

ПЛАЗМЕННЫЙ РЕЗОНАНС В ГРАНУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов и Т. И. Корнеева

Модифицирована теория Хампе [1], объясняющая резонансный характер поглощения гранулярных пленок благородных металлов плазменными колебаниями свободных электронов. Учтено влияние квантового поглощения, обусловленного междоузельными переходами электронов. Получены выражения для частотной зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической постоянной гранулярных пленок. Теоретические зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ сравнены с такими же зависимостями, рассчитанными по измеренным значениям оптических постоянных пленок серебра и золота. Найдены частоты плазменных колебаний.

Введение

Резонансный характер кривых поглощения гранулярных металлических пленок золота по Хампе [1] объясняется плазменными колебаниями свободных электронов, совершающимися под действием световой волны в каждой грануле-шарике.

Уравнение движения для электронного облака записывается

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}, \quad (1)$$

где $E_0 e^{i\omega t}$ — поле, действующее на шарик-диполь, и

$$\omega_0 = \frac{\omega_0}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{3m}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3\epsilon}}. \quad (2)$$

В [2] N , e и m — концентрация, заряд и масса принимающих участие в колебаниях свободных электронов, ω_p — плазменная частота, а ϵ — диэлектрическая постоянная окружающей шарик среды. После подстановки в (1)

$$E_0 e^{i\omega t} = E e^{i\omega t} + E_d, \quad (3)$$

где $E e^{i\omega t}$ — поле световой волны, а E_d — поле, создаваемое остальными диполями, ищется решение в виде

$$x = A e^{i\omega t}. \quad (4)$$

Зная A , нетрудно найти диэлектрическую постоянную ϵ гранулярной пленки.

Величина E_d берется для трехмерного коллоида

$$E_d = \frac{4\pi}{3} \frac{P}{\epsilon}, \quad (5)$$

где

$$P = q N e x \quad (6)$$

дипольный момент единицы объема, а q — фактор заполнения, т. е. удельный объем гранул в пленке.

Обычно для сравнения теорий [2-5] с экспериментом используется мнимая часть диэлектрической постоянной $\epsilon_2 = 2\mu\chi$, где μ и $\mu\chi$ — эффективные показатели преломления и поглощения пленки. Это связано с тем, что с помощью соотношения Вольтера [6] по измеренным значениям коэффициентов отражения со стороны воздуха R , со стороны подложки R' и пропускания T рассчитывается величина $2\mu\chi t$, где t — толщина пленки. Последняя определяется, как правило, весьма приближенно, иногда пользуются «массовой толщиной», а чаще всего строятся частотные зависимости величины $2\mu\chi t$, пропорциональной ϵ_2 [7, 8].

Сравнение теории с экспериментом было проведено Хампе [1] для тонких (до 15 нм) пленок, представляющих собой вкрапление шариков золота в SiO_2 . В работе [9] такое сравнение было произведено для гранулярных пленок серебра, осажденных на нагретые до 300°C подложки. Толщины пленок измерялись интерферометрическим методом [10] и лежали в диапазоне $6 \div 38$ нм, диэлектрическая постоянная окружающей среды $\bar{\epsilon} = 1$. В работах [1, 9] были сделаны электронномикроскопические снимки, показавшие шарообразную форму гранул (в [9] толщина пленки равнялась среднему диаметру гранул) и давшие возможность определить факторы заполнения пленок. По-разному привязанные друг к другу теоретические и экспериментальные кривые удовлетворительно совпали. Однако, как в [1], так и в [9], найденная из измерений плазменная частота ω_p очень сильно отличалась от рассчитанной.

Позже [11] были измерены оптические постоянные гранулярных серебряных пленок. Это дало возможность произвести сравнение теоретических и экспериментальных значений действительной части диэлектрической постоянной ϵ_1 . Согласие оказалось неудовлетворительным, экспериментальные значения ϵ_1 для резонансной частоты значительно превышали теоретические. Указанное обстоятельство побудило нас пересмотреть теорию Хампе.

