ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 281-286

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 281-286

PACS 73.20.MF

ISSN 1729-4428

М.Л. Дмитрук, О.І. Маєва, С.В. Мамикін, В.І. Мінько, О.В. Коровін, М.В. Соснова

Оптичні властивості золотих 1D наноструктур, отриманих методом голографічної літографії на плоских діелектричних та провідних підкладинках

Інститут фізики напівпровідників НАНУ, просп. Науки, 45, 03028, Київ, Україна
Тел: +(380 44) 525 54 86. Факс: +(380 44) 525 83 42

В роботі вивчено оптичні властивості системи 1D золотих нанодротів на плоских діелектричних підкладках. Дослідні зразки отримані методом голографічної літографії. Моделювання та аналіз оптичних (спектральних і кутових) характеристик (відбивання, екстинкції) проведено використовуючи диференціальний формалізм. Представлений метод дозволяє врахувати збудження різних типів власних електромагнітних мод системи та їх взаємодію, що підтверджується експериментальними даними.

Ключові слова: нанодроти, поверхневий плазмонний поляритон, локальні збудження

Стаття поступила до редакції 09.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ, елементи теорії

Останнім часом структури з просторово-періодичною діелектричною проникністю (фотонні кристали (ФК)) привертають все більшу увагу як з точки зору фундаментальних досліджень взаємодії електромагнітного випромінювання з твердим тілом, так і з точки зору їх практичного використання (сенсори, детектори та ін.). На відміну від фотонних кристалів в класичному розумінні, де фотонні заборонені зони утворюються періодичним чергуванням діелектричних матеріалів [1], видокремлюють інший клас подібних матеріалів, так звані плазмонні кристали, в яких утворення забороненої зони відбувається чергуванням діелектриків та металів [2]. Прикладом таких структур можуть бути металеві (Au, Ag) наночастинки або нанодроти на плоских діелектричних та провідних підкладках. У випадку періодичної системи нанодротів можливе збудження наступних типів власних мод: (i) поверхневі плазмонні поляритони (ППП) в періодичній системі нанодротів; (ii) ППП вздовж поверхні окремого нанодроту; (iii) хвилеводні TE, TM моди; (iv) локальні збудження в нанодроті. Як відомо, збудження вище згаданих мод супроводжується значним резонансним підсиленням електричного поля, яке чутливе до фізичних (хімічних) властивостей матеріалу, що оточує нанодріт (наночастинку), а їх взаємодія – до суттєвої зміни спектрів відбивання/пропускання світла [3,4,5].

В даній роботі ми теоретично і експериментально розглянули оптичні властивості золотих 1D наноструктур (нанодротів) на плоских діелектричних та провідних підкладках та встановили вплив типу підкладинки та наявності додаткових проміжних (хвилеводних) шарів на умови та характер взаємодії різних типів власних електромагнітних мод.

При теоретичному розгляді ми використовуємо диференціальний формалізм [6], в рамках якого, систему нанодротів на діелектричних (або поглинальних) підкладках представляємо у вигляді багатошарової структури (з N - однорідними шарами з діелектричною проникністю ε_n, координати яких z_n) з трьома типами профілів інтерфейсів: (i) шари з однаковими профілями обох інтерфейсів, які задаються періодичною функцією $\xi(x,y)$ (координата інтерфейсу задається $z = z_r + \xi(\boldsymbol{\rho})$, тут $\boldsymbol{\rho} = \{x;y\}$ – 2D координата); (ii) шар з різними профілями (верхній: $\xi(x,y)$, а нижній: $\overline{\xi}(x,y)$); (iii) шари з однаковим профілями, але задаються іншою функцією з такою ж періодичністю $\overline{\xi}(x,y)$ (координати інтерфейсу будуть $z = z_t + \overline{\xi}(\boldsymbol{\rho})$). Риска зверху відповідає величинам, які описують шари третього типу та за допомогою індексу r нумеруємо шари (i) типу, а t – (iii) типу. За допомогою введення криволінійних координат граничні умови можна зробити плоскими

$$\begin{cases} \overline{x}^1 = x^1 = x \\ \overline{x}^2 = x^2 = y \\ \overline{x}^3 + \overline{\xi}(x,y) = x^3 + \xi(x,y) = z \end{cases}, \quad (1)$$

тут $\overline{x}^i$ та x^i два набори коваріантних координат.

