

05,09

## Магнитооптические эффекты в композитных гиперболических метаматериалах

© И.В. Малышева, С.В. Сотничук, А.П. Леонтьев, К.С. Напольский, И.А. Колмычек

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: malysheva.iv@shg.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Представлены результаты экспериментов по исследованию магнитооптического отклика гиперболических метаматериалов на основе наностержней, содержащих сегменты золота и никеля. Обнаружено усиление магнитного контраста в геометриях Фохта и Фарадея в спектральной окрестности нуля эффективной диэлектрической проницаемости гиперболического метаматериала в наноструктурах различного дизайна, предложено феноменологическое описание наблюдаемых эффектов.

**Ключевые слова:** магнитооптические эффекты, плазмоны, метаматериалы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53084.34НН

### 1. Введение

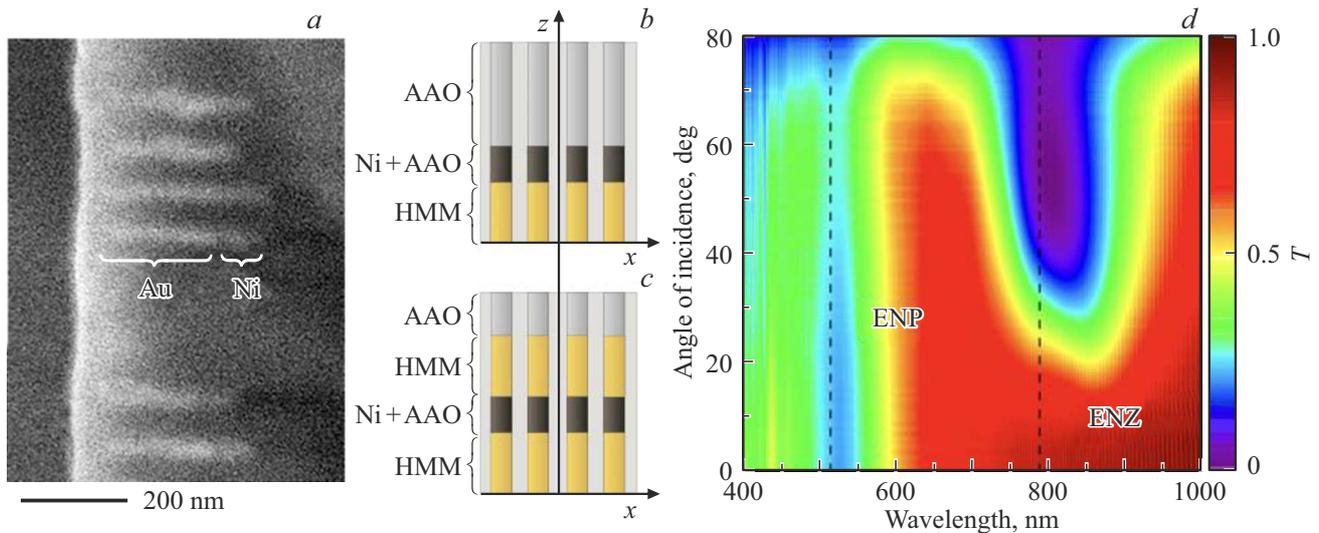
В настоящее время оптика наноструктур и метаматериалов является быстро развивающейся областью науки. В частности, интерес представляет изучение свойств гиперболических метаматериалов (ГММ) — сильно анизотропных структур, в которых компоненты тензора диэлектрической и/или магнитной проницаемостей имеют разные знаки [1–5]. В таких средах возможна реализация гиперболического режима дисперсии, а также возникновение полюса эффективной диэлектрической проницаемости, Epsilon-Near-Pole (ENP), и спектральной области, где наблюдается смена знака действительной части компоненты тензора диэлектрической проницаемости при прохождении ее через нулевое значение, Epsilon-Near-Zero (ENZ) [1–5]. В спектральной окрестности этих точек наблюдаются гигантское двулучепреломление, усиление генерации второй гармоники (ВГ), отрицательная рефракция, усиление спонтанного излучения и многие другие интересные оптические и нелинейно-оптические эффекты [6–10]. Применение данных структур возможно для создания функциональных элементов нанофотоники [6], биосенсоров [11] и волноводов [12]. Добавление ферромагнитного материала в состав ГММ приводит к усилению магнитооптических эффектов в окрестностях ENZ и ENP, а следовательно, может расширить возможности управления параметрами света [13,14]. ГММ на основе благородных и магнитных металлов сочетают в себе плазмонные и магнитные свойства, а также возможность реализации режима гиперболической дисперсии, что перспективно для различных приложений.

