

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG KÍCH THÍCH CỘNG HƯỞNG PLASMON CỦA CÁC KIM LOẠI Pd, Ti VÀ Cr

Nhận bài:

08 – 07 – 2017

Chấp nhận đăng:

28 – 09 – 2017

<http://jshe.ued.udn.vn/>

Ngô Khoa Quang^{a*}, Lê Ngọc Minh^b

Tóm tắt: Khả năng kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt của các kim loại Pd, Ti và Cr đã được chúng tôi đánh giá theo bước sóng kích thích. Kết quả tính toán lí thuyết dựa trên sóng ánh sáng phân cực p lan truyền dọc theo bề mặt kim loại được sử dụng để lí giải các yếu tố ảnh hưởng đến sự tồn tại sóng cộng hưởng plasmon. Chiều dài lan truyền và chiều dài suy giảm cường độ điện trường của sóng cộng hưởng plasmon theo các phương song song và vuông góc với bề mặt kim loại đã được khảo sát khá chi tiết. Chúng tôi nhận thấy rằng quá trình kích thích cộng hưởng plasmon đạt hiệu quả cao khi bước sóng ánh sáng sử dụng nằm trong khoảng từ 600 nm đến 1200 nm. Kết quả nghiên cứu có ý nghĩa rất quan trọng cho các ứng dụng liên quan đến công nghệ plasmonic chip.

Từ khóa: Cộng hưởng plasmon; kim loại chuyển tiếp; Pd; Ti; Cr.

1. Giới thiệu

Khi bức xạ điện từ được chiếu lên bề mặt kim loại, các điện tử tự do trên bề mặt kim loại sẽ bị kích thích và dao động ở một tần số xác định. Nếu tần số dao động của bức xạ điện từ kết hợp với tần số dao động riêng của các điện tử, hiện tượng cộng hưởng plasmon xảy ra [1]. Khi đó, sóng điện từ sẽ bị giam giữ và lan truyền tại mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường điện môi (hoặc không khí), đồng thời mật độ trường điện được tăng cường tại một số vị trí xác định xung quanh bề mặt kim loại [2]. Tính chất lí thú này của vật liệu kim loại đã và đang được nghiên cứu ứng dụng trong chế tạo các cảm biến có ngưỡng phát hiện thấp, các thấu kính có độ hội tụ cao [3, 4, 5].

Trong lĩnh vực điện và điện tử, sự thu nhỏ về kích thước hình học của các mạch tích hợp vào cỡ nano mét đặt ra yêu cầu cấp thiết và đòi hỏi người làm nghiên cứu phải tìm ra các phương thức truyền dẫn tín hiệu phù hợp. Khi kích thước bị giới hạn trong khoảng vài nano mét, quá trình truyền dẫn thông tin bằng tín hiệu điện

hay tín hiệu quang sẽ bị hạn chế bởi các quy luật vật lý như tán xạ điện từ hay nhiễu xạ ánh sáng [6-9]. Công nghệ truyền dẫn tín hiệu sử dụng hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt chính là giải pháp để khắc phục khó khăn trên [9]. Trong đó, vàng và bạc được xem là hai vật liệu sử dụng phổ biến. Tuy nhiên, bước đầu tính toán lí thuyết của chúng tôi cho thấy kim loại Pd, Ti, hay Cr có tính khả thi cao trong việc kích thích cộng hưởng plasmon. Đồng thời, để có thể chế tạo màng dẫn sóng cộng hưởng plasmon ở kích thước nano, độ dày màng phủ phải rất mỏng và độ gồ ghề của màng phủ cũng phải ở một giới hạn cho phép. Các kim loại Pd, Ti, hay Cr thỏa mãn đầy đủ các yêu cầu trên [10]. Vì thế việc khảo sát đặc tính cộng hưởng plasmon của các kim loại này là rất cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tính toán lí thuyết dựa trên mô hình hiện tượng luận được xây dựng. Trong đó, sóng ánh sáng phân cực p được sử dụng để lí giải quá trình kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt của các kim loại Pd, Ti và Cr. Kết quả tính toán quá trình kích thích cộng hưởng plasmon được khảo sát khi bước sóng ánh sáng kích thích nằm trong vùng từ khoảng 400 nm đến 1200 nm. Kết quả đánh giá bước đầu về khả năng kích thích cộng hưởng plasmon của Pd,

^{a,b}Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

* Liên hệ tác giả

Ngô Khoa Quang

Email: khoaquang@gmail.com

Ti và Cr có ý nghĩa rất quan trọng cho các ứng dụng liên quan đến công nghệ plasmonic chip [9].

