

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол № ____ засідання кафедри
від “ ____ ” _____ 20__ р.

**ВИВЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШАРУВАТИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 105
Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»
Ромадіна Владислава Віталійовича

Науковий керівник
асистент кафедри теоретичних
основ високих технологій
к.ф.-м.н. **Васильєв Тарас Анатолійович**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Ромадін В. В. З використанням концепції ефективної сприйнятливості запропонована теоретична модель оптичного відгуку шаруватої тонкої плівки з вбудованими металевими еліпсоїдними наночастинками з оболонкою. На основі цієї моделі розраховано контурні карти і спектри поглинання для двошарових тонких плівок з наночастинками золота та міді. Наночастинки мали сферичну форму, сплюснуту сфероїдальну форму з віссю симетрії, перпендикулярною до площини плівки., а також витягнуту сфероїдальну форму тієї ж просторової орієнтації. Було виявлено резонанси, за яких поглинання в плівці падаючого світла було максимальним. Виявлено вплив форми нановключень і оболонок на оптичні властивості шаруватого нанокompозиту. Зміна форми нановключень призводила до зсувів піків поглинання і зміни інтенсивності піків. Наявність оболонки призводила до послаблення поглинання і до зсувів піків в бік коротших хвиль. — Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

Ключові слова: нанокompозит, поглинання, конфігураційний резонанс, шарувата плівка, наночастинки.

Зміст

ВСТУП	4
1. Ефективна сприйнятність нанокompозитної тонкої плівки.....	6
2. Оптичне поглинання, відбивання та пропускання тонкої нанокompозитної плівки.....	11
3. Числові обрахунки та аналіз	13
3.1. Двошарова плівка зі сферичними частинками	14
3.2. Дослідження оптичних властивостей двошарових плівок з частинками сфероїдної форми	18
3.3. Залежність спектру поглинання Au/Cu-плівки від розміру ядра	23
4.	
Висновки.....	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	278

ВСТУП

Вивчення оптичних властивостей нанокompозитних плівок з металевими нановключеннями є важливою задачею, яка розглядалася в теоретичних та експериментальних дослідженнях [1-5], оскільки в таких системах взаємодія фотонів зовнішнього випромінювання з межею поділу метал-діелектрик викликає індуковані коливання густини заряду, які проявляються як сильний максимум поглинання. Це явище відоме як поверхневий плазмонний резонанс (ППР) [1]. Також використовуючи ідею взаємодії між кінчиком зонда та поверхнею для скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля (SNOM)[4], де поверхня була представлена точковими сферами, розміщеними на двовимірній решітці, можна виявити можливість резонансного посилення взаємодії між металевими наночастинками всередині плівкової діелектричної матриці. Такі резонанси називають конфігураційними, оскільки резонансне поглинання зовнішнього світла залежить від конфігурації системи – концентрації, форми та орієнтації нановключень. Експериментальні дослідження показали залежність ППР від розміру частинок, форми, середньої об'ємної частки металевих нановключень, діелектричних властивостей самих металевих наночастинок, а також навколишнього діелектричного середовища [6]. Таким чином, очікується, що структурні та морфологічні особливості нанокompозитних тонких плівок визначають її оптичні властивості, зокрема, явище локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Це призводить до значних можливостей практичного застосування тонких нанокompозитних плівок. Вони можуть бути включені в конструкцію сонячної батареї, щоб збільшити захоплення світла в активній зоні сонячної батареї і, як наслідок, підвищити ефективність перетворення енергії [7]. Плазмонні структури також широко використовуються в зондуванні [8]. Нанокompозитні тонкі плівки з металевими нановключеннями в діелектричній матриці також були

розроблені для застосування в якості оптично селективних покриттів поглинача в теплових сонячних колекторах [9, 10]. Методи нанесення плівок на підкладки прості і досить дешеві. Наприклад, це можна зробити простим вакуумним термічним осадженням [11]. У роботі [12] метод парофазного осадження використовувався при підвищеній температурі мішені в поєднанні з технікою селективного маскування для отримання багатокомпонентних шаруватих оптичних нанокompatитних матеріалів, таких як тефлонові плівки з кластерами Au або Cu з різкими межами поділу між шарами. Тут також було експериментально вивчено відгук таких нанокompatитних тонких плівок із регульованою множинною резонансною довжиною хвилі.

Теоретичні дослідження цієї дипломної роботи стосуються оптичних властивостей тонких тефлових шаруватих плівках з металевими нановключеннями з оболонкою. В даному дипломному проекті пропонується розвиток попередніх робіт [4, 5, 13]. Досліджено залежності резонансних властивостей нанокompatитних плівок від форми ядра і оболонки включень, матеріалу, з якого виготовлено нановключення, товщини плівок. Як основні, розглянуто види металевих включень – Au та Cu.

1. Ефективна сприйнятність нанокompозитної тонкої плівки

Об'єктом дослідження є нанокompозитні шаруваті плівки зі сфероїдними нановключеннями Au або Cu (рис.1), вбудованими в тефлонову матрицю, розташовану на Si-підкладці. У дослідженнях дипломної роботи припускається неідеальність форми поверхні частинок. Вважаємо, що є деякий перехідний шар між частинкою і тефлоною матрицею. Цей шар моделюватимемо оболонкою.

Припустимо також, що в реальному діапазоні довжин хвиль світла матриця не поглинає або цим поглинанням можна знехтувати. Тільки металеві наночастинки можуть поглинати світло. Розрахуємо оптичний відгук нанокompозитної плівки методом локального поля в рамках концепції ефективної сприйнятливості.

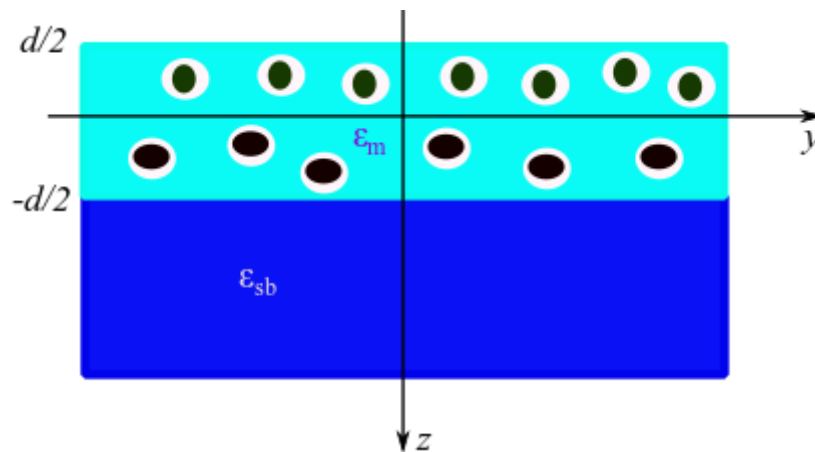


Рис. 1.1– Схематичне зображення системи тонкої двошарової плівки із вбудованими наночастинками з оболонками

Спочатку розглянемо одну еліпсоїдну наночастинку, що має металеве ядро і огорнуте непоглинаючою оболонкою (рис.2). За формою поверхні ядра і оболонки у загальному випадку не є геометрично подібними еліпсоїдами.

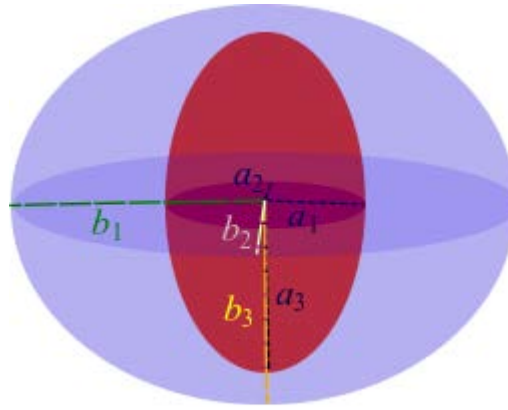


Рис. 1.2 – Схематичний малюнок еліпсоїдної наночастинки, що складається з металевого ядра і діелектричної оболонки

Струми всередині нановключень через зовнішнє по відношенню до частинки електричне поле $E_l(\mathbf{R}, \omega)$ можна записати у вигляді

$$J_i(z, \omega) = -i\omega X_{il}^{(p)}(\omega)E_l(z, \omega), \#(1.1)$$

де $X_{il}^{(p)}(\omega)$ є тензором ефективної сприйнятливості [14] одного огорнутого оболонкою еліпсоїда, вбудованого в тефлонову матрицю. $X_{il}^{(p)}(\omega)$ можна записати наступним чином [29]

$$\mathbf{X}^{(p)}(\omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{((\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_s + (\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_s)(L_i - pL_{is})) + p\varepsilon_s(\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_s))}{((\varepsilon_s + (\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_s)(L_i - pL_{is}))(\varepsilon_m + L_{is}(\varepsilon_s - \varepsilon_m)) + pL_i\varepsilon_s(\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_s))} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_i \quad (1.2)$$

де ε_m є діелектричною сталою матриці, ε_s - діелектрична стала оболонки нановключення. Діелектрична функція нановключень $\varepsilon_p(\omega)$ є інтерполяцією даних, взятих з роботи [15]. У співвідношенні (1.2) було використано позначення L_i, L_{is} - коефіцієнт деполаризації ядра і оболонки відповідно

$$L_{is} = \frac{b_1 b_2 b_3}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + b_i^2) \sqrt{(s + b_1^2)(s + b_2^2)(s + b_3^2)}}, \#(1.3)$$

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_i^2) \sqrt{(s + a_1^2)(s + a_2^2)(s + a_3^2)}}, \#(1.4)$$

$$p = \frac{V_{core}}{V_{particle}} = \frac{a_1 a_2 a_3}{b_1 b_2 b_3}, \#(1.5)$$

де $a_i, i = 1, 2, 3$ — півосі еліпсоїда ядра в трьох ортогональних напрямках, $b_i, i = 1, 2, 3$ — півосі еліпсоїда оболонки в трьох ортогональних напрямках (Рис.2).

