

## Модуляционная поляриметрия топологического эффекта в пленках нанокompозитов золото–органика

© Д.А. Гринько<sup>1</sup>, Ю.М. Барабаш<sup>2</sup>, Л.С. Максименко<sup>1</sup>, И.Е. Матяш<sup>1</sup>, О.Н. Мищук<sup>1</sup>,  
С.П. Руденко<sup>1</sup>, Б.К. Сердега<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт физики НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: bserdega@isp.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2012 г.)

Исследовано явление поверхностного плазмонного резонанса в композитных пленках, состоящих из наноразмерных кластеров золота в матрицах органических молекулярных материалов calix[4]arene и поли-N-vinyl-carbazole. Измерены по схеме Кречмана величины коэффициентов внутреннего отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$  соответственно  $s$ - и  $p$ -поляризованных излучений и их физическая разность  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  в зависимости от угла падения света  $\theta$  и длины волны  $\lambda$  в диапазоне 400–1000 nm. Угловые характеристики отражают кластерную структуру пленок, подтверждаемую электронной микроскопией. Обнаружен топологический размерный эффект, который состоит в зависимости энергетической эффективности возбуждения поверхностных плазмонов от азимута линейно поляризованного излучения, формы и распределения нанокластеров в координатном пространстве. Зависимости  $\rho(\lambda)$  показывают, что локальный плазмонный резонанс возбуждается как  $s$ -, так и  $p$ -поляризованным излучением, а поляритонный —  $s$ -поляризованным. Знак наклона  $\rho(\theta)$  определяет доминирование энергетической эффективности возбуждения электромагнитных мод одним из двух состояний поляризации возбуждающего излучения.

### 1. Введение

Процесс развития нанofизики твердого тела сопровождается созданием новых и расширенным использованием известных методов исследования нанообъектов как препаративных технологических, направленных на контроль наноструктуры объектов, так и аналитических, позволяющих различать взаимодействия между синтезированными нанообъектами. Объектом исследования данной работы являются электромагнитные взаимодействия в представлении анизотропии формы нанокластерных металлodieлектрических нанокompозитных пленках различного строения.

Интерес к пленкам нанокompозитов золото–молекулярный органический полупроводник вызван возможностью управления топологией нанокompозитов в процессе синтеза — влиянием на размеры, форму, ориентацию, ближний и дальний порядок металлических нанокластеров, среднее межкластерное расстояние и их агрегацию в масштабах от единиц нанометров до десятков микронов [1]. Молекулярные органические соединения в качестве матриц интересны как среды, структура которых управляема методами органического синтеза. Строение матрицы зачастую существенно сказывается на процессах зародышеобразования, роста, диффузии и агрегации металлических нанокластеров при синтезе нанокompозитов [1,2]. Каликсарены интересны в связи с этим направлением как органические специфические сорбенты, синтезируемые с молекулярной точностью [3]. Карбазолсодержащие полимеры известны как органические полупроводники, проявляющие фотопроводимость

в весьма значительных электрических полях [4]. Строение фаз и топология в металлodieлектрических нанокompозитах существенно влияют на электромагнитные взаимодействия в системе, важным моментом описания которых становится ограниченная применимость подхода эффективной диэлектрической проницаемости и необходимость учета анизотропии локальных полей [5]. Топология также важна для описания электропроводности и механической прочности анизотропных нанокompозитов [1]. Возможности управления химическим строением, структурой и топологией нанокластерного образования делают этот класс синтетических материалов также перспективными для изготовления низкоразмерных систем, метаматериалов радиочастотного, микроволнового и оптического диапазонов, использования в нелинейной оптике и сенсорике, разработке регистрирующих сред.

Обобщенная информация о топологии и распределении фаз может быть получена не только такими общепринятыми методами как сканирующая туннельная микроскопия [6], спектроскопия кластеров в области вакуумного ультрафиолета [7], микроскопия ближнего поля [8], просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), но и методом поляризационной спектроскопии. Поляризационная модуляция (ПМ) электромагнитного излучения является сравнительно новым методом исследования оптических свойств анизотропных материалов. Ее использование в технике поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в образцах тонких пленок Аудиэлектрик представляется целесообразным по следующей причине. Явлению внутреннего отражения, в условиях которого возможно наблюдение ППР, свойственны

признаки оптической анизотропии. Для нашего эксперимента главный из них состоит в неодинаковых в общем случае величинах коэффициентов отражения линейно поляризованных излучений  $R_s^2$  и  $R_p^2$  с ортогональными азимутами поля волны относительно плоскости падения ( $s$ - и  $p$ -поляризации). Величина отличия этих зависимостей в методе ПМ является экспериментально измеряемой величиной и, называемая поляризационной разностью, выражает физическую (а не математическую) разность  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ .

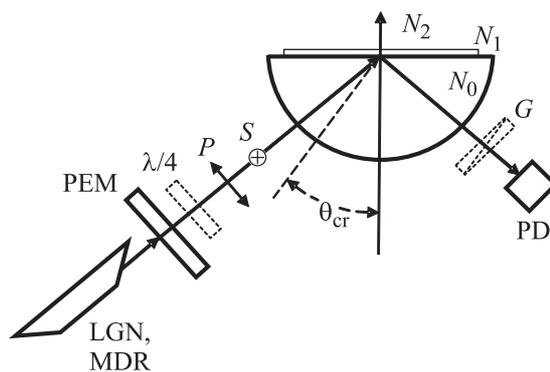
Информационная способность метода ПМ, как показано нами ранее [9,10], особенно ярко проявилась при изучении наноразмерных объектов. Эта способность базируется на многовариантной по форме, изменяющейся по знаку и обладающей большим динамическим диапазоном характеристик параметра  $\rho(\theta, \lambda, d \dots)$ , где  $\theta, \lambda, d$  — угол падения света, длина волны, толщина пленки и т.п. соответственно. В упомянутых работах показано, что угловые характеристики параметра  $\rho(\theta)$  содержат сведения о степени кластерности в нанокластерном образце, определяемой соотношением металлической и диэлектрической фаз, а также о форме и пространственной ориентации кластеров. Кроме того, в [11] было сообщено, что особенности ППР, обнаруженные использованием техники ПМ, отражают совершенство кристаллической структуры и топологию нанокластерных объектов. Смысл поляризационной разности  $\rho$  состоит в том, что общие черты функций исследуемого эффекта (оптического, фотоэлектрического, магнитооптического и др.) исчезают при их вычитании, а оставшийся результат подчеркивает индивидуальные особенности слагаемых. Для простейших объектов в виде тонких диэлектрической или металлической пленок резонансное возбуждение поверхностных мод происходит только  $p$ -поляризованным излучением, а в  $s$ -поляризованной резонансы отсутствуют. Однако усложнение объекта за счет геометрии (рельефа поверхности, например), топологии нанокластерного строения или фазового состава качественно меняет ситуацию [12,13], приводя к образованию новых электромагнитных резонансов, как для  $p$ -, так и для  $s$ -поляризованных излучений. В общем случае электромагнитные возбуждения изучаемого объекта могут быть анизотропны и различаются дисперсионной зависимостью волнового вектора от частоты. Энергетическая эффективность возбуждения различных электромагнитных мод в зависимости от поляризации, частоты и волнового вектора в геометрии Кречмана оказывается очень чувствительной к наноструктуре объекта и может являться простым в оптической реализации средством изучения структуры объекта в нанометровом масштабе.

Задача настоящего исследования с учетом публикаций [9–11] состоит в установлении закономерностей в поляризационных угловых и спектральных характеристиках внутреннего отражения в металлодиэлектрических нанокластерных пленках, связанных с их трехмерной топологией. Для повышения достоверности результатов исследования и их интерпретации используются

результаты независимых исследований нанокластерной структуры этих нанокластерных объектов методом просвечивающей электронной микроскопии.

## 2. Методика модуляционной поляриметрии

Измерение поляризационных характеристик внутреннего отражения света (коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$   $s$ - и  $p$ -поляризованного излучения соответственно, и поляризационной разности  $\rho$ ) было выполнено на установке, оптическая схема которой представлена на рис. 1. В качестве источника линейно поляризованного излучения использовался He–Ne-лазер LGN-113 с фиксированными длинами волны 0.63 и 1.15  $\mu\text{m}$  и монохроматор MDR-4 с галогенной лампой 150 W на входе и поляризатором на выходе. Суть техники ПМ состоит в том, что азимут электрического поля исходной волны изменяется периодически ( $\omega = 3.14 \cdot 10^5$  Hz) от параллельного до перпендикулярного относительно плоскости падения. Для этого использовался модулятор поляризации PEM, действующий на фотоупругом эффекте [14]. В дальнейшем световой поток отражается от внутренней поверхности полуцилиндра, на плоской поверхности которого расположена исследуемая пленка. Фотодетектор (кремниевый или германиевый фотодиод PD), преобразует отраженное излучение в электрический сигнал, в котором переменная на частоте модуляции компонента пропорциональна параметру  $\rho$ . Тем самым происходит вычитание коэффициентов  $R_s^2 - R_p^2$  на физическом уровне, что избавляет результат от тех погрешностей, которые связаны с неизбежным разбросом экспериментальных данных. Но важнее то, что в параметре  $\rho$  за счет процедуры вычитания исчезают



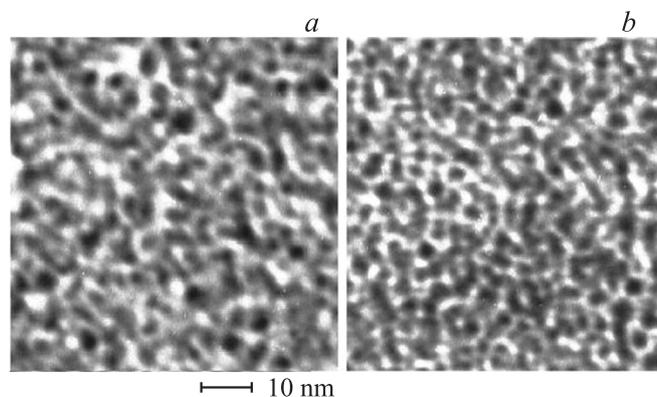
**Рис. 1.** Оптическая схема экспериментальной установки для измерения характеристик  $R_s^2(\theta, \lambda)$ ,  $R_p^2(\theta, \lambda)$  и  $\rho(\theta, \lambda)$ : LGN, MDR — He–Ne лазер или монохроматор;  $\lambda/4$  — четверть-волновая фазовая пластина; PEM — фотоупругий модулятор поляризации;  $p$ -,  $s$ -линейные поляризации с азимутами, параллельным и перпендикулярным плоскости падения соответственно; PD — фотодетектор;  $G$  — призма Глана;  $\theta_{cr}$  — критический угол полного внутреннего отражения;  $N_0, N_1, N_2$  — преломляющие индексы стекла, металла и воздуха соответственно.

общие компоненты функций  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , которые, как правило, маскируют исследуемый эффект (изотропное рассеяние пленки, подложки и оптического канала, наличие нерезонансных компонент). Начальную фазу опорного сигнала для селективного усилителя с синхронно-фазовым детектором выбираем так, что параметр  $\rho > 0$  при обычном условии  $R_s^2 > R_p^2$  принимает положительный знак [9].

