

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В МАССИВАХ КИРАЛЬНЫХ НАНООТВЕРСТИЙ В СЕРЕБРЯНОЙ ПЛЕНКЕ

И. А. Колмычек^{a,}, Е. А. Мамонов^a, А. А. Ежов^{a,b,c}, О. Ю. Rogov^{b,d},
В. В. Артемов^b, М. В. Горкунов^b, Т. В. Мурзина^a*

^a Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия

^c Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^d Сколковский институт науки и технологий
143025, деревня Сколково, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 марта 2020 г.,
после переработки 16 апреля 2020 г.
Принята к публикации 20 апреля 2020 г.

Экспериментально исследованы особенности генерации оптической второй гармоники в массивах киральных винтообразных наноотверстий в серебряной пленке. Обнаружен рост интенсивности квадратичного нелинейно-оптического отклика в области аномального резонансного пропускания. Выявлена существенная роль вращательной симметрии массива наноотверстий в формировании отклика второй гармоники, определяющей вид азимутальных зависимостей как интенсивности квадратичного оптического сигнала, так и циркулярного дихроизма второй гармоники.

DOI: 10.31857/S0044451020100065

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптика металлических наноструктур в последнее десятилетие является актуальным и быстро развивающимся направлением мировой науки [1]. Это связано, с одной стороны, с существенным прогрессом в технологиях изготовления наноструктур (взрывной, коллоидной литографии и пр.), а с другой — с возможностями применения изучаемых явлений для создания функциональных устройств нанофотоники для управления параметрами оптического излучения, сенсорики и оптического переключения. Как известно, в металлических частицах субволновых размеров возможно возбуждение локализованных поверхностных плазмонов в оптическом диапазоне, что используется для повышения эффективности взаимодействия света с такими частица-

ми. Теоретически и экспериментально были исследованы оптические свойства металлических наночастиц различного дизайна — шарообразных, цилиндрических, киральных, «ядро-оболочка» [2–7] и др. Существенным недостатком указанных структур является то, что в спектральной области возбуждения локального плазмона наблюдается существенное уменьшение пропускания света, которое, в свою очередь, снижает эффективность управления параметрами оптического излучения. Принципиально другой дизайн структуры — инвертированный, а именно, решетка цилиндрических наноотверстий диаметром 150 нм в серебряной пленке толщиной 200 нм, был впервые предложен в 1998 г. Эббесеном [8]. Было показано, что при возбуждении поверхностных плазмонов на внутренней границе субволновых наноотверстий для всей структуры наблюдается так называемое аномальное пропускание света, когда коэффициент пропускания превышает значение, определяемое полной площадью отверстий в структуре. Механизм данного эффекта со-

* E-mail: irisha@shg.ru

стоит в том, что возбуждаемые плазмоны приводят к увеличению эванесцентного поля вблизи поверхности пленки, а после туннельного прохождения этого усиленного поля через отверстия происходит обратное преобразование поверхностного плазмона в поле излучения [9].

Впоследствии различными научными группами для достижения наиболее эффективного усиления поля и максимизации коэффициента пропускания варьировались металлы [10] и форма наноотверстий (квадратные [11], H-образные [12], X-образные [13], I-образные [14] и т. д.). Эти работы были стимулированы возможными применениями дырчатых структур в сенсорике, основанной на чувствительности резонанса к показателю преломления окружающего диэлектрика или на селективном усилении комбинационного рассеяния [15–18]. Кроме того, был предложен дизайн планарных киральных наноотверстий (в форме гамма-диона) в металлической пленке; в этом случае наблюдается разная локализация электрического поля в структуре при правой и левой циркулярных поляризациях зондирующего излучения, что приводит к изменению состояния поляризации прошедшего через структуру света [19]. Таким образом, анализ локализации электромагнитного поля в структуре важен для оценки эффективности возбуждения локальных плазмонов в металлических наноструктурированных пленках и их функциональных свойств.

Метод генерации второй гармоники (ВГ) обладает высокой чувствительностью к резонансным свойствам наноструктурированных материалов [20], поэтому он активно используется для изучения плазмонных структур и метаповерхностей, в том числе массивов наноотверстий различной формы, для которых в окрестности аномального пропускания наблюдается усиление интенсивности генерации ВГ [21–23]. Так, в работе [24] рассчитаны линейные оптические спектры квадратных массивов треугольных наноотверстий в металлической пленке и обнаружено усиление квадратичного нелинейно-оптического отклика в области возбуждения локализованных и бегущих плазмонов вследствие усиления поля зондирующего излучения в приповерхностной области пленки.

Эффекты киральности в нелинейно-оптическом отклике, как правило, проявляются существенно сильнее, чем в линейном. Это было продемонстрировано для массивов планарных киральных наноэлементов различной формы [25–28]. Кроме того, в нелинейно-оптическом отклике возможно появление принципиально новых эффектов, обусловлен-

ных киральностью метаповерхностей и не имеющих линейных аналогов; к числу таких эффектов относятся асимметрия генерации ВГ и так называемый эффект обратного дихроизма [29]. Было также показано, что на основе анализа параметров нелинейно-оптического отклика можно различить тип энантиомеров, т. е. знак киральности метаповерхности.