Основные соотношения

Будем считать, что шарообразные металлические диполи находятся в среде с диэлектрической постоянной $\bar{\epsilon}$, в которую вносит вклад диэлектрическая постоянная ϵ_0 окружающей диполи среды и действительная часть диэлектрической постоянной $\epsilon_{1\text{КВ}}$, связанной с квантовым поглощением света внутри металлических диполей. При этом предполагается, что в области частот, где имеют место плазменные колебания, мнимая часть $\epsilon_{2\text{КВ}} = 0$. Тогда

$$\bar{\epsilon} = q\epsilon_{1\text{КВ}} + (1 - q)\epsilon_0. \quad (7)$$

На основании аддитивности диэлектрическая постоянная пленки

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = \bar{\epsilon} + \epsilon_{\text{св}} = \bar{\epsilon} + \frac{4\pi P}{Ee^{i\omega t}}. \quad (8)$$

Можно показать,¹ что в случае двумерного коллоида вместо (5) для поля, создаваемого остальными диполями, более справедливо следующее приближение:

$$E'_d = \frac{4\pi q \sqrt{q} N e x}{\bar{\epsilon}} = \sqrt{q} E_d. \quad (9)$$

Решая дифференциальное уравнение (1) с учетом (3) и (9), определяем

$$A = \frac{\frac{e}{m} E}{\omega_{0\epsilon q}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (10)$$

где

$$\omega_{0\epsilon q} = \omega_{0\epsilon} \sqrt{1 - q\sqrt{q}} = \omega_p \sqrt{\frac{1 - q\sqrt{q}}{3\bar{\epsilon}}}. \quad (11)$$

¹ См. Приложение.

Подставляя (10) последовательно в (4), (6) и (8), находим

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \bar{\varepsilon} + \frac{q\omega_p^2}{\omega_{0\varepsilon q}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (12)$$

Разделяя в (12) вещественную и мнимую части, получаем

$$\varepsilon_2 = 2\mu\chi = \frac{q\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_{0\varepsilon q}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (13)$$

и

$$\varepsilon_1 = \mu^2 - (\mu\chi)^2 = \bar{\varepsilon} + \frac{q\omega_p^2(\omega_{0\varepsilon q}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0\varepsilon q}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (14)$$

В максимуме полосы поглощения, когда $\omega = \omega_{0\varepsilon q}$

$$2\mu\chi = \frac{q\omega_p^2}{\gamma\omega_{0\varepsilon q}} \quad (15)$$

и

$$\mu^2 - (\mu\chi)^2 = \bar{\varepsilon} = q\varepsilon_{1\text{кв}} + (1 - q)\varepsilon_0 \quad (16)$$

Так как неровности поверхности стеклянной подложки порядка размеров гранул, некоторые авторы [3, 12] считают, что $\varepsilon_0 = 0.5(1 + n^2)$, где n — показатель преломления стекла.

В правую часть уравнений (13) и (14) входят фактор заполнения q и полуширина полосы поглощения γ , которые можно определить экспериментально. Тогда, если известно $\varepsilon_{1\text{кв}}$, по (16) можно определить ε_0 , а по (11) — плазменную частоту колебаний ω_p .

Исследование оптических и структурных свойств гранулярных пленок золота

Золотые пленки осаждались в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. на нагретые до 300°C стеклянные подложки. После измерения коэффициентов отражения R , R' и пропускания T измерялась толщина пленки t [10], а затем делались электронномикроскопические снимки. Методика подобных исследований подробно описана нами в предыдущих работах [9, 11]. По измеренным значениям R , R' , T и t , как и в [11], находились эффективные оптические постоянные μ и $\mu\chi$ пленок золота. Они приведены в табл. 1.

