

ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ ПОГЛОЩАЮЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

© 2014 г. А. Д. Замковец, канд. физ.-мат. наук

Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларусь,
г. Минск, Беларусь

E-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Исследованы спектрально-селективные свойства многослойных плазмонных нанокомпозитов Ag-Na₃AlF₆, сформированных на стеклянных, кварцевых и полимерных подложках в процессе термического испарения в вакууме. Продемонстрирована возможность создания на их основе широкополосных оптических покрытий, характеризующихся высоким уровнем поглощения электромагнитного излучения видимого диапазона и низким коэффициентом отражения в области поглощения.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, нанокомпозиты, спектральные свойства, полимерные пленки, термическое испарение.

Коды OCIS: 160.0160, 240.0240, 350.0350.

Поступила в редакцию 28.08.2013.

Введение

В последние десятилетия интенсивно проводятся исследования различных типов плазмонных нанокомпозитов. Такие структуры обладают уникальными оптическими и опто-электронными свойствами благодаря наличию у них резонансных полос поглощения в видимом диапазоне, связанных с коллективными колебаниями электронной плотности в металлических наночастицах.

Широкое распространение получает применение плазмонных нанокомпозитов в оптике и электронике, при разработке высокочувствительных сенсоров для биологии и медицины [1, 2]. Плазмонные структуры позволяют локализовать оптический сигнал на малых пространственных масштабах, обходя дифракционные запреты. Они также могут оказаться весьма полезными при разработке быстродействующих оптоэлектронных элементов.

Металлические наночастицы в плазмонных нанокомпозитах, как правило, распределены в объеме матрицы хаотически, случайным образом. Вместе с тем, при формировании нанокомпозитов с частично упорядоченной структурой появляются дополнительные возможности управления их оптическими свойствами. В настоящей работе представлены результаты ис-

следования спектрально-селективных свойств плазмонных нанокомпозитов Ag-Na₃AlF₆, сформированных на различных подложках. Рассматривается возможность создания на их основе широкополосных оптических покрытий, характеризующихся высоким уровнем поглощения электромагнитного излучения видимого диапазона и низким коэффициентом отражения в этой области. Такие покрытия могут представлять интерес для применения в лазерно-оптических системах мониторинга и диагностики, в приборостроении и в электронной технике.

Методика эксперимента

Многослойные плазмонные нанокомпозиты изготавливались на вакуумной установке ВУ-1А последовательным термическим испарением металла и диэлектрика. В качестве подложек использовались пластинки из оптического стекла и кварца, а также тонкие пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиимида (ПИ) и полиэтилена (ПЭ). Температуры подложек были комнатными. Давление остаточных газов составляло 2×10^{-3} Па. Контроль толщины осаждаемых слоев осуществлялся кварцевым датчиком. Оптические спектры регистрировались спектрофотометром “Cary 500”.

Многослойные плазмонные поглощающие нанокомпозиты на стеклянных и кварцевых подложках

Спектральные характеристики плазмонных нанокомпозитов зависят от ряда факторов – материала частиц, их размера, формы, типа матрицы [3]. Одним из параметров, обеспечивающих возможность изменения спектральных характеристик плазмонной структуры, является поверхностная плотность металла (ППМ). У Ag при осаждении на стеклянные и кварцевые подложки уже при ППМ порядка $(1\text{--}5)\times10^{-7}$ г/см² в видимом диапазоне проявляется полоса поверхностного резонансного плазмонного поглощения (ПРПП). Дальнейшее увеличение ППМ в процессе термического испарения в вакууме приводит к образованию плотноупакованных монослоев наночастиц, характеризующихся наличием значительного отражения в области плазмонного резонанса. Это позволяет создавать многослойные системы, в которых за счет интерференции достигается усиление провала в пропускании или изменение степени отражения образца. Такие слоисто-периодические структуры можно рассматривать как 1D-фотонно-плазмонные кристаллы, в которых фотонные запрещенные зоны формируются в условиях одновременной реализации как электронного, так и фотонного ограничений [4–6].