Для трехмерных наноструктур можно ожидать значительного усиления квадратичных нелинейно-оптических эффектов, обусловленных киральностью. Так, большие значения угла поворота плоскости поляризации излучения ВГ, вплоть до 45° , были обнаружены в металлических наноспиральных [30, 31]. В то же время, в инвертированной структуре подобных экспериментов проведено не было. В данной работе рассмотрены эффекты генерации ВГ в массивах трехмерных киральных наноотверстий в серебряной пленке субмикронной толщины.

2. ОБРАЗЦЫ

Массивы наноотверстий были изготовлены методом травления фокусированным ионным пучком (ФИП) ионов галлия Ga^+ с помощью двухлучевого электронного микроскопа FEI Scios DualBeam [32]. Структуры формировались в серебряной пленке толщиной 250 нм, нанесенной методом термического испарения в вакууме (10^{-5} Па) на поддерживающую мембрану из оксида кремния толщиной 80 нм. Массивы киральных отверстий были изготовлены при экранном увеличении электронного микроскопа $\times 7000$, тока ФИП 0.1 нА, ускоряющем напряжении 30 кВ и токе ионного пучка 0.1 нА. Сложная трехмерная форма наноотверстий обеспечивалась контролируемым движением ФИП в соответствии с цифровыми шаблонами. Все шаблоны были запрограммированы в виде кругов диаметром 3600 пикселей, что обеспечило получение массивов отверстий, заполняющих идентичные круговые участки диаметром 35 мкм. Было изготовлено и исследовано четыре массива киральных отверстий (см. рис. 1): массивы с вращательной симметрией третьего и шестого порядков (точечные группы симметрии соответственно C_3 и C_6), состоящие из отверстий симметрии C_3 и C_6 , расположенных в узлах треугольной решетки; массива с вращательной симметрией четвертого порядка (точечная группа симметрии C_4), состоящего из отверстий симметрии C_4 , расположенных в узлах квадратной решетки; и массива отверстий симметрии C_5 , расположенных в уз-

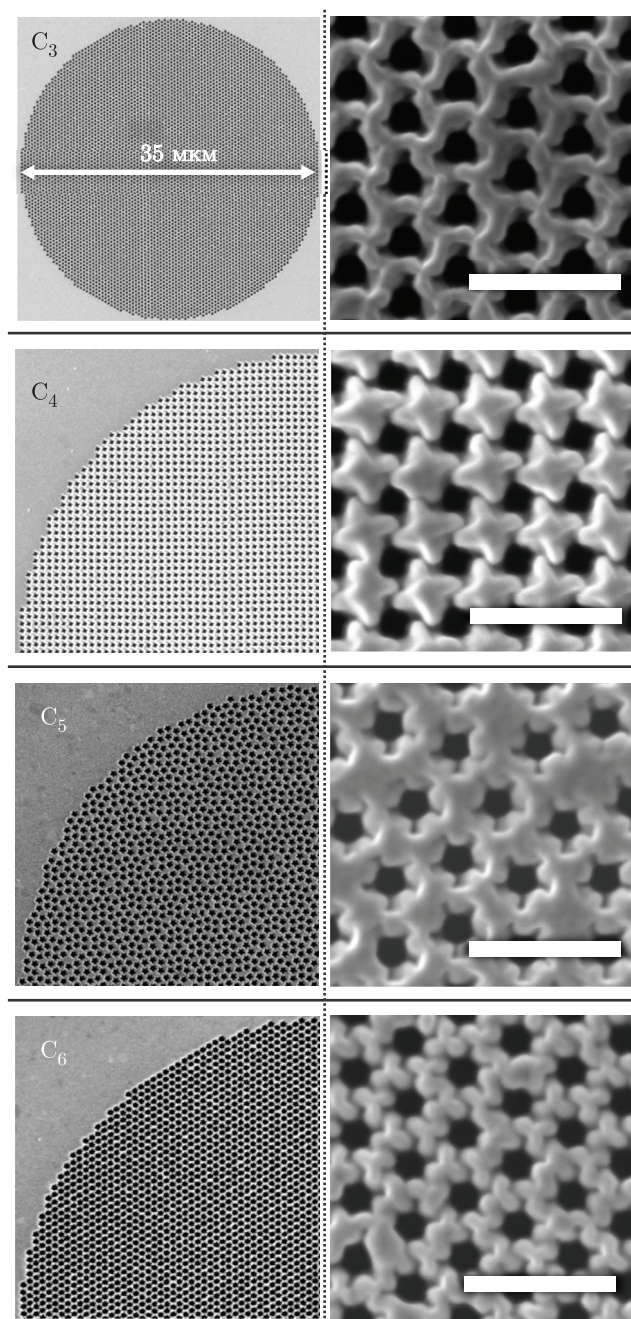


Рис. 1. РЭМ-изображения исследуемых структур. Слева представлен полный образец C_3 и четверти образцов C_4 , C_5 и C_6 . Справа показаны РЭМ-изображения участков соответствующих образцов, полученные при большем увеличении, с метками в 1 мкм

лах мозаики Пенроуза, и обладающего (как целое) вращательной симметрией пятого порядка (точечная группа C_5). Далее будем обозначать массивы по типу их точечной группы симметрии соответственно как C_3 , C_4 , C_5 и C_6 . Сквозные части всех винтооб-

разных наноотверстий имеют диаметр около 200 нм. Субволновая периодичность образцов C_3 , C_4 и C_6 позволила исключить дифракцию видимого света. В квазипериодическом массиве C_5 среднее расстояние между отверстиями также является субволновым.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Линейный оптический отклик

Спектроскопия коэффициента пропускания образцов проводилась двумя независимыми методами: с помощью модифицированного конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) и с помощью установки на основе спектроскопического эллипсометра (СЭ).

