

І.М. БОЛЕСТА,¹ М.М. ВАКІВ,² В.Г. ГАЙДУЧОК,² І.І. КОЛИЧ,¹ О.О. КУШНІР,¹
І.М. РОВЕЦЬКИЙ,¹ Ю.М. ФУРГАЛА¹

¹ Львівський національний університет імені І. Франка, факультет електроніки та комп'ютерних технологій, кафедра радіофізики та комп'ютерних технологій
(Вул. Ген. Тарнавського, 107, Львів 79017; e-mail: Alex.Kuschnir@gmail.com)

² Науково-виробниче підприємство "КАРАТ"
(Вул. Стрийська, 202, Львів 79031)

ПЛАЗМОННЕ ПОГЛИНАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА НА ПОВЕРХНІ LiNbO₃

УДК 535.341, 533.951

Досліджено морфологію та оптичні спектри наночастинок срібла, напилених на підкладки ніобату літію. Встановлено, що в області масових товщин (від 0,5 до 3 нм) на поверхні LiNbO₃ плівки срібла формують наночастинки у формі сплюснутих сфероїдів (дисків) з радіусом ~7 нм і висотою ~1,2 нм. У спектрах поглинання спостерігається смуга з максимумом в області 520–640 нм, яка пов'язується зі збудженням плазмонної моди наносфероїда. Встановлено, що максимум смуги плазмонного резонансу залежить від знака заряду поверхні ніобату літію та дорівнюють 564 нм для позитивно та 587 нм для негативно заряджених поверхонь. Запропоновано механізм залежності положення максимуму ППР від знака заряду поверхні.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, АСМ-морфологія, наночастинки срібла, спектри поглинання.

1. Вступ

Останніми роками інтенсивно досліджуються плазмонні відгуки наночастинок шпалетних металів, сформованих у об'ємі та/або на поверхні діелектричних матриць. Оптичний відгук металевих наночастинок, розміри яких є набагато меншими від довжини хвилі світла, пов'язаний із збудженням плазмонних резонансів. Локалізовані поверхневі плазмони, які пов'язані з коливанням електронів провідності, відіграють важливу роль у багатьох галузях фізики: підсилення світла, що проходить крізь металічні наноструктури [1, 2], використання матеріалів з наночастинками золота і срібла у сонячній енергетиці [3], як біологічних сенсорів [4, 5], створення нових матеріалів [6], тощо.

Існування поверхневих плазмонів "забезпечується" від'ємним значенням дійсної частини діелектричної проникності металу $\text{Re}(\varepsilon_m) < 0$. Одночасно, поверхневі плазмони як резонанси спостерігатимуться тільки при малих втратах, які визначаються величиною уявної частини, тому для плазмонних матеріалів $\text{Im}(\varepsilon_m) \ll |\text{Re}(\varepsilon_m)|$. Вказаним умовам добре відповідають Ag, Au, Cu, які розглядають як плазмонні матеріали.

Нанорозмірні металічні частинки, які формуються на перших стадіях напилення плівок, є цікавими об'єктами для дослідження плазмонних ефектів, оскільки залежно від технологічних параметрів можливо отримувати нанокompозити з різною структурою та коефіцієнтом заповнення металічною фазою. Ультратонкі металеві плівки срібла з доперколяційною структурою містять провідну (наночастинки металу) та діелектричну (порожнини) фази, і розглядаються як нанорозмірні метал-діелектричні композити з фрактальною

