

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кройчук Мария Кирилловна

**Генерация третьей оптической гармоники
и усиление фотолюминесценции квантовых точек
в полупроводниковых кластерах наночастиц
с резонансами типа Ми**

1.3.19 — лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор А.А. Федянин

Москва — 2023

Работа выполнена на кафедре нанофотоники физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Федянин Андрей Анатольевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Головань Леонид Анатольевич**
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники, профессор

Макаров Сергей Владимирович
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», физический факультет, главный научный сотрудник

Мелентьев Павел Николаевич
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 18 мая 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.4 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С. А. Ахманова.

E-mail: diss.sov.31@physics.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.4/2440/>.

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.013.4,
кандидат физико-математических наук

А. А. Коновко

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию нелинейно-оптических эффектов в кластерах полупроводниковых наночастиц с резонансами типа Ми, а также их взаимодействия с излучением квантовых точек. Изучается генерация третьей оптической гармоники (ТГ) при возбуждении олигомеров из четырех (квадрумер) или трех (тример) наночастиц из аморфного кремния (α -Si) линейной (ЛП) или азимутальной (АП) поляризациями лазерного импульса. Особое внимание уделяется рассмотрению оптической связи наночастиц в ближнем поле, в результате которой возникают коллективные резонансы в спектре рассеяния наноструктур. Отдельно рассматривается влияние коллективных оптических мод полупроводниковых олигомеров на эффективность фотолюминесценции (ФЛ) квантовых точек (КТ) из арсенида индия (InAs), расположенных в объеме олигомеров из арсенида галлия (GaAs).

Актуальность выбранной темы обусловлена активным использованием наночастиц субволнового размера для управления оптическим излучением на нанометровых масштабах. При этом реализация новых активных устройств нанофотоники, способных контролируемо управлять светом, требует разработки структур с высокой эффективностью нелинейно-оптического отклика. В частности, для преобразования частоты света могут быть использованы эффекты генерации оптических гармоник. Для усиления нелинейных эффектов на субмикронных масштабах активно применяется усиление электрических полей в металлических структурах за счет их резонансного оптического отклика. Однако, наблюдаемая эффективность нелинейного частотного преобразования в плазмонных наноструктурах остается небольшой, порядка $\sim 10^{-11}$, главным образом за счет омических потерь.

На смену металлическим аналогам пришли материалы с высоким показателем преломления, которые будут исследоваться в рамках данной работы. Известно, что в полупроводниках и диэлектриках могут возбуждаться электрические и магнитные резонансы типа Ми. Спектральное положение резонансов зависит от материала, геометрических размеров объектов и их взаимного расположения. При сближении резонансных наночастиц между ними может возникать ближнепольное взаимодействие, проявляющееся в изменении или усилении нелинейно-оптического отклика наноструктур и возникновении резонансов типа Фано в спектрах рассеяния. Это происходит благодаря возбуждению в кластерах наночастиц коллективных оптических мод. Поскольку оптический отклик олигомеров наночастиц обладает узкими спектральными особенностями, данные системы имеют широкую область применения: от детектирования в медицине до сбора солнечной энергии. Однако, коллективные моды, приводящие к возникновению Фано-резонансов, сложно выделить и исследовать в линейном отклике без прямых измерений локальных полей, что за-

метно усложняет изучение подобных систем. Возможность исследовать локальное взаимодействие наночастиц в дальнем поле по модуляции интенсивности сигнала ТГ будет впервые рассмотрено в настоящей диссертации. В наночастицах с высоким показателем преломления в спектральной области магнитного дипольного резонанса типа Ми происходит сильная локализация поля в объеме наноструктуры, что, соответственно, приводит к росту эффективности нелинейного отклика, в свою очередь чувствительного к распределению электромагнитного поля в объеме образцов.

Наиболее эффективно коллективные моды олигомеров возбуждаются в том случае, когда симметрия пучка совпадает с симметрией оптической моды. Например, теоретически показано, что при освещении системы нормально падающими АП пучком возможно возбуждение коллективной магнитной моды наносистемы. Данная мода характеризуется сильной локализацией электромагнитного поля в объеме образца, что перспективно для нелинейной оптики. Однако, экспериментальное возбуждение коллективной оптической моды одиночного полупроводникового кластера из четырех наночастиц нормально падающим лазерным импульсом и ее влияние на интенсивность ТГ до сих пор не исследовалось.

Важной областью применения полупроводниковых наночастиц с высоким показателем преломления является их объединение с квантовыми источниками фотонов, например КТ, для изменения оптических свойств последних. Ми-резонансные структуры действуют как наноантенны, изменяя исходно симметричную картину излучения КТ, увеличивая тем самым количество фотонов, достигающих детектора. С другой стороны, наличие коллективных мод диэлектрических структур влияет на количество фотонов, поглощаемых КТ, и, следовательно, на интенсивность их ФЛ. Таким образом, объединение КТ с олигомерами наночастиц с резонансами типа Ми позволяет контролировать интенсивность источников фотонов на наномасштабе. Важно отметить, что всестороннее исследование влияния коллективных мод полупроводниковых олигомеров на измеряемую интенсивность ФЛ КТ проводится в рамках настоящей работы, насколько известно, впервые.

Степень разработанности темы говорит о практической важности исследования и позволяет выработать всесторонний взгляд на проблему и подходящую методологию для получения решения. Однако, остаются аспекты, требующие дальнейшего научного изучения.

Цели и задачи

Цель диссертационной работы состоит в экспериментальном исследовании особенностей генерации третьей оптической гармоники от изолированных кластеров полупроводниковых наночастиц с резонансами типа Ми при различных условиях их

возбуждения, а также изучении фотолюминесценции квантовых точек при использовании олигомеров из материала с высоким показателем преломления и коллективных оптических мод в них.

Задачи, сформулированные в рамках поставленной цели, следующие.

1. Экспериментальное обнаружение, численное исследование и теоретическое обоснование анизотропии сигнала третьей оптической гармоники от полупроводниковых олигомеров с различной геометрической симметрией.
2. Исследование эффекта усиления генерации третьей оптической гармоники от изолированных полупроводниковых олигомеров при возбуждении в них коллективной магнитной моды нормально падающим азимутально поляризованным лазерным пучком.
3. Исследование влияния коллективных резонансов в полупроводниковых олигомерах на измеряемую фотолюминесценцию квантовых точек, помещенных в объем образцов.

Научная новизна работы состоит в следующем.