При проведении измерений вначале использовался КЛСМ Olympus Fluoview FV1000, базирующийся на инвертированном оптическом микроскопе Olympus IX81 и оснащенный сканирующим устройством со спектральной системой детектирования. В качестве источника проходящего света использовался осветитель Schott ACE I с галогенной лампой мощностью 150 Вт и выводом излучения через оптоволоконный жгут. Для расширения спектрального диапазона источника перед измерениями из источника света удалялся встроенный теплозащитный светофильтр.

Альтернативные исследования проводились на установке на основе СЭ Horiba Jobin-Yvon UVISEL 2 и оптоволоконного спектрометра Ocean Optics USB4000, заменяющего входящий в состав эллипсометра штатный спектрометр, что значительно уменьшало время измерения спектров. Источником света служила короткодуговая ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Данная установка позволяла измерять спектры пропускания света заданной линейной поляризации в зависимости от ориентации плоскости поляризации света (азимутального угла). В обоих методах нормирование интенсивности света проводилось на спектр отверстия диаметром 33.7 мкм, специально изготовленного рядом с массивами киральных наноотверстий. Необходимо отметить, что особенности в спектрах коэффициентов пропускания, полученные двумя независимыми методами, совпали с высокой точностью.

Спектры пропускания образцов представлены на рис. 2а и демонстрируют области аномально большого пропускания света в оптическом диапазоне, причем амплитуда и спектральное положение мак-

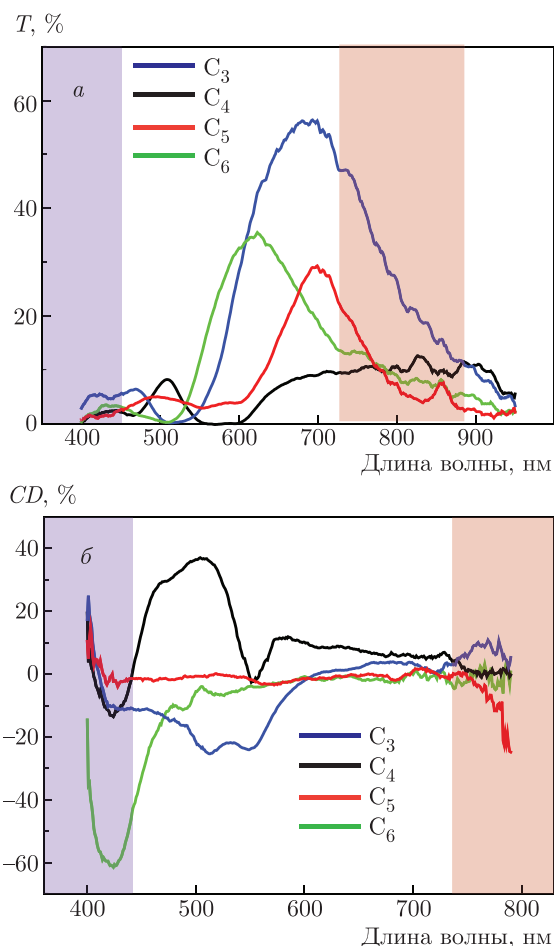


Рис. 2. Линейные оптические свойства массивов наноотверстий: *a* — спектры пропускания; *б* — спектры циркулярного дихроизма. Розовым и синим фоном выделены спектральные области перестройки Ti:Sa-лазера и генерируемой второй гармоники

сумма существенно зависят от симметрии массива. Так, наиболее сильно эффект проявляется для образца C_3 , для которого пропускание возрастает до 60 % в диапазоне длин волн 680–690 нм. В образце C_4 аномальное пропускание значительно менее выражено. Для изучения циркулярного дихроизма структур проводились измерения спектров коэффициента пропускания света с правой и левой круговыми поляризациями, которые формировались с помощью сверхширокополосного (wire-grid) поляризатора Moxtek UBB01A в сочетании с ахроматической четвертьволновой пластиной Thorlabs AQWP05M-600. Излучение с круговой поляризацией противоположных знаков получалось путем изменения взаимной ориентации этих элементов. Измерения проводились с помощью модифицированного КЛСМ. Величина циркулярного дихроизма

прошедшего через образцы оптического излучения была рассчитана по формуле

$$CD = \frac{T^{right} - T^{left}}{T^{right} + T^{left}},$$

где T^{right} , T^{left} — коэффициенты пропускания для правой и левой циркулярных поляризаций падающего на структуру света. Соответствующие результаты представлены на рис. 2б и подтверждают, что величина и знак циркулярного дихроизма пропускания существенно зависят от симметрии наноотверстий и их упаковки в массиве. В образце C_5 с упаковкой элементов в узлах мозаики Пенроуза циркулярный дихроизм практически отсутствует во всем видимом диапазоне длин волн. В других массивах наблюдается усиление циркулярного дихроизма вплоть до 60 %.

