Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 3, с. 146 – 149 © 2014 г. 10 февраля

Взаимодействие поверхностных плазмонов и интерференционных мод в тонкопленочных наноструктурах

Н. Л. Дмитрук[1)], *В. Р. Романюк, М. И. Таборская, С. Чарнович*[+2)], *С. Кокиньеси*[+ 2)], *Н. В. Юркович*[*]

Институт физики полупроводников им. Лашкарева НАН Украины, 03680 Киев, Украина

[+]*Дебреценский университет, 4026 Дебрецен, Венгрия*

[*]*Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина*

Поступила в редакцию 18 ноября 2013 г.
После переработки 30 декабря 2013 г.

В поверхностных композитных структурах металл–полупроводник (Au/As_2S_3) обнаружено аномальное поглощение света за краем фундаментального поглощения полупроводника, обусловленное взаимодействием ближнего поля поверхностного плазмона металлических наночастиц и интерференционных (виртуальных) мод полупроводникового резонатора типа Фабри-Перо.

DOI: 10.7868/S0370274X14030047

Многие некристаллические вещества, в особенности халькогенидные аморфные (стеклоподобные) полупроводники, в силу лабильности их физических свойств из-за возможных структурных превращений являются важными функциональными материалами. Уникальность свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) уже давно привлекает к ним внимание [1, 2] в связи с их применениями в оптоэлектронике, при записи, хранении и передаче информации и в сенсорной технике. При этом механизм структурных превращений в ХСП, являющихся тонкопленочными объектами, в особенности в сочетании с металлическими слоями, когда происходит диффузионное перемешивание граничащих веществ, а при освещении имеют место и электромагнитные (ЭМ) взаимодействия, изучен недостаточно. Кроме того, ЭМ-взаимодействия в таких металлодиэлектрических композитах являются предметом исследования в новых научных направлениях – нанофотонике и плазмонике [3].

В настоящей работе исследовались спектры пропускания и отражения света в тонкопленочных структурах ХСП – ультратонкая (островковая) пленка золота на стеклянной подложке. Впервые обнаружен широкий спектр аномально интенсивного поглощения в области прозрачности ХСП. Он объясняется ЭМ-взаимодействием поверхностных плазмонов, локализованных на наночастицах Au, и интерференционных мод пленки ХСП в резонаторе типа Фабри-Перо. Насколько нам известно, такое явление в оптике поверхностных плазмонных элементарных возбуждений (плазмонике) ранее не наблюдалось, хотя подобный резонанс (типа резонанса Ферми) был обнаружен в работе [4] в пленках твердых растворов $CdS_{1-x}Se_x$ в их фононной ИК-области между щелевой модой селена ($x < 0.1$) и интерференционными модами тонкой пленки соответствующего кристаллического полупроводника.

В исследованных нами наноструктурах имеет место частичное пространственное разделение поверхностно-плазмонного резонанса (ППР) металлических наночастиц и интерференционных (виртуальных) ЭМ-мод однородной пленки халькогенидного полупроводника As_2S_3. Тем не менее сильное ЭМ-взаимодействие поверхностных плазмонов (дипольная фрелиховская мода) и интерференционных мод приводит к резкому увеличению поглощения света в наносистеме (за краем фундаментального поглощения ХСП). Это явление может иметь практическое применение в нанофотонике и оптической записи информации.

В нашей работе на стеклянную подложку термическим испарением в вакууме осаждалась тонкая (толщиной порядка 20–30 нм) сплошная пленка золота. Затем она подвергалась термическому отжигу при температуре 550 °C на протяжении 1–3 ч. Это приводило к образованию островковой пленки [5, 6]. Пленка состояла из монослоя золотых наночастиц диаметром около 50 нм сфероидальной формы (сплюснутый эллипсоид вращения) [7].

[1)]e-mail: dmitruk@isp.kiev.ua
[2)]S. Charnovych, S. Kokenyesi.

На полученную пленку методом термического испарения осаждалась пленка ХСП As_2S_3 толщиной 200–600 нм. Вставки на рис. 1 представляют общую структуру исследуемых образцов.