© І.М. БОЛЕСТА, М.М. ВАКІВ, В.Г. ГАЙДУЧОК,
І.І. КОЛИЧ, О.О. КУШНІР, І.М. РОВЕЦЬКИЙ,
Ю.М. ФУРГАЛА, 2017

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 1

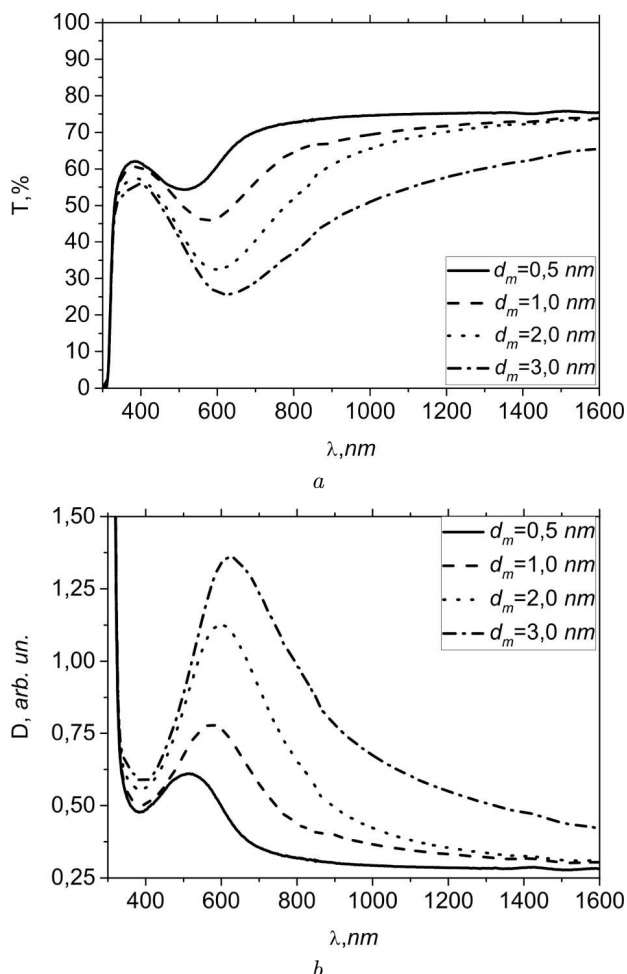


Рис. 1. Експериментальні спектри пропускання (а) та поглинання (b) плівок срібла, напилених на позитивно заряджену поверхню LiNbO₃ різних масових товщин (вказані на рисунку)

структурою, в яких існують локалізовані плазмони [7, 8].

У даній роботі досліджуються структура та плазмонні спектри доперколяційних плівок срібла, напилених на підкладки з монокристалічного ніобату літію LiNbO₃.

2. Зразки і методика експерименту

Плівки срібла отримували методом магнетронного розпилення у вакуумі на установці комбінованого напилювання COM-TH2-SP2-ION фірми TORR (США). Напилювання проводилося на підкладки розміром 16×8×0,8 мм. Підкладки виготовлялись

з монокристалічного ніобату літію таким чином, щоб кристалографічна вісь *Z* була перпендикулярна до площини підкладки. Оскільки монокристали LiNbO₃ належать до класу піроелектриків, так що вектор *P* ∥ *Z*, то площини підкладки володіють різним зарядом: позитивним та негативним.

Напилення проводилось зі швидкістю 0,7 Å/с, температура підкладки становила 50 °С. Масова товщина плівок срібла, яка мінялася в межах від 0,5 до 3 нм, контролювалася за допомогою кварцового генератора [9].

Топологія поверхні LiNbO₃ з напиленими плівками досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-MDT Solver Pro 47 та отримувалася в напівконтактному режимі з використанням зонда NSG 10, з радіусом заокруглення ~10 нм. Для отримання числових характеристик окремих елементів структури плівок нами проводилася сегментація зображення топології поверхні методом вододілу [10] з наступним визначенням, чи відповідає сегмент частинці. Це дозволило виділити межі частинок на зображенні, встановити їхню форму та визначити геометричні параметри. Для збільшення достовірності результатів та усунення впливу локальних неоднорідностей дані з топології поверхні, отриманої в різних місцях плівки, усереднювалися за ансамблем.

Спектри пропускання та відбивання вимірювались за допомогою двопроменевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600 в діапазоні 300–1600 нм з кроком 1,0 нм і спектральною шириною щілини 2,0 нм. Джерелом світла служила галогенова лампа, а детектором в діапазоні 300–960 – фотопомножувач, а в діапазон поза 960 нм роль давача відігравав InGaAs фотодіод. Спектри відбивання вимірювались з використанням приставки ASR-3105 повного дзеркального відбиття при куті падіння 5°.

