александр Валерьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
начальник оптической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института автоматики имени Н.Л. Духова

Официальные  
оппоненты:

**Бутов Олег Владиславович**  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории волоконно-оптических технологий, заместитель директора по научной работе Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ РАН)

**Белотелов Владимир Игоревич**  
доктор физико-математических наук, профессор РАН,  
доцент кафедры фотоники и физики микроволн физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Калитеевский Михаил Алексеевич**  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории нанофотоники Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук (СПБАУ РАН имени Ж.И. Алфёрова)

Защита диссертации состоится «28» декабря 2020 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.08 на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 19991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физическая аудитория имени Р.В. Хохлова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119192, г. Москва, Ломоносовский пр-т, д. 27).

С диссертацией, а также с сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/328513480/>

Автореферат разослан «26» ноября 2020 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета МГУ.01.08  
доктор физико-математических наук, доцент  
kosareva@physics.msu.ru

 О.Г. Косарева

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию оптических эффектов в одномерных (1D) и двухмерных (2D) плазмонных наноструктурах изготовленных из благородных металлов (Ag, Au) и оптически-активных материалов – магнитооптических слоёв на основе висмут-замещенного железиттриевого граната (Bi:YIG) или люминесцирующих слоёв на основе полимеров и органических красителей. В ходе выполнения работы были предложены и изготовлены наноструктуры с различным дизайном, изучена взаимосвязь их кристаллической структуры и оптического отклика, проведены эксперименты и численный анализ с целью демонстрации возможных практических приложений с использованием таких наноструктур.

Актуальность диссертационной работы обусловлена растущим вниманием научного сообщества к исследованию плазмонных наноструктур, т.к. они являются перспективными для использования в оптических устройствах, значительного повышения их функциональности и миниатюризации существующих приборов.

Практическое применение на сегодняшний день нашли плазмонные биосенсоры *Biosage*, основанные на явлении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [1]. В данном методе используется призма, что вносит ограничения на размеры экспериментальной установки, а также усложняет процесс детектирования. Современные методы нанолитографии позволяют уменьшить размеры чувствительных элементов биосенсоров на основе плазмонного резонанса [2], увеличить чувствительность биосенсоров [3] и эффективность микрофлюидных систем [4], а также изготавливать наноструктуры с упрощенной схемой детектирования, используя, например, в качестве устройства для анализа прошедшего через наноструктуру излучения, камеру телефона [5].

Помимо поверхностного плазмонного резонанса, в наноструктурах возможно возбуждение локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) – локализованного на наночастице. Характеристики ЛПР значительно зависят от окружающей наночастицу среды, ее формы и размера и симметрии массива наночастиц [6]. В спектрах периодических наноструктур можно наблюдать два проявления ЛПР: резонанс, связанный с возбуждением на уединенной наночастице, спектральное положение которого не зависит от периода решетки и второй резонанс –

решеточный ЛПП (РЛПП), свойства которого напротив, определяются периодом решетки [7, А3]. Такая «настраиваемость» спектрального положения РЛПП, а также миниатюрность плазмонных наноструктур вызывает фундаментальный и прикладной интерес в рамках разработки функциональных компактных оптоэлектронных устройств. Однако в литературе не рассматривалась возможность управления спектральным положением РЛПП с помощью дополнительной подрешетки наночастиц, то есть возможность управления РЛПП через эффективную диэлектрическую постоянную. В диссертационной работе демонстрируется, что для плазмонных 2D наноструктур на основе вложенных решеток наночастиц можно «сконструировать» коротковолновый и длинноволновый РЛПП и «настраивать» их за счет размера наночастиц в подрешетках [А5].

Эффекты, связанные с локальным усилением электромагнитного поля при возбуждении плазмонного резонанса и его специфическим распределением в решетке, открывают еще одну область для исследований – плазмонные магнитооптические наноструктуры [8]. Механизм, приводящий к увеличению магнитооптического (МО) отклика таких наноструктур, можно описать как с помощью аналитической зависимости положения ППП от намагниченности [9], так и с помощью численных расчетов [10]. В диссертационной работе детально обсуждаются механизмы усиления МО отклика в 2D Au-Bi:YIG наноструктурах, а именно увеличение линейного [А1] и квадратичного магнитооптического интенсивностного эффекта [А2] в геометрии Фохта. Отдельно стоит отметить, что в таких 2D Au-Bi:YIG наноструктурах на основе вложенных решеток открывается возможность для управления магнитооптическим откликом при помощи предельно малых изменений в структуре или материальных свойствах вложенной подрешетки [А5].

Взаимодействие между различными плазмонными или плазмонными и волноводными модами, одновременно возбуждаемыми в наноструктуре, проявляется в оптических спектрах как пик – резонанс Фано. В спектрах плазмонных наноструктур, резонанс Фано может иметь высокую добротность, поэтому является перспективным для обнаружения биомолекулярных реакций и свидетельствовать о наличии предельно низких концентрациях биомаркеров заболеваний в жидкостях человеческого организма. В диссертационной работе

исследовались чувствительные элементы биосенсоров на основе 1D золотых нанополосок, в спектрах пропускания которых наблюдался резонанс Фано, обусловленный аномалией Релея-Вуда. Было показано, что такие элементы могут использоваться для детектирования биомолекул в растворах с концентрацией 1нМ ( $10^{-9}$  моль/л) [2, А4], а чувствительный элемент биосенсора на основе магнитооптической плазмонной 1D наноструктуры (1D Au-Bi:YIG) может использоваться для детектирования низких концентраций биомолекул за счет измерения МО отклика [А14].

Усиление локального поля при возбуждении плазмонных резонансов всегда сопряжено с возникновением значительных омических потерь, т.е. с поглощением падающего излучения. Компенсация поглощения может быть осуществлена за счет использования люминесцирующих материалов, таких как органические красители или квантовые точки [11]. Действительно, например, система наночастица-квантовая точка изучалась в работах [12, 13]. В таких системах поглощенное квантовой точкой излучение безызлучательно передается наночастице, в результате чего происходит усиление интенсивности поля ЛППР. Известно, что, в периодических наноструктурах с люминесцирующим слоем, спектр люминесценции и кинетика её распада значительно меняются и возможно достижение режима генерации лазерного излучения [14-17]. В диссертационной работе подробно исследуется влияние структурных параметров плазмонных 2D наноструктур на спектр люминесценции органического красителя и кинетику её затухания.

