

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

<http://imaph.bas-net.by/JAS>

4

ИЮЛЬ — АВГУСТ

2003

том 70

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТОЙ СУБВОЛНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

А. Д. Замковец, С. М. Качан, А. Н. Понявина ^{*}, Н. И. Сильванович

УДК 535.343:539.184:541.118

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларусь,
220072, Минск, просп. Ф. Скорины, 70; e-mail: lirp@imaph.bas-net.by

(Поступила 4 февраля 2003)

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований оптических спектров слоисто-периодических нанокомпозитов, состоящих из чередующихся плотноупакованных монослоев на наночастиц серебра и разделительных слоев KCl субволновой толщины. Проанализированы особенности спектральной зависимости коэффициентов пропускания и отражения нанокомпозитов такого вида для случая, когда фотонные запрещенные зоны расположены вблизи полосы плазмонного поглощения. Экспериментальные образцы создавались последовательным термическим испарением в вакууме металла и диэлектрика. Теоретические расчеты проводились с использованием квазикристаллического приближения теории многократного рассеяния волн. Показано, что изменением оптической толщины промежуточных диэлектрических пленок в слоистом металл-диэлектрическом нанокомпозите можно регулировать спектральное положение, форму и интенсивность полос поглощения и отражения.

Ключевые слова: металл-диэлектрические нанокомпозиты, резонансы плазмонного поглощения, фотонные запрещенные зоны, оптические спектры.

The results of theoretical and experimental investigations of the optical spectra of layer-periodic nanocomposites consisted of alternating densely packed monolayers of silver nanoparticles and separating KCl layers of subwavelength thickness are presented. The features of the spectral dependence of the transmission and reflection coefficients of this type of nanocomposites have been analyzed for the case where the photonic band gaps are positioned near the plasmon-absorption band. Experimental samples were formed by successive thermal evaporation of silver and KCl in vacuum. The theoretical calculations were carried out in the quasi-crystalline approximation of the theory of multiple scattering of waves. It is shown that, changing the optical thickness of the intermediate dielectric films in a layered metal-dielectric nanocomposite, one can regulate the spectral position, shape, and intensity of absorption and reflection bands.

Keywords: metal-dielectric nanocomposites, resonances of plasmon absorption, photonic band gap, optical spectra.

Введение. Композиты на основе внедренных в прозрачную матрицу металлических нанокристаллов — перспективные материалы для развития элементной базы лазерной физики, опто- и микроэлектроники. Основой уникальных линейных и нелинейных оптических свойств таких наноструктур является наличие в видимой и УФ областях спектра резонансных полос плазмон-поляритонного поглощения, характеристики которых зависят от материала частиц и матрицы, размера и формы нанокристаллитов, их объемной концентрации, а также морфологии композитного материала [1].

В [2, 3] теоретически показано, что дополнительным способом управления спектральной зависимостью коэффициентов пропускания и отражения ансамбля металлических наночастиц может служить их пространственное упорядочение, например формирование стопы плотноупакованных монослоев из металлических наночастиц, разделенных сплошными промежуточными пленками, толщина которых сравнима с длиной волны света. Такие слоисто-периодические структуры можно рассматривать как 1D-фотонные кристаллы, в которых запрещенная фотонная зона формируется в условиях одновременной реализации как электронного, так и фотонного ограничения.

OPTICAL SPECTRA OF METAL-DIELECTRIC NANOCOMPOSITES WITH A LAYERED SUBWAVELENGTH STRUCTURE

A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, A. N. Ponyavina ^{*}, and N. I. Sil'yanovich (Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 F. Skorina Ave., 220072 Minsk, Belarus, e-mail: lirp@imaph.bas-net.by)

В настоящей работе оптические спектры таких металлосодержащих структур с субволновой периодичностью в одном из измерений исследованы теоретически и экспериментально на примере слоистых нанокомпозитов, содержащих наночастицы серебра.

Теория. Возникновение локализации состояний и формирование запрещенных фотонных зон в спектрах пропускания пространственно-упорядоченных систем мезоскопических частиц (фотонных кристаллов) становятся возможными благодаря когерентности и интерференции многократно рассеянных волн. Метод расчета оптических характеристик таких систем должен учитывать электродинамические взаимодействия отдельных рассеивателей. С этой точки зрения перспективным представляется подход с позиций статистической теории многократного рассеяния волн (СТМРВ) [4].