Работа посвящена исследованию и сравнению магнитооптических свойств различных конфигураций магнитных ГММ на основе массивов металлических наностержней, содержащих сегменты золота и никеля, в диэлектрической матрице анодного оксида алюминия.

### 2. Изготовление и аттестация структур

Формирование массивов сегментированных наностержней проведено методом последовательного темплатного электроосаждения Au и Ni в пористые матрицы анодного оксида алюминия (ААО). Для изготовления темплатов ААО высокочистую алюминиевую фольгу (99.99%) подвергали анодному окислению в 0.3 M  $H_2C_2O_4$  при 40 V по двухстадийной методике, температура электролита составляла 0°C. Толщина сформированного пористого оксидного слоя составляет 35  $\mu m$ . Удаление оставшегося после анодирования алюминия осуществляли путем его растворения в смеси, содержащей  $Br_2$  и  $CH_3OH$  в объемном соотношении 1:10. Химическое травление барьерного слоя и последующее растравливание пор до 30 nm проводили в 3 M растворе  $H_3PO_4$  с использованием электрохимического детектирования момента открытия пор. Для создания проводящего контакта на нижнюю сторону темплатов напыляли слой золота толщиной 240 nm при помощи магнетронного распыления мишени Au (99.99%).

Электроосаждение сегментов Au и Ni осуществляли при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием платинового вспомогательного электрода. Использовали хлорсеребряный электрод сравнения, погруженный в насыщенный раствор KCl, соединенный с ячейкой через капилляр Луггина–Габера. Электроосаждение золотых сегментов проводили из коммерческого электролита „Экомет 04-3Г“ при потенциале  $E_d = -1.0 V$ . Для осаждения никеля использовали электролит, содержащий 0.6 M  $NiSO_4$ , 0.1 M  $NiCl_2$  и 0.3 M  $H_3BO_3$ , потенциал осаждения составлял  $E_d = -0.9 V$ . Для увеличения скорости зародышеобразования перед осаждением металлов подавали импульс  $E_{imp} = -1.2 V$  (для Au) или  $E_{imp} = -1.1 V$  (для Ni) длительностью 0.1 s. Плотность заряда, затраченного



**Рис. 1.** *a* — РЭМ-изображение скола ГММ на основе двухсегментных наностержней; *b, c* — схемы исследуемых структур; *d* — частотно-угловой спектр коэффициента пропускания ГММ на основе двухсегментных наностержней Au/Ni.

на осаждение золота и никеля, составляла  $50 \text{ mC/cm}^2$  и  $18 \text{ mC/cm}^2$  соответственно в случае двухсегментных наностержней. Для ГММ состава Au/Ni/Au аналогичные величины равнялись  $36 \text{ mC/cm}^2$  и  $15 \text{ mC/cm}^2$ . При расчете плотности заряда нормировку проводили на геометрическую площадь образцов.

Анализ РЭМ-изображений сколов полученных композитов свидетельствует о равномерном заполнении каналов матрицы металлами (рис. 1, *a*). Для образца на основе двухсегментных стержней длина золотых сегментов равна  $188 \pm 8 \text{ nm}$ , никелевых —  $70 \pm 3 \text{ nm}$ , диаметр составляет  $27 \pm 6 \text{ nm}$  (схема на рис. 1, *b*). Для структур ГММ состава золото–никель–золото общая длина наностержней составляет  $220 \pm 23 \text{ nm}$ , длина никелевых сегментов —  $18 \pm 3 \text{ nm}$ , а диаметр —  $30 \pm 5 \text{ nm}$  (схема на рис. 1, *c*). Золото необходимо для возбуждения добротных плазмонных резонансов, а никель — для наблюдения магнитооптических эффектов [12]. Перед проведением оптических измерений нижний слой токо-съемника удаляли в аргоновой плазме.

