

PACS numbers: 42.79.Ci, 73.20.Mf, 77.55.+f, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 78.67.Pt, 84.30.Vn

Фільтрувальні властивості багат шарових біметалевих нанопокриттів

Л. Б. Лерман, В. Є. Клименко, Н. Г. Шкода

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Розглядається взаємодія електромагнетного випромінення зі скінченним числом наночарів золота і срібла, які розташовані на поверхні твердого тіла (діелектрика) і чергуються. Для плоских хвиль комплексні коефіцієнти відбиття і прозорості, їхні модулі і фази, а також значення цих коефіцієнтів за потужністю визначаються за допомогою імпедансної методи, що дозволяє дослідити частотну залежність коефіцієнтів при фіксованому куті падання хвилі і кутову залежність для обраного діапазону. Зокрема, визначено залежності коефіцієнтів за потужністю від довжини плоскої хвилі у випадках перпендикулярної і паралельної поляризацій для восьмишарового покриття при деяких кутах падання хвилі.

The interaction of electromagnetic radiation with a finite number of alternating silver and gold nanolayers disposed on a solid (dielectric) surface is examined. For plane waves, complex reflection and transmission coefficients, their modules and phases as well as the values of these coefficients by a power are calculated by means of the impedance method. This provides a possibility to study the frequency dependence of coefficients at the fixed wave-incidence angle and their angular dependences for range defined. In particular, the plane-wave length dependence of the coefficients by a power is determined for the eight-layer coating in parallel and perpendicular polarizations at certain incidence angles.

Рассматривается задача взаимодействия электромагнитного излучения с конечным числом чередующихся нанослоев золота и серебра, расположенных на поверхности твёрдого тела (диэлектрика). Для плоских волн комплексные коэффициенты отражения и прозрачности, их модули и фазы, а также значения этих коэффициентов по мощности определяются с помощью импедансного метода. Это позволяет исследовать как частотную зависимость коэффициентов при фиксированном угле падения волны, так и угловую зависимость для выбранного диапазона. В частности, определены зависимости коэффициентов по мощности от длины плоской волны

в случаях перпендикулярной и параллельной поляризации для восьмислойного покрытия при некоторых углах падения волны.

Ключові слова: нанотехнології, біметалеві нанопокриття, плазмоніка.

(Отримано 21 січня 2011 р.)

1. ВСТУП

Дослідження нанооб'єктів (окремі частинки або їх ансамблі, плівки, покриття розміром до 100 нм) розширюють фундаментальні уявлення про стан речовин та відкривають нові перспективи у фізиці, хемії, матеріалознавстві, біофізиці та медицині. У порівнянні з масивними тілами в наносистемах змінюються електродинамічні та структурні параметри, а отже теплові, оптичні, електричні та магнетні властивості. Зокрема, при взаємодії електромагнетного випромінення (ЕМВ) з нанорозмірними об'єктами спостерігаються аномальні явища, пов'язані з виникненням поверхневих плазмонів.

Відомо [1, 2], що при поширенні ЕМВ у нескінченних пласкошаруватих середовищах, які утворені двома матеріалами з різними діелектричними властивостями, що чергуються (смугастий простір), можуть виникати цікаві ефекти. У [3, 4] в діапазоні надвисоких частот (НВЧ) було досліджено взаємодію пласкої електромагнетної хвилі (ЕМХ) з пласко-неоднорідними шарами діелектриків, причому для визначення коефіцієнтів відбивання і прозорості використовувалася імпедансна метода [1, 2]. У [5, 6] цей підхід був поширений на вивчення взаємодії електромагнетних хвиль оптичного діапазону з металевими покриттями, які розташовані на поверхні твердого тіла. У них наведені результати розрахунків для одношарових, двошарових і шестишарових покриттів із золота та срібла і встановлені їх фільтрувальні властивості.