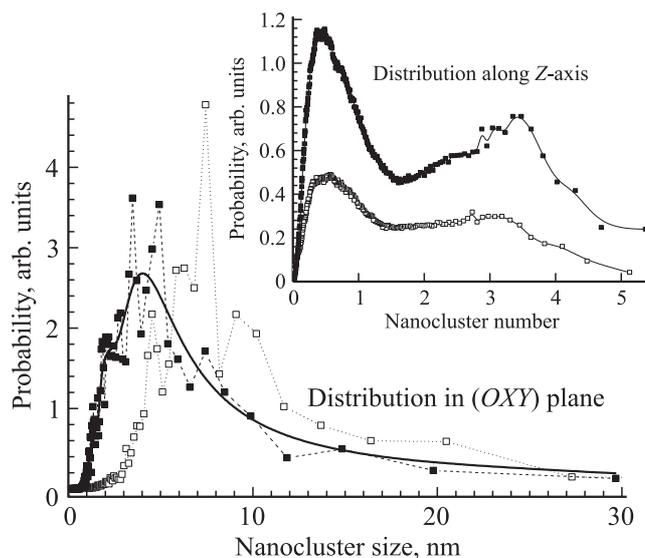
Образцы представляли собой кварцевые пластинки с исследуемой пленкой, которые свободной поверхностью соединяясь иммерсионной жидкостью (глицерин) с кварцевым сегментом образовывали полуцилиндр диаметром 4 см. В этом случае почти полностью исключалась интерференция на интерфейсе в глицерине, благодаря близким преломляющим индексам, и сохранялось угловое положение полуцилиндра при многократных сменах образцов.

### 3. ТЕМ-характеристика нанокompозитных пленок

Исследуемые образцы в виде нанокompозитных пленок с нанокластерами золота в органических матрицах calix[4]arene (CA) и поли-N-vinylcarbazole (PVC) были получены совместной конденсацией в вакууме при давлении  $3 \cdot 10^{-1}$  Па на подложках из плавленого кварца. О деталях методик управления молекулярным составом и строением нанокластеров при осаждении нанокompозитов органика–неорганика сообщалось [15–17]. Толщину пленок определяли профилометрией на атомно-силовом микроскопе NanoScope IIIa Dimension 3000TM. Структура пленок оценена методом ТЕМ на приборе JEM-1230 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ с разрешением 0.5 нм. Для более детальной оценки трехмерного распределения золотых наночастиц использовалось сканирование образцов электронным лучом, направленным вдоль нормали и под углом  $37^\circ$ .



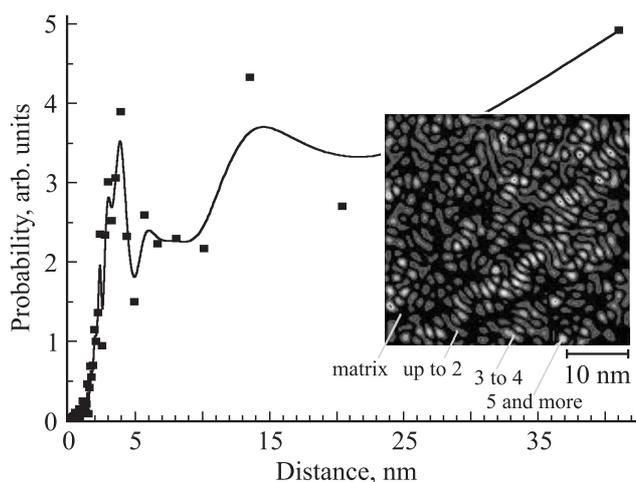
**Рис. 2.** ТЕМ-изображение распределения частиц Au на плоскости композитной пленки Au-PVC: при нормальном падении луча (a) и под углом  $37^\circ$  относительно нормали (b). Черные области соответствуют нанокластерам Au.



**Рис. 3.** Распределение нанокластеров золота по размерам для образца Au-PVC на плоскости пленки (OXY) и по глубине (направление OZ на вкладке), вычисленное из ТЕМ-изображений; точки, заполненные и пустые, — статистическая обработка данных для рис. 2, a и 2, b соответственно; сплошная — аппроксимация одной из кривых.

Толщина нанокompозитных пленок Au-CA составляла 40 нм, а Au-PVC — 50 нм. Изображения ТЕМ-проекций пространственного распределения золотых нанокластеров в пленке нанокompозита Au-PVC для двух углов расположения образца по отношению к электронному пучку представлены на рис. 2. В распределении нанокластеров по размерам (рис. 3), полученным стандартной процедурой двумерного фурье-анализа изображения [15], наблюдается два максимума. Первый соответствует единичным нанокластерам, второй — перекрытию проекций и агрегатам 3–5 нанокластеров.

Корреляционный анализ ТЕМ-изображений позволяет также проанализировать взаимное пространственное положение индивидуальных нанокластеров и оценить их агрегацию. На рис. 4 представлено распределение расстояний между нанокластерами. Максимум  $3 \div 5$  нм следует отнести к межкластерному расстоянию в агрегатах, а 15 нм — к среднему расстоянию между единичными нанокластерами и агрегатами. Пространственное распределение взаимной корреляционной функции оптической плотности изображения рис. 2, a и среднего нанокластера представлено на вставке рис. 4. Яркость изображения отражает количество нанокластеров в агрегате — от 2 до 5 и более. Как видно, для топологии пространственного распределения характерна существенная неоднородность. Кроме изолированных нанокластеров наблюдаются как латерально, так и нормально протяженные агрегаты. Среднее количество нанокластеров в агрегате составляет 3–5 при межкластерном расстоянии в агрегате 3–5 нм. Радиус пространственной корреляции нанокompозитов около 10 нм. Из сравнения радиуса корреляции 10 нм с размером среднего нанокластера



**Рис. 4.** Распределение межкластерных расстояний в композите Au-PVC. На вставке показана плотность расположения золотых нанокластеров, отражающая агрегацию. Черный цвет соответствует матрице, темно-серый — распределению двух среднеразмерных кластеров, серый и белый — иглоподобным агрегатам 3, 5 и более кластеров Au.