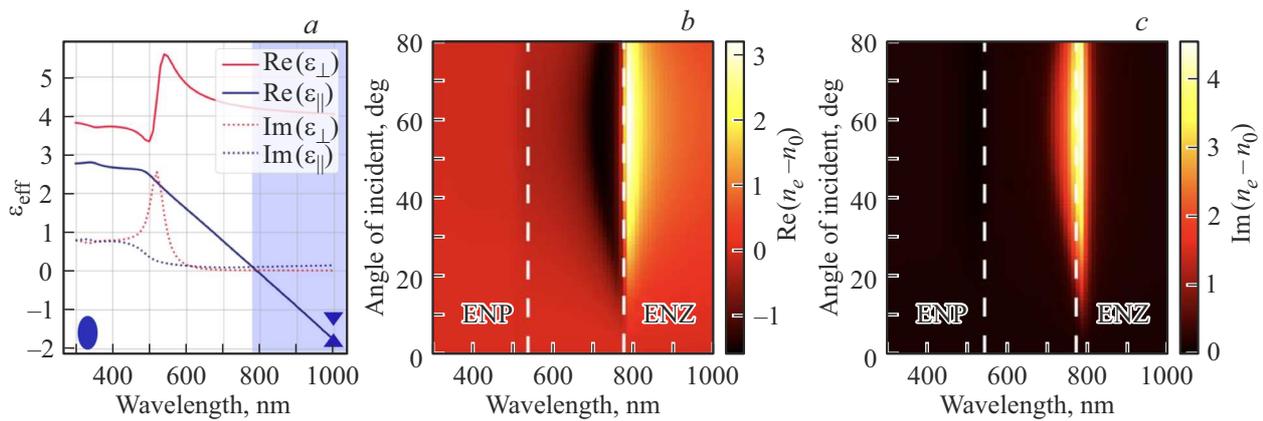
На рис. 1, *d* представлен частотно-угловой спектр коэффициента пропускания ГММ на основе наностержней Au/Ni, демонстрирующий наличие двух минимумов. Первый из них наблюдается в спектральной окрестности длины волны  $\lambda = 520 \text{ nm}$  и связан с возбуждением поперечного (по отношению к длинной оси наностержней) плазмонного резонанса, второй располагается при  $\lambda = 780 \text{ nm}$  и связан с возбуждением продольного плазмона в наностержнях. Стоит отметить, что локальные поверхностные плазмоны, возбуждаемые в направлении, параллельном осям наностержней, не наблюдаются при нормальном падении или *s*-поляризации зондирующего излучения. Для ГММ состава Au/Ni/Au частотно-угловой спектр качественно схож с представленным на рис. 1, *d*, однако длинноволновый минимум располагается на длине волны  $\lambda = 645 \text{ nm}$ , что связано с

большой объемной долей металла и меньшей длиной наностержней. Ширина длинноволнового резонанса составляет около  $50 \text{ nm}$ .

### 3. Расчет оптических свойств гиперболических метаматериалов

Расчет компонент тензора эффективной диэлектрической проницаемости для ГММ проводился в рамках модели Максвелла–Гарнетта для анизотропной среды [1]. Массив двухсегментных наностержней в простейшем приближении можно представить в виде последовательности трех слоев: анизотропного ГММ на основе золотых наностержней в матрице АОА, массива никелевых сегментов в той же матрице, пористого слоя АОА без металла (рис. 1, *b*). Используя диэлектрические проницаемости золота, никеля и оксида алюминия, а также объемную долю металла, можно вычислить эффективные  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$ , соответствующие перпендикулярному и параллельному направлениям относительно длинных осей наностержней, и определить спектральную область, где реализуется гиперболический режим дисперсии в первом слое, содержащем сегменты Au. Расчет показывает, что ноль и полюс эффективной диэлектрической проницаемости расположены вблизи длин волн  $780$  и  $520 \text{ nm}$  соответственно, а гиперболический режим наблюдается при  $\lambda > 780 \text{ nm}$  (рис. 2, *a*). Таким образом, спектральное положение поперечного и продольного локальных поверхностных плазмонов соответствует точкам ENP и ENZ соответственно.

