

Фотонные зоны поглощения в спектрах нанопористых металлических пленок

© В.В. Попов*, Т.В. Теперик**,*, F.J. García de Abajo***,***

* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, Саратовское отделение,
410019 Саратов, Россия

** Donostia International Physics Center,
20080 San Sebastian, Spain

*** Instituto de Optica,
20006 Madrid, Spain

E-mail: popov@soire.renet.ru

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2006 г.)

В рамках самосогласованного электродинамического подхода (метод Корринги–Кона–Ростокера) вычислены спектры поглощения света многослойной нанопористой металлической пленкой со сферическими диэлектрическими включениями. Показано, что взаимодействие между ми-плазмонами в различных слоях пор приводит к образованию широких частотных зон сильного поглощения света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-17513 и 06-02-81007) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Квантовая макрофизика“. Работа одного из авторов (Т.В.Т.) поддержана грантом Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-1802.2005.2

PACS: 78.67.-n, 78.66.Bz, 78.55.Mb

Известно, что металлические пленки, как правило, слабо поглощают свет. Причина этого заключается в том, что ввиду высокой концентрации свободных электронов в металле на поверхности пленки возбуждаются сильные осциллирующие токи, которые эффективно переизлучают свет в окружающее пространство, в то время как интенсивность светового поля внутри металла остается малой. Аналогичная ситуация имеет место и при возбуждении светом плазменных колебаний в металлических наночастицах, в результате чего поглощение света остается сравнительно небольшим даже при плазменном резонансе.

В то же время в работе [1] были обнаружены глубокие (до -20 dB) резонансные провалы в спектрах отражения света от нанопористых золотых пленок, что на первый взгляд находится в противоречии с приведенными выше рассуждениями. В работах [2–4] на основе детального электродинамического анализа было показано, что гигантское поглощение света нанопористыми металлическими пленками связано с возбуждением светом плазменных колебаний в сферических полостях внутри металла. При этом такие „внутренние“ плазменные колебания оказываются связанными со светом гораздо эффективнее, чем „внешние“, возбуждаемые, например, на поверхности металлических наночастиц.

В работе [2,3] было предсказано явление полного поглощения света поверхностью нанопористого металла даже в случае, когда только одна планарная решетка сферических пор находится вблизи плоской поверхности металла. Однако в пленках с одной решеткой нанопор пик поглощения оказывается достаточно узким (порядка 3 nm по шкале длин волн). В работах [4,5] было также предсказано явление гигантской резонансной прозрачно-

сти нанопористых металлических пленок. При этом в [6] было показано, что в пленках с несколькими слоями решеток пор отдельные пики прохождения образуют зоны прозрачности. В данной работе теоретически исследованы спектры поглощения многослойных нанопористых металлических пленок.

Пусть свет падает нормально из вакуума на плоскую поверхность металлической пленки, содержащей сферические диэлектрические нановключения, центры которых образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Направление $[111]$ ГЦК-решетки сферических полостей совпадает с направлением нормали к поверхности пленки. Слои сферических диэлектрических включений, расположенные в плоскостях $[111]$, образуют двумерные гексагональные решетки, параллельные плоской поверхности металла, с базисными векторами решетки \mathbf{a} и \mathbf{b} ($|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}|^2 \cos 60^\circ$). Диэлектрический отклик металла описывается в рамках локальной модели Друде: $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\nu_e)$, где ω_p — плазменная частота, ν_e — частота рассеяния электронов с характерными для серебра значениями соответственно 8.6 eV и 45 meV [7].

Для вычисления спектров поглощения света такой нанопористой металлической пленкой был использован комбинированный теоретический метод, объединяющий формализм матрицы рассеяния и разложение полного поля в периодической решетке сферических включений по мультиполям (метод Корринги–Кона–Ростокера). Указанный метод был разработан в работах [6] и адаптирован для моделирования оптических свойств нанопористых металлических материалов в [2–5]. Он включает в себя следующие основные этапы. Сначала вся структура (в нашем случае это нанопористая металлическая плен-

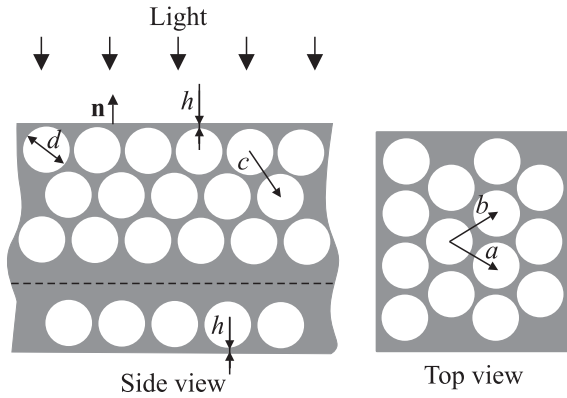


Рис. 1. Нанопористая металлическая пленка с произвольным количеством слоев сферических нановключений.