На рис. 1а (кривые 1, 2) приведены спектры пропускания нанокомпозитов $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4$, содержащих по 4 монослоя Ag. Толщины слоев разделительных пленок Na_3AlF_6 в них составляют 11 и 80 нм, что соответствует оптиче-

ским толщинам $\lambda_0/30$ и $\lambda_0/4$ при $\lambda_0 = 440$ нм (λ_0 – длина волны, на которой достигается максимальное ослабление излучения монослоем наночастиц Ag в матрице Na_3AlF_6). Монослои Ag имеют плотную упаковку наночастиц, соответствующую параметру перекрытия $\eta \approx 0,45$ (η характеризует отношение площади подложки, занятой частицами, к общей площади подложки). ППМ в монослоях составляет приблизительно 2×10^{-6} г/см². Из рисунка видно, что у обеих систем в окрестности λ_0 формируется полоса ослабления излучения, которая в системе с четвертьволновыми разделительными диэлектрическими слоями имеет меньшую полуширину и более высокое пропускание в длинноволновой области, примыкающей к полосе ПРПП. При этом в четвертьволновой системе достигается также меньшее остаточное пропускание в минимуме полосы ПРПП, что связано с выполнением в этой системе условий для деструктивной интерференции. Различия в пропускании на длинах волн $\lambda < 350$ нм связаны с поглощением в композите 2 стеклянной подложки (подложка в композите 1 – кварцевая).

Кривая 3 на рис. 1а является спектром пропускания системы $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4\text{Ag}$ с пятью плотноупакованными монослоями Ag, разделенными четвертьволновыми слоями Na_3AlF_6 . Видно, что увеличение числа монослоев Ag до 5 приводит к расширению полосы ПРПП и к дальнейшему уменьшению остаточного пропускания в ее минимуме. При этом максимальное пропускание в длинноволновом диапазоне остается практически таким же, как

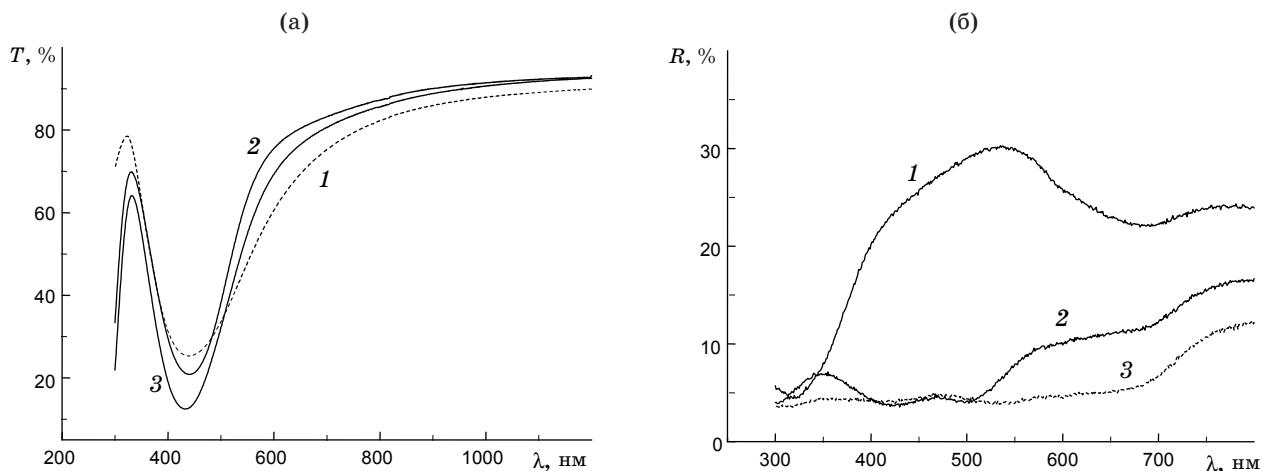


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и отражения (б) нанокомпозитов $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$, содержащих 4 (кривые 1, 2) и 5 (кривая 3) монослоев Ag. Оптические толщины Na_3AlF_6 составляют $\lambda_0/30$ (1) и $\lambda_0/4$ (2, 3), $\lambda_0 = 440$ нм.

