

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА СУБВОЛНОВЫМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ РЕШЕТКАМИ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

*Л. М. Блинов**, *В. В. Лазарев*, *С. Г. Юдин*,

В. В. Артемов, *С. П. Палто*, *М. В. Горкунов*

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
(ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук)
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 мая 2016 г.

Измерены спектральные положения плазмонных резонансов, относящихся к границам тонкого слоя алюминия с диэлектриками (воздух, стекло, сегнетоэлектрический сополимер VDF/TrFE 65/35 и оксид индия-олова (ITO)). Используются три типа алюминиевых решеток размерами 30×30 мкм² и с периодами штрихов 350, 400 и 450 нм. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными данными для спектральных положений плазмонных резонансов в случае нормального падения на решетки света с ТМ-поляризацией. Кроме того, измерены максимальные значения коэффициента пропускания в области $\lambda \approx 900$ –950 нм в структурах стекло–Al–сополимер и стекло–ITO–Al–сополимер, которые близки к 100 %, что указывает на двукратное превышение эффективной оптической апертуры по сравнению с геометрической площадью щелей.

DOI: 10.7868/S0044451016110067

1. ВВЕДЕНИЕ

На плоской границе металла с диэлектриком (например, с воздухом) возможно существование поверхностных электромагнитных волн, связанных с изменением плотности заряда в электронной плазме металла. Эти волны называются поверхностными плазмонами (surface plasmon, SP) [1]. Прохождение света сквозь тонкие слои металла при определенных условиях сопровождается коллективными возбуждениями фотонов в комбинации с поверхностными плазмонами, т. е. появлением новых квазичастиц, а именно, поверхностных плазмон-поляритонов (surface plasmon-polariton, SPP). Эти квазичастицы можно рассматривать как взаимодействие затухающих (evanescent) электромагнитных волн с движением поверхностного заряда на границе металл–диэлектрик [2]. Плазмонные эффекты широко используются в фотонных наноструктурах, таких как фотовольтаические приборы [3], усилители спонтанной эмиссии в полупроводниковых материалах

[4], оптические наноантенны [5], и вообще там, где необходима передача слабых оптических сигналов [6], а также в области повышения эффективности комбинационного рассеяния [7], оптической активности, кругового дихроизма [8] и др. Существенно, что при падении света перпендикулярно гладкой поверхности металла, когерентное возбуждение плазмонов фотонами не происходит из-за запрета, связанного с невозможностью согласовать волновые векторы всей системы фотон–металл–плазмон. Поэтому в экспериментах часто используются шероховатые поверхности металла, субволновые отверстия и решетки, а также металлические наночастицы. В последнем случае баланс волновых векторов возможен благодаря рассеиванию фотонов и передаче планарной компоненты этих векторов самой металлической пленке.

Отдельно следует отметить исследования прохождения света в металлических пленках с периодическими двумерными цепочками субмикронных отверстий или одномерных субмикронных щелей. В приоритетных работах [9, 10] отмечено, что число фотонов, прошедших через массивы отверстий диаметром 150 нм, с периодом 900 нм и толщиной слоя серебра 200 нм, примерно в 10 раз превосхо-

* E-mail: lev39blinov@gmail.com

дит число фотонов, которые в классическом случае должны бы пройти сквозь такое же отверстие с учетом его геометрической площади. Такое экстраординарное пропускание света тоже можно объяснить поверхностными плазмонами. В дальнейшем появилось большое количество теоретических работ, относящихся к плазмонам-поляритонам на поверхностях пленок серебра, граничащих с различными диэлектриками, а также к моделям отверстий, решеток и наночастиц серебра [11]. Гораздо труднее найти экспериментальные работы с использованием субволновых решеток из алюминия [12–14].

