

# Поляризационные характеристики поверхностного плазмонного резонанса в нанокластерных пленках SnO<sub>2</sub>

© В.С. Гриневич<sup>¶</sup>, Л.С. Максименко\*, И.Е. Матяш\*, О.Н. Мищук\*, С.П. Руденко\*,  
Б.К. Сердега\*, В.А. Смытына, Л.Н. Филевская

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65082 Одесса, Украина

\* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 11 апреля 2011 г. Принята к печати 16 апреля 2011 г.)

Методом поляризационной модуляции электромагнитного излучения исследованы особенности внутреннего отражения, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом в наноразмерных пленках, содержащих кластеры дефектного диоксида олова в диэлектрической матрице стехиометрического состава. В диапазоне длин волн  $\lambda = 400\text{--}1600$  нм измерены угловые и спектральные характеристики коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$  излучения  $s$ - и  $p$ -поляризации и их поляризационной разности  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ . Полученные экспериментальные характеристики  $\rho(\theta, \lambda)$  ( $\theta$  — угол падения излучения) отражают особенности оптических свойств, связанные со структурой и морфологией пленок. Обнаружены поверхностные плазмон-поляритоны, а также локальные плазмоны, возбуждаемые  $s$ - и  $p$ -поляризованным излучением, определены их частотные и релаксационные свойства. Установлена структурная чувствительность методики исследования поверхностного плазмонного резонанса для пленок диоксида олова.

## 1. Введение

Актуальность задач по созданию и исследованию новых наноразмерных материалов оправдывается как фундаментальным интересом к их свойствам, так и открывающейся возможностью их применения в твердотельной электронике. Исследование наноразмерного оксида олова (SnO<sub>2</sub>), в частности, мотивируется его многочисленными применениями как прозрачного электродного материала, газового датчика, катализатора окислительных процессов [1]. К перечню сфер приложения этих наноструктур следует добавить также и возможность управления световыми потоками в веществах, в которых наблюдаются эффекты поверхностных плазмонных резонансов (ППР).

Рабочая модель объекта исследований (пленки двуокиси олова) формировалась с учетом специфики его поверхности, определяемой двойственной валентностью Sn. Именно эта особенность обеспечивает обратимые превращения состава поверхности SnO<sub>2</sub> от стехиометрического Sn<sup>4+</sup> до восстановленного Sn<sup>2+</sup> в зависимости от химического потенциала кислорода системы [1]. Восстановление поверхности модифицирует ее электронную структуру и приводит к образованию глубоких электронных уровней в запрещенной зоне. Это обеспечивает понижение работы выхода электронов, наличие свободных носителей заряда в материале и, как следствие, возможность наблюдения в нем явления ППР.

В последнее время при исследовании материалов получил распространение метод, информативная способность которого усиливается свойствами ППР. Принято считать, что явление ППР характерно в основном для таких металлов, как серебро, золото, алюминий

и медь, где диэлектрическая проницаемость принимает в видимом диапазоне излучения отрицательный знак (показатель преломления меньше единицы) [2,3]. Это действительно так, если иметь в виду, что наблюдение этого явления осуществляется регистрацией величины коэффициента отражения с помощью одной из распространенных оптических схем — геометрия Отто [4] или Кречмана [5].

Однако, как недавно показано [6], явление ППР можно наблюдать даже там, где оно слабо регистрируется с точки зрения традиционных методов. Речь идет о сравнительно новом методе регистрации оптически анизотропных эффектов, функционирование которого базируется на поляризационной модуляции (ПМ) электромагнитного излучения [7]. В одном из вариантов реализации метода результатом измерения является параметр, называемый поляризационной разностью коэффициентов отражения излучений  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ , вектор электрического поля волны которых соответственно перпендикулярны и параллельны плоскости падения (оптической оси). Повышенные обнаружительная и информационная способности этого параметра неоднократно показаны при исследовании разнообразных эффектов амплитудной и фазовой анизотропии [6,8].

Хорошо известно, что явление отражения, в том числе внутреннего, в условиях которого наиболее удобно производить измерение ППР, является в соответствии с формулами Френеля [9] в большой степени зависящим от состояния поляризации электромагнитной волны. Эти два обстоятельства стимулируют использование метода ПМ в изучении наноразмерных кластерных пленок диоксида олова. Особенность такого типа объектов состоит в том, что в отличие от наноразмерных металлических пленок их свойства определяются не только состоянием

<sup>¶</sup> E-mail: grinevich@onu.edu.ua

Тип образца	$d$ , нм	Содержание ДХДАО в исходном растворе, %	Содержание ПВА в исходном растворе, %
T4.P1	230–400	5	1
T4.P0.5	420	4	0.5
T2.P0.1	350	2	0.1
T2.P2	160	2	2
T0.5P0.1	80–100	0.5	0.1

поверхности образца, но и его объемными особенностями. Поэтому можно надеяться, что метод ПМ окажется информативным дополнением к такому широко распространенному методу исследования наноразмерных объектов, как атомно-силовая микроскопия.

Опыт использования метода ПМ показывает, что получаемые с его помощью характеристики параметра поляризационной разности  $\rho(\theta, \lambda, d, \dots)$ , где  $\theta, \lambda, d$  — соответственно угол падения света, длина волны, толщина пленки и т. д., являются многозначными и многовариантными по форме. В них содержатся сведения как об оптических свойствах исследуемых объектов, так и об их морфологии и структуре.

Особого внимания при этом заслуживают определенные преимущества использования пленок, состоящих из отдельных или контактирующих между собой частиц, по сравнению со сплошной пленкой. В частности, вследствие наличия кривизны поверхности у частиц происходит отмена запрета, связанного с различием волновых векторов при взаимодействии светового излучения и плазмонного возбуждения в пленках [10]. Более того, этот запрет, как установлено нами ранее [8], снимается также и для исходного состояния поляризации излучения в том смысле, что не только  $p$ -поляризованное, но и  $s$ -поляризованное излучение относительно плоскости падения возбуждает в кластерной пленке ППР.

Известны исследования ППР в нанокompозитных пленках, представляющих собой металлические кластеры Al, Au, ITO в диэлектрической матрице оксидных материалов  $WO_3$ ,  $SnO_2$  и  $TiO_2$  [11]. В настоящей работе исследуемые наноструктурированные пленки оксида олова рассматриваются как нанокompозитные, представляющие собой кластеры дефектного, нестехиометрического оксида олова ( $SnO_x$ ) в диэлектрической матрице стехиометрического  $SnO_2$ . Таким образом, интерпретация их свойств на основе экспериментальных результатов исследования ППР, полученных техникой поляризационной модуляции, составляет задачу данной работы.

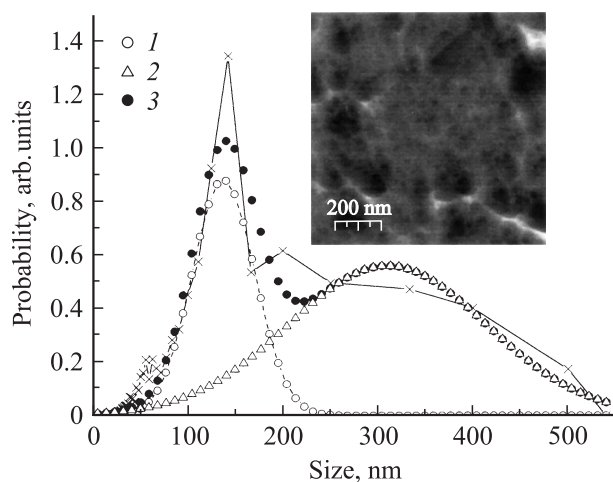
## 2. Технология получения образцов и техника эксперимента

Приготовление образцов проводилось по методике, детально описанной в работе [12]. Принципиально эта методика содержала следующие этапы: приготовление раствора полимера (ПВА) в ацетоне; приготовление

раствора прекурсора  $SnO_2$  в ацетоне; соединение этих двух растворов, нанесение на подложку вращательным методом с использованием центрифугирования (spin-coating), высушивание и отжиг. В качестве прекурсора двуокиси олова использовали комплекс дихлордиацетилацетоната олова (ДХДАО). Подложкой служило прозрачное стекло  $22 \times 22$  мм. Образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 15 мин для удаления ацетона, а затем подвергались отжигу на воздухе при температуре  $600^\circ C$  в течение 6 ч для терморазложения органических составляющих пленки (ДХДАО и ПВА) и удаления продуктов их распада. После отжига на подложке оставался диоксид олова, образующийся при термораспаде ДХДАО, что показано в работах по исследованию свойств указанного прекурсора [13]. ПВА применялся для структурирования пленки на этапе приготовления раствора и нанесения его на подложку.

Основные параметры образцов приведены в таблице. Здесь данные о толщине пленок, усредненной по поверхности исследуемой площадки ( $1 \times 1$  мкм), получены из измерений методом АСМ с погрешностью, не превышающей 2% в приведенном диапазоне.

На вставке к рис. 1 приведен результат АСМ-исследования поверхности размером  $1000 \times 1000$  нм образца T4.P1 в виде фазовой топологии с помощью промыш-



**Рис. 1.** Гистограмма вероятностно-размерного состава образца T4.P1: фурье-спектр профиля поверхности (сплошная линия), разложение на гауссианы (1, 2) и сумма гауссианов (3). На вставке — фазовая АСМ-топология.

ленного атомно-силового микроскопа (nanoscope III Digital Instruments, USA). Из фурье-разложения профиля поверхности получена гистограмма вероятностно-размерного состава пленки, изображенная на рис. 1 сплошной линией. Из гистограммы, аппроксимированной функциями Гаусса, видно, что пленка состоит из двух групп кластеров, соразмерных по величинам занимаемых площадей в гистограмме. Одна из них охватывает размеры в диапазоне 50–200 нм с экстремумом при 137 нм, а вторая с экстремумом при 310 нм занимает диапазон 200–500 нм. Отметим, что сопоставление визуальной оценки пленки с ее приведенной количественной характеристикой позволяет сделать вывод о том, что большие кластеры являются отдельными конгломератами, состоящими из более мелких кластеров, разделенными нанометровыми зазорами термического происхождения. Как будет видно в дальнейшем, эта особенность пленки сказывается на форме ее спектральных характеристик. Установленная кластерная структура пленки, имеющая большое количество дефектов (границы раздела кристаллитов и кластеров), способствует образованию электронной плазмы в исследуемых пленках.

Образцы располагались на отражающей поверхности полуцилиндра полного внутреннего отражения, изготовленного из плавящего кварца, показатель преломления которого  $n = 1.45$  определял критический угол  $\theta_{cr} = 42^\circ$ . Источником излучения являлась система из лампы накаливания и монохроматора с призмой Аренса на выходной щели. Измерялись коэффициенты внутреннего отражения излучений  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , поляризованных перпендикулярно и параллельно ( $s$ - и  $p$ -поляризация соответственно) относительно плоскости падения света, а также их поляризационная разность  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  в зависимости от угла падения света  $\theta$  в одном случае и от длины волны в диапазоне  $\lambda = 400\text{--}1600$  нм в другом. Для их измерения использовалась ПМ, суть которой детально изложена в [6]. Здесь вкратце отметим, что роль модуляции в упомянутой работе состояла в поочередном облучении исследуемого образца  $s$ - и  $p$ -поляризованным излучением без изменения интенсивности электромагнитной волны. При этом частота модуляции была настолько низкой (50 кГц), что не влияла на частоту электромагнитной волны.

Модулятор поляризации располагался перед образцом и, функционируя в режиме динамической четвертьволновой фазовой пластинки, преобразовывал циркулярно поляризованное излучение из стационарного состояния в периодически изменяющееся линейное. Азимуты поля волны были ориентированы параллельно и перпендикулярно оси полуцилиндра. В таком случае результат измерения, регистрируемый на частоте модуляции, является поляризационной разностью  $s$ - и  $p$ -функций, аргументами которых в данном случае являются длина волны (энергия) и угол отражения света. Целесообразность используемой методики заключается в том, что получаемый результат является физической разностью двух слагаемых. По этой причине он становится достоверным

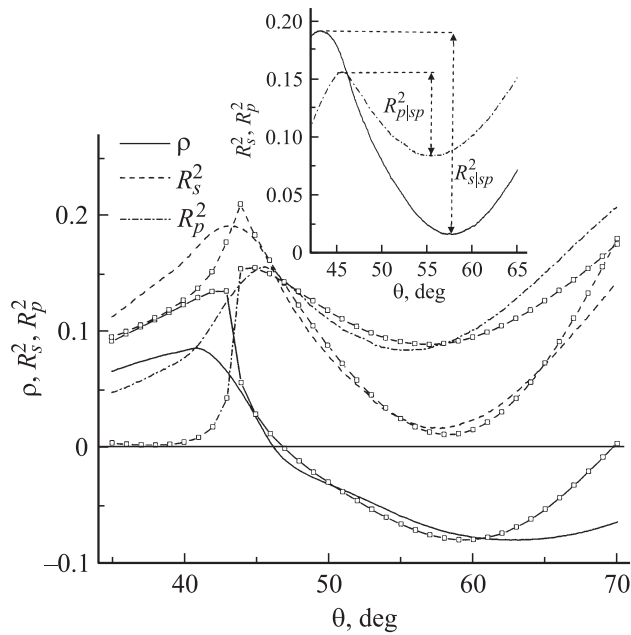
даже тогда, когда сигнал разности меньше уровня шума каждого из слагаемых. Особенно это важно при наличии долговременной нестабильности, которая, как правило, сопровождает процесс регистрации зависимостей по отдельности. Кроме того, физическое в данном случае вычитание экспериментальных функций позволяет за счет „зануления“ (вычитания общих особенностей) повысить достоверность измерения усилением имеющихся незначительных отличий.

Добавление к оптической схеме линейного поляризатора позволяло использовать ее для измерения коэффициентов отражения  $R_p^2$  и  $R_s^2$ . Для этого он устанавливался после модулятора таким образом, чтобы его ось совпадала в одном случае с осью полуцилиндра, а во втором была перпендикулярна ей. Поляризатор играл роль окна, которое установкой вращением на пропускание излучения соответствующей поляризации обеспечивало при работающем модуляторе переменный сигнал на фотодетекторе. Идентификация  $s$ - или  $p$ -поляризации, обусловленная азимутом линейного поляризатора, производилась по соотношению величин сигналов, полученных при отражении излучения от полуцилиндра с чистой отражающей поверхностью, которое во всем диапазоне углов меньше критического,  $\theta < \theta_{cr}$ , удовлетворяет в соответствии с формулами Френеля условию  $R_s^2 > R_p^2$ .

Следует обратить внимание также на то, что измеряемые коэффициенты отражения относятся к интенсивности излучения и их абсолютные величины всегда являются положительными. Однако это замечание не касается параметра  $\rho$ , величина которого в зависимости от соотношения определяемых его слагаемых может принимать значения  $\rho < 0$ . Как будет видно в дальнейшем, это имеет место в случае „аномального“ отражения при  $R_s^2 < R_p^2$ , проявляющегося в некоторых случаях в диапазоне углов, больших критического  $\theta_{cr}$ . Поскольку измерения проводились с использованием фазочувствительного нановольтметра (lock-in), то знак параметра  $\rho$  калибровался по соотношению  $R_s^2 > R_p^2$ , получаемому отражением от чистой поверхности полуцилиндра. Эта процедура осуществлялась установкой в отмеченном измерительном приборе соответствующего значения фазы опорного сигнала, которым является переменное напряжение питания модулятора поляризации.

### 3. Результаты измерения и обсуждение

Обсуждение результатов будет проводиться с позиций формул Френеля в виде уравнения, описывающего зависимости коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , а следовательно, и величины поляризационной разности  $\rho$  от угла падения света  $\theta$ . Это уравнение приведено в работе [6] и получено методом матричного преобразования формул Френеля для трехслойной модели: стекло–пленка–воздух, в которой кластерная пленка считается плоской и однородной с эффективными оптическими



**Рис. 2.** Экспериментальные (линии) угловые зависимости коэффициентов внутреннего отражения  $R_s^2(\theta)$ ,  $R_p^2(\theta)$  и параметра  $\rho(\theta)$  в образце T4.P1 в сравнении с расчетными (точки) характеристиками. Расчет выполнен при следующих значениях параметров:  $\lambda = 500$  нм,  $n = 1.61$ ,  $k = 0.1$ ,  $d_p = 290$  нм,  $d_s = 300$  нм. На вставке — иллюстрация различной степени резонансного взаимодействия, характеризуемого величинами  $R_{s|sp}^2$  и  $R_{p|sp}^2$  в образце T4.P1.

параметрами. Основанием для такого подхода служит прежде всего тот факт, что исследуемые пленки обладают, как свидетельствуют результаты АСМ-исследований, гладкой поверхностью с незначительной относительно толщины пленки шероховатостью. В то же время, принимая во внимание такую особенность образцов, как их структурная неоднородность, и одновременно учитывая несоразмерность кластеров и используемых длин волн излучений, характеристику их диэлектрических свойств эффективными оптическими параметрами мы считаем являющейся оправданной.

Экспериментальные результаты в виде зависимостей коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$  и их поляризационной разности  $\rho$  от угла падения излучения приведены на рис. 2 для образца T4.P1 в сопоставлении с результатом расчета. Причина для выбора длины волны  $\lambda = 500$  нм будет видна из дальнейшего обсуждения, а пока следует напомнить, что характерным, по определению, признаком наличия ППР в металлических однородных пленках оптимальной толщины является узкий по угловой координате и глубокий по амплитуде провал в функции  $R_p^2(\theta)$ .

Из рис. 2 видно, что характерные особенности ППР имеют место не только в  $R_p^2(\theta)$ , но и видны на кривой  $R_s^2(\theta)$ , которая в диапазоне углов выше критического,  $\theta > \theta_{cr} = 42^\circ$ , содержит отмеченный спад значений

коэффициента отражения. Тот факт, что этот спад оказывается более протяженным по сравнению с аналогичной характеристикой однородных по толщине металлических пленок, не противоречит природе возникновения явления ППР в объектах сферической или близкой к ней формы [10]. Все дело в том, что угол падения света  $\theta$  в данном случае следует отсчитывать не от поверхности пленки, а от плоскости, являющейся касательной к поверхности кластера и поэтому располагающейся относительно плоскости пленки под некоторым углом.

Значения показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ) кластерных пленок диоксида олова в диэлектрике, необходимые для вычисления коэффициентов  $R_s^2$ ,  $R_p^2$  и параметра  $\rho$ , были получены из условия совпадения результатов расчета и эксперимента, достигнутого методом многопараметрической подгонки. Согласие этих данных было получено с использованием некоего искусственного приема. Его суть состояла в том, что в указанном в [6] уравнении использованы модифицированные формулы Френеля. Физическая природа модификации базируется на том, что для кластерной пленки (в отличие от однородной) в  $s$ -поляризованной волне также имеется компонента поля, ориентированная в общем случае вдоль нормали к поверхности кластера. Учет этого обстоятельства выполнен формальным образом в виде различающихся толщин образца ( $d_s$ ,  $d_p$ ) в направлениях поля волны с ортогональными азимутами. Применимость такого приближения не противоречит понятию анизотропии формы, речь о которой идет в [9]. Казалось бы, увеличение подгоночных параметров за счет добавления еще одного неизвестного усложняет процесс согласования. Однако опыт показал, что диапазон вариаций значений констант ограничивался несколькими единицами во втором знаке после запятой. Поэтому при известной толщине пленки подбором величин показателей преломления и поглощения в ограниченном диапазоне подгонка не составляла труда.

Полученные значения оптических констант находятся в логическом согласии с данными, изложенными в [14]. По поводу наблюдающегося расхождения в угловых зависимостях следует отметить, что пленка вследствие ее небольшой клиновидности неоднородна в пределах светового пятна, размер которого возрастает с увеличением угла. Кроме того, геометрическая форма кластеров в общем случае не является сферической, что можно было бы отразить дополнительным условием. Тем не менее наблюдающееся согласие расчетных и измеренных данных на рис. 2 является более чем удовлетворительным.

Из рис. 2 также следует необычный с первого взгляда вывод о том, что явление ППР в металлодиэлектрических кластерных пленках может быть зарегистрировано и в случае возбуждения поверхностных плазмонов неполяризованным излучением. Нетрудно видеть, что отмеченная выше форма кластеров приводит к резонансному взаимодействию излучения с их электронной системой не только для  $p$ -поляризованного излучения, как в случае сплошных однородных металлических пленок,

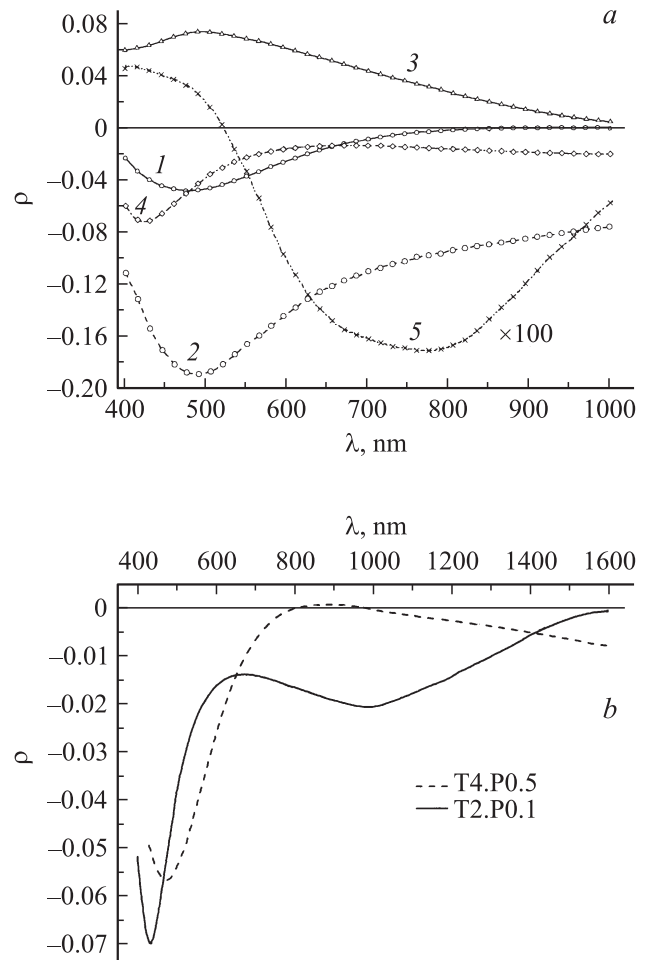
но и для  $s$ -поляризации. Более того, если учесть, что об интенсивности резонансного взаимодействия свидетельствуют амплитуды экстремумов соответствующих ветвей поляризации, то из неравенства коэффициентов отражения в области резонанса  $R_{s|sp}^2 > R_{p|sp}^2$  (вставка на рис. 2) следует, что форма кластеров и(или) их диэлектрическое стехиометрическое окружение более предпочтительно по условиям возникновения ППР для  $s$ -поляризации. Под этим условием имеется в виду соотношение, называемое условием фазового синхронизма [3],

$$\sqrt{\varepsilon_0} \sin \theta_{sp} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1(\omega)}}, \quad (1)$$

вытекающее из равенства волновых векторов возбуждающей и плазмонной волн. Здесь  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2$  — реальные части комплексной диэлектрической проницаемости материала призмы, металлической пленки и внешней среды соответственно. Уравнение (1) выражает равенство проекции волнового вектора излучения  $\mathbf{k}_0$  (левая часть), распространяющегося в призме под резонансным углом  $\theta_{sp}$ , на металлическую пленку, и вектора  $\mathbf{k}_{sp}$  плазмонной волны, распространяющейся вдоль поверхности. Обоснованность привлечения известного соотношения (1) состоит в том, что один из его параметров, а именно  $\theta_{sp}$ , будучи аргументом функции  $\rho(\theta)$ , иллюстрирует возможность возбуждения поверхностной плазмонной волны в широком диапазоне углов за счет неплоской поверхности кластеров.

О резонансном взаимодействии свидетельствуют также спектральные характеристики параметра  $\rho(\lambda)$  для образцов, различающихся толщиной и концентрацией диоксида олова, приведенные на рис. 3. Здесь везде сохранен абсолютный знак параметра  $\rho$  и в частности для трех зависимостей отрицательный знак соотношения  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  относится к реально измеряемым величинам. Из рис. 3, *a* становится понятной причина выбора длины волны для угловой зависимости параметра  $\rho(\theta)$ , изображенной на рис. 2 для образца T4.P1. Видно, что в диапазоне длин волн  $\lambda = 400\text{--}500$  нм на кривых  $\rho(\lambda)$  для всех образцов характерно наличие экстремума. При этом отрицательный знак характеристик свидетельствует о выполнении соотношения  $R_s^2 < R_p^2$  и соответственно о возбуждении поверхностных плазмонов как  $s$ -, так и  $p$ -поляризованным излучением, что согласуется с угловыми зависимостями (рис. 2) как кривых  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , так и их поляризационной разности.

Более того, величина и знак параметра  $\rho$  и положения экстремумов кривых находятся в определенной корреляции с толщиной образцов и количеством прекурсора SnO<sub>2</sub> в исходных растворах. Из сопоставления параметров образцов с величиной и знаком поляризационной разности  $\rho$  следует, что увеличение концентрации прекурсора SnO<sub>2</sub> приводит к уменьшению по шкале ординат амплитуды параметра  $\rho$ . Следует обратить внимание, что данные для образца T2.P2, согласующиеся с наблюдаемой тенденцией, приведены в увеличенном масштабе,



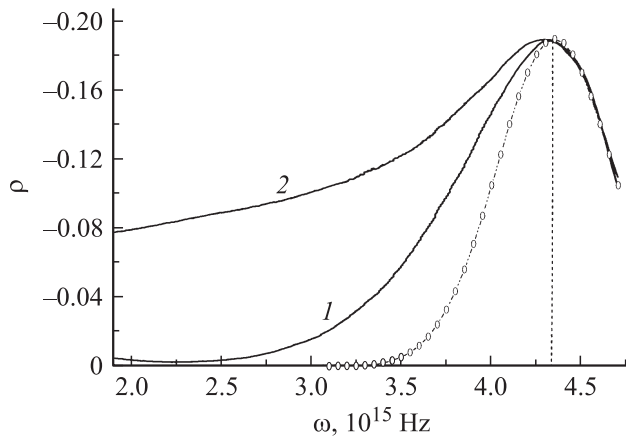
**Рис. 3.** Спектральные зависимости поляризационной разности  $\rho(\lambda)$  при угле падения  $55^\circ$ . *a* — образцы T4.P0.5 (1), T4.P1 (2), T0.5.P0.1 (3), T2.P0.1 (4) и T2.P2 (5). *b* — образцы T4.P1 и T4.P0.5, увеличенный диапазон длин волн.

иначе характеристика практически сливалась бы с осью абсцисс. Корреляция величин концентрации прекурсора и резонансной частоты качественно соответствует тенденции, согласно которой увеличение проводимости вещества приводит к увеличению частоты.

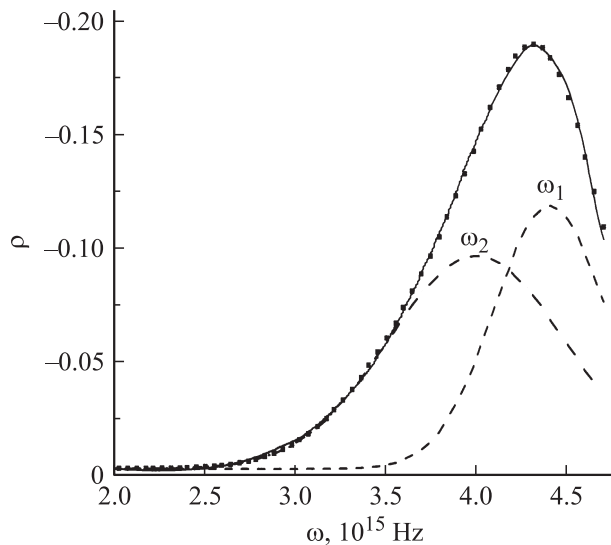
О наличии в исследуемых пленках резонансного взаимодействия еще одной природы свидетельствует рис. 3, *b*, на котором представлены спектральные кривые  $\rho(\lambda)$  для двух образцов в расширенном диапазоне длин волн. Одна из них имеет экстремум при  $\lambda \approx 950$  нм, характерный для резонансного эффекта, а вторая вследствие ограниченности диапазона только тенденцию к возрастанию, которая, вне всякого сомнения, должна привести к экстремуму. Природа этих экстремумов будет установлена проведением соответствующего спектрального анализа.

На рис. 4 приведены две кривые из рис. 3, а именно  $\rho(\lambda)$  для образцов T4.P0.5 и T4.P1, пересчитанные в частотные зависимости  $\rho(\omega)$ , т.е. показанные в привычном для изображения резонансных явлений виде.





**Рис. 4.** Частотные зависимости параметра  $\rho$  образцов Т4.Р0.5 (1) и Т4.Р1 (2), пересчитанные из данных рис. 3, а и нормированные на экстремум, в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (точки).



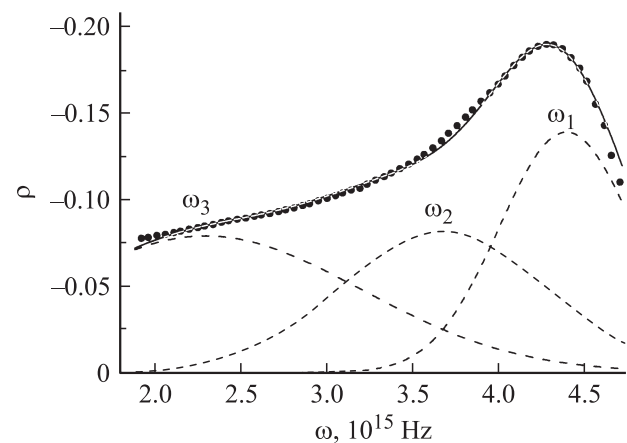
**Рис. 5.** Частотная зависимость параметра  $\rho$  образца Т4.Р0.5 (точки), пересчитанная из соответствующей зависимости  $\rho(\lambda)$  (рис. 3, а), в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (сплошная линия), разложенной на две компоненты (штриховая).

Кроме того, для наглядности они приведены к одинаковой амплитуде экстремума. Как видно, имеет место практически полное совпадение обеих характеристик в правой части от резонансной частоты  $\omega_0 = 4.3 \cdot 10^{15}$  Гц, что свидетельствует об общей природе явления в отмеченном диапазоне частот. Поскольку в этих образцах при изготовлении закладывалось одинаковое количество прекурсора диоксида олова, есть основания связывать совпадение резонансных частот с одинаковым количеством взаимодействующих с волной центров. Поскольку этот диапазон находится вблизи области насыщения дисперсионной зависимости  $\omega(k)$ , описывающей явление резонанса, можно сделать вывод о том, что природа

данного экстремума связана с локальным плазмонным резонансом на кластерных частицах.

Однако кривые 1 и 2 на рис. 4 являются более сложными, чем функция элементарного осциллятора, о чем свидетельствует явная асимметрия формы кривых относительно резонансной частоты  $\omega_0$  и, как следствие, несовпадение каждой из них с функцией нормального распределения (точки) в диапазоне частот, меньших  $\omega_0$ . Эти обстоятельства обусловили необходимость применения к первой из них процедуры аппроксимации, причем двумя функциями Гаусса, результат которой представлен на рис. 5. Как видно, аппроксимация оказалась настолько идеальной, что позволила определить главные параметры резонансов — частоты ( $\omega_1, \omega_2$ ) и времена релаксации ( $\gamma_1, \gamma_2$ ) волн. Логично увязать полученный результат в виде двух компонент параметра  $\rho(\omega)$  с двумя группами кластеров, различающимися размерами, представленными на рис. 1. Если принять, что время релаксации энергии локальных плазмонов определяется процессом рассеяния на поверхности, то значения параметров  $\omega_1 = 4.4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_1 = 1.67 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  уместно связать с кластерами увеличенных размеров, а  $\omega_2 = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_2 = 1.02 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  соответственно с группой кластеров меньших размеров.

Эта же процедура анализа была результативно применена ко второй, более сложной зависимости из рис. 4. В образце Т4.Р1 кроме двух компонент, свойственных образцу Т4.Р0.5, в отмеченном диапазоне частот присутствует еще одно резонансное электромагнитное взаимодействие, а именно возбуждение в пленке плазмон-поляритонной волны, связанной с межкластерным диполь-дипольным взаимодействием [15]. Это взаимодействие иллюстрируется на рис. 6 дополнительной компонентой, которая в сумме с остальными двумя гауссианами (сумма — сплошная кривая) хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (точки). Условия



**Рис. 6.** Частотная зависимость параметра  $\rho$  образца Т4.Р1 (точки), пересчитанная из соответствующей зависимости  $\rho(\lambda)$  (рис. 3, а), в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (сплошная линия), разложенной на три компоненты (штриховая).

ее возникновения и степень проявления зависят, в отличие от локального поверхностного резонанса, не только от общего количества взаимодействующих центров, но и от размеров, формы кластеров и расстояния между ними, о чем свидетельствует, например, [16].

Конкретным подтверждением этого факта является возбуждение поверхностной плазмон-поляритонной волны, проявляющееся в образовании резонансного экстремума спектральной характеристики параметра  $\rho(\omega)$  для образца T2.P0.1 (рис. 3, *b*) в окрестности длины волны  $\lambda = 980$  нм, и в тенденции кривой для образца T4.P0.5, которая с высокой вероятностью должна привести к резонансному экстремуму. Именно этот резонанс, отстоящий на достаточно большом расстоянии от локального в образцах T4.P0.5 и T2.P0.1, приближаясь по частоте к локальным ( $\omega_1, \omega_2$  на рис. 6) в образце T4.P1, увеличивает амплитуду соответствующей кривой на рис. 3, *a*.

Детальные причины происхождения отмеченных особенностей в спектральных характеристиках могут быть задачей отдельного исследования. Выяснению этих причин могут способствовать сведения о параметрах локального и поляритонного резонансов. Такими сведениями являются полученные из функций Гаусса для трех компонент на рис. 6 резонансные частоты  $\omega_1 = 4.38 \cdot 10^{15}$ ,  $\omega_2 = 3.67 \cdot 10^{15}$ ,  $\omega_3 = 2.3 \cdot 10^{15}$  Гц и времена релаксации колебаний  $\gamma_1 = 1 \cdot 10^{-15}$ ,  $\gamma_2 = 0.71 \cdot 10^{-15}$ ,  $\gamma_3 = 0.48 \cdot 10^{-15}$  с.

#### 4. Заключение

Общие принципы возникновения явления ППР [3] не исключают возможности наблюдения его в проводящих пленках диоксида олова. Тем не менее, за исключением небольшого исследования [17], нам неизвестны публикации с изложением детальных результатов его наблюдения. Целесообразность же проведения исследований в этом направлении диктуется не только отмеченными во Введении обстоятельствами, но и наблюдавшейся сильной реакцией параметра  $\rho$  на изменение как оптических свойств пленки, так и параметров внешней среды. Поэтому перспективным представляется использование этих свойств не только в сенсорных приложениях, но и в физических задачах ближнего поля. Однако их решение возможно при соответствующем технологическом обеспечении и получении пленок с контролируемыми и воспроизводимыми параметрами.

Что же касается поставленной в работе задачи, то здесь показано, в частности, что отрицательный знак поляризационной разности („аномальное“ отражение)  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  свидетельствует о металлической природе поглощения в пленках. Однако, как нами установлено ранее [8], диапазон отрицательных значений параметра  $\rho$  и форма его угловой зависимости при этом существенно различаются для сплошных и кластерных пленок. Так, увеличенная его протяженность в диапазоне

углов, больших критического, связана исключительно с кластерной структурой вещества. Этот факт, подтвержденный независимыми исследованиями, имеет основания для использования его в качестве диагностического средства. Кроме того, полученные в работе результаты позволяют при соответствующем обосновании решать важнейшую задачу композитных наноматериалов, а именно определять форму кластеров. Информация о ней может быть получена из соотношений величин  $R_{s|sp}^2$  и  $R_{p|sp}^2$ , характеризующих степень резонансного взаимодействия, а также в угловой и спектральной зависимостях параметра  $\rho$ . Используемая методика спектрального анализа позволяет получить сведения о природе резонансов, их частотных и релаксационных параметрах, а также связанных с ними структурном и кристаллическом совершенстве образцов.

Авторы благодарны сотрудникам кафедры физики твердого тела, профессору Бюленту УЛУГУ Акдениз университета (г. Анталия, Турция) за помощь в приготовлении образцов, а также Оксане Литвин (Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины) за помощь в АСМ-исследованиях.

#### Список литературы

- [1] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
- [2] *Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред*, под ред. В.М. Аграновича и Д.Л. Миллса (М., Наука, 1985).
- [3] Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский. *Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках* (Киев, Наук. думка, 1989).
- [4] A.Z. Otto. *Z. Physik*, **216**, 398 (1968).
- [5] E.Z. Kretschman. *Z. Physik*, **241**, 313 (1971).
- [6] Л.И. Бережинский, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. *Опт. и спектр.*, **105** (2), 281 (2008).
- [7] S.N. Jasperson, S.E. Schnatterly. *Rev. Sci. Instr.*, **40** (6), 761 (1969).
- [8] Л.И. Бережинский, О.С. Литвин, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. *Опт. и спектр.*, **107** (2), 281 (2009).
- [9] M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics* (Cambridge, Cambridge University Press, 1999).
- [10] Е.А. Виноградов, Е.А. Лескова, А.П. Рябов. *Опт. и спектр.*, **76** (2), 311 (1994).
- [11] Sarika Singh, B.D. Gupta. *Meas. Sci. Technol.*, **21**, 115 202 (2010).
- [12] L.N. Filevskaya, V.A. Smyntyna, V.S. Grinevich. *Photoelectronics* (Odessa), **15**, 11 (2006).
- [13] B. Ulug, H.M. Türkdemir, A. Ulug, O. Büyükgüngör, M.B. Yücel, V.S. Grinevich, L.N. Filevskaya, V.A. Smyntyna. *Ukr. Chem. J.*, **7**, 12 (2010).
- [14] M. Anastasescu, M. Gartner, S. Mihaiu, C. Anastasescu, M. Purica, E. Manea, M. Zaharescu. *IEEE Intern. Semicond. Conf.* (2006) v. 1, p. 163.
- [15] А.Б. Евлюхин. *Письма ЖТФ*, **31** (19), 14 (2005).

- [16] А.С. Шалин, С.Г. Мойсеев. Опт. и спектр., **106** (6), 1004 (2009).
- [17] B.K. Serdega, I.E. Matyash, L.S. Maximenko, S.P. Rudenko, V.A. Smyntyna, V.S. Grinevich, L.N. Filevskaya, B. Ulug, A. Ulug, B.M. Yucel. ФТП, **45** (3), 326 (2011).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Polarization characteristics of surface plasmon resonance in SnO<sub>2</sub> nanocluster films**

*V.S. Grinevich, I.E. Matyash\*, L.S. Maximenko\*, O.N. Mischuk\*, S.P. Rudenko\*, B.K. Serdega, V.A. Smyntyna, L.N. Filevskaya*

Odessa I.I. Mechnikov National University,  
65082 Odessa, Ukraine

\*Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Methods of modulation of polarized electromagnetic radiation were used in the work for the surface plasmon resonance phenomenon investigation. Peculiarities of internal reflections, caused by surface plasmon resonance in nanosized composite films containing faulty tin dioxide clusters in stoichiometric matrix were studied. The angle and spectral characteristics of  $R_s^2$  and  $R_p^2$  reflection indexes of radiation with  $s$ - and  $p$ -polarization, both with their polarization difference  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  are measured in the wavelength range of  $\lambda = 400\text{--}1600$  nm. The obtained experimental characteristics  $\rho(\theta, \lambda)$  ( $\theta$  — angle of incidence) reflect peculiarities of the optical properties connected with film structure and morphology. Both surface plasmon–polaritons and local plasmons excited by  $s$ - and  $p$ -polarized radiation were detected. Their frequency and relaxation properties were obtained. The surface plasmon resonance investigation procedure is established to be sensitive for tin dioxide film structure.