и у системы с 4 монослоями Ag. Спектры отражения этих систем приведены на рис. 1б. Видно, что уменьшение остаточного пропускания в минимуме полосы ПРПП сопровождается увеличением поглощения в полосе. Действительно, в окрестности λ_0 степень отражения систем с четвертьволновыми разделительными слоями Na_3AlF_6 сопоставима по значению и составляет примерно 4–5%. В то же время у систем с тонкими разделительными прослойками Na_3AlF_6 отражение в полосе ПРПП составляет около 24%, т.е. почти в 6 раз выше. Спектры отражения записывались под углом 20°. Таким образом, представленные на рис. 1 результаты свидетельствуют о большей интенсивности поглощения излучения в полосе ПРПП в системах $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$ с четвертьволновыми разделительными слоями Na_3AlF_6 , а также демонстрируют более высокую чувствительность спектров отражения, по сравнению со спектрами пропускания, к толщине разделительных диэлектрических промежутков. При этом относительная полуширина $\Delta\lambda/\lambda_0$ полосы ПРПП системы с 5 монослоями Ag составляет более 30%.

Повышение ППМ в металлическом нанослое приводит к увеличению параметра перекрытия η . Это проявляется в усилении интенсивности полосы ПРПП, увеличении ее полуширины и сдвиге максимума в область больших длин волн. На рис. 2 приведены спектры пропускания нанокомпозитов $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4$ с $\eta = 0,45$ (кривая 1) и $\eta = 0,7$ (кривая 2). Средние размеры наночастиц Ag d_{av} этих монослоев, по оценкам их ACM-изображений (изображений рельефа поверхности, полученных с помощью атомно-силового микроскопа (ACM)), составляют 5 и 15 нм (значения ППМ равны 2×10^{-6} и $5,5 \times 10^{-6} \text{ г}/\text{см}^2$). Можно отметить, что в системе с малым значением η (и малыми размерами частиц) наблюдается более высокое отношение $\Delta T/\Delta\lambda$ в длинноволновом диапазоне относительно полосы ПРПП. В то же время в системе с $\eta = 0,7$ полоса ПРПП существенно расширена ($\Delta\lambda/\lambda_0 > 50\%$). Структуры $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$, содержащие монослои Ag с высоким значением параметра перекрытия ($\eta \approx 0,7$), могут служить основой для создания нанокомпозитов, поглощающих излучение в широком спектральном диапазоне и имеющих в этой области малый уровень остаточного отражения. Весьма перспективным для решения такой задачи представляется использование полимерных пленок в качестве подложек на стадии термического испарения.

Многослойные плазмонные поглощающие нанокомпозиты на полимерных подложках

Были исследованы процессы термического осаждения Ag и Na_3AlF_6 на тонкопленочные подложки из различных полимерных материалов. Кривая 3 на рис. 2 является спектральной характеристикой системы $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^4$, расположенной на пленке ПЭТФ толщиной 20 мкм. Она представляет собой такую же по конструкции систему, как и система на стеклянной подложке, спектральная характеристика которой представлена кривой 2 на рис. 2. Видно, что в обоих случаях в области 500 нм формируется полоса ПРПП. Уменьшение пропускания в коротковолновом спектральном диапазоне ($\lambda < 450$ нм) системы на ПЭТФ связано с рассеянием излучения в полимерной пленке.

