

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СПЕКТРЫ ЭКСТИНКЦИИ В ТОНКИХ ВОЛНОВОДНЫХ ПЛЕНКАХ AgCl-Ag

**В. К. Милославский, Л. А. Агеев, В. М. Резникова**

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,  
Украина*

Поступила в редакцию 28. 02. 2014

Приведены результаты экспериментального и теоретического исследования спектров экстинкции пленок AgCl-Ag с толщиной, необходимой для возбуждения предельной волноводной TE<sub>0</sub>-моды при облучении поляризованным лазерным светом  $\lambda_0 = 407$  нм. Последовательно были исследованы спектры до и после облучения пленок. В каждом из двух случаев рассчитаны спектры пропускания и поглощения пленки с помощью формул, использующих модель эффективной диэлектрической проницаемости. Установлено, что спектр экстинкции состоит из двух слагаемых: спектра поглощения и спектра рассеяния. Показано, что после облучения спектр поглощения распадается на две полосы, которые различаются по дисперсии и форме и определяют дихроизм. Объяснен низкочастотный сдвиг спектрального провала в спектре рассеяния относительно провала в экспериментальном спектре экстинкции.

**Ключевые слова:** фоточувствительная волноводная пленка; лазерный пучок; линейная поляризация; спектр экстинкции; спектр поглощения; дихроизм; эффективная диэлектрическая проницаемость.

## ФОТОІНДУКОВАНІ СПЕКТРИ ЕКСТИНКЦІЇ В ТОНКИХ ХВИЛЕВОДНИХ ПЛІВКАХ AgCl-Ag

**В. К. Милославський, Л. О. Агєєв, В. М. Резнікова**

Приведені результати експериментального і теоретичного дослідження спектрів екстинкції плівок AgCl-Ag з товщиною, необхідною для збудження граничної хвильоводною TE<sub>0</sub>-моди при опроміненні поляризованим лазерним світлом з  $\lambda_0 = 407$  нм. Послідовно були досліджені спектри до і після опромінення плівок. У кожному з двох випадків розраховані спектри пропускання і поглинання плівки за допомогою формул, що використовують модель ефективної діелектричної проникності. Встановлено, що спектр екстинкції складається з двох доданків: спектру поглинання та спектру розсіяння. Показано, що після опромінення спектр поглинання розпадається на дві смуги, які розрізняються по дисперсії і формі і визначають дихроїзм. Пояснено низькочастотний зсув спектрального провалу в спектрі розсіяння відносно провалу в експериментальному спектрі екстинкції.

**Ключові слова:** фоточутлива хвильоводна плівка; лазерний пучок; лінійна поляризація; спектр екстинкції; спектр поглинання; дихроїзм; ефективна діелектрична проникність.

## PHOTOINDUCED EXTINCTION SPECTRA IN THE THIN WAVEGUIDE AgCl-Ag FILMS

**V. K. Miloslavsky, L. A. Ageev, V. Rieznikova**

The results of experimental and theoretical research of extinction spectra of the AgCl-Ag films with thickness required for the excitation of marginal TE<sub>0</sub>-mode when irradiated with polarized laser light with  $\lambda_0 = 407$  nm. The spectra were investigated before and after irradiation of the films correspondingly. In each of the two cases the absorbance and transmittance spectra of the film were calculated by the formula using the model of the effective dielectric permittivity. It is established that the range of extinction consists of two components: the absorption and scattering spectra. It is shown that after the radiation the absorption spectrum is divided into two bands, which differ by the dispersion and the form and they determine the dichroism. The low-frequency spectral shift of the minimum of the scattering spectrum is explained relative to the minimum of the experimental spectra of extinction.

**Keywords:** photosensitive waveguide film; laser beam; linear polarisation; spectrum of extinction; absorption spectrum; dichroism; effective dielectric permittivity.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия возник интерес к изучению оптических свойств тонкопленочных периодических наноструктур металлов и полупроводников, содержащих дырки субмикронного размера, чему способствовала техника электроннолучевой литографии.

При исследовании спектров таких структур [1—3] обнаружено аномально высокое пропускание резонансного типа, находящееся в противоречии с ранней теорией дифракции света на субмикронных отверстиях [4].

Разнообразие спектров и их резонансный характер вызвал дискуссию в научной литературе относительно причин аномального пропускания. По одним данным основной причиной является возбуждение поверхностных поляритонов на границах металлического слоя [3], по другим — аномальное пропускание связано с формированием регулярных эваносцентных дифракционных волн периодическими структурами [5].

Изучению спектров периодических наноструктур в поляризованном свете уделено меньше внимания. Отметим работу [6], в которой исследованы структуры, состоящие из дырок эллиптической формы.

С другой стороны поляризованные спектры и связанный с ними дихроизм были обнаружены в начале прошлого столетия Вейгертом [7] в галогенидах серебра, окрашенных гранулярным Ag и облученных поляризованным светом.

Традиционно возникновение анизотропных структур также связывалось с формированием гранул в виде сфероидов, однако, микрофотографии металлических пленок, приготовленных после удаления AgHal из облученных образцов указывают на связь дихроизма в них с образованием коротких цепочек из сферических гранул Ag, ориентированных поляризованным светом [8].

В последующих исследованиях пленок AgCl-Ag, облученных поляризованным лазерным светом, было обнаружено возникновение в них периодических структур (ПС), период которых непосредственно связан с возбужденными в пленке AgCl волноводными  $TE_m$  и  $TM_m$  модами [9, 10]. Установлено, что появление ПС определяется выделением

гранул Ag в минимумах интерференционной картины, сформированной падающим пучком и рассеянными в пленке волноводными модами и последующим их ростом за счет положительной обратной связи.

Недавно появились исследования оптических спектров сходных образований: двумерная или одномерная периодическая металлическая наноструктура на поверхности планарного волновода [11, 12]. В отличие от ПС в светочувствительных пленках, метод приготовления структур в указанных работах существенно иной. Поэтому представляет интерес изучение спектров пропускания ПС, приготовленных в пленках AgCl-Ag, и их сравнение с результатами работ [11, 12].

В [13] приводятся результаты исследования спектров пропускания в поляризованном свете пленок AgCl-Ag, облученных линейно поляризованным лазерным пучком от полупроводникового лазера с  $\lambda_0 = 407$  нм. Как и в работе [11], обнаружено увеличение пропускания в районе  $\lambda_0$ . Проведено качественное обсуждение спектров и получены электронные микрофотографии пленок Ag, освобожденных от AgCl. Однако, представляет интерес подробное теоретическое обсуждение спектров, что сделано в настоящей работе.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследованы образцы AgCl-Ag с толщиной, близкой к толщине отсечки  $h_0$  волноводной моды  $TE_0$  в планарном волноводе AgCl для  $\lambda_0 = 407$  нм:

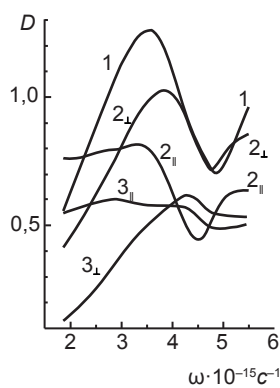
$$h_0 = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{n^2 - n_s^2}} \cdot \arctg \sqrt{\frac{n_s^2 - 1}{n^2 - n_s^2}}, \quad (1)$$

где  $n = 2,18$  — показатель преломления AgCl,  $n_s = 1,53$  — подложка (стекло типа К-8), вторая граница волновода — воздух. Расчет по (1) дает  $h_0 = 27$  нм. Пленка AgCl необходимой толщины приготавливалась методом вакуумного напыления заданной массы  $M$  при расстоянии между плоским молибденовым испарителем и подложкой  $r = 15$  см.

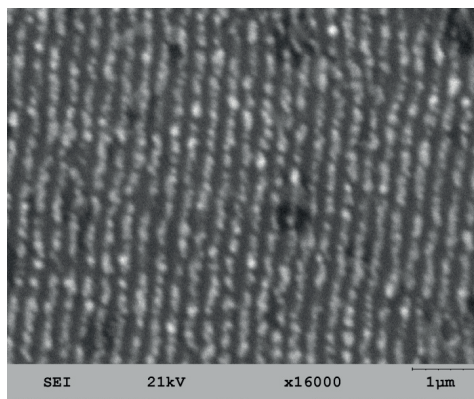
Масса  $M$  рассчитывалась по известной формуле  $h_M = M / (\pi r \cdot \rho)$  при условии  $h_M \leq h_0$  ( $\rho$  — плотность напыляемого вещества).

Приготовленная пленка имела толщину немного (не более 2 нм) меньше  $h_0$ . Двуслойник AgCl-Ag получали после напыления на AgCl тонкой ( $\approx 8$  нм) пленки Ag.

Спектры экстинкции, представленные на (рис. 1а) как зависимости  $D(\omega)$ , измерялись на спектрофотометре СФ-26 в интервале  $\lambda = 340\text{—}1000$  нм.



а



б

Рис. 1. а — измеренные спектры экстинкции (1, 2, 3); 1 — до облучения;  $2_{\perp||}$  — поляризованные спектры после облучения, измерения при  $E \perp E_0$  и  $E \parallel E_0$ ;  $3_{\perp||}$  — поляризованные спектры после фиксирования; б — микрофотография ПС

Установлено, что спектр оптической плотности  $D = -\ln T$  ( $T$  — коэффициент пропускания) имеет резонансный характер из-за гранулярной структуры пленки Ag. Затем образец облучался при нормальном падении линейно поляризованным (вектор поляризации  $E_0$ ) пучком от полупроводникового лазера. Мощность непрерывного пучка  $\approx 90$  мВт.

Облучение проводилось в течении нескольких минут. Возникновение ПС контролировалось по появлению дифрагированных пучков (дифракция  $TE_0$ -моды за счет развития ПС). Симметричные дифрагированные

пучки распространяются вдоль границы пленка — подложка, их интенсивность зависит от поляризации падающего пучка. При исходной поляризации интенсивность максимальна и пучки гаснут при повороте поляризации на  $90^\circ$ .

После облучения спектры измерялись в поляризованном свете  $E$ . Поляризация  $E \parallel E_0$  и  $E \perp E_0$  устанавливалась с помощью призмы Глана—Томсона, помещенной на выходной щели СФ-26. Измеренные спектры (кривые  $2_{\perp||}$ ) отличаются по положению максимумов и полуширине и соответствуют дихроизму, который зависит от  $\omega$  по величине и по знаку. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 исследована структура пленки Ag, которая остается на подложке после удаления AgCl с помощью фиксажа (раствор гипосульфита). После фиксирования, до исследований в микроскопе, был измерен и спектр поглощения. Установлено, что после фиксирования поляризация полос поглощения (дихроизм) сохраняется (кривые  $3_{\perp||}$ ), но их положение и форма изменяются. Этот факт косвенно свидетельствует о том, что до удаления AgCl серебро в результате облучения перемещается главным образом на подложку. Перенос гранулярного Ag на подложку подтверждается и экспериментом. Если на фиксированный образец вновь нанести исходный слой AgCl, то спектры в двух поляризациях восстанавливаются по дисперсии и несколько отличаются от исходных только по  $D$ .

Снимок ПС с помощью сканирующего микроскопа (рис. 1, б) получен после нанесения на пленку Ag тонкого слоя Al, который обеспечил необходимую электропроводность при сохранении контрастности структуры ПС. Видно, что ПС по структуре близка к тонкой дифракционной решетке. Точное значение ее периода  $d = 266 \pm 0,3$  нм получено из дифракционных измерений и соответствует масштабу на рис. 1, б

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Прежде всего дадим теоретическое описание спектра исходного образца (рис. 1а, кривая 1). При его анализе мы предположили,

что Ag не только осаждается на поверхность AgCl, но также частично проникает внутрь пленки с образованием мельчайших частиц Ag с определенной концентрацией. Для теоретических расчетов композицию AgCl-Ag будем считать оптически однородной и описывать ее с помощью модели эффективной диэлектрической проницаемости (ЭДП)  $\epsilon_{eff}$ . Используем известную формулу Максвелла—Гарнета [14, 15]:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_0}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_0} = q \cdot \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{\epsilon' + 2\epsilon_0}, \quad (2)$$

которая позволяет вычислить  $\epsilon_{eff}$  объекта, содержащего мельчайшие металлические частицы, окруженные прозрачной средой с проницаемостью  $\epsilon_0$ . Здесь  $\epsilon' = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  — комплексная проницаемость свободных электронов в металлической грануле,  $q$  — фактор заполнения среды частицами металла.

Формула (2) дает удовлетворительное описание спектров при малых  $q < 0,3$  [14], в противном случае для расчета  $\epsilon_{eff}$  применяются другие формулы [15, 16]. В нашем случае при толщинах Ag (8 нм) и AgCl (27 нм), которые определяются массовыми толщинами, получаем  $q \leq 0,3$ , что указывает на возможность применения (2). При  $q < 0,2$  квадратичными слагаемыми по  $q$  в формуле (2) можно пренебречь и она упрощается:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 \left[ 1 + q - 6q\epsilon_0 \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_0 - i\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_0)^2 + \epsilon_0^2} \right]. \quad (3)$$

Применимость (3) для расчетов основано на предположении, что значительная часть крупных гранул Ag расположена на поверхности а не внутри AgCl и поэтому реальное  $q < 0,2$ .

Измерения спектра и расчет  $\epsilon_{eff}$  проведен в интервале частот  $\omega < \omega_{пор}$ , где  $\omega_{пор} \approx 5,9 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  — пороговая частота междузонных переходов для Ag [17, 18]. Заметим, что дальше в тексте используем сокращенную форму записи частот  $\omega$ : будем давать только значащие цифры, опуская порядок ( $10^{15}$ ) и размерность ( $\text{с}^{-1}$ ). При отмеченном условии, из теории свободных электронов следует, что:

$$\epsilon_1 = \epsilon_m - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \cdot \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (4a, б)$$

где  $\omega_p = \sqrt{(4\pi N e^2) / m}$  — плазменная частота,  $N$  — концентрация,  $e$ ,  $m$  — заряд и масса электронов;  $\epsilon_m$  — зависящий от  $\omega$  вклад в  $\epsilon_1$  от полосы междузонных переходов при  $\omega < \omega_{пор}$ . Для Ag  $\omega_p = 13,3$ , дисперсия  $\epsilon_m(\omega)$  представлена в [17].

В отличие от массивного Ag, где частота рассеяния электронов  $\gamma \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , величина  $\gamma$  в частицах Ag диаметром около 10 нм существенно больше из-за рассеяния электронов на поверхности и дефектах гранул. Максимум полосы поглощения  $\omega_{max}$  в малых сферических частицах должен быть расположен на частоте Фрелиха [14]:

$$\omega_F = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_m + 2\epsilon_0}}, \quad (5)$$

по данным [18],  $\epsilon_m = 4$ ,  $\epsilon_0$  — проницаемость окружающей среды (AgCl); значения  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_0$  выбираются для  $\omega = \omega_{max}$  ( $\omega_{max}$  — положение максимума оптической плотности), при этом получаем  $\omega_F = 3,72$ , т. е. величину, близкую к  $\omega_{max} = 3,66$ . Этот факт свидетельствует о существовании в AgCl мельчайших частиц Ag.

Возможной причиной проникновения частиц Ag внутри AgCl является ионизация атомов Ag под действием теплового излучения, возникающего от раскаленного испарителя в процессе напыления Ag.

Электроны в результате термодиффузии проникают в пленку AgCl и захватываются в ней ловушками. Локализованные электроны вытягивают своим полем ионы  $\text{Ag}^+$  и образуются нейтральные атомы Ag, накопление которых создает частицы Ag. Сходный процесс возникновения частиц Ag внутри кварцевого стекла был обнаружен в [18] при облучении пленки Ag на поверхности стекла тепловым излучением от  $\text{CO}_2$  лазера.

Применение формул (3), (4) связано с определенными трудностями, т. к. они содержат неопределенные величины: фактор заполнения  $q$  и полуширину  $\gamma$ . Известно [15], что  $\gamma$  в нанометровых частицах больше, чем в массивном металле, из-за рассеяния электронов на поверхности частиц и дефектах и



может быть порядка  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Определение  $q$  невозможно с помощью микрофотографии, т. к. AgCl разлагается под действием электронного пучка в микроскопе. Так как пленка AgCl-Ag содержит также крупные частицы Ag, приводящие к заметному рассеянию света, то по пропусканию образца измеряется спектр экстинкции, включающий в себя ослабление прошедшего пучка из-за рассеяния.

Грубая оценка  $q \leq 0,3$  по отношению массовых толщин говорит о возможности применения ф. (4). Однако, для лучшего согласия расчета спектра с данными опыта следует варьировать  $q$ . Поэтому была использована модель фотонного кристалла [19], позволяющая не только найти  $q$  но и радиус гранул  $a$ . Сделано предположение, что сферические гранулы Ag расположены на пересечении ребер элементарной ячейки кубического кристалла и погружены в AgCl. Фактор  $q$  в этом случае вычисляется по формуле:

$$q = \frac{V_{\text{Ag}}}{l^3 - V_{\text{Ag}}}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{Ag}}$  — объем сферической гранулы,  $l = 27 \text{ нм}$  — длина ребра ячейки. Для вычисления  $q$  радиус  $a$  является единственным варьируемым параметром. Расчет по (6) показывает, что при  $a < 7 \text{ нм}$  фактор  $q < 0,06$ , что противоречит оценке по микрофотографии (рис. 1, б). Напротив, при  $a > 9 \text{ нм}$  частицы сближаются и, как будет показано ниже, сближение приводит к сильному отклонению собственной частоты колебаний плазмы в них от  $\omega_F$  из-за дипольного взаимодействия с полями соседних гранул. Таким образом, можно ограничить интервал  $a$  значениями от 7 до 9 нм. В этом интервале  $q = 0,08; 0,12; 0,19$ , что ограничивает выбор  $q$  для лучшего согласия расчета с данными опыта. Кроме выбора  $q$  следует также провести варьирование величины  $\gamma$  от  $10^{14} \text{ с}^{-1}$  до нескольких единиц порядка  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ , что является характерным интервалом для нанометровых частиц. После нахождения оптимальных значений  $q$  и  $\gamma$  проведен расчет  $\varepsilon_{\text{eff}}$  оптических констант  $n$ ,  $\chi$  и коэффициента поглощения  $K = \frac{\omega \cdot \varepsilon_{2\text{eff}}}{c \cdot n}$ .

Для расчета спектров  $T$  и  $D$  следует также учесть отражение света на границах пленка-воздух и пленка-подложка. Пропускание слоя при этом вычисляется по формуле:

$$T = (1 - R) \cdot \exp(-K \cdot h), \quad (7)$$

где  $h = 35 \text{ нм}$  — толщина слоя AgCl-Ag;  $R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$  — коэффициент отражения от передней границы.

Величиной  $R$  на задней границе можно пренебречь из-за близости показателей преломления слоя и подложки.

Расчет спектра поглощения (рис. 2а, 2) проведен в интервале  $\omega = 2—5,5$  с учетом дисперсии  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon_0$  при среднем значении  $q = 0,13$  и  $\gamma = 1,75 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитанный максимум полосы расположен при  $\omega = 3,75$  и близок к частоте Фрелиха. Контур полосы асимметричен с более пологим низкочастотным склоном.

Рассчитанный максимум  $D = 0,65$  в два раза ниже измеренного значения  $D_{\text{max}} = 1,25$  (рис. 2а, 1). Разность спектров экстинкции (1) и поглощения (2) дает сложную кривую (3) спектра рассеяния света с максимумом при  $\omega = 3,1$  и минимумом при  $\omega = 4,5$ . Сходные спектры рассеяния наблюдались в коллоидных растворах серебра [14].

После облучения исходной пленки AgCl-Ag в ней формируется ПС за счет рассеяния волноводных  $\text{TE}_0$ -мод. На микрофотографии фиксированной пленки (рис. 1 б) видно, что ПС представляет собой планарную решетку, состоящую из вытянутых вдоль  $E_0$  цепочек, разделенных периодом решетки  $d = 266 \text{ нм}$ . Цепочки локализованы на поверхности подложки, что свидетельствует о большом числе и эффективности на границе с подложкой электронных ловушек по сравнению с числом ловушек в самой пленке AgCl.

Об образовании цепочек на поверхности подложки в процессе облучения свидетельствует также восстановление спектра экстинкции после повторного напыления на фиксированный образец слоя AgCl. Анализ микрофотографии дает средний радиус гранул в цепочке  $a = 35 \text{ нм}$  и среднее расстояние между гранулами  $b = 100 \pm 10 \text{ нм}$ .

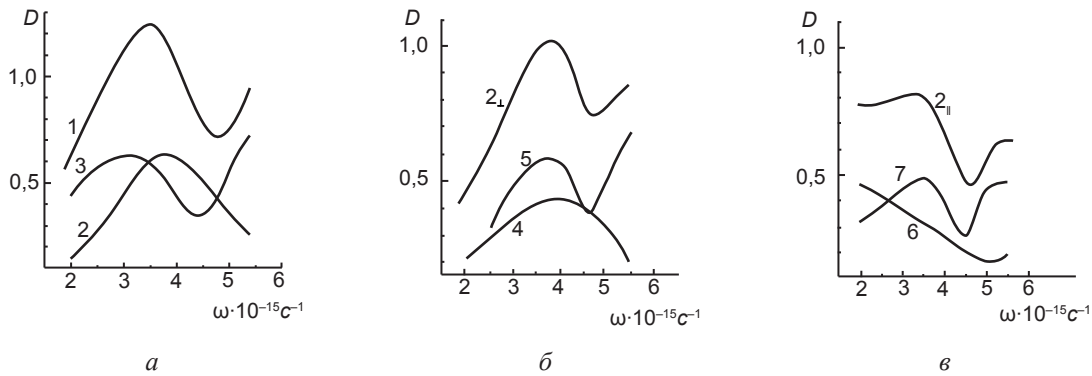


Рис. 2. а) 1 — измеренный спектр необлученной пленки; 2 — расчетный спектр поглощения; 3 — спектр рассеяния; б) — после облучения, измеренный спектр  $2_{\perp}$ ; 4 — расчетный спектр поглощения, 5 — спектр рассеяния; в) — после облучения, измеренный спектр  $2_{\parallel}$ ; 6 — расчетный спектр поглощения, 7 — спектр рассеяния

Увеличение радиуса гранул в цепочках по сравнению с  $a \approx 9$  нм в исходной пленке не удивительно, т. к. локализация гранул на подложке происходит, как упоминалось, в минимумах интерференции, созданной падающим пучком и предельной  $TE_0$ -модой.

Спектры, измеренные при нормальном падении поляризованного измерительного пучка с поляризациями  $E \perp E_0$  и  $E \parallel E_0$  показывают (рис. 1а,  $2_{\perp \parallel}$ ), что после образования ПС полоса экстинкции (1) исходного образца расщепляется на две полосы с максимумами при  $\omega \approx 3,78$  для  $E \perp E_0$  и  $\omega \approx 3,2$  для  $E \parallel E_0$ . Полосы отличаются между собой не только положением но и формой.

Для расчета характеристик поляризованных полос и их спектрального положения использована модель изолированной линейной цепочки, изложенная в работе [20]. Цепочка состоит из периодически расположенных вдоль  $E_0$  сферических гранул Ag радиуса  $a$  с расстоянием между ними  $b$ .

Предположено, что частота плазменных колебаний в каждой отдельной грануле определяется не только частотой Фрелиха, но испытывает изменение из-за дополнительного воздействия светового поля от ближайших соседних гранул. Поляризация этого поля зависит от поляризации светового поля измерительного пучка. Из формул, выведенных в [20], следует, что новые частоты колебаний равны:

$$\omega_{\perp} = \omega_F \sqrt{1 + 2 \left(\frac{a}{b}\right)^3} \text{ и } \omega_{\parallel} = \omega_F \sqrt{1 - 4 \left(\frac{a}{b}\right)^3}. \quad (8)$$

С учетом  $\omega_F = 3,72$  для изолированных

гранул Ag и по отношению  $(a/b) = 0,35$ , найденному по микрофотографии, из (8) следуют собственные частоты плазмонов в гранулах цепочки  $\omega_{\perp} = 3,86$  и  $\omega_{\parallel} = 3,38$ .

Из вычислений следует, что предложенная модель правильно предсказывает сдвиг собственных частот плазмонов и близкую величину расщепления полос экстинкции. Однако, вычисленные величины  $\omega_{\perp}$  и  $\omega_{\parallel}$  систематически завышены по сравнению с данными эксперимента. По-видимому, также как и для спектра исходной пленки, этот факт следует объяснить существенным вкладом рассеяния в спектр экстинкции, отличием экстремумов в спектре рассеяния от положения максимумов в спектре поглощения [21].

Отметим также, что в отличие от предложенной модели реальные цепочки, как видно из фотографии, имеют разброс по расстоянию между гранулами и, как следствие, разброс собственных частот. Разброс ведет к неоднородному уширению спектров экстинкции. Учет неоднородного уширения представляет собой специальную проблему и в данной работе не проводится.

Для анализа формы и интенсивности полос поглощения и их спектра в [20] дано уравнение, учитывающее действие на заданную гранулу в цепочке не только светового поля измерительного пучка, но и выше упомянутого поляризованного поля от соседних гранул.

Решением этого уравнения является комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  электронов в сферических гранулах

линейной цепочки. При поляризации измерительной волны  $E \perp E_0$  действительная и мнимая компоненты  $\varepsilon$  имеют вид:

$$\varepsilon_{\perp,1} = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_0\omega_p^2 \cdot (\omega_{\perp}^2 - \omega^2)}{(\varepsilon_m + 2\varepsilon_0) \cdot \left[ (\omega_{\perp}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2 \right]}, \quad (9 \text{ а})$$

$$\varepsilon_{\perp,2} = \frac{3\varepsilon_0\omega_p^2 \cdot \gamma \cdot \omega}{(\varepsilon_m + 2\varepsilon_0) \cdot \left[ (\omega_{\perp}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2 \right]}. \quad (9 \text{ б})$$

При  $E \parallel E_0$  имеем сходные формулы при замене  $\omega$  на  $\omega_{\parallel}$ . При выводе этих формул предполагается отсутствие взаимодействия между полями соседних цепочек из-за большого интервала ( $d = 266$  нм) между ними. Формулы (9) можно обобщить на случай различия частот рассеяния электронов при  $E \perp E_0$  и  $E \parallel E_0$  ( $\gamma_{\perp} \neq \gamma_{\parallel}$ ).

При расчетах спектров пропускания  $T$  и оптической плотности  $D$  следует учесть, что в сформированной ПС узкие цепочки разделены широкими слоями прозрачного AgCl. Поэтому следует ввести фактор заполнения гранулами  $q$  всей ПС, а также ввести комплексную эффективную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff,1} - i\varepsilon_{eff,2}$  всей структуры. Ее компоненты при  $E \perp E_0$  равны:

$$\varepsilon_{eff,\perp,1} = \varepsilon_0(1 - q) + \varepsilon_{\perp,1} \cdot q \text{ и } \varepsilon_{eff,\perp,2} = \varepsilon_{\perp,2} \cdot q. \quad (10)$$

При  $E \parallel E_0$  имеем сходные формулы. Фактор  $q$  после удаления AgCl в фиксаже равен  $0,06 \pm 0,01$ . Однако, нужно учесть, что при фиксировании часть гранул удаляется.

На это указывает некоторое понижение (на  $\Delta D \approx 0,15$ ) максимумов полос экстинкции после повторного напыления AgCl на фиксированный слой, хотя после напыления спектр восстанавливается по форме и положению максимумов. Поэтому для расчета  $\varepsilon_{eff}$  и спектра оптической плотности была взята увеличенная величина  $q = 0,08$ .

Расчет спектров проведен для двух поляризаций (рис. 2б, в). Также, как и ранее величина  $T$  рассчитывалась с учетом потерь измерительной волны на отражение по формулам (7) видоизмененным для поляризованного света. Коэффициенты отражения

$R_{\perp,\parallel}$  и поглощения  $K_{\perp,\parallel}$  найдены с помощью эффективных оптических констант  $n_{eff}$ ,  $\chi_{eff}$  вычисленных по найденным  $\varepsilon_{eff,\perp}$ ,  $\varepsilon_{eff,\parallel}$  (формулы (10) и сходные с ними). Для лучшего согласия с экспериментальными спектрами  $D_{\perp,\parallel}$  были использованы следующие величины: полуширины  $\gamma_{\perp} = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{\parallel} = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ; толщина слоя  $h = 35$  нм и вычисленные по частоте Фрелиха собственные частоты плазмонов  $\omega_{\perp,\parallel}$ . При расчетах учитывалась дисперсия  $\varepsilon_m(\omega)$ ,  $\varepsilon_0(\omega)$ . Результаты расчета спектров  $D(\omega)$ , связанных с поглощением, показаны кривыми (4) и (6).

Из рисунка б видно, что контур спектра (4) асимметричен, имеет более пологое коротковолновое крыло и полуширину примерно  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , что близко к экспериментальной величине  $\gamma$ . Максимум поглощения находится при  $\omega \approx 3,7$  и смещен относительно собственной частоты плазмона  $\omega_{\perp} = 3,86$ , вычисленной по (8), но ближе к  $\omega_{\max} \approx 3,8$  измеренного спектра. Кроме того, вычисленный максимум  $D_{\perp} = 0,4$  и значительно ниже высоты экспериментального спектра ( $D = 1,03$ ). Отсюда следует вывод: в экспериментальный спектр экстинкции вносит существенный вклад рассеяние света, аналогичное вкладу рассеяния в спектр экстинкции необлученного образца (рис. 2а).

Вычитание из измеренного спектра вычисленного спектра поглощения дает спектр (5), связанный с рассеянием света.

Видно, что оптическая плотность  $D_{\perp}$  рассеяния нелинейно растет в интервале частот  $\omega = 2—3,1$ , но при больших  $\omega$  имеет минимум на  $\omega = 4,6$ . Минимум появляется, также как и в спектре необлученной пленки, за счет возбуждения  $TE_0$ -моды т. к. толщина пленки близка к толщине отсечки моды.

Сходный, более слабый минимум в поляризации  $E \perp E_0$  был обнаружен и исследован в работах [22, 23].

При поляризации  $E \parallel E_0$  расчет выполнен по формулам, аналогичным (9), при замене в них  $\omega$  на  $\omega_{\parallel} = 3,38$  и полуширины  $\gamma_{\perp}$  на  $\gamma_{\parallel} = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Выбор новой частоты рассеяния связан с большей полушириной спектра наблюдаемой полосы  $D_{\parallel}(\omega)$  (рис. 2в, 2г). Расчет (кривая б) дает слабый максимум при  $\omega < 2$ , который существенно сдвинут

относительно экспериментального максимума, расположенного при  $\omega = 3,2$ . Вычисленная полоса монотонно спадает до  $\omega = 5$ . Некоторый подъем  $D_{\parallel}$  при больших  $\omega$  связан с учетом отражения при нахождении пропускаемого образца. Также, как и ранее, путем вычитания из спектра экстинкции спектра поглощения, найден спектр рассеяния (7).

Оптическая плотность в спектре рассеяния немонотонно растет от 0,3 до 0,5 в интервале частот  $\omega = 2-3,5$ , что характерно для сравнительно крупных частиц [21]. Однако, при частоте 4,5 наблюдается глубокий минимум с  $D_{\parallel} = 0,25$ . Заметим, что в этом случае минимум связан в основном с возбуждением  $TE_0$ -моды при дифракции поляризованной волны с вектором  $E \parallel E_0$  на ПС.

В случае, когда ПС не участвует в возбуждении  $TE_0$ -моды (исходный образец или измерения облученного образца при  $E \perp E_0$ ) и мода возбуждается из-за рассеяния света внутри пленки AgCl-Ag, глубина провала в спектре существенно меньше:  $D_{\min} \approx 0,3$  и 0,4 соответственно.

Остановимся на кратком анализе спектра экстинкции, измеренного после удаления AgCl в фиксаже. Как видно из рис. 1а,  $3_{\perp\parallel}$ , при  $E \perp E_0$  в спектре наблюдается полоса с максимумом при  $\omega = 4,5$  и  $D_{\perp} = 0,62$ , сдвинутая по частоте на 0,7 относительно полосы  $2_{\perp}$  в образце AgCl-Ag. Сдвиг в высокочастотную сторону и большая полуширина полосы могут быть связаны с двумя причинами: увеличением частоты Фрелиха из-за удаления AgCl и увеличением частоты рассеяния электронов в гранулах Ag. По формуле (8) сделана оценка  $\omega_F$  с учетом того, что сдвиг связан с увеличением резонансной частоты  $\Delta\omega_{\perp} = 0,7$ .

Оценка дала  $\omega_F = 4,46$  в отличие от ранее использованной величины  $\omega_F = 3,72$ . Причиной увеличения  $\omega_F$  является контакт гранул Ag с воздухом и подложкой после удаления AgCl. Эти среды имеют меньшие показатели преломления (1 и 1,53) по сравнению с AgCl (2, 18). В фиксированном образце сохраняется ПС с тем же периодом 266 нм, что и в пленке AgCl-Ag. Однако, в фиксированном образце дифракция нормально падающего измерительного пучка не приводит

к возбуждению предельной волноводной моды. В спектре не обнаруживается спектральный провал, близкий по частоте к частоте облучения и наблюдаемый в исходном и облученном образце AgCl-Ag. При поляризации  $E \parallel E_0$  в том же интервале частот полоса сильно размыта, по-видимому, из-за рассеяния света, и для ее анализа необходимо учитывать сильное неоднородное уширение. Только при  $\omega \approx 5$  намечается слабый минимум, вызванный дифракцией рассеянного излучения на ПС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе кратко изложены результаты экспериментального измерения спектров экстинкции пленок AgCl-Ag с толщиной, близкой к толщине отсечки предельной  $TE_0$ -моды [13]. Такой выбор толщины связан с возможностью формирования ПС поляризованным излучением полупроводникового лазера ( $\lambda_0 = 407$  нм).

После облучения, формирования ПС и ее фиксирования получена электронномикроскопическая фотография ПС. Анализ снимка подтвердил, что ПС имеет период 266 нм, который совпадает с расчетным значением  $d = \lambda_0/n_s$ , где  $n_s = 1,53$  — показатель преломления подложки.

Для интерпретации спектров экстинкции, измеренных до и после облучения, проведен расчет спектров оптической плотности  $D$ , связанных с поглощением света. Для вычисления спектра необлученной пленки использована модель эффективной диэлектрической проницаемости (ЭДП) и формула Максвелла-Гарнета. Вычисленный спектр имеет максимум при частоте Фрелиха, близкий к экспериментальному максимуму. Однако, высота максимума по  $D$  ниже экспериментальной, что указывает на существенный вклад рассеяния в измеренный спектр.

После облучения поляризованным лазерным пучком  $E_0$  исходная полоса расщепляется на две, измеренные в поляризациях  $E \perp E_0$  и  $E \parallel E_0$ , с максимумами при  $\omega_{\perp} > \omega_{\parallel}$ .

Микрофотография показывает, что ПС состоит из узких линейных цепочек, вытянутых вдоль  $E_0$ , разделенных периодом 266 нм и состоящих из гранул Ag. При расчетах



использована модель изолированной цепочки, состоящей из сферических гранул Ag. По формулам, выведенным в [20] и использованным в данной работе, найдены собственные частоты колебаний плазмонов в гранулах  $\omega_{\perp\parallel}$ , достаточно близкие к экспериментальным.

Используя найденное значение ЭДП для всей ПС, вычислены спектры оптических плотностей  $D_{\perp\parallel}$  для поглощения. Вычитанием спектров поглощения из измеренных спектров экстинкции, найдены спектры рассеяния света. В спектрах рассеяния обнаружены спектральные провалы, отсутствующие в спектрах поглощения и экспериментально обнаруженные ранее [22] в пленках AgCl-Ag, облученных пучками от газовых лазеров.

Во введении отмечено, что наиболее близкими к данной работе являются публикации [11, 12]. В них проведено экспериментальное и теоретическое исследование спектров экстинкции периодических наноструктур (ПС), находящихся на волноводном слое на прозрачной подложке.

Однако, имеются различия наноструктур и спектров в данной работе и статьях [11, 12]. В [11] ПС являются 2D структурами из частиц золота, в [12] — структурами являются тонкие нанонити золота в виде 1D решетки. В [12] спектры измерены в одной поляризации измерительного пучка, в [12] — в двух поляризациях.

В данной работе изучены спектры исходного образца и после его облучения поляризованным светом, который формирует самонастраивающуюся на волноводную моду ПС.

После облучения спектры измерены в двух поляризациях. Они дают дихроизм и другие спектральные особенности. С помощью формул, приведенных в тексте и в работе [20] рассчитаны спектры поглощения для двух поляризаций. Вычитанием рассчитанных спектров из измеренных спектров экстинкции найдены спектры рассеяния и обнаружен сдвиг спектрального провала в низкочастотную сторону. Для сравнения укажем, что в [12] рассчитаны спектры экстинкции с помощью матрицы рассеяния [23], не содержащей подгоночных параметров, однако, не учтено рассеяние электронов в нанонитях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., Wolff P. A. Extraordinary optical transmission sub-wavelength hole arrays // *Nature*. — 1998. — No. 391. — P. 667—669.
2. Lezec H. J., Thio T. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays // *Optics Express*. — 2004. — Vol. 12, No. 16. — P. 3629—3651.
3. Майер С. А. Плазмоника: теория и приложения. — М. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. — 296 с.
4. Bethe H. A. Theory of diffraction by small holes // *Phys. Rev.* — 1944. — Vol. 66. — P. 163—183.
5. Strel'niker Y. M. Theory of optical transmission through elliptical nanohole arrays // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 76, 085409. — P. 1—6.
6. DiMaio J. R., Balloto J. Polarization dependent transmission through subwavelength anisotropic aperture arrays // *Optics Express*. — 2006. — Vol. 14, No. 6. — P. 2380—2384.
7. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 400 с.
8. Агеев Л. А., Милославский В. К., Шкляревский И. Н. Эффект Вейгерта в гранулярных пленках Ag-AgI // *Опт. и спектр.* — 1976. — Т. 40, № 6. — С. 1024—1029.
9. Агеев Л. А., Милославский В. К. Свойства фотоиндуцированной в тонких пленках AgCl-Ag дифракционной ТЕ-решетки // *ЖТФ*. — 1984. — Т. 54, № 5. — С. 888—895.
10. Ageev L. A., Miloslavsky V. K. Photoinduced effects in light-sensitive films // *Optical Engin.* — 1995. — Vol. 34, No. 4. — P. 960—972.
11. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction // *Phys. Rev. Letters*. — 2001. — Vol. 86, No. 20. — P. 4688—4691.
12. Гиппиус Н. А., Тиходеев С. Г., Крист А., Куль Й. Гиссен Плазмон-волноводные поляритоны в металлодиэлектрических фотонно-кристаллических слоях // *ФТТ*. — 2005. — Т. 47, № 1. — С. 139—143.
13. Агеев Л. А., Милославский В. К., Маковецкий Е. Д., Волосенко В. М. Периодические структуры, образованные наночастицами Ag в волноводной пленке AgCl-Ag под действием фиолетового лазерного излучения // *ЖПС*. — 2013. — Т. 80, № 3. — С. 403—408.
14. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. — М.:

- Мир, 1986. — 664 с.
15. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства наноконструкций на основе пористых систем // УФН. — 2007. — Т. 177, № 6. — С. 619—638.
  16. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters-Springer Series, 1995. — 535 p.
  17. Милославский В. К., Яровая Р. Г. О дисперсии диэлектрической постоянной металлов у длинноволнового края квантового поглощения // Опт. и спектр. — 1966. — Т. 21, № 6. — С. 708—714.
  18. Агеев Л. А., Милославский В. К., Маковецкий Е. Д. Окрашивание кварцевого стекла нанометровыми частицами серебра // Опт. и спектр. — 2007. — Т. 102, № 3. — С. 489—495.
  19. Sakoda K. Optical properties of photonic crystals. — Springer Series, 2004. — 253 p.
  20. Miloslavsky V. K., Ageev L. A., Makovetsky E. D., Maskevich S. A. Optical properties of nanostructures // Functional Materials. — 2008 — Vol. 15, No. 3. — P. 313—331.
  21. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. — М.: ИИЛ, 1961. — 536 с.
  22. Агеев Л. А., Милославский В. К., Нуреддин Ассаад // Опт. и спектр. — 1988. — Т. 65, № 1. — С. 147—154.
  23. Tikhodeev S. G., Yablonskii A. L., Muljarov E. A., Gippius N. A., Ishihara T. Quasi-guided modes and optical properties of photonic crystal slab // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66, 045102. — P. 1—17.
  - aperture arrays // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, No. 6. — P. 2380—2384.
  7. Mejklyar P. V. Fizicheskie processy pri obrazovanii skrytogo fotograficheskogo izobrazheniya. — М.: Nauka, 1972. — 400 p.
  8. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Shklyarevskij I. N. Effekt Vejgerta v granulyarnyh plenkah Ag-AgI // Opt. i spektr. — 1976. — Vol. 40, No. 6. — P. 1024—1029.
  9. Ageev L. A., Miloslavskij V. K. Svoystva fotoinducirovannoj v tonkih plenkah AgCl-Ag TE-reshetki // ZhTF. — 1984. — Vol. 54, No. 5. — С. 888—895.
  10. Ageev L. A., Miloslavsky V. K. Photoinduced effects in light-sensitive films // Optical Engin. — 1995. — Vol. 34, No. 4. — P. 960—972.
  11. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction // Phys. Rev. Letters. — 2001. — Vol. 86, No. 20. — P. 4688—4691.
  12. Gippius N. A., Tikhodeev S. G., Krist A., Kul' J. Gissen Plazmon-volnovodnye polyaritony v metallodielektricheskikh fotonno-kristallicheskikh sloyah // FTT. — 2005. — Vol. 47, No. 1. — P. 139—143.
  13. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Makovetskiy E. D., Volosenko V. M. Periodicheskie struktury, obrazovannye nanochasticami Ag v volnovodnoj plenke AgCl-Ag pod dejstviem fioletovogo lazernogo izlucheniya // ZhPS. — 2013. — Vol. 80, No. 3. — P. 403—408.
  14. Boren K., Hafmen D. Pogloschenie i rasseyanie sveta malymi chasticami. — М.: Mir, 1986. — 664 p.

## LITERATURA

1. Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., Wolff P. A. Extraordinary optical transmission sub-wavelength hole arrays // Nature. — 1998. — No. 391. — P. 667—669.
2. Lezec H. J., Thio T. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays // Optics Express. — 2004. — Vol. 12, No. 16. — P. 3629—3651.
3. Majer S. A. Plazmonika: teoriya i prilozheniya. — М. — Izhevsk: NIC «Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika», 2011. — 296 p.
4. Bethe H. A. Theory of diffraction by small holes // Phys. Rev. — 1944. — Vol. 66. — P. 163—183.
5. Strelnik Y. M. Theory of optical transmission through elliptical nanohole arrays // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76, 085409. — P. 1—6.
6. DiMaio J. R., Balloto J. Polarization dependent transmission through subwavelength anisotropic
15. Golovan' L. A., Timoshenko V. Yu., Kashkarov P. K. Opticheskie svoystva nanokompozitov na osnove poristykh sistem // UFN. — 2007. — Vol. 177, No. 6. — P. 619—638.
16. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters-Springer Series, 1995. — 535 p.
17. Miloslavskij V. K., Yarovaya R. G. O dispersii dielektricheskoy postoyannoj metallov u dlinnovolnovogo kraja kvantovogo pogloscheniya // Opt. i spektr. — 1966. — Vol. 21, No. 6. — 708—714.
18. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Makovetskiy E. D. Okrashivanie kvarceвого стекла nanometrovymi chasticami serebra // Opt. i spektr. — 2007. — Vol. 102, No. 3. — P. 489—495.
19. Sakoda K. Optical properties of photonic crystals. — Springer Series, 2004. — 253 p.
20. Miloslavsky V. K., Ageev L. A., Makovetsky E. D., Maskevich S. A. Optical properties of nanostructures // Functional Materials. —

- 2008 — Vol. 15, No. 3. — P. 313—331.
21. Van de Hulst. Rasseyanie sveta malymi chasticami. — M.: IIL, 1961. — 536 с.
22. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Nureddin Assaad // Opt. i spektr. — 1988. — Vol. 65, No. 1. — P. 147—154.
23. Tikhodeev S. G., Yablonskii A. L., Muljarov E. A., Gippius N. A., Ishihara T. Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slab // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66, 045102. — P. 1—17.