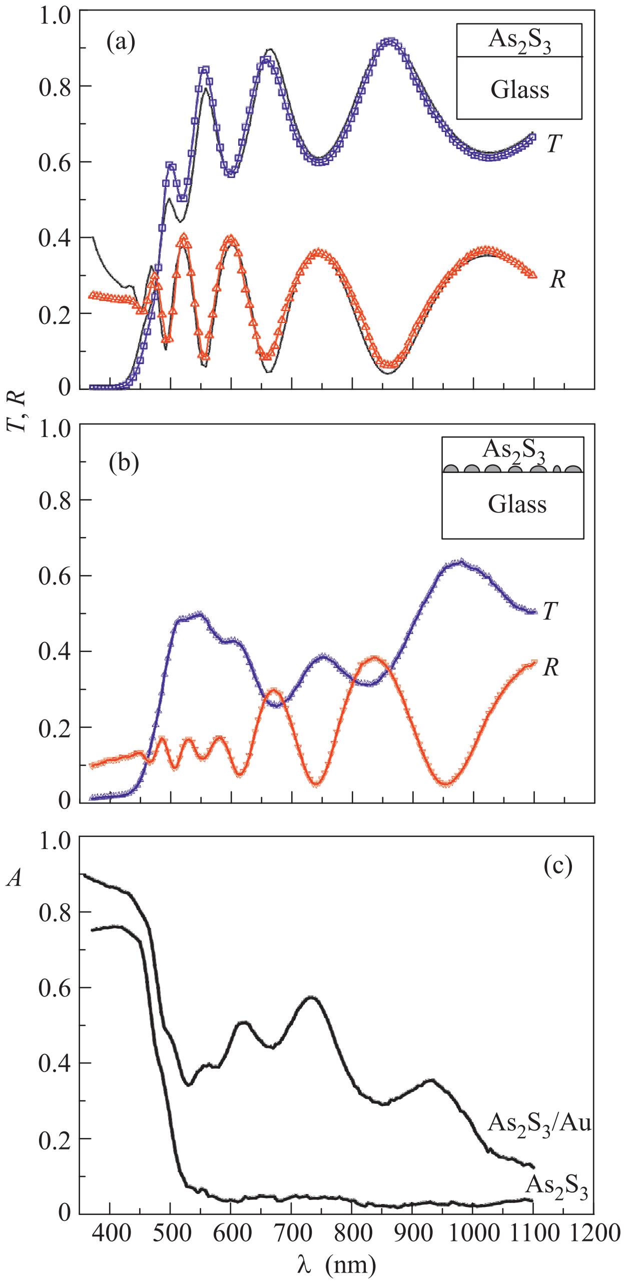

Рис. 1. Экспериментальные спектры пропускания и отражения пленок As_2S_3 (a), As_2S_3/Au (b) (толщина пленки халькогенида $d \approx 515$ нм) на стеклянной подложке и их поглощение, рассчитанное как $A = 1-R-T$ (c). Сплошные кривые на рис. 1a – результат подгонки соответствующих спектров при использовании для диэлектрической функции As_2S_3 аппроксимации Коши с параметрами $a = 2.455$, $b = -0.032$, $c = 0.0288$

Измерялись спектры пропускания ($T(\lambda)$) при нормальном падении и отражения ($R(\lambda)$) при нескольких углах падения (10–50°) p-поляризованного света в диапазоне длин волн $\lambda = (400-1100)$ нм. Это позволило рассчитать спектры поглощения света $A = 1-T-R$ композитной пленки. Как видно из рис. 1, спектры отражения и пропускания содержат систему осцилляций, очевидно обусловленных интерференцией на толщине пленки ХСП (типа резонатора Фабри-Перо).

Однако если в случае чистой пленки ХСП на стекле за краем фундаментального поглощения халькогенида $\lambda_g \approx 450$ нм максимумы пропускания строго соответствуют минимумам отражения (поглощение отсутствует), то в структуре Au/ХСП спектры $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ сильно усложняются и такого соответствия нет. Наиболее же интересным оказывается спектр поглощения $A(\lambda)$ (рис. 1c). Он имеет четко выраженную осцилляционную структуру за краем фундаментального поглощения λ_g, где в случае без наночастиц Au на интерфейсе стекло–ХСП поглощение отсутствует, $A(\lambda) \approx 0$.

По-видимому, столь сильное поглощение в области прозрачности чистого ХСП связано с поглощением света наночастицами золота, т.е. с возбуждением поверхностных плазмонов в них.

