

07;11,12
©1995 г.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННЫХ ВОЛН В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

*О.А.Алимов, С.И.Валянский, С.В.Виноградов,
А.А.Михеев, В.В.Савранский*

Институт общей физики РАН,
117942, Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 24 марта 1994 г.
В окончательной редакции 14 марта 1995 г.)

Проведены исследования дисперсионных кривых поверхностных плазмон-поляритонных (ППП) волн для чистых металлических пленок и металлических пленок, покрытых прозрачными или имеющими поглощение в области возбуждения ППП волн пленками. Исследования показали, что при наличии тонкого слоя вещества, имеющего область поглощения в диапазоне частот возбуждения, дисперсионная кривая деформируется, причем из этого изменения можно получить однозначную информацию о спектре поглощения тонкой пленки.

Введение

В последнее время вызывает большой интерес изучение свойств структур, имеющих либо по одной координате, либо по нескольким характерный размер порядка нескольких нанометров. Одним из таких объектов является монослой ориентированных молекул на твердой подложке — пленка Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [1,2].

Для изучения свойств ЛБ пленок, в силу того что их толщина порядка нескольких нанометров, требуется модификация известных методов, используемых для изучения объемных материалов. В частности, для изучения спектров поглощения таких пленок в ближнем ИК и видимом диапазоне длин волн представляется перспективным использовать не объемные, а поверхностные электромагнитные волны (ЭМВ).

Для этого мы предлагаем использовать ППП волны, дисперсия которых весьма чувствительна к состоянию границы раздела, по которой они распространяются.

Явление изменения интенсивности падающего света за счет возбуждения ППП волн применялось для исследования дисперсии ϵ различных диэлектрических пленок на металлической поверхности прозрачных в области возбуждения ППП волн [3-5].

В данной работе предлагается исследование изменения формы дисперсионной кривой ППП волн за счет нахождения на границе раздела тонкой поглощающей в области возбуждения ППП волн среды.

Дисперсионное соотношение для ППП волны, распространяющейся вдоль границы раздела двух сред с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 , выражается в следующем виде:

$$\bar{k}_x^2 = \frac{\omega^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{c^2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1)$$

где ω и \bar{k} — частота и волновой вектор ППП волны.

Для металла $\varepsilon_1 = \text{Re} \varepsilon_1 + i \text{Im} \varepsilon_1$, причем $\text{Re} \varepsilon_1 < 0$. В общем случае ε_2 также может быть комплексной величиной. Для возбуждения ППП волны объемной ЭМВ, падающей на границу раздела, необходимо соблюдение законов сохранения энергии и проекции квазиимпульса объемной и ППП волн на границу раздела. Это достигается несколькими способами. В методе нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), объемная ЭМ волна, прежде чем возбудит ППП волну проходит через призму (схема Кречмана [6] или схема Отто [7]). В другом методе используется дифракционная решетка [8,9].

Для характеристики эффективности преобразования энергии падающей волны энергию ППП волны вводят понятие длины эффективной связи ППП волны с призмой полного внутреннего отражения l_c , определяемой как расстояние, на котором амплитуда поля ППП волны падает в e раз,

$$l_c = \frac{l_d l_r}{l_d + l_r},$$

где l_d — эффективная длина рассеяния энергии ППП волн в металлической пленке, l_r — эффективная длина проникновения энергии ППП волны в призму.

Полуширина углового спектра, при котором происходит возбуждение ППП волны, зависит от l_c и составляет от 0.01 до 3° для разных металлов при условии, что ППП волны возбуждается в оптимальных условиях.

Нанесение на металлическую поверхность тонких пленок из других материалов приводит к изменению дисперсии ППП волн, что легко регистрируется по изменению положения амплитудно-углового спектра. В случае когда на металл наносится пленка ЛБ, не обладающая поглощением в области возбуждения ППП волн, происходит изменение дисперсии ППП волн на 2–3%, что соответствует изменению угла падения возбуждающей волны на несколько градусов, т.е. легко поддается регистрации.

Наличие на поверхности металла, по которой распространяется ППП волна, поглощающего слоя изменяет длину эффективной связи l_c и приводит как к уширению амплитудно-углового спектра, так и к сдвигу самого резонансного угла, т.е. дает комплексную добавку Δk_x (так как уширение углового спектра пропорционально $\text{Im} \Delta k_x$, а величина сдвига углового спектра пропорциональна $\text{Re} \Delta k_x$)

$$\frac{\Delta k_x}{k_x} = \text{Re} \frac{\Delta k_x}{k_x} + i \text{Im} \frac{\Delta k_x}{k_x} \approx \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{2\pi d_1}{\lambda}, \quad (2)$$

где ε_1 — диэлектрическая проницаемость поглощающей пленки, d_1 — ее толщина [10]. Наличие поглощения в нанесенной пленке приводит к изменению k на 1–0.01% в зависимости от значений ε_1 пленки в области поглощения света в диапазоне толщин, характерных для ЛБ пленок.