Всередині нановключень, вбудованих у плівку, за допомогою вхідного поля $E_0(\mathbf{R}, \omega)$ індукуються струми. Поле $E_0(\mathbf{R}, \omega)$ відрізняється від зовнішнього завдяки багаторазовим відбиттям зовнішнього світла всередині плівки. Рівняння для локального самоузгодженого поля $E(\mathbf{R}, \omega)$, що виникає в тонкій плівці з m видів металевих нановключень об'ємів $V_i, i = 1, \dots, m$ можна записати у формі

$$E(\mathbf{R}, \omega) = E^0(\mathbf{R}, \omega) - k_0^2 \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{N_i} \int_V G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega) X_i^{(p)}(\omega) E(\mathbf{R}', \omega) d\mathbf{R}', \#(1.6)$$

де $G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega)$ – функція Гріна тришарового діелектрика [16], N_i – кількість нановключень в i -й шар, $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Рівняння (1.6) справедливе як для багат шарової плівки, так і для плівки з різnorodними включеннями.

Подальші викладки мало чим відрізняються від перетворень, виконаних у роботах [2-4]. Як і в згаданих роботах, вважатимемо, що наночастинки досить малі, що поле $E^0(\mathbf{R}, \omega)$ є однорідним всередині частинки. Припустимо, що включення рівномірно розподілені в довільній площині z всередині плівки. Тоді можна представити середнє значення

$$\langle \dots \rangle = \left(\frac{1}{S} \right)^{N_i(z)} \prod_{k=1}^{N_i(z)} dr_{ki}, \#(1.7)$$

за розташуванню частинок включення, припускаючи, що при будь-якій фіксованій координаті z всередині плівки є $N_i(z)$ частинок типу i . Це

усереднення означає, що просторове розташування даної частинки не залежить від розташування інших частинок. Тут S – площа поверхні плівки. Будемо вважати, що за товщиною плівки в кожному шарі маємо однорідний розподіл нановключень. Тоді, кількість включень в шарі z не залежить від z .

Усреднення (1.7) за розподілом нановключень дає двовимірне перетворення Фур'є (у площині плівки) самоузгодженого локального поля (див. деталі в [4,5])

$$E_i(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) = \left[\delta_{il} + \frac{k_0^2}{d} \sum_{k=1}^m n_{sk} \tilde{X}_{jl(k)}^{(p)} \int_{z_{k-1}}^{z_k} G_{ij}^{(2)}(\mathbf{k}_{||}, z', z, \omega) dz' \right]^{-1} \times E_i^{(0)}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega), \#(1.8)$$

де $z_0 = -d/2$, $z_k = z_0 + \frac{kd}{m}$, $k = 1, \dots, m$ – координати межі розділу між шарами всередині плівки. При цьому поле $E_i^{(0)}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega)$ у нижніх шарах плівки послаблюється через поглинання світла нановключеннями у верхніх шарах. Цей ефект досить малий для тонких плівок товщиною ~ 50 нм або менше. У такому випадку це поле можна отримати як результат перевідбиття зовнішнього світлового поля $E_\gamma^{(\text{ext})}(z, \omega)$ від меж тефлонової плівки без включень і підкладинки та тефлонової плівки і повітря. Для плівок, товщина яких перевищує половину довжини хвилі зовнішнього світла, необхідно враховувати поправочний коефіцієнт, який показує залежність $E_i^{(0)}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega)$ від z . Коригувальний коефіцієнт можна знайти за законом Бугера – Ламберта - Бера. $E_i^{(0)}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega)$ можна отримати за допомогою виразу

$$E_\gamma^{(0)}(z, \omega) = L_{(\gamma)}^{(\alpha)}(z, \omega) E_\gamma^{(\text{ext})}(z, \omega), \#(1.9)$$

де $L_{(\gamma)}^{(\alpha)}(z, \omega)$ - коефіцієнт локального поля, що виникає за рахунок розсіювання верхньою та нижньою межами плівки

$$L_{(\gamma)}^{(\alpha)}(z, \omega, I) = L_{(\gamma)}^{(\alpha)*}(z, \omega, I) e^{-\frac{I}{2}(z+\frac{d}{2})} = e^{-ik_0\sqrt{\varepsilon_e}(z+\frac{d}{2})} e^{-\frac{I}{2}(z+\frac{d}{2})} \\ \times \frac{t_{12}^{(\alpha)} e^{i\beta(\frac{1+z}{2+d})}}{1 + r_{23}^{(\alpha)} r_{12}^{(\alpha)} e^{2i\beta} e^{-Id}} \left(1 + (-1)^\nu r_{23}^{(\alpha)} e^{i\beta(1-2\frac{z}{d})} e^{-Id(0.5-\frac{z}{d})} \right), \#(1.10)$$

де I – ефективний коефіцієнт поглинання плівки, $\beta = t_0 d \sqrt{\varepsilon_m - \varepsilon_e \sin^2 \theta}$, $\nu = 0$ для $\gamma = x$ та $\nu = 1$ для $\gamma = y, z$ в декартовій системі координат. Індеси α в коефіцієнтах Френеля $r_{23}^{(\alpha)}, r_{12}^{(\alpha)}, t_{12}^{(\alpha)}$ позначають поляризацію світла [4].

Звідси маємо

$$E_i(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) = \Xi_{ii}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) E_l^{(ext)}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) e^{-\frac{I}{2}(z+\frac{d}{2})}, \#(1.11)$$

де $\Xi_{ii}^\alpha(\mathbf{k}_{||}, z, \omega)$ - усереднений фактор локального поля, що грає роль «ефективної» діелектричної функції нанокompatитної тонкої плівки

$$\Xi_{ij}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) = \left[\delta_{ji} + \sum_{l=1}^m X_{ki(l)}^{(p)} f_{(l)}^p k_0^2 \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz' G_{jk}^{(2)}(\mathbf{k}_{||}, z', z, \omega) \right]^{-1}, \#(1.12) \\ \times L_{(j)}^{(\alpha)*}(I, z, \omega),$$

з $f_{(l)}^p = \frac{V_l n_s^{(l)}}{d}$ - об'ємною часткою частинок в l -му шарі.

2. Оптичне поглинання, відбивання та пропускання тонкої нанокompозитної плівки

Дисипативну функцію, яка показує поглинуту плівкою енергію, можна записати наступним чином

$$Q(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{Td} \int_0^T \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz [E_i^* J_i + E_i J_i^*], \#(2.1)$$

з локальними полями $E_i(z, \omega)$ і місцевими струмами $J_i(z, \omega)$ всередині включень з урахуванням усіх колективних ефектів. Чисельно розраховано особливості профілю поглинання в нанокompозитних тонких плівках

$$I(h\omega, \sin \theta) = \frac{hQ(\omega)}{\varepsilon_0 |E^{(ext)}|^2}, \#(2.2)$$

Де h - стала Планка. Для шаруватого нанокompозиту, перепишемо (2.2) у вигляді

$$I = \frac{\square \omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \operatorname{Im} \left(\mathbf{E}^+(z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{E}(z, \omega) \right)_{yy} e^{-I(z+\frac{d}{2})}, \#(2.3)$$

для s – поляризованого, або

$$I = \frac{\square \omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \left\{ \operatorname{Im} \left(\mathbf{E}^+(\mathbf{k}_{\perp}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}_{\perp}, z, \omega) \right)_{xx} \cos^2 \theta + \operatorname{Im} \left(\mathbf{E}^+(\mathbf{k}_{\perp}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}_{\perp}, z, \omega) \right)_{zz} \sin^2 \theta \right\} e^{-I(z+\frac{d}{2})}, \#(2.4)$$

для p – поляризованого падаючого монохроматичного світла. У співвідношеннях (2.3) і (2.4) враховано, що заломлене світло від верхньої межі до нижньої поступово ослаблюється завдяки поглинанню у наночастинках. Вирази (2.3)-(2.4) є рівняннями для невідомого коефіцієнта

поглинання $I(\hbar\omega, \sin \theta)$ (2.2). Для їхнього розв'язання ми використовуємо метод ітерацій [30]:

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{\square\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(z, \omega))_{yy}, \\
 I_1 &= \frac{\square\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(z, \omega))_{yy} e^{-I_0(z+\frac{d}{2})} \\
 &\dots \\
 I_{n+1} &= \frac{\square\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(z, \omega))_{yy} e^{-I_n(z+\frac{d}{2})}, \#(2.5)
 \end{aligned}$$

Для випадку s-поляризації, та

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{\hbar\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \left\{ \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{xx} \cos^2 \theta + \right. \\
 &+ \left. \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{zz} \sin^2 \theta \right\}, \\
 I_1 &= \frac{\hbar\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \left\{ \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{xx} \cos^2 \theta + \right. \\
 &+ \left. \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{zz} \sin^2 \theta \right\} e^{-I_0(z+\frac{d}{2})}, \\
 &\dots \\
 I_{n+1} &= \frac{\hbar\omega}{2d} \sum_{l=1}^m f_{p(l)} \int_{z_{l-1}}^{z_l} dz \left\{ \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{xx} \cos^2 \theta + \right. \\
 &+ \left. \operatorname{Im}(\mathbf{\Xi}^+(\mathbf{k}_{||}, z, \omega) \mathbf{X}^{(p)}(\omega) \mathbf{\Xi}(\mathbf{k}_{||}, z, \omega))_{zz} \sin^2 \theta \right\} e^{-I_n(z+\frac{d}{2})}, \#(2.6)
 \end{aligned}$$

для випадку p – поляризації.