1. Экспериментально обнаружена азимутальная зависимость от вращения поляризации интенсивности третьей оптической гармоники в олигомерах их трех и четырех наночастиц из аморфного кремния, что ранее демонстрировалось только для плазмонных систем. Получено значение модуляции интенсивности и показана зависимость периода модуляции интенсивности нелинейного отклика от симметрии экспериментального образца. Систематически исследовано влияние взаимодействия наночастиц в ближнем поле на возникновение эффекта.
2. Обнаружено увеличение интенсивности третьей оптической гармоники от изолированных кремниевых квадрумеров при их возбуждении нормально падающим азимутально поляризованным лазерным пучком относительно неструктурированного материала и других поляризаций накачки. Показано, что на рост интенсивности нелинейного отклика влияет возникновение в олигомере коллективной магнитной моды, ранее исследованной только для массивов нанообъектов и линейной поляризации накачки. Коллективная магнитная мода характеризуется локализацией электромагнитного поля в объеме образца на длине волны накачки.
3. Показано усиление фотолюминесценции квантовых точек при их возбуждении на длинах волн коллективных резонансов полупроводниковых нанокластеров

из арсенида галлия. Предложено использовать олигомеры как наномантенны для излучения квантовых точек для улучшения сбора полезного сигнала.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в потенциальном использовании полученных результатов для разработки и создания оптических устройств на основе полупроводниковых наночастиц. Зависимость интенсивности ТГ от длины волны и поляризации возбуждающего излучения может быть использована для создания фотонных наноразмерных частотных преобразователей. Кроме того, полученные результаты можно применить для детектирования и анализа поведения микроскопических систем, а также ближнепольных эффектов в них с помощью нелинейно-оптических методов. Усиление ФЛ КТ в нанорезонаторах поможет повысить эффективность однонаправленных наномантенн, в том числе однофотонных источников с оптической накачкой.

Методология диссертационного исследования

В работе используются следующие методы исследования.

- Для исследования генерации третьей оптической гармоники использовалась экспериментальная установка нелинейно-оптической микро-спектроскопии в схеме на пропускание, позволяющая производить картирование сигнала ТГ, а также изменять тип и вращать поляризацию возбуждающего излучения.
- Для проведения экспериментов с квантовыми точками применялась установка микро-фотолюминесценции в схеме на отражения, в которой образцы помещались в гелиевый криостат проточного типа.
- Оптическая характеристика образцов проводилась на установках линейной спектроскопии в схеме на пропускание или спектроскопии рассеяния в темном поле в схеме на отражение.
- Геометрия образцов исследовалась при помощи оптической, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.
- Численные расчеты распределения электромагнитных полей и линейных оптических спектров были проведены методом конечных разностей во временной области.
- Численные расчеты нелинейного отклика образцов и спектров фотолюминесценции КТ были проведены методом конечных элементов.

Личный вклад

Личный вклад автора является определяющим и включает в себя проведение аналитических и численных расчетов, сборку и юстировку экспериментальных установок, автоматизацию измерений, получение и обработку экспериментальных данных. Все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

Объект и предмет исследования

В роли объектов исследования в данной работе выступают изолированные кластеры из трех или четырех наночастиц из полупроводниковых материалов (α -Si, GaAs), квантовые точки интегрированные в объем наноструктурированных систем и коллективные резонансы на основе мод Ми-типа. Предметом исследования являются эффекты генерации третьей оптической гармоники в олигомерах из материалов с высоким показателем преломления и фотолюминесценции квантовых точек, объединенных с близко расположенными наночастицами.

Положения, выносимые на защиту:

1. ТГ от олигомеров близко расположенных наночастиц из α -Si в дальнем поле обладает анизотропией относительно вращения поляризации возбуждающего излучения на длине волны МД резонанса, повторяющей симметрию экспериментальных образцов. Модуляция интенсивности ТГ достигает 45%.
2. Возбуждение коллективных магнитных мод в квадрумерах азимутально поляризованным излучением вблизи МД резонанса наночастиц приводит к увеличению генерации ТГ. Для образцов из α -Si экспериментальное увеличение интенсивности ТГ составляет два порядка величины по сравнению с неструктурированной пленкой или линейной поляризацией возбуждающего пучка.
3. Возбуждение коллективных резонансов в квадрумерах из близко расположенных наночастиц из GaAs приводит к увеличению измеряемой интенсивности ФЛ КТ, помещенных в объем образца, при накачке КТ ниже порога насыщения. Для АП накачки численное усиление ФЛ КТ относительно неструктурированной пленки достигает четырехсот раз.

Достоверность результатов

Результаты, представленные в настоящей работе, были получены на современном экспериментальном оборудовании, воспроизводятся при повторении измерений, на-

ходятся в согласии с результатами расчетов и не противоречат существующим литературным данным. Результаты численного моделирования сохраняются при уменьшении шага сетки и замене программного пакета. Методология расчетов согласуется с известными научными подходами. Указанные факторы свидетельствуют о высокой степени достоверности представляемых результатов.

Апробация работы

Результаты настоящей диссертации представлены в 7 докладах на международных научных конференциях: Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), The Third International School on Quantum Technologies, Russian-German Week of the Young Researcher, The Second International School on Quantum Technologies, 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2019, SPIE Photonics Europe 2018, International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO - 2017.

Результаты работы опубликованы в 9 работах [A1-A9], включающих в себя 3 статьи в рецензируемых научных журналах [A1-A3], индексируемых Web of Science и Scopus. В рамках работы над диссертацией получен патент [П1]

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа включает в себя Введение, Основную часть в виде 4-х глав (обзор литературы и 3 оригинальные главы), Заключение, содержащее выводы, и Список литературы. Общий объём диссертации – 127 страниц, включая 87 рисунков. Библиография включает 91 наименование на 8 страницах.

Содержание работы

Первая глава содержит обзор литературы по основным свойствам и применению структур из полупроводниковых наночастиц с резонансами типа Ми. Изложены линейные и нелинейные оптические свойства диэлектрических олигомеров при освещении систем лазерными импульсами с линейной поляризацией, а также экспериментальные способы их исследования. Рассмотрены также цилиндрические векторные пучки с азимутальной поляризацией, как альтернатива Гауссовым пучкам, для возбуждения и изучения коллективных оптических мод нанобъектов. Отдельное внимание уделено взаимодействию квантовых точек с наночастицами. **Вторая глава** посвящена обнаружению и изучению анизотропии сигнала ТГ от олигомеров наночастиц из аморфного кремния с различной геометрической симметрией. Изолированная полупроводниковая система: мономер, тример или квадрумер, освещается нормально падающим инфракрасным фемтосекундным лазерным лучом. Кремний обладает отличной от нуля нелинейной восприимчивостью третьего порядка, поэтому в материале олигомеров начинается генерация ТГ, зависящая от оптических мод типа Ми нанобъекта. Интенсивность ТГ измеряется для разных углов ориентации образца. Нелинейная анизотропия проявляется в виде периодических особенностей интенсивности ТГ, что может быть связано с наличием некоторых ненулевых компонент в тензоре эффективной нелинейной поляризуемости $\chi^{(3),eff}$. Нелинейная поляризуемость связывает поляризацию на длине волны третьей гармоники $P^{(3)}(3\omega)$ и поле накачки $E(\omega)$: $P^{(3)}(3\omega) = \chi^{(3),eff}(3\omega = \omega + \omega + \omega):E(\omega)(\omega)(\omega)$.