В цій роботі розглядається взаємодія ЕМВ з пласко-неоднорідним шаром (покриттям), що розділяє два однорідні діелектричні півпростори. Як і в [5, 6], покриття може складатися з довільної кількості шарів золота і срібла, що чергуються, а їх товщини мають порядки нанометрів. Одержано спектри коефіцієнта відбивання для різних кутів падання ЕМХ у випадку восьмишарового покриття.

2. ОСНОВНІ РОЗРАХУНКОВІ ФОРМУЛИ

Наведемо для зручності основні розрахункові формули імпедансної методи [1–3, 5]. Для n шарів комплексні коефіцієнти відбивання V і прозорості W при паданні пласкої ЕМХ під кутом θ на зовнішню поверхню розраховуються за формулами:

$$V = \frac{Z_{\text{вх}}^{(n)} - Z_{n+1}}{Z_{\text{вх}}^{(n)} + Z_{n+1}}, \quad W = 1 + V. \quad (1)$$

У (1) вхідний імпеданс обчислюється рекурентно

$$Z_{\text{вх}}^{(n)} = \frac{Z_{\text{вх}}^{(n-1)} - iZ_n \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)}{Z_n - iZ_{\text{вх}}^{(n-1)} \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)} Z_n, \quad (2)$$

де k_{nz} — хвильові числа; d_n — товщина n -го шару, а імпеданси шарів визначаються виразами $Z_j = Z_j^0 / \cos \theta_j$, $Z_j = Z_j^0 \cos \theta_j$ для перпендикулярної і паралельної поляризації ЕМХ відповідно, θ_j — кути заломлення після проходження хвилі крізь j -й шар. При цьому через $Z_j^0 = (\mu_j / \epsilon_j)^{1/2}$ позначено хвильовий опір j -го шару, а ϵ_i, μ_i — діелектрична і магнетна проникності.

Для комплексних діелектричних проникностей шарів і хвильових чисел коефіцієнти відбивання і прозорості теж будуть комплексними числами. Вводяться також коефіцієнти відбивання та прозорості за потужністю, які визначаються співвідношеннями

$$|R|^2 = VV^*, \quad |T|^2 = WW^*, \quad (3)$$

де V^*, W^* — комплексно-спряжені числа.

Наведені формули дозволяють встановити залежності коефіцієнтів відбивання та прозорості при проходженні плоских ЕМХ через шарувате покриття від довжини хвилі (частоти ЕМВ), кута падання і типу поляризації. Зауважимо, що у випадку нормального падання хвилі коефіцієнти відбивання і прозорості для обох поляризацій збігаються.

3. ОСОБЛИВОСТІ, ОБУМОВЛЕНІ КОМПЛЕКСНИМИ ЗНАЧЕННЯМИ ПАРАМЕТРІВ

При використанні формул (1), (2) виникає проблема визначення кутів падання та відбивання на межі кожного шару. У загальному випадку для цього використовують Снелліусів закон:

$$k_j \sin \theta_j = k_{n+1} \sin \theta_{n+1}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

При розгляді комплексних діелектричних (в загальному випадку й магнетних) проникностей хвильові числа $k = (\omega/c)\sqrt{\epsilon\mu} = (2\pi/\lambda)\sqrt{\epsilon\mu}$ (індекси опускаємо) є комплексними величинами. Отже, і кут заломлення буде теж комплексним числом. Це означає, що в цьому випадку розв'язки типу гармонічних хвиль у проміжних шарах складають виняток. У загальному випадку після проходження в

середовище з комплексною діелектричною проникністю пласка гармонічна хвиля стає неоднорідною, що не є принциповим лише за малих діелектричних втрат, коли кути заломлення наближено можна обчислити, переходячи до модулів падної та відбитої хвиль, як це зроблено в [7].

Задача ускладнюється ще тим, що для паралельно поляризованої хвилі при певних кутах падання виникає явище цілковитого відбивання (Брюстерові кути). Отже, на обраному проміжному шарі при певному куті падання хвилі (незважаючи на її неоднорідність) остання не проходить у наступний шар, а повністю (за виключенням певних втрат) віддзеркалюється.