ГММ являются сильно анизотропными структурами, в которых оптическая ось направлена вдоль оси наностержней. Показатели преломления для обыкновенной ( $n_o$ ) и необыкновенной ( $n_e$ ) волн выражаются через угол падения зондирующего излучения на структуру  $\theta$ ,



**Рис. 2.** *a* — рассчитанные в рамках модели эффективной среды спектры компонент тензора эффективной диэлектрической проницаемости ГММ на основе золотых наностержней; частотно-угловой спектр действительной (*b*) и мнимой (*c*) частей разности показателей преломления необыкновенной и обыкновенной волн.

а также  $\varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\parallel}$ :

$$n_o = \sqrt{\varepsilon_{\perp}}, \quad (1)$$

$$n_e = \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \sin^2 \theta (1 - \varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{\parallel})}. \quad (2)$$

Частотно-угловые спектры рассчитанных значений  $\text{Re}(n_e)$  и  $\text{Im}(n_e)$  представлены на рис. 2, *b, c*. В спектральной окрестности ENZ наблюдается значительная модуляция  $n_e$ , при этом абсолютное изменение как действительной, так и мнимой его частей превосходит 4. При этом  $\text{Re}(n_o) \approx 2$  во всем исследуемом спектральном диапазоне, а  $\text{Im}(n_o)$  имеет лишь небольшой максимум в спектральной окрестности ENP. Таким образом, наибольшая разница  $\text{Re}(n_e - n_o)$  наблюдается в окрестности ENZ при  $\theta \approx 60^\circ$  и достигает 3, что на порядки больше, чем в таких природных анизотропных материалах как кальцит или кварц в оптическом диапазоне [15]. Также наблюдается смена знака  $\text{Re}(n_e - n_o)$  при переходе от эллиптического к гиперболическому закону дисперсии. Аналогично в рамках модели Максвелла–Гарнетта для описания свойств второго слоя, содержащего сегменты Ni, показано, что величины, характеризующие эффект двулучепреломления,  $\text{Re}(n_e - n_o)$  и  $\text{Im}(n_e - n_o)$  на три порядка меньше, чем в слое с золотыми сегментами. Таким образом, структура представима в виде последовательных слоев двулучепреломляющего ГММ и практически изотропного магнитного слоя.

Для массива наностержней состава Au/Ni/Au модель эффективной среды неприменима из-за малой длины сегментов наностержней по сравнению с длиной волны падающего света (структура аналогичного дизайна с более длинными золотыми сегментами практически непрозрачна, что затрудняет исследования). Однако можно считать, что физические механизмы взаимодействия света с композитом похожи на те, что наблюдаются в массиве двухсегментных наностержней. Тогда точки ENP и ENZ находятся на длинах волн в районе 520 nm и 650 nm, где, согласно спектру пропускания, наблюдается возбуждение плазмонных резонансов. Таким образом, гиперболический режим дисперсии достигается при  $\lambda > 650$  nm.

