

УДК 535.8

Расчет параметров многослойной структуры при резонансном возбуждении поверхностных плазмонов

С. В. Виноградов, М. А. Кононов

В данной работе описывается метод вычисления резонансной кривой зависимости коэффициента отражения при возбуждении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для многослойной структуры. Для проверки метода были получены магнетронным напылением плёнки в виде чередующихся тонких слоёв SiC и SiO₂. Сравнение экспериментальных и расчётных данных показало хорошее согласие в полученных результатах. Возбуждаемые поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) распространяются в узком приповерхностном слое и имеют широкое применение в научных приложениях: в исследованиях поверхности полупроводников и металлов, в исследованиях переходных, адсорбционных и окисных слоёв, в исследованиях всевозможных физических и химических процессов, протекающих в приповерхностной области. На основе модельных вычислений показаны области применимости рассмотренных методов.

PACS: 78.20.-e

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, магнетронное распыление, тонкие плёнки.

Введение

Первое зарегистрированное наблюдение поверхностных плазмонов относится к 1902 году, когда Вуд освещал металлическую дифракционную решетку белым светом и заметил узкие темные полосы в спектре дифрагированного света, которые он тогда определил как аномалии [1]. Теоретическая работа Фано [2] показала, что эти аномалии были связаны с возбуждением электромагнитных поверхностных волн на дифракционной решетке. В 1958 г. Турбадар наблюдал уменьшение интенсивности отраженного света, освещая тонкую металлическую пленку [3], но не связывал этот эффект с появившимся плазмоном. В 1968 г. Отто объяснил результаты Турбадара и показал, что ослабление света происходит из-за возбуждения поверхностного плазмона [4]. Тогда же Кречман и Ретэр [5] сообщили о возбуждении плазмонов в другой конфигурации.

В конце 1970-х годов поверхностный плазмон использовался для определения характеристик тонких пленок и для исследования процессов на границах раздела пленок [6]. Поверхностные плазмонные (ПП) волны являются продольными волнами поверхностных зарядов, которые распространяются на границе раздела металла и диэлектрика [7]. ПП волны движутся параллельно поверхности раздела металл-диэлектрик, проникая и в одну и в другую среду. Это одна из причин, почему поверхностный плазмонный резонанс (ППР) можно использовать при создании, например, сенсоров. Условия возбуждения плазмонной волны определяются свойствами слоёв (металлов, диэлектриков или полупроводников), нанесённых на гипотенузную грань призмы поверх металлической плёнки (Ag, Au, Cu или Al). Можно легко определить условия возбуждения ПППР по коэффициенту отражения света, а также получить представление о свойствах диэлектрических слоев. Это, как показано ниже, позволяет также рассчитать и построить график отражения света с учетом многослойности системы.

Совершенно очевидно, что тонкие, адсорбированные на металлической поверхности молекулярные слои не всегда можно зафиксировать, а тем более исследовать. Математический расчет для коэффициента отражения многослойной системы относительно несложен, однако регистрация

Виноградов Сергей Владимирович, научный сотрудник.
Кононов Михаил Анатольевич, старший научный сотрудник.
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
Тел. 8 (499) 503-83-25.
E-mail: mike091956@gmail.com, serge-vin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 8 июня 2016 г.

© Виноградов С. В., Кононов М. А., 2016

реальной резонансной кривой, например, в процессе нанесения металлической плёнки и ее интерпретация для получения практических результатов вызывает определенные трудности. Такую

кривую зависимости отраженного излучения от углов падения световой волны на границу раздела металл—диэлектрик мы можем получить, пользуясь схемой Кречмана (см. рис. 1).

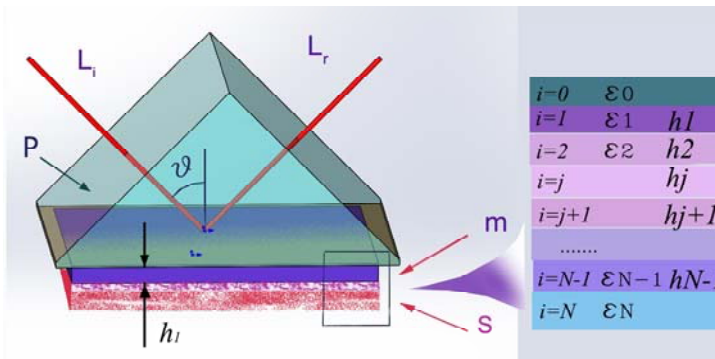


Рис. 1. Схема Кречмана: стеклянная призма, металлическая пленка и слои обозначены как p , m , s соответственно, θ — угол падения световой волны, h_i — толщина металлической пленки.