При интерпретации полученных из эксперимента спектров поглощения в области прозрачности исходного слоя As_2S_3 необходимо объяснить столь большую ширину спектра $A(\lambda)$, когда λ изменяется от 500 до 1100 нм, и его осцилляционную структуру, поскольку доминирующая обычно в поверхностно-плазмонном поглощении малых сферических частиц золота в воздухе дипольная мода Фрелиха [8, 9] располагается около $\lambda_{\mathrm{SPR}} \approx 520$ нм. Это легко оценить по формуле для условия ППР: $\varepsilon(\lambda) = -2\varepsilon_{\mathrm{env}}(\lambda)$, где ε и $\varepsilon_{\mathrm{env}}$ – диэлектрическая проницаемость металлической частицы и окружения соответственно.

Для наночастицы на границе раздела двух сред ситуация усложняется из-за нарушения сферической симметрии и неоднородности диэлектрической проницаемости окружения [8, 10–12]. В [10] предлагается использовать для вычисления $\varepsilon_{\mathrm{env}}$ понятие эффективного показателя преломления: $n_{\mathrm{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathrm{eff}}} = [\alpha\varepsilon_{\mathrm{env}} + (1-\alpha)\varepsilon_{\mathrm{subs}}]^{1/2}$, где коэффициент α описывает геометрические долевые части поверхности частицы, контактирующие с подложкой и окружением. И поскольку эмпирически оказалось, что $\alpha \approx 0.5$, эффективную величину $\varepsilon_{\mathrm{env}}$ можно оценить как $\varepsilon_{\mathrm{env}} \approx (\varepsilon_{\mathrm{glass}} + \varepsilon_{As_2S_3})/2 \approx 4.3$. Тогда положение ППР сферической частицы Au на стеклянной подложке, покрытой слоем As_2S_3, есть $\lambda_{\mathrm{SPR}} \approx 600$ нм.

Вместе с тем сопоставление спектров $R(\lambda)$ и $A(\lambda)$ указывает на хорошее совпадение минимумов первого с максимумами второго, т.е. экстремумы поглощения связаны с так называемыми интерференционными (виртуальными) модами [4, 13]. Спектральное положение и дисперсию этих радиационных мод можно рассчитать по формуле из [4, 13]:

$$\alpha\,\mathrm{tg}(\alpha d) = i\varepsilon(\omega)\alpha_0, \tag{1}$$

где $\alpha = \frac{\omega}{c}[\varepsilon(\omega) - \sin^2\theta]^{1/2}$, $\alpha_0 = \frac{\omega}{c}\cos\theta$, $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость пленки ХСП, θ - угол падения света. Минимумы отражения удовлетворяют условию $\alpha d = m\pi/2$, где $m = 1, 2, 3, \ldots$, т.е. полюсам интерференционных мод.

Для количественного описания спектров поглощения необходимо аккуратно описать поверхностно-плазмонное поглощение в исследуемом поверхностном композите, каковым, по существу, является островковая пленка Au на стекле. Затем нужно применить теорию эффективной среды, поскольку размеры элементов среды намного меньше длины волны света [8, 9].

При строгом описании оптических свойств двумерной ($2D$) системы малых частиц на поверхности твердого тела необходимо учесть случайное распределение и анизотропию их оптического отклика (в особенности в p-поляризованном свете), как это было сделано ранее в работах [11, 12]. Однако для упрощения расчетов можно пренебречь анизотропией поляризуемости адсорбированных частиц. Тогда для получения эффективной изотропной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$ композитной среды, состоящей из N компонент, при произвольной ее размерности D и любом объемном заполнении f_i компонентами ($\sum f_i = 1$) можно использовать так называемое симметричное приближение Бруггемана (Bruggeman) [9, 14]:

$$\sum_{i=1}^{N} f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\mathrm{eff}}}{\varepsilon_i + (D-1)\varepsilon_{\mathrm{eff}}} = 0. \tag{2}$$