Розв'язок рівнянь Максвела шукаємо у вигляді суперпозиції плоских хвиль, тоді для 2D компонент електромагнітного поля, враховуючи періодичність профілю, маємо

$$\hat{\Psi}_n(\boldsymbol{\rho}, x^3) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{E}_n^{\parallel}(\boldsymbol{\rho}, x^3) \\ \mathbf{H}_n^{\parallel}(\boldsymbol{\rho}, x^3) \end{pmatrix} = \sum_{\sigma,m,m'} e^{i(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_m)\cdot\boldsymbol{\rho}} M^{\sigma}_{n,m-m'}(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_{m'}, x^3)\hat{c}^{\sigma}_{n,m'}, \quad (2)$$

тут $\boldsymbol{\kappa}_i$ – 2D компонента хвильового вектора падаючої хвилі та $\mathbf{G}_m \equiv \left(2\pi/l_x\right)m_x\hat{\mathbf{x}} + \left(2\pi/l_y\right)m_y\hat{\mathbf{y}}$ – 2D компонента вектора оберненої гратки, згідно з періодичністю профілю рельєфу (l_x та l_y є періоди в напрямках ортів Декартової системи координат $\hat{\mathbf{x}}$ та $\hat{\mathbf{y}}$; $m \equiv \left(m_x, m_y\right)$ з $m_{x,y} = 0; \pm 1; \pm 2; \ldots$). Також в (2) введено 2D компоненти поляризаційних векторів в матричному вигляді

$$M^{\sigma}_{n,m}(\boldsymbol{\kappa}, x^3) \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{z}\times\boldsymbol{\kappa} & \dfrac{\kappa^2\mathbf{G}_m}{\sigma k_n^{\perp}(\kappa)} - \sigma k_n^{\perp}(\kappa)\boldsymbol{\kappa} \\ \dfrac{\kappa^2\mathbf{G}_m}{\sigma k_n^{\perp}(\kappa)} - \sigma k_n^{\perp}(\kappa)\boldsymbol{\kappa} & -\varepsilon_n\mathbf{z}\times\boldsymbol{\kappa} \end{pmatrix} \frac{\Lambda_m(\sigma k_n^{\perp}(\kappa))}{\kappa} e^{i\sigma k_n^{\perp}(\kappa)\left(x^3 - z_{n-1}\right)}, \quad (3)$$

де $k_n^{\perp}(\kappa) = \sqrt{\left(\omega/c\right)^2 \varepsilon_n - \kappa^2}$ – поперечна компонента хвильового вектора та введено коефіцієнти розкладу функції $e^{i\beta\xi(\boldsymbol{\rho})}$ в ряд Фур'є: $\Lambda_m(\beta) = \left(1/S_{cell}\right)\int\limits_{S_{cell}} d\boldsymbol{\rho}\, e^{-i\cdot(\mathbf{G}_m\cdot\boldsymbol{\rho} - \beta\xi(\boldsymbol{\rho}))}$; тут інтегрування відбувається всередині елементарної комірки S_{cell}, яка визначається l_x та l_y.

Граничні умови у випадку криволінійних координат (1) визначаються неперервністю 2D компонент електромагнітного поля, які записуємо у вигляді:

$$\hat{\Psi}_r(\boldsymbol{\rho}, z_r) - \hat{\Psi}_r(\boldsymbol{\rho}, z_r) = 0,$$
$$\hat{\overline{\Psi}}_s(\boldsymbol{\rho}, z_s) - \hat{\overline{\Psi}}_s(\boldsymbol{\rho}, z_s) = 0. \quad (4)$$

Граничні умови (4), які доповнені умовами вихідних („out-going") хвиль, призводять до системи лінійних алгебраїчних рівнянь

$$\sum_{\sigma,m'}\left[M^{\sigma}_{r+1,m-m'}(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_{m'}, z_r)\hat{c}^{\sigma}_{r+1,m'} - M^{(-)}_{r,m-m'}(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_{m'}, z_r)\hat{c}^{(-)}_{r,m'}\right] = \delta_{r,1}M^{(+)}_{1m}(\boldsymbol{\kappa}_i, 0)\begin{pmatrix}\cos\theta_\alpha \\ \sin\theta_\alpha\end{pmatrix},$$
$$\sum_{\sigma,m'}\left[\overline{M}^{\sigma}_{s+1,m-m'}(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_{m'}, z_n)\hat{c}^{\sigma}_{s+1,m'} - \overline{M}^{\sigma}_{s,m-m'}(\boldsymbol{\kappa}_i + \mathbf{G}_{m'}, z_n)\hat{c}^{\sigma}_{2,m'}\right] = 0, \quad (5)$$