3. Результати досліджень та їх обговорення

В спектрах поглинання плівок Ag, напилених на позитивно заряджену поверхню LiNbO₃, спостерігається смуга, максимум якої зміщується від 520 до 610 нм з ростом масової товщини плівок (рис. 1).

Ця смуга пов'язана з поверхневим плазмонним резонансом (ППР) у наночастинках срібла, сформованих на поверхні LiNbO₃ на початкових ста-

діях напилення металу. Довгохвильове зміщення максимуму смуги з ростом масової товщини пов'язується зі збільшенням розмірів наночастинок срібла. Асиметричність спектрів поглинання пов'язана з впливом на спектр поглинання підкладки [11] у короткохвильовій області та зростанням поглинання металу у довгохвильовій області з ростом масової товщини плівок [12].

Спектр частот коливальних поверхневих мод для сферичної частинки задається виразом [13]:

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{l+1}{l}\epsilon_m}}, \quad (1)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_e}}$ – плазмова частота вільних електронів, n , e , m_e – концентрація, заряд та маса електронів відповідно, ϵ_m – комплексна діелектрична проникність середовища, $l = 1, 2, 3, \dots$ – вказує на мультипольність коливань. В частинках з малими розмірами переважаючими є дипольні коливання ($l = 1$), для частинок більших розмірів ($r > 50$ нм) проявляються квадрупольні ($l = 2$) моди коливань. Частота дипольних коливань визначається з умови Фр'юліха $\text{Re}(\epsilon) = 2\epsilon_m$.

На рис. 2 наведені спектри ППР наночастинок срібла, отриманих при напиленні металу Ag в одному технологічному циклі на скляну підкладку, та позитивно і негативно заряджені поверхні LiNbO₃. Видно, що спектральне положення смуги ППР наночастинок срібла на поверхні LiNbO₃ (564 нм для позитивно та 587 нм для негативно заряджених поверхонь) суттєво зміщене у довгохвильову область порівняно з максимумом спектра наночастинок Ag на скляних підкладках (532 нм).

Оскільки масова товщина плівок Ag, напилених в одному технологічному циклі на LiNbO₃ та скло, є однаковою, то різниця в положенні максимумів може бути зумовлена рядом факторів, найважливіший з яких пов'язаний із різною формою частинок, що утворюються на склі та LiNbO₃.

На рис. 3, а наведена АСМ-топология поверхні плівки Ag на LiNbO₃. Методом вододілу [10] нами виділені межі наночастинок, що дозволило знайти розподіли наночастинок за еквівалентними радіусами, висотою та відстанню до найближчого сусіда (рис. 4). З аналізу даних випливає, що при напилюванні на поверхню LiNbO₃ плівки з масовою товщиною $d_m = 1$ нм формуються частинки у формі

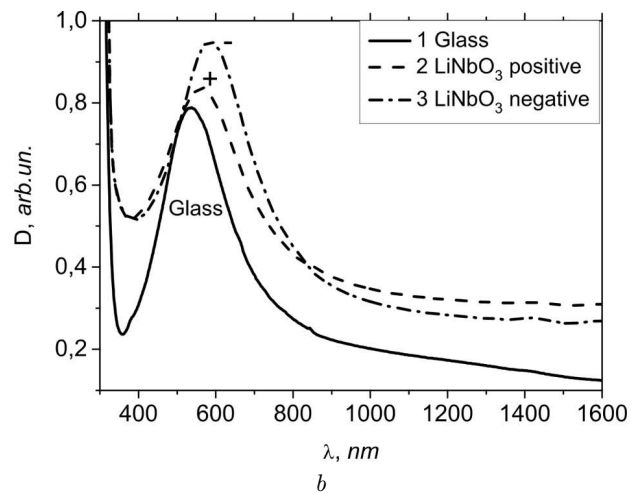
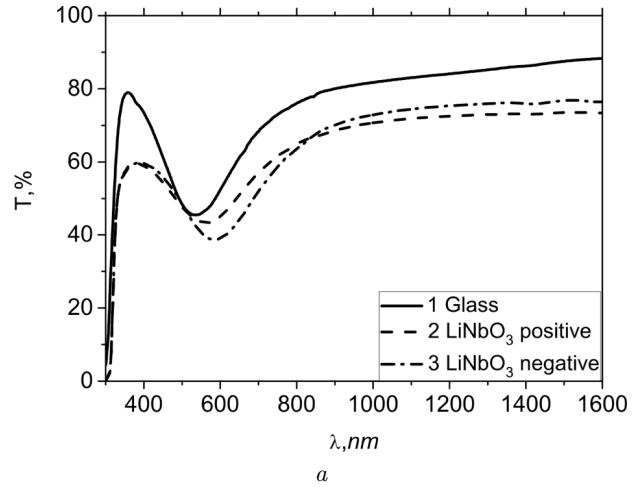


