

МОДЕЛЮВАННЯ ОПТИЧНИХ СПЕКТРІВ ОСТРІВЦЕВИХ ПЛІВОК СРІБЛА ЗА ДАНИМИ АСМ

І. М. Болеста, А. В. Бородчук, О. О. Кушнір

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
Факультет електроніки, Науково-навчальний центр "Фрактал", Львів, 79005, Україна
(Отримано 05 жовтня 2011 р.; в остаточному вигляді — 10 лютого 2012 р.)*

У межах статистичної моделі розраховано спектри пропускання ультратонких плівок срібла, нанесених на скляні підкладки. Необхідні для розрахунку структурні параметри плівок отримані за допомогою мікроскопії атомних сил. Із порівняння розрахованих спектрів з експериментальними визначено ефективну діелектричну проникність навколишнього середовища ϵ_m , оптичну товщину плівок d_{opt} та феноменологічний параметр A , який описує розмірну залежність діелектричної проникності срібла.

Ключові слова: ультратонкі плівки срібла, моделювання спектрів, поверхневий плазмонний резонанс, АСМ-топология.

PACS number(s): 78.66.Bz, 36.40.Gk, 78.20.-e

Ультратонкі металічні плівки відносять до класу наноструктурованих матеріалів, які містять провідну (кластери металу) та діелектричну (повітря та підкладка) фази. Їх отримують на первинних стадіях наплення, коли формуються ізольовані металічні кластери, які трактують як розвпорядковані нанокомпозиції з фрактальною структурою [1]. Оптичні відгуки таких структур пов'язані передусім із взаємодією електромагнітної хвилі з коливними рухами вільних носіїв — поверхневими плазмонними коливаннями [2,3]. Дослідження в цій області сформуливали важливу галузь нанотехнологій та нанооптики — наноплазмоніку [4], найбільш характерна риса якої пов'язана із сильною просторовою локалізацією та високою

частотою коливань вільних електронів [5]. Характер плазмонних коливань суттєво залежить від форми та розміру наночастинок, тому важливими є дослідження зі встановлення взаємозв'язку між структурою та оптичними спектрами таких композитів.

У працях [6, 7] розвинуто теорію для обчислення спектрів пропускання розпорядкованих структур, що складаються з частинок сфероїдальної форми. Її суть полягає в тому, що загальний спектр розпорядкованої структури формується двома плазмонними модами кожної сфероїдальної частинки, які збуджуються в напрямі, паралельному до підкладки, на якій розміщені частинки. Спектр пропускання такої структури описується формулою [7]:

$$T = \left[1 + \frac{4\pi \text{Im} \alpha_{\parallel}^S / \lambda (1 - n_S) + (2\pi |\alpha_{\parallel}^S| / \lambda (1 - n_S))^2}{(1 - \text{Re} \alpha_{\parallel}^S / 3\epsilon_m d_{\text{opt}})^2 + (\text{Im} \alpha_{\parallel}^S / 3\epsilon_m d_{\text{opt}})^2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

де α_{\parallel}^S — поляризованість частинки у площині, паралельній до підкладки, ϵ_m — ефективна діелектрична стала середовища, n_S — оптична константа підкладки, d_{opt} — оптична товщина плівки.

Поляризованість α_{\parallel}^S обраховуємо за формулою [7]:

$$\alpha_{\parallel}^S = \frac{1}{2} d_m \sum_i (\alpha_i^{(1)} + \alpha_i^{(2)}) / \sum_i V_i, \quad (2)$$

де сумуємо по всіх частинках з об'ємом V_i , $i = 1 \dots n$, $\alpha_i^{(1)}$ та $\alpha_i^{(2)}$ — поляризованості частинок уздовж осей еліпсоїда, d_m — масова товщина плівки.

Формула (2) відображає добре відомий факт збудження двох мод плазмонних коливань сфероїда, спектральне положення яких залежить від ексцент-

риситету e частинки [8] та визначається співвідношенням [7]:

$$\alpha^{(k)} = V \left\{ (\epsilon - \epsilon_m) + \frac{1}{\epsilon_m} L_{(k)}(e) \right\}^{-1}, \quad (3)$$

де $k=1,2$; e — ексцентриситет сфероїда, ϵ — діелектрична проникність металічної фази.