де θ_α – кут поляризації падаючої хвилі ($\theta_\alpha = 0^\circ$ для TE поляризації, $\theta_\alpha = 90^\circ$ - TM поляризації). Систему рівнянь (5) можна розв'язати методом передаточних матриць. На відміну від плоских інтерфейсів система (5) не розділяється на окремі поляризаційні випадки, окрім випадку $\mathbf{G}_m \,||\, \boldsymbol{\kappa}_i$.

Потік електромагнітної енергії через вище

означену структуру визначаємо нормальною коваріантною компонентою вектора Пойнтинга

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{N} = S^3 N_3 \propto \frac{\mathrm{Re}\left(E_1^* H_2 - E_2^* H_1\right)}{\sqrt{1+\xi_1(\boldsymbol{\rho})^2+\xi_2(\boldsymbol{\rho})^2}}, \qquad (6)$$

тут $\mathbf{N}$ – вектор нормалі до поверхні розділу в криволінійних координатах. Для визначення коефіцієнта пропускання використовуємо усереднений потік електромагнітної енергії через елементарну комірку

$$T = \int_{S_{cell}} (\mathbf{S}\cdot\mathbf{N})\, d\boldsymbol{\rho} \Big/ \int_{S_{cell}} (\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{N})\, d\boldsymbol{\rho}\,, \quad (7)$$

де $\mathbf{S}_i$ – вектор Пойнтинга падаючої хвилі. Представлена методика дозволяє аналізувати як повний розв'язок, так і окремі моди.

I. Зразки та методи

Досліджувані структури (1D Au-нанодроти у вигляди дифракційної гратки) виготовлені шляхом хімічного травлення матеріалу через попередньо виготовлену на його поверхні стійку до травника маску. Для цього використовувався неорганічний фоторезист на основі халькогенідної сполуки $As_{40}S_{60}$. Нанесення фоторезисту на поверхню матеріалу (золотої плівки, нанесеної на скло), що підлягає мікропрофілюванню, проводилось шляхом термовакуумного осадження, після чого здійснювалось експонування світловим полем з необхідним розподілом інтенсивності опромінення та селективне рідинне травлення. Виготовлення періодично структурованої резистивної маски здійснювалось методом інтерференційної літографії. Для забезпечення необхідної хімічної стійкості маски

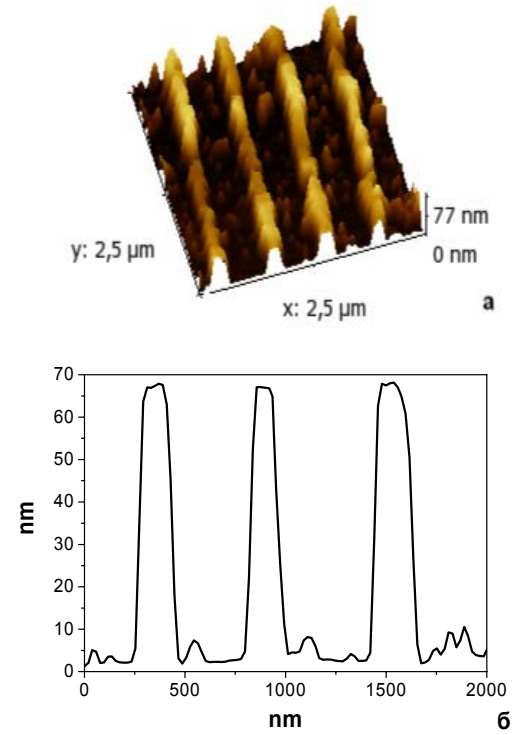

Рис. 1. АСМ – зображення поверхні зразка (Au/скло) (а) та його секційний переріз в напрямку перпендикулярно дротам.