3.2. Генерация второй гармоники

Нелинейно-оптические эксперименты были проведены на установке, где в качестве источника зондирующего излучения использовался импульсный титан-сапфировый лазер, перестраиваемый в диапазоне длин волн 740–900 нм, с частотой следования импульсов 80 МГц, длительность импульса 60 фс, средняя мощность на образце составляла 20 мВт. Лазерное излучение линзой фокусировалось на поверхности структуры в область диаметром около 30 мкм, таким образом освещая более 10000 наноотверстий. С помощью ФЭУ детектировалась интенсивность ВГ, прошедшей через образец, при нормальном падении лазерного излучения на структуру. Поляризация зондирующего излучения устанавливалась с помощью полуволновой или четвертьволновой пластинки, а поляризация регистрируемого нелинейно-оптического сигнала — с помощью анализатора (призма Глана – Тейлора).

Были проведены эксперименты по исследованию генерации ВГ при циркулярно поляризованном излучении на основной частоте и детектировании полной интенсивности квадратичного нелинейно-оптического отклика. По полученным данным были вычислены спектры интенсивности ВГ и циркулярного дихроизма ВГ:

$$I_{2\omega} = (I_{2\omega}^{right} + I_{2\omega}^{left})/2,$$

$$SHGCD = \frac{I_{2\omega}^{right} - I_{2\omega}^{left}}{I_{2\omega}^{right} + I_{2\omega}^{left}},$$

где $I_{2\omega}^{right}$ и $I_{2\omega}^{left}$ — интенсивности ВГ при правой и левой циркулярных поляризациях падающего излучения. Соответствующие результаты приведены на

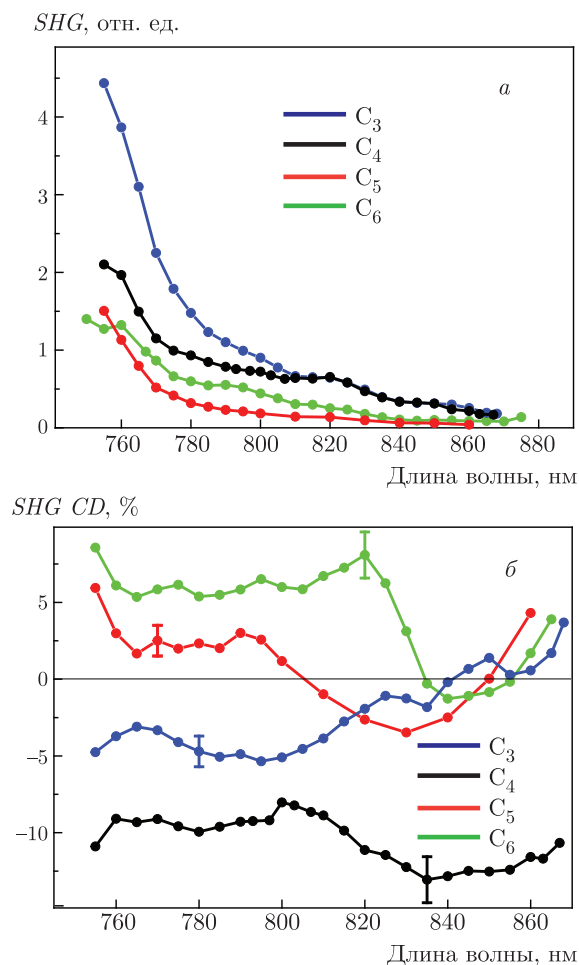


Рис. 3. а) Спектры интенсивности второй гармоники от массивов отверстий различной симметрии при циркулярно поляризованном зондирующем излучении. б) Спектры циркулярного дихроизма второй гармоники

рис. 3. Видно, что спектральные зависимости интенсивности второй гармоники для разных образцов качественно схожи; наблюдается уменьшение сигнала при сдвиге длины волны зондирующего излучения в длинноволновую область. Наиболее эффективно генерация ВГ происходит в образце С₃.

Как следует из рис. 3б, знак и величина циркулярного дихроизма второй гармоники существенно зависят от симметрии образца. Максимальное значение дихроизма, около 10–12 %, наблюдается в образце С₄. Для структур С₃, С₅ и С₆ в изученном спектральном диапазоне циркулярный дихроизм один или два раза проходит через нулевое значение и, соответственно, меняет знак.