Подход с позиций СТМРВ предполагает, что при взаимодействии падающего электромагнитного излучения с ансамблем частиц результирующее поле в некоторой точке пространства представляет собой сумму полей всевозможных многократно рассеянных волн с учетом их фазовых соотношений. При этом каждая частица находится не в поле падающей волны E_0 , а в некотором эффективном поле, образованном в результате сложения всех волн, многократно рассеянных в область расположения выделенной частицы. Тогда поле в любой точке как вне дисперсной среды, так и внутри ее можно записать в виде

$$E(r) = E_0(r) + \sum_j \int dr' \tilde{\Gamma}(r, r' + R_j) E(r' + R_j). \quad (1)$$

Интегрирование ведется по объему j -й частицы, а суммирование — по всем частицам системы, положение центров которых определяется векторами R_j , лежащими в плоскости XOY ; $\tilde{\Gamma}(r, r')$ — тензорная функция Грина.

Усредняя (1) по различным конфигурациям среды, получим цепочку уравнений:

$$\begin{aligned} \langle E(r) \rangle &= E_0(r) + n_0 \int dR \int dr \tilde{\Gamma}(r, r' + R) \langle E(r' + R) \rangle_{R'}, \\ \langle E(r + R) \rangle_R &= E_0(r + R) + \int dr \tilde{\Gamma}(r + R, r' + R) \langle E(r' + R) \rangle_{R'} + \\ &+ n_0 \int dR' g(|R - R'|) \int dr' \tilde{\Gamma}(r + R, r' + R') \langle E(r' + R') \rangle_{R', R'} \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\langle E(r) \rangle$ — когерентное поле; $\langle E(r) \rangle_R$ — усредненное поле с одной фиксированной частицей в точке R ; $\langle E(r) \rangle_{R, R'}$ — усредненное поле с двумя фиксированными частицами; n_0 — количество частиц на единице площади; $g(R - R')$ — радиальная функция распределения, характеризующая вероятность расположения двух частиц в точках R и R' и зависящая для статистически однородных сред только от модуля $|R - R'|$.

Для получения из (2) замкнутой системы уравнений разными авторами предложен целый ряд приближений (см., например, [4]). В настоящей работе для вычисления коэффициентов когерентного пропускания и отражения многослойного металл-диэлектрического нанокомпозита с субволновой периодичностью применен метод, описанный в [5]. В основе метода лежит предположение о статистической независимости структуры отдельных монослоев, что, безусловно, реализуется в рассматриваемом нами случае. Кратко опишем суть этого подхода.

Для системы статистически независимых монослоев когерентное прошедшее и отраженное поле определяется следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \langle E^+(z) \rangle &= \exp(ik|z|) \left[e + \sum_{j=1}^N G_j^+ \right], \\ \langle E^-(z) \rangle &= \exp(ik|z|) \sum_{j=1}^N G_j^- \exp[2ikl_m(j-1)], \end{aligned} \quad (3)$$

где индекс “+” соответствует прошедшей волне, а “-” — отраженной, z — единичный вектор в направлении оси z , l_m — расстояние между центрами соседних монослоев.

Для определения входящих в эти уравнения амплитуд рассеяния j -го монослоя в присутствии остальных монослоев (G_j) используется процедура самосогласованного поля. В этой процедуре G_j определяется через амплитуды рассеяния изолированных монослоев $F^\pm \equiv F(\pm z)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} G_j^+ &= F^+ + F^+ \sum_{m=1}^{j-1} G_m^+ + F^- \sum_{m=j+1}^N G_m^- \exp\{2ikl_m(m-j)\}, \\ G_j^- &= F^- + F^- \sum_{m=1}^{j-1} G_m^- + F^+ \sum_{m=j+1}^N G_m^+ \exp\{2ikl_m(m-j)\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Суммы в этих выражениях учитывают когерентное облучение j -го монослоя со стороны других моносло-

ев. Решив систему уравнений (4) относительно G_j^\pm и подставив их в (3), можно выразить когерентное поле и, следовательно, коэффициенты когерентного пропускания $T = |E(z)|^2$ и отражения $R = |E(-z)|^2$ через амплитудные функции изолированных монослоев F^\pm . Для расчета F^\pm используем квазикристаллическое приближение (ККП), предложенное в [6] для плотноупакованных сред. Радиальная функция распределения, входящая в (2), рассчитывается в приближении твердых несжимаемых сфер [7]. Размерная зависимость оптических постоянных наночастиц учитывалась в модели ограничения длины свободного пробега электронов. Расчеты проводились для наночастиц серебра. Варьировались размер частиц, их поверхностная концентрация в монослоях и количество монослоев, а также показатель преломления и толщина промежуточных сплошных пленок.