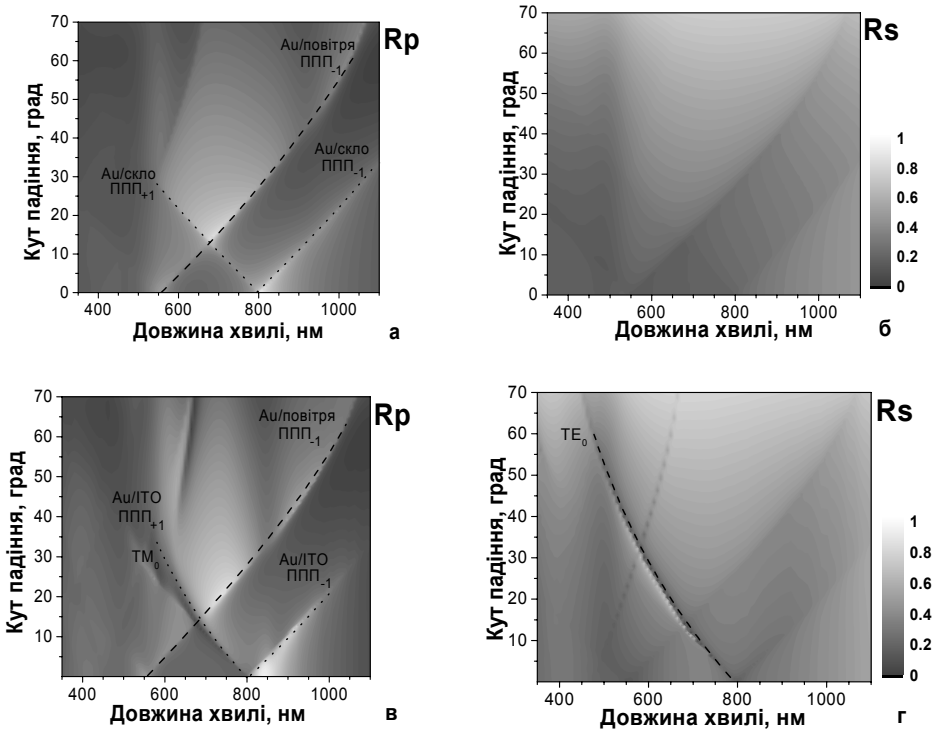

Рис. 2. Карта залежності коефіцієнта відбивання (R) від довжини хвилі та кута падіння при (а,в) p-поляризації та (б,г) s-поляризації падаючої хвилі для структур Au/скло (а,б) і Au/ITO/скло (в,г). Пунктирними лініями позначено хід дисперсії ППП та хвилеводних мод у відповідних порядках дифракції (±1). Параметри структури: висота h = 60 нм і ширина l = 250 нм дротів, період d_x = 550 нм.

вона була виготовлена з кількох шарів: першим наносився адгезивний шар Cr, товщиною 3-5 нм, потім шар Au (85 нм) і верхній шар $As_{40}S_{60}$ (100 нм). Далі проводилось селективне травлення халькогенідного шару з утворенням маски, через отвори в якій послідовно видалялись відповідні ділянки шарів золота та хрому. Така тришарова резистивна маска є досить стійкою для формування рельєфних структур за допомогою хімічного травлення на поверхнях різних матеріалів. Травлення халькогенідної сполуки здійснювалось безводними розчинами органічних лугів, шару золота – розчинами сполук йоду, а шару хрому – водними розчинами HCl.

Для дослідження взаємодії між різними типами власних мод створено два типи зразків з періодичною системою золотих нанодротів сформованих на плоскій скляній підкладці (1) без та (2) з додатковим шаром ITO товщиною 160 нм. Нанодроти з висотою $h = 60$ нм та шириною $l = 250$ нм були розташовані з періодом $d_x = 550$ нм. Геометрично-статистичні характеристики структур були отримані методом атомно-силової мікроскопії і представлені на рис. 1.