Измерения азимутальной анизотропии интенсивности ВГ при облучении структуры линейно-поляризованным светом проводились для неподвижного

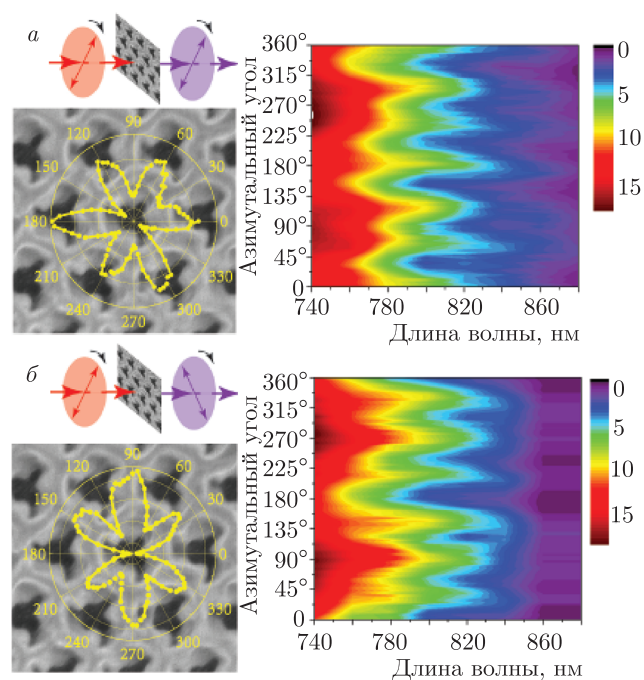


Рис. 4. Спектры интенсивности генерации второй гармоники при различных азимутальных положениях образца С₃ при параллельных (а) и ортогональных (б) линейных поляризациях зондирующего излучения и ВГ. На правых панелях цветом обозначена интенсивность ВГ. На левых панелях представлены схемы эксперимента и ориентации азимутальных положений максимумов ВГ относительно структуры на длине волны лазерного излучения 820 нм

образца при синхронном повороте плоскости поляризации зондирующего излучения (вращении пластины $\lambda/2$ на угол $\theta/2$) и ВГ (вращении анализатора на угол θ). Эксперименты были проведены для образцов С₃ и С₄ для двух комбинаций поляризации лазерного излучения и ВГ: когда плоскости поляризации падающего и регистрируемого излучений были параллельны и перпендикулярны друг другу.

Как следует из результатов эксперимента, в случае линейной поляризации лазерного излучения сигнал ВГ от обоих образцов является анизотропным. Спектры интенсивности ВГ при различных азимутальных ориентациях плоскости поляризации падающего излучения в образце С₃ представлены на рис. 4. Как для параллельных, так и для перпендикулярных ориентаций поляризаций основного излучения и ВГ в азимутальных зависимостях ВГ наблюдаются шесть максимумов, угловое положение максимумов в первом случае (рис. 4а) совпадает с положением минимумов во втором случае (рис. 4б). Это более отчетливо видно на левых панелях, где экспериментальные азимутальные зависимости ин-

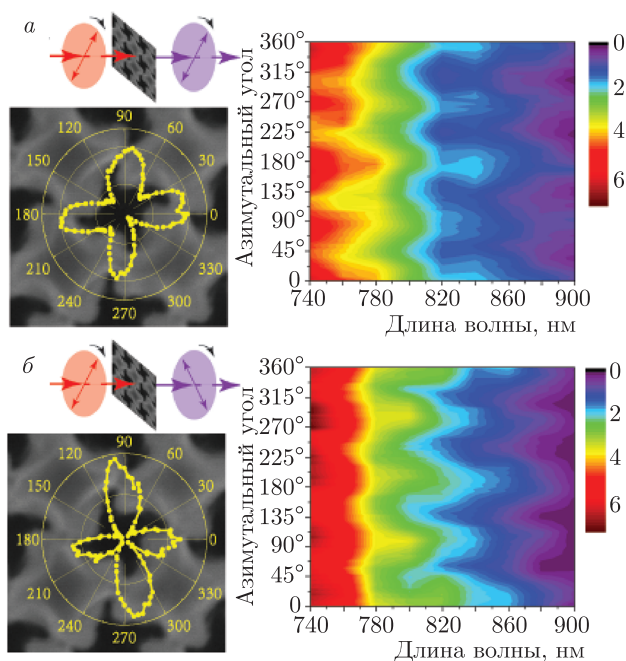


Рис. 5. Спектры интенсивности генерации второй гармоники при различных азимутальных положениях образца C_4 при параллельных (а) и ортогональных (б) поляризациях зондирующего излучения и ВГ. На правых панелях цветом обозначена интенсивность ВГ. На левых панелях представлены схемы эксперимента и ориентации азимутальных положений максимумов ВГ относительно структуры на длине волны лазерного излучения 800 нм

тенсивности ВГ в полярных координатах совмещены с положением образца. Следует отметить, что средняя по азимутальному положению образца интенсивность ВГ возрастает при уменьшении длины волны лазерного излучения в соответствии с данными рис. 3а.

Результаты исследования анизотропии интенсивности ВГ в образце C_4 представлены на рис. 5. И при параллельных, и при перпендикулярных ориентациях поляризаций падающего и регистрируемого излучений на азимутальных зависимостях ВГ наблюдаются четыре максимума, однако угловое положение максимумов в первом случае (рис. 5а) смещено относительно ребра решетки отверстий примерно на 5° – 10° по часовой стрелке, а во втором случае — в противоположную сторону (рис. 5б). Это следует также из графиков, приведенных на левых панелях, где экспериментальные азимутальные зависимости интенсивности ВГ в полярных координатах совмещены с положением образца. Следует также отметить, что при этом средняя по азимутальному положению образца интенсивность ВГ возрастает при уменьше-

нии длины волны зондирующего излучения, как и при циркулярно поляризованном основном излучении.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, следует отметить, что в исследуемых образцах расстояния между наноотверстиями сравнимы с их поперечным размером, и наблюдаемые оптические свойства обусловлены коллективными эффектами в массивах отверстий при облучении их светом. Для металлических наноструктур определяющее значение имеют плазмонные резонансы, локализованные непосредственно вблизи поверхности металла и существенно зависящие от ее профиля. Этим объясняются качественные различия линейных и нелинейных оптических свойств массивов отверстий схожей формы в идентичной серебряной пленке, отличающихся порядком вращательной симметрии.

