

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ В ГРАНУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ ЗОЛОТА

И. Н. Шкляревский, Г. С. Бляшенко и Папа Моду Ндьяй

У залитых иммерсионной жидкостью гранулярных пленок золота толщиной 60—200 Å с высокочастотной стороны от максимума аномальной полосы поглощения при наклонном падении p -поляризованного света обнаружена полоса поглощения, связанная с возбуждением плазмонов фотонами. Эта полоса поглощения сопоставлена с рассчитанной по измеренным значениям эффективных оптических постоянных. Возникновение полосы объяснено на основании теории плазменного резонанса в гранулярных пленках благородных металлов.

При наклонном падении p -поляризованного света на тонкие пленки Ag в ультрафиолетовой области спектра возникает полоса поглощения, связанная с возбуждением поверхностных плазмонов фотонами [1-3]. Частота Ω_p максимума этой полосы находится из условия $\text{Re } \tilde{\epsilon} = 0$, где $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - ik)^2$ — диэлектрическая постоянная металла. На основании теории Друде—Зинера с учетом связанной с межзонным поглощением диэлектрической постоянной $\epsilon_{1\text{KB}}$ величину ϵ_1 можно представить

$$\epsilon_1 = \epsilon_{1\text{KB}} - \omega_p^2/\omega^2, \quad (1)$$

где ω_p — плазменная частота свободных электронов. Положив в (1) $\omega = \Omega_p$, а $\epsilon_1 = 0$, получим

$$\Omega_p = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{1\text{KB}}}}. \quad (2)$$

С частотой Ω_p совпадает максимум функции энергетических потерь

$$p = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}. \quad (3)$$

Функция (3) имеет максимум в том случае, когда при частоте (2) зависимость $\epsilon_1(\omega)$ проходит через нуль, а $\epsilon_2(\omega)$ достаточно мало. Этим условиям удовлетворяют, кроме пленок Ag, пленки K и Al [4]. В случае сплошных пленок Au функции (3) в интервале длин волн 250—500 нм не имеет максимума [5], т. е. возбуждение поверхностных плазмонов фотонами невозможно.

В работах [2, 3, 6-8] поверхностные плазмоны были обнаружены в гранулярных пленках Ag. Оказалось, что максимум соответствующей полосы поглощения смещается в сторону меньших частот с уменьшением толщины t (фактора заполнения q) пленки и с увеличением диэлектрической постоянной ϵ_0 окружающей гранулы среды. Такое смещение полосы поглощения объяснено в [8] на основании теории плазменного резонанса в гранулярных пленках благородных металлов. Из-за наличия аномальной полосы поглощения в видимой области спектра дисперсия эффективной диэлектрической постоянной $\tilde{\epsilon}(\omega)$ в гранулярных пленках резко отличается от дисперсии, вытекающей из теории Друде—Зинера для сплошного металла. Однако, поскольку эффективные значения ϵ_1 и ϵ_2 гранулярных

пленок Ag удовлетворяют условиям появления максимума (3), возбуждение поверхностных плазмонов фотонами оказалось возможным, но при отличных от (2) частотах [8].

На основании этих опытов можно сделать вывод, что поверхностные плазмоны могут быть возбуждены и в других металлических гранулярных пленках, если только спектральные зависимости эффективных величин $\epsilon_1(\omega)$ проходят через нуль, а $\epsilon_2(\omega)$ в районе соответствующей $\epsilon_1=0$ частоты имеют минимум.

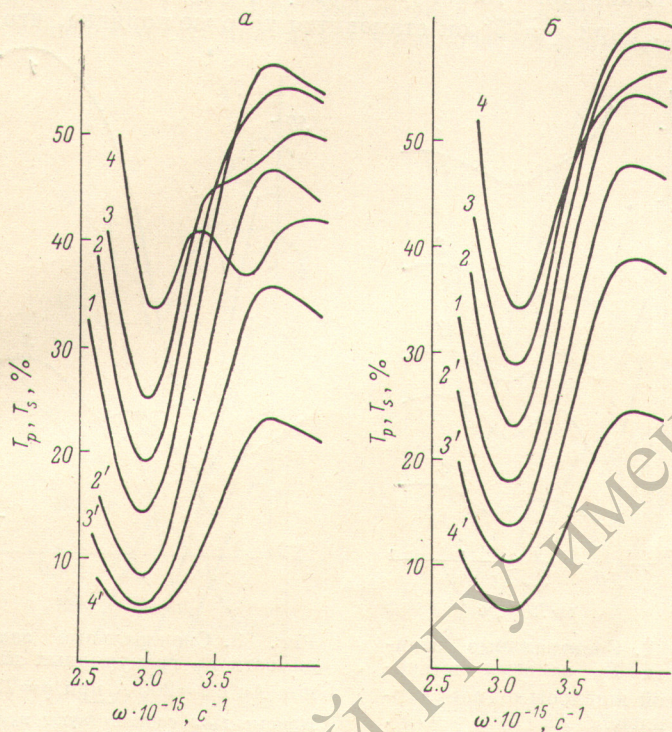


Рис. 1. Спектральные зависимости T_p (2—4) и T_s (2'—4') залитой (а) и незалитой (б) иммерсионной жидкостью гранулярной пленки Au с $t=160 \text{ \AA}$.