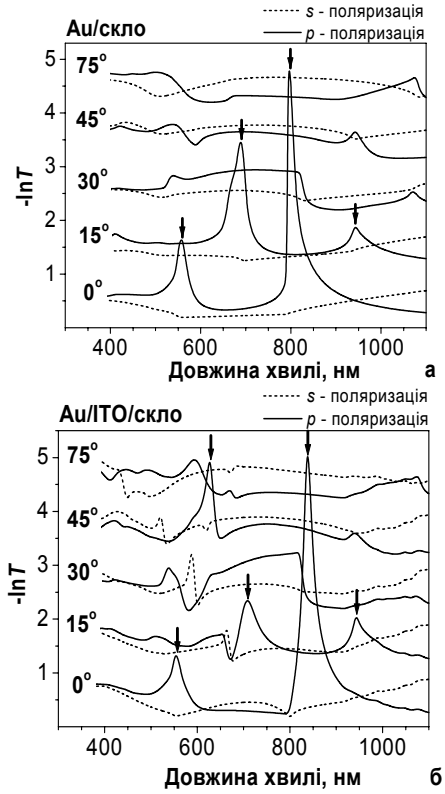

Рис. 3. Теоретичні спектри екстинкції $-\ln T$ (T – пропускання структури) при різних кутах падіння для Au/скло (а) і Au/ITO/скло (б) структур. Суцільні лінії відповідають *s*– , штрихові лінії *p*– поляризації падаючого променя. Параметри структури такі ж як на рис.2. Спектр екстнинкції при куті падіння 0° приведено в правильному масштабі, а для інших кутів падіння спектри зсунуті еквідистантно.

II. Результати та їх обговорення

Числові розрахунки коефіцієнта відбивання як функція довжини хвилі та кута падіння падаючого *s*- або *p*-поляризованого променя для періодичних 1D золотих нанодротів з прямокутним перерізом на плоскій діелектричній (скло) підкладці представлені на рис. 2. Такі залежності дають можливість побачити загальний хід дисперсії для окремих власних електромагнітних мод та виявити області, в яких виникає взаємодія між модами при умові, що збудження кожної окремої має місце в одному і тому ж спектральному діапазоні. Така взаємодія більш детально прослідковується в спектрах екстинкції ($-\ln T$). Отже, на рис. 3 представлено розраховані спектральні залежності екстинкції для різних кутів падіння падаючого променя. При розрахунках були використані оптичні параметри об'ємних матеріалів Au [7] та ITO [8].

На рис. 2 (а-г) можна побачити дисперсійні залежності ППП в системі нанодротів, які відповідають умовам збудження ППП перших дифракційних порядків (± 1) для плоских меж поділу: „Au/повітря", „Au/скло" і „Au/ITO" та збудженню хвилеводних TE_0 і TM_0 мод в шарі ITO. Крім того, можна бачити перебудову спектрів оптичного відгуку системи в області довжин хвиль від 400 нм до 800 нм для кутів падіння від 10° до 15°. Така

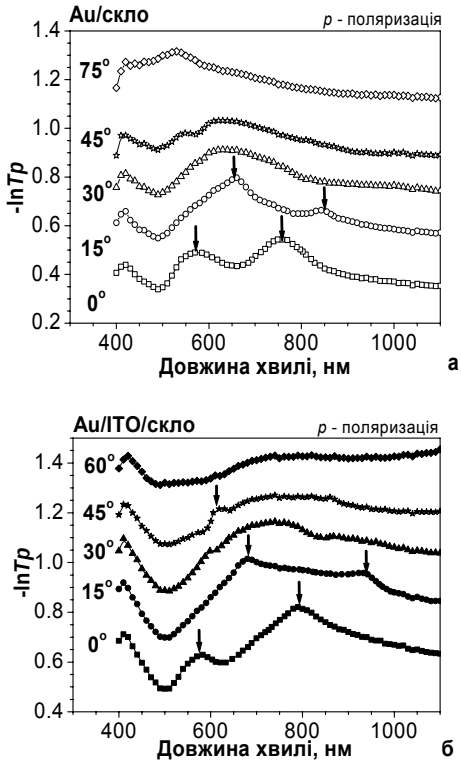

Рис. 4. Експериментальні спектри екстинції *p*-поляризованого світла при різних кутах падіння для структур Au/скло (а) та Au/ITO/скло (б). Параметри структури такі ж як на рис.2. Спектр екстнинкції при куті падіння 0° приведено в правильному масштабі, а для інших кутів падіння спектри зсунуті еквідистантно.

перебудова пояснюється, в першому випадку, взаємодією + 1 та – 1 порядків ППП мод, що збуджуються на різних межах поділу, та є причиною збільшення розсіяння в системі (рис. 3а). У другому випадку перерозподіл енергії відбувається між + 1 і – 1 порядками ППП мод на різних межах поділу та хвилеводною TM_0 модою.