В данной работе, используя три типа алюминиевых решеток с периодом 350, 400 и 450 нм, мы исследуем спектры пропускания света в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}900$ нм. В качестве диэлектриков, контактирующих с металлом решеток, служат воздух, стекло, прозрачный сегнетоэлектрический сополимер, а также ИТО (оксид индия-олова). Предполагается, что в дальнейшем эти материалы будут использованы в структурах металл-диэлектрик-металл, что представляет большой научный интерес [15].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы и методика измерений

Образцы для измерения коэффициента пропускания представляют собой слоистые структуры, состоящие из стеклянной подложки, пленки алюминия и слоя материала контактирующего с Al. Это показано схематично на рис. 1. Слой Al наносится напылением в вакууме 10^{-5} Торр в виде трех параллельных полосок шириной 2 мм. Толщины слоев Al и ИТО определяются с помощью электронно-ионного (FEI Scios) и атомно-силового микроскопов, а толщина слоев сополимера измеряется интерферометром Линника (МИИ-4). На каждой из трех алюминиевых полосок с помощью сфокусированного пучка ионов галлия на том же электронно-ионном микроскопе [13, 14] вытравливаются квадратные решетки размером 30×30 мкм², в которых период алюминиевых штрихов составляет 350, 400 и 450 нм с соотношением ширины щелей к периоду 1/3. Для сопоставления коэффициентов пропускания (КП) света с решеткой и без нее вблизи каждой решетки был вытравлен эталонный «пустой» квадрат того же размера.

После этого были проведены измерения КП при контакте решетки со стеклом и воздухом, а также отдельно измерялся КП на образце при кон-

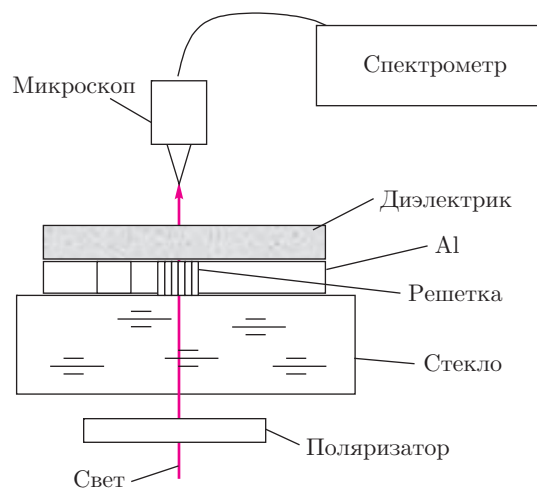


Рис. 1. Схема конструкции прибора и образца со стеклянной подложкой, алюминиевой решеткой и диэлектрическим слоем

такте Al с воздухом и слоем ИТО, нанесенным поверх стекла. Затем вторично вакуумным напылением на образец с тремя решетками наносилась пленка сегнетоэлектрического сополимера (VDF/TrFE 65/35) толщиной 170 нм. Для измерений спектров КП использовался поляризационный микроскоп Olympus CX31PF-5(U-CTR 30-2) с объективом 40-кратного увеличения, снабженный широкополосным поляризатором (wire-grid UBB01A) и оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048-USB2-UA (см. рис. 1). Здесь свет от галогенной лампы идет снизу, проходит сначала сквозь поляризатор и эталонный квадрат, чтобы затем спектрометр зафиксировал уровень пропускания 100%. Далее, как показано на рис. 1, в пучок света устанавливается решетка и регистрируется спектр ее коэффициента пропускания в диапазоне 300–950 нм. При этом возможности установки позволяют регистрировать два типа поляризационных спектров, обозначаемые ниже как ТЕ (вектор электрического поля световой волны параллелен щелям решетки) и ТМ (вектор электрического поля перпендикулярен щелям, т. е. направлен вдоль волнового вектора решетки).

2.2. Диэлектрические функции и поверхностные плазмоны

В данной работе большую роль играют спектры диэлектрических функций алюминия и граничащих с ним диэлектриков. Спектральные характери-

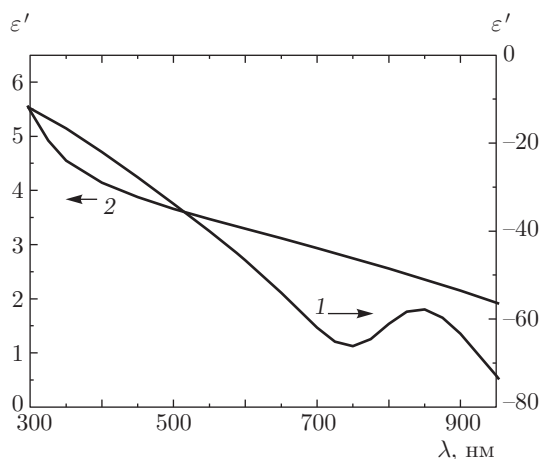


Рис. 2. Спектры диэлектрических функций алюминия (кривая 1) и ИТО (кривая 2)

