



Olaf Stenzel

Einleitung

Dünne optische Schichten sind heute aus der angewandten Optik nicht mehr fortzudenken. In vielen Fällen wird die gewünschte Spezifikation eines optischen Dünnschichtsystems (z. B. eine hohe Transmission oder Reflexion in einem vorgegebenen Spezialbereich) durch ein trickreiches Spiel mit konstruktiver und destruktiver Interferenz zwischen den intern reflektierten Lichtwellen erreicht. Damit möglichst viele Wellen zur Überlagerung kommen können, darf das Licht innerhalb der Schichten nicht absorbiert werden, so dass für diese Interferenzbeschichtungen Materialien mit möglichst kleinem Extinktionskoeffizient eingesetzt werden. Eine völlig andere Situation liegt in selektiven Absorberschichten vor. Ihre Aufgabe ist eine starke Absorption in einem definierten Wellenlängenbereich, wogegen in anderen Spektralbereichen die Absorption möglichst klein sein soll. Für solche Systeme sind Materialien mit hohen Extinktionskoeffizienten im entsprechenden Wellenlängenbereich gefragt. Das Design derartiger Absorber beinhaltet neben dem dünnschichtoptischen Aspekt daher auch eine materialwissenschaftliche Fragestellung, nämlich die Synthese von Absorbermaterialien mit auf die Anwendung zugeschnittenen Absorptionseigenschaften.

Die Idee

In unseren Arbeiten wird zu diesem Zweck die optische Anregung so genannter Oberflächenplasmonen in kleinen Metallpartikeln genutzt. Normalerweise bedingen die freien Elektronen in Metallen den typischen metallischen Glanz einer Metalloberfläche. Hat man es hingegen mit kleinsten Metallpartikeln von nur einigen Nanometern Durchmesser zu tun,

ändert sich die Situation grundlegend. Der Bewegungsspielraum der zuvor freien Elektronen ist nun auf die Partikellänge beschränkt, so dass sich die Elektronen optisch ähnlich wie gebundene Elektronen verhalten – sie zeigen resonante Absorptionseigenschaften und sind daher für das Design selektiv absorbierender Materialien geeignet.

In der Sprache der Quantenmechanik kann die kollektive Schwingung der Leitungselektronen als Superposition vieler Elementaranregungen aufgefasst werden, der so genannten Plasmonen. Die Bezeichnung „Oberflächenplasmon“ rührt nun daher, dass sich bei der Elektronenschwingung im Metallpartikel nur an der Oberfläche eine Überschussladung ausbilden kann – im Partikelinneren werden die Elektronenladungen durch die Ladungen der Atomrümpfe kompensiert. Die Oberflächenladungen können zur Ausbildung eines Dipolmoments führen, das effektiv mit dem elektrischen Feld der Lichtwelle wechselwirkt. Daher können derartige Oberflächenplasmonen in Metallpartikeln durch Lichtabsorption angeregt werden, am effektivsten unter Resonanzbedingungen.

Dabei ist wesentlich, dass die Resonanzwellenlänge von einer Vielzahl von Parametern abhängt, wie Größe und Form der Metallpartikel, aber auch von den dielektrischen Eigenschaften der Umgebung. Es ist somit möglich, die optischen Eigenschaften derartiger Metallpartikel zu manipulieren und auf diese Weise Materialien mit „maßgeschneiderten“ optischen Eigenschaften zu präparieren.

Surface plasmon excitation in thin solid films

Olaf Stenzel, Norbert Kaiser

Introduction

Optical thin films are currently in widespread use in a large variety of applications. In many cases, the desired film specifications (for example a high transmittance or a high reflectance over a certain wavelength range) are achieved through the complex interplay of both the constructive and destructive interference of light beams that are reflected by the internal thin film interfaces. Naturally, these interference coatings may consist of a large number of alternating layers, so that many interfaces contribute to the light which is finally transmitted or reflected. In order to superimpose a high number of internally reflected partial waves, the light must not be absorbed inside the films. Therefore, one has to use film materials with as low an extinction coefficient as possible (ideally zero). In the case of selective absorber coatings, the situation is entirely different. Their function is to achieve a high rate of absorbency within a well-defined wavelength range while also guaranteeing negligible absorption in other spectral regions. For such coatings, one needs materials with high extinction coefficients at the relevant wavelengths. The design of such absorbers therefore combines aspects of optical material research with those of thin film technology.

General idea

Our approach to the absorber design makes use of the optical excitation of surface plasmons in small metal particles. In general, the free electron portion in metals is responsible for the characteristic brightness of metallic surfaces. The situation is quite different, however, in relation to small metal particles with a size of only a few nanometers. Here the motion of previously „free“ electrons is confined to within the particle so that the electrons behave optically in a similar manner to bound electrons, displaying resonant absorption behavior, and can therefore be considered as a natural choice for selective absorber material.

In the language of quantum physics, the collective motion of electrons is identical to the superposition of elementary oscillations called plasmons. The term „surface plasmon“ stems from the fact that net charges appear only at the surface of small metal particles ; within the particles, the electron charges are compensated for by the positive charges of the cores. The surface charges may lead to the formation of a dipole moment which can interact effectively with the impinging light in such a way as that the surface plasmons are easily excited by the absorption of electromagnetic radiation. The key point is that the resonance wavelength of the surface plasmon excitation depends on a variety of parameters such as the size and shape of the particle and the dielectric properties of its environment. It is therefore possible to manipulate the optical behavior of metal particle assemblies in order to prepare materials with custom optical absorption properties.



Norbert Kaiser

Ausgewählte Ergebnisse

Wir untersuchen derzeit die optischen Eigenschaften von Edelmetallpartikeln in ultradünnen Fluorid- und Oxidschichten. Abb. 1 (oben) zeigt Dünnschichtproben, bei denen kleine Silberinseln in Lanthanfluorid eingebettet sind. Die Proben unterscheiden sich nur in der jeweiligen Abscheidetemperatur, was offensichtlich dramatische Auswirkungen auf ihr optisches Verhalten hat. Mit steigender Abscheidetemperatur wechselt die Probenfarbe von blau zu gelb. Das muss mit Variationen im Absorptionsverhalten zusammenhängen. Die blau erscheinende Schicht sollte etwa im gelb-orangen Spektralbereich absorbieren, während die gelb erscheinende Schicht blaues bis violette Licht absorbiert.

Tatsächlich bestätigen die in Abb. 2 dargestellten gemessenen Absorptionsspektren, dass die Absorptionslinie der Silberpartikel mit steigender Abscheidetemperatur eine Blauverschiebung aufweist.

Das unterschiedliche Absorptionsverhalten der gezeigten Schichten liegt in der unterschiedlichen Schichtmorphologie begründet.

Derartige Informationen sind über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zugänglich, Abb. 1 (unten) zeigt die entsprechenden Aufnahmen. Bei geringen Abscheidetemperaturen finden sich Silberinseln mit irregulären Formen in der Schicht, während die Inseln bei hohen Abscheidetemperaturen eher sphärisch wirken.

Derzeit ist eine umfassende theoretische Beschreibung der beobachteten Effekte praktisch unmöglich wegen der komplizierten Inselnformen und der geringen Inselabstände, die eine zusätzliche Wechselwirkung der Plasmonen in den einzelnen Inseln miteinander zur Folge haben. Trotzdem ist ein qualitatives Verständnis der hauptsächlichen Trends durchaus möglich. Tatsächlich sind in kompliziert geformten Silberinseln (wie wir sie bei geringen Abscheidetemperaturen vorliegen haben) Plasmonenanregungen entlang verschiedener Richtungen bei verschiedenen Wellenlängen möglich.

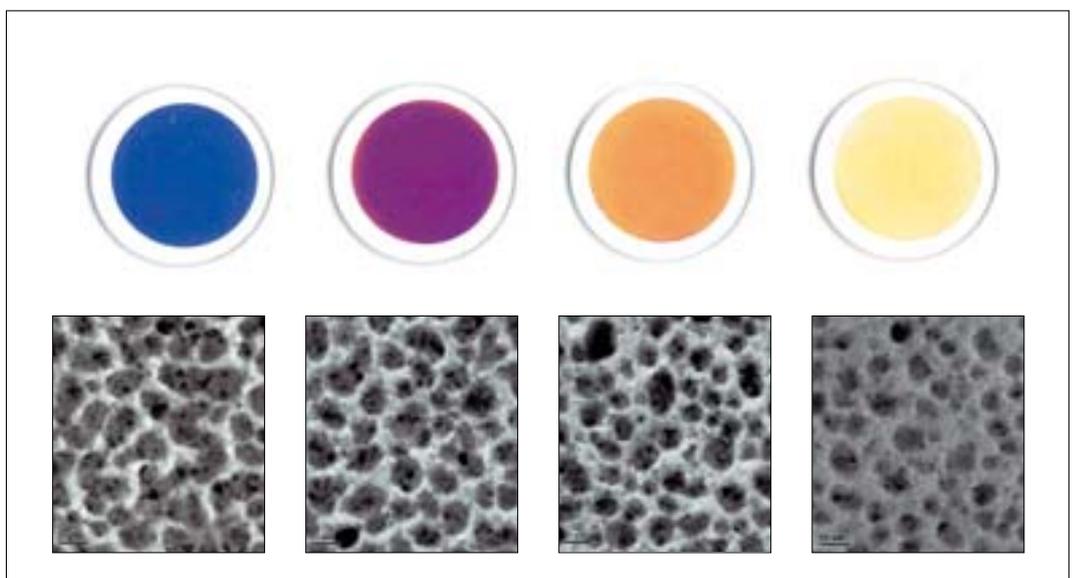
Dabei entsprechen Anregungen entlang der Längsachse niedrigen Absorptionsfrequenzen, was den Trend der Rotverschiebung der resultierenden Absorptionsbande in statistischen Ensembles irregulär geformter Metallinseln zur Folge hat.

Zusammenfassung und Ausblick

Es ist nach alldem möglich, die Absorptionslinienposition von Metallinselfilmen durch die Abscheidebedingungen einzustellen. Darüber hinaus ist die Peakabsorption durchaus beachtlich – wir erzielten Extinktionsindizes bis zu 4,0. Zum Vergleich sei angemerkt, dass typische organische Farbstoffkristalle, wie die Phthalocyanine, im visuellen Spektralbereich Extinktionskoeffizienten um 1,0 aufweisen. In der Perspektive ist beabsichtigt, derartige ultradünne Metall-Dielektrikum-Kompositsschichten in Interferenzschichtsysteme einzubringen, um Schichtsysteme mit speziellen Absorptions- und Reflexionseigenschaften zu präparieren.

Abb. 1:
Oben: Silberinselfilme, eingebracht in Lanthanfluorid. In jeder Probe ist dieselbe mittlere Dicke von 4 nm Silber in 6 nm Lanthanfluorid eingebettet. Die Abscheidetemperatur beträgt (von links nach rechts) Raumtemperatur, 100 °C, 200 °C, und 300 °C.

Unten: Die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie. Die Silberinseln sind als dunkle Flecken sichtbar. Die Schichtmorphologie wird durch die Abscheidetemperatur entscheidend beeinflusst. Mit steigender Abscheidetemperatur werden die Inseln eher kugelförmig. Die abgebildeten Ausschnitte geben eine Fläche von jeweils 170 nm x 170 nm wieder.



Selected results

We are currently investigating the optical properties of noble metal particles embedded in ultrathin films of various fluoride and oxide optical thin film materials. Fig. 1 (top) shows samples in which silver islands are embedded in lanthanum fluoride. The samples differ only in their deposition temperature, which has a tremendous effect on their optical properties. With increasing deposition temperature, the color of the samples changes from blue to yellow. This is clearly connected with variations in the absorption behavior of the films. The blue film is expected to have an absorption line located in the yellow-orange region of the spectrum, while the yellow film should absorb blue or violet light.

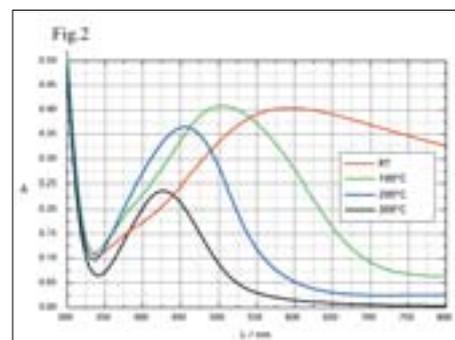
Fig. 2 depicts the measured absorption spectra of all films and confirms that the absorption line of the silver particles (lanthanum fluoride is non-absorbing in the visible spectral region so that absorption is caused by the silver fraction) shifts to the blue with increasing deposition temperature.

Fig. 1:
Top: Silver island films, embedded in lanthanum fluoride. In each sample, the same amount of silver (corresponding to an average thickness of 4 nm) is embedded in 6 nm of lanthanum fluoride. From left to right: The deposition temperature is room temperature, followed by 100 °C, 200 °C, and 300 °C, respectively.

Bottom: Electron microscopy images of the corresponding samples. The silver islands appear as dark spots. The deposition temperature has a clear effect on film morphology. With increasing deposition temperature, the silver islands become more spherical in shape. Each image shows a area of 170 nm x 170 nm.

The differing absorption behavior of the samples is caused by the diverse morphology of the silver islands embedded in lanthanum fluoride. Information on the morphology may be obtained by means of transmission electron microscopy (TEM), as shown in fig. 1 (bottom). The islands are quite irregular in shape at low deposition temperatures, but become more spherical with increasing deposition temperature.

At present, a theoretical description of the optical behavior of such systems is practically impossible due to the complicated shape of the islands and the small intercluster distances that give rise to electromagnetic interaction between the plasmon modes of the individual particles. It is nevertheless possible to obtain a qualitative understanding of the main effects. Indeed, in non-spherical silver islands (which occur at low deposition temperatures), plasmon excitation may be achieved along different axes of the cluster. Excitations parallel to the longer axis of a prolate cluster lead to light absorption at lower frequencies, which in turn causes a red-shift in the resulting absorption line of statistical non-spherical cluster assemblies.



Conclusion and outlook

It is therefore possible that the absorption line position can be controlled by the deposition parameters. The absorption rate is otherwise quite strong; in our experiments we achieved extinction coefficients as large as 4.0. In comparison, typical organic dye crystals such as phthalocyanines have extinction coefficients in the visible spectral area of approximately 1. There are future plans to incorporate these ultrathin metal-dielectric-composite films into multilayer stacks in order to design thin film systems with custom absorption and reflection behavior.

Abb. 2:
Das Absorptionsvermögen der Proben. Mit wachsender Abscheidetemperatur wird eine Blauverschiebung der Absorptionslinie beobachtet, im Einklang mit theoretischen Erwägungen.

Fig. 2:
The absorbency of the samples. An increase in deposition temperature leads to a blue-shift in the surface plasmon absorption maximum, in accordance with theoretical considerations.