Таким образом, исследования плазмонных периодических как наноструктур, изготовленных в рамках диссертационной работы, так и на основе материалов другими видами оптической активности являются актуальной задачей, областью повышенного интереса научного сообщества, так как имеют потенциал для практического применения.

**Целями диссертационной работы** являются экспериментальное исследование взаимодействия поляризованного света с плазмонными наноструктурами и теоретический анализ основных особенностей в их спектрах. Для этого в ходе выполнения диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Экспериментально и теоретически исследовать особенности отклика плазмонных магнитооптических наноструктур на основе 2D решеток золотых наночастиц, внедренных в субмикронный слой Bi:YIG.

2. Изготовить чувствительные элементы оптического биосенсора на основе 1D решетки золотых нанополосок и экспериментально исследовать влияние структурных параметров на добротность резонанса Фано, отвечающего аномалии Релея-Вуда. Анализ свойств чувствительного элемента на основе плазмонной магнитооптической 1D Au-Bi: YIG наноструктуры. Продемонстрировать чувствительность в экспериментах по детектированию предельно низких концентраций биомаркеров заболеваний.

3. Изготовить различные 2D наноструктуры на основе благородных металлов и люминесцирующих слоёв (резонаторов с распределенной обратной связью). Экспериментально исследовать спектры люминесценции и кинетики её распада в зависимости от структурных параметров.

#### **Объект и предмет исследования:**

Объектами исследования являются плазмонные наноструктуры на основе благородных металлов и оптически-активных материалов (Ag, Au) – магнитооптических слоёв на основе висмут-замещенного железонитридевого граната (Bi:YIG) или люминесцирующих слоёв на основе полимеров и органических красителей. Предметом исследования является исследование оптических свойств плазмонных наноструктур, влияние на их свойства структурных и материальных параметров, вопросы использования обнаруженных свойств для оптических приложений.

#### **Методология исследования:**

При проведении экспериментальных исследований применялись следующие методики: спектроскопическая эллипсометрия для определения диэлектрической проницаемости использованных материалов, оптическая спектроскопия для измерения спектров линейного и нелинейного отклика, методика измерения времени распада люминесценции (Fluorescence Lifetime Imaging Method), методика определения коэффициента оптического усиления (Variable Stripe Length) и растровая электронная микроскопия для определения структурных параметров.

Для анализа оптических свойств (спектров) наноструктур, поляризационного состояния света и визуализации распределения электромагнитных полей в исследуемой наноструктуре использовалось численное моделирование с помощью программы COMSOL Multiphysics. Расчёт проводился для моделей, описывающих реальную структуру образцов, охарактеризованную с помощью растровой электронной микроскопии и состоящих из охарактеризованных с помощью спектроскопической эллисометрии материалов. Обязательным являлось сравнение результатов, когда демонстрировалось не только качественное, но и хорошее количественное соответствие между экспериментальными и расчётными спектрами.

### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые экспериментально изучены поляризационно-угловые спектры плазмонных 2D Au-Bi:YIG наноструктур. Показано, что спектральное положение решеточного плазмонного резонанса определяется диполь-дипольным взаимодействием между соседними наночастицами, а характеристики этого взаимодействия зависят от угла падения и поляризации падающего света. Проведено численное моделирование спектров исследованных наноструктур, демонстрируется хорошее соответствие результатов эксперимента и расчёта.

2. Впервые исследован эффект увеличения магнитоиндуцированного квадратичного нелинейно-оптического отклика 2D Au-Bi:YIG наноструктур при возбуждении решеточного плазмонного резонанса. На основании интерферометрии второй гармоники показано, что данный эффект является следствием интерференции магнитной и немагнитной компоненты нелинейной восприимчивости.

3. Впервые экспериментально и теоретически изучены спектры плазмонных магнитооптических 2D наноструктур на основе вложенных решеток. Показано, что резонансные особенности в спектрах таких наноструктур являются следствием диполь-дипольного взаимодействия как рассеивателей, находящихся в первом координационном окружении, так и рассеивателей из второй координационной окружности. Обнаружено, что спектр магнитооптического отклика (величины угла поворота плоскости поляризации и эллиптичности) таких наноструктур определяется фазой полей локализованных на рассеивателях, которые в

зависимости от длины волны возбуждающего излучения могут быть как в фазе, так и в противофазе.

4. Исследованы свойства чувствительных элементов на основе плазмонных 1D решеток для детектирования биомолекулярных реакций. С помощью численного моделирования проведена оптимизация оптического отклика чувствительных элементов с различными структурными параметрами, изготовлены чувствительные элементы, исследован их отклик в экспериментах по обнаружению различных биомолекул. Впервые предложен чувствительный элемент на основе плазмонной магнитооптической 1D наноструктуры и продемонстрировано увеличение чувствительности при детектировании фазового отклика (угла поворота плоскости поляризации).

5. Экспериментально изучены оптические и время-разрешенные свойства люминесцирующих плазмонных 2D наноструктур. Обнаружено, что форма спектра люминесценции и кинетика флуоресценции оптического красителя в таких 2D наноструктурах претерпевают значительные изменения за счет распределенной обратной связи и обусловлены возбуждением как плазмонных резонансов, так и волноводных мод.

### **Практическая значимость диссертационной работы**

Возможность управления спектральным положением плазмонных резонансов и увеличения магнитооптического отклика с помощью плазмонных магнитооптических структур открывает перспективы для создания устройств, в которых требуется быстрое управление оптическими характеристиками<sup>1</sup>. Такие характеристики как простота дизайна, миниатюрность и чувствительность к предельно низким изменениям показателя преломления на поверхности или в объеме позволяют рассматривать исследованные наноструктуры в качестве конкурентных чувствительных элементов оптических сенсоров.