ки показателей преломления (n) и поглощения (κ) для Al и ИТО заимствованы из работы [16]. Из этих данных можно получить спектральные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости ϵ :

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon' + i\epsilon'', & \epsilon'(\lambda) &= n(\lambda)^2 - \kappa(\lambda)^2, \\ \epsilon''(\lambda) &= 2n(\lambda)\kappa(\lambda). \end{aligned} \quad (1)$$

На рис. 2 действительные значения $\text{Re } \epsilon \equiv \epsilon'$ относятся к алюминию (кривая 1) и ИТО (кривая 2). Ниже мы также используем значения $n = 1$, $\kappa = 0$, $\epsilon' = 1$ (для воздуха), $n = 1.52$, $\kappa = 0$, $\epsilon' = 2.31$ (для стекла) и $n = 1.43$, $\kappa = 0$, $\epsilon' = 2.05$ (для сополимера).

Сначала рассмотрим самую простую структуру со стеклянной подложкой (толщиной $d = 1$ мм), слоем Al ($d = 80$ нм) и воздуха ($d \rightarrow \infty$). На рис. 3а показаны спектральные кривые 1, 2 и 3 коэффициента пропускания решеток для ТМ-поляризации, соответствующие периодам решеток 350, 400 и 450 нм. На кривых имеются особенности в виде провалов. Цифры вблизи провалов означают длины волн, включенные в таблицу. Точно так же на рис. 3б для ТЕ-поляризации представлены кривые для тех же периодов решеток.

В следующей структуре воздух заменен слоем прозрачного сополимера, нанесенного в вакууме. Толщина слоя ($d = 170$ нм) измерена интерферометром Линника (МИИ-4). Для сопоставления с предыдущей структурой на рис. 4а также приведены спектры, только для ТМ-поляризации. Здесь сразу же заметно сближение спектральных провалов: коротковолновые провалы переместились в сторону более длинных волн (485, 524 и 568 нм) по сравнению с

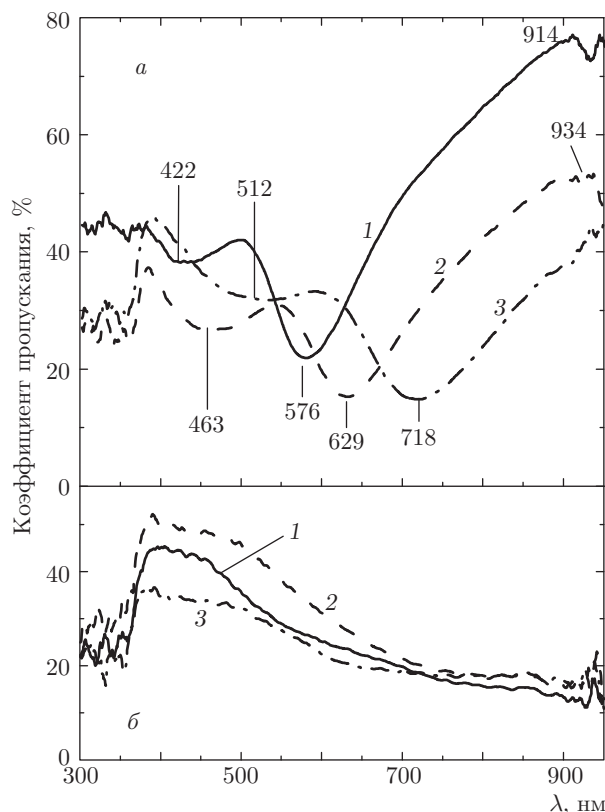


Рис. 3. Структура стекло–Al–воздух. Спектральные кривые (1, 2 и 3) коэффициентов пропускания решеток, соответствующие периодам решеток 350, 400 и 450 нм в модах ТМ (а) и ТЕ (б). Цифрами (в нм) обозначены положения спектральных провалов

предыдущей структурой (422, 463 и 512 нм). При этом примерно в 1.5 раза повышается коэффициент пропускания в ТЕ-моде, но это не показано на данном рисунке.