2. Cơ sở lí thuyết và phương pháp nghiên cứu

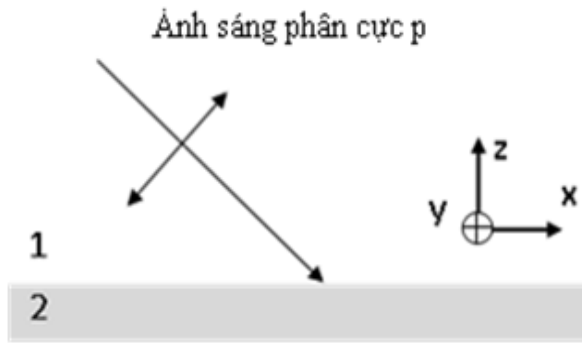
Mô hình lí thuyết dựa trên tài liệu tham khảo [11] được chúng tôi sử dụng để tính toán. Trong Hình 1, sóng ánh sáng phân cực p được sử dụng để kích thích quá trình lan truyền sóng plasmon tại bề mặt tiếp xúc giữa kim loại (môi trường 2) và không khí (môi trường 1). Thành phần vectơ cường độ điện trường \vec{E} dao động tại hai miền không gian khi đó có thể mô tả như sau:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{jx} \\ 0 \\ E_{jz} \end{pmatrix} e^{i(k_{jz}x - \omega t)} e^{ik_{jx}x}, i = 1, 2 \quad (1)$$

Áp dụng điều kiện biên cho vectơ cường độ điện trường \vec{E} và vectơ điện cảm \vec{D} ta có:

$$E_{1x} = E_{2x} \quad (2)$$

$$\varepsilon_1 E_{1z} = \varepsilon_2 E_{2z} \quad (3)$$



Hình 1. Sóng ánh sáng phân cực p được chiếu từ môi trường không khí (môi trường 1) đến bề mặt của kim loại (môi trường 2)

Tại hai miền không gian, thành phần vectơ sóng \vec{k} song song với bề mặt tiếp xúc giữa không khí và kim loại được bảo toàn, vì vậy [11]:

$$k_{1x} = k_{2x} \quad (4)$$

$$k_i = \sqrt{\varepsilon_i} \frac{\omega}{c} \rightarrow k_i^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = k_{ix}^2 + k_{iz}^2 \quad (5)$$

$$\rightarrow k_x^2 + k_{iz}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = \varepsilon_i k^2 \quad (6)$$

Điều kiện từ định luật Gauss đối với điện trường dẫn đến:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0$$

$$\nabla \cdot \begin{pmatrix} E_{jx} \\ 0 \\ E_{jz} \end{pmatrix} e^{i(k_{jx}x - \omega t)} e^{ik_{jz}z} = 0$$

$$(ik_{jx}E_{jx} + ik_{jz}E_{jz}) e^{i(k_{jx}x - \omega t)} e^{ik_{jz}z} = 0$$

$$k_{jx}E_{jx} + k_{jz}E_{jz} \quad (7)$$

Để hệ (2), (3), (4) và (7) tồn tại nghiệm ta có:

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 & -\varepsilon_2 \\ k_x & 0 & k_{1z} & 0 \\ 0 & k_x & 0 & k_{2z} \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

$$(\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}) k_x = 0 \quad (9)$$

Nếu $k_x = 0$ sẽ không tồn tại sóng plasmon tại bề mặt kim loại, vì vậy:

$$\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z} = 0 \quad (10)$$

Kết hợp kết quả từ (5), (6) và (10) chúng ta có [11]:

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - \varepsilon_2^2 \varepsilon_1 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2} \quad (11)$$

$$= \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$$

$$k_{iz}^2 = \frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (12)$$

Quá trình lan truyền và điều kiện để tồn tại sóng cộng hưởng plasmon tại bề mặt kim loại vì vậy được xác định dựa trên việc đánh giá thành phần song song (công thức (11)) và vuông góc (công thức (12)) của vector sóng \vec{k} .