Ітераційна процедура завершується, якщо виконується умова

$$\frac{|I_{n+1} - I_n|}{\min\{I_n, I_{n+1}\}} < 0.01, \#(2.7)$$

3. Числові обрахунки та аналіз

За допомогою розробленого підходу розраховано спектри поглинання для тонких тефлонових плівок товщиною 100 нм з металевими включеннями Au та Cu різної форми. Об'єм частинок включення вважається фіксованим і дорівнює об'єму сфери діаметром 10 нм. Використано експериментальні значення діелектричних функцій Au та Cu з [15]. Діелектрична стала тефлонової підкладки вважається незалежною від частоти та рівною $\varepsilon_m = 1,89$ $\varepsilon_i = 16$. Передбачалося, що всі нановключення мають однакову форму і однакову орієнтацію.

У цих дослідженнях ми вважаємо, що середня відстань між центрами найближчих частинок достатньо велика, щоб вважати, що частинки поляризуються як неточкові частинки з певною формою та розміром, хоча взаємодіють як точкові об'єкти [17]. Це означає, що середню відстань між наночастинками можна вважати більшою за їх лінійний розмір. Наприклад, для сферичних нановключень діаметром 10 нм відстань між найближчими центрами частинок включень ≥ 20 нм. Це припущення накладає природні обмеження на значення середньої об'ємної частки частинок включень $f \leq 0,2$. У всіх подальших розрахунках було покладено $f = 0,01$.

Були розраховані контурні карти спектру поглинання плівок в залежності від кута падіння зовнішнього випромінювання $Q = f(h\nu, \theta)$. Енергію падаючої електромагнітної хвилі змінюємо в діапазоні ($1 \text{ eV} \leq h\nu \leq 3,78 \text{ eV}$), кут падіння випромінювання θ - від 0° до 90° відносно нормалі до площини поверхні плівки. Вважаємо, що форма, розміри ядер та оболонки нановключень та їх орієнтація у просторі є однаковими. Форма частинок визначається параметрами $\kappa = \frac{a_3}{a_1}$ для ядра та $\kappa_1 = \frac{b_3}{b_1}$ для оболонки (див. рис.7), але при обчисленні для простоти вважали $\kappa_1 = \kappa$. Розрахунки проводили за умови, що форма та середня об'ємна концентрація частинок є

незалежними параметрами.

3.1. Двошарова плівка зі сферичними частинками

Розглянемо плівку, що складається з двох шарів товщиною 50 нм кожний, в кожному з яких будемо розміщувати частинки сферичної форми.

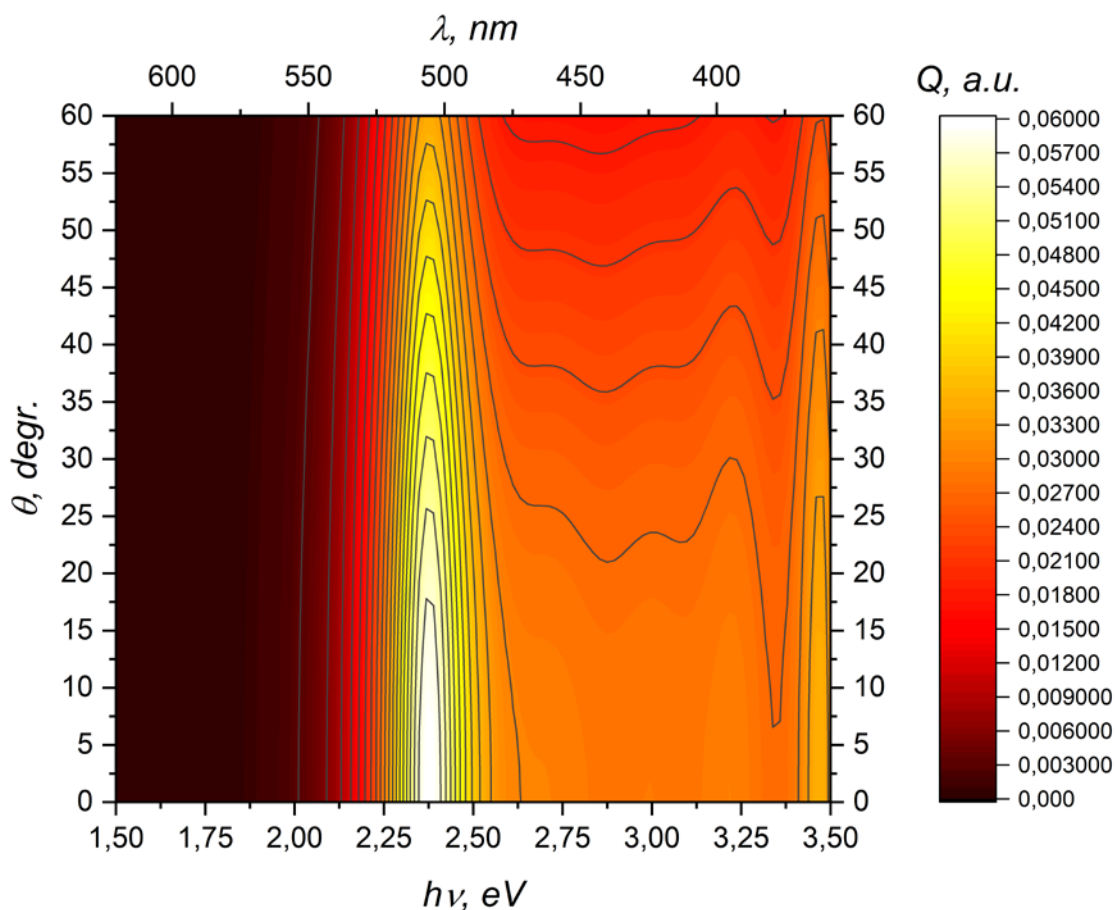


Рис.3.1. – Контурна карта спектру поглинання тефлонової плівки із включеннями Au в верхній половині плівки (далі – Au-плівка).

Для аналізу спочатку було розраховано контурні мапи плівок лише з одним типом суцільних ($p = 1$) включень сферичної форми – Au (в верхній половині плівки) або Cu (в нижній половині плівки) наведені на рис. 3.1 та 3.2. В обох випадках частинки є сферичними. На контурній мапі Рис. 3.1 видно кілька піків, які стосуються резонансного поглинання в шарі з

золотими наночастинками. На рисунку бачимо яскраву пляму для зовнішнього опромінення з довжиною хвилі близько 500нм. Є ще слабші піки близько 360 нм і 400 нм. Найбільше поглинання в усіх трьох випадках спостерігається за нормального падіння. Для плівки, в нижній половині якої знаходяться мідні нановключення, картина інша (Рис.3.2). Бачимо дві яскраві плями, що відповідають максимальному поглинанню. Максимум поглинання при цьому буде за кута падіння, близького до 47° (540 нм) і 40° (380 нм).