Чтобы выяснить влияние стекла на спектры КП, была использована стеклянная подложка, покрытая слоем ИТО толщиной 113 ± 5 нм. ИТО — материал прозрачный в спектральной области 300–950 нм и хорошо проводящий электрический ток. В исследуемом интервале длин волн его диэлектрическая проницаемость зависит от частоты и довольно велика ($\epsilon \approx 2-6$), см. рис. 2. Поэтому можно было ожидать каких-то особенностей в спектрах КП. Спектральные кривые КП, измеренные для ТМ-поляризации с теми же тремя решетками в структуре стекло–ИТО–Al–воздух, показаны на рис. 4б. Диэлектрическая проницаемость материалов и спектры, представленные на рисунках, позволяют сделать приблизительные оценки спектральных положений плазмон, см. таблицу.

Таблица. Расчетные и экспериментальные положения провалов в спектрах коэффициентов пропускания света в нм (ТМ-мода). В каждом столбце отмечены наименования структур, где В — воздух, Al — алюминий, С — стекло, СП — сополимер, ИТО — In/Sn. Расчетные данные приведены для $\lambda_{sp} = 600$ нм

Период решетки Λ , нм	Структура								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	В-Al-В (расч.) 600 нм	С-Al-В (эксп.)	С-Al-С (расч.) 600 нм	С-Al-В (эксп.)	СП-Al-СП (расч.) 600 нм	С-Al-СП (эксп.)	ИТО-Al-ИТО (расч.) 600 нм	ИТО-Al-В (эксп.)	ИТО-Al-В (эксп.)
350	354 ± 6	422	542 ± 24	576	511 ± 21	485/585	659 ± 280	680	438
400	404 ± 7	463	621 ± 27	629	586 ± 23	524/639	754 ± 330	750	436
450	455 ± 8	512	698 ± 30	718	660 ± 26	568/721	849 ± 370	803	454

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для обсуждения результатов измерений нам необходимо сопоставить положения характерных спектральных провалов на кривых, показанных на рис. 3 и 4, с простыми теоретическими соображениями. Известно [1, 2], что закон дисперсии для плазмонов, возбуждаемых на бесконечной, гладкой поверхности металла, имеет вид

$$K_{sp} = K_0 \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь K_{sp} — волновой вектор плазмонов в направлении x на плоскости гладкой границы металла с диэлектриком, $K_0 = \omega/c$ — волновой вектор света в свободном пространстве, где ω — частота, а c — скорость света в вакууме, ϵ_m и ϵ_d — диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика. Гладкая поверхность не позволяет согласовать волновые векторы света и плазмонов, однако при наличии решетки эта проблема решается. При условии, что луч света падает перпендикулярно решетке (направление z), а вектор его поляризации направлен поперек разрезов решетки в направлении x (ТМ-мода), а также учитывая нулевой дифракционный порядок и вектор решетки ($2\pi/\Lambda$), уравнение (2) можно использовать для формирования закона сохранения волнового вектора плазмона-поляритона [1]:

$$\lambda_{sp}(\lambda) = \Lambda \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda)\epsilon_d(\lambda)}{\epsilon_m(\lambda) + \epsilon_d(\lambda)}}. \quad (3)$$

Здесь величина Λ (в нм) равна периоду решетки, а λ_{sp} — длины волн минимумов спектральных провалов, что свидетельствует о проявлении плазмонов