5 nm и межкластерным расстоянием в агрегате 3–5 nm следует, что описываемые среды являются частично упорядоченными системами, по меньшей мере в пределах агрегатов.

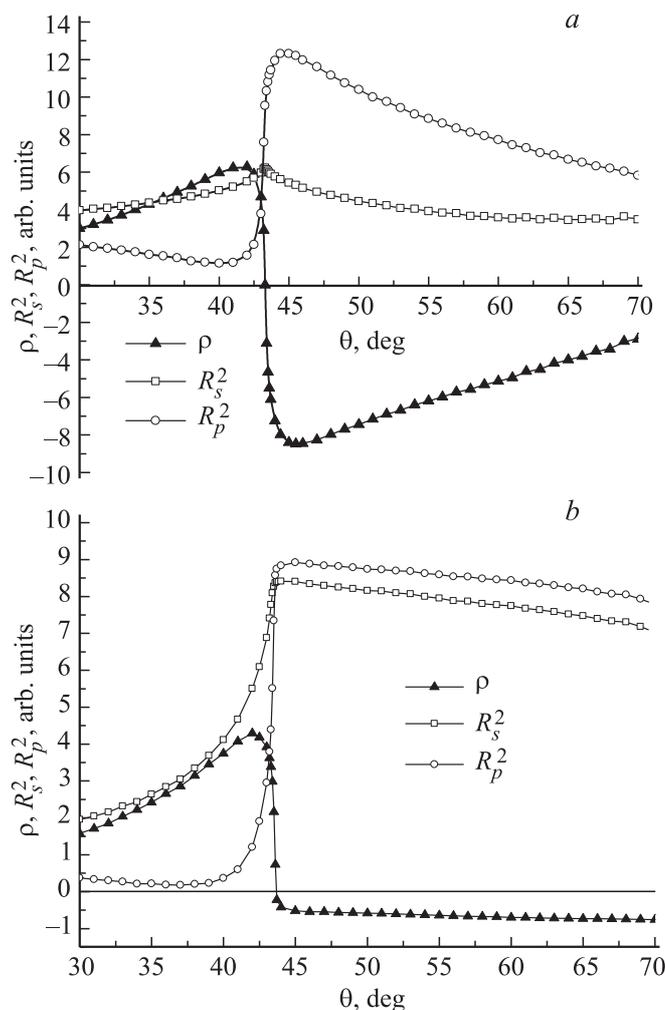
По-видимому, формирование описанной нанокластерной структуры происходит как непосредственно в процессе конденсации, так и в результате диффузии заряженных золотых нанокластеров в олигомерной матрице. Ионизация золотых нанокластеров возможна как в результате внутренней термофотоэмиссии, так и взаимной зарядки нанокластеров, связанной с существенной зависимостью энергии Ферми наночастиц от размера [18,19] и возможностью транспорта электрона между различными нанокластерами через органическую матрицу.

#### 4. Результаты оптического исследования. Обсуждение

Классическим признаком резонансного возбуждения ППР в металлических однородных пленках служит узкий в угловом выражении провал в характеристике коэффициента внутреннего отражения излучения  $R_p^2$ . В пленках оптимальной толщины он достигает значения близкого к нулю. Однако в композитных пленках, состоящих из металлических кластеров в матрице диэлектрика, ситуация прежде всего в силу их трехмерной поверхности существенно отличается от изложенной. Об этом свидетельствует рис. 5, *a*, на котором показаны зависимости  $R_s^2$ ,  $R_p^2$  и  $\rho$  от угла падения  $\theta$  для образца Au-CA при длине волны  $\lambda = 630$  nm. Отличие состоит, во-первых, в менее глубоком и более широком в угловом выражении спаде величины коэффициента отражения  $R_p^2$ . А во-вторых, этот спад наблюдается для излучений

как *p*-, так *s*-типа поляризации. Отмеченные признаки кривых  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , а также отрицательный знак параметра  $\rho(\theta)$  в диапазоне углов, превышающих критический ( $\theta > \theta_{cr} = 43^\circ$ ), также свидетельствуют о наличии ППР, особенности которого связаны с кластерной структурой и топологией локальных электромагнитных взаимодействий в пленках. Независимым основанием для такого вывода является согласие характеристик рис. 5, *a* с аналогичными угловыми зависимостями, изложенными в [9,10]. Что же касается угловых характеристик рис. 5, *b*, то их форма, как будет показано в дальнейшем, свидетельствует о нерезонансном взаимодействии излучения на длине волны 1150 nm.