Рис. 2. Спектри пропускання T та поглинання D плівок срібла масової товщини 1 нм на склі (крива 1), на позитивно (крива 2) та негативно (крива 3) заряджених поверхнях LiNbO₃

сплюснутих сфероїдів (дисків) з середнім радіусом ~ 7 нм та висотою $\sim 1,2$ нм. Тоді відношення r/h , яке можна рахувати як відношення головних осей $a/c \approx 5,8$ сплюсненого сфероїда.

Враховуючи дані АСМ можна вважати, що при напиленні металу на поверхні LiNbO₃ формуються наночастинки срібла сфероїдальної форми. У таких частинках, як відомо [15], існують поздовжні та поперечні моди. Мода, яка пов'язана з поздовжніми (відносно осі a) коливаннями носіїв заряду, є зміщеною у довгохвильову область відносно моди у сферичній частинці.

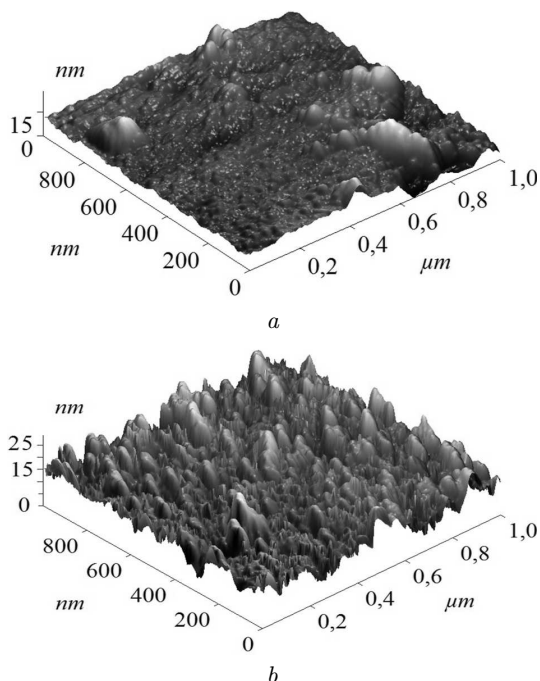


Рис. 3. АСМ-зображення морфології поверхні плівки Ag масовою товщиною 1 нм, напленої на позитивно заряджену поверхню LiNbO₃ (а) та на поверхню скла (b)

У такому випадку довгохвильове зміщення смуги ППП наночастинок Ag на LiNbO₃ порівняно із максимумом смуги на склі пояснюється тим, що у спектрі LiNbO₃-Ag спостерігається лише поздовжня мода коливань у дископодібних наночастинках срібла.

Для підтвердження висловленого припущення нами розраховані спектри у квазістатичному наближенні без врахування взаємодії між частинками. Обґрунтування такого методу розрахунку базується на тому, що відстань між частинками (рис. 4, c) є більшою від їхніх розмірів. Оскільки в структурі LiNbO₃-Ag існують наночастинки з різними радіусами та висотами (рис. 4), то розрахований спектр представляється сумою спектрів сфероїдальних наночастинок з різними співвідношеннями a/c .