Кривые 1—4 соответствуют $\varphi=0, 45, 60$ и 75° .

В связи с этим мы исследовали оптические свойства гранулярных пленок Au при наклонном падении света в зависимости от толщины t и диэлектрической постоянной ϵ_0 окружающей гранулы среды.

Техника эксперимента подробно описана в [10]. Одновременным испарением в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. изготовлялось несколько идентичных образцов на кварцевых подложках размером 1.5×3 см, нагретых до 300°C . Их идентичность устанавливалась по совпадению измеренных при нормальном падении света спектральных зависимостей коэффициентов отражения R и пропускания T на спектрофотометре СФ-5. Один из образцов использовался для измерения толщины пленки методом Толанского, остальные — для измерений T_p и T_s при углах падения $\varphi=45, 60$ и 75° . Спектрофотометрические измерения проводились как на исходных, так и на залитых иммерсионной жидкостью ($n=1.46$) пленках. К залитой жидкостью пленке прижималась чистая кварцевая пластинка. После измерений при $\varphi=0$ такой образец помещался на той же иммерсии между гипотенузными гранями кварцевых призм. Измерения велись относительно таких же призм, между гипотенузными гранями которых помещались на иммерсии две кварцевые пластинки.

На рис. 1 приведены кривые пропускания T_p и T_s залитых жидкостью (а) и исходных (б) гранулярных пленок золота толщиной $160 \text{ \AA}$ при $\varphi=0, 45, 60$ и 75° . Как следует из рис. 1, положение в спектре соответствующего

максимуму резонансной полосы поглощения минимума $T_{s \text{ мин.}}$ не зависит от φ . Минимум же $T_{p \text{ мин.}}$ в обоих случаях с ростом φ смещается в высокочастотную область спектра. У залитой жидкостью пленки $T_{p \text{ мин.}}$ и $T_{s \text{ мин.}}$ смещены в низкочастотную область спектра по сравнению с минимумами исходной пленки. Все это находится в полном согласии с [10–12] и объяснено на примере пленок Ag в [10].

Наряду с описанным для залитой жидкостью пленки с высокочастотной стороны от упомянутого минимума $T_{p \text{ мин.}}$ при $\varphi=60^\circ$ появляется новый минимум $T'_{p \text{ мин.}}$; при $\varphi=75^\circ$ он становится того же порядка, что и $T_{p \text{ мин.}}$.

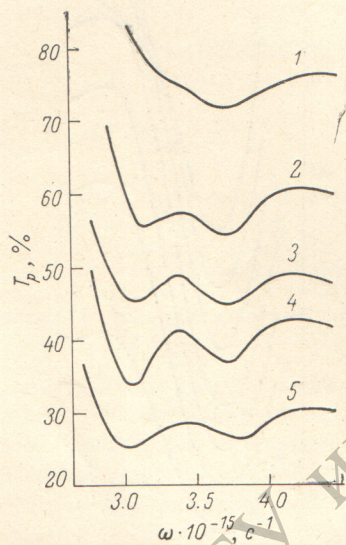


Рис. 2. Спектральные зависимости T_p залитых жидкостью гранулярных пленок Au при $\varphi=75^\circ$. Кривые 1–5 соответствуют $t=60, 90, 120, 160$ и $200 \text{ \AA}$.



Рис. 3. Спектральные зависимости T_p гранулярных пленок Au с $t=200 \text{ \AA}$ при $\varphi=75^\circ$. Кривые 1–3 соответствуют $n_0=1, 1.46$ и 1.68 .

У незалитой жидкостью пленки аналогичного минимума нет, наблюдается только некоторое уплощение кривой $T_p(\omega)$ при $\varphi=75^\circ$ в соответствующей области спектра. На кривых $T_s(\omega)$ в обоих случаях подобных минимумов нет. Это позволяет отождествить $T'_{p \text{ мин.}}$ с полосой возбуждения поверхностных плазмонов фотонами.