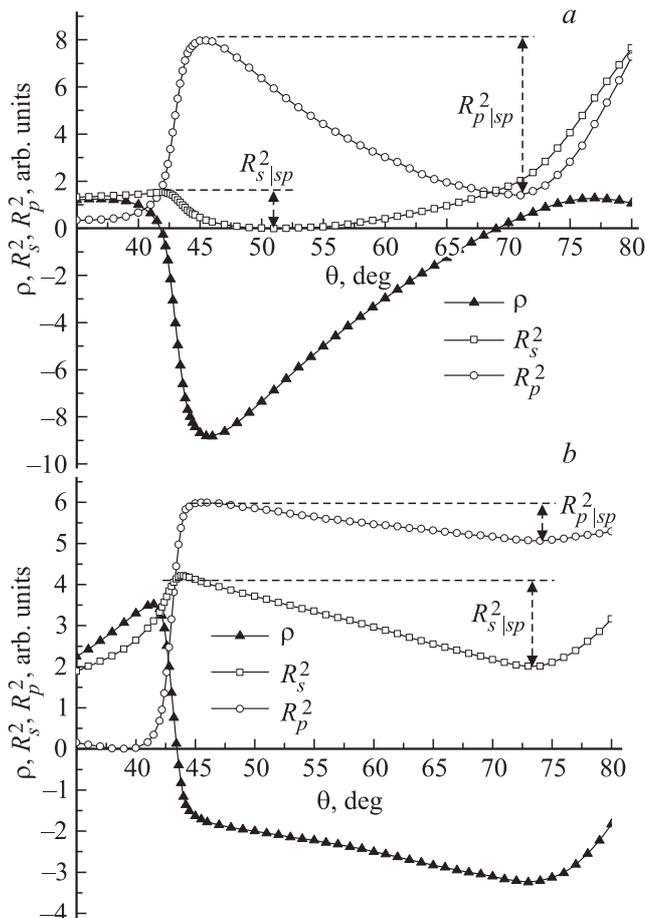
Аналогичные экспериментальные результаты получены для образца Au-PVC. В этой пленке взаимодействие поляризованного излучения с электронной системой кластеров также происходит с возбуждением поверхностных плазмонов как *s*-, так и *p*-поляризованным излучением. Это видно из рис. 6, *a* и 6, *b*, где показаны



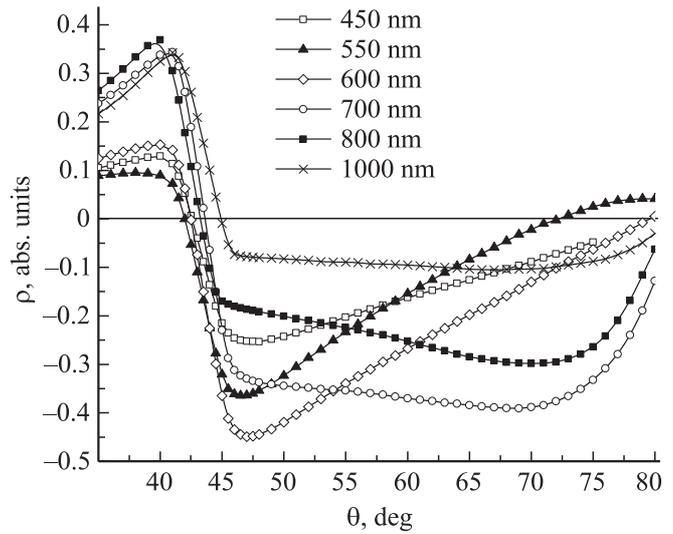
**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов отражения *s*- и *p*-поляризованного излучения и поляризационной разности  $\rho$  от угла падения для композитной пленки Au-CA на длинах волн:  $\lambda = 630$  nm (*a*) и  $\lambda = 1150$  nm (*b*).

все три поляризационные характеристики образцов Au–PVC на длинах волн  $\lambda = 550$  и  $800$  nm соответственно. Здесь, как и в случае образца Au–CA (рис. 5), в характеристиках  $R_s^2(\theta)$  и  $R_p^2(\theta)$  присутствуют широкие резонансные минимумы, ответственные за возбуждение поверхностных и локальных плазмонов излучением с обоими состояниями поляризации.

Заслуживает внимание еще один метод характеристики степени резонансного взаимодействия, основанный на использовании коэффициентов  $R_{s|sp}^2$  и  $R_{p|sp}^2$  (рис. 6). Их значения отсчитывают экстремальные амплитуды нарушенного полного отражения, а физический смысл отражает максимальную в угловой зависимости долю энергии падающего излучения, которая преобразуется в энергию поверхностного плазмона. Как следует из обоих рисунков, величина этой доли является функцией угла падения и длины волны падающего излучения. Примечательно, что неравенство  $R_{s|sp}^2 < R_{p|sp}^2$ , имеющее место для  $\lambda = 550$  nm, соответствует положительному наклону функции  $\rho(\theta)$ , а при длине волны  $\lambda = 800$  nm знак наклона и неравенства меняется на противоположный —  $R_{2s|sp} > R_{2p|sp}^2$ . Обнаруженная сильная зависимость от



**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов отражения для *s*- и *p*-поляризованного излучения и поляризационной разности  $\rho$  от угла падения для композитной пленки Au–PVC на длинах волн:  $\lambda = 550$  nm (a) и  $\lambda = 800$  nm (b).



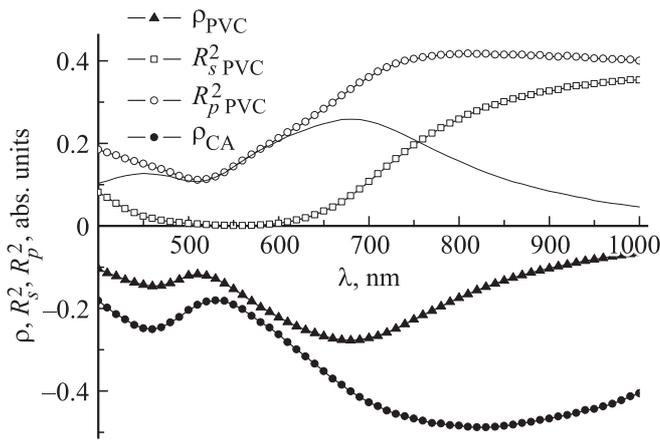
**Рис. 7.** Зависимость поляризационной разности  $\rho$  от угла падения света для композитной пленки Au–PVC на различных длинах волн, в диапазоне 450–1000 nm.