#### 4. Экспериментальные методики и результаты

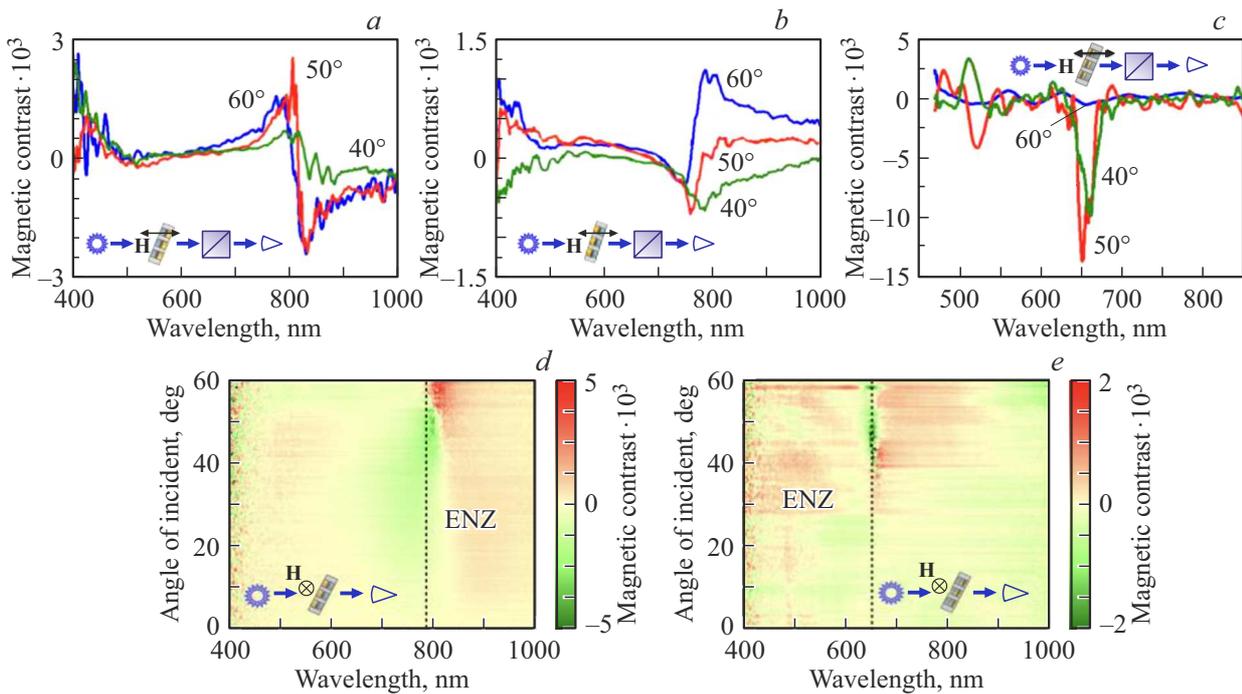
Магнитооптические измерения проводились на экспериментальной установке, где в качестве источника широкополосного *p*-поляризованного света использовали галогенную лампу. Изучаемые образцы помещались между двумя полюсами магнита, создающими постоянное насыщающее магнитное поле  $H = 3$  кОе. Для выявления магнитооптического отклика композитов измеряли магнитный контраст в геометрии „на пропускание“ в широком диапазоне углов падения, определяемый как

$$\rho = (T_+(\lambda, \theta) - T_-(\lambda, \theta)) / (T_+(\lambda, \theta) + T_-(\lambda, \theta)),$$

где  $T_{\pm}(\lambda, \theta)$  — коэффициенты пропускания для противоположных положений магнита. В геометрии Фарадея регистрировали интенсивность света, прошедшего через анализатор, установленный под углом  $45^\circ$  по отношению к поляризации зондирующего излучения. В геометрии Фохта детектировали полную интенсивность света, прошедшего через образец. Все измерения проводили для двух ориентаций структуры — при падении излучения со стороны наностержней и со стороны незаполненной части темплата.

Результаты магнитооптических измерений представлены на рис. 3. Для ГММ на основе двухсегментных наностержней в геометрии Фарадея вблизи ENZ ( $\lambda = 780$  nm) наблюдается усиление магнитного контраста, а также смена его знака. В случае, когда свет падает вначале на слой с наносегментами Ni и АОА, а после проходит в слой ГММ (рис. 3, *a*), магнитный контраст достигает абсолютного значения 0.3% при  $\theta \approx 60^\circ$ . При противоположной ориентации образца усиление  $\rho$  примерно в два раза меньше (рис. 3, *b*).

Для ГММ на основе трехсегментных наностержней состава Au/Ni/Au при обеих ориентациях образца наблюдается качественно одинаковый магнитооптический отклик (рис. 3, *c*). Его максимальное абсолютное значение достигается вблизи ENZ ( $\lambda \sim 650$  nm) при  $\theta \approx 50^\circ$



**Рис. 3.** Спектры магнитного контраста: *a* — геометрия Фарадея, наностержни Au/Ni, свет падает со стороны золотых сегментов; *b* — геометрия Фарадея, наностержни Au/Ni, свет падает со стороны никелевых сегментов; *c* — геометрия Фарадея, наностержни Au/Ni/Au; *d* — геометрия Фохта, наностержни Au/Ni; *e* — геометрия Фохта, наностержни Au/Ni/Au. На панелях (*a–c*) указаны углы падения света на структуру.

и составляет 1.5% при падении излучения со стороны подложки и 0.4% при падении света со стороны наностержней.