В данной работе описывается метод вычисления резонансной кривой зависимости коэффициента отражения при возбуждении поверхностного плазмонного резонанса для многослойной структуры. Проверка расчетного метода осуществлялась на плёнке в виде чередующихся тонких слоёв SiC и SiO₂, которые были получены магнетронным напылением.

Расчёт многослойной структуры

Выражение для электрического поля волны, падающей на слой металла под некоторым углом, получают из уравнений Максвелла [8]:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \sigma \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \end{aligned}$$

где σ — электропроводность, \vec{H} — магнитное поле, \vec{E} — электрическое поле, \vec{D} — электрическая индукция. Величина \vec{D} определяется соотношением: $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, поляризация \vec{P} есть дипольный электрический момент единицы объема. Члены $\sigma \vec{E}$ и $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ обусловлены смещением зарядов; первый — свободных зарядов, второй — связанных.

В случае плоской волны диэлектрическая реакция среды при частоте падающего излучения ω записывается следующим образом (в системе СИ):

$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$$

где величины E , P , D относятся к одной и той же частоте ω . Можно показать, что $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$,

где ω_p — т. н. плазменная частота $\sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$ (обозначения общеприняты). Зависимость $\epsilon(\omega)$ как функции от частоты ω изображена на рис. 2.

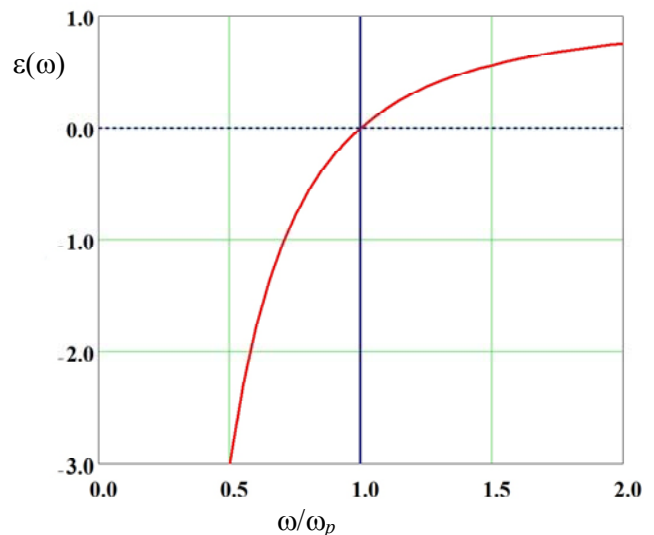


Рис. 2. Зависимость диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ от частоты. Электромагнитные волны распространяются лишь при $\epsilon(\omega) > 0$. Когда $\epsilon(\omega)$ отрицательно, то электромагнитные волны полностью отражаются от поверхности среды.

В нашей работе, в дополнение к исследованию и расчёту изменения вида кривой резонансного минимума от числа слоёв и их свойств, предлагается способ вычисления с использованием в качестве среды программирования MathCad. Однако все предложенные операции можно с успехом применять и в других программах, например, MathLab, LabView и т. д., которые использовали авторы в данной работе, необходимо только применять синтаксис, соответствующий каждой программе.