Методика эксперимента. Многослойные металл-диэлектрические нанокомпозиты создавались экспериментально на вакуумной установке ВУ-1А последовательным испарением металла и диэлектрического материала при температурах подложки, близких к комнатной. Процесс испарения проводился при давлении остаточных газов $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Контроль толщины осуществлялся кварцевым датчиком. В качестве подложек использовались пластинки из стекла и кварца. Плотноупакованные монослои из металлических наночастиц представляли собой островковые пленки серебра. Электронно-микроскопические снимки делались на электронном просвечивающем микроскопе Hitachi H 800.

В многослойных металл-диэлектрических структурах с субволновой периодичностью плотноупакованные монослои наночастиц серебра разделялись субволновыми прослойками KCl. Оптическая толщина субволновых прослоек оценивалась относительно длины волны λ_0 , определяющей максимум плазмонного резонанса для монослоя наночастиц серебра с соответствующей поверхностной концентрацией, помещенного в обкладки из KCl, поскольку для монослоя серебра, граничащего с воздухом, полоса плазмонного резонанса смещается в длинноволновую область спектра на 30—40 нм. Спектры пропускания и отражения записывались на спектрофотометре Cary 500.

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведен электронно-микроскопический снимок одного из образцов с монослоем серебра. Средний размер зерен серебра составляет ~3—4 нм. Параметр перекрытия монослоя, численно равный отношению площади, занятой металлическими наночастицами, к площади подложки, $\eta = 0.4$. На рис. 2 приведены спектры пропускания такого же монослоя, расположенного в пленке KCl. Как видно, в спектрах наблюдается полоса ослабления с максимумом в области $\lambda_0 = 440$ нм. Пропускание в максимуме полосы составляет ~65 %. Имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

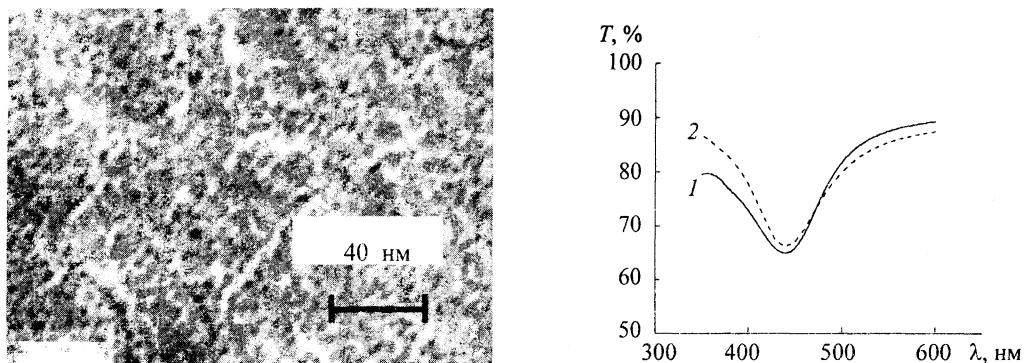


Рис. 1. Изображение монослоя наночастиц серебра на стеклянной подложке, полученное с помощью электронного микроскопа

Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания монослоя наночастиц серебра в пленке KCl ($d = 3.5$ нм, $\eta = 0.4$); 1 — эксперимент (изготовленный образец), 2 — расчет в ККП СТМРВ

Существенно, что контроль технологических режимов нанесения монослоя металлических наночастиц (имеются в виду давление остаточных газов, температура подложки, скорость испарения, геометрия расположения испарителя и подложки) позволяет получать близкие по оптическим свойствам монослои с отличием 2—3 % по пропусканию и полуширине. Таким образом, достигается высокая воспроизводимость оптических характеристик для монослоя.