длины волны функции  $\rho(\theta)$  свидетельствует о топологических особенностях кластеров и их пространственном распределении, что стимулирует проведение детального исследования спектральной зависимости параметра поляризационной разности  $\rho(\lambda)$ .

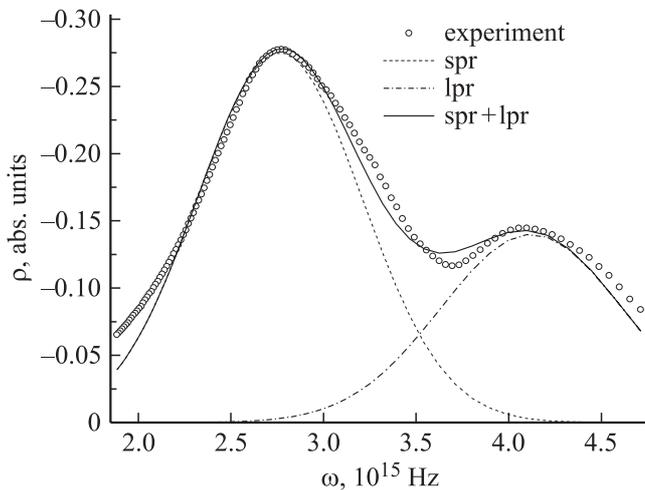
В наших экспериментах это можно осуществить двумя способами. В первом из них измеряются функции  $\rho(\theta)$  при определенных значениях длин волн в таком диапазоне, где они претерпевают наибольшие изменения. Полученное таким образом семейство угловых зависимостей  $\rho(\theta)$  показано на рис. 7. Характерной его особенностью является наличие во всех кривых прямолинейных или близких к ним участков в диапазоне углов превышающих критический, а также эволюция наклонов, связанная с изменением длины волны. Характерно, что знак наклона этих участков, изменяющийся на противоположный при  $\lambda \approx 640$  nm, определяется знаком неравенства  $R_{s|sp}^2 \neq R_{p|sp}^2$  и свидетельствует о доминировании *s*- либо *p*-типа поляризации электромагнитной волны, возбуждающей ППР.

Во втором способе зависимости  $R_s^2(\lambda)$ ,  $R_p^2(\lambda)$  и  $\rho(\lambda)$  измеряются при фиксированном угле  $\theta$  в том же диапазоне длин волн. Значение угла  $\theta \approx 55^\circ$  следует из рис. 7 как условие углового положения середины линейных участков. В полученных таким образом характеристиках  $R_s^2(\lambda)$  и  $R_p^2(\lambda)$ , приведенных на рис. 8 для образца Au–PVC, степень резонансного взаимодействия содержится, как и в угловых зависимостях, в минимальных значениях коэффициентов отражения. Однако наличие в каждой из характеристик тех же, что и в угловых зависимостях нерезонансных компонент маскирует проявление зависимости вида, свойственного явлению резонанса.

Более отчетливое представление о резонансном взаимодействии *s*- и *p*-поляризованных излучений можно получить из спектральной характеристики поляриза-



**Рис. 8.** Спектры коэффициентов отражения при  $\theta = 55^\circ$  для  $s$ - и  $p$ -поляризованного излучения и поляризационной разности  $\rho$  для образца Au-PVC, а также  $\rho$  для образца Au-CA. Сплошная линия — модуль  $\rho(\lambda)$  для образца Au-PVC.



**Рис. 9.** Экспериментальный спектр поляризационной разности  $\rho(\omega)$  при угле  $\theta = 55^\circ$  для образца Au-PVC в сравнении с представлением Гаусса в виде суммы элементарных компонент.

ционной разности  $\rho(\lambda)$ , приведенной на рис. 8 для образцов обоих типов. Следует обратить внимание на то, что кривые  $\rho(\lambda)$  для образцов Au-PVC и Au-CA в силу возникшего неравенства  $R_s^2 < R_p^2$  („аномальное“ отражение) и синхронно-фазовой регистрации имеет отрицательный знак. Для удобства анализа зависимостей одна из них, а именно кривая  $\rho(\lambda_{PVC})$ , представлена на рис. 8 в привычном для резонансных явлений виде, что эквивалентно смене фазы опорного сигнала на  $\pi$ .

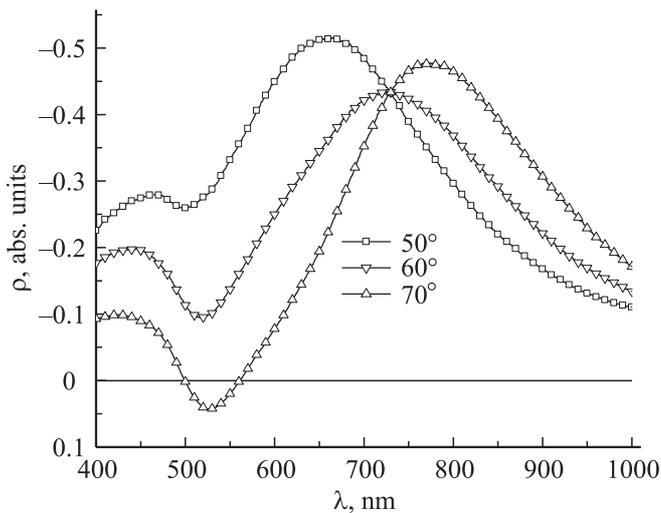
Сравнение в таком виде характеристик  $R_s^2$  и  $R_p^2$  с учетом двух экстремумов в кривой  $\rho(\lambda)$  позволяет сделать ряд выводов. Первый из них состоит в том, что угловая характеристика на длине волны 1150 нм (рис. 5, *b*) действительно отражает нерезонансное взаимодействие, отсутствующее в угловой зависимости. Второй свидетельствует, что минимум в характеристике  $R_p^2(\lambda)$  представляет собой часть более протяженного минимума в