На рис. 2 приведены зависимости $T_p(\omega)$ залитых жидкостью пленок толщиной $60\text{--}200 \text{ \AA}$. Как следует из рисунка, с ростом t $T_{p \text{ мин.}}$ смещается в низкочастотную область спектра, а $T'_{p \text{ мин.}}$ в высокочастотную. Такое поведение обоих минимумов также соответствует наблюдаемому для гранулярных пленок Ag [8, 10]. С уменьшением толщины гранулярных пленок Au $T'_{p \text{ мин.}}$ становится глубже, чем $T_{p \text{ мин.}}$. В остальном спектральные зависимости T_p и T_s исходных и залитых жидкостью пленок толщиной $60\text{--}200 \text{ \AA}$, снятые при $\varphi=0, 45, 60$ и 75° , имеют вид, подобный приведенным на рис. 1. Для незалитых жидкостью пленок четко выраженного $T'_{p \text{ мин.}}$ мы не обнаружили.

Для очень тонких пленок Au на кривой пропускания $T_p(\lambda)$ Эмерик [13] обнаружил небольшой пик поглощения с коротковолновой стороны от максимума резонансной полосы поглощения. Возникновение этого пика объяснено возбуждением плазмонов, колеблющихся перпендикулярно поверхности пленки. При больших толщинах этот пик исчезал. Не обнаружили его и авторы [12], исследуя угловую зависимость $T(\lambda)$ достаточно

толстых пленок Au. Заметим, что в случае очень тонких гранулярных пленок микронеровности подложки становятся того же порядка, что и размеры гранул. Это приводит к значительному увеличению диэлектрической постоянной окружающей гранулы среды [9], т. е. в этом отношении очень тонкие пленки подобны залитым жидкостью более толстым пленкам.

На рис. 3 приведены зависимости $T_p(\omega)$, полученные для пленки с $t=200 \text{ \AA}$ при $\varphi=75^\circ$. Кривая 1 соответствует исходной пленке, кривые 2 и 3 — пленкам, залитым жидкостью с показателями преломления n_0 соответственно равными 1.46 и 1.68. Увеличение n_0 жидкости с 1.46 до 1.68 привело к смещению обоих минимумов в низкочастотную область спектра.

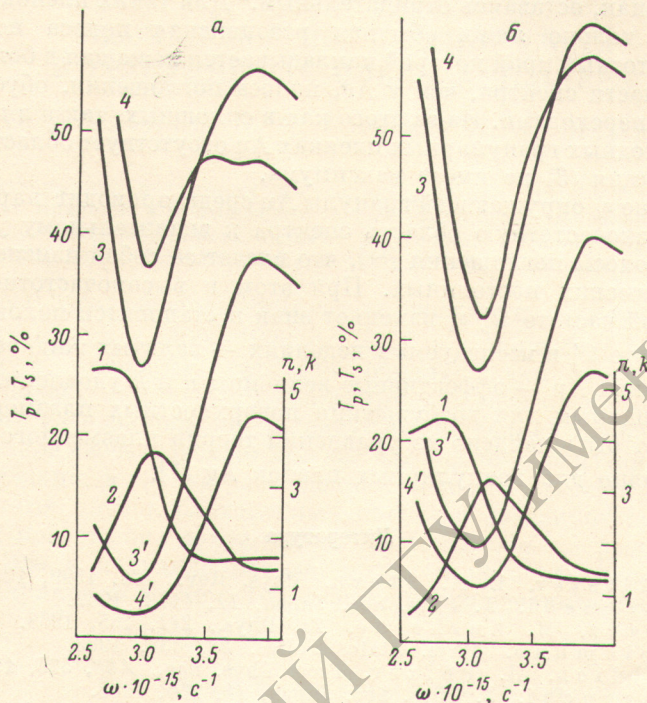


Рис. 4. Спектральные зависимости рассчитанных величин n (1), k (2), T_p (3, 4) и T_s (3', 4') залитой (а) и незалитой (б) иммерсионной жидкостью гранулярной пленки Au с $t=160 \text{ \AA}$.

Кривые 3 и 4 соответствуют $\varphi=60$ и 75° .

По измеренным значениям R , T и t залитых и незалитых жидкостью гранулярных пленок Au с помощью ЭВМ по точным интерференционным формулам были рассчитаны спектральные зависимости эффективных оптических постоянных n и k . На рис. 4 они приведены для пленки с $t=160 \text{ \AA}$. У залитой жидкостью пленки при $\omega=3.74 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ $n=k$, т. е. $\epsilon_1=n^2-k^2=0$, в то время как для исходной пленки ϵ_1 нигде в этой области спектра не обращается в нуль.