Оптические свойства исследованных люминесцирующих плазмонных наноструктур важны ввиду возможности управления характеристиками люминесценции органических красителей или квантовых точек и создания излучающих (лазирующих) наноструктур для заданного спектрального диапазона.

---

<sup>1</sup> Имеется в виду время релаксации спиновой системы.

Идея компенсации поглощения, свойственного как плазмонным, так и магнитооптическим материалам, за счет люминесцирующих компонент и управления оптическими свойствами с помощью внешнего магнитного поля, то есть создание магнитооптических люминесцирующих наноструктур с распределенной обратной связью является перспективной задачей [18].

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Особенности в спектрах плазмонных магнитооптических 2D наноструктур – решеточные плазмонные резонансы – обусловлены поляризационно-зависимым диполь-дипольным взаимодействием наночастиц. В случае 2D наноструктур на основе квадратной решетки, определяющим является взаимодействие наночастиц, находящихся в первом координационном окружении. Для случая 2D наноструктур на основе вложенных решеток, происходит взаимодействие между наночастицами первого и второго координационного окружений.

2. Величины угла поворота плоскости поляризации и эллиптичности прошедшей волны в плазмонных магнитооптических 2D наноструктурах определяются как ослаблением падающей волны, так и сдвигом фазы между локализованными на рассеивателях полями.

3. Интенсивность генерации второй гармоники резонансно возрастает при возбуждении решеточного плазмонного резонанса в плазмонных магнитооптических 2D наноструктурах. При этом возникающая знакопеременная модуляция нелинейного магнитного контраста приводит к изменению относительной фазы между магнитной и немагнитной компонентами волны второй гармоники.

4. Чувствительный элемент на основе 1D решетки нанополосок обеспечивает высокий уровень чувствительности при специфическом связывании биомолекул. Предложена плазмонная магнитооптическая 1D наноструктура, которая позволяет повысить чувствительность за счет измерения и амплитудного, и фазового отклика.

5. В люминесцирующих плазмонных 2D наноструктурах на основе решетки цилиндрических наночастиц или перфорированной пленки из благородного металла, покрытых люминесцирующим слоем из введенного в полимер органического красителя, взаимодействие между волноводной и плазмонной

модами приводит к существенному изменению структуры спектра люминесценции и уменьшению времени затухания флуоресценции красителя.

### **Личный вклад автора**

Все представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его определяющем участии: проведено усовершенствование экспериментальных установок, изготовлены экспериментальные образцы, измерены все спектры и обработаны экспериментальные результаты, проведен их анализ, в том числе с помощью численного моделирования. Публикации по теме диссертации были подготовлены при определяющем участии автора.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** определяются следующим:

- использованием современного оборудования (оптическая система Ntegra Spectra, Зеленоград; модуль для изучения FLIM, Германия; эллипсометр Woollam, USA) для характеристики экспериментальных образцов и изучения их оптических свойств;
- соответствием результатов численных расчетов и экспериментальных данных;
- использованием современного коммерческого пакета для численного моделирования (Comsol Multiphysics).

### **Апробация диссертационной работы**

Результаты работы представлены на международных и всероссийских научных конференциях:

- XVII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2015);
- Международная конференция по ближнепольной микроскопии, нанофотонике и сопутствующим технологиям "NFO - 14" (Хамамацу, Япония, 2016);
- IX Международная конференция "Фундаментальные проблемы оптики" (Санкт-Петербург, 2016);
- Московская международная конференция по магнетизму MISM 2017 (Москва, 2017);

- Международная конференция по прикладной нанотехнологии и нанонауке "ANNIC 2017" (Рим, Италия, 2017);
- Международная конференция по Метаматериалам и Наноптонике "METANANO 2018" (Сочи, 2018);
- Международной конференции по спектроскопии выжигания спектральных провалов, спектроскопии одиночных молекул и связанных с ними методов "HBSM 2018" (Суздаль, 2018);
- Международная конференция по наноптонике и микро/нано оптике "Nanop 2018" (Рим, Италия, 2018).

**Публикации:** Основные результаты диссертации изложены в 14 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, и 7 публикациях в сборниках трудов и тезисов конференций. Список работ автора приведен в конце автореферата перед списком литературы.

**Структура и объём работы:**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа содержит 160 страниц, включает 78 рисунков, 3 таблицы и 126 библиографических ссылок.

## **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, отмечена её научная новизна, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению свойств поверхностных плазмон-поляритонов и локализованных плазмонов в наноструктурах. Обсуждаются эффекты, связанные с локальным усилением при возбуждении плазмонных резонансов и способы усиления оптического, нелинейно-оптического и магнитооптического отклика наноструктурированных материалов, изготовленных на основе периодической решетки наночастиц и магнитооптического или люминесцирующего слоя.

Исследуется вопрос изготовления резонаторов с распределенной обратной связью на основе плазмонной наноструктуры и люминесцирующего слоя, а также механизмы, влияющие на оптические свойства такой резонаторной системы (люминесценция и кинетика её затухания).

**Во второй главе** представлены результаты экспериментального и теоретического исследования особенностей линейного и нелинейного отклика плазмонных магнитооптических наноструктур на основе 2D решетки золотых наночастиц, внедренных в субмикронный слой висмут-замещенного железоиттриевого граната (Bi:YIG), см. рис. 1а.

В спектрах пропускания таких наноструктур наблюдаются минимумы, связанные с возбуждением решеточного локализованного плазмонного резонанса (РЛПР) и локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) на уединенной наночастице. Условие для возбуждения ЛПР описывается теорией Г. Ми и для сферической наночастицы имеет следующий вид:  $\text{Re}(\varepsilon_{\text{Au}}(\lambda_{\text{Mu}})) = -2\varepsilon_{\text{Bi:YIG}}(\lambda_{\text{Mu}})$ , где  $\varepsilon_{\text{Au}}$  и  $\varepsilon_{\text{Bi:YIG}}$  – диэлектрические проницаемости золота и Bi:YIG. Демонстрируется, что при нормальном падении света на наноструктуру спектральное положение РЛПР определяется следующим выражением:

$$m\lambda_{\text{РЛПР}} = n_{\text{eff}}\mathbf{D}, \quad (1)$$

где  $m=1$ ,  $\mathbf{D}$  – период решетки,  $n_{\text{eff}}$  – эффективный показатель преломления, вычисленный в рамках теории Максвелла-Гарнетта [14] для сферических наночастиц в слое Bi:YIG.