Величини $L_{(k)}(e)$ задали виразами

$$L_{(1)} = A(e) - B(e), \quad L_{(2)} = 1/2 - 1/2A(e) - B(e), \quad (4)$$

де

$$A(e) = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left\{ \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right\} \quad (5)$$

та

$$B(e) = \frac{1}{24} \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} (1 - e^2)^{-\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Діелектричну проникність ε срібла описували моделлю Друде [9]

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (7)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n^2}{\varepsilon_0 m}}$ — плазмова частота (для срібла $\omega_p = 9.28$ еВ [4]). Через суттєвий вплив міжзонних переходів обмежується застосування моделі для благородних металів. Модель Друде задовільно описує оптичний відгук металу до порога переходів між зонами, для срібла цей поріг становить 4 еВ [4, 10], що відповідає довжині хвилі від 300 нм.

Розмірну залежність діелектричної проникності включали в загальний коефіцієнт загасання γ доданка, що враховує розсіяння електронів на поверхнях наночастинок:

$$\gamma = \gamma_\infty + \frac{A v_F}{R}, \quad (8)$$

тут v_F — швидкість Фермі (для срібла $v_F = 1,39 \cdot 10^6$ м/с), A — феноменологічний параметр, залежний від топології метал-діелектричного композита, R — характерний розмір субструктури плівки, що відповідає середньому еквівалентному радіусові частинок металу. Коефіцієнт $\gamma_\infty = 0.021$ еВ [9] враховує загасання, що зумовлене електрон-електронною, електрон-фононою взаємодіями та взаємодією електронів із дефектами кристалічної ґратки.

Із наведених вище формул випливає, що для обрахунку спектрів треба знати об'єми V та ексцентриситети e всіх частинок, що взаємодіють з електромагнітною хвилею, діелектричну проникність матеріалу ε та параметри A , ε_m й d_{opt} .

Значення V та e отримано з АСМ-дослідження плівок. На рис. 1,а наведено тривимірне зображення АСМ-топології плівки $d_m=3.6$ нм розміром 2×2 мкм. Методом вододілу на зображенні виділені сегменти, що з деяким наближенням відповідають частинкам металу на поверхні скла (рис. 1,б). Для них легко визначити форму та розміри. Площу S обчислювали як добуток суми елементів зображення, що відповідають частинці, та площі елементарної комірки зображення. Об'єм частинки відносно мінімуму h_{min} топології, що належить частинці, визначали за формулою $V = \int_S (z(x, y) - h_{min}) dx dy$. Із значень площ частинок отримані еквівалентні радіуси як радіуси відповідних кругів, що мають таку площу: $R_{eq} = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}$. Усереднений за ансамблем, цей параметр приблизно відповідає характерному розміру R , що входить у співвідношення (8). Форму частинок металу найкраще описувати сфероїдом, довга вісь якого напрямлена вздовж площини підкладки. Це дає змогу оцінити співвідношен-

ня між основними осями — ексцентриситети — частинки. Сукупності пар об'ємів та ексцентриситетів елементів структури (V , e) є вхідними параметрами у статистичній моделі [6].