На рис. 3 (кривая 1) приведен спектр пропускания расположенной на подложке из ПЭ системы $(\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6)^7$, содержащей в своем составе 7 монослоев Ag со средними латеральными размерами частиц порядка 15 нм. Остаточное пропускание этой системы в спектральном диапазоне 440–575 нм составляет менее 0,5%. На рис. 4 (кривая 1) представлен спектр зеркального отражения данной системы, записанный при угле падения излучения 20°. Как видно из данного рисунка, в спектральной области 300–470 нм отражение композита небольшое – менее 0,5%, однако с увеличением длины волны отражение возрастает и при $\lambda = 560$ нм оно

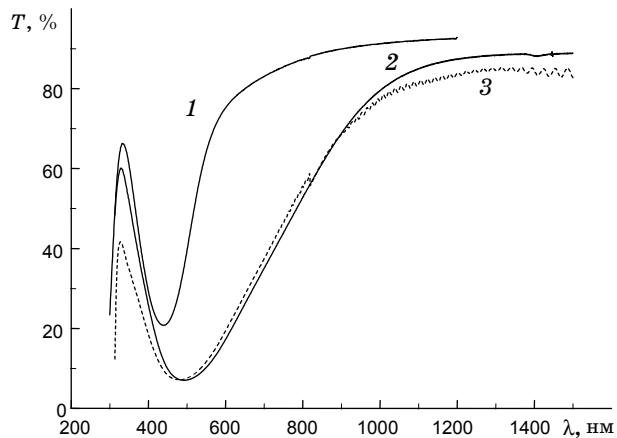


Рис. 2. Спектральные характеристики нанокомпозитов $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$, содержащих 4 монослоя Ag, на стеклянной (кривые 1, 2) и ПЭТФ (кривая 3) подложках. Кривая 1 – $\eta = 0,45$ и $d_{av} = 5$ нм, кривые 2, 3 – $\eta = 0,7$ и $d_{av} = 15$ нм.

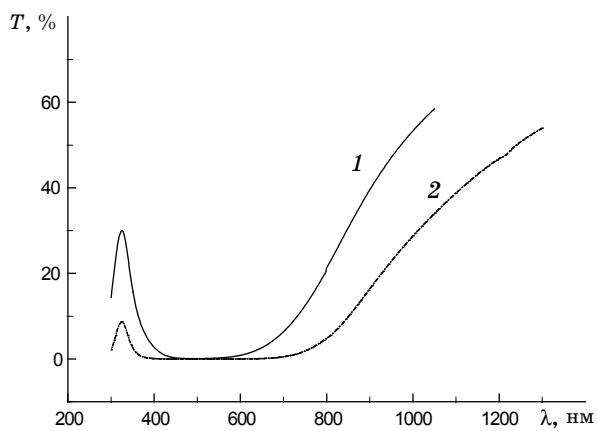


Рис. 3. Спектральные характеристики нанокомпозитов $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, содержащих, соответственно, 7 (кривая 1) и 14 (кривая 2) монослоев Ag, на подложках из ПЭ.

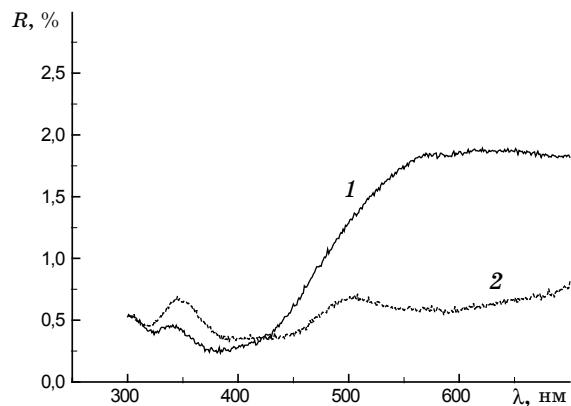


Рис. 4. Спектры отражения композитов $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, содержащих 7 монослоев Ag, на подложках из ПЭ. Кривая 1 – все слои Ag одинаковы, кривая 2 – ППМ Ag уменьшается при удалении от подложки.

