

**ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ**

УДК 535.3

**ВІДБИТТЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ ВІД БАГАТОШАРОВИХ
МЕТАЛЕВИХ НАНОПОКРИТТІВ**

Л.Б. Лерман*¹, М.А. Лющенко¹, Я.С. Криворучко²

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

²*Національний університет біотехнологічних ресурсів і природокористування
України, вул. Героїв оборони, 15, Київ, 03141, Україна*

**e-mail: llerman@yandex.ru*

Розглядається задача взаємодії електромагнітного випромінювання з скінченним числом наночастинок золота і срібла, що чергуються. Вважається, що шари розташовані на поверхні твердого тіла (діелектрика). Для плоских хвиль комплексні коефіцієнти відбиття і прозорості, їх модулі і фази, а також значення цих коефіцієнтів за потужністю визначаються імпедансним методом. Це дозволяє дослідити як частотну залежність коефіцієнтів при фіксованому куті падіння хвилі, так і кутову залежність для обраного діапазону. Зокрема, наводяться залежності коефіцієнтів за потужністю від довжини плоскої хвилі у випадках перпендикулярної і паралельної поляризації для шестичарового покриття при деяких кутах падіння хвилі.

Вступ

При поширенні електромагнітних хвиль (ЕМХ), а також хвиль іншої природи (акустичних, пружних, поверхневих та ін.) у нескінчених плоско-шарових середовищах, наприклад таких, які утворені двома різними матеріалами, що чергуються (смугастий простір), можуть виникати досить цікаві ефекти [1–6]. Останнім часом особливий інтерес викликають нанотехнології [7], за допомогою яких створюються нові матеріали, що мають особливі властивості [8–11]. В таких матеріалах використовуються так звані нанопокриття, які мають товщину від 1 до 20 нм. Це привело до появи нової науково-технічної дисципліни – плазмоніки і її підрозділу наноплазмоніки [11]. В цих науках вивчаються структури, які підтримують існування поверхневих плазмонів, які завжди пересуваються на межі розділу шарів, наприклад металу і діелектрика. При взаємодії світла з металом електрони на його поверхні колективно осцилюють, поглинаючи, розсіюючи та відбиваючи світло. При цьому в оптичних спектрах спостерігаються різкі максимуми поглинання, які відповідають частотам поверхневих плазмонів. Для багатошарового покриття існування додаткових меж поділу фаз може суттєво вплинути на відповідні електромагнітні характеристики. Тому виявлення нових ефектів в останньому випадку є актуальною задачею.

В цій роботі, фактично, розглядається взаємодія електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з плоско-неоднорідним шаром (покриттям), що поділяє два однорідних діелектричних півпростори. Раніше [12–14] у діапазоні надвисоких частот (НВЧ) було досліджено взаємодію плоскої ЕМХ з плоско-неоднорідними шарами зволжених ґрунтів, які є діелектриками. Для визначення коефіцієнтів відбиття і прозорості використовував-

ся імпедансний метод [1, 2], застосований нами раніше [12–14]. Зауважимо, що для розв’язання задач взаємодії хвиль у шарових середовищах застосовуються і інші методи, такі як методи трансляційних матриць, чотирьохполюсників, чисельні методи скінченних різниць чи кінцевих елементів та інші [3–5, 15]. Нами обрано імпедансний метод у зв’язку з його універсальністю і можливістю застосування для дослідження акустичних і пружних середовищ [1, 2]. Поширення реалізованої раніше методики [12–14] на взаємодію ЕМХ з металевими покриттями, які розташовані на поверхні твердого тіла, але вже в оптичному діапазоні, викладено в [16], де наводяться результати розрахунків для одношарових та двошарових покриттів із золота та срібла. Зауважимо, що цікаві результати для мідного нанопокриття на склі наведені у роботі [17].

Слід відмітити, що благородні метали (золото, срібло, платина і ще мідь) мають унікальні оптичні властивості [18, 19], і тому використовуються в багатьох сучасних нанотехнологіях. Оскільки частоти поверхневих плазмонів золота і срібла істотно відрізняються, то, комбінуючи об’ємний вміст металів, можна впливати на максимуми коефіцієнтів відбиття та поглинання в таких системах.

Ця робота продовжує вказані дослідження. Як і в [16], покриття може складатися з довільної кількості шарів, товщини яких мають порядок нанометрів (1–50 нм) із довільними значеннями діелектричних і магнітних проникностей. Але в цій роботі розглядаються шари золота і срібла, що чергуються. Наводяться деякі характерні результати виконаних розрахунків і виконано короткий аналіз отриманих результатів. Зауважимо, що в таких системах слід очікувати появи додаткових екстремумів у спектрах відбиття, але їх кількість і абсолютні значення можна визначити тільки чисельно.

Знаходження коефіцієнтів відбиття і прозорості ЕМВ від плоско-неоднорідного шару, який розділяє два нескінченних півпростори

Для зручності скорочено випишемо основні розрахункові формули імпедансного методу, що наведені в монографіях [1, 2] і в роботах [12–14]. Отже, для n шарів комплексні коефіцієнти відбиття V і прозорості W при падінні плоскої хвилі під кутом θ на зовнішню поверхню можна обчислити за формулами

$$V = \frac{Z_{ex}^{(n)} - Z_{n+1}}{Z_{ex}^{(n)} + Z_{n+1}}, \quad W = 1 + V. \quad (1)$$

В формулах (1) вхідний імпеданс обчислюється рекурентно

$$Z_{ex}^{(n)} = \frac{Z_{ex}^{(n-1)} - iZ_n \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)}{Z_n - iZ_{ex}^{(n-1)} \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)} Z_n, \quad (2)$$

де k_{nz} – хвильові числа, d_n – товщина n -го шару, а імпеданси шарів визначаються виразами $Z_j = Z_j^0 / \cos \theta_j$, $Z_j = Z_j^0 \cos \theta_j$, відповідно для перпендикулярної і паралельної поляризацій ЕМХ, θ_j – кути заломлення після проходження хвилі скрізь j -й шар. При цьому через $Z_j^0 = (\mu_j / \epsilon_j)^{1/2}$ позначено хвильовий опір j -го шару.

Зауважимо, що для комплексних діелектричних проникностей шарів і хвильових чисел коефіцієнти відбиття і прозорості теж будуть комплексними числами. Звичайно вводять коефіцієнти відбиття та прозорості за потужністю, які визначається співвідношеннями

$$|R|^2 = V \cdot V^*, \quad |T|^2 = W \cdot W^* \quad (3)$$

де V^* , W^* – комплексно спряжені числа.

Наведені формули дозволяють повністю розв'язати задачу про встановлення залежності коефіцієнтів відбиття та прозорості при проходженні плоских ЕМХ через шарувате покриття в залежності від довжини плоскої хвилі (частоти) ЕМВ, кута падіння і типу поляризації. Зауважимо, що у випадку нормального падіння хвилі коефіцієнти відбиття і прозорості для обох поляризацій співпадають.

Особливості, пов'язані з комплексними значеннями параметрів задачі

При застосуванні формул (1), (2) виникає питання у визначенні кутів падіння та відбиття на межі кожного шару. В загальному випадку для цієї мети використовують закон Снелліуса

$$k_j \sin \theta_j = k_{n+1} \sin \theta_{n+1}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

При розгляді комплексних діелектричних (в загальному випадку і магнітних) проникностей хвильові числа $k = (\omega/c)\sqrt{\epsilon\mu} = (2\pi/\lambda)\sqrt{\epsilon\mu}$ (індекси опускаємо) будуть комплексними величинами. Отже, і кут заломлення теж буде комплексним числом. Це означає, що розв'язки типу гармонічних хвиль у проміжних шарах в цьому випадку будуть винятком. В загальному випадку після проходження у середовище із комплексною діелектричною проникністю плоска гармонічна хвиля стає неоднорідною. Ця обставина не є досить принциповою, але лише за малих діелектричних втрат, коли кути заломлення наближено можна обчислити, переходячи до модулів падаючої та відбитої хвиль, як це зроблено в [20].

Задача ускладнюється ще тим, що для паралельно паралізованої хвилі при певних кутах падіння виникає, так зване явище повного відбиття (кути Брюстера). Отже, на обраному проміжному шарі при певному куті падіння хвилі (незважаючи на її неоднорідність) остання не проходить у наступний шар, а повністю (за виключенням певних втрат) віддзеркалюється.

Всі ці явища, в принципі, враховуються при застосуванні імпедансного методу, хоча математично це не обґрунтовано. Інші методи розв'язання задачі для багат шарової структури, на наш погляд, більш складні, і для них математичне обґрунтування також не проведено.

Чисельні розрахунки і їх обговорення

Викладений алгоритм покладено в основу обчислювальної програми, яка була протестована [13] на відомих літературних даних [1]. Програма дає можливість знаходити залежності модулів і фаз комплексних коефіцієнтів відбиття і прозорості, а також їх значення за потужністю від довжини хвилі та кутів падіння.

Розглянемо деякі конкретні приклади. Як і в [16], будемо вважати, що верхній півпростір (індекс $j = n + 1$) – це повітря (вакуум), для якого діелектрична проникність дійсна і $\epsilon_{n+1} = 1$, $\text{tg}\delta_{n+1} = 0$, а нижній півпростір (індекс $j = 1$) – це діелектрик із малими значеннями діелектричних втрат: $\epsilon_1 = 20$, $\text{tg}\delta_1 = 0,02$. Вважається, що в оптичному діапазоні ці характеристики не залежать від частоти. Магнітні проникності шарів в таких задачах звичайно приймаються рівними одиниці.

Для опису частотно-залежних діелектричних функцій металів в модельних розрахунках можна прийняти модель Друде [18]

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)}, \quad (5)$$

де ϵ_∞ – діелектрична проникність при $\omega \rightarrow \infty$, ω_p – плазмова частота суцільного металу, γ_p – частота поглинання суцільного металу, i – уявна одиниця.

Будемо розглядати випадки, коли покриття (наношари, що розділяють два півпростори) зроблено з шарів золота і срібла. Тоді в розрахунках, згідно з [18], слід прийняти у формулі (5), що для срібла $\epsilon_\infty = 4,5$, $\omega_p = 1,46 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_p = 0,24 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, а для золота – $\epsilon_\infty = 10,0$, $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_p = 0,34 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Зауважимо, що згідно із загальною теорією електродинаміки повинно бути $\epsilon_\infty = 1$ для будь яких матеріалів. Це є істотним недоліком існуючих теорій, але заради більш-менш доброго узгодження з експериментальними даними значення цього параметра змінюються [18, 19]. Для шарів, товщина яких менше 20 нм, потрібно враховувати розмірну поправку, наприклад, як це зроблено в [14].

Наведемо результати розрахунків для шестишарового покриття, яке складається з шарів золота і срібла, що чергуються. Приймемо, що шар, ближній до поверхні твердого тіла, є срібним, отже на зовнішній поверхні відносно падіння хвилі буде золото. Деякі результати розрахунків показано на рис. 1, 2, на яких наведено залежності коефіцієнтів відбиття за потужністю для двох типів поляризацій. При розрахунках було прийнято, що товщина шарів становить 10 нм, і, отже загальна товщина покриття становила 120 нм.

На рис. 1 наведено відповідні залежності при куті падіння ЕМХ 20° , а на рис. 2 – для порівняння аналогічні дані для нормального падіння.

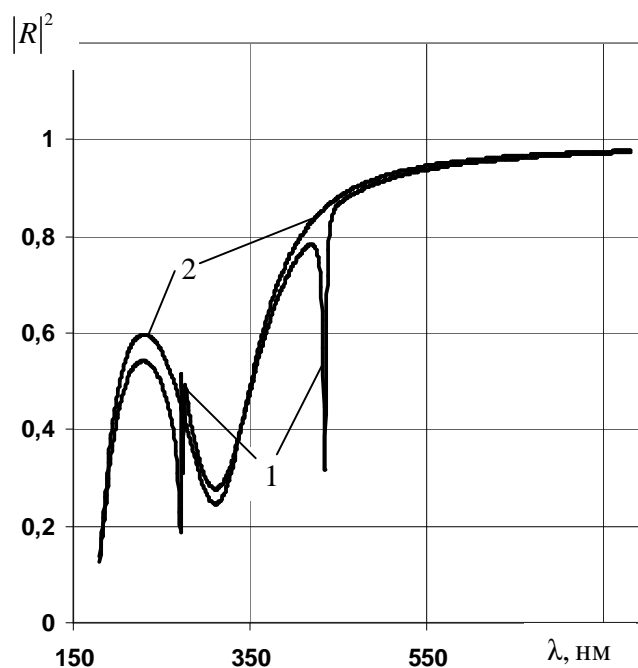


Рис. 1. Залежність коефіцієнта відбиття за потужністю від довжини хвилі при куті падіння хвилі 20° : 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація.

Як видно із наведених даних, при нормальному падінні (рис. 2) для обох поляризацій спектри співпадають, і при цьому при чисельних розрахунках виявлено один локальний максимум і один локальний мінімум. Він приблизно відповідає плазмовій частоті суцільного срібла.

Для багатошарового покриття (рис. 1) спостерігається досить складна картина. Кількість екстремумів в залежності коефіцієнта відбиття дорівнює кількості меж поділу шарів, і при цьому за максимумом наступає провал.

Аналогічні результати ми спостерігали і для іншої кількості шарів покриття. У [16] відмічалось, що для двошарових покриттів поблизу довжин хвиль, які відповідають частотам поверхневих плазмонів матеріалу поверхневого шару (шарів) золота і срібла спостерігається різка зміна коефіцієнтів відбиття і прозорості. Ця зміна відбувається у вузькому діапазоні довжин хвиль, а екстремальні значення коефіцієнтів відбиття і прозорості в декілька разів відрізняються від основних їх значень. Для багатошарового покриття задача ускладнюється і спостерігається декілька екстремумів.

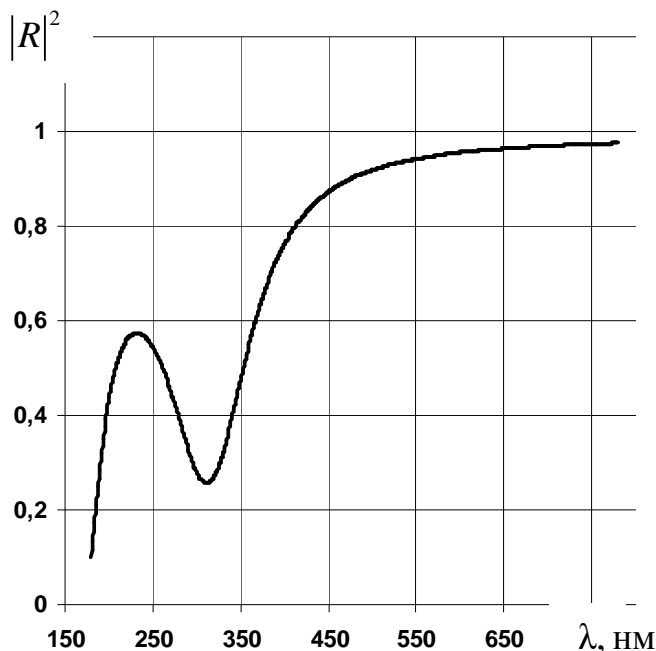


Рис. 2. Залежність коефіцієнта відбиття за потужністю від довжини хвилі за нормального падіння (результати для двох поляризацій співпадають).

Висновки

Таким чином, розроблена методика дозволяє досліджувати взаємодію ЕМВ з багатошаровими покриттями твердого тіла, виконаних із благородних металів. В процесі розрахунків встановлено, що поблизу довжин хвиль, які відповідають частотам поверхневих плазмонів матеріалу поверхневого шару (шарів) золота і срібла спостерігається різка зміна коефіцієнтів відбиття і прозорості.

Порівняння результатів, отриманих для суцільного, двошарового і шестишарового покриття, показує, що в останньому випадку виникають додаткові екстремуми, а їх величина залежить від порядку нанесення шарів. Більш точні результати (для порівняння з експериментом) можуть бути отримані при використанні експериментальних залежностей діелектричних функцій золота і срібла [19] і врахуванні розмірної поправки.

Таким чином, багатошарові покриття мають фільтруючі властивості і можуть бути використані при створенні нових елементів електронної техніки, а розроблені методики дозволяють проводити чисельні експерименти при проектуванні і розробці таких елементів.

Автори висловлюють щиру подяку проф. Л.Г. Гречко за допомогу і поради при постановці і розв'язанні вказаної задачі.

Література

1. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. – Москва: Наука. – 1973. –343 с.

2. Бреховских Л.М., Годик О.А. Акустика слоистых сред. – Москва: Наука, 1989. – 416 с.
3. Кириченко О.В., Песчанский В.Г. Электромагнитные и акустические волны в слоистых органических проводниках // Физика низк. температур. – 1999. – Т. 25, N 12. – С. 1119–1144.
4. Стреж П.Е. К теории распространения электромагнитных волн в слоистых средах // [http:// vestik. sci. pfu. edu. Ru.](http://vestik.sci.pfu.edu.ru) – 2002. – С. 116–118.
5. Молотков Л.А., Мухин А.А. Исследование нормальных волн в пористом слое, окруженном упругой средой // Зап. науч. семинаров Петербург. отд-ния. матем. ин-та им. В.А. Стеклова – 2009. – Т. 369. – С. 127–142.
6. De Sousa A.V. Greco, De Albuquerque Pereira W. Coelho, Machado J.C. An ultrasonic theoretical and experimental approach to determine thickness and wave speed in layered media // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frec. Contr. – 2008. – V. 54, N 2. – P. 386–393.
7. Крушенко Г.Г. Некоторые аспекты применения нанотехнологий // Нанотехника. – 2008. – № 1(13). – С. 9–21.
8. Лоскутов А.И., Урюпина О.Я., Высрецкий В.В. и др. Влияние компонентов дисперсионной среды на структуру и свойства металл–полимерных композиций на основе наночастиц серебра и золота // Нанотехника. – 2010. – № 1(21). – С. 39–44.
9. Иванов А.С., Митин В.С., Паль А.Ф. и др. // Дисперсионные композиционные материалы с нанопокрывтиями // Нанотехника. – 2008. – № 2 (14). С. 21–24.
10. Дунаев А.А., Айт А.О., Барачевский В.А. и др. Полифункциональная многослойная фотохромная пленка // Нанотехника. – 2006. – № 3. – С. 54–58.
11. Климов В.В. Наноплазмоника. – Москва: Физматлит. – 2009. – 480 с.
12. Криворучко Я.С., Лерман Л.Б. Чисельно–аналітичне розв'язання рівнянь Максвелла для неоднорідного шару з комплексними діелектричною і магнітною проникностями // XII Міжнар. наук. конф. ім. акад. М. Кравчука 15–17 травня 2008 р.. – Нац. техн. ун–т КПІ. – 2008. – С. 218.
13. Криворучко Я.С., Лерман Л.Б., Лющенко М.О., Якимів Р.Я. Визначення вологості пористих середовищ з використанням методів радіометрії (обернені задачі) // Вісн. КПІ. Серія. Радіотехніка. Радіоапаратуробудування. – 2007. – 35. – С. 49–53.
14. Лерман Л.Б., Лющенко М.А., Криворучко Я.С., Шкода Н.Г., Шостак С.В. Обратные задачи оптической и диэлектрической спектроскопии суспензий наночастиц и увлажненных пористых сред // Химия, физика и технология поверхности. – 2000. – Вып. 14. – С. 101–117.
15. Фокина М.С., Фокин В.Н. Отражение плоских волн от упругой слоистой среды: резонансный подход и численное моделирование // Акуст. журн. – 1966. – Т. 46, N 5. – С. 149–161.
16. Лерман Л.Б., Лющенко М.О., Криворучко Я.С. Взаємодія електромагнітного випромінювання з металевими наночастинами на поверхні твердого тіла // Поверхность. – 2009. – Вып. 1 (16). – С. 271–277.
17. Zadehnam A., Mirzaei M., Khanegnaie M. Study of reflection power and surface roughed of Cu nanolayers thin films with respect to various deposition rates of sputtering // J. Phys. Conf. Ser. – 2007. – V. 61. – P. 1326–1330.
18. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света маленькими частицами. – Москва: Мир, 1986. – 664 с.
19. Jonson P.W., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370–4379.

20. Lerman L.B., Tkachenko A.A. Determination of soundproofing of construction units on basis of the general wave propagation theory for multilayered media // Int. J. Fluid Mechanics Research. – 2001. – N 1–2. – P. 196–207.

ОТРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПОКРЫТИЙ

Л.Б. Лерман¹, М.А. Лющенко¹, Я.С. Криворучко²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

²*Национальный университет биотехнологических ресурсов и природопользования Украины, ул. Героев обороны, 15, Київ, 03141, Украина
e-mail:llerman@yandex.ru

Рассматривается задача взаимодействия электромагнитного излучения с конечным числом чередующихся нанослоев золота и серебра. Предполагается, что слои расположены на поверхности твердого тела (диэлектрика). Для плоских волн комплексные коэффициенты отражения и прозрачности, их модули и фазы, а также значения этих коэффициентов по мощности определяются с помощью импедансного метода. Это позволяет исследовать как частотную зависимость коэффициентов при фиксированном угле падения волны, так и угловую зависимость в выбранном диапазоне. В частности, приводятся зависимости коэффициентов по мощности от длины плоской волны в случаях перпендикулярной и параллельной поляризации для шестислойного покрытия при некоторых углах падения волны.

ELECTROMAGNETIC REFLECTION FROM MULTILAYER METALLIC NANO-COATINGS

L.B. Lerman*¹, M.O. Lucshenko¹, Ya.S. Suchoruchko²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*National university of biotechnological resources and nature management of Ukraine, Heroes of Defense Street, 15, Kyiv, 03141, Ukraine
e-mail:llerman@yandex.ru

The problem on electromagnetic radiation interaction with the finite number of metallic intermittent silver and gold nano-layers. It is imposed that the layers are disposed on the solid (dielectric) surface. For plain waves, complex reflection, and transmission coefficients, their modules and phases, and also the coefficient values through power can be calculated using an impedance method expressed. It makes it possible to explore the frequency dependence of coefficients at fixed angle of the wave as well as an angular dependence for the diapason defined. Moreover, power dependences of the coefficients versus plain wave lengths in cases of parallel and perpendicular polarizations for a six-layer cover at some incidence angles are illustrated.