ка) делится на совокупность плоскопараллельных слоев, которая в данной задаче представляет собой две полубесконечные среды, расположенные по разные стороны пленки, и неоднородные слои внутри пористой металлической пленки, каждый из которых содержит двумерную решетку нанопор. Полное поле внутри пористой металлической пленки вычисляется с использованием метода Корринги–Кона–Ростокера и представляется в виде разложения по сферическим гармоникам. Затем это поле переразлагается по базису плоских волн и сшивается с помощью граничных условий с полями плоских волн в полубесконечных пространствах, окружающих нанопористую пленку. Одним из преимуществ метода матрицы рассеяния является то, что в рамках данного метода все поля представляются как суперпозиция волн, бегущих (или затухающих) вдоль и навстречу направлению вектора нормали \mathbf{n} (рис. 1). Такое представление позволяет при вычислении амплитуд затухающих (эванесцентных) мод избежать трудностей со сходимостью метода, характерных, например, для метода матрицы передачи при расчете оптического отклика металлических периодических структур.

Полное поле в однородных полупространствах (вакуум), окружающих пористую металлическую пленку, представляет собой суперпозицию бегущих (или затухающих) вдоль и навстречу направлению вектора нормали \mathbf{n} плоских волн

$$\mathbf{E}_{\text{tot}}^{\pm} = \sum_g \mathbf{E}_g^{\pm} \exp(i\mathbf{K}_g^{\pm} \mathbf{r})$$

с волновыми векторами $\mathbf{K}_g^{\pm} = [\mathbf{g}, \pm \sqrt{k^2 - g^2}]$ (для затухающих в направлении нормали волн выражение под радикалом отрицательной величины). Здесь $k = \omega/c$ — волновое число света, $\mathbf{g} = p\mathbf{A} + q\mathbf{B}$ — векторы обратной двумерной решетки пор, где $\mathbf{A} = 2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{n})/|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$ и $\mathbf{B} = 2\pi(\mathbf{n} \times \mathbf{a})/|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$ — базисные векторы обратной двумерной решетки, p и q — целые числа, \mathbf{r} — радиус-вектор. Знаки + или — относятся к волнам бегущим (или затухающим) вдоль и навстречу направлению вектора нормали \mathbf{n} соответственно.

Полное поле в пористой пленке представляет собой суперпозицию приходящих плоских волн и волн, рассеянных всеми сферическими включениями. При этом в качестве падающих на каждый сферический объект волн рассматриваются как бегущие, так и затухающие (эванесцентные) волны. В результате для рассеянного поля внутри пористой металлической пленки имеем

$$\mathbf{E}_{\text{sc}}(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_{m=-l}^l \left(\frac{i}{k} b_{lm}^E \nabla \times \sum_{\mathbf{R}_n} h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_n) + b_{lm}^H \sum_{\mathbf{R}_n} h_l^+(kr_n) \mathbf{X}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_n) \right), \quad (1)$$

где $h_l^+(kr)$ — сферическая функция Ханкеля порядка l , имеющая асимптотику в виде уходящей сферической волны $h_l^+(kr) \approx (-i)^l \exp(ikr)/ikr$ при $r \rightarrow \infty$, $\mathbf{r}_n = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$, \mathbf{R}_n — радиус-вектор центра n -го сферического включения, $\mathbf{X}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_n)$ — векторные сферические гармоники, определяемые выражением

$$\sqrt{l(l+1)} \mathbf{X}_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = -i\mathbf{r} \times \nabla Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}),$$

где $\hat{\mathbf{r}}$ представляет собой символическую запись пары сферических координат (θ, ϕ) , $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ — скалярные сферические гармоники. Коэффициенты b_{lm}^E и b_{lm}^H определяют амплитуды электрических и магнитных сферических волн с индексами (l, m) , рассеянных диэлектрическими сферическими включениями. Эти коэффициенты находятся с помощью матрицы рассеяния, которая связывает полное электромагнитное поле, падающее на диэлектрическое включение и электромагнитное поле, рассеянное этим включением:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}^E \\ \mathbf{b}^H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^E & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{T}^H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^E \\ \mathbf{a}^H \end{pmatrix},$$