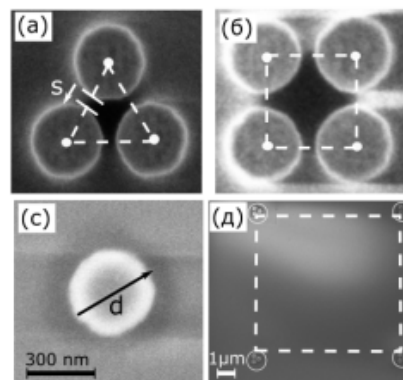


Рис. 1: Полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения экспериментальных образцов, где где s – расстояние между границами дисков в структуре, d – диаметр отдельного диска; Γ – характерное расстояние между олигомерами. Показаны тример - три близко расположенных нанодиска в форме равностороннего треугольника (а), квадрумер - четыре нанодиска в вершинах квадрата (б), мономер - одиночная частица (с) и изображение нескольких образцов в массиве (д)

Экспериментальные образцы изготовлены в Австралийском национальном университете и состоят из тонкой пленки гидрогенизированного аморфного кремния, осажденной на покровное микроскопическое стекло из плавленого кварца толщиной 170 мкм. При изготовлении образцов применялись методы плазменно-химического осаждения из газовой фазы, электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления. На рисунке 1 показаны изображения экспериментальных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. В работе будут рассматриваться 3 типа образцов тример (Рис. 1(а)), квадрумер (Рис. 1(б)) и отдельный нанодиск - мономер (Рис. 1(с)). Образцы упакованы в массивы (Рис. 1(д)) из десятков олигомеров с расстоянием 10 мкм между соседними. Каждый массив характеризуется определенным типом образцов, диаметром (d) и расстоянием между частицами в нанокластере (s). При этом высота (h) и период (T) остаются постоянными. Олигомеры с $T = 10$ мкм считаются изолированными для излучения накачки, имеющего диаметр перетяжки в фокусе ≈ 3 мкм. Расстояние между дисками в отдельном тримере варьировалось от 100 нм до 400 нм с шагом 100 нм. Средний диаметр нанодисков составляет $d \approx 280$ нм, а высота $h = 260 \pm 5$.

Для экспериментальных исследований в данной главе были выбраны образцы со следующими геометрическими параметрами: для тримера $s = 50 \pm 5$ нм, $d = 280 \pm 5$ нм, $h = 260 \pm 5$; для квадрумера $s = 70 \pm 5$ нм, $d = 270 \pm 5$ нм, $h = 260 \pm 5$. Образцы выбраны на основе численного и экспериментального исследования их линейного оптического отклика на предмет возбуждения магнитного дипольного резонанса типа Ми, необходимого для усиления генерации третьей оптической гармоники.

Первая часть главы посвящена описанию экспериментальной установки микроспектроскопии ТГ (Рис. 2) и особенностей методики измерений. Для экспериментов по генерации ТГ от изолированных олигомеров использовалось излучение иттербиевого твердотельного фемтосекундного лазера (ТеМа) с центральной длиной волны $\lambda = 1050$ нм и длительностью импульса $t = 150$ фс, модулированное оптическим прерывателем на частоте 290 Гц. Установка для нелинейной микроскопии образцов имела два плеча: основной канал с исследуемой структурой и канал сравнения с неструктурированной пленкой аморфного кремния. Основной канал состоял из фокусирующего объектива с $NA = 0.85$, образца на автоматической XYZ-платформе, и собирающего объектива с $NA = 0.45$, со-фокусного с первым. Была реализована возможность вращения образца на 360° . Нелинейный сигнал с обоих каналов детектировался фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), показания которого обрабатывались синхронным усилителем, связанным с оптическим прерывателем. Таким образом, снижался уровень шума в обрабатываемом сигнале. Перед фотоэлектронным умножителем располагался набор фильтров BG39, пропускающих сигнал только

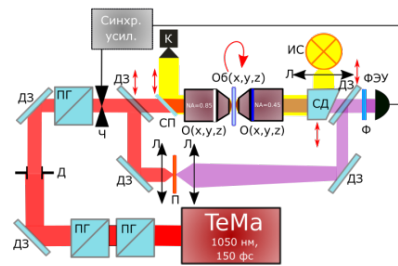


Рис. 2: Принципиальная схема экспериментальной установки для нелинейной микроскопии: ТеМа – иттербиевый твердотельный фемтосекундный лазер; ПГ – призма Глана; З – металлическое зеркало; Ч – оптический прерыватель, О – объективы с различными числовыми; Об(x,y,z) – образец на держалке с возможностью механического вращения на 360° , помещенный на трехкоординатную платформу с автоматическим управлением (Sigma Koki); Д – диафрагма, Л – линзы с различными фокусными расстояниями; СП – стеклянная пластинка (убиралась при измерениях); К – КМОП камера; ИС – источник света, лампа накаливания; СД – светоделитель 1:1 (убиралась при измерениях); Ф – набор фильтров для детектирования излучения на частоте третьей оптической гармоники; П – неструктурированная пленка кремния.

на частоте ТГ.

Первая часть нелинейной микроскопии состояла из правильного наведения на центр образца. С помощью трехкоординатной автоматизированной платформы совмещалось изображение исследуемой структуры и изображение пучка накачки на камере. При этом образец перемещался в зазоре между двумя объективами, в то время как последние оставались неподвижными. Далее проводилась более тонкая настройка положения образца относительно лазерного пучка и относительно фокальной плоскости объективов по увеличению интенсивности ТГ. После достижения максимума сигнала ТГ начинался второй этап нелинейного эксперимента: автоматизированный процесс сканирования образца с шагом 100 нм. Образец перемещался между двумя объективами в плоскости, перпендикулярной направлению распространения лазерного импульса. Таким образом, находился наибольший сигнал ТГ и получались микроскопические нелинейные карты образцов, благодаря которым можно визуализировать отклик отдельных олигомеров на состояние поляризации волны накачки. После завершения сканирования снимался сигнал ТГ с канала сравнения, с помощью которого контролировалась стабильность работы лазера. Данные, полученные из основного канала, нормировались на сигнал ТГ из канала сравнения. Эксперимент повторялся 5 раз. Далее для экспериментов, требующих поворот образца относительно фиксированного направления поляризации излучения лазерной накачки, снова строилось изображение структур на камере, и осуществлялся механический поворот образца на 10° . После завершения поворота описываемый выше

процесс повторялся. При обработке экспериментальных зависимостей проводилась нормировка полученных результатов на максимум интенсивности для каждого образца, чтобы сфокусироваться на форме зависимости и глубине модуляции. Случай $\theta = 0$ соответствует электрическому полю накачки параллельному стороне либо тримера, либо квадрумера.