В предположении, что слой поверхностного композита состоит из двух компонент: золота и окружающей среды (воздух, SiO_2 или As_2S_3), для трехмерной геометрии пространства ($D = 3$) были вычислены $\varepsilon_{\mathrm{eff}}$ и спектры поглощения $A(\lambda)$ в случае трех актуальных окружений (рис. 2). При этом для золота использовались оптические константы из работы [15]. Спектральная зависимость диэлектрической проницаемости халькогенида была найдена из подгонки экспериментальных спектров $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ для пленки As_2S_3 на стекле, приведенных на рис. 1a. Она находится

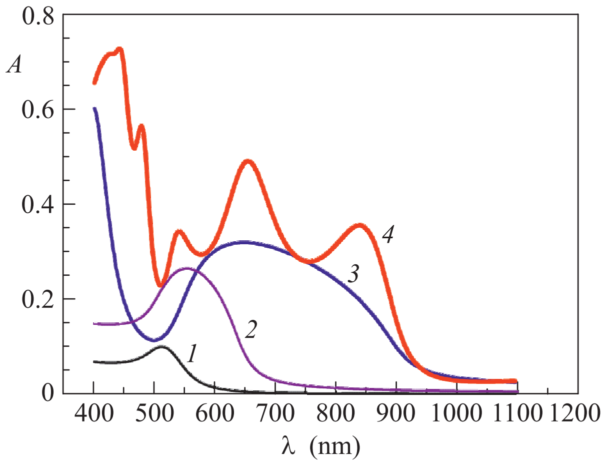

Рис. 2. Рассчитанные в приближении Бруггемана спектры поглощения ($A = 1 - R - T$) композитной пленки толщиной 50 нм со сферическими включениями золота: *1* – Au(5 %)/воздух, *2* – Au(5 %)/SiO_2, *3* – Au(5 %)/As_2S_3, а также 2-слойной системы As_2S_3 (450 нм) на Au(5 %)/As_2S_3 (50 нм) (кривая *4*) на стеклянной подложке

в хорошем согласии с полученными ранее данными (см., например, [16]). Видно, что положение и полуширина максимума плазмонного поглощения в наночастицах золота сильно зависят от окружения, сдвигаясь в длинноволновую сторону и уширяясь с увеличением диэлектрической проницаемости последнего. В случае актуальной для нас среды ХСП As_2S_3 с $\varepsilon \approx 6.3$ максимум поглощения простирается от 550 до 900 нм.

При незначительном усложнении системы – добавлении сверху пленки ХСП толщиной порядка 400–500 нм, прозрачной в области возбуждения плазмонов в композите Au/As_2S_3, – получается система типа интерферометра Фабри-Перо, в которой могут возбуждаться интерференционные моды. Электромагнитное взаимодействие поверхностных плазмонов и интерференционных мод приводит к дополнительному усилению поглощения света в наноструктуре, а именно вблизи интерфейса композит–подложка (см. вставку к рис. 3), и к превращению широкого сплошного спектра поглощения поверхностных плазмонов в набор отдельных линий вследствие увеличения ЭМ-полей и многократного (интерференционного) прохождения света в пленке ХСП (кривая *4* на рис. 2). Действительно, расчет усиления усредненного электрического поля в ХСП-матрице композита вблизи металлических частиц по известным формулам для фактора поля [9] и для локального ближнего поля на поверхности наночастицы Au (формула (9) из работы [17]) показал, что это усиление достигает

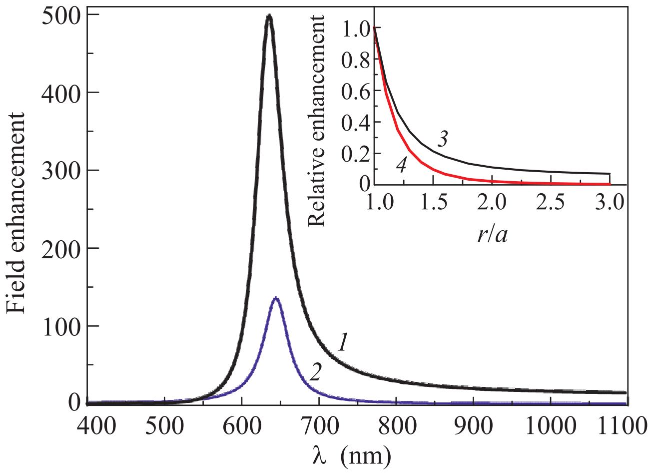

Рис. 3. Оценка усиления поля на поверхности наночастицы золота в матрице As_2S_3, рассчитанного согласно [17] (кривая *1*), и усредненная величина в композите Au/As_2S_3, рассчитанная по теории эффективной среды [9] (*2*). На вставке – рассчитанное согласно [17] изменение усиления поля при увеличении расстояния r от центра наночастицы золота радиусом a до точки наблюдения в матрице воздуха (*3*) и ХСП As_2S_3 (*4*)

10^2 и $5 \cdot 10^2$ раз соответственно (рис. 3). Это подтверждает адекватность представленной интерпретации наблюдаемого явления усиления поглощения ХСП.