где $\mathbf{b}^{E,H} \equiv \{b_{lm}^{E,H}\}$ представляет собой матрицу-столбец размерностью $l_{\text{max}}(l_{\text{max}} + 2)$, $\mathbf{a}^{E,H} \equiv \{a_{lm}^{E,H}\}$ — матрица-столбец амплитудных коэффициентов электромагнитного поля, падающего на сферическое диэлектрическое включение, l_{max} — число сферических гармоник, обеспечивающих заданную сходимость метода. Элементы матрицы рассеяния для диэлектрического шара в металлической среде имеют вид

$$T_{lm,l'm'}^{E,H} = T_l^{E,H} \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

где

$$T_l^E = \frac{-\varepsilon(\omega) j_l(\rho_1) [\rho j_l(\rho)]' + \varepsilon j_l(\rho) [\rho_1 j_l(\rho_1)]'}{\varepsilon(\omega) h_l^+(\rho_1) [\rho j_l(\rho)]' - \varepsilon j_l(\rho) [\rho_1 h_l^+(\rho_1)]'}$$

$$T_l^H = \frac{-j_l(\rho_1) [\rho j_l(\rho)]' + j_l(\rho) [\rho_1 j_l(\rho_1)]'}{h_l^+(\rho_1) [\rho j_l(\rho)]' - j_l(\rho) [\rho_1 h_l^+(\rho_1)]'}$$

$\rho = \omega d \sqrt{\varepsilon}/2c$, ε — диэлектрическая проницаемость сферического включения, $\rho_1 = \omega d \sqrt{\varepsilon(\omega)}/2c$, штрих означает дифференцирование по аргументу, стоящему в

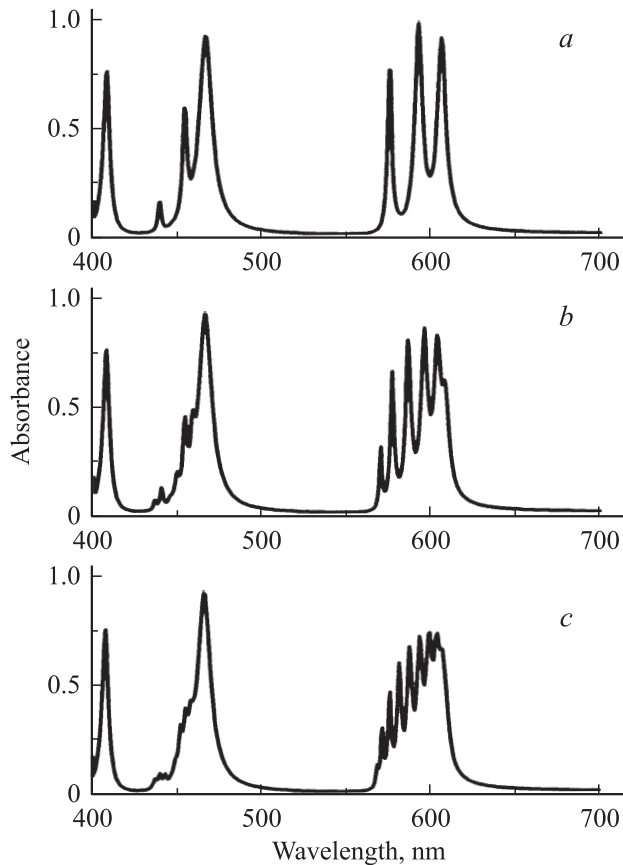


Рис. 2. Спектры поглощения света нанопористой серебряной пленкой, содержащей 3 (a), 6 (b) и 10 (c) слоев сферических нановключений α -SiO₂.

круглых скобках. Электромагнитное поле, рассеянное каждым диэлектрическим включением, представляет собой сферические волны, поля которых вносят вклад в поле, падающее на все другие включения. Таким образом, метод Корринги–Кона–Ростокера позволяет самосогласованно учесть эффект многократного рассеяния (подробное описание метода см. в работе [6]). Затем суммарное поле, рассеянное всеми сферическими включениями, полученное в виде разложения (1) по сферическим гармоникам, переразлагается по базису плоских волн

$$\mathbf{E}_{sc}^{\pm} = \sum_g [\mathbf{E}_{sc}^{\pm}]_g \exp(i\mathbf{K}_g^{\pm} \mathbf{r}).$$

Далее поля шиваются с помощью граничных условий на границах нанопористой пленки с окружающими средами. В результате формируется матрица рассеяния всей нанопористой металлической пленки, которая позволяет вычислить коэффициенты отражения, прохождения и поглощения света.