Для реалізації запропонованого методу вибирається прогнозований набір з n різних співвідношень $a/c = k$. В роботі при розрахунках k змінювалося від 1 до 20 з кроком 1, тобто $n = 20$. Для всіх частинок з вибраними співвідношеннями a/c розраховуються спектри екстинції в електростатично-

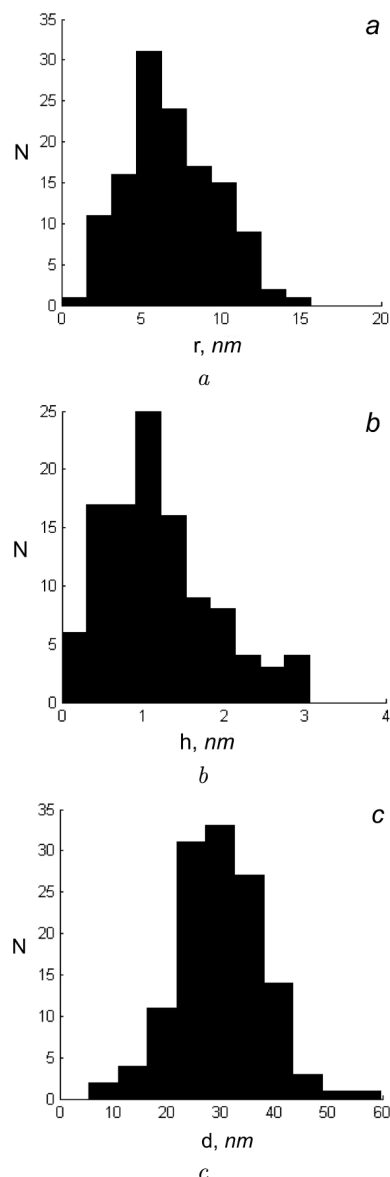


Рис. 4. Розподіли наночастинок срібла за радіусами (а), висотами (b) та відстанню між ними (c), визначені з АСМ-зображень плівки срібла $d_m = 1,0$ нм, напленої на позитивно заряджену поверхню LiNbO₃

му наближенні у діапазоні довжин хвиль, де вимірювалися експериментальні спектри за формулами [15, 16]:

$$C = 4\pi k \text{Im} \left(\alpha_x \frac{2}{3} + \alpha_z \frac{1}{3} \right) + \frac{8\pi}{3} k^4 \left(|\alpha_x|^2 \frac{2}{3} + |\alpha_z|^2 \frac{1}{3} \right), \quad (2)$$

де α_x та α_z – поляризованості, що відповідають модам коливань вздовж осей a та c сфероїда. У формулі (2) враховано, що для однакових осей ($a = b$) поляризованості є однаковими $\alpha_x = \alpha_y$. Значення поляризованостей задаються співвідношеннями [15, 16]:

$$\alpha_x = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_1(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (3)$$

$$\alpha_z = \frac{ca^2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (4)$$

де ε_m – діелектрична проникність середовища, а $\varepsilon(\omega)$ – діелектрична проникність металу частинки. У вирази для α_x та α_z входять також головні коефіцієнти деполіризації L_1 та L_0 , загальний вираз для яких має різний вигляд залежно від форми сфероїда [15, 16]:

$$L_0 = (1 + \xi_0^2)(1 - \xi_0 \operatorname{arccotg} \xi_0), \quad L_1 = \frac{1}{2}(1 - L_0), \quad (5)$$

де геометричний коефіцієнт $\xi_0 = \sqrt{\frac{c^2}{a^2 - c^2}}$.

Експериментальний спектр E_l у “просторі” довжин хвиль можна зобразити вектором, що містить m “компонент” для різних довжин хвиль λ_i ($i = 1, \dots, m$). Розраховані спектри C_{ji} ($j = 1, \dots, n$; $i = 1, \dots, m$) у цьому “просторі” формують матрицю C з n стовпцями та m стрічками, кожен елемент C_{ji} якої задає значення екстинції наночастинки з коефіцієнтом k_i на довжині хвилі λ_j .