Обнаружено, что при наклонном падении  $p$ -поляризованной волны на данную наноструктуру, спектральное положение РЛПР не меняется. А для  $s$ -поляризованной волны оказалось, что спектральное смещение РЛПР связано со сдвигом фаз между локализованными на наночастицах полями и может быть аппроксимировано следующим выражением:

$$\lambda = \lambda_{\theta=0} + \mathbf{D} \sin^2 \theta / n_{\text{eff}} \quad (2)$$

На рисунке 1б приведены спектры пропускания  $s$ -поляризованного света для наноструктуры с периодом  $\mathbf{D} = 300$  нм при разных углах падения ( $\theta$ ), а также

расчетная и экспериментальная зависимости спектрального положения РЛПР от угла падения для наноструктур с периодами  $D=200, 300, 400$  нм и аппроксимация с помощью выражения (2), см рис. 1в.

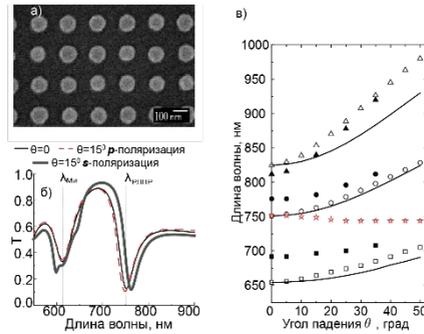


Рис.1. а) РЭМ изображения изготовленных наноструктур. б) Экспериментальные спектры пропускания для наноструктуры с периодом  $D = 300$  нм для  $s$ - и  $p$ -поляризованного света при угле падения  $\theta = 15^\circ$ . в) Зависимость спектрального положения РЛПР от угла падения  $\theta$  для  $s$ -поляризованного света для наноструктур с  $D = 200$  нм (квадраты),  $D = 300$  нм (кружки для  $s$ -поляризованного света и звезды для  $p$ -поляризованного света) и  $D = 400$  нм (треугольники): расчет – открытые символы; эксперимент – сплошные символы; линии – спектральное положение РЛПР согласно зависимости (2).

Согласно формуле (1) спектральное положение РЛПР зависит от эффективного показателя преломления  $n_{eff}$ . В рамках теории Максвелла-Гарнетта эффективный показатель преломления можно записать в виде:

$$n_{eff}^2 = \epsilon_{Bi:YIG} \left[ 1 - \frac{3V(\epsilon_{Bi:YIG} - \epsilon_{Au})}{2\epsilon_{Bi:YIG} + \epsilon_{Au} + V(\epsilon_{Bi:YIG} - \epsilon_{Au})} \right], \quad (3)$$

где  $V$  – это объемная доля, приходящаяся на сферические частицы золота. Таким образом, меняя количество и размер наночастиц в элементарной ячейке, спектральное положение РЛПР также должно меняться. В работе [A2] показано, что добавление наночастиц с радиусом  $R$  в узлы квадратной решетки с наночастицами радиуса  $r$  приводит не только к изменению спектрального положения РЛПР ( $\lambda_1$ ), но

и к возникновению нового РЛПР ( $\lambda_2$ ), связанного с взаимодействием наночастиц, находящимся во втором координационном окружении. Взаимодействие происходит и между наночастицами первого и второго координационного окружения ( $\lambda_3$ ), данное взаимодействие проиллюстрировано с помощью распределения  $E_y$  компоненты поля, см рис.2а.

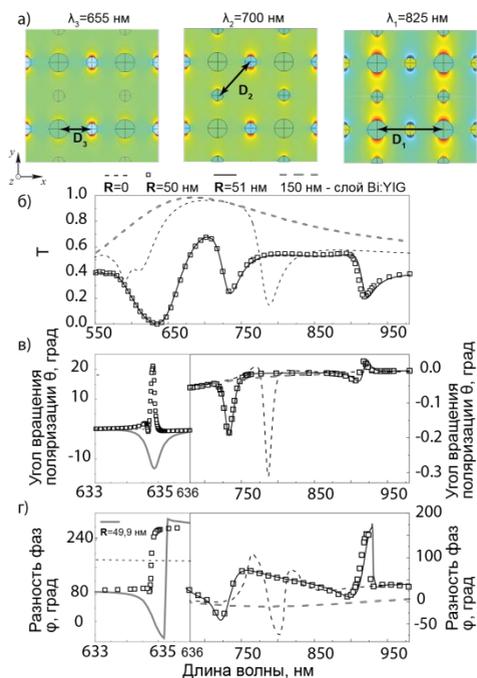


Рис.2. а) Распределение  $E_y$  компоненты электрического поля для  $\lambda = \lambda_1$ ,  $\lambda = \lambda_2$  и  $\lambda = \lambda_3$  в случае вложенной решетки из золотых наносфер с размерами  $r = 50$  nm и  $R = 30$  nm. б) Спектр пропускания, в) угол вращения поляризации и г) разность фаз между  $E_x$  и  $E_y$  компонентами электрического поля для квадратной и вложенной с  $R=50$  nm решеткой.

По аналогии с результатами, приведенными в [10], МО отклик увеличивается в области РЛПР. Вместе с тем, в области ЛПР незначительное изменение радиуса дополнительных наночастиц  $R$  приводит к резкому изменению знака МО отклика,

см. рис. 2в. Еще одна особенность, наблюдаемая в спектрах МО, заключается в том, что за счет взаимодействия между наночастицами, находящимися в первом и во втором координационном окружении, происходит изменение знака поворота плоскости поляризации Bi:YIG в окрестности РЛПР ( $\lambda_1$ ). Наблюдаемая особенность, как видно на рисунке 2а, возникает из-за несинфазного колебания поля на соседних наночастицах, расположенных вдоль оси  $x$ .