Длины базисных векторов решетки $|\mathbf{a}|$ и $|\mathbf{b}|$, расстояние между плоскостями, проходящими через центры сферических диэлектрических включений в соседних слоях c , диаметр сферических включений d и расстояние от плоских поверхностей пленки до вершин

сферических диэлектрических включений h являются входными расчетными параметрами. В данной работе представлены результаты расчета для $d = 285$ nm, $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}| = 290$ nm и $h = 5$ nm.

На рис. 2 представлены результаты расчета спектров поглощения света нанопористой серебряной пленкой, содержащей 3, 6 и 10 слоев сферических включений α -SiO₂ с диаметром $d = 285$ nm. Пропускание такой пленки пренебрежимо мало (менее 10^{-4} при числе нанопористых слоев в пленке более трех). Вместо одного довольно узкого (около 3 nm) плазменного мезорезонанса, характерного для спектра поглощения пленки, содержащей один слой сферических включений [4], в спектре многослойной нанопористой металлической пленки появляется целая серия резонансов, формирующих широкие зоны поглощения шириной до 50 nm с мультиплетной резонансной структурой.

Низкочастотная и высокочастотная зоны поглощения на рис. 2 связаны с возбуждением соответственно дипольной и квадрупольной плазменных ми-мод в сферических диэлектрических включениях внутри металла.

Величины пиков тонкой структуры внутри зоны поглощения, связанной с возбуждением квадрупольного мезорезонанса, сильнее меняются с частотой по сравнению с пиками тонкой структуры зоны поглощения, соответствующей возбуждению дипольного мезорезонанса. Это связано с более сильной частотной дисперсией радиационного затухания квадрупольной моды по сравнению с основной (дипольной) модой. Синглетный резонанс на длине волны около 400 nm связан с возбуждением поверхностных плазменных поляритонов на плоской поверхности пленки [8].

Взаимодействие плазменных ми-колебаний в разных слоях диэлектрических включений приводит к тому, что число резонансных пиков в каждой из зон поглощения точно равно количеству слоев при малом их числе (< 10). При дальнейшем росте количества слоев число пиков в зоне поглощения стабилизируется в результате того, что поле световой волны не достигает нижних слоев из-за поглощения в пленке. Из рис. 2 видно, что с увеличением числа слоев диэлектрических включений в пленке ширина каждого резонансного пика в зоне поглощения уменьшается. Суммарное радиационное уширение всех резонансных пиков в данной зоне поглощения сохраняется для пленки с любым количеством таких слоев, так как только приповерхностный слой переизлучает энергию плазменных ми-колебаний в окружающую среду. Таким образом, радиационное уширение каждого пика оказывается обратно пропорционально числу слоев диэлектрических включений. С ростом количества слоев потолок зоны поглощения сглаживается из-за конечного диссипативного затухания в металле (рис. 2, c).

Можно ожидать, что при более сильной связи между слоями диэлектрических включений (меньшее расстояние между ними) зоны поглощения будут расширяться и таким образом может возникнуть перекрытие соседних

зон поглощения, связанных с возбуждением различных ми-мод плазменных колебаний. В этом случае можно будет реализовать металлические нанопористые пленки, сильно поглощающие свет практически во всем видимом диапазоне.

Список литературы

- [1] S. Coyle, M.C. Netti, J.J. Baumberg, M.A. Chanem, P.R. Birkin, P.N. Barlett, D.M. Whittaker. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 176 801 (2001).
- [2] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. García de Abajo. *ФТТ* **47**, 172 (2005).
- [3] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. García de Abajo. *Phys. Rev. B* **71**, 085 408 (2005).
- [4] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. García de Abajo. *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 362 (2005).
- [5] N. Stefanou, A. Modinos, V. Yannopoulos. *Solid State Commun.* **118**, 69 (2001).
- [6] N. Stefanou, V. Yannopoulos, A. Modinos. *Comput. Phys. Commun.* **113**, 49 (1998); **132**, 189 (2000).
- [7] I.R. Hooper, J.R. Sambles. *Phys. Rev. B* **65**, 165 432 (2002).
- [8] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. García de Abajo, T.A. Kelf, Y. Sugawara, J.J. Baumberg, M.E. Abdelsalem, P.N. Barlett. *Opt. Express* **14**, 1965 (2006).