кривой  $R_s^2(\lambda)$ , т. е., является общим для двух характеристик. Характеристики  $R_s^2$  и  $R_p^2$  различаются величинами нерезонансных компонент, однако при их вычитании в поляризационной разности  $\rho(\lambda)_{PVC}$  образуется экстремум при  $\lambda \approx 465$  нм. И наконец, причина протяженности минимума в характеристике  $R_s^2(\lambda)$  в диапазоне длин волн 500 ÷ 600 нм обязана наличию двух частично перекрывающихся друг с другом резонансов. Чтобы убедиться в этом достаточно функцию  $\rho(\lambda)$  преобразовать в частотную зависимость  $\rho(\omega)$ . Зависимость  $\rho(\omega)$  рис. 9 демонстрирует два различающихся частотой резонансных отражения. Они представлены в виде двух функций Гаусса, полученных разложением экспериментальной зависимости на компоненты. Вычисленные из них параметры релаксации составляют значения  $\gamma_{lpr} = 0.86 \cdot 10^{-15}$  с и  $\gamma_{spr} = 0.95 \cdot 10^{-15}$  с для соответственно компонент локального  $\omega_{lpr} = 4.1 \cdot 10^{15}$  Hz и поляритонного  $\omega_{spr} = 2.76 \cdot 10^{15}$  Hz резонансов. Для примера, в сплошной однородной пленке Au  $\gamma = 7.14 \cdot 10^{-13}$  с [11], что позволяет считать причиной быстрого затухания ППР в композитной пленке ослабленное межкластерное взаимодействие.

Обнаруженные в металлодиэлектрических образцах свойства ППР не наблюдались ранее в однофазных наноразмерных металлических пленках. Для одновременного проявления двух плазмонных резонансов — локального и поляритонного нужны соответствующие среды, например: „когерентные“ структуры в виде двумерно упорядоченных нитей металла [20]; неоднородных металлических нанокластеров [21]; статистически однородных, но локально неупорядоченных [22]. Используемые в данном эксперименте наноконкомпозиты не имеют ярко выраженной организации, однако статистическое сопоставление пространственного распределения нанокластеров золота, полученное при наблюдении пленки под двумя углами рис. 3, и пространственное распределение корреляционной функции плотности с распределением плотности среднестатистического нанокластера рис. 4 свидетельствуют о наличии существенной анизотропии формы.

Поэтому обсуждение полученных результатов будем проводить с учетом следующих фактов. Средний размер кластеров намного меньше длины волны излучения во всем используемом диапазоне, что дает основание считать однородным распределение поля волны на размере кластера; увеличение отношения длины свободного пробега к размеру наночастицы приводит к расширению плазмонного резонанса и к его смещению в красную сторону [23]; во взаимодействующей с кластером волне при всех углах падения имеется нормальная к его поверхности компонента электрического поля.

Ограничение движения электронов поверхностью нанокластеров становится причиной образования колеблющегося поверхностного заряда [21], а его периодическое раскачивание порождает (при выполнении условия фазового синхронизма) поверхностную волну. В этом заключена природа широкого провала в угловой зависимости коэффициентов  $R_s^2$  и  $R_p^2$  соответственно  $s$ -



**Рис. 10.** Спектральные зависимости поляризационной разности  $\rho$  для образца Au–PVC при углах падения света  $\theta = 50, 60, 70^\circ$ .

и  $p$ -поляризованного излучения. Взаимодействие между наночастицами в зависимости от размера, формы и расстояния между наночастицами сравнительно просто описываются в дальней области диполь-дипольного взаимодействия [23]. Описание взаимодействий в ближней области требует учета локальных полей [5,24], когда плазмонные колебания в одной частице генерируют колебания в соседних частицах, объединяемых поверхностной поляритонной волной. Это означает, что возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов  $s$ -поляризованным излучением может быть преобладающим, если расстояние между частицами и их размеры достаточны для реализации диполь-дипольного взаимодействия на поверхности образца. По-видимому, это обстоятельство способствует тому, что в пленках Au–СА (рис. 9) экстремум, связанный с плазмон-поляритонным резонансом, смещен относительно локального резонанса в область меньших частот.

Для обобщения фактов, иллюстрирующих трехмерный топологический эффект, следовало бы в качестве первичной информации использовать спектральные характеристики  $R_s^2(\lambda)$  и  $R_p^2(\lambda)$  по отдельности, как это показано на рис. 8, но измеренные при различных углах падения. Смысл этого действия состоит в том, что размер несферического кластера, как и величина межкластерного расстояния в направлении поля волны зависят от угла падения излучения, что должно проявляться в особенностях зависимостей  $R_s^2(\lambda)$  и  $R_p^2(\lambda)$ . Действительно, эксперимент показал, что широкий минимум в характеристике  $R_s^2(\lambda)$ , изображенный на рис. 8, расщепляется по мере увеличения угла на два отдельных. При этом один из них, связанный с ППР и доминирующий в  $R_s^2(\lambda)$ , удаляется с увеличением угла падения в красную сторону. Однако характеристика  $\rho(\lambda)$  является более иллюстративной относительно отмеченных особенностей. Представленная в таком выражении

на рис. 10 для трех углов падения она имеет вид четких экстремумов, ибо упоминавшееся маскирование нерезонансными компонентами уменьшается. Теперь о резонансном возбуждении локальных и поляритонных поверхностных плазмонов свидетельствуют два максимума кривых. Один из них, расположенный в окрестности  $\lambda = 450$  nm и связанный с локальным ППР, характеризуется, в основном, амплитудной зависимостью от угла падения. Поверхностный поляритонный резонанс проявляется преимущественно только при использовании  $s$ -поляризованного излучения, а смещение экстремума в диапазоне длин волн 650–800 nm на рис. 10 связано с зависящим от угла падения расстоянием между кластерами в направлении поля волны. Этот результат коррелирует со столбчатой организацией индивидуальных нанокластеров в агрегаты, которая наблюдается методом ТЕМ и представлена в виде корреляционного пространственного распределения на рис. 4.