В заключительной части главы обсуждается усиление интенсивности второй гармоники (ВГ) для экспериментальных 2D Au-Bi:YIG наноструктур в области возбуждения РЛПР. В работе показано, что увеличение магнитоиндуцированного квадратичного нелинейно-оптического отклика связано с изменением фазы между магнитной и немагнитной компонентами нелинейной восприимчивости.

**Третья глава** посвящена исследованию свойств чувствительных элементов оптического биосенсора на основе плазмонных 1D наноструктур и анализу свойств чувствительного элемента на основе плазмонной магнитооптической 1D наноструктуры.

Исследованные наноструктуры представляли собой 1D решетку диэлектрических выступов, изготовленные из водородного силсесквиоксида (HSQ) и покрытые пленкой золота, толщиной 80 и 40 нм (80-нм Au и 40-нм Au 1D наноструктуры). Экспериментальные образцы были изготовлены в МГТУ им. Н.Э. Баумана в НОЦ «Функциональные Микро/Наносистемы».

Интерференция волн, отвечающих дифракционному условию Релея ( $\lambda_R$ ), условиям возбуждения поверхностного плазмонного ( $\lambda_{ППР}$ ) и локализованного плазмонного резонансов ( $\lambda_{Ми}$ ), приводит к возникновению в оптических спектрах добротных пиков – резонансы Фано (см. рисунок 3). В спектре присутствуют резонансы Фано, обусловленные как поверхностной волной на границе раздела золото/вода (коротковолновая область,  $\lambda_{ППР1}$ ), так и волной на границе золото/подложка (длинноволновая область,  $\lambda_{ППР2}$ ).

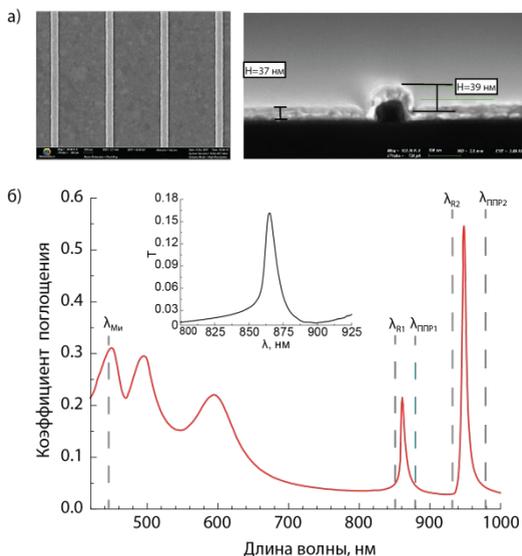


Рис.3. а) РЭМ изображения изготовленных структур. б) Расчетный спектр поглощения для 40-нм Au 1D наноструктуры. Пунктирной линией показано положение дифракционного условия Релея ( $\lambda_R$ ) и основных плазмонных мод – ЛППР (резонанс Ми –  $\lambda_{Mi}$ ) и аномалии Вуда, обусловленной возбуждением ПППР ( $\lambda_{ППР}$ ). На вставке показан экспериментальный спектр пропускания для 40-нм Au 1D наноструктуры в воде. Экспериментальный и расчетный спектры получены для образца, погруженного в воду.

Биомолекулы адсорбируются на поверхности наноструктуры, поэтому в коротковолновой области был проведен эксперимент по селективному детектированию липопротеинов низкой плотности (LDL). Для обнаружения специфического связывания использовался протокол иммунодиагностической реакции, т.е. реакция антитело-антиген. В качестве белка для специфического связывания использовался АроВ-ab, а в качестве неспецифического связывания – белок АроЕ-ab. Результат детектирования LDL в концентрации 1 нМ и 10 нМ представлен на рисунке 4.

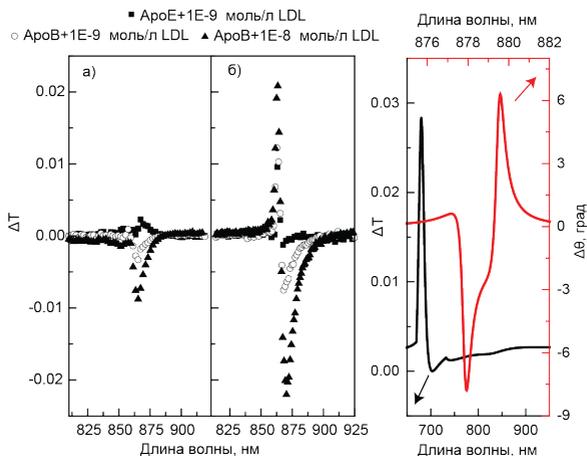


Рис. 4. Разностный спектр пропускания для а) 80-нм Au 1D наноструктуры и б) 40-нм Au 1D наноструктуры. Отклик на неспецифичное связывание (сплошные квадратные символы), отклик на специфичное связывание (сплошные треугольные символы – 10 нМ LDL и открытые круглые символы – 1 нМ LDL). в) Расчетный разностный угол поворота плоскости поляризации и разностный спектр пропускания для чувствительного элемента на основе плазмонной магнитооптической 1D Au-Bi:YIG наноструктуры.

С использованием формализма для оценки чувствительности [20] можем оценить чувствительность исследуемых наноструктур как  $1,7 \times 10^{-6}$  RIU и  $1,04 \times 10^{-6}$  RIU для 80-нм и 40-нм Au 1D наноструктур соответственно.

Добавление магнитооптического материала Bi:YIG вместо HSQ позволяет провести анализ отклика магнитооптической 1D Au-Bi:YIG наноструктуры для детектирования LDL при таких же условиях, как и для модельного слоя LDL. На рисунке 4в продемонстрирован расчетный разностный угол поворота плоскости поляризации и разностный спектр пропускания при детектировании LDL в концентрации 1 нМ. На основании данного результата, а также оценки чувствительности сенсора ( $1 \times 10^{-6}$  RIU) можно утверждать, что с помощью магнитооптической 1D Au-Bi:YIG наноструктуры можно создать чувствительный

элемент биосенсора с быстрым управлением оптическими характеристиками для детектирования сверхнизких концентраций LDL.

**В четвертой главе** приводятся результаты исследования люминесцирующих плазмонных наноструктур, в которых за счет распределенной обратной связи происходит значительное изменение интенсивности люминесценции красителя и времени её распада.