Таблица 1

λ , нм	t , Å											
	55		70		85		110		160		210	
	μ	$\mu\chi$	μ	$\mu\chi$	μ	$\mu\chi$	μ	$\mu\chi$	μ	$\mu\chi$	μ	$\mu\chi$
400	1.65	0.86	2.10	0.70	2.05	0.90	1.95	0.90	1.95	0.92	—	—
420	1.83	0.78	2.15	0.67	2.10	0.88	2.05	0.85	1.95	0.95	—	—
440	1.91	0.71	2.12	0.70	2.05	0.90	2.00	0.90	1.93	0.99	—	—
460	1.93	0.75	2.07	0.75	(2.00)	(0.95)	1.95	0.95	1.83	1.00	—	—
480	1.90	0.87	1.95	0.96	1.80	1.15	(1.70)	(1.36)	1.63	1.14	—	—
500	1.65	1.27	1.90	1.16	1.73	1.40	1.60	1.43	1.53	1.32	1.54	1.45
520	1.63	1.66	(1.97)	(1.55)	1.80	1.70	1.70	1.75	1.55	1.64	1.45	1.90
540	1.90	1.83	(2.05)	(2.07)	(2.05)	(2.14)	1.90	2.18	1.71	2.15	1.56	2.35
560	2.35	1.82	(2.45)	(2.20)	(2.35)	(2.45)	2.20	2.57	2.00	2.60	1.92	2.62
580	2.92	1.45	(2.90)	(2.24)	(2.85)	(2.60)	2.56	2.66	2.46	2.74	2.45	2.85
600	3.12	1.10	(3.15)	(2.10)	3.15	2.50	2.95	2.85	(2.95)	(2.95)	2.95	3.05
620	3.22	0.72	3.35	1.74	3.35	2.16	(3.35)	(2.90)	3.40	3.00	3.42	3.15
640	3.27	0.68	3.60	1.17	3.62	1.82	3.65	2.70	3.72	3.00	3.60	3.22
660	3.27	0.51	3.68	0.78	3.90	1.24	4.05	2.32	3.95	2.68	3.80	3.05
680	3.20	0.44	3.62	0.55	3.90	0.83	4.37	1.78	4.00	2.30	3.90	2.88
700	3.17	0.36	3.60	0.38	3.82	0.68	4.40	1.30	4.20	1.73	4.05	2.60
740	3.15	0.32	3.50	0.22	3.74	0.40	4.30	0.70	4.22	1.12	4.10	1.90
780	3.10	0.34	3.40	0.21	3.70	0.33	4.20	0.48	4.10	0.63	3.94	1.30

В скобках заключены те значения μ и $\mu\chi$, которые не могли быть рассчитаны и, как и в случае серебряных пленок [11], находились интерполированием.

На рис. 1 приведены электронномикроскопические снимки исследованных пленок золота, общее увеличение 10^5 . Как и в случае серебра [9],

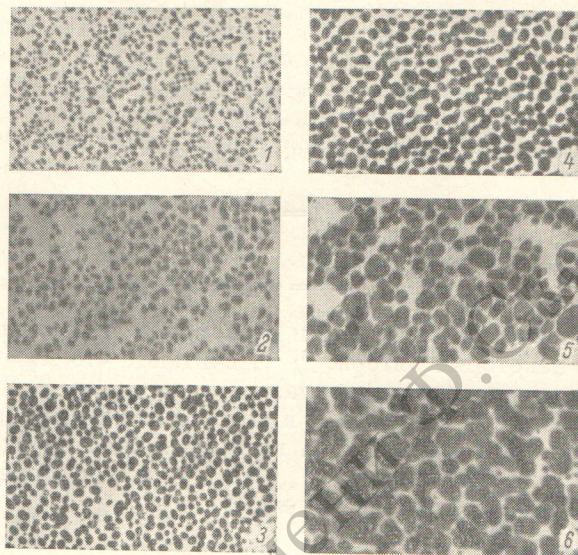


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки гранулярных пленок золота.

1—6 соответствуют толщинам 55, 70, 85, 110, 160 и 210 Å.

средние диаметры гранул с хорошим приближением равны толщине пленок, т. е. гранулы имеют шарообразную форму. По электронномикроскопическим снимкам определялся фактор заполнения q .