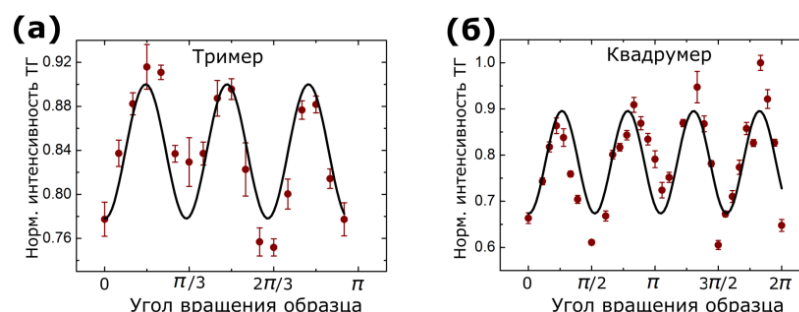


Рис. 3: Микроскопия ТГ тримера (а) и квадрумера (б) — интенсивность ТГ образцов в зависимости от азимутального угла. Сплошные черные кривые показывают Фурье аппроксимацию экспериментальных результатов.

Вторая часть главы посвящена экспериментальному исследованию азимутальной анизотропии интенсивности ТГ, а также численному и аналитическому подтверждению качества полученных результатов. Экспериментальные зависимости представлены на Рис. 3 красными точками (а) для тримера и (б) для квадрумера. Поскольку каждая точка является усреднением по нескольким соседним экспериментальным образцам красными штрихами показана статистическая ошибка измерений без учета операционных погрешностей. Черные кривые на рисунке - это Фурье аппроксимация эксперимента, в которой оставлены только основные гармоники. Образцы являются резонансными для длины волны накачки $\lambda = 1050$ нм. Это значит, что МД резонанс как тримера, так и квадрумера находится на длине волны $\lambda = 1050$ нм, и сигнал ТГ максимален.

Видно, что при повороте на 180° зависимость ТГ резонансного тримера от угла поворота образца имеет три пика. Наблюдается модуляция нелинейного сигнала порядка 20%. Зависимость для резонансного квадрумера 3(б) имеет симметрию C_4 . Зависимость сигнала ТГ от угла поворота образца обладает 4-мя равновеликими максимумами при повороте всего образца на 360° , что повторяет собственную симметрию структуры. Модуляция сигнала $\approx 45\%$, что больше чем для тримера, что связано с количеством взаимодействующих наночастиц. Сравнивая графики на рисунках 3(б) и 3(а), можно сказать, что симметрия нелинейного сигнала в резонансном случае зависит от геометрии взаимного расположения нанодисков в олигомере и позволяет показывать взаимодействие наночастиц в ближнем поле в дальнем без

использования ближнеполюсных техник. Кроме того, вращая поляризацию, можно управлять интенсивностью нелинейного преобразования. Важно также отметить, что исследуемые образцы изготовлены из аморфного кремния. Данный материал не обладает кристаллической структурой. Нелинейная восприимчивость аморфного кремния является изотропной, поэтому на показанные выше экспериментальные зависимости особенности материала влияния не оказывает.

Завершающим шагом для доказательства влияния взаимодействия наночастиц в структуре на анизотропию ТГ стало исследование одиночной изолированной частицы из аморфного кремния. С резонансным образцом были проведены эксперименты по аналогии с тримером и квадрумером. Как и ожидалось, зависимость интенсивности ТГ от вращения мономера является изотропной. В рамках данной главы была также экспериментально показана изотропность линейного отклика, тримера и квадрумера, то есть невозможность обнаружить локальное взаимодействие наночастиц и симметрию структуры, используя только линейную оптику.

Экспериментальные результаты аппроксимировались кривыми с определенным периодом. Период был выбран на основе аналитических формул, вывод которых представлен в диссертации. Для тримера интенсивность ТГ пропорциональна $\sin 6\theta$:

$$I_{\text{ТГ}} \propto A - B \sin(6\theta + \varphi_0). \quad (1)$$

A - это константа вида $A(\chi_{xxxx}^{(3),eff}, \chi_{xxyy}^{(3),eff}, \chi_{yyxx}^{(3),eff}, \dots)$; B - это тоже константа, причем отвечающая за возникновение компоненты ТГ перпендикулярной поверхности подложки $2B = \chi_{zxxx}^{(3),eff} = -\chi_{zxyy}^{(3),eff} = -\chi_{zyxy}^{(3),eff} = -\chi_{zyyx}^{(3),eff}$. Для квадрумера зависимость получилась более сложной, но после ряда допущений и преобразований ее удалось свести к

$$I_{\text{ТГ}} \propto A - B \sin 4\theta. \quad (2)$$

A константа, отвечающая за изотропный нелинейный вклад, а B - константа из сложной комбинации нелинейных восприимчивостей. **Третья глава** посвящена обнаружению усиления третьей оптической гармоники от квадрумера кремниевых наночастиц с резонансами типа Ми при возбуждении коллективной оптической магнитной моды азимутально поляризованными векторными пучками. На образец перпендикулярно подложке падает сильно сфокусированный инфракрасный фемтосекундный лазерный импульс с длительностью 140 фс, шириной спектра 10 нм и центральной длиной волны, перестраиваемой от 930 нм до 1050 нм. По аналогии с предыдущей главой контролируется поляризация излучения, возбуждающего олигомер. Однако, основное внимание уделяется векторным пучкам с АП вместо вращения ЛП. Варьируя поляризацию пучка накачки, можно регулировать тип возбуждаемых собственных мод олигомеров и, тем самым, изменять локальное распределение

поля внутри кластера, характеризуемое коэффициентом локализации $L(\omega)$. Максимальная мощность ТГ соответствует наибольшему $L(\omega)$, поскольку источник ТГ поляризации $P(3\omega)$ пропорционален кубу коэффициента локализации. При накачке азимутальной поляризацией в структуре возбуждаются коллективные магнитные диполи, колеблющиеся перпендикулярно плоскости нанодисков. При этом по "правилу буравчика" электрическое поле возбуждается вокруг магнитного диполя в объеме наночастиц и сильно локализуется в структурах. Это приводит к увеличению результирующего поля ТГ. В качестве экспериментальных образцов используются структуры, описанные в предыдущей главе.