## 5. Выводы

Исследованы оптико-поляризационные характеристики полного внутреннего отражения, нарушенного возбуждением различных электромагнитных мод в пленках нанокмпозитов золото–органика в зависимости от поляризации, частоты и волнового вектора в стандартной конфигурации возбуждения Кречмана на поверхности стеклянного полуцилиндра. Показано, что угловые и спектральные характеристики коэффициентов отражения линейно поляризованного излучения, азимуты поля которого параллельны и перпендикулярны плоскости падения, и параметра  $\rho(\theta, \lambda)$  содержат особенности, связанные исключительно с кластерной структурой нанокмпозитных пленок. Возбуждение поверхностных локальных плазмонов происходит линейно поляризованным излучением обоих типов поляризации; поверхностные плазмон-поляритоны возбуждаются преимущественно  $s$ -поляризованным; характеристика  $\rho(\theta)$  в области отрицательного знака содержит линейный участок, величина и знак наклона которого определяют поляризацию, доминирующую в резонансном возбуждении электромагнитных мод. Характеристика параметра  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ , представленная в пространстве  $\rho(\theta, \lambda)$ , иллюстрирует пространственный топологический эффект, который состоит в зависимости степени возбуждения поверхностных плазмонов от азимута линейно поляризованного излучения, формы и ориентации кластеров в координатном пространстве. Независимым аргументом, способствующим достоверной интерпретации полученных характеристик, служат результаты исследования морфологии пленок, выполненной электронной просвечивающей микроскопией.

Полученные методом ПМ сведения о кластерной структуре нанокмпозитных пленок сформулированы в типичных спектроскопических категориях — резонансах и затуханиях, отнесенных к конкретным видам электромагнитных взаимодействий с участием падающей волны,

пространственно организованных нанокластеров и подложки, геометрической конфигурации системы. Перейти от этой информации к пространственному распределению и размерам золотых нанокластеров, типичных для ТЕМ, можно, используя результаты моделирования взаимодействий в подобной системе. Однако для определения топологии нанокластеров требуется учет ближнеполевых электромагнитных взаимодействий, например методом функций Грина [5,12,13], что является отдельной задачей.

- [23] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag, Berlin (1995). 532 p.
- [24] О.Н. Гадомский, С.В. Сухов. Квантовая электроника **25**, 6, 529 (1998).

## Список литературы

- [1] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. Химия, М. (2000). 672 с.
- [2] А.М. Красовский, Е.М. Толстопятов. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Наука и техника, Минск (1989). 182 с.
- [3] R.V. Rodik, V.I. Boyko, V.I. Kalchenko. Current Medicinal Chemistry **16**, 1630 (2009).
- [4] Е.Л. Александрова. ФТП **38**, 10, 1153 (2004).
- [5] Valeri Lozovski. J. Comput. Theor. Nanosci. **7**, 2077 (2010)
- [6] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. ФТП **34**, 12, 1409 (2000).
- [7] Г.Н. Макаров. УФН **179**, 5, 487 (2009).
- [8] И.С. Осадько. УФН **180**, 1, 83 (2010).
- [9] Л.И. Бережинский, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. Оптика и спектроскопия **105**, 2, 281 (2008).
- [10] Л.И. Бережинский, О.С. Литвин, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. Оптика и спектроскопия **107**, 2, 281 (2009).
- [11] Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, И.А. Минайлова, О.Н. Мищук, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. Оптика и спектроскопия **109**, 5, 870 (2010).
- [12] В.И. Кнудик, V.Z. Lozovskii, I.V. Nazarenko-Baryaktar. Phys. Stat. Sol. b **153**, 167 (1989).
- [13] D. Grynko, K. Grytrsenko, V. Lozovski, M. Sopinsky, G. Strilchuk. Mater. Sci. Appl. **1**, 139 (2010).
- [14] S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly. Rev. Sci. Instrum. **40**, 6, 761 (1969).
- [15] Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотний, Д.О. Гринько, М.Ю. Барабаш та інші. Формування наноструктур темплатним синтезом. ІМФ, Київ (2010). 230 с.
- [16] Д.О. Гринько, В.В. Курдюков, О.О. Мужичок. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника **40**, 195 (2005).
- [17] D.A. Grynko, V.V. Kislyuk, P.S. Smertenko, O.P. Dimitriev. J. Phys. D **42**, 1 (2009).
- [18] С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наук. думка, Киев (1985). 248 с.
- [19] Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Н.Т. Гладких. ХНУ, Харьков (2004). 276 с.
- [20] A.V. Korovin. J. Opt. Soc. Am. A **25**, 2, 394 (2008).
- [21] P. Etchegoin, L.F. Cohen, H. Hartigan, R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, J.C. Gallop. Chem. Phys. Lett. **383**, 577 (2004).
- [22] Anatoly Zayats, David Richards. Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy. ARTECH HOUSE, London (2009). 380 p.