Исследуемые образцы, наноструктуры первого типа (НС1), представляли собой 2D решетку серебряных цилиндрических наночастиц с различными периодами  $D = 385, 395$  и  $405$  нм и покрытые слоем полимера Su8 толщиной  $430$  нм с красителем Rhodamine 101 (Su8-R101). Высота наночастиц составляла  $30$  нм. Выбранная толщина обеспечивала возбуждение волноводной моды в полимерном слое. Как показано на рисунке 5а, структура спектра люминесценции определяется периодом НС1. Для НС1 с периодом  $D=405$  нм помимо увеличения интенсивности люминесценции на длине волны  $\lambda_1 = 590$  нм, соответствующей спектральному положению волноводной моды [21], происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции в области  $\lambda_2 \approx 620$  нм.

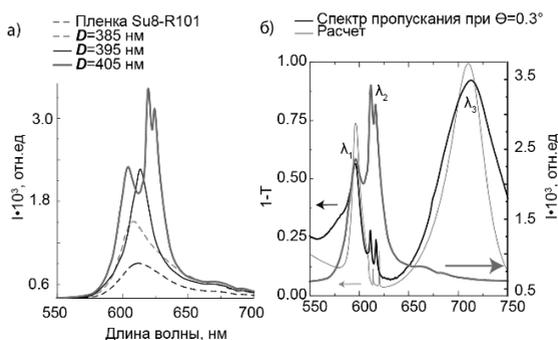


Рис. 5. а) Интенсивность люминесценции для наноструктур на основе 2D решетки цилиндрических наночастиц с периодами  $D = 385, 395$  и  $405$  нм. б) Спектр люминесценции при нормальном падении света и спектр (эксперимент и расчет)  $1 - T$ , где  $T$  – коэффициент пропускания при угле падения  $\Theta = 0.3^\circ$  для НС1 с периодом  $D = 405$  нм. Измерения спектра люминесценции проведены в геометрии отражения с использованием объектива  $\times 10$  с числовой апертурой  $NA=0.3$ .

По всей видимости, наблюдаемый эффект является следствием распределенной обратной связи на длинах волн люминесценции молекул красителя, т.е. формированием мод с брэгговскими длинами волн [22]. Помимо мод с брэгговскими длинами волн, в спектре пропускания ( $T$ ) в окрестности  $\lambda_2$  присутствуют собственные моды, не проявляющихся в спектрах пропускания, при нормальном падении. Данные пики возникают вследствие интерференции волны, отвечающей волноводной моде, и волны, отвечающей возбуждению РЛПР [23].

На рисунке 6а приведены спектры люминесценции для наноструктуры (НС2) на основе перфорированной 2D пленки серебра (Ag) с люминесцирующим слоем, который был тождественным по структурным и концентрационным свойствам со слоем, нанесенным на НС1 (обе наноструктуры изготовлены в одном цикле). Толщина пленки серебра составляла 100 нм, нанотверстия образовывали 2D решетки с периодами  $D = 545, 555$  и  $565$  нм.

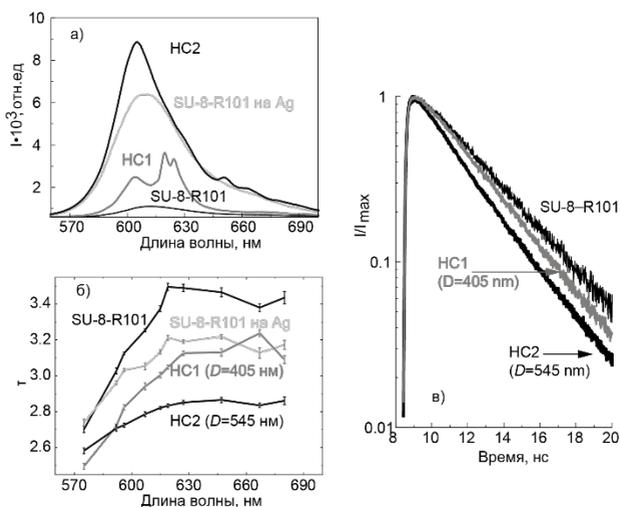


Рис.6. а) Спектр люминесценции красителя R101 и б) характерные зависимости времени затухания флуоресценции от длины волны исследуемых наноструктур. в) Время затухания флуоресценции исследуемых наноструктур для длины волны 620 нм. Измерения проведены в геометрии отражения с использованием объектива  $\times 10$  с числовой апертурой  $NA=0.3$ .

В спектрах люминесценции НС2, обнаружен рост интенсивности люминесценции на длине волны, соответствующей максимуму люминесценции красителя R101 в полимере Su8. Причем для НС2 с периодом  $D = 575$  нм рост интенсивности происходит не только из-за наличия обширной поверхности пленки серебра, а также за счет возбуждения ППР. Проявление собственных мод видно в окрестности  $\lambda_3 = 660$  нм (два пика малой интенсивности на рисунке 6а).

Анализ люминесценции молекул красителя показал, что в исследуемых образцах НС1 и НС2 происходит сокращение времени распада люминесценции красителя по сравнению с характерными временами, наблюдаемыми в случае тождественного люминесцирующего слоя на стеклянной подложке или на поверхности пленки серебра (см. рис. 6в). Эксперименты показали, что время распада люминесценции красителя сокращается и в случае исследованных образцов НС2 оно имеет минимальное значение, см. рис. 6б. По-видимому это связано с тем, что в случае НС2, скорость релаксации молекул красителя определяется как добротностью резонансов (наличием распределенной обратной связи), так и наличием поглотителя – обширной поверхности пленки серебра [23].

**В конце диссертации** обсуждается задел для будущих исследований, представленные результаты частично опубликованы либо готовятся к публикации. Так, для изготовления магнитооптических 2D, рассмотренных в Главе 2 были экспериментально исследованы спектральные особенности плазмонных 2D наноструктур на основе вложенных решеток. Демонстрируется возникновение двух полос поглощения в спектре пропускания, связанных с РЛПР между наночастицами первого и второго координационного окружения соответственно.