При такому зображенні кожену точку експериментальної кривої E_l можна апроксимувати лінійною комбінацією розрахованих значень екстинції C_{jl} ($j = 1, \dots, n$) на вибраній довжині хвилі λ_l :

$$E_l = \sum_{j=1}^n C_{jl} \omega_j, \quad (6)$$

де ω_j – вага внеску j -ї частинки у сумарний спектр. Тоді апроксимація експериментального спектра E досягається мінімізацією середньоквадратичного відхилення (СКВ):

$$S = \sum_{i=1}^m \left(E_i - \sum_{j=1}^n C_{ji} \omega_j \right)^2. \quad (7)$$

Така мінімізація може здійснюватись двома шляхами: методом найшвидшого спуску або мето-

дом Монте-Карло. Точність апроксимації визначалася з середньоквадратичного відхилення за формулою:

$$\delta = \frac{\sqrt{S}}{\sum_{i=1}^m |E_i|}. \quad (8)$$

Для розв’язку рівняння (8) задаються початкові значення вектора W , наприклад, $W = W_0 = 1$, для яких розраховуються спектр та середньоквадратичне відхилення для експериментальної та розрахованої кривих.

Першим кроком циклу є зміна усіх вагових коефіцієнтів на випадкову величину в діапазоні $(0, 2w_i]$. Тобто, ваги можуть зростати вдвічі або прямувати до нуля.

Після побудови нової кривої, розраховується нове СКВ. У розглядуваному методі, величина СКВ відіграє роль енергії в класичному методі Монте-Карло [17]. Тому, якщо СКВ для нового набору ваг зменшується, то він приймається. У протилежному випадку, тобто коли СКВ зростає, змінений набір ваг відкидається. Даний підхід не призводить до застрягання в локальному розв’язку внаслідок можливості значних змін ваг при випадковій корекції.

На рис. 5, a наведені експериментальні (суцільна крива) та розраховані спектри, підгонкою яких було встановлено розподіл наночастинок за співвідношенням a/c .

Як бачимо, отриманий з АСМ-розподіл є дещо зміщений в область більших k відносно даних, отриманих запропонованим методом. Даний ефект вже пояснювався нами [18] та виникає внаслідок недосконалості атомно-силової мікроскопії, а саме через скінченний розмір сканувального елемента – АСМ-зонда. Цей ефект особливо помітний для об’єктів, розміри яких співмірні з радіусом заокруглення АСМ-зонда, що дорівнює ~ 10 нм.

Нами встановлено, що спектральне положення смуги плазмонного резонансу наночастинок Ag на поверхні LiNbO₃ залежить від знака її заряду: максимум смуги є при 587 нм для (–) та 564 нм для (+) рис. 6. Проаналізуємо можливу причину такого спектрального зміщення $\Delta\lambda = 23$ нм. У межах теорії Мі така зміна положення може бути викликана тільки зміною концентрації вільних носіїв [19], оскільки АСМ-дослідження показують, що топологія поверхні в обох випадках є однаковою.