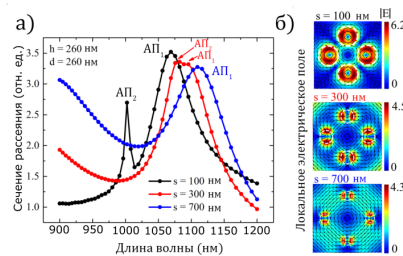


Рис. 4: Численные спектры изолированного кремниевого квадрумера с различным расстоянием между нанодисками для возбуждения КММ при нормальном падении. (б) Распределения электрического поля в центре поперечного сечения ху квадрумера, рассмотренного в (а), на длине волны КММ при возбуждения АП при нормальном падении. Цвет указывает нормированную величину электрического поля, а белые пунктирные кружки показывают положение нанодисков.

В первой части работы численно исследовались коллективные моды, возбуждаемые в квадрумере излучением с разной поляризацией. При освещении ЛП спектр имеет один широкий пик на длине волны порядка 950 нм, похожий на спектр одиночного нанодиска. Пик соответствует МД типа Ми. Для АП спектр состоит из двух пиков разной ширины и интенсивности рассеяния, которые обозначены на рисунке 4(а) как $АП_1$ и $АП_2$. Были рассчитаны распределения электрического поля квадрумера (Рис. 4(б)). Рассматривалась плоскость параллельная стеклянной подложке и проходящая через середину его высоты. Поле в сечении нормировалось на интенсивность падающего поля. Кругами на рисунке обозначены нанодиски. Для $АП_1$ в спектре рассеяния поле сосредоточено вдоль границы наночастиц, которая ближе к соседней. Данная мода преимущественно состоит из магнитной квадрупольной моды. Наиболее интересен случай $АП_2$, распределение электрического поля для которого показано на Рис. 4(б). Поле распределено между нанодисками, повторяя распределение поля в пучке накачки, и локализовано преимущественно внутри нанодисков. В данной конфигурации нанодиски ведут себя как магнитные диполи, в которых колебание магнитного происходит перпендикулярно подложке. Возбуждается

коллективная магнитная мода (КММ), которая обсуждалась в обзоре литературы. КММ эффективно возбуждается АП излучением из-за совпадения мультипольной структуре моды и пучка

Важно заметить, что, меняя соотношение сторон наночастиц и расстояние между ними, можно осуществлять подстройку спектрального положения АП₂ моды. С увеличением расстояния между наночастицами взаимодействие между ними уменьшается, и коллективная АП₂ мода спектрально перекрывается с модой АП₁ (Рис.4а, б, $s=300$ нм). Их становится трудно различить, особенно по линейному отклику олигомеров. Когда параметр s достигает значения 500 нм, нанодиски начинают вести себя как независимые нанообъекты. Независимый МД резонанс проявляется в виде пика в спектре рассеяния, форма и спектральное положение которого не меняются при дальнейшем увеличении расстояния между дисками.

Вторая часть работы касается экспериментального исследования влияния возбуждения КММ на интенсивность ТГ. Для проведения нелинейной микроскопии при возбуждении образцов векторными пучками была видоизменена установка нелинейной микроскопии, описанная во второй главе диссертации. На место призмы Глана устанавливался жидкокристаллический преобразователь поляризации фирмы ARCoptix, который из пучка с линейной поляризацией определенного направления делал пучок с азимутальным или радиальным направлением поляризации. В результате на КМОП-камере, расположенной непосредственно за преобразователем поляризации, было получено изображение векторного пучка с азимутальной поляризацией (Рис. 5(а)). Пучок имеет характерную форму распределения интенсивности в виде тора; дефектная линия отсутствует. Для дальнейшего описания качества пучка после поляризатора была поставлена призма Глана, которая вращалась с шагом 10^0 . Были получены симметрично расположенные относительно центра тора секции (Рис. 5(б)), что говорило о том, что полученное распределение поляризации действительно является азимутальным (радиальным). Стрелками (Рис. 5(б)) показано направление линейной поляризации электрического поля в изображенной области.

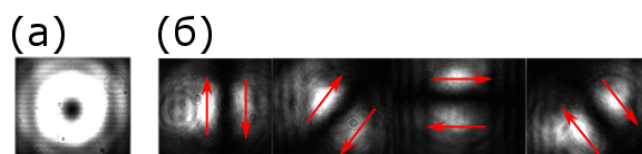


Рис. 5: Изображение векторного пучка на КМОП-камере. (а) Изображение пучка с азимутальной поляризацией; (б) изображение пучка на камере после прохождения через анализатор.

Основной результат третьей главы показан на рисунке 6 в виде измеренных на ви-

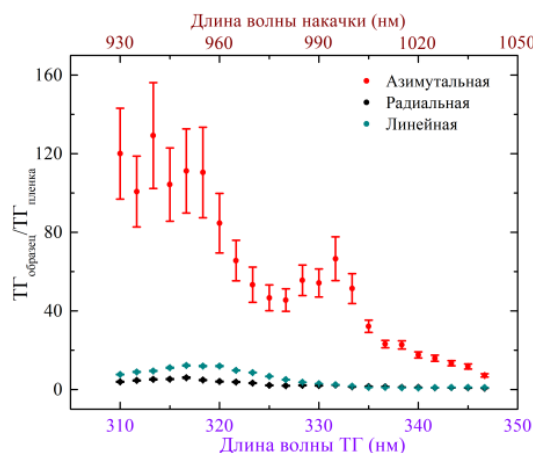


Рис. 6: Экспериментальные спектры интенсивности ТГ для квадрумера нанодисков из аморфного кремния нормированные на интенсивность ТГ от неструктурированной пленки для линейной поляризации (зеленые точки), азимутальной поляризации (красные точки) и радиальной поляризации (черные точки) света при нормальном падении.

доизмененной установке из второй главы (Рис. 2) спектров интенсивности ТГ квадрумера при возбуждении АП, РП и ЛП излучением. Как и было предсказано при анализе локальных полей, значительного увеличения мощности ТГ для РП накачки не наблюдается (Рис. 6, черные точки) даже в спектральной окрестности МД резонанса ($\lambda=960$ нм).

Рассмотрим случай ЛП. Направление поляризации ЛП накачки сохранялось вдоль стороны квадрумера. При таких экспериментальных условиях достигается 12-кратное усиление ТГ по сравнению с неструктурированной пленкой аморфного кремния (Рис.6, зеленые точки) для накачки на длине волны 950 нм, что с хорошей точностью соответствует возбуждению МД резонанса. Важно отметить, что форма спектра ТГ повторяет спектр рассеяния образца. Принимая во внимание модуляцию интенсивности ТГ, описанную в предыдущей главе, максимальное усиление нелинейного сигнала, получаемое при поляризации, параллельной диагонали олигомера, может быть дополнительно увеличено примерно на 15%. Когда длина волны накачки далека от спектральной области МД моды, интенсивности ТГ для ЛП и РП пучков почти одинаковы и стремятся к нулю.