Развитием Главы 3 и 4, является работа по изготовлению наноструктур на основе НС1 + НС2, сконструированных по аналогии с принципом Бабинне [А8]. Приведены результаты теоретического исследования оптических свойств таких наноструктур. Показано, что спектры НС1 и НС2 являются дополнительными. Анализируется взаимодействие между ППР и РЛПР, которое приводит к увеличению отражения от наноструктуры НС1 + НС2 до 100%. Данный эффект аналогичен взаимодействию магнитного и электрического дипольного резонанса, наблюдаемого в диэлектрических наноструктурах.

Предложен метод защиты слоя квантовых точек (КТ) для использования таких защищенных слоев в других технологических процессах (напыление, литография, травление) с помощью пергидрополисилазана (PHPS). Показано, что после напыления  $\text{SiO}_2$  на защищенный слой электронным лучом сохраняются такие характеристики, как интенсивность люминесценции и время ее распада. Использование защищенного слоя КТ открывает возможность изготовления люминесцирующих наноструктур на основе полупроводниковых квантовых точек и различных оксидов, в том числе и магнитооптических люминесцирующих наноструктур.

В **заключении** приведены основные результаты:

1) Для магнитооптических плазмонных 2D Au-Bi: YIG наноструктур проведен анализ поляризационно-угловых спектров пропускания и показано, что спектральное положение полосы поглощения линейно-поляризованного света определяется диполь-дипольным взаимодействием между наночастицами. Предложена модель для описания частотно-углового смещения РЛПР и показано хорошее соответствие результатов эксперимента и расчёта.

2) Анализ спектров пропускания наноструктур на основе вложенных 2D решеток показал, что наблюдаемые спектральные особенности являются следствием диполь-дипольного взаимодействия наночастиц, находящимися как в первом, так и во втором координационном окружении. С помощью исследования распределения ближнего поля рассеивателей было продемонстрировано, что величина магнитооптического отклика (угол поворота плоскости поляризации и эллиптичность) таких наноструктур определяется сдвигом фаз полей, локализованных на соседних рассеивателях.

3) В структуре, состоящей из золотых наночастиц и слоя висмут-замещенного железиттриевого граната, интенсивность второй гармоники (ВГ) резонансно возрастает при возбуждении решеточного плазмонного резонанса, а нелинейный магнитный контраст становится знакопеременным. Модуляция магнитного контраста обусловлена изменением относительной фазы между магнитной и немагнитной компонентами ВГ.

4) Проведен анализ спектров пропускания исследуемых плазмонных наноструктур на основе 1D решетки золотых нанополосок и была определена

природа всех полос поглощения, наблюдаемых в видимом диапазоне света. Показано, что оптические биосенсорные чипы на основе плазмонных 1D наноструктур могут использоваться для детектирования сверхнизких концентраций биомаркеров заболеваний. Предложена модель чувствительного сенсора на основе плазмонной магнитооптической наноструктуры, с помощью которой также достигается высокая чувствительность при детектировании фазового отклика.

5) В изготовленных люминесцирующих плазмонных 2D наноструктурах на основе красителя и 2D решетки (наноотверстий или нанодисков) демонстрируется значительное изменение структуры спектра люминесценции и ускорение кинетики её распада за счет возбуждения плазмонных резонансов и формирования мод с брэгговскими длинами волн.

#### **Список публикаций по теме диссертации:**

*Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих*

*Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:*

A1 Колмычек И. А., Шайманов А. Н., Барышев А. В., Мурзина Т. В. Исследование магнитооптического отклика двумерных магнитных плазмонных структур на основе золотых нанодисков в слое феррит-граната // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102. – № 1 – С. 50-55. **IF = 1,410.**

A2 Kolmychek I.A., Shaimanov A.N., Baryshev A.V., Murzina T.V. Magnetization-induced effects in second harmonic generation under the lattice plasmon resonance excitation // Optics Letters. – 2016. –V. 41. – No. 23. – P. 5446-5449. **IF = 3,714.**

A3 Шайманов А.Н., Хабаров К.М., Мерзлякин А.М., Быков И.В., Барышев А.В. Плазмонные резонансы 2D из металлических частиц внутри диэлектрического слоя: структурные и поляризационные особенности // ЖЭТФ – 2017. – Т. 151. – № 4 – С. 686-694. **IF = 1,152.**

A4 Shaimanov A. N., Orlikovsky N. A., Khabushev E. M., Zverev A. V., Pishimova A. A., Sharonov G. V., Yankovskii G. M., Rodionov I. A., Baryshev A. V. Interfering surface and localized plasmon: Tuning the Wood anomaly for biosensing // Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications. – 2018.– V. 32 – P. 1-5. **IF = 2,080.**

A5 Shaimanov A.N., Khabarov K.M., Baryshev A.V. Plasmonic magneto-optical nested 2D nanostructures: Tailoring responses through effective refractive index // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –2019.–V. 485. – P. 54-60. **IF = 2,820.**

A6 Kornienko V.V., Shaimanov A.N., Baryshev A.V. Overlapping the Electric and Magnetic Dipole Resonance of a silver 2D Babinet-type Metasurface: Broadband High Reflectance with Local Field Enhancement // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126 – No. 6 – P. 063102. **IF = 2,286.**

A7 Yankovskii G. M., Baklykov D. A., Shaimanov A. N., Nechepurenko I. A., Dorofeenko A. V., Pischimova A. A., Rodionov I. A., Tananaev P. N., Baryshev A. V. Photoluminescence of two-dimensional plasmonic structures: enhancement, spectral and lifetime peculiarities below the lasing threshold // Optical Materials Express – 2020. – V.10. – No. 10. – P. 2643-2654. **IF = 2,750.**

*Тезисы докладов в сборниках конференций:*

A8 Шайманов А.Н., Хабаров К.М., Мерзликин А.М., Барышев А.В. Структурные и поляризационные особенности локализованного плазмонного резонанса в 2d решетке из металлических наночастиц, помещенных в тонкий слой диэлектрика // Фундаментальные проблемы оптики, Санкт Петербург. – 2016. – С. 366.