Заметим, что спектральные зависимости R , R' и T золотых пленок подобны аналогичным зависимостям серебряных пленок [11]. Именно поэтому для пленок золота мы их не приводим. В случае необходимости спектральные зависимости R , R' и T могут быть найдены с помощью соответствующих формул по приведенным в табл. 1 эффективным оптическим постоянным и толщине пленок.

Сравнение теории и эксперимента для гранулярных пленок серебра

Эффективные оптические постоянные гранулярных пленок серебра опубликованы в [11]. В работе [9] была приведена толщинная зависимость факторов заполнения q . Более тщательное определение q дало для пленок толщиной, большей 130 Å, несколько меньшие значения последних, чем в [9].

На рис. 2 приведены построенные по значениям μ и $\mu\chi$ исследованных в [11] семи образцов частотные зависимости мнимой $\varepsilon_2 = 2\mu\chi$ (кривые 1) и действительной $\varepsilon_1 = \mu^2 - (\mu\chi)^2$ (кривые 2) диэлектрической постоянной. По кривым 1 найдены значения резонансной частоты ω_{0eq} и полуширины полосы пропускания γ . Кривые 2 при $\omega = \omega_{0eq}$ дают величину ε . Формула (11) позволила определить плазменные частоты колебаний ω_p электронного облака в гранулах.

Для построения теоретических зависимостей (13) и (14) необходимо было знать величину ε . В формуле (7) величина $\varepsilon_{1кв}$ является частотно-зависимой. В силу этого ε также зависит от частоты ω . Зависимость $\varepsilon_{1кв}(\omega)$ была найдена с помощью интегрального соотношения Крамерса—

Кронига в [14] для толстых слоев серебра. Отдавая себе отчет в том, что в небольших гранулах серебра из-за возможного искажения энергетических зон и размерных эффектов величины $\epsilon_{\text{КВ}}$ могут отличаться от [14],

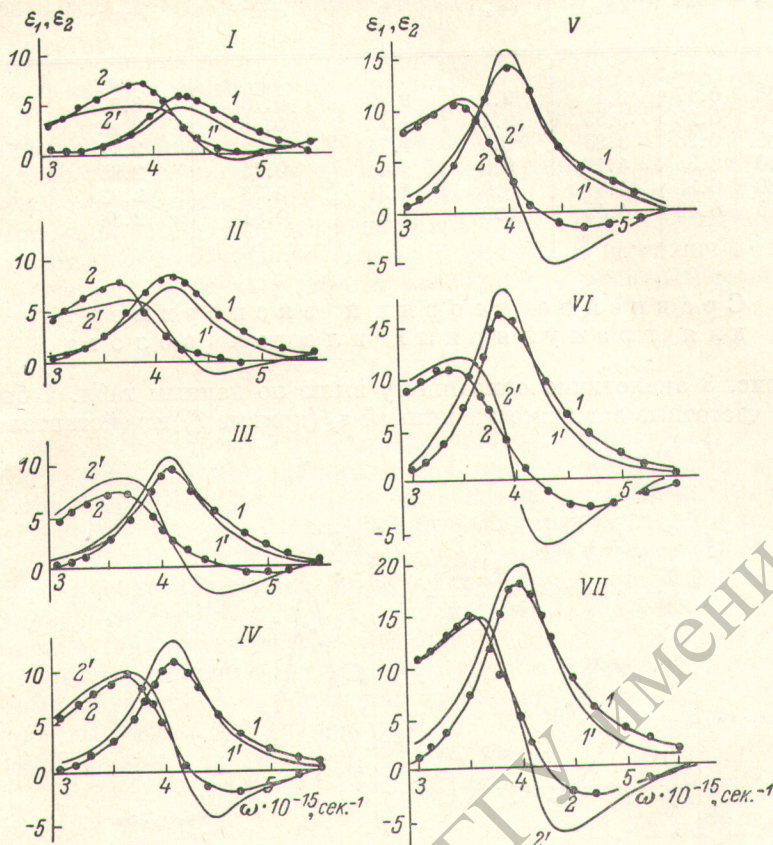


Рис. 2. Частотные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ гранулярных пленок серебра.