Физический эксперимент

Методика физического эксперимента для возбуждения поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) в видимом диапазоне длин волн, расчёты которого приведены ниже, основана на наблюдении НПВО (нарушение полного внутреннего отражения) по схеме Кречмана. Данная методика позволяет проводить расчёты и для геометрии Отто. Если граница раздела состоит из двух полубесконечных сред, то отражение и пропускание в самом общем случае может быть определено по формулам Френеля, т. е. вне зависимости от физической природы границы раздела. Если же граница раздела двух полубесконечных сред состоит из нескольких слоев разнородных материалов, приблизительно, так, как показано на рис. 1, то для расчёта коэффициента отражения имеет смысл применить общую форму, т. е. целесообразно использовать матричную форму записи законов распространения излучения в слоистой среде. Общее описание методик, основанных на явлении НПВО, дано во многих работах [9—14], поэтому мы не будем останавливаться на детальном их разборе. Если у нас р-поляризованная (ТМ-поляризация) электромагнитная волна падает под углом θ к плоской границе раздела, состоящей из двух полубесконечных сред "р" и "s" с комплексными диэлектрическими проницаемостями ϵ_0 и ϵ_n и имеется $n-1$ тонких плёнок с комплексными диэлектрическими проницаемостями $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_{n-1}$ и толщинами h_1, h_2, \dots, h_{n-1} , то такой среде можно сопоставить характеристическую матрицу M , которая является произведением характеристических матриц тонких слоев m_j , где $j = 1, 2, \dots, n-1$ [15]. В формулах, записанных ниже, знаки «равно» соответствуют в MathCad знаку «принадлежит». Для расчёта мы имеем структуру из 7 слоёв и те данные, которые приведены в общедоступной литературе для используемых нами материалов.

Для реального получения и исследования принятой нами многослойной структуры мы использовали смешанное магнетронное и ионное распыление. Для получения плёнок SiO_2 использовали ионное распыление кварцевой мишени, а плёнки SiC получали магнетронным распылением составной углеродно-кремниевой (4:1) мишени с подогревом поверхности призмы. Призма изготовлена из стекла марки К-8 (лёгкий крон), мишень, из которой напылялось серебро, имеет чистоту 9998 (диэлектрическая проницаемость для тонких плёнок Ag имеет значение $\epsilon = -18,630 + 0,44248i$). Из составной мишени C и Si при напылении получались пленки, у которых параметры были близки к параметрам, приведённым в литературе (пленки SiC имели $\epsilon = 11,418 + 1,8567i$, плёнки SiO_2 имели $\epsilon = 2,1790 + 0i$). Эти данные далее вводим в расчёт.

Вводим число слоёв слоистой структуры: $N = 7$.

Вводим параметры слоистой структуры.

Диэлектрическую (ϵ) и магнитную (μ) восприимчивость, толщину слоев (h) в метрах далее определяем соотношениями:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} -18,630+0,44248i \\ 11,418+1,8567i \\ 2,1790+0i \\ 11,418+1,8567i \\ 2,1790+0i \\ 11,418+1,8567i \\ 2,1790+0i \end{pmatrix} \quad \mu = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad h = \begin{pmatrix} 56 \cdot 10^{-9} \\ 2 \cdot 10^{-9} \\ 5 \cdot 10^{-9} \\ 2 \cdot 10^{-9} \\ 5 \cdot 10^{-9} \\ 2 \cdot 10^{-9} \\ 5 \cdot 10^{-9} \end{pmatrix}$$

Вводим диапазон углов. В нём производится расчет и шаг диапазона.

$\theta = 0, 0,1 \dots 90$ градусы.

Вводим параметры первой полубесконечной среды (стекло марки К8, $n_{\text{кр}} = 1,5147$):

$\mu_g = 1, \epsilon_g = 2,294$

Параметры второй полубесконечной среды (воздух):

$\mu_a = 1, \epsilon_a = 1$

Длина волны возбуждающего излучения:

$\lambda = 632,8 \times 10^{-9}$ м.

Коэффициенты поглощения соответствующих сред

$$q1(\theta) = \sqrt{\frac{\mu_g}{\epsilon_g}} \times \cos\left(\theta \times \frac{\pi}{180}\right),$$

$$q2(\theta) = \sqrt{\frac{\mu_a}{\epsilon_a}} \times \cos\left[\arcsin\left[\sqrt{\frac{\epsilon_g \mu_g}{\epsilon_a \mu_a}}\right] \times \sin\left(\theta \times \frac{\pi}{180}\right)\right].$$

Волновой вектор

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Далее указываем число итераций по слоям

$$j = 1..7.$$

Показатель преломления призмы

$$n_0 = \sqrt{\epsilon_g \mu_g}.$$

Показатель преломления каждого следующего слоя:

$$n(j) = \sqrt{\epsilon_{j-1} \cdot \mu_{j-1}}.$$

Суммарный угол отражения после J -ой итерации:

$$\Theta(j, \theta) = \arcsin \theta \left[\left(\frac{h_{j-1}}{n(j)} \right) \times \sin \left(\theta \times \frac{\pi}{180} \right) \right].$$

$$q(j, \theta) = \sqrt{\frac{\mu_{j-1}}{\varepsilon_{j-1}}} \times \cos(\Theta(j, \theta)).$$