Используемая нами методика описана в работе [11] и позволяет получать сразу всю дисперсионную кривую ППП волн либо на фотопластинке, либо на фотодиодной матрице. Небольшая модернизация позволяет снимать дисперсионную кривую по точкам.

ППП волны возбуждаются по методу НПВО в геометрии Кречмана. Схема установки показана на рис. 1. Свет от лампы накаливания 1 фокусируется собирающей системой 2 на гипотенузную грань стеклянной призмы 5 с нанесенной на нее металлической пленкой, проходя через поляризатор 4. Далее, отраженный пучок фокусируется линзой 6 на вход спектрографа 7, имеющего в качестве регистрирующего элемента фотопластину или фотодиодную матрицу 8. Для того чтобы снимать дисперсионную кривую по точкам, спектрограф 7 убирается, а после фокусирующей системы 2 ставится монохроматор 3 либо элементы 1 и 2 заменяются источником с узкой перестраиваемой линией излучения (например, лазером на кристеле).

При этом каждой фиксированной частоте соответствует амплитудно-угловой спектр ППП волн. Благодаря этому можно существенно повысить чувствительность и разрешающую способность метода.

Результаты

Приготовление тонких металлических пленок производилось путем термического испарения металлов в вакууме на установке ВУП-5 при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. В процессе напыления металлической пленки на основание стеклянной призмы проводился непрерывный контроль за амплитудно-угловым спектром ППП волн на частоте возбуждения 630 нм. Процесс напыления прерывался, когда достигался минимум интенсивности *p*-поляризованной компоненты отраженного света. Это позволило получить образцы с заданными свойствами.

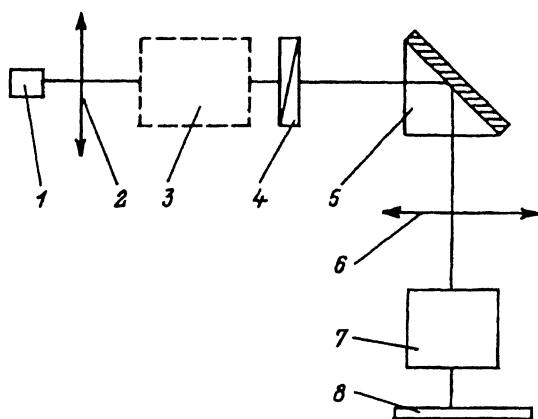


Рис. 1.
1 — лампа накаливания, 2 — фокусирующая система, 3 — монохроматор, 4 — поляризатор, 5 — призма с пленкой, 6 — фокусирующая система, 7 — спектрограф, 8 — регистрирующий элемент.

В качестве напыляемого материала было выбрано серебро. Этот выбор был сделан после проведенного исследования спектров НПВО для пленок серебра, золота, меди и алюминия. Ширина кривой НПВО для серебра гораздо меньше, чем для других металлов и составляла величину около 0.2 град. Чем меньше значение этого параметра, тем большей точности можно достичь в определении спектра поглощения тонких пленок. Но известно, что серебряные пленки сильно подвержены внешним воздействиям и быстро деградируют. Кроме того, на них трудно наносятся ЛБ монослои, так как, во-первых, на металле плохая адгезия молекул, из которых состоит ЛБ пленка, во-вторых, в воде при нанесении ЛБ пленки серебряная пленка может отслаиваться от подложки. Поэтому наносилось тонкое защитное покрытие, причем такое, которое слабо влияло на условия возбуждения ППП волн. Для этого на серебряную пленку напылялся тонкий слой алюминия толщиной несколько нанометров, после чего при напуске атмосферного воздуха в рабочий объем ВУП-5 происходили окисление алюминиевой пленки и ее превращение в оксидную. Оксид алюминия хорошо защищает серебряную пленку от внешних воздействий и, как известно, не имеет полос поглощения в видимом диапазоне излучения и поэтому не дает вклада в спектр поглощения ЛБ пленки.

Чрезвычайно важным было подобрать толщину оксидной пленки так, чтобы она не оказывала существенного влияния на угловой спектр НПВО. Если пленка будет очень тонкой, то не будет эффективно предохранять серебряную пленку. Если же сделать оксидную пленку очень толстой, то она существенно исказит спектр НПВО. Поэтому были проведены исследования по поиску ее оптимальной толщины.