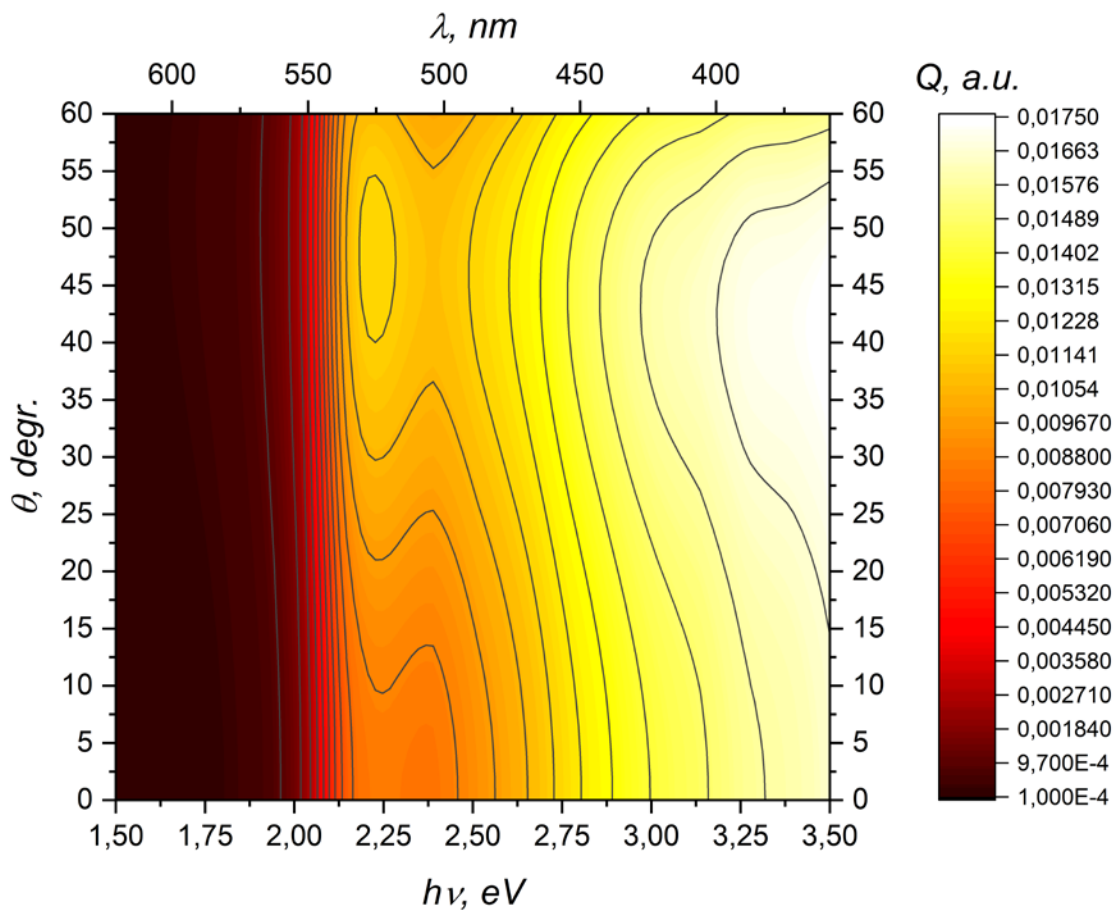


Рис.3.2. – Контурна карта спектру поглинання тефлонової плівки із включеннями Cu в нижній половині плівки (далі – Cu-плівка).

Також побудовано контурну мапу для двошарової плівки, у верхньому шарі якої містяться золоті нановключення, а в нижньому –

мідні (Рис.3.3).

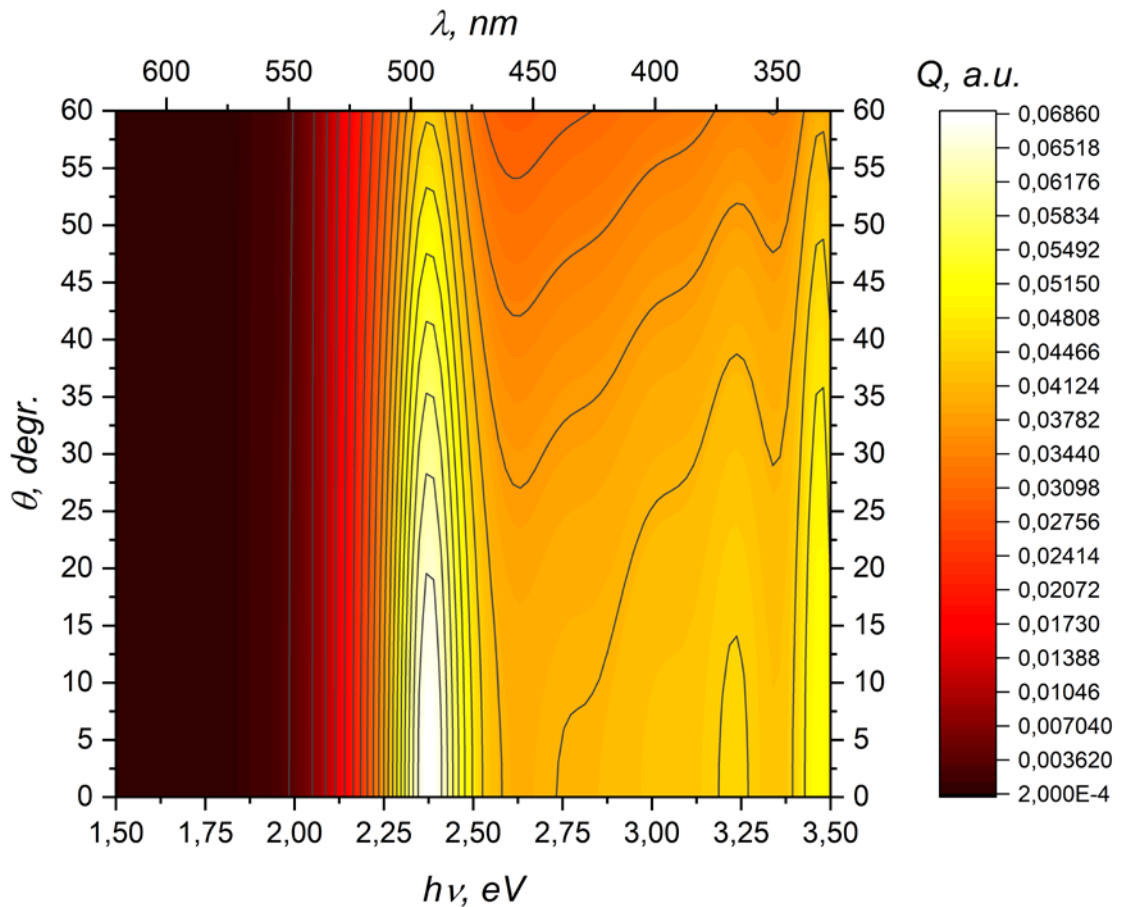


Рис. 3.3. – Контурна карта спектру поглинання двошарової плівки із сферичними ($\kappa = 1$) включеннями Au в верхній та Cu в нижній половині плівки (далі – Au/Cu плівка).

На 3.3. ми бачимо декілька світлих областей, що відповідають резонансному поглинанню, в т. ч. 2 особливо помітних при $h\nu \approx 2,4$ eV та $h\nu \approx 3,5$ eV, що приблизно відповідає максимумам поглинання плівки з Au (рис. 3.1). Водночас, максимальне значення дисипативної функції $Q_m \approx 0,006860$ перевищує таке для Au-плівки, що свідчить про підсилення поглинання плівки з двома типами включень. Також спостерігаємо менш виражений максимум при $h\nu \approx 3.25$ eV нехарактерної для Au- або Cu-плівки форми.

Можемо зробити висновок про наявність резонансного підсилення в Au/Cu-плівці порівняно з плівками з одним типом включень. Очікувано, підсилення максимальне в областях, де падіння світла близьке до нормального $\theta = 0^\circ$ і поступово спадає при зростанні θ .

Проаналізуємо спектр, побудувавши спектральні криві $Q = f(h\nu)$ при фіксованих кутах падіння світла $\theta = 10, 30, 60^\circ$ та порівняємо їх з відповідними кривими для Au- та Cu-плівки:

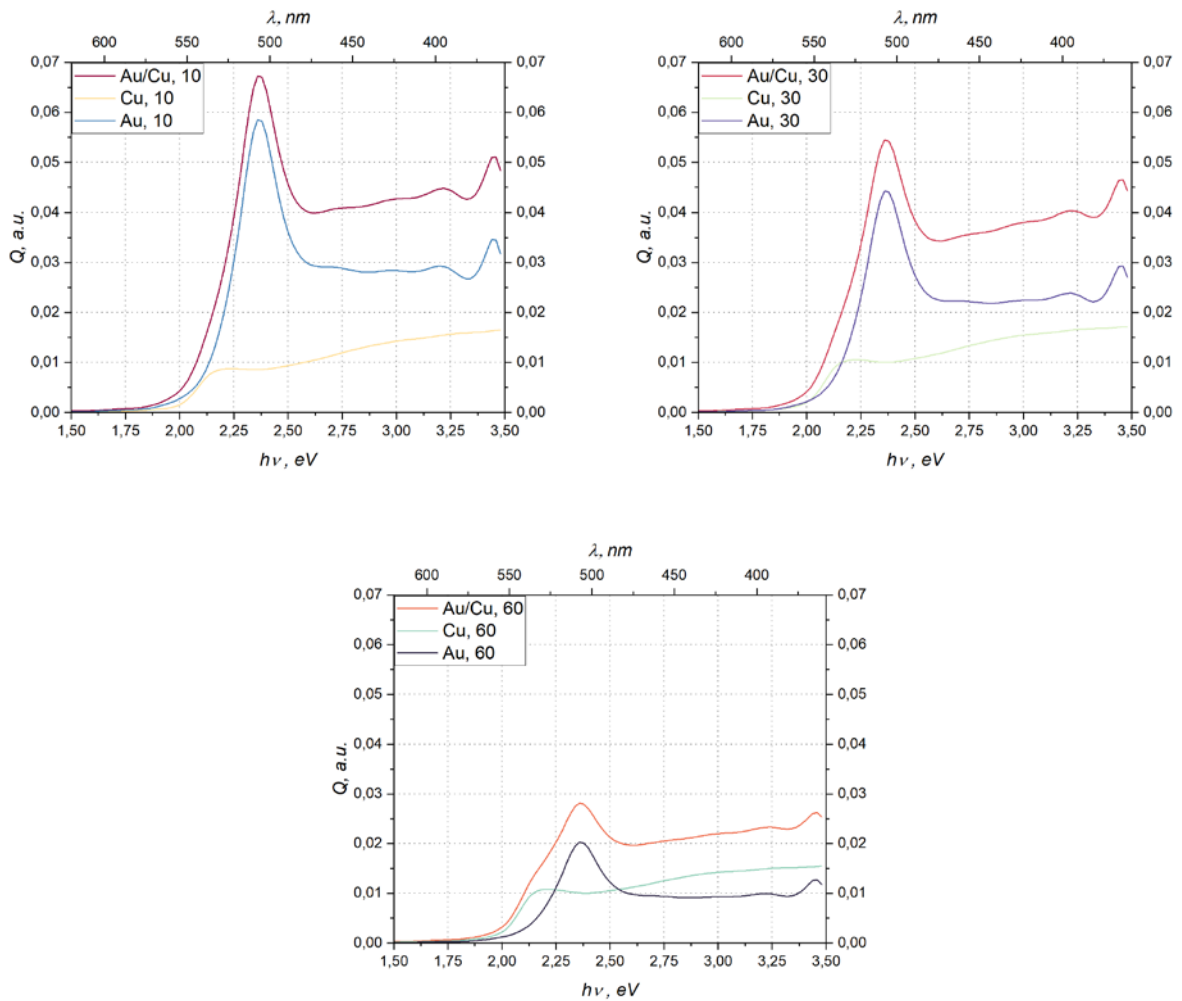


Рис. 3.4. – спектри Au/Cu-, Au- та Cu-плівок за $\theta = 10^\circ, 30^\circ, 60^\circ$.

Як можна побачити, для випадку сферичних частинок дисипативна функція Au/Cu-плівки не є простою сумою дисипативних функцій Au- та Cu-

плівок, що зумовлює виникнення резонансних піків при $h\nu_1 \approx 2,25\text{eV}$, $h\nu_2 \approx 3,25\text{eV}$ та $h\nu_3 \approx 3,5\text{eV}$. Між шарами плівки з різними типами частинок є взаємодія, яка призводить до підсилення піків поглинання одношарових плівок та до зсувів цих піків.

3.2. Дослідження оптичних властивостей двошарових плівок з частинками сферічної форми

Для дослідження впливу форми нановключень на оптичні властивості контурні карти для плівок із сферичними наночастинками ($n = 1$) співставлялися з аналогічним, обчисленими для «сплюснутих» ($n = 0.5$) та «витягнутими» ($n = 2$) суцільних нановключень.

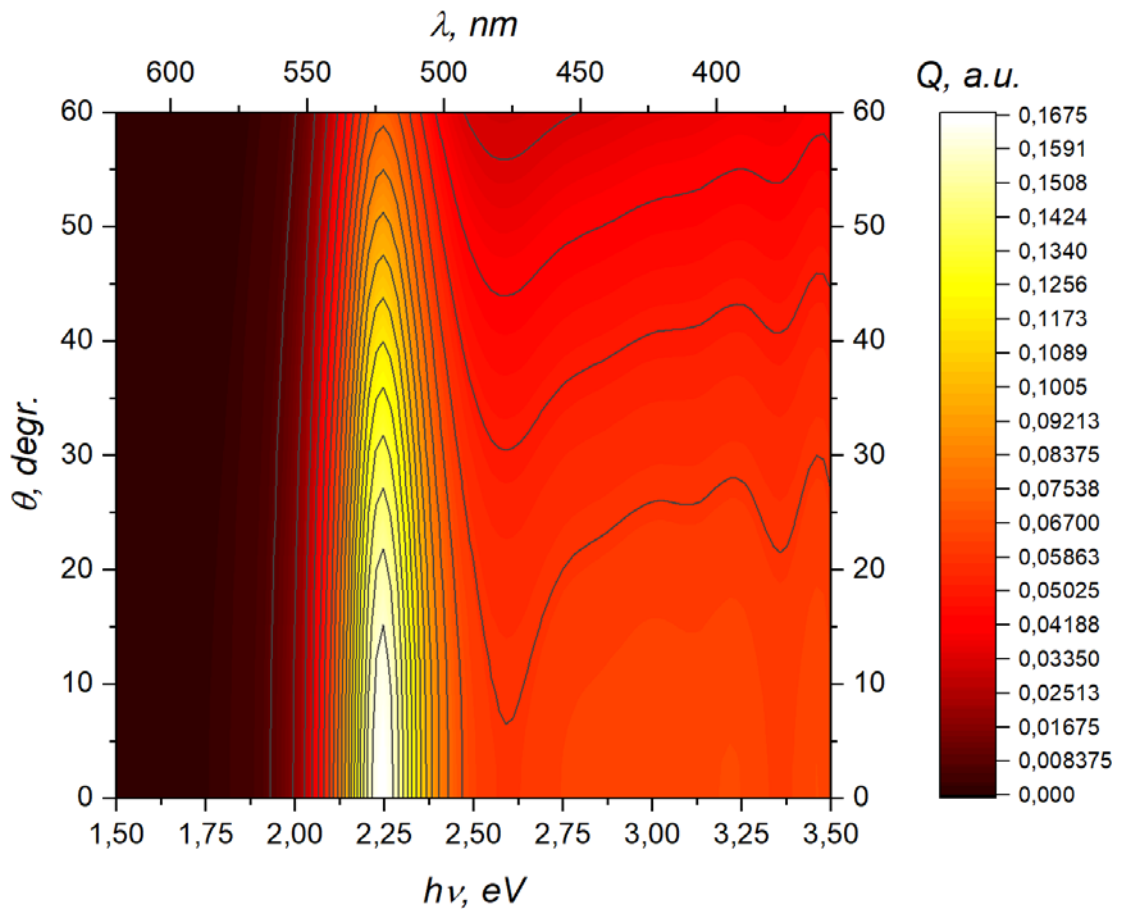


Рис. 3.5. – контурна карта спектру поглинання тефлонової Au/Cu-плівки із «сплюснутими» включеннями ($\kappa = 0,5$).

На Рис. 3.5. представлено контурну мапу для плівки зі сплюснутими нановключеннями. Порівнюючи цю контурну мапу з картою на Рис. 3.3, можна дійти висновку, що у порівнянні з і сферичними частинками відбувається зсув резонансних піків та зменшення їхньої інтенсивності. Для випадку «сплюснутих» нановключень спостерігаємо зсув піку поблизу 2,4eV в бік менших частот (довших хвиль) до значення приблизно 2,25eV. При цьому відбувається підсилення інтенсивності поглинання. Пік поблизу 3,25eV розширюється і роздвоюється, а при 3,5 eV зсувається незначно. Обидва піки виражені значно слабше, ніж пік поблизу 2,25eV. Загалом, як видно з графіку в порівнянні з рис. 3.3, за $h\nu > 2$ відбувається підсилення в

значному діапазоні частот. Розглянемо також детальніше спектри поглинання досліджуваної плівки при кутах падіння зовнішнього опромінення $\theta = 10^\circ$, 30° , 60° :