Коэффициент поглощения после J -ой итерации:

$$m(j, \theta) = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n(j) h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))) & \frac{-i}{q(j, \theta)} \times \sin(k_0 n(j) h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))) \\ -i q(j, \theta) \sin(k_0 n(j) h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))) & \cos(k_0 n(j) h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))) \end{pmatrix}.$$

Записываем характеристическую матрицу для J -ого слоя:

Записываем характеристическую матрицу $M(\theta)$, которая является произведением характеристических матриц тонких слоев $m(j, \theta)$

$$M(\theta) = \left(\prod_{j=1}^N m(j, \theta) \right).$$

И, наконец, коэффициент отражения $r(\theta)$ по амплитуде поля запишется в следующем виде:

$$r(\theta) = \frac{(M(\theta)_{0,0} + M(\theta)_{0,1} \cdot q2(\theta)) \cdot q1(\theta) - (M(\theta)_{1,0} + M(\theta)_{1,1} \cdot q2(\theta))}{(M(\theta)_{0,0} + M(\theta)_{0,1} \cdot q2(\theta)) \cdot q1(\theta) + (M(\theta)_{1,0} + M(\theta)_{1,1} \cdot q2(\theta))}.$$

Отражательная способность, выраженная через R , имеет вид:

$$R(\theta) = (|r(\theta)|)^2.$$

График кривых коэффициента отражения такой многослойной структуры показан на рис. 3. На этом рисунке видно, что с добавлением нового слоя кривая сдвигается в сторону больших углов и заметно уширяется.

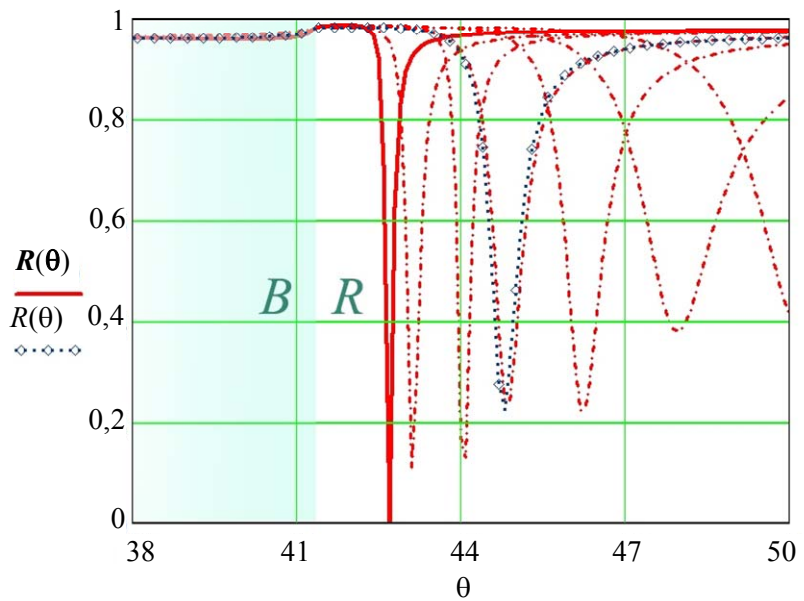


Рис. 3. График зависимости коэффициента отражения (R) от угла падения возбуждающего излучения (θ). Красным показаны расчётные кривые (сплошная линия для плёнки серебра), синим — экспериментальная кривая реальной системы $Ag/SiC/SiO_2/SiC$. BR — граница углов полного внутреннего отражения.

Методика эксперимента

Для отработки методики определения диэлектрических и геометрических параметров тонких плёнок, а также в интересах измерения дисперсии диэлектрической проницаемости от толщины плёнки и сравнения их с расчётными данными были проведены исследования возбуждения ПЭВ на поверхности серебряных плёнок в геометрии Кречмана. Для этого использовались призмы, изготовленные из оптического стекла марки К8 ($n_{\text{пр}} = 1,5147$, $\lambda = 632,8$ нм) с нанесённой на гипотенузную грань серебряной плёнкой. Все следующие слои наносились с использованием технологии магнетронного и ионного напыления, как указано выше. Толщина как серебряной пленки, так и всех последующих слоёв определялась в ходе напыления и регистрировалась на компьютере.