На рис. 2,а представлен график зависимости положения минимума НПВО от толщины оксидной пленки. В пределах толщин до величин порядка 10 нм наблюдается линейная зависимость сдвига минимума НПВО от толщины оксидной пленки. На рис. 2,б представлен график зависимости полуширины углового спектра НПВО от толщины оксидной пленки. Из анализа этих графиков видно, что существует область толщин защитной пленки, при которых параметры ППП волны приемлемы для дальнейших экспериментов. Слишком тонкой защитную пленку делать нельзя, поскольку она становится сильно неоднородной. Поэтому толщина защитной пленки составляла величину порядка 8–10 нм.

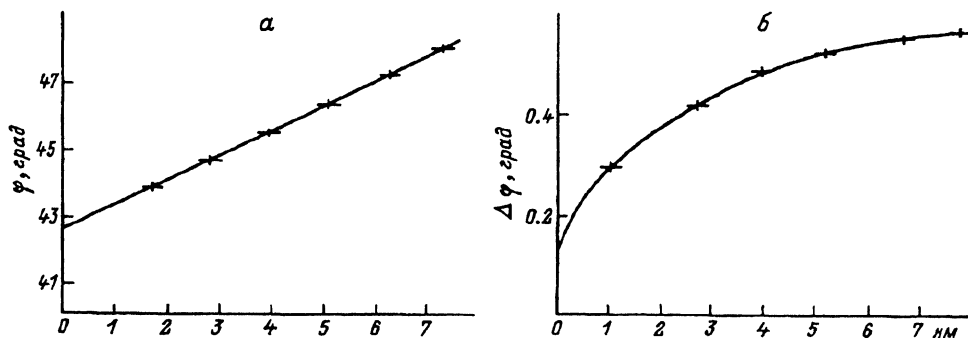


Рис. 2. Зависимости положения минимума НПВО (а) и полуширины спектра НПВО (б) от толщины оксидной пленки.

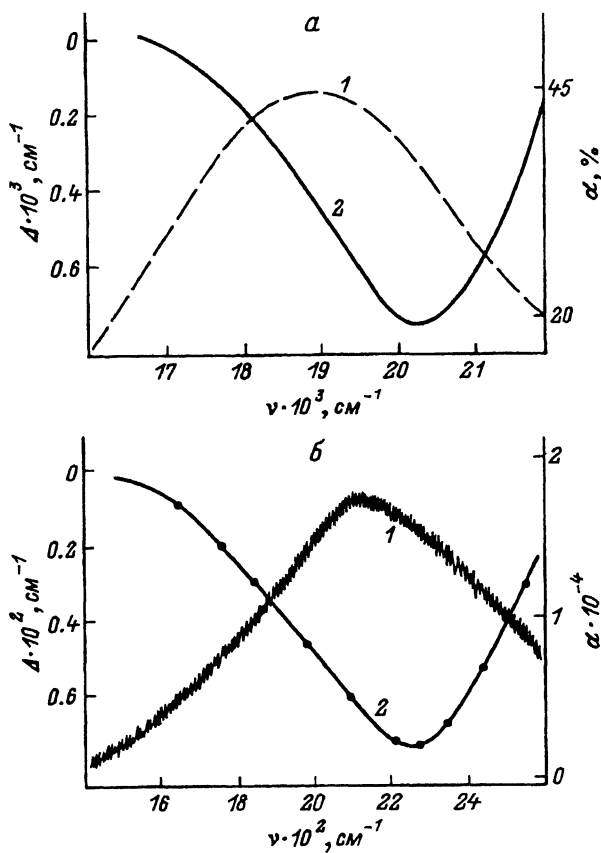


Рис. 3.

a — спектр поглощения $\alpha(\nu)$ (1) для золотой пленки и зависимость функции $\Delta(\nu)$ — разности дисперсионных кривых ППП волн в случае реальной золотой пленки и пленки с параметрами золотой, но не имеющей поглощения в области возбуждения ППП волн (строится теоретически) от частоты возбуждения (2); *б* — изменение оптической плотности $d(\nu)$ от частоты (1) для двух слоев ЛБ БР и зависимость функции $\Delta(\nu)$ от частоты (2) для одного слоя БР.

Для проведения исследований по получению спектров поглощения тонких пленок были взяты золотая пленка толщиной около 2 нм и би-слой, состоящий из молекул бактериородопсина (БР) в смеси с липидом толщиной 5 нм [12]. Результаты представлены на рис. 3, *a*, *б*.