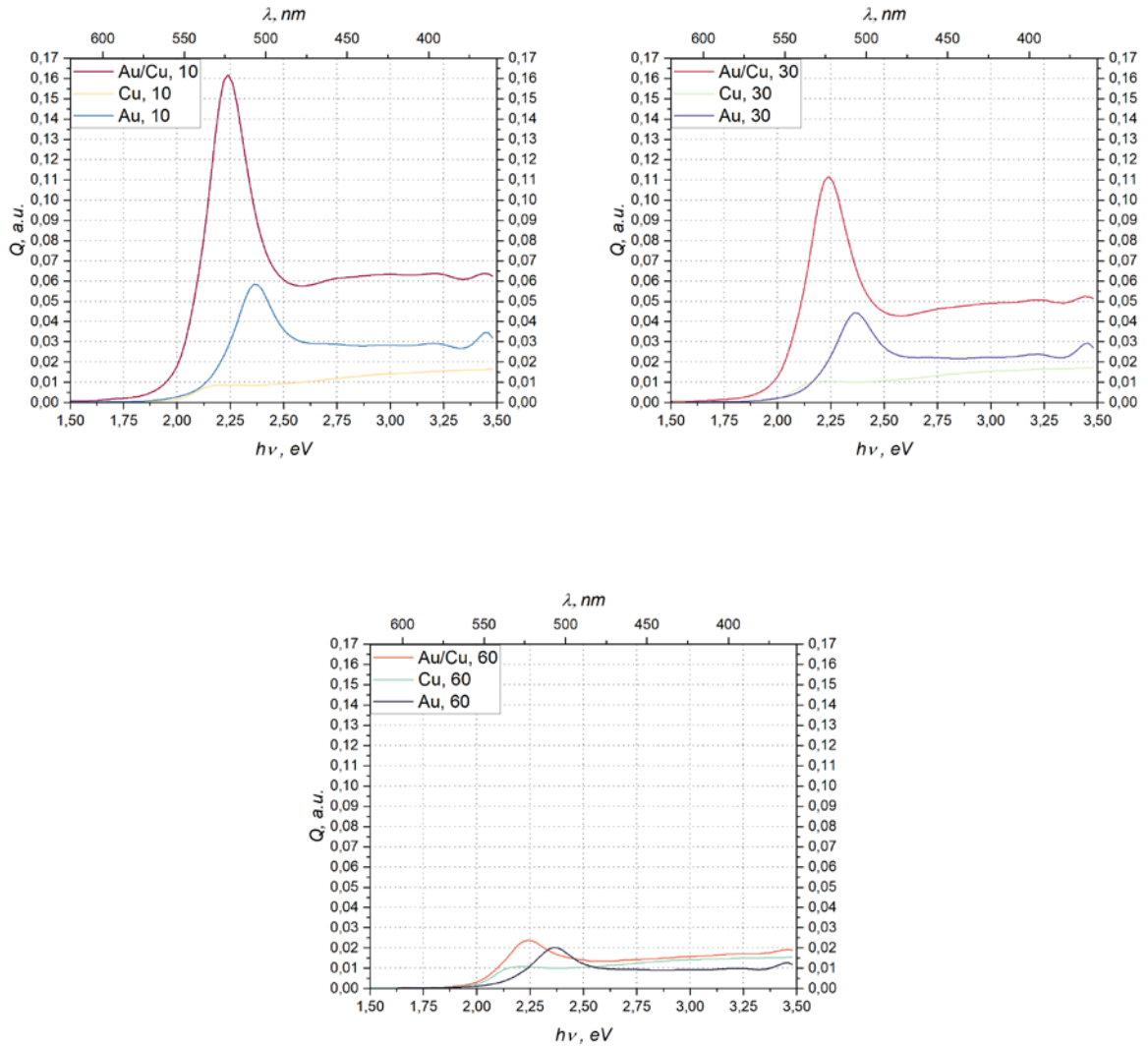


Рис. 3.6. – спектри Au/Cu-плівки за $\kappa = 0.5$, Au- та Cu-плівок за $\theta = 10^\circ$, 30° , 60° .

На графіках на рис.3.6. виразно спостерігаємо зміщення резонансного піку. Це свідчить про вплив взаємодії між шарами, що містять різні типи наночастинок сплюснутої форми.

На Рис. 3.7 представлено контурну карту для двошарової плівки з витягнутими нановключеннями.

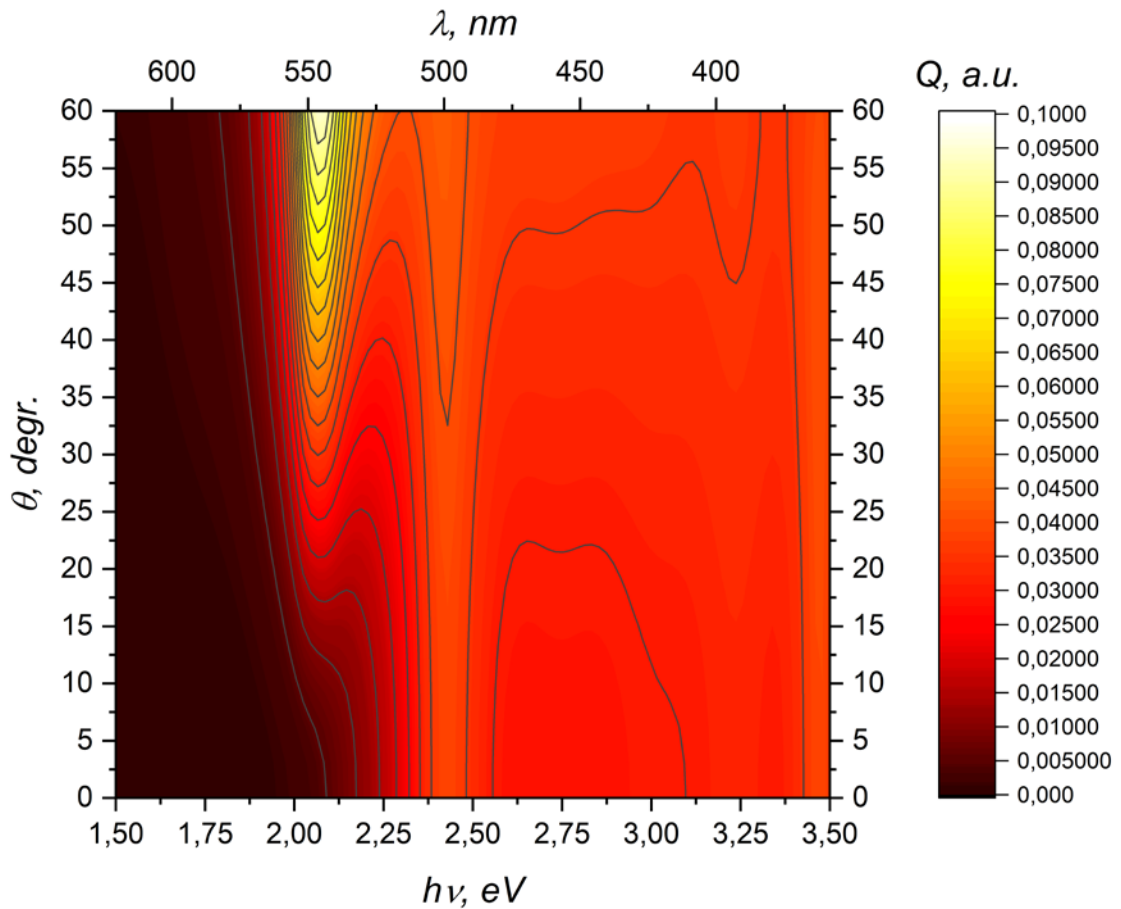


Рис. 3.7. – контурна карта спектру поглинання тефлонової Au/Cu-плівки із «витягнутими» включеннями ($\kappa = 2$).

На контурній карти для Au/Cu-плівки з «витягнутими» включенням також спостерігаємо кілька виразних резонансних піків. При цьому з'являється пік, який відповідає коливанню електронної хмари в наночатинках вздовж їхньої осі симетрії. Цей пік зсувається не тільки по частоті, але й по куту і на приведеному рисунку має максимум у $\theta \approx 60^\circ$. Той же пік, що спостерігався в плівці зі сферичними нановключеннями (він відповідає коливанням хмари перпендикулярно до осі симетрії нановключень) зсувається в бік більших енергій (коротших хвиль).

Інтенсивність поглинання в цьому пікові падає у порівнянні з піком поглинання в плівці зі сферичним та сплюснутими нановключеннями.

Це дозволяє зробити висновок, що за допомогою зміни форми наночастинок в напрямку нормалі до площини плівки можна не тільки керувати значенням поглинанням відносно кутів падіння, але й «інвертувати» спектр поглинання в області невеликих кутів.

Розглянемо детальніше спектр плівки за $\theta = 10^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ відносно Cu- та Au-плівок:

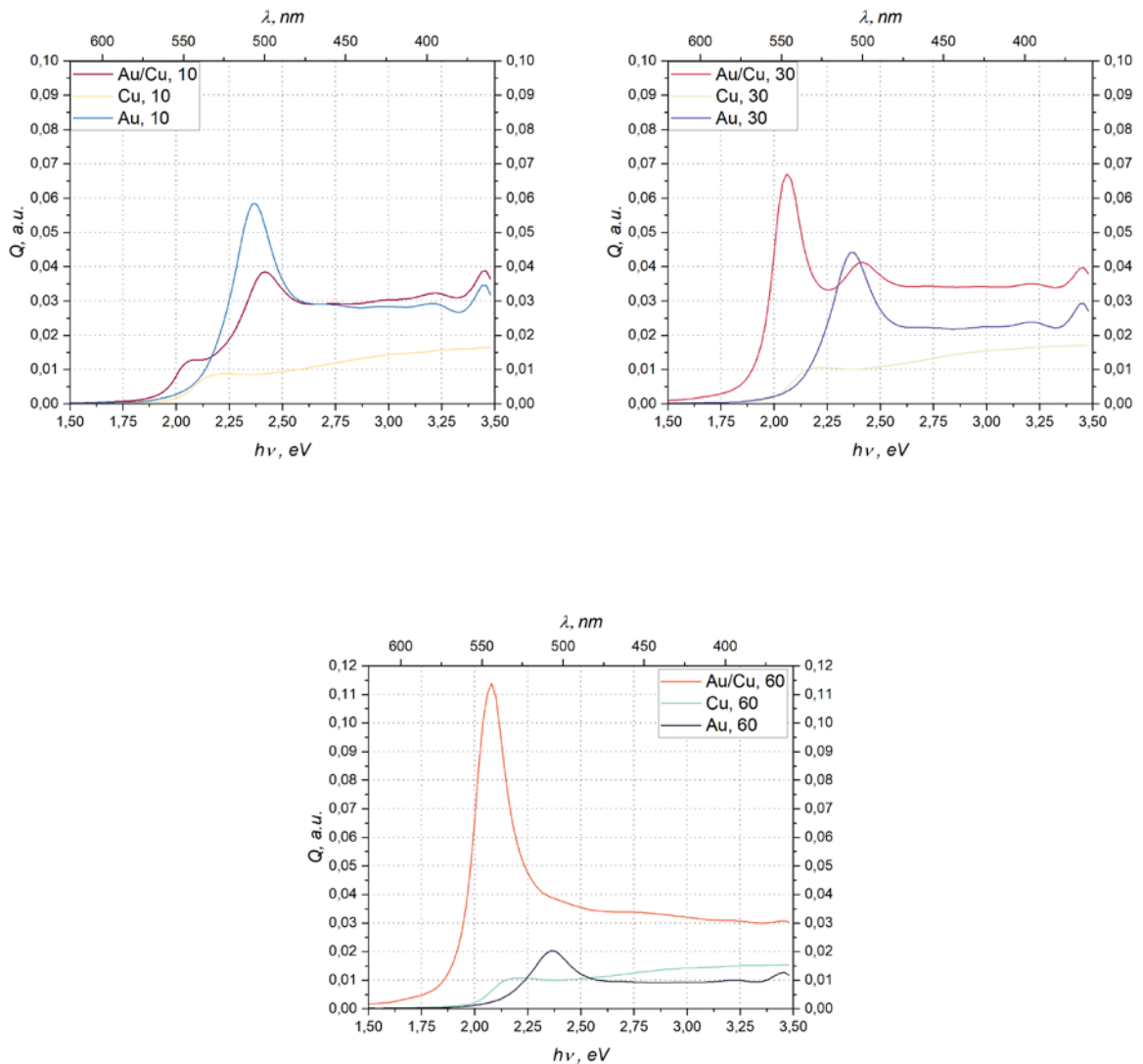


Рис. 3.8. – Спектри поглинання Au/Cu-плівки за $\kappa = 0.5$, Au- та Cu-плівок за $\theta = 10^\circ, 30^\circ, 60^\circ$.