Подобрав соответствующим образом расстояние между монослоями в многослойной системе, в области плазмонного резонанса можно создать условия для интерференции, приводящей к увеличению пропускания или возрастанию максимума в отражении образца. Как показано теоретически в [2, 3],

наиболее значительное подавление проходящего излучения с одновременной минимизацией отражения достигается при оптической толщине разделительных пленок, равной $\lambda_0/4$. Для разделительных пленок с оптической толщиной $\lambda_0/2$ полоса плазмонного резонанса расщепляется, а отражение в этой области существенно увеличивается. Изменяя толщину промежуточных пленок, можно управлять спектральным положением дополнительных минимумов в пропускании и соответствующих им максимумов в отражении. Это возможно, однако, только в определенной спектральной области, где велико пропускание и значительно отражение монослоя. Отметим, что формирование дублетной структуры полосы ослабления при $l_m \approx \lambda_0/2$ так же, как и одновременная минимизация пропускания и отражения для систем с разделительными слоями $\lambda_0/4$, является отличительной особенностью фотонной запрещенной зоны, сформированной вблизи полосы плазмонного поглощения.

На рис. 3 приведена спектральная зависимость коэффициентов пропускания T и отражения R изготовленных из монослоев наночастиц серебра стратифицированных систем с разделительными пленками KCl различной оптической толщины: 225—230 нм ($\approx \lambda_0/2$) и 110—112 нм ($\approx \lambda_0/4$). Число слоев металлических наночастиц $N = 7$, их средний размер $d = 3.5$ нм, параметр перекрытия $\eta = 0.4$. На вставках показаны спектральные зависимости T и R , рассчитанные по описанному выше методу. При расчетах квазидвумерная система рассматривалась как стопа плотноупакованных монослоев сферических наночастиц серебра, разделенных прозрачными сплошными пленками оптической толщины, соответствующей экспериментальным значениям.

Анализ рис. 3 показывает, что спектры пропускания многослойных систем независимо от толщины разделительных диэлектрических слоев характеризуются ярко выраженной полосой ослабления в окрестности λ_0 . Как в эксперименте, так и при численных расчетах прослеживаются общие тенденции зависимости формы полосы плазмонного резонанса от оптической толщины разделительных слоев. Для системы с разделительными слоями $\lambda_0/4$ полоса ослабления более узкая, а отражение значительно ниже отражения системы с разделительными слоями $\lambda_0/2$. Кроме того, в спектре пропускания системы с разделительными слоями $\lambda_0/2$ наблюдается слабо выраженная дублетная структура. По сравнению с расчетными данными раздвоение полосы в эксперименте проявляется слабее. Причиной этого, по-видимому, является влияние несферической формы, полидисперсности наночастиц серебра и некоторый разброс в оптических толщинах промежуточных диэлектрических пленок, получаемых в процессе термического осаждения.

Как видно из рис. 3, для систем с четвертьвольновыми разделительными слоями в области плазмонного резонанса одновременно реализуются малое пропускание и очень небольшое отражение. Это свидетельствует о значительном увеличении поглощения при таком выборе оптических толщин промежуточных пленок. Таким образом, изменяя оптическую толщину разделительных диэлектрических слоев, мы можем создавать в определенной области спектра условия либо для большого отражения, либо для значительного поглощения.

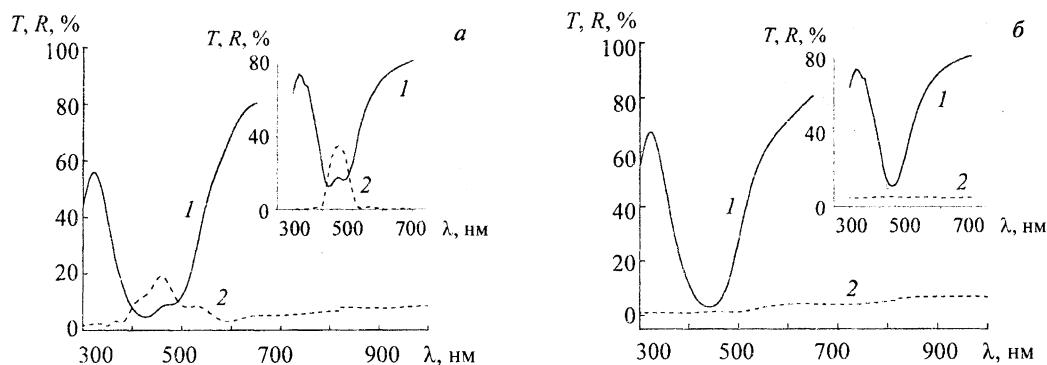


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов пропускания T (1) и отражения R (2) стратифицированной системы монослоев наночастиц серебра, разделенных пленками KCl толщиной $l_m = \lambda_0/2$ (а) и $\lambda_0/4$ (б); число слоев металлических наночастиц $N = 7$, $d = 3.5$ нм, $\eta = 0.4$; на вставках — рассчитанные зависимости T и R в ККП