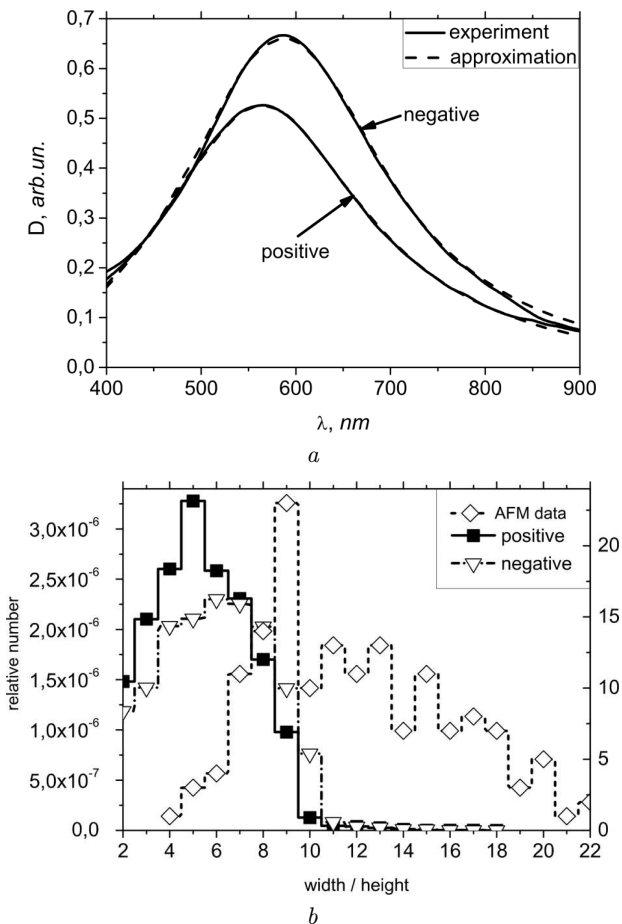


Рис. 5. Спектри екстинкції плівок срібла на поверхні LiNbO₃ з апроксимаціями (а) та розподіл наночастинок срібла за співвідношенням між головними осями, отримані з морфологічних та оптичних досліджень (б)

Оскільки довжина хвилі плазмонного резонансу $\lambda_{\max} \sim 1/\sqrt{n}$ [13], то довгохвильове зміщення у випадку позитивно зарядженої поверхні пов'язується із “виключенням” певної частини вільних носіїв із коливального руху, який зумовлює поверхневий плазмонний резонанс. Оцінено, що для зміщення на $\Delta\lambda = 23$ нм концентрація n_- повинна зменшитись до $n_- = 0,93n_+$.

Проаналізуємо можливий механізм впливу заряду по верхні на зміну концентрації вільних носіїв заряду, які беруть участь у поверхневому плазмонному резонансі. З боку електричного поля від'ємних зарядів на вільні носії діятиме сила, яка виштовхуватиме їх до поверхні наночастинок. Величина її може бути збільшеною за рахунок вбудова-

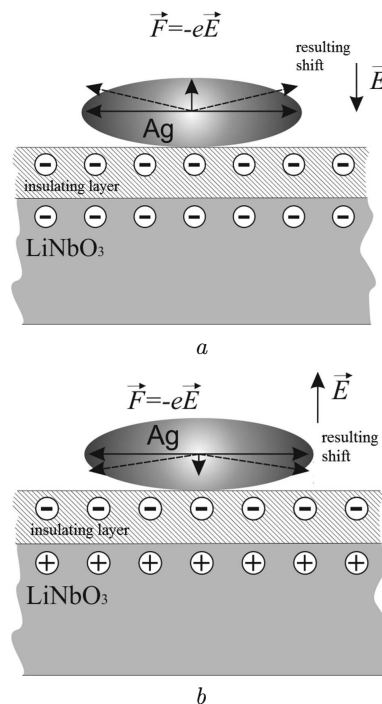


Рис. 6. Схема можливого механізму зміщення максимуму поглинання плазмонної смуги для випадку негативно (а) та позитивно (б) зарядженої поверхні LiNbO₃

них негативних зарядів діелектричного шару, який існує між поверхнею LiNbO₃ та сріблом. Внаслідок цього на вільні носії у наночастинці, поряд з полем хвилі світла, діятиме постійне поле, напруженість якого може бути значною внаслідок нанорозмірних значень висоти h . Внаслідок цього, результуюче зміщення буде відбуватися під деяким кутом до a -осі сфероїда, що еквівалентно зменшенню числа носіїв, які дають внесок у поздовжню плазмонну моду наносфероїда.

У випадку наночастинок срібла, нанесених на позитивно заряджену поверхню LiNbO₃, поле E_+ компенсуватиметься (частково, чи повністю) полями вбудованого заряду (-), тому відхилення плазмонних коливань від осі буде меншим, або повністю відсутнім.

4. Висновки

Отже, з отриманих результатів дослідження оптичних спектрів та структури плівок срібла на поверхні ніобату літію можна зробити такі висновки: еволюція спектрів поглинання таких плівок є

аналогічною з плівками на поверхні скла; запропонований нами метод оцінки параметрів структури плівки з оптичних даних дає добре збігання з експериментом, що дозволить використовувати його на практиці; виявлена різниця між положенням максимумів спектрів поглинання для плівок срібла на поверхні ніобату літію з різним знаком поверхневого заряду пояснюється впливом поля заряду на рух вільних електронів у металічних наночастинках.