I — VII соответствуют толщинам 70, 85, 105, 115, 130, 150 и 170 Å. 1, 2 — экспериментальные, 1', 2' — рассчитанные по (13) и (14) кривые.

мы не имели другой возможности и воспользовались этими последними. Формула (16) позволила определить для пленок разной толщины величины ϵ_0 . Все упомянутые выше величины приведены в табл. 2.

Воспользовавшись экспериментально найденными величинами q , γ и ω_p , взятыми из [14] $\epsilon_{\text{КВ}}$ и рассчитанными по (16) ϵ_0 , по (7) $\bar{\epsilon}$ и по (11) ω_{0eq} , мы построили на том же рис. 2 теоретические зависимости мнимой (кривые 1') и действительной (кривые 2') части диэлектрической постоянной. Кривые 2 и 2' при $\omega = \omega_{0eq}$, естественно, имеют общую точку, в которой они были привязаны друг к другу.

Таблица 2

№ п.п.	$t, \text{Å}$	q	$\bar{\epsilon}(\omega_{0eq})$	$\epsilon_{\text{КВ}}(\omega_{0eq})$	ϵ_0	$\gamma \cdot 10^{-15}, \text{сек.}^{-1}$	$\omega_{0eq} \cdot 10^{-15}, \text{сек.}^{-1}$	$\omega_p \cdot 10^{-15}, \text{сек.}^{-1}$
1	70	0.16	2.15	4.4	1.73	0.94	4.3	11.2
2	85	0.22	2.2	4.3	1.65	0.92	4.18	11.4
3	105	0.29	2.3	4.15	1.51	0.88	4.12	11.8
4	115	0.32	2.35	4.25	1.46	0.86	4.1	12.0
5	130	0.36	2.4	4.2	1.41	0.84	4.05	12.2
6	150	0.4	2.5	4.15	1.40	0.82	3.9	12.4
7	170	0.43	2.55	4.2	1.30	0.9	4.0	13.0

N_0 п./п.	$t, \text{\AA}$	q	$\bar{\epsilon}$ ($\omega_0 q$)	$\epsilon_{1 \text{ кв}}$ ($\omega_0 q$)	ϵ_0	$\gamma \cdot 10^{-15}$, сек. $^{-1}$	$\omega_0 q \cdot 10^{-15}$, сек. $^{-1}$	$\omega_p \cdot 10^{-15}$, сек. $^{-1}$
1	55	0.17	3.4	9.7	2.12	0.78	3.3	10.8
2	70	0.23	3.55	9.4	1.82	0.68	3.18	11.0
3	85	0.28	3.85	9.3	1.74	0.72	3.12	11.5
4	110	0.35	4.1	9.0	1.45	0.74	2.95	11.6
5	160	0.39	4.3	8.9	1.31	0.76	2.92	12.0
6	210	0.42	4.45	8.9	1.21	0.84	2.88	12.3

Сравнение теории и эксперимента
для гранулярных пленок золота

На рис. 3 аналогично описанному выше по данным табл. 1 были построены частотные зависимости мнимой ϵ_2 (кривые 1) и действительной ϵ_1

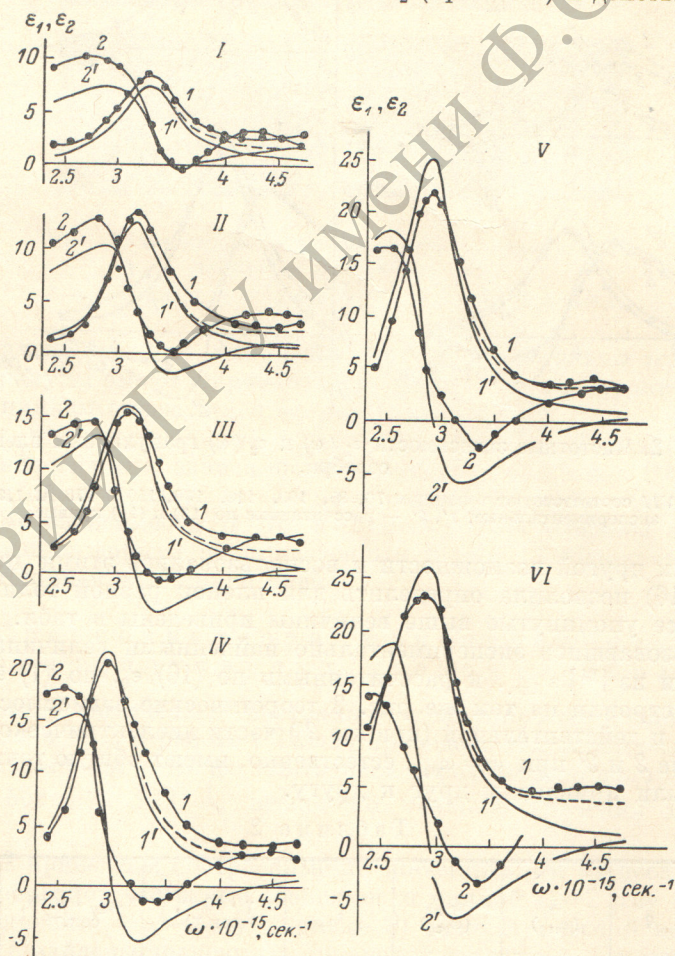


Рис. 3. Частотные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ гранулярных пленок золота.

I — VI соответствуют толщинам 55, 70, 85, 110, 160 и 210 Å. Обозначения те же, что и на рис. 2. Штриховые кривые — расчет по (13) с учетом $\epsilon_{2 \text{ кв}}$.

(кривые 2) части диэлектрической постоянной для шести исследованных образцов. В табл. 3 (подобно табл. 2) внесены величины, относящиеся

к гранулярным пленкам золота. Теоретические зависимости $\epsilon_2(\omega)$ (кривые 1') и $\epsilon_1(\omega)$ (кривые 2') приведены на рис. 3. Для построения этих кривых по результатам измерения многих авторов мы нашли частотную зависимость $\epsilon_{1\text{ кв.}}$ и $\epsilon_{2\text{ кв.}}$ массивного золота, как это было сделано в [14] для серебра.

В области больших частот теоретические кривые 1' рис. 3 идут значительно ниже экспериментально измеренных. Это связано с тем, что в случае золота на коротковолновый край резонансных кривых поглощения накладывается связанное с междузонными переходами квантовое поглощение. Это последнее можно учесть, добавив величину $q\epsilon_{2\text{ кв.}}$ к теоретическим частотным зависимостям ϵ_2 (13), подобно тому как мы поступили с действительной частью диэлектрической постоянной (14). Учет величины $q\epsilon_{2\text{ кв.}}$ в коротковолновой части спектра приводит к штриховым кривым рис. 3, которые значительно лучше совпадают с экспериментальными.

Заключение

Сравнение экспериментально найденных частотных зависимостей ϵ_1 и ϵ_2 серебряных и золотых гранулярных пленок с теоретическими свидетельствует о том, что модифицированная нами теория Хампе довольно хорошо описывает происходящие в этих пленках процессы. Найденные нами плазменные частоты ω_p колебаний свободных электронов несколько ниже $\omega_p = 1.35 \cdot 10^{16}$ сек.⁻¹, рассчитанной по оптическим постоянным, измеренным в инфракрасной области спектра на массивных образцах [15], и увеличиваются с ростом диаметра гранул. Величины диэлектрической постоянной ϵ_0 окружающей гранулы среды, как и следовало ожидать, падают с ростом толщины пленки. Для пленок серебра и золота с совпадающими толщинами ϵ_0 примерно одинаковы.

Авторы выражают благодарность В. К. Милославскому за дискуссию и интерес к работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Выражение для поля, создаваемого диполями двумерного коллоида, можно получить следующим образом. Пусть неограниченный плоский коллоид состоит из упорядоченно расположенных одинаковых гранул — шариков с радиусом R и расстоянием между центрами $l = l_x = l_y$. Пусть под действием поля световой волны гранулы поляризуются в направлении оси X . Тогда их дипольные моменты

$$p = \frac{4}{3} \pi R^3 N e x. \quad (1)$$

Выделим диполь с координатами $(m'l, n'l)$, где m', n' — целые числа. Поле E'_d , действующее со стороны всех остальных диполей, можно записать в виде

$$E'_d = \sum_{m, n} E_x^{m, n}. \quad (2)$$

Здесь m и n — целые числа; значения $m = m'$ и $n = n'$ исключаются. Напряженность поля, создаваемого каждым диполем, находящимся на расстоянии r от данного, имеет вид

$$E = \frac{3(\mathbf{pr}) \cdot \mathbf{r}}{\epsilon r^5} - \frac{\mathbf{p}}{\epsilon r^3}. \quad (3)$$

Для составляющей E_x можно написать

$$E_x = \frac{3p \cos^2 \alpha}{\epsilon r^3} - \frac{p}{\epsilon r^3} = \frac{p}{\epsilon r^3} (3 \cos^2 \alpha - 1) = \frac{p}{\epsilon r^3} \left(\frac{3}{1 + \tan^2 \alpha} - 1 \right). \quad (4)$$

Так как

$$r = l \sqrt{(m - m')^2 + (n - n')^2},$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{n - n'}{m - m'}, \quad (5)$$

то, подставляя (5) в (4), а затем в (2), получим

$$E'_d = \frac{p}{\varepsilon l^3} \sum_{m, n} \frac{2(m - m')^2 - (n - n')^2}{[(m - m')^2 + (n - n')^2]^{3/2}}. \quad (6)$$

Выполняя суммирование сходящегося ряда (6) с точностью до $\sim 1\%$, находим

$$E'_d = \frac{3p}{\varepsilon l^3}. \quad (7)$$

Величину l можно выразить через фактор заполнения q и радиус гранул R . Рассмотрим параллелепипед со сторонами ml и nl и толщиной $2R$. Тогда

$$q = \frac{mn \frac{4}{3} \pi R^3}{lmln2R} = \frac{2\pi R^2}{3l^2}, \quad (8)$$

откуда

$$l = R \sqrt{\frac{2\pi}{3q}}. \quad (9)$$

Подставляя в (7) величины p (1) и l (9), получим

$$E'_d \approx \frac{4\pi q \sqrt{q} N e x}{3 \varepsilon} = \sqrt{q} E_d. \quad (10)$$

Заметим, что при наиболее плотной упаковке сферических гранул одинаковых размеров в двумерном коллоиде предельное значение фактора заполнения $q = 0.6$. Только до этих значений q имеет смысл пользоваться данной моделью.

Литература

- [1] W. Hampe. *Zs. Phys.*, **152**, 476, 1958.
- [2] J. G. Maxwell-Garnett. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **203**, 385, 1904; **205**, 237, 1906.
- [3] E. David. *Zs. Phys.*, **114**, 389, 1939.
- [4] H. Schorper. *Zs. Phys.*, **130**, 565, 1951.
- [5] Г. В. Розенберг. *Оптика тонкослойных покрытий*. ГИФМЛ, М., 1958.
- [6] H. Wolter. *Zs. Phys.*, **105**, 269, 1937.
- [7] G. Rasigni. *Rev. d'Optique*, **41**, 383, 1962.
- [8] J. Richard. *Ann. Phys.*, **9**, 697, 1964.
- [9] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, **24**, 744, 1968.
- [10] И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **5**, 617, 1958.
- [11] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, К. Н. Зозуля. *Опт. и спектр.*, **27**, 332, 1969.
- [12] G. Rasigni, P. Rouard. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 604, 1963.
- [13] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **27**, 654, 1969.
- [14] В. К. Милославский, Р. Г. Яровая. *Опт. и спектр.*, **21**, 708, 1966.
- [15] Г. П. Мотулевич. Автореф. докт. дисс., М., 1967.

Поступило в Редакцию 13 июня 1971 г.