Красные точки на рисунке 6 показывают спектр усиления интенсивности ТГ для квадрумера, возбуждаемого АП лучом. В спектре идентифицируются два пика с резонансами около $\lambda_1=990$ нм и $\lambda_2=940$ нм. Согласно численному анализу распределения электрического поля на длине волны ТГ λ_2 связано с возбуждением КММ и проявляется в 120-кратном повышении эффективности преобразования ТГ по срав-

нению с пленкой неструктурированного кремния. λ_1 соответствует АП₁-резонансу квадрумера при накачке АП лучом и сопровождается 65-кратным усилением сигнала по сравнению с неструктурированной пленкой α -Si. Видно, что во всем спектральном диапазоне интенсивность ТГ для АП выше ЛП и РП случаев. Общий максимум сигнала ТГ экспериментально наблюдается для КММ, где нормированная интенсивность ТГ в два раза превышает нелинейный сигнал в коллективной квадрупольной моде при возбуждении АП пучком и превышает мощность ТГ в МД резонансе при возбуждении ЛП лучом на 2 порядка.

В рамках работы экспериментально проверили, что наблюдаемый эффект увеличения интенсивности ТГ возникает именно за счет коллективного взаимодействия наночастиц в олигомере и не будет проявлять при освещении разной поляризацией кремниевой пленки без частиц. Были измерены спектры ТГ от неструктурированной пленки аморфного кремния той же толщины, что и образцы ($h = 260 \pm 5$ нм). Условия эксперимента не менялись и полностью повторяли работу с образцами. Мощность лазерного излучения оставалась постоянной, для чего для каждой спектральной точки мощность проверялась на измерителе мощности и подстраивалась. Усиления интенсивности ТГ от пленки не наблюдается как для РП, так и для АП. Для мономера отсутствие резонанса для АП было проверено численно.

В **четвертой главе** рассмотрено влияния коллективных резонансов в квадрумеров из Ми-резонансных материалов на измеряемую ФЛ КТ в объеме образцов. Интенсивность излучения КТ зависит от взаимодействия двух эффектов. Первый - это их взаимодействие с нанорезонаторами на длине волны их ФЛ, что приводит к увеличению направленности излучения КТ и, таким образом, к увеличению количества фотонов, захваченных линзой объектива. Определим эту величину как коэффициент K_α . Коэффициент K_α возникает из-за сильного влияния геометрических параметров резонатора и спектрального положения накачки на направленность излучения КТ. Второй эффект касается количества фотонов, поглощаемых КТ, которое чувствительно к фактору локализации электрического поля в объеме наночастиц $L(\lambda)$, который, в свою очередь, зависит от типа возбужденной моды в олигомере на длине волны поглощения КТ.

Экспериментальные образцы были изготовлены нашими коллегами из ФТИ имени А. Ф. Иоффе в Санкт-Петербурге по рассчитанным мной геометрическим параметрам структур: диаметру и высоте наночастиц, расстоянию между соседними наночастицами. Для изготовления экспериментальных образцов последовательно применялись следующие методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевая литография и реактивное ионное травление. В данной главе рассматривалась система, состоящая из КТ из InAs внутри изолированных олигомеров – квадрумеров нанопилондров из GaAs, выращенных на подложке из GaAs. Было осуществлено

возбуждение МДР квадрумера с высоким $L(\lambda)$ излучением с ЛП, как обсуждалось в предыдущих главах. Это привело к усилению поглощения фотонов накачки КТ и повышению эффективности излучения КТ. Также удалось подобрать геометрические параметры олигомера таким образом, чтобы МДР пересекался со спектром излучения КТ. Это привело к дополнительному увеличению измеренной интенсивности ФЛ за счет повышения ее направленности. Экспериментальные результаты были проанализированы с помощью численного моделирования.

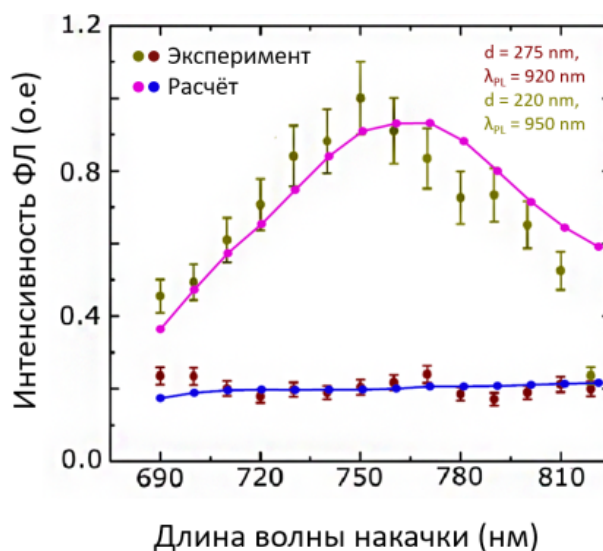


Рис. 7: Экспериментальная мощность фотолюминесценции, нормированная на максимальное значение для резонансных: $d \approx 220$ нм (желтый) и нерезонансных: $d \approx 260$ нм (бордовый) образцов, измеренных для разных длин волн накачки и фиксированной длины волны излучения ФЛ (λ_{PL}) для каждого образца ($\lambda_{PL} = 950$ нм и $\lambda_{PL} = 920$ нм). Сплошными линиями отображен численный результат расчета ФЛ для квадрумеров с соответствующими размерами.

В первой части главы на установке μ -ФЛ экспериментально исследовалось усиление ФЛ КТ, возбуждаемых ЛП излучением при криогенных температурах (средняя температура 8 К). Образцы помещались в криостат He-flow ST-500-Attocube с XYZ пьезоподвижкой внутри, что позволяло оптимизировать и точно поддерживать положение выбранного квадрумера относительно лазерного пятна в течение нескольких часов. Для измерений μ -ФЛ использовалось оптическое возбуждение от перестраиваемой по спектру лазерной системы Mira 900, работающей в непрерывном режиме работы. В ходе эксперимента варьировалась длина волны накачки от 690 нм до 819 нм. Верхняя граница выбиралась таким образом, чтобы избежать резонансного и квазирезонансного режимов возбуждения КТ. Спектральный диапазон возбуждения выбирался в соответствии с особенностями излучения квантовых точек InAs и положения МД резонансов образцов. Падающее излучение фокусировалось в пятно

диаметром 3-4 мкм на образец. Отраженное от структуры излучение ФЛ собиралось и фокусировалось на входной щели спектрометра SP-2500 (Princeton Instruments). Для отсечки паразитного отражения излучения накачки от образца и оптических элементов непосредственно перед спектрометром размещался набор фильтров фирмы Semrock (F).