3.3. Залежність спектру поглинання Au/Si-плівки від розміру ядра

Для з'ясування впливу товщини перехідного шару (оболонки) на поглинання плівки обраховані контурні мапи для Au/Si-плівки зі сферичними нановключеннями з різними об'ємними долями ядра : суцільні частинки ($p = 1$), частинки з $p = \left(\frac{12}{18}\right)^3 \approx 0,3$ та з $p = \left(\frac{9}{18}\right)^3 \approx 0,125$

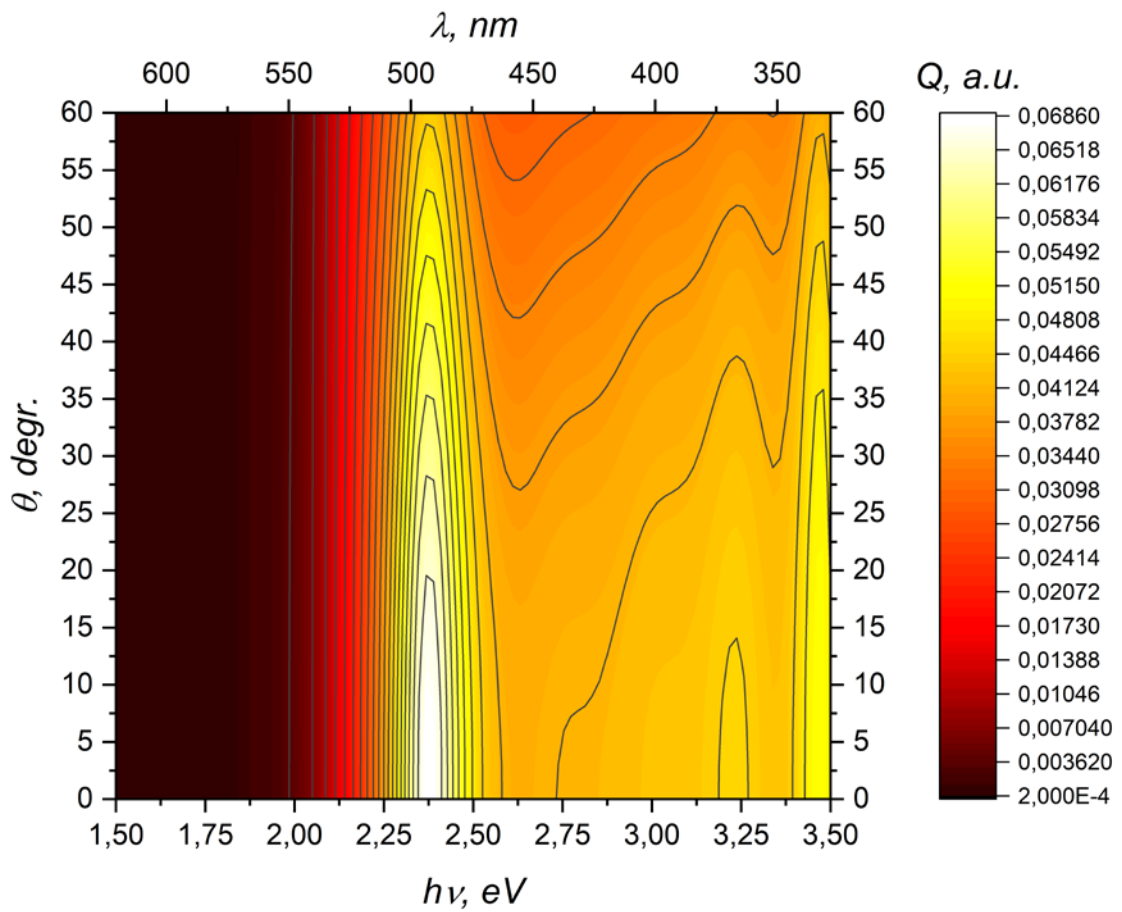


Рис.3.9 – контурна мапа поглинання Au/Si-плівки з суцільними сферичними нановключеннями.

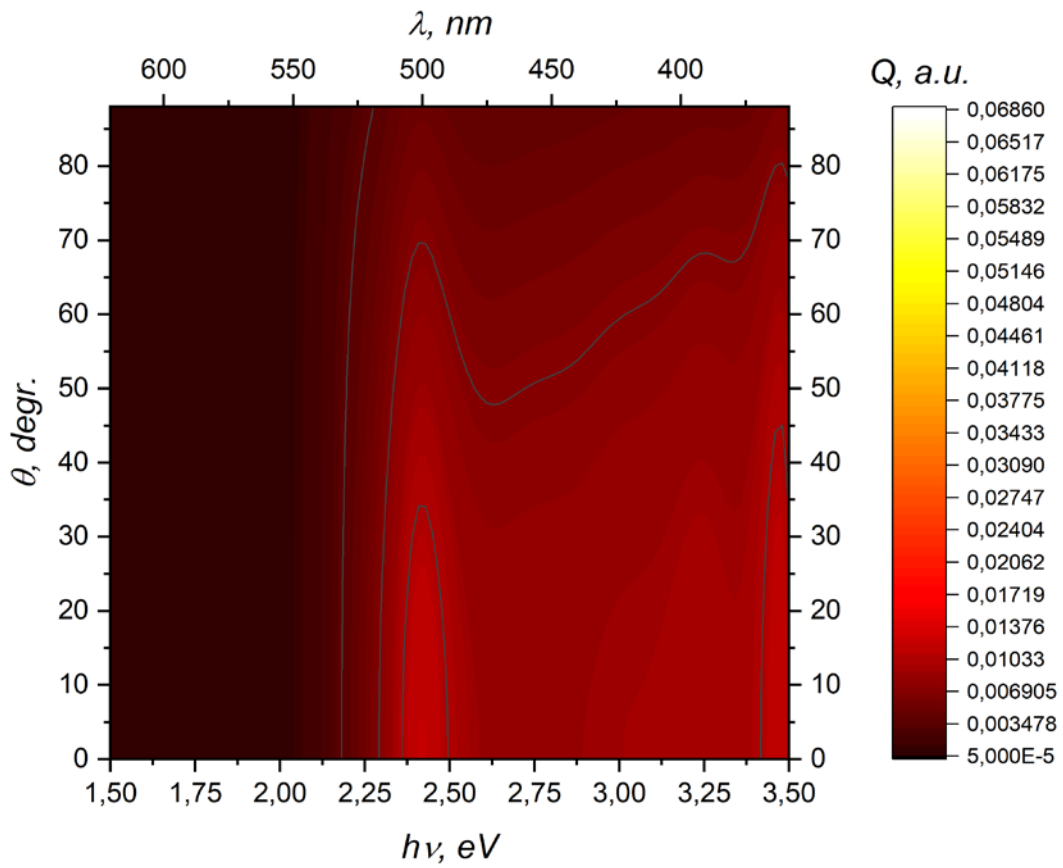
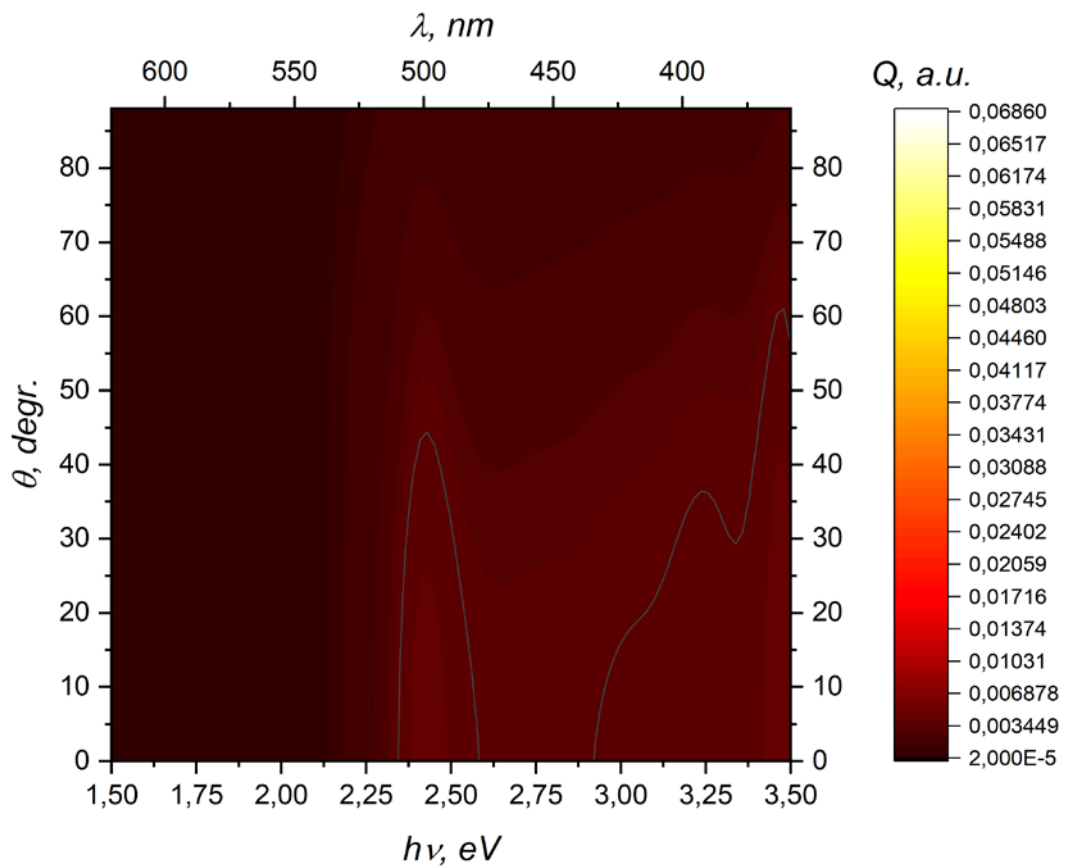