В геометрии Фохта для обоих типов образцов наблюдаются качественно одинаковые частотно-угловые спектры магнитного контраста, не изменяющиеся при повороте структур на  $180^\circ$  (рис. 3, *d, e*). Наблюдается увеличение абсолютного значения  $\rho$  и смена его знака в спектральной окрестности ENZ. Для массивов двухсегментных наностержней при  $\theta \approx 55^\circ$  значение магнитного контраста достигает 0.5%, в то время как для ГММ на основе Au/Ni/Au максимальное значение  $\rho$  составляет 0.2% при  $\theta \approx 50^\circ$ . В окрестности ENP спектральные особенности магнитооптического отклика при поперечном намагничивании не обнаружены.

## 5. Обсуждение результатов

Модуляция магнитного контраста в геометрии Фарадея соответствует качественно изменению угла поворота плоскости поляризации в ГММ, однако не дает возможности однозначно сделать вывод о его величине, поскольку проходящий свет приобретает эллиптичность за счет высокой анизотропии ГММ [6,16].

Напомним, что массив двухсегментных наностержней можно представить в виде двух последовательных слоев — изотропного магнитного и анизотропного ГММ (рис. 1, *b*). Тогда в геометрии Фарадея, если

*p*-поляризованный свет падает на структуру со стороны никелевых сегментов, плоскость поляризации поворачивается за счет гиротропии никеля. Таким образом, в слое ГММ распространяются две волны — обыкновенная и необыкновенная, а сильное двулучепреломление в ГММ вблизи ENZ приводит к увеличению угла поворота плоскости поляризации. Смена знака магнитного контраста вблизи ENZ (рис. 3, *a*) связана с тем, что разница  $\text{Re}(n_e - n_o)$  меняет знак в этой точке (рис. 2, *b*).

При падении излучения на массив Au/Ni наностержней со стороны золотых сегментов (рис. 3, *b*) механизм формирования магнитооптического отклика в геометрии эффекта Фарадея, вероятно, следующий. При падении на ГММ только необыкновенной (*p*-поляризованной) волны поворота плоскости поляризации не происходит. Однако свет частично отражается от границы со слоем никелевых наносегментов — согласно расчетам, проведенным с использованием данных, приведенных на рис. 2, угол Брюстера для такой границы раздела составляет около  $30^\circ$ , то есть, при  $\theta$  в диапазоне приблизительно  $40–60^\circ$  отражение *p*-поляризованного света велико. При отражении от магнитного слоя плоскость поляризации поворачивается за счет магнитооптического эффекта Керра, и тогда в слой ГММ проникают обе волны — и обыкновенная, и необыкновенная. Слой золотых наностержней за счет сильной анизотропии доворачивает плоскость поляризации, причем наиболее сильно это проявляется вблизи ENZ. Таким образом, за счет многократных переотражений от границ слоев на-

нокомпозита, наблюдаются усиление и смена знака магнитного контраста прошедшего через структуру света.

Что касается эффекта Фарадея в массиве трехсегментных наностержней, то в них, безусловно, эффекты двулучепреломления, которые наблюдаются в массиве двухсегментных наностержней, также играют важную роль. При этом, поскольку структура симметрична, то качественный вид спектров магнитного контраста при падении излучения со стороны подложки и со стороны наностержней одинаков. Для сравнения величины фарадеевского вращения в массивах двух- и трехсегментных наностержней необходимы данные эллипсометрии прошедшего через оба типа образцов оптического излучения, что, вероятно, будет предметом дальнейших исследований.

В геометрии Фохта детектируется полная интенсивность прошедшего через структуру света, поэтому двулучепреломление не играет роли. В нерезонансных структурах эффект связан с асимметрией границ магнитной пленки [16]. Основной механизм усиления магнитооптического отклика и смены знака  $\rho(\lambda, \theta)$  вблизи ENZ в геометрии Фохта в структурах Au/Ni и Au/Ni/Au (рис. 3, *d, e*) заключается в том, что при поперечном намагничивании происходит магнитоиндуцированное изменение показателя преломления никеля, нечетное по магнитному полю. Оно приводит к изменению граничных условий на концах золотых наносегментов, а следовательно, к спектральному сдвигу продольного плазмонного резонанса. Максимальная величина магнитного контраста в массиве двухсегментных наностержней больше, чем в массиве трехсегментных, так как в первом случае границы никелевых сегментов существенно более асимметричны (с одной стороны находится золото, а с другой — воздух). Следует отметить, что эффект магнитоиндуцированного сдвига спектрального положения плазмонного резонанса также может играть роль в формировании магнитооптического отклика в геометрии Фарадея (рис. 3, *a-c*).