Были рассмотрены два типа образцов. Резонансный образец, у которого МД резонанс находился в спектральной окрестности длины волны возбуждения ФЛ КТ, а сами линии излучения не совпадали с какими-либо конкретными резонансами олигомера. Это делалось, чтобы исключить влияние увеличения коэффициента направленности на результат измерения интенсивности ФЛ КТ. Для нерезонансного квадримера МД резонанс был смещен от длины волны возбуждения, но при этом все еще оставался нерезонансным для излучения КТ. Для каждой экспериментальной точки изменялась длина волны накачки и измерялась интенсивность соответствующей линии. После получения полного спектра интенсивности линии процедура трижды повторялась. Финальные спектры представляют собой среднее арифметическое таких измерений, нормированное на максимальное значение. Увеличение интенсивности ФЛ для КТ, внедренных в резонансные квадримеры, достигало пятикратного значения (Рис. 7, желтые точки), в то время как для нерезонансного случая сигнал был изотропным и не проявлял значительной чувствительности к изменению длины волны возбуждения (Рис. 7, красные точки). Сплошными линиями показана численная мощность излучения КТ в изолированных квадримерах нанодисков из GaAs для ЛП возбуждения с разными длинами волн, изменяющимися в том же спектральном диапазоне, что и в эксперименте (Рис.7, синяя и фиолетовая кривые).

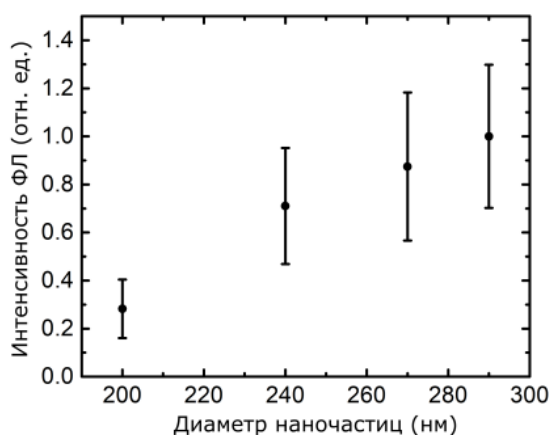


Рис. 8: Зависимость интенсивности ФЛ КТ изолированного квадримера от диаметра наночилиндров, нормированная на его максимальное значение.

Ми-резонансные квадримеры могут действовать как наноантенны для сигнала

ФЛ КТ. Излучение КТ теряет аксиальную симметрию, характерную для источника, расположенного в неструктурированном объеме, при пересечении с МД модой олигомера, увеличивая интенсивность излучения КТ, направленного в апертуру экспериментального объектива. Как было описано выше, при изменении диаметра наностолбика изменяется спектральное положение МДР и достигается случай, когда длина волны излучения КТ пересекается с МДР. При приближении спектрального положения МДР к длине волны ФЛ КТ увеличивается интегральная измеренная интенсивность ФЛ (Рис. 8) при возбуждении системы в надбарьерном режиме ($\lambda = 404$ нм). В ходе эксперимента освещалось несколько олигомеров из одного массива и снималось интегральное значение интенсивности. Процедура повторялась для пяти пространственных точек в массиве для каждого диаметра наностолбика, чтобы избежать эффектов связанных с особенностями конкретного образца. Далее интенсивность ФЛ усреднялась по полученным экспериментальным точкам для фиксированного диаметра. После чего процедура повторялась для массива с другим диаметром наностолбиков олигомера. Строилась зависимость интегральной интенсивности ФЛ КТ от диаметра наностолбика. Полученные значения делились на значение в точке с максимальной интенсивностью. Таким образом, демонстрировался рост интенсивности ФЛ между образцами при переходе от менее резонансного к более резонансному в смысле пересечения ФЛ КТ с МДР. Ошибка, показанная на графике, - это статистическая погрешность от усреднения по пяти образцам. Описанным способом было получено усиление ФЛ КТ в 3 раза при приближении МДР к линиям излучения КТ, что продемонстрировано на Рис. 8.

Во второй части главы было проведено численное моделирование усиления ФЛ КТ при возбуждении системы ЛП и АП светом. КТ внутри каждой наночастицы представлены точечными электрическими диполями, расположенными по высоте посередине нанодисков. Дипольный момент точечного источника, встроенного в нанорезонатор, пропорционален электрическому полю накачки, локализованному внутри частицы на определенной длине волны $d(\lambda_{pump}) \sim E_{loc}(\lambda_{pump})$, модулированному функцией Лоренца с максимумом на 950 нм согласно результатам анализа ФЛ квантовых точек InAs. Для симуляции интенсивности ФЛ КТ, выходящей из образца, мощность излучения диполей интегрировалась по замкнутой поверхности вокруг резонатора. Была получена величина $P_{dip}(\lambda_{pump}, \lambda_{PL})$, которая качественно характеризует интенсивность излучения КТ. Для анализа влияния нанорезонатора на интенсивность ФЛ $P_{dip}(\lambda_{pump}, \lambda_{PL})$ нормировалась на мощность излучения диполей, помещенных внутри неструктурированной пленки.

Для сравнения усиления ФЛ КТ для ЛП и АП возбуждения были построены карты ФЛ (Рис. 9). Цветом показана нормированная карта мощности ФЛ КТ $P_{norm}(\lambda_{pump}, \lambda_{PL})$. Красные линии на рисунке - это спектральное положение МДР

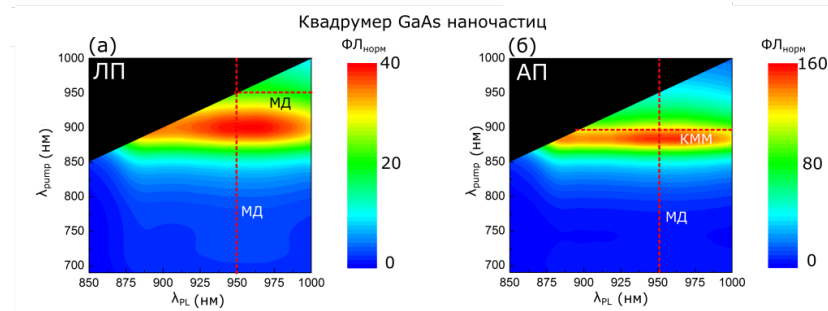


Рис. 9: Численные результаты μ -ФЛ КТ для различных поляризаций накачки. Численно полученное усиление ФЛ для линейной (а) и азимутальной (б) поляризаций излучения накачки для наночилиндров GaAs с КТ InAs на подложке GaAs.