Известно, что плазмоны ответственны за аномально высокое пропускание света подобными массивами нанощелей и наноотверстий [8,9]. Его характерной чертой является наличие слабого фонового и сильного резонансного вкладов, интерференция которых придает спектрам пропускания асимметричную форму типа резонанса Фано [33], поэтому спектральные положения максимумов поглощения и пропускания незначительно смещены как относительно друг друга, так и относительно резонансной длины волны плазмона, как было показано ранее в аналогичных структурах [34]. Из данных, приведенных на рис. 2а, следует, что как положение полосы аномального пропускания, так и его максимальное значение существенно зависят от формы отверстий и симметрии их массивов.

Киральность линейного оптического отклика металлических отверстий винтовой формы также имеет, по-видимому, плазмонную природу [34, 35] — наблюдается уменьшение величины циркулярного дихроизма в области плазмонного резонанса (600–800 нм) в условиях аномально высокого пропускания, что связано с увеличением знаменателя в соответствующей формуле. В то же время, на коротковолновом крае области аномального пропускания наблюдается усиление циркулярного дихроизма, обусловленное заметной разницей в поглощении левого и правого циркулярно поляризованных излучений (во всех структурах, кроме квазипериодического массива C_5). Интересен также тот факт, что знак циркулярного дихроизма зависит от симметрии массива, в то время как в двумерных кираль-

ных структурах этот знак определяется направлением «закручивания» киральной структуры и противоположен для энантиомеров [36].

Нелинейный оптический отклик существенно усиливается плазмонными резонансами, как и многими другими резонансами различной природы [1]. Для большинства конденсированных сред резонансное усиление объемной нелинейности адекватно описывается простым эмпирическим правилом Миллера, предполагающим пропорциональность нелинейной восприимчивости произведению линейных восприимчивостей на частотах всех взаимодействующих волн [37]. Хотя высокая локализация нелинейного оптического отклика металлических наноструктур непосредственно возле их поверхности и приводит к заметным количественным отклонениям от такой простой пропорциональности [38], возбуждение плазмонов существенно увеличивает амплитуды полей вблизи поверхности, что заметно усиливает генерацию ВГ [20, 24]. Такое усиление имеет место и в рассматриваемом случае массивов субволновых отверстий в металлической пленке: как видно, интенсивность ВГ возрастает более чем на порядок величины при приближении длины волны лазерного излучения к плазмонным резонансам на длинах волн 600–700 нм (рис. 3а).

Из анализа спектров интенсивности ВГ для разных исследованных структур (рис. 3а) следует, что массив C_3 превосходит остальные в несколько раз по эффективности генерации ВГ. Простое объяснение этого эффекта заключается в том, что в случае нормального падения плоской волны зондирующего излучения на бесконечные массивы рассеивателей только структура C_3 (точечная группа симметрии C_3) способна излучать ВГ в электродипольном приближении [39], т. е. имеет отличные от нуля компоненты нелинейной восприимчивости второго порядка, тогда как для массивов другой симметрии такие компоненты отсутствуют.

Действительно, в отсутствие нормальной компоненты электрического поля в генерацию ВГ в направлении, перпендикулярном поверхности, дают вклад компоненты тензора квадратичной восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)}$ с индексами x и y координатных осей в плоскости структуры. Анализ симметрии квадратичного нелинейно-оптического отклика массива наноструктур показывает, что такие компоненты присутствуют только у поверхностных структур, имеющих вращательную симметрию третьего порядка (точечная группа C_3), и определяются следующими компонентами восприимчивости: $\chi_{xxx}^{(2)} = -\chi_{xyy}^{(2)} =$

$= -\chi_{yxy}^{(2)} = -\chi_{yyx}^{(2)}$ и $\chi_{yyx}^{(2)} = -\chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{xyx}^{(2)} = -\chi_{xyx}^{(2)}$ [40]. При параллельных линейных поляризациях волн основного излучения и ВГ зависимость интенсивности второй гармоники от угла ψ между электрическим полем падающей волны и осью x в плоскости имеет вид

$$I_{2\omega}(\psi) \propto |\chi_{xxx}^{(2)} \cos 3\psi - \chi_{yyx}^{(2)} \sin 3\psi|^2.$$

Для скрещенных поляризаций падающей волны и ВГ аналогичная зависимость описывается выражением

$$I_{2\omega}(\psi) \propto |\chi_{xxx}^{(2)} \sin 3\psi + \chi_{yyx}^{(2)} \sin 3\psi|^2.$$

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, полностью соответствуют данным зависимостям, а тот факт, что азимутальные зависимости интенсивности ВГ на рис. 4 приблизительно совпадают по амплитуде и повернуты друг относительно друга на 30° , свидетельствует о равенстве компонент $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)}$. Небольшой изотропный фон соответствует некогерентному рассеянию ВГ (гиперрелеевскому рассеянию) на структуре.