приближается к 2%. Уменьшения отражения в видимом диапазоне можно достичь в системах с градиентом металлической фазы. Кривая 2 на рис. 4 характеризует отражение системы $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, содержащей 7 монослоев Ag, средний размер частиц в которых последовательно уменьшается от 15 нм в первом слое до 5 нм в последнем. Изменение размеров частиц достигается за счет изменения ППМ в плазмонных нанослоях. Зеркальное отражение данной системы составляет менее 1% во всем видимом диапазоне.

Применение тонкопленочных полимерных подложек позволяет наращивать общее количество слоев в композите, используя элементарные системы с фиксированным числом

слоев, получаемых в процессе термического осаждения. Это становится возможным благодаря тому, что формирование многослойного гибридного композита проводится при определенных термо-барических условиях из элементарных структур, расположенных на тонкопленочных полимерных подложках. В этом случае полимерная пленка в силу своих физических свойств выступает как kleевое соединение, создающее оптический контакт между поверхностью полимера и термически осажденным плазмонным покрытием.

Кривая 2 на рис. 3 является спектральной характеристикой системы ПЭ($\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$)⁷-ПЭ($\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$)⁷, содержащей 14 монослоев Ag с одинаковыми значениями η и d_{av} (такими же, как и в системе, представленной кривой 1 на рис. 3). В состав данной системы входят две пленки ПЭ толщиной 20 мкм, выполняющие роль подложек на стадии термического осаждения систем ($\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$)⁷. В спектральной области 370–690 нм остаточное пропускание в данной системе $T_{res} < 0,5\%$, а на длинах волн $\lambda = 410 - 630$ нм $T_{res} < 0,05\%$.

Следует отметить, что на полимерных подложках, по сравнению со стеклянными и кварцевыми, при одинаковых конструктивных параметрах композита достигаются меньшие значения зеркального отражения. Такой результат можно объяснить свойствами поверхности, т.е. наличием шероховатости у полимерной пленки. Шероховатость поверхности в полимерной пленке уменьшает эффективный показатель преломления ее приповерхностного слоя. Это можно рассматривать как появление небольшой градиентности, что обеспечивает более плавное изменение показателя преломления по сравнению со стеклянной или кварцевой подложками.

Перспективы использования плазмонных нанокомпозитов для спектральной селекции излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов

Плазмонные нанокомпозиты могут выполнять функции базовых систем для разработки нового типа поглощающих антиотражающих покрытий в видимом диапазоне. Системы $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$, включающие в своем составе плотноупакованные монослои наночастиц серебра на полимерных подложках (в том числе и слои

с градиентом металлической фазы), способны обеспечить широкую область подавления падающего излучения (вплоть до всей видимой области) со значениями остаточного пропускания порядка 0,05% при зеркальном отражении в области подавления менее 1%.

На основе плазмонных структур $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ могут быть изготовлены отрезающие фильтры в ближней инфракрасной (ИК) области спектра, поглощающие излучение видимого диапазона. При этом граница отрезания может сдвигаться по спектру за счет изменения конструктивных параметров плазмонной системы. Спектральные характеристики отрезающих фильтров на подложках из ПИ, эффективно устраняющих излучение в сине-фиолетовой области спектра, приведены на рис. 5 (кривые 1, 2). Данные фильтры содержат 5 (кривая 1) и 8 (кривая 2) монослоев наночастиц Ag со средним размером порядка 15 нм ($\eta \approx 0,6-0,7$). Пропускание в ближнем ИК диапазоне таких фильтров достигает 70–80%. На рис. 5 представлены также спектральные характеристики (кривые 3, 4) образцов 3, 4, изготовленных с использованием тонкопленочных подложек из ПЭ. Конструктивные параметры систем $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ образцов 2 и 3 одинаковы, а 4-й образец содержит 12 монослоев Ag со средним размером частиц около 15 нм ($\eta \approx 0,6 - 0,7$) на двух подложках из ПЭ. Разделительные пленки Na_3AlF_6 являются четвертьвольновыми при $\lambda_0 \approx 500$ нм. Расширение зоны поглощения излучения приводит к уменьшению пропускания в ближнем ИК диапазоне до 50–60%. Отражение в области поглощения представленных на рис. 5 фильтров составляет порядка 1%.