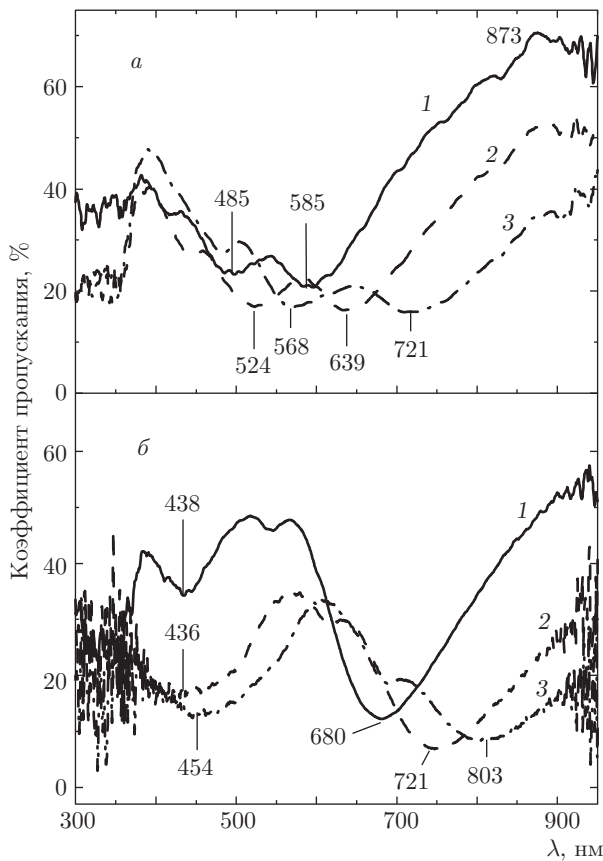


Рис. 4. Спектральные кривые (1, 2 и 3) коэффициентов пропускания решеток, соответствующие периодам решеток 350, 400 и 450 нм в ТМ-моду для структур стекло-Al-сополимер (а) и стекло-ИТО-Al-воздух (б). Цифрами в (нм) обозначены положения спектральных провалов

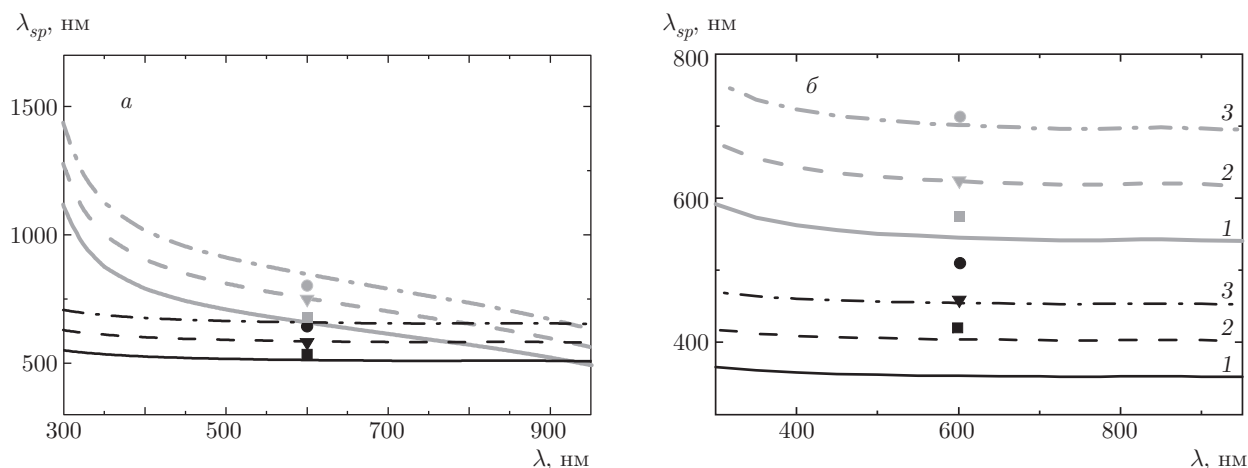


Рис. 5. Результаты расчета положений плазмонных резонансов по формуле (3) для следующих структур: *a* — сополимер–Al–сополимер и ITO–Al–ITO (соответственно черные и серые кривые); *б* — воздух–Al–воздух и стекло–Al–стекло (соответственно черные и серые кривые). Цифры 1, 2 и 3 для всех четырех структур означают периоды решеток, соответственно 350, 400, 450 нм. Тем же цифрам на длине волн 600 нм соответствуют значки (квадрат, треугольник, кружок), которые указывают на экспериментальные значения положений провалов коэффициентов пропускания, приведенные в таблице

в спектре пропускания света. В формуле (3) значения диэлектрических проницаемостей учитываются по всему спектральному диапазону λ , соответствующему нулевому дифракционному порядку, как показано на рис. 5.

Прежде всего рассмотрим идеальный вариант с условно подвешенной тонкой пленкой Al, ограниченной воздухом сверху и снизу. Из рис. 5 видно, что расчетные кривые для структуры воздух–Al–воздух идут практически горизонтально, с небольшим наклоном вверх в области малых длин волн. В столбце 1 в таблице указан разброс этих кривых порядка 7 нм. На рис. 3а в структуре стекло–Al–воздух в ТМ-моду наблюдаются небольшие провалы, сдвинутые примерно на 60 нм от расчетных цифр в столбце 1 в сторону длинных волн, см. столбец 2. Вполне возможно, что в отличие от идеального варианта на положение обсуждаемых провалов могла повлиять поликристаллическая структура алюминия, а также его оксидная пленка. Кроме того, довольно значительная толщина слоя алюминия (80 нм) может дать существенный сдвиг экспериментальных значений в область более длинных волн [17]. Тем не менее можно резюмировать, что пара столбцов 1 и 2 отвечает за взаимодействие алюминия с воздухом.

В следующем столбце 3 приведены результаты расчета структуры стекло–Al–стекло, а в столбце 4 показаны положения трех более глубоких провалов в спектре все той же структуры стекло–Al–воздух, см. рис. 3а. Учитывая положения расчетных плаз-

монных резонансов в столбце 3, что связано с изменением величины ϵ алюминия по спектру (рис. 5б), можно уверенно отнести экспериментальные данные в столбце 4 к этим расчетам. Отсюда полагаем, что экспериментальные данные на рис. 3а соответствуют плазмонным резонансам алюминия на границах с диэлектрическими слоями воздуха (столбец 2) и стекла (столбец 4). Что касается аномалий Вуда [10, 13], то они наблюдаются в области длин волн 370–400 нм, но не очень четко.

На рис. 3б приведены кривые коэффициента пропускания света при изменении поляризации падающего света так, что его электрическая компонента направлена вдоль штрихов решетки (ТЕ-мода). Очень похожие ТЕ-спектры видны и в структуре стекло–Al–воздух (графики не приводятся). При этом характерные спектральные особенности не наблюдаются.

С заменой воздуха сополимером в структуре стекло–Al–сополимер исчезает группа небольших провалов, отмеченных ранее (столбцы 1 и 2 в таблице). Значит, именно эта исчезнувшая группа и отвечала ранее за диэлектрический слой воздуха. Результаты расчетов по формуле (3) и данные на рис. 5 приводят к результату, показанному в столбце 5 таблицы. По сравнению с столбцом 3 все данные столбца 5 смещены примерно на 30 нм в сторону коротких длин волн. Это объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость сополимера ($\epsilon' \approx 2.05$) несколько меньше, чем стекла ($\epsilon' \approx 2.31$). Кроме того, в экс-

перименте со структурой стекло–Al–сополимер проявились двойные провалы (см. рис. 4а) с интервалами между ними 100, 115 и 150 нм в соответствии с периодами структур 350, 400 и 450 нм. Интересно, что в этих экспериментальных интервалах, внесенных в столбец 6 таблицы, размещаются расчетные данные индивидуальных структур в столбцах 3 и 5. Таким образом, положения резонансов, связанных с сополимером и стеклом, очень близки. Что касается двойных провалов в спектре коэффициента пропускания в структуре стекло–Al–сополимер, то эту особенность можно интерпретировать как проявление «смеси» двух материалов в сополимере. Хорошо известно, что морфология сополимера VDF/TrFE включает в себя кристаллическую и аморфную части, каждая из которых имеет разные диэлектрические проницаемости. Небольшая разность двух значений ϵ , по нашему мнению, и указывает на разделение провалов. Однако не исключено, что положение двойных провалов связано с алюминием, граничащим как с сополимером, так и со стеклом, поскольку толщины этих слоев различаются радикально.

Как отмечено выше, стеклянная подложка покрытая слоем ИТО, позволяет рассмотреть пропускание света решеточными структурами ИТО–Al–воздух, см. рис. 4б. Зависимости величины $\lambda_{sp}(\lambda)$ для расчетной структуры ИТО–Al–ИТО приведены серыми кривыми на рис. 5а и представлены в столбце 7 в таблице. Теперь можно сопоставить данные расчета (столбец 7) с результатом эксперимента (столбец 8) и убедиться в очень близком их соответствии в центре рис. 5 на длине волны 600 нм. И, наконец, на рис. 4б заметны такие же небольшие провалы в спектральной области около $\lambda = 430\text{--}450$ нм (столбец 9), которые, как и данные столбца 2, относятся к границе Al с воздухом. Таким образом, установлено, что экспериментальные данные для всех четырех диэлектриков и трех типов решеток довольно хорошо соответствуют простой формуле (3).

Остается еще обсудить результаты измерений КП света решетками. На всех трех графиках, представленных на рис. 3 и 4, в области $\lambda \approx 900\text{--}950$ нм наблюдаются довольно широкие пики КП для всех трех периодов решеток. Такие же пики для света ТМ-поляризации при $\lambda = 2$ мкм имеются в КП алюминиевых решеток с периодом 1 мкм [12]. В частности, на рис. 3а хорошо видно, как пики кривых 1, 2, 3 смещаются в длинноволновую сторону по мере увеличения периода решеток. Самый высокий пик на кривой 1 достигает 77% от коэффициента пропускания при $\lambda \approx 914$ нм. При этом следует отметить, что ширина щелей в решетке составляет лишь

1/3 от периода всех трех решеток. Таким образом, можно полагать, что эффективная апертура решеток (особенно при $\Lambda = 350$ нм) примерно в два раза больше, чем геометрическая апертура, определяемая площадью сечения щелей. В результате коэффициент пропускания приближается к 100%. Похожие результаты получены и на структуре стекло–ИТО–Al–сополимер.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы образцы алюминиевых субволновых решеток на стеклянных подложках размерами 30×30 мкм² с периодами 350, 400 и 450 нм. Диэлектриками на границах со слоем алюминия в разных образцах служили слои воздуха, стекла, прозрачного сополимера, а также оксида индия-олова (ИТО). Измерения спектров пропускания решеток проведены с помощью поляризационного микроскопа с встроенным оптоволоконным спектрометром. Спектральные положения плазмонных резонансов, относящиеся к двум поверхностям слоя Al, граничащего с упомянутыми диэлектриками, были измерены экспериментально и хорошо согласуются с расчетными значениями длин волн, соответствующих возбуждениям плазмонных резонансов. Кроме того, измерены максимальные значения коэффициента пропускания в области $\lambda \approx 900\text{--}950$ нм в структурах стекло–Al–сополимер и стекло–ИТО–Al–сополимер, которые близки к 100%, что указывает на двукратное превышение эффективной оптической апертуры решеток по сравнению с геометрической апертурой.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00553). Один из авторов (М. В. Г.) благодарен поддержке ОФН РАН в рамках программы «Физика новых материалов и структур». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Министерства образования и науки (проект RFMEFI62114X0005). Авторы благодарны Р. В. Гайнутдинову за измерения толщины слоев алюминия с помощью атомно-силового микроскопа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
2. W. L. Barne, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).

3. H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.* **9**, 205 (2010).
4. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser et al., *Nature Mater.* **3**, 601 (2004).
5. А. Е. Краснок, И. С. Максимов, А. Е. Денисюк и др., *УФН* **183**, 561 (2013).
6. S. A. Mayer, *Plasmonic: Fundamental and Applications*, Springer, New York (2007).
7. *Surface-Enhanced Raman Scattering. Physics and Applications*, ed. by K. Kneipp, M. Moscovits, and H. Kneipp, Springer, Berlin (2006).
8. M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, V. V. Artemov et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 221102 (2014).
9. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi et al., *Nature* **391**, 667 (1998).
10. H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp et al., *Phys. Rev. B* **58**, 6779 (1998).
11. S. A. Mayer and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
12. H. B. Chan, Z. Marcet, D. Carr et al., *Bell Lab. Tech. J.* **98**, 143 (2005).
13. S. P. Palto, M. I. Barnik, V. V. Artemov et al., *J. Appl. Phys.* **117**, 223108 (2015).
14. С. П. Палто, М. И. Барник, И. В. Касьянова и др., *Письма в ЖЭТФ* **103**, 27 (2016).
15. J. S. White, G. Veronis, Z. Yu et al., *Opt. Lett.* **34**, 686 (2009).
16. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, *Appl. Opt.* **37**, 5271 (1998).
17. F. J. García-Vidal and L. Martín-Moreno, *Phys. Rev. B* **66**, 155412 (2002).