В массиве отверстий C_4 (точечная группа симметрии C_4) ненулевые компоненты тензора квадратичной восприимчивости, не имеющие индекса z , в электродипольном приближении отсутствуют [40]. Тем не менее экспериментальные данные (рис. 3а) свидетельствуют о наличии заметного сигнала ВГ, который, согласно рис. 5, также является когерентным и отражает вращательную симметрию четвертого порядка. Возможны разные механизмы генерации ВГ в таком случае. Во-первых, как пространственная неоднородность лазерного пучка, так и наличие в структурах наклонных к плоскости образца поверхностей («резьба» в винтообразных отверстиях) могут приводить к локально ненулевым значениям z -компоненты поля накачки, в таком случае в формировании нелинейно-оптического отклика будут играть роль электродипольные компоненты тензора квадратичной восприимчивости [40]:

$$\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}, \quad \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)},$$

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} = -\chi_{yxz}^{(2)} = -\chi_{yzx}^{(2)}, \quad \chi_{zzz}^{(2)}.$$

Во-вторых, возможен электрический квадрупольный вклад в генерацию ВГ, обусловленный наведенной в структуре нелинейной поляризацией вида [41, 42]

$$P_i^Q = \chi_{ijkl}^{(2)Q} E_i \nabla_k E_l + \nabla_k \chi_{ijkl}^{(2)Q} E_i E_l,$$

а тензор четвертого ранга $\chi_{ijkl}^{(2)Q}$ при симметрии четвертого порядка имеет достаточно много ненулевых компонент:

$$\chi_{xxxx}^{(2)Q}, \chi_{xxxy}^{(2)Q}, \chi_{xxyy}^{(2)Q}, \chi_{xyxx}^{(2)Q}, \chi_{xyxy}^{(2)Q}, \chi_{xyyy}^{(2)Q},$$

$$\chi_{yxxx}^{(2)Q}, \chi_{yyxy}^{(2)Q}, \chi_{yyyx}^{(2)Q}, \chi_{yxyx}^{(2)Q}, \chi_{yxyy}^{(2)Q}, \chi_{yyyy}^{(2)Q}.$$

Оба указанных механизма требуют неоднородности поля лазерного излучения в плоскости структуры [41], что, безусловно, имеет место в реальном эксперименте, где неоднородность интенсивности зондирующего излучения в пределах сфокусированного пятна неизбежна. Небольшой размер массивов отверстий также делает значительным вклад от краевых участков, к которым простые симметричные соотношения неприменимы.

Киральность нелинейных оптических свойств массивов отверстий различной симметрии количественно выражается в циркулярном дихроизме ВГ, спектры которого представлены на рис. 3б. Наименьшей нелинейной оптической киральностью обладает квазипериодический массив C_5 , который демонстрирует и самую слабую линейную оптическую киральность (см. рис. 2б). Предположительно, это связано с самой малой поверхностной плотностью киральных наноотверстий в образце C_5 . Массив C_4 явно выделяется вдвое превышающими значениями циркулярного дихроизма ВГ и тем, что сохраняет его уровень в длинноволновой области диапазона перестройки лазера.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы особенности оптического и квадратичного нелинейно-оптического отклика в различных массивах трехмерных киральных наноотверстий в серебряной мембране субволновой толщины. Обнаружена сильная анизотропия ВГ, существенно зависящая от симметрии структуры. Знак и величина циркулярного дихроизма как в линейном отклике, так и в нелинейно-оптическом, определяется вращательной симметрией массива и на частоте ВГ достигает примерно 13 % в образце с осью симметрии четвертого порядка (точная группа симметрии C_4).

Финансирование. Работа В. В. А и М. В. Г. в части дизайна и изготовления массивов киральных отверстий поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография

и фотоника» РАН. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект RFMEFI62119X0035). Нелинейно-оптические исследования и их анализ выполнены И. А. К. и Е. А. М. при поддержке гранта Президента РФ МК-5704.2018.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, Москва (2009).
2. V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, *J. Physics: Condensed Matter* **29**, 203002 (2017).
3. A. V. Baryshev, H. Uchida, and M. Inoue, *J. Opt. Soc. Amer. B* **30**, 2371 (2013).
4. V. K. Valev, N. Smisdom, A. V. Silhanek, B. De Clercq, W. Gillijns, M. Ameloot, V. V. Moshchalkov, and T. Verbiest, *Nano Lett.* **9**(11), 3945 (2009).
5. A. Papakostas, A. Potts, D. M. Bagnall, S. L. Prosvirnin, H. J. Coles, and N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107404 (2003).
6. S. Linden, A. Christ, J. Kuhl, and H. Giessen, *Appl. Phys. B* **73**, 311 (2011).
7. T. V. Murzina, I. A. Kolmychek, J. Wouters, Th. Verbiest, and O. A. Aktsipetrov, *J. Opt. Soc. Amer. B* **29**, 138 (2012).
8. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Nature* **391**, 667 (1998).
9. T. Thio, K. Pellerin, H. Lezec, R. Linke, and T. Ebbesen, *Opt. Phot. News* **12**, (2001).
10. M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zoric, *Nano Lett.* **13**, 1743 (2013).
11. J. A. H. van Nieuwstadt, M. Sandtke, R. H. Harmsen, F. B. Segerink, J. C. Prangsma, S. Enoch, and L. Kuipers, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146102 (2006).
12. Z. M. Liu, H. J. Li, H. Q. Xu, and G. T. Cao, *Opt. Commun.* **285**, 3781 (2012).
13. D. Q. Wang, X. L. Yu, and Q. M. Yu, *Nanotechnology* **23**, 405201 (2012).
14. Y. Hu, G. Liu, Z. Liu, X. Liu, X. Zhang, Z. Cai, M. Liu, H. Gao, and G. Gu, *Plasmonics* **10**, 483 (2014).