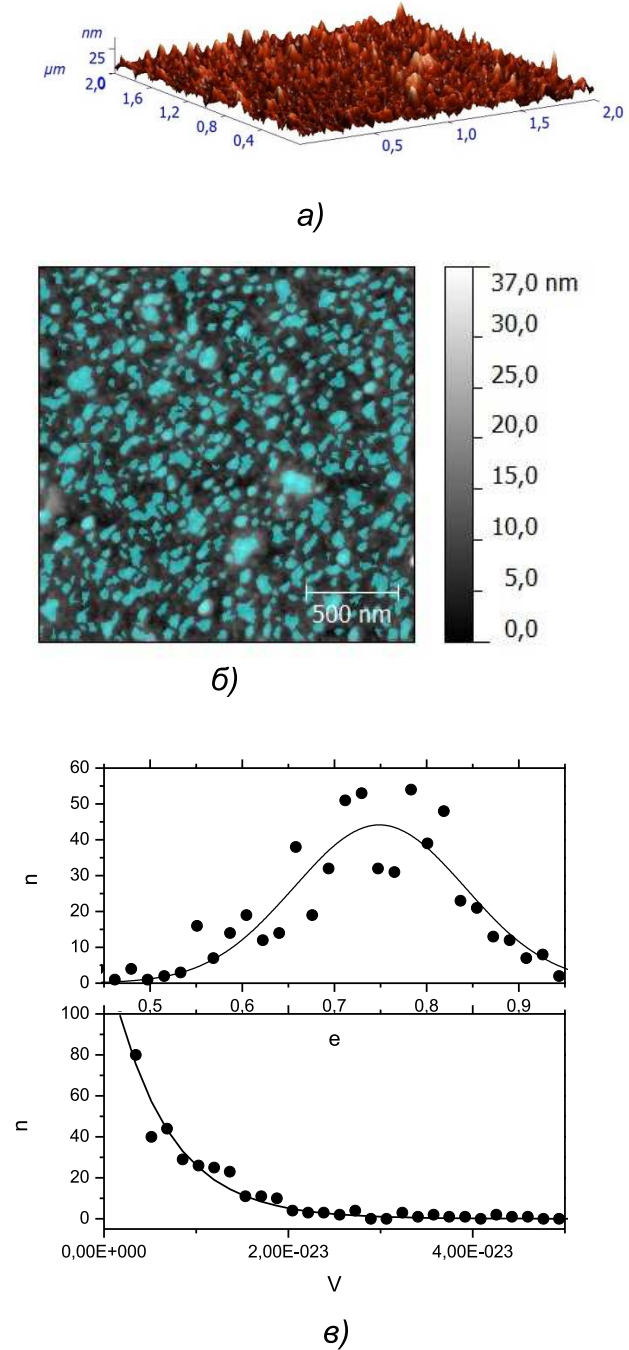


Рис. 1. (Кольоровий онлайн.) АСМ-топология поверхні острівцевої структури (а) та виділені на поверхні частинки методом вододілу (б); (в) — розподіли за об'ємом та ексцентриситетом частинок для цієї топології (точки — отримані дані, суцільна лінія — покриття відповідними розподілами).

Для зменшення впливу нерівномірностей та шумів, які виникають за рахунок досить малої кількості елементів структури, що є в межах вікна сканування

мікроскопа, порівняно з кількістю частинок, на які діє світлова хвиля при вимірюванні спектрів, проведено декілька сканувань із різним кроком дискретизації сигналу топології та апроксимацію розподілів частинок за ексцентриситетами й об'ємами за допомогою нормального розподілу та гамма-розподілу відповідно. Вибір саме цих статистичних розподілів продиктований формою експериментальних розподілів: саме для них мінімальне середньоквадратичне відхилення для всіх плівок є найменшим. На рис. 1, в наведено приклад розподілів для зображення топології поверхні плівки $d_m = 3.6$ нм.

Інші параметри моделі A , ε_m й d_{opt} отримали шляхом мінімізації функціонала $|D_{exp} - D_{mod}|$, де $D_{mod} = \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ та $D_{exp} = \ln\left(\frac{T_S}{T_F}\right)$ спектри оптичної густини, для яких T розраховане за співвідношенням 1, T_S — пропускання підкладки, а T_F — пропускання плівки з підкладкою. Для цього значення оптичної константи середовища $\varepsilon_m = n_m^2$ ми змінювали в межах від 1, вважаючи середовище повністю повітрям, до значень, характерних для скла, A може приймати значення від 0.25 для металічних частинок у вакуумі до 0.6–1.6 для різних структур на підкладках [11, 12]. Параметр d_{opt} змінювався в межах одного порядку з масовою товщиною d_m , визначеною під час напильня.

На рис. 2 для порівняння наведені розраховані за даними, отриманими з АСМ-зображень, спектри оптичної густини та одержані експериментально для плівок різної масової товщини. Для кожного з наведених розрахованих спектрів підібрано оптимальні параметри A , ε_m та d_{opt} . За результатами моделювання найближчих до експериментальних результатів можна домогтися, використовуючи $A = 1.6$, $\varepsilon_m = 1.6$, а $d_{opt} \sim (6 \div 7)d_m$. Для менших ε_m смуга плазмонного поглинання, що реєструється в оптичних спектрах плівок досліджуваних товщин, є менш вираженою, а при більших — вужча за отриману на експерименті.

Цікавим є той факт, що значення параметрів A

та ε_m приблизно однакові для плівок різних масових товщин.

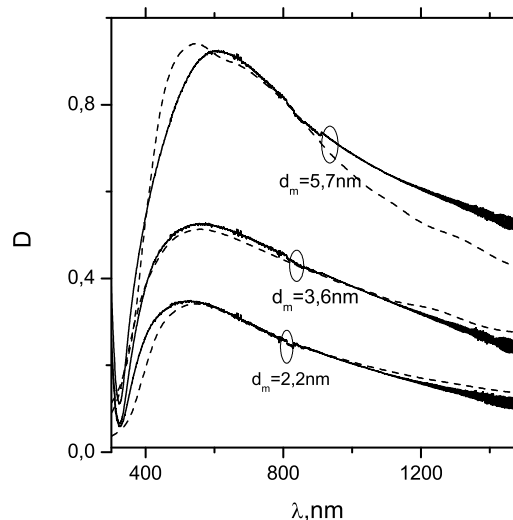


Рис. 2. Експериментальні (суцільна) та розраховані (пунктирна) спектри оптичної густини D плівок срібла. Масова товщина вказана на рисунку біля відповідних кривих.

Отже, виходячи з даних атомно-силової мікроскопії, у межах статистичної моделі розраховано спектри пропускання острівцевих плівок Ag . Порівняння розрахованих кривих з експериментальними спектрами дало змогу оцінити значення параметрів, таких, як діелектрична проникність ε_m середовища навколо частинок металу, феноменологічний параметр структури A та оптична товщина d_{opt} кожної плівки. У межах досліджуваних товщин A та ε_m не залежать від d_m , а d_{opt} — пропорційна до масової товщини.

[1] S. Ducourtieux *et al.*, J. Nonlin. Opt. Phys. Mat. **9**, 105 (2000).
 [2] К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Мир, Москва, 1986).
 [3] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer, Berlin, 1995).
 [4] В. В. Климов, *Наноплазмоника* (Москва, Физматлит, 2010).
 [5] A. K. Sarychev, V. M. Shalaev, Phys. Rep. **335**, 275 (2000).
 [6] D. Bedeaux, J. Vlieger, Thin Solid Films **102**, 265 (1983).

[7] J. Vlieger, D. Bedeaux, Thin Solid Films **69**, 107 (1980).
 [8] W. E. Vargas, D. E. Azofeifa, N. Clark, X. Marquez, J. Phys. D **41**, 025309 (2008).
 [9] P. B. Johnson, R. W. Christy. Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
 [10] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
 [11] A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig. Appl. Phys. B **73**, 361 (2001).
 [12] U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, Nanostr. Mater. **11**, 1335 (1999).

MODELLING OPTICAL SPECTRA OF INSULAR SILVER FILMS FROM AFM DATA

I. Bolesta, A. Borodchuk, O. Kushnir

*Ivan Franko National University of Lviv, Electronics Department,
Scientific-Educational Center "Fractal", 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

We calculated the transmittance spectra of silver ultrathin films, deposited on glass substrates in the statistical model. The structural parameters of films required for calculation were obtained using atomic force microscopy. From the comparison of the calculated and experimental spectra we determined the effective permittivity of the medium ε_m , optical thickness of the films d_{opt} and phenomenological parameter A which describe the size dependence of the dielectric conductivity of silver.