Для исследования использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм. Измерения проводились при комнатной температуре, в качестве приёмника излучения можно использовать фотодиод ФД-24К, который для линеаризации динамической характеристики может быть включён по схеме усилителя тока. Но в нашем случае, поскольку использовался лазер с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм, для фиксации сигнала применялась CCD-камера. Полученный сигнал вводился в компьютер через USB-порт и обрабатывался программой, созданной в среде LabView.

Полученные зависимости нормированной интенсивности излучения, отражённого с внутренней грани призмы, как функции угла падения достаточно хорошо повторяли расчётные данные, представленные на рис. 3 (показана кривая с синими точками только от четырёх слоёв, чтобы не загромождать рисунок). На этом же рисунке представлены расчётные кривые (выделенные красным цветом).

Измерительная установка

Многослойная структура готовилась нами в вакуумной камере, в которой установлены три магнетрона, ионный источник и подвижная карусель с держателем призмы. Магнетроны соответственно имеют серебряную мишень (Ag), составную мишень SiC и кварцевую мишень (SiO_2). В такой последовательности и происходило напыление. Мишени SiC и SiO_2 соответственно при напылении чередовались. Толщина слоёв контролировалась в процессе напыления полуавтоматическим способом через компьютер, на котором установлена программа контроля толщины. Если для измерений требуется нанести на гипотенузную грань призмы с уже имеющимися слоями допол-

нительного слоя, например, мономолекулярного конденсата, то для таких измерений использовался стенд, схема которого показана на рис. 4.

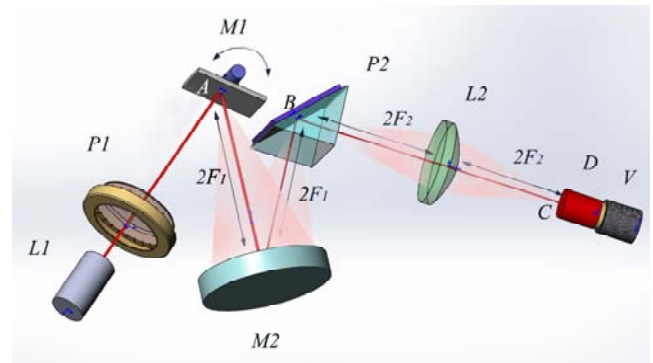


Рис. 4. Схема экспериментальной установки.

Геометрию схемы можно изменять, например, использовать вместо зеркала $M2$ линзу, или вместо линзы $L2$ зеркало, меняя, конечно, при этом расположение элементов. Описание работы данной схемы следующее. Лазер $L1$ светит через поляризатор (для возбуждения ПП резонанса нужно p -поляризованное излучение) на подвижное плоское зеркало $M1$. Угол сканирования в нашем случае составлял 18° . Отражённый луч сканирует по сферическому зеркалу $M2$ с частотой, например, 1/минута, расположенному на расстоянии $R = 2F_1$ от плоского подвижного зеркала, т. е. на двойном фокусном расстоянии от зеркала $M2$. На таком же расстоянии ($2F_1$) находится призма $P2$ с нанесёнными на гипотенузную грань слоями. В силу законов геометрической оптики и соответствующего расположения зеркала $M2$, пятно лазерного пучка во время сканирования находится на гипотенузной грани неподвижно в одной точке B . Далее ситуация симметричная — выходящий из призмы луч сканирует линзу $L2$, находящуюся на расстоянии $2F_2$ от призмы и, выходя из линзы, попадает в точку C рассеивателя света D , а отсюда на CCD-матрицу, V -сигнал с которой заводится в компьютер и обрабатывается программой. Хотелось указать, что лазерный пучок, как бы неподвижно находясь в точках B и D , соответственно, также пробегает по углам растр в 18° .

Данный стенд широко применялся авторами для исследования процессов поверхностной оптической сенсбилизации на многослойных структурах.