На рис. 3, *a* представлен спектр поглощения золотой пленки толщиной 10 нм, нанесенной на стеклянную подложку толщиной 2 мм, снятый на SPECORD UV VIS, и зависимость функции Δ — разности дисперсионных кривых ППП волн в случае, когда наносится золотая пленка и пленка с параметрами золотой, но не имеющей поглощения в области возбуждения ППП волн (строится теоретически) от частоты возбуждения.

На рис. 3, *б* представлен график изменения оптической плотности от частоты двух монослоев молекул БР в смеси с липидом (использовался синтетический липид DOLPC в соотношении БР/липид = 5/1) на кварцевой подложке, померенного с помощью спектрофотометра Hitachi U-3200 и зависимость Δ от частоты для одного монослоя БР в том же количественном соотношении в смеси с липидом. Функция Δ в этом случае определяется так же, как и для золотой пленки. В силу того что линия поглощения БР достаточно широка, изменения волнового спектра ППП волн за счет их поглощения в ЛБ пленке БР малы. Поэтому для повышения точности дисперсионная кривая снималась по точкам.

Проведенное сравнение спектров поглощения, полученных разработанным нами методом со спектрами, полученными стандартным образом, указывает на принципиальную возможность создания спектрометров для измерения спектров поглощения тонких пленок на основе исследования изменения дисперсии ППП волн.

В процессе работы разработана методика защиты металлических пленок пленкой оксида алюминия. Показано, что существует оптимальная толщина защитной пленки, при которой сама пленка мало влияет на параметры амплитудно-углового спектра, но хорошо выполняет защитные функции.

Согласно результатам работы [13], в случае нанесения монослоев ЛБ на серебряную пленку, не обладающую линией поглощения в диапазоне $(1.9-1.5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, дисперсионная кривая представляет собой прямую с точностью 0.01% изменения k_x . Поэтому для расчета функции Δ была построена разность между дисперсионной прямой, которая строится по двум точкам вне линии поглощения, и реальной дисперсией ППП волн данного материала.

Оценки изменения дисперсионной кривой ППП волн в области поглощения золотой пленки, проведенные по формуле (2) дают изменения в районе 1%, что хорошо согласуется с экспериментом.

Расчет изменения дисперсионной кривой ППП волн в области поглощения молекул БР дает изменения около 0.2%, что также совпадает с результатами эксперимента.

При проведении данной работы не преследовалась цель достижения максимальной чувствительности, но лишь проверка работоспособности данного метода. Полученные результаты показывают, что методика чрезвычайно перспективна для получения спектров поглощения ЛБ монослоев и дальнейшее совершенствование установки с целью достижения максимальной чувствительности позволит использовать ее для спектроскопии поглощения пленок ЛБ.

Чувствительность нашей установки в случае снятия сразу всего амплитудно-углового спектра ППП волн составила 0.1% изменения \bar{k} , а в случае снятия по точкам чувствительность повышается на порядок и составляет 0.01%, что вполне достаточно для подобных измерений.

Авторы выражают благодарность Американскому физическому обществу, при частичной финансовой поддержке которого проводились настоящие исследования.

Список литературы

- [1] *Langmuir I.J., Shaefer V.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 1315.
- [2] *Blodgett K.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. P. 495.
- [3] *Truong V.-V., Ashrit P.V. et al.* // Can. J. Phys. 1991. Vol. 69. P. 107.
- [4] *Truong V.-V., Yamaguchi T.* // Bull. Res. Instr. Electron. (Japan). 1990. Vol. 25. P. 1.
- [5] *Ashrit P.V., Bader G. et al.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. N 7. P. 3797.
- [6] *Kretschmann E.* // Z. Physik. 1971. Vol. B241. S. 313-324.
- [7] *Otto A.* // Z. Physik. 1968. Vol. B216. S. 398-410.
- [8] *Fano V.* // J. Opt. Soc. Am. 1941. Vol. 31. P. 213.
- [9] *Burstein E., Chen W.P., Chen Y.J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11. N 6. P. 371.

- [10] *Abelis F.* // J. Phys. C. 1977. Vol. 5. P. 67.
- [11] *Валянский С.И., Виноградов В.В., Саверанский В.В.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 5. С. 70.
- [12] *Алексеев А.С., Валянский С.И., Саверанский В.В.* // Тр. ИОФАН. 1992. Т. 38. С. 131-150.
- [13] *Валянский С.И., Конфоркина Т.М., Саверанский В.В.* // Кр. сообщения по физике. 1992. № 56. С. 3-6.
-