15. Z. Chen, P. Li, S. Zhang, Y. Chen, P. Liu, and H. Duan, *Nanotechnology* **30**, 335201 (2019).
16. S. Larson, D. Carlson, B. Ai, and Y. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 3771 (2019).
17. D. Jones, N. Liu, B. Corbett, P. Lovera, A. J. Quinn, and A. O'Riordan, *J. Physics: Conf. Ser.* **307**, 012005 (2011).
18. P. Candeloro, E. Iuele, G. Perozziello, M. L. Coluccio, F. Gentile, N. Malara, V. Mollace, and E. Fabrizio, *Microelectr. Engin.* **175**, 30 (2017).
19. A. V. Krasavin, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev, M. Reichelt, T. Stroucken, S. W. Koch, and E. M. Wright, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201105 (2005).
20. A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, *Phys. Rev. B* **24**, 849 (1981).
21. B.-L. Wang, R. Wang, R. J. Liu, X. H. Lu, J. Zhao, and Z.-Y. Li, *Sci. Rep.* **3**, 2358 (2013).
22. H. Lu, X. Liu, R. Zhou, Y. Gong, and D. Mao, *Appl. Opt.* **49**, 2347 (2010).
23. R. Zhou, H. Lu, X. Liu, Y. Gong, and D. Mao, *J. Opt. Soc. Amer. B* **27**, 2405 (2010).
24. E. Drobnyh and M. Sukharev, *J. Chem. Phys.* **152**, 094706 (2020).
25. B. K. Canfield, S. Kujala, K. Laiho, K. Jefimovs, J. Turunen, and M. Kauranen, *Opt. Express* **14**, 950 (2006).
26. S. Chen, F. Zeuner, M. Weismann, B. Reineke, G. Li, V. K. Valev, K. W. Cheah, N. C. Panoiu, Th. Zentgraf, and S. Zhang, *Adv. Mat.* **28**, 2992 (2016).
27. E. A. Mamonov, T. V. Murzina, I. A. Kolmychek, A. I. Maydykovsky, V. K. Valev, A. V. Silhanek, T. Verbiest, V. V. Moshchalkov, and O. A. Aktsipetrov, *Opt. Express* **20**, 8518 (2012).
28. E. A. Mamonov, I. A. Kolmychek, S. Vandendriesche, M. Hojeij, Y. Ekinici, V. K. Valev, T. Verbiest, and T. V. Murzina, *Phys. Rev. B* **89**, 121113(R) (2014).
29. V. K. Valev, A. V. Silhanek, N. Verellen, W. Gillijns, P. Van Dorpe, O. A. Aktsipetrov, G. A. E. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, and T. Verbiest, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 127401 (2010).
30. J. T. Collins, D. C. Hooper, A. G. Mark, Ch. Kuppe, and V. K. Valev, *ACS Nano* **12**, 5445 (2018).
31. D. C. Hooper, A. G. Mark, Ch. Kuppe, J. T. Collins, P. Fischer, and V. K. Valev, *Adv. Mat.* **29**, 1605110 (2017).
32. O. Yu. Rogov, V. V. Artemov, M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, and S. P. Palto, *Proc. of the 15th IEEE International Conference on Nanotechnology* (2015), p. 136.
33. C. Genet, M. P. van Exter, and J. P. Woerdman, *Opt. Commun.* **225**, 331 (2003).
34. A. V. Kondratov, M. V. Gorkunov, A. N. Darinskii, R. V. Gainutdinov, O. Y. Rogov, A. A. Ezhov, and V. V. Artemov, *Phys. Rev. B* **93**, 195418 (2016).
35. M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, V. V. Artemov, O. Y. Rogov, and S. G. Yudin, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 221102 (2014).
36. M. Kuwata-Gonokami, N. Saito, Y. Ino, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, and Y. Svirko, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 227401 (2005).
37. R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 17 (1964).
38. K. O'Brien, H. Suchowski, J. Rho, A. Salandrino, B. Kante, X. Yin, and X. Zhang, *Nature Mater.* **14**, 379 (2015).
39. K. Konishi, T. Higuchi, J. Li, J. Larsson, S. Ishii, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 135502 (2014).
40. P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **33**, 8254 (1986).
41. M. Kauranen, T. Verbiest, and A. Persoons, *J. Mod. Opt.* **45**, 403 (1998).
42. О. А. Акципетров, И. М. Баранова, К. Н. Евтюхов, *Нелинейная оптика кремния и кремниевых наноструктур*, Физматлит, Москва (2012).