3. Kết quả và đánh giá

3.1. Kết quả

Như chúng ta đã biết, hằng số điện môi của kim loại gồm có hai thành phần, phần thực và phần ảo được biểu diễn như sau:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i\varepsilon_2'' \quad (13)$$

Thành phần vector sóng lan truyền dọc theo bề mặt kim loại vì vậy được viết lại:

$$k_x^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} = k_x' + ik_x'' \quad (14)$$

Kết hợp phương trình (1) và (14) ta có:

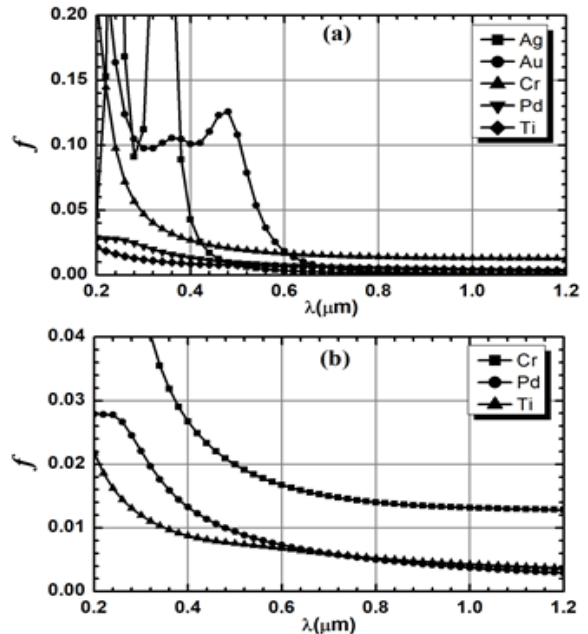
$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{jx} \\ 0 \\ E_{jz} \end{pmatrix} e^{i[(k_x' + ik_x'')x - \omega t]} e^{ik_{iz}x} \quad (15)$$

$$= \begin{pmatrix} E_{jx} \\ 0 \\ E_{jz} \end{pmatrix} e^{i[(k_x' - k_x'')x - i\omega t]} e^{ik_{iz}x}$$

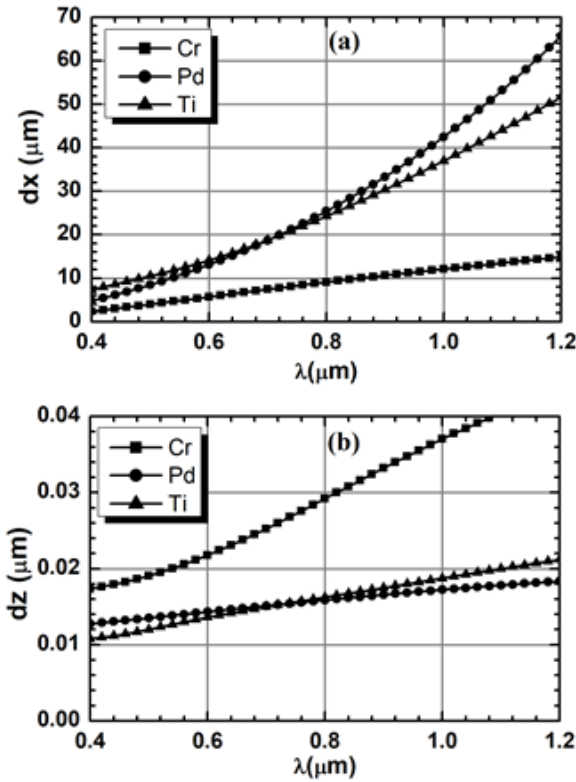
Ta có thể thấy phần thực k_x' của vector sóng duy trì quá trình lan truyền sóng cộng hưởng plasmon, trong khi đó phần ảo k_x'' làm dập tắt quá trình lan truyền. Vì vậy, để sóng cộng hưởng plasmon có thể tồn tại ở bề mặt kim loại, thành phần k_x'' của vector sóng phải có giá trị bé. Theo tiêu chuẩn đánh giá được đề xuất bởi Sambles, J. R., tỉ số:

$$f = \frac{k_x''}{k_0} = \text{Im} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \right) \quad (16)$$

phải có giá trị nhỏ hơn 0,1 thì quá trình kích thích cộng hưởng plasmon sẽ đạt hiệu quả cao [12]. Tiêu chí trên đã được áp dụng để tính toán chỉ số f cho các kim loại Au, Ag, Pd, Ti và Cr. Số liệu từ hai kim loại Au và Ag được sử dụng làm giá trị tham chiếu. Kết quả tính toán chỉ số f của Pd, Ti và Cr được mô tả như trong Hình 2, trong đó giá trị hàm chiết suất của các kim loại phụ thuộc vào bước sóng được trích dẫn từ tài liệu tham khảo [10].



Hình 2. (a) Kết quả tính toán chỉ số f cho Au, Ag, Pd, Ti và Cr. (b) Kết quả tính toán khi chỉ số f của Pd, Ti, và Cr được vẽ trong khoảng từ 0 đến 0,02



Hình 3. (a) Kết quả tính toán chiều dài lan truyền sóng cộng hưởng plasmon theo phương x của các kim loại Pd, Ti và Cr. (b) Kết quả tính toán chiều dài suy giảm điện trường của sóng cộng hưởng plasmon theo phương z của các kim loại Pd, Ti và Cr

Nhân tố thứ hai đóng vai trò quan trọng khi xét đến tính ứng dụng của vật liệu plasmonics chính là chiều dài lan truyền và chiều dài suy giảm vectơ cường độ điện trường của sóng cộng hưởng plasmon tương ứng theo phương x và phương z [11]. Nếu chúng ta định nghĩa chiều dài lan truyền của sóng cộng hưởng plasmon bề mặt theo phương x (ký hiệu d_x) là khoảng cách mà tại đó cường độ điện trường bị giảm đi e lần, từ công thức (14) sẽ dẫn đến:

$$d_x = \frac{1}{k_x''} = \frac{1}{\text{Im} \left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \right)} \quad (17)$$

Kết quả tính toán giá trị d_x của các kim loại Pd, Ti và Cr phụ thuộc vào bước sóng được mô tả trên Hình 3. Tương tự, chiều dài suy giảm cường độ điện trường của

sóng plasmon trên bề mặt kim loại theo phương z (d_z) được tính toán từ công thức (1) và (12), trong đó phần ảo k_z'' của vectơ sóng chính là nguyên nhân gây ra sự suy giảm điện trường trên phương z. Hình 3 mô tả sự phụ thuộc của d_z theo bước sóng, trong đó trục tung chỉ vị trí tại đó giá trị cường độ điện trường bị giảm đi e lần.

3.2. Đánh giá

Số liệu tính toán, mô tả trong các Hình 2 và 3 được sử dụng để đánh giá khả năng kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt cho các kim loại Pd, Ti và Cr. Quan sát trên Hình 2a chúng ta thấy chỉ số f của Au và Ag có giá trị nhỏ hơn Pd, Ti và Cr. Giá trị tính toán này hoàn toàn phù hợp với các kết quả thực nghiệm do Au và Ag được xem là hai kim loại có tính chất plasmonic mạnh [13, 14]. Đối với Pd, Ti và Cr, f có giá trị nhỏ trong vùng ánh sáng hồng ngoại và một phần thuộc vùng phổ khả kiến nhưng có giá trị lớn trong vùng tử ngoại. Điều kiện về giá trị của chỉ số f thỏa mãn tiêu chuẩn mô tả trong phương trình (16). Quá trình kích thích cộng hưởng plasmon cho các kim loại Pd, Ti và Cr vì vậy hoàn toàn khả dĩ trong vùng bước sóng từ 600 nm đến 1200 nm.

Để đánh giá chiều dài lan truyền và chiều dài suy giảm cường độ điện trường của sóng plasmon, kết quả tính toán trong Hình 3 được sử dụng để lí giải các giá trị d_x và d_z . Quan sát Hình 3a chúng ta có thể thấy sự phụ thuộc của d_x vào bước sóng của ánh sáng kích thích. Chiều dài lan truyền và chiều dài suy giảm cường độ điện trường của sóng plasmon có giá trị nhỏ tại vùng bước sóng ngắn và tăng dần đến vùng bước sóng dài. Kết quả tính toán được mô tả trên Hình 3b cũng cho thấy sóng cộng hưởng plasmon chỉ dao động giới hạn trong một vùng không gian rất nhỏ từ 10 nm đến 40 nm dọc theo bề mặt kim loại. Trong vùng bước sóng từ 400 nm đến 1200 nm, nếu giá trị d_x của Pd và Ti lớn hơn Cr thì giá trị d_z của Cr lớn hơn Pd và Ti. Nguyên nhân sự khác nhau này có thể được lí giải từ phần ảo của vectơ sóng k_x và k_z mà tham số ảnh hưởng trực tiếp chính là hàm điện môi $\epsilon(\lambda)$ của kim loại.

4. Kết luận

Chúng tôi đã khảo sát và tính toán lí thuyết một cách khá chi tiết về khả năng kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt cho các kim loại có tính dính ướt gồm

có Pd, Ti và Cr. Quá trình kích thích cộng hưởng plasmon sẽ đạt hiệu quả cao nếu ánh sáng nằm trong vùng hồng ngoại gần và một phần thuộc vùng phổ khả kiến hay có bước sóng từ 600 nm đến 1200 nm. Chiều dài lan truyền và chiều dài suy giảm điện trường của sóng plasmon phụ thuộc mạnh vào kim loại được lựa chọn là Pd và Ti hay Cr. Trong đó, yếu tố chính ảnh hưởng trực tiếp là sự phụ thuộc của hàm điện môi $\epsilon(\lambda)$ của kim loại theo bước sóng. Vì vậy, nếu thay đổi giá trị hàm điện môi, hay nói cách khác khi sử dụng hợp kim với tỉ lệ thành phần các kim loại thay đổi, chúng ta hoàn toàn có thể điều chỉnh được các giá trị d_x và d_z .

Tài liệu tham khảo

- [1] Maier, S. A. (2007). Plasmonics: Fundamentals and Applications. *Springer Science*.
- [2] Valev, V. K. (2012). Characterization of nanostructured plasmonic surfaces with second harmonic generation. *Langmuir*, 28, 15454-15471.
- [3] Cai, W., Chettiar, U. K., Kildishev A. V. and Shalaev V. M. (2007). Optical cloaking with metamaterials. *Nat. Photonics*, 1(4), 224-227.
- [4] Liu, N., Tang, M. L., Hentschel, M., Giessen, H. and Alivisatos, A. P. (2011). *Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus*. *Nat. Mater*, 10, 631-636.
- [5] Pendry, J. B. (2000). Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett*, 85, 3966-3969.
- [6] Wang, T., Narayanan, P., Leuchtenburg, M. and Moritz, C. A. (2008). A nanoscale fabric for nanoscale microprocessors. *C.A. Nanoelectronics Conference (2nd IEEE International)*, 989-994.
- [7] Ozbay, E. (2006). Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science* 13, 189-193.
- [8] Srivastava, N. and Banerjee, K. (2004). Interconnect challenges for nanoscale electronic circuits. *JOM* 56, 30-31.
- [9] Zia, R., Schuller, J. A., Chandran, A. and Brongersma, M. L. (2006). Plasmonics: the next chip-scale technology. *Materialstoday*, 9(7), 20-27.
- [10] Rakic, A. D., Djurišić, A. B., Elazar, J. M. and Majewski M. L. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.* 37, 5271-5283
- [11] Novotny, L. and Hecht, B. (2006). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.
- [12] Sambles, J. R., Bradbery, G. W. and Yang, F. (1991). Optical excitation of surface plasmons: An introduction. *Contemp. Phys.* 32, 173-183.
- [13] Sukharev, M., Sung, J., Spears, K. G. and Seideman, T. (2007). Optical properties of metal nanoparticles with no center of inversion symmetry: Observation of volume plasmons. *Phys. Rev. B* 76, 184302-1-184302-5.
- [14] Husu, H., Mäkitalo, J., Laukkanen, J., Kuittinen, M. and Kauranen, M. (2010). Particle plasmon resonances in L-shaped gold nanoparticles. *Opt. Express* 18, 16601-16606.

EVALUATION OF PLASMON RESONANCE STIMULATION OF METALS Pd, Ti AND Cr

Abstract: We have evaluated the plasmon resonance stimulation capability of the metals Pd, Ti and Cr under different wavelengths. The theoretical calculation results based on the p-polarized light spreading along the metal surface was employed to clarify elements that influence the existence of stimulation of plasmon resonance waves. We have also examined in detail the spreading distance and the decay length of the electric field amplitude in the directions that are parallel and perpendicular with the surface of the metal under study. We have found that the plasmon resonance stimulation reached a high level of efficiency when the wavelength in use ranged from 600 nm to 1200 nm. The findings of the research are of important significance to applications related to the plasmonic chip technology.

Key words: plasmon resonance; wet and sticky metals; Pd; Ti; Cr.