## 6. Заключение

В работе исследованы оптические свойства гиперболических метаматериалов на основе массивов наностержней, состоящих из сегментов Au и Ni в матрице анодного оксида алюминия. Проведена спектроскопия магнитооптических эффектов в структурах, содержащих двумерный гексагональный массив двухсегментных (Au/Ni) и трехсегментных (Au/Ni/Au) наностержней, при различных углах падения в широком диапазоне длин волн, который включает в себя особые дисперсионные точки ENP и ENZ. Обнаружено усиление эффекта Фарадея в спектральной окрестности нуля эффективной диэлектрической проницаемости и смена знака магнитного контраста (в спектральной окрестности ENZ). Предположительно наблюдаемые особенности магнитооптического отклика связаны с сильным двулучепреломлением, обусловленным гиперболическим законом дисперсии.

В геометрии Фохта усиление и смена знака магнитного контраста вблизи точки ENZ происходит вследствие магнитоиндуцированного изменения показателя преломления никеля и соответствующего спектрального сдвига резонансной частоты плазмонов, возбуждаемых вдоль золотых наносегментов.

## Благодарности

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 18-73-10151) и Фондом развития теоретической физики и математики „БАЗИС“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Y. Kivshar. *Nature Photonics* **7**, 948 (2013).
- [2] M.G. Silveirinha. *Phys. Rev. E* **86**, 046612 (2006).
- [3] N.M. Litchinitser, V.M. Shalaev. *Laser Phys. Lett.* **5**, 6, 411 (2008).
- [4] V.P. Drachev, W. Cai, U. Chettiar, H.K. Yuan, A.K. Sarychev, A.V. Kildishev, G. Klimeck, V.M. Shalaev. *Laser Phys. Lett.* **3**, 1 (2006).
- [5] L. Ferrari, Ch. Wu, D. Lepage, X. Zhang, Zh. Liu. *Prog. Quantum Electron.* **40**, 1 (2015).
- [6] I.A. Kolmychek, A.R. Pomezov, V.B. Novikov, A.P. Leontiev, K.S. Napolskii, T.V. Murzina. *Opt. Express* **27**, 32069 (2019).
- [7] P. Ginzburg, F.G. Rodriguez Fortuno, G.A. Wurtz, W. Dickson, A. Murphy, F. Morgan, R.J. Pollard, I. Iorsh, A. Atrashchenko, P.A. Belov, Y.S. Kivsha, A. Nevet, G. Antonina, M. Orenstein, A.V. Zayats. *Opt. Express* **21**, 14907 (2013).
- [8] I.A. Kolmychek, I.V. Malysheva, V.B. Novikov, A.P. Leontiev, K.S. Napolskii, T.V. Murzina. *Phys. Rev. B* **102**, 241405 (2020).
- [9] S. Wicharn, S. Plaipichita, Th. Seesamb, P. Buranasiri. *Proc. SPIE* **10516**, 105161M (2018).
- [10] I.A. Kolmychek, V.B. Novikov, I.V. Malysheva, A.P. Leontiev, K.S. Napolskii, T.V. Murzina. *Opt. Lett.* **45**, 7, 1866 (2020).
- [11] A.V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G.A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V.A. Podolskiy, A.V. Zayats. *Nature Mater.* **8**, 867 (2009).
- [12] N. Vasilantonakis, M.E. Nasir, W. Dickson, G.A. Wurtz, A.V. Zayats. *Laser Photon. Rev.* **9**, 345 (2015).
- [13] И.А. Колмычек, А.Н. Шайманов, А.В. Барышев, Т.В. Мурзина. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 1, 50 (2015).
- [14] I.V. Malysheva, I.A. Kolmychek, A.M. Romashkina, A.P. Leontiev, K.S. Napolskii, T.V. Murzina. *Nanotechnology* **32**, 305710 (2021).
- [15] G. Ghosh. *Opt. Commun.* **163**, 95 (1999).
- [16] А.К. Звездин, В.А. Котов. *Магнитооптика тонких пленок*. Наука, М. (1988). 191 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова