

М.А. Стеценко

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ АППРОКСИМАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА АНАЛИТИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

В наноразмерной пленке золота проанализированы спектры поляризационной разности коэффициентов внутреннего отражения поляризованного света $R_s^2 - R_p^2$ при фиксированных углах падения тестирующего луча, превышающих критический угол. Сделан сравнительный анализ разложения спектра с использованием аналитических функций Гаусса, Лоренца, Фано и Фойгта. Только применение аппроксимации Гаусса позволило выявить отдельный вклад коротко- и длиннопребжных плазмон-поляритонов в поверхностный плазмонный резонанс.

Ключевые слова: контур спектральных характеристик, поверхностный плазмонный резонанс, плёнка золота.

ВВЕДЕНИЕ

Интерпретация экспериментальных резонансных спектров при их разнообразии зачастую оказывается проблематичной. Для преодоления трудностей используются различные методы их анализа. Особенно сложным становится анализ спектральных контуров при отсутствии в них признаков компонентного состава. В таких случаях, в зависимости от конкретных обстоятельств, используют методы, основанные на аппроксимации спектров известными функциями (Гаусса, Лоренца, Фано, Фойгта и др.). На практике в большинстве случаев данные функции являются достаточными для аппроксимации кривых (люминесценция, ЭПР, рентгеноструктурный анализ и др. [1-5]). Известно, что гауссова функция описывает неоднородное уширение спектров, а однородное уширение – функция Лоренца. Функция Фойгта точнее описывает результаты при наличии обоих видов уширения спектральной полосы, но в ней и число параметров больше. Спектры поверхностного плазмонного резонанса (ППР), наблюдаемого в наноразмерных металлических пленках, требуют исследования их компонентного состава в связи с тем, что в их формирование вносят вклад различные физические явления.

Один из методов его регистрации [6, 7] базируется на измерении разности интенсивностей, ортогональных относительно плоскости падения излучений, отраженных в геометрии Кретчмана от исследуемой пленки металла на плоской поверхности призмы. Здесь обстоятельством, усложняющим контур спектральной характеристики, есть изменяющийся угол падения излучения. Изменяющаяся при этом по величине проекция волнового вектора на поверхность призмы (металла) приводит, как будет показано ниже, не только к деформации спектральной характеристики, но и к смещению ее экстремума. Вот почему разработка обоснования для проведения анализа экспериментальных результатов методом их аппроксимации функцией, которая среди отмеченных является адекватной с точки зрения изложенных ниже критериев, является задачей данной работы.

В качестве условий, ограничивающих количество возможных вариантов, следует указать на два обстоятельства, способствующие повышению достоверности конечного результата. Первое из них состоит в том, что аппроксимирующая функция (или сумма функций) стремится к максимальному коэффициенту заполнения исходного спектра. Второе – полученная из компонентного состава дополнительная информация должна быть теоретически обоснована.

Необходимость определения характеристики дисперсии электромагнитной волны $\omega(k)$, как основного фундаментального свойства исследуемого объекта, стимулирует

© М.А. Стеценко

проведение исследований за пределами диапазона углов падения θ монохроматического излучения λ_m на призму полного внутреннего отражения. Использование спектральных характеристик в исследуемом явлении поверхностного плазмонного резонанса дополняет угловую дисперсию $\omega(k) = \frac{1}{\lambda_m} \sin \theta$ [8] зависимостью $\omega(k)$ в виде $k = 1/\lambda$, что повышает информационную способность и достоверность полученных данных. При этом встает вопрос интерпретации неэлементарных спектров на предмет определения компонентного состава и их параметров. Использование для аппроксимации спектров функций Лоренца или Гаусса, которые имеют место в некоторых работах, не всегда обосновано.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта анализа использован результат работы [9], в которой была предпринята попытка предварительного анализа спектров ППР на примере спектральной характеристики $\rho(\lambda)$ наноразмерной пленки Au ($d = 50$ нм), где $R_s^2 - R_p^2$ – поляризационная разность коэффициентов отражения линейно поляризованных волн с ортогональными азимутами. Обнаруженная в данной работе яркая асимметрия профиля в спектрах параметра $\rho(\lambda)$ представляет интерес с целью определения его компонентного состава. В ряде семейства угловых спектров асимметрия имела зеркальное отображение относительно практически симметричной по форме резонансной кривой $\rho(\lambda)$ [10].

Казалось бы, что выявление составляющих, дающих вклад в спектральную зависимость $\rho(\omega)$, с применением современных компьютерных средств аппроксимацией спектров функциями Гаусса не является проблематичным [11]. Однако, как было показано в [12], выделению их из общего сигнала препятствует присутствие в функциях $\rho(\lambda)$ нерезонансной компоненты, величина которой связана с отражениями от металла и стекла.

Рассмотрим два варианта аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца экспериментального спектра поляризационной разницы при угле падения света $\theta = 50^\circ$ с учётом нерезонансной компоненты и без нее. Для аппроксимации использованы математические выражения [13], представленные в таблице 1.

Асимметрия профиля спектров требовала их разложения на элементарные компоненты. При этом должны соблюдаться следующие условия: 1) совпадение контура исходной экспериментальной зависимости с суммарной после аппроксимирования спектра и 2) минимальное количество компонент после его разложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Практика показала, что спектры поляризационной разницы $\rho(\lambda)$, нормированные на нерезонансную компоненту, более корректно описываются функцией Гаусса, а не Лоренца или Фойгта [12, 14]. Что касается функции Фойгта, то она подходит лучше для аппроксимации спектров рентгеноструктурного анализа [15, 16]. Методика определения величины нерезонансной компоненты в спектрах $\rho(\omega)$ представлена в [9, 12].

Таблица 1. Формулы для аппроксимации спектров разными функциями.

Гауссиан	Лоренциан
$y(E) = A \cdot e^{-2,77 \cdot \left[\frac{E-z}{w} \right]^2}$	$y(E) = \frac{A \cdot w^2}{w^2 + (E - z)^2}$

A – амплитуда, w – полуширина, z – частотное положение максимума.

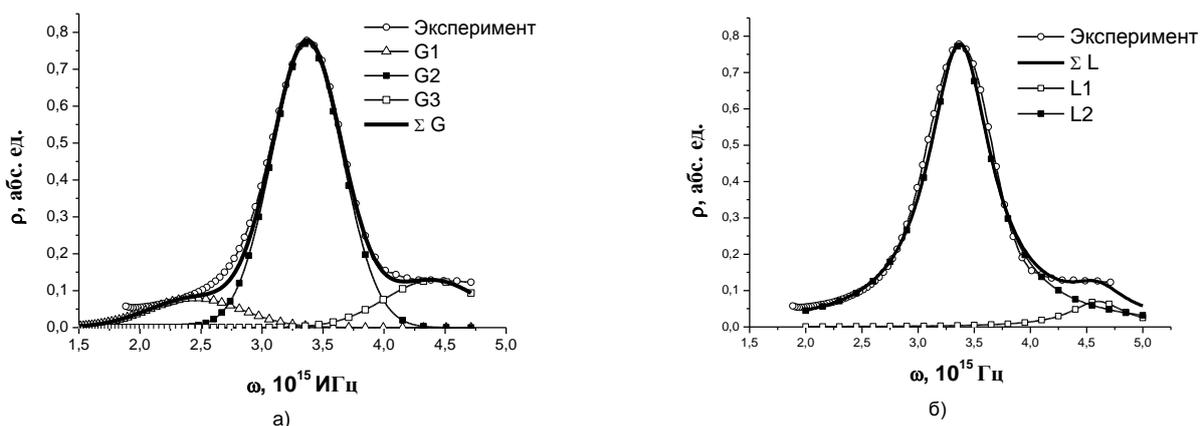


Рис. 1. Аппроксимация спектров разностной зависимости $\rho(\omega)$ функциями Гаусса (а) и функциями Лоренца (б).

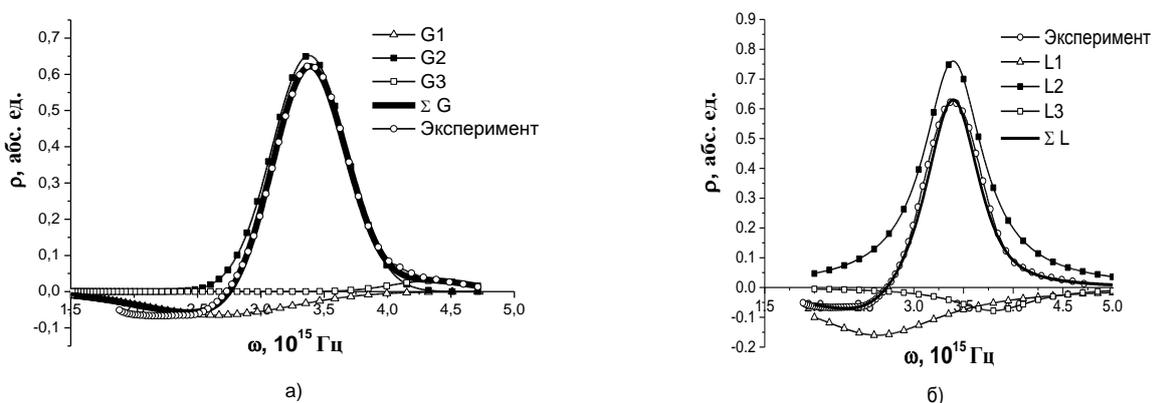


Рис. 2. Аппроксимация зависимости $\rho(\omega)$ после вычитания в спектре нерезонансной компоненты функциями Гаусса (а) и функциями Лоренца (б).

После её вычитания из соответствующих экспериментальных спектров получены разностные спектры, которые были разложены на отдельные компоненты с использованием функций Гаусса и Лоренца. На рис. 1 показаны результаты разложения на компоненты спектра, полученного при угле падения $\theta = 50^\circ$, а параметры разложения приведены в таблице 2.

В полученных характеристиках $\rho(\omega)$ при аппроксимации функциями Гаусса как до вычитания нерезонансной компоненты, так и после обнаружено три резонансные составляющие. Аппроксимация функциями Лоренца до вычитания нерезонансной компоненты дает две компоненты, а с вычитанием – три. На рис. 2 показано разложение зависимости $\rho(\omega)$ с вычитанием нерезонансной компоненты. В таблице 3 приведены параметры соответствующих функций.

Таблица 2. Параметры гауссианов и лоренцианов.

Параметры функций Гаусса			Параметры функций Лоренца	
G1	G2	G3	L1	L2
A1 = 0.08	A2 = 0.77	A1 = 0.128	A1 = 0.775	A2 = 0.07
Z1 = 2.45	Z2 = 3.37	Z1 = 4.4	Z1 = 3.37	Z2 = 4.6
W1 = 0.9	W2 = 0.68	W1 = 0.93	W1 = 0.34	W2 = 0.3

Таблица 3. Параметры гауссианов и лоренцианов после вычитания нерезонансной компоненты.

Параметры функций Гаусса			Параметры функций Лоренца		
G1	G2	G3	L1	L2	L3
A1 = -0.065 Z1 = 2.65 W1 = 1.4	A2 = 0.662 Z2 = 3.38 W2 = 0.69	A1 = 0.03 Z1 = 4.35 W1 = 0.75	A1 = -0.16 Z1 = 2.63 W1 = 0.81	A2 = 0.76 Z2 = 3.395 W2 = 0.36	A3 = -0.0775 Z3 = 3.8 W3 = 0.48

Следующим этапом было использование для аппроксимации спектров поляризационной разницы $\rho(\omega)$ формулы резонанса Фано:

$$\sigma(E) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1},$$

где q – феноменологический параметр асимметрии формы линии, $\varepsilon = \frac{2(E - E_F)}{G}$ – нормированная энергия, E_F – резонансная энергия, G – ширина профиля резонанса. Параметр q в работе Фано [17] определяет отношение вероятностей перехода в дискретное состояние и в непрерывный континуум. При больших значениях q форма линии определяется только переходом в дискретное состояние и описывается стандартной симметричной функцией Лоренца. Резонанс Фано имеет асимметричный профиль, возникающий в результате интерференции двух волновых процессов. В результате аппроксимации зависимости $\rho(\omega)$ функцией Фано были получены следующие параметры: до вычитания нерезонансной компоненты $G = 0,75$ эВ, $q = 10$, $E_F = 3,32$ эВ, после вычитания – $G = 0,6$ эВ, $q = 45$, $E_F = 3,35$ эВ. Параметры, полученные аппроксимацией зависимости $\rho(\omega)$ функцией Фано, сложно интерпретировать. Этот метод свидетельствует лишь о том, что природа интерферирующих процессов разнообразна (многокомпонентная), так как резонанс носит универсальный характер [18].

Проанализированы параметры полуширины и положение максимумов полос в спектрах после их разложения. С использованием полученных данных построены дисперсионные характеристики $\rho(\omega)$. Их детальный анализ изложен в работе [12]. Следует отметить, что именно использование вычитания нерезонансной компоненты с последующим анализом полученных результатов функцией Гаусса позволили построить дисперсионные зависимости $\omega(k)$. Разложение полученной спектральной зависимости $\rho(\omega)$ на компоненты позволило зарегистрировать длинно- и короткопребывающий поверхностные плазмон-поляритоны [19], описанные в [20], и идентифицировать их как плазмон-поляритонные волны на внешнем и внутреннем интерфейсе металлической пленки соответственно.

ВЫВОДЫ

Показано, что в результате аппроксимации спектров поляризационной разности функциями Гаусса стало возможным построить и проанализировать дисперсионные характеристики $\omega(k)$. Их монотонный ход свидетельствует о правильном выборе типа аппроксимирующей функции. Предложенная процедура аппроксимации спектров поляризационной разности суммой функций Гаусса после учёта нерезонансного сигнала существенно расширяет информационные возможности модуляционной поляриметрии, поскольку позволяет выделять в спектре отдельные спектральные максимумы с целью установления их физической природы и количественных параметров.

М.А. Stetsenko

ANALYSIS OF RESULTS OF APPROXIMATION OF THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF SURFACE PLASMON RESONANCE BY USING ANALYTIC FUNCTIONS

Analyzed in nanoscale gold film were the spectra of the polarization difference of the coefficients of total internal reflection for polarized light $R_s^2 - R_p^2$ at the fixed angles of incidence of the testing beam exceeding the critical angle. A comparative analysis of the expansion of the spectrum by using the analytic functions of Gauss, Lorentz, Fano and Voigt was carried out. Only the application of the Gauss approximation allowed to reveal separate contribution of short- and long-range plasmon polaritons to surface plasmon resonance.

Keywords: spectral characteristics contour, surface plasmon resonance, gold film.

1. *Емельянов А.М.* Дифференциальный метод анализа спектров люминесценции полупроводников // ФТП. – 2010. – **44**, № 9. – С. 1170-1176.
2. *Коваленко О.В., Морозов О.С.* Розкладання спектрів фотолюмінесценції біологічних об'єктів на складові, форма яких істотно відрізняється від елементарних гауссіанів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – **12**, № 1. – С. 46-52.
3. *Лазарев В.В., Краузе А.С.* Анализ формы контуров полос в колебательных спектрах жидкостей // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2013. – № 2. – С. 27-32.
4. *Морозов А.С., Коваленко А.В., Ушаков Ю.В., Прокофьев Т.А.* Методы разложения спектров фотолюминесценции кристаллов ZnS:Mn на индивидуальные составляющие // Вестник Днепропетровского университета, серия “Физика. Радиоэлектроника”. – 2008. – **16**(15), № 2. – С. 147-152.
5. *Мордвинова Л.Е., Шамиурин А.В.* Аппроксимация функциями Лоренца спектральных данных о составе детонационных наноалмазов // Intern. Sci. J. for Alternat. Energy and Ecology. – 2007. – № 6 (50). – С. 90-93.
6. *Бережинский Л.И., Максименко Л.С., Матяш И.Е. и др.* Поляризационно-модуляционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса // Оптика и спектроскопия. – 2008. – **105**, № 2. – С. 281-289.
7. *Serdega B.K., Rudenko S.P., Maksimenko L.S., and Matyash I.E.*, Plasmonic optical properties and the polarization modulation technique, In: Polarimetric Detection, Characterization and Remote Sensing, NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer, 2011, p. 473-500.
8. *Поверхностные поляритоны* / под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Милса. – М.: Наука, 1985. – С. 6-10.
9. *Максименко Л.С., Матяш И.С., Мищук О.М. та ін.* Спектральний аналіз поляризаційних характеристик поверхневого плазмонного резонансу в нанорозмірній плівці золота // УФЖ. – 2014. – **59**, № 5. – С. 526-533.
10. *Сердега Б.К., Максименко Л.С., Мищук О.М. и др.* / Материалы всеросс. интернет-конф. с международным участием «Нанотехнология в теории и практике». – Россия, Казань, 22 мая 2013. – С. 119-126.
11. *Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Максименко Л.С. и др.* Модуляционная поляриметрия топологического эффекта в пленках нанокомпозитов золото-органика // ФТП. – 2012. – **54**, вып. 11. – С. 146-153.
12. *Maksimenko L., Matyash I., Mischuk O. et al.*, Spectra of plasmon polaritons at metal-insulator interfaces of a nanosized gold film: Expansion into components and their systematization // J. Modern Phys. – 2014. – **5**. – P. 617.
13. *Бахвалов Н.С.* Численные методы. – М.: Наука, 1975.
14. *Grinevich V.S., Filevska L.N., Matyash I.E. et al.*, Surface plasmon resonance investigation procedure as a structure sensitive method for SnO₂ nanofilms // Thin Solid Films. – 2012. – **522**. – P. 452-456.
15. *Иванов А.Н., Шелехов Е.В., Кузьмина Е.Н.* Метод Фойгт-аппроксимации для определения параметров наноструктуры по профилю рентгеновских линий // Заводская лаборатория. – 2004. – **70**, № 11. – С. 29-33.
16. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* Анализ полидисперсности при аппроксимации рентгеновского дифракционного профиля функцией Фойгта // Заводская лаборатория. – 1991. – **57**, № 7. – С. 28-31.
17. *Fano U.* Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // Phys. Rev. – 1961. – **124**. – P. 1866-1878.
18. *Miroshnichenko A.E., Flach S., Kivshar Yu.S.* Fano resonances in nanoscale structures // Rev. Mod. Phys. – 2010. – **82**. – P. 2257-2298.
19. *Yoon H., Maier S.A., Bradley D.C., Stavrinou P.N.* Surface plasmon coupled emission using conjugated light-emitting polymer films // Opt. Mat. Express. – 2011. – **1**, Issue 6. – P. 1127-1138.
20. *Burke J.J. and Stegeman G.I.* Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films // Phys. Rev. B. – 1986. – **A 33**, №8. – P. 5186-5201.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
проспект Науки, 45
03028 Киев

Получено 15.04.14