Найденные величины n и k были использованы для расчета зависимостей $T_p(\omega)$ и $T_s(\omega)$ как для залитых, так и для незалитых жидкостью пленок. Результаты расчета приведены на том же рис. 4.

Несмотря на то что рассчитанная по (3) для залитой жидкостью гранулярной пленки Au функция $P(\omega)$ при соответствующей $\epsilon_1=0$ частоте не имеет резко выраженного максимума и в минимуме $\epsilon_2 > 1$, рассчитанные зависимости $T_p(\omega)$ и $T_s(\omega)$ качественно совпадают с измеренными (рис. 1). На кривой $T_p(\omega)$, рассчитанной для залитой жидкостью пленки, при $\varphi=75^\circ$ имеется минимум $T'_{p \text{ мин.}}$, совпадающий по положению в спектре как с $T'_{p \text{ мин.}}$ на измеренной кривой $T_p(\omega)$, так и с $\epsilon_1=0$. Он не такой глубокий, как на рис. 1. Это и не удивительно, так как из-за возникающей

при наклонном падении света анизотропии гранулярных пленок благородных металлов [10–12] эффективные оптические постоянные при $\varphi \neq 0$ могут значительно отличаться от измеренных при $\varphi = 0$.

У гранулярных пленок Ag соответствующие плазменному резонансу [9] и возбуждению p -поляризованным светом поверхностных плазмонов [8] полосы поглощения разделены значительным спектральным интервалом. Вторая из них лежит в ультрафиолетовой области спектра и наиболее резко выражена у сплошных пленок. Как показывают проведенные нами измерения и результаты работы [14], у гранулярных пленок золота с $t \geq 60 \text{ \AA}$ в отличие от пленок Ag в высокочастотной области спектра ϵ_1 не изменяет знак, оставаясь отрицательным.¹ Для таких пленок при $\varphi \geq 0$ наблюдается только лишь обычная резонансная полоса поглощения, на высокочастотный край которой накладывается лежащая в более длинноволновой области спектра, чем у Ag, полоса поглощения, обусловленная межзонными переходами. Из-за этого как в сплошных, так и в исследованных нами исходных гранулярных пленках Au отсутствует область прозрачности и функция (3) не имеет максимума.

Увеличение ϵ_0 окружающей гранулы Au среды приводит наряду со смещением в низкочастотную область спектра к значительному увеличению максимума полосы поглощения [15], что влечет за собой изменение эффективных оптических постоянных. При этом в высокочастотной области при некоторой частоте $\Omega'_p \epsilon_1$ изменяет знак и становится положительным. На этой частоте Ω'_p в исследуемых изделиях — залитых жидкостью гранулярных пленках Au — эффективные величины n и k удовлетворяют условиям, необходимым для возбуждения поверхностных плазмонов. Значение Ω'_p может быть найдено из уравнений теории плазменного резонанса, как это сделано для гранулярных пленок Ag [8].

Литература

- [1] A. McAlister, E. A. Stern. Phys. Rev., 132, 1599, 1963.
- [2] S. Jamaguchi. J. Phys. Soc. Japan, 17, 1172, 1962.
- [3] D. Schulz, M. Zurheide. Zs. Phys., 211, 165, 1968.
- [4] W. Steinmann. Phys. Status Solidi, 28, 437, 1963.
- [5] H. Fröhlich, H. Pelzer. Proc. Phys. Soc., A68, 525, 1955.
- [6] S. Jamaguchi. J. Phys. Soc. Japan, 18, 266, 1963.
- [7] E. B. Priestley, B. Abeles, P. W. Cohen. Phys. Rev., B12, 2121, 1975.
- [8] И. Н. Шкляревский, Г. С. Бляшенко, В. П. Костюк. Опт. и спектр., 44, 962, 1978.
- [9] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. Опт. и спектр., 34, 729, 1973.
- [10] И. Н. Шкляревский, Г. С. Бляшенко. Опт. и спектр., 44, 545, 1978.
- [11] Г. С. Бляшенко, И. Н. Шкляревский. Тез. докл. республ. конф., 13. Ужгород, 1977.
- [12] V. V. Truong, G. D. Scott. J. Opt. Soc. Am., 67, 502, 1977.
- [13] A. Emeric. Comp. Rend. 262B, 292, 1966.
- [14] R. W. Tokarsky, J. P. Marton. J. Appl. Phys., 45, 3051, 1974.
- [15] И. Н. Шкляревский, Е. Аначкова, Г. С. Бляшенко. Опт. и спектр., 43, 723, 1977.

Поступило в Редакцию 13 июня 1978 г.
В окончательной редакции 18 января 1980 г.

¹ В работе [9] в этой области спектра ошибочно выбран положительный корень ϵ_1 вместо отрицательного.