- Sh. Zou, G.C. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce giant enhancements in electromagnetic fields. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 62 (2005) [DOI: 10.1016/j.cplett.2004.12.107].
- І. Болеста. Поверхневі плазмон-поляритони. *Електроніка та інформаційні технології* **2**, 3 (2012).
- R.M. Navarro Yerga, M.C. Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, J.L.G. Fierro. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *Chem. Sus. Chem.* **2**, 471 (2009) [DOI: 10.1002/cssc.200900018].
- M. Hu, J. Chen, Z.Y. Li, L. Au, G.V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1084 (2006) [DOI: 10.1039/B517615H].
- M.A. Garcia. *Surface plasmons in biomedicine Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications* (Novascience Publishers, 2011).
- M.A. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011) [DOI: 10.1088/0022-3727/44/28/283001].
- S.V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev, V.A. Markel. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles. *Phys. Rev. B* **72**, 205425 (2005) [DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205425].
- І. Болеста, О. Кушнір, Б. Кулик, В. Гаврилюх. Фрактальна структура ультратонких плівок срібла. *Вісник Львівського університету. Серія фізична* **47**, 130 (2012).
- А. с. 216961 СССР, МКИС01Ь 7/06. *Способ измерения толщины тонких пленок в процессе их изготовления*. Л.Б. Кацнельсон, Ш.А. Фурман (СССР). Опубл. 26.04.68, бюл. № 15.
- L. Shafarenko, M. Petrou, J. Kittler. Automatic watershed segmentation of randomly textured color images. *IEEE Trans. on Image Process.* **6**(11), 1530 (1997) [DOI: 10.1109/83.641413].
- M. Cesaria, A.P. Caricato, M. Martino. Realistic absorption coefficient of ultrathin films. *J. Opt.* **14**, 105701 (2012).
- І.М. Болеста, А.В. Бородчук, О.О. Кушнір, І.І. Колич, І.І. Сиворотка. Морфологія та спектри поглинання ультратонких плівок срібла. *Журнал фізичних досліджень* **15**, 4703-1 (2011).
- M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 2000).
- І.М. Болеста, О.О. Кушнір. AFM microscopy and optical studies for the shape of particles in ultra thin silver films. *Ukr. J. Phys. Opt.* **13**, 165 (2012) [DOI: 10.3116/16091833/13/3/165/2012].
- В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, 2010).
- S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
- N. Metropolis, S. Ulam. The monte carlo method. *J. Amer. Statistical Assoc.* **44**, 335 (1949) [DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310].
- І.М. Болеста, А.В. Бородчук, А.А. Кушнір, І.І. Колич, І.І. Сиворотка. Morphology and absorption spectra of ultra-thin films of silver. *J. Phys. Studies* **15**, 4703 (2011).
- G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908) [DOI: 10.1002/andp.19083300302].

Одержано 03.05.16

*I.M. Bolesta, M.M. Vakiv,
V.G. Haiduchok, I.I. Kolych, A.A. Kushnir,
I.M. Rovetsky, Yu.M. Furgala*

PLASMON ABSORPTION BY SILVER NANOPARTICLES ON LiNbO₃ SURFACE

S u m m a r y

The morphology and optical spectra of silver nanoparticles sputtered onto lithium niobate substrates have been studied. Silver films with small mass thicknesses (from 0.5 to 3.0 nm) are found to form oblate spheroidal (disk-like) nanoparticles on the LiNbO₃ surface, with a radius of about 7 nm and a height of about 1.2 nm. The corresponding absorption spectra contain a band with a maximum at 520–640 nm, which is associated with the excitation of nanospheroid's plasmon mode. The location of the plasmon resonance maximum is found to depend on the sign of the lithium niobate surface charge, being equal to 564 nm for the positively charged surface and to 587 nm for the negatively charged one. A mechanism for the explanation of this dependence is proposed.