Заключение

По результатам проведенной работы можно сказать, что рассмотренный в статье метод расчёта и его экспериментальная проверка на стенде, конструкция которого описана выше, может найти применение в исследованиях приповерхностных

слоёв различных материалов, а также в исследованиях физико-химических процессов, протекающих в этих слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood R. W. // Philosophical Magazine. 1902. Vol. 4. P. 396.
2. Fano U. J. // Opt. Soc. Am. 1941. Vol. 31. P. 231.
3. Turbadar T. // Proc. Phys. Soc. 1959. Vol. 73. P. 40.
4. Otto A. // Z. Phys. 1068. Vol. 216. P. 398.
5. Kretschmann E., Reather H. // Naturforsch. 1968. Vol. 23. P. 2135.
6. Simon H. J., Mitchell D. E., and Watson J. G. // American Journal of Physics. 1975. Vol. 43. No. 7. P. 630.
7. Kurihara K., Suzuki K. // Anal. Chem. 2002. Vol. 74. P. 696.

8. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. — М.: Наука, 1978.
9. Вальянский С. И., Виноградов С. В., Савранский В. В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 5. С. 70.
10. Homola J., Yee S. S., and Gauglitz G. // Review, Sens Actuators B. 1999. Vol. 54. P. 3.
11. Harris R. D. and Wilkinson J. S. // Sens Actuators B. 1995. Vol. 29. P. 261.
12. Alimov O. A., Valyanskii S. I., Vinogradov S. V., Kononov M. A., Mikheev A. A., Savranskii V. V. // Technical Physics Letters. 1994. Vol. 20. P. 11.
13. Kawazumi H., Gobi K. V., Ogino K., Maeda H., Miura N. // Sensor Actuator B Chem. 2005. Vol. 108. P. 791
14. Vinogradov S. V., Kononov M. A., Savranskii V. V., Valyanskii S. I., Urbaitis M. F. Quantum Electronics. 2003. Vol. 33. No. 8. P. 711.
15. Борн М., Вульф Э. Основы оптики. — М.: Наука, 1978.

Calculation of parameters of a multilayered structure at the surface plasmon resonance

S. V. Vinogradov and M. A. Kononov

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., 119991, Moscow, Russia
E-mail: mike091956@gmail.com, serge-vin@yandex.ru

Received June 8, 2016

The evaluation method of reflectivity dependence resonance curve in the conditions of excitation surface plasmon resonance (SPR) for multilayered structure is presented. Experimental multilayer structures of SiC and SiO₂ were obtained by vacuum magnetron sputtering for suggested method verification. Experimental and calculation data comparison has shown the good consent in the gained effects. Excited surface electromagnetic waves (SEW) are spread in narrow surface layer and have a wide scientific application: in examinations of semiconductor and metal surfaces, in investigation of transitive, adsorptive and oxide layers, and also in the every possible physical and chemical processes proceeding in different surfaces. Evaluations fields of applicability of the viewed methods are shown.

PACS: 78.20.-e

Keywords: surface plasmon resonance, magnetron sputtering, thin films.

REFERENCES

1. R. W. Wood, Philosophical Magazine **4**, 396 (1902).
2. U. Fano, J. Opt. Soc. Am. **31**, 231 (1941).
3. T. Turbadar, Proc. Phys. Soc. **73**, 40 (1959).
4. A. Otto, Z. Phys. **216**, 398 (1968).
5. E. Kretschmann and H. Reather, Naturforsch **23**, 2135 (1968).
6. H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson. American Journal of Physics **43** (7), 630 (1975).
7. K. Kurihara, K. Suzuki, Anal. Chem. **74**, 696 (2002).
8. C. Kittel, Introduction in the Solid State Physics. (M.: Nauka, 1978) [in Russian].
9. S. I. Valjanskij, S. V. Vinogradov, and V. V. Savransky, Technical Physics Letters **18** (5), 70 (1992).
10. J. Homola, S.S. Yee, and G. Gauglitz. Review, Sens Actuators B **54**, 3 (1999).
11. R. D. Harris and J. S. Wilkinson, Sens Actuators B **29**, 261 (1995).
12. O. A. Alimov, S. I. Valyanskii, S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, A. A. Mikheev, and V. V. Savranskii Technical Physics Letters **20**, 11 (1994).
13. H. Kawazumi, K. V. Gobi, K. Ogino, H. Maeda, and N. Miura, Sensor Actuator B Chem **108**, 791 (2005)
14. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. V. Savranskii, S. I. Valyanskii, and M. F. Urbaitis Quantum Electronics **33**, 711 (2003).
15. M. Born and E. Wolf, Foundations of Optics (Nauka, Moscow, 1978) [in Russian].