Отметим, что хотя интерференционные моды в пленке ХСП в данной структуре возбуждаются во всем диапазоне ее прозрачности, усиление интенсивности поглощения при взаимодействии наблюдается именно в интервале возбуждения поверхностных плазмонов в наночастицах металла. Этот интервал, как было отмечено выше, предопределяется оптическими свойствами компонент композита, но может варьироваться в некоторых пределах при изменении морфологии островковой пленки металла и формы наночастиц в ней [6, 8, 12].

Известно, что усиление электрического поля вблизи металлической наночастицы как следствие возбуждения собственных колебаний электронного газа (поверхностный плазмон) приводит к усилению многих фотофизических явлений. По-видимому, поверхностно-усиленное поглощение света за краем фундаментального поглощения полупроводника (ХСП), т.е. в его спектральной области прозрачности, обусловленное взаимодействием поверхностных плазмонов (ближнее поле) и интерференционных мод в резонаторе типа Фабри-Перо (виртуальные моды), наблюдалось здесь впервые. Многократное прохождение света сквозь область ближнего поля наночастиц металла обеспечивает достижение коэффициента поглощения сравнимого со случаем фундаментального зона-зонного поглощения.

Таким образом, здесь нами наблюдалось еще одно поверхностно-усиленное фотофизическое явление типа известных уже много лет [18] явлений усиления шероховатой металлической поверхностью или коллоидными металлическими частицами ИК-поглощения адсорбированных молекул (SEIRA) или комбинационного рассеяния света (SERS).

---

1. A. Zakery and S. R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids **330**, 1 (2003).
2. Е. Ф. Венгер, А. В. Мельничук, А. В. Стронский, *Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение*, Академпериодика, Киев (2007), 282 с.
3. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2010), 480 с.
4. E. A. Vinogradov, G. N. Zhizhin, and V. A. Yakovlev, ZhETF **77**, 968 (1979).
5. S. Charnovych, S. Kokenyesi, Gy. Glodan, and A. Csik, Thin Solid Films **519**, 4309 (2001).
6. V. R. Romanyuk, O. S. Kondratenko, S. V. Kondratenko, A. V. Kotko, and N. L. Dmitruk, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **56**, 10302 (2011).
7. T. R. Barlas, N. L. Dmitruk, and V. R. Romaniuk, SPIE Proceedings. **4938**, 50 (2002).
8. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley and Sons Inc. (1983), 660 p.
9. N. L. Dmitruk, A. V. Goncharenko, and E. F. Venger, *Optics of small particles and composite media*, Naukova Dumka, Kyiv (2009), 386 p.
10. A. Curry, G. Nusz, A. Chilkoti, and A. Wax, Opt. Exp. **13**(7), 2668 (2005).
11. B. N. J. Persson and R. Ryberg, Phys. Rev. B **24**, 6954 (1981).
12. B. N. J. Persson and A. Liebsch, Phys. Rev. B **28**, 4247 (1983).
13. K. L. Kliewer and R. Fuchs, Phys. Rev. **150**(2), 573 (1966).
14. D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. B (Leipzig), **24**, 636 (1935).
15. D. W. Lynch and W. R. Hunter, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, (1998) v. 1, p. 286.
16. A. L. Dawar, P. K. Shishodia, G. Chauhan, J. C. Joshi, C. Jagadish, and P. C. Mathur, Appl. Opt. **29**(13), 1971 (1990).
17. K. Tanabe, J. Phys. Chem. C. **112**, 15721 (2008).
18. M. Osawa, in *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, ed. by S. Kawata, Springer, Topics Appl. Phys. (2001), v. 81, p. 163.