Для перевірки теоретичних розрахунків на рис. 4 представлені спектри екстинкції, які отримані із експериментальних спектрів пропускання досліджуваних структур. Вимірювання проведено на автоматизованій установці на базі спектрометра ИКС-12. Як видно з рис. 3, 4, теоретичні значення екстинкції якісно співпадають з експериментально отриманими даними. Так, стрілочками на рис. 3, 4 показані характерні максимуми екстинкції, що спостерігаються як на теоретичних, так і на експериментальних залежностях. Уширення експериментальних максимумів, порівняно з теоретичними, можна пояснити розсіюванням світла від неідеальної поверхні нанодротів (неоднорідність періоду та форми перерізу дротів). Крім того, при розрахунках ми використовували оптичні параметри об'ємного золота, які можуть відрізнятися від реальних оптичних параметрів сформованих золотих нанодротів за рахунок шорсткості їх поверхні та наявності додаткових домішок (наприклад, домішки, пов'язані з технологічними процесами при створенні нанодротів).

Висновки

В роботі досліджено особливості збудження різних типів власних електромагнітних мод в ансамблях періодично-розташованих золотих 1D нанодротів в залежності від типу підкладинки (діелектрична, провідна). Показано, що наявність хвилеводних мод в системі (при введенні додаткового хвилеводного провідного шару) приводить до появи змішаних плазмонно-хвилеводних мод. При розрахунках пропускання/відбивання було запропановано метод, який є подібним до С-методу диференціального формалізму, що традиційно використовується при розрахунках пропускання світла крізь шарувату структуру з періодичними рельєфами інтерфейсів [9]. Проте запропонований метод базується на суперпозиції плоских хвиль, записаних в криволінійних координатах, і має перевагу в порівнянні з С-методом при обчисленні власних значень та векторів в криволінійному просторі, за рахунок їх аналітичного визначення.

Робота частково виконана при підтримці Гранту Президента України GP/F13/0159.

Дмитрук М.Л. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки;
Маєва О.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Мамикін С.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Мінько В.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Коровін О.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Соснова М.В. – молодший науковий співробітник.

[1] E. Yablonovich. Photonic band-gap structures // *J.Opt.Soc.Amer.* **B10**(2) pp. 283-295 (1993).
[2] W.L. Barnes, T.W. Preist, S.C. Kitson, and J.R. Sambles. Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings // *Phys. Rev. B* **54**, pp. 6227-6244 (1996).
[3] Н.А. Гиппиус, С.Г. Тиходеев, А. Крист, Й. Куль, Х. Гиссен. Плазмонно-волноводные поляритоны в металлодиэлектрических фотонно-кристалических слоях // *ФТТ*, **47 (1**), сс. 139-143 (2005).
[4] S. Linden, A. Christ, J. Kuhl, H. Giessen. Selective suppression of extinction within the plasmon resonance of gold nanoparticles // *Appl.Phys*. **B73**, pp. 311-316 (2001).
[5] J.A. Porto, F.J. Garcia-Vidal, and J.B. Pendry. Transmission Resonances on Metallic Gratings with Very Narrow Slits. // *Phys. Rev. Letters*, **83**(14), pp. 2845-2846 (1999).
[6] R. Petit, (Ed) *Electromagnetic Theory of Gratings*. Springer-Verlag, Berlin (1980).
[7] E.D. Palik, (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Orlando (Fl.) (1985).
[8] J.A. Woollam, W.A. McGahan, and B. Johs, Spectroscopic ellipsometry studies of indium tin oxide and other flat panel display multilayer materials // *Thin Solid Films,* **241**, pp. 44-46 (1994).
[9] A.Ye. Poyedinchuk, Yu.A. Tuchkin, N.P. Yashina, J. Chandezon and G. Granet. C-method: several aspects of spectral theory of gratings. // *PIER,* **59**, pp. 113–149 (2006).

N.L. Dmitruk, O.I. Mayeva, S.V. Mamykin, V.I. Min'ko, A.V. Korovin, M.V. Sosnova

Optical Properties of Gold 1D Nanowires Fabricated by Holographic Method on Flat Dielectric Substrates

Institute for Physics of Semiconductors NAS of Ukraine, 41 prosp. Nauki, 03028, Kyiv,Ukraine
Tel: +(380 44) 525 65 46, Fax: +(380 44) 525 83 42
E-mail: sosnova@isp.kiev.ua

The optical properties of gold 1D nanowires on flat dielectric substrate have been studied. The experimental samples were fabricated by holographic method. Modeling and analysis of optical (spectral and angular) characteristic (scattering and extinction) was carried out in the framework of differential formalism. This method allows to consider the excitation and interaction of different types of system's own electromagnetic mode. Good coincidence between theory and experiment was obtained.

Key words: nanowires, surface plasmon resonance, local exitation.