Следует отметить, что при проведении экспериментальных исследований мы варьировали в небольших пределах толщину разделительных полуволновых промежутков, т. е. “отстраивали” ее на 3—5 % от λ_0 , стараясь уловить проявление дублетной структуры плазмонного резонанса. При этом наиболее ярко выраженная немонотонность спектральной характеристики пропускания наблюдалась при небольшой отстройке от λ_0 в длинноволновую область. Данный результат представлен на рис. 3. Оптическая толщина полуволновых слоев в расчетах задавалась 225 нм.

На рис. 4 приведены спектры пропускания 7-слойной системы с полуволновыми разделительными промежутками, записанные через определенный временной интервал после их изготовления. Видно, что с течением времени в спектральной характеристике происходят изменения, проявляющиеся главным образом в сужении полосы плазмонного ослабления. Основные изменения наблюдаются на длинноволновом крыле полосы. Возможный механизм происходящих изменений, связанный с гигроскопичностью KCl и заполнением его пор атмосферной влагой, не может объяснить их в полной мере, поскольку в этом случае из-за увеличения показателя преломления KCl должен был произойти сдвиг полосы в длинноволновую область спектра. Скорее всего, данные изменения обусловлены действием нескольких механизмов, среди которых, возможно, следует выделить процессы, связанные с уплотнением осажденных слоев, а также перераспределением локальных зарядов. Совокупность процессов, приводящих к изменению свойств матрицы в областях, которые примыкают к металлическим наночастицам, и вследствие этого к изменениям электродинамических взаимодействий в нанокомпозите, должна быть изучена дополнительно.

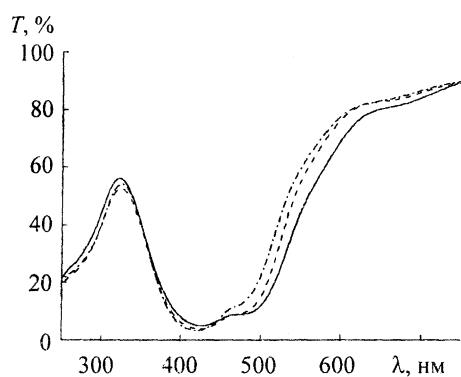


Рис. 4. Динамика полосы ослабления многослойной системы наночастиц серебра в KCl ($N = 7$, $d = 3.5$ нм, $\eta = 0.4$): сплошная кривая — характеристика структуры непосредственно после изготовления; штриховая — спустя 1 сут после изготовления, штрихпунктир — спустя 2 сут после изготовления

Заключение. Приведенные теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что электродинамические взаимодействия в пространственно-упорядоченныхnanoструктурах оказывают существенное влияние на формирование коллективных поверхностных мод, что проявляется в спектральных характеристиках этих систем. Создание квазиодномерных структур на основе плотноупакованных монослоев металлических наночастиц может приводить к возникновению дублетной структуры плазмонного резонанса. Целенаправленная трансформация оптических спектров пропускания и отражения осуществляется путем изменения материала и толщины промежуточных сплошных пленок.

Работа частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф 00-121).

- [1] U.Krebig, M.Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin (1995)
- [2] S.M.Kachan, A.N.Ponyavina. In “Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, Eds. V.E.Borisenko, S.V.Gaponenko, V.S.Gurin, World Scientific, Singapore (2001) 235—238
- [3] S.M.Kachan, A.N.Ponyavina. J. Phys.: Cond. Matter, **14** (2002) 103—111
- [4] A.Ishimaru. Wave Propagation and Scattering in Random Media, New York, Academic Press (1978)
- [5] А.Н.Понявина, Н.И.Сильванович. Опт. и спектр., **76** (1994) 648—655
- [6] M.Lax. Phys. Rev., **58** (1952) 621—629
- [7] J.Ziman. Models of Disorder, Cambridge University Press, Cambridge (1979)