и КММ, соответственно. Черная область - это часть зависимости, не являющаяся физически осмысленной. Для ЛП интенсивность ФЛ КТ в расчетах достигала 40-кратного усиления относительно подложки в спектральной окрестности МДР (Рис. 9(а)). Из-за большей локализации поля при возбуждении коллективных магнитных мод АП пучками можно добиться дополнительного увеличения мощности ФЛ КТ (Рис. 9(б)). Кроме того, с использованием АП можно экспериментально использовать сразу два эффекта усиления ФЛ КТ: рост поглощения накачки и улучшение сбора сигнала за счет направленности излучения КТ. КММ сдвинута от МДР в коротковолновую область спектра. Это позволяет достать резонанс излучением накачки и потом усилить направленность излучения за счет МДР, возбужденного уже квантовыми точками в квадрумере. Численно были подобраны такие геометрические параметры олигомера, чтобы МДР перекрывал со спектром излучения КТ, а их возбуждение независимо регулировалось светом АП. Когда длина волны накачки АП возбуждала КММ квадрумера ($\lambda_{\text{pump}} = 895$ нм), интенсивность ФЛ КТ достигала максимального значения на длине волны МДР, что было в 4 раза больше ЛП случая. Максимальное усиление мощности ФЛ КТ по сравнению с неструктурированной пленкой для АП достигло 160 раз.

Заклучение

Основные результаты диссертационной работы представлены ниже.

1. Экспериментально обнаружен и систематически исследован эффект модуляции интенсивности ТГ при азимутальном вращении линейно поляризованного возбуждающего излучения в плоскости олигомеров нанодисков из аморфного кремния. Показано, что для резонансного тримера интенсивность ТГ обладает вращательной симметрией шестого порядка и модуляция сигнала составляет 30%. Для квадрумера в спектральной области МД моды изменение интенсивности ТГ достигает 45% и имеют четыре равновеликих максимума при вращении поляризации на 360° . Для нерезонансных олигомеров и одиночных нанодисков модуляция интенсивности нелинейного отклика отсутствует.
2. Впервые экспериментально продемонстрировано усиление интенсивности ТГ от квадрумера наночастиц из аморфного кремния в 120 раз по сравнению с неструктурированной пленкой из того же материала при возбуждении векторными пучками. Показано, что эффект возникает из-за возбуждения коллективной магнитной дипольной моды нормально падающими азимутально поляризованными лазерными импульсами. Демонстрирована двукратная модуляция интенсивности ТГ при изменении длины волны накачки из-за переключения типа коллективных мод в олигомере. Кроме того, исследовано влияние типа поляризации на эффективность нелинейного преобразования. Таким образом, наблюдается рост интенсивности ТГ на два порядка при замене линейно поляризованной накачки на азимутально поляризованную.
3. Обнаружено усиление ФЛ КТ из InAs, помещенных в объем квадрумера из наночастиц арсенида галлия, в 5 раз при возбуждении системы линейно поляризованным излучением на длине волны МД резонанса типа Ми по сравнению с накачкой КТ вдали от оптических резонансов олигомера. Показано, что за счет увеличения направленности излучения КТ при взаимодействии с оптическими модами квадрумера детектируемая интенсивность излучения КТ растет в 5 раз. При замене поляризации возбуждающего излучения на азимутальную возникает дополнительное усиление ФЛ КТ на два порядка величины из-за возникновения в системе коллективной магнитной моды.

Список опубликованных работ

Публикации по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

- [A1] *M.K. Kroychuk, D.F. Yagudin, A.S. Shorokhov, D.A. Smirnova, I.i. Volkovskaya, M.R. Shcherbakov, G. Shvets, Y.S. Kivshar, A.A. Fedyanin* Tailored Nonlinear Anisotropy in Mie-Resonant Dielectric Oligomers // *Advanced Optical Materials*.— 2019. — v. 7. — p. 1900447, Impact Factor 9.926. // Автором получены экспериментальные результаты, аналитические формулы и часть численных результатов для описания линейного отклика систем.
- [A2] *M.K. Kroychuk, A.S. Shorokhov, D.F. Yagudin, D.A. Shilkin, D.A. Smirnova, I. Volkovskaya, M.R. Shcherbakov, G.Shvets, A.A. Fedyanin* Enhanced Nonlinear Light Generation in Oligomers of Silicon Nanoparticles under Vector Beam Illumination // *Nano Letters*.— 2020. — v. 20. — p. 3471 - 3477, Impact Factor 11.189. // Автором получены экспериментальные результаты и часть численных результатов для описания линейного отклика систем.
- [A3] *M.K. Kroychuk, A.S. Shorokhov, D.F. Yagudin, M.V. Rakhlin, G.V. Klimko, A.A. Toropov, T.V. Shubina, A.A. Fedyanin* Quantum Dot Photoluminescence Enhancement in GaAs Nanopillar Oligomers Driven by Collective Magnetic Modes // *Nanomaterials*.— 2023. — v. 13(3). — p. 507, Impact Factor 4.921 // Экспериментальные результаты усиления фотолюминесценции квантовых точек получены при непосредственном участии автора, численные результаты получены автором.

Патент:

- [П1] Патент 2773389, Интегральный оптический сенсор для определения содержания примесей в газо-воздушных средах, *M.K. Kroychuk, A.Ф. Новоселов, A.C. Шорохов, A.A. Федянин*, 03.06.2022.

Другие публикации по теме диссертации:

- [A4] *M.K. Kroychuk, A.S. Shorokhov, D.F. Yagudin, D.A. Smirnova, I. Volkovskaya, M.R. Shcherbakov, G.Shvets, A.A. Fedyanin* Nonlinear Light Generation Driven by Collective Magnetic Modes in Oligomers of Silicon Nanoparticles Excited by Vector Beams // *CLEO: QELS Fundamental Science*.— 2020— paper FTh4C.3.
- [A5] *D.F. Yagudin, M.K. Kroychuk, A.S. Shorokhov, A. A. Fedyanin* Collective Magnetic Modes Excitation in GaAs Nanoclusters by Azimuthally Polarized Vector Beams // *Journal of Physics*.— 2020. — v. 1461. — p. 012192.

- [A6] А.Д. Гартман, М.К. Кройчук, А.С. Шорохов, А.А. Федянин Эффективная Интеграция Однофотонных Излучателей в Тонких Пленках InSe с Резонансными Кремниевыми Волноводами // *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"*.— 2020 — v. 112. — p. 730-735.
- [A7] М.К. Kroychuk, А.С. Shorokhov, А.А. Fedyanin Electro-Optical Modulation in Waveguides of Mie-Resonant Nanoparticle Chains Combined with Quantum Wells // *AIP Conference Proceedings*.— 2020 — v. 2300. —
- [A8] М.К. Kroychuk, А.С. Shorokhov, D.F. Yagudin, А.А. Fedyanin Local Field Coupling Effects in Silicon Oligomers Revealed by Third-Harmonic Generation Microscopy // *Metamaterials XI*.— 2018 — v. 10671. — p. 7-14.
- [A9] М.К. Kroychuk, А.С. Shorokhov, D.F. Yagudin, А.А. Fedyanin Nonlinear Anisotropy in Silicon Nanoparticle Oligomers // *AIP Conference Proceedings*.— 2017 — v. 1874. — p. 040023 .