Рис.3.10 – контурна мапа поглинання Au/Cu-плівки з сферичними



нановключеннями, що мають об'ємну долю ядра $p \approx 0,3$

. Рис.3.11 – контурна мапа поглинання Au/Cu-плівки з сферичними нановключеннями, що мають об'ємну долю ядра $p \approx 0,125$

Як видно із рис. 3.8. – 3.10. , зі зменшенням об'ємної частки ядра інтенсивність поглинання сильно послаблюється через збільшення впливу діелектричної оболонки. Так, для 3.8. – 3.10 максимуми поглинання складають ,відповідно 0.06860 , 0.01196 та 0.0046. Також завдяки оболонці спостерігається зсув піків поглинання в бік збільшення частоти (в бік коротших хвиль). Що товщою є оболонка, то більшим є зсув.

4. Висновки

В дипломній роботі було використано теоретичний підхід для опису оптичних властивостей шаруватих нанокмпозитних плівок. Метод дослідження базується на концепції ефективної сприйнятливості. В дипломній роботі було розраховано поглинання світла двошаровою тефлоновою плівкою з вбудованими металевими сфероїдальними наночастинками з оболонками. На основі розробленого підходу розраховано контурні карти поглинання та спектри поглинання для плівок різної конфігурації з наночастинками золота та міді. Отримані результати виявили сильні резонанси, положення і інтенсивність яких залежала від форми частинок і товщин оболонки. Для нанокмпозитної плівки зі сферичними частинками маємо піки поглинання, які мали свій максимум за нормального падіння світла. Для шаруватої нанокмпозитної плівки зі сплюснутими частинками спостерігається підсилення інтенсивності поглинання і зсуви піків в напрямку більших довжин хвиль. Для плівки з витягнутими частинками в видимому діапазоні падаючого випромінювання спостерігався пік поглинання, який відповідає коливанням густини зарядів в наночастинках вздовж їх осі симетрії. Величина цього піка поглинання сильно залежала від кута падіння хвилі і для частинки, висота якої вдвічі перевищувала її діаметр, мала найбільше значення при куті падіння $\theta \approx 60^\circ$. Наявність оболонки у нановключень призводила до послаблення поглинання світла в плівці. Також, завдяки оболонці, спостерігався деякий невеликий зсув піків поглинання в бік коротших довжин хвиль.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sam Zhang and Nasar Ali Eds., Nanocomposite Thin Films and Coatings (Imperial College Press, London, 2007)
2. V. Lozovski, M. Razumova, T. Vasiliev, "Light absorption of nanocomposite thin films", Proceedings of 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), pp. 113-117, 2016.
3. V. Lozovski, M. Razumova, T. Vasiliev, "Configurational resonances in nanocomposite thin films electrostatics", Mathematical Methods in Electromagnetic Theory (MMET) 2016 IEEE International Conference on, pp. 218-221, 2016.
4. V. Lozovski, M. Razumova, T. Vasiliev, "Configurational resonances of absorption of light by thin Teflon films with metallic nano-inclusions" Proceedings of 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), pp. 89-92, 2017.
5. V. Lozovski, M. Razumova, and G. Strilchuk, "Self-consistent approach to calculation of the optical response and absorption profiles of thin nanocomposite films," Plasmonics 10 (6), pp. 1779-1789, 2015.
6. G. Carotenuto, G. Pepe, and L. Nicolais, "Preparation and characterization of nano-sized Ag/PVP composites for optical applications", Eur. Phys. J. B 16(1), pp.11-17, 2000.
7. Yang Tian and Tetsu Tatsuma, "Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc., 127, pp.7632-7637, 2005
8. C. Lesina et al., "Modeling and characterization of antireflection coatings with embedded silver nanoparticles for silicon solar cells," Plasmonics 10 (6), pp. 1525-1536, 2015.

9. P. Oelhafen, A. Schuler, “Nanostructured materials for solar energy conversion,” *Solar Energy* 79, pp. 110–121, 2005.
10. V. Lozovski, “The effective susceptibility concept in the electrodynamics of nano-systems,” *J. Computat. and Theor. Nanosci.* 7 (10), pp. 2077–2093, 2010.
11. Goncharenko, A.V., Grynko, D.O., Grytsenko, K.P., Lozovski, V.Z., “Preparation and optical Properties of Au/Teflon nanocomposites ”, *J Nanosci. and Nanotechnol.*, 5 (11), pp. 1919-1924, 2005.
12. A. Biswas, O. C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporojtchenko et al., “Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems”, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (14), pp. 2655-2657, 2004.
13. V.Z. Lozovski, M.A. Razumova, T.A. Vasiliev, “Electrodynamic Configurational Resonances in Nanocomposite Thin Films”, *Plasmonics*, 13(2), pp. 545-553, 2018.
14. L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed., Vol. 8 of *Course of Theoretical Physics* (Elsevier, 1984).
15. P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of noble metals,” *Phys Rev B* 6, pp. 4370–4379, 1972.
16. M. L. Bah, A. Akjouj, and L. Dobrzynski, “Response functions in layered dielectric media,” *Surf. Sci. Rep.* 16, pp. 97–131, 1992.
17. Igor Iezhokin, Ole Keller, and Valeri Lozovski, “Induced Light Emission from Quantum Dots: The Directional Near-Field Pattern”, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* Vol. 7(1), pp.281–288, 2010.
18. Biswas, H. Eilers, F. Hidden, O. C. Aktas, and C. V. Kiran, “Large broadband visible to infrared plasmonic absorption from Ag nanoparticles with a fractal structure embedded in a Teflon AF® matrix”, *Appl. Phys. Lett.* 88 (013103), pp.1-3, 2006.

- 19.P. Reimann, *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
- 20.T.V. Lyuty, A.Yu. Polyakov, A.V. Rot-Serov, C. Binns, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 396002 (2009).
- 21.G.S. Vorobjov, V.O. Zhurba, A.S. Krivets, *J. Nano- Electron. Phys.* **2** No4, 47 (2010).
- 22.H. Gould, J. Tobochnik, *Computer Simulation Methods. Applications to Physical Systems* (New York: Addison-Wesley Publishing: 1988).
- 23.*Precision Alloys: Handbook* (Ed. B.G. Molotilov) (Moscow: Metallurgy: 1983).
- 24.W. Ebeling, F. Schweitzer, [arXiv:cond-mat/0211606v2](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0211606v2).
- 25.Ya.O. Suchikova, V.V. Kidalov, G.O. Sukach, Pat. 93456, Ukraine, MPK(2006): G01N 27/00, publ. 10.02.2011, bull. No 3/2011.
- 26.V.V. Kulish, A.C. Melnyk. Pat. US 6,653,640 B2, USA, publ. 25.11.2003.
- 27.G.B. Stephanovich, *Thin films in the Optics and Electronics*, 263 (Kharkiv: NNC KhFTI: 2003).
- 28.V.V. Starostenko, E.P. Taran, *17th International Crimean Conference – Microwave and Telecommunications (CRIMICO-2007)*, art. No 4368895, 667 (Sevastopol: Veber: 2007).
29. Sebastián, J. L., Muñoz, S., Sancho, M., & Alvarez, G. (2008). Polarizability of shelled particles of arbitrary shape in lossy media with an application to hematic cells. *Physical Review E*, 78(5), 051905.
30. Lozovski, Valeri, Taras Vasyliev, and Georgiy Tarasov. "Structure Optimization of Layered Plasmonic Nanocomposite Thin Film." *In 2021 IEEE 16th International Conference on the Experience of Designing and Application of CAD Systems (CADSM)*, pp. 10-13. IEEE, 2021.