A9 Magneto-optical plasmonic structures with various designs: Faraday rotation enhancement and polarization conversion // Progress in Electromagnetic Research Symposium, Shanghai. – 2016. – P. 2301.

A10 Shaimanov A.N., Khabarov K.M., Baryshev A.V. Plasmon-enhanced magneto-optical response for tunable waveplate // The Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow – 2017. – P. 39.

A11 Shaymanov A., Nechepurenko I., Baburin A., Khabarov K., Ryzhova E., Dorofeenko A., Tananaev P., Yankovskij G., Rodionov I., Baryshev A. Fluorescence enhancement via excitation of bright and dark modes in 2d plasmonic nanostructures // Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, Rome – 2017. – P.98.

A12 Shaimanov A.N., Orlikovsky N.A., Zverev A.V., Pishimova A.A., Sharonov G.V., Yankovskii G.M., Rodionov I.A., Baryshev A.V. Plasmonic magneto-optical 1D

nanostructure: Wood's anomaly and the Faraday rotation for biosensing // Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference, Rome – 2018. – P. 182.

A13 Shaimanov A.N., Baryshev A.V. Plasmonic magneto-optical nested 2D nanostructures: tailoring responses through effective refractive index //EPJ Web of Conferences. – 2018. – V. 190. DOI: 10.1051/epjconf/201819003011

A14 Shaimanov A. N., Orlikovskiy N. A., Khabushev E. M., Zverev A. V., Pishimova A. A., Sharonov G. V., Yankovskii G. M., Rodionov I. A., Baryshev A. V. Wood's anomaly for plasmonic biosensor based on 1D magneto-optical nanostructure // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. V. 1092. DOI :10.1088/1742-6596/1092/1/012134.

### Цитированная литература:

1. Kretschmann E., Raether H. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1968. – V. 23. – P. 2135-2136.

2. Lee K. L. et al. Ultrasensitive biosensors using enhanced Fano resonances in capped gold nanoslit arrays //Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 8547.

3. Shen Y., Zhou J., Liu T., Tao Y., Jiang R., Liu M., Xiao G., Zhu J., Zhou Zh, Wang X., Jin Ch, Wang J. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit // Nature Commun. – 2013. – V. 4. – P. 1-9.

4. Hassani A., Skorobogatiy M. Design of the microstructured optical fiber-based surface plasmon resonance sensors with enhanced microfluidics // Optics Express. – 2006. – V.14. – P. 11616.

5. Pan M., Lee K., Lo S., Lo Sh, Wei P. Resonant position tracking method for smartphone-based surface plasmon sensor //Analytica Chimica Acta. – 2018. – V.1032. – P. 99-106.

6. Климов В. В. Наноплазмоника. – Физматлит, 2010.

7. B. Lamprecht, G. Schider, R.T. Lechner, H. Ditlbacher, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Metal nanoparticle gratings: influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance// Phys. Rev. Lett – 2000. – V. 84. – P. 4721–4724.

8. Inoue M., Levy M., Baryshev A.V. *Magnetophotonics: From Theory to Applications*. – Springer. – 2013. – 228 P

9. Belotelov V.I., Akimov I.A., Pohl M., Kotov V.A., Kasture S., Vengurler A.S., Venu G. A., Yakovlev D.R., Zvezdin A.K., Bayer M. Enhanced magneto-optical effects in magnetoplasmonic crystals// *Nat. Nanotechnology*. – 2011. – V. 6. – P. 370.
10. Baryshev A., Merzlikin A. Tunable plasmonic thin magneto-optical wave plate // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 2016. – V. 33. –P. 1399-1405.
11. Suárez I., Ferrando A., Marques-Hueso J., Díez A., Abargues R., Rodríguez-Cantó P., Martínez-Pastor J. Propagation length enhancement of surface plasmon polaritons in gold nano-/microwaveguides by the interference with photonic modes in the surrounding active dielectrics// *Nanophotonics*. – 2017. – V.6. – P. 1109.
12. Tanaka K., Plum E., Ou J. Y., Uchino T., Zheludev N. I. Multifold Enhancement of Quantum Dot Luminescence in Plasmonic Metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105. – P. 227403.
13. Meinzer N., Ruther M., Linden S., Soukoulis C. M., Khitrova G., Hendrickson J., Olitzky J. D., Gibbs H. M., Wegener M. Arrays of Ag split-ring resonators coupled to InGaAs single-quantum-well gain /// *Opt. Express*. – 2010. – Vol. 18. – P. 24140.
14. Поддубный А. Н. Распространение, локализация и излучение света в наноструктурах и метаматериалах: дис. ... док. физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург., 2010.
15. Bergman D. J., Stockman M. I. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90. – P. 027402-1.
16. Zhou W., Dridi M., Suh J. Y., Kim C. H., Co D. T., Wasielewski M. R., Schatz G. C., Odom T. W. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays // *Nat Nano*. – 2013. – V. 8, № 7. – P. 506-511.
17. Hakala T. K., Rekola H. T., Väkeväinen A. I., Martikainen J.-P., Nečada M., Moilanen A. J., Törmä P. Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice // *Nature Commun.* – 2017. –V. 8. – P. 1-7.
18. Khartsev S. I., Grishin M. High performance latching-type luminescent magneto-optical photonic crystals// *Optics Letters*. – 2011. – V.36. – P. 2806.
19. Sihvova A. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. – IET, 1999.
20. Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species// *Chem. Rev.* – 2008. – V.108. – P. 462–493.

21. Lozano G., Louwers D., Rodriguez S., Murai Sh. Plasmonic for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources//Light: Science and Applications. – 2013. – V.2. – P. 1.
22. Rosenblatt D., Sharon A., Friesem A. Resonant Grating Waveguide Structures// IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS. – 1997. – V.33. – P. 2038
23. Rodriguez S. R. K., Abass A., Maes B., Janssen O. T. A., Vecchi G. and Rivas J. Coupling Bright and Dark Plasmonic Lattice Resonances//PHYSICAL REVIEW X. – 2011. – V.1. – P. 021019-1.
24. Hellen E. H, Axelrod D. Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces// J. Opt. Soc. Am. B. – 1987. – V.4. – P.337.