Оптимизация плазмонных поглощающих покрытий (расширение зоны подавления при меньшем числе слоев), их модификация возможны благодаря применению биметаллических наночастиц серебро-медь. Использование серебра и меди в отдельных монометаллических слоях приводит к расширению области поглощения за счет расположения полос ПРПП этих металлов в разных частях видимого ди-

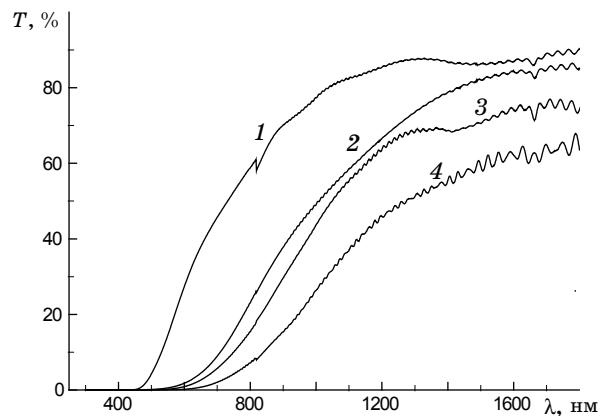


Рис. 5. Спектральные характеристики отрезающих фильтров в ближнем ИК диапазоне на основе композитов $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ на подложках из ПИ (кривые 1, 2) и ПЭ (кривые 3, 4), содержащие 5 монослоев Ag с ППМ $5,5 \times 10^{-6}$ г/см² (1), 8 монослоев Ag с ППМ $7,66 \times 10^{-6}$ г/см² (2, 3), Ag с ППМ $7,66 \times 10^{-6}$ г/см² и 4 монослоя Ag с ППМ $5,5 \times 10^{-6}$ г/см² (4).

пазона [7]. Такие биметаллические структуры можно отнести к классу пассивных. В то же время можно формировать каждый отдельный плазмонный слой, используя биметаллические структуры. В частности при формировании биметаллического слоя из наночастиц Ag и Cu может достигаться существенное усиление поглощения за счет неаддитивного сложения оптических плотностей Ag и Cu в плотноупакованном монослое Ag-Cu [8].

Заключение

Таким образом, на основе фотонно-плазмонных систем $\text{Ag}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ разработаны новые конструкции широкополосных поглощающих нанокомпозитов для видимого диапазона, имеющих низкий уровень отражения в области поглощения. Включение в их состав полимерных компонентов повышает стабильность многослойного композита за счет уменьшения механических напряжений в термически осажденных слоях.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ (проект № Ф12ОБ054).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
2. Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н. Золотые наноструктуры с плазмонным резонансом для биомедицинских исследований // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 69–86.

3. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
4. Kachan S.M., Ponyavina A.N. Spectral characteristics of confined photonic and plasmonic nanostructures // Proc. SPIE. 2002. V. 470. P. 588–593.
5. Понявина А.Н., Замковец А.Д., Качан С.М., Сильванович Н.И. Оптические спектры металл-диэлектрических нанокомпозитов со слоистой субволновой структурой // ЖПС. 2003. Т. 70. С. 526–530.
6. Zamkovets A.D., Kachan S.M., Ponyavina A.N. Optical properties of thin-film metal-dielectric nanocomposites // Physics and Chemistry of Solid State. 2003. V. 4. P. 628–632.
7. Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н. Оптические свойства квазиодномерных биметаллических фотонных кристаллов // В сб. научн. тр. “II конгресс физиков Беларусь”. Минск, 2008. С. 88–89.
8. Замковец А.Д., Понявина А.Н., Баран Л.В. Усиление плазмонных резонансов в биметаллических планарных наноструктурах // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 7. С. 64–68.