Зазначені обставини враховуються при застосуванні імпедансної методи, хоча строго математично в ній не обґрунтовані.

4. ЧИСЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ Й ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідний алгоритм покладено в основу обчислювальної програми, яку було протестовано [3] на відомих літературних даних [1]. Програма дає можливість знаходити залежності модулів і фаз комплексних коефіцієнтів відбивання і прозорості, а також їх значення за потужністю від довжини хвилі та кутів падання для довільної, але кінцевої кількості шарів. Розроблена програма дозволяє розглядати до 30 шарів.

Будемо вважати, що верхній півпростір — це повітря (вакуум), для якого діелектрична проникність дійсна і $\epsilon_{n+1} = 1$, $\text{tg}\delta_{n+1} = 0$, а нижній півпростір — це діелектрик з малими значеннями діелектричних втрат: $\epsilon_n = 20$, $\text{tg}\delta_{n+1} = 0,02$. Вважається також, що в оптичному діапазоні вони не залежать від частоти. Магнетні проникності шарів приймемо рівними одиниці.

У [5, 6] було розглянуто суцільні, двошарові та шестишарові наношари золота і срібла, що розташовані на діелектричному півпросторі, яким моделюється масивне тверде тіло. Останнє обґрунтовано тим, що довжина хвилі набагато менша розмірів підкладки. Для опису частотно-залежних діелектричних функцій металів у модельних розрахунках прийнято модель Друде [8]:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)}, \quad (5)$$

де ϵ_{∞} — діелектрична проникність при $\omega \rightarrow \infty$, ω_p — плазмонна частота суцільного металу; γ_p — частота вбирання суцільного металу; i — уявна одиниця.

У розрахунках, згідно з [8, 9], слід прийняти у формулі (5), що для срібла $\epsilon_{\infty} = 45$, $\omega_p = 1,46 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_p = 0,26 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, а для золота — $\epsilon_{\infty} = 10,0$, $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_p = 0,34 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

З результатів, одержаних раніше [5], випливає, що для одношарових покриттів залежності коефіцієнта відбивання і коефіцієнта прозорості за потужністю мають виражені екстремуми поблизу значень плазмонних частот золота і срібла. Для малих кутів падання (20°) резонансні довжини хвиль для різних поляризацій мало відрізняються. В інших частинах частотного діапазону із збільшенням довжини хвилі коефіцієнти відбивання монотонно зростають, а коефіцієнти прозорості спадають.

У цій же роботі було розглянуто двошарове покриття ($n = 2$), яке складається з шарів золота і срібла. У першому на зовнішній поверхні твердого тіла міститься шар золота, а шар срібла знаходиться між золотом і діелектричним півпростором; у другому випадку — навпаки. Для обох шарів прийнято однакову товщину 20 нм, а кут падання $\theta_1 = 20^\circ$.

На відміну від одношарового покриття в даному випадку в залежностях коефіцієнта відбивання від довжини хвилі замість одного екстремуму спостерігається два максимуми і два мінімуми поблизу плазмонних частот золота і срібла відповідно. Порядок розташування шарів суттєво впливає на величину екстремумів.

Так, для двошарового покриття для перпендикулярно поляризованої хвилі, коли золото розташовано зовні, а срібло всередині, перший максимум відбивання $|R|_{\max}^2 = 0,685$ досягається при $\lambda = 273$ нм, а другий максимум $|R|_{\max}^2 = 0,521$ при $\lambda = 429$ нм. У випадку, коли срібло розташовано зовні, а золото всередині, матимемо відповідно $|R|_{\max}^2 = 0,528$ при $\lambda = 271$ нм та $|R|_{\max}^2 = 0,436$ при $\lambda = 436$ нм.

Для розглянутого в [6] шестишарового покриття, яке складається з шарів золота і срібла, що чергуються, а шар, ближчий до поверхні твердого тіла, є срібним, отже на зовнішній поверхні відносно падання хвилі знаходиться золото (при розрахунках було прийнято, що товщина шарів становить 10 нм і, отже, загальна товщина покриття становила 120 нм). З встановлених при чисельних розрахунках залежностей випливає, що при нормальному паданні для обох поляризацій спектри збігаються, і при цьому виявлено один екстремум. Він приблизно відповідає плазмонній частоті суцільного срібла. Також було встановлено, що при похилому паданні ЕМХ для шестишарового покриття спектри мають складний вигляд, особливо для паралельно поляризованої хвилі. Кількість екстремумів в залежності коефіцієнта відбивання від довжини хвилі дорівнює кількості меж поділу шарів, і при цьому за максимумом наступає провал.

На рисунках 1–4 наведено результати, одержані для восьмишарового покриття (зовнішній шар — золото, товщина шарів — 10 нм).

Видно, що незалежно від кута падання спектри мають мінімум коефіцієнта відбивання $|R|^2 \approx 0$ при довжині хвилі у 220–230 нм

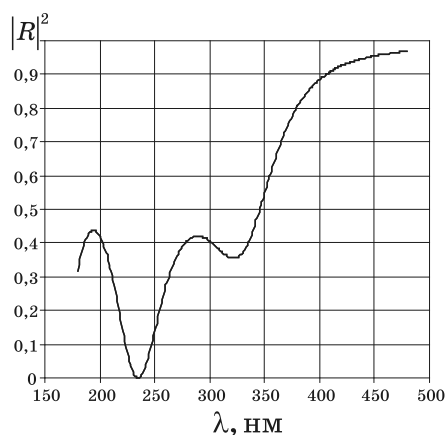


Рис. 1. Залежність коефіцієнта відбивання за потужністю від довжини хвилі при нормальному паданні (результати для обох поляризацій збігаються).

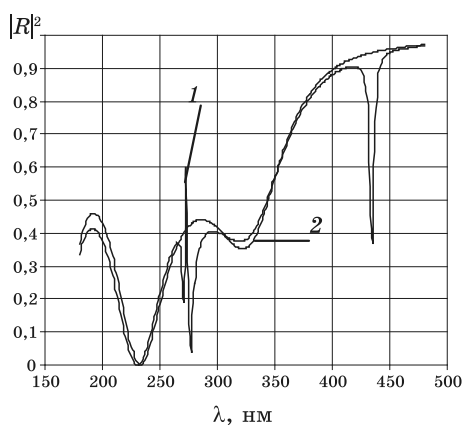


Рис. 2. Залежність коефіцієнта відбивання за потужністю від довжини хвилі при паданні під кутом 20° : 1 — паралельна поляризація; 2 — перпендикулярна поляризація.

для обох поляризацій. Інші мінімуми не досягають нульового значення, і їх величина змінюється залежно від кута падання. Для різних поляризацій хвилі спектральні залежності суттєво відрізняються. Для паралельно поляризованої хвилі при досить великих кутах падання ($\theta_1 > 25^\circ$) і довжині хвилі 430 нм в спектрах з'являється другий мінімум. Обидва мінімуми приблизно відповідають плазмонним частотам срібла і золота. Для перпендикулярно поляризованої хвилі другого мінімуму не виявлено.

Аналогічні результати характерні і для більшої кількості шарів

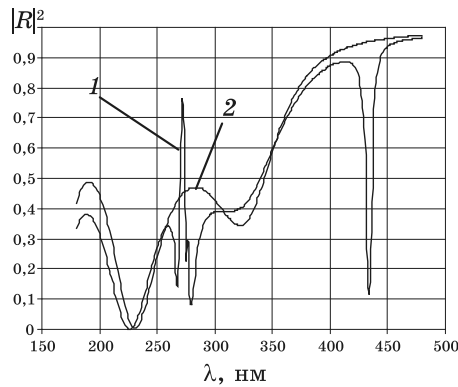


Рис. 3. Залежність коефіцієнта відбивання за потужністю від довжини хвилі при паданні хвилі під кутом 30° : 1 — паралельна поляризація; 2 — перпендикулярна поляризація.

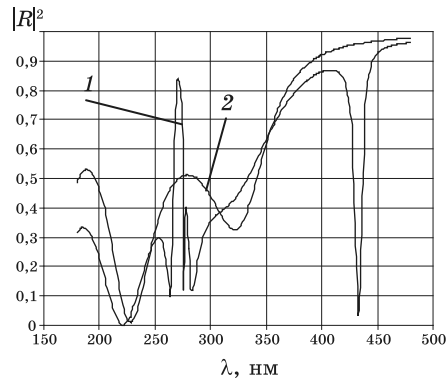


Рис. 4. Залежність коефіцієнта відбивання за потужністю від довжини хвилі при паданні хвилі під кутом 40° : 1 — паралельна поляризація; 2 — перпендикулярна поляризація.

покриття.

У розрахованих спектрах залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі при паданні хвилі під кутом показує, що для багатошарових покриттів у спектрах спостерігається декілька екстремумів різної величини. Різка зміна значень коефіцієнта відбивання виявлена в досить вузькому діапазоні довжин хвиль, а екстремальні значення коефіцієнтів відбивання в декілька разів відрізняються від основних їх значень. При нормальному паданні ЕМХ мінімум співпадає з плазмонною довжиною хвилі срібла, а зі збільшенням кута падання у випадку паралельно поляризованої хвилі виникає другий мінімум віддзеркалення в зоні поверхневого плазмона золо-

та. Це означає, що багатошарові покриття з шарів золота і срібла, що чергуються, мають фільтрувальні властивості.

5. ВИСНОВКИ

Використана методика дозволяє досліджувати взаємодію ЕМХ з багатошаровими покриттями твердого тіла з шляхетних металів. Встановлено, що для довжин хвиль, які відповідають частотам поверхневих плазмонів матеріялу шарів (золота і срібла), виявлено різку зміну значень коефіцієнтів відбивання. Вона спостерігається у вузькому діапазоні довжин хвиль, а екстремальні значення коефіцієнтів відбивання і прозорості в декілька разів відрізняються від їх значень у всьому спектрі. Це означає, що такі покриття мають фільтрувальні властивості, і при певних значеннях параметрів покриття воно стає повністю прозорим. Порівняння результатів, одержаних для суцільного і багатошарових покриттів, показує, що в останньому випадку виникають додаткові екстремуми, а їх кількість залежить від порядку нанесення шарів і кута падання ЕМХ. Більш точні результати можуть бути одержані при використанні експериментальних залежностей діелектричної функції [8,9] і врахуванні розмірної поправки.

Наведені розрахункові результати потребують експериментальної перевірки, оскільки багато факторів буде залежати від технології створення нанопокриттів і методи контролю їх розмірів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. М. Бреховских, *Волны в слоистых средах* (Москва: Наука: 1973).
2. Л. М. Бреховских, О. А. Годик, *Акустика слоистых сред* (Москва: Наука: 1989).
3. Я. С. Криворучко, Л. Б. Лерман, М. О. Лющенко, Р. Я. Якимів, *Вісник Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут»*. Серія: *Радіотехніка. Радіоапаратуробудування*, 35: 49 (2007).
4. Л. Б. Лерман, М. А. Лющенко, Я. С. Криворучко, Н. Г. Шкода, С. В. Шостак, *Хімія, фізика і технологія поверхності*, вып. 14: 101 (2008).
5. Л. Б. Лерман, М. А. Лющенко, Я. С. Криворучко, *Поверхность*, вып. 1 (16): 271 (2009).
6. Л. Б. Лерман, М. А. Лющенко, Я. С. Криворучко, *Поверхность*, вып. 2 (17): 7 (2010).
7. L. V. Lerman and A. A. Tkachenko, *Int. J. of Fluid Mechanics Research*, No. 1–2: 196 (2001).
8. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света маленькими частицами* (Москва: Мир: 1986) (пер. с англ.).
9. P. V